



HAL
open science

Composites à matrice titane et renforts TiB élaborés par métallurgie des poudres : cinétique de transformations des phases, formation des microstructures et propriétés mécaniques

Ludovic Ropars

► To cite this version:

Ludovic Ropars. Composites à matrice titane et renforts TiB élaborés par métallurgie des poudres : cinétique de transformations des phases, formation des microstructures et propriétés mécaniques. Matériaux. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0327 . tel-01630304

HAL Id: tel-01630304

<https://theses.hal.science/tel-01630304>

Submitted on 7 Nov 2017

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



THÈSE

Pour l'obtention du grade de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : *Sciences des Matériaux*

Présentée par :

Ludovic ROPARS

Composites à matrice titane et renforts TiB élaborés par métallurgie des poudres : cinétique de transformations des phases, formation des microstructures et propriétés mécaniques

Soutenue publiquement le 05 Décembre 2016 à Nancy devant le jury composé de :

Mme A.F. GOURGUES
M. O. DEZELLUS
M. Y. LE PETITCORPS
M. P. VILLECHAISE
Mme E. GAUTIER
M. M. DEHMAS
Mme S. GOURDET
M. D. TRICKER

Professeur, MINES Paris Tech
Maitre de Conférences, HDR, Université Lyon I
Professeur, Université Bordeaux I
DR CNRS, Institut P', Poitiers
DR CNRS, IJL, UL, Nancy
Professeur, CIRIMAT-ENSIACET, Toulouse
Docteur, Airbus Group Innovations, Suresnes
Docteur, Materion AMC, Farnborough (UK)

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Directrice de thèse
Co-directeur de thèse
Co-encadrante
Invité

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE entre le département Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie de l'Institut Jean Lamour de Nancy, et le centre commun de recherche du groupe Airbus Group, nommé Airbus Group Innovations, sur le site de Suresnes. Je tiens donc à remercier Madame **Sabine Denis** et Madame **Dominique Schuster** de m'avoir accueilli dans leurs équipes respectives.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Madame **Anne-Françoise Gourgues**, Professeur à l'École des Mines ParisTech, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je tiens également à remercier Monsieur **Yann Le Petitcorps**, Professeur à l'Université de Bordeaux I, et Monsieur **Olivier Dezellus**, Maître de Conférences à l'Université de Lyon I, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant le rôle de rapporteur dans ce jury. Enfin, je souhaite remercier Monsieur **Patrick Villechaise**, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut P' de Poitiers, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Une thèse n'est pas, en général, un long fleuve tranquille. Elle est souvent faite de hauts et de bas avec lesquels il faut savoir composer pour continuer à avancer. Je remercie Madame **Elisabeth Gautier** et Monsieur **Moukrane Dehmas** de m'avoir aidé dans ce travail de composition tout au long de mes travaux. Leur aide, leur soutien technique mais aussi moral, leur exigence, leur disponibilité et leur enthousiasme de tous les instants m'ont permis de mener cette thèse jusqu'au bout, avec une qualité scientifique, technique et rédactionnelle que je n'aurais pas espéré atteindre avant de commencer ce doctorat. Moukrane, Elisabeth, travailler presque 5 années à vos côtés m'a permis d'apprendre une quantité incroyable de choses pour lesquelles je ne saurais jamais assez vous remercier. Merci aussi pour votre bonne humeur et votre gentillesse pendant tout ce temps.

Travailler presque 7 années avec une personne n'est en général pas anodin, et témoigne d'une confiance et d'un respect mutuel importants. Je remercie donc Madame **Sophie Gourdet** pour cette confiance et ce respect, accordés depuis mon lancement dans la vie active. Sa bonne humeur, sa curiosité technique et scientifique, et sa volonté sans faille à faire avancer les choses malgré les difficultés (et notamment à monter une thèse que d'aucuns auraient abandonnée depuis longtemps) m'ont aidé tous les jours dans mes travaux, mais m'ont aussi montré un exemple à suivre pour la suite, choses que je ne suis pas prêt d'oublier. Je tiens à associer Monsieur **Jérôme Delfosse** à ces remerciements, qui a supporté ma compagnie pendant plus de 3 années dans son bureau, mais qui surtout, a su m'expliquer avec passion et pédagogie les subtilités de la métallurgie du titane. Sophie, Jérôme, merci pour tout cela.

Un travail de thèse est parfois un travail solitaire, les mains plongées dans le cambouis et la tête dans le guidon. Mais c'est aussi souvent un travail d'équipe, où les réflexions, les doutes et les trouvailles sont partagées dans le laboratoire. J'ai pu partager de tout cela avec Monsieur **Pierre-Emmanuel Léger**, qui a su m'aider pendant ses 7 mois de présence, partager avec moi un peu de sueur, quelques bouts de doigts et pas mal de rigolade, et pour tout cela, je le remercie et lui

souhaite bonne chance dans la suite de ces travaux qui seront, je n'en ai aucun doute, d'une grande qualité.

Le centre de recherche du Group Airbus à Suresnes, Airbus Group Innovations, est un des centres importants de l'aéronautique français et européen. Non seulement parce qu'il intègre toujours aujourd'hui certains bâtiments des anciennes usines Blériot, pionnier de l'aéronautique, mais aussi parce que, depuis sa création et dans ses différentes évolutions, la qualité et l'enthousiasme des personnes qui y travaillent ont permis de faire progresser de manière générale la qualité, la fiabilité et la performance des engins volants français et européens. Pendant une très courte période (comparativement à son histoire), j'ai pu en faire partie, et je tiens à remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler, et qui m'ont bien souvent aidé dans mes travaux. **Christophe, François, Gilles, Laëtitia, Fernand, Guillaume, Daniel, Tanguy, Fabien, Elsa, Marie-Paule, Catherine, Sophie, Guillaume, Benjamin, Thierry, Denis, Tanguy, Éric, Frédérique, Frédéric, Éric, Thierry, Alain, Brian, Claudio, Pierrick, le SDB, le Mail du Midi et tous les autres, Merci !**

Bien souvent, je n'ai été que le gars de passage à Nancy, arrivant le matin et repartant le soir après une journée bien remplie passée au MEB ou au Labo. Pour autant, je n'y ai trouvé là-bas que des portes ouvertes et des personnes prêtes à m'aider, quelques soient les problèmes que je pouvais rencontrer. Aussi je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai croisées à l'IJL, au parc de Saurupt ou à Vandoeuvre, en particulier Monsieur **Benoit Denand** pour l'aide sur toutes les manip's, Monsieur **Guillaume Geandier** pour l'aide sur le synchrotron et l'exploitation des résultats, Madame **Anne Vernière** pour la compaction des poudres, Monsieur **Lionel Aranda** pour les traitements thermiques, Mesdames **Christine Gendarme** et **Sylvie Migot** pour l'aide sur les MEB et Monsieur **Jaafar Ghanbaja** pour l'aide sur le MET. Et merci aussi à **Matthieu, Guillaume, Simon, Benoit, Julien, Erwan, David, Stéphane, Florimonde...** et à tous les autres pour nos divers travaux et discussions.

Une partie importante de mes travaux reposent sur des expériences réalisées sur le site de DESY, à Hambourg, en Allemagne, sur le synchrotron PETRA 3. Je tiens donc à remercier Messieurs **Norbert Schell** et **Andreas Stark** pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux, mais aussi pour leur soutien technique lors des jours (et des nuits) passés sur la ligne P07. Merci aussi à Monsieur **Brice Calderoni**, des Ateliers de Mécanique Calderoni, pour l'usinage des CMMs titane, qui ne furent pas tout le temps une partie de plaisir, et à Monsieur **Christophe Delaunay**, de l'entreprise Cefival, pour l'extrusion des différents matériaux.

A small word in English for all the guys in England. First, I would like to thank Mister **David Tricker**, from Materion AMC, for honouring me with his participation to the PhD board, but also for the great work we've done together. I would also like to acknowledge all the staff from Materion AMC and the people I've met when I was in England for welcoming and helping me this much. This PhD started this way, and I'm thankful for that. So thank you **Jon, Andy, David, Nigel, Gina, Alan, Nick, James and James, Carol, Lee and Geoff**, it has been a great pleasure to work with you guys.

Enfin, je souhaiterais terminer ces remerciements par les gens qui me sont proches. Merci à mes amis, à ma famille et à ma belle-famille de m'avoir encouragé et soutenu jusqu'au bout, pendant cette longue période de tunnel. Merci à toi ma **Céline**, qui m'a aidé, épaulé, grondé, chéri, corrigé, merci d'avoir toléré le boulot les soirs et les weekends et de m'avoir permis d'aller jusqu'au bout de cette aventure. Merci à toi **Thom** de m'avoir montré la voie des grandes études, et de m'avoir toujours conseillé et soutenu pendant toute cette période, et d'avoir pris le temps de corriger un manuscrit d'un domaine qui n'était pas du tout le tien. Merci à toi **Maman** de m'avoir supporté et encouragé à terminer, même quand c'était très longtemps après avoir commencé. Enfin, je termine ces remerciements en ayant une pensée pour mon père et mes grands-parents, là où ils sont, j'espère qu'ils sont fiers de moi.

Table des matières

Remerciements	iii
Table des matières.....	v
Liste des Figures.....	ix
Liste des Tableaux.....	xxi
Nomenclature et Définitions	xxv
Introduction	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique.....	5
I.A. Titane et alliages de titane	6
I.A.1. Titane pur	6
I.A.2. Alliages de titane	7
I.B. Système Ti-B.....	9
I.B.1. Diagramme de phases.....	9
I.B.2. Phases riches en titane.....	10
I.B.3. Composés intermédiaires	11
I.C. Alliages de titane contenant des TiB	12
I.C.1. Modifications de la nature et de la composition des phases	13
I.C.2. Modifications de la température de transus β du composite	14
I.C.3. Aspects cinétiques – Diffusion	15
I.D. Composites à matrice titane et renforts TiB.....	19
I.D.1. Présentation générale.....	19
I.D.2. Formation et évolution des microstructures	24
I.D.3. Propriétés des composites Ti-TiB	34
I.E. Conclusions - Objectifs	42
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales	43
II.A. Matériaux.....	44

II.A.1. Poudres initiales	45
II.A.2. Poudres broyées.....	46
II.A.3. Poudres compactées à froid.....	46
II.A.4. Matériau après CIC	47
II.A.5. Matériau après extrusion	48
II.B. Techniques expérimentales	49
II.B.1. Analyse chimique globale.....	49
II.B.2. Caractérisation structurale et microstructurale.....	50
II.B.3. Analyse structurale globale - Suivi des transformations de phases <i>in situ</i>	52
II.B.4. Traitements thermiques.....	55
II.B.5. Caractérisation mécanique	56
Chapitre III : Evolution de la microstructure dans les CMM Ti-TiB	57
III.A. États Initiaux.....	58
III.A.1. Poudres initiales	58
III.A.2. Poudres broyées	62
III.A.3. Bilan et discussion.....	67
III.B. Comportement des poudres d'alliages de titane sous sollicitations thermiques.....	68
III.B.1. Évolution des phases en température.....	69
III.B.2. Microstructures après traitement thermique	73
III.B.3. Microstructures après CIC.....	74
III.B.4. Bilan et discussion.....	76
III.C. Transformations dans le composite	83
III.C.1. Cinétiques de transformations dans la poudre composite	83
III.C.2. Formation de la microstructure	92
III.C.3. Paramètres influençant les cinétiques de transformations et les microstructures associées	104
III.C.4. Bilan et discussion.....	111
III.D. Conclusion du Chapitre III	127
Chapitre IV : Relation Microstructures-Propriétés Mécaniques pour les CMM Ti-TiB	129
IV.A. Matériaux et traitements réalisés	130
IV.B. Microstructures obtenues	131
IV.B.1. Matériau TA3V	131
IV.B.2. Matériau TA3V+5 wt.%TiB ₂ , brut de CIC puis extrudé.....	134
IV.C. Liens microstructures-propriétés mécaniques.....	146
IV.C.1. Propriétés mécaniques	147

IV.C.2. Analyse des faciès de rupture	150
IV.D. Bilan et Discussions	165
IV.D.1. Influence des traitements thermiques et thermomécaniques sur la microstructure des matériaux composites	166
IV.D.2. Relations microstructures - propriétés mécaniques	169
IV.E. Conclusion du Chapitre IV.....	178
Conclusion générale et perspectives	179
Annexes	183
Annexe A : Structures cristallines des borures de titane	184
Annexe B : Métallurgie des poudres	186
B.I. Poudres.....	186
B.II. Mélange.....	188
B.III. Compaction des poudres.....	193
Annexe C : Modèles utilisés pour le calcul du module de Young et la limite d'élasticité.....	195
C.I. Composite 1D	195
C.II. Composite 3D.....	202
Annexe D : Choix des températures d'extrusion	205
D.I. Justification des choix	205
D.II. Vérification du choix	205
D.III. Barres extrudées	206
Annexe E : Exploitation des résultats de DRXHE <i>in situ</i>	207
E.I. Intégration circulaire.....	207
E.II. Utilisation de FullProf.....	207
Annexe F : Correction de la température pour l'analyse de la poudre de TA6V	215
Annexe G : Calcul de la composition chimique de la poudre broyée de TA6V	217
Annexe H : Synthèse des résultats obtenus sur le TA3V	219
H.I. Chimie.....	219
H.II. Température de « Transus β »	219
H.III. Cinétique de transformations dans les composites	220
Annexe I : Résultats détaillés des essais mécaniques.....	222
I.I. Matériaux compactés et traités thermiquement.....	222
I.II. Matériaux extrudés et traités thermiquement	222
Bibliographie	225

Liste des Figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure 1 – Mailles élémentaires de la phase α (a.) et de la phase β (b.) pour le titane pur [38]....	6
Figure 2 – Transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ (schémas extraits de [42], selon [41] et [39]).	7
Figure 3 – Influence schématique des éléments d'addition sur les diagrammes de phases (inspirée de [38]).	7
Figure 4 - Coupe schématique d'un diagramme ternaire Ti-Al-V.	9
Figure 5 - Diagramme de phases Ti-B présenté par Okamoto [46], reprenant les travaux de Murray et al [45] en pointillés, et Ma et al [43] en ligne pleine.	10
Figure 6 – Extrait de Tamirisakandala <i>et al.</i> [58] - Convention sur la différence entre alliages modifiés au bore et composites à matrice titane.	11
Figure 7 - Influence du bore sur le domaine de transformation $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ [97]. Les taux de bore sont donnés en wt.%.	14
Figure 8 - Influence du bore sur la température de transus β du Ti-6Al-4V [92].	15
Figure 9 – Extrait de Walther [103] – Micrographie optique d'une interface du couple de diffusion TiB ₂ -Ti.	16
Figure 10 – Coefficient de diffusion du bore [109] exprimé en fonction de l'inverse de la température, et comparé aux données pour C [111], Ti [110], O [2], Co [112], H [113].	17
Figure 11 – Synthèse des coefficients de diffusion recensés pour le bore et le titane dans les phases principales du système Ti-B (données reprises dans [121] pour Ti dans β , [110] pour Ti dans α , [109] pour B dans α , [106] pour B dans TiB et dans TiB ₂ (1) et [120] pour une seconde valeur pour B dans TiB ₂ (2)). Les coefficients de diffusion du bore dans la phase β du titane ne sont pas reportés car ils diffèrent notablement.	19
Figure 12 – Évolution du nombre de publications sur le thème des alliages et/ou composites Ti-TiB en fonction des années sur l'ensemble des articles étudiés.	19
Figure 13 – Trois voies de fabrication des composites Ti-TiB.	20
Figure 14 – Proportions de l'ensemble des articles étudiés utilisant les trois méthodes principales pour produire les matériaux Ti-TiB.	20
Figure 15 – Extrait de Hill [126] – Composites Ti-TiB produits par voie fonderie, avec des compositions hypoeutectique (a.) et hypereutectique (b.).	21
Figure 16 – Nombre d'articles recensés sur l'étude des matériaux Ti-TiB en fonction du taux de renforts et de la méthode de production.	21
Figure 17 – Présentation générique de la voie solide/métallurgie des poudres.	22
Figure 18 – Proportion des articles dans l'ensemble des articles étudiés sur la métallurgie des poudres (plus de 130 articles étudiant la métallurgie des poudres comme voie de fabrication des composites Ti-TiB), classés en fonction des méthodes utilisées pour la compaction des poudres.	22
Figure 19 – Extrait de Fan [133] - Micrographie prise au MEB (a., l'échelle n'est pas précisée sur le document original) et au MET en champs clair (b.) d'un Ti-6Al-4V-0,5B produit par solidification rapide montrant des particules de TiB équiaxes.	23
Figure 20 – Extrait de Dartigues [33] – Processus de conversion du TiB ₂ en TiB en trois étapes.	25
Figure 21 – Extrait de Reeves [136] – Processus de conversion du TiB ₂ en TiB.	26
Figure 22 – Extrait de Reeves [136] – Analyse de la zone de réaction TiB ₂ /TiB par spectrométrie Auger, a. Zone analysée, b. Position des volumes sondés, c. Résultats.	27
Figure 23 – Inspiré de Sahay <i>et al.</i> [141] – Formation des aiguilles de TiB dans le cas d'une faible	

quantité initiale de TiB ₂ et d'une forte quantité initiale de TiB ₂	28
Figure 24 – Extrait de Dartigues [33] – Évolution de la longueur et du facteur de forme des aiguilles de TiB en fonction de la fraction volumique de TiB, pour un recuit de 200 heures à 1100°C.....	28
Figure 25 – Extrait de Gorsse [6] – Évolution des populations d'aiguilles, P1 pour les petites et P2 pour les grandes, en fonction de la durée de recuit à 1100°C.	29
Figure 26 – Extrait de Gorsse [6] – Longueur moyenne des aiguilles en fonction de la durée de recuit à 1100°C.....	29
Figure 27 - Extrait de Saito [145] - Évolution de la taille des aiguilles de TiB en fonction de la durée de recuit à 1300°C.....	30
Figure 28 – Extrait de Godfrey <i>et al.</i> [99] - Influence de TiB sur la taille des grains α , pour un alliage Ti-6Al-4V, en fonction de la température de recuit. Recuit de 2 heures.....	30
Figure 29 – Extrait de Yang <i>et al.</i> [155] – a. Taille des grains β primaires, b. Taille et facteur de forme des lamelles α	31
Figure 30 - Extrait de Hecht <i>et al.</i> [156] - Analyse EBSD d'un alliage TiAlNb montrant les nombreux grains α ne respectant pas Burgers avec le grain β parent. Les grains α respectant Burgers ont une désorientation de couleur verte, rouge et blanche.	31
Figure 31 – Extrait de Hill <i>et al.</i> [163] – Modification de la morphologie de la phase α due à la présence de TiB, suite à un traitement dans le domaine β et un refroidissement lent.	32
Figure 32 – Extrait de Clyne et Withers [176] – Représentation schématique de l'évolution de la limite d'élasticité σ_{yc} (domaine grisé) et du module de Young E_c (courbe noire) du composite (respectivement ramenés à la limite d'élasticité et au module de Young de la matrice) en fonction du facteur de forme (s) des renforts, pour différents taux de renforts (f), et pour un diamètre équivalent moyen de renfort $d = 10 \mu\text{m}$	35
Figure 33 – Extrait de Clyne et Withers [176] – Evolution du module de Young pour un composite à matrice aluminium, renforcé avec 10 vol.% de SiC. Les renforts sont soit des fibres, soit des disques dont le diamètre est parallèle à la direction de sollicitation, soit des disques dont le diamètre est perpendiculaire à la direction de sollicitation.	35
Figure 34 – Inspiré de Clyne et Withers [176] – Prédiction des contraintes moyennes dans les différents constituants du composite, en fonction de la contrainte appliquée.	36
Figure 35 – Principe de l'homogénéisation pour la représentation des propriétés mécaniques des composites.....	37
Figure 36 – Évolution du module de Young en fonction de la fraction volumique de TiB, pour les trois voies principales de production, basée sur l'ensemble des articles étudiés.	37
Figure 37 – Évolution de la limite d'élasticité (a.) et de la résistance mécanique (b.) pour des composites avec une matrice de Ti-6Al-4V, données en fonction de la fraction volumique de TiB, pour les trois voies principales de production, basée sur l'ensemble des articles étudiés.....	38
Figure 38 – Évolution de la déformation plastique à rupture en fonction de la fraction volumique de TiB, pour des composites avec une matrice de Ti-6Al-4V, pour les trois voies principales de production, basée sur l'ensemble des articles étudiés. Les publications donnant une valeur d'allongement totale ont été corrigées de 1 %, pour tenir compte de la déformation élastique.	38
Figure 39 – Extrait de Boehlert <i>et al.</i> [132] – Micrographies prises en microscopie électronique à balayage au cours d'un essai de traction, à différents niveaux de contrainte : a. 0 MPa, b. 829 MPa, c. 913 MPa, d. 956 MPa, e. 1013 MPa, f. 1069 MPa, g. 1159 MPa, h. 1187 MPa, i. 1241 MPa, j. après la rupture.....	39
Figure 40 – a. Extrait de Gorsse [6] – Évolution de la contrainte à rupture des composites Ti-TiB en fonction de la tailles des aiguilles, b. Extrait de Huang <i>et al.</i> [184] – Évolution des propriétés mécaniques de composites Ti-TiB, en fonction de la température de revenu après une trempe depuis le domaine α/β	40

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Figure 41 – Schéma de principe du procédé de fabrication utilisé pour produire les matériaux étudiés pour la thèse.....	44
Figure 42 – Inspiré de Lograsso et Koss [205] – Cycle de temps/pression/température appliqué au cours d'une compaction isostatique à chaud.	44
Figure 43 - Compactés produits en utilisant la compaction à froid.	47
Figure 44 – Fourni par Cefival S.A. [211] – Schéma du procédé d'extrusion.	48
Figure 45 – a. Dimensions de la billette avant extrusion, b. dimensions du barreau extrudé.	48
Figure 46 – a. Principe de fonctionnement du polissage ionique d'un échantillon, b. Zone d'observation après le polissage ionique.	51
Figure 47 - Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les expériences au synchrotron.....	52
Figure 48 - Montage de l'échantillon dans le dilatomètre pour les analyses <i>in situ</i>	53
Figure 49 – Diffractogrammes $I/2\theta$ montrant l'élargissement des pieds de pics avant et après soustraction du fond continu.	54
Figure 50 – Mesure <i>in situ</i> de la résistivité électrique : a. schéma de principe de la méthode « 4 points », b. système de chauffage, c. fixation de l'échantillon.	55
Figure 51 – Équipement utilisé pour les traitements thermiques à haute température des composites.....	56
Figure 52 – Schéma de l'éprouvette de traction ST1.	56

Chapitre III : Evolution de la microstructure dans les CMM Ti-TiB

Figure 53 – a, b et c. Poudre de TiGr2 produites par HDH ; d, e et f. Poudre de TiGr2 produites par IGA (morphologie en SE et coupe en BSE).....	58
Figure 54 – Distributions en tailles des particules de TiGr2 produites par HDH et IGA (données fournisseur, distributions similaires pour les poudres de TA3V et TA6V élaborées par IGA).	59
Figure 55 – Diffractogramme $I/2\theta$ pour la poudre de TiGr2 produite par IGA. Les diffractogrammes pour les autres poudres sont similaires.....	60
Figure 56 – Distribution en tailles de particule de TiB ₂ (données fournisseur), comparée à celle pour la poudre TA6V-IGA.	61
Figure 57 – a. Morphologie, en SE, de la poudre de TiB ₂ , b. micrographie en BSE à l'issue d'un polissage (en gris).....	61
Figure 58 – Diffractogramme $I/2\theta$ et plans correspondants pour la poudre de TiB ₂	62
Figure 59 – Micrographies SE d'une poudre de TA6V broyée.....	62
Figure 60 – Micrographies en SE (a.) et en BSE (b. et c.) d'une poudre de TA6V broyée. Sur la micrographie a, des exemples de particules de cette poudre sont identifiés par des flèches blanches.	63
Figure 61 – Micrographies prises en SE d'une poudre composite après broyage, pour une matrice de TA6V+12 wt.% de TiB ₂	63
Figure 62 – Diffractogramme $I/2\theta$ et plans correspondants pour une poudre broyée de TA6V+12 wt.%TiB ₂	64
Figure 63 – Micrographies MEB (BSE) d'une poudre composite de TA6V+12 wt.% de TiB ₂ . a. vue globale, b. zone renforcée par TiB ₂ et c. zone non renforcée.....	65
Figure 64 – Micrographie prise au MEB, en BSE (a.), et analyse EDX, pour les éléments Ti(b.), Fe(c.), Mn(d.), Cr(e.), sur un point clair de la microstructure.....	66
Figure 65 – Micrographie prise au MEB, en BSE (a.), et cartographies EDX, pour les éléments Ti(b.), Al(c.) et V(d.) sur une zone renforcée comportant une zone sombre.	66
Figure 66 – Évolution des fractions massiques de phases pour les poudres TiGr2, TA6V et TA6V broyées (TA6Vbr).	69

Figure 67 – Variation relative des paramètres de maille moyens pour les phases α/α' et β , au cours du chauffage, pour les différentes poudres : a. TiGr2, b. TA6V, c. TA6V broyé. L'évolution de la fraction de phase α/α' est également reportée.	71
Figure 68 – Variation relative des paramètres de maille pour les phases α et β , au cours du refroidissement, pour les différentes poudres : a. TiGr2, b. TA6V, c. TA6V broyé. L'évolution de la fraction de phase α/α' est également reportée.	71
Figure 69 – Évolution de la largeur à mi-hauteur de pics (FWHM) pour les différentes poudres, chauffées jusqu'à 1100°C et 1300°C. Ces valeurs sont données pour les familles de plans $\{110\}_\beta$ et $\{101\}_\alpha$	73
Figure 70 – Micrographies prises en MEB-BSE pour les différentes poudres après traitement thermique : a et b. TiGr2 (traitement à 1100°C), c et d. TA6V (1100°C), e et f. TA6V broyé (1300°C).....	74
Figure 71 – Micrographies prises en MEB-BSE pour les différents alliages de titane après CIC : TiGr2 (a, b et c), TA6V (d, e et f) et TA6V broyé (g, h et i).	75
Figure 72 – a. Comparaison de l'évolution des fractions de phase α dans le TiGr2 en fonction de la température au chauffage (0,25°C/s), pour l'expérience réalisée en DRXHE <i>in situ</i> et calculée par ThermoCalc [®] , et évolution de la composition chimique des phases α (b.) et β (c.) au cours du chauffage, calculée à l'aide du logiciel.....	76
Figure 73 – Comparaison de l'évolution des fractions de phase α (et α/α') en fonction de la température au chauffage (0,25°C/s), pour la poudre initiale et la poudre broyée. Le calcul de l'évolution en température des équilibres thermodynamiques pour ces deux cas, est effectué à l'aide du logiciel ThermoCalc [®]	77
Figure 74 – Comparaison de la cinétique de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ au refroidissement pour les trois cas étudiés.....	78
Figure 75 – Évolutions des compositions en Al et V pour les phases α et β (a.) et en Fe, H, O, N et C pour les phases α et β (b. et c.), en fonction de la température, pour une composition globale équivalente à celle de la poudre initiale de TA6V, calculées à l'aide du logiciel ThermoCalc [®] . ..	79
Figure 76 – Évolutions des compositions en Al et V pour les phases α et β (a.) et en Fe, H, O, N et C pour les phases α et β (b. et c.), en fonction de la température, pour une composition globale équivalente à celle de la poudre broyée de TA6V, calculées à l'aide du logiciel ThermoCalc [®]	80
Figure 77 – Diffractogrammes pour la poudre composite TA6V+12 wt.%TiB ₂ au cours du chauffage et après 30 minutes à 1300°C.	84
Figure 78 – Diffractogrammes théoriques, simulés avec le logiciel PowderCell [®] [247], pour les phases B _f et B27, pour une longueur d'onde de faisceau incident proche de celle utilisée au synchrotron ($\lambda = 0,123844 \text{ \AA}$).	84
Figure 79 – Diffractogrammes pour la poudre composite TA6V+12 wt.%TiB ₂ , mettant en évidence l'évolution des borures.....	85
Figure 80 – Évolution des fractions massiques de phases dans le TA6V+12 wt.%TiB ₂ au cours du traitement de conversion à 1300°C. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de 0,25°C/s.	86
Figure 81 – Évolution de la FWHM pour les différentes phases du TA6V+12 wt.%TiB ₂ au cours du traitement thermique.	86
Figure 82 – Variation des paramètres de maille des phases de la matrice, α/α' et β , au cours du traitement thermique sur le TA6V+12 wt.%TiB ₂	87
Figure 83 – Évolution des fractions massiques de phases dans la matrice au cours des trois traitements présentés sur le TA6V+12 wt.%TiB ₂	88
Figure 84 – Évolution des fractions massiques de phases dans les borures au cours des trois traitements présentés sur le TA6V+12 wt.%TiB ₂	89
Figure 85 – Micrographies prises au MEB-BSE de la poudre composite TA6V+12 wt.%TiB ₂ après le traitement de simulation de CIC (a, b et c), et après CIC en conditions réelles (d, e et f).....	92

Figure 86 – a. Micrographie prise en MEB-SE de la zone analysée, b. Cartographie EBSD correspondante montrant les phases identifiées. Cartographie obtenue dans les conditions suivantes : caméra NordlysNano, temps d'intégration de 24 ms et pas de mesure de 0,025 μm . .93	93
Figure 87 – Cartographie en IPF, montrant l'orientation de TiB_2 , TiB-B_{27} et/ou TiB-B_f94	94
Figure 88 – Cartographie EBSD montrant la zone isolée et caractérisée, comportant une partie de l'aiguille, et les projections stéréographiques associées aux deux formes du TiB94	94
Figure 89 – Cartographie en IPF pour la phase α du titane.....94	94
Figure 90 – Prélèvement de la lame FIB, dans un hérisson, en cours de réaction. a. schématisation de la zone de prélèvement, b. en pointillés, la zone de prélèvement (MEB-BSE), c. lame FIB prélevée (MEB-SE).....95	95
Figure 91 – Champ clair, montrant une particule TiB_2 (a.), et deux zones de réaction autour du TiB_2 (b. et c.).....95	95
Figure 92 – Champ clair, mettant en avant TiB_2 (en vert, a.) ainsi que TiB-B_f (en vert, e.), et clichés de diffraction des électrons en sélection d'aire associés : TiB_2 en b., c. et d. ; TiB-B_f en f., g. et h.....96	96
Figure 93 – a. champ clair du TiB_2 et de la zone de réaction b. image en haute résolution de la zone représentée par un rectangle rouge sur la micrographie a., c. agrandissement de la zone en bleu, correspondant au TiB-B_f , et transformée de Fourier associée (d.), e. agrandissement de la zone en rouge, correspondant au TiB_2 , et transformée de Fourier associée (f.).....96	96
Figure 94 – Projection stéréographique montrant la relation d'orientation RO 6 trouvée entre la forme B_f du TiB et le TiB_2 , à l'aide des clichés de diffraction de la Figure 92.97	97
Figure 95 – Superposition théorique des Figure 93d et f, montrant la relation d'orientation entre le B_f et le TiB_2 , pour les deux particules étudiées.....97	97
Figure 96 – a. Champ clair montrant un sous-domaine de phase TiB-B_f , b. champ sombre correspondant aux lignes diffuses.....98	98
Figure 97 – Micrographies MET, en champ clair, montrant la zone sous le TiB_2 étudié (a.), et une zone dans la partie basse de la lame, loin du TiB_2 (b.). La micrographie (c.) est prise en énergie filtrée (fenêtre centrée sur le pic de « zéro-loss »), pour mettre évidence les nombreux défauts trouvés.98	98
Figure 98 – Cartographies EDX réalisées au MET, sur un TiB_2 et la zone l'entourant. a. Champ clair, et cartographies correspondantes pour les éléments Ti (b.), Al (c.), V (d.) et B (e.).....99	99
Figure 99 – a. Micrographie MET prise en champ clair, b. Pointés de composition obtenus en EDX, c. Profil de composition obtenu en EDX, depuis la matrice de titane vers le cœur de la particule de TiB_2 , en passant par la zone de réaction.99	99
Figure 100 – a. Champ clair présentant la zone cartographiée et cartographies obtenues par EDX au MET pour chaque élément correspondant (b. pour Ti, c. pour Al, d. pour V, e. pour B, f. profils de concentration.100	100
Figure 101 – Spectres en perte d'énergie obtenus pour des pointés sur des zones précédemment identifiées comme étant du TiB_2 et du TiB-B_f101	101
Figure 102 – Zooms sur le domaine d'énergie 450-640 eV, mettant en avant la présence de pics correspondant à la raie L du vanadium dans le TiB-B_f (a.), et la présence de pics correspondant à la raie K de l'oxygène dans le TiB_2 (b.).....101	101
Figure 103 – Micrographies prises au MEB-BSE de la poudre composite après le traitement effectué à 1300°C, pendant 30 min.102	102
Figure 104 – Micrographies prises en MEB-BSE du composite compacté TA6V+12 wt.% TiB_2 après le traitement effectué à 1300°C, pendant 30 min.103	103
Figure 105 – Micrographie prise en MEB-BSE des morphologies de renforts en aiguilles fines et en hérisson ayant été retrouvées dans le composite après le traitement thermique à haute température.104	104

Figure 106 – Comparaison de l'évolution des fractions massiques de phases dans la matrice, au cours du traitement à 1300°C, pour un chauffage et un refroidissement à 0,25°C/s, et trois taux de renforts. Le matériau sans renforts considéré est la poudre broyée seule.....	104
Figure 107 – Comparaison de l'évolution des fractions massiques de phases pour les renforts, au cours du traitement à 1300°C, pour un chauffage et un refroidissement à 0,25°C/s, et pour deux taux de renforts.....	105
Figure 108 – Micrographies prises en MEB-BSE de la poudre composite après le traitement à 1300°C : a. et b.TA6V+3 wt.%TiB ₂ , c. et d. TA6V+12 wt.%TiB ₂	106
Figure 109 – Comparaison de l'évolution des fractions massiques de phases dans la matrice, au cours du traitement à 920°C, pour un chauffage et un refroidissement à 0,25°C/s, pour un taux de renforts initial de 12 wt.%TiB ₂ , et une matrice de TA6V et de TiGr2.....	107
Figure 110 – Comparaison de l'évolution des fractions massiques des borures, au cours du traitement à 920°C, pour un chauffage et un refroidissement à 0,25°C/s, pour un taux de renforts initial de 12 wt.%TiB ₂ , et une matrice de TA6V et de TiGr2.....	107
Figure 111 – Micrographies prises en MEB-BSE de la poudre composite avec une matrice de TiGr2, et 12 wt.% de TiB ₂ initialement, après le traitement de simulation de CIC.....	108
Figure 112 – Comparaison de l'évolution des fractions massiques de phases dans la matrice pour un composite TA6V+3 wt.%TiB ₂ , en fonction de la vitesse de chauffage et de refroidissement. A noter que la vitesse de refroidissement est de 10°C/s lorsque la vitesse de chauffage est de 25°C/s.....	109
Figure 113 – Comparaison de l'évolution des fractions massiques des borures en fonction de la vitesse de chauffage et de refroidissement. À noter que la vitesse de refroidissement est de 10°C/s lorsque la vitesse de chauffage est de 25°C/s.....	109
Figure 114 – Micrographies MEB-BSE de la poudre composite TA6V+3 wt.%TiB ₂ , après le traitement à 1300°C – 30 min, avec une vitesse de chauffage de 0,25°C/s (micrographies a, b et c) et 25°C/s (micrographies d, e, et f).....	110
Figure 115 – Micrographies MEB-BSE de la poudre composite TA6V+3 wt.%TiB ₂ , après le traitement à 1300°C – 30 min, avec une vitesse de chauffage de 25°C/s et une vitesse de refroidissement de 10°C/s.....	110
Figure 116 – Comparaison de l'évolution des fractions massiques de phases dans les borures, au cours des traitements à 1200°C et 1300°C sur la poudre TA6V+12 wt.%TiB ₂	111
Figure 117 – Comparaison de l'évolution des fractions de phase α (et α/α') en fonction de la température et au chauffage (0,25°C/s), pour les trois expériences montrées plus haut, avec celle issue d'un calcul d'équilibre thermodynamique (ThermoCalc [©]).	112
Figure 118 - Évolution de la solubilité du bore dans les phases α et β , avec la température pour l'alliage Ti-6Al-4V-2B, à partir de calculs thermodynamiques ThermoCalc [©]	113
Figure 119 – Évolution calculée de la teneur massique en vanadium dans la phase TiB en fonction de la température, pour la composition chimique de la poudre TA6V+12 wt.%TiB ₂ (ThermoCalc [©]).	114
Figure 120 – Évolution de la fraction massique de phase α/α' dans la matrice en fonction de la température pour une poudre composite TA6V+12 wt.%TiB ₂ , déterminée de manière expérimentale au chauffage (0,25°C/s) et par simulation ThermoCalc [©] pour les deux compositions chimiques données dans le Tableau 30.....	115
Figure 121 - Micrographies MEB-BSE d'une poudre composite TA6V+12 wt.%TiB ₂ après un chauffage interrompu à 1150°C par un refroidissement rapide.	116
Figure 122 – Évolution de la fraction massique de phase α dans la matrice au refroidissement (0,25°C/s) pour la poudre TA6V+12 wt.%TiB ₂ . Les données au chauffage (0,25°C/s) et les données simulées sont également reportées à titre de comparaison.....	117
Figure 123 – Évolution de la fraction massique de phase α dans la matrice au refroidissement (0,25°C/s) pour les trois traitements, et comparaison avec les données calculées à l'équilibre	

thermodynamique.....	118
Figure 124 - Micrographies prises en MEB-BSE d'une poudre composite TA6V+12 wt.%TiB ₂ après un traitement à 830°C et un refroidissement rapide.....	119
Figure 125 - Évolution de la morphologie et de la taille des renforts. Ces micrographies ont été sélectionnées parmi celles réalisées lors de la caractérisation des différents matériaux (TA3V+5 wt.%TiB ₂ à l'état de poudre de broyée (a.) ou après HIP (c.), TA6V+3/12 wt.%TiB ₂ à l'état de poudre broyée (b, d, f et g) ou après HIP (e, h et i), et après différents traitements (maintien isotherme de 20 min (h.) ou 30 min (d, e, f, g. et i) ou chauffage sans maintien à 920°C (b.).....	120
Figure 126 - Variation relative des paramètres de maille pour la phase TiB ₂ dans la poudre composite TA6V+12 wt.%TiB ₂ et pour un TiB ₂ seul (Munro [250]).	121
Figure 127 - Motif cristallographique des borures.	122
Figure 128 - Empilement des prismes trigonaux formant la structure du a.TiB ₂ , b. B ₂₇ , c. B _f . 123	
Figure 129 - Extrait de Hohnke et Parthé [256] - Relation B ₂₇ (type FeB, projection selon [010])-B _f (type CrB, projection selon [001]).	123
Figure 130 - Extrait de De Graef <i>et al.</i> [62] - Passage de la structure B ₂₇ (a.) à la structure B _f , grâce à un maillage d'ordre 2 le long de l'axe de rotation noté 2a, créant une monocouche de B _f (c.), et inversement pour le passage de B _f (b.) à B ₂₇ (d.).....	124
Figure 131 - Comparaison de l'évolution des paramètres de maille pour la phase B ₂₇ mesurée par DRX au cours du traitement thermique (TA6V+12 wt.%TiB ₂) avec les paramètres trouvés par calcul à partir des paramètres de maille pour la phase B _f . Le cas présenté ici est celui de la poudre composite TA6V+12 wt.%TiB ₂ traitée à 1300°C (expérience 1).	125
Figure 132 - Évolution de la fraction de bore dans le composite TA6V+12 wt.%TiB ₂ au cours du traitement à haute température.....	125
Figure 133 - Exemple d'aiguilles de TiB ayant crû dans des porosités, montrant le mode de croissance de ces aiguilles.	126

Chapitre IV : Relation Microstructures-Propriétés Mécaniques pour les CMM Ti-TiB

Figure 134 - a et b. Micrographies prises au MEB-BSE, du matériau TA3V seul après CIC. Cartographie EBSD montrant les répartitions des phases α et β indexées (c), ainsi que les cartographies en IPF pour la phase α (d, e et f) et pour la phase β (g, h et i).	132
Figure 135 - Figures de pôles (présentées en densité de pôles) pour la phase α (a.) et la phase β (b.), calculées pour la cartographie présentée en Figure 134.	132
Figure 136 - Micrographies prises en microscopie optique, en lumière polarisée, d'un TA3V seul extrudé, vu dans le sens long (a. et b.) et dans le sens travers long (c. et d.).	133
Figure 137 - Analyse EBSD réalisée sur une coupe dans le sens long d'un TA3V seul extrudé, montrant une cartographie en contraste de bande (a.), d'identification des phases (b.), et en IPF-X pour la phase α (c.). La figure d présente les figures de pôles pour la phase α , pour la zone analysée en (a.).	133
Figure 138 - a et b. Micrographies prises au MEB-BSE, du matériau composite TA3V+5 wt.%TiB ₂ après CIC. Cartographie EBSD montrant la répartition des phases α et β (c.), ainsi que les cartographies en IPF pour la phase α (d, e et f) et pour la phase β (g, h et i).	134
Figure 139 - Figures de pôles (présentées en densité de pôles) pour la phase α (a.) et la phase β (b.), calculées pour la cartographie présentée en Figure 138 (composite TA3V+5 wt.%TiB ₂ après CIC).....	135
Figure 140 - Micrographies prises au MEB, en BSE, pour un composite TA3V+5 wt.%TiB ₂ brut d'extrusion, observé dans le plan L-LT.....	136
Figure 141 - Micrographies prises au MEB, en BSE, pour un composite TA3V+5 wt.%TiB ₂ brut	

d'extrusion, observé dans le plan LT-ST.	136
Figure 142 – Analyse EBSD réalisée sur une coupe dans le sens long d'un composite TA3V+5 wt.%TiB ₂ brut d'extrusion, montrant une cartographie en contraste de bande (a.), d'identification des phases (b.), et en IPF-X pour la phase α (c.). Les figures d, e et f présentent respectivement les figures de pôles pour les phases α , β et B27 (zone analysée en a.).....	137
Figure 143 – Micrographies prises au MEB, en BSE, du TA3V+5 wt.%TiB ₂ brut de CIC, après les différents traitements thermiques de conversion : a. 1100°C – 4h, b. 1200°C – 30min, c. 1200°C – 1h, d. 1200°C – 4h, e. 1300°C – 30min. Pour chacun de ces traitements, des micrographies à fort et faible grossissements sont présentées.	139
Figure 144 – Micrographies prises au MEB, en BSE, pour un composite TA3V+5 wt.%TiB ₂ extrudé et traité thermiquement, observé dans le plan L-LT : a. 1100°C – 4h, b. 1200°C – 30min, c. 1200°C – 1h, d. 1200°C – 4h, e. 1300°C – 30min. Pour chacun de ces traitements, des micrographies à fort et faible grossissements sont présentées.....	140
Figure 145 – Micrographies prises au MEB, en BSE, pour un composite TA3V+5 wt.%TiB ₂ extrudé puis traité thermiquement et observé dans le plan LT-ST: a. 1100°C – 4h, b. 1200°C – 30min, c. 1200°C – 1h, d. 1200°C – 4h, e. 1300°C – 30min. Pour chacun de ces traitements, des micrographies à fort et faible grossissements sont présentées.....	141
Figure 146 – Micrographie prise au MEB, en BSE, pour un composite TA3V+5 wt.%TiB ₂ extrudé et traité 4h à 1100°C, montrant un amas d'aiguilles fines et de hérissons.	142
Figure 147 – Taille moyenne et facteur de forme des renforts pour chaque traitement appliqué au composite TA3V+5 wt.%TiB ₂ brut de CIC.....	142
Figure 148 – Taille moyenne et facteur de forme des renforts pour chaque traitement appliqué au composite TA3V+5 wt.%TiB ₂ extrudé, a. Mesures faites sur des coupes L-LT, b. Mesures faites sur des coupes LT-ST.....	143
Figure 149 – Écart moyen entre les particules de renfort pour les différents traitements appliqués aux composites TA3V+5 wt.%TiB ₂ brut de CIC et extrudé.....	143
Figure 150 – Cartographies obtenues par EBSD d'un TA3V+5 wt.%TiB ₂ , traité 4h à 1100°C : a. cartographie en contraste de bande, b. cartographie montrant les différentes phases identifiées en couleurs, c, d et e. cartographies en IPF pour α , f, g et e. cartographies en IPF pour TiB-B27.	144
Figure 151 – Cartographies obtenues par EBSD d'un TA3V+5 wt.%TiB ₂ , traité 4h à 1100°C : a. cartographie en contraste de bande, b. cartographie en IPF-X pour la phase α et c. reconstruction des grains β tels qu'ils étaient à haute température (en IPF selon X).....	144
Figure 152 – Cartographies obtenues par EBSD d'un TA3V+5 wt.%TiB ₂ extrudé, traité 4h à 1100°C : a. cartographie en contraste de bande, b. cartographie montrant les différentes phases identifiées en couleurs, c et d. cartographies en IPF-X pour α et B27 respectivement, e. cartographie reconstruite en IPF-X pour β	145
Figure 153 – Taille moyenne (d moyen) des grains α pour les trois traitements, déterminée à partir des caractérisations EBSD : a. composite non extrudé, b. composite extrudé.	145
Figure 154 – Figure de pôles après le traitement thermique à 1100°C-4h pour pour la phase α (a.), la phase β (b.) et TiB-B27 (c.). La zone analysée est celle présentée en Figure 150.....	146
Figure 155 – Figure de pôles après extrusion et traitement thermique à 1100°C pendant 4h, pour la phase α (a.), la phase β (b.) et TiB-B27 (c.). La zone analysée est celle présentée en Figure 152.	147
Figure 156 – Résultats des essais de traction simple pour les différents matériaux bruts de compaction, du TA3V seul au composite TA3V+5 wt.%TiB ₂ soumis aux différents traitements thermiques. Les barres d'erreur indiquent les mesures maximales et minimales faites sur les différentes éprouvettes.....	148
Figure 157 – Résultats des essais de traction simple dans le sens long (L) pour les différents matériaux extrudés, du TA3V seul au composite TA3V+5 wt.%TiB ₂ soumis aux différents traitements thermiques. Les barres d'erreur indiquent les mesures maximales et minimales faites	

sur les différentes éprouvettes.....	148
Figure 158 – Résultats des essais de traction simple dans le sens travers long (LT) pour les différents matériaux extrudés, du TA3V seul au composite soumis aux différents traitements thermiques ¹¹ . Les barres d'erreur indiquent les mesures maximales et minimales faites sur les différentes éprouvettes.....	149
Figure 159 – Faciès de rupture typique (pris au MEB-SE) pour une éprouvette de traction d'un TA3V sans renforts brut de CIC (a. faible grandissement, b. fort grandissement).....	150
Figure 160 – Micrographies prises au MEB dans le sens orthogonal au faciès de rupture pour le matériau TA3V seul après compaction. a. zone proche du faciès de rupture ; b. agrandissement de cette zone ; c et d. loin du faciès de rupture dans la zone utile.....	151
Figure 161 – Faciès de rupture typique (pris au MEB, en SE) pour une éprouvette de traction d'un TA3V sans renforts brut d'extrusion dans le sens L (a. et b.), et dans le sens LT (c. et d.).	151
Figure 162 – Micrographies prises au MEB d'une coupe orthogonale au faciès de rupture d'une éprouvette de traction, pour le matériau TA3V seul après extrusion dans le sens L. a. zone proche du faciès de rupture ; b. agrandissement de cette zone ; c. et d. loin du faciès de rupture dans la zone utile. Les flèches indiquent des macles sur ces micrographies.....	152
Figure 163 – Faciès de rupture typique (pris au MEB, en SE) pour une éprouvette de traction d'un composite TA3V+5wt.%TiB ₂ sans traitement thermique : a. faciès de rupture, b. origine de la rupture, c. amas de TiB ₂	153
Figure 164 – Micrographies prises au MEB, en BSE, de la coupe orthogonale d'un faciès de rupture, pour une éprouvette de TA3V+5 wt.%TiB ₂ brut compaction, sans traitement thermique additionnel : a. faciès de rupture vue en coupe, b. coupe du faciès de rupture à plus fort grandissement, c, d, e et f. rupture initiée dans les amas de TiB ₂	153
Figure 165 – Faciès de rupture typique (pris au MEB, en SE) pour une éprouvette de traction d'un composite TA3V+5wt.%TiB ₂ après traitement thermique (cas ici du traitement 1300°C-30min) : a et b. faciès à faible et fort grandissement, c. aiguilles de renforts cassées, d. cupules dans les zones sans renforts.	154
Figure 166 – Faciès de rupture (pris au MEB, en SE) pour les différentes éprouvettes de TA3V+5wt.%TiB ₂ après traitement thermique, montrant les défauts typiques à l'origine des ruptures : a et b. des amas de TiB ₂ , c et d. des amas de renforts, e et f. des porosités, h et g. des défauts en surface.	155
Figure 167 – Micrographies prises au MEB, en BSE, dans le sens orthogonal au faciès de rupture, pour une éprouvette de TA3V+5 wt.%TiB ₂ brut de compaction, traitée thermiquement (1300°C-30min) : a, b et c. coupe orthogonale du faciès de rupture à faible et fort grandissement, d, e et f. zones loin de la zone de rupture principale, g. fissure se propageant parallèlement à l'interface matrice-renfort.	157
Figure 168 – Faciès de rupture typique (pris au MEB-SE) pour une éprouvette de traction d'un TA3V+5 wt.%TiB ₂ brut d'extrusion sollicitée dans le sens long : a. faciès de rupture à faible grandissement, b. amas de TiB ₂ à l'origine de la rupture, c. fissure orthogonale au plan de rupture principal.	158
Figure 169 – Micrographies prises au MEB, en BSE, dans le sens orthogonal au faciès de rupture, pour le matériau composite TA3V+5 wt.%TiB ₂ brut d'extrusion sollicité dans le sens long, dans une zone proche du faciès de rupture (a, b et c), et dans une zone éloignée du faciès de rupture (d, e et f).	159
Figure 170 – Faciès de rupture typique (pris au MEB, en SE) pour une éprouvette de traction d'un TA3V+5 wt.%TiB ₂ brut d'extrusion, prélevée dans la direction LT. a. et b. faciès de de rupture à faible et fort grandissement, c. amas de TiB ₂	160
Figure 171 – Faciès de rupture typique (pris au MEB, en SE) pour une éprouvette de traction d'un TA3V+5 wt.%TiB ₂ traité thermiquement (cas ici du traitement 1200°C-1h). a. vue globale du faciès de rupture, b et c. vues rapprochées, loin du site d'initiation.	161

Figure 172 – Micrographies prises au MEB, en SE, ou en MO, des différents types de défauts trouvés à l’origine des ruptures pour les matériaux composites extrudés et traités thermiquement. a. zone fragile, b. aiguilles désorientées, c. porosités, d. chapelets de porosités observés en MO.	162
Figure 173 – Micrographies prises au MEB, en BSE, dans le sens orthogonal au faciès de rupture pour le matériau composite TA3V+5 wt.%TiB ₂ traité thermiquement (cas ici des traitements 1300°C-30min (micrographies b, e et f) et 1100°C-4h (micrographies a, c et d). a. zone proche du faciès de rupture, b, c et d. zones éloignées du faciès de rupture, e et f. exemples de fissures s’arrêtant à l’interface matrice-renfort ou se propageant dans la matrice.....	163
Figure 174 – Faciès de rupture typique (pris au MEB, en SE) pour une éprouvette de traction d’un TA3V+5 wt.%TiB ₂ traité thermiquement, sollicitée dans la direction LT (cas ici du traitement 1300°C-30min) (a. à faible grandissement, b. à faible grandissement).....	164
Figure 175 – Micrographies prises au MEB, en BSE, d’une coupe orthogonale au faciès de rupture d’une éprouvette de traction LT, pour le matériau composite TA3V+5 wt.%TiB ₂ traité thermiquement (1100°C-4h) : a. vue d’ensemble, b et c. vues proches du faciès de rupture, d et e. vues éloignées du faciès de rupture.	165
Figure 176 – Diagramme d’équivalence temps-température pour la conversion du renfort en TiB-B27, pour un composite TA3V+5 wt.%TiB ₂	166
Figure 177 – Extrait de [2] – Influence de la direction de sollicitation (γ) sur le module de Young E de la phase α	170
Figure 178 – Estimation du module de Young de TiB extrapolée à partir des données de module pour les composites produits par métallurgie des poudres dans la littérature.....	171
Figure 179 – Évolution du module de Young pour le composite en fonction du taux de renforts (a.) et du facteur de forme pour ces renforts (b.) selon le model d’Halpin Tsai [261] les bornes de Voigt [263] et Reuss [264].	172

Annexes

Figure 180 – Présentation générique de la métallurgie des poudres.....	186
Figure 181 – Extrait de Gorsse [6] – Formation de porosités lors de l’utilisation de bore pour la formation de TiB dans les composites à matrice titane.....	187
Figure 182 – Évolution du niveau d’impureté en fonction de la taille des poudres de TiB ₂ , pour les matériaux d’H.C. Stark.	188
Figure 183 – Mélangeurs en V (a.) et en cône (b.) de chez GEMCO, c. Mélangeur Turbula® de chez WAB.....	188
Figure 184 – Extrait de Huang <i>et al.</i> [292] – Microstructure d’un TA6V+TiB produit en utilisant une technique de broyage mécanique de faible énergie.....	189
Figure 185 – Extrait de Gilman <i>et al.</i> [224] – Fracturation/soudage/décohésion à répétition subis par les poudres lors du broyage mécanique.....	189
Figure 186 - Extrait de Suryanarayana [296] - Processus de broyage mécanique dans le cas ductile-fragile (ici la dispersion d’oxydes dans une matrice ductile).....	190
Figure 187 - Extrait de Maurice <i>et al.</i> [297] et de Suryanarayana [296] – Les différents types de broyeurs : a. l’attriteur, b. le broyeur vibratoire, c. le broyeur horizontal ou broyeur à boulet, ou encore broyeur à bascule (« tumbler mill »), d. le broyeur planétaire.....	190
Figure 188 – Extrait de Feng <i>et al.</i> [190] – Poudre broyée produites à partir de poudres de Ti, FeMo et TiB ₂ . a. morphologie de la poudre broyée, b. vue en coupe.	191
Figure 189 – Extrait de Godfrey [99] – Microstructure d’un TA6V+6,4 wt.%TiB ₂ produit par broyage mécanique haute énergie.	191
Figure 190 – Extrait de Brown <i>et al.</i> [225] – Micrographie prise au MET mettant en évidence la taille des cristallites dans une poudre de TA6V.....	192

Figure 191 – Extrait de Godfrey [99] – a. niveau de contamination dans les poudres broyées pour différents taux de renforts pour une matrice de TA6V broyée avec du TiB ₂ , b. taille des particules broyées en fonction du taux de TiB ₂ et du temps de broyage, pour une matrice de TiGr2.	192
Figure 192 – Proportion des articles classés en fonction des méthodes utilisées pour la compaction des poudres (plus de 130 articles étudiant la métallurgie des poudres comme voie de fabrication des composites Ti-TiB).....	193
Figure 193 - Inspiré de [307] – Schéma de principe de la compaction isostatique à chaud.....	194
Figure 194 – D’après Clyne et Withers [176] – Représentation du modèle Shear-Lag pour un composite soumis à une charge uniaxiale, dans le sens des fibres : a. le système « renfort + matrice » avec le renfort divisé en plusieurs petites sections, b. le système soumis à une charge uniaxiale, et une représentation du champ de déformation associé autour du renfort, c. la charge vue par une petite section de l’aiguille et le cisaillement à l’interface renfort/matrice ainsi que dans la matrice.	196
Figure 195 – Variation du module de Young pour un composite 1D en fonction du taux de renforts et du facteur de forme, calculée pour l’approche de Shear-Lag.	197
Figure 196 – Variation du module de Young pour un composite 1D en fonction du taux de renforts et du facteur de forme, calculée pour l’approche de Shear-Lag.	198
Figure 197 – Renfort et cellule élémentaire considérés pour le modèle de Jiang.....	199
Figure 198 – Inspiré de Clyne et Withers [176] – Schéma montrant l’équivalence entre l’inclusion dans le composite réel et l’inclusion fantôme équivalente.....	202
Figure 199 – Variation du module de Young pour un composite 3D en fonction du taux de renforts et de la valeur du paramètres v_r^* , calculée pour l’approche de Halpin-Tsai-Nielsen.....	203
Figure 200 – Micrographies prises au microscope optique des matériaux TA3V seul et TA3V+5wt.%TiB ₂ avant traitement simulant le cycle thermique de l’extrusion (a. et c.), et après traitement thermique (b. et d.).	205
Figure 201 – Barreaux après extrusion.	206
Figure 202 – Diffractogramme 2D d’une poudre broyée de Ti-6Al-4V renforcée par 12 wt.% de TiB ₂ à température ambiante.....	207
Figure 203 – Exemple d’échantillonnage des fichiers à exploiter pour un traitement de 30 min à 1300°C, un point représentant un fichier exploité.	214
Figure 204 – Dispositif spécial adapté pour les compactés peu résistants. a. schéma de principe, b. photographie du dispositif.	215
Figure 205 – Correction de la température pour l’expérience sur la poudre initiale de TA6V, à l’aide des variations relatives du paramètre a de la phase α pour cette expérience et pour celle réalisée sur la poudre broyée.....	216
Figure 206 – Évolution de la température en fonction du temps pour le traitement sur la poudre initiale TA6V compactées à froid.	216
Figure 207 – Évolution des fractions massiques de phases dans la matrice de TA3V, déterminées par DRXHE, au cours du traitement de simulation de CIC appliqué à la poudre composite, et au cours du traitement de conversion appliqué au matériau compacté.	220
Figure 208 – Évolution des fractions massiques de phases dans les renforts, déterminées par DRXHE, au cours du traitement de simulation de CIC appliqué à la poudre composite, et au cours du traitement de conversion appliqué au matériau compacté.....	221

Liste des Tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau 1 – Structures cristallines répertoriées dans la littérature pour les borures contenant des métaux de transition (de MB à MB ₂ , M étant le métal de transition). Les borures pour lesquels il n'est pas indiqué de structure n'existent pas, ou n'ont jamais été observés.	13
Tableau 2 – Synthèse des avantages et des inconvénients des différentes voies de production de matériaux Ti-TiB (un + représente avantage, un – un inconvénient).....	24
Tableau 3 – Constante de réaction et énergie d'activation pour la croissance du TiB à l'interface TiB ₂ /Ti.	26
Tableau 4 – Relations d'orientation TiB-B27/ α	33
Tableau 5 - Relations d'orientation TiB-B27/ β	34
Tableau 6 – Module de Young du TiB, en fonction de la méthode de détermination.....	41
Tableau 7 – Récapitulatif des valeurs tirées de la littérature pour les autres propriétés physiques du TiB.	41

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Tableau 8 – Composition chimique nominale et taille maximale des poudres de titane (données fournisseurs).....	46
Tableau 9 – Composition chimique nominale et intervalle en taille de particule de la poudre TiB ₂ (données fournisseurs).	46
Tableau 10 – Composition des poudres composites étudiées.	46
Tableau 11 – Matériaux étudiés dans l'état après CIC.	48
Tableau 12 – Rappel des informations principales sur les matériaux filés.	49
Tableau 13 – Dimensions des éprouvettes de traction ST1 n°2 et ST1 n°4.....	56

Chapitre III : Evolution de la microstructure dans les CMM Ti-TiB

Tableau 14 – Analyses chimiques des poudres initiales.....	59
Tableau 15 – Paramètres de maille moyens de la phase hexagonale compacte pour les différentes poudres étudiées (affinement Rietveld).....	59
Tableau 16 – Taille apparente de domaine diffractant calculée pour les différentes poudres étudiées, en utilisant le pic correspondant à la famille de plan 101.	60
Tableau 17 – Composition chimique moyenne de la poudre de TiB ₂	61
Tableau 18 – Estimation des niveaux de contamination dans la poudre de TA6V broyée seule (voir Annexe G). Les niveaux trouvés dans la poudre initiale sont donnés pour rappel.....	63
Tableau 19 – Estimation de la taille des poudres composites.....	64
Tableau 20 – Taux de renforts, phases identifiées, paramètres de maille et tailles apparentes de domaine diffractant (estimés par DRX).....	65
Tableau 21 – Synthèse des analyses chimiques et calcul des compositions théoriques.	67
Tableau 22 – Températures de transus β trouvées pour les trois poudres étudiées.....	70
Tableau 23 – Valeurs utilisées pour les paramètres de maille moyens de référence des différentes phases. Pour la phase β , la température à laquelle est prise cette référence est indiquée.....	70
Tableau 24 – Paramètres de maille moyens à l'issue des traitements thermiques pour les différentes poudres.....	72

Tableau 25 - Variation des CET_a pour les différents borures au cours du chauffage et du refroidissement pour le TA6V+12 wt.%TiB ₂	88
Tableau 26 – Récapitulatif des différentes phases en présence avant et après traitements thermiques ainsi que leur fraction massique et leurs paramètres de maille moyens respectifs.....	91
Tableau 27 – Comparaison des états poudre broyée après simulation de CIC et matériau compacté.....	91
Tableau 28 –Résultats de cette quantification en EELS pour TiB et TiB ₂	102
Tableau 29 – Composition chimique pour la poudre composite TA6V+12 wt.%TiB ₂ , et pour le composite issu de cette poudre après compaction.	112
Tableau 30 – Composition chimique considérée pour le calcul de l'évolution des fractions massiques de phases à l'équilibre thermodynamique pour le composite TA6V+12 wt.%TiB ₂	114

Chapitre IV : Relation Microstructures-Propriétés Mécaniques pour les CMM Ti-TiB

Tableau 31 – Matrice de traitements testés pour la conversion des renforts dans les CMM Ti-TiB.....	130
Tableau 32 – Nature du site d'amorçage associée à chaque composite TA3V+5 wt.%TiB ₂ brut de compaction et traité thermiquement.....	156
Tableau 33 – Causes trouvées par analyse fractographique pour l'initiation de la rupture des éprouvettes de traction du matériau TA3V+5 wt.%TiB ₂ extrudé puis traité thermiquement...	162
Tableau 34 – Données d'entrée pour la modélisation de composites 3D, et 1D dans la direction d'extrusion (L) et transverse à la direction d'extrusion (T).....	171
Tableau 35 – Comparaison des valeurs calculées et expérimentales (composite 3D).	172
Tableau 36 – Comparaison des valeurs de module Young calculées pour le composite extrudé avec les valeurs expérimentales (sens long et travers).....	173
Tableau 37 - Évolution de la fraction d'éléments légers dans le composite.....	175
Tableau 38 – Bilan des mécanismes contribuant à l'augmentation de la limite d'élasticité dans le composite 3D.....	176

Annexes

Tableau 39 – Structures cristallines des TiB.....	184
Tableau 40 – Structures cristallines de TiB ₂ et Ti ₃ B ₄	185
Tableau 41 – Composition chimique obtenue expérimentalement pour différents états analysés avec une matrice de TA6V.....	217
Tableau 42 – Évolution moyenne, en wt.%, des taux de contamination au cours du broyage et de la compaction.....	217
Tableau 43 – Estimation de la composition chimique de la poudre broyée par les deux solutions.....	217
Tableau 44 – Composition chimique moyenne considérée pour la poudre broyée de TA6V.....	218
Tableau 45 – Composition chimique de la poudre de TA3V, ainsi que celles des différents matériaux (composites ou non) créés à partir de cette poudre.....	219
Tableau 46 – Températures de transus β trouvées pour les différents matériaux, déduites d'une mesure de variation de résistivité électrique en fonction de la température.....	219
Tableau 47 – Propriétés mécaniques en traction des différents matériaux (TA3V et TA3V+5 wt.%TiB ₂) après compaction et traitement thermique.....	222
Tableau 48 – Propriétés mécaniques en traction des différents matériaux (TA3V et TA3V+5 wt.%TiB ₂) après extrusion et traitement thermique, dans le sens long (L).....	222

Tableau 49 – Propriétés mécaniques en traction des différents matériaux (TA3V et TA3V+5 wt.%TiB₂) après extrusion et traitement thermique, dans le sens travers-long (LT). 223

Nomenclature et Définitions

A_p% : Valeur de la partie plastique de la déformation lors d'un essai de traction.

B27 : Forme cristallographique du TiB de groupe d'espace Pnma.

B_f : Forme cristallographique du TiB de groupe d'espace Cmc₂m.

BSE : « BackScattered Electrons », ou électrons rétrodiffusés.

CC : Structure Cubique Centrée.

CIC : Compaction Isostatique à Chaud, aussi appelée HIP (pour « Hot Isostatic Pressing »).

CMM : Composite(s) à Matrice Métallique, aussi appelé(s) MMC (pour « Metal Matrix Composite(s) »).

CTE_a : « Apparent Coefficient of Thermal Expansion », ou coefficient de dilatation thermique apparent.

DRXHE : Diffraction des Rayons-X Haute Énergie.

D_X : Pour une poudre, taille de particule correspondant à X wt.% de la fréquence cumulée en masse.

E : Module de Young.

EBSD : « Electron BackScatter Diffraction », ou diffraction d'électrons rétrodiffusés.

EDX : « Energy Dispersive X-ray spectroscopy », ou Spectroscopie à Dispersion d'Énergie.

EELS : « Electron Energy Loss Spectroscopy », ou Spectroscopie des Pertes d'Énergie des Electrons.

f : Fraction, volume ou massique, de renfort dans un matériau composite.

F_{min} et F_{max} : Diamètres de Féret minimum et maximum.

FWHM : « Full Width at Half Maximum », ou largeur à mi-hauteur de pic de diffraction.

Grain : Le grain fait référence à l'objet métallurgique, monocristal d'une même phase au sein d'un solide, dont l'ensemble forme la microstructure de ce solide. Il ne faut pas confondre ce grain avec le grain de poudre, terme parfois utilisé pour désigner les particules d'une poudre.

HCP : Structure Hexagonale Compacte.

HDH : Méthode de fabrication d'une poudre par Hydruration-Déhydruration.

IGA : Méthode de fabrication d'une poudre par atomisation sous gaz neutre (IGA correspond à « Inert Gaz Atomised »).

IPF : « Inverse Pole Figure », ou figure de pôles inversée.

MEB : Microscope Électronique à Balayage.

MET : Microscope Électronique à Transmission.

Particule : Une particule fait référence dans ce manuscrit à un des éléments/morceaux d'une poudre. Un ensemble de particules d'une même substance solide constitue donc une poudre.

Poudre : Une poudre est par définition l'état sous lequel se présente une substance solide finement broyée, pilée ou pulvérisée [1]. Tel qu'utilisé dans ce manuscrit, le terme de poudre fait donc référence à une substance solide (alliage de titane ou céramique) dans un état finement broyé ou pulvérisé. La poudre ne fait donc pas ici référence au terme parfois utilisé en relation avec la

diffraction des rayons X, comme étant un matériau polyphasé ou un ensemble de grains diffractants.

R_m : Résistance Mécanique à rupture lors d'un essai de traction.

R_{p0,2} : Résistance Mécanique à 0,2 % d'allongement, ou limite d'élasticité.

SE : « Secondary Electrons », ou électrons secondaires.

TA3V : Alliage de titane de la famille des alliages presque α , contenant en moyenne 3 wt.% d'aluminium et 2,5 wt.% de vanadium, d'où son nom complet Ti-3Al-2,5V. TA3V correspond à l'appellation française de cet alliage, couramment appelé Ti-3-2,5 dans la communauté scientifique internationale, ou encore Titane Grade 9 selon la norme ASTM [2].

TA6V : Alliage de titane de la famille des alliages α/β , contenant en moyenne 6 wt.% d'aluminium et 4 wt.% de vanadium, d'où son nom complet Ti-6Al-4V. TA6V correspond à l'appellation française de cet alliage, couramment appelé Ti-6-4 dans la communauté scientifique internationale, ou encore Titane Grade 5 selon la norme ASTM [2].

Taux de renforts : Fraction, volumique ou massique, de céramique ajoutée à la matrice pour former le composite.

TiB : Monoborure de titane.

TiB₂ : Diborure de titane.

TiGr2 : Titane de pureté commerciale, appelé Titane Grade 2 selon la norme ASTM [2], aussi appelé couramment T40 en France.

TTC : Traitement Thermique de Conversion, aussi appelé CHT (pour « Conversion Heat Treatment »). Correspond au traitement thermique appliqué au CMM pour une conversion des renforts.

Introduction

Les matériaux composites constituent une classe de matériaux aussi vaste que diversifiée. La définition donnée par le Dr. Brian Terry dans son ouvrage *Metal Matrix Composites* [3] semble bien tenir compte de tous les aspects du terme matériaux composites :

“A composite material can be described as a mixture of component materials designed to meet a specific engineering role by exploiting the desirable properties of the components, whilst minimizing the harmful effects of their less desirable properties.”¹

La conception d'un composite, qu'elle soit naturelle ou l'œuvre de l'homme, vise donc à assembler deux composants bien distincts, pour tirer parti des avantages de chacun, tout en essayant de minimiser les effets de leurs inconvénients. La nature utilise ce procédé dans de nombreux cas. Le bois en est un exemple. L'os en est un autre, où la combinaison d'une partie vivante et d'une partie minérale intimement liées, permet d'assurer ses différentes fonctions [4]. Nous fabriquons et utilisons depuis très longtemps des structures composites. Bien avant le béton et depuis plus de 5000 ans, on trouve de nombreux exemples d'utilisation de parois habillées en clayonnage et recouvertes de revêtement d'étanchéification [5]. L'homme utilise alors un bois souple, comme le noisetier, pour tisser une structure aux parois d'une maison, structure qu'il recouvre classiquement de torchis, béton naturel fait d'un mélange d'eau, d'argile et de fibres naturelles. Il utilise donc les propriétés structurantes du bois et isolante du torchis, pour se créer un logement solide et étanche.

La notion moderne de matériaux composites, ou tout simplement de composites, n'apparaît que plus récemment. Pour créer des structures plus légères et plus performantes, capables de résister à des conditions plus extrêmes, les ingénieurs se sont inspirés des matériaux qu'ils connaissaient déjà, mais n'ayant pas seuls les propriétés intrinsèques pour satisfaire les exigences demandées, et créer ces mélanges appelés composites.

Trois types de composites sont aujourd'hui à distinguer, en fonction de leur matrice :

- les composites à matrice organique ou CMO (contenant notamment les CFRP pour Carbon Fibre Reinforced Plastics) ;
- les composites à matrice céramique ou CMC ;
- les composites à matrice métallique ou CMM.

Si à l'orée du troisième millénaire, les CMO semblaient déjà s'imposer sur les CMC et les CMM [6], la tendance se confirme 10 années plus tard. L'industrie aéronautique y est pour beaucoup. Avec son 787, Boeing lance à grande échelle les structures composites CMO. 50 % de l'avion sont annoncés en structures composites, contre seulement 12 % pour son ancêtre le 777 [7], pour des gains significatifs annoncés en poids, entretien et confort [8]. Son concurrent direct, Airbus, n'est

¹ « Un matériau composite peut être décrit comme un mélange de matériaux, créé pour répondre à un besoin spécifique d'ingénierie, en exploitant les propriétés avantageuses de ses constituants tout en minimisant l'effet négatif de leurs propriétés les moins avantageuses »

pas en reste, avec sa famille d'A350XWB, et ses 53 % de composites [9], ou encore les 25 % de composites composant le géant A380. L'introduction à une si grande échelle des CMO constitue une avancée majeure pour les matériaux composites.

Développés depuis près d'un demi-siècle, les CMM semblent avoir plus de difficultés à s'imposer. En 1999, la production mondiale était de 2500 tonnes, pour une valeur de 100 millions de dollars (soit 30 €/kg en moyenne, on comprend ici toute la notion de produit à forte valeur ajoutée) [10] avec une progression de 2000 tonnes en 9 ans [11]. Ce chiffre est à mettre en regard de la consommation mondiale de titane, métal lui aussi considéré comme matériau haute performance, qui est estimée à environ 70000 tonnes pour l'année 2009 [12], soit plus de 15 fois plus.

La recherche sur les composites à matrice métallique a commencé réellement au début des années 1960. Dès le début, deux catégories de CMM sont rapidement distinguées, en fonction du type de renforts utilisé :

- les renforts continus, de type fibres de bore ou de SiC. Le comportement mécanique de ces composites est alors dominé par la fibre, la matrice ne servant seulement qu'à transmettre la charge appliquée au composite. Des travaux fondamentaux ont été menés sur des composites cuivre-tungstène [13–15], ou sur des alliages d'aluminium renforcés par des fibres en acier inoxydable [16] ;
- les renforts discontinus, de type particules ou fibres courtes. La matrice est alors ici primordiale, et le composite peut être considéré comme une pseudo-structure à durcissement par dispersion. Les premiers composites étudiés sont les alliages à bases nickel, renforcés au saphir (α -Al₂O₃) [17], ou certains superalliages à solidification directionnelle, type Cu-Cr, Al-Al₃Ni ou Al-CuAl₂, dont le comportement fut rapidement identifié comme celui d'un composite [18–21].

Les deux catégories de renforts se développent d'abord parallèlement, avec leurs propres spécificités. Mais les matériaux utilisés pour la matrice convergent rapidement vers deux types de matériaux :

- les matériaux structuraux légers, comme l'aluminium ou le titane, avec pour objectifs d'améliorer les propriétés mécaniques pour à terme remplacer les alliages plus denses (types ferreux) [22] ;
- les superalliages, comme les bases nickel, avec pour objectif de continuer à améliorer les performances de ces matériaux à très haute température [22].

Avec les nouvelles fibres longues, ultrarésistantes et légères, développées à cette époque, comme les fibres de bore ($R_m = 34$ GPa, $E = 400$ GPa, $\rho = 2,6$ g/cm³) [22], de carbone ($R_m = 20,7$ GPa, $E = 690$ GPa, $\rho = 1,75$ g/cm³) [23] ou de SiC ($R_m = 27$ GPa, $E = 400$ GPa, $\rho = 3,5$ g/cm³) [22], l'intérêt de l'industrie s'est rapidement porté vers les renforts continus [3]. Cependant, de nombreux problèmes se posent, comme le coût de fabrication des fibres, la réactivité entre la matrice et les renforts (conduisant pour certains composites à des propriétés plus faibles que celles attendues en résistance et ductilité) leur mise en œuvre difficile et coûteuse etc. [22]. Malgré les diverses solutions envisagées pour pallier ces difficultés (les revêtements sur les fibres par exemple), et les sommes d'argent colossales mises en jeu pour leur développement (194 M€ investit sur 5 ans par le Titanium Matrix Composite Turbine Engine Component Consortium en 1994 [24]), les applications industrielles pour ces matériaux sont restées ponctuelles dans « l'histoire ».

Face à ce constat, l'attention s'est alors portée sur les matériaux composites à renforts discontinus. Ces matériaux permettent d'améliorer sensiblement les propriétés mécaniques des matrices non renforcées, tout en utilisant des techniques de fabrication et de conception très proches de celles utilisées pour les matériaux métalliques classiques (pour la fabrication, avec de la métallurgie des poudres et de la fonderie par exemple, mais aussi pour la mise en forme) [25,26]. Pour les premiers développements importants dans les années 80, les matrices utilisées sont l'aluminium et le magnésium, renforcées par des fibres courtes, préférentiellement de SiC ou Al₂O₃, dont la densité, les propriétés mécaniques et la disponibilité sur le marché, sont très attractives [27]. Mais, le prix des renforts et de la mise en œuvre des composites reste relativement élevé, comparé au gain de performance apporté. De plus, à cette époque, les marchés les plus propices à ce type d'application, l'aéronautique et la défense, changent de crédo : la priorité passe d'une chasse à la performance à

une chasse aux coûts [26]. Cela freine alors considérablement l'utilisation de ce type de matériaux, voire même les recherches autour de ces matériaux.

Les recherches se portent alors sur des renforts encore moins chers, mais presque aussi résistants que les fibres courtes : les renforts particuliers. On retrouve les particules de SiC ou d'Al₂O₃, mais aussi de nouveaux renforts, comme le B₄C, le TiC ou le TiB₂ [26]. De nombreuses méthodes d'élaboration sont adaptées pour développer encore les propriétés des composites (comme l'isotropie des propriétés mécaniques par exemple), ou encore réduire les coûts de production. Parmi ces méthodes, on retrouve toujours la métallurgie des poudres, qui permet d'éviter des réactions incontrôlées entre les renforts et la matrice (comme la formation d'Al₄C₃ suite à l'exposition prolongée des SiC avec l'aluminium en fusion [28,29]), mais aussi de nouvelles méthodes, comme l'infiltration, où des renforts sont compactés en une préforme poreuse, infiltrée ensuite de métal liquide [29], ou encore des méthodes évoluées de fonderie avec agitation mécanique (« stir casting ») [30]. Les efforts se portent là encore principalement sur les alliages d'aluminium, efforts très vite payants, car ces composites vont ainsi rapidement attirer de nouveaux marchés, comme l'automobile ou le divertissement [3].

Le titane est souvent mentionné comme matrice potentielle pour ces composites à renforts particuliers. Cependant, il n'a jamais réussi à concurrencer l'aluminium, et ce, pour 3 raisons principales [31] :

- le gain en performances spécifiques (ramenées à la densité) pour les composites à matrice titane moindre comparé aux propriétés originelles de l'alliage utilisé pour la matrice ;
- la forte réactivité entre la matrice de titane et les renforts ;
- le coût initial de l'alliage de titane.

Pourtant, si un équilibre pouvait être trouvé, permettant de maximiser le gain en performances par l'utilisation d'un renfort stable avec une matrice d'alliage de titane, tout en conservant un coût de production raisonnable, le matériau ainsi produit pourrait avoir de nombreuses opportunités d'application sur des marchés comme le spatial, la défense, l'aéronautique ou même l'automobile.

Vingt années de recherche continue sur le sujet ont abouti à un consensus, et deux principaux types de renfort ont été retenus pour les alliages de titane : le monoborure de titane (TiB) et le carbure de titane (TiC). Les propriétés de ces deux types de renfort sont bien différentes (une comparaison relativement exhaustive des différents renforts possibles pour les alliages de titane est donnée par S. Gorsse [6] dans sa thèse, montrant les différences de forme, de réaction avec la matrice, de coefficient de dilation thermique, de propriétés physiques etc.) mais ils sont tous deux stables thermodynamiquement dans une matrice titane. Il paraît donc intéressant d'étudier ces deux systèmes.

Depuis près de 15 ans, le centre commun de recherche du groupe Airbus Group, aujourd'hui appelé Airbus Group Innovations, a identifié ces matériaux à matrice titane et à renforts discontinus comme prometteurs. À travers plusieurs études [32,33], et dans le cadre de plusieurs projets de recherche collaboratifs comme Newtiral [34] ou COMETTI [35], des développements ont été menés pour identifier les meilleures voies pour une fabrication simple à un coût raisonnable (voie de fonderie, procédé SHS, métallurgie des poudres etc.), mais aussi mieux comprendre la formation de la microstructure, ou encore les mécanismes accompagnant le renforcement de ces composites. Ces matériaux peuvent trouver des applications diverses, et ce, pour plusieurs produits proposés par le groupe. Nous pouvons citer par exemple l'utilisation de ces matériaux pour les pièces de l'ensemble mécanique du rotor sur un hélicoptère, très sensibles à des modes de sollicitation complexes mêlant usure et fatigue [35,36], ou encore des pièces proches des moteur sur les avions, qui sont, elles, sollicitées à des températures de plus en plus importantes.

Pour l'étude présentée ici, le choix est fait d'étudier le système Ti-TiB, en parallèle d'autres études faites par ailleurs sur le système Ti-TiC [35]. Ces travaux sont financés dans le cadre d'une bourse CIFRE, cofinancée par l'ANRT et Airbus Group Innovations, en collaboration avec l'équipe Microstructures et Contraintes du département Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie

de l'Institut Jean Lamour à Nancy.

Le système Ti-TiB a fait l'objet par le passé d'études assez détaillées. Une revue, datant de 2007, produite par Morsi et Patel [37], résume les propriétés mécaniques typiques attendues pour ces matériaux, ainsi que les différentes méthodes d'élaboration qu'il est possible d'utiliser pour les fabriquer. Malheureusement, malgré l'imposante diversité d'études publiées sur les composites Ti-TiB, ou par extension, sur les alliages de titane modifiés au bore, il n'existe qu'un nombre très limité d'études détaillant, pour des matériaux produits par voie solide, les évolutions de la structure et microstructure au cours des étapes de traitement avec par exemple le processus de formation du TiB, sa croissance ou l'influence du TiB sur la microstructure de la matrice. Pourtant, ce sont bien les paramètres microstructuraux et leur évolutions en fonction des conditions de traitement qui vont influencer les propriétés mécaniques finales obtenues.

Notre objectif est donc le suivant : caractériser et comprendre le plus précisément possible la formation de la microstructure dans les composites à matrice titane et à renforts TiB en fonction des conditions de traitement, pour ajuster les traitements thermomécaniques à appliquer, dans le but d'optimiser les propriétés mécaniques résultantes.

Ce mémoire présente le résultat de nos recherches. Il est divisé en 4 chapitres et 9 annexes.

Le Chapitre I rassemble des données bibliographiques sur les alliages de titane, sur le système Ti-B ainsi que sur les composites à matrice titane et renforts TiB. Un accent est notamment porté sur les résultats existant sur la formation du renfort, sur l'influence de ce renfort sur la matrice environnante ainsi que sur le lien entre microstructure et propriétés mécaniques.

Le Chapitre II présente les matériaux de base qui sont utilisés pour l'élaboration des composites ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour leur caractérisation. Une emphase particulière est mise sur la caractérisation par diffraction des rayons X haute énergie faite *in situ* au cours des traitements thermiques sur ces matériaux.

Le Chapitre III se concentre sur la caractérisation structurale (au sens cristallographique du terme) et microstructurale des matériaux composites à matrice titane et renforts TiB produits par métallurgie des poudres. Ce chapitre est lui-même divisé en 3 parties principales. Une première partie présente la caractérisation des poudres à leur état initial, puis mélangées et broyées. Ceci permet de comprendre l'impact du procédé de fabrication et notamment celui du broyage mécanique. Une seconde partie se focalise sur le comportement des poudres d'alliages de titane sous sollicitations thermiques, notamment sur la poudre broyée mécaniquement. Cette étape a été nécessaire afin de dissocier l'impact du procédé de fabrication sur le comportement des poudres d'alliages de titane. Enfin, une troisième partie est consacrée à l'étude des transformations de phases dans le composite et s'attache à comprendre la cinétique de transformation et d'évolution des phases dans le composite (renforts et matrice) en fonction de la sollicitation thermique, mais aussi à comprendre la formation de la microstructure dans ces matériaux.

Dans le Chapitre IV, sont présentées les évolutions des microstructures pour divers traitements thermomécaniques appliqués sur ces composites et les conséquences sur leurs propriétés mécaniques de traction. Un accent fort est porté sur la relation microstructures-propriétés mécaniques pour ces CMM.

Nous rappellerons pour terminer les conclusions principales de ces travaux, en regard notamment des applications industrielles envisagées, et nous proposerons des perspectives scientifiques et industrielles pour leur poursuite.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Introduction

Ce chapitre propose une analyse des travaux existant dans la littérature, menant à la compréhension des transformations de phases et des propriétés du système Ti-TiB. Dans une première partie, des rappels sur le titane et ses alliages sont donnés, permettant de contextualiser cette étude. Dans une seconde, l'état des connaissances sur le système Ti-B est présenté, notamment à travers l'analyse de son diagramme de phases et des phases en présence. Puis, l'état de l'art sur les alliages de titane contenant des TiB ainsi que les composites à matrice titane et renforts TiB est présenté, au regard de la formation de leur microstructure, mais aussi du lien entre les propriétés mécaniques et les microstructures.

Sommaire du chapitre

I.A. Titane et alliages de titane	6
I.B. Système Ti-B.....	9
I.C. Alliages de titane contenant des TiB	12
I.D. Composites à matrice titane et renforts TiB.....	19
I.E. Conclusions - Objectifs	42

I.A. Titane et alliages de titane

I.A.1. Titane pur

I.A.1.1. Phases à l'équilibre

Le titane pur présente deux variétés allotropiques à l'état solide. La Figure 1 donne une représentation schématique de leur maille élémentaire. À pression atmosphérique et aux températures inférieures à 882°C, le titane présente une structure hexagonale pseudo-compacte, nommée α (groupe d'espace n°194 : P $6_3/mmc$). Les paramètres de maille a et c de la phase α à température ambiante sont respectivement de 2,95 Å et 4,68 Å [2]. Le ratio c/a pour la phase α est inférieur à la valeur théorique attendue pour les mailles hexagonales compactes (1,587 contre 1,633). Ceci se traduit par une augmentation du nombre de plans denses pour la maille α , les plans prismatiques (de type $\{10\bar{1}0\}$) et pyramidaux (de type $\{10\bar{1}1\}$) venant s'ajouter au plan basal (de type $\{0001\}$) dans la liste des plans denses. Le titane est donc plus ductile que les autres métaux à maille hexagonale compacte du fait de ce nombre élevé de plans de glissement possibles. Les directions denses sont de type $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, et sont représentées par les flèches a_1 a_2 et a_3 sur la Figure 1.

Au-delà de la température de 882°C, le titane change de variété allotropique, et devient β de structure cubique centrée (n°229 : I $m-3m$). Cette structure est stable jusqu'à la température de fusion (1670°C). Le paramètre de maille de la phase β à 900°C est égal à 3,32 Å [2]. Pour cette phase, les plans denses sont de type $\{110\}$ et les directions denses de type $\langle 111 \rangle$ [2].

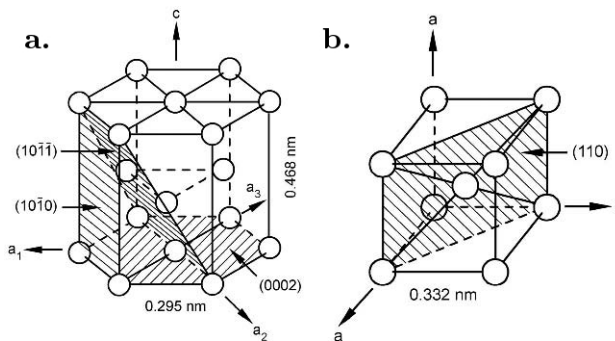


Figure 1 – Mailles élémentaires de la phase α (a.) et de la phase β (b.) pour le titane pur [38].

L'existence de ces deux variétés allotropiques est d'importance primordiale, car elle est à la base de la très grande variété de propriétés mécaniques qu'il est possible d'obtenir pour les alliages de titane. En effet, grâce à l'addition d'éléments d'alliage, qui vont stabiliser l'une ou l'autre des phases, mais aussi grâce aux différents traitements thermomécaniques applicables, il est possible de modifier notablement la microstructure de l'alliage étudié pour ajuster les propriétés mécaniques à l'application visée.

I.A.1.2. Transformation $\beta \rightarrow \alpha$

La transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ dans le titane pur peut être décrite par le mécanisme proposé par Burgers pour le zirconium [39,40] (voir Figure 2, [41]) qui s'appuie sur les relations d'orientation cristallographique entre les deux phases.

$$\text{RO 1} \quad \{110\}_{\beta} // (0001)_{\alpha}, \langle 111 \rangle_{\beta} // [11\bar{2}0]_{\alpha}$$

Le passage de la structure cubique centrée (CC) à la structure hexonale compacte (HCP) nécessite deux types de déformation, décrits Figure 2. Une première déformation de réseau implique les 1^{ière} et 3^{ième} famille de plans $(011)_{\beta}$ avec un déplacement des atomes dans le 1^{er} et 3^{ième} plans denses $(011)_{\beta}$ suivant les deux directions $\langle 111 \rangle_{\beta}$, et une déformation suivant la normale au plan dense (suivant l'axe c de la structure HCP). Pour tenir compte du parallélisme $\langle 111 \rangle_{\beta} // [11\bar{2}0]_{\alpha}$ une rotation de la maille déformée est à considérer en sus. Le second type de déformation est un

glissement (shuffle) des atomes du second plan dense, pour les amener dans leur position de la maille HCP. Cette seconde déformation n'implique pas de distorsion supplémentaire.

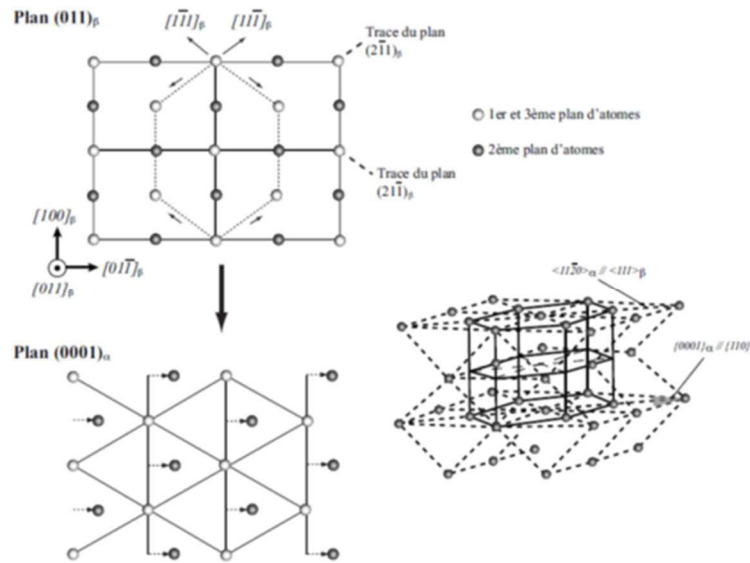


Figure 2 – Transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ (schémas extraits de [42], selon [41] et [39]).

Compte tenu des relations d'orientation et de la symétrie des structures cristallines, un unique cristal cubique centré de la phase β peut conduire à la formation de 12 variants différents de la phase α .

I.A.2. Alliages de titane

L'ajout d'éléments d'alliage modifie les domaines de stabilité des phases α et β mais conduit aussi à la formation de nouvelles phases d'équilibre ou de phases hors-équilibre, permettant ainsi de faire varier les microstructures et en conséquence les propriétés mécaniques des matériaux produits.

I.A.2.1. Éléments d'addition

Les éléments d'addition sont classés en fonction de la phase qu'ils conduisent à stabiliser. Leur influence sur les diagrammes de phases est représentée schématiquement sur la Figure 3. Ainsi, les éléments dits « α -gènes » tendent à étendre le domaine de stabilité de la phase α , ainsi présente à plus haute température. Les principaux éléments sont l'aluminium, formant une solution solide de substitution dans la maille de titane, ainsi que les éléments légers oxygène, azote et carbone, pouvant tous s'insérer dans les sites interstitiels de la maille. Le bore est lui aussi bien souvent considéré comme un élément α -gène, bien que son influence sur la stabilisation de la phase α soit contestée. Ce point est discuté plus avant en I.B.2.2, p.11.

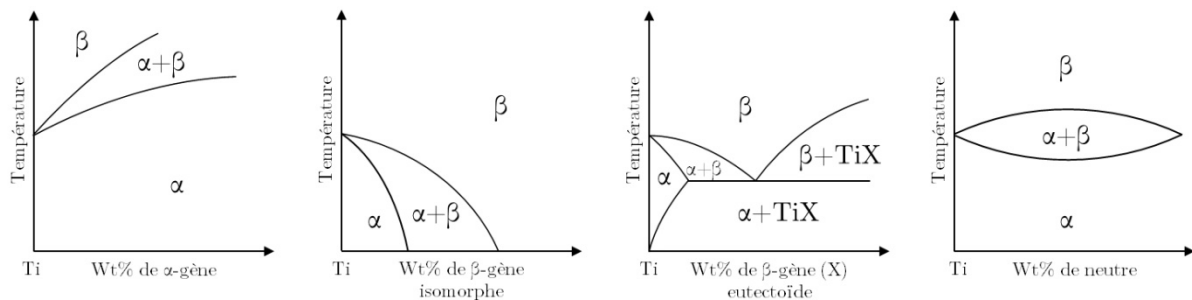


Figure 3 – Influence schématique des éléments d'addition sur les diagrammes de phases (inspirée de [38]).

Les éléments dits β -gènes tendent à étendre le domaine d'existence de la phase β , qui peut alors être présente à des températures plus basses, voire à température ambiante. Il faut distinguer :

- les éléments β -gènes isomorphes, présents en solution solide de substitution (cas du molybdène, du vanadium ou du niobium) qui tendent à stabiliser la phase β à température ambiante ;

- les éléments β -gènes eutectoïde, qui forment avec le titane des composés intermétalliques. C'est le cas de l'hydrogène, élément interstitiel, du fer, du manganèse ou encore du silicium pour les éléments substitutionnels.

Enfin, des éléments d'addition sont connus pour n'avoir peu, voire aucun effet sur la stabilisation des deux phases, ils sont dits neutres. C'est le cas du zirconium ou de l'étain.

I.A.2.2. Différents types d'alliages

Bien que la définition soit assez ambiguë, les alliages sont en général classés en 4 catégories, en fonction de la nature de la phase présente à température ambiante [38].

Alliages α

Ces alliages regroupent les alliages qui ne présentent que de la phase α à température ambiante. Ils comprennent principalement les alliages de titane de pureté commerciale, appelés de Grade 1 à Grade 4 en fonction de leur teneur en oxygène. Ils sont utilisés pour des applications où la résistance mécanique n'est pas de prime importance, et où le besoin est porté sur la ductilité et la résistance à la corrosion.

Alliages quasi- α

Les alliages quasi- α ressemblent beaucoup aux deux catégories qui l'entourent, les alliages de type α et les alliages de type $\alpha+\beta$, mais restent tout de même une catégorie à part entière. Ils sont principalement constitués de phase α à température ambiante, mais peuvent contenir une quantité non négligeable ($\approx 5\%$) de phase β . Ils sont destinés pour certains à des applications à haute température, car ils combinent à la fois la très bonne résistance à la corrosion de la famille d'alliages α et la bonne résistance mécanique de la famille d'alliages $\alpha+\beta$. Mais certains alliages sont aussi utilisés pour la mise en forme à froid, car ils présentent une bonne formabilité. Les alliages les plus utilisés de cette catégorie sont le Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si² pour les applications en température et le Ti-3Al-2,5V pour la formabilité à froid.

Alliages $\alpha+\beta$

Pour cette famille d'alliages, les éléments d'addition sont souvent en quantité suffisante pour permettre d'obtenir principalement un mélange des deux phases α et β à température ambiante. La fraction de chacune des phases dépend de la nature et de la teneur d'éléments d'alliage. L'intérêt de ces alliages réside dans leur bonne réponse aux traitements thermiques, ce qui permet d'obtenir une plus grande variété de microstructures. Les propriétés mécaniques du matériau, dépendantes de la microstructure, peuvent ainsi être ajustées en fonction du besoin de l'application. Parmi les alliages $\alpha+\beta$, l'alliage de titane Ti-6Al-4V est le plus étudié et est le plus commercialisé au monde. L'industrie aéronautique l'utilise couramment car il offre un excellent compromis de propriétés mécaniques (ductilité, résistance mécanique, résistance mécanique en température etc.).

Alliages β -métastables et β

Dûs à l'addition d'éléments β -gènes en quantité, les alliages β (type Ti-17 ou β -CEZ) peuvent être composés de 100 % de phase β à température ambiante et à l'équilibre thermodynamique, tandis que les alliages β -métastables (type LCB ou β -21S) peuvent être composés de 100 % de phase β métastable après une trempe. Cette phase β métastable se transforme au cours de traitements thermiques ultérieurs. Les alliages β -métastable ont une excellente trempabilité, ce qui permet de réaliser de manière contrôlée des microstructures complexes constituées principalement d'un mélange $\alpha+\beta$. Ce sont des alliages de très hautes caractéristiques mécaniques. La formation de microstructures complexes et ajustables permet d'obtenir des propriétés mécaniques variées, avec

² Sauf exception, la composition chimique des alliages de titane sera systématiquement donnée en pourcentage massique (wt.%).

une importante résistance mécanique (1400 MPa), et un compromis acceptable entre résistance mécanique et ténacité. L'utilisation de ces alliages au cours des 20 dernières années est croissante, malgré leur densité plus élevée, leur plus faible résistance à l'oxydation ou leur faible soudabilité due au caractère trempant de l'alliage.

I.A.2.3. Domaine de transformation

Il est intéressant de noter que l'ajout d'éléments d'alliage, qu'ils soient α -gènes, β -gènes ou neutres, crée un domaine biphasé $\alpha+\beta$ (voir Figure 3). La température de transus β (ou parfois transus β) est définie comme la température au-delà de laquelle la phase β est la seule phase stable à l'équilibre thermodynamique. Cette température caractéristique est très importante pour les alliages de titane. En effet, les phases α et β présentant des caractéristiques bien différentes, c'est souvent en fonction de cette température, qui sert alors de référence, que vont être choisis les traitements thermomécaniques appliqués. Par exemple, les alliages β -métastable présentent l'avantage d'avoir un transus β plus bas comparativement aux alliages $\alpha+\beta$. Ainsi, ils peuvent plus facilement être formés à chaud dans le domaine β .

I.A.2.4. Phases présentes dans les alliages et phases hors-équilibre

Outre les phases d'équilibre α et β , d'autres phases d'équilibre comme la phase ordonnée α_2 (Ti_3Al) ou des phases hors-équilibre (dites métastables) peuvent être formées dans les alliages de titane suivant leur composition chimique et les traitements thermomécaniques appliqués (la trempe notamment). Certaines phases métastables peuvent aussi être induites par la contrainte et/ou la déformation.

Parmi les phases métastables, la martensite α' se forme lors d'un refroidissement très rapide au détriment de la phase β dans les alliages α , quasi- α et $\alpha+\beta$. La formation de cette phase α' se fait de manière displacive, c'est-à-dire avec une déformation de réseau et sans diffusion. C'est pour cette raison qu'elle est appelée martensite, en référence aux aciers. Cette phase étant formée sans diffusion, sa composition chimique est celle de la phase β dont elle est issue, bien que sa structure cristalline soit celle de la phase α . L'ajout d'éléments d'addition β -gène, tel que le vanadium (Figure 4) va entraîner une diminution de la température M_s à partir de laquelle est formée la phase α' .

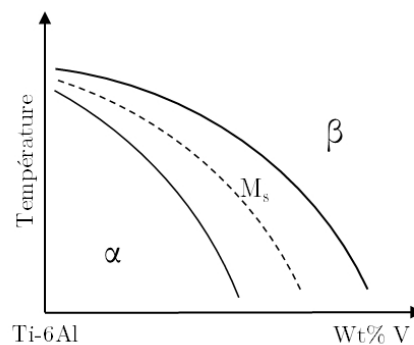


Figure 4 - Coupe schématique d'un diagramme ternaire Ti-Al-V.

Une transformation de type martensitique est également rencontrée dans les alliages β -métastables ; la structure cristalline est orthorhombique et est notée α'' . D'autres phases hors-équilibre comme la phase ω peuvent être rencontrées dans les alliages de titane, mais elles ne seront pas détaillées ici, car elles ne seront pas rencontrées dans les matériaux étudiés.

I.B. Système Ti-B

I.B.1. Diagramme de phases

Le diagramme de phases présenté par Ma *et al.* [43] semble être le plus récent. Initié par Rudy *et al.* [44] et Murray *et al.* [45], le diagramme de phases a été complété et corrigé par Ma *et al.* en

prenant en compte des calculs thermodynamiques (méthode CALPHAD). Ce diagramme de phases est présenté en traits pleins sur la Figure 5 et celui de Murray en traits pointillés. Les deux diagrammes de phases sont relativement similaires.

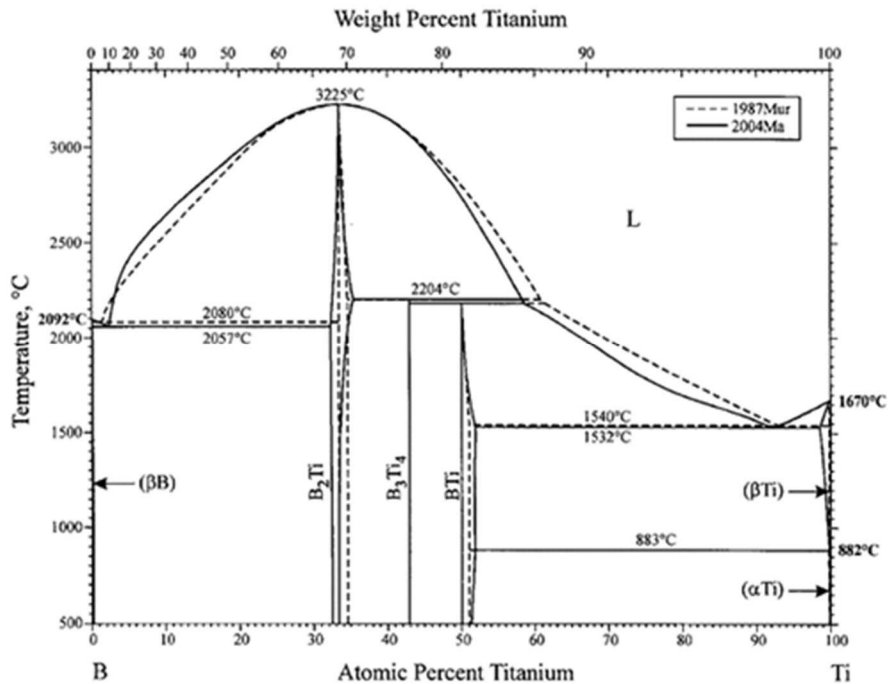


Figure 5 - Diagramme de phases Ti-B présenté par Okamoto [46], reprenant les travaux de Murray et al [45] en pointillés, et Ma et al [43] en ligne pleine.

Le diagramme de phases Ti-B présente plusieurs phases et composés chimiquement définis :

- pour les compositions riches en titane, nous avons les phases α et β classiquement rencontrées dans les alliages de titane ;
- pour les compositions riches en bore, la structure à température ambiante est le bore rhomboédrique, dit βB ;
- entre les deux, il existe trois composés intermédiaires : TiB , Ti_3B_4 et TiB_2 .

Murray *et al.* [45] signale qu'il existe dans la littérature des variations concernant les domaines d'existence en température et en composition chimique, et des controverses sur la nature cristallographique et l'existence de certains composés intermédiaires. Plusieurs études faites sur ces composés sont issues d'analyses sur des systèmes ternaires (Ti - B - C principalement pour Grenhouse [47] et Glaser [48]), ou des systèmes manifestement contaminés (Palty *et al.* [49]), ce qui pourrait expliquer ces différences.

I.B.2. Phases riches en titane

L'ajout de bore conduit à une modification de la composition chimique des phases α et β comme à une modification des températures d'équilibre.

I.B.2.1. Solubilité du bore dans le titane

Comme le rappellent Hyman *et al.* [50], le bore et le titane devraient avoir des solubilités très faibles l'un dans l'autre, si on se base sur les règles empiriques de Hume-Rothery [51]. C'est ce que montre le diagramme de phases. Bien que de nombreux travaux aient été menés pour établir ces solubilités, ils ne parviennent pas à converger [44,49,52–55]. Une tendance générale peut tout de même être dégagée : la solubilité du bore dans α comme dans β est très faible, et ne dépasse certainement pas 1 at.% et 2 at.% respectivement. Ces valeurs semblent constantes avec la température.

I.B.2.2. Modification du domaine de transformation $\alpha \rightarrow \beta$

L'ajout de bore conduit à la présence de divers domaines bi-phasés, et conduit à modifier la température de changement de phases $\alpha \rightarrow \beta$ et les températures de solidus et de liquidus.

Selon Lütjering *et al.* [38], le bore est classiquement considéré comme α -gène. Mais comme le signale Hyman *et al.* [50], son influence est négligeable car sa solubilité reste extrêmement limitée dans le titane. De fait, la température de transus β (883°C) est très proche de celle du titane pur (882°C) [43,45].

Par ailleurs, l'ajout de bore conduit à une diminution des températures de solidus et de liquidus et à l'existence d'une réaction eutectique $L_e \rightarrow \text{TiB} + \beta$.

I.B.2.3. Position de l'eutectique

Dans leur synthèse, Ma *et al.* [43] et Murray *et al.* [45] considèrent une composition eutectique à 7 at.%B bien qu'il y ait un désaccord sur la position de l'eutectique entre les travaux de Fenish [56] et ceux de Rudy *et al.* [44]. Fenish rapporte un eutectique avec une composition inférieure à 1 at.% (0,23 wt.%) de bore, tandis que Rudy *et al.* rapportent une valeur de 7 ± 1 at.% (1,67 wt.%) car ils considèrent la pente du liquidus irréaliste dans l'hypothèse d'une composition eutectique à 1 at.%B.

Cette composition eutectique permet de faire la distinction entre composites Ti-TiB et alliages modifiés au bore. En effet, suite à de nombreux débats [57], Tamirisakandala *et al.* [58] ont proposé en 2006 que les matériaux avec une teneur en bore inférieure à la composition eutectique soient considérés comme des alliages modifiés au bore, tandis que ceux avec une teneur supérieure à la composition eutectique (entre 7 at.% et 40 at.%) soient considérés comme des composites (Figure 6).

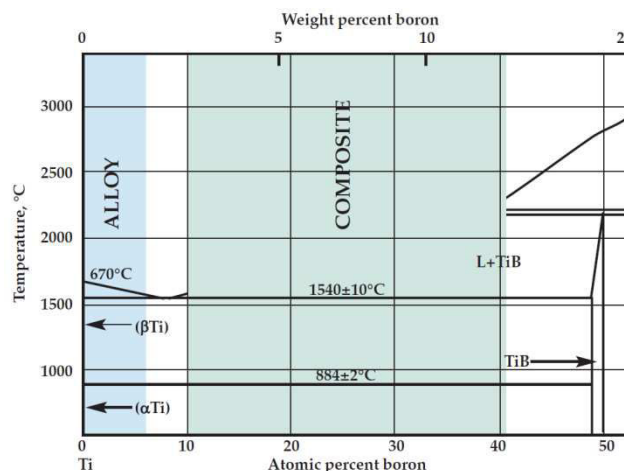


Figure 6 – Extrait de Tamirisakandala *et al.* [58] - Convention sur la différence entre alliages modifiés au bore et composites à matrice titane.

De plus, cette position eutectique permet de situer la composition du matériau (hypo- et hyper-eutectique) et de donner des indications sur le chemin de solidification de l'alliage élaboré par voie liquide, voire de comparer les intérêts de la métallurgie des poudres par rapport à l'élaboration par voie liquide (à noter que ce diagramme de phases est présenté en composition croissante de bore contrairement à celui présenté plus haut).

I.B.3. Composés intermédiaires

Trois composés intermédiaires (Figure 5) existent dans le système Ti-B : TiB, Ti₃B₄ et TiB₂.

D'autres composés ont pu être identifiés, mais leur existence est toujours sujette à controverse. Ti₂B en est un exemple. Découvert par Post *et al.* [59], et confirmé par Palty *et al.* [49], Ti₂B se formerait par réaction péritectique du liquide et du TiB₂, et existerait dans le domaine de

température 1800-2200°C. Ti_2B_5 en est un autre. Découvert par Greenhouse *et al.* en 1951 [47], et confirmé par de nombreux autres auteurs dans les années qui suivirent [48,54,59,60], il existerait entre 1700°C et 2100°C. Dans ce même article, Greenhouse *et al.* ont également identifié un composé très riche en bore, type TiB_{10} voire même TiB_{12} . Malheureusement, comme le font remarquer Ma et Murray [43,45], toutes ces phases n'ont jamais été observées dans la même étude et ont été souvent observées sur des systèmes ternaires [47,48], justifiant ainsi la décision de ne pas tenir compte de ces phases dans la construction de leur diagramme de phases Ti-B.

I.B.3.1. Structures cristallines connues

L'existence de 2 borures de titane est rapportée par Ehrlich [53] en 1949 : TiB_2 , avec une structure hexagonale compacte, type AlB_2 (n°191, P6/mmm, parfois aussi appelé C32), et TiB , avec une structure cubique à faces centrées de type zinc-blende. Par la suite, il a été montré que TiB cristallise majoritairement avec une structure orthorhombique de type FeB (n°62, Pnma, aussi appelé B27) [61]. TiB peut également se présenter sous une forme métastable avec une structure orthorhombique à base centrée, type CrB (n°63, Cmcn, aussi appelé B_f) [62,63]. Néanmoins, les raisons de la formation d'une structure plutôt qu'une autre pour TiB (B_f plutôt que B27), ne sont pas encore bien identifiées. L'existence d'une troisième forme de borure a été enfin identifiée dans les années 80, le Ti_3B_4 [64]. Cette phase a depuis été confirmée par d'autres auteurs [65,66]. Elle cristallise sous une forme orthorhombique, comme Ta_3B_4 (groupe d'espace Immm).

Les Tableaux 39 et 40 de l'Annexe A, p.184, résument les informations connues sur les structures cristallines de ces composés.

I.B.3.2. Variations de stœchiométrie

TiB

Le domaine d'existence du TiB est relativement étroit. Les études rapportent une teneur en bore comprise entre 49 et 50 at.%, déterminée par mesures de fractions de phases obtenues par métallographie et détermination des paramètres de maille [44,56,61]. Une étude plus récente de Thebault *et al.* [67], rapporte un domaine d'existence allant de 45,8 à 49,3 at.%. Néanmoins, c'est la première fourchette qui est classiquement utilisée dans les études sur le couple B-Ti. Kiessling [68] signale que les monoborures cristallisant sous la forme B27 ou B_f , ont toujours un domaine d'existence très limité, voire une composition fixe, par opposition aux borures B_g ($I4_1/amd$, type MoB) ayant un domaine en composition chimique plus étendu. Il semble donc confirmer le choix de la première fourchette, et ce, quelle que soit la forme de monoborure.

TiB₂

Le domaine d'existence du TiB_2 est lui aussi relativement étroit. Selon plusieurs études, il varie de 65,5 à 67 at.% (soit 1,5 at.%) [56], de 65,2 à 66,3 at.% (soit 1,1 at.%) [44], ou de 65,5 à 67,6 at.% (soit 2,1 at.%) [67]. Dans la construction de leur diagramme de phases, Ma *et al.* [43] et Murray *et al.* [45] ont choisi des domaines différents, (65 à 67,6 at.% et 65,5 à 66,7 at.% respectivement) sans justifier leur choix.

Ti₃B₄

Le composé Ti_3B_4 semble être parfaitement stœchiométrique. La teneur en bore est 58,1 at.% [56,69]. Néanmoins, comme le souligne Ma *et al.* et Murray *et al.*, de nouvelles investigations sur ce composé seraient intéressantes pour déterminer avec plus de précision son domaine d'existence.

I.C. Alliages de titane contenant des TiB

Dans le cas de systèmes multi-constitués, obtenus par addition de bore à des alliages de titane, il peut y avoir modification de la nature des phases, des compositions chimiques d'équilibre des phases et des températures d'équilibre thermodynamique.

Sont repris ci-après certains résultats de la littérature, en mettant en avant l'effet du bore sur les compositions chimiques des phases et les températures d'équilibre thermodynamique.

I.C.1. Modifications de la nature et de la composition des phases

I.C.1.1. Phases α et β de la matrice de titane

Une étude théorique (calculs *ab initio* des énergies de formation des borures visant à trouver des moyens de réduire la réaction entre la fibre et la matrice, pour des composites à fibres longues) faite par Revzin *et al.* [70] a montré que les éléments d'alliage du titane, tels que l'aluminium, le vanadium, le molybdène ou le silicium devraient diminuer la solubilité du bore dans la matrice, mais la preuve expérimentale détaillée n'en a pas été faite. Seuls Tamirisakandala *et al.* [71], lors de leur étude sur l'effet du bore sur la taille des grains dans les alliages de Ti-6Al-4V et Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si, font mention de la présence de TiB dès l'introduction de 0,085 at.% de bore dans le mélange initial (contre 0,2 at.% pour le titane pur). Cette valeur confirmerait donc les travaux de Revzin *et al.*

La nature cristallographique de ces deux phases reste en revanche inchangée du fait de l'addition de bore, et les phases α et β restent les deux seules phases présentes à l'équilibre même pour ces systèmes multi-constitués.

I.C.1.2. Borures

Le bore peut s'associer à différents métaux de transition pour former des borures. Les borures formés à partir des métaux de transition, ainsi que leur(s) structure(s) cristalline(s), sont rappelés dans le Tableau 1.

Tableau 1 – Structures cristallines répertoriées dans la littérature pour les borures contenant des métaux de transition (de MB à MB₂, M étant le métal de transition). Les borures pour lesquels il n'est pas indiqué de structure n'existent pas, ou n'ont jamais été observés.

Borures	Scandium	Titane	Vanadium	Chrome	Manganèse	Fer	Cobalt	Nickel
MB	-	B27 [61] B _f [62]	B _f [72]	B _f [73]	B27 [74]	B27 [75]	B27 [76]	B _f [77]
M ₃ B ₄	-	D7 _b [69]	D7 _b [78]	D7 _b [79]	D7 _b [74]	-	-	-
MB ₂	-	C32 [53]	C32 [80]	C32 [73]	C32 [74]	-	-	-
-	Yttrium	Zirconium	Niobium	Molybdène	Technétium	Ruthénium	Rhodium	Paladium
MB	-	-	B _f [81]	B _g [82] B _f [83]	B _g [82] B _f [83]	P-6m2 [84]	P6 ₃ /mmc [85]	-
M ₃ B ₄	-	-	D7 _b [81]	-	-	-	-	-
MB ₂	C32 [86]	C32 [87]	C32 [81]	C32 [83]	C32 [83]	Pmmn [88]	-	-
-	Lanthane	Hafnium	Tantale	Tungstène	Rhénium	Osmium	Iridium	Platine
MB	-	B27 [89]	B _f [90]	B _g [68]	-	P-6m2 [84]	B _g [85] P-6m2 [84]	P6 ₃ /mmc [85]
M ₃ B ₄	-	-	D7 _b [90]	D7 _b [68]	-	-	-	-
MB ₂	-	C32 [89]	C32 [90]	C32 [68]	P6 ₃ /mmc [91]	Pmmn [91]	-	-

Ce tableau montre qu'il est possible de former des borures avec certains des éléments classiquement ajoutés au titane pour former des alliages, comme le chrome, le manganèse, le molybdène, ou encore le vanadium. Aussi, dans le cas d'un ajout de bore dans des alliages de titane contenant ces éléments (c'est notamment le cas du Ti-6Al-4V), la composition des borures peut s'en trouver modifiée, du fait de la formation de borures avec les éléments d'alliage (type VB), ou encore de la formation de borures « mixtes », contenant à la fois du titane et des éléments d'alliage (type « (Ti,V)B »). Aussi, des analyses sur des Ti-6Al-4V renforcés au bore révèlent la présence d'environ 3 at.% de vanadium et moins de 0,02 at.% d'aluminium dans le TiB [92,93], et d'autres montrent des teneurs en Mo et Zr non nulles (environ 1 wt.%) dans les TiB formés dans une matrice de Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si [94].

Le Tableau 1 permet aussi de mettre en avant quelques points importants sur les borures de métaux de transition :

- le titane ne serait pas un cas isolé dans le fait d'avoir 2 formes pour son monoborure, ce serait aussi le cas du molybdène, ou encore du technétium ;
- les formes B_f et B27 pour les monoborures sont rencontrées autant l'une que l'autre. Est notable par exemple la formation d'un monoborure de structure cristalline B27 dans le cas du manganèse, du fer, du cobalt, ou encore du hafnium, tandis qu'une forme B_f peut être détectée pour les monoborures de vanadium, de chrome, de niobium, ou encore de tantale.

I.C.2. Modifications de la température de transus β du composite

Plusieurs études ont porté sur l'influence de l'addition de bore sur la température de transus β du composite (ou la température eutectique, mais ceci ne sera pas rapporté ici).

La température de transus β du composite est définie comme étant la température séparant le domaine triphasé ($\alpha + \beta + \text{TiB}$) du domaine biphasé ($\beta + \text{TiB}$). Les travaux publiés sur l'influence du bore sur cette température présentent une très grande variabilité, et semblent être fortement dépendant des conditions d'élaboration du matériau.

Ainsi, Soboyejo *et al.* [95] rapportent une température de transus β de 1325°C, soit environ 220°C de plus que pour le même alliage sans bore (alliage de titane contenant de l'aluminium et 2 wt.% de bore produit par solidification rapide de poudres puis compaction), tandis que d'autres auteurs rapportent une augmentation de 60°C [96,97] (Figure 7), voire 20°C [92] (Figure 8), pour un composite avec une matrice de Ti-6Al-4V et contenant 1,7 wt.%B.

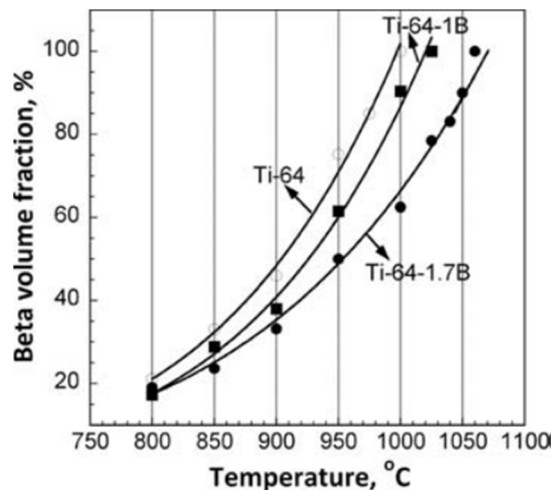


Figure 7 - Influence du bore sur le domaine de transformation $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ [97]. Les taux de bore sont donnés en wt.%.

Birmingham *et al.* [98] rapportent une modification de la température de transus équivalente (20-30°C), mais pour des quantités plus faibles de bore introduites, alors que Godfrey [99] a déterminé une température de transus β inchangée par rapport à celle de l'alliage Ti-6Al-4V, rejoignant ainsi Roy *et al.* [100].

Plusieurs explications et mécanismes ont été proposés pour expliquer ces variations :

- le caractère α -gène du bore a été mis en avant par Soboyejo *et al.* ou encore par Birmingham *et al.*. Néanmoins, compte tenu de la très faible solubilité du bore dans les phases α et β , Tamirisakandala *et al.* jugent difficile d'attribuer la modification de la température de transus β à l'effet du bore pour des conditions d'équilibre thermodynamique ;
- Ivasishin *et al.* [92] relie les variations de température de transus β aux modifications de la composition des phases (borures et matrice). Ils ont ainsi calculé les variations de température en utilisant un modèle simplifié décrivant l'influence des éléments d'alliage sur la température de

transus β (1 wt.%Al augmente le transus de 16,7°C, tandis que 1 wt.%V le diminue de 9,1°C [101]). Une bonne correspondance est observée (Figure 8) ;

- il est intéressant de signaler que pour ces différents travaux, il existe également des différences de composition d'éléments mineurs qui peuvent aussi influencer la température de transus. En effet, Roy *et al.* [100] soulignent que TiB présente un effet fixateur d'oxygène ("oxygen scavenger").

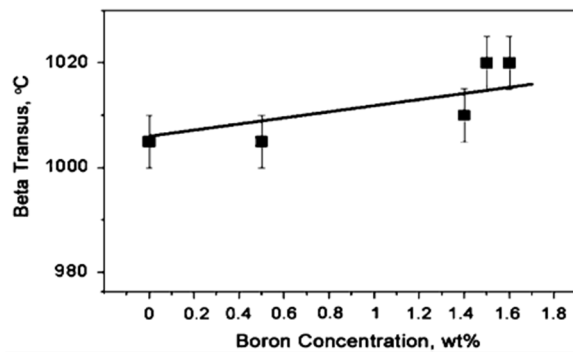


Figure 8 - Influence du bore sur la température de transus β du Ti-6Al-4V [92].

Il semble donc bien difficile de conclure quant à l'effet réel du bore sur le domaine de transformation $\alpha \rightarrow \beta$. Le bore semble α -gène, mais, dans tous les cas, la très faible solubilité du bore dans la matrice de titane à l'équilibre thermodynamique va très fortement limiter son effet. Le seul effet notable que pourrait avoir le bore sur la température de transus β est un effet indirect : le bore introduit dans le système consomme des atomes de titane de la matrice pour former du TiB, ce qui modifie la proportion des éléments d'addition dans la matrice, ces éléments étant le plus souvent peu solubles dans les borures.

I.C.3. Aspects cinétiques – Diffusion

La formation des microstructures met très souvent en jeu des phénomènes de diffusion. La caractérisation des phénomènes de diffusion peut se faire par l'étude de couples de diffusion. L'étude du couple de diffusion bore-titane n'est pas un sujet très connu. En témoigne l'article de revue de Nakajima *et al.* [102] sur la diffusion des éléments d'alliage dans le titane qui ne mentionne pas le bore. Mais quelques travaux ont néanmoins été menés.

I.C.3.1. Couple de diffusion TiB₂-Ti

Une première étude importante est rapportée par Walther dans sa thèse sur les mécanismes de formation du TiB à partir d'un couple de diffusion TiB₂-Ti [103]. Il a présenté trois expériences pour identifier les espèces diffusantes et les mécanismes mis en jeu.

La première expérience, que nous ne présentons pas car non pertinente, a porté sur le transport de matière par voie gazeuse.

Pour sa deuxième expérience, il a cherché à évaluer l'influence de la diffusion en surface par rapport à la diffusion en volume dans TiB₂ ou Ti. Pour ce faire, il a placé respectivement des poudres de taille micrométrique de TiB₂ et de Ti sur des surfaces polies de Ti et de TiB₂, et a porté l'ensemble à 1500°C pendant 2 heures. Malheureusement, aucune précision n'a été donnée sur l'atmosphère utilisée pour cette expérience et les résultats ne sont pas interprétés en détail. L'auteur conclut que le titane est l'espèce diffusant majoritairement, et que le mode de diffusion est surfacique car une couche de TiB est observée à la périphérie de la poudre de TiB₂ placée sur le titane poli.

Pour sa troisième et dernière expérience, Walther a étudié le couple de diffusion TiB₂-Ti. Il a placé un disque de TiB₂ entre deux disques de titane, en intercalant une poudre de marqueur (ThO₂ et ZrO₂) à chaque interface. Une légère pression a été exercée sur le système pour maintenir le contact entre les disques. L'ensemble a été porté à 1300°C pendant 3 heures sous vide. Compte tenu de la position des marqueurs, les conclusions de l'auteur de cette expérience sont les suivantes (voir micrographie en Figure 9) :

- la formation de TiB a lieu à l'interface TiB₂-Ti. Lorsque la réaction progresse, TiB est produit à la fois sous forme d'une couche massive de TiB aux dépens de TiB₂ (avec une interface TiB/TiB₂ qui se déplace dans le volume de TiB₂ par diffusion du Ti depuis le disque de Ti à travers le TiB massif déjà produit) et sous forme aiguillée à l'interface TiB-Ti par migration du bore depuis le TiB₂ à travers la couche formée de TiB massif ;
- les marqueurs, positionnés à l'interface initiale entre Ti-TiB₂, montrent que le flux de titane vers TiB₂ est plus prononcé que celui du bore vers le titane.

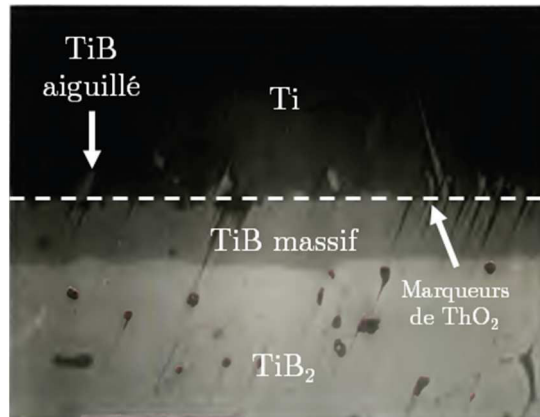


Figure 9 – Extrait de Walther [103] – Micrographie optique d'une interface du couple de diffusion TiB₂-Ti.

Walther est aussi le premier à observer des aiguilles de TiB précipitant dans le titane sans connexion visible avec la source de bore. Ceci constitue pour lui l'évidence de la diffusion du bore dans le titane à haute température, bore en solution solide qui forme du TiB lors du refroidissement.

D'autres travaux ont été effectués dans le cadre de l'étude de la protection de fibres longues de carbure de silicium par du TiB₂ pour le renforcement des alliages de titane. En effet, au début des années 90, quand l'étude des composites à fibres longues battait son plein, deux fibres ont principalement été étudiées : la série des SCS (SiC sur un substrat de carbone) et la série des SIGMA. Cette dernière série, et plus particulièrement la fibre SM1140, est intéressante car ces fibres sont constituées d'un cœur de tungstène, d'un corps de SiC et d'un revêtement duplex (composé d'une couche de graphite et d'une couche de TiB_x) [104–108]. Cette notation, sous forme de TiB_{« x »} est volontaire, car la composition du revêtement est très hétérogène.

L'étude de cette réaction à l'interface fibre/matrice présente typiquement le cas d'un couple TiB₂/Ti. Au cours du procédé de fabrication du composite, ces fibres sont compactées avec des feuillards d'alliage de titane pour former un composite dense. Cette compaction se fait à haute température, allant de 870°C à 1100°C. Ce cas est donc proche d'un alliage de titane mis en contact direct avec le TiB₂, et porté en température. L'ensemble des études montre l'apparition d'aiguilles de TiB à l'interface TiB₂/Ti dans le composite brut de compaction. Dans aucun des cas étudiés, les auteurs n'ont trouvé une couche de TiB dense comme celle observée sur la Figure 9. La différence avec les cas traités précédemment est la température de réaction, et très certainement l'environnement, avec la sous-couche de carbone entre le SiC et le TiB_x. Le carbone doit ici jouer un rôle important dans la diffusion des différents éléments et dans les différentes réactions [104].

Badini *et al.* [105] rapportent comme Walther la formation d'aiguilles de TiB sans contact direct avec TiB₂, aiguilles témoignant donc d'un phénomène de précipitation de TiB à proximité de la source de bore dans la matrice de titane, facilité par la faible solubilité du bore dans les phases α ou β .

Enfin, un dernier élément qui pourrait avoir son importance est rapporté par Choy *et al.* [108]. Ces derniers ont déposé une couche de TiB₂ par CVD sur des fibres de SiC, par réaction entre TiCl₄ et BCl₃. Ils ont constaté que lorsque les proportions entre les deux gaz sont ajustées pour donner un dépôt de TiB₂ quasi stœchiométrique, aucune aiguille de TiB n'est observée, et

l'interface entre la fibre et la matrice est vierge de zone de réaction dans le matériau brut de compaction. Le domaine d'existence du TiB_2 pourrait donc être un des éléments moteurs de la réaction avec le titane. Malheureusement, ils n'avancent aucune preuve pour étayer ce qu'ils affirment.

Dans ces différents cas, un fait peut paraître étonnant : il n'est aucunement fait mention du Ti_3B_4 . Ceci est surprenant, car sa composition est comprise entre TiB_2 et TiB sur le diagramme de phases. Il devrait donc être présent dans le cas du couple de diffusion $Ti-TiB_2$. Ceci renforce l'idée que Ti_3B_4 est un composé très difficile à former.

Il semble donc assez difficile de conclure sur les réactions se déroulant à l'interface TiB_2/Ti . Les différentes études recensées montrent des résultats qui peuvent être contradictoires.

I.C.3.2. Diffusion du bore et du titane dans les différentes phases

Diffusion en phase α du titane

Seule l'étude récente de Divinski *et al.* [109] porte directement sur la diffusion du bore dans le titane. Ces auteurs ont procédé à un dépôt de bore par CVD sur du titane de très haute pureté ; chaque couple ainsi créé a été porté à une température comprise entre $760^\circ C$ et $844^\circ C$. Le profil de diffusion du bore dans le titane a été caractérisé par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). Les résultats obtenus ont montré que le coefficient de diffusion du bore dans le $Ti-\alpha$ suit une loi d'Arrhenius, avec les paramètres suivants :

$$\text{Éq. 1} \quad D = 4,2 \times 10^{-6} e^{\left(-\frac{113 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right)} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$$

Les valeurs de D calculées avec cette relation dans le domaine de température de l'étude expérimentale, sont 7 à 8 fois supérieures au coefficient d'auto-diffusion du titane dans la phase α [110], et même supérieures aux coefficients de diffusion d'éléments comme le cobalt, le fer ou le nickel, réputés comme étant des éléments qui diffusent rapidement dans la phase α du titane. La Figure 10 nous donne la diffusivité du bore dans le titane en fonction de l'inverse de la température, comparativement à certains éléments étudiés classiquement.

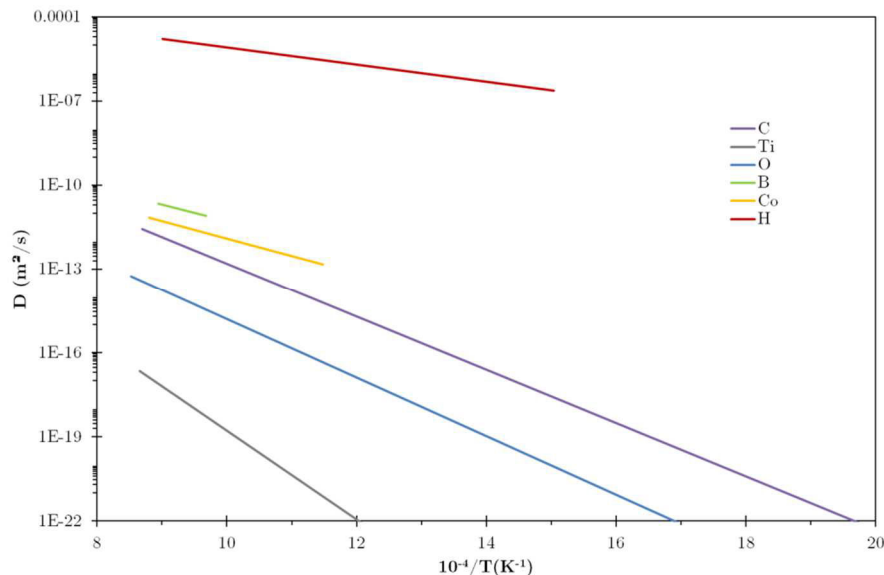


Figure 10 – Coefficient de diffusion du bore [109] exprimé en fonction de l'inverse de la température, et comparé aux données pour C [111], Ti [110], O [2], Co [112], H [113].

Pour des températures inférieures à $760^\circ C$, les auteurs n'observent pas de diffusion du bore dans le titane.

Selon les auteurs, le mécanisme de diffusion associé à la diffusion du bore est un mécanisme présenté par Frank et Turnbull pour la diffusion du cuivre dans le germanium [79]. Ce mécanisme est

accepté pour la diffusion de petits atomes métalliques, tels le cobalt, le fer ou le nickel, réputés comme étant des éléments qui diffusent facilement dans le titane. Pour ces éléments de petite taille, une contribution plus ou moins importante de diffusion sur des sites interstitiels se produit en addition à la diffusion par un mécanisme lacunaire.

Diffusion en phase β du titane

Une seule étude est référencée sur la diffusion du bore dans la phase β du titane. Cette étude de Samsonov et Latysheva [114,115] est inaccessible aujourd'hui, mais est rapportée par Peterson dans son rapport pour Nuclear Metals Inc. [116]. Pour le domaine de température allant de 800°C à 1200°C, le coefficient de diffusion du bore dans la phase β du titane est exprimé comme suit :

$$\text{Éq. 2} \quad D = 2,15 \times e^{\left(\frac{-38,28 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right)} m^2 \cdot s^{-1}$$

Les valeurs de D_0 et Q peuvent paraître surprenantes comparativement à celles pour la phase α . Peterson met en cause ces valeurs, expliquant que les travaux de Samsonov et Latysheva sur d'autres couples de diffusion se sont révélés complètement faux. Ces valeurs restent néanmoins les seuls travaux connus et publiés dans la littérature ouverte.

Diffusion dans les borures de titane

La première étude recensée donnant les coefficients de diffusion dans les borures est celle de Fan *et al.* [106] sur les réactions interfaciales dans les composites à matrice titane, et à renfort en fibres longues de SiC, recouvertes d'une couche de borures de titane. Ils utilisent le modèle développé par Dybkov [117–119] sur la croissance des couches réactives intermédiaires entre deux produits insolubles en contact, pour remonter à la diffusivité du bore dans TiB_2 et le long de l'axe $[010]$ de TiB. L'Éq. 3 donne le coefficient de diffusion du bore dans TiB et l'Éq. 4 donne celui dans TiB_2 pour le domaine de température 870°C - 970°C.

$$\text{Éq. 3} \quad D = 437,6 \cdot 10^{-8} \times e^{\left(\frac{-190,4 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right)} m^2 \cdot s^{-1}$$

$$\text{Éq. 4} \quad D = 6,807 \cdot 10^{-8} \times e^{\left(\frac{-187,1 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right)} m^2 \cdot s^{-1}$$

Schmidt *et al.* [120] ont étudié la diffusion du bore dans TiB_2 en utilisant un radiotracteur. Ils utilisent pour ce faire du TiB_2 dont le B a été « sélectionné » pour être uniquement composé de l'isotope ^{11}B (81 % d'abondance naturelle pour cet isotope contre 19 % pour le ^{10}B). En y déposant du TiB_2 classique, ils peuvent ainsi étudier la diffusion de l'isotope minoritaire, ^{10}B , depuis TiB_2 classique vers TiB_2 modifié. Le coefficient de diffusion déterminé avec cette expérience est donné par l'Éq. 5.

$$\text{Éq. 5} \quad D = 4 \cdot 10^{-12} \times e^{\left(\frac{212,2 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right)} m^2 \cdot s^{-1}$$

Diffusion du titane dans les borures

Si quelques études ont pu être trouvées sur la mesure des coefficients de diffusion dans les phases du titane, mais aussi dans les borures, nous n'avons pas connaissance de mesures des coefficients de diffusion du titane dans les borures.

Bilan

La Figure 11 présente les différents coefficients de diffusion recensés pour les éléments Ti et B dans les phases principales du titane, et dans les borures. Cette comparaison montre de grandes différences qu'il faut prendre avec précaution : chacun de ces coefficients a été déterminé dans des études différentes, dans des conditions différentes, et sur des domaines de température différents. Néanmoins, elle semble montrer une diffusion du bore facilitée dans la phase α du titane, et une diffusion plus rapide dans TiB en comparaison à TiB_2 .

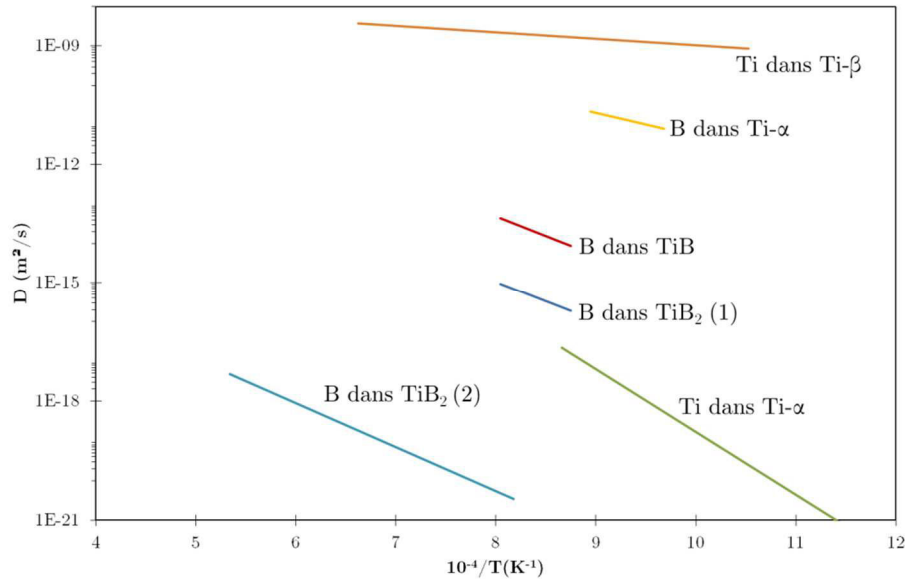


Figure 11 – Synthèse des coefficients de diffusion recensés pour le bore et le titane dans les phases principales du système Ti-B (données reprises dans [121] pour Ti dans β , [110] pour Ti dans α , [109] pour B dans α , [106] pour B dans TiB et dans TiB₂ (1) et [120] pour une seconde valeur pour B dans TiB₂ (2)). Les coefficients de diffusion du bore dans la phase β du titane ne sont pas reportés car ils diffèrent notablement.

I.D. Composites à matrice titane et renforts TiB

I.D.1. Présentation générale

C'est dans les années 60 qu'a commencé la course au développement des alliages et composites Ti-TiB [122,123]. Mais ce n'est que bien plus tard que les travaux sur ce sujet se sont multipliés. Ainsi, la Figure 12 montre l'évolution du nombre de publications sur le thème des composites et/ou alliages Ti-TiB en fonction des années.

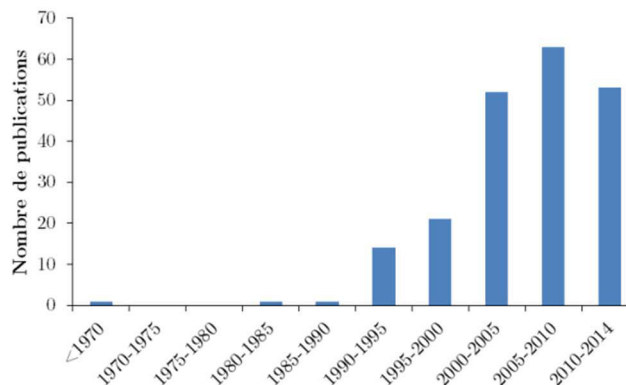


Figure 12 – Évolution du nombre de publications sur le thème des alliages et/ou composites Ti-TiB en fonction des années sur l'ensemble des articles étudiés³.

Il existe plusieurs méthodes pour produire des composites Ti-TiB et des alliages. Celles-ci peuvent être regroupées dans trois grandes familles, ou voies : la voie liquide, la voie solide et la voie intermédiaire. Ces trois voies rejoignent globalement les trois voies classiques de production des matériaux métalliques structuraux. La Figure 13 reprend schématiquement ces trois voies.

³ Les recherches pour trouver ces articles ont été faites sur les plateformes d'éditions de travaux scientifiques traditionnelles, telles que ScienceDirect, Springerlink, Wiley, Taylor & Francis etc. pour un total de près de 250 articles trouvés. Ce groupe d'articles constitue l'ensemble utilisé pour les statistiques bibliographiques utilisées plus loin.

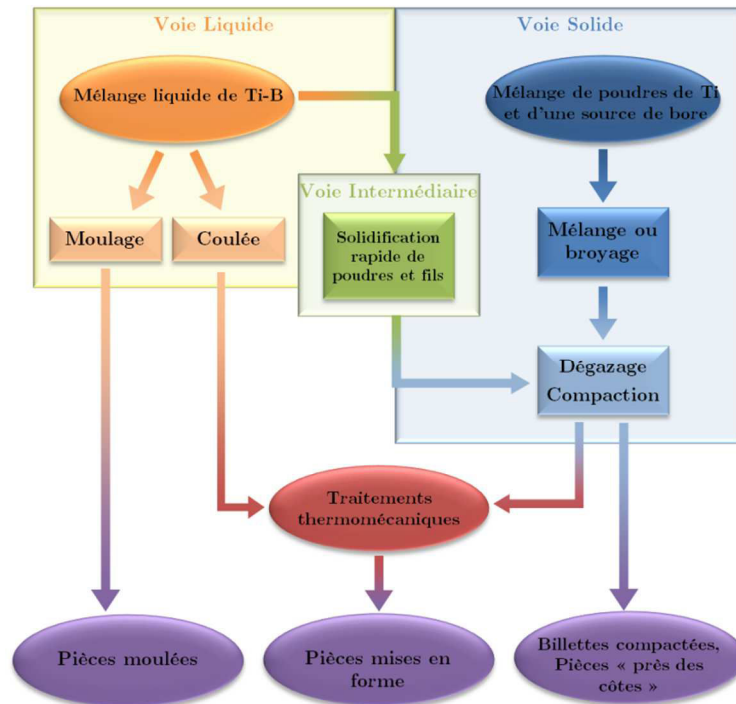


Figure 13 – Trois voies de fabrication des composites Ti-TiB.

Dans le cadre de la production de composites ou d’alliages Ti-TiB, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients, ce qui explique d’ailleurs pourquoi elles ont chacune été étudiées en détail (voir Figure 14).

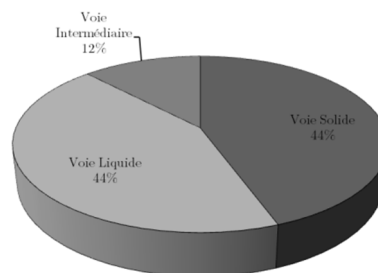


Figure 14 – Proportions de l’ensemble des articles étudiés utilisant les trois méthodes principales pour produire les matériaux Ti-TiB.

Voie Liquide

La voie fonderie, ou métallurgie du lingot, présente un avantage principal : son coût. C’est en effet la méthode qui permet de produire des matériaux en grande quantité, avec un coût le plus bas possible. Les techniques de fonderies classiques (induction en creuset froid [124] et fusion à l’arc [58]) ou moins classiques (fabrication laser [125]) sont utilisées pour faire fondre des alliages classiques de titane, auxquels est ajouté du bore. L’inconvénient majeur de cette technique se situe dans la précipitation de TiB dits « primaires » pour des compositions d’alliages hypereutectiques, par opposition à la formation de TiB dits « eutectiques » pour des compositions hypoeutectiques. Pour illustrer cette différence, la Figure 15 montre deux microstructures, l’une comportant des TiB « eutectiques » et l’autre des TiB « primaires ». Ces TiB « primaires » de grande taille fragilisent le matériau produit, et sont donc néfastes pour les propriétés mécaniques, et surtout celles en fatigue.

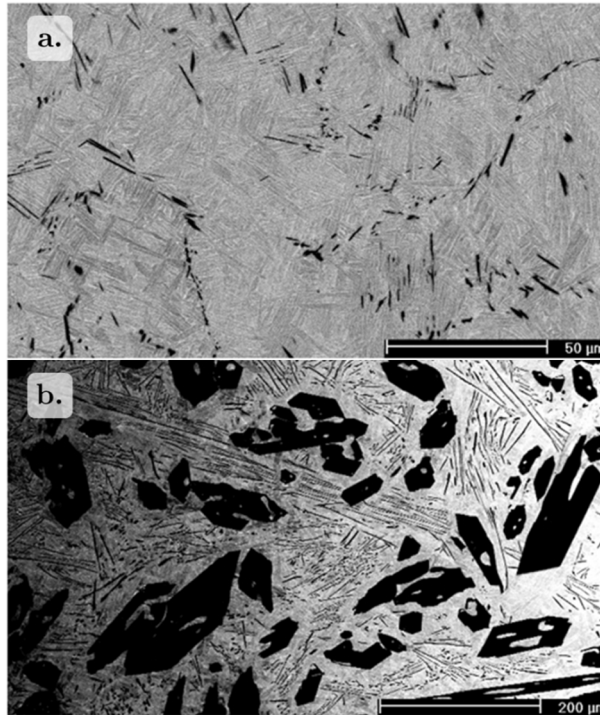


Figure 15 – Extrait de Hill [126] – Composites Ti-TiB produits par voie fonderie, avec des compositions hypoeutectique (a.) et hypereutectique (b.).

L'utilisation de la voie fonderie est donc principalement réservée à la production d'alliages modifiés au bore, et non de composites à matrice titane et renforts TiB (voir I.B.2.3). La Figure 16 illustre parfaitement cela. Elle représente le nombre de publications recensées pour des matériaux à des fins structurales en fonction du taux de TiB.

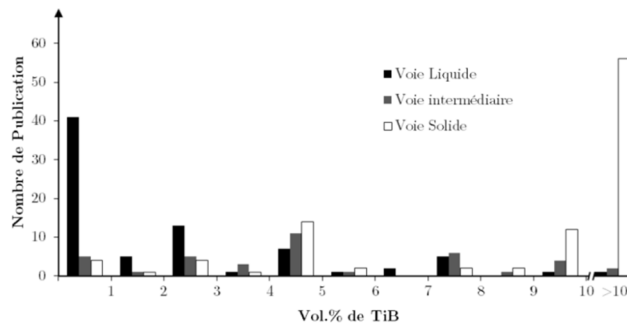


Figure 16 – Nombre d'articles recensés sur l'étude des matériaux Ti-TiB en fonction du taux de renforts et de la méthode de production.

Voie Solide

La voie solide, souvent étroitement liée à la métallurgie des poudres, présente un avantage de taille : les composites produits ne passent jamais par l'état liquide. Ainsi la microstructure ne dépend plus uniquement de la teneur en bore par rapport à l'eutectique, mais principalement des traitements thermomécaniques qui vont être appliqués pour former TiB. Ceci explique pourquoi cette voie est principalement étudiée pour de fortes teneurs en bore (voir Figure 16). Le surcoût associé à la métallurgie des poudres est compensé par d'excellentes propriétés mécaniques, lesquelles sont impossibles à obtenir par voie liquide.

La fabrication de composites Ti-TiB par métallurgie des poudres peut être présentée de la manière générique suivante (voir Figure 17).

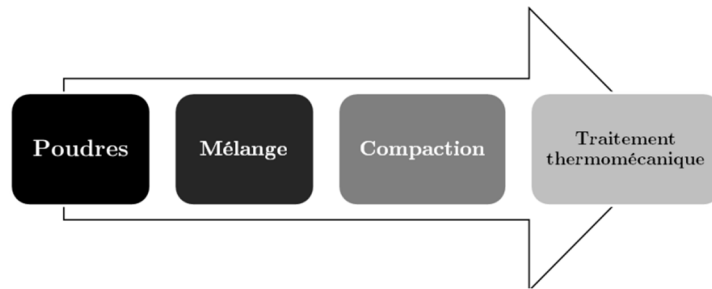


Figure 17 – Présentation générique de la voie solide/métallurgie des poudres.

Chacune des étapes peut présenter plusieurs variantes, qui auront chacune leurs spécificités. Le choix de l'une ou l'autre va dépendre de l'objectif final et des propriétés recherchées pour ces matériaux.

Un tour d'horizon de ces variantes est présenté en Annexe B, p.186. Bien qu'il ne soit pas exhaustif, il permet de mieux comprendre les possibilités offertes par cette méthode. Les points principaux sont rappelés ici:

- la métallurgie des poudres consiste à mélanger sous forme de poudres tous les éléments nécessaires à la composition du matériau final. La fabrication de composites Ti-TiB nécessite donc des poudres de titane ou d'alliages de titane, et une source de bore pour la formation dite « *in situ* » du TiB. En effet, le TiB n'est que très difficilement produit en tant que tel [6], et rend donc la fabrication du composite de manière « *ex-situ* » (mélange des composants directement dans l'état dans lequel ils seront dans le composite final) quasi impossible ;
- les poudres de titane ou d'alliages de titane sont produites par divers procédés ; les plus courants sont le procédé HDH (pour Hydruration-DesHydruration) [127], l'atomisation de poudres et la production de poudres par électrode tournante plasma ;
- les sources de bore sont les poudres de bore amorphe, B₄C et TiB₂. Gorsse [6] a montré que l'utilisation de poudres de bore entraîne la formation de porosités par un flux de lacune inverse à la réaction entre le bore et la matrice de titane, néfastes pour la santé finale du matériau. L'utilisation de B₄C favorise, parallèlement à la formation de TiB, la réaction entre le carbone et le titane pour former également du TiC [128]. C'est l'utilisation de TiB₂ qui semble être la solution la plus adaptée pour une formation de TiB seule ;

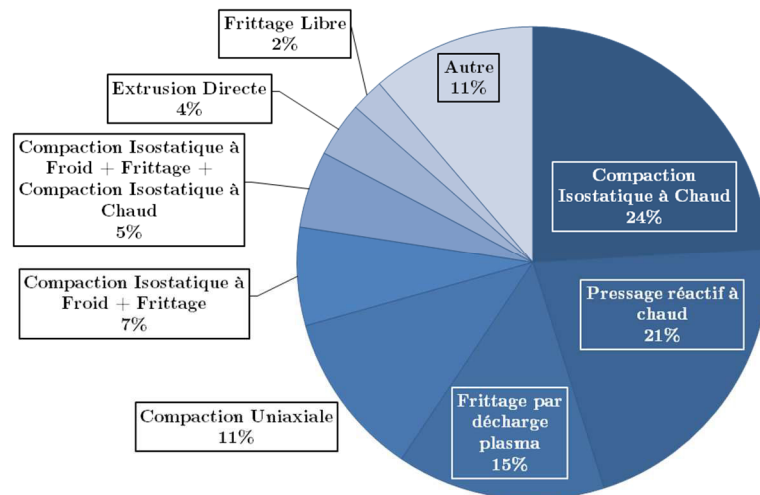


Figure 18 – Proportion des articles dans l'ensemble des articles étudiés sur la métallurgie des poudres (plus de 130 articles étudiant la métallurgie des poudres comme voie de fabrication des composites Ti-TiB), classés en fonction des méthodes utilisées pour la compaction des poudres.

- le mélange des poudres est fait, soit par mélange élémentaire des poudres, soit par un mélange avec un broyage mécanique des poudres (Annexe B). Le mélange élémentaire, simple, peut conduire à un manque d'homogénéité de la distribution du renfort dans la matrice [129], un manque de cohésion entre ceux-ci, ou encore des difficultés à trouver des poudres adaptées pour

une bonne compaction [130]. Le broyage peut entraîner une contamination des poudres par des éléments du broyeur (cuve, boulets, bras) ou par des éléments provenant de l'atmosphère de broyage. Dans le cas du broyage de poudres ductiles, ce broyage peut mener à trop de cohésion entre les poudres broyées, qui peuvent devenir trop grandes pour être compactées correctement ;

- l'étape suivante est le dégazage puis la compaction des poudres ainsi produites. Plusieurs méthodes de compaction sont recensées dans la littérature. La Figure 18 présente les techniques majeures recensées dans l'ensemble des articles étudiés pour la compaction des composites Ti-TiB ;

- enfin, des traitements thermiques ou thermomécaniques peuvent être réalisés pour l'obtention du produit fini. Deux principaux types de traitements sont à distinguer. Le premier est un traitement thermique à haute température visant à contrôler la morphologie du renfort avec la conversion du TiB_2 en TiB. Le deuxième type de traitement appliqué est une mise en forme, le plus souvent en température.

Voie Intermédiaire

Il s'agit d'un mélange entre les deux premières voies présentées. La première étape consiste à faire fondre les alliages de titane, auxquels il a été ajouté du bore, avec les techniques de fonderie classique (voie liquide). Mais, au lieu de laisser les mélanges refroidir naturellement, ils sont refroidis extrêmement rapidement (plusieurs centaines voire milliers de °C/s) et solidifient sous forme de très petites particules, dans un état très éloigné de l'équilibre thermodynamique. Il s'agit de l'atomisation de poudres [131,132] ou du filage à chaud [133]. Du fait du refroidissement très rapide, la formation de TiB « primaire » est évitée, même pour des compositions hypereutectiques du liquide initial, et les phases de la matrice sont sursaturées en bore (voir I.B.2.1). La seconde étape est empruntée à la métallurgie des poudres, puisque les particules formées lors de la solidification rapide vont être compactées grâce aux méthodes classiques de compaction (voir Figure 18) pour former un matériau dense. Il existe deux inconvénients principaux à cette technique : le refroidissement très rapide, parfaitement contrôlé, le rend très coûteux, et la possibilité de former des TiB « primaires » [134]. Mais elle a aussi de nombreux avantages : les renforts sont en général extrêmement bien distribués dans la matrice de titane et le refroidissement rapide permet d'avoir une taille de renforts assez fine, même pour des compositions initiales de mélange hypereutectique. Enfin, dernier avantage et non des moindres, Fan *et al.* [133] semblent avoir montré qu'il est possible de former des précipités TiB de morphologie équiaxe dans la matrice fortement sursaturée en bore grâce à cette technique. C'est l'unique cas recensé dans la littérature de formation de TiB de morphologie non aiguillée (voir Figure 19).

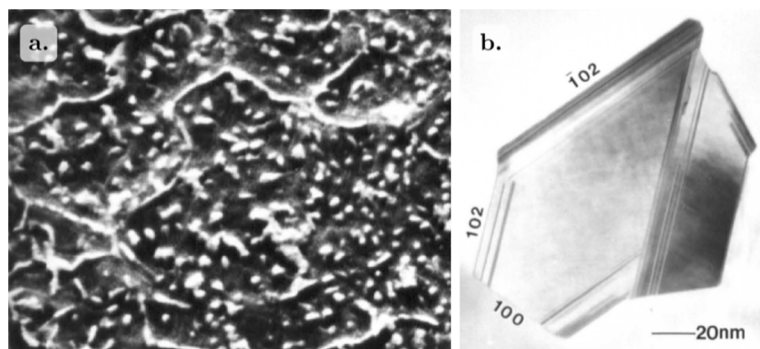


Figure 19 – Extrait de Fan [133] - Micrographie prise au MEB (a., l'échelle n'est pas précisée sur le document original) et au MET en champs clair (b.) d'un Ti-6Al-4V-0,5B produit par solidification rapide montrant des particules de TiB équiaxes.

Bilan

Le Tableau 2 présente une synthèse des caractéristiques de ces trois grandes familles de production des matériaux Ti-TiB. Chaque voie présente des avantages et des inconvénients majeurs, qui rendront celle choisie pour la production du matériau dépendante de son application.

Tableau 2 – Synthèse des avantages et des inconvénients des différentes voies de production de matériaux Ti-TiB (un + représente avantage, un – un inconvénient).

	Voie Liquide	Voie intermédiaire	Voie Solide
Coût	+++	---	--
Simplicité	++	---	--
Faible taux de renforts	+++	+++	+++
Fort taux de renforts	---	+	+++
Modularité de la microstructure	+	++	+

Dans le cadre de cette thèse, les objectifs finaux et applicatifs du matériau imposent un fort taux de renforts. La voie métallurgie des poudres a donc été choisie pour la fabrication des composites. Cette voie est détaillée plus avant dans le Chapitre II.

I.D.2. Formation et évolution des microstructures

Les matériaux élaborés par métallurgie des poudres, à partir de poudres d'alliages de titane et de TiB_2 , voient leur microstructure fortement évoluer tout au long du processus de fabrication du composite, depuis l'état initial des poudres, de leur déformation/agglomération/fragmentation au cours du broyage mécanique puis de leur évolution au cours du compactage et/ou de la mise en forme.

Aussi, suivant les conditions de traitement, il y a conversion du renfort TiB_2 en TiB, changement de phases dans la matrice et interaction entre les évolutions des renforts et de la matrice. Les évolutions microstructurales qui en résultent, conduisent bien sûr à modifier les propriétés finales du composite.

Cette partie détaille donc l'état des connaissances sur l'évolution structurale et microstructurale des matériaux produits par métallurgie des poudres, où le TiB_2 est choisi comme précurseur pour la formation du TiB. Les conséquences des évolutions microstructurales sur les propriétés des composites sont rassemblées en I.D.3.

I.D.2.1. Évolution des renforts

Le point détaillé ici est le passage de TiB_2 à TiB, mais aussi l'évolution du renfort TiB une fois formé.

I.D.2.1.1. *Processus de conversion*

Les premières études sur la conversion de TiB_2 vers TiB en présence d'une matrice en titane ou alliage de titane sont celles sur l'étude du couple de diffusion (voir I.C.3.1) ou encore celles de Brandstötter et Lengauer [135], Jong *et al.* [66] ou encore Reeves [136].

Sur la base des différents travaux réalisés, trois étapes majeures peuvent être considérées pour cette réaction comme le montre la Figure 20 issue des travaux de Dartigues [33]:

- la première étape est la formation d'une couche de TiB dense à l'interface entre TiB_2 et la matrice titane ; cette couche croît au détriment de TiB_2 (carré bleu). Des premiers renforts de TiB de forme aciculaire précipitent également dans la matrice base titane au voisinage de la couche dense ;
- la fraction de renforts de TiB de forme aciculaire qui précipitent dans la matrice base titane au voisinage de la couche dense augmente, parallèlement à l'augmentation de la couche dense de TiB et la disparition progressive de TiB_2 (carré rouge) ;
- les renforts TiB sphériques et denses tendent à disparaître au profit de renforts TiB aciculaires dont la taille augmente et leur présence s'observe dans l'ensemble de la matrice titane (carré vert).

Différentes caractéristiques de cette transformation ont été étudiées (cinétique de croissance de la couche dense, composition chimique des phases, relations d'orientation cristallographique), et différents mécanismes mis en jeu ont été proposés pour ces trois étapes de formation et d'évolution

des renforts TiB.

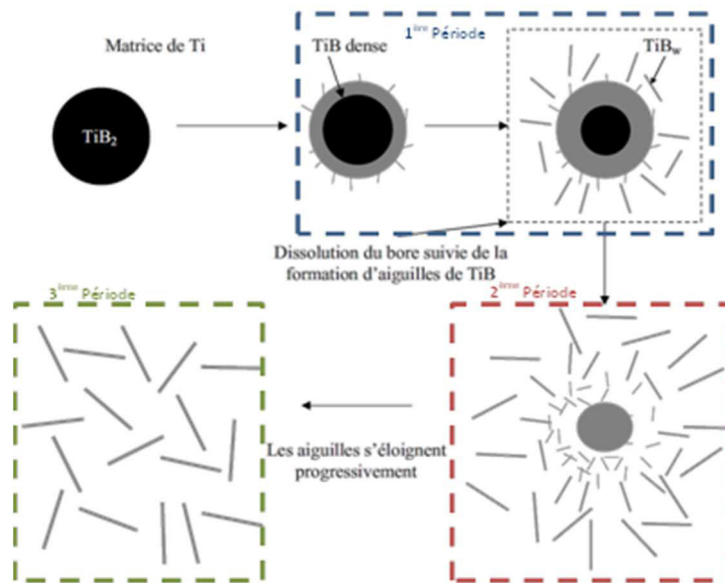


Figure 20 – Extrait de Dartigues [33] – Processus de conversion du TiB_2 en TiB en trois étapes.

Différents auteurs ont étudié la cinétique de formation de la couche de réaction entre le renfort TiB_2 et la matrice ; l'épaississement de la couche est considéré comme contrôlé par la diffusion⁴ et est décrit par la loi simple [137] :

$$\text{Éq. 6} \quad \delta = k \times t^{1/2}$$

où

- δ est l'épaisseur de la couche de réaction (en m),
- k la constante de réaction à une température donnée (en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1/2}$)
- t le temps passé à cette température (en s).

La valeur k , considérée constante en fonction du temps (et donc des compositions aux interfaces) peut être exprimée de la façon suivante :

$$\text{Éq. 7} \quad k = k_0 e^{\frac{-Q}{2RT}}$$

où

- k_0 est la constante du taux de réaction (en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1/2}$),
- Q l'énergie d'activation (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Les valeurs de ces deux constantes sont données dans le Tableau 3. Elles diffèrent assez notablement d'une étude à l'autre.

On peut signaler que les auteurs ne lient pas ces données avec celles de diffusion dans une phase ou une autre, mentionnées plus haut (voir p.17). Toutefois, compte tenu des fortes variations trouvées dans les différentes études pour les énergies d'activation de ces deux mécanismes, il est difficile de déterminer le phénomène qui va prévaloir, entre la germination à l'interface ou la diffusion du bore dans la matrice.

Au-delà de ces données globales, les auteurs ont proposé différents mécanismes.

1^{ère} étape

La formation rapide d'une couche concentrique de TiB dense autour du TiB_2 et à l'interface avec la matrice, peut s'expliquer par l'observation du diagramme de phases. Le TiB_2 et la matrice de

⁴ Dans le cas simple d'un mélange initial Ti-TiB₂, la croissance de TiB va mettre en jeu un flux de B vers le titane puis TiB, comme de titane vers TiB₂.

titane ne peuvent pas être en équilibre thermodynamique, tandis que le TiB peut être en équilibre thermodynamique avec ces deux espèces. Aussi est-il logique qu'il se forme du TiB dès que les processus de diffusion entrent en jeu.

Tableau 3 – Constante de réaction et énergie d'activation pour la croissance du TiB à l'interface TiB₂/Ti.

Étude	Phase	k0 (x 10 ⁻⁵ m.s ^{-1/2})	Q (kJ.mol ⁻¹)
Reeves [136]	α	1,2	140
	β	420	260
Jong [66]	α	101,2	240
	β	-	-
Jong [136] (communication privée avec Reeves)	α	8,7	187
	β	-	-
Fan [106]	α	17	190
	β	-	-
Mogilesky [138] (extrapolées depuis ses expériences)	α	26	310
	β	2	211

Reeves [136] (Figure 21) propose que dans un premier temps, le bore diffuse du TiB₂ vers la matrice non encore saturée en bore pour former TiB-B27 en raison de cette déplétion locale dans TiB₂. Ceci a pour conséquence la migration de l'interface de réaction TiB₂/TiB vers le cœur du TiB₂. Les borures ayant une composition non parfaitement stœchiométrique, la diffusion peut y opérer avec un flux de diffusion de titane vers TiB₂ et de bore vers la matrice titane. Par ailleurs, la sursaturation en bore de la matrice conduit à la germination de TiB et sa croissance dans la matrice. Des aiguilles germent à l'interface entre la particule d'origine et la matrice.

Une diffusion rapide du bore le long de la direction <010> des aiguilles rend possible leur croissance, mais permet aussi à la couche dense de TiB de continuer à se former au détriment du TiB₂, vers l'intérieur de la particule. La formation de la couche dense de TiB au détriment du TiB₂ se fait en respectant la relation d'orientation [106,136,139] donnée ci-dessous :

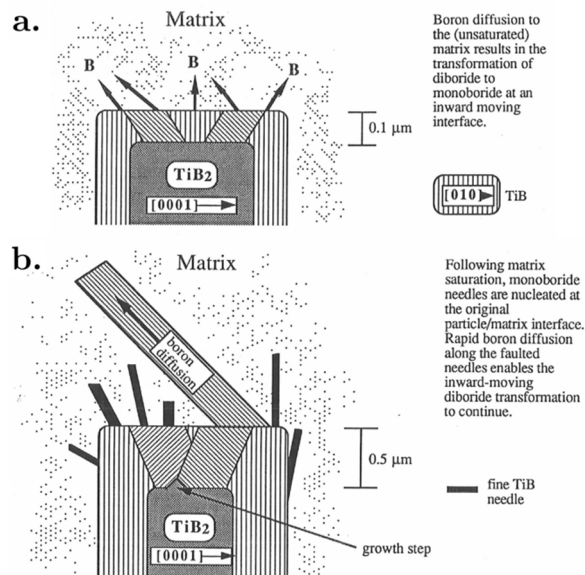


Figure 21 – Extrait de Reeves [136] – Processus de conversion du TiB₂ en TiB.

Selon Reeves, la réaction est aussi favorisée par les nombreuses fautes d'empilement présentes dans la couche de réaction, dues selon lui aux déformations associées au changement de structure cristalline. Elles créent un gradient en bore dans cette zone. Il a réalisé des mesures de composition par spectrométrie Auger dans TiB₂, la zone dense de TiB puis la matrice. Pour quantifier le bore

et le titane, il utilise TiB_2 en référence, en considérant une composition stœchiométrique. Les résultats sont présentés sur la Figure 22. L'évolution du ratio B/Ti est portée en fonction de la distance depuis le centre de la particule TiB_2 . L'évolution du ratio semble montrer une diminution progressive du niveau de bore par rapport au titane. Néanmoins, compte tenu de la taille du volume sondé (résolution spatiale), l'auteur montre que des erreurs de mesure sont faites pour les points proches des limites des domaines, ceux-ci englobant en partie le domaine voisin. Les mesures faites ne représentent donc pas une diminution réelle du niveau de bore, excepté peut-être pour le point au centre de la couche de TiB. L'auteur attribue cette diminution (ratio correspondant à $Ti_{0,5}B_{0,4}$) aux nombreuses fautes d'empilement dans la couche de TiB.

D'autres hypothèses ont été proposées quant à l'origine de la cinétique rapide de réaction comme celle de De Graef *et al.* [63] qui ont considéré des "tuyaux libres" de diffusion du bore (« boron free pipes »).

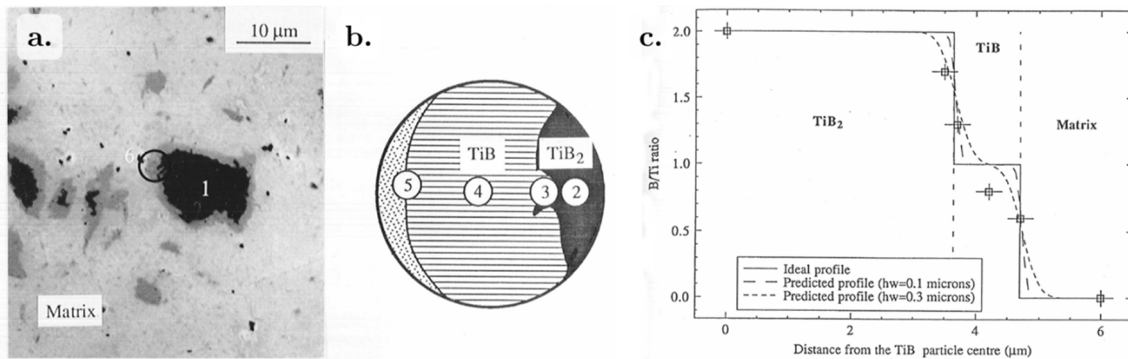


Figure 22 – Extrait de Reeves [136] – Analyse de la zone de réaction TiB_2/TiB par spectrométrie Auger, a. Zone analysée, b. Position des volumes sondés, c. Résultats.

2^{ème} étape

Au cours de la 2^{ème} période, la conversion continue à progresser vers le cœur de la particule de TiB_2 et dans le même temps, la densité de précipités TiB sous forme aiguillée augmente.

De nombreux auteurs s'appuient sur le mécanisme de croissance des aiguilles proposé par Fan *et al.* [106]. Ce mécanisme est principalement basé sur la cristallographie de la phase TiB-B27. Les auteurs indiquent que le chemin de diffusion préférentiel du bore dans le TiB-B27 pourrait être selon la direction $\langle 010 \rangle$, se basant sur les atomes plus proches voisins de l'atome de bore mais aussi sur la taille des canaux pour cette diffusion. De plus, selon eux, la croissance normale à des plans contenant du bore et du titane à teneur égale serait plus rapide, ce qui est aussi le cas dans la direction $\langle 010 \rangle$. Enfin, la densité de liaisons fortes (de type bore-bore, ces liaisons sont considérées comme étant quasi covalentes par Panda *et al.* [140]) est plus importante dans la direction $\langle 010 \rangle$. Ces facteurs, concluent ces auteurs, entraînent une croissance très anisotrope du TiB-B27, avec une cinétique de croissance plus rapide dans la direction $\langle 010 \rangle$, menant ainsi à une forme aiguillée. De nombreuses études ont depuis confirmé expérimentalement le lien entre le sens long des aiguilles et cette direction de croissance.

Ce mécanisme explique la croissance sous forme aiguillée du TiB, mais pas le passage de TiB sous forme massive à TiB sous forme aiguillée. De plus, il n'est pas fait mention ici de sursaturation en bore dans la matrice puis précipitation, comme il a pu l'être fait lors de l'étude du couple de diffusion (voir I.C.3.1, p.15).

3^{ème} étape

La troisième étape correspond à la disparition des TiB de forme sphérique et au grossissement des aiguilles de TiB. Les évolutions morphologiques des précipités TiB dépendent des conditions d'élaboration du composite, des conditions de traitement et de la fraction volumique de TiB. Lorsque le composite est exposé à haute température pendant une longue durée, la tendance est la présence d'une seule famille de taille de précipités de forme aciculaire répartis de manière relativement homogène, sans évolution de la fraction de renforts dans le composite.

Mais, plusieurs auteurs [6,130,141–144] ont montré qu’il n’existe en général pas une seule famille de taille d’aiguille au cours de cette troisième étape, mais une distribution bimodale de taille d’aiguille. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer cette distribution, liées notamment aux différentes techniques de production. À titre d'exemple, pour Sahay *et al.* [141], ceci est dû principalement à un problème d’encombrement. Ainsi, une fois que la croissance des grandes aiguilles est entravée par d'autres grandes aiguilles, de petites aiguilles sont amenées à se former, tandis que pour Banerjee [144], ce phénomène est dû à une précipitation du bore en sursaturation dans la matrice, sous forme de TiB.

Dans le cas d’une faible quantité initiale de TiB₂, Sahay *et al.* [141] penchent pour une croissance d’un nombre limité de précipités aciculaires TiB par source de bore (voir Figure 23). Ces aiguilles croissent sans se gêner, d’autant plus que la taille initiale des TiB₂ est grande (et donc leur nombre faible). Au contraire, dans le cas d’une forte quantité initiale de TiB₂, la croissance des aiguilles va rapidement être entravée, entraînant ainsi la formation de petites aiguilles depuis la source de bore à l’interface avec la matrice.

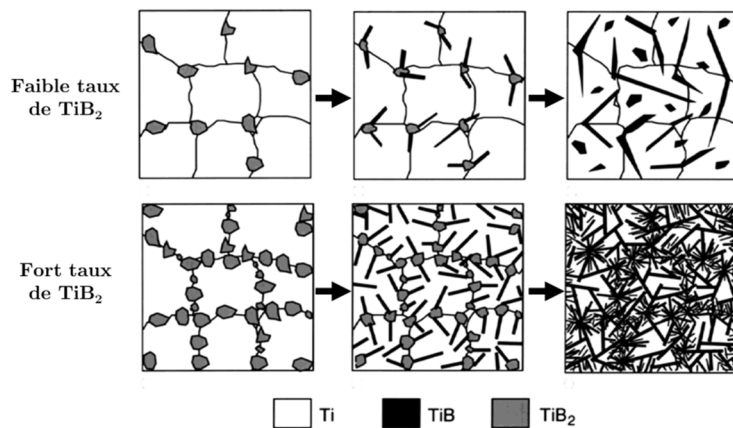


Figure 23 – Inspiré de Sahay *et al.* [141] – Formation des aiguilles de TiB dans le cas d’une faible quantité initiale de TiB₂ et d’une forte quantité initiale de TiB₂.

Ceci semble confirmé par les résultats de Dartigues [33]. La longueur des aiguilles diminue lorsque la fraction volumique de TiB augmente (Figure 24).

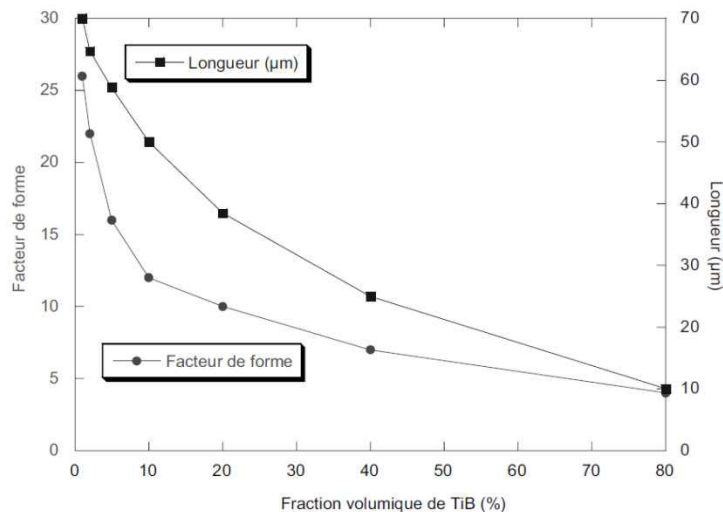


Figure 24 – Extrait de Dartigues [33] – Évolution de la longueur et du facteur de forme des aiguilles de TiB en fonction de la fraction volumique de TiB, pour un recuit de 200 heures à 1100°C.

Gorsse [6] a également étudié l’évolution de la distribution bimodale d’aiguilles en fonction de la durée du recuit à 1100°C. Ces évolutions sont portées sur les Figures 25 et 26. Il distingue deux périodes :

- Une première période (pendant les 4 premières heures de maintien isotherme), qui correspond à la germination d'aiguilles de TiB à partir de la source de bore ; une augmentation rapide de la densité de petits précipités (P1) est observée alors que la densité des plus grands (P2) augmente plus lentement. De plus, la forte augmentation du nombre de borures durant cette période se traduit par une diminution de leur taille moyenne.

- Une deuxième période, au-delà de 4 heures de maintien, où le nombre de borures de petite taille P1 décroît, le nombre de grandes aiguilles augmente et la longueur augmente. Cette étape correspond à un phénomène de croissance/coalescence.

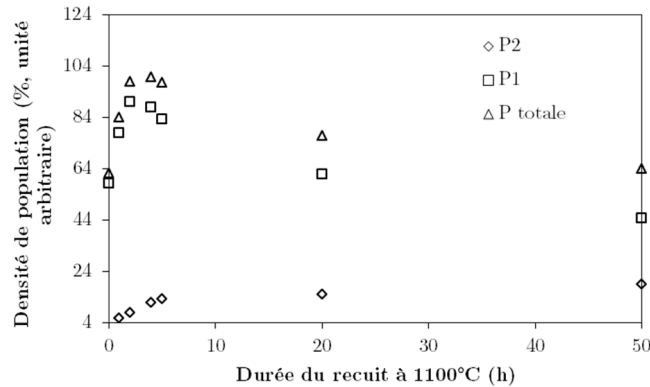


Figure 25 – Extrait de Gorsse [6] – Évolution des populations d'aiguilles, P1 pour les petites et P2 pour les grandes, en fonction de la durée de recuit à 1100°C.

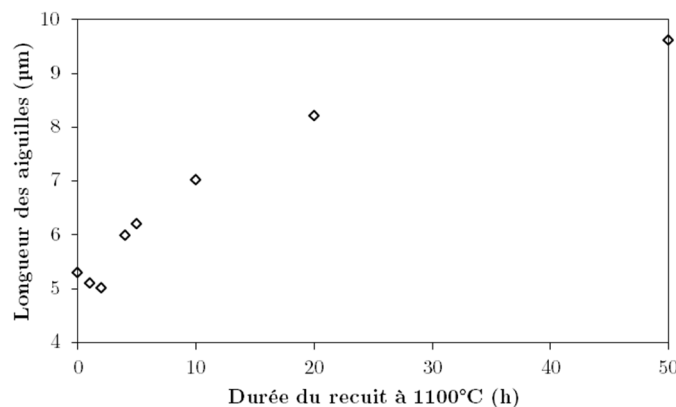


Figure 26 – Extrait de Gorsse [6] – Longueur moyenne des aiguilles en fonction de la durée de recuit à 1100°C.

Godfrey [99], Saito [145] et Dartigues [33] ont également étudié la taille des renforts TiB après des traitements longs à 1100°C et 1300°C. Ils observent aussi une augmentation de la taille des aiguilles dont la longueur atteint 8 à 9,5 µm pour des temps de maintien de 100 h à 1300°C [145] ou 60 h à 1100°C [6]. Saito (Figure 27) observe une augmentation de la longueur des aiguilles qui évolue en $t^{1/3}$, et peu d'évolution pour les temps les plus longs (> 50 h).

Le mécanisme de croissance des grandes particules de TiB au détriment d'autres TiB a été discuté par les différents auteurs. Fan [146] écarte l'hypothèse de l'effet Gibbs-Thomson [147,148] ou de la maturation/murissement d'Ostwald [149] sans apporter de réponse claire, tout comme Tricker [150], ou encore Saito [145].

I.D.2.1.2. Influence de la matrice sur le processus de conversion

Il semble difficile de quantifier l'influence de la matrice sur le processus de conversion. En effet, la plupart des études utilise une matrice de Ti-6Al-4V. Néanmoins, comme les borures peuvent contenir certains éléments d'alliage de la matrice (voir I.C.1.2), la diffusion de ces derniers peut influencer la cinétique de formation des TiB.

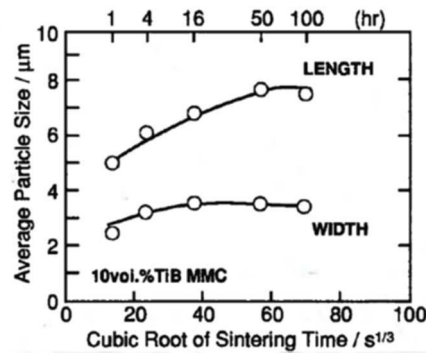


Figure 27 - Extrait de Saito [145] - Évolution de la taille des aiguilles de TiB en fonction de la durée de recuit à 1300°C.

Par ailleurs, la présence de certains éléments pourrait favoriser la formation d'une structure métastable de TiB, le TiB-B_f [63]. Ceci a été observé avec l'addition de Ta ou de Nb dans les alliages intermétalliques TiAl [151].

I.D.2.2. Influence du renfort sur la matrice

La formation/présence d'une nouvelle phase dans la matrice en alliage de titane n'est pas sans conséquence sur l'évolution de sa microstructure. Les paragraphes qui suivent s'attachent à montrer l'influence connue des TiB sur la formation/évolution des microstructures dans la matrice en alliage de titane.

I.D.2.2.1. Effet de raffinement de grain

Tout comme pour les composites produits par voie fonderie, une diminution de la taille de grain est notable pour les composites Ti-TiB produits par métallurgie des poudres. Les mesures de taille de grain portent sur celle des grains α ou encore des grains β parents, présents à haute température.

Godfrey [99] a caractérisé la taille des grains α après traitement thermique prolongé à diverses températures (Figure 28). Il montre qu'après un maintien à 1000°C, la taille des grains α d'un Ti-6Al-4V renforcé par 0,1 wt.% de bore produit par broyage de poudre et compaction est approximativement deux fois plus faible que celle des grains α d'un alliage Ti-6Al-4V produit par la même méthode sans ajout de bore. Le mécanisme proposé est l'épinglage des joints de grain (« Zener Pinning » [152]), sans que l'auteur ne précise si ce sont les grains α ou β qui sont épinglés.

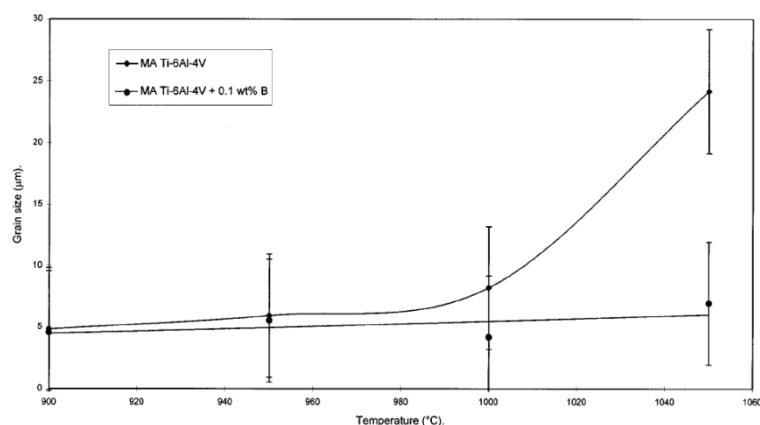


Figure 28 – Extrait de Godfrey *et al.* [99] - Influence de TiB sur la taille des grains α , pour un alliage Ti-6Al-4V, en fonction de la température de recuit. Recuit de 2 heures.

Ce mécanisme est confirmé pour la phase α , mais aussi pour la phase β par Dartigues [33], Saito [153], Marty *et al.* [154], et plus récemment par Yang *et al.* [155] sur trois alliages : le Ti-Grade 2, le Ti-6Al-4V et le Ti-10V-2Fe-3Al. Ces derniers ont produit leurs matériaux par frittage de poudres, avec de très faibles additions de B (de 0,1 wt.% à 0,9 wt.%). Ils montrent, à l'aide d'une quantification par analyse d'image, la réduction de la taille des grains β dans les alliages bruts de

frittage (frittage à 1350°C pendant 2 heures). La Figure 29 reprend deux résultats de cette étude montrant la réduction de la taille des grains parents β et de la longueur des lattes α . Pour un alliage TA6V, cette longueur moyenne de lattes α est divisée par 3 par l'addition de 0,1 wt.% de B. Ils expliquent cette réduction par une nucléation hétérogène de la phase α sur les TiB, les deux phases ayant un écart paramétrique (« lattice mismatch ») très faible ($< 3,6\%$).

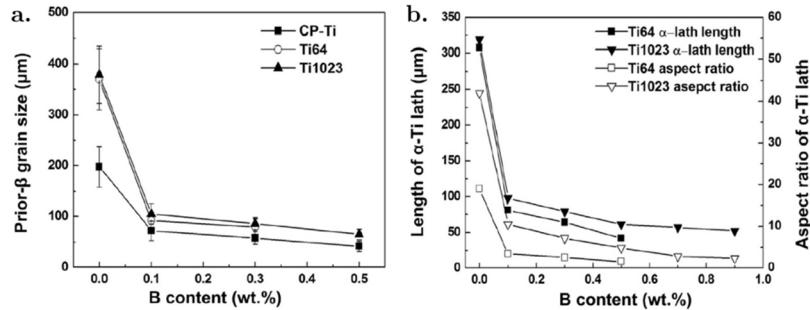


Figure 29 – Extrait de Yang *et al.* [155] – a. Taille des grains β primaires, b. Taille et facteur de forme des lamelles α .

Pour compléter ce constat fait sur les matériaux produits par voie solide, il peut être intéressant de revenir sur les résultats obtenus pour des matériaux élaborés par fonderie. Hecht *et al.* introduisent leur article sur le raffinement de la microstructure des intermétalliques TiAlNb [156] par une remarque : le raffinement de la microstructure des alliages de titane ou des intermétalliques TiAl par de faibles additions de bore n'est pour eux pas dû uniquement au raffinement de la taille du grain β ⁵ mais également à l'influence des borures sur la transformation de la phase cubique centrée vers la phase hexagonale compacte. Dans leur étude, ils démontrent la germination hétérogène de la phase hexagonale compacte sur les borures qui servent alors de précurseurs, sur la base d'un mécanisme proposé initialement par Saqib *et al.* [161]. Dans ce cas les RO de Burgers (RO 1) ne seraient pas respectées. La Figure 30 reprend une étude EBSD faite sur un Ti-43Al-8Nb-0,2C-0,2B (compositions données en at.%), couplée à une méthode analytique développée par Gey et Humbert [162], permettant d'identifier les grains α respectant les relations de Burgers et, de fait, se formant à partir de β . Ils montrent ainsi que beaucoup de grains α se forment à partir des borures présents dans les zones interdendritiques, sans respecter les relations d'orientation de Burgers, et expliquent ainsi le raffinement des grains α .

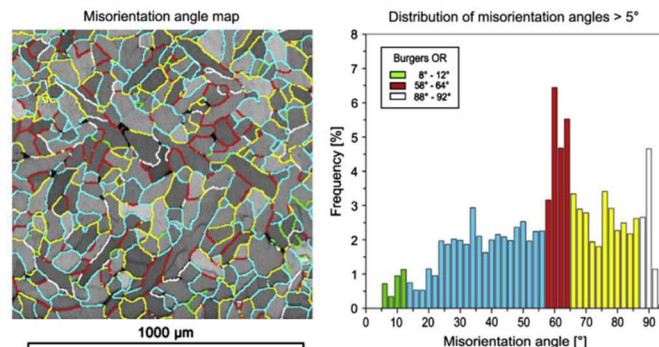


Figure 30 - Extrait de Hecht *et al.* [156] - Analyse EBSD d'un alliage TiAlNb montrant les nombreux grains α ne respectant pas Burgers avec le grain β parent. Les grains α respectant Burgers ont une désorientation de couleur verte, rouge et blanche.

⁵ La taille de grain β plus faible est associée à une nucléation de borures dans la zone de liquide en avant du front de solidification en surfusion constitutionnelle [157], ou à l'inoculation de borures lors de la solidification [158], la précipitation/présence des borures favorisant la nucléation de la phase β du titane [159], ou la fragilisation des dendrites dont les extrémités peuvent se fragmenter et agir comme des sites de nucléation [160]).

I.D.2.2.2. Morphologie des phases de la matrice

Certaines études ont aussi montré que la présence de TiB peut modifier la morphologie des grains α de la matrice. Plusieurs auteurs [155,163,164] ont en effet montré sur plusieurs alliages (Ti-6Al-4V, Ti-3Al-10V, Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0,5Fe) que, suite à un traitement dans le domaine β , la morphologie de la phase α à l'issue d'un refroidissement lent est lamellaire dans les alliages sans TiB et est équiaxe en présence de TiB. L'exemple le plus visuel est certainement celui de Hill *et al.* [163], dont les microstructures sont reprises sur la Figure 31.

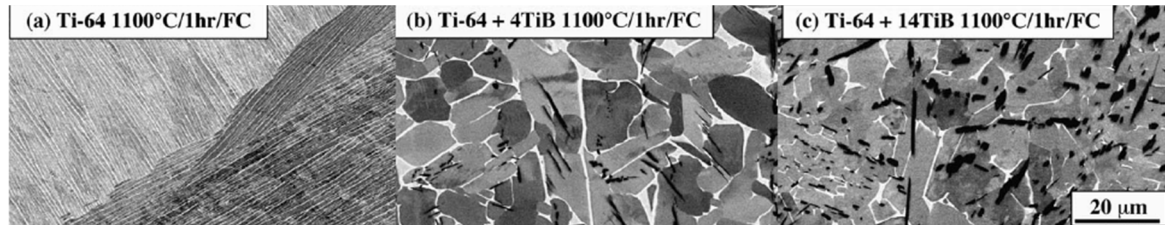


Figure 31 – Extrait de Hill *et al.* [163] – Modification de la morphologie de la phase α due à la présence de TiB, suite à un traitement dans le domaine β et un refroidissement lent.

Les mécanismes sous-jacents sont encore mal connus. Les études sur le sujet lient cette morphologie à la germination de la phase α sur les TiB, à l'existence de relations d'orientation entre TiB et les phases α et β de la matrice (voir le paragraphe suivant I.D.2.3), aux très faibles écarts paramétriques dans certaines directions cristallographiques entre les différentes phases, ou encore à la présence d'un péritectioïde dans le diagramme de phases.

I.D.2.3. Relations d'orientation matrice/renfort

De nombreuses relations d'orientation ont été identifiées entre TiB et les phases α et β de la matrice. Le Tableau 4 rapporte celles entre la phase α et TiB-B27.

L'une d'entre-elles semble néanmoins, revenir plus souvent, et pour plusieurs alliages différents :

$$\text{RO 3} \quad (001)_{\text{B27}} // (0001)_{\alpha}, [010]_{\text{B27}} // [11\bar{2}0]_{\alpha}$$

Sasaki *et al.* [165] suggèrent que la relation d'orientation entre α et le TiB pourrait différer en fonction du plan sur lequel la phase α germe. En effet, ces auteurs ont constaté que TiB-B27 présente en général une forme hexagonale, avec les plans d'habitat suivants : (100), (101) et (10 $\bar{1}$). Ceci pourrait ainsi conduire à des RO différentes.

Dans une étude de 2012, Hu *et al.* [166] ont étudié ces mécanismes sur un alliage Ti-44Al-8Nb-1B en réalisant des essais de trempe au cours de la solidification dirigée. Les alliages TiAl étudiés s'apparentent aux alliages de titane classiques, puisqu'ils se solidifient en phase β , puis se transforment au cours du refroidissement en phase α_2 (Ti₃Al), phase hexagonale compacte ordonnée en satisfaisant la relation de Burgers [39]. Hu *et al.* ont montré que certains de ces grains α_2 peuvent se former au cours du refroidissement sans respecter la relation d'orientation avec le grain β parent. Les auteurs expliquent ce fait par la présence des précipités TiB, formés avant la phase α_2 au cours du refroidissement, et ayant agi comme sites de germination pour cette phase. Les grains α_2 formés à partir d'un TiB sont alors en relation d'orientation avec ce TiB.

Ces résultats intéressants pourraient être transposables aux alliages Ti-B. Les premières études semblent déjà le montrer [155,156,165]. Cela pourrait aussi expliquer les nombreuses relations d'orientation trouvées entre renforts et phases de la matrice de titane (α et β), et donc les différentes orientations possibles pour la phase α dans un même alliage, d'autant que, comme le signal Oehring *et al.* [151], ce nombre augmente encore si l'on considère les différentes structures cristallines pour les borures (B_f etc.).

Tableau 4 – Relations d'orientation TiB-B27/ α .

Relation	Ref.	Système
$(100)_{B27} // (\bar{2}110)_{\alpha}$, $[010]_{B27} // [01\bar{1}0]_{\alpha}$ $(001)_{B27} // (0002)_{\alpha}$, $(101)_{B27} // (4221)_{\alpha}$ Et $(010)_{B27} // (\bar{2}110)_{\alpha}$, $(200)_{B27} // (0002)_{\alpha}$ $[001]_{B27} // [01\bar{1}0]_{\alpha}$	[167,168]	CP Ti + TiB
$(001)_{B27} // (0001)_{\alpha}$, $[010]_{B27} // [11\bar{2}0]_{\alpha}$	[143]	CP Ti + TiB
	[164]	Ti-6Al-4V + TiB
	[169]	Ti-6Al-4V + TiB
	[165]	Ti-15Mo-2,6Nb-3Al-0,2Si-0,12B
	[163]	Ti-6Al-4V + TiB
$\{010\}_{B27} // \{11\bar{2}0\}_{\alpha}$ $\{001\}_{B27} // \{1\bar{1}01\}_{\alpha}$ $\{100\}_{B27} // \{1\bar{1}0\bar{2}\}_{\alpha}$	[144,170]	CP Ti + TiB
$(101)_{B27} // (01\bar{1}0)_{\alpha}$, $[010]_{B27} // [11\bar{2}0]_{\alpha}$	[164]	Ti-6Al-4V + TiB
$(001)_{B27} // (0001)_{\alpha}$, $[010]_{B27} // [11\bar{2}0]_{\alpha}$ $\{101\}_{B27} // (0001)_{\alpha}$, $[010]_{B27} // [11\bar{2}0]_{\alpha}$ $(001)_{B27} // (0111)_{\alpha}$, $[010]_{B27} // [11\bar{2}0]_{\alpha}$	[171]	Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0,5Fe + TiB
$(101)_{B27} // (0001)_{\alpha}$, $[\bar{1}31]_{B27} // [0\bar{1}10]_{\alpha}$	[155]	CP Ti + TiB
$(001)_{B27} // (0001)_{\alpha}$, $[010]_{B27} // [0\bar{1}10]_{\alpha}$		Ti-6Al-4V + TiB
$(100)_{B27} // (10\bar{1}0)_{\alpha}$, $[0\bar{1}1]_{B27} // [0\bar{1}11]_{\alpha}$		Ti-10V-2Fe-3Al + TiB
	[172]	Ti-4Fe-7Mo+TiB
$(010)_{B27} // \{11\bar{2}0\}_{\alpha}$, $\langle\bar{1}02\rangle_{B27} // [0001]_{\alpha}$	[106]	Ti-6Al-4V + TiB
$(201)_{B27} // (10\bar{1}1)_{\alpha}$ $(001)_{B27} // (10\bar{1}1)_{\alpha}$ $(101)_{B27} // (1\bar{2}10)_{\alpha}$ Et $(010)_{B27} // (1\bar{2}10)_{\alpha}$ $(100)_{B27} // (10\bar{1}0)_{\alpha}$ $(001)_{B27} // (0001)_{\alpha}$	[50]	CP Ti + TiB
$[\bar{1}04]_{B27} // [0\bar{1}11]_{\alpha}$, $[010]_{B27} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha}$	[173]	Ti-6Al-4V + TiB
$(\bar{1}01)_{B27} // (\bar{1}100)_{\alpha}$, $[010]_{B27} // [11\bar{2}0]_{\alpha}$ $(\bar{1}01)_{B27} // (\bar{1}101)_{\alpha}$, $[010]_{B27} // [11\bar{2}0]_{\alpha}$ $(200)_{B27} // (\bar{1}101)_{\alpha}$, $[010]_{B27} // [11\bar{2}0]_{\alpha}$	[165]	Ti-15Mo-2,6Nb-3Al-0,2Si-0,12B
$(200)_{B27} // (10\bar{1}1)_{\alpha}$, $(101)_{B27} // (0002)_{\alpha}$, $(101)_{B27} // (10\bar{1}2)_{\alpha}$, $(200)_{B27} // (10\bar{1}2)_{\alpha}$, $(101)_{B27} // (10\bar{1}0)_{\alpha}$, $(200)_{B27} // (10\bar{1}0)_{\alpha}$ $(200)_{B27} // (0002)_{\alpha}$,	[174]	CP Ti + TiB

Le Tableau 5 donne les relations d'orientation tirées de la littérature entre TiB-27 et la phase β . Ces relations sont beaucoup moins nombreuses que celles pour la phase α . Ceci peut s'expliquer par la très faible présence de la phase β à température ambiante dans la plupart des alliages étudiés, les alliages utilisés étant souvent des alliages α/β , et non des alliages β ou β -métastables. Cependant il faut garder à l'esprit que la nature des phases présentes aux températures de traitement peut être différente de celle caractérisée à température ambiante.

On peut noter plusieurs cas pour lesquels la relation d'orientation suivante est respectée entre β et B27 :

RO 4

 $(001)_{B27} // \{011\}_\beta, [010]_{B27} // \langle 111 \rangle_\beta$

Il est alors possible de trouver, entre la phase α environnante et B27, la relation citée plus haut comme celle la plus commune. La phase α croît ainsi en respectant la relation de Burgers avec la phase β .

Tableau 5 - Relations d'orientation TiB-B27/ β .

Relation	Ref.	Système
$(100)_{B27} // (100)_\beta, [010]_{B27} // [010]_\beta$ $(100)_{B27} // (110)_\beta, [010]_{B27} // [001]_\beta$ $(100)_{B27} // (11\bar{2})_\beta, [010]_{B27} // [111]_\beta$	[169]	Ti-6Al-4V + TiB
$(001)_{B27} // \{011\}_\beta, [010]_{B27} // \langle 111 \rangle_\beta$	[171] [163] [172,175]	Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0,5Fe + TiB Ti-6Al-4V + TiB Ti-4Fe-7Mo+TiB

I.D.3. Propriétés des composites Ti-TiB

Les mécanismes de renforcement mis en jeu pour expliquer le comportement mécanique des composites à matrice métallique sont rappelés avant de présenter les propriétés des composites Ti-TiB, les relations entre propriétés de ces composites et leurs microstructures et bien sûr les propriétés du TiB seul. La première partie portant sur les mécanismes de renforcement s'appuie sur l'ouvrage de Clyne et Withers, « An Introduction to Metal Matrix Composites » [176], qui résume synthétiquement l'état des connaissances sur ces matériaux.

I.D.3.1. Mécanismes de renforcement dans les composites particuliers

Les composites à renforts particuliers se situent, du point de vue mécanique, entre les alliages à durcissement structural et les composites à fibres continues [176]. En effet, contrairement aux alliages à durcissement structural, les particules dures sont trop grandes (1 à 100 μm) pour jouer un rôle sur le mouvement des dislocations qui se propagent dans la matrice (épinglage ou contournement) ; le renforcement est donc associé à un transfert de charge entre matrice et renfort. Mais, contrairement aux composites à fibres continues, les propriétés de la matrice jouent un rôle primordial dans la réponse mécanique du matériau. L'analyse du rôle des renforts est faite en considérant le domaine de déformation élastique, puis plastique et enfin la rupture.

Domaine Elastique

Dans le domaine élastique, la notion de transfert de charge, et plus généralement, le concept de partage de charge entre matrice et renfort, joue un rôle central dans l'analyse du comportement mécanique des matériaux à renforts particuliers. À l'équilibre, la charge appliquée sur le composite est égale à la somme de la charge subie par la matrice et de la charge subie par le renfort, chacune pondérée par le taux de renforts. Ce qui conduit à l'équation suivante :

$$\text{Éq. 8} \quad (1 - f)\bar{\sigma}_M + f\bar{\sigma}_R = \sigma_A$$

où

- f est le taux de renforts (sans unité),
- $\bar{\sigma}_M$ et $\bar{\sigma}_R$ les contraintes moyennes volumiques pour la matrice et le renfort (en MPa),
- σ_A la contrainte appliquée (en MPa).

Ainsi, une certaine proportion de la charge va être supportée par la matrice, et l'autre par le renfort. Cette proportion va dépendre bien sûr du taux de renforts, mais aussi de l'efficacité de ces renforts (facteur de forme, orientation par rapport à la sollicitation...).

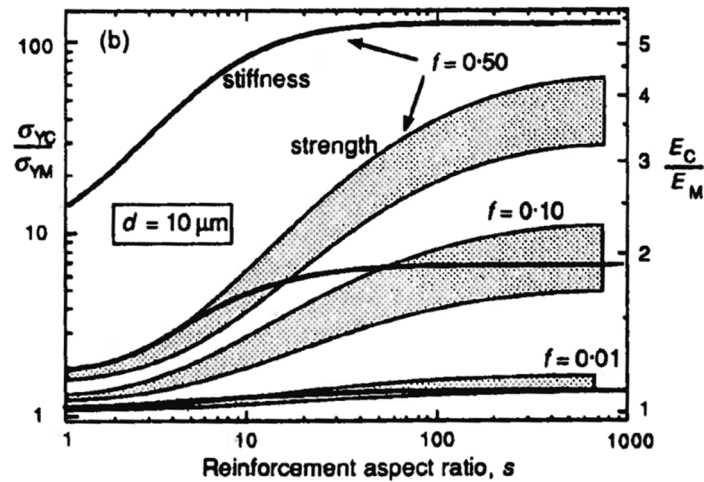


Figure 32 – Extrait de Clyne et Withers [176] – Représentation schématique de l'évolution de la limite d'élasticité σ_{yc} (domaine grisé) et du module de Young E_c (courbe noire) du composite (respectivement ramenés à la limite d'élasticité et au module de Young de la matrice) en fonction du facteur de forme (s) des renforts, pour différents taux de renforts (f), et pour un diamètre équivalent moyen de renfort $d = 10 \mu\text{m}$.

Ainsi un composite aura un module de Young d'autant plus élevé que le taux de renforts et le facteur de forme sont élevés (Figure 32), ou s'il est orienté avec sa longueur caractéristique la plus grande parallèle à la charge (Figure 33). Ce mécanisme est aussi valable pour la limite d'élasticité.

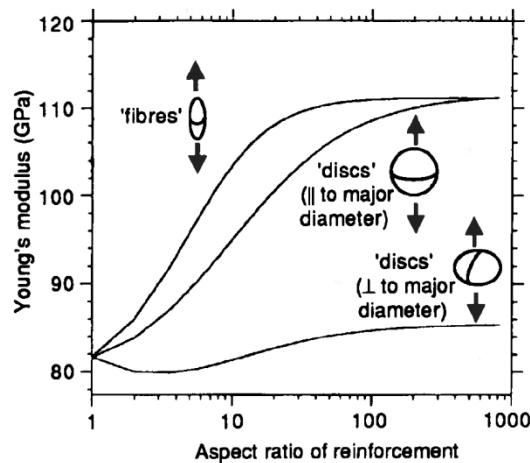


Figure 33 – Extrait de Clyne et Withers [176] – Evolution du module de Young pour un composite à matrice aluminium, renforcé avec 10 vol.% de SiC. Les renforts sont soit des fibres, soit des disques dont le diamètre est parallèle à la direction de sollicitation, soit des disques dont le diamètre est perpendiculaire à la direction de sollicitation.

Domaine Plastique

Comme beaucoup d'alliages structuraux, ces composites doivent aussi pouvoir supporter une faible déformation plastique en service. Il est donc très important d'analyser et de comprendre la réponse mécanique du matériau dans ce domaine de déformation. Plusieurs éléments entrent en jeu, notamment : i) le partage de charge comme pour la réponse élastique, ii) les possibilités d'accommodation de la déformation aux interfaces matrice/renfort, iii) la déformation plastique de la matrice qui dépend de sa microstructure (en intégrant l'impact du renfort (présence de dislocations, raffinement de grains...), ou encore iv) la santé matière (pas de porosité par exemple), qui se révèle être un critère important pour ces matériaux réputés difficiles à fabriquer.

La Figure 34 illustre en partie les problématiques rencontrées dans l'analyse du comportement plastique des composites. En utilisant une modélisation de type Eshelby (voir Annexe C, p,201), il est possible d'estimer le niveau de contrainte dans chacun des constituants du composite. Pour une contrainte moyenne donnée, la contrainte moyenne dans la matrice est inférieure à la

contrainte moyenne du composite du fait du partage de charge avec le renfort. Néanmoins, très localement au voisinage des renforts/inclusions, le niveau de contrainte dans la matrice est très proche de celui dans les inclusions. Ainsi, dans un cas général, pour une matrice de limite d'élasticité σ_{YM} égale à 200 MPa, le niveau de contrainte dans les régions proches des renforts va rapidement dépasser la limite d'élasticité de la matrice, et ce pour de très faibles contraintes appliquées (70 MPa), conduisant à une déformation plastique locale. Néanmoins, l'expérience a montré que la déformation plastique globale du matériau ne dépend pas uniquement de cette microdéformation locale. En effet, la limite d'élasticité des composites est souvent bien supérieure à celle de la matrice seule.

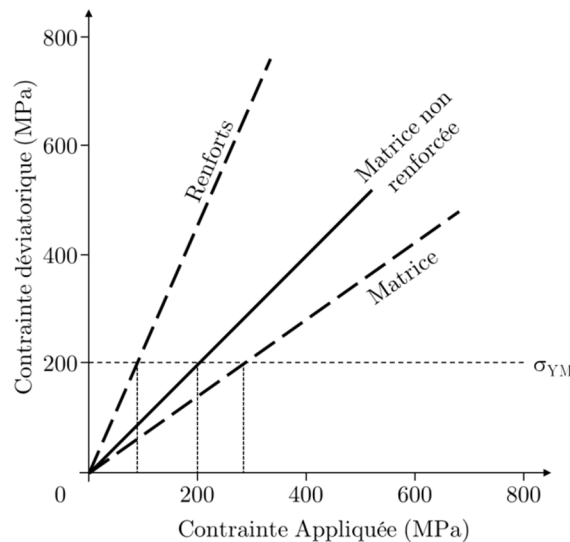


Figure 34 – Inspiré de Clyne et Withers [176] – Prédiction des contraintes moyennes dans les différents constituants du composite, en fonction de la contrainte appliquée.

Autre élément d'analyse, sous une charge donnée, même une très faible déformation de la matrice peut entraîner une incompatibilité de déformation importante entre le renfort et la matrice. Cette incompatibilité va conduire à un transfert de charge beaucoup plus important entre la matrice et le renfort, et donc un niveau de contrainte potentiellement trop important localement. Cette contrainte peut être relaxée par différents mécanismes, du glissement dans les phases mais aussi un cisaillement à l'interface matrice/renfort (ce qui montre l'importance d'une interface très forte) ou la rupture du renfort. Mais ceci conduit aussi à une diminution de la charge maximale supportable par le matériau composite.

L'analyse du domaine plastique du composite revient donc à comprendre comment va se déformer la matrice autour du renfort, et quel impact aura cette déformation sur le renfort.

Rupture

Plusieurs phénomènes peuvent initier la rupture du matériau composite : la rupture du renfort, la formation de cavités dans la matrice et la décohésion aux interfaces matrice/renfort. La rupture du renfort se produit principalement dans les particules les plus grosses ($> 20 \mu\text{m}$), plus susceptibles de contenir des défauts (inhérents à leur formation ou au procédé de fabrication) mais induisant aussi une plus grande incompatibilité de déformation avec la matrice, qui ont alors tendance à casser, et provoquer la rupture du composite.

Pour des composites avec des renforts plus fins ($\leq 5 \mu\text{m}$), la déformation se fait principalement dans la matrice avec la nucléation de cavités dans la matrice à proximité des renforts, là où la contrainte est la plus forte (voir plus haut). Cette nucléation peut avoir lieu directement dans la matrice, si la contrainte hydrostatique locale dépasse le seuil supportable par celle-ci. C'est souvent le cas dans des matériaux avec une interface matrice/renfort très forte. Mais dans les composites pour lesquels cette interface est plus faible, c'est une décohésion qui va être observée entre les deux constituants du composite. S'il est très difficile d'estimer la contrainte limite pour la matrice et la

force de cohésion à l'interface, il est possible d'estimer à partir d'observations expérimentales, les paramètres favorisant l'apparition de cavités, comme les amas de renforts, une surface importante de renforts normale à la direction de sollicitation, un facteur de forme important parallèle à la direction de sollicitation etc.

Modèles analytiques de prédiction des propriétés mécaniques

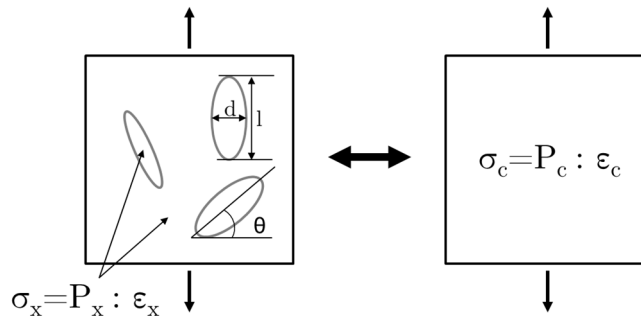


Figure 35 – Principe de l'homogénéisation pour la représentation des propriétés mécaniques des composites.

Divers modèles analytiques d'homogénéisation ont été développés pour prédire les propriétés mécaniques des composites. Ces modèles visent à prédire le comportement mécanique d'un matériau hétérogène, en utilisant les propriétés de chacun de ses constituants. Ainsi comme le montre la Figure 35, il est possible de transformer la contrainte σ_x , la déformation ϵ_x et les propriétés mécaniques P_x pour les x composants (matrice, renforts), en σ_c , ϵ_c et P_c , équivalents homogènes pour le composite, en fonction des paramètres propres au composite, comme la longueur des renforts (l), leur diamètre (d) ou encore leur désorientation par rapport à l'axe de sollicitation (θ).

Plusieurs modèles et plusieurs approches ont été développés, et appliqués aux composites à matrices métalliques. Les évolutions de module et de limite d'élasticité obtenues pour différents modèles sont rappelées en Annexe C, p.195.

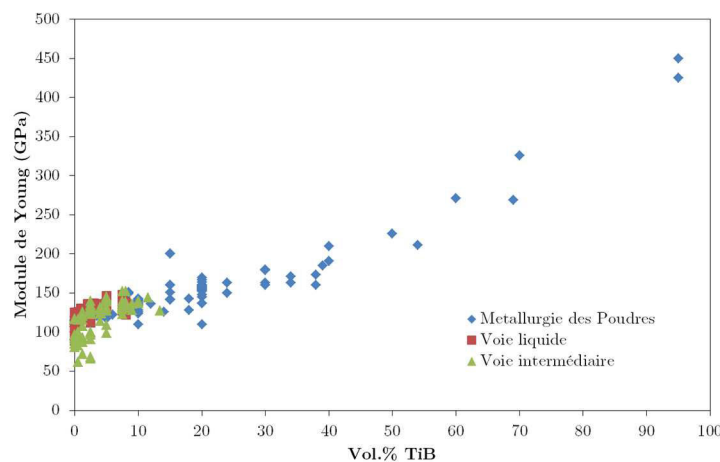


Figure 36 – Évolution du module de Young en fonction de la fraction volumique de TiB, pour les trois voies principales de production, basée sur l'ensemble des articles étudiés.

I.D.3.2. Propriétés types attendues pour les Ti-TiB

Le renforcement des alliages de titane par des particules de TiB vise à fortement améliorer les propriétés mécaniques de ces alliages (augmentation du module de Young, de la limite d'élasticité, des propriétés tribologiques etc.), tout en conservant certaines caractéristiques (comme la ductilité) raisonnablement élevées. Une compilation des valeurs de module de Young, de limite d'élasticité comme d'allongement plastique à rupture a été faite à partir des résultats de la littérature. Celles-

ci sont portées de la Figure 36 à la Figure 38.

La Figure 36 montre l'évolution du module de Young des composites Ti-TiB produits par les trois principales voies (voir I.D.1, p.19) en fonction de la proportion du taux de renforts TiB. Malgré la dispersion des résultats, comme attendu, le module de Young du composite augmente avec le taux de renforts, pour atteindre des valeurs proches de 140 GPa pour 10 vol.% de TiB, et 160 GPa pour 20 vol.% de TiB.

La Figure 37 montre l'évolution de la limite d'élasticité (a.) et celle de la contrainte à rupture (b.) pour des composites élaborés à partir d'une matrice TA6V et divers taux de renforts TiB, pour les trois principales voies de production.

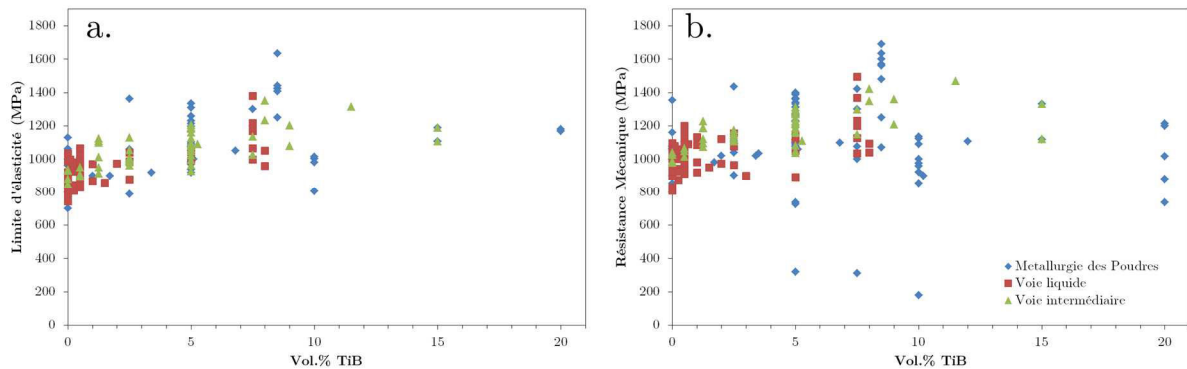


Figure 37 – Évolution de la limite d'élasticité (a.) et de la résistance mécanique (b.) pour des composites avec une matrice de Ti-6Al-4V, données en fonction de la fraction volumique de TiB, pour les trois voies principales de production, basée sur l'ensemble des articles étudiés.

Il est à nouveau possible de voir une forte variabilité des résultats sur ces graphiques, voire même des valeurs très faibles associées à une rupture précoce du composite dans certains cas autour de 300 MPa (Figure 37b). En effet, beaucoup de composites étudiés ne présentent aucune déformation plastique (seule une résistance mécanique maximale est donnée).

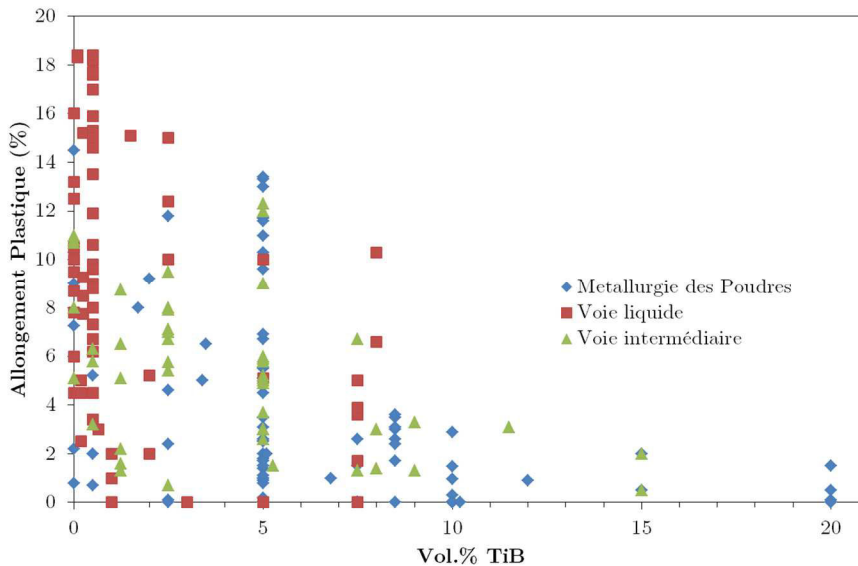


Figure 38 – Évolution de la déformation plastique à rupture en fonction de la fraction volumique de TiB, pour des composites avec une matrice de Ti-6Al-4V, pour les trois voies principales de production, basée sur l'ensemble des articles étudiés. Les publications donnant une valeur d'allongement totale ont été corrigées de 1 %, pour tenir compte de la déformation élastique.

La limite d'élasticité et la résistance mécanique semblent augmenter linéairement jusqu'à un maximum proche de 1600 MPa pour 9 vol.% de TiB. Pour des taux de renforts plus importants (> 10 vol.%), peu de données sont disponibles. Le seul résultat pour 20 vol.% de TiB conduit à une limite d'élasticité proche de 1200 MPa [177]. Sans que cela soit explicitement mentionné dans

la littérature, la grande dispersion des données semble principalement associée aux variations de microstructure de la matrice. L'influence de la microstructure de la matrice est détaillée dans le paragraphe suivant.

Les évolutions de l'allongement à rupture en fonction de la fraction de renforts sont illustrées Figure 38. Dès que le taux de renforts dépasse 5 vol.%, la déformation plastique à rupture chute drastiquement, sauf pour quelques exceptions. Ceci rend compte de la difficulté de produire un composite avec un fort taux de renforts, tout en gardant une certaine ductilité.

D'autres propriétés mécaniques ont été étudiées dans la littérature. Peuvent être citer en exemple la tenue en fatigue à température ambiante [178], ou en température [179], la traction en température [142], la flexion [180], la compression [93] ou encore la propagation de fissures [181]. Ces propriétés ne sont pas détaillées ici.

I.D.3.3. Relations microstructures-propriétés mécaniques

De nombreux auteurs ont cherché à faire le lien entre propriétés mécaniques obtenues et microstructures des composites Ti-TiB. Beaucoup des propriétés obtenues semblent perturbées par une mauvaise santé matière [182], donnant des résultats difficiles à interpréter, ou très inférieurs à ceux attendus.

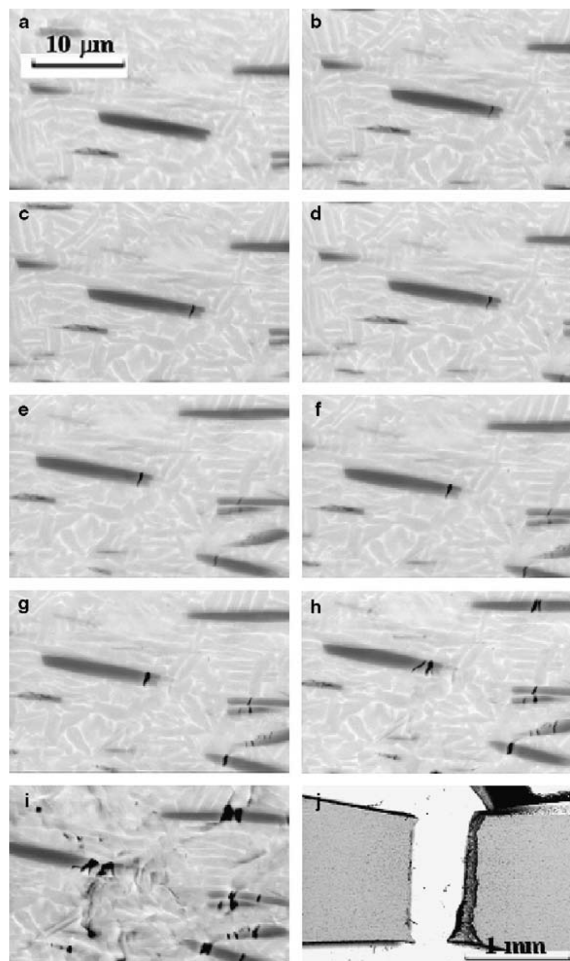


Figure 39 – Extrait de Boehlert *et al.* [132] – Micrographies prises en microscopie électronique à balayage au cours d'un essai de traction, à différents niveaux de contrainte : a. 0 MPa, b. 829 MPa, c. 913 MPa, d. 956 MPa, e. 1013 MPa, f. 1069 MPa, g. 1159 MPa, h. 1187 MPa, i. 1241 MPa, j. après la rupture.

Néanmoins, les tendances énoncées plus haut pour les composites à renforts discontinus (voir

I.D.3.1, p.34) semblent vérifiées pour ces matériaux, dans beaucoup de cas. Le module de Young va augmenter avec le taux de renforts, mais aussi avec l'efficacité de celui-ci (facteur de forme, orientation par rapport à la sollicitation...) [6]. Des renforts orientés de manière isotrope sont moins efficaces que des renforts orientés dans le sens de la sollicitation [142]. Dans les travaux publiés, la microstructure de la matrice n'a que peu d'impact sur le module de Young. En revanche, la limite d'élasticité, la contrainte à rupture et l'allongement à rupture sont tributaires à la fois du renfort et de la matrice.

Boehlert *et al.* [132], ont étudié à température ambiante par MEB *in situ* le comportement en traction d'un Ti-6Al-4V renforcé par des aiguilles de TiB orientées dans le sens de sollicitation (voir Figure 39). La rupture d'aiguille TiB est observée très tôt, pour une contrainte proche de 829 MPa. Cette valeur est égale à $0,75 \times \sigma_y$ (la valeur de la limite d'élasticité ($R_{p0,2}$) pour ce matériau composite est de 1079 MPa), mais est proche de la limite d'élasticité d'un alliage Ti-6Al-4V. L'endommagement se poursuit dans le renfort (de nombreuses autres aiguilles cassent) jusqu'à une contrainte appliquée de 1069 MPa, puis la matrice commence à se déformer plastiquement (confirmé par l'observation de lignes de glissement dans la matrice), avec de nouvelles ruptures dans les aiguilles qui se retrouvent fortement chargées. Enfin, les cavités créées par les ruptures d'aiguilles vont croître, puis finir par se joindre, entraînant la rupture finale du matériau.

Cette expérience montre des mécanismes confirmés par cette étude pour la rupture des composites Ti-TiB [142,182,183]. Ils montrent aussi quels paramètres ont un impact important, comme la taille des aiguilles [6], leur facteur de forme [6], leur répartition dans la matrice [99], mais aussi la matrice et sa capacité à accommoder la déformation localement [184].

L'influence de la taille des renforts comme celle de la microstructure de la matrice sont illustrées sur la Figure 40. La Figure 40a, extraite de la thèse de Gorsse [6], montre l'augmentation de la contrainte à rupture en fonction de la longueur moyenne des TiB (pour un taux de renforts non précisé par l'auteur dans ce cas), et l'histogramme de la Figure 40b montre l'évolution de la contrainte et de l'allongement à rupture pour un composite avec une matrice Ti-6Al-4V qui a subi un recuit à 900°C suivi d'une trempe et d'un revenu à différentes températures (ils jouent par ce traitement sur la morphologie et la taille des lamelles de α formées). Ces auteurs montrent ainsi le rôle de la matrice sur les propriétés mécaniques en traction du composite.

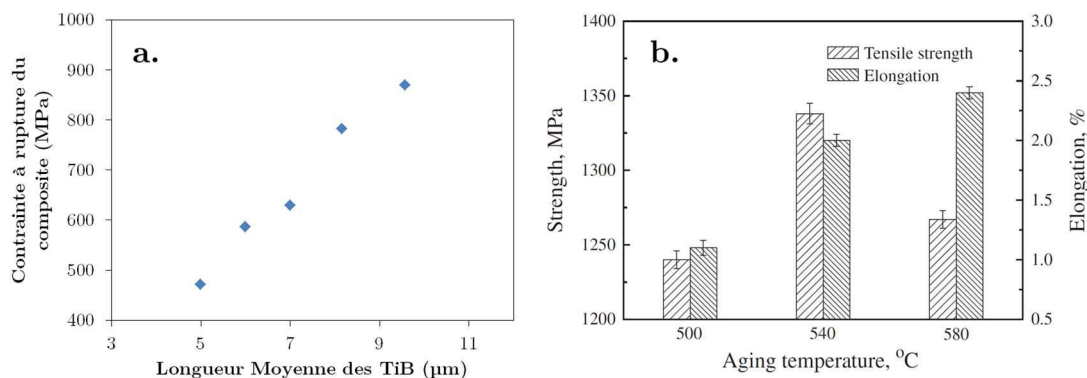


Figure 40 – a. Extrait de Gorsse [6] – Évolution de la contrainte à rupture des composites Ti-TiB en fonction de la tailles des aiguilles, b. Extrait de Huang *et al.* [184] – Évolution des propriétés mécaniques de composites Ti-TiB, en fonction de la température de revenu après une trempe depuis le domaine α/β .

I.D.3.4. Les propriétés du TiB

Aussi étonnant que cela puisse paraître, si les composites Ti-TiB sont étudiés depuis des décennies, les propriétés propres du TiB ne semblent toujours pas avoir fait consensus au sein de la communauté scientifique. Cette particularité est principalement due au fait que les TiB sont formés au sein même des composites, et sont très difficiles à former seul, ou à isoler. Ainsi, il faut bien souvent caractériser un ensemble comprenant du TiB, pour ensuite dissocier les contributions de chaque constituant, et ainsi en déduire les caractéristiques des TiB, voire utiliser des outils

numériques comme les calculs *ab initio*. Les propriétés recensées dans la littérature dépendent donc bien souvent des techniques/méthodes utilisées.

Le Tableau 6 rassemble les propriétés recensées dans la littérature pour le module de Young de TiB. Les valeurs varient entre 232 GPa et plus de 550 GPa. Les méthodes de micro- ou nano- indentation donnent des fourchettes très grandes (ceci pouvant être lié à la taille du renfort et à la prise en compte de la matrice). Les méthodes s'appuyant sur des méthodes numériques, que ce soit des calculs *ab initio* ou des calculs à partir de méthode d'homogénéisation, conduisent à une fourchette plus étroite (427 GPa – 530 GPa).

Tableau 6 – Module de Young du TiB, en fonction de la méthode de détermination.

Méthode de détermination	Valeur moyenne du module de TiB (GPa)	Source
Extrapolation d'après ZrB ₂	550	Fan <i>et al.</i> [185]
Micro-indentation	406	Constantidines <i>et al.</i> [186]
	232-622	Gorsse <i>et al.</i> [187]
Méthode Dynamique	371	Atri <i>et al.</i> [188]
	485	Gorsse <i>et al.</i> [187]
Calculs <i>ab initio</i>	530	Gorsse <i>et al.</i> [6]
	427	Panda <i>et al.</i> [140]
	448	Yan <i>et al.</i> [189]
Halpin-Tsai inversé	482	Gorsse et Miracle [142]
	444	Feng <i>et al.</i> [190]
Nano-indentation	450	Banerjee <i>et al.</i> [170]
	300-400	Hill [126]
	385	Sen et Ramamurty [191]
	520	Galvan <i>et al.</i> [192]
	450	Cao <i>et al.</i> [193]
	410	Lieberman [194]

D'autres propriétés étudiées par différents auteurs, comme la densité, le coefficient de Poisson, etc. sont rassemblées dans le Tableau 7.

Tableau 7 – Valeurs tirées de la littérature pour les autres propriétés physiques du TiB.

Propriété	Valeur	Source
Coefficient de Poisson	0,16	Atri <i>et al.</i> [188]
	0,15	Yan <i>et al.</i> [189]
		Panda <i>et al.</i> [140]
	0,3	Dubey <i>et al.</i> [181]
	0,14	Fan <i>et al.</i> [195]
Masse volumique (g.cm ⁻³)	0,11	Madtha <i>et al.</i> [196]
	4,6	Madtha <i>et al.</i> [196]
Coefficient de dilatation thermique (.10 ⁻⁶ K ⁻¹)	4,54	Cao <i>et al.</i> [193]
		Nakane <i>et al.</i> [197]
	8,6	Gorsse [6]
	7,15–11,32 (293–1653 K)	Madtha <i>et al.</i> [196]
Résistance mécanique (MPa)	7,15 (293 K)	Ravi Chandran <i>et al.</i> [177]
	6,2 (293 K)	Chen <i>et al.</i> [179]
	24-30 (293–1500 K) ⁶	Sun <i>et al.</i> [198]
Résistivité électrique (.10 ⁻⁷ Ω.m)	8000 (Module de Weillbull = 2)	Boehlert <i>et al.</i> [199]
	2200	Gorsse [6]
Résistivité électrique (.10 ⁻⁷ Ω.m)	3,4	Nakane <i>et al.</i> [197]
	2	Madtha <i>et al.</i> [196]

I.D.3.5. Mise en forme des CMM titane

Un autre avantage souvent mis en avant pour l'utilisation des CMM titane est la possibilité d'utiliser les moyens de mise en forme classiquement utilisés en métallurgie. Ainsi, plusieurs

⁶ Valeur surprenante pour cette étude, certainement due à la méthode de détermination (calculs *ab initio*).

travaux ont porté sur comment l'extrusion, le forgeage et le laminage peuvent modifier la microstructure et améliorer les propriétés mécaniques par fibrage, etc. Il a ainsi été montré que ces matériaux sont en général plus difficiles à mettre en forme que les alliages métalliques classiques, car leur contrainte d'écoulement est plus élevée pour des températures et vitesses de déformation équivalentes [200]. Les déformations appliquées peuvent aussi entraîner des défauts dans la matière, l'écoulement plastique de la matrice ne suffisant pas à compenser les défauts créés par les renforts [201]. Mais ces procédés semblent aussi améliorer les propriétés mécaniques des composites. En effet, les renforts sont souvent orientés dans une direction préférentielle, améliorant les propriétés du composite dans cette direction, voire distribués de manière plus homogène [202]. Cependant, peu de travaux portent sur les propriétés transverses à l'orientation des aiguilles [126].

I.E. Conclusions - Objectifs

Depuis plus de 40 ans, les chercheurs essayent de fabriquer des matériaux composites constitués d'une matrice de titane ou d'alliage de titane, et de renforts TiB. Les nombreuses études menées ont permis d'identifier les différentes voies permettant leur fabrication avec leurs avantages et leurs inconvénients.

Cette multiplicité dans les études engendre aussi une grande disparité dans les résultats. De plus, si beaucoup d'études s'attachent à décrire le résultat et l'influence du procédé de fabrication, peu donnent des éléments de réponse quant aux évolutions couplées de la microstructure et des mécanismes associés. Enfin, peu des matériaux produits jusqu'à maintenant présentent une ductilité suffisante pour un jour envisager de pouvoir les utiliser pour des pièces structurales. Cette propriété reste le principal frein au développement de ces matériaux.

Ce travail de thèse porte sur l'étude des composites Ti-TiB dont l'application visée nécessite un fort taux de renforts et une ductilité non nulle ; aussi sont-ils produits par métallurgie des poudres. Afin de répondre à ces deux prérequis, les travaux se sont attachés à caractériser les cinétiques d'évolutions des phases, de comprendre les évolutions de la microstructure du composite (renforts et matrice) tout au long du processus de fabrication, depuis les poudres initiales jusqu'au matériau mis en forme. L'évolution de la matrice de titane, le processus de conversion de la source de bore (TiB_2) en TiB, l'influence de la matrice sur ce processus, mais aussi, à l'inverse, l'influence de la présence du renfort sur cette matrice sont étudiés. La compréhension des mécanismes mis en jeu dans la formation de la microstructure devrait ainsi permettre de guider les choix de traitements thermiques ou thermomécaniques pour optimiser les propriétés finales du composite et notamment la ductilité du matériau.

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales

Introduction

Dans ce chapitre, les composites à matrice titane élaborés dans le cadre de ces travaux de thèse sont présentés. L'étude des évolutions structurales et microstructurales, et le lien avec les propriétés mécaniques ont nécessité l'utilisation de techniques de caractérisation variées. Nous nous proposons de décrire ici l'ensemble des techniques utilisées au cours de cette étude.

Dans un premier temps, nous présentons les différentes étapes pour élaborer les composites à matrice titane. Puis, nous abordons les méthodes et outils qui ont été mis en jeu pour caractériser les états microstructuraux. Nous décrirons ensuite la technique de diffraction des rayons X à haute énergie (DRXHE) et le dispositif expérimental mis en place pour suivre les cinétiques de changement de phases. Enfin, nous présenterons les techniques utilisées pour caractériser le comportement mécanique.

Sommaire du chapitre

II.A. Matériaux.....	44
II.B. Techniques expérimentales	49

II.A. Matériaux

Airbus Group Innovations [203] et Materion AMC [204] ont développé en collaboration un procédé d'élaboration des CMM Ti-TiB basé sur la métallurgie des poudres. La Figure 41 reprend le schéma de principe de cette voie.

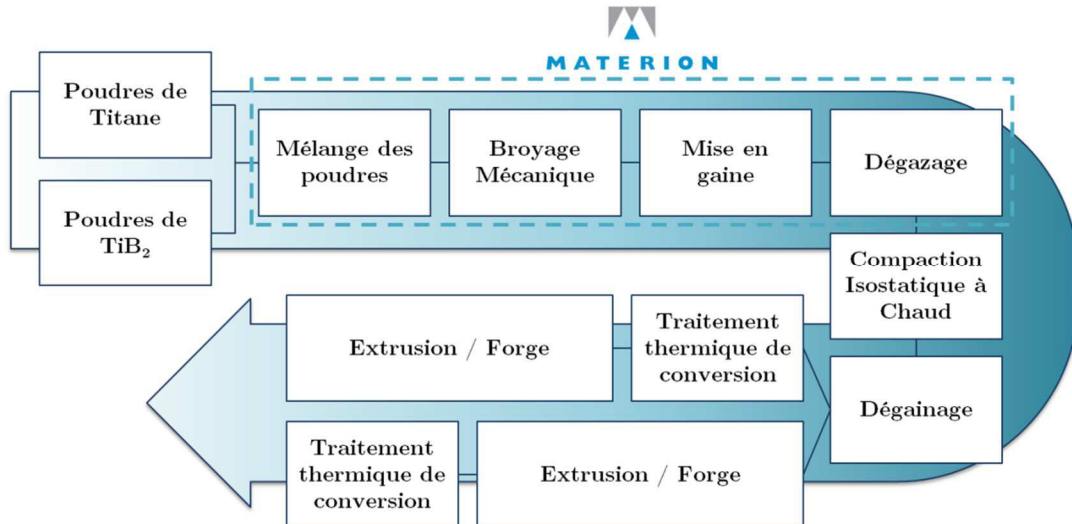


Figure 41 – Schéma de principe du procédé de fabrication utilisé pour produire les matériaux étudiés pour la thèse.

Ce procédé d'élaboration utilise en entrée des poudres de titane ou d'alliages de titane. La source de bore utilisée pour la formation de TiB est une poudre de TiB_2 .

La société Materion AMC a effectué les étapes ci-dessus, allant du mélange des poudres à leur mise en gaine et dégazage.

Les poudres ont été mélangées et broyées mécaniquement à l'aide de broyeurs hautes énergies (voir Annexe B, p.186). Les poudres ainsi broyées ont ensuite été mises en gaine et dégazées en température. Une fois l'ensemble gaine-poudres dégazé, la gaine est fermée hermétiquement à chaud. Ces différentes étapes, réalisées par Materion AMC, rentrent dans le savoir-faire que la société tient à garder secret et sont donc dans le cadre de ces travaux une boîte noire dont les paramètres sont invariables. Quelques précisions peuvent néanmoins être données :

- le broyage est de type très haute énergie, effectué sur des temps très courts ;
- ce broyage est effectué dans une atmosphère inerte d'argon ;
- les gaines sont en acier doux ;
- le dégazage est effectué à des températures intermédiaires ($\approx 500^\circ C$).

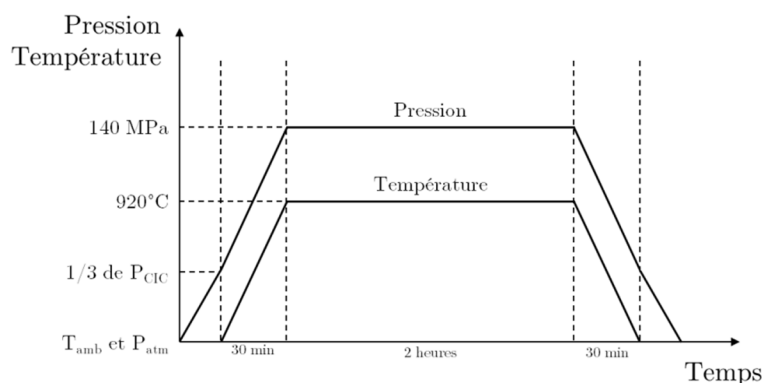


Figure 42 – Inspiré de Lograsso et Koss [205] – Cycle de temps/pression/température appliqué au cours d'une compaction isostatique à chaud.

Une fois dégazées et fermées, les gaines subissent un cycle de Compaction Isostatique à Chaud

(CIC) standard pour les alliages de titane à applications sensibles (comme pour le biomédical par exemple), *i.e.*, 2 heures de maintien isotherme à 920°C sous une pression de 140 MPa. La Figure 42 illustre un cycle typique appliqué lors de la compaction. Une pression environ égale à 1/3 de la pression visée est appliquée en début de cycle. La cellule de CIC est ensuite isolée, et la température est progressivement augmentée jusqu'à la température visée. L'augmentation de la température se traduit par une dilatation du gaz dans la cellule, et augmente donc la pression appliquée sur les gaines, pour atteindre progressivement la valeur requise. Le processus inverse est appliqué au cours du refroidissement et de la descente en pression.

Une fois la compaction terminée, le matériau est en théorie 100 % dense. Les gaines sont retirées à la main (l'interface entre gaine et matériau dans la gaine est très faible et peut facilement être rompue), ou sont usinées. Ensuite, des traitements thermiques et/ou de mise en forme sont appliqués. Deux voies différentes sont classiquement adoptées :

- les matériaux compactés sont traités thermiquement après la CIC. Le matériau pourra alors être utilisé tel quel, ou mis en forme par forgeage ou par extrusion ;
- les matériaux sont mis en forme après la CIC, et le traitement de conversion est ensuite appliqué.

Pour bien comprendre le comportement du matériau à chaque étape de fabrication, nous avons été amenés à étudier le comportement des poudres « d'entrée » comme celui des composites au cours de diverses sollicitations thermiques avant ou après compactage à chaud ou extrusion. La nature des poudres, leur origine, la préparation des échantillons/matériaux étudiés sont donc détaillées ci-dessous.

II.A.1. Poudres initiales

Plusieurs types de poudres ont été utilisés en entrée du processus de fabrication. Cette partie détaille les spécificités de chaque poudre fournie par les fabricants.

II.A.1.1. Poudres de titane

Le Tableau 8 donne la composition chimique nominale et la taille maximale de particule des différentes poudres utilisées pour la matrice telles que spécifiées par leur fabricant.

Trois compositions d'alliages de titane ont été utilisées, et les poudres ont été fabriquées suivant deux procédés.

- La première composition chimique est celle d'un titane de pureté commerciale, aussi appelé titane Grade-2 (son équivalent français pourrait être le T40, il sera abrégé TiGr2 dans la suite de ce document). Deux sources de poudres différentes ont été utilisées. La première (lot 1) est une poudre produite par la société américaine Global Titanium Inc. [206], en utilisant le procédé HDH. Cette poudre présente une taille maximale de 150 μm . La seconde (lot 2) est une poudre produite par atomisation sous gaz neutre (IGA) par la société allemande TLS Technik GmbH & Co. Spezialpulver KG (TLS, [207]) et sa taille maximale est de 100 μm .
- La seconde composition chimique est celle de l'alliage Ti-3Al-2,5V (parfois aussi appelé Ti-Grade 9, et abrégé TA3V dans la suite de ce document). Deux sources de poudres ont de nouveau été utilisées ; les poudres sont toutes deux produites par atomisation et leur taille maximale de particule est de 100 μm . La première source (lot 3) est fabriquée par la société américaine Crucible Research [208], tandis que la seconde source est fabriquée par TLS (lot 4).
- La troisième composition chimique est celle de l'alliage Ti-6Al-4V (parfois appelé TA6V en France, Ti-64 ou Ti-Grade 5 de par le monde. Elle sera abrégée TA6V dans la suite de ce document). Les deux lots de poudres ont été produits par la société TLS, par atomisation de poudres et la taille maximale de particule est de 100 μm .

Tableau 8 – Composition chimique nominale et taille maximale des poudres de titane (données fournisseurs).

Alliage	Lot	Procédé de fabrication	Composition Nominale (wt.%)								Taille
			C	H	Al	B	Fe	V	N	O	
TiGr2	1	HDH	0,010	0,011	0,00	-	0,05	0,02	0,002	0,206	-150 µm
TiGr2	2	IGA	0,006	0,001	-	-	0,08	-	0,004	0,13	-100 µm
TA3V	3	IGA	0,069	-	3,28	-	0,04	2,48	0,008	0,122	-100 µm
TA3V	4	IGA	-	0,001	3,06	-	-	2,72	0,02	0,155	-100 µm
TA6V	5	IGA	0,010	-	5,90	-	0,19	3,90	0,010	0,120	-100 µm
TA6V	6	IGA	0,020	0,001	6,20	-	0,19	4,10	0,008	0,150	-100 µm

II.A.1.2. Poudre de TiB₂

La source de bore utilisée en entrée du système est une poudre de TiB₂. La poudre utilisée est le Grade D produit par la société allemande H.C. Starck [209].

Tableau 9 – Composition chimique nominale et intervalle en taille de particule de la poudre TiB₂ (données fournisseurs).

Alliage	Lot	Composition Nominale (wt.%)								D ₉₀
		C	H	Al	B	Fe	V	N	O	
TiB ₂	1	< 0,5	-	-	> 30	< 0,1	-	< 0,6	< 1,1	6,5-10 µm

II.A.2. Poudres broyées

Pour appréhender les évolutions microstructurales à chaque étape de fabrication, nous avons été amenés à caractériser différents échantillons constitués de poudres de composites broyées et d'une poudre d'un alliage de titane broyée (sans ajout de TiB₂). Le Tableau 10 recense les poudres composites broyées étudiées et produites par Materion AMC en adoptant la voie rappelée sur la Figure 41. Le taux de renforts indiqué correspond à ce qui a été introduit lors de la production du matériau. Comme précisé précédemment, le temps de broyage pour produire ces poudres est gardé secret par Materion AMC. Néanmoins, il est important de noter que le temps de broyage est identique, quels que soient la matrice ou le taux de renforts utilisé. Il est noté T.

Des poudres de TA6V (lot 6) ont également été broyées par Materion AMC, sans ajout de TiB₂. Afin d'éviter une agglomération trop importante des poudres lors du broyage, le temps de broyage est de 2/3 de T.

Tableau 10 – Composition des poudres composites étudiées.

Matrice	Lot de poudre utilisé	Taux de renforts estimé en entrée	Taux de renforts final visé
TiGr2	2	3 wt.% TiB ₂	5 vol.% TiB
TiGr2	2	5 wt.% TiB ₂	9 vol.% TiB
TiGr2	1	12 wt.% TiB ₂	20 vol.% TiB
TiGr2	1	16 wt.% TiB ₂	26 vol.% TiB
TA3V	3	5 wt.% TiB ₂	9 vol.% TiB
TA3V	4	5 wt.% TiB ₂	9 vol.% TiB
TA6V	6	3 wt.% TiB ₂	5 vol.% TiB
TA6V	5	12 wt.% TiB ₂	20 vol.% TiB

II.A.3. Poudres compactées à froid

L'étude des poudres par diffraction des rayons X haute énergie *in situ* a nécessité la préparation d'échantillons constitués de poudres compactées uniaxialement à froid. Les compactations ont été

réalisées à partir des poudres citées ci-avant (voir Tableaux 8, 9 et 10). La fabrication des compactés à froid a été faite à l'Institut Jean Lamour de Nancy, au Campus FST (Faculté des Sciences et Technologies), avec Anne Vernière (équipe « Composés intermétalliques et matériaux hybrides », du département « Physique de la matière et des matériaux »).

II.A.3.1. Dispositif

Les compactés à froid ont été réalisés à l'aide d'un moule à pastiller (société Eurolabo [210]) et d'une presse hydraulique manuelle de 15 tonnes (marque Specac). L'ensemble du dispositif a été placé dans une boîte à gants pour limiter le piégeage de l'air entre les particules de poudre lors de la compaction.

L'atmosphère de la boîte à gants est composée d'Argon I, contenant des teneurs très faibles de contaminant (en ppm.mol, $\text{H}_2\text{O} < 3$ et $\text{O}_2 < 2$). Les poudres sont introduites dans la boîte à gants par le biais d'un sas où un vide primaire est fait, et les poudres y sont laissées à dégazer pendant plusieurs heures. Puis, ce sas est purgé plusieurs fois, en utilisant l'atmosphère de la boîte à gants, et remis sous vide pour s'assurer d'une atmosphère très propre dans le sas. Enfin, le sas est ouvert du côté boîte à gants, et les poudres introduites. Les teneurs en O_2 et H_2O présentes dans la boîte à gants sont mesurées en temps réel par le biais de sondes. Au cours de la compaction des poudres, les teneurs étaient en moyenne de 0,1 ppm.mol en O_2 et 5 ppm.mol en H_2O .

II.A.3.2. Compaction

La Figure 43 montre les compactés à froid obtenus. Une charge de 2 tonnes (correspondant à une pression uniaxiale égale à 390 MPa) a été appliquée à deux reprises. En effet, lorsque la charge est appliquée une première fois, il est courant d'assister à une diminution progressive de cette dernière à cause du réarrangement des particules entre les deux pastilles. Il est donc appliqué de nouveau une charge de 2 tonnes.



Figure 43 - Compactés produits en utilisant la compaction à froid.

II.A.3.3. Cas du TiB_2

Dans le cas du TiB_2 , la compaction étant encore plus difficile, elle a été faite en dehors de la boîte à gants, sur une presse tout à fait similaire à celle présentée plus haut. Le TiB_2 n'étant que très peu sensible à l'oxydation en température, la présence de gaz emprisonné n'est pas considérée significative pour l'expérience. La charge exercée sur les poudres a été limitée à 1 tonne, car le compacté s'effrite lorsqu'une charge de 2 tonnes est appliquée. Ce type de comportement a aussi été observé lors de la compaction des poudres de céramiques (Cr_2O_3 , LaB_6 , CeO_2) utilisées comme standard pour la calibration des mesures au synchrotron.

II.A.4. Matériau après CIC

Plusieurs matériaux ont été étudiés après Compaction Isostatique à Chaud (CIC) des poudres initiales décrites en II.A.1, ou des poudres broyées décrites en II.A.2. Le Tableau 11 donne la composition des billettes obtenues par CIC (matrice utilisée et taux de renforts), mais aussi le lot original de poudre initiale utilisée pour produire ces matériaux.

Tableau 11 – Matériaux étudiés dans l'état après CIC.

Matrice	Lot de poudre utilisé	Taux de renforts estimé en entrée	Broyage mécanique
TiGr2	2	0 wt.% TiB ₂	Non
TiGr2	2	3 wt.% TiB ₂	Oui
TiGr2	2	5 wt.% TiB ₂	Oui
TiGr2	1	16 wt.% TiB ₂	Oui
TA3V	4	0 wt.% TiB ₂	Non
TA3V	3	5 wt.% TiB ₂	Oui
TA3V	4	5 wt.% TiB ₂	Oui
TA6V	6	0 wt.% TiB ₂	Non
TA6V	6	0 wt.% TiB ₂	Oui
TA6V	6	3 wt.% TiB ₂	Oui
TA6V	5	12 wt.% TiB ₂	Oui

II.A.5. Matériau après extrusion

Certaines des billettes compactées à chaud ont été mises en forme par extrusion par la société Cefival S.A. [211]. Le procédé d'extrusion tel que pratiqué par cette entreprise, aussi appelé filage à chaud, peut se décomposer en huit étapes successives. La billette est tout d'abord recouverte d'une couche de verre servant à la fois de barrière thermique, d'antioxydant et de lubrifiant. Elle est ensuite chauffée rapidement dans un four à induction jusqu'à une température légèrement inférieure à la température d'extrusion. Puis, elle est placée pendant une vingtaine de minutes dans un four électrique passif pour limiter les gradients de température. Devant la filière est placée une gargousse en verre de forme conique qui sert de lubrifiant pendant l'extrusion. La filière est alors mise en place sur la presse de filage. La billette est sortie du four et placée dans un conteneur. Un piston vient ensuite la presser et la matière s'écoule à travers la filière. La Figure 44 décrit schématiquement ce procédé qui dure trois secondes en moyenne. La vitesse de filage est de l'ordre de 100 mm.s^{-1} , ce qui correspond à une vitesse de déformation d'environ 10 s^{-1} . Le profilé en sortie est refroidi à l'air libre.

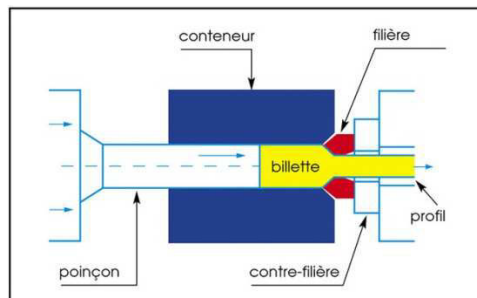


Figure 44 – Fourni par Cefival S.A. [211] – Schéma du procédé d'extrusion.

Deux billettes ont été extrudées : une billette de TA3V sans renfort et une billette de TA3V contenant 5 wt.% TiB₂. La Figure 45 donne les dimensions des billettes avant extrusion, et celles du barreau filé après extrusion. Ces dimensions donnent un rapport de filage d'environ 17:1.

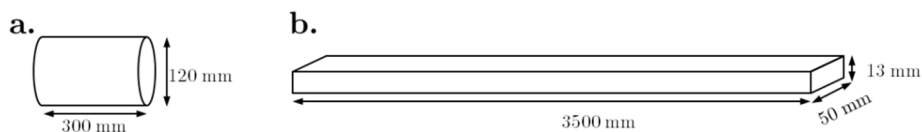


Figure 45 – a. Dimensions de la billette avant extrusion, b. dimensions du barreau extrudé.

Le Tableau 12 rappelle les informations principales sur les matériaux filés. Le choix des températures d'extrusion est expliqué en Annexe D, p.205. Elles correspondent approximativement

à un ratio α/β dans la matrice de 1/4 pour les deux matériaux.

Tableau 12 – Rappel des informations principales sur les matériaux filés.

Matrice	Lot de poudre utilisé	Taux de renforts estimé en entrée	Broyage mécanique	Rapport de filage	Température d'extrusion
TA3V	4	0 wt.% TiB ₂	Non	17:1	930°C
TA3V	4	5 wt.% TiB ₂	Oui	17:1	1050°C

II.B. Techniques expérimentales

Cette partie détaille les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation ou l'étude du comportement des matériaux présentés en II.A.

II.B.1. Analyse chimique globale

II.B.1.1. Alliages et composites

Des analyses chimiques ont été pratiquées à la fois sur les poudres d'alliages de titane initiales et sur les composites. Les méthodes utilisées sont globales, ne faisant pas la distinction entre matrice et renfort. Ces expériences ont été sous-traitées au groupe Bureau Veritas, par l'intermédiaire de l'entreprise CEP Industrie [212].

Les teneurs d'azote et d'oxygène ont été mesurées à l'aide de la technique de fusion sous gaz neutre (appareillage Leco TC500). L'incertitude sur la teneur en azote mesurée à l'aide de cet appareil est estimée à $\pm 0,005$ wt.%. Celle sur la teneur en oxygène est estimée à $\pm 0,02$ wt.%.

Une technique très similaire (four à électrode et conductivité thermique) est utilisée pour la détermination de la teneur en hydrogène, sur un appareillage LECO RH402. L'incertitude sur la mesure est estimée à $\pm 0,0015$ %.

La teneur en carbone dans le composite est déterminée à l'aide d'un appareillage LECO CS300. La teneur en carbone est déterminée par combustion sous flux d'oxygène et quantification par détection infrarouge, avec une incertitude estimée à $\pm 0,003$ wt.%.

Pour ces quatre éléments chimiques, la mesure est faite sur des échantillons préalablement fondus. Une des principales sources d'erreur porte sur le choix de la température de fusion. Lorsqu'elle est trop faible, seule la matrice fond, et les valeurs mesurées ne tiennent pas compte des renforts.

Les teneurs des autres éléments (Al, B, Fe et V) sont déterminées par la technique de spectrométrie d'émission optique ou "Inductively Coupled Plasma optical emission spectrometry" (ICP-OES) avec un appareil de chez VARIAN, appelé « Vista ». Pour l'aluminium et le vanadium, l'incertitude sur les mesures est estimée à $\pm 0,01$ wt.% alors que pour le bore, elle est estimée à $\pm 0,1$ wt.%.

Pour l'ensemble des échantillons analysés, la mesure est répétée au minimum 3 fois, ce qui donne une idée de la dispersion des résultats.

II.B.1.2. Cas du TiB₂

La poudre de TiB₂ a aussi été analysée par des procédés d'analyse chimique globale. Cette analyse a été effectuée par la société SGS Multilab, à Rouen [213]. Les teneurs en bore, fer et titane ont été déterminées par ICP-OES sur un appareil « iCAP™ 7600 ». Les teneurs en carbone, hydrogène, azote et oxygène ont été mesurées sur un appareillage « vario MICRO cube ». Une interrogation reste sur la pertinence de ces techniques pour des poudres de céramiques. En effet, une des spécificités de l'analyseur « vario MICRO cube » est une température maximum d'utilisation de 1200°C, à comparer au point de fusion de TiB₂ (> 3000 °C). Les incertitudes données sur les résultats sont dans tous les cas beaucoup plus élevées que pour les métaux (15 wt.% d'erreur relative par ICP, $\pm 0,3$ wt.% pour le carbone, $\pm 0,2$ wt.% pour l'oxygène et l'hydrogène, et $\pm 0,1$ wt.% pour l'azote).

II.B.2. Caractérisation structurale et microstructurale

Pour caractériser le matériau à l'état de réception et pour suivre son évolution suite aux différents traitements thermomécaniques appliqués, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées, comme la diffraction des rayons X haute énergie *in situ* ou la microscopie. Ces différentes techniques ont nécessité une préparation adaptée des échantillons. Cette partie s'attache donc à présenter ces techniques, ainsi que la préparation des échantillons qu'elles ont pu nécessiter.

II.B.2.1. Imagerie

II.B.2.1.1. Moyens

Microscopie Optique (MO)

Pour les observations à faible grossissement ($< \times 1000$), la microscopie optique a été utilisée. Le microscope optique utilisé est un Nikon Epiphot. Il est aussi possible de polariser la lumière impactant l'échantillon, pour mieux révéler la microstructure (notamment après attaque chimique). La caméra utilisée pour l'enregistrement des micrographies est le modèle XC50 d'Olympus qui possède une résolution de 2576×1932 pixels (5 millions de pixels). Les micrographies enregistrées à l'aide du logiciel Image Analysis Software seront abrégées MO, pour Micrographie Optique.

Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour observer la microstructure à des plus forts grossissements, mais aussi pour obtenir des informations sur la nature des phases présentes. Deux microscopes ont été utilisés :

- un microscope muni d'un canon à effet de champ (MEB-FEG), modèle SU70 de chez Hitachi. Sont montés sur ce microscope un détecteur d'électrons rétrodiffusés à 5 secteurs et un détecteur WDS (pour « Wavelength Dispersive Spectroscopy »), tous les deux de chez Thermo Scientific, ainsi que deux détecteurs d'électrons secondaires ;
- un microscope muni d'un canon à effet de champ (MEB-FEG), modèle Quanta™ de chez FEI. Sont montés sur ce microscope un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur EDS (pour « Energy Dispersive Spectroscopy »), ainsi qu'un détecteur d'électrons secondaires.

Les micrographies prises à l'aide des détecteurs d'électrons rétrodiffusés seront dites « prises en BSE » (pour « BackScattered Electron »), et celles prises au moyen des détecteurs d'électrons secondaires, « prises en SE » (pour « Secondary Electron »).

Microscopie Électronique à Transmission (MET)

Pour obtenir des informations plus locales sur la microstructure mais aussi sur la chimie et la cristallographie des phases présentes dans le composite, deux microscopes électroniques en transmission (MET) ont été utilisés.

Le premier est un Philips CM200 équipé d'une pointe en hexaborure de lanthane (LaB_6) émettant des électrons accélérés à 200 kV et d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX) pour l'analyse chimique des phases en présence. Ce microscope a été essentiellement utilisé pour l'obtention de clichés de diffraction des électrons car les angles de tilt sont de $\pm 30^\circ$.

Le deuxième est un JEOL ARM 200F FEG. Cet équipement permet de travailler jusqu'à des grossissements importants ($\times 2000000$), en mode STEM (pour « Scanning Transmission Electron Microscopy »), et de faire des analyses chimiques en EDS ou en perte d'énergie (EELS, pour « Electron Energy Loss Spectroscopy »). Le porte-objet permet aussi une inclinaison de la zone observée de $\pm 20^\circ$.

II.B.2.1.2. Préparation

Méthode de préparation traditionnelle

La plupart des échantillons pour l'imagerie optique et électronique à balayage ont été préparés au

moyen d'une voie classique de polissage pour les alliages de titane, légèrement adaptée pour nos composites.

Dans le cas des poudres, deux types de résines ont été utilisés. D'une part, la résine acrylique de montage à froid Varidur 3000 (Buehler) et d'autre part, la résine acrylique au cuivre, conductrice de montage à chaud, fournie par PRESI. Seule la résine de montage à froid est utilisée pour les échantillons massifs.

Pour le polissage des poudres, une petite quantité a été mélangée avec la poudre de la résine. Ce mélange, placé au fond du moule, a servi à la fabrication de la résine pour le polissage. Le moule a ensuite été complété avec une quantité plus importante de résine, pour la préhension des échantillons. Les échantillons massifs ont été découpés à l'aide d'une microtronceuse (Isomet 5000 de Buehler) avant d'être enrobés dans une résine.

Une fois la résine durcie et/ou refroidie, l'ensemble a été poli en utilisant de l'eau et du papier abrasif SiC d'une finesse allant des grades 180 à 4000. Enfin, pour la finition, un feutre avec une granulométrie de 1 μm et une solution d'OPS modifiée (solution de silice colloïdale diluée avec 30 vol.% de H_2O) ont été utilisés.

Après polissage, la résine des échantillons massifs a été supprimée pour permettre une meilleure observation au MEB. Par contre, les poudres ont été observées en conservant l'enrobage. Il est à noter que les poudres montées en résine Varidur 3000 ont nécessité un dépôt de carbone par PVD (pour « Physical Vapor Deposition ») avant l'observation au MEB.

Polissage ionique

Un polissage ionique a aussi été utilisé pour préparer certains échantillons. Le polisseur ionique utilisé est un EM TiC020 de chez Leica. Son principe est expliqué en Figure 46a. L'échantillon (1) est placé sur un support. Un masque (2) (parfois aussi appelé couteau) est placé contre l'échantillon afin de délimiter la partie à polir. Les 3 canons à ions d'argon (J1, J2, J3), orientés avec un angle d'environ 100° , viennent impacter la surface de l'échantillon (3). La surface érodée est parfaitement plane (5) et peut ensuite être observée par microscopie. La Figure 46b montre la zone d'observation obtenue après polissage ionique. Les flèches blanches indiquent les trois fronts d'attaque correspondants aux trois canons à ions.

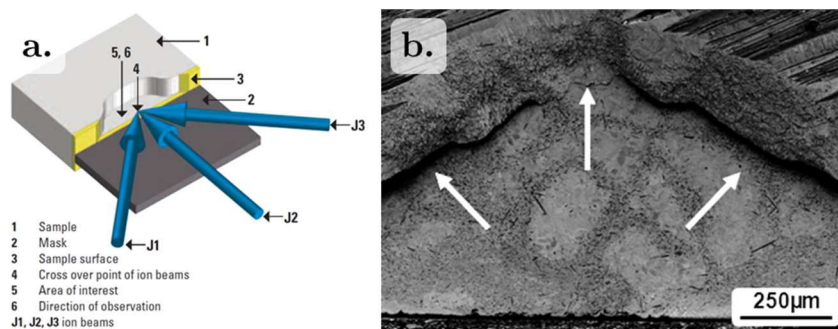


Figure 46 – a. Principe de fonctionnement du polissage ionique d'un échantillon, b. Zone d'observation après le polissage ionique.

Cette technique conduit à un polissage quasi-parfait, même pour des échantillons réputés très difficiles à polir manuellement (généralement en raison des différences de dureté entre les phases) ou trop petits pour être polis par une autre méthode. Son inconvénient majeur est la taille très limitée de la surface polie.

Lame MET

Pour les analyses au MET, une lame a été découpée au moyen d'un canon FIB (« Focus Ion Beam ») monté sur un MEB. Cette découpe a été faite par Flavio Soldera, du département « Materials Science & Engineering » de l'Université de la Sarre (Sarrebruck, Allemagne).

II.B.2.2. Analyse structurale

Deux outils ont été utilisés pour la caractérisation de l'évolution des structures cristallines locales dans les composites.

Le premier est l'analyse par EBSD (« Electron BackScattered Diffraction »). Cette méthode d'analyse permet de récolter de nombreuses informations sur les orientations cristallines locales à l'échelle du MEB, mais aussi les potentielles textures dans les matériaux produits. Ces analyses ont été effectuées sur deux MEB, équipés de deux caméras différentes. Des analyses EBSD ont été faites avec le MEB Quanta™ équipé d'une caméra Oxford NordlysMax2, dite caméra rapide. D'autres analyses ont été réalisées, avec le MEB SU70 et une caméra NordlysNano, dite caméra haute résolution (Oxford). La préparation des échantillons pour l'analyse EBSD est faite à l'aide d'un porte-objet (AccuStop – Struers), permettant d'assurer la coplanarité de la surface polie avec celle fixée sur le porte échantillon. Les échantillons sont polis en utilisant la méthode de préparation traditionnelle décrite ci-dessus, avec une attention particulière portée sur la finition.

Le deuxième est l'analyse au MET, qui, par imagerie haute résolution et par les clichés de diffraction des électrons, a permis d'identifier les structures cristallines présentes.

II.B.3. Analyse structurale globale - Suivi des transformations de phases *in situ*

Deux techniques ont été utilisées pour le suivi *in situ* des transformations de phases. Les paragraphes qui suivent s'attachent à décrire les procédures suivies, ainsi que les équipements utilisés.

II.B.3.1. Diffraction des rayons X à haute énergie

L'utilisation de techniques de diffraction *in situ* pour suivre les changements de phases au cours d'un traitement thermique a été mise en œuvre depuis plusieurs années [214].

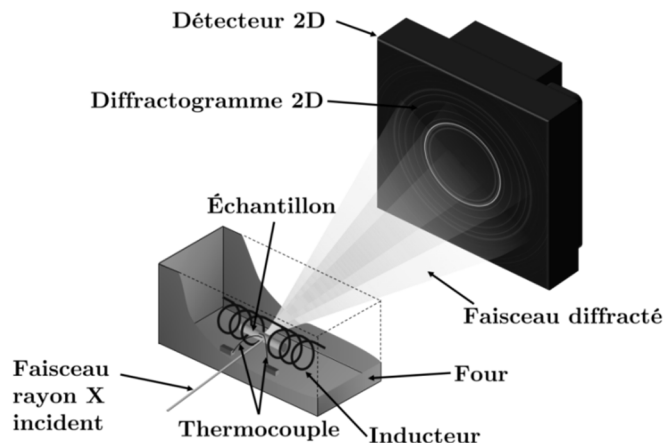


Figure 47 - Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les expériences au synchrotron.

Le rayonnement X haute énergie produit par un synchrotron combiné à un détecteur 2D permet l'acquisition très rapide de diffractogrammes conduisant à la nature des phases, leur fraction massique et leurs paramètres de maille moyens. De plus, le rayonnement haute énergie permet de faire une analyse en transmission donnant ainsi une analyse sur un volume de matière important.

Il existe quelques synchrotrons capables de produire un rayonnement avec une énergie suffisamment élevée (environ 100 keV) pour ce type d'étude. Trois se situent en Europe : l'ESRF (pour European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble, Diamond Light Source à Didcot (Royaume-Uni) et DESY (pour Deutsches Elektronen-Synchrotron), à Hambourg (Allemagne).

Les expériences réalisées dans le cadre de cette étude, l'ont été sur la ligne P07 du synchrotron allemand PETRA III, sur le centre DESY, en Allemagne. La description du synchrotron est donnée

en Annexe E, p.207.

II.B.3.1.1. Expérience de DRXHE *in situ*

Dispositif expérimental

La Figure 47 présente schématiquement le dispositif expérimental utilisé pour les expériences sur la ligne P07. L'échantillon est placé dans un four à induction. Le four utilisé est un dilatomètre de la marque Bähr, le DIL 805A/D. Cet appareil permet d'imposer un cycle thermique contrôlé et de mesurer simultanément le comportement dimensionnel de l'échantillon. Deux fenêtres ont été aménagées de chaque côté du four pour laisser passer les faisceaux incidents et diffractés (Figure 48). De plus, l'inducteur est dimensionné de manière à ne pas entraver le passage des faisceaux.

La température est mesurée grâce à un thermocouple de type S dont les fils sont soudés par points sur l'échantillon (voir Figure 48), au plus près du volume analysé. L'échantillon faisant en général 8 mm de diamètre, et le faisceau 1 mm^2 , le volume analysé est donc de 8 mm^3 .

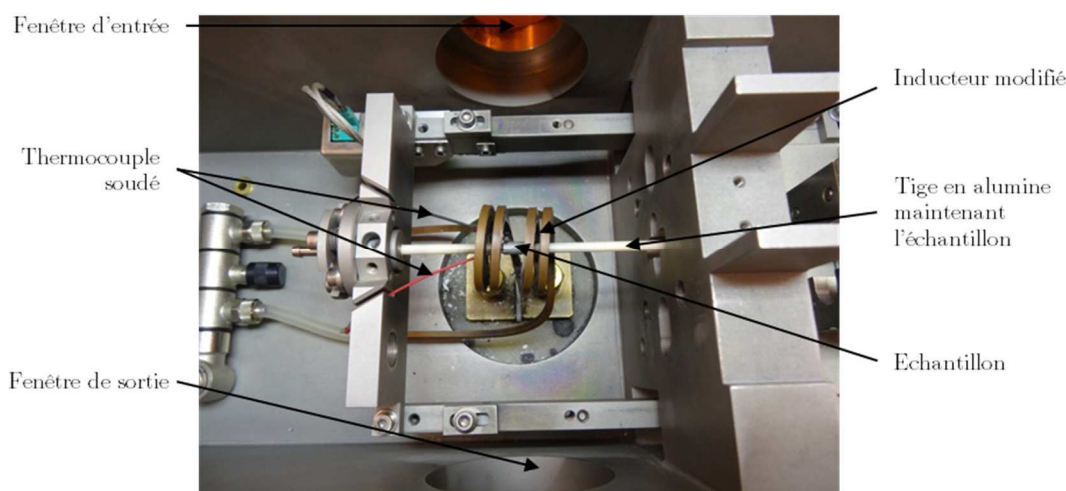


Figure 48 - Montage de l'échantillon dans le dilatomètre pour les analyses *in situ*.

Le four permet de travailler sous gaz neutre ou sous vide secondaire. Nous avons opté pour un vide secondaire ($5,10^{-4}$ mbar). Pour chaque expérience, le vide a été fait une première fois dans l'enceinte du four jusqu'à atteindre une valeur de vide de 1.10^{-3} mbar, avant d'être cassé par un flux d'argon pour atteindre une pression légèrement inférieure à la pression atmosphérique (et ainsi laisser le four clos). Cette opération a été renouvelée à deux reprises, avant de laisser les pompes amener le vide au niveau requis.

Un détecteur 2D de la marque Perkin Elmer (référence XRD 1621 CN3 EHS), placé en transmission, permet l'acquisition des anneaux de Debye-Scherrer. Le temps nécessaire pour enregistrer un diffractogramme est de 3,5 secondes. Ce temps comprend le temps d'exposition et le temps d'enregistrement. De fait, ce type de détecteur permet d'avoir une excellente résolution temporelle, même pour suivre des phénomènes avec une cinétique très rapide.

Calibration

Pour exploiter les résultats des expériences de diffraction, il faut connaître avec précision la longueur d'onde du faisceau incident, la distance entre l'échantillon analysé et le détecteur mais aussi les coordonnées du centre du faisceau diffracté par rapport au détecteur, ou encore l'angle d'inclinaison du détecteur. Pour définir l'ensemble de ces grandeurs, il est nécessaire d'enregistrer un diffractogramme d'un échantillon parfaitement connu d'un point de vue cristallographique. Nous avons choisi une poudre de Cr_2O_3 , dont la maille cristalline est hexagonale avec $a = b = 4,9588 \text{ \AA}$ et $c = 13,5942 \text{ \AA}$. Cette poudre a été compactée avec le même protocole que la poudre de TiB_2 (voir II.A.3.3, p.47) afin d'être plus facilement introduite dans le support du dilatomètre.

II.B.3.1.2. Exploitation des résultats

À l'issue de chaque traitement thermique, un grand nombre de diffractogrammes est enregistré avec le détecteur 2D. À titre d'exemple, une expérience d'une durée d'environ 4 heures, représente près de 5000 diffractogrammes enregistrés. L'exploitation des résultats est détaillée en Annexe E, p.207.

Logiciels utilisés

L'exploitation des résultats a nécessité l'utilisation de deux logiciels. Le premier, FIT2D [215], a été utilisé pour intégrer circulairement les anneaux de Debye-Scherrer et ainsi obtenir des diffractogrammes $I/2\theta$. Une correction du fond continu a été ensuite appliquée sur l'ensemble des diffractogrammes. Cette correction est expliquée ci-dessous. Les diffractogrammes $I/2\theta$ ont ensuite été exploités à l'aide du logiciel FullProf [216], basé sur la méthode de Rietveld [217], afin d'extraire des grandeurs associées à chacune des phases en présence.

Correction du fond continu

Certains phénomènes, comme la diffusion diffuse, entraînent un élargissement important des pieds de pics intenses. Cet élargissement peut fausser grandement l'exploitation faite à l'aide du logiciel FullProf. Une correction est donc appliquée aux diffractogrammes $I/2\theta$ avant leur exploitation. La correction appliquée est faite grâce au logiciel EVA de chez Bruker [218]. Deux variables sont à ajuster pour supprimer le fond continu. Ces deux variables n'ont pas de sens physique et, de fait, les valeurs attribuées à ces deux variables est faite au travers de l'expérience acquise dans l'équipe pour d'autres types de matériaux. La Figure 49 montre un exemple de diffractogramme avant et après soustraction du fond continu.

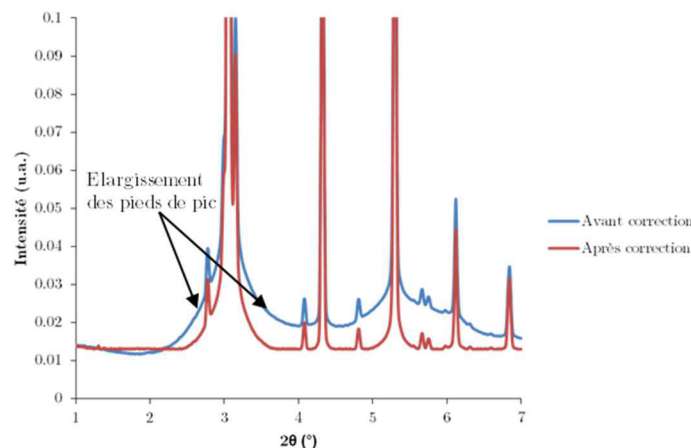


Figure 49 – Diffractogrammes $I/2\theta$ montrant l'élargissement des pieds de pics avant et après soustraction du fond continu.

II.B.3.2. Suivi des transformations par résistivimétrie électrique

Les cinétiques de transformations de phases dans les alliages de titane peuvent être suivies par mesure *in situ* de la résistivité électrique au cours de traitements thermiques [219]. Cette propriété physique intrinsèque au matériau est liée au réseau cristallin et varie principalement avec les vibrations thermiques des ions, les défauts du réseau (dislocations, joints de grain, lacunes etc.), la proportion et la composition chimique de chacune des phases ainsi que la nature des interfaces. Par conséquent, le suivi de la résistivité électrique est un excellent traceur pour suivre les cinétiques de changements de phases dans les alliages de titane.

La mesure *in situ* de la résistivité électrique se fait à l'aide de la méthode dite des « 4 points ». La Figure 50a donne le schéma de principe de cette méthode. Les échantillons utilisés ont une longueur de 25 mm et un diamètre de 3 mm. Le principe est le suivant :

A) deux fils de platine sont soudés par point sur les extrémités de l'échantillon, pour permettre de faire circuler un courant continu de 2 A dans l'échantillon au cours de l'expérience ;

B) deux autres fils sont soudés par point dans la zone centrale de l'échantillon, espacés d'environ 20 mm, pour mesurer la différence de potentiel et ainsi en déduire la résistivité électrique du matériau ;

C) un thermocouple de type S (Pt-Pt+Rh) est soudé au centre de l'échantillon pour la régulation en température ;

D) l'échantillon ainsi instrumenté est placé sur un support en silice, qui le maintient au cours du traitement thermique (voir Figure 50c) ;

E) un dispositif de chauffage par rayonnement (4 lampes halogènes) permet d'appliquer le cycle thermique programmé (voir Figure 50b). L'essai est réalisé sous vide secondaire, afin de limiter l'oxydation des échantillons (10^{-4} - 10^{-5} mbar). Ce système permet de réaliser des cycles thermiques avec des vitesses de chauffage allant jusqu'à $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. L'asservissement de la température est assuré par un calculateur PID (proportionnel intégral dérivé). Le refroidissement se fait par gaz pulsé *via* des tiges percées dans la zone proche de l'échantillon (voir Figure 50c). De l'argon, de l'hélium ou de l'air comprimé peuvent être utilisés.

Les valeurs de température et de résistivité électrique sont enregistrées tout au long du traitement thermique, avec un pas de temps ajustable défini initialement par l'utilisateur.

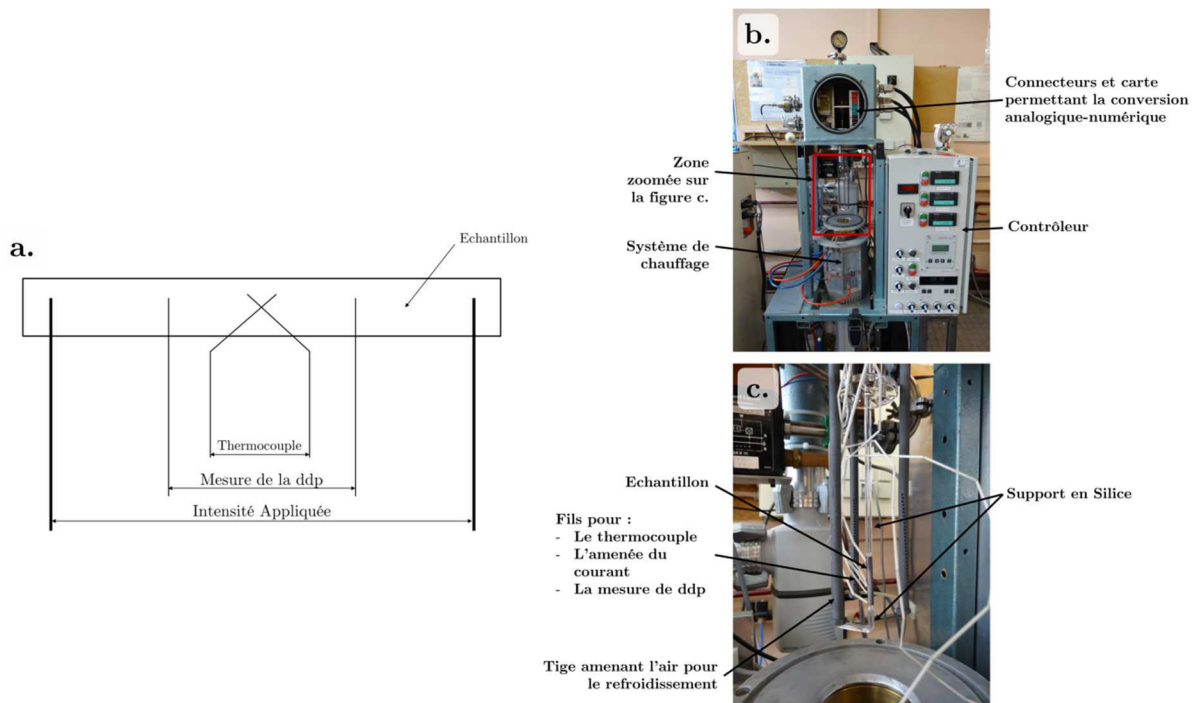


Figure 50 – Mesure *in situ* de la résistivité électrique : a. schéma de principe de la méthode « 4 points », b. système de chauffage, c. fixation de l'échantillon.

II.B.4. Traitements thermiques

Des traitements thermiques à haute température ont été appliqués à certains composites pour l'obtention d'une conversion complète du TiB_2 en TiB . Ces traitements thermiques, dits « de conversion », ont été effectués sur un équipement de l'équipe « Surface et Interface, Réactivité chimique des matériaux » du département « Chimie et Physique des Solides et des Surfaces » de l'Institut Jean Lamour. Il est composé d'un four résistif tubulaire de la marque Nabertherm pouvant atteindre des températures proches de 1600°C et d'une enceinte étanche permettant de travailler sous vide primaire ou sous balayage de gaz neutre (Figure 51).

Dans le cadre des traitements effectués sur les composites, les échantillons, ainsi qu'un creuset rempli de « getters » (poudres de hafnium), sont placés dans un tube en mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3$, 2SiO_2). Cet ensemble est placé au centre du four, puis l'enceinte étanche est refermée. Un connecteur en forme de T à la sortie de l'enceinte permet de basculer facilement entre un fonctionnement sous vide primaire et sous balayage de gaz. Elle facilite donc les purges effectuées avant chacun des

traitements. Le traitement est ensuite effectué sous un débit d'Argon II proche de 50 ml/min, contrôlé par un système de « bulleurs » en sortie.

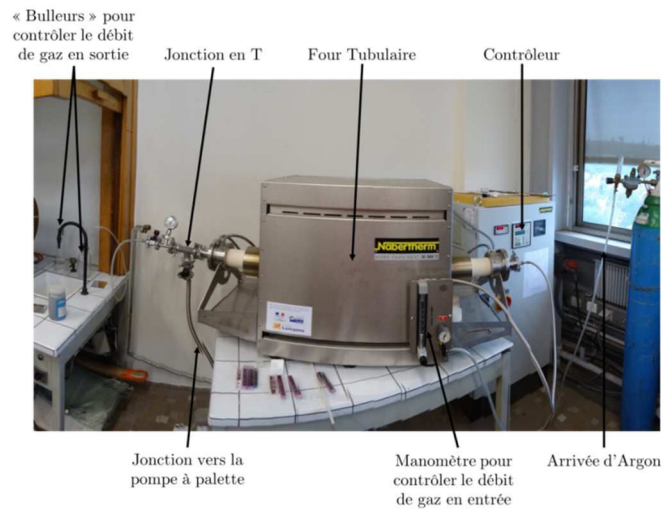


Figure 51 – Équipement utilisé pour les traitements thermiques à haute température des composites.

II.B.5. Caractérisation mécanique

Des essais de traction ont été réalisés pour la caractérisation mécanique des différents matériaux

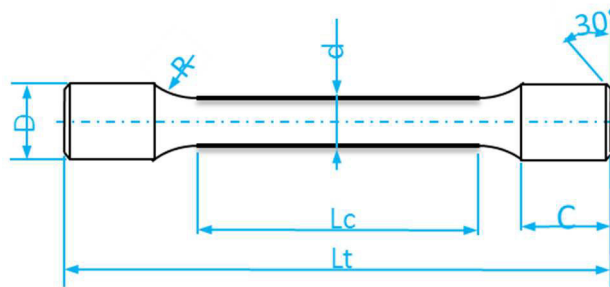


Figure 52 – Schéma de l'éprouvette de traction ST1.

Les essais ont été réalisés à température ambiante suivant la norme ASTM E 8-04 intitulée "Standard Test Methods for Tension Testing Metallic Materials". La machine de traction utilisée est de marque Zwick 1484 avec une cellule de force de 200 kN. Les éprouvettes sont cylindriques de type ST1 n°2 et ST1 n°4 (voir Figure 52 et Tableau 13), filetées aux extrémités. La déformation a été mesurée avec un extensomètre Clip-On. Préalablement à l'essai, deux traits au marqueur blanc repèrent la longueur utile L_0 sur l'éprouvette. Ce marquage permet de déterminer l'allongement plastique par rabotage de l'éprouvette après essai. Au cours de l'essai, l'éprouvette a été mise en tension avec une pré-charge de 200 N afin d'éviter des valeurs négatives de l'allongement au début de l'essai.

Tableau 13 – Dimensions des éprouvettes de traction ST1 n°2 et ST1 n°4.

Éprouvette	Lt (mm)	Lc (mm)	d (mm)	D (mm)	R (mm)	C (mm)
ST1 n°2	45	22	4	M6 x 1,00	8	7,5
ST1 n°4	70	34	6	M10 x 1,50	10	12

Chapitre III

Évolution de la microstructure dans les CMM Ti-TiB

Introduction

L'étude de la formation/évolution des microstructures dans les composites nous a amenés à étudier les matériaux utilisés tout au long du procédé de fabrication. Dans ce chapitre, une première partie est consacrée à l'étude des matériaux initiaux, c'est-à-dire les poudres utilisées en entrée du broyage, puis la poudre de titane broyée seule, sans renfort, et enfin les poudres composites. Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés aux évolutions structurales et microstructurales lorsque les poudres initiales seules et la poudre broyée sont traitées thermiquement. Enfin, dans la dernière partie, les résultats obtenus pour les composites eux-mêmes sont présentés. Un accent est notamment porté sur la compréhension de la transformation du renfort, mais aussi sur les interactions entre matrice et renforts.

Sommaire du chapitre

III.A. États Initiaux.....	58
III.B. Comportement des poudres d'alliages de titane sous sollicitations thermiques.....	68
III.C. Transformations dans le composite	83
III.D. Conclusion du Chapitre III	127

III.A. États Initiaux

Plusieurs matériaux, sous forme de poudres, ont été utilisés. Ils sont caractérisés dans leur état de réception.

III.A.1. Poudres initiales

Deux types de poudres ont été étudiés : les poudres d'alliages de titane (TiGr2, TA6V et TA3V) et la poudre de TiB₂.

III.A.1.1. Poudres d'alliages de titane

La morphologie des poudres d'alliages de titane utilisées dépend de la méthode d'élaboration, comme le montrent les micrographies de la Figure 53 obtenues pour des poudres de TiGr2, élaborées par HDH ou IGA.

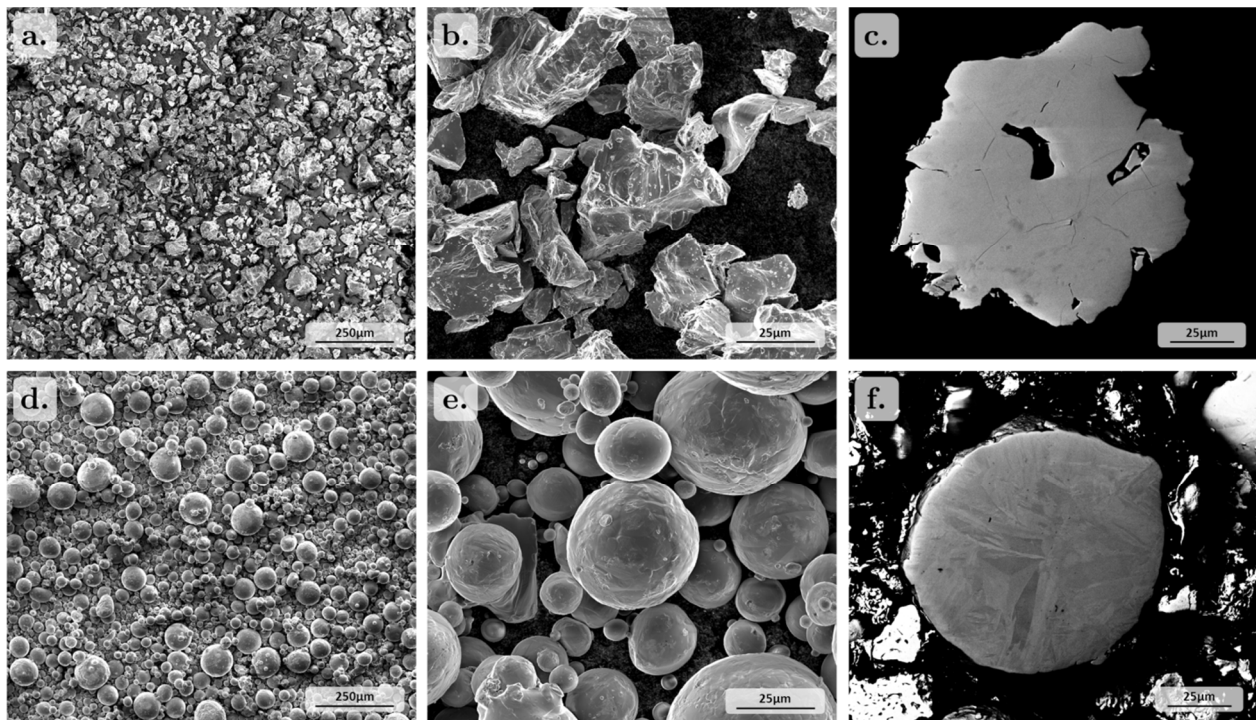


Figure 53 – a, b et c. Poudre de TiGr2 produites par HDH ; d, e et f. Poudre de TiGr2 produites par IGA (morphologie en SE et coupe en BSE).

Les particules de la poudre élaborée par HDH sont anguleuses, comme l'illustrent les micrographies 53a, 53b et 53c. La distribution en tailles de particules, réalisée par le fournisseur et donnée en Figure 54, montre qu'environ 70 % en masse des particules ont une taille qui varie de 40 µm à 140 µm. Plus de 30 % en masse des particules ont un diamètre inférieur à 40 µm. Ces fines poudres peuvent être observées (micrographies 53b), et peuvent être rattachées aux particules plus grossières (poudres satellites). L'observation de la poudre après polissage confirme le caractère anguleux et révèle de nombreuses porosités à l'intérieur des particules (Figure 53c). La microstructure est composée de grains α équiaxes.

Les particules de la poudre produite par IGA présentent une morphologie sphérique, caractéristique des poudres produites par atomisation. Cette morphologie, illustrée par les micrographies 53d, 53e et 53f, est aussi observée pour les poudres de TA6V et de TA3V élaborées par cette technique. La distribution en tailles des particules, portée sur la Figure 54, est un peu plus homogène que pour la poudre HDH, même si quelques satellites ($\varnothing < 1 \mu\text{m}$), peuvent être distingués. La microstructure d'une particule de poudre produite par IGA est illustrée par la micrographie 53f. La forme sphérique est confirmée, avec un aspect « gouttelette » caractéristique d'un liquide se solidifiant sous forme de gouttes dans un flux de gaz. La morphologie des grains dans cette particule

est très différente de celle observée précédemment. Les grains de phase α ne sont plus équiaxes, mais lamellaires. Ces lamelles ont une organisation enchevêtrée dans la poudre.

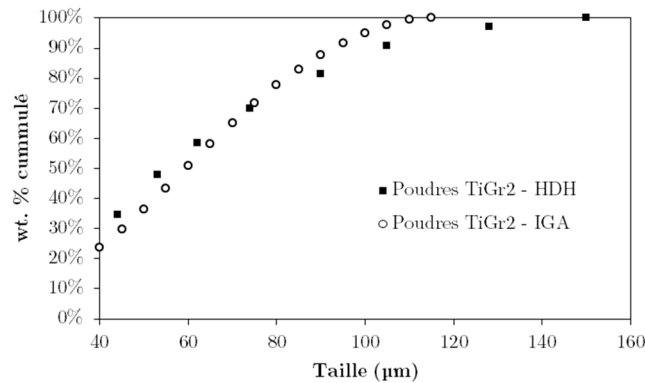


Figure 54 – Distributions en tailles des particules de TiGr2 produites par HDH et IGA (données fournisseur, distributions similaires pour les poudres de TA3V et TA6V élaborées par IGA).

Le Tableau 14 donne le résultat des analyses chimiques faites sur ces différentes poudres par le fournisseur et lors d'analyses complémentaires. Les mesures propres réalisées sont similaires à celles transmises par le fournisseur. À noter tout de même que les teneurs en éléments interstitiels (C, H, O et N) obtenues pour les mesures propres sont légèrement supérieures à celles fournies pour certaines poudres. La composition chimique observée pour les poudres produites par IGA est assez constante pour un même alliage. Enfin, dans l'ensemble, les poudres produites par IGA contiennent moins d'éléments étrangers que celle produite par HDH.

Tableau 14 – Analyses chimiques des poudres initiales.

Alliage	Lot	Procédé de fabrication	Mesure	Composition Nominale (wt.%)							
				C	H	Al	B	Fe	V	N	O
TiGr2	1	HDH	Données fournisseur	0,010	0,011	0	-	0,05	0,02	0,002	0,21
			Mesures propres	0,017	0,014	-	-	0,04	-	0,006	0,24
	2	IGA	Données fournisseur	0,006	0,001	-	-	0,08	-	0,004	0,13
			Mesures propres	0,010	0,002	0	0	0,10	0	0,011	0,14
TA3V	3	IGA	Données fournisseur	0,069	-	3,28	-	0,04	2,48	0,01	0,12
			Mesures propres	0,068	0,003	3,14	-	0,04	2,52	0,01	0,13
	4	IGA	Données fournisseur	-	0,001	3,06	-	-	2,72	0,02	0,16
			Mesures propres	0,011	0,002	2,81	-	0,12	2,52	0,01	0,18
TA6V	5	IGA	Données fournisseur	0,010	-	5,90	-	0,19	3,90	0,010	0,12
			Mesures propres	0,010	0,002	6,12	-	0,06	4,05	0,007	0,11
	6	IGA	Données fournisseur	0,020	0,001	6,20	-	0,19	4,10	0,010	0,12
			Mesures propres	0,022	0,003	6,11	-	0,18	3,94	0,011	0,16

Ces différentes poudres ont été caractérisées à l'état de réception par DRX synchrotron. Tous les diffractogrammes révèlent la présence d'une seule phase cristalline hexagonale compacte (HCP), comme illustré sur la Figure 55 pour la poudre de TiGr2-IGA. L'absence de phase β suggère que cette phase HCP est hors équilibre thermodynamique. Les paramètres de maille moyens de la structure cristalline HCP sont donnés dans le Tableau 15, pour les différentes poudres. On peut noter une diminution des paramètres a et c lorsque l'alliage s'enrichit en aluminium ou en vanadium.

Tableau 15 – Paramètres de maille moyens de la phase hexagonale compacte pour les différentes poudres étudiées (affinement Rietveld).

Poudre	Paramètres de maille moyen (Å)	
	a	c
TiGr2-IGA	2,951	4,685
TA6V-IGA	2,926	4,660
TA3V-IGA	2,937	4,675

Nous avons également estimé une taille de domaine de diffraction apparente, L , en utilisant la relation de Scherrer [220] exprimée comme suit :

Éq. 9

$$L = \frac{K \times \lambda}{B \times \cos \theta}$$

Où

- L est la taille apparente des domaines diffractants (en mètres),
- K est la constante de Scherrer (sans dimension), dépendante de la forme des domaines diffractants et du système cristallin de la phase,
- λ est la longueur d'onde (en mètres).
- B est la largeur à mi-hauteur de pic (FWHM, en radians), auquel il a été soustrait la contribution instrumentale,
- θ est l'angle de Bragg de diffraction, en radians.

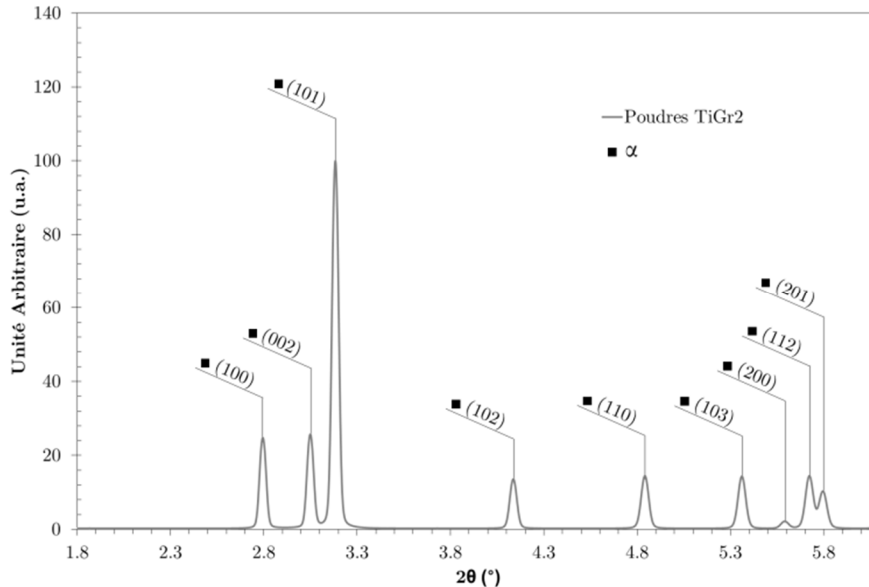


Figure 55 – Diffractogramme I/2θ pour la poudre de TiGr2 produite par IGA. Les diffractogrammes pour les autres poudres sont similaires.

Cette relation permet d'accéder à la taille de grains lorsque la taille des domaines diffractants est suffisamment petite ($< 1 \mu\text{m}$) et correspond à celle des grains (ce n'est pas forcément le cas, notamment pour un matériau déformé), lorsque la forme de ces domaines est connue (et qu'il est donc possible d'attribuer une valeur à la constante K, pouvant varier de 0,62 à 2,08 [221]), et enfin lorsque la contribution instrumentale à la largeur à mi-hauteur des pics est connue (information dont nous ne disposons pas). Cette relation peut néanmoins être appliquée à titre comparatif lorsque le dispositif expérimental utilisé reste le même. Les valeurs relatives calculées pour les différentes poudres étudiées sont données dans le Tableau 16. Les valeurs sont similaires pour les trois poudres analysées, mais semblent aussi montrer une taille de grain plus importante pour le TiGr2 et une taille plus faible pour TA6V.

Tableau 16 – Taille apparente de domaine diffractant calculée pour les différentes poudres étudiées, en utilisant le pic correspondant à la famille de plan {101}.

Poudre	Taille apparente de domaine diffractant (μm)
TiGr2-IGA	0,18
TA6V-IGA	0,13
TA3V-IGA	0,17

III.A.1.2. Poudre de TiB₂

La principale information communiquée par les fournisseurs sur la poudre de TiB₂ est l'estimation de la distribution en taille des particules. Celle-ci est présentée sur la Figure 56 et est comparée à la distribution du TA6V-IGA. Nous observons qu'une quantité importante ($\approx 20 \%$) de particules de TiB₂ ont une taille inférieure à $2 \mu\text{m}$. 90 % des particules de TiB₂ sont plus petites que les

particules les plus fines de la poudre TA6V-IGA. À noter tout de même que seule une information est donnée sur le D_{90} , et qu'il n'est pas donné une taille maximum de particule. L'observation de cette poudre au MEB a permis de confirmer que peu de particules ont une taille supérieure à 10 μm , à l'exception de quelques particules voisines d'une taille de 15 μm (Figure 57a).

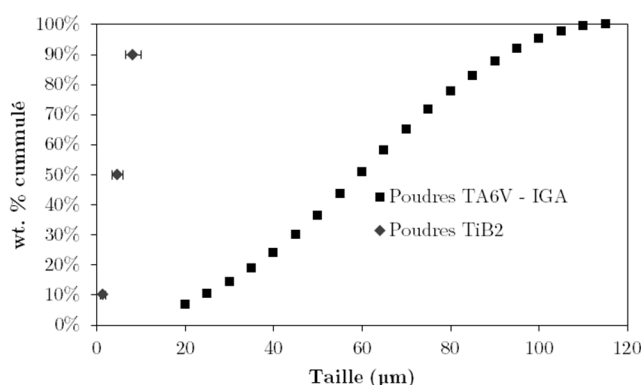


Figure 56 – Distribution en tailles de particule de TiB_2 (données fournisseur), comparée à celle pour la poudre TA6V-IGA.

Les particules de TiB_2 sont anguleuses. La Figure 57b présente la microstructure de ces particules (en gris sur la micrographie, le noir et le blanc sont des éléments de la résine ayant servi au polissage de la poudre). Le contraste dans chaque particule TiB_2 est homogène, ce qui suggère que ces particules sont monocristallines. L'homogénéité chimique en titane a pu être vérifiée par EDX.

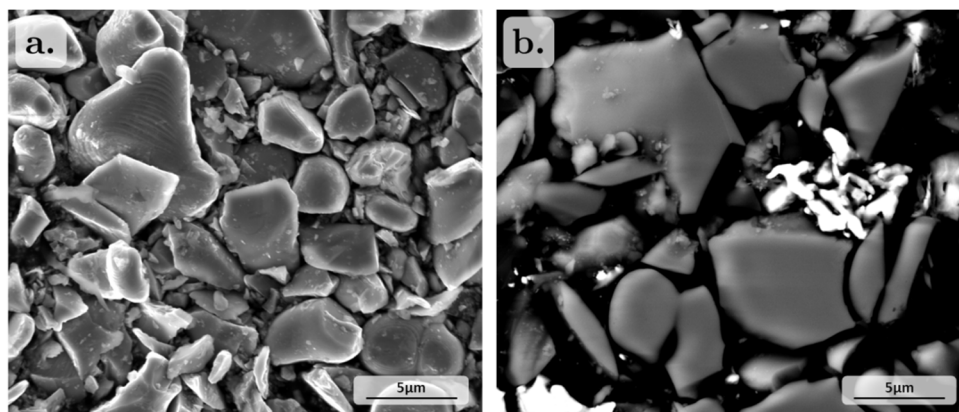


Figure 57 – a. Morphologie, en SE, de la poudre de TiB_2 , b. micrographie en BSE à l'issue d'un polissage (en gris).

La Figure 58 présente le diffractogramme $I/2\theta$ pour cette poudre. Une seule phase a été détectée. Il s'agit de la structure hexagonale compacte du TiB_2 . Les paramètres de maille moyens sont $a = 3,034 \text{ \AA}$ et $c = 3,234 \text{ \AA}$. La taille apparente de domaine diffractant est de 0,2 μm (relation de Scherrer). Les mesures de composition chimique faites sur cette poudre sont rassemblées dans le Tableau 17. Elles correspondent à la moyenne de deux analyses effectuées dans différents laboratoires de manière séparée et indépendante. Outre la présence de titane et de bore, nous décelons la présence non négligeable de carbone, hydrogène, azote et oxygène, ainsi que celle de fer.

Tableau 17 – Composition chimique moyenne de la poudre de TiB_2 .

	Lot	Composition Nominale (wt.%)								
		Ti	C	H	Al	B	Fe	V	N	O
TiB_2	1	67,6	0,45	0,3	-	30,5	0,7	-	0,15	0,3

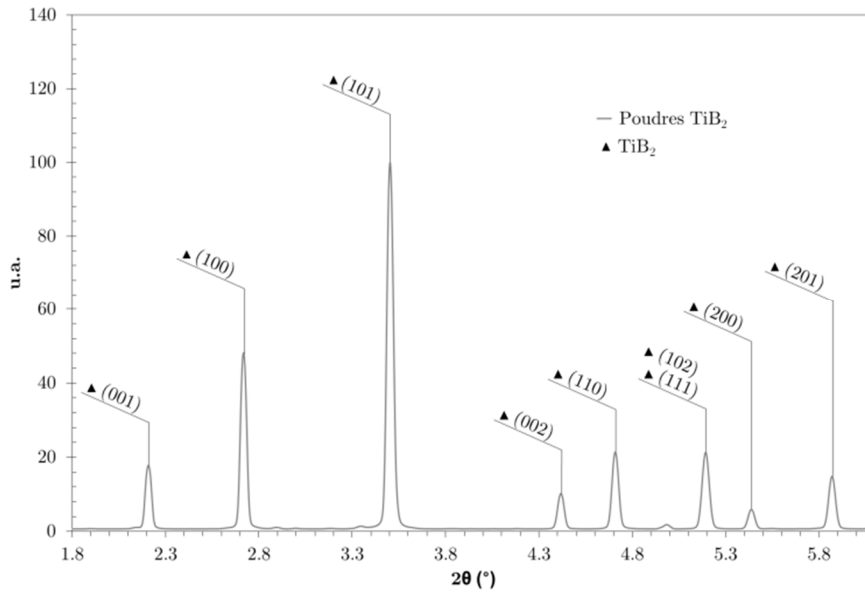


Figure 58 – Diffractogramme $I/2\theta$ et plans correspondants pour la poudre de TiB_2 .

III.A.2. Poudres broyées

Nous avons réalisé des essais de broyage sur les poudres de la matrice afin de comprendre les résultats obtenus sur les poudres composites. Nous présentons tout d'abord les caractérisations d'une poudre broyée de TA6V seule, puis celles obtenues pour les poudres broyées composites ($TA6V+TiB_2$).

III.A.2.1. Poudre broyée de matrice seule

Une partie de la poudre du lot 6 de TA6V a été broyée seule (sans TiB_2). Un temps de broyage inférieur à celui utilisé pour produire le composite a néanmoins été utilisé, le procédé entraînant sinon une agglomération trop importante des particules de poudre [99].

La Figure 59 montre la morphologie des particules de cette poudre de matrice broyée. Elles ont une taille comprise entre 200 μm et 1 mm et leur forme très anguleuse et déformée est éloignée de celle des particules initiales très sphériques (voir Figure 53, p.58). Les Figures 59b et 59c montrent que les plus grosses particules sont elles-mêmes l'agglomération de particules plus petites, mais déjà déformées et anguleuses. La Figure 59c montre des cupules, visibles à la surface de certaines particules broyées.

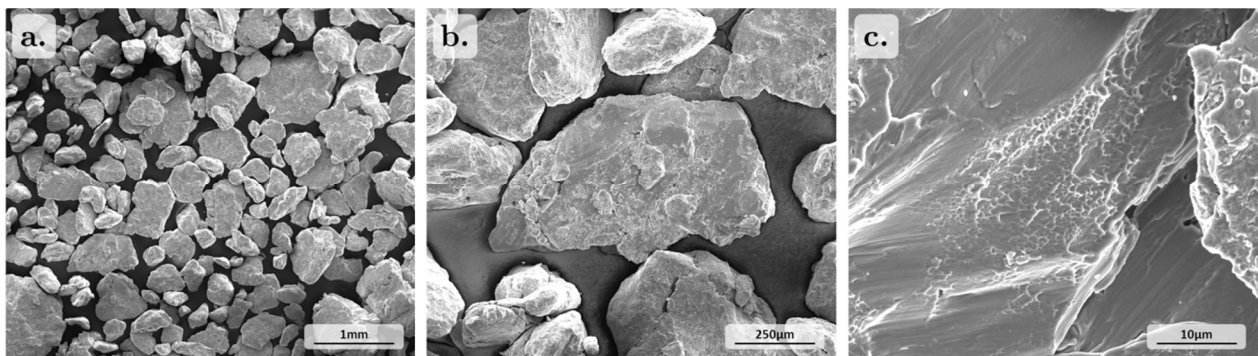


Figure 59 – Micrographies SE d'une poudre de TA6V broyée.

La microstructure des agglomérats de particules de matrice broyées est illustrée Figure 60. La micrographie confirme l'aspect anguleux et déformé (la poudre broyée est en gris foncé sur la micrographie 60a et des exemples de particules sont identifiés par des flèches blanches, les particules blanches proviennent de la résine utilisée pour le polissage). Des porosités, potentiellement non-débouchantes, sont présentes à l'intérieur de ces agglomérats de particules de

matrice broyées. La micrographie 60b montre que les particules initiales ont été très déformées (aplaties). À plus fort grandissement (Figure 60c), la microstructure est composée de cristallites très fines ($\approx 10-100$ nm), difficilement discernables au MEB. Des zones plus sombres sont également visibles (Figure 60b et 60c). L'analyse EDX réalisée sur ces zones n'a pas permis d'identifier des éléments potentiels de contamination.

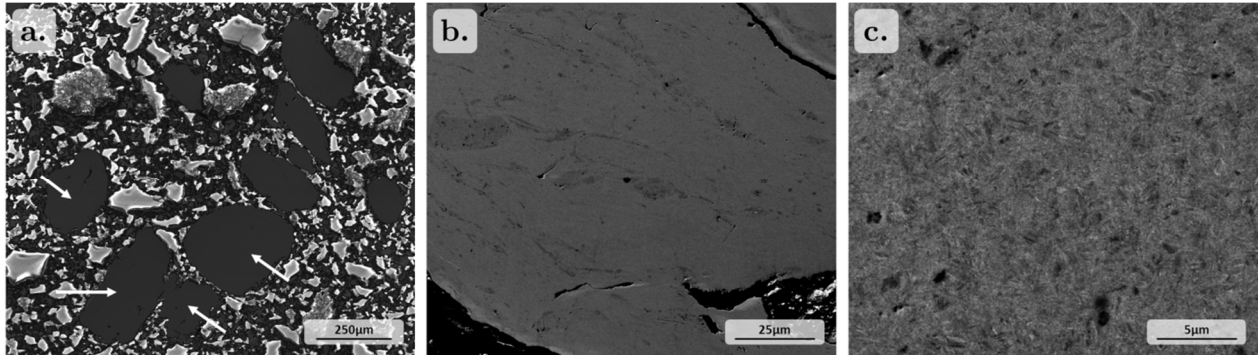


Figure 60 – Micrographies en SE (a.) et en BSE (b. et c.) d'une poudre de TA6V broyée. Sur la micrographie a, des exemples de particules de cette poudre sont identifiés par des flèches blanches.

L'analyse DRX de cette poudre donne un diffractogramme comparable à celui obtenu pour la poudre de TA6V initiale. Les paramètres de maille moyens pour la phase HCP sont $a = 2,925$ Å et $c = 4,667$ Å. La taille apparente de domaine diffractant relative est de $0,12$ µm.

L'analyse chimique de cette poudre de matrice broyée n'a pas été réalisée. Néanmoins, nous avons fait l'analyse de cette poudre de matrice broyée après compactage ce qui nous a permis de faire une estimation des niveaux de contamination dans cette poudre (Tableau 18, à partir du calcul fait en Annexe G, p.217). Nous observons une forte augmentation du taux d'éléments interstitiels, et une légère augmentation du fer.

Tableau 18 – Estimation des niveaux de contamination dans la poudre de TA6V broyée seule (voir Annexe G). Les niveaux trouvés dans la poudre initiale sont donnés pour rappel.

Matériau	Composition chimique nominale (wt.%)				
	C	H	Fe	N	O
TA6V initial	0,020	0,001	0,19	0,008	0,15
TA6V broyé	0,031	0,005	0,20	0,300	0,6

III.A.2.2. Poudres composites

Plusieurs poudres composites ont été produites, en broyant les différents alliages de titane cités précédemment avec différents taux de TiB_2 .

Morphologie et taille

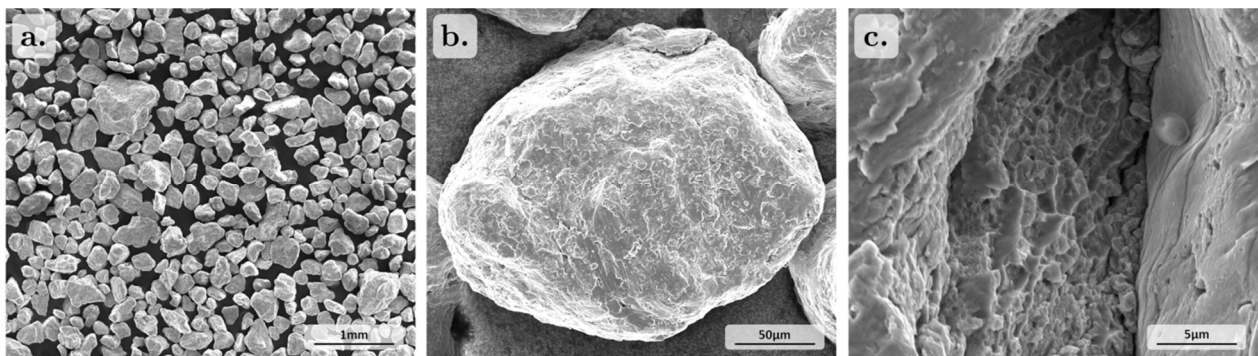


Figure 61 – Micrographies prises en SE d'une poudre composite après broyage, pour une matrice de TA6V+12 wt.% de TiB_2 .

Les différentes poudres composites produites présentent une morphologie très similaire à celle

illustrée Figure 61, correspondant à une poudre composite constituée de TA6V+12 wt.%TiB₂. Les micrographies 61a et 61b révèlent une morphologie anguleuse, assez proche de celle observée pour la matrice seule broyée. Sur la Figure 61b, il est possible de voir de très petites particules, aplaties, déformées, ou anguleuses, rattachées à la surface de la particule composite. Enfin, la Figure 61c présente une surface avec un faciès de rupture ductile, observation similaire à celle pour la poudre de matrice broyée.

La forme des particules de ces poudres composites est relativement similaire, quel que soit l'alliage de titane considéré. Par contre, leur taille varie notablement. Le Tableau 19 donne une estimation grossière (faite à partir d'observations métallographiques) de ces particules de poudres composites en fonction de la nature de la poudre de matrice (en y incluant le procédé de fabrication) et du taux de renforts. Pour les poudres de matrice élaborées par IGA, la taille des particules composites décroît lorsque la matrice est alliée. Elle est supérieure à 1 mm pour une matrice principalement constituée de titane (TiGr2) alors qu'elle est inférieure à 500 µm pour une matrice en TA6V.

Tableau 19 – Estimation de la taille des poudres composites.

Matrice	Lot	wt.% de TiB ₂	Taille des Particules
TiGr2	IGA	3	> 1 mm
		5	
	HDH	12	≈ 500 µm
		16	
TA3V	IGA	5	500 µm à 1 mm
		5	
TA6V	IGA	3	< 500 µm
		12	

Structure cristalline

Le diffractogramme I/2θ enregistré pour la poudre composite TA6V+12 wt.%TiB₂ (Figure 62) a permis d'identifier deux phases : une première correspondant à la matrice de titane, et une seconde structure correspondant au TiB₂, toutes deux ayant une structure hexagonale compacte. Ces deux mêmes phases ont été identifiées pour toutes les différentes poudres composites produites.

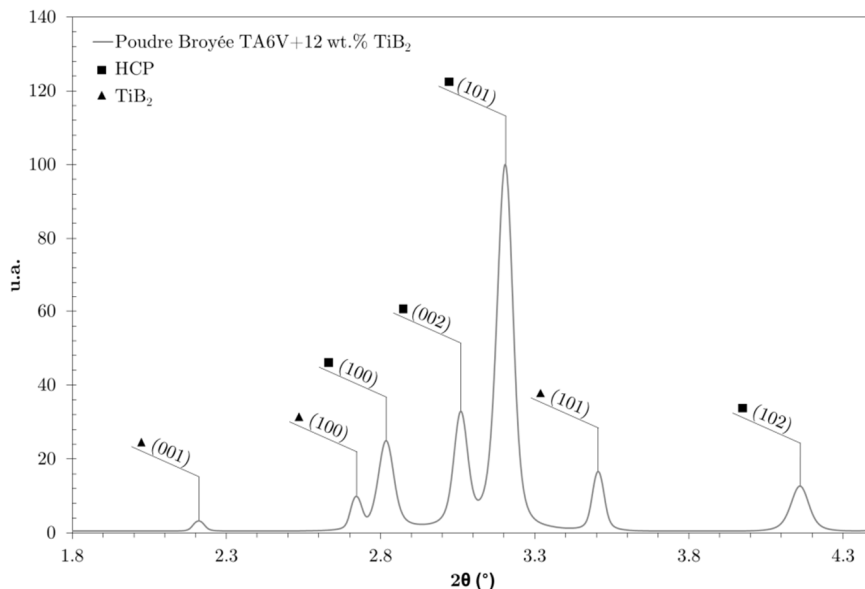


Figure 62 – Diffractogramme I/2θ et plans correspondants pour une poudre broyée de TA6V+12 wt.%TiB₂.

L'analyse Rietveld des différents diffractogrammes a conduit à la fraction massique de chaque phase, à leurs paramètres de maille moyens et à la taille des domaines diffractants. Ces résultats sont portés dans le Tableau 20. Tout d'abord, nous constatons que la fraction massique de renforts mesurée est proche de celle initialement ciblée. L'analyse des valeurs de paramètres de maille

moyens montre que celles de TiB_2 restent relativement proches quelle que soit la poudre de composite. Par contre des variations importantes des paramètres de maille sont à noter pour la phase HCP du titane. Avec peu de renforts, le paramètre de maille est voisin de celui obtenu pour la matrice broyée seule (cas du TA6V). Lorsque le taux de renforts augmente, nous observons une augmentation des paramètres a et c (cas du TiGr2). Peu d'évolutions sont à noter pour la taille apparente de domaine diffractant.

Tableau 20 – Taux de renforts, phases identifiées, paramètres de maille et tailles apparentes de domaine diffractant (estimés par DRX).

Matrice	wt.% de TiB_2		Phase	Paramètres de maille (Å)		Taille de domaine diffractant (μm)
	Cible	DRX		a	c	
TiGr2	3	2,6	HCP	2,952	4,684	0,15
			TiB_2	3,030	3,229	0,17
	5	4,6	-	-	-	-
	12	12,6	HCP	2,958	4,697	0,16
			TiB_2	3,034	3,235	0,18
16	16	-	-	-	-	
TA3V	5	5	HCP	2,940	4,682	0,13
			TiB_2	3,032	3,232	0,17
	5	5	-	-	-	-
TA6V	3	2,9	HCP	2,929	4,669	0,12
			TiB_2	3,031	3,230	0,16
	12	12,5	-	-	-	-

Microstructure

La Figure 63 présente la microstructure typique de ces poudres composites. Le cas présenté est celui d'un composite avec une matrice de TA6V+12 wt.% TiB_2 . Les différentes caractéristiques soulignées sont dans l'ensemble similaires pour les différents composites.

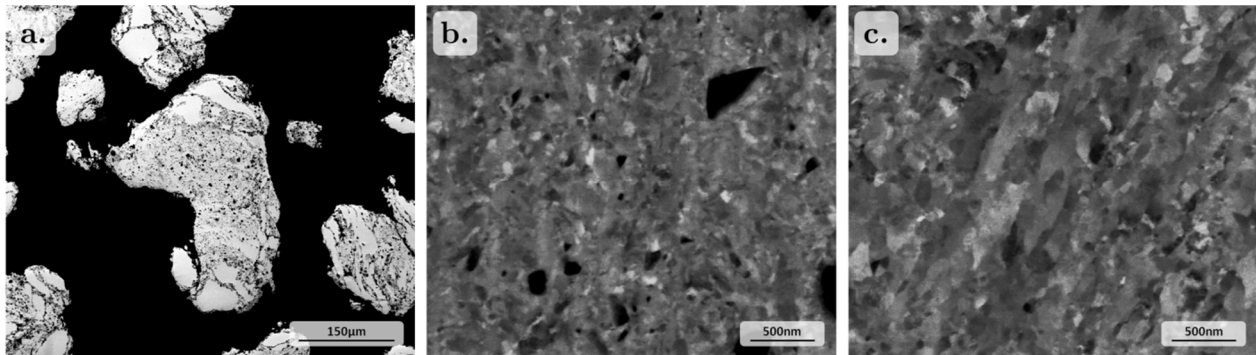


Figure 63 – Micrographies MEB (BSE) d'une poudre composite de TA6V+12 wt.% de TiB_2 . a. vue globale, b. zone renforcée par TiB_2 et c. zone non renforcée.

Les aspects anguleux, agglomérats des particules initiales, et particules très déformées, sont confirmés par les micrographies présentées en Figure 63. Les deux phases identifiées en DRX peuvent être observées sur ces micrographies : les renforts TiB_2 apparaissent en noir et la matrice titane correspond au reste (gris et blanc).

Ces renforts TiB_2 sont dispersés de manière relativement uniforme dans la matrice de TA6V. Néanmoins, des zones sans renforts peuvent être distinguées (micrographie 63a). Ces zones sans renforts (plus claires) ont une taille voisine de celle trouvée pour la poudre de TA6V avant broyage. Dans les zones renforcées, les particules de TiB_2 sont entourées de matrice. Des porosités y sont visibles, potentiellement non-débouchantes avant le polissage.

La Figure 63 montre la microstructure de la matrice dans les zones renforcées (63b) et non renforcées (63c). À cette échelle plus fine, nous pouvons constater que la matrice présente une microstructure faite de fines cristallites de phase HCP dans les zones renforcées et non renforcées. La taille de ces cristallites est plus petite dans les zones renforcées et elle est comparable à celle

observée du TA6V broyé seul ($\approx 10-100$ nm, voir p.63) dans les zones non-renforcées. Il est intéressant également de noter qu'aucune zone de réaction n'a été observée à l'interface entre TiB_2 et la matrice de titane.

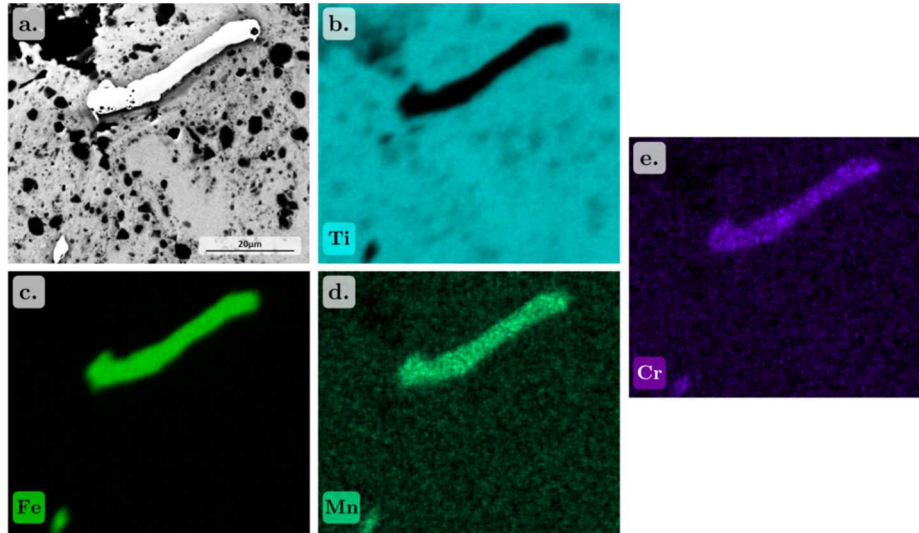


Figure 64 – Micrographie prise au MEB, en BSE (a.), et analyse EDX, pour les éléments Ti(b.), Fe(c.), Mn(d.), Cr(e.), sur un point clair de la microstructure.

Par contre, nous avons constaté des différences de distribution des renforts entre les composites. La distribution des renforts est meilleure dans les composites avec une matrice très ductile et un fort taux de renforts. Elle est moins bonne dans le cas d'une matrice très ductile avec un faible taux de renforts, ou encore avec une matrice moins ductile, quel que soit le taux de renforts.

En complément aux observations des microstructures typiques, nous avons observé ponctuellement des impuretés et des zones de la matrice appauvries en aluminium et vanadium. Les cartographies EDX, portées sur la Figure 64, illustrent la présence d'impuretés. Nous pouvons constater que les impuretés apparaissent en clair et sont de taille relativement importante. Ces impuretés sont également très riches en fer, manganèse et chrome. Les zones de la matrice appauvries en aluminium et en vanadium, illustrées sur la Figure 65, apparaissent en sombre (indiquées par une flèche rouge). Ces zones sont généralement localisées dans des zones renforcées. Une cartographie EDX, faite sur cette zone (Figure 65) semble montrer une distribution homogène en titane, avec une teneur voisine de celle de la matrice, et une teneur moindre en aluminium et en vanadium.

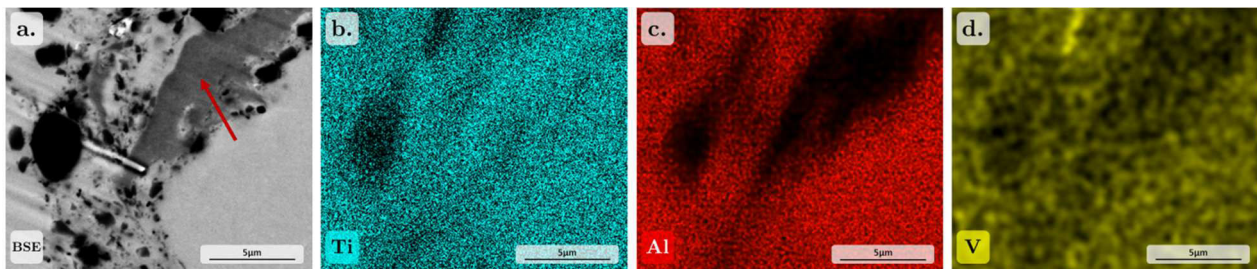


Figure 65 – Micrographie prise au MEB, en BSE (a.), et cartographies EDX, pour les éléments Ti(b.), Al(c.) et V(d.) sur une zone renforcée comportant une zone sombre.

Composition chimique globale

Des analyses chimiques ont été réalisées sur les différentes poudres composites et les résultats sont reportés dans le Tableau 21. Nous avons rappelé les compositions chimiques des poudres initiales de la matrice et des renforts.

Tableau 21 – Synthèse des analyses chimiques et calcul des compositions théoriques.

Alliage	Lot	Poudre	Taux de renforts déterminé en DRX (wt.% TiB ₂)	Composition Nominale (wt.%)							
				C	H	Al	B	Fe	V	N	O
TiB ₂	1	Poudre initiale	-	0,450	0,300	-	30,5	0,70	-	0,150	0,30
TiGr2	1	Poudre initiale	0	0,017	0,014	-	-	0,04	-	0,006	0,24
		Poudre composite (mesure)	16,0	0,082	0,018	-	3,81	0,20	-	0,048	0,44
		Poudre composite (calcul)	16,0	0,086	0,059	-	4,88	0,15	-	0,029	0,25
	2	Poudre initiale	0	0,010	0,002	-	-	0,10	-	0,011	0,14
		Poudre composite (mesure)	4,6	0,038	0,003	-	1,78	0,16	-	0,056	0,26
		Poudre composite (calcul)	4,6	0,032	0,017	-	1,53	0,13	-	0,018	0,15
TA3V	3	Poudre initiale	0	0,068	0,003	3,14	-	0,04	2,52	0,004	0,13
		Poudre composite (mesure)	5,0	0,090	0,007	3,03	1,44	0,24	2,44	0,029	0,23
		Poudre composite (calcul)	5,0	0,087	0,018	2,98	1,53	0,07	2,39	0,011	0,14
	4	Poudre initiale	0	0,011	0,002	2,81	-	0,12	2,52	0,012	0,18
		Poudre composite (mesure)	5,0	0,027	0,004	2,61	1,94	0,25	2,39	0,046	0,25
		Poudre composite (calcul)	5,0	0,033	0,017	2,67	1,53	0,15	2,39	0,019	0,18
TA6V	5	Poudre initiale	0	0,010	0,002	6,12	-	0,06	4,05	0,007	0,11
		Poudre composite (mesure)	12,5	0,071	0,011	4,63	3,54	0,12	3,19	0,073	0,39
		Poudre composite (calcul)	12,5	0,065	0,039	5,36	3,81	0,14	3,54	0,025	0,13
	6	Poudre initiale	0	0,022	0,003	6,11	-	0,18	3,94	0,011	0,16
		Poudre composite (mesure)	2,9	0,041	0,007	5,88	1,12	0,25	3,93	0,570	0,50
		Poudre composite (calcul)	2,9	0,034	0,011	5,93	0,88	0,20	3,83	0,015	0,16

Nous pouvons constater une augmentation des taux d'impuretés (C, H, O, Fe, N) comparativement aux niveaux observés dans la matrice. Pour expliquer cette augmentation, nous avons calculé une composition chimique attendue, définie comme étant celle qui aurait dû être obtenue par le simple mélange des poudres initiales, en utilisant les compositions chimiques des poudres initiales (poudres d'alliages de titane et poudre de TiB₂). Les valeurs calculées sont portées dans le Tableau 21, dans les lignes « poudre composite (calcul) ». Ces calculs montrent que les teneurs en C, Fe, N et O dans les poudres composites peuvent être expliquées en partie par des teneurs élevées de ces derniers dans la poudre de TiB₂. Par contre, des écarts sont observés (encadrés en rouge dans le Tableau 21) :

- certaines teneurs calculées en O, N et Fe sont sous-estimées. Ceci est à associer à l'effet de l'étape du broyage mécanique sur les poudres ;
- la teneur en hydrogène calculée est systématiquement surestimée quelle que soit la poudre composite. Ces écarts peuvent être liés à la précision de la mesure avec soit une surestimation pour la poudre initiale de TiB₂ ou une sous-estimation pour la poudre de titane ;
- la teneur en bore calculée dans le composite TiGr2+16 wt.%TiB₂ est éloignée de celle mesurée. Nous n'avons malheureusement pas pu refaire ces mesures pour expliquer cet écart.

III.A.3. Bilan et discussion

La caractérisation des poudres initiales a été réalisée. Les résultats obtenus montrent que les poudres de titane initiales ont la composition et les microstructures attendues suivant leur mode d'élaboration. Les poudres élaborées par HDH présentent des particules dont l'aspect est anguleux, issu de la comminution des matériaux utilisés pour leur production (copeaux, rebuts, chutes...). Leur chimie est plus pure en N et Fe que les poudres produites par IGA, mais elles sont plus contaminées en O, C et H. Les poudres de TiGr2 étudiées ont une microstructure faite de grains α équiaxes, là aussi issue du procédé d'élaboration. Les poudres élaborées par IGA sont constituées à température ambiante de phase HCP. L'absence de phase β traduit l'état métastable dans lequel elles se trouvent ; on peut donc considérer qu'il y a principalement formation de martensite α' au

cours du refroidissement très rapide des poudres [222], et que ces particules sont composées d'un mélange α/α' à température ambiante. Elles présentent un aspect « gouttelette » issu là aussi du procédé d'obtention. La taille des particules composant la poudre initiale de TiB_2 est presque 10 fois plus faible que celle des poudres de titane. Ces particules sont monocristallines.

Le broyage mécanique de la poudre de matrice seule affecte la morphologie des particules composant : particules aplaties ou présentant des cupules après déformation plastique et fractures. Cela illustre deux des mécanismes rentrant en jeu dans la formation des agglomérats : la soudure froide et la décohésion froide [223,224]. Par contre, le broyage n'affecte pas leur structure cristallographique, la poudre étant toujours composée après broyage de phase α/α' . Cette phase est présente dans la poudre sous forme de fines cristallites (10-100 nm), formant une microstructure de déformation dans la poudre broyée [225]. La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction augmente, traduisant une diminution de la taille apparente de domaine diffractant due à la déformation plastique au cours du broyage, ou encore à des contraintes générées dans les poudres.

Les poudres composites ont la composition moyenne attendue en matrice comme en taux de renforts. Elles sont constituées de titane (phase α/α' , sans phase β) et de TiB_2 . La taille des particules et la distribution des renforts dépendent de la composition en renfort et de la composition chimique de la poudre de titane. Les observations des microstructures après broyage traduisent les mécanismes attendus avec :

- une déformation plastique importante des poudres de titane ; le taux de déformation varie avec la taille des particules, la composition chimique de la poudre de titane et le taux de renforts [99]. La taille apparente des cristallites décroît après broyage comme pour la poudre de titane broyée seule ;
- pour les poudres de titane ductiles (TiGr2) et un taux de renforts faible, la particule composite est principalement obtenue par un mécanisme de soudage à froid, alors que les particules composites constituées de matrice de TA6V présentent des cupules, signes de rupture locales ;
- en conséquence, la taille de particules composites est plus faible lorsque la dureté de la matrice augmente, ou lorsque le taux de renforts augmente ;
- la distribution des renforts n'est pas homogène à l'échelle du micromètre ; elle est plus hétérogène lorsque la matrice est ductile (TiGr2) et le taux de renforts est faible ;
- des ruptures de particules de TiB_2 sont observées dans la poudre composite, confirmées par la diminution de la taille apparente de domaine diffractant pour cette phase et menant donc à une taille de renfort plus petite que la poudre utilisée en entrée du broyage ;
- dans tous les cas, la caractérisation de la composition chimique révèle une augmentation notable de la teneur en interstitiels dans les poudres composites broyées, augmentation plus importante que celle caractérisée pour la poudre de titane broyée. Cette augmentation peut être associée à une contamination au cours du broyage (cela est d'autant plus vrai que les poudres composites ont été broyées pendant des temps plus longs que la matrice broyée seule) comme à la présence d'éléments interstitiels dans la poudre de TiB_2 . Cette contamination peut mener à la formation de zones riches en ces éléments légers, et déplétées en Al et V, mais aussi se traduire par l'augmentation des paramètres de maille pour la phase α/α' ;
- il peut y avoir une contamination des poudres composites par le broyeur lui-même, menant à la présence d'éléments étrangers au système comme le fer.

III.B. Comportement des poudres d'alliages de titane sous sollicitations thermiques

Dans un premier temps, nous avons étudié par DRXHE le comportement des poudres d'alliages de titane (TiGr2 , TA6V , TA6V broyées) seules soumises à un traitement thermique. Les résultats (évolutions des phases, de leurs paramètres de maille, etc.) constituent le corps de cette partie. Les microstructures des poudres à l'issue de ce traitement sont également considérées. De plus, nous

présentons les microstructures d'un échantillon massif obtenu à partir de ces poudres à l'issue d'un traitement thermique de compaction isostatique à chaud (CIC).

III.B.1. Évolution des phases en température

Le comportement des poudres a été caractérisé *in situ* par DRXHE au cours d'un traitement thermique constitué d'un chauffage jusqu'à une température supérieure à la température de transus β , suivi d'un maintien isotherme de 2 minutes, puis d'un refroidissement jusqu'à température ambiante. Les poudres de TiGr2 et de TA6V ont été chauffées jusqu'à 1100°C et la poudre de TA6V broyée jusqu'à 1300°C. Nous avons imposé une vitesse au chauffage et au refroidissement de 0,25°C/s.

Pour les poudres de TiGr2 et TA6V broyées, les expériences ont été effectuées sur le montage présenté en II.B.3.1.1, p.53. Néanmoins, pour le TA6V non broyé, un dispositif expérimental adapté, ainsi qu'une exploitation spécifique des résultats, ont dû être utilisés du fait de la faible tenue mécanique du compacté à froid de la poudre. Ceci est détaillé en Annexe F, p.215.

À partir des diffractogrammes, nous avons déterminé les évolutions de fraction de phases, des paramètres de maille moyens et de la largeur à mi-hauteur d'un pic caractéristique de la phase α et de la phase β .

La Figure 66 présente l'évolution des fractions massiques de phases en fonction de la température, au chauffage et au refroidissement, pour les trois matériaux. La poudre de TiGr2 est monophasée α à basse température. La phase β apparaît vers 550°C, mais reste en quantité très faible (0,5 wt.% de β) jusqu'à 800°C. Au-delà de cette température, la cinétique de transformation est rapide, jusqu'à 910°C environ, puis ralentit, pour se terminer vers 940°C, température de transus β pour la vitesse considérée. Au refroidissement, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ commence vers 910°C, se poursuit très rapidement, pour finir vers 800°C. Aux températures inférieures à 800°C, les fractions massiques restent stables jusqu'à température ambiante. Le domaine de température de transformation observé ici semble cohérent comparativement aux études déjà faites sur le sujet [226,227]. Les fractions finales sont 99,5 wt.% de α et 0,5 wt.% de β .

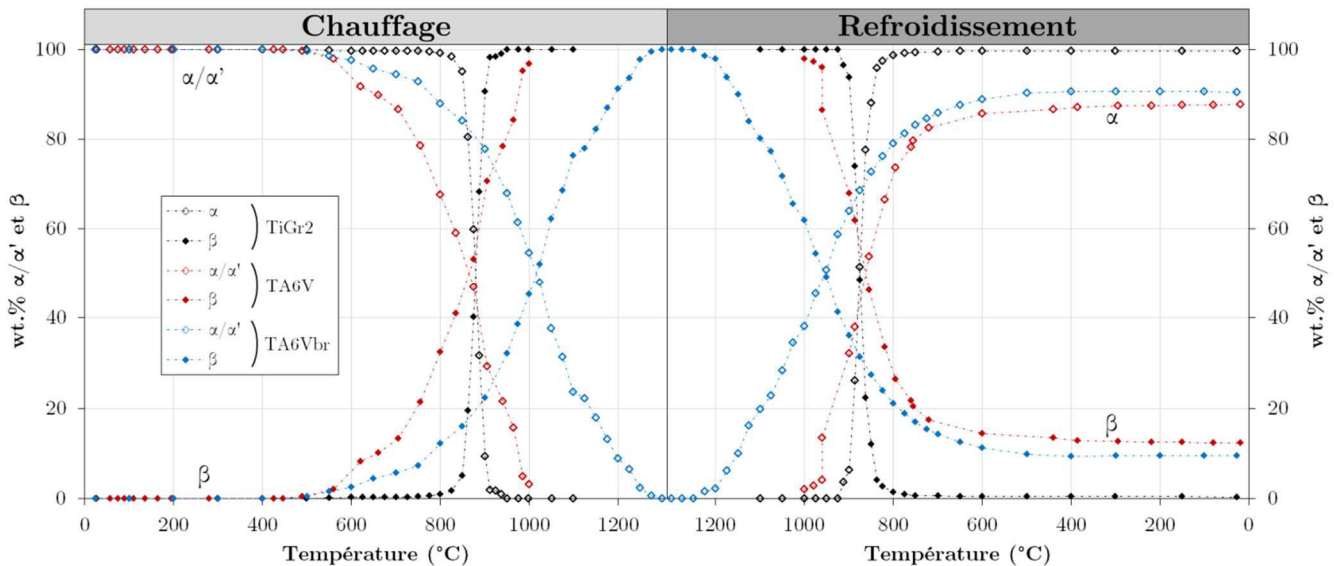


Figure 66 – Évolution des fractions massiques de phases pour les poudres TiGr2, TA6V et TA6V broyées (TA6Vbr)⁷.

La poudre initiale de TA6V est au départ composée des phases α/α' . Au chauffage, la transformation $\alpha/\alpha' \rightarrow \beta$ débute vers 550°C avec une première étape où la fraction de β augmente

⁷ L'incertitude estimée sur les fractions de phases est de 2 % pour les fractions de phases supérieures à 10 wt.%. Pour les fractions inférieures à 10 %, cette incertitude est supérieure à 2 %, il est toutefois difficile de l'estimer.

rapidement jusque 10 wt.%. Dans un second temps, la cinétique de formation de phase β est plus lente jusqu'à 700°C, puis s'accélère, avec une augmentation régulière de la vitesse de transformation jusqu'à 1000°C (les points ne vont pas au-delà de 1000°C du fait de la correction en température appliquée pour cette expérience, voir Annexe F). À cette température, la fraction de phase α restante est estimée à 3 wt.%. La température de transus β dynamique est donc très proche de 1000°C pour cet alliage. Au refroidissement, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ débute dès 1000°C, mais la fraction de phase α augmente notablement à partir de 960°C. À partir de 600°C, les fractions massiques des phases n'évoluent quasiment plus jusqu'à température ambiante et sont de 88 wt.% pour la phase α et 12 wt.% pour la phase β .

Lorsque l'alliage de titane TA6V est broyé mécaniquement (TA6Vbr sur la Figure 66), la transformation $\alpha/\alpha' \rightarrow \beta$ débute également vers 550°C, mais se termine à une température de 1275°C/1300°C, valeurs bien plus élevées que celle pour la poudre de TA6V non broyée. La cinétique de dissolution de la phase α/α' est relativement lente jusqu'à environ 800°C puis devient plus rapide jusqu'à 1100°C. Au-delà de cette température, la cinétique est de nouveau plus lente jusqu'à la température de transus β dynamique. Cette température est estimée à 1275°C/1300°C. Au refroidissement, la formation de phase α débute entre 1250°C et 1225°C. La transformation progresse très rapidement entre 1200°C et 900°C, avant de ralentir jusqu'à 500°C, température à laquelle les fractions de phases n'évoluent plus. Les fractions finales sont de 90,5 wt.% pour la phase α et de 9,5 wt.% pour la phase β .

Le Tableau 22 reprend les valeurs de transus β trouvées pour les trois poudres.

Tableau 22 – Températures de transus β trouvées pour les trois poudres étudiées.

Matrice	T_β (°C)
TiGr2	940
TA6V	1000
TA6V Broyé	1275/1300

La caractérisation par DRX a également conduit aux paramètres de maille moyens des phases et à leurs variations. Nous avons donc déterminé les variations relatives des paramètres a_α et c_α pour la phase α et a_β pour la phase β , de la manière suivante :

$$\Delta a_\alpha = \frac{a_\alpha^T - a_\alpha^0}{a_\alpha^0} \times 100 \quad \Delta c_\alpha = \frac{c_\alpha^T - c_\alpha^0}{c_\alpha^0} \times 100 \quad \Delta a_\beta = \frac{a_\beta^T - a_\beta^0}{a_\beta^0} \times 100$$

Où a_α^T , c_α^T et a_β^T sont les paramètres de maille moyens pour les phases α et β à la température T, et a_α^0 , c_α^0 et a_β^0 sont les paramètres de maille moyens de référence. Les valeurs de référence pour la phase α/α' sont les paramètres de maille moyens à température ambiante. Pour la phase β , la valeur de référence est le paramètre de maille moyen à la température d'apparition. Les valeurs de référence sont indiquées dans le Tableau 23, pour les trois poudres d'alliages de titane.

Tableau 23 – Valeurs utilisées pour les paramètres de maille moyens de référence des différentes phases. Pour la phase β , la température à laquelle est prise cette référence est indiquée.

Matrice	a_α^0	c_α^0	a_β^0
TiGr2	2,951 Å	4,685 Å	3,214 Å (550°C)
TA6V	2,926 Å	4,660 Å	3,226 Å (490°C)
TA6V Broyé	2,925 Å	4,667 Å	3,200 Å (500°C)

Les variations relatives de paramètres de maille moyens des phases sont portées Figure 67 pour les trois poudres de titane. Nous avons également rappelé les évolutions de taux de phase α ou α/α' . Les allures des courbes sont très similaires quelle que soit la nature de la poudre de titane.

Il existe un premier domaine où les variations de Δa_α ou Δc_α sont sensiblement identiques. Puis lorsque la phase β apparaît, les coefficients d'expansion thermique apparents (CET_a) diffèrent pour les paramètres a_α et c_α . Le paramètre a_α présente une évolution linéaire sur l'ensemble du domaine de température étudié, à l'exception des températures les plus élevées (1000°C-1300°C) pour la poudre de TA6V broyée. Les valeurs du CET_a du paramètre a_α sont voisines pour les trois poudres,

égales à $9,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la poudre de TiGr2, à $10,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la poudre de TA6V et à $11,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la poudre de TA6V broyée. Pour le paramètre c_α , une augmentation du CET_a est observée lorsque la température est supérieure à 600°C pour le TiGr2 (CET_a de $16,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), et 400°C environ pour les deux poudres de TA6V. Il est intéressant de noter que pour la poudre de TA6V non broyée, le CET_a augmente rapidement entre 400°C et 600°C ($30,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), puis reste sensiblement constant égal à $17,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La poudre de TA6V broyée présente un comportement similaire, mais l'augmentation est observée sur une plus grande plage de températures. Cette augmentation rapide est observée lorsque la phase β apparaît, *i.e.* lorsque la phase α' se transforme en phase α . Aux températures les plus élevées, le CET_a du paramètre c_α devient très élevé, avec une valeur de $56,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la poudre de TiGr2, $70 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la poudre de TA6V.

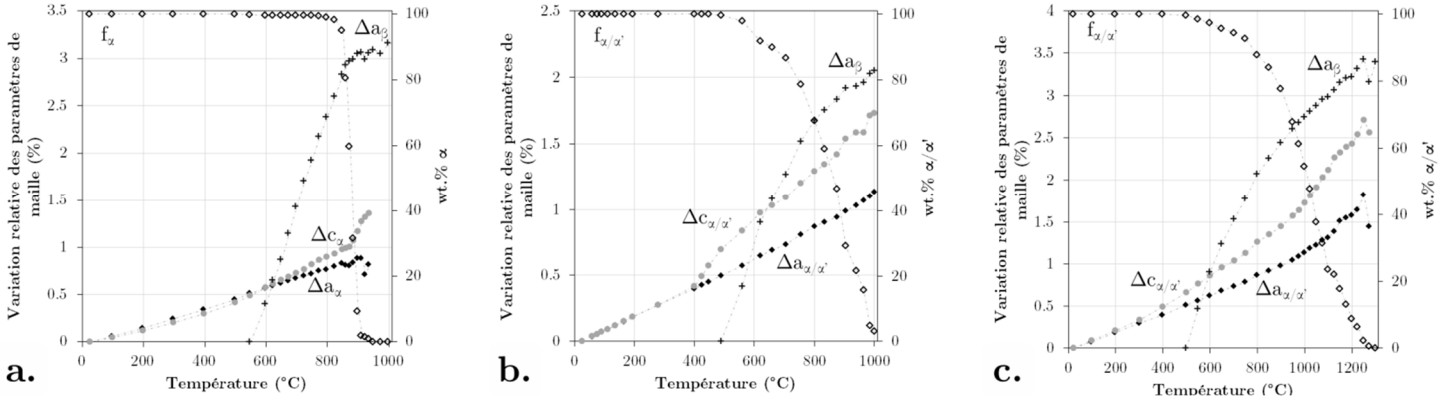


Figure 67 – Variation relative des paramètres de maille moyens pour les phases α/α' et β , au cours du chauffage, pour les différentes poudres : a. TiGr2, b. TA6V, c. TA6V broyé. L'évolution de la fraction de phase α/α' est également reportée⁸.

Enfin, dans les trois cas, la variation relative du paramètre de maille moyen a_β est très élevée à l'apparition de la phase β ($98,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la poudre de TiGr2, environ $69 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la poudre de TA6V), et tant que la fraction de celle-ci reste faible (3 % dans le cas de la poudre de TiGr2, ou 20 % pour les deux poudres de TA6V). Lorsque la fraction de phase β augmente, et que la température augmente, le CTE_a présente des valeurs plus faibles ($15,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la poudre de TiGr2, $17,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la poudre de TA6V et $23,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la poudre de TA6V broyée).

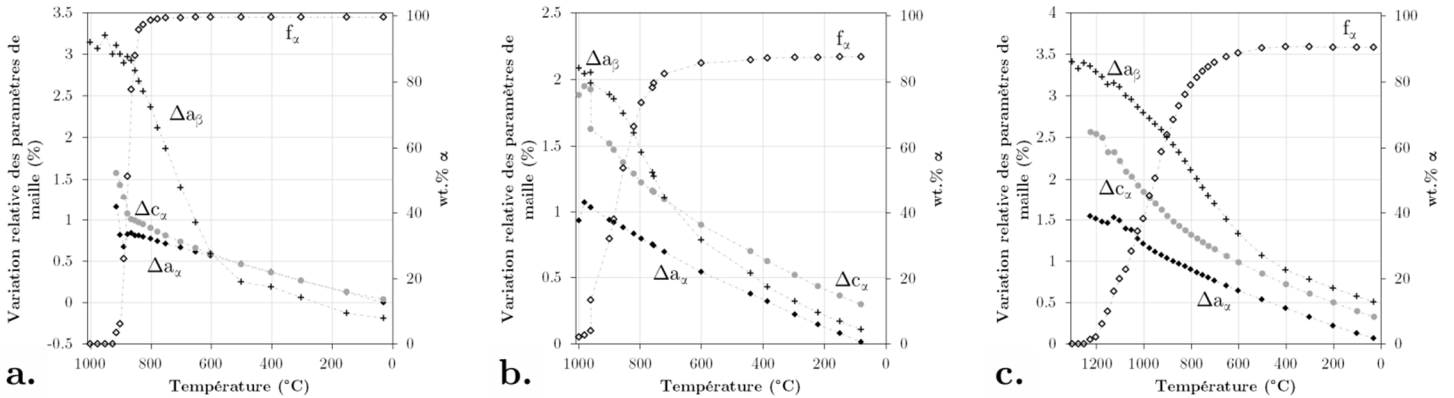


Figure 68 – Variation relative des paramètres de maille pour les phases α et β , au cours du refroidissement, pour les différentes poudres : a. TiGr2, b. TA6V, c. TA6V broyé. L'évolution de la fraction de phase α/α' est également reportée.

La Figure 68 présente les évolutions relatives des paramètres de maille moyens au refroidissement pour les trois poudres. L'évolution de la fraction de phase α y est de nouveau reportée. Pour le

⁸ L'incertitude estimée sur les paramètres de maille est de $0,003 \text{ \AA}$ pour les fractions de phases supérieures à 10 wt.%. Pour les fractions inférieures à 10 wt.%, cette incertitude est supérieure à $0,003 \text{ \AA}$, il est toutefois difficile de l'estimer.

TiGr2 (Figure 68a) le comportement est très proche de celui observé au chauffage. Lorsque le taux de phase transformée $\beta \rightarrow \alpha$ est très important (entre 925°C et 830°C), le CTE_a du paramètre c_α est plus élevé en comparaison à ceux des paramètres a_β et a_α . Lorsque la cinétique de transformation ralentit, nous observons, au contraire, un CTE_a du paramètre c_α plus faible en comparaison à celui du paramètre a_β jusqu'à 600°C. En deçà de cette température, les valeurs de CTE_a sont similaires pour les deux phases et comparables à celles obtenues au chauffage pour la phase α .

Pour la poudre TA6V, l'évolution relative du paramètre de maille a_α de la phase α est relativement linéaire, au même titre qu'au chauffage (Figure 68b). Deux CTE_a peuvent néanmoins être distingués : $14,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ entre 960°C et 760°C, et $10,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ jusqu'à température ambiante. Les variations pour le paramètre c_α sont plus marquées, avec un CTE_a plus élevé à haute température (jusqu'à 760°C) puis, à plus haute température, un CTE_a de $13,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ comparable à celui de a_α . Pour la phase β , nous observons trois CTE_a bien distincts. Dans un premier temps, le paramètre de maille moyen diminue linéairement jusqu'à 900°C avec un CTE_a de $19,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Ensuite, nous notons une diminution plus forte pour une fraction de phase α variant de 50 % à environ 85 %, jusqu'à 600°C. Enfin, en deçà de 600°C, le CTE_a devient proche de celui de la phase α ($10,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$).

Pour le refroidissement de la poudre TA6V broyée, les résultats sont présentés sur la Figure 68c. Le paramètre a_α décroît quasi-linéairement avec un CTE_a de $12,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ tandis que le paramètre c_α décroît fortement dans un premier temps ($32,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), puis rejoint un CTE_a ($11,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) proche de celui du paramètre a_α à partir de 600°C. Le paramètre de maille moyen pour la phase β évolue de façon similaire en comparaison à la poudre TA6V non broyée. Nous observons une décroissance linéaire dans un premier temps ($25,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) jusqu'à 950°C, avant une décroissance plus importante jusqu'à environ 600°C ($38,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), avant de retrouver une décroissance linéaire jusqu'à température ambiante ($10,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$).

Pour ces trois poudres, les valeurs des paramètres de maille moyens à l'issue des traitements thermiques sont données dans le Tableau 24.

Tableau 24 – Paramètres de maille moyens à l'issue des traitements thermiques pour les différentes poudres.

Matrice	Etat	a_α	c_α	a_β
TiGr2	Initial	2,951 Å	4,685 Å	-
	Après traitement	2,951 Å	4,687 Å	3,208 Å
TA6V	Initial	2,926 Å	4,660 Å	-
	Après traitement	2,926 Å	4,660 Å	3,226 Å
TA6V Broyé	Initial	2,925 Å	4,667 Å	-
	Après traitement	2,925 Å	4,667 Å	3,200 Å

Les évolutions des paramètres de maille moyens s'accompagnent d'évolutions des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction (FWHM). La Figure 69 présente l'évolution de la FWHM des pics $\{110\}$ de la phase β et $\{101\}$ de la phase α au cours des traitements thermiques. L'évolution est assez similaire pour les trois poudres.

Au chauffage, seule la phase α/α' est présente, quelle que soit la poudre. La valeur de la $FWHM_{\alpha/\alpha'}$ est relativement élevée et reste constante dans un premier temps, avant de diminuer de manière assez importante à 400°C pour les poudres de TiGr2 et le TA6V, et à 250°C pour la poudre de TA6V broyée. Cette baisse, observée jusqu'à 600-650°C, est plus marquée pour les deux poudres de TA6V. La valeur de la $FWHM_\alpha$ reste constante puis augmente après 900°C pour le TiGr2 et le TA6V, et ce jusqu'au transus, et après 1050°C pour le TA6V broyé. Pour les trois poudres, la phase β présente une valeur élevée de $FWHM_\beta$ lorsqu'elle apparaît, puis la $FWHM_\beta$ diminue rapidement pour se stabiliser vers 700-750°C, et rester constante jusqu'au passage du transus β .

Pour le refroidissement, les amplitudes de variations sont nettement moins marquées. Dans les trois cas, à l'apparition de la phase α , la $FWHM_\alpha$ est plus élevée mais décroît de manière importante, avant de rester stable jusqu'à température ambiante, tandis que la $FWHM_\beta$ est constante dans un premier temps puis augmente progressivement.

Les valeurs finales trouvées pour ces paramètres conduisent aux valeurs de taille apparente de domaine diffractant, égales à environ à 0,2 μm dans les 3 cas pour la phase α .

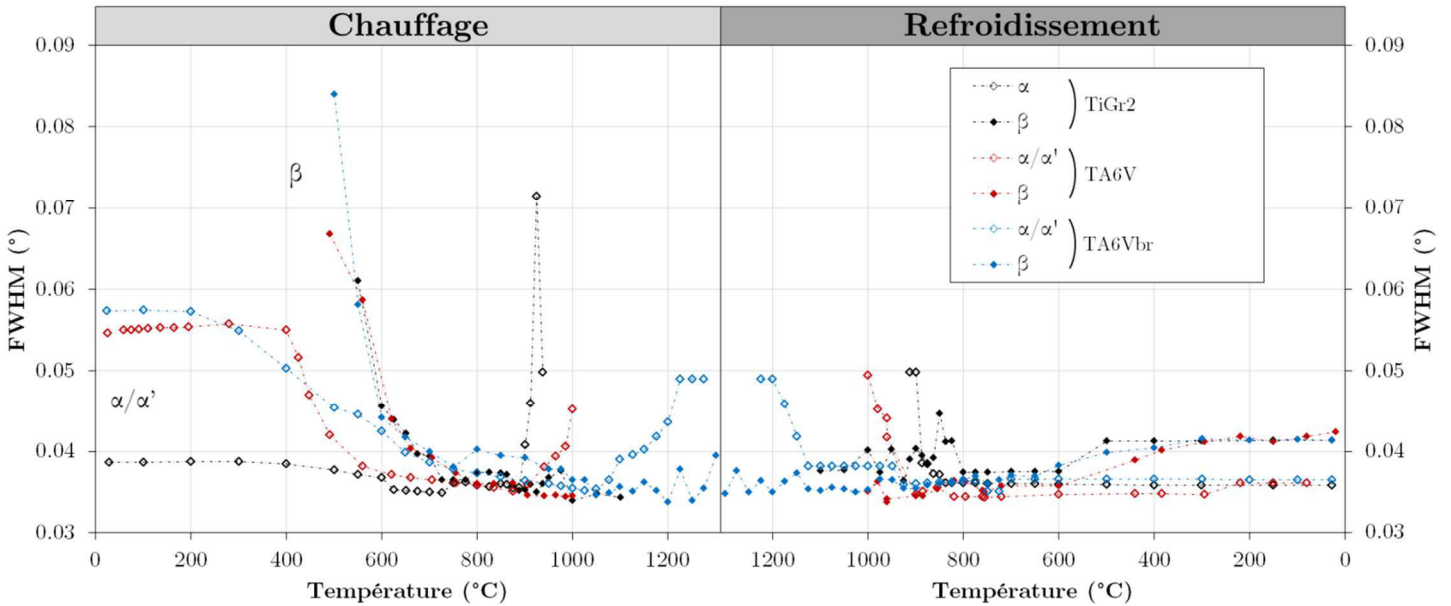


Figure 69 – Évolution de la largeur à mi-hauteur de pics (FWHM) pour les différentes poudres, chauffées jusqu'à 1100°C et 1300°C. Ces valeurs sont données pour les familles de plans $\{110\}_\beta$ et $\{101\}_\alpha$ ⁹.

III.B.2. Microstructures après traitement thermique

La Figure 70 présente les microstructures des différentes poudres après traitement thermique (traitement à 1100°C pour TiGr2 et TA6V et à 1300°C pour TA6V broyé). La morphologie des grains α pour la poudre de TiGr2 est équiaxe (micrographies 70a et 70b). Les grains α ont une taille comprise entre 10 et 50 μm . La présence de phase β caractérisée par DRXHE, est observée en très faible quantité, en blanc sur les micrographies. Elle subsiste entre les grains α qui ont crû et se sont rejoints. Le frittage entre les particules a permis aux microstructures de se développer au-delà des ex-limites de ces particules. À la vue des micrographies, il semble difficile d'estimer la taille des grains de phase β existants à haute température. Néanmoins, il est possible que certains de ces grains β parents aient la même taille que les particules (100 μm max.), voire une taille supérieure pour les particules qui ont coalescé.

Les micrographies 70c et 70d présentent la microstructure de la poudre de TA6V. Des lamelles épaisses de phase α (jusqu'à 5 μm d'épaisseur) sont observées sous forme de colonies. La phase β (en clair) est observée entre les lamelles α . Aucune précipitation secondaire n'a été observée dans cette phase β .

Les micrographies 70e et 70f présentent la microstructure de la poudre de TA6V broyée. Les grains α sont quasi-équiaxes (en nuance de gris) et leur taille varie de 10 μm à 50 μm pour leurs dimensions maximales. Ils sont décorés par de la phase β en clair. À plus fort grandissement (Figure 70c), nous observons une seconde population de phase α dans les zones de tailles les plus importantes de phase β . La phase α adopte une forme lamellaire, avec des lamelles fines (largeur d'environ 500 nm), voire très fines (largeur inférieure à 100 nm). Là encore, il est très difficile d'estimer la taille moyenne des grains β parents. De plus, il est possible de voir des grains α ayant crû sur plusieurs particules, laissant donc à penser que les grains β à haute température ont pu coalescer. Une analyse EBSD aurait pu confirmer s'il s'agit d'un seul grain α (de même orientation

⁹ L'incertitude estimée sur la FWHM est de 0,002° pour les fractions de phases supérieures à 10 wt.%. Pour les fractions inférieures à 10 wt.%, cette incertitude est supérieure à 0,002°, il est toutefois difficile de l'estimer.

crystalline).

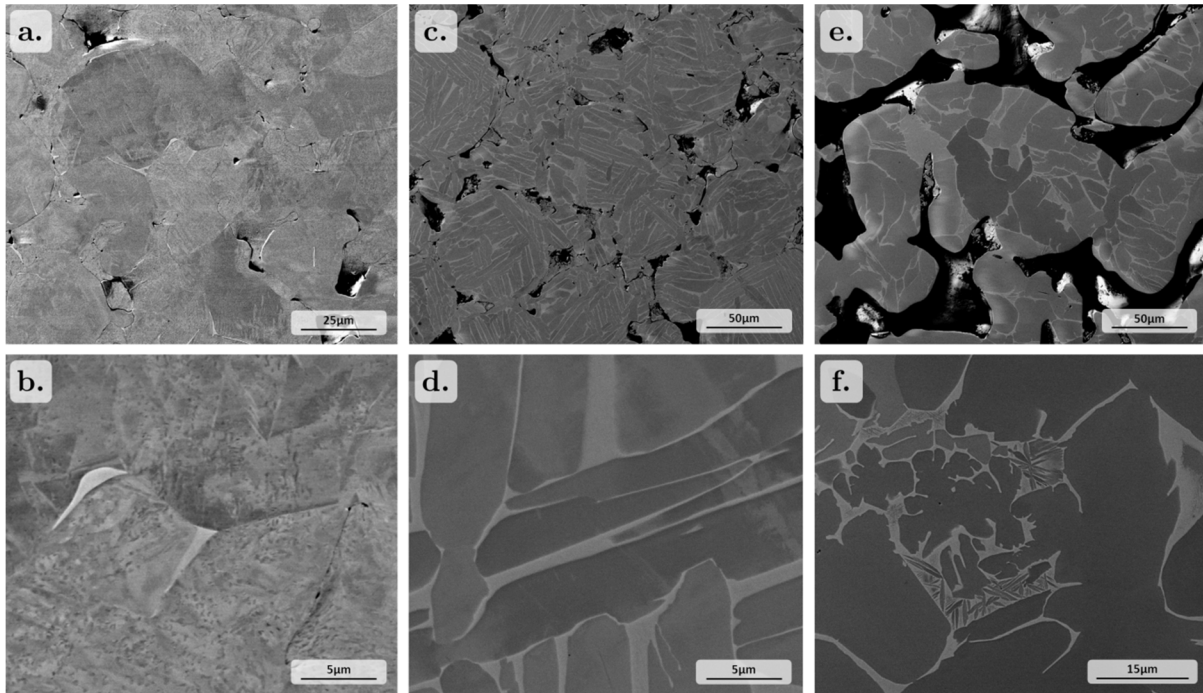


Figure 70 – Micrographies prises en MEB-BSE pour les différentes poudres après traitement thermique : a et b. TiGr2 (traitement à 1100°C), c et d. TA6V (1100°C), e et f. TA6V broyé (1300°C).

III.B.3. Microstructures après CIC

Les poudres initiales de TiGr2, TA6V et TA6V broyé (appartenant respectivement aux lots 6 et 2) ont subi un traitement de CIC. Pour rappel, la compaction est effectuée à 920°C sous une pression hydrostatique de 140 MPa pendant 2 heures. Cette température est très proche de la température de transus β pour la poudre de TiGr2 (940°C) et dans le domaine biphasé pour la poudre de TA6V ($T_{\beta} = 1000^{\circ}\text{C}$ pour la poudre non broyée et 1250°C pour la poudre broyée). La Figure 71 présente les microstructures pour ces trois différentes poudres après compaction.

Les Figures 71a, b et c présentent la microstructure de l'échantillon de la poudre de TiGr2 après CIC. Un faible taux de porosité est observé. La microstructure après compaction est composée de gros grains α ($\phi > 100 \mu\text{m}$), dont la forme est sensiblement équiaxe, même si, à ce stade, la différence entre grosses lamelles et grains équiaxes est difficile à faire. Une très petite quantité de phase β peut être détectée entre les grains α . La compaction ayant été réalisée à une température proche du transus β , cette microstructure est proche de celle de l'alliage TiGr2 après une mise en solution dans le domaine β et refroidissement lent. A noter qu'une très fine sous-structure est détectée au sein même des grains α , grâce à la variation des niveaux de contraste (voir micrographie 71c). La présence de cette sous-structure a été attribuée à la méthode de préparation utilisée pour ces échantillons.

L'échantillon de la poudre de TA6V compacté, présente un taux de porosité plus important (Figures 71c, d et e). Les porosités sont nombreuses et ont une taille comprise entre 1 et 50 μm . Elles correspondent aux interstices entre les particules de la poudre. L'origine de ces porosités après CIC est attribuée à une mauvaise déformation de la gaine lors de la CIC. Néanmoins, cette mauvaise compaction ne modifie que très peu les conséquences de ce traitement sur la microstructure produite. Le TA6V est majoritairement composé de lamelles grossières (5 μm de largeur) de phase α , entourées de zones de phase β présentes entre les lamelles.

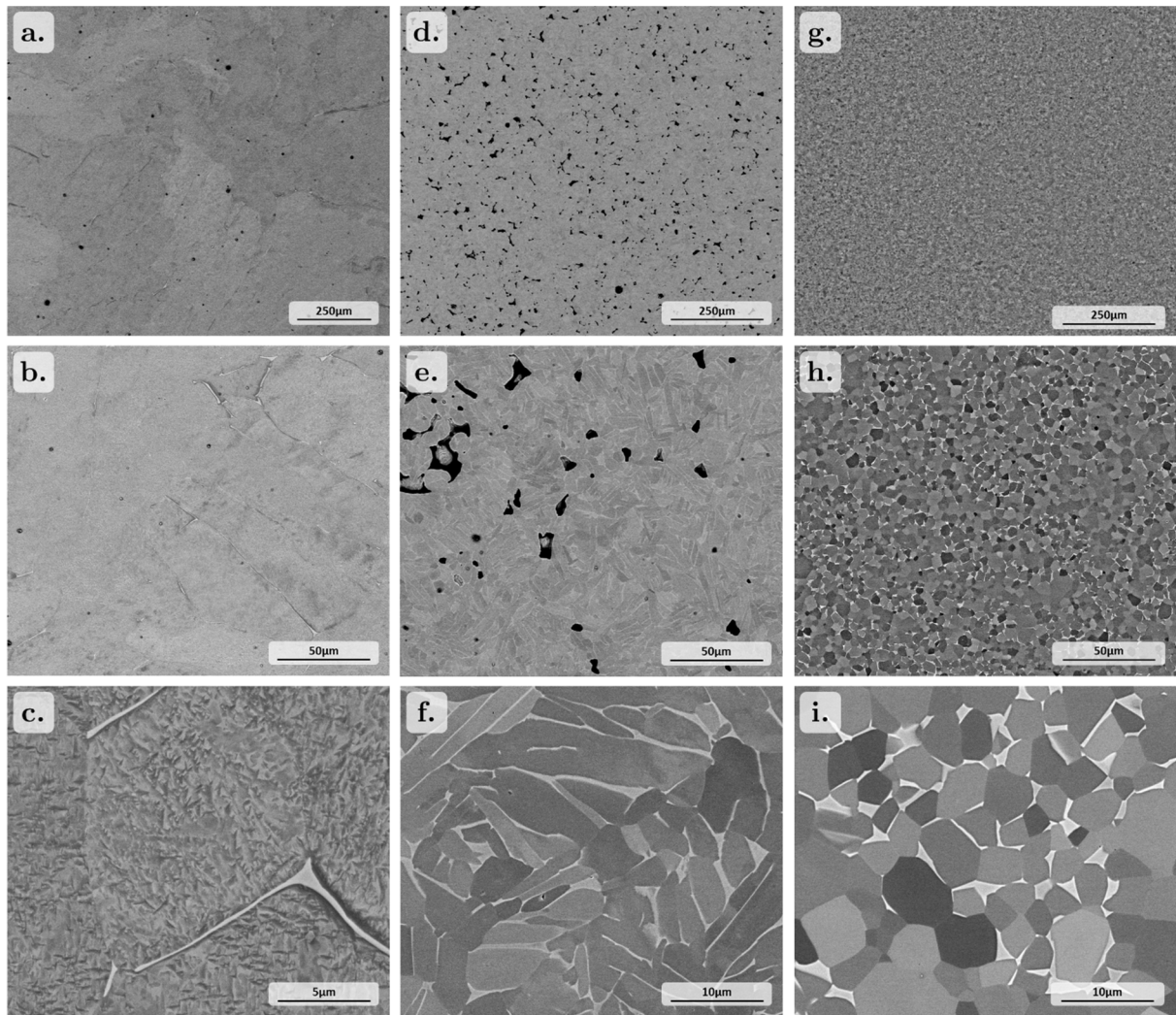


Figure 71 – Micrographies prises en MEB-BSE pour les différents alliages de titane après CIC : TiGr2 (a, b et c), TA6V (d, e et f) et TA6V broyé (g, h et i).

En considérant que les fractions de phase α mesurées par DRXHE pour un chauffage à $0,25^\circ\text{C/s}$ et aux températures supérieures à 800°C sont proches des fractions de phase à l'équilibre thermodynamique, nous pouvons estimer que la fraction de phase α présente à la température de compaction (920°C) est de 25 wt.% environ. Il est difficile d'identifier sur les micrographies la part des 25 wt.% de phase α non transformée au cours du traitement. La microstructure est en effet assez homogène, et composée de lamelles α de taille similaire à celle observée dans la poudre lors de l'expérience après la mise en solution dans le domaine β (DRX *in situ*). Néanmoins, certaines zones semblent présenter une morphologie plutôt équiaxe après la compaction. Ces zones pourraient correspondre à la phase α' se décomposant en phase α équiaxe au cours du traitement, comme cela a déjà pu être observé dans la littérature pour un TA6V issu d'une solidification rapide et compacté [228].

Les Figures 71g, h et i présentent la microstructure de l'échantillon de poudre broyée obtenu après CIC. Comme pour l'échantillon de poudre de TiGr2, peu de porosités sont identifiées. À faible grandissement, la microstructure est homogène, et composée majoritairement de grains α équiaxes. Leur diamètre est compris entre $5\ \mu\text{m}$ et $10\ \mu\text{m}$. La phase β peut être observée entre ces grains. Néanmoins, à plus fort grandissement, des zones exemptes de phase β sont observées (Figure h). Elles présentent en général un aspect allongé (quelques dizaines de μm d'épaisseur, correspondant à 3-4 grains α de forme équiaxe), entourant des zones de quelques dizaines de microns, plutôt sphériques, contenant un mélange de α équiaxe et de β . Quelques grains α lamellaires peuvent aussi être identifiés par endroits. Ces lamelles ont une longueur d'environ $20\ \mu\text{m}$, pour une largeur inférieure à $5\ \mu\text{m}$.

III.B.4. Bilan et discussion

III.B.4.1. Évolution en température

Le suivi *in situ* par DRXHE des évolutions des phases des poudres d'alliages de titane TA6V et TiGr2 pour différentes conditions de traitement a conduit aux données expérimentales suivantes :

- les cinétiques d'évolution des phases en présence dans les poudres au chauffage et au refroidissement ;
- les évolutions de leurs paramètres de maille et largeurs à mi-hauteur de pics de diffraction ;
- la microstructure après traitement.

Ces mêmes données ont été obtenues pour une poudre de TA6V broyée.

Plusieurs études de cinétique de transformation des phases dans des alliages de titane élaborés par voies classiques ont été réalisées par DRXHE [42,214,229]. Les résultats pour des alliages de TA6V ont été obtenus pour des microstructures initiales biphasées $\alpha+\beta$ avec des grains α de morphologie équiaxe voire duplex [230]. Nos caractérisations ont été réalisées sur des poudres brutes de solidification qui ne sont pas à l'équilibre thermodynamique à basse température, et présentent une phase métastable considérée par la suite comme la phase α' .

Si nous nous intéressons aux évolutions des phases en présence, plusieurs points peuvent être soulignés.

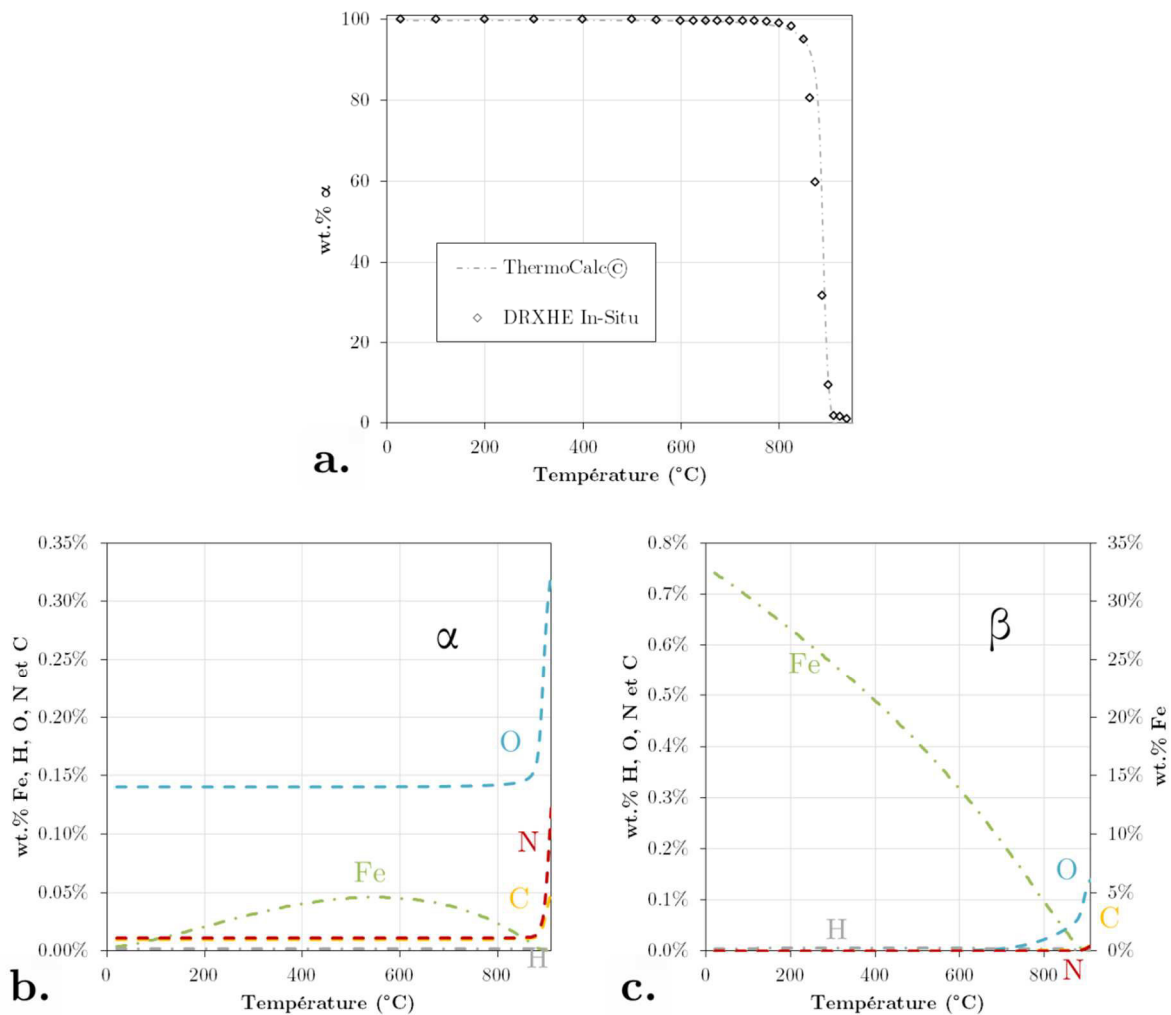


Figure 72 – a. Comparaison de l'évolution des fractions de phase α dans le TiGr2 en fonction de la température au chauffage (0,25°C/s), pour l'expérience réalisée en DRXHE *in situ* et calculée par ThermoCalc[©], et évolution de la composition chimique des phases α (b.) et β (c.) au cours du chauffage, calculée à l'aide du logiciel.

La cinétique de décomposition de la phase α/α' en un mélange $\alpha+\beta$ est caractérisée dans le domaine des basses températures. Cette décomposition est détectable à 550°C pour les deux alliages. Pour la poudre de TiGr2, il y a formation d'une faible quantité de phase β (0,5 wt.%) alors que pour la poudre de TA6V, la formation de 3 à 10 wt.% de phase β est observée entre 550°C et 600°C. À cette température, la fraction de phase β est voisine de celle attendue à l'équilibre thermodynamique. L'évolution de la phase α' dans ce domaine de température est en accord avec les travaux de Gil Mur *et al.* [231]. Ces auteurs ont montré que la structure martensitique α' dans un alliage TA6V issu d'une trempe depuis le domaine β évolue dès 400°C.

Après cette première étape d'évolution de α' en $\alpha+\beta$, il existe une seconde étape de croissance de la phase β qui dépend de la phase α . Le domaine de transformation où la fraction de phase α décroît lorsque la température croît dépend de la composition de l'alliage. L'analyse de ces évolutions est faite en les comparant aux fractions de phase α en fonction de la température, pour des conditions d'équilibre thermodynamique. Nous avons porté Figure 72a et Figure 73 les évolutions mesurées et calculées pour respectivement les poudres de TiGr2 et de TA6V (non broyées). Les évolutions de fraction et de composition de phase à l'équilibre thermodynamique ont été calculées avec le logiciel ThermoCalc® [232] et la base de données de Saunders [233]. Pour la poudre de TiGr2 (Figure 72a), la fraction de phase α mesurée est similaire à celle prévue par les calculs à 550°C (99,5 wt.% de α) ; au cours du chauffage ultérieur, les fractions de phase α calculées et mesurées évoluent de manière sensiblement identique bien qu'à même température, la fraction mesurée soit légèrement inférieure à celle calculée. Pour la poudre de TA6V (Figure 73), la fraction de phase mesurée rejoint la fraction de phase α calculée au voisinage de 600°C. De 600°C à 950°C, les fractions de phase α mesurées sont inférieures à celles calculées. Puis, aux températures supérieures, les fractions mesurées et calculées évoluent de manière similaire jusqu'à 1000°C.

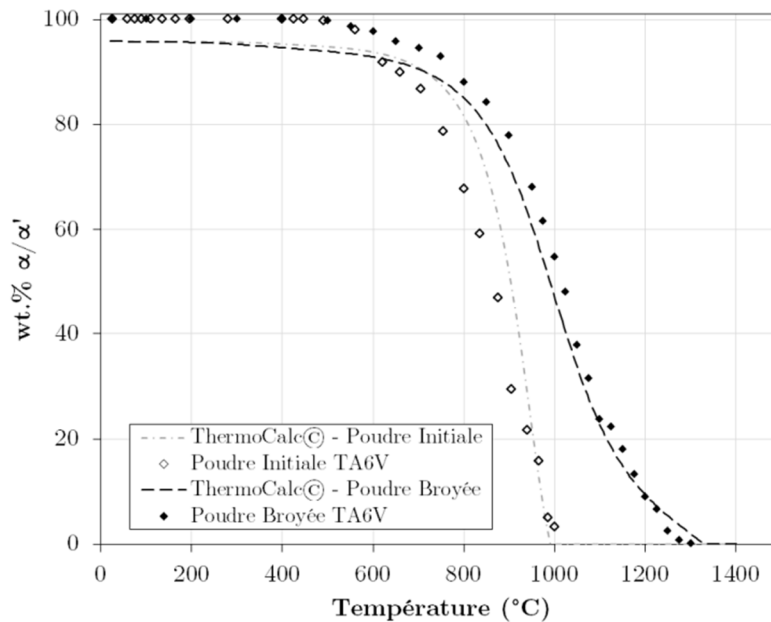


Figure 73 – Comparaison de l'évolution des fractions de phase α (et α/α') en fonction de la température au chauffage (0,25°C/s), pour la poudre initiale et la poudre broyée. Le calcul de l'évolution en température des équilibres thermodynamiques pour ces deux cas, est effectué à l'aide du logiciel ThermoCalc®.

Si les évolutions de fractions de phases mesurées ont la même tendance que celles calculées, on aurait pu attendre une cinétique de dissolution de la phase α décalée vers des températures plus élevées en regard de l'équilibre thermodynamique. Ici, pour la poudre de TiGr2 et surtout pour celle de TA6V, nous observons un décalage de la cinétique vers des températures plus faibles. Cette différence peut être associée à deux facteurs.

- D'une part, la morphologie des grains α/α' qui se présentent sous forme de lamelles/plaquettes très fines. Les conditions d'équilibre aux interfaces (rayon de

courbure faible) différent des conditions considérées dans le calcul thermodynamique et peuvent conduire à des cinétiques décalées vers les plus basses températures. De tels écarts ont préalablement été observés au cours de la dissolution de phase α dans divers alliages de titane (TA6V ou alliages de titane β -métastable) dont la microstructure initiale est duplex (grains α équiaxes et grains lamellaires) [230,234].

- D'autre part, la composition de la phase α/α' hors équilibre après l'élaboration des poudres n'est peut-être pas encore celle d'équilibre, ce qui peut également conduire à une dissolution de cette phase à plus basse température.

Au refroidissement (Figure 74), les évolutions mesurées de phase α avec la température sont proches de celles prévues pour des conditions d'équilibre. L'hystérésis entre les évolutions d'équilibre et les évolutions expérimentales est très faible pour la poudre de TiGr2 et un peu plus importante pour la poudre de TA6V non broyée. À température ambiante, les fractions de phase sont celles prévues par ThermoCalc[®] pour la poudre de TiGr2 et sont plus faibles que celles calculées pour la poudre de TA6V.

Le comportement au chauffage de la poudre de TA6V broyée est similaire à celui de la poudre non broyée de 20°C à 550°C, puis un écart important de cinétique d'évolution des phases est observé. Ces différences de comportement sont également observées au refroidissement (Figure 74). Les mesures de composition chimique réalisées sur la poudre broyée et compactées (traitement de CIC) ayant révélé une contamination de la poudre après broyage (voir Annexe G), nous avons réalisé le calcul d'évolution des phases α et β à l'équilibre en fonction de la température pour cette composition chimique.

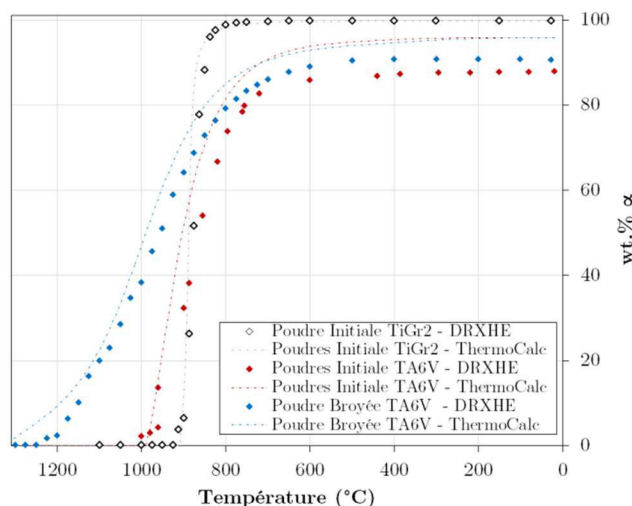


Figure 74 – Comparaison de la cinétique de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ au refroidissement pour les trois cas étudiés.

Les résultats expérimentaux et ceux calculés sont portés Figure 73 pour les poudres de TA6V broyées et non broyées. L'évolution expérimentale de fraction de phase α en fonction de la température pour la poudre broyée est proche de celle calculée. Ainsi, l'enrichissement en O et N augmente fortement la température de transus β (250°C) de la poudre broyée et modifie les fractions de phases à l'équilibre en fonction de la température. Ce résultat majeur doit être pris en compte dans toute analyse ultérieure du comportement des poudres composites comme dans toute analyse des microstructures obtenues après traitement. Enfin, il est intéressant de signaler que les valeurs calculées sont proches de celles mesurées à vitesse de chauffage lente, montrant ainsi qu'on peut s'appuyer sur la banque de données thermodynamiques à ces températures.

Les résultats ont également conduit aux évolutions des paramètres de maille des phases en présence comme aux évolutions des largeurs à mi-hauteur (FWHM) de raies de diffraction.

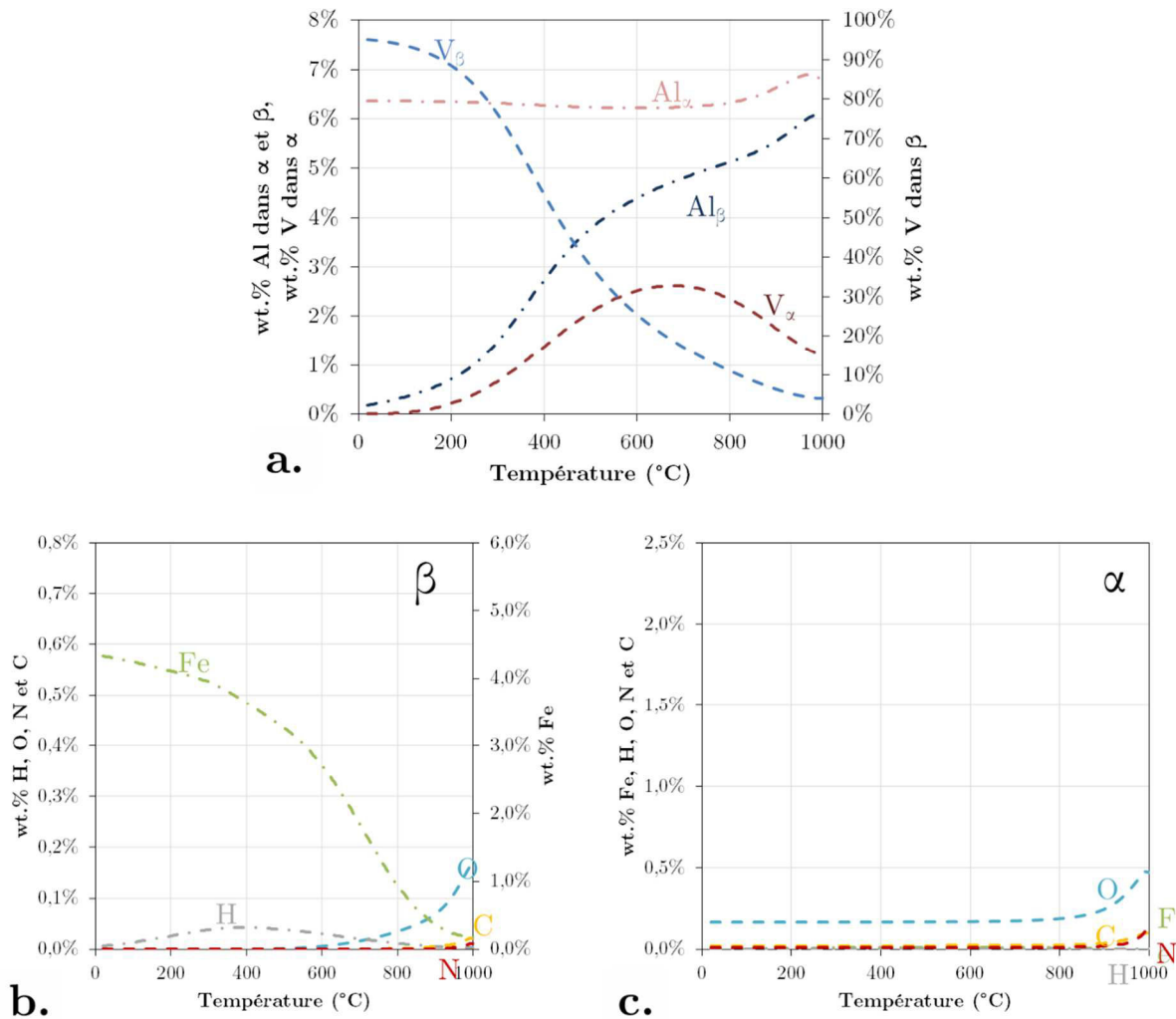


Figure 75 – Évolutions des compositions en Al et V pour les phases α et β (a.) et en Fe, H, O, N et C pour les phases α et β (b. et c.), en fonction de la température, pour une composition globale équivalente à celle de la poudre initiale de TA6V, calculées à l'aide du logiciel ThermoCalc®.

Trois facteurs peuvent conduire à des variations de paramètres de maille : les changements i) de température, ii) de composition chimique et iii) d'état de contrainte. Les variations des valeurs de FWHM peuvent être attribuées à une modification de la taille des domaines diffractants, comme à une inhomogénéité chimique de la phase ou à l'existence de gradients de contraintes dans ou entre des grains de même phase.

Au cours du chauffage, il y a bien sûr une contribution due à l'expansion thermique. Les travaux de la littérature rapportent une expansion thermique anisotrope pour la phase α du titane, avec un CET du paramètre a_α égal à 8.10^{-6} K^{-1} et un CET du paramètre c_α de $10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Pour la phase β , le CET est voisin de $9,2.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [2,235,236]. Un écart significatif du CET apparent mesuré au regard des valeurs ci-dessus traduit une évolution de composition chimique ou une évolution des états de contrainte dans les grains de chaque phase.

Une contribution due à la modification de composition chimique des phases est attendue puisque la microstructure initiale n'est pas à l'équilibre, et que même à l'équilibre, la composition des phases peut évoluer avec la température comme le montrent les Figures 72b et c pour le TiGr2, et les Figures 75 et 76 pour le TA6V. C'est pourquoi des évolutions de compositions chimiques des phases sont attendues notamment dans les domaines où les fractions de phase varient.

L'analyse expérimentale des évolutions des paramètres de maille peut donc être faite en regard de ces données.

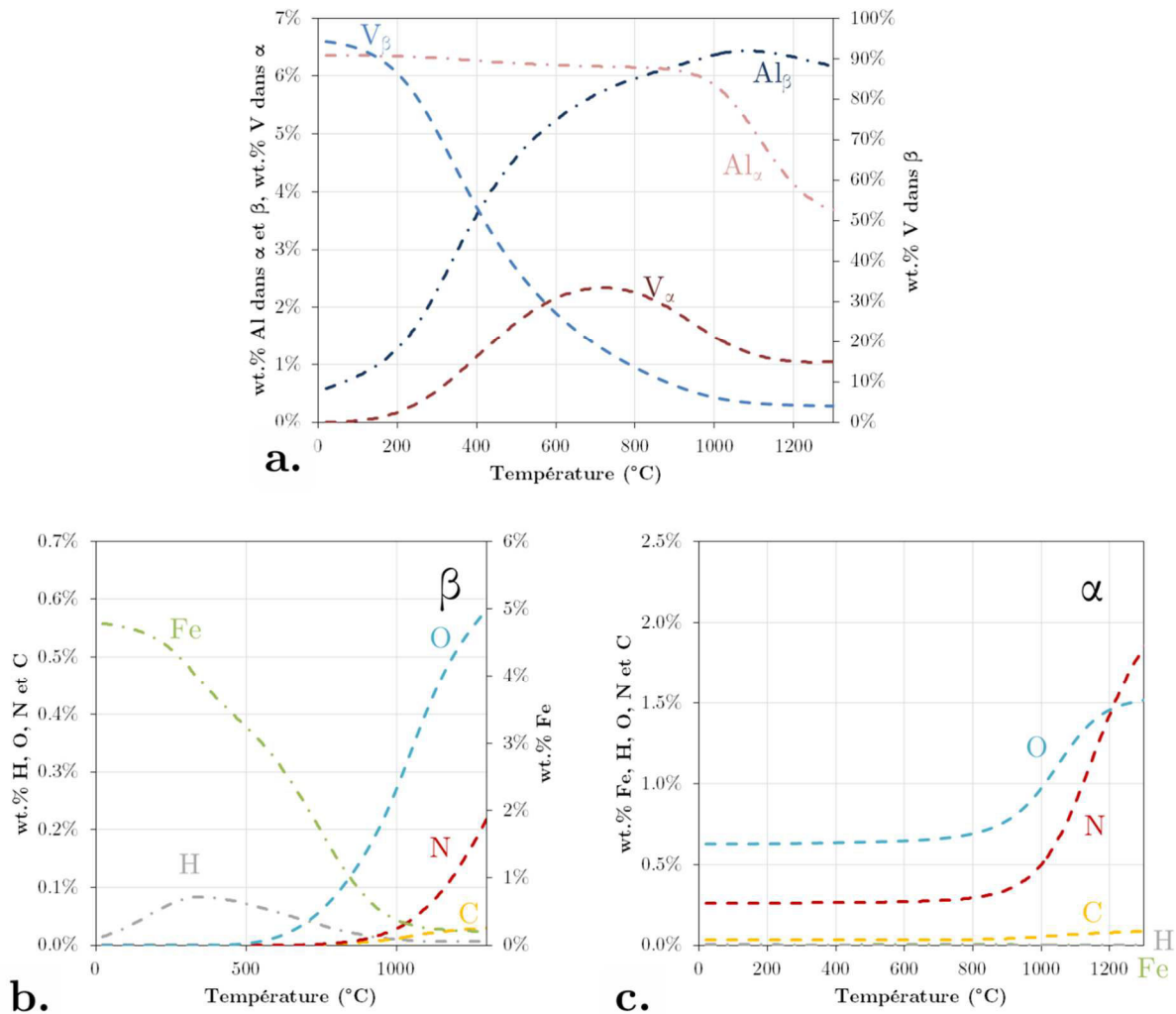


Figure 76 – Évolutions des compositions en Al et V pour les phases α et β (a.) et en Fe, H, O, N et C pour les phases α et β (b. et c.), en fonction de la température, pour une composition globale équivalente à celle de la poudre broyée de TA6V, calculées à l'aide du logiciel ThermoCalc®.

Aux températures inférieures à 400°C, les CET_a des paramètres a et c de la structure HCP sont égaux et constants dans les différentes poudres analysées. Les valeurs obtenues correspondent aux CET_a rapportés dans la littérature.

Dans les domaines de température 500°C-800°C pour la poudre de TiGr2 et 400°C-600°C pour la poudre de TA6V broyée, des évolutions notables des paramètres de maille des deux phases sont observées, ainsi que des variations de FWHM. Pour les trois poudres, le CET_a de a_α conserve des valeurs proches de celles de la littérature, alors que le CET_a de c_α est plus élevé. L'écart entre ces deux CET_a est plus important pour la poudre de TA6V. De plus une brusque augmentation de Δc_α est observée entre 400 et 500°C pour la poudre de TA6V non broyée. Enfin, la faible quantité de phase β dans ce domaine présente un CET_a élevé très supérieur au CET_a de la phase β seule, dans un état homogène et non contraint. Si nous prenons en exemple la poudre de TiGr2, pour lesquelles la fraction de phase β reste constante dans le domaine de température 600°C-800°C, la variation relative de paramètre de maille entre 600°C et 800°C due à l'expansion thermique de la maille cubique serait de 0,18 %. La variation mesurée Δa_β voisine de 2 % traduit donc des modifications, soit de composition chimique, soit de contrainte, ou les deux. Une déformation élastique de 2 % semble élevée, surtout à ces températures où la limite d'élasticité est faible. C'est pourquoi nous attribuons principalement cette variation à une modification de la composition chimique de la phase β , accompagnée vraisemblablement de variations d'état de contrainte. Cette augmentation peut être liée à une variation de la teneur en fer de la phase β .

En effet, Murray [237], reprenant les résultats de précédents auteurs, a montré que la diminution

de la teneur en fer pour cette phase conduit à une augmentation de son paramètre de maille. La forte croissance de a_β à partir de 550°C peut donc s'expliquer par la formation initiale de phase β très riche en fer. Au cours du chauffage, en plus de la modification de la partition en fer entre la phase α et la phase β , une faible augmentation de fraction de phase β se traduit par une diminution de sa teneur moyenne en fer. Cet effet est certainement exacerbé par la très faible quantité de phase β .

Les fortes valeurs de CET_a de a_β observées pour les deux poudres de TA6V entre 500°C et 800°C (poudre broyée) ou 500°C et 1000°C (poudre non broyée) ont la même origine. Les premiers grains β ont une forte teneur en vanadium, élément d'alliage substitutionnel, qui conduit à une décroissance du paramètre de maille β [222,230,238]. Au chauffage, la composition moyenne en V décroît lorsque la fraction de phase β augmente (voir Figure 76) conduisant à une augmentation du paramètre de maille [222,238]. Pour les trois poudres, les valeurs des CET_a de la phase β restent élevées, tant que la fraction de phase β est inférieure à 90 %.

Si en fin de transformation les valeurs du CET_a de la phase β tendent vers la valeur due à la contribution thermique seule, les CET_a de la phase α augmentent fortement. Les calculs de composition de la phase α à l'équilibre thermodynamique prévoient une augmentation de la concentration en O et en N, éléments α -gènes. Ces éléments conduisant à augmenter les paramètres de maille de la phase α [239,240], il en résulte une augmentation du CET_a . Cette augmentation est plus importante pour le paramètre c que pour le paramètre a .

Bien que la valeur initiale diffère suivant les poudres, les évolutions de FWHM présentent des allures similaires. Les valeurs de $FWHM_\alpha$ pour la poudre de TA6V sont supérieures à celles pour la poudre de TiGr2. Il est intéressant de noter que $FWHM_\alpha$ pour la poudre broyée n'est que légèrement supérieure à la valeur obtenue pour la poudre non broyée. Lorsque la température augmente, la $FWHM_\alpha$ reste constante puis décroît à partir de 400°C (poudres TiGr2 et TA6V) et de 350°C pour la poudre broyée et ce jusqu'à 600°C. Aux températures supérieures, les valeurs restent faibles et sensiblement constantes jusqu'à une croissance lorsque la fraction de phase α est inférieure à 5 wt.% pour le TiGr2, et 20 wt.% pour les deux TA6V. Au refroidissement, les valeurs de FWHM restent bien plus faibles.

Pour la phase β le comportement est à nouveau similaire : forte valeur de FWHM à l'apparition de β , puis décroissance lorsque la température croît pour arriver à une valeur faible à plus haute température.

Les diminutions de FWHM peuvent avoir diverses origines :

- des relaxations de contraintes (phase HCP aux températures inférieures à 400°C) ;
- un réarrangement des structures de dislocations (poudre broyée [241]) ;
- une augmentation de la taille des cristallites (comportement de la phase β formée à partir de 500°C) ;
- une homogénéisation de la composition chimique (phase β lors de la décomposition de la phase α' , homogénéisation de la composition chimique de la phase HCP au chauffage).

Les augmentations de FWHM traduisent aussi une diminution de la taille des cristallites ou une différence de composition chimique (phase α dont la fraction est très réduite à haute température qui peut s'enrichir en oxygène au cours de l'essai).

III.B.4.2. Microstructures après traitement

Les microstructures des poudres ont été observées, soit après chauffage dans le domaine monophasé β soit après compactage dans le domaine $\alpha+\beta$. Dans tous les cas, les vitesses de refroidissement sont relativement lentes ($< 2^\circ\text{C/s}$) conduisant toujours à un mélange biphasé $\alpha+\beta$.

Peu d'études ont été produites dans la littérature sur le refroidissement depuis le domaine β sur le TiGr2 [226,227,242]. Ces études montrent que la microstructure tend vers une morphologie équiaxe pour les vitesses de refroidissement les plus lentes ($< 1^\circ\text{C/s}$) alors que pour les vitesses plus rapides la morphologie est lamellaire. Les microstructures observées présentent des grains α équiaxes

relativement gros (10-100 μm) qui ont pu se développer avec une telle morphologie du fait de la faible vitesse de refroidissement utilisée.

La situation pour le TA6V est différente de celle du TiGr2. En effet il est en général impossible de produire une microstructure équiaxe pour cet alliage par traitement thermique après une mise en solution dans le domaine β [243–246]. La microstructure formée est toujours lamellaire ; les grains germent et croissent tout d’abord aux joints de grains β/β puis vers l’intérieur des grains, sous la forme de colonies [2]. Une germination intragranulaire peut également se produire pour des vitesses de refroidissement plus élevées. La taille des lamelles et leur densité dépendent de la vitesse de refroidissement. Plus la vitesse est rapide, plus les lamelles sont fines et nombreuses. Une partition des solutés est observée, montrant le rôle important de la diffusion dans les mécanismes de transformation. Pour la poudre de TA6V non broyée, nous avons observé des lamelles grossières de phase α entourées de phase β enrichie en éléments β -gènes. La largeur des lamelles, voisine de 2-3 μm , est cohérente au regard des grandeurs obtenues dans la littérature et leur longueur, proche de 30–40 μm est dépendante de la taille des particules.

Dans le cas de la poudre de TA6V broyée, la taille des grains α est plus importante que celle observée pour la poudre non broyée et leur densité est plus faible. Leur morphologie n’est pas vraiment lamellaire et pourrait être qualifiée d’équiaxe. Certains grains ont cependant une morphologie voisine de celle observée pour la poudre non broyée. Enfin, de très petits grains α de forme lamellaire sont également observés dans les zones de phase β de plus grande taille. L’origine de cette microstructure est associée à sa température de formation. En effet, la formation des grains α se produit à partir de 1200°C jusqu’à 600°C. La germination démarre à très haute température et la germination et la croissance des grains se poursuivent avec 40 % de phase α formée aux températures supérieures à 1000°C. Ces conditions de transformation conduisent ainsi à une vitesse de germination relativement faible, alors que la croissance est aisée, due à la forte diffusivité des éléments chimiques par comparaison à la poudre de TA6V non broyée. De plus, la transformation se produisant à plus haute température, toute interaction élastique entre le grain α et la matrice est moindre [42] car les propriétés élastiques des deux phases sont plus faibles. Par contre, les très petits grains observés dans la large zone de phase β sont de forme lamellaire et sont enchevêtrés. Ces grains α sont appelés grains α_{wi} (pour « Widmanstätten Intragranulaire ») et germent à plus basse température sur des sites de germination intragranulaire [229].

Les microstructures observées après CIC peuvent être légèrement différentes de celles trouvées dans les poudres chauffées à une température supérieure à la température de transus β . Ceci s’explique par la différence de température utilisée pour le palier de température. Elles sont néanmoins très similaires pour le TiGr2 et le TA6V non broyé.

L’analyse de la microstructure de la poudre broyée de TA6V et compactée montre le type de microstructure attendue après CIC. La microstructure est relativement homogène, faite de grains α équiaxes entourés de phase β . À la température du traitement de CIC, (920°C) la fraction de phase α est de 75 %. Les grains initiaux déformés de phase α/α' vont être le siège d’une modification de composition chimique, d’une dissolution partielle, mais aussi d’une restauration voire d’une recristallisation. La formation de grains équiaxes est donc attendue pour les poudres très fortement déformées plastiquement à froid, puis chauffées dans le domaine α/β [38,241].

Néanmoins, dans certaines régions, des lamelles de phase α ont été observées. Si on considère que la vitesse de refroidissement est suffisamment lente pour favoriser la croissance des grains α existants à la température de maintien du CIC (ce qui est observé par DRX), la présence de lamelles peut être principalement due à des particules ayant été trop peu déformées. La germination de nouvelles lamelles peut néanmoins se produire (telles celles observées pour la poudre de TA6V broyée et refroidie depuis le domaine monophasé β [38,241]).

Il est également possible d’observer des amas de grains α sans aucune phase β entre ces grains α . Ces zones sont associées aux petites particules comme aux zones fortement broyées en surface des particules plus grossières, et à la contamination en éléments α -gènes (O, N). L’augmentation de la teneur locale en O et N favorise la formation de phase α et conduit à l’enrichissement en éléments

β -gènes au cœur des particules.

III.C. Transformations dans le composite

Nous avons également mené l'étude des transformations de phases et de l'évolution de la microstructure dans le composite au cours des étapes de traitement thermique du procédé de fabrication qui suivent le broyage. Les étapes qui suivent le broyage sont un dégazage à une température intermédiaire (400-500°C), puis une compaction (920°C sous 140 MPa) et enfin potentiellement un traitement thermique haute température ($\approx 1300^\circ\text{C}$).

En complément aux travaux sur les poudres de titane seules, cette partie est consacrée à la compréhension des cinétiques de transformations dans les poudres composites, ou le composite après CIC et à étudier la réaction entre le renfort et la matrice (influence du taux de renforts, nature de la matrice et du traitement appliqué etc.). Cette partie se focalise principalement sur le TA6V, mais il est aussi fait mention du TiGr2 pour comprendre l'influence des éléments d'alliage.

III.C.1. Cinétiques de transformations dans la poudre composite

Pour caractériser les cinétiques de transformations des phases dans les composites Ti-TiB, plusieurs expériences de DRXHE *in situ*, qui diffèrent par le traitement thermique appliqué et le matériau, ont été réalisées.

- Pour **l'expérience 1**, nous avons étudié le comportement de la poudre composite TA6V+12 wt.%TiB₂ soumise à un chauffage à 1300°C, un maintien à la température pendant 30 minutes et un refroidissement jusqu'à température ambiante.
- **L'expérience 2** a également été réalisée sur la poudre composite TA6V+12 wt.%TiB₂ ; le chauffage a été mené jusqu'à la température de 920°C avec un maintien à la température de 2 heures suivi du refroidissement. Ce traitement est représentatif du traitement thermique appliqué aux poudres au cours de de la CIC. Il est nommé **simulation de CIC**.
- Pour **l'expérience 3**, le matériau étudié est un composite (TA6V+12 wt.%TiB₂) ayant préalablement subi le traitement de CIC. Au cours de cette expérience 3, l'échantillon a subi un traitement thermique haute température à 1300°C pendant 30 minutes. Ce traitement est nommé **traitement de conversion**.

Pour l'ensemble de ces traitements thermiques, les vitesses de chauffage et de refroidissement utilisées sont de 0,25°C/s comme pour l'étude des poudres d'alliages. Les couples température/temps de maintien ont été choisis sur la base de résultats issus de la littérature pour le traitement haute température. Des études [6,99] ont en effet montré que des températures élevées sont nécessaires pour obtenir une conversion rapide des borures, lors de la fabrication de composites à matrice titane.

III.C.1.1. Évolution en température

L'évolution des phases au cours du chauffage de la poudre composite broyée (expérience 1) est illustrée Figure 77 par quelques diffractogrammes obtenus pour des températures variant de la température ambiante à 1300°C. Le domaine angulaire présenté est partiel (2-4°). Les évolutions de fraction de phases pour la matrice et les borures issus de l'affinement Rietveld des diffractogrammes sont données Figure 80.

À température ambiante, la poudre composite est seulement constituée de phase α/α' et de TiB₂. Lorsque la température augmente, on voit apparaître des pics de phase β (diffractogrammes aux températures $\geq 600^\circ\text{C}$), mais aussi de nouveaux pics.

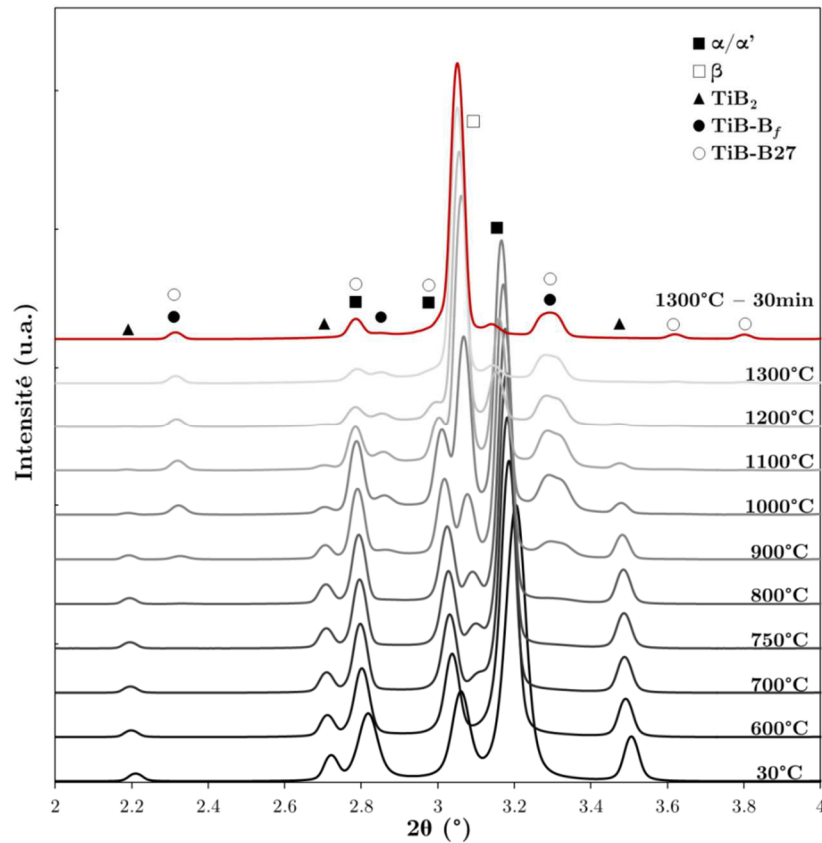


Figure 77 – Diffractogrammes pour la poudre composite TA6V+12 wt.%TiB₂ au cours du chauffage et après 30 minutes à 1300°C.

Pour associer ces pics à une ou plusieurs phases cristallines, nous avons supposé la présence des phases TiB-B_f et TiB-B₂₇ et calculé les diffractogrammes théoriques en considérant leur cristallographie tirée de la littérature (voir Annexe A, p.184). Ils sont reportés Figure 78. À titre de comparaison, nous avons également reporté sur la Figure 79 l'évolution des pics associés aux borures à haute température.

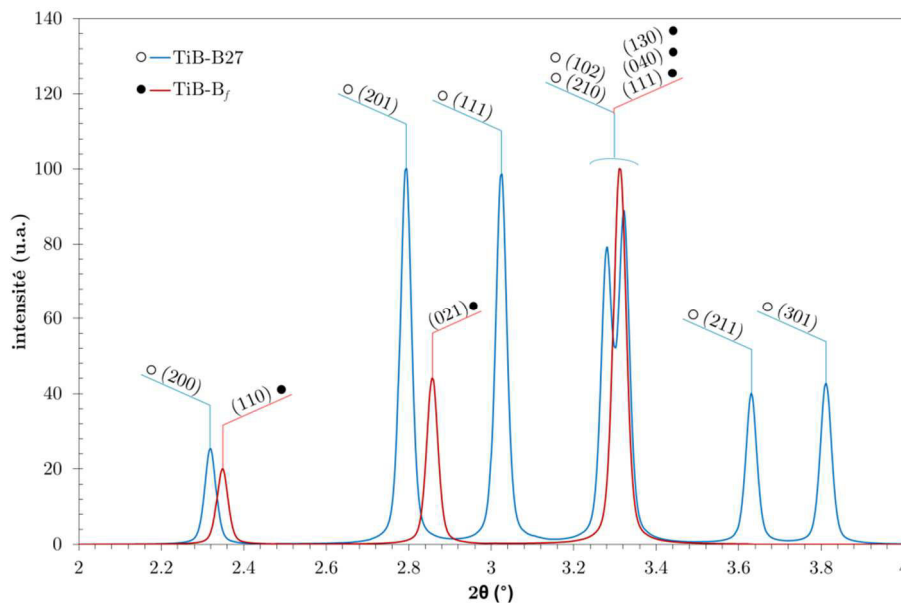


Figure 78 – Diffractogrammes théoriques, simulés avec le logiciel PowderCell© [247], pour les phases B_f et B₂₇, pour une longueur d'onde de faisceau incident proche de celle utilisée au synchrotron ($\lambda = 0,123844 \text{ \AA}$).

Deux différences notables permettent d'identifier la forme cristallographique :

- la première est la présence isolée d'un pic à $2,84^\circ$, correspondant aux plans $\{021\}$ de la phase TiB-B_f ; on voit nettement ce pic apparaître à 900°C , son intensité augmenter puis décroître après 30 minutes à 1300°C ;
- la seconde est la présence isolée des pics à $3,62^\circ$ et $3,81^\circ$, correspondant respectivement aux plans $\{211\}$ et $\{301\}$ de la phase TiB-B_{27} .

Nous pouvons ainsi associer les pics aux plus basses températures à la présence de la phase TiB-B_f et les pics aux plus hautes températures à celle de la phase TiB-B_{27} .

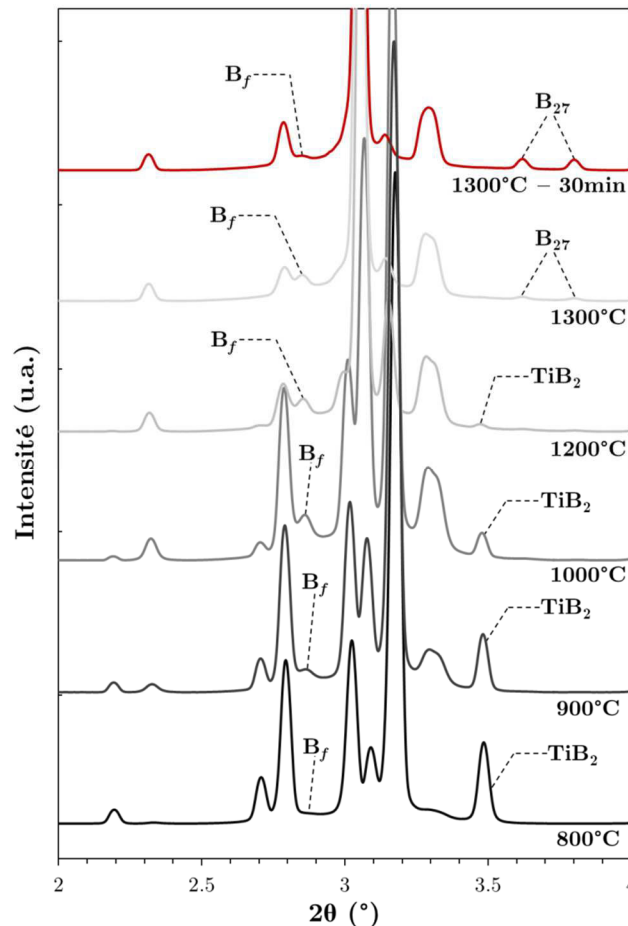


Figure 79 – Diffractogrammes pour la poudre composite $\text{TA6V}+12 \text{ wt.}\% \text{TiB}_2$, mettant en évidence l'évolution des borures.

D'un point de vue de la cinétique, si nous considérons tout d'abord la matrice, la transformation $\alpha/\alpha' \rightarrow \beta$ commence vers $500\text{-}600^\circ\text{C}$. La fraction massique de phase β augmente avec la température, pour atteindre un maximum de $79,5 \text{ wt.}\%$ à 1300°C . Le taux de phase α/α' est de $6,5 \text{ wt.}\%$. Au cours du maintien isotherme, les fractions massiques varient peu, puisqu'à l'issue du maintien, elles sont respectivement de $79 \text{ wt.}\%$ et $5 \text{ wt.}\%$ pour les phases β et α'/α . Après retour à température ambiante, les fractions finales de phases pour la matrice sont $3,5 \text{ wt.}\%$ de β , contre $79 \text{ wt.}\%$ de phase α . La vitesse de refroidissement permet en effet la partition des solutés et ainsi la formation de phase α .

La réaction entre les renforts TiB_2 et la matrice commence vers $600\text{-}700^\circ\text{C}$ par la formation de la phase TiB-B_f . La phase TiB-B_{27} n'apparaît que plus tard, vers $800\text{-}850^\circ\text{C}$. Une fois la température de 1300°C atteinte, la conversion de TiB_2 en TiB est quasiment complète, puisque le matériau contient $13 \text{ wt.}\%$ de B_f , $3 \text{ wt.}\%$ de B_{27} et moins de $0,5 \text{ wt.}\%$ de TiB_2 . La fraction de TiB-B_f n'excède pas $13 \text{ wt.}\%$ au cours du traitement thermique. En effet, dans les premiers instants du palier, la phase TiB_2 disparaît complètement, tandis que la phase TiB-B_f disparaît progressivement

au profit de la phase TiB-B27. Ainsi, à l'issue de 30 minutes de maintien à 1300°C, le composite contient 5,5 wt.% de TiB-B_f et 10,5 wt.% de TiB-B27. Ces taux restent ensuite relativement constants au cours du refroidissement jusqu'à température ambiante. Il est aussi à noter qu'aucune trace de la phase Ti₃B₄ n'a pu être détectée au cours de ce traitement.

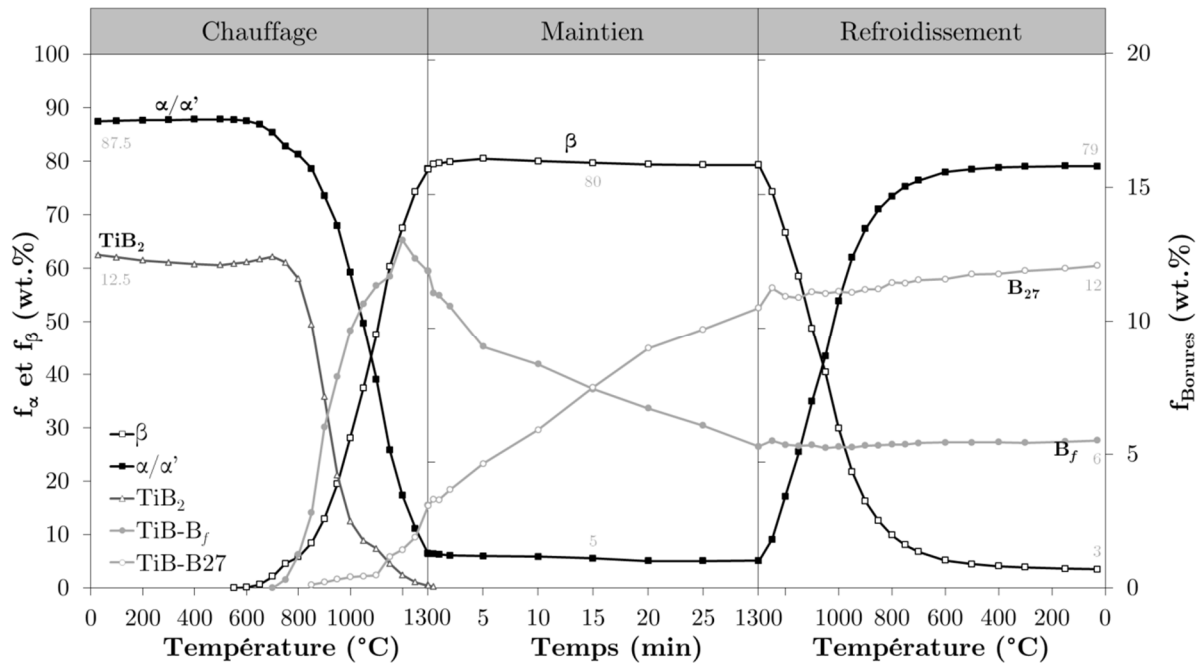


Figure 80 – Évolution des fractions massiques de phases dans le TA6V+12 wt.%TiB₂ au cours du traitement de conversion à 1300°C. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de 0,25°C/s.

La Figure 81 présente l'évolution de la FWHM pour les différentes phases au cours du traitement de conversion. Cette mesure est effectuée sur le pic correspondant aux plans {10 $\bar{1}$ 0} pour les deux phases de structure hexagonale compacte (α/α' et TiB₂), {110} pour la phase β et {111} pour les deux phases de structure orthorhombique (B_f et B27).

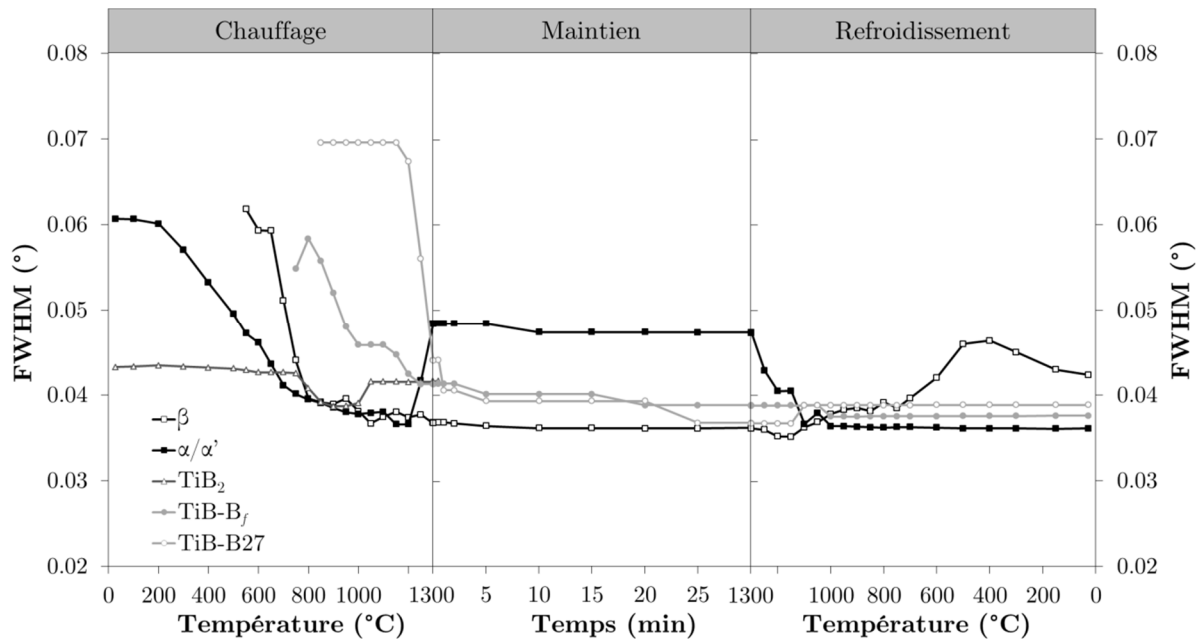


Figure 81 – Évolution de la FWHM pour les différentes phases du TA6V+12 wt.%TiB₂ au cours du traitement thermique.

Au même titre que pour la poudre de TA6V, la FWHM de la phase α/α' est initialement assez élevée et décroît continûment entre 200°C et 800°C. Puis la valeur de la FWHM _{α} reste relativement stable, avant d'augmenter de nouveau vers 1300°C. Pour la phase β , dès son apparition à 600°C,

la valeur de FWHM est également très élevée puis diminue progressivement jusqu'à 1300°C. Pour ces deux phases, les valeurs de FWHM restent stables au cours du maintien isotherme. Lors du refroidissement, la valeur de la FWHM_α diminue lorsque la fraction de phase α augmente fortement puis se stabilise jusqu'à température ambiante. La valeur de FWHM_β augmente progressivement lorsque la température décroît de 1300°C à 400°C, pour finalement diminuer de nouveau jusqu'à température ambiante.

À température ambiante, avant chauffage, le pic de diffraction de TiB₂ présente une valeur de FWHM_{TiB₂} (voir III.A.1.2, p.60) plus faible que celle de α/α'. Elle ne diminue que légèrement jusqu'à 1000°C, avant d'augmenter en fin de chauffage. Pour les deux autres borures, la valeur de FWHM diminue au cours du chauffage puis se stabilise lors du maintien et du refroidissement.

La Figure 82 présente les variations des paramètres de maille moyens des phases de la matrice au cours du traitement thermique. Nous retrouvons un comportement similaire à celui observé sur la poudre de TA6V broyée.

Les paramètres a et c de la phase α/α' augmentent dès le début de la montée en température avec une évolution quasi linéaire pour Δa_{α/α'} (11,0.10⁻⁶ K⁻¹) jusqu'aux très hautes températures, tandis que Δc_{α/α'} présente un CET_a légèrement croissant. Pour la phase β, dès son apparition, le paramètre de maille moyen augmente de manière importante dans un premier temps (48,0.10⁻⁶ K⁻¹). Puis, à partir de 900-1000°C, cette augmentation est moins forte avec un CET_a de 18,2.10⁻⁶ K⁻¹.

Au cours du maintien isotherme, les paramètres de maille moyens restent globalement constants pour ces deux phases, même si une légère augmentation peut être observée pour les paramètres de la phase α. Au refroidissement, le comportement est sensiblement symétrique à celui du chauffage. Δa_β diminue avec un CET_a un peu plus élevé qu'au chauffage égal à 23,0.10⁻⁶ K⁻¹. Le CET_a augmente entre 1000°C et 900°C, domaine où la cinétique de transformation de la matrice est élevée (44,5.10⁻⁶ K⁻¹), puis atteint une valeur de 9,8.10⁻⁶ K⁻¹ à 500°C. Δa_β présente des valeurs négatives aux basses températures. Elles sont à mettre en regard du fait que la valeur utilisée pour référence est celle obtenue à l'apparition de cette phase au chauffage (550°C). Pour la phase α, le paramètre a_α diminue quasi-linéairement sur tout le domaine de température étudié, avec un CET_a de 10,6.10⁻⁶ K⁻¹. Le paramètre c_α présente un comportement différent, puisqu'il diminue d'abord fortement avec un CET_a de 54,7.10⁻⁶ K⁻¹ jusqu'à une température de 1000-900°C, puis tend progressivement vers une valeur comparable à celle de a_α (10,7.10⁻⁶ K⁻¹).

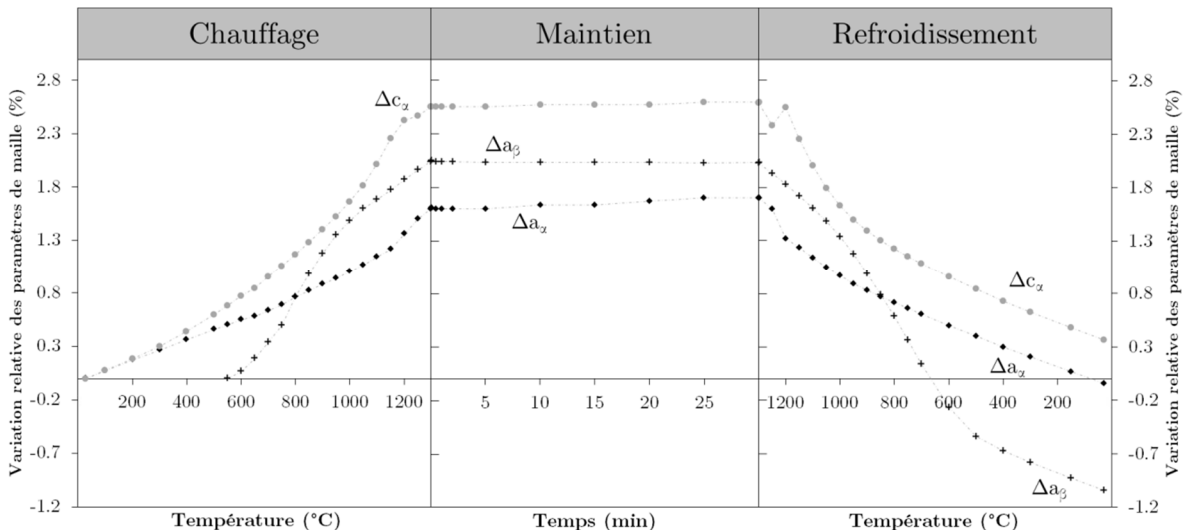


Figure 82 – Variation des paramètres de maille des phases de la matrice, α/α' et β, au cours du traitement thermique sur le TA6V+12 wt.%TiB₂.

Les CET_a des paramètres de maille des trois borures identifiés sont donnés Tableau 25. Les variations de paramètre de maille moyen avec la température sont relativement linéaires, et ne présentent pas de discontinuités majeures. C'est pourquoi sont données uniquement une valeur au chauffage et une valeur au refroidissement. Aucune variation n'est notée au cours du palier en

température. Pour le TiB_2 , uniquement présent au chauffage, les valeurs pour les paramètres a et c ne sont données qu'au chauffage. Pour les deux autres borures, les valeurs pour les trois paramètres sont données au chauffage et au refroidissement, mais ne semblent pas correspondre (valeurs pour chacun des paramètres différentes au chauffage et au refroidissement). Les faibles taux de borures présents, et les nombreux recouvrements de pics sur les diffractogrammes ne permettent pas de déterminer de manière précise les paramètres de maille pour ces borures tout au long du traitement, et nous empêche d'avoir une confiance absolue dans ces valeurs.

Tableau 25 - Variation des CET_a pour les différents borures au cours du chauffage et du refroidissement pour le TA6V+12 wt.%TiB₂.

Phase	Phase	a	b	c
TiB ₂	Chauffage	$7,0.10^{-6} K^{-1}$	-	$9,9.10^{-6} K^{-1}$
	Refroidissement	-	-	-
B _f	Chauffage	$13,3.10^{-6} K^{-1}$	$7,9.10^{-6} K^{-1}$	$16,3.10^{-6} K^{-1}$
	Refroidissement	$8,0.10^{-6} K^{-1}$	$3,5.10^{-6} K^{-1}$	$12,6.10^{-6} K^{-1}$
B27	Chauffage	$16,0.10^{-6} K^{-1}$	$29,6.10^{-6} K^{-1}$	$22,3.10^{-6} K^{-1}$
	Refroidissement	$7,8.10^{-6} K^{-1}$	$10,1.10^{-6} K^{-1}$	$10,9.10^{-6} K^{-1}$

III.C.1.2. Comparaison entre les 3 traitements

La Figure 83¹⁰ présente l'évolution des phases dans la matrice pour les trois traitements étudiés.

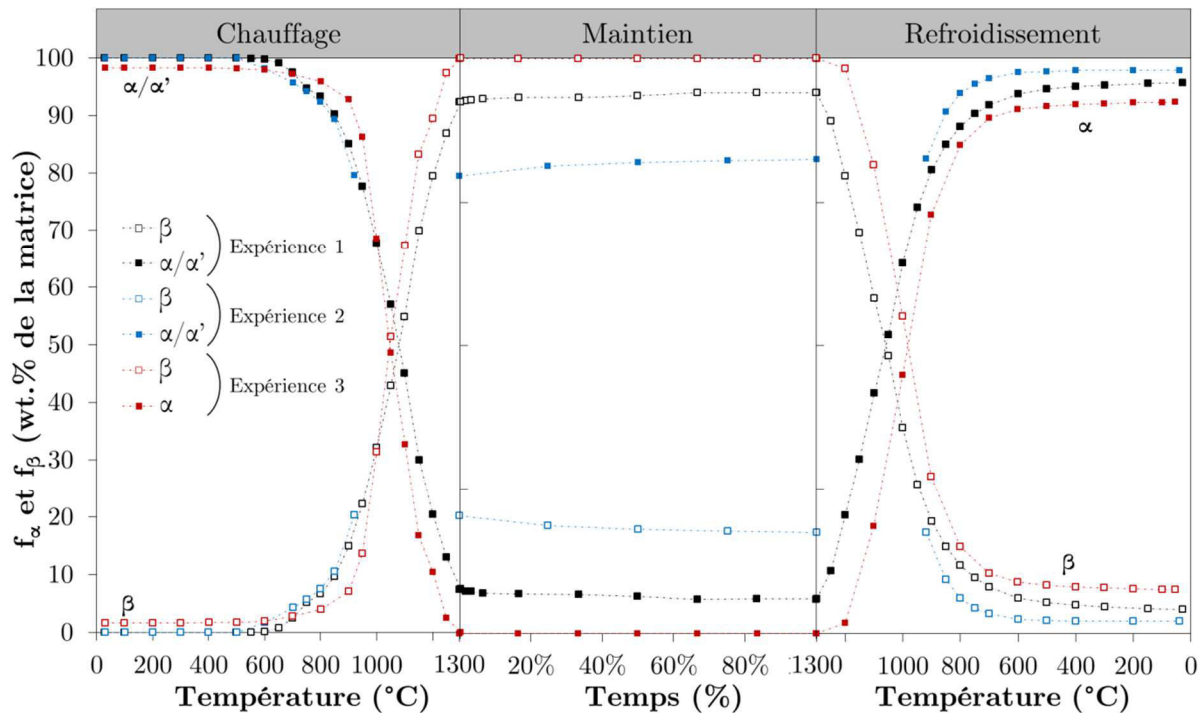


Figure 83 – Évolution des fractions massiques de phases dans la matrice au cours des trois traitements présentés sur le TA6V+12 wt.%TiB₂.

Les deux traitements appliqués directement sur la poudre composite présentent une évolution relativement similaire au chauffage, avec un début de transformation $\alpha/\alpha' \rightarrow \beta$ vers 550-600°C, et une fraction de phase transformée qui augmente progressivement avec l'augmentation de la température, jusqu'à la température de palier. À l'issue du chauffage, la fraction massique de phase α est de 8,0 wt.% pour l'expérience 1 (température de maintien de 1300°C), contre 79,5 wt.% pour l'expérience 2 (température de maintien de 920°C). Une légère évolution des fractions massiques de phases est observée lors du palier de l'expérience 2 à 920°C. La fraction de phase α passe de

¹⁰ L'axe du temps est ici représenté en pourcentage du temps global car les trois traitements n'ont pas le même temps de palier.

79,5 à 82,5 wt.%. Aucune évolution notable n'est observée pour l'expérience 1.

Pour le traitement appliqué sur le composite compacté (expérience 3), le comportement initial est différent de celui des deux poudres composites. Le matériau à l'état initial contient de la phase β . Au cours du chauffage, la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ commence vers 650-700°C, températures plus élevées que pour la poudre composite, et se poursuit avec une cinétique un peu plus rapide que pour la poudre composite, avec à 1000°C une quantité de phase β supérieure à celle observée pour l'expérience 1. Nous pouvons également noter l'absence de phase α à 1300°C pour ce traitement.

Au refroidissement, des évolutions différentes sont observées pour les deux traitements à 1300°C. Dans le cas de l'expérience 1, pour laquelle la matrice contient 8 wt.% de phase α après 30 minutes à 1300°C, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ se produit dès les premiers instants du refroidissement. Par contre, pour l'expérience 3, la transformation démarre entre 1300°C et 1200°C. La transformation progresse ensuite avec une cinétique relativement similaire pour les deux expériences et avec un décalage d'environ 50°C. La cinétique de transformation ralentit à partir de 700-600°C. Cependant, la fraction de phase α est inférieure à celle obtenue pour l'expérience 1.

Pour le traitement de simulation de CIC (expérience 2), si le comportement est similaire à celui de l'expérience 1 au chauffage jusqu'à 920°C, il y a une différence notable au refroidissement (présence plus importante de phase α pour l'expérience 2). Comme pour l'expérience 1, l'augmentation de phase α démarre dès le début de refroidissement et comme pour les expériences 1 et 3, la cinétique de transformation de phases dans la matrice est plus lente au dessous de 700-600°C.

Les évolutions de fractions relatives des trois borures, *i.e.* le TiB_2 présent initialement, le TiB-B_f premier des monoborures à apparaître, et enfin le TiB-B_{27} monoborure thermodynamiquement stable, sont présentées Figure 84.

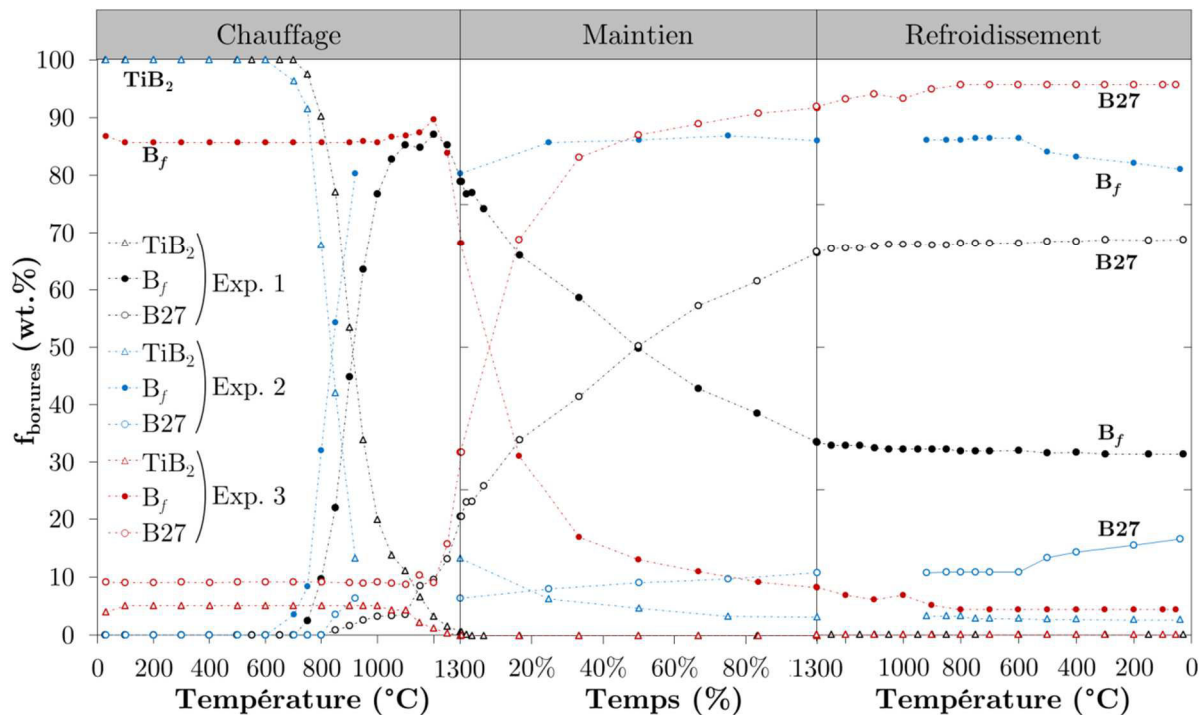


Figure 84 – Évolution des fractions massiques de phases dans les borures au cours des trois traitements présentés sur le $\text{TA6V}+12 \text{ wt.}\% \text{TiB}_2$.

Pour les deux traitements effectués sur les poudres (expériences 1 et 2), seule la présence de TiB_2 est identifiée pour les basses températures. L'apparition de TiB-B_f est effective vers 650-700°C ; un décalage de cinétique de formation de TiB-B_f est cependant à noter entre les deux traitements. Pour l'expérience 2, la vitesse de conversion $\text{TiB}_2 \rightarrow \text{TiB-B}_f$ est plus rapide en comparaison à celle de l'expérience 1 avec un écart proche de 100°C. Pour cette expérience, la proportion relative de TiB_2 dans les borures à 920°C est de 13 wt.%, pour 80 wt.% de TiB-B_f . Si

le chauffage est mené jusqu'à 1300°C, la conversion de TiB₂ est complète. La fraction de TiB-B_f atteint une valeur maximale de 85 wt.% au voisinage de 1250°C, puis la fraction décroît au profit de la formation de TiB-27. Ce borure stable apparait vers 800°C pour les deux expériences. Une forte augmentation de la fraction de TiB-B27 est observée au cours du maintien à 1300°C, puisque la fraction est voisine de 67 wt.%, alors qu'elle reste faible, voisine de 10 wt.%, pour le maintien à 920°C.

Pour l'expérience 3, la proportion des phases en présence diffère notablement car la poudre composite a été au préalable compactée à 920°C pendant 2 heures sous une pression de 140 MPa. Avant traitement thermique, la conversion de TiB₂ est quasiment achevée puisque la quantité de TiB₂ est de 5 wt.% alors que celles de TiB-B_f et TiB-B27 sont respectivement de 85 wt.% et 10 wt.%. Au cours du chauffage, très peu d'évolutions sont à noter jusqu'à 1150°C. Au-delà de cette température, la fraction de TiB₂ diminue pour devenir nulle vers 1300°C, tandis que la proportion des deux autres borures croît. L'augmentation de TiB-B_f est faible, et permet au composite de présenter une proportion similaire à celle trouvée dans l'expérience 1 aux températures proches de 1250°C. Aux températures supérieures à 1250°C, la proportion de TiB-B_f décroît au profit d'une augmentation de la fraction de TiB-B27. Ainsi, à la température de maintien isotherme, les quantités de TiB-B_f et de TiB-B27 sont respectivement de 68 wt.% et 32 wt.% pour le matériau compacté, contre 79 wt.% et 21 wt.% pour l'expérience 1.

Au cours du maintien à 1300°C, on assiste à la conversion de TiB-B_f au profit de TiB-B27. La cinétique de formation de TiB-B27 est plus rapide pour cette expérience 3. À la fin des 30 minutes de maintien, les fractions de TiB-B_f et TiB-B27 sont respectivement de 8 wt.%, et 92 wt.%. Au cours du refroidissement, seuls des changements mineurs sont observés pour ces trois expériences.

III.C.1.3. Structures finales

Le Tableau 26 récapitule les fractions de phases et leurs paramètres de maille à l'issue des trois traitements thermiques. Les valeurs avant traitement ainsi que celles de la littérature sont également données.

Comme attendu, pour les fractions de phases, les traitements thermiques appliqués conduisent à une augmentation de la fraction de borure TiB au détriment de celles de TiB₂ et de matrice. Le maintien de 2 heures à 920°C n'a pas permis de convertir totalement TiB₂ contrairement à un traitement à 1300°C. Une fraction élevée de la forme stable TiB-B27 n'est observée qu'après maintien de 30 minutes à 1300°C. Le taux le plus élevé est pour le matériau ayant subi un premier traitement de CIC à 920°C, suivi d'un second traitement à 1300°C. Enfin, nous constatons, qu'après traitement, il subsiste de la phase β à température ambiante, avec des fractions variant de 1,5 à 6 %. La valeur minimale est pour l'expérience 2 (maintien de 30 minutes à 920°C).

Pour les paramètres de maille moyens, le paramètre a_α de la poudre composite broyée et traitées thermiquement ne varie pas, à l'exception de l'expérience 1 (écart de - 0,07 % entre la poudre broyée initiale et la poudre traitée thermiquement). Par contre, ce paramètre est systématiquement plus élevé que le paramètre a_α tiré de la littérature (écart de + 0,17 %). Des écarts importants sont également remarquables pour le paramètre c_α entre la poudre initiale broyée et la poudre après traitement thermique. Ce paramètre augmente notablement quel que soit le traitement thermique. Le paramètre de la phase β varie en fonction des conditions de traitement et est supérieur à celui de la phase β tiré de la littérature.

Pour TiB₂, les paramètres de maille moyens mesurés sont proches de ceux tirés de la littérature. Après traitement thermique, les borures présentent des écarts de paramètres de maille avec ceux de la littérature (voir Annexe A, p.184). Pour le traitement 3, pour lequel seule la phase stable du monoborure reste, les paramètres de maille sont proches de ceux de la littérature, excepté pour le paramètre a , légèrement plus faible (6,113 Å contre 6,120 Å).

Tableau 26 – Récapitulatif des différentes phases en présence avant et après traitements thermiques ainsi que leur fraction massique et leurs paramètres de maille moyens respectifs.

Matériau	Phase	wt.%	Paramètres de maille (Å)		
			a	b	c
Littérature [2,61,62,248]	α		2,925	2,925	4,670
	β		3,190	3,190	3,190
	TiB ₂	-	3,030	3,030	3,230
	TiB-B _f		3,230	8,560	3,050
	TiB-B27		6,120	3,050	4,560
Poudre broyée TA6V+12 wt.%TiB ₂ Etat Initial	α (or α')	88,0	2,930	2,930	4,672
	TiB ₂	12,0	3,033	3,033	3,230
Poudre broyée TA6V+12 wt.%TiB ₂ Expérience 1 (1300°C)	α	79,0	2,928	2,928	4,686
	β	3,5	3,209	3,209	3,209
	TiB ₂	0	-	-	-
	TiB-B _f	5,5	3,270	8,480	3,042
	TiB-B27	12,0	6,112	3,050	4,542
Poudre broyée TA6V+12 wt.%TiB ₂ Expérience 2 (920°C)	α	83,5	2,930	2,930	4,688
	β	1,5	3,210	3,210	3,210
	TiB ₂	0,5	3,031	3,031	3,230
	TiB-B _f	13,0	3,270	8,460	3,050
	TiB-B27	1,5	6,110	3,040	4,550
TA6V+12 wt.%TiB ₂ Expérience 3 (1300°C)	α	71,5	2,930	2,930	4,690
	β	6,0	3,217	3,217	3,217
	TiB ₂	0	-	-	-
	TiB-B _f	1,0	3,230	8,560	3,050
	TiB-B27	21,5	6,113	3,050	4,558

Pour la dernière expérience, les fractions de phases produites sont aussi différentes : le taux de phase β est plus important si on le compare à tous les autres traitements, entraînant une diminution du taux de phase α dans le composite. Pour ces deux phases, les paramètres de maille sont très élevés, en comparaison à la littérature, mais aussi comparativement aux autres traitements. Du point de vue des renforts, il est confirmé que la transformation TiB₂→TiB est terminée, mais pour aller plus loin, il ne reste ici presque plus de phase B_f. Seule la phase stable du monoborure reste, avec, pour cette phase, des paramètres de maille proches de ceux de la littérature, sauf pour le paramètre a, légèrement plus faible (6,113 Å contre 6,120 Å).

Nous avons également comparé les données de DRX obtenues après l'expérience 2 et celles obtenues pour le matériau compacté par CIC. Les résultats portés dans le Tableau 27 montrent que les fractions de phases en présence sont proches. De plus, les paramètres de mailles moyens des phases α , β , et TiB-B_f sont identiques. De légers écarts de paramètres de mailles moyens sont observés, pour les phases TiB₂ et TiB-B27, dont la fraction est très faible. Cette variation peut être attribuée à l'erreur faite dans l'estimation de ces paramètres.

Tableau 27 – Comparaison des états poudre broyée après simulation de CIC et matériau compacté.

Matériau	Phase	wt.%	Paramètres de maille (Å)		
			a	b	c
Poudre broyée TA6V+12 wt.%TiB ₂ après simulation de CIC	α	83,5	2,930	2,930	4,688
	β	1,5	3,210	3,210	3,210
	TiB ₂	0,5	3,031	3,031	3,230
	TiB-B _f	13,0	3,270	8,460	3,050
	TiB-B27	1,5	6,110	3,040	4,550
TA6V+12 wt.%TiB ₂ après CIC	α	83,5	2,930	2,930	4,688
	β	1,5	3,210	3,210	3,210
	TiB ₂	0,5	3,030	3,030	3,234
	TiB-B _f	13,0	3,270	8,460	3,050
	TiB-B27	1,5	6,107	3,044	4,547

Cette comparaison semble donc bien confirmer que, d'un point de vue structural, l'expérience de simulation de la CIC reproduit correctement les transformations se produisant dans la poudre lors de la compaction. Ceci permet aussi de confirmer le peu d'influence que peut avoir la pression

appliquée lors de la CIC sur les transformations structurales dans le matériau.

III.C.2. Formation de la microstructure

Nous présentons tout d'abord les études microstructurales de la poudre composite ayant subi le traitement thermique à 920°C, similaire à la CIC, ainsi que celles du matériau ayant subi réellement le traitement de CIC. Dans un second temps, nous présentons les microstructures obtenues pour la poudre composite ayant subi un traitement thermique à 1300°C.

III.C.2.1. Microstructures après traitement à 920°C

La Figure 85 présente la microstructure de la poudre composite après chauffage à 920°C et celle observée sur le matériau après CIC. Pour rappel, les renforts sont en noir ou gris foncé, et la matrice est en gris clair pour la phase α , et en blanc pour la phase β . La comparaison de ces micrographies montre que les microstructures sont très proches dans les deux échantillons. Les remarques faites ci-dessous sont donc valables pour les deux matériaux.

La microstructure est complexe, faite de nombreux « objets » microstructuraux. À faible grandissement (micrographies 85a et 85d), il est toujours possible de distinguer les zones sans renforts observées dans la poudre initiale. Néanmoins, la taille de ces zones est plus petite, et leur nombre moins important, traduisant ainsi une distribution plus homogène des renforts. Cependant, il subsiste des zones avec une forte densité de renforts (micrographies 85c et 85f).

La microstructure de la matrice présente des différences entre zones renforcées ou non. Dans les zones sans renforts, la matrice est composée de phases α et β ; la morphologie des grains α est équiaxe avec des tailles voisines de $\varnothing \approx 5-10 \mu\text{m}$ et de la phase β est présente entre ces grains. Dans les zones renforcées, la matrice est principalement composée de phase α . La morphologie est sensiblement équiaxe et la taille est d'un ordre de grandeur plus petite que celle dans les zones non renforcées. Il est difficile de discerner la présence éventuelle de phase β dans ces zones. Seules de petites zones de phase β , souvent entre les grains α , ou entre les renforts et la phase α (voir micrographies 85c et 85f) peuvent être détectées.

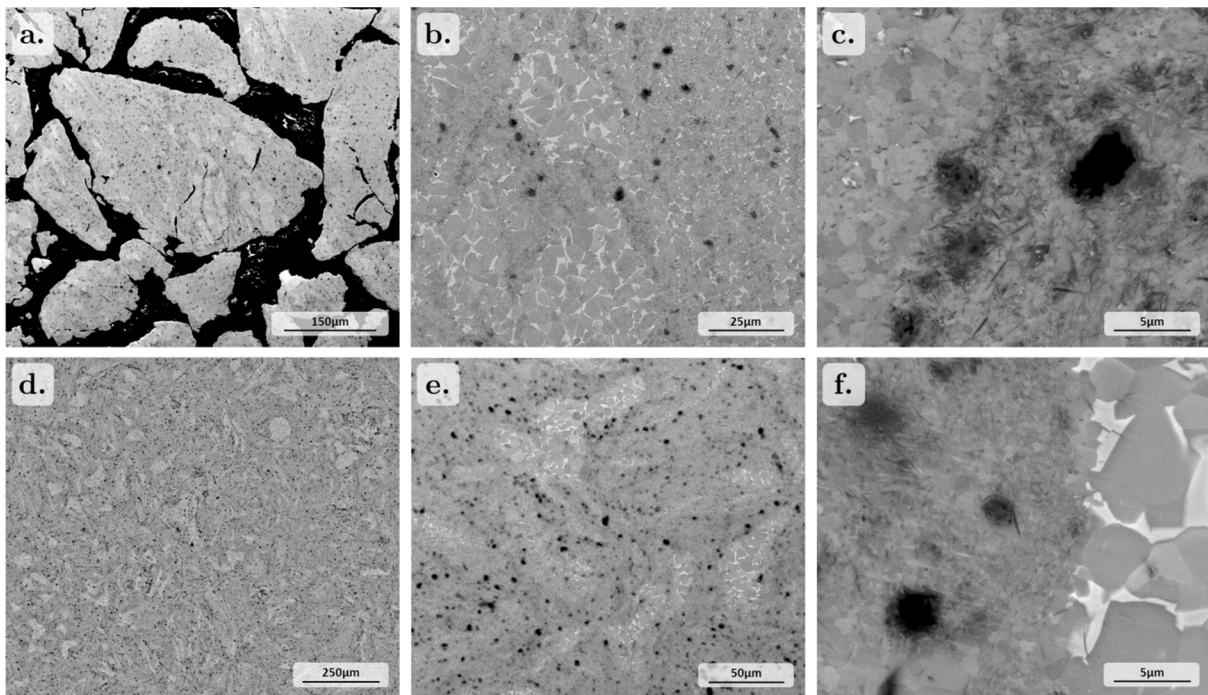


Figure 85 – Micrographies prises au MEB-BSE de la poudre composite TA6V+12 wt.%TiB₂ après le traitement de simulation de CIC (a, b et c), et après CIC en conditions réelles (d, e et f).

Les renforts présentent également des évolutions en comparaison à la poudre composite initiale. Différentes morphologies de renforts sont observées. Des aiguilles très fines sont observées (voir

micrographie 85c). Leur orientation morphologique semble aléatoire. Leur longueur apparente est d'environ 1 μm et leur largeur apparente d'une centaine de nanomètres. La deuxième morphologie de renforts observée est en forme de « hérissron » ; le renfort est présent sous une forme massive de taille apparente variant de 1 à 5 μm environ. De nombreuses aiguilles semblent croître à partir de ces sphères, leur donnant cet aspect hérissron. Certains hérissrons présentent un contraste relativement homogène (notamment ceux rencontrés à gauche des micrographies 85c et 85f), mais semblent néanmoins composés de nombreux sous-domaines, identifiables par les nombreuses différences de niveaux de gris. D'autres présentent deux zones bien distinctes, avec à cœur une zone sombre et en périphérie une zone claire dont le niveau de gris est comparable à celui des fines aiguilles. Le contour pourrait correspondre à une zone de réaction entre le TiB_2 et la matrice. De plus, ces micrographies, étant prises en MEB-BSE, laissent donc à penser à une variation de composition chimique entre le cœur et la périphérie, avec un numéro atomique moyen plus faible à cœur.

Pour aller plus avant dans la caractérisation de ces zones très renforcées, deux techniques de caractérisation complémentaires ont été utilisées : l'EBSD et le MET.

III.C.2.1.1. Caractérisation par EBSD

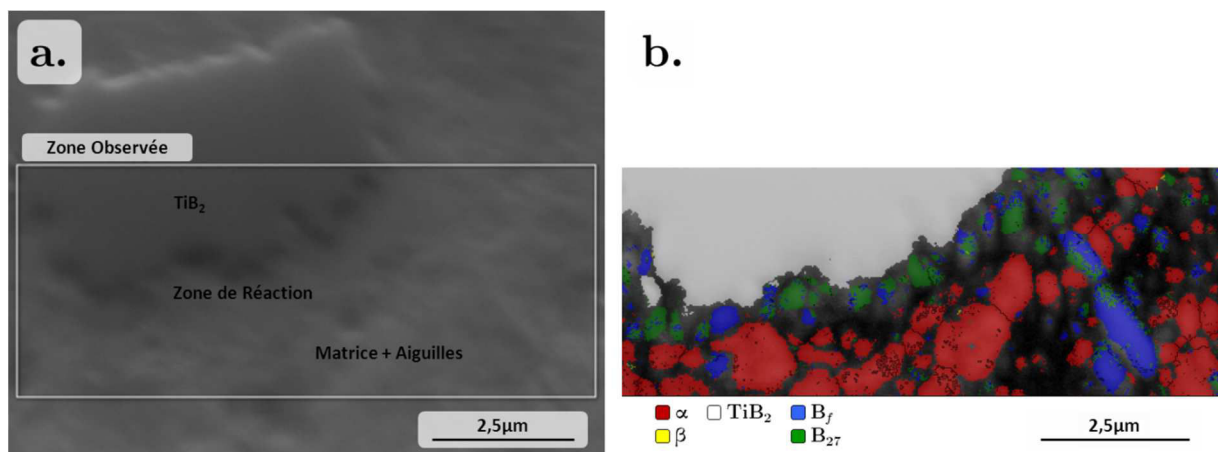


Figure 86 – a. Micrographie prise en MEB-SE de la zone analysée, b. Cartographie EBSD correspondante montrant les phases identifiées. Cartographie obtenue dans les conditions suivantes : caméra NordlysNano, temps d'intégration de 24 ms et pas de mesure de 0,025 μm .

La Figure 86 présente une micrographie MEB et une cartographie EBSD dans une zone renforcée, sur cet état après CIC en conditions réelles. Elle comprend un TiB_2 massif ($\varnothing \approx 5 \mu\text{m}$), différents borures et la matrice. Les zones non indexées sont représentées en noir. Les cartographies en IPF données Figure 87 montrent que le TiB_2 est monocristallin. Autour de TiB_2 , il est possible d'identifier la zone de réaction composée des deux variantes de TiB , le B_f et le B_{27} . La Figure 87 présente aussi les cartographies en IPF (pour Inverse Pole Figure) pour ces deux phases.

Cette figure montre que la zone de réaction est composée de multiples sous-domaines, identifiés comme étant soit de la phase B_f , soit de la phase B_{27} . Aucune orientation cristallographique préférentielle n'est mise en évidence. Dans la zone repérée par un cercle (toujours Figure 87), il est même possible de voir une aiguille, partant de la zone de réaction, et ayant crû vers et dans la matrice de titane. On y distingue une zone identifiée comme la structure B_f et une autre zone identifiée comme la structure B_{27} .

Après l'analyse des clichés de Kikuchi et la réalisation de différents tests pour préciser les bandes utilisées par le logiciel pour l'identification des phases, il semble difficile de distinguer avec certitude la forme B_f de la forme B_{27} du monoborure de titane par EBSD. C'est notamment le cas pour beaucoup des sous-domaines identifiés dans la zone de réaction autour du TiB_2 . Néanmoins, l'analyse de l'aiguille citée plus haut, et des clichés de diffraction qui lui sont associés, ont permis de constater une réelle différence entre ces deux formes, pour cette orientation particulière. Cette aiguille paraît donc contenir les deux formes de monoborure.

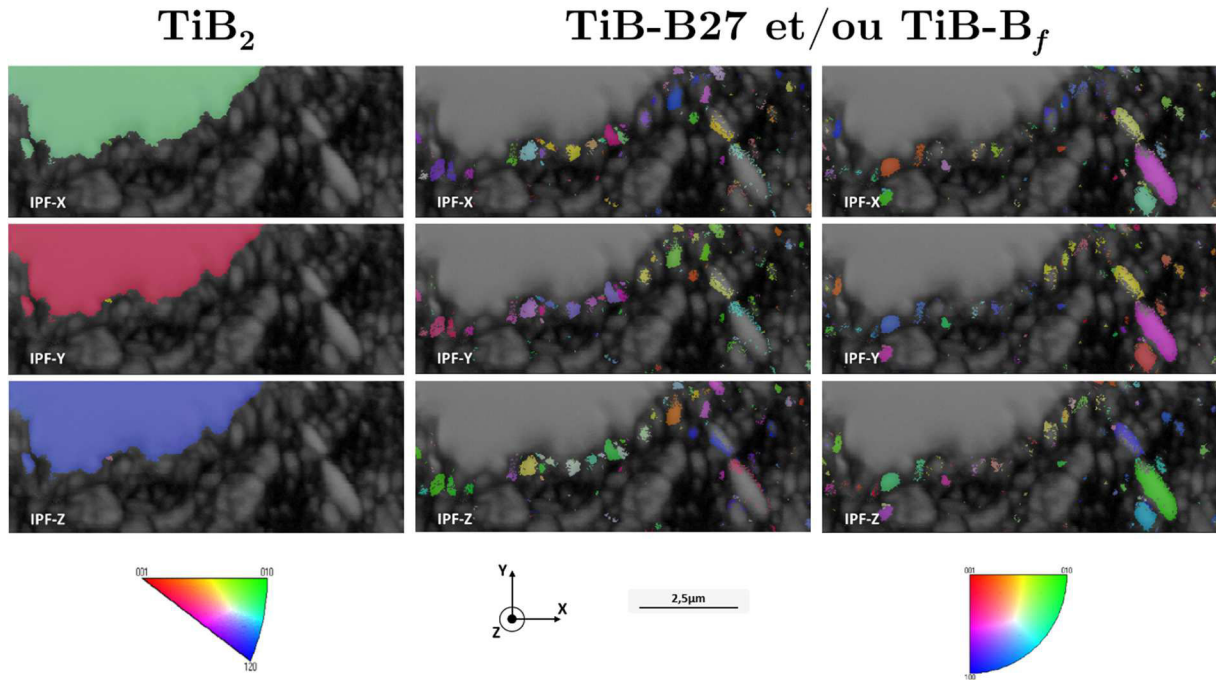


Figure 87 – Cartographie en IPF, montrant l’orientation de TiB_2 , $TiB-B_{27}$ et/ou $TiB-B_f$.

La Figure 88 présente une zone isolée de la cartographie, contenant une partie de cette aiguille et les projections stéréographiques associées aux deux formes de monoborure, avec un nombre limité de pôles pour plus de lisibilité. Cette représentation permet de mettre en avant la relation d’orientation suivante entre les formes B_f et B_{27} :

$$RO\ 5 \quad (100)_{B_{27}} // (110)_{B_f}, [010]_{B_{27}} // [001]_{B_f}$$

Cette démarche a de nouveau été adoptée pour identifier d’éventuelles relations d’orientation entre TiB_2 et les différents sous-domaines de monoborure. Aucune relation d’orientation entre ces phases n’a pu être déterminée.

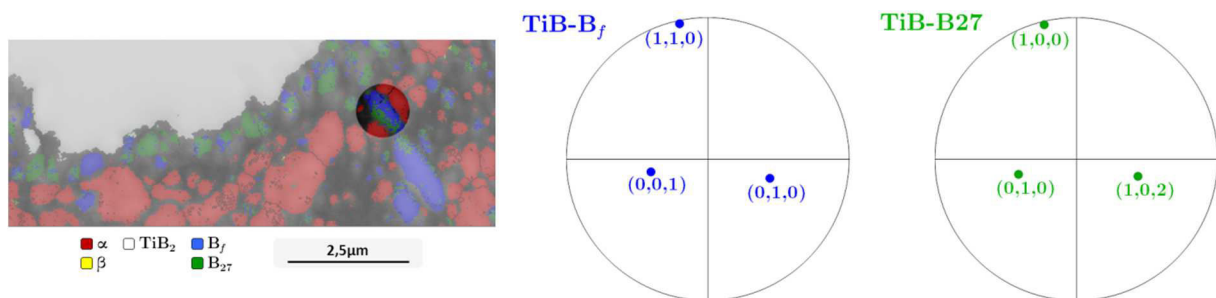


Figure 88 – Cartographie EBSD montrant la zone isolée et caractérisée, comportant une partie de l’aiguille, et les projections stéréographiques associées aux deux formes du TiB.

La Figure 89 présente une cartographie en IPF pour la phase α du titane.

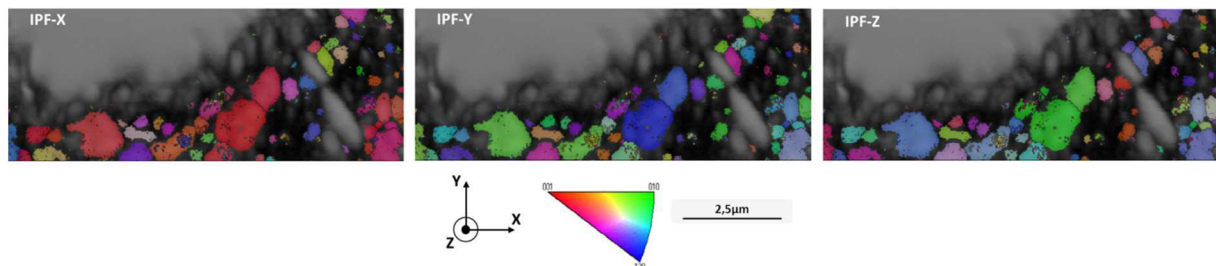


Figure 89 – Cartographie en IPF pour la phase α du titane.

Cette cartographie confirme la présence de cette phase au plus près de la zone de réaction entre le

TiB₂ et la matrice. Les grains sont fins (< 2,5 μm) comparativement à ceux observés dans les zones sans renforts, et orientés de manière relativement aléatoire. Aucune relation d'orientation avec les borures n'a été identifiée. Il est également à noter que nous n'avons pas identifié de phase β. Cependant, de nombreuses zones ne sont pas indexées et pourraient correspondre en partie à de la phase β.

III.C.2.1.2. Caractérisation par MET

L'analyse de la zone de réaction entre TiB₂ et la matrice a été approfondie par MET afin de préciser la nature et la morphologie des phases, leurs relations d'orientation et de des estimations de leur composition chimique.

Une lame FIB a été prélevée dans le matériau à l'état brut de CIC, dans la zone présentée en Figure 90.

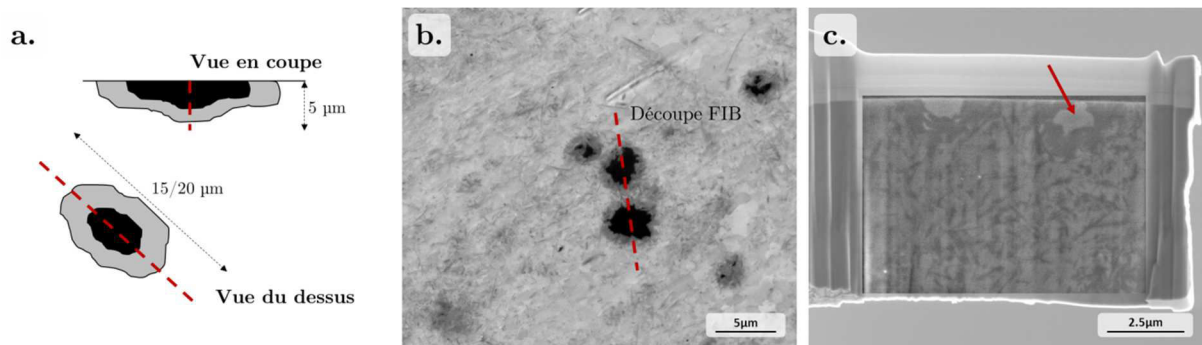


Figure 90 – Prélèvement de la lame FIB, dans un hérisson, en cours de réaction. a. schématisation de la zone de prélèvement, b. en pointillés, la zone de prélèvement (MEB-BSE), c. lame FIB prélevée (MEB-SE).

La zone a été sélectionnée (voir Figure 90b) afin d'obtenir sur une même lame un TiB₂, la zone de réaction autour de ce dernier et des aiguilles de borures dispersées dans la matrice (Figure 90a). La lame prélevée est présentée en Figure 90c. Nous distinguons clairement deux particules de TiB₂ (en blanc), une zone de réaction autour de ces deux particules, ainsi qu'une importante quantité d'aiguilles dispersées dans la matrice.

La Figure 91 présente des micrographies MET en champ clair, d'un TiB₂ ainsi que de la zone de réaction l'entourant. Les résultats portés ici sont relatifs au cristal de TiB₂ indiqué par une flèche rouge sur la Figure 90c.

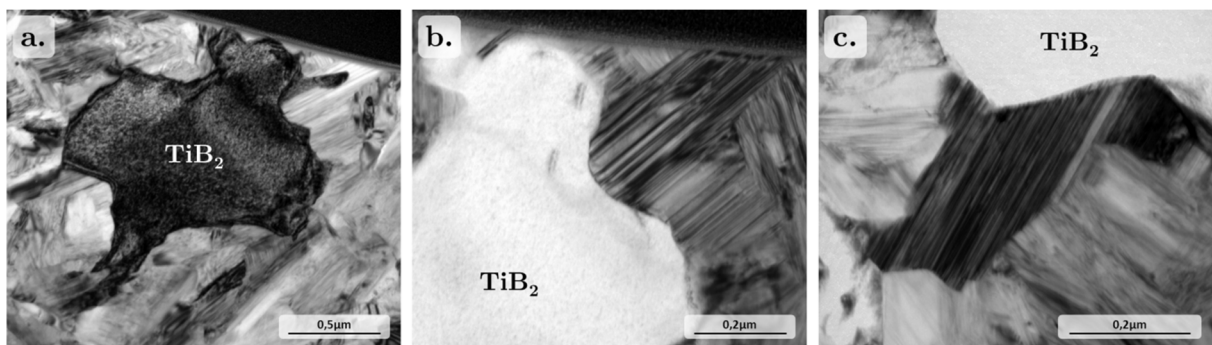


Figure 91 – Champ clair, montrant une particule TiB₂ (a.), et deux zones de réaction autour du TiB₂ (b. et c.).

Ces micrographies, couplées à l'exploitation d'images en haute résolution et de clichés de diffraction des électrons en sélection d'aire, confirment plusieurs points observés en EBSD :

- la particule de TiB₂ est monocristalline, comme pour la poudre à l'état initial. La Figure 92a présente ce TiB₂ isolé. Les clichés de diffraction des électrons associés permettent de confirmer la nature cristalline de cette phase ;

- autour de ce TiB_2 , nous pouvons observer plusieurs sous-domaines d'orientation cristalline différente (micrographies 91b et 91c). L'un des sous-domaines est isolé en Figure 92e. Les clichés de diffraction des électrons associés confirment que la structure cristallographique de ces sous-domaines est celle de TiB-B_f . Ceci est aussi confirmé par des observations en haute résolution (Figure 93). Néanmoins, il est à noter que nous n'avons pas identifié la forme cristalline TiB-B_{27} , contrairement aux analyses EBSD.

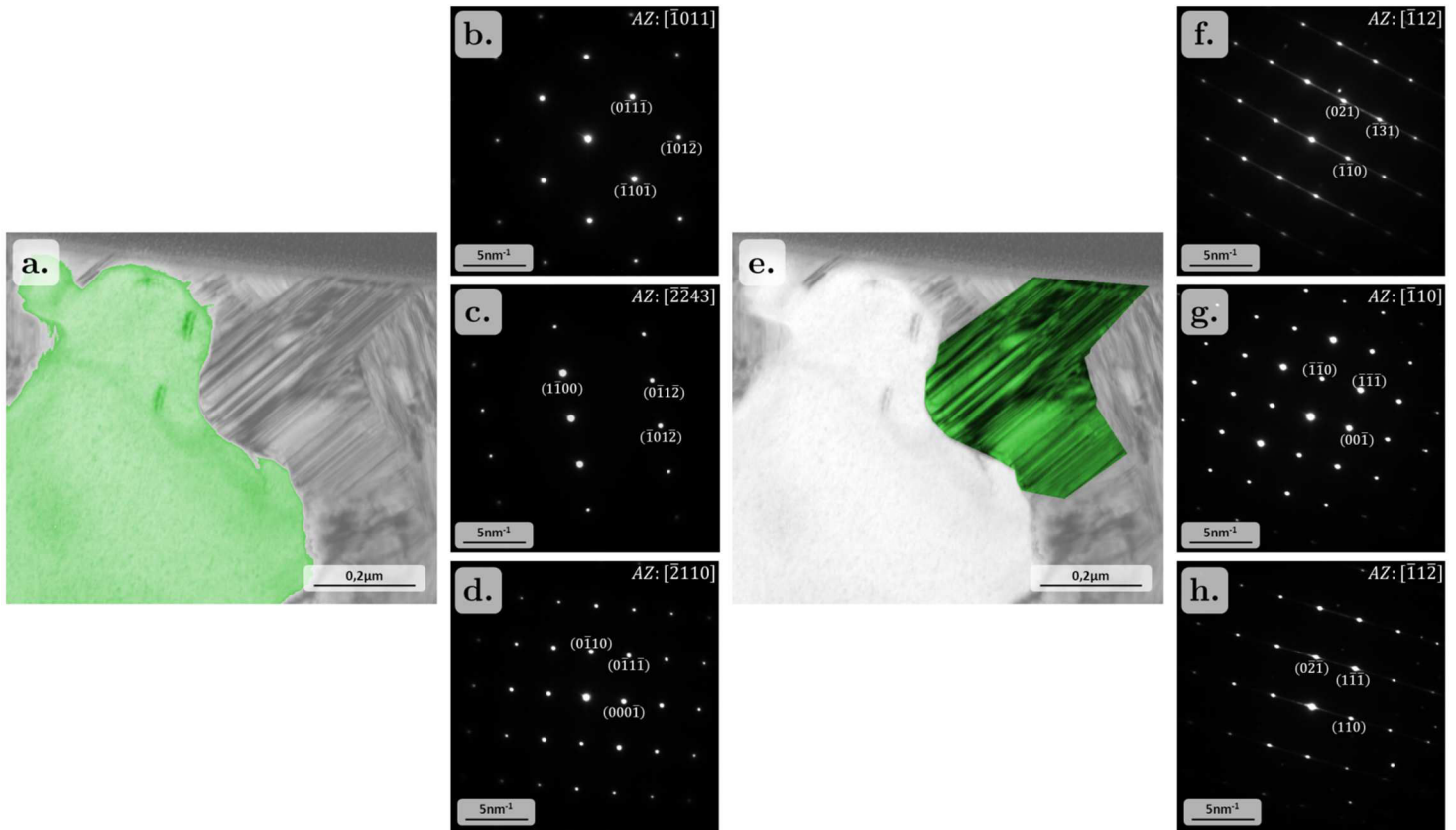


Figure 92 – Champ clair, mettant en avant TiB_2 (en vert, a.) ainsi que TiB-B_f (en vert, e.), et clichés de diffraction des électrons en sélection d'aire associés : TiB_2 en b., c. et d. ; TiB-B_f en f., g. et h.

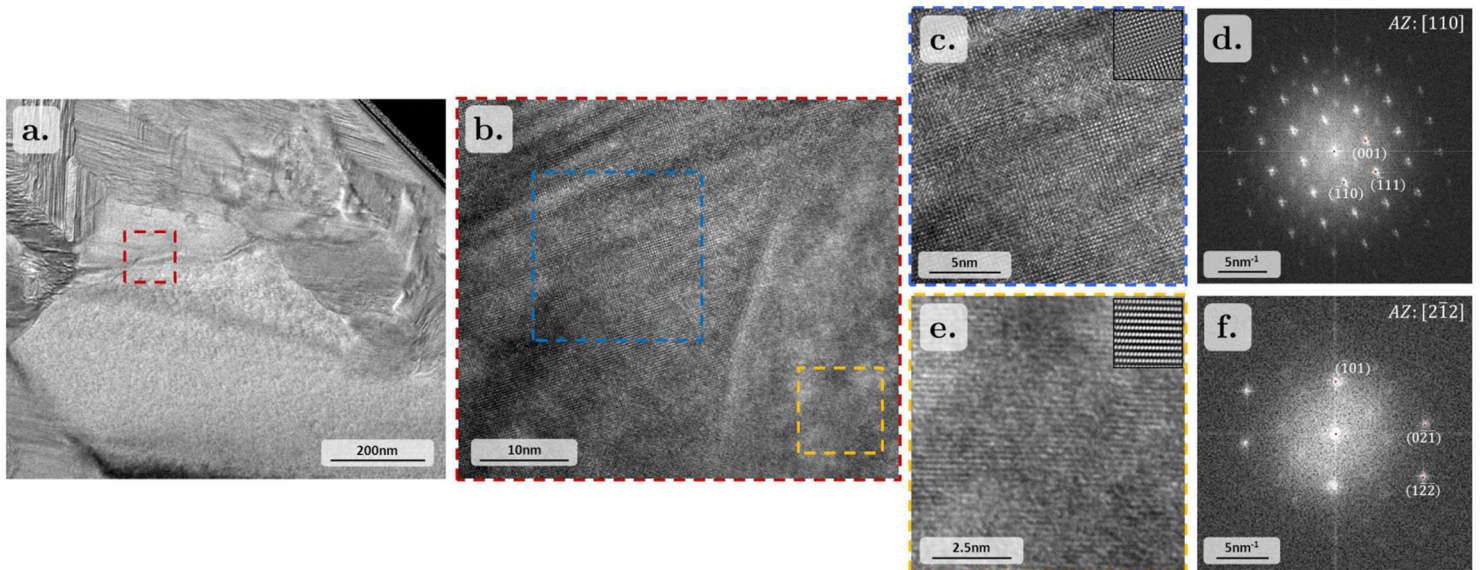


Figure 93 – a. champ clair du TiB_2 et de la zone de réaction b. image en haute résolution de la zone représentée par un rectangle rouge sur la micrographie a., c. agrandissement de la zone en bleu, correspondant au TiB-B_f , et transformée de Fourier associée (d.), e. agrandissement de la zone en rouge, correspondant au TiB_2 , et transformée de Fourier associée (f.).

pour des orientations cristallines particulières, sur les clichés de diffraction des électrons (Figure 92f et h). Le champ clair et le champ sombre correspondant aux lignes diffuses reportés sur la Figure 96 confirment la présence de ces défauts plans dont l'espace est très faible. Ces défauts plans correspondent probablement à des macles dont le plan est (110).

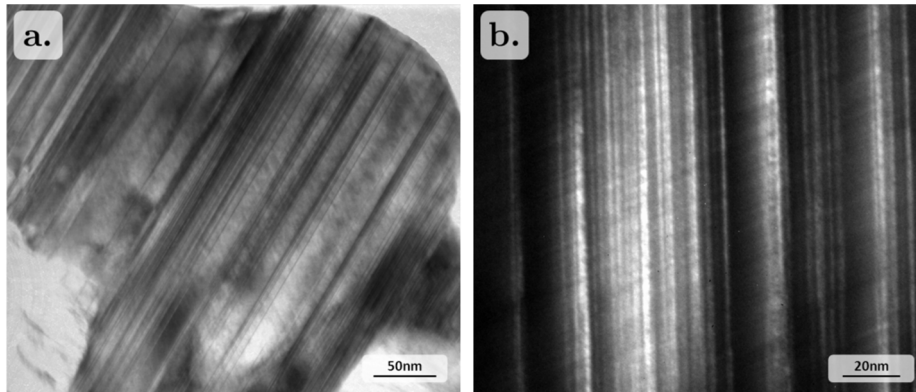


Figure 96 – a. Champ clair montrant un sous-domaine de phase TiB-B_f, b. champ sombre correspondant aux lignes diffuses.

La Figure 97 présente des micrographies MET prises en balayage et en champ clair, dans une zone éloignée du TiB₂. Cette zone est caractérisée par de nombreuses aiguilles dispersées dans la matrice. Leur très petite taille est confirmée (maximum de 500 nm en longueur, pour quelques nanomètres en largeur). De plus, la Figure 97c met en évidence dans ces aiguilles, de nombreux défauts similaires à ceux trouvés dans les sous-domaines autour du TiB₂.

Nous confirmons également les différences de taille de la phase α dans les zones avec renforts et sans renforts. Pour les zones très renforcées (Figure 97), le diamètre équivalent moyen des grains α est inférieur à 500 nm. Leur croissance est probablement entravée par la présence des aiguilles de TiB. Dans les zones sans renforts, indiquées par une flèche sur la Figure 97b, la croissance des grains α est moins entravée, et ils atteignent des diamètres équivalents moyens supérieurs à 1 μ m.

Il est à noter de nouveau que nous n'avons pas identifié de phase β malgré l'échelle d'observation.

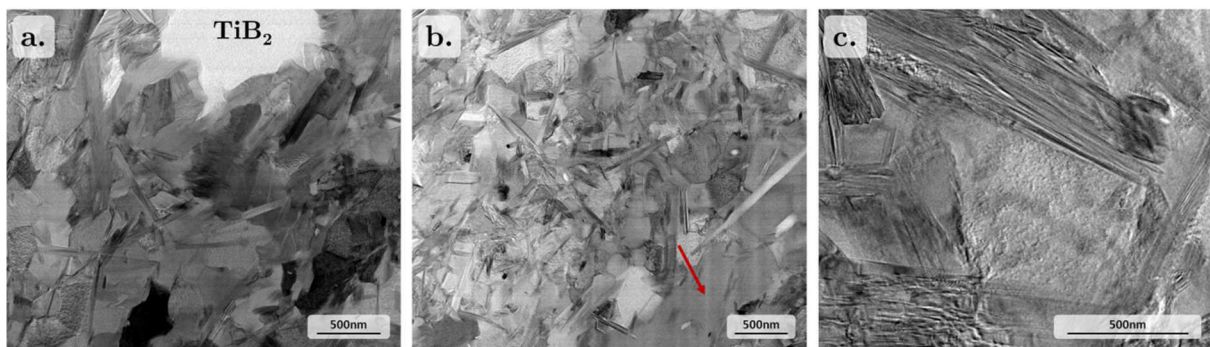


Figure 97 – Micrographies MET, en champ clair, montrant la zone sous le TiB₂ étudié (a.), et une zone dans la partie basse de la lame, loin du TiB₂ (b.). La micrographie (c.) est prise en énergie filtrée (fenêtre centrée sur le pic de « zéro-loss »), pour mettre évidence les nombreux défauts trouvés.

Parallèlement à ces observations microstructurales et analyses cristallographiques, nous avons mesuré la composition chimique des phases en présence. Deux techniques différentes ont été utilisées, l'EDX et l'EELS.

La Figure 98 présente des cartographies EDX du TiB₂, de la zone de réaction l'entourant, et d'une partie de mélange matrice/aiguilles. L'épaisseur de la lame, estimée par EELS, est homogène (113 ± 5 nm), ce qui signifie que les variations en intensité sur chaque cartographie sont attribuées à des différences de chimie. Bien qu'ayant été enregistrées, les cartographies en O et en Fe ne sont pas représentées sur cette figure, le signal étant trop faible pour ces deux éléments.

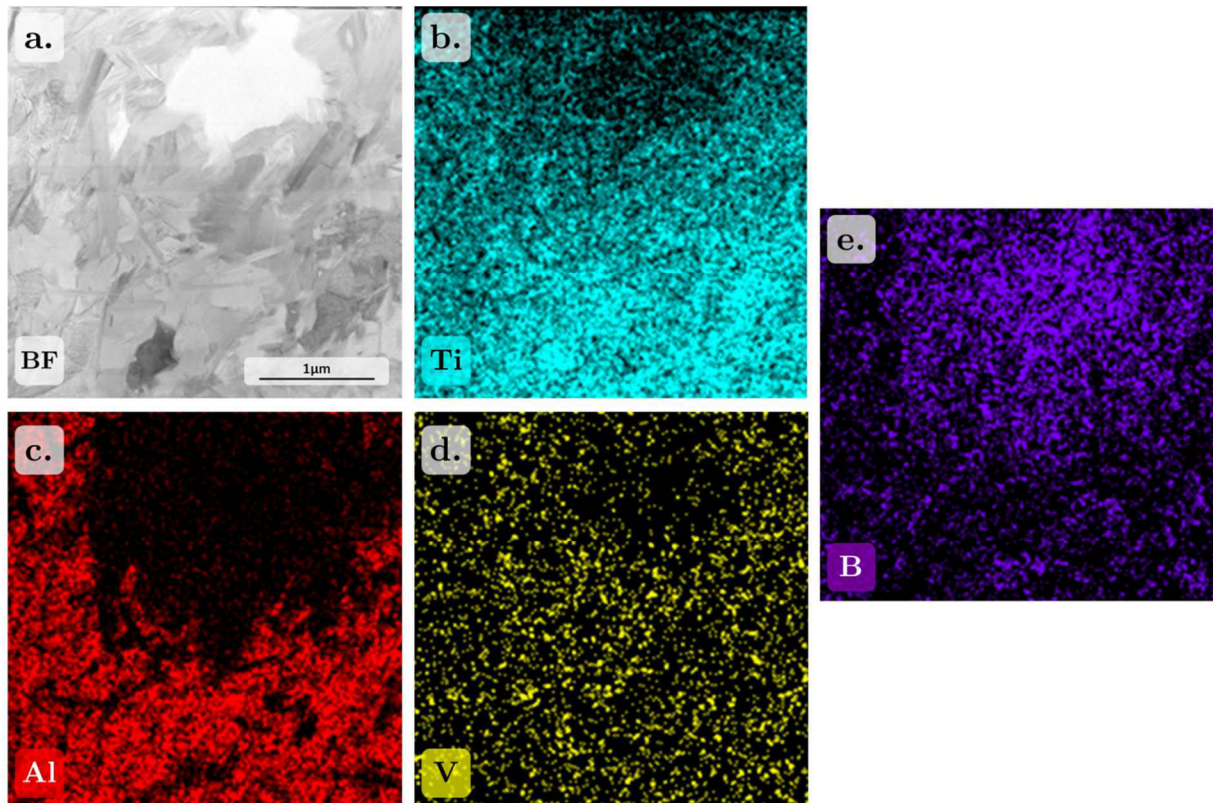


Figure 98 – Cartographies EDX réalisées au MET, sur un TiB_2 et la zone l’entourant. a. Champ clair, et cartographies correspondantes pour les éléments Ti (b.), Al (c.), V (d.) et B (e.).

Trois zones, comportant des niveaux de titane et de bore différents, sont discernables grâce à cette analyse.

- La première zone correspond au TiB_2 . Un profil de composition chimique (Figure 99c) confirme la stœchiométrie du TiB_2 . Nous pouvons également constater que la particule TiB_2 est homogène en composition chimique et ne contient ni d’aluminium, ni de vanadium.

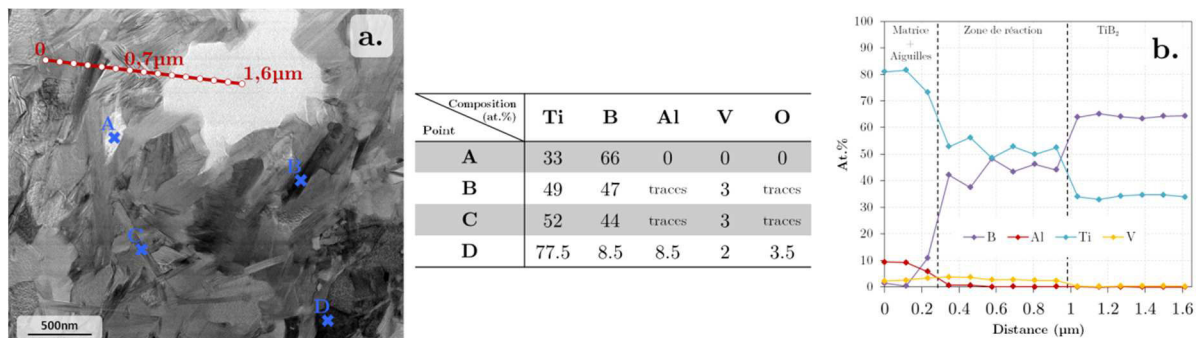


Figure 99 – a. Micrographie MET prise en champ clair, b. Pointés de composition obtenus en EDX, c. Profil de composition obtenu en EDX, depuis la matrice de titane vers le cœur de la particule de TiB_2 , en passant par la zone de réaction.

- La seconde zone autour de ce TiB_2 correspond à la zone de réaction identifiée comme étant composée d’une multitude de grains de TiB-B_f . Comme attendu, elle contient plus de titane et moins de bore en comparaison au TiB_2 . L’analyse montre que cette zone contient aussi du vanadium et est pauvre en aluminium. Les différents points (points entre 0,3 μm et 1 μm , Figure 99b) montrent que les teneurs en bore et titane sont équivalentes et confirment la présence de vanadium dans la phase TiB-B_f avec une teneur comprise entre 3 at.% et 4 at.%.
- La troisième zone correspond au mélange matrice/aiguilles. De manière générale, la distribution des éléments chimiques semble tributaire de la nature de la phase. Les points

à 0 et 0,1 μm de la Figure 99 montrent que cette zone contient essentiellement du titane et de l'aluminium. Il est possible de distinguer les aiguilles de la matrice à cette échelle, grâce à la répartition de l'aluminium. Les aiguilles n'en contiennent pas, tandis que les grains α de la matrice en contiennent près de 10 at.% (voir Figure 99). La concentration en vanadium est relativement homogène, les points réalisés montrant un niveau de 3 at.% dans le B_f , et de 2 at.% dans le α . Le bore est concentré dans les aiguilles de B_f , où, comme dans la zone de réaction, une stœchiométrie très proche de Ti_1B_1 est retrouvée (points B et C). Le point D de la Figure 99 est effectué dans ce qui semble être un grain α de la matrice. La forte teneur en titane trouvée (77,5 at.%), ainsi que la présence d'aluminium (8,5 at.%), confirme cette hypothèse. La teneur en bore peut paraître élevée mais il est à rappeler que la technique EDX n'est pas adaptée lorsque les teneurs en éléments légers sont faibles.

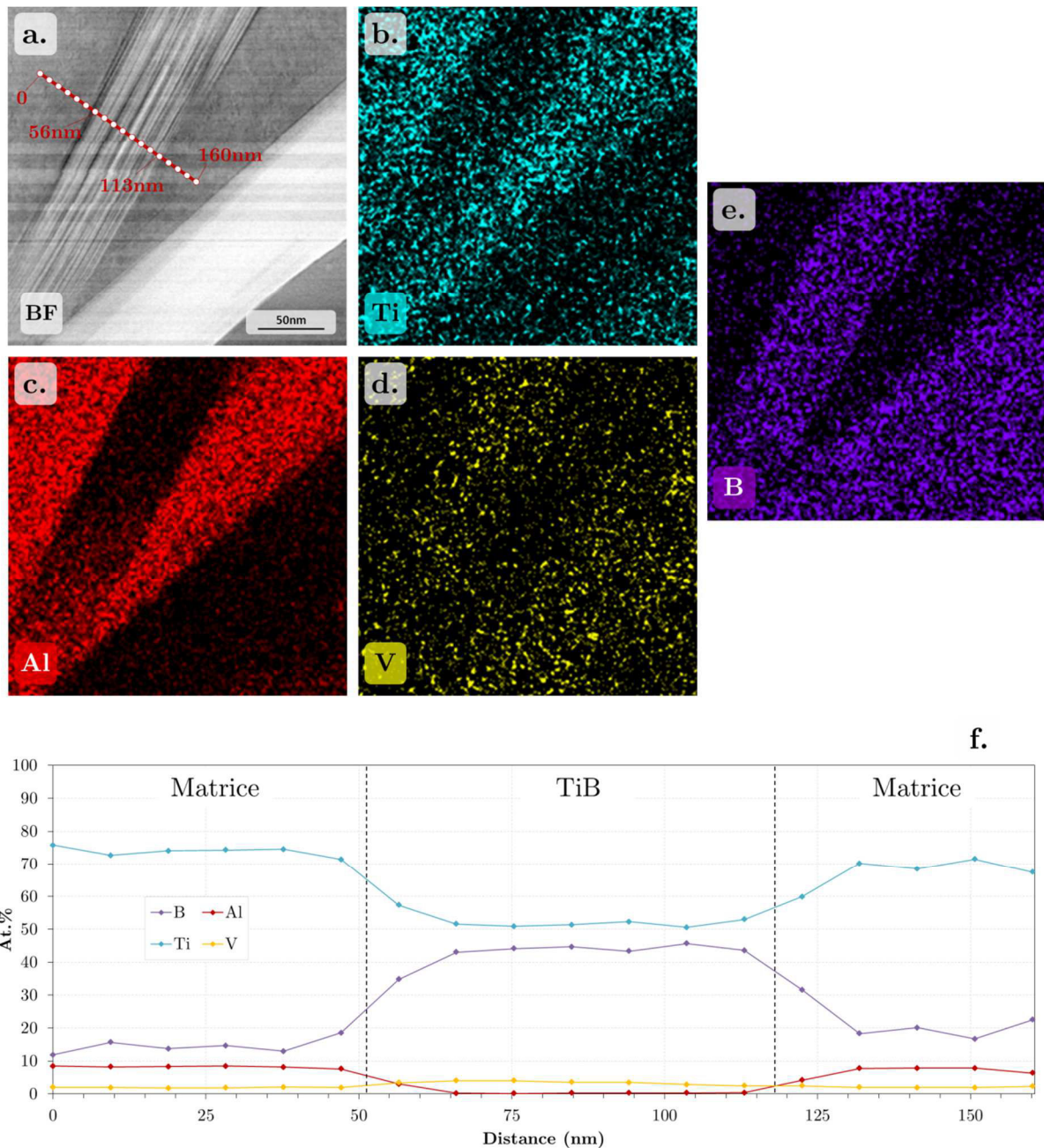


Figure 100 – a. Champ clair présentant la zone cartographiée et cartographies obtenues par EDX au MET pour chaque élément correspondant (b. pour Ti, c. pour Al, d. pour V, e. pour B, f. profils de concentration.

Pour pousser plus loin l'analyse des aiguilles dispersées dans la matrice, une cartographie EDX a

été réalisée à plus fort grandissement. Le résultat est donné en Figure 100 où deux aiguilles sont caractérisées. Un profil de composition a été réalisé, au travers de l'une des deux aiguilles. Les résultats obtenus confirment les résultats précédents. Les grains α de la matrice sont composés de titane, d'aluminium et d'une faible quantité de vanadium. Les aiguilles sont composées de bore et de titane, avec une stœchiométrie très proche de celle attendue (Ti_1B_1), ainsi que d'une très faible quantité de vanadium. La teneur en vanadium est supérieure à celle mesurée dans la phase α .

Pour compléter ces analyses réalisées par EDX, une seconde technique, plus adaptée aux éléments légers, a été utilisée : l'EELS.

La Figure 101 présente les spectres en perte d'énergie obtenus pour des points sur des zones précédemment identifiées comme étant du TiB_2 et du TiB-B_f . Ces spectres montrent la forte présence de bore et de titane. Un zoom sur la gamme d'énergie 450-640 eV (Figure 102) permet aussi de déceler la présence d'oxygène pour TiB_2 et la présence de vanadium pour TiB-B_f , confirmant ainsi les mesures faites par EDX.

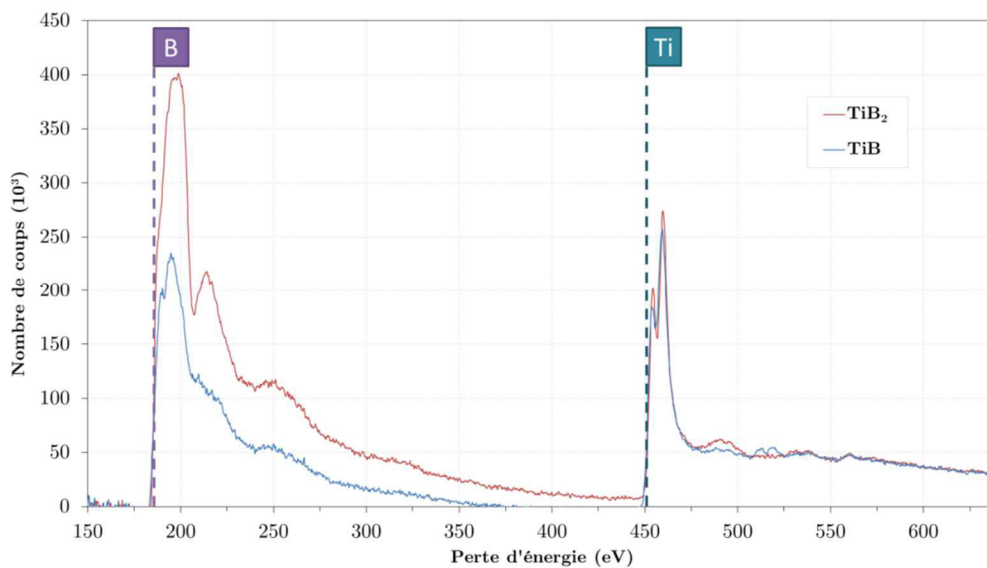


Figure 101 – Spectres en perte d'énergie obtenus pour des pointés sur des zones précédemment identifiées comme étant du TiB_2 et du TiB-B_f .

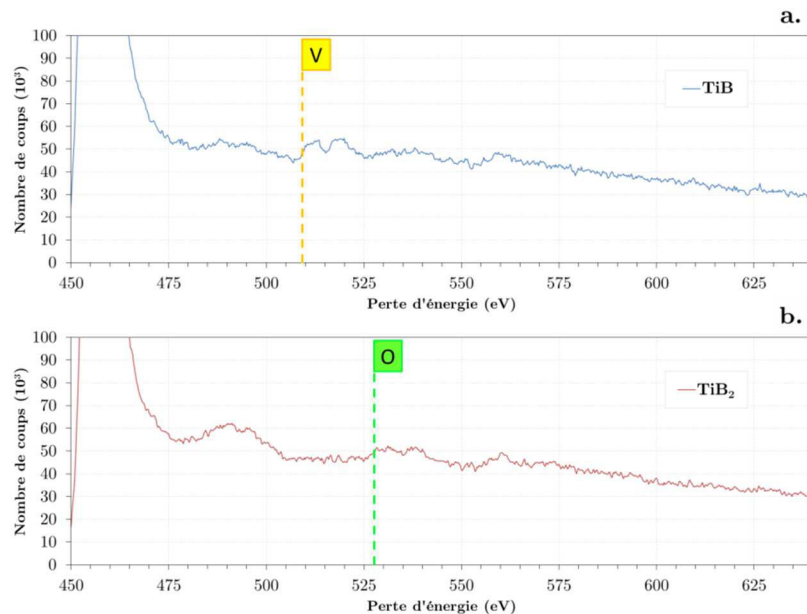


Figure 102 – Zooms sur le domaine d'énergie 450-640 eV, mettant en avant la présence de pics correspondant à la raie L du vanadium dans le TiB-B_f (a.), et la présence de pics correspondant à la raie K de l'oxygène dans le TiB_2 (b.).

Une analyse quantitative a été menée. La quantification des éléments présents a été obtenue en considérant la relation suivante (cas du dosage de A dans un composé AB) :

$$\text{Éq. 10} \quad \frac{N_A}{N_B} = \frac{\sigma_K^B(\beta, \Delta)}{\sigma_K^A(\beta, \Delta)} \times \frac{S_K^A(\beta, \Delta)}{S_K^B(\beta, \Delta)}$$

Où

- N_A et N_B sont les nombres d'atomes des espèces A et B par unité de surface (en m^{-1}),
- σ_K^A et σ_K^B sont les sections efficaces partielles au seuil K pour les espèces A et B, calculées en considérant le modèle Hartree Fock Slater (en m),
- S_K^A et S_K^B sont les aires sous le seuil K pour les espèces A et B et pour un intervalle d'intégration en énergie Δ (en eV),
- β est le demi angle de collection (en radians).

Les compositions chimiques trouvées sont données dans le Tableau 28.

Tableau 28 – Résultats de cette quantification en EELS pour TiB et TiB₂.

Phase	Composition	Ti	V	B	O
TiB	Composition chimique (at.%)	48,0	2,5	49,5	-
	Composition chimique (wt.%)	77,5	4,5	18,0	-
TiB ₂	Composition chimique (at.%)	32,5	-	63,5	4,0
	Composition chimique (wt.%)	67,5	-	29,5	3,0

Plusieurs mesures ont été faites dans la phase α de la matrice. Aucune trace de bore n'a pu y être détectée.

III.C.2.2. Microstructures après traitement à 1300°C

Nous présentons, sur les Figures 103 et 104, les micrographies MEB-BSE après chauffage et maintien de 30 minutes à 1300°C respectivement, depuis un état poudre composite compactée à froid, et depuis un état brut de CIC. Dans les deux cas, la vitesse de refroidissement est 0,25°C/s.

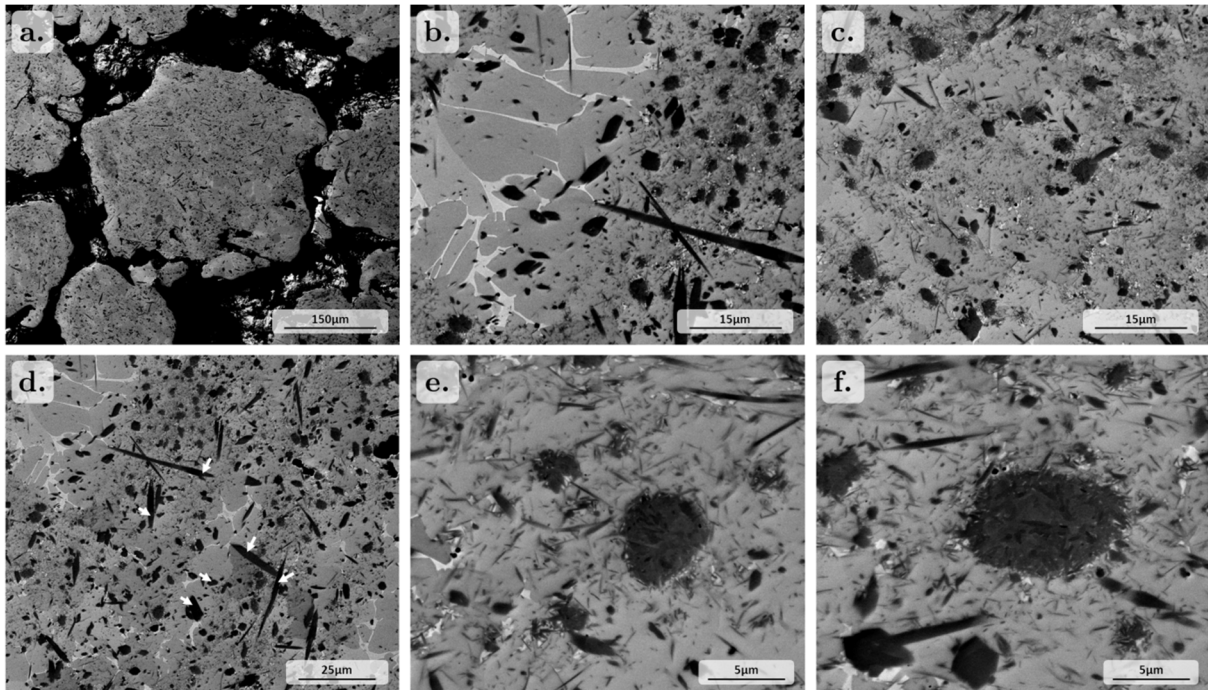


Figure 103 – Micrographies prises au MEB-BSE de la poudre composite après le traitement effectué à 1300°C, pendant 30 min.

La Figure 103 présente la microstructure de la poudre composite. Même après ce traitement à

haute température, le composite conserve une microstructure constituée de zones renforcées et de zones non renforcées. Les micrographies à grandissement moyen (micrographies 103b et 103c) montrent à nouveau que les zones contenant moins de renforts sont constituées de grains α de morphologie proche d'une morphologie équiaxe, et de phase β en faible quantité. Les grains α ont une taille d'environ 15-20 μm . Quelques grains semblent s'être formés autour des renforts. Pour les zones riches en renforts, les phases de la matrice sont plus difficilement discernables, notamment du fait de l'absence de phase β (Figure 103c). À plus fort grandissement, nous notons toutefois la présence de la phase β en faible quantité entre les grains α et les renforts (notamment visible aussi sur la Figure 103e). Des variations de niveaux de gris permettent parfois d'identifier distinctement des grains α . C'est le cas dans la partie supérieure de la micrographie 103e, où sont trouvés des grains α dont la taille moyenne (5-10 μm) est inférieure à celle dans les zones moins renforcées. Ces grains α sont aussi de forme équiaxe.

Du point de vue des renforts, trois morphologies peuvent être distinguées. La Figure 103d met en avant de grandes aiguilles qui n'étaient pas présentes dans la poudre composite chauffée à 920°C ou dans le composite après CIC. Certaines de ces aiguilles sont indiquées par des flèches sur la micrographie. Leur longueur apparente peut atteindre 40 μm , et leur largeur apparente jusqu'à 2 μm . Certaines aiguilles sont observées dans le sens transversal, comme sur la micrographie 103f. Elles présentent alors un profil anguleux, et jusqu'à 8 facettes peuvent être distinguées.

Les micrographies 103e et 103f mettent en évidence les deux autres morphologies de renfort. La première est une morphologie en aiguilles fines. Cette morphologie est similaire à celle des fines aiguilles observées précédemment, avec des tailles comparables. La deuxième morphologie est une morphologie en hérisson, comparable à celle observée précédemment. Ces renforts sont composés de nombreux sous-domaines, identifiables par les variations de niveaux de gris. Enfin, il est important de noter que nous n'avons pas observé de borures hérisson multiphasés (avec le cœur noir sur les micrographies) tels qu'observés sur les matériaux après chauffage à 920°C.

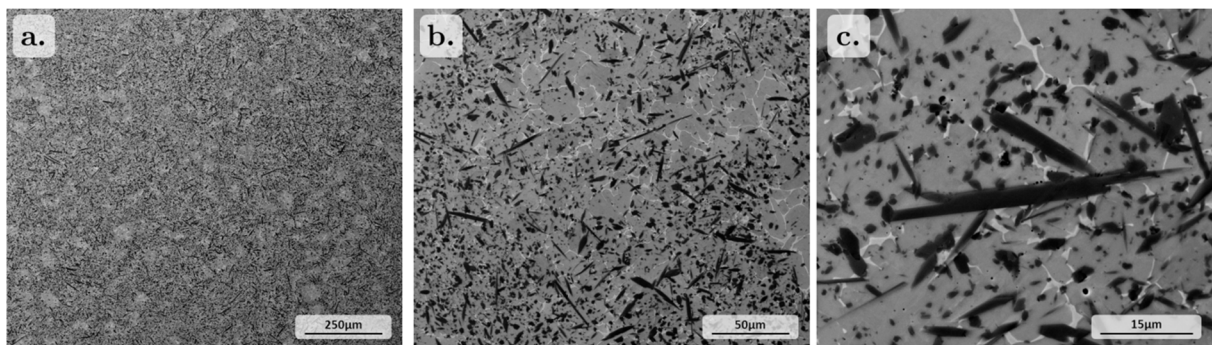


Figure 104 – Micrographies prises en MEB-BSE du composite compacté TA6V+12 wt.%TiB₂ après le traitement effectué à 1300°C, pendant 30 min.

La Figure 104 présente la microstructure du matériau après chauffage à 1300°C appliqué sur le composite compacté par CIC (l'expérience 3). À faible grandissement (Figure 104a), les renforts sont globalement répartis de façon homogène bien que des zones contiennent moins de renforts. Ces zones sont néanmoins plus petites que celles observées précédemment. À plus fort grandissement, nous pouvons observer des grandes aiguilles qui ont crû notamment dans les zones initialement sans renforts, faisant par conséquent diminuer leur taille.

Pour ce matériau, les renforts TiB sont majoritairement présents sous la forme de grandes aiguilles (voir Figure 104c). Ces aiguilles sont en tout point (taille, morphologie et facteur de forme) similaires aux grandes aiguilles observées dans la poudre composite après le traitement à 1300°C. Les morphologies en fines aiguilles et en hérisson ne sont présentes que très ponctuellement, dans des zones très renforcées (voir Figure 105).

La matrice est composée de grains α présentant une morphologie relativement équiaxe. Ces grains ont un diamètre compris entre 25 μm et 50 μm . Contrairement au matériau brut de compaction, où la différence de taille de grain entre les zones sans et avec renforts est notable, ici, la taille des

grains α est très homogène. De la phase β peut être distinguée entre ces grains α .

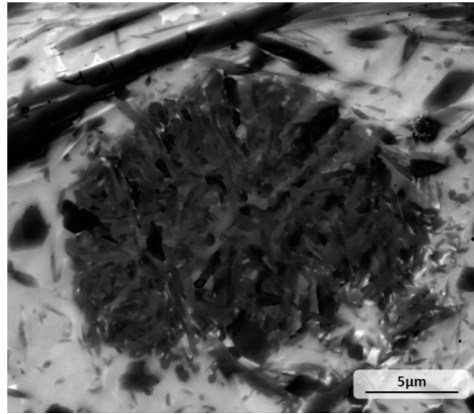


Figure 105 – Micrographie prise en MEB-BSE des morphologies de renforts en aiguilles fines et en hérisson ayant été retrouvées dans le composite après le traitement thermique à haute température.

Nous avons confirmé la mesure de fraction de renforts dans le composite par analyse d'images. Une méthode a été développée sur ImageJ [249] à partir d'un grand nombre d'images à fort grandissement (le nombre d'images nécessaire pour une mesure représentative est de 30 environ). La fraction surfacique de renforts mesurée est de 21 %, ce qui correspond à une fraction massique de 21,5 wt.%. Cette valeur est comparable à celle obtenue par DRX (22,5 wt.% (B_f+B_{27})).

III.C.3. Paramètres influençant les cinétiques de transformations et les microstructures associées

III.C.3.1. Influence du taux de renforts

Les cinétiques de transformations ont été déterminées pour des poudres avec trois différents taux de renforts (0 wt.%, 3 wt.% et 12 wt.%) et un traitement thermique avec chauffage à 1300°C, maintien isotherme de 30 minutes. La vitesse au chauffage et au refroidissement est de 0,25°C/s. Pour le matériau non renforcé, il s'agit de la poudre de TA6V broyée et la durée du maintien isotherme est de 2 min.

Nous avons comparé les variations de fractions de phases dans la matrice puis celles des renforts.

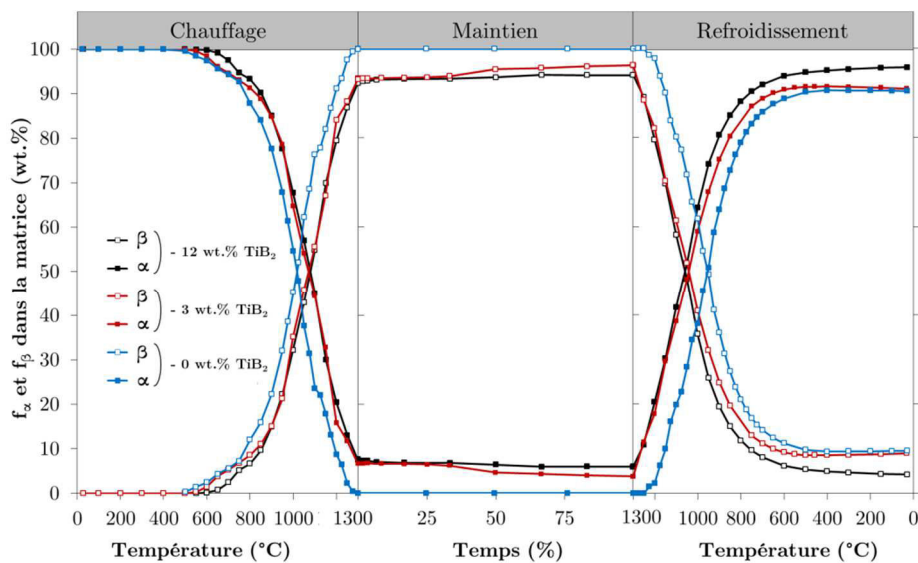


Figure 106 – Comparaison de l'évolution des fractions massiques de phases dans la matrice, au cours du traitement à 1300°C, pour un chauffage et un refroidissement à 0,25°C/s, et trois taux de renforts. Le matériau sans renforts considéré est la poudre broyée seule.

La Figure 106 présente l'évolution des phases de la matrice (α et β). Pour une visualisation

simplifiée, et pour permettre une continuité dans la représentation des fractions massiques de phases, le temps de maintien a été représenté en pourcentage du temps de maintien total de chaque traitement. Par ailleurs, les fractions massiques de phases sont ramenées aux seules phases de la matrice ($\alpha+\beta$), pour qu'une comparaison directe puisse être faite entre les composites et la poudre sans renforts.

Les évolutions des phases au chauffage et au cours du maintien isotherme sont très proches lorsque l'on compare les poudres composites contenant 3 wt.% et 12 wt.% de renforts. Dans les deux cas, il reste de la phase α à la suite du maintien à 1300°C. Au refroidissement, la cinétique de changement de phases est plus lente pour la poudre composite 3 wt.%, ce qui se traduit par une quantité plus importante de phase β restant. Pour la poudre non renforcée, des écarts sont observés à haute température en comparaison aux poudres composites. Cette poudre ne contient plus de phase α à 1300°C. Au refroidissement, les poudres renforcées voient leur fraction de phase α augmenter dès le début du refroidissement de par la présence de grains α à l'issue du chauffage. Par contre, pour la poudre non renforcée, la transformation démarre plus tard, vers 1250°C. À l'issue du refroidissement, la quantité de phase α est comparable à celle de la poudre composite contenant 3 wt.% de TiB_2 .

La Figure 107 présente l'évolution des fractions massiques des phases « renforts » au cours du traitement à haute température, pour les deux taux de renforts. Ces fractions massiques sont ramenées à la fraction totale des renforts pour chaque matériau, pour permettre une comparaison entre les deux matériaux.

Au cours du chauffage, la transformation $\text{TiB}_2 \rightarrow \text{B}_f$ commence à des températures très proches pour les deux taux de renforts, c'est-à-dire 600-650°C, avec des cinétiques respectives comparables. Nous pouvons noter tout de même une légère différence lorsque la phase B27 commence à apparaître. La transformation $\text{B}_f \rightarrow \text{B27}$ débute au voisinage de 900°C pour les deux taux de renforts. La cinétique de transformation est clairement impactée par le taux de renforts initial. En effet, la cinétique est plus rapide pour la poudre composite contenant 3 wt.% de TiB_2 . À l'issue du maintien isotherme, la conversion est quasiment complète pour la poudre composite contenant 3 wt.% de TiB_2 . Il est toutefois à noter qu'en fin de palier, la fraction de B27 ramenée au composite est bien supérieure pour 12 wt.% de TiB_2 (10,5 wt.% de B27 contre 5,5 wt.% pour le composite à 3 wt.% de TiB_2).

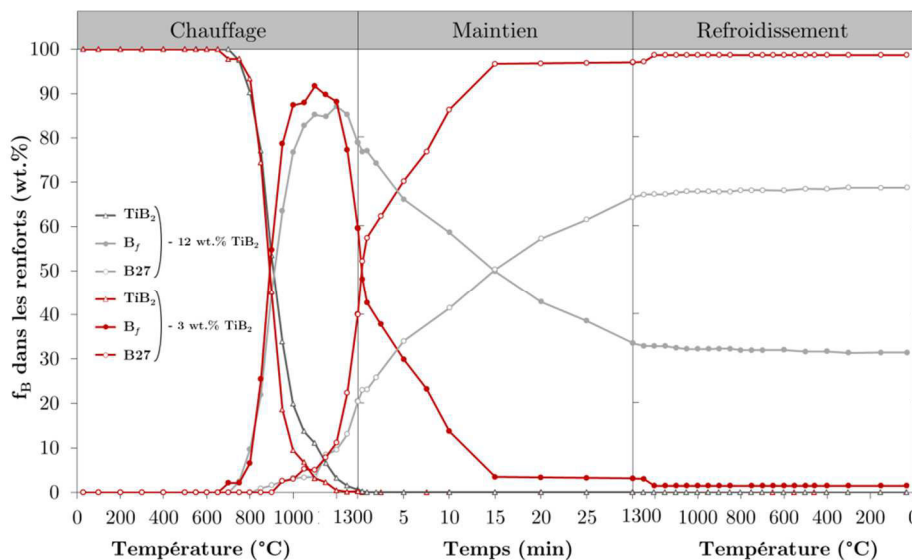


Figure 107 – Comparaison de l'évolution des fractions massiques de phases pour les renforts, au cours du traitement à 1300°C, pour un chauffage et un refroidissement à 0,25°C/s, et pour deux taux de renforts.

La Figure 108 présente la microstructure de la poudre compactée à froid, comportant 3 wt.% de

TiB₂ initialement, après le traitement thermique à haute température. Seule la microstructure de cette poudre est illustrée ici. La microstructure de la poudre sans renfort après le traitement thermique à 1300°C est illustrée Figure 70 et celle du composite avec 12 wt.% de TiB₂, paragraphe III.C.2.

Même à faible grandissement (Figure 108a), il est très difficile, pour cette poudre, de distinguer des zones non renforcées. Le renfort est en effet réparti de manière relativement homogène.

La matrice est composée de grains α équiaxes, ayant un diamètre d'environ 25-30 μm . Cette taille est relativement homogène et proche de celle trouvée dans les zones renforcées du composite avec un taux de renforts plus important (voir Figure 103), même si dans des zones moins denses en renforts (cas de la Figure 108c) le diamètre des grains peut monter jusqu'à 50 μm , tendant ainsi vers les tailles de grain trouvées pour le matériau sans renforts (voir Figure 70). Ces grains α sont chacun entourés d'un liseré fin de phase β . De la phase β est aussi très présente entre plusieurs (au moins trois) grains α .

Concernant les renforts, seules des aiguilles de grandes dimensions peuvent être trouvées dans cette poudre. Elles ont une longueur apparente pouvant aller jusqu'à 50 μm , et une largeur apparente jusqu'à 2 μm . Ces aiguilles sont orientées dans toutes les directions de l'espace, et ne semblent présenter aucune direction de croissance préférentielle.

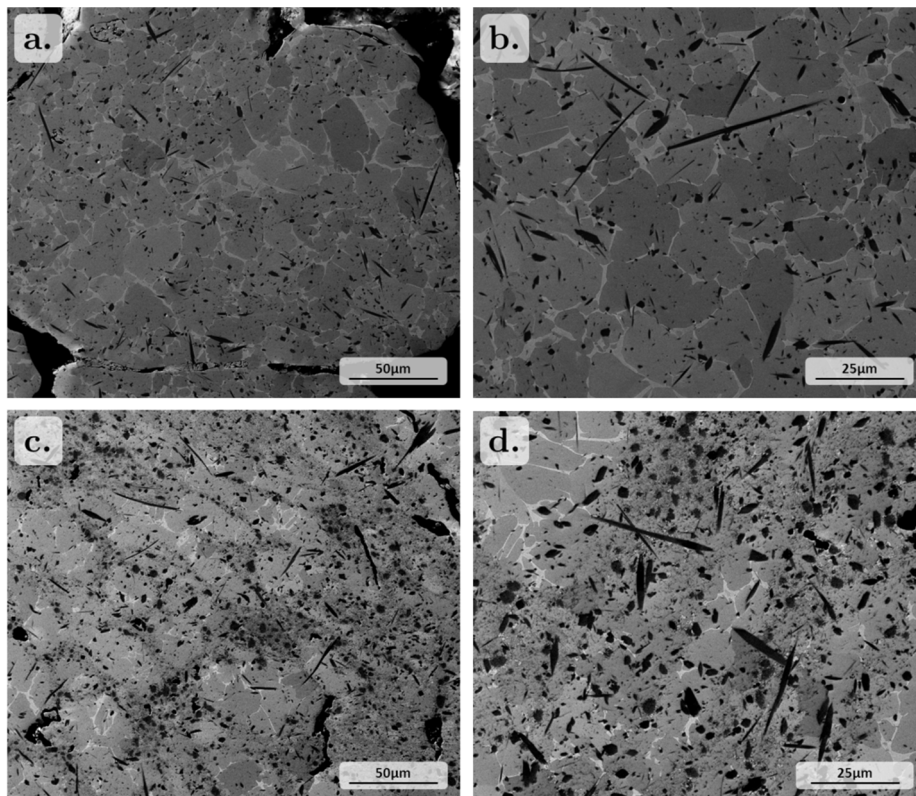


Figure 108 – Micrographies prises en MEB-BSE de la poudre composite après le traitement à 1300°C : a. et b. TA6V+3 wt.%TiB₂, c. et d. TA6V+12 wt.%TiB₂.

III.C.3.2. Influence de la composition de la matrice

Pour étudier l'influence de la matrice, nous avons comparé les évolutions des cinétiques pour deux poudres compactées à froid : la poudre composite avec une matrice de TA6V et 12 wt.% de TiB₂ (ci-après nommé composite TA6V) et la poudre composite avec une matrice de TiGr2 et 12 wt.% de TiB₂ (ci-après nommé composite TiGr2). Le traitement thermique est dans ce cas une montée à 920°C suivi d'un maintien de 2 heures. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de 0,25°C/s. La Figure 109 présente l'évolution des fractions massiques des phases de la matrice pour ces deux matériaux.

Comparativement au composite TA6V, précédemment étudié, le composite TiGr2 présente un début de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ à une température proche de 800°C . Le taux de phase β augmente rapidement pour atteindre près de 50 wt.% de la matrice à la température de maintien isotherme (920°C), contre seulement 20 wt.% pour le composite TA6V. Peu d'évolutions sont à noter au cours du maintien isotherme. Au refroidissement, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ se produit dans un domaine plus étendu en température puisqu'elle se termine aux alentours de 600°C pour le composite TiGr2. Après retour à température ambiante, nous notons la présence d'une faible quantité de phase β .

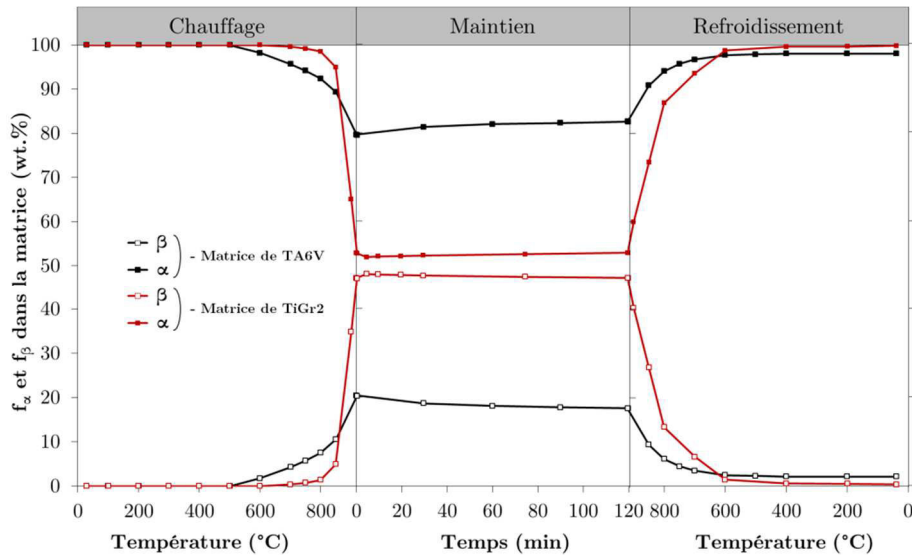


Figure 109 – Comparaison de l'évolution des fractions massiques de phases dans la matrice, au cours du traitement à 920°C , pour un chauffage et un refroidissement à $0,25^\circ\text{C/s}$, pour un taux de renforts initial de 12 wt.%TiB₂, et une matrice de TA6V et de TiGr2.

La Figure 110 présente l'évolution des fractions de borures. La phase B_f apparaît à des températures plus basses (400 à 600°C) pour le composite TiGr2. La phase B₂₇, quant à elle, apparaît aux alentours de 750°C pour le composite TiGr2, contre plus de 800°C pour le composite TA6V. Cela se traduit par un décalage des cinétiques qui est globalement conservé tout au long du traitement thermique.

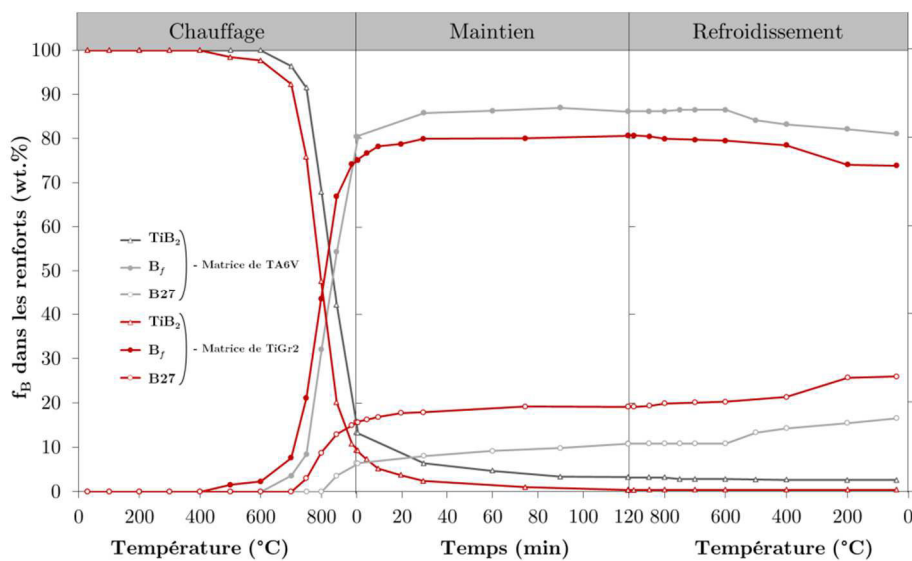


Figure 110 – Comparaison de l'évolution des fractions massiques des borures, au cours du traitement à 920°C , pour un chauffage et un refroidissement à $0,25^\circ\text{C/s}$, pour un taux de renforts initial de 12 wt.%TiB₂, et une matrice de TA6V et de TiGr2.

Là encore, il est intéressant de noter que la proportion plus élevée de B₂₇ pour le composite TiGr2,

semble coïncider avec la proportion plus élevée de fraction de phase β . En fin de chauffage, il reste de la phase TiB_2 pour la matrice TA6V alors qu'il n'en reste plus pour la matrice TiGr2.

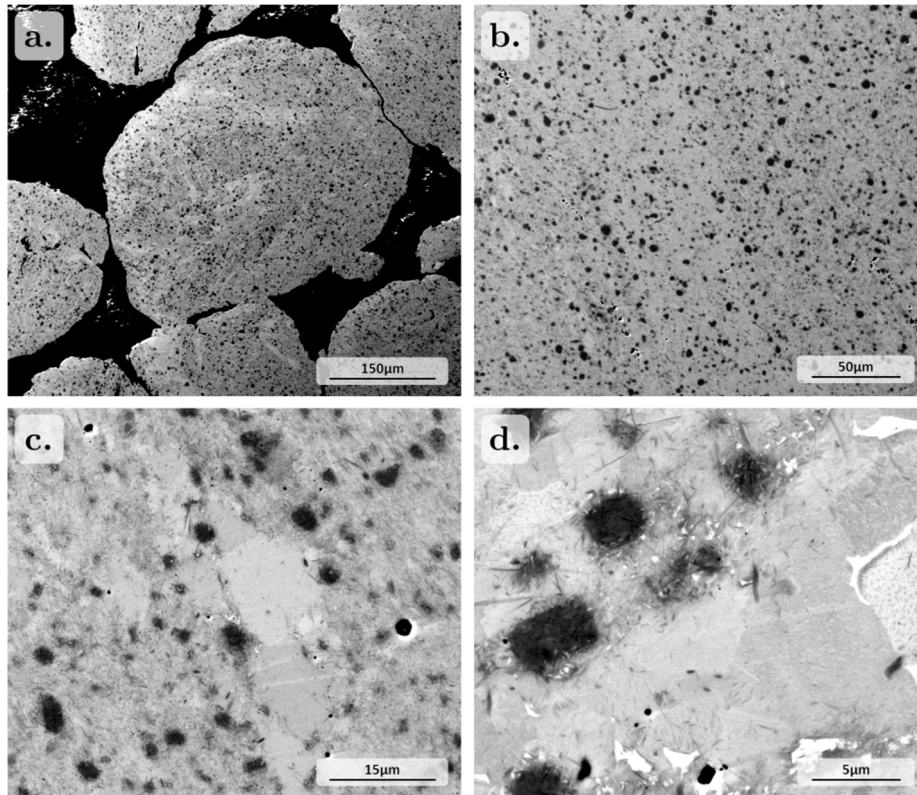


Figure 111 – Micrographies prises en MEB-BSE de la poudre composite avec une matrice de TiGr2, et 12 wt.% de TiB_2 initialement, après le traitement de simulation de CIC.

La microstructure du composite TA6V après le traitement a été présentée en Figure 85.

La microstructure de la poudre du composite TiGr2 après le traitement est illustrée Figure 111. La bonne dispersion du renfort dans le composite est confirmée. Le renfort se présente sous forme de fines aiguilles dispersées dans la matrice, mais aussi de hériçons. La réaction quasi-complète du TiB_2 est confirmée puisqu'il n'est plus du tout détectable au centre des hériçons. Très peu de grandes aiguilles, telles quelles peuvent être observées dans le composite après le traitement à haute température, peuvent être trouvées ici.

La matrice est composée majoritairement de grains α équiaxes avec des tailles variables pouvant atteindre 20 μm dans les zones non renforcées et $< 1 \mu m$ dans les zones renforcées. Très peu de phase β peut être vue dans ce composite. Quelques petites aiguilles peuvent être observées, dans les zones moins renforcées et autour des hériçons.

III.C.3.3. Influence de la vitesse de chauffage et de refroidissement

Deux traitements différents ont été appliqués à la poudre TA6V+3 wt.% TiB_2 . Les échantillons ont été portés à 1300°C avec dans un cas une vitesse de chauffage et de refroidissement de 0,25°C/s et dans un second cas, une vitesse de chauffage de 25°C/s et une vitesse de refroidissement de 10°C/s.

La Figure 112 présente l'évolution des phases dans la matrice pour ces deux traitements. Au chauffage, la cinétique de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ est globalement similaire pour les deux vitesses de montée en température, indiquant ainsi une évolution très rapide des phases même pour la vitesse de chauffage de 25°C/s. Au cours du maintien isotherme, les cinétiques d'évolution des phases sont très lentes avec une diminution progressive de la fraction de phase α lorsque l'échantillon a été chauffé à 0,25°C/s. Curieusement, la fraction de phase α augmente légèrement pour une vitesse de 25°C/s, ce qui est à relier avec le caractère métastable du matériau initialement, et au chauffage rapide appliqué. Au refroidissement, nous pouvons constater que la fraction de phase α augmente

rapidement même pour une vitesse de refroidissement de 10°C/s . À température ambiante, la fraction de phase α obtenue est supérieure pour le refroidissement lent.

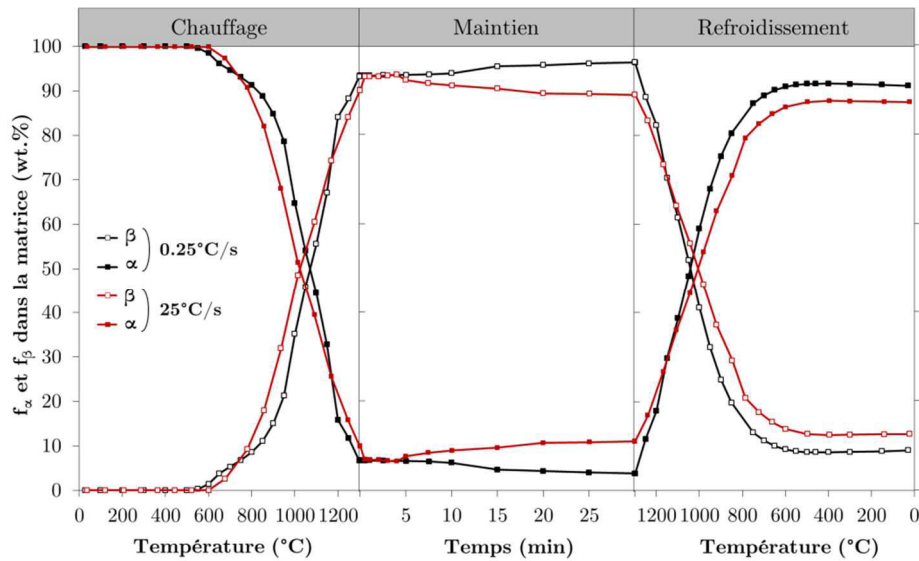


Figure 112 – Comparaison de l'évolution des fractions massiques de phases dans la matrice pour un composite TA6V+3 wt.%TiB₂, en fonction de la vitesse de chauffage et de refroidissement. A noter que la vitesse de refroidissement est de 10°C/s lorsque la vitesse de chauffage est de 25°C/s .

L'évolution des borures est présentée Figure 113. La cinétique de transformations $\text{TiB}_2 \rightarrow \text{B}_f \rightarrow \text{B}_{27}$ est fortement impactée par les conditions de chauffage. Le début de transformation $\text{TiB}_2 \rightarrow \text{B}_f$ comme la cinétique de transformation sont décalés d'environ 200°C vers les hautes températures lorsque la vitesse de chauffage passe de $0,25^{\circ}\text{C/s}$ à 25°C/s . Le début de transformation $\text{B}_f \rightarrow \text{B}_{27}$ se produit sensiblement à la même température (900°C). Par contre, la cinétique de transformation est décalée vers les hautes températures à plus forte vitesse de chauffage. À 1300°C , seuls 5 % de B_{27} sont formés pour la vitesse de 25°C/s , alors que 40 % sont formés pour la vitesse de chauffage plus lente. A l'issue du chauffage et du maintien à 1300°C , la conversion de TiB_2 est complète pour les deux vitesses de chauffage. La conversion en phase B_{27} est complète après 30 minutes lorsque l'échantillon est chauffé au préalable avec une vitesse de $0,25^{\circ}\text{C/s}$ et il subsiste de la phase B_f pour la vitesse de 25°C/s , même après refroidissement.

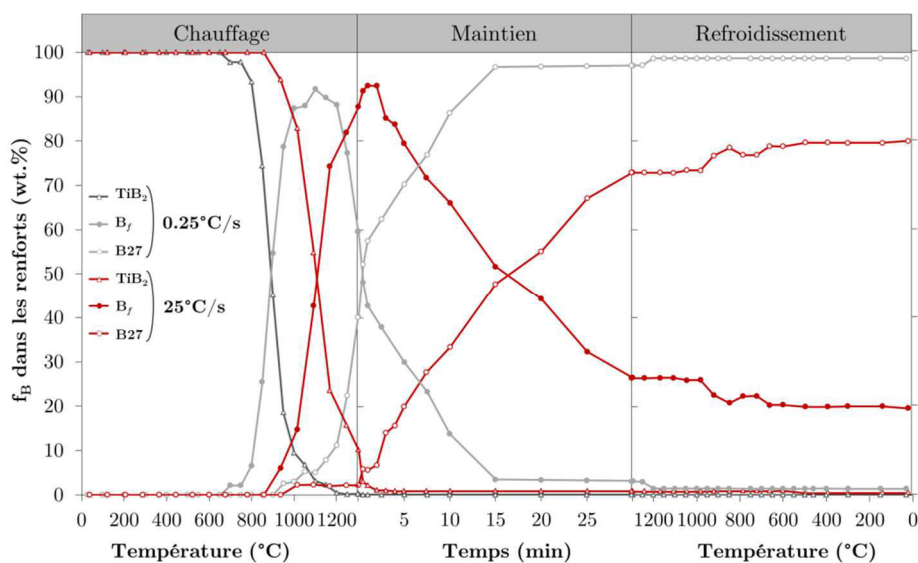


Figure 113 – Comparaison de l'évolution des fractions massiques des borures en fonction de la vitesse de chauffage et de refroidissement. À noter que la vitesse de refroidissement est de 10°C/s lorsque la vitesse de chauffage est de 25°C/s .

La Figure 114 présente la microstructure des deux poudres composites après traitement thermique.

La répartition spatiale des borures est toujours assez hétérogène. Dans les deux cas, des aiguilles fines et des aiguilles grossières peuvent être observées, et aucune différence en taille ni en nombre n'a pu être mise en évidence. Par contre, pour la vitesse de chauffage de 25°C/s nous pouvons noter la présence de hérissons (voir micrographie 114f). Ces hérissons ont un diamètre d'environ 5 µm, et ne semblent plus contenir du TiB₂ à cœur, confirmant ainsi les résultats de DRXHE.

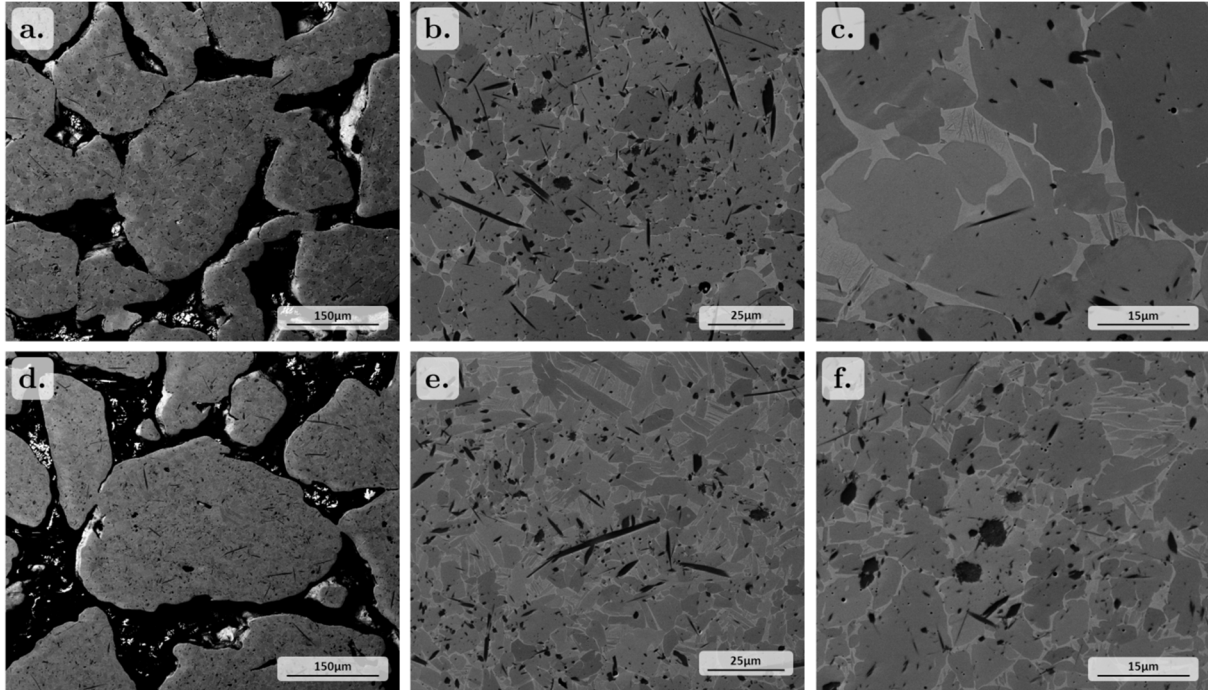


Figure 114 – Micrographies MEB-BSE de la poudre composite TA6V+3 wt.%TiB₂, après le traitement à 1300°C – 30 min, avec une vitesse de chauffage de 0,25°C/s (micrographies a, b et c) et 25°C/s (micrographies d, e, et f).

La microstructure de la matrice est nettement impactée par la vitesse de refroidissement. Pour un refroidissement lent (0,25°C/s), la matrice est composée de grains α équiaxes, d'un diamètre proche de 25 µm, entourés de phase β (Figure 114b). De fines aiguilles, précipitées à plus basses températures, sont observées dans les zones plus étendues de phase β .

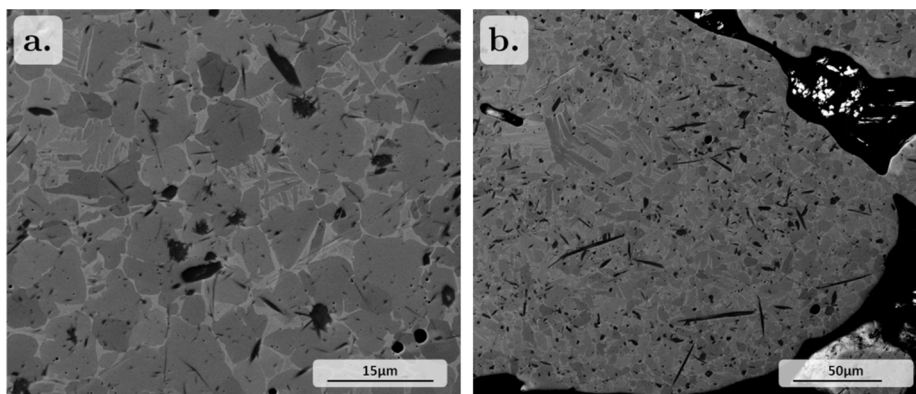


Figure 115 – Micrographies MEB-BSE de la poudre composite TA6V+3 wt.%TiB₂, après le traitement à 1300°C – 30 min, avec une vitesse de chauffage de 25°C/s et une vitesse de refroidissement de 10°C/s.

Pour le refroidissement rapide (25°C/s), la matrice est composée d'un mélange de grains α équiaxes plus petits (diamètre équivalent d'environ 15 µm) et de grains de morphologie lamellaire présentant des différences de taille (Figure 115). De petites lamelles (longueur apparente inférieure 10 µm, et largeur apparente inférieure à 1 µm) (Figure 115a) sont localisées dans les zones renforcées. Des lamelles de taille plus importante (longueur apparente pouvant aller jusqu'à 50 µm, et largeur apparente jusqu'à 5 µm) sont localisées dans les zones sans renforts (Figure 115b). Ces

micrographies montrent donc que la morphologie équiaxe des grains α est liée au refroidissement et donc aux conditions de croissance et de germination.

III.C.3.4. Influence de la température de maintien isotherme

Des poudres composites de TA6V+12 wt.%TiB₂ ont été portées à 1200°C et 1300°C avec une vitesse de chauffage de 25°C/s. Seules les évolutions des borures au cours du chauffage et du maintien isotherme sont présentées.

La Figure 116 présente les évolutions des borures au cours des chauffages et des maintiens isothermes. Au chauffage, le comportement est proche pour les deux poudres. Nous pouvons noter de légères différences que nous associons à des difficultés de synchronisation entre la mesure de la température et le cliché de Debye-Scherrer. À l'arrivée à la température de maintien, les fractions de phases B_f et B27 sont voisines. Au cours du maintien en température les comportements diffèrent notablement. Comme attendu, la cinétique de transformations TiB₂→B_f→B27 est tributaire de la température de maintien isotherme. À 1300°C, la conversion en B27 est complète après 30 minutes de maintien, alors qu'à 1200°C, près de 85 % des borures sont encore présents sous la structure B_f. Il n'y a plus de phase TiB₂ à la fin du maintien pour les deux traitements.

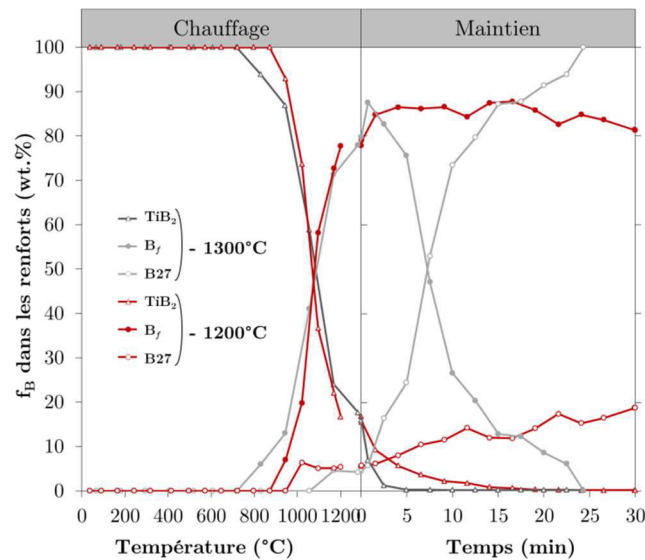


Figure 116 – Comparaison de l'évolution des fractions massiques de phases dans les borures, au cours des traitements à 1200°C et 1300°C sur la poudre TA6V+12 wt.%TiB₂.

III.C.4. Bilan et discussion

Les résultats obtenus pour les poudres composites sont, pour certains, nouveaux et originaux. La technique de DRXHE a conduit à l'obtention de l'évolution des phases de la matrice comme à celle des borures au cours des chauffages et refroidissements. De plus, les microstructures après traitement ont été caractérisées. Pour une même composition de la matrice, les cinétiques d'évolution des phases de la matrice sont voisines avec une dissolution rapide de la phase α au chauffage quelle que soit la vitesse de chauffage investiguée. Des différences sont cependant observées quant à la température de transus β du composite. Dans différents cas, les poudres contiennent encore de la phase α après chauffage lent et maintien de 30 minutes à 1300°C. De plus, les résultats montrent que la taille des grains α diffère entre des zones plus riches et moins riches en borures.

Nous avons également montré que les borures TiB₂ se transforme en TiB sous la forme d'une structure métastable, TiB-B_f, quelles que soient la matrice, la fraction massique initiale de TiB₂ ou la vitesse de chauffage. La cinétique de formation de la phase B_f est, dans un premier temps, peu affectée par la nature de la matrice ou la fraction de TiB₂. Par contre, la cinétique de formation de TiB-B27 semble très sensible à ces paramètres.

La partie qui suit discute ces principaux résultats. Elle est scindée en deux grandes parties : la

première concerne l'évolution de la matrice et la seconde celle des renforts.

III.C.4.1. Évolution de la matrice des composites

Deux points majeurs sont développés dans cette discussion. D'une part, les cinétiques de transformation des phases de la matrice obtenues par DRXHE et d'autre part, les microstructures résultantes.

III.C.4.1.1. Cinétique d'évolution

Comme pour les poudres d'alliages de titane, nous pouvons comparer l'évolution avec la température, des phases de la matrice, au chauffage et au refroidissement, avec celle estimée avec ThermoCalc[®].

Au chauffage

Nous considérons les évolutions des phases de la matrice lors de traitements thermiques d'un composite TA6V+12 wt.%TiB₂, sous forme de poudre ou de matériaux compactés (expériences décrites en III.C.1 (p.83) avec une vitesse de chauffage de 0,25°C/s).

Tableau 29 – Composition chimique pour la poudre composite TA6V+12 wt.%TiB₂, et pour le composite issu de cette poudre après compaction.

Composite	Composition Chimique Nominale (wt.%)							
	Al	Fe	V	B	N	O	C	H
Poudre TA6V+12 wt.%TiB ₂	4,63	0,12	3,19	3,54	0,073	0,39	0,071	0,011
Composite TA6V+12 wt.%TiB ₂ après compaction	4,73	0,12	3,21	4,26	0,161	0,38	0,063	0,012

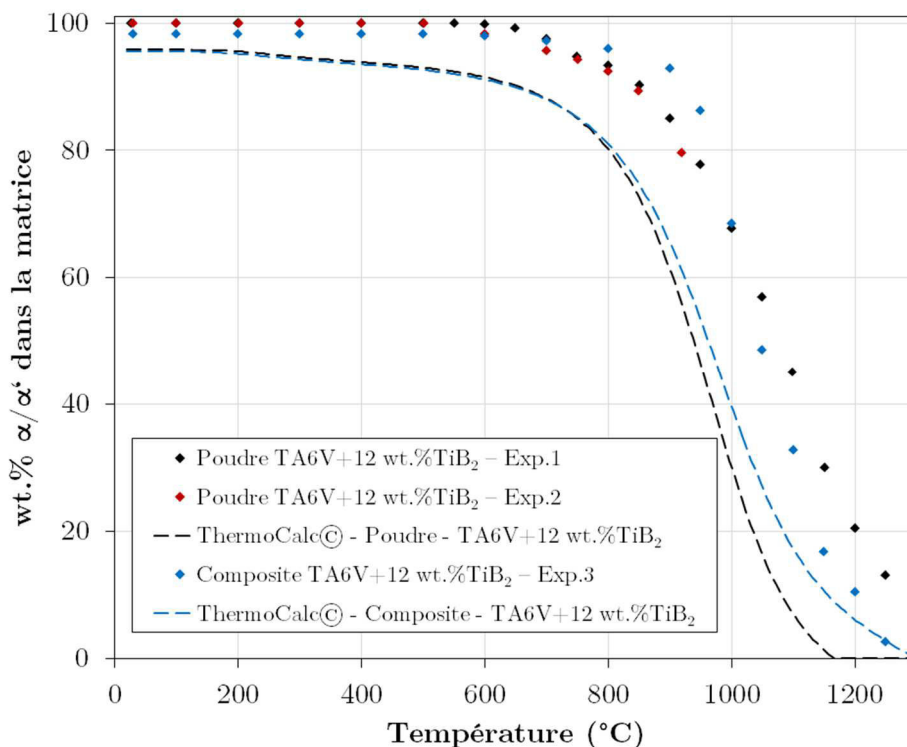


Figure 117 – Comparaison de l'évolution des fractions de phase α (et α/α') en fonction de la température et au chauffage (0,25°C/s), pour les trois expériences montrées plus haut, avec celle issue d'un calcul d'équilibre thermodynamique (ThermoCalc[®]).

La Figure 117 présente les évolutions en température de la fraction de phase α/α' dans la matrice (pourcentage rapporté à la matrice seule pour qu'une comparaison directe soit possible) pour les trois expériences étudiées. Ces évolutions sont comparées à celles calculées à l'équilibre

thermodynamique en considérant la composition chimique mesurée pour la poudre composite avant et après compaction (voir Tableau 29). À température ambiante nous pouvons noter un écart notable entre les valeurs expérimentales et calculées. Cette différence est associée à l'état initial de la poudre de titane qui est dans un état métastable pour les trois matériaux. Lorsque la température augmente, les fractions de phase α évoluent de manière similaire, mais les écarts sont conservés pour les expériences 1 et 2. Pour l'expérience 3, la fraction de phase α mesurée rejoint les valeurs calculées avec ThermoCalc[©] aux températures les plus élevées, lorsque la température est proche de celle du transus β .

Ce décalage en température de la cinétique de dissolution de phase α et de la température de transus β pour la poudre composite pourrait avoir plusieurs origines.

- La première est un effet cinétique. Un écart existant déjà à basse température, le matériau ne peut atteindre l'état d'équilibre au cours du chauffage. Néanmoins, la faible vitesse de chauffage utilisée (0,25°C/s) aurait dû permettre d'évoluer vers l'équilibre, comme cela a été observé sur la poudre de TA6V broyée seule (voir Figure 73). Cet argument ne semble donc pas valide.
- La seconde est une erreur de mesure des teneurs en éléments légers. Notamment, la teneur en azote mesurée (0,073 wt.%) paraît étonnamment basse, comparativement à d'autres mesures (e.g. 0,570 wt.% d'azote pour la poudre TA6V+3 wt.%TiB₂). Il a pu être montré précédemment sur la poudre broyée sans renforts que ce niveau d'azote peut avoir une influence très importante sur l'augmentation de la température de transus β . Il en est de même pour la contamination en oxygène pendant l'expérience, qui n'a pas pu être quantifiée ici, mais qui pourrait influencer cette température de transus β .
- La troisième est liée à la banque de données utilisée pour les calculs et une mauvaise description des limites de solubilité, notamment celle du bore dans les phases de la matrice et celle du vanadium dans les borures. Pour le bore, la Figure 118 montre que la description thermodynamique en utilisant la base de données Saunders (TTTi3) conduit à une solubilité dans les phases α et β très faible quelle que soit la température considérée pour le système Ti-6Al-4V-2B. Or, les mesures faites au MET (sur le matériau compacté, mais cette valeur peut certainement être étendue à cette poudre) montrent une solubilité plus élevée à proximité des aiguilles (pouvant atteindre 4 wt.%). Ainsi, la présence de bore dans la matrice en plus grande quantité que celle prédite par le calcul d'équilibre thermodynamique pourrait aussi expliquer le décalage en température.

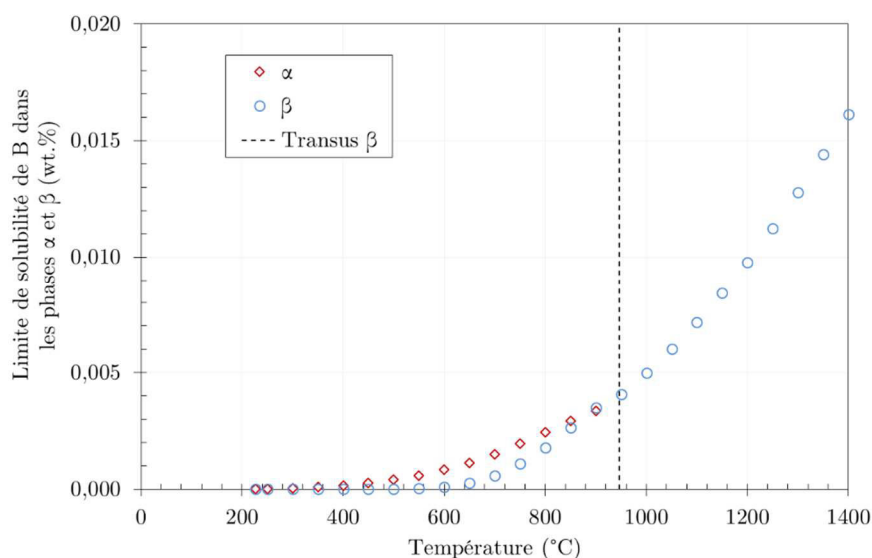


Figure 118 - Évolution de la solubilité du bore dans les phases α et β , avec la température pour l'alliage Ti-6Al-4V-2B, à partir de calculs thermodynamiques ThermoCalc[©].

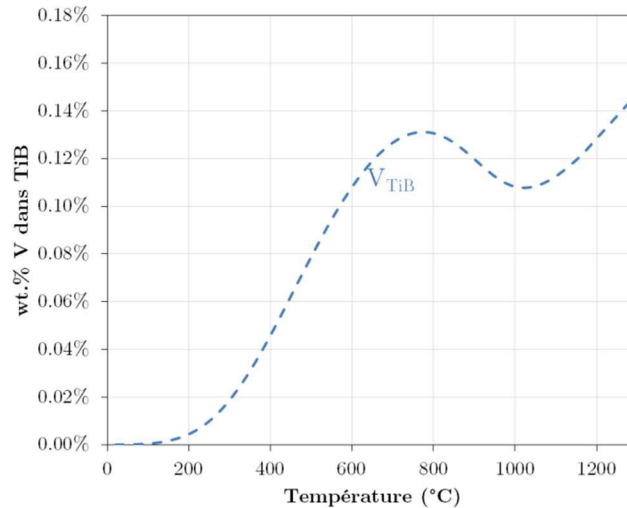


Figure 119 – Évolution calculée de la teneur massique en vanadium dans la phase TiB en fonction de la température, pour la composition chimique de la poudre TA6V+12 wt.%TiB₂ (ThermoCalc®).

La Figure 119 présente l'évolution calculée de la teneur en vanadium dans la phase TiB à l'équilibre thermodynamique avec la température, pour la composition chimique de la poudre TA6V+12 wt.%TiB₂. Bien qu'augmentant avec la température, cette valeur reste très inférieure aux valeurs expérimentales issues de nos travaux (≈ 5 wt.% pour le matériau compacté) et à celles tirées de la littérature ($\approx 5,5$ wt.% par Ivasishin *et al.* [92]). Une quantité plus importante en V dans la phase TiB conduit donc à une quantité moindre dans la matrice, et ainsi à une température de transus β plus élevée. Ainsi, à 1250°C, du fait de la présence de 14 wt.% de TiB (B_f+B27) et en considérant une teneur de 5 wt.% en V dans TiB, contre 0,14 wt.% prévu par le calcul d'équilibre thermodynamique, la teneur en V dans la matrice passe de 3,16 wt.% à 2,90 wt.%. Néanmoins, cette baisse reste faible, et n'impacte que faiblement (environ 5°C) la température de transus β .

- La dernière explication est liée à la microstructure et, plus particulièrement, à la chimie très hétérogène de la poudre composite. En effet, l'étude des poudres composites a montré une importante hétérogénéité dans la microstructure (voir III.A.2.2) avec des zones très renforcées, et des zones sans renforts. De plus, dans ces zones très renforcées ont pu être observées des zones déplétées en aluminium, et probablement très riches en éléments interstitiels. Enfin, l'analyse chimique globale réalisée sur la poudre de TiB₂ a montré que les renforts peuvent être une source de contamination importante en éléments interstitiels. Aussi, sous l'effet de la température, les éléments contaminants sont susceptibles de diffuser du TiB₂ vers la matrice, et ainsi d'augmenter très localement la matrice en éléments interstitiels souvent α -gènes.

Tableau 30 – Composition chimique considérée pour le calcul de l'évolution des fractions massiques de phases à l'équilibre thermodynamique pour le composite TA6V+12 wt.%TiB₂.

Composite	Composition Nominale (wt.%)							
	C	H	Al	B	Fe	V	N	O
Zones non renforcées	0,022	0,003	6,11	0	0,18	3,94	0,011	0,16
Zones renforcées	0,12	0,019	3,15	7,08	0,06	2,44	0,135	0,62
Composite global	0,071	0,011	4,63	3,54	0,12	3,19	0,073	0,39

Pour appuyer nos propos, nous avons de nouveau calculé la fraction des phases à l'équilibre thermodynamique avec la température en considérant la composition chimique estimée dans les zones renforcées et non renforcées. Ainsi, en faisant l'hypothèse que les zones non renforcées ont la chimie de la poudre initiale de TA6V et que la poudre composite est composée d'environ 50 % de zones non renforcées, il est possible de calculer la composition chimique des zones renforcées pour

que la composition chimique finale soit celle trouvée pour la poudre composite. Le Tableau 30 donne les compositions chimiques estimées dans les zones non renforcées et renforcées et rappelle la composition chimique globale du composite.

Ceci montre que, sur la base de ces hypothèses, les zones renforcées peuvent être très contaminées (notamment en éléments α -gènes, comme l'azote ou l'oxygène). En utilisant ces deux compositions dans ThermoCalc[®], nous obtenons deux courbes d'évolution de phase α en fonction de la température (voir Figure 120). Le matériau dont la composition est celle des zones non renforcées, a comme attendu, un transus égal à 991°C, et le matériau dont la composition est celle des zones renforcées a un transus égal à 1430°C, valeur bien supérieure à 1300°C.

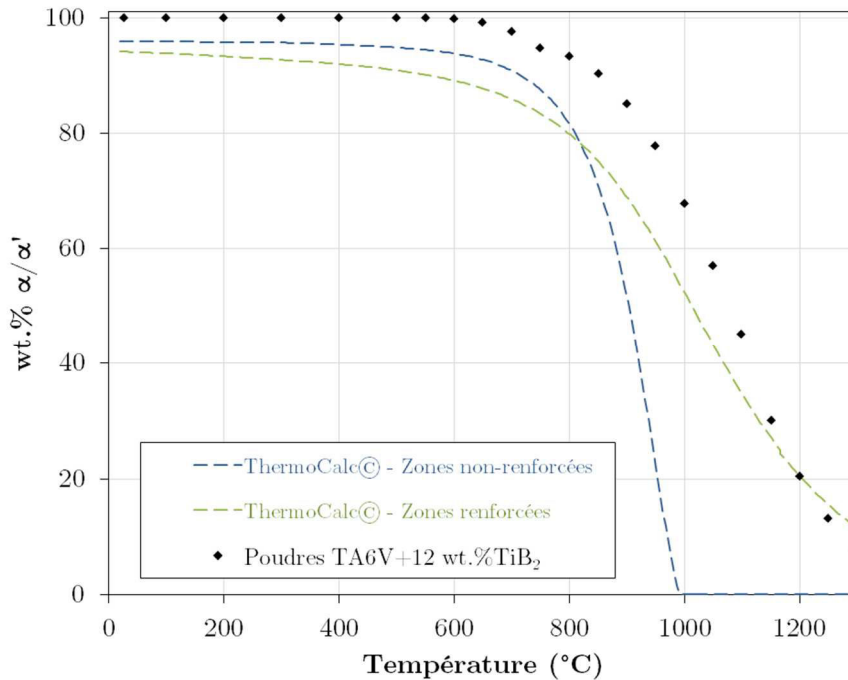


Figure 120 – Évolution de la fraction massique de phase α/α' dans la matrice en fonction de la température pour une poudre composite TA6V+12 wt.%TiB₂, déterminée de manière expérimentale au chauffage (0,25°C/s) et par simulation ThermoCalc[®] pour les deux compositions chimiques données dans le Tableau 30.

Ces deux évolutions sont des bornes pour l'analyse du comportement. Pour les poudres composites étudiées, il faut tenir compte des échanges chimiques entre les deux zones au cours du traitement thermique. De tels échanges peuvent expliquer le décalage restant entre la courbe simulée et la courbe expérimentale.

D'un point de vue expérimental, nous avons également cherché à confirmer cette hypothèse de différence notable en composition chimique entre les deux zones. Pour ce faire, nous avons réalisé un chauffage d'une poudre composite TA6V+12 wt.%TiB₂ à 0,25°C/s interrompu par une trempe. La température de trempe a été de 1150°C (0,25°C/s), température comprise entre les deux températures de transus β calculées pour les zones renforcées et non renforcées. Il est à rappeler qu'à cette température, les proportions relatives de phases α/β sont de 30/70 pour la poudre composite. La micrographie obtenue est montrée en Figure 121. La microstructure est encore très hétérogène (Figure 121a). À plus fort grandissement, les zones non renforcées présentent de la phase α avec des grains de morphologie lamellaire (longueur de 10 μm et épaisseur de 2-5 μm) entourés de phase β (Figure 121b). Cette morphologie lamellaire nous conduit à proposer que la matrice était entièrement en phase β à 1150°C. Dans les zones très renforcées, comme celle illustrée Figure 121c, la matrice présente des grains α équiaxes. Sachant qu'il reste environ 30 % de phase α à cette température dans l'ensemble de la poudre, on peut faire l'hypothèse que cette phase α subsiste dans les zones renforcées proches des borures, et qu'elle a été enrichie en éléments α -gènes.

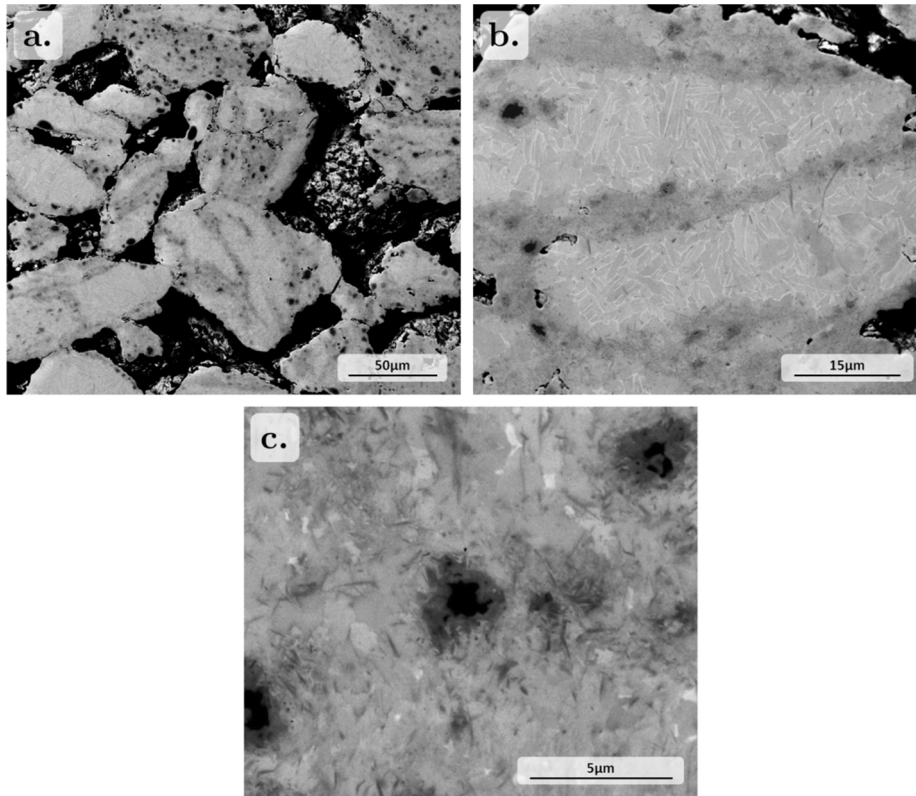


Figure 121 - Micrographies MEB-BSE d'une poudre composite TA6V+12 wt.%TiB₂ après un chauffage interrompu à 1150°C par un refroidissement rapide.

Trois origines peuvent être proposées pour expliquer cet enrichissement dans les zones renforcées.

- Cet enrichissement peut provenir du broyage mécanique. Ces zones renforcées ont subi une déformation plus importante que les zones sans renforts, pouvant donc impliquer une réactivité plus importante. Cela a notamment pu être mis en avant dans l'analyse des poudres composites, où des zones déplétées en aluminium et très riches en éléments légers ont pu être observées.
- Cet enrichissement peut être liée à la taille des particules de poudres dans ces zones. Les particules les plus petites sont les plus faciles à agglomérer, et se localisent donc dans ces zones très renforcées. Les plus petites tailles présentent le plus grand rapport surface/volume, et sont donc potentiellement les plus enrichies ou contaminées.
- Cet enrichissement peut provenir de la quantité en éléments interstitiels dans la poudre de TiB₂. L'analyse de cette poudre (voir III.A.1.2) a révélé une présence importante en éléments interstitiels α -gènes. Ces éléments sont susceptibles de diffuser dans la matrice de titane avec la température, et de modifier ainsi localement la température de transition β .

Au refroidissement

L'évolution de la fraction massique de phase α au refroidissement pour l'expérience 1 est donnée en Figure 122. Elle est comparée aux valeurs mesurées au chauffage et aux fractions de phase α obtenues par ThermoCalc[®]. Ce sont toujours des valeurs relatives par rapport à la fraction totale de matrice ($\alpha+\beta$). À haute température ($> 1100^\circ\text{C}$), la cinétique de changement de phases est similaire lorsque nous comparons les valeurs au chauffage et au refroidissement. Le matériau contenant 8 % de phase α à la température de 1300°C , le sous-refroidissement nécessaire pour la croissance est très faible et la croissance se produit aisément. Aux températures inférieures à 1100°C , un écart est observé car la diffusion est plus faible. L'hystérésis observée aux températures élevées implique que les différences de chimie entre les zones renforcées et non renforcées ont pu être atténuées à l'issue du maintien isotherme. Progressivement avec la diminution de la température, l'écart entre les valeurs obtenues au chauffage et au refroidissement augmente. Les valeurs en deçà de 600°C sont relativement proches de celles prédites à l'équilibre

thermodynamique, confirmant ainsi le caractère métastable de la microstructure initiale avant traitement thermique.

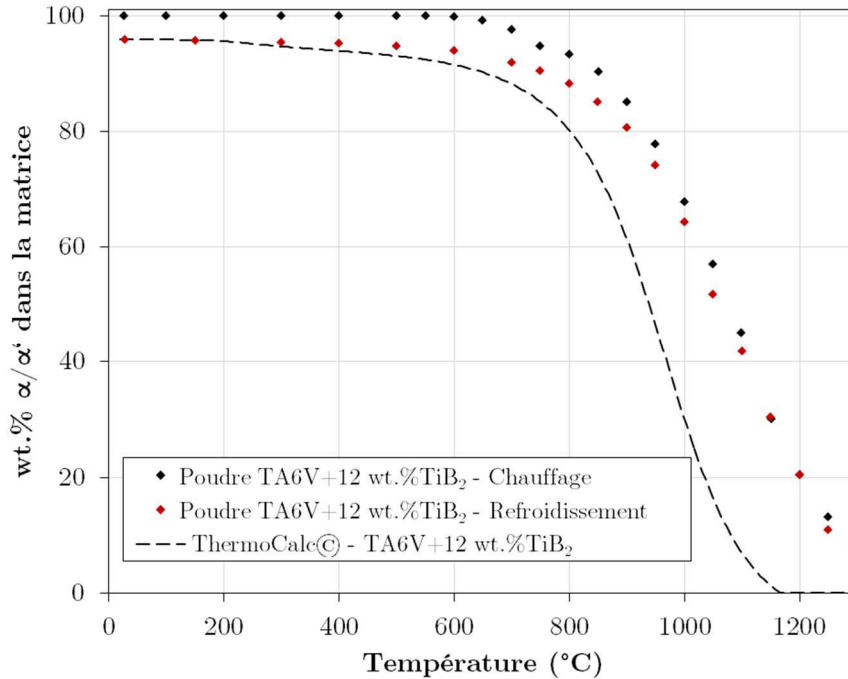


Figure 122 – Évolution de la fraction massique de phase α dans la matrice au refroidissement ($0,25^\circ\text{C/s}$) pour la poudre TA6V+12 wt.%TiB₂. Les données au chauffage ($0,25^\circ\text{C/s}$) et les données simulées sont également reportées à titre de comparaison.

Nous avons également comparé les évolutions de fraction de phase α au refroidissement avec celles calculées avec ThermoCalc© pour les trois traitements (Figure 123). Dans le composite après CIC, les fractions de phase α mesurées sont proches de celles calculées. Un écart est cependant observé au début de transformation. La transformation démarre à environ 1200°C , température inférieure à celle du transus β . L'absence de phase α nécessite un sous refroidissement pour la germination de nouveaux grains α . Pour les poudres chauffées à 920°C , la croissance de la phase α se produit au cours du refroidissement. À l'issue des refroidissements nous notons des différences que nous attribuons indirectement aux différences de composition chimique entre les zones renforcées et non renforcées. Ces différences seront d'autant plus atténuées que la fraction massique de phase β augmente. En effet, la fraction massique de phase β pour le composite est comparable à celle de l'alliage de titane sans renforts non broyé (voir III.B), ce qui suppose un état relativement homogène chimiquement. À l'inverse, la faible fraction massique de phase β après la simulation CIC traduit des différences de composition chimique encore marquées entre les zones renforcées et non renforcées.

III.C.4.1.2. Microstructure

À l'issue des traitements, la microstructure de la matrice est bien sûr toujours composée de phase α et de phase β . La quantité de phase α et la taille des grains de cette phase sont distribuées de manière hétérogène à l'échelle d'une poudre composite. De plus, elles dépendent fortement de la distribution (conversion) des renforts qui varie avec les conditions de traitement.

Nous avons montré des différences locales de microstructure de la matrice entre les zones renforcées ou non, notamment à l'issue d'un traitement de 2 heures à 920°C (expérience 2) ou d'un traitement de 30 minutes à 1300°C (expérience 1), dans les deux cas pour une poudre composite TA6V+12 wt.%TiB₂. Par ailleurs, pour les refroidissements lents imposés, la morphologie des grains α est principalement équiaxe même lorsque l'échantillon a été chauffé à une température supérieure à celle du transus β du composite.

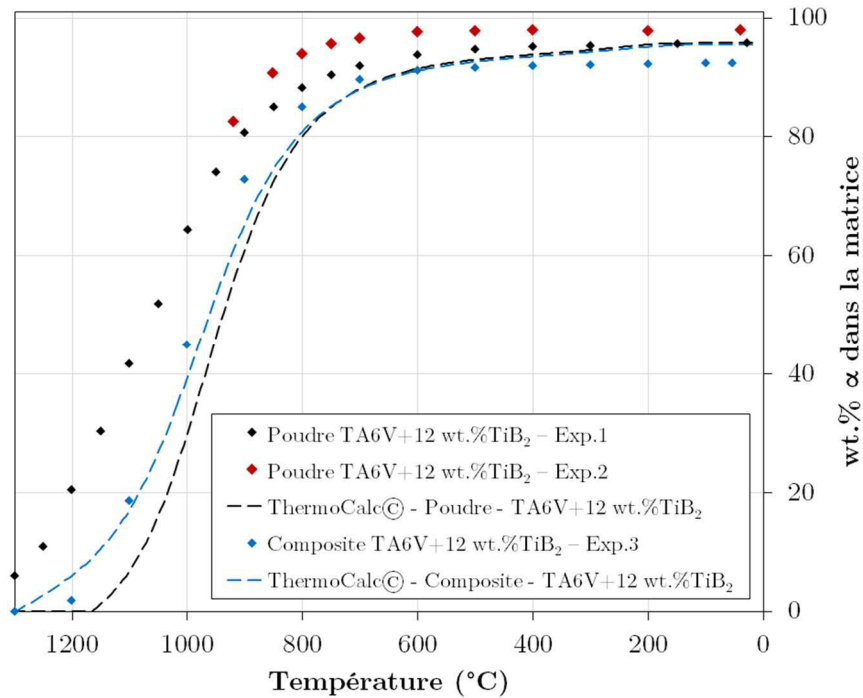


Figure 123 – Évolution de la fraction massique de phase α dans la matrice au refroidissement (0,25°C/s) pour les trois traitements, et comparaison avec les données calculées à l'équilibre thermodynamique.

Les différences de taille de grain α et de quantité de phase β , à l'issue de l'expérience 2, sont principalement attribuées aux hétérogénéités de distribution de renforts et de composition chimique discutées précédemment. Des observations complémentaires d'une microstructure obtenue pour une poudre composite TA6V+12wt.%TiB₂, après chauffage à 830°C suivi d'une trempe (Figure 124), mettent ces hétérogénéités en exergue. Les zones non renforcées sont constituées de grains α équiaxes entourés de phase ex- β . Un gradient de fraction de phase β est observé entre la zone non renforcée et la zone renforcée. Dans cette dernière, il n'y a quasiment plus de phase β . Cette absence est à relier d'une part à l'augmentation d'éléments α -gènes (contamination au cours du procédé et/ou enrichissement par le biais de TiB₂) et d'autre part par la conversion de TiB₂. En effet, les analyses chimiques ont révélé la présence de vanadium dans les TiB, après maintien à 920°C. La localisation des borures dans les zones renforcées, et l'appauvrissement de la matrice en vanadium conduisent ainsi à une diminution de la fraction de phase β dans les zones renforcées. Par ailleurs, la croissance des grains α étant limitée par la présence des renforts, la forte quantité de renforts dans les zones riches en renforts implique une faible taille de grains α .

Si nous considérons la longueur de diffusion de l'oxygène, elle est de 25 μm dans la phase α pour 2 heures de maintien à 920°C et de 250 μm dans la phase β après 30 minutes de maintien à 1300°C [116]. Malgré ces valeurs élevées, ni le maintien de 2 heures à 920°C ni même celui de 30 minutes à 1300°C ne sont suffisants pour homogénéiser la composition chimique du matériau. L'homogénéisation de la composition et de la microstructure sont à lier à l'homogénéisation de la distribution des TiB-B27.

Lorsque la poudre composite est portée à 1300°C (expérience 1), la température est très largement supérieure à la température de transus β estimée dans les zones non renforcées. La dissolution des grains α y est complète, et la croissance des grains β est notable et limitée par la présence des renforts et des grains α qui peuvent y rester. Pour cette poudre, il y a tout d'abord formation de TiB-B_f puis formation de TiB-B27. Le maintien de 30 minutes à 1300°C n'est pas suffisant pour une conversion complète de TiB-B_f en TiB-B27.

Par contre, pour le matériau CIC, porté à 1300°C pendant 30 minutes (expérience 3) après un premier traitement à 920°C, les grains α sont distribués de manière homogène. Leur taille est relativement importante et leur croissance est limitée par la présence d'aiguilles. La succession de

deux traitements en température (CIC à 920°C et conversion à 1300°C) a permis la conversion totale des borures en TiB-B27 et a conduit à réduire les écarts de composition chimique entre les zones renforcées et non renforcées. Cela se traduit par une microstructure plus homogène.

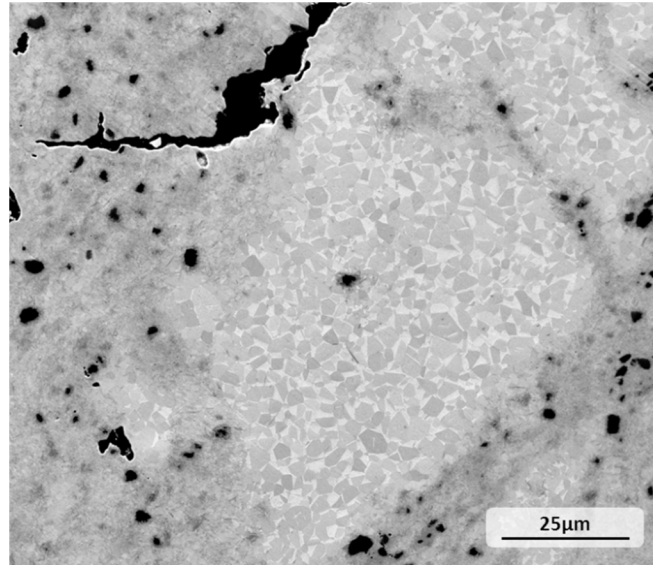


Figure 124 - Micrographies prises en MEB-BSE d'une poudre composite TA6V+12 wt.%TiB₂ après un traitement à 830°C et un refroidissement rapide.

Différentes évolutions microstructurales de la matrice ont été rapportées dans la littérature. L'épinglage des joints de grains β par les renforts, même à très haute température, a été noté par plusieurs auteurs [33,153-155]. De plus, plusieurs auteurs ont signalé l'influence importante de la présence de TiB sur la taille et la morphologie de la matrice [155,163,164], avec notamment la germination de grains α sur les renforts [155,156,161]. Dans les différents cas étudiés, la morphologie des grains α est le plus souvent équiaxe, même lorsque les grains α sont formés à partir d'un mélange β +borures.

Sachant que les borures évoluent peu au cours du refroidissement, la densité des grains α peut aisément être rattachée à la densité des TiB présents à 1300°C, appuyant ainsi l'idée que les grains α germent sur les renforts. Une germination à des joints triples β/β est aussi possible. La croissance des grains sous une forme équiaxe est plus surprenante. Les observations microstructurales faites suite à un refroidissement rapide ont conduit à des grains α de morphologie lamellaire, morphologie généralement rencontrée suite à une transformation $\beta \rightarrow \alpha$ au refroidissement dans les alliages de titane. Aussi la morphologie équiaxe est-elle à lier aux conditions de germination et de croissance des grains. Dans le cas étudié, la germination des grains α est relativement aisée. Pour le cas du composite après CIC traité à 1300°C, un sous refroidissement de 100°C est estimé pour la formation des premières fractions de phase α . La formation des grains α se faisant à partir de 1200°C, la croissance contrôlée par la diffusion des solutés (vanadium par exemple) reste aisée. De plus, cette température élevée permet de s'affranchir des interactions élastiques avec la matrice et de la recherche d'un plan d'accolement minimisant l'énergie élastique associée à la transformation. Le grand nombre de sites de germination associé à la croissance rapide à haute température des grains α favorise une morphologie équiaxe.

III.C.4.2. Évolution des renforts dans les composites

Dans les travaux réalisés, nous avons montré que le renfort TiB₂ se transforme tout d'abord en TiB-B_f puis en TiB-B27. Cette transformation se traduit aussi par diverses évolutions microstructurales, avec la formation de TiB autour des TiB₂ (forme de hérissons) et dans la matrice devant ces TiB₂ ; aux temps de maintien plus longs, il y a coalescence des renforts qui se présentent sous forme de grandes aiguilles associées à la structure TiB-B27. Ces évolutions sont rappelées dans la Figure 125 avec des microstructures obtenues pour différentes conditions de traitement et différentes matrices.

Dans la suite de cette discussion, nous reprenons les évolutions de la structure cristallographique de ces renforts puis les évolutions morphologiques des renforts.

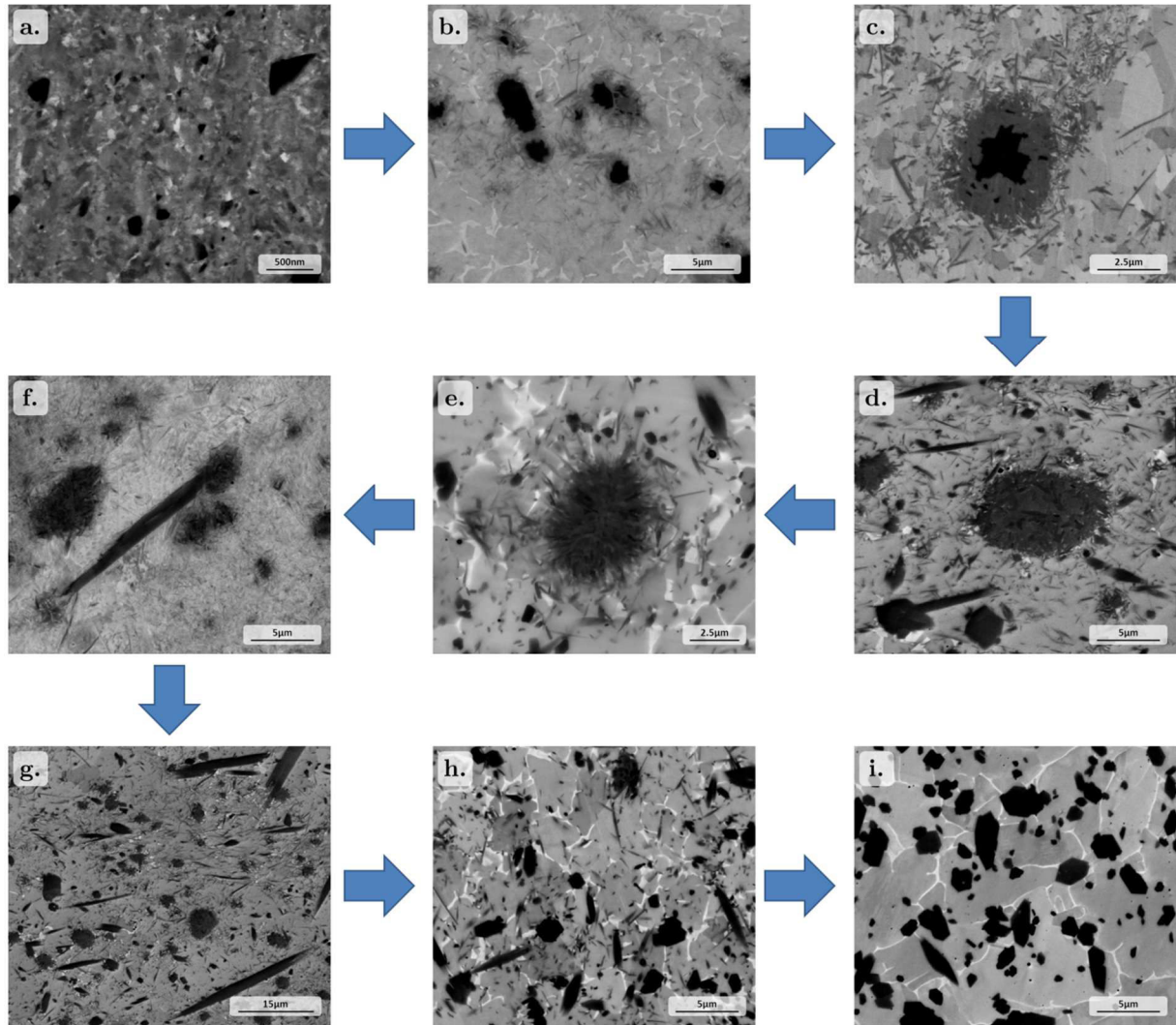


Figure 125 – Évolution de la morphologie et de la taille des renforts. Ces micrographies ont été sélectionnées parmi celles réalisées lors de la caractérisation des différents matériaux (TA3V+5 wt.%TiB₂ à l'état de poudre de broyée (a.) ou après HIP (c.), TA6V+3/12 wt.%TiB₂ à l'état de poudre broyée (b, d, f et g) ou après HIP (e, h et i), et après différents traitements (maintien isotherme de 20 min (h.) ou 30 min (d, e, f, g. et i) ou chauffage sans maintien à 920°C (b.).

Aspects cristallographiques

Les résultats de DRX *in situ* ont conduit aux évolutions de fractions de phases borures et à leur paramètre de maille. Nous avons comparé Figure 126 les paramètres de maille de TiB₂ avec ceux de la littérature pour un TiB₂ non contraint par la matrice [250]. Il est intéressant de noter que les résultats obtenus sont similaires. De plus, nous n'observons pas comme dans les composites à matrice acier, de variation de paramètre de maille due aux contraintes générées lors du changement de phase de la matrice [251,252]. Dans notre étude, la configuration est plus complexe, car le changement de phase de la matrice se produit pendant le changement de phase des borures.

Les mesures *in situ* en température au synchrotron ont permis de montrer un début de réaction entre le TiB₂ et la matrice entre 600 et 700°C, températures légèrement variables suivant la composition de la matrice ou les conditions de chauffage. Les travaux de la littérature [253] mentionnent une température de début de transformation de plus de 700°C.

La caractérisation par DRXHE a montré que la phase qui se forme est de la forme TiB-B_f.

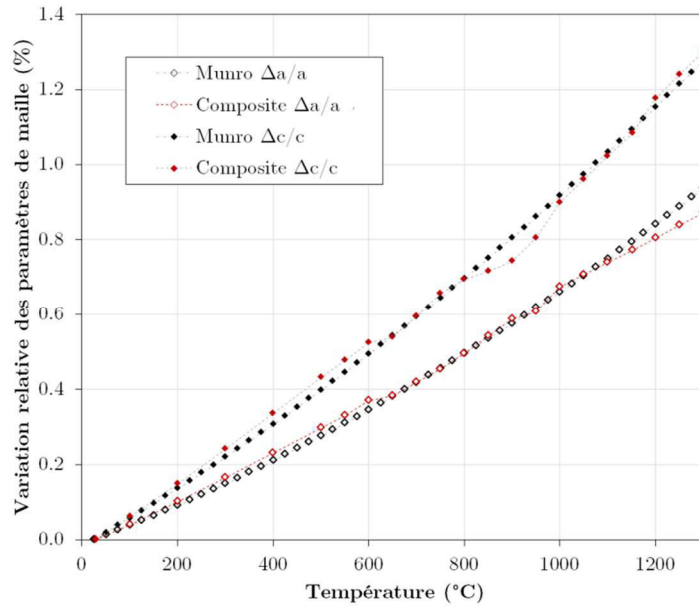
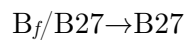


Figure 126 – Variation relative des paramètres de maille pour la phase TiB_2 dans la poudre composite TA6V+12 wt.% TiB_2 et pour un TiB_2 seul (Munro [250]).

De Graef *et al.* ont été les premiers à identifier l'existence d'une forme métastable de TiB [62,63]. Dans un premier temps [63], des travaux sur les intermétalliques TiAl, alliés au tantale, ont permis d'identifier la présence d'une phase TaB (Cmcm) à l'intérieur des aiguilles de TiB dont l'interface est cohérente. Puis, dans un second temps [62], ils ont réussi à démontrer que la germination de cette phase n'est pas entièrement due au tantale car cette structure est aussi présente dans les TiAl non alliés, sous la forme de TiB. Le TiB existe donc sous deux formes cristallines, B27 et B_f . Après un traitement prolongé à haute température, ces auteurs montrent que seule la forme B27 va subsister, selon la réaction :



La phase TiB- B_f a depuis été identifiée dans de nombreux matériaux, principalement des intermétalliques, confirmant ainsi son existence. Elle est notamment rencontrée sous la forme (Ti,Nb)B dans les alliages Ti-Al-Nb étudiés par Hecht *et al.* [156] ou encore ceux étudiés par Kitkamthorn *et al.* [254]. Le B_f étant aussi la structure du NbB, la présence de niobium pourrait donc favoriser la formation de B_f , tout comme le Ta. À noter aussi la présence de la phase B_f dans un cas de fabrication additive sur le système Ti-B [143].

Nos travaux ont permis d'identifier pour la première fois la phase B_f dans un matériau produit par voie solide.

Néanmoins, comme cité plus haut (voir I.D.2, p.24), les raisons de la formation d'une structure plutôt qu'une autre pour TiB (B_f plutôt que B27), ne sont pas encore bien identifiées. La présence d'autres métaux de transition, comme le Ta ou le Nb, dont le monoborure cristallise dans la forme B_f , pourrait favoriser la formation de la phase B_f dans les alliages Ti-B. Mais cette forme semble aussi être présente dans des alliages sans métaux de transition additionnels, comme pour De Graef *et al.* [62] ou Kooi *et al.* [143].

Dans notre cas, le vanadium est décelé dans la phase TiB dans le cas d'une matrice TA6V et pourrait expliquer la transition *via* la formation de la phase métastable TiB- B_f . Néanmoins, comme montré en III.C.3.2, p. 106, la présence de cette phase a aussi été caractérisée pour une matrice de TiGr2. De fait, le vanadium n'est pas le facteur principal.

Le second facteur qui pourrait favoriser la formation de TiB- B_f est lié à l'énergie élastique associée à la formation de TiB. L'étude de la microstructure a montré la formation de TiB à l'interface entre le TiB_2 et la matrice (voir Figure 125b), avec un front progressant vers le centre du TiB_2 et un second progressant vers l'extérieur. Cette évolution est comparable à celle observée dans l'étude

du couple de diffusion (voir I.C.3.1, p.15), avec la croissance de la couche de TiB dense vers le côté TiB₂ du couple, et la croissance d'aiguilles vers le côté titane.

L'étude par microscopie en transmission et par EBSD a permis de montrer que cette zone de TiB dense est composée de plusieurs sous-domaines de TiB, comme l'avait montré Reeves [136].

Mais contrairement à Reeves, ces sous-domaines sont identifiés comme de la phase TiB-B_f, en relation d'orientation avec le TiB₂. Les relations identifiées entre TiB-B_f et TiB₂ ont été les suivantes :

$$\text{RO 8} \quad (\bar{1}\bar{1}1)_{B_f} // (\bar{1}100)_{TiB_2}, [\bar{1}12]_{B_f} // [\bar{2}\bar{2}43]_{TiB_2}$$

$$\text{RO 9} \quad (\bar{1}\bar{1}1)_{B_f} // (\bar{1}211)_{TiB_2}, [110]_{B_f} // [5\bar{4}16]_{TiB_2}$$

Cette liste est non-exhaustive compte tenu du faible nombre de TiB étudiés. Néanmoins, elles sont différentes de celles tirées de la littérature, rappelées ci-dessous.

$$\text{RO 10} \quad (010)_{B_f} // (10\bar{1}0)_{TiB_2}, [001]_{B_f} // [1\bar{2}10]_{TiB_2} \quad [254]$$

$$\text{RO 11} \quad (010)_{B_f} // (10\bar{1}0)_{TiB_2}, [100]_{B_f} // [0001]_{TiB_2} \quad [62]$$

L'existence de relations d'orientation entre B_f et TiB₂, montre que la transformation se produit avec des règles qui conduisent généralement à minimiser les déplacements atomiques et ainsi à minimiser l'énergie élastique associée à la formation des cristaux. L'arrangement de B_f en sous domaines doit aussi conduire à minimiser l'énergie élastique stockée.

La formation de B_f pourrait être liée aux écarts paramétriques entre B_f et TiB₂. Comme l'expliquent Cornet et Hlawka [255], les liaisons atomiques dans les cristaux céramiques sont mixtes : ioniques et covalentes. Comparativement aux cristaux métalliques, d'autres paramètres doivent être pris en compte pour décrire le cristal, comme la valence, l'orientation des liaisons ou la répulsion entre les ions de même signe. Ces paramètres vont engendrer des arrangements atomiques plus complexes que pour les métaux. C'est très souvent qu'ils formeront des assemblages de polyèdres, comme des tétraèdres pour les silicates ou des octaèdres pour les pérovskites.

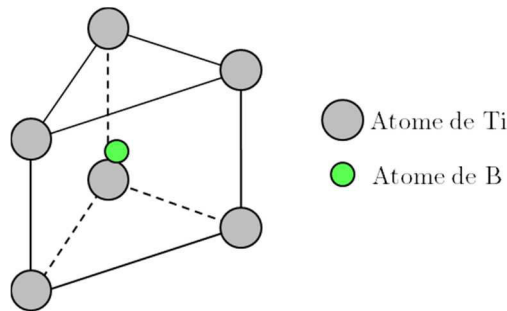


Figure 127 - Motif cristallographique des borures.

Pour les borures (Figure 127), le motif est un polyèdre constitué d'un prisme trigonal d'atomes de titane centré par un atome de bore et par trois atomes de titane supplémentaires qui forment trois demi octaèdres avec les faces rectangulaires du prisme [256].

À partir de ce prisme, il est possible de construire la maille cristalline des différents borures :

- pour le TiB₂, l'empilement des prismes forme un réseau serré, où chacun des prismes partage toutes ses faces avec ses plus proches voisins (Figure 128a) ;
- pour le TiB-B₂₇, les prismes sont empilés en partageant deux de leurs trois faces rectangulaires, formant ainsi des colonnes (Figure 128b) ;
- pour le TiB-B_f, les prismes forment les mêmes colonnes que pour le TiB-B₂₇, mais les connections entre ces colonnes ne se font plus selon leurs arêtes, mais selon les faces triangulaires des prismes, formant des feuilles parallèles entre elles. Le déplacement de chacune de ces feuilles est de $\frac{1}{2}(a+b)$ (Figure 128c).

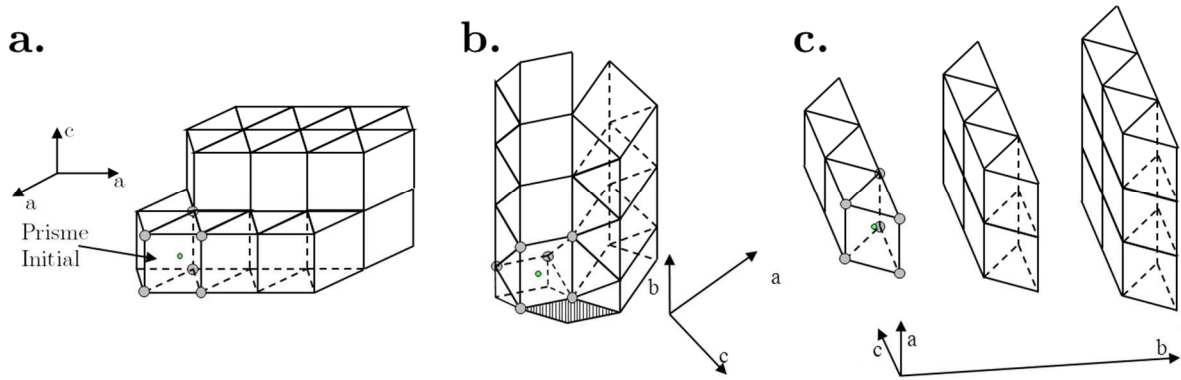


Figure 128 – Empilement des prismes trigonaux formant la structure du a. TiB_2 , b. B_{27} , c. B_f .

Grâce à ces représentations, il semble aisé de voir la proximité entre les mailles de TiB_2 et de B_f , cette dernière étant composée de demi-empilements de la première, avec :

$$a_{\text{TiB}_2} \approx c_{\text{B}_f} \text{ et } c_{\text{TiB}_2} \approx a_{\text{B}_f}$$

Cette proximité est beaucoup moins évidente entre TiB_2 et B_{27} . Ceci peut expliquer le passage par un état métastable B_f pour la transformation.

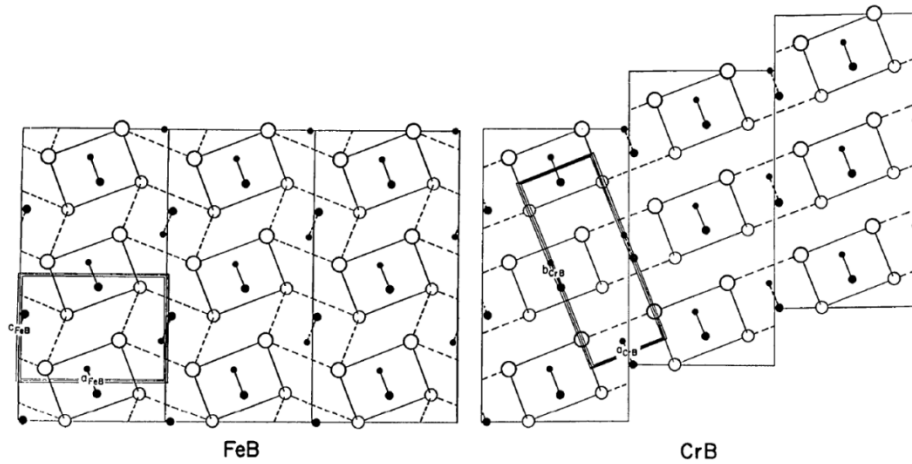


Figure 129 - Extrait de Hohnke et Parthé [256] - Relation B_{27} (type FeB , projection selon $[010]$) - B_f (type CrB , projection selon $[001]$).

Le passage de la structure cristalline TiB_2 à B_f a pu être étudié par De Graef *et al.* [62]. Ces auteurs ont identifié la présence de la phase Ti_3B_4 et ont proposé la séquence d'évolution suivante : $\text{TiB}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{B}_4 \rightarrow \text{TiB}-\text{B}_f$. Ce passage impliquerait une seule relation d'orientation entre TiB_2 et B_f . Dans notre cas, nous n'avons pas décelé la présence de la phase Ti_3B_4 et plusieurs relations d'orientation ont été établies.

Le passage de la forme B_f à la forme B_{27} a déjà été renseigné dans la littérature avec l'étude des germanures et des siliciures de terres rares, cristallisant dans ces formes cristallines [256]. C'est ce qui est représenté en Figure 129. Ce passage est équivalent à celui décrit par De Graef [62] directement sur le monoborure de titane, et présenté en Figure 130, avec le maillage d'ordre 2 le long de l'axe de rotation noté $2a$ sur la figure. Cette transformation crée ainsi une relation d'orientation unique entre B_f et B_{27} , relation trouvée dans la littérature [62,143,254], et confirmée par l'étude EBSD ici :

RO 12

$$(100)_{\text{B}_{27}} // (110)_{\text{B}_f}, [010]_{\text{B}_{27}} // [001]_{\text{B}_f}$$

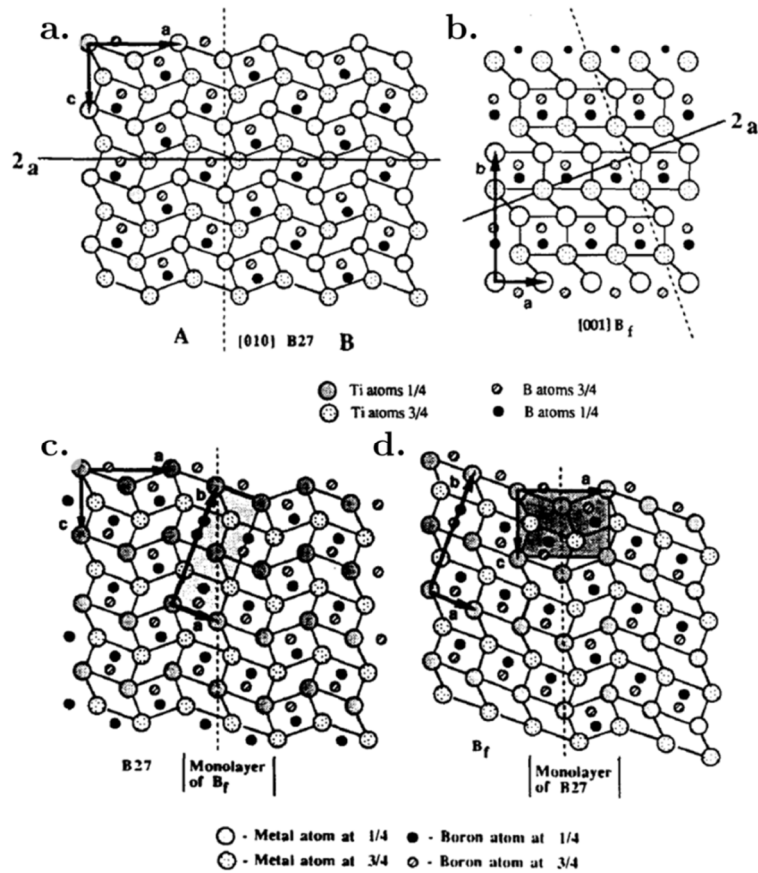


Figure 130 – Extrait de De Graef *et al.* [62] – Passage de la structure B27 (a.) à la structure B_f, grâce à un maillage d'ordre 2 le long de l'axe de rotation noté 2a, créant une monocouche de B_f (c.), et inversement pour le passage de B_f (b.) à B27 (d.).

Cette relation d'orientation permet alors de retrouver des relations entre les paramètres de maille des deux structures B_f et B27, telles que données par [256] :

$$b_{B27} = c_{Bf}$$

$$c_{B27} = \frac{1}{2} \sqrt{a_{Bf}^2 + b_{Bf}^2}$$

$$a_{B27} = \frac{2(a_{Bf} \times b_{Bf})}{\sqrt{a_{Bf}^2 + b_{Bf}^2}}$$

En utilisant ces relations, il est alors possible de comparer les paramètres de maille de la structure B27 en considérant les valeurs calculées (à partir des valeurs de B_f) et les valeurs mesurées. C'est ce qui est fait en Figure 131. Nous trouvons une bonne correspondance pour l'ensemble des domaines analysés. Le schéma trouvé dans la littérature est donc bien retrouvé ici, avec un passage facilité de la phase B_f à la phase B27. Si des différences existent, elles peuvent être liées aux incertitudes sur les mesures voire à des différences de composition entre B_f et B27.

Ces aspects cristallographiques mériteraient d'être analysés plus avant avec des études MET complémentaires et une analyse de la déformation de transformation associée à chaque transformation.

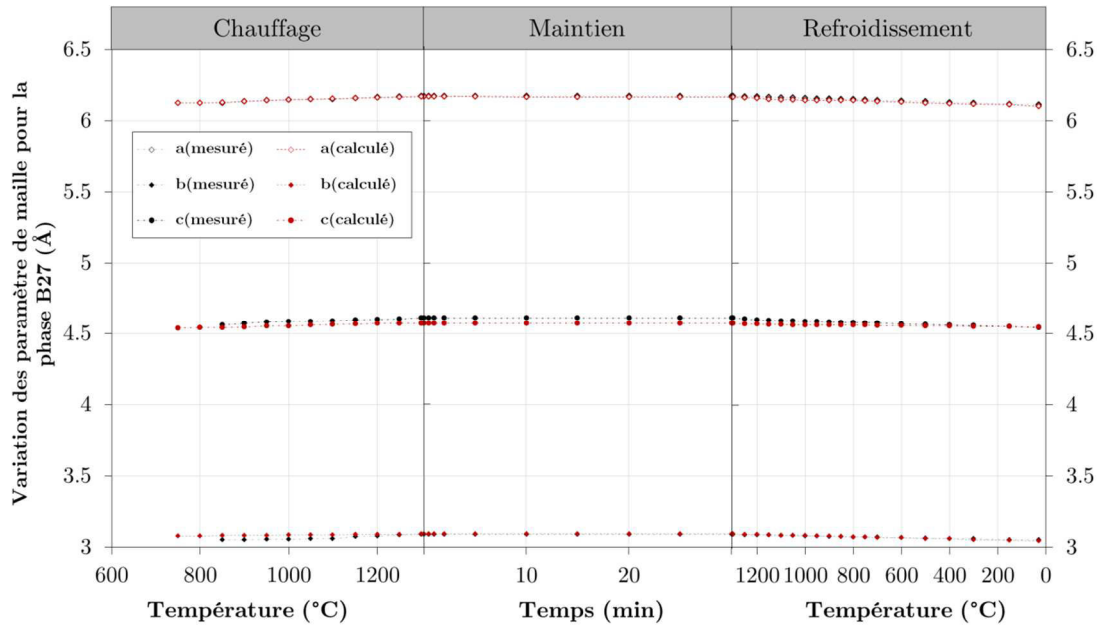
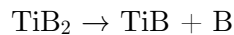


Figure 131 – Comparaison de l'évolution des paramètres de maille pour la phase B27 mesurée par DRX au cours du traitement thermique (TA6V+12 wt.%TiB₂) avec les paramètres trouvés par calcul à partir des paramètres de maille pour la phase B_f. Le cas présenté ici est celui de la poudre composite TA6V+12 wt.%TiB₂ traitée à 1300°C (expérience 1).

Aspects chimiques et cinétiques

La formation de la phase TiB au détriment de TiB₂ se produit selon la réaction :



Afin de vérifier cette réaction, nous avons établi le bilan matière en considérant les fractions massiques des phases obtenues par DRXHE et en respectant la stoechiométrie des borures.

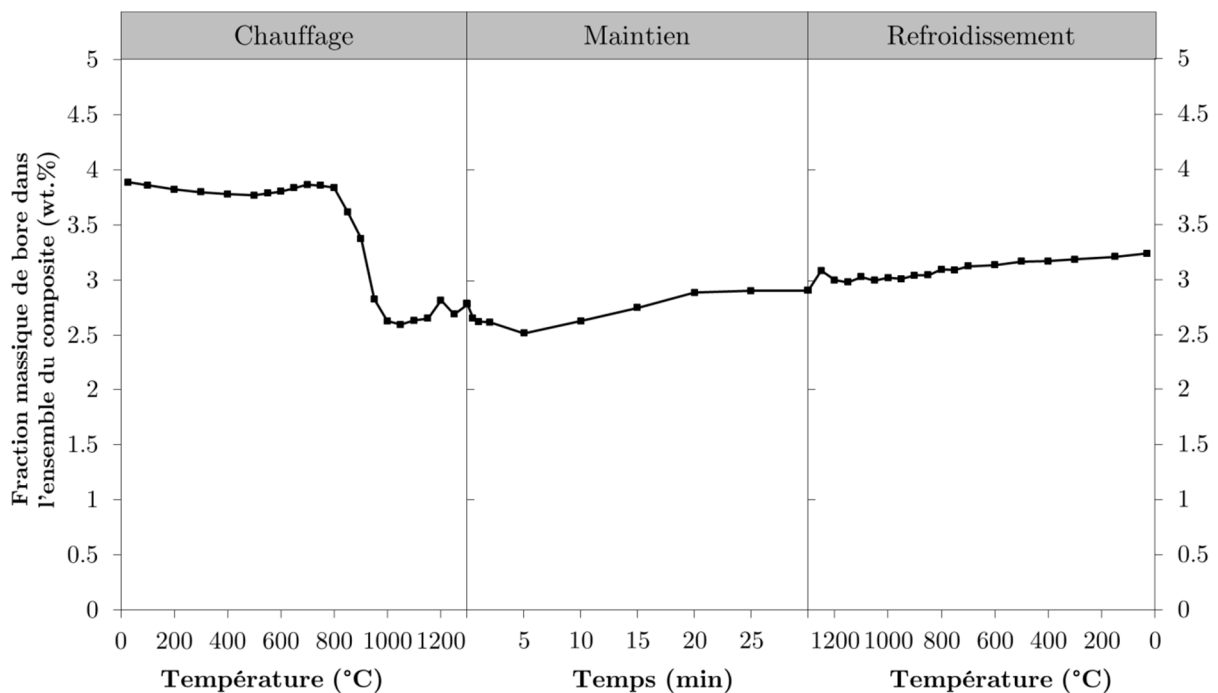


Figure 132 – Évolution de la fraction de bore dans le composite TA6V+12 wt.%TiB₂ au cours du traitement à haute température.

L'évolution de la teneur globale en bore dans le composite pour l'expérience 1 est reportée sur la Figure 132. Nous pouvons ainsi constater que, dès lors que la conversion démarre, la teneur en

bore calculée à partir de ce bilan est bien inférieure à celle introduite initialement (près de 4 wt.%). Plusieurs raisons peuvent être données à cette évolution :

- la solubilité du bore dans la matrice, bien que très faible, n'est pas considérée dans le calcul du bilan matière ;
- la teneur en bore dans la phase B_f est plus élevée. Néanmoins, les analyses faites par pertes d'énergie ne l'ont pas mis en évidence ;
- la fraction de phase TiB- B_f est minimisée du fait de la taille des domaines diffractants. En effet, la phase B_f peut être considérée comme étant constituée de sous-domaines de très petite taille, ce qui peut avoir pour conséquence de modifier la FWHM des pics de diffraction et ainsi introduire des biais dans les résultats d'affinement Rietveld. Cette hypothèse est la plus probable.

Par ailleurs, le caractère diffusif de la transformation est confirmé tant pour la formation de TiB- B_f que pour la formation de TiB-B27, car nous avons montré un effet de la vitesse de chauffage comme de la température de maintien.

La formation de la phase TiB au détriment de TiB_2 conduit à rejeter le bore vers l'extérieur des TiB_2 . Cet excédent de bore peut conduire à :

- augmenter la teneur en bore dans les phases α et β . Cependant, les limites de solubilité sont très faibles (Figure 118) ;
- former des aiguilles à l'ancienne interface matrice/ TiB_2 , aiguilles qui vont croître dans la matrice (voir Figure 125c). Ces aiguilles sont initialement de la phase TiB- B_f et tendent vers la forme B27.

La croissance de TiB au détriment du TiB_2 progresse jusqu'à disparition totale de TiB_2 et les aiguilles initiées à partir de ces particules continuent de croître. Le temps nécessaire pour une conversion complète va toutefois dépendre de la taille, de la forme et de la quantité de particules TiB_2 .

Ces différentes étapes se traduisent par l'observation de hérissons (Figure 125d et e). Les aiguilles de B27 croissent systématiquement avec la direction $\langle 010 \rangle$ dans le sens long de l'aiguille. Ceci a pu être montré dans de nombreux travaux [106,172,257] et également par les analyses EBSD faites sur le matériau compacté après traitement thermique de conversion (Chapitre IV).

Cette croissance du TiB à partir du TiB_2 est rendue possible par une diffusion du bore interne aux borures (voir I.C.3.2, p.17). Ceci est notamment mis en évidence par la croissance des aiguilles dans le vide, comme illustré en Figure 133.

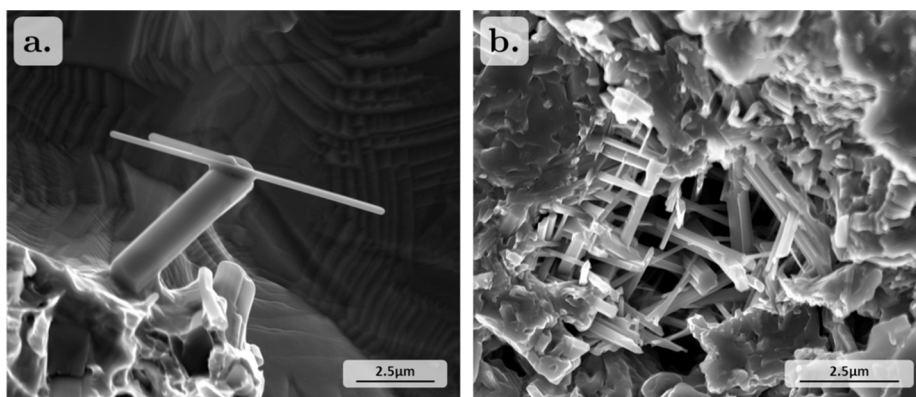


Figure 133 – Exemple d'aiguilles de TiB ayant crû dans des porosités, montrant le mode de croissance de ces aiguilles.

Puis, au fur et à mesure du traitement, les aiguilles de B27 se forment et croissent principalement par coalescence/mûrissement d'Ostwald des sous-domaines de TiB et des plus petites aiguilles (montrées lors de nos observations au MET).

Nos résultats ont montré que, quelle que soit la composition de la matrice, la formation de TiB- B_f précède la formation de TiB-B27. Les cinétiques de formation de TiB- B_f sont voisines. En revanche,

la température de début de formation de TiB-B27 est fonction de la composition de la matrice, et plus particulièrement de la température de transus β . Ainsi, pour une matrice en TiGr2, la phase B27 est observée à partir de 700°C contre 800°C pour la matrice TA6V, dans les mêmes conditions de chauffage.

Nous relierons cette dépendance à une croissance des aiguilles qui serait grandement facilitée dans le domaine β car le nombre d'obstacles pouvant entraver la croissance est moindre en comparaison à celui dans le domaine biphasé $\alpha+\beta$. Nous écartons dans ce cas l'hypothèse d'une croissance facilitée dans le domaine β en raison de relations d'orientation car nous n'en avons pas identifié quel que soit le matériau composite considéré (voir I.D.2.3, p.32).

Nous avons également montré que le taux de renforts impacte la cinétique de conversion sans pour autant modifier la température de début de réaction entre TiB₂ et la matrice. Un taux de renforts plus élevé conduit à une cinétique de formation de TiB B27 plus lente. Plusieurs raisons à cela :

- dans le cas d'un faible taux de renforts, le matériau ne semble pas ou peu contenir d'agrégats de TiB₂. Aussi, les échanges chimiques seront favorisés entre le renfort et la matrice par la faible taille des renforts et le nombre relatif d'interfaces TiB₂/matrice qui est plus important ;
- dans le cas où il y a moins de TiB, leur croissance peut être facilitée car il y a moins d'obstacles à la croissance de ces aiguilles [141] ;
- dans le cas d'un faible taux de renforts, la compétition entre les TiB pour leur croissance est plus limitée, ce qui entraîne une croissance facilitée. Néanmoins, les faibles taux de renforts considérés rendent peu probable cet argument.

III.D. Conclusion du Chapitre III

Différents résultats ont été obtenus, tant sur le comportement des poudres d'alliages de titane ou de poudres composites au cours des diverses étapes du procédé de fabrication, que sur leur comportement en cours de chauffage.

Parmi ces résultats, nous soulignons quelques points majeurs :

- le procédé de broyage conduit à une contamination des poudres avec notamment un enrichissement en éléments interstitiels. Une des conséquences de cette contamination est la modification du domaine de transformation des phases de la matrice avec une augmentation élevée de la température de transus du composite. L'ajout des poudres de TiB₂, qui contiennent aussi des éléments interstitiels, amplifie ces effets.
- Le broyage conduit à des poudres composites avec une distribution inhomogène des renforts. Cette distribution induit des inhomogénéités de taille de grains α et β .
- Les caractérisations *in situ* des cinétiques de transformations par DRXHE ont conduit aux évolutions des différentes phases au cours des traitements. La comparaison des évolutions de fractions de phase de la matrice à celles estimées avec l'outil ThermoCalc[®] a mis en évidence l'influence des éléments interstitiels sur les évolutions des phases. De plus, nous avons montré la formation d'une phase métastable TiB-B_f avant la phase stable TiB-B27 quelles que soient la composition de la matrice et la teneur en renforts.
- L'analyse des microstructures a été menée et est discutée tant pour les phases de la matrice que celle des renforts en faisant le lien entre cinétiques de transformations et microstructures. Une étude poussée des borures a permis de montrer la forme que pouvait prendre la phase B_f au cours de la transformation, mais aussi comprendre l'impact des traitements thermiques sur l'évolution de morphologie du renfort.

Ces différents éléments ont été utilisés pour définir les traitements réalisés dans le Chapitre IV.

Chapitre IV

Relations Microstructures - Propriétés Mécaniques pour les CMM Ti-TiB

Introduction

Dans ce Chapitre IV, nous abordons l'étude des propriétés mécaniques des composites en lien avec leur microstructure. Pour ce faire, un matériau composite a été élaboré avec une matrice de Ti-3Al-2,5V et un unique taux de renforts (devant mener à 10 vol.% TiB dans le composite final). Ce matériau est étudié depuis un état brut de compaction et traité thermiquement, mais aussi depuis un état extrudé puis traité thermiquement. Plusieurs traitements thermiques ont été définis à partir des résultats obtenus au chapitre 3, dans le but de faire varier la microstructure. Les évolutions de microstructure obtenues en fonction des traitements ont été quantifiées, comme les propriétés mécaniques statiques à température ambiante afin d'établir des liens entre microstructures et propriétés mécaniques.

Sommaire du chapitre

IV.A. Matériaux et traitements réalisés	130
IV.B. Microstructures obtenues	131
IV.C. Liens microstructures-propriétés mécaniques.....	146
IV.D. Bilan et Discussions	165
IV.E. Conclusion du Chapitre IV.....	178

IV.A. Matériaux et traitements réalisés

N'ayant pas assez de poudres de TA6V pour élaborer du matériau composite pour en caractériser les propriétés mécaniques, nous avons été amenés à élaborer un composite à partir d'une poudre de TA3V et un seul taux de renforts (5 wt.% TiB₂ devant mener à 10 vol.% TiB dans le composite final). Comme pour les composites étudiés préalablement, les poudres ont été broyées, puis ont subi un traitement de CIC à 920°C (voir Chapitre II et Chapitre III). La microstructure et les caractéristiques mécaniques du composite ont été étudiées à l'état brut de compaction ainsi qu'après divers traitements permettant de modifier la nature et la forme des renforts TiB. Nous avons également étudié les propriétés de la matrice de TA3V seule obtenue à partir d'une poudre non broyée puis compactées par un CIC à 920°C.

Plusieurs traitements thermomécaniques ont été appliqués après le CIC au matériau composite afin d'obtenir une conversion quasi-totale des borures TiB₂ en TiB et également de moduler la microstructure de ces matériaux :

- soit les échantillons ont subi un traitement thermique seul (dit de conversion) ;
- soit les échantillons ont subi une mise en forme par extrusion à chaud (à 930°C pour le TA3V, 1050°C pour le TA3V+5 wt.%TiB₂) suivi du traitement thermique de conversion (dit TTC). Le but de ce traitement d'extrusion a été de modifier la microstructure et en conséquence d'améliorer les propriétés mécaniques du composite, notamment sa ductilité.

Les différentes conditions de traitement thermique sont rappelées dans le Tableaux 31.

Tableau 31 – Matrice de traitements testés pour la conversion des renforts dans les CMM Ti-TiB.

		Temps		
		30min	1h	4h
Température	1100°C			✓
	1200°C	✓	✓	✓
	1300°C	✓		

Pour définir les températures de traitement thermique comme celle d'extrusion, nous avons étudié les évolutions des phases de ces matériaux au cours du chauffage et refroidissement. Les cinétiques de transformations de phases comme les températures de transus β de la poudre de TA3V et de la poudre composite broyée de TA3V+5 wt.%TiB₂ ont été caractérisées par suivi *in situ* des variations de résistivité et par DRXHE *in situ*. Ces résultats comme l'évolution des taux de phases en fonction de la température et celle de leur composition chimique sont présentés en Annexe H p.219. Ces résultats ont notamment conduit à la détermination de la température de transus β , qui pour un échantillon de poudre de TA3V, est de 985°C, et de 1180°C pour la poudre composite TA3V+5 wt.%TiB₂.

À partir de ces résultats, les trois températures de traitement thermique ont été déterminées selon les critères suivants :

- une température de traitement dans le domaine α/β de la matrice (1100°C), pour limiter la croissance des aiguilles ainsi que celle des grains de la matrice mais permettant tout de même la conversion des renforts, cette température étant souvent la température à laquelle la formation du TiB-B27 se poursuit dans les borures ;
- une seconde à plus haute température (1200°C), juste au-dessus de la température de transus β du composite ;
- une température de 1300°C, au-dessus de la température de transus β du composite, pour laquelle des évolutions microstructurales notables du renfort ont été observées.

Les durées de maintien isotherme ont été définies afin d'obtenir la plus grande variabilité microstructurale et d'établir certaines équivalences temps-température pour le traitement de ces composites. Du fait de la faible quantité de matériau disponible, il n'a pas été possible d'appliquer

les trois durées de traitement souhaitées (30min, 1h, 4h) pour ces trois températures.

Ces traitements thermiques ont été appliqués à des échantillons de matériau composite TA3V+5 wt.%TiB₂ bruts de CIC et bruts d'extrusion à 1050°C (rapport de filage de 19,4). La température d'extrusion a été choisie telle que le taux de phase α soit de 20 % (voir Annexe D, p.205).

Enfin, nous avons également analysé l'influence de l'extrusion sur les microstructures de la matrice, ainsi que sur ses propriétés. Pour cela, nous avons analysé le matériau consolidé par CIC et constitué de TA3V seul après extrusion à 930°C. Cette température d'extrusion a été choisie pour que la quantité de phase α à la température d'extrusion soit identique à celle dans le composite à sa température d'extrusion (voir Annexe D).

IV.B. Microstructures obtenues

IV.B.1. Matériau TA3V

Après le traitement de CIC, ce matériau présente une microstructure constituée principalement de grains α de forme lamellaire grossière, comme illustré sur la Figure 134. La longueur des lamelles est proche de 20 μm en moyenne et leur épaisseur est voisine de 5 à 7 μm . La quantité de phase β est faible (environ 7 vol.%). L'analyse des cartographies d'orientation des grains α et β obtenues par EBSD (micrographies 134d, e et f pour la phase α , g, h et i pour la phase β), ainsi que les figures de pôles qui en sont issues (Figure 135), ne révèlent pas de texture pour les grains α ni pour les grains β . La reconstruction des ex-grains β (non montrée ici) a permis d'en déduire leur taille moyenne, qui est estimée à une valeur maximale de 50 μm . Ces grandeurs microstructurales sont proches de celles des deux autres alliages étudiés au Chapitre III.

La déformation par extrusion à 930°C conduit à des modifications microstructurales notables. La microstructure est typique de celle observée pour un alliage quasi- α déformé à cette température [2,38,241]. Les observations dans le sens long (L) et le sens travers long (LT) (Figure 136) montrent que la microstructure est composée de colonies de lamelles α bien plus fines que celles observées après CIC, avec une largeur moyenne de quelques microns. La largeur des colonies peut atteindre quelques dizaines de microns. La microstructure est assez similaire dans les deux plans d'observation. De plus, l'épaisseur des lamelles α varie dans la section du barreau ; les lamelles de phase α sont plus grandes et plus larges à cœur, du fait de la vitesse de refroidissement plus lente. Enfin, il est difficile de trouver des traces de lamelles déformées ou de grains β écrasés.

Ces modifications importantes peuvent être associées à une transformation de phases au cours de l'extrusion, avec un passage dans le domaine monophasé β . En effet, la morphologie des grains α est typique de celle observée après mise en solution dans le domaine monophasé β , (grains β plutôt équiaxes, de taille identique) puis refroidissement à température ambiante. À la température d'extrusion de 930°C, la fraction de phase α est voisine de 20 %. Il est donc très probable que l'extrusion réalisée à 930°C ait conduit à un auto-échauffement entraînant ainsi une dissolution importante (voire totale) de la phase α et une restauration/recristallisation des grains β .

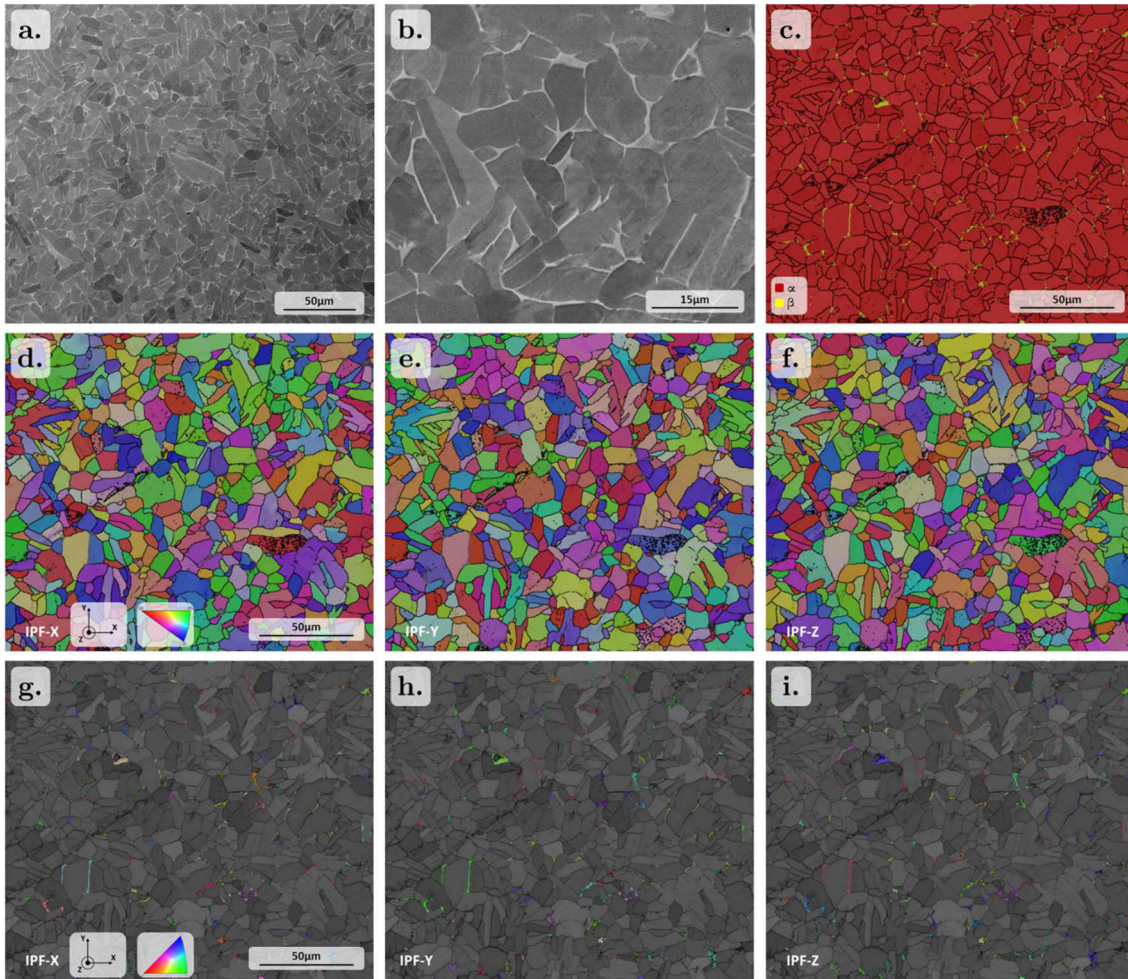


Figure 134 – a et b. Micrographies prises au MEB-BSE, du matériau TA3V seul après CIC. Cartographie EBSD montrant les répartitions des phases α et β indexées (c), ainsi que les cartographies en IPF pour la phase α (d, e et f) et pour la phase β (g, h et i).

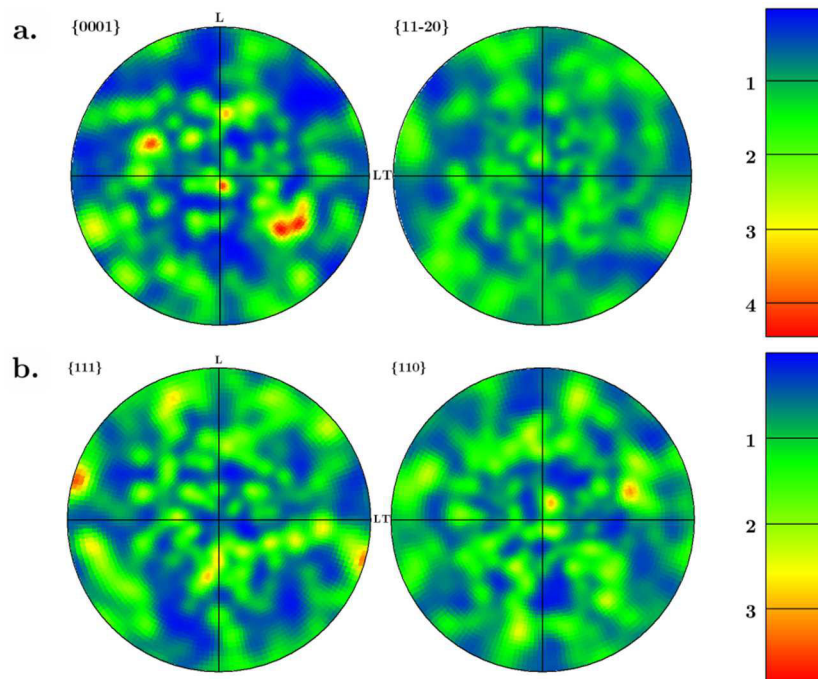


Figure 135 – Figures de pôles (présentées en densité de pôles) pour la phase α (a.) et la phase β (b.), calculées pour la cartographie présentée en Figure 134.

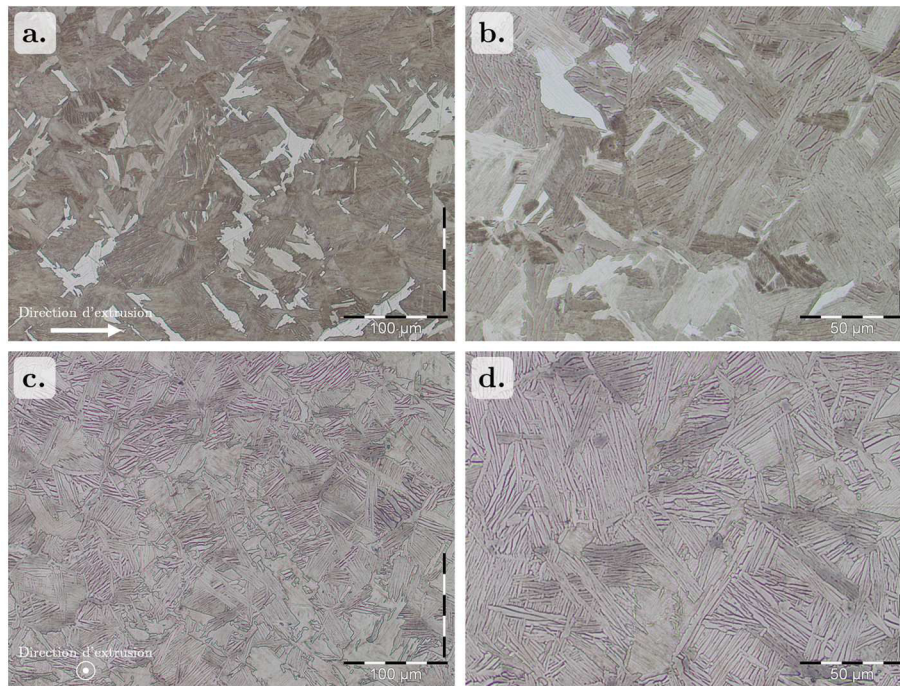


Figure 136 – Micrographies prises en microscopie optique, en lumière polarisée, d'un TA3V seul extrudé, vu dans le sens long (a. et b.) et dans le sens travers long (c. et d.).

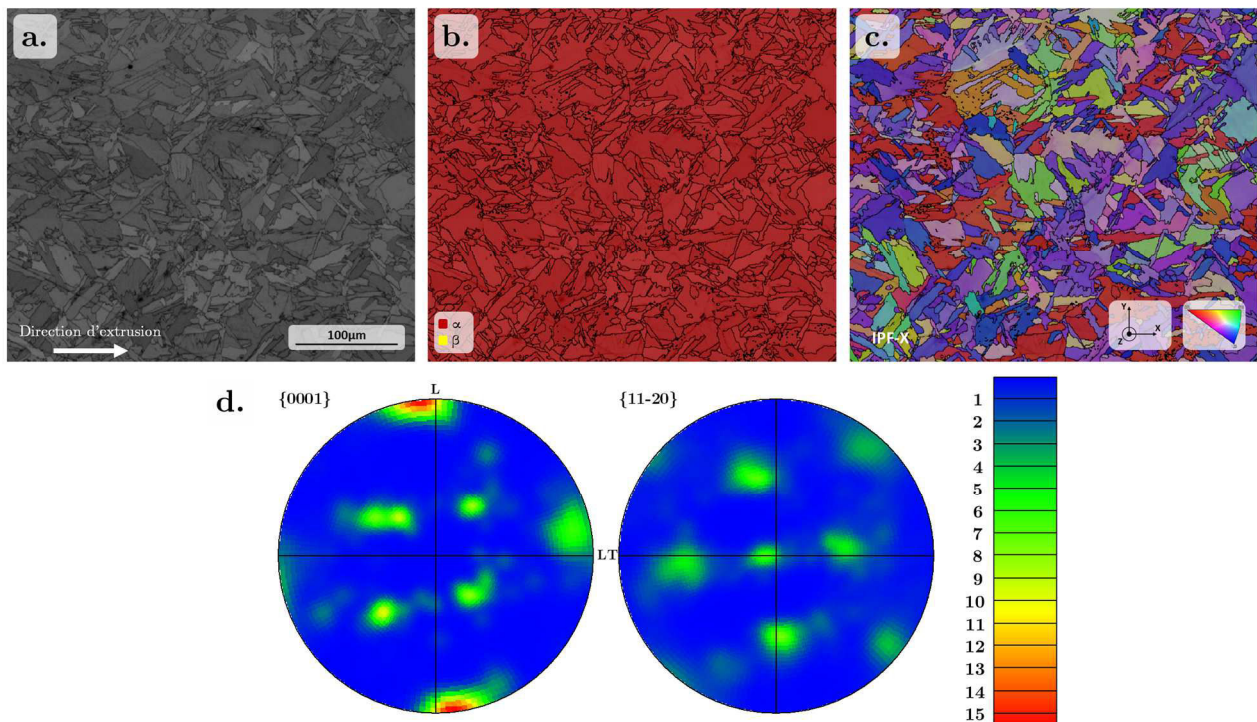


Figure 137 – Analyse EBSD réalisée sur une coupe dans le sens long d'un TA3V seul extrudé, montrant une cartographie en contraste de bande (a.), d'identification des phases (b.), et en IPF-X pour la phase α (c.). La figure d présente les figures de pôles pour la phase α , pour la zone analysée en (a.).

Une analyse EBSD a été réalisée suivant le sens long de ces barreaux extrudés. Les résultats reportés sur la Figure 137 soulignent principalement la présence de la phase α . La phase β n'a pu être détectée. La cartographie en IPF pour la phase α montre que les colonies de lamelles ont la même orientation. Les figures de pôles (Figure 137d, réalisées sur la zone cartographiée Figure 137a, et confirmées par des mesures sur d'autres zones), permettent d'identifier une texture

marquée des grains α , due à l'extrusion. Le pôle $\{0001\}$ sont alignés dans la direction d'extrusion (L). La légère désorientation par rapport à la direction L vient du plan de polissage et d'observation. La phase α se formant en relation d'orientation avec la phase β , cette texture des grains α conduit à une texture marquée de la phase β et à une possible sélection des variants α au cours du changement de phases après la déformation et le passage dans le domaine monophasé β [38,258–260].

IV.B.2. Matériau TA3V+5 wt.%TiB₂, brut de CIC puis extrudé

IV.B.2.1. Microstructures initiales

La Figure 138 présente la microstructure du composite TA3V+5 wt.%TiB₂ après compaction, ainsi qu'une analyse EBSD faite sur cette microstructure. Les renforts n'ont pu être indexés pour cet état et ces conditions d'analyse.

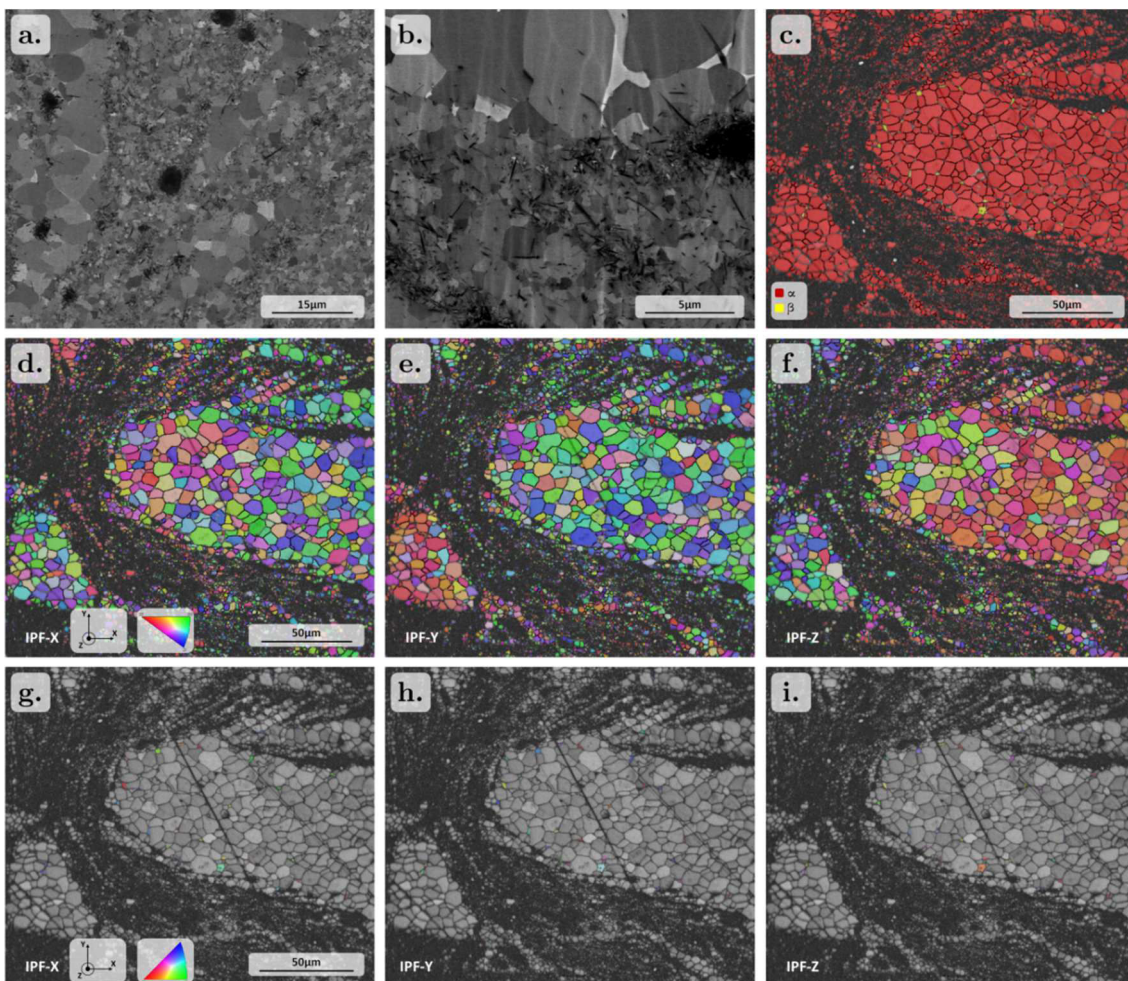


Figure 138 – a et b. Micrographies prises au MEB-BSE, du matériau composite TA3V+5 wt.%TiB₂ après CIC. Cartographie EBSD montrant la répartition des phases α et β (c.), ainsi que les cartographies en IPF pour la phase α (d, e et f) et pour la phase β (g, h et i).

Après CIC, les caractéristiques principales de ce composite sont similaires à celles observées pour le composite à matrice TA6V étudié dans le Chapitre III, à savoir :

- la distribution des renforts est homogène à l'échelle macroscopique, mais ne l'est pas à l'échelle microscopique ;
- les grains α sont équiaxes dans les zones renforcées et sans renforts ; leur taille, plus élevée dans les zones sans renforts, peut atteindre jusqu'à 10 μm alors qu'elle est inférieure à 1 μm dans les zones avec renforts ;

- des ex-grains β d'une taille très limitée dans les zones non renforcées (reconstruction non montrée ici), impossible à détecter dans les zones avec renforts ;
- les grains α ne présentent pas de texture (celle illustrée sur la Figure 139a est due à la zone relativement restreinte observée ici mais cela a été confirmé sur d'autres zones) ; de même il n'y a pas de texture des grains β ;
- les renforts se présentent sous forme d'aiguilles fines de TiB-B_f et de hérissons caractéristiques des renforts constitués de $\text{TiB}_2 + \text{TiB-B}_f$.

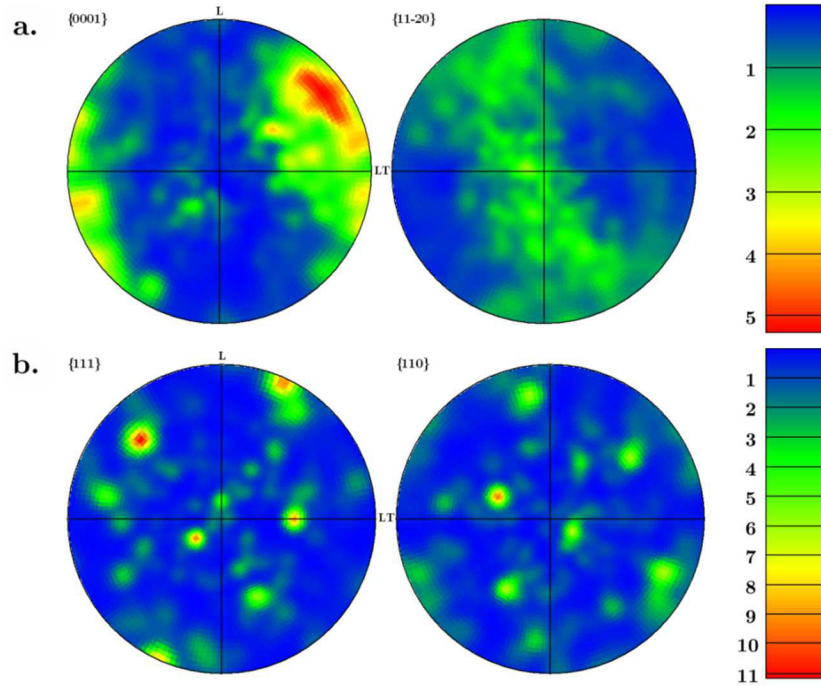


Figure 139 – Figures de pôles (présentées en densité de pôles) pour la phase α (a.) et la phase β (b.), calculées pour la cartographie présentée en Figure 138 (composite TA3V+5 wt.%TiB₂ après CIC).

Les micrographies après extrusion à 1050°C pour les sens parallèles et perpendiculaires à la direction d'extrusion sont présentées respectivement en Figure 140 et Figure 141. Nous discernons une microstructure avec des écoulements de matière dans le sens d'extrusion. La direction d'extrusion est indiquée sur la micrographie 140a). Néanmoins, nous pouvons encore identifier des zones non renforcées et très étirées dans la direction d'extrusion (micrographie 140b) ainsi que des renforts alignés selon la direction d'extrusion.

La microstructure de la matrice est dans l'ensemble assez homogène, et les deux types de zones (renforcées ou non) présentent peu de différences. Les micrographies obtenues à plus fort grandissement révèlent une matrice constituée de grains α équiaxes, d'une taille approchant les 5 μm . Il est toutefois possible de trouver quelques lamelles grossières, dans les zones comportant moins de renforts. Pour rappel, à la température d'extrusion, la fraction de phase α , déterminée par DRXHE (chauffage à 1°C/s), est de 20 %.

Des évolutions après extrusion peuvent être signalées pour les renforts. Des aiguilles plus grossières sont observées, alors qu'il était très difficile de les discerner à l'issue du traitement de CIC. En revanche, il est fort probable que ce constat ne soit qu'un artefact, dû à l'orientation de ces aiguilles dans le plan d'observation. Pour le reste des renforts, des aiguilles très fines sont toujours observées, ainsi que des hérissons, car la conversion est incomplète (présence de TiB_2 à cœur, bien visible sur les micrographies 140e et f). Ces aiguilles fines semblent toutes orientées dans la direction d'extrusion, sauf lorsqu'elles sont localisées à proximité d'un amas de TiB_2 (visible sur la micrographie 140f notamment).

On peut noter l'écoulement de matière autour de ces hérissons ou amas plus grossiers, grâce à la matrice et aux petites aiguilles. Ainsi, dans les zones de forte densité de renforts, la déformation

n'a pas conduit à une orientation morphologique de toutes les aiguilles dans la direction d'extrusion.

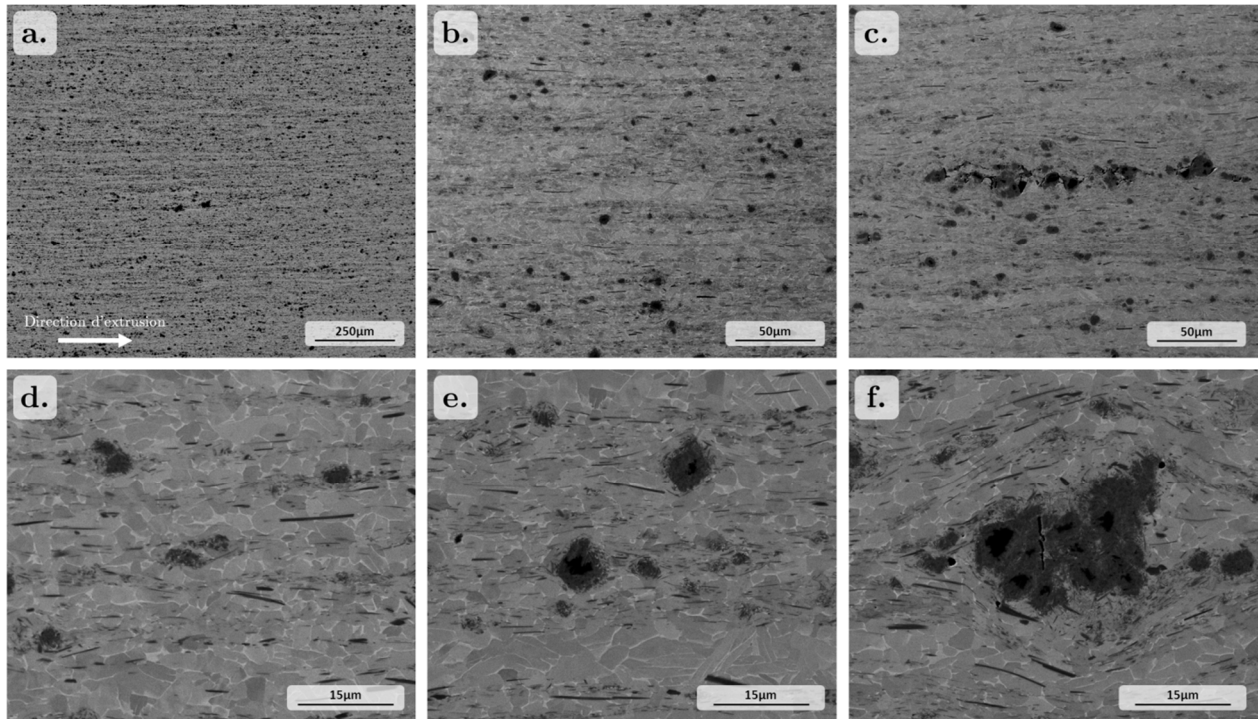


Figure 140 – Micrographies prises au MEB, en BSE, pour un composite TA3V+5 wt.%TiB₂ brut d'extrusion, observé dans le plan L-LT.

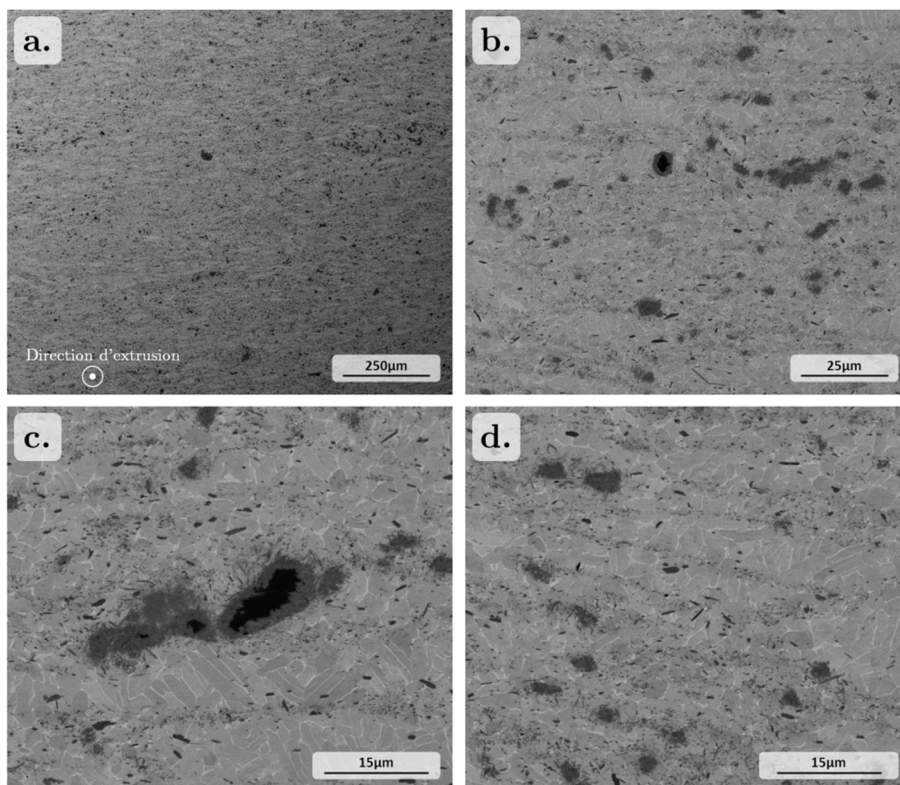


Figure 141 – Micrographies prises au MEB, en BSE, pour un composite TA3V+5 wt.%TiB₂ brut d'extrusion, observé dans le plan LT-ST.

Les amas de TiB₂ et les hérissons présentent une morphologie assez similaire à celle observée dans le matériau brut de compaction, à l'exception de deux différences : une forme légèrement orientée dans la direction d'extrusion, et la présence de porosités, induites par la déformation, dans ces

zones avec peu de matrice (micrographie 140f). Ces zones à forte densité de renforts et pouvant contenir des porosités, pourraient constituer des zones de fragilité lors de sollicitations mécaniques.

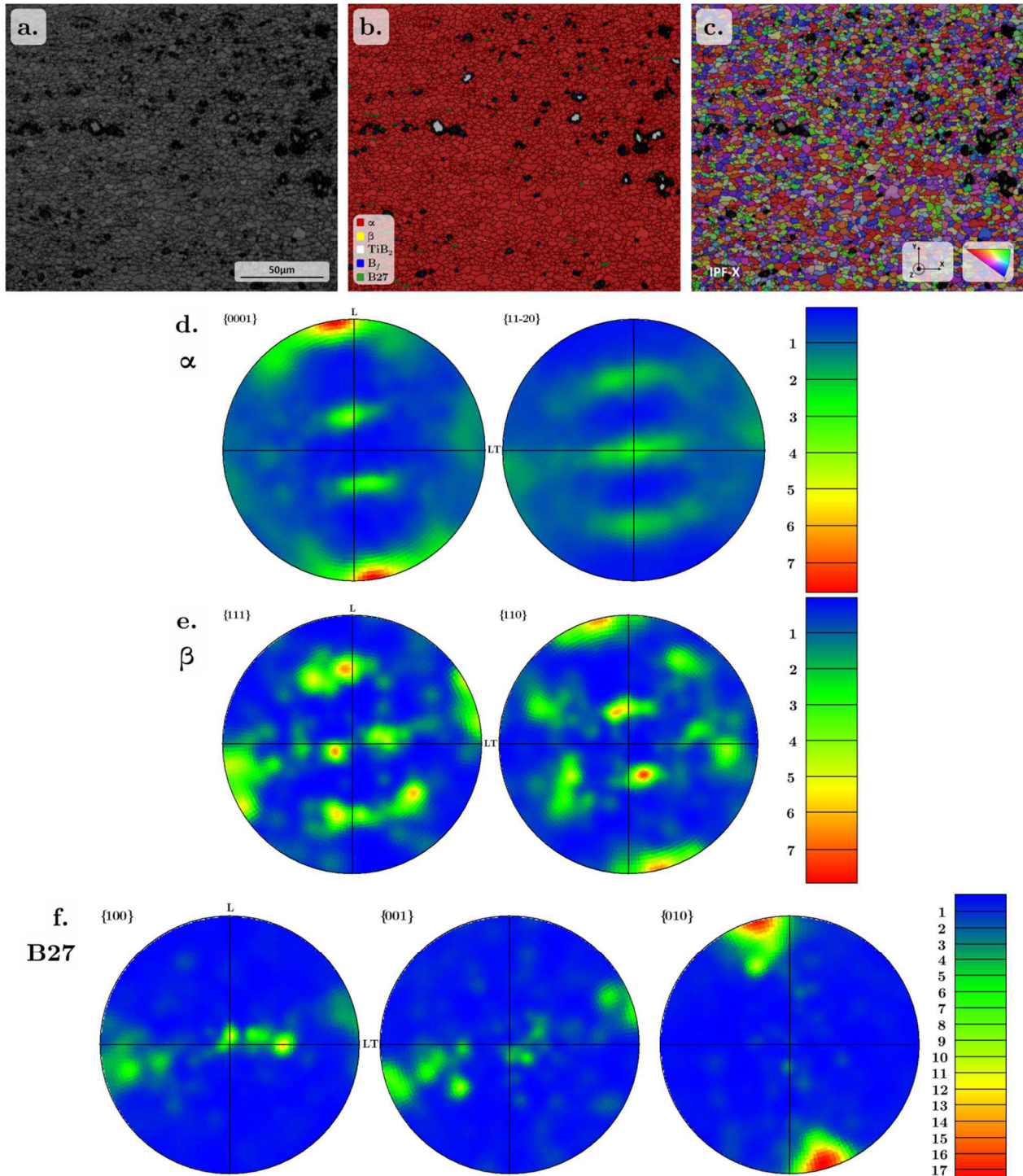


Figure 142 – Analyse EBSD réalisée sur une coupe dans le sens long d'un composite TA3V+5 wt.%TiB₂ brut d'extrusion, montrant une cartographie en contraste de bande (a.), d'identification des phases (b.), et en IPF-X pour la phase α (c.). Les figures d, e et f présentent respectivement les figures de pôles pour les phases α , β et B27 (zone analysée en a.).

La Figure 141 présente des observations microstructurales pour un composite brut d'extrusion dans le plan LT-ST (barre extrudée vue en coupe). La microstructure apparaît de nouveau duale avec des zones sans renforts bien identifiables et des zones contenant des renforts (micrographie 141a). Les zones sans renforts ont une forme allongée dans la direction LT (longueur des zones d'une cinquantaine de microns) et plus fine dans la direction ST ($< 10 \mu\text{m}$). Dans ces zones sans

renforts, l'aspect parfois lamellaire des grains α de la matrice est confirmé. Pour le reste du composite, les grains α de la matrice apparaissent plutôt équiaxes.

Le renfort est de formes similaires à celles identifiées dans le sens long (aiguilles fines, aiguilles larges et hérissons partiellement convertis, voir micrographies 141c et d), mais ces objets sont vus en coupe.

Une analyse EBSD a été réalisée sur la face L-LT (Figure 142). La phase α est clairement identifiable, tout comme TiB_2 . De la phase β ainsi que deux des variantes cristallographiques du TiB peuvent être discernées à plus fort grandissement.

La cartographie en IPF Figure 142c permet de confirmer la finesse des grains α . Les Figures 142d, e et f présentent respectivement les figures de pôles principales pour les phases α , β et B27. La texture de la phase α diffère légèrement de celle observée pour le TA3V seul. La composante principale reste la même (pôle $\{0001\}$ orientés dans la direction d'extrusion), mais la composante secondaire est différente, avec une densité de pôle $\{0001\}$ assez importante toujours dans le plan L-ST, mais légèrement désorientée par rapport à la direction d'extrusion. Pour la phase β , la quantité de grains analysés est relativement faible, mais reste suffisante pour faire ressortir plusieurs composantes d'une texture : une densité de pôles $\{111\}$ importante est observée dans la direction LT, ainsi que plusieurs composantes désorientées selon L et selon LT. C'est aussi le cas pour le TiB, pour laquelle une texture très forte apparaît déjà à ce stade, avec une densité de pôles $\{010\}$ orientée dans la direction d'extrusion. La direction $\langle 010 \rangle$ pour cette phase correspond au sens long des aiguilles (voir Chapitre III).

IV.B.2.2. Influence du traitement thermique sur les microstructures

Nous avons montré au Chapitre III qu'un traitement thermique après CIC conduisait à la transformation partielle ou totale de la matrice $\alpha \rightarrow \beta$, comme à la poursuite de la conversion des borures. Au refroidissement, la transformation de la matrice $\beta \rightarrow \alpha$, ou $\beta + \alpha \rightarrow \alpha$ se produisait.

La Figure 143 montre les micrographies MEB du composite TA3V+5 wt.%TiB₂ après les différents traitements thermiques appliqués. Les micrographies sont systématiquement présentées à faible et fort grandissements.

À faible grandissement, la microstructure est globalement homogène ; des zones non renforcées peuvent cependant être distinguées. À fort grandissement, la matrice présente un aspect similaire à celui observé pour le composite avec une matrice TA6V et un faible taux de renforts (Chapitre III, Figure 108, p.106). Elle est composée de grains α de morphologie globalement équiaxe, et de taille assez homogène ($\approx 15 \mu\text{m}$), dans les zones sans et avec renforts. Ces grains α sont entourés de liserés continus de phase β . En revanche, nous n'avons pas décelé la présence de fines lamelles de phase α dans les zones plus larges de phase β .

Concernant les renforts, la conversion de TiB_2 en TiB semble complète quel que soit le traitement thermique appliqué. Les renforts se présentent principalement sous forme de grandes aiguilles relativement larges. Aucune aiguille fine en grande quantité et aucun hérisson n'ont été observés. Il est à noter que ces échantillons n'ont pas pu être analysés par DRXHE. Pour rappel, l'exploitation des diffractogrammes aurait permis de confirmer ou d'infirmer la conversion complète de TiB_2 en TiB (faible quantité de TiB-B_f , comme montré dans le Chapitre III).

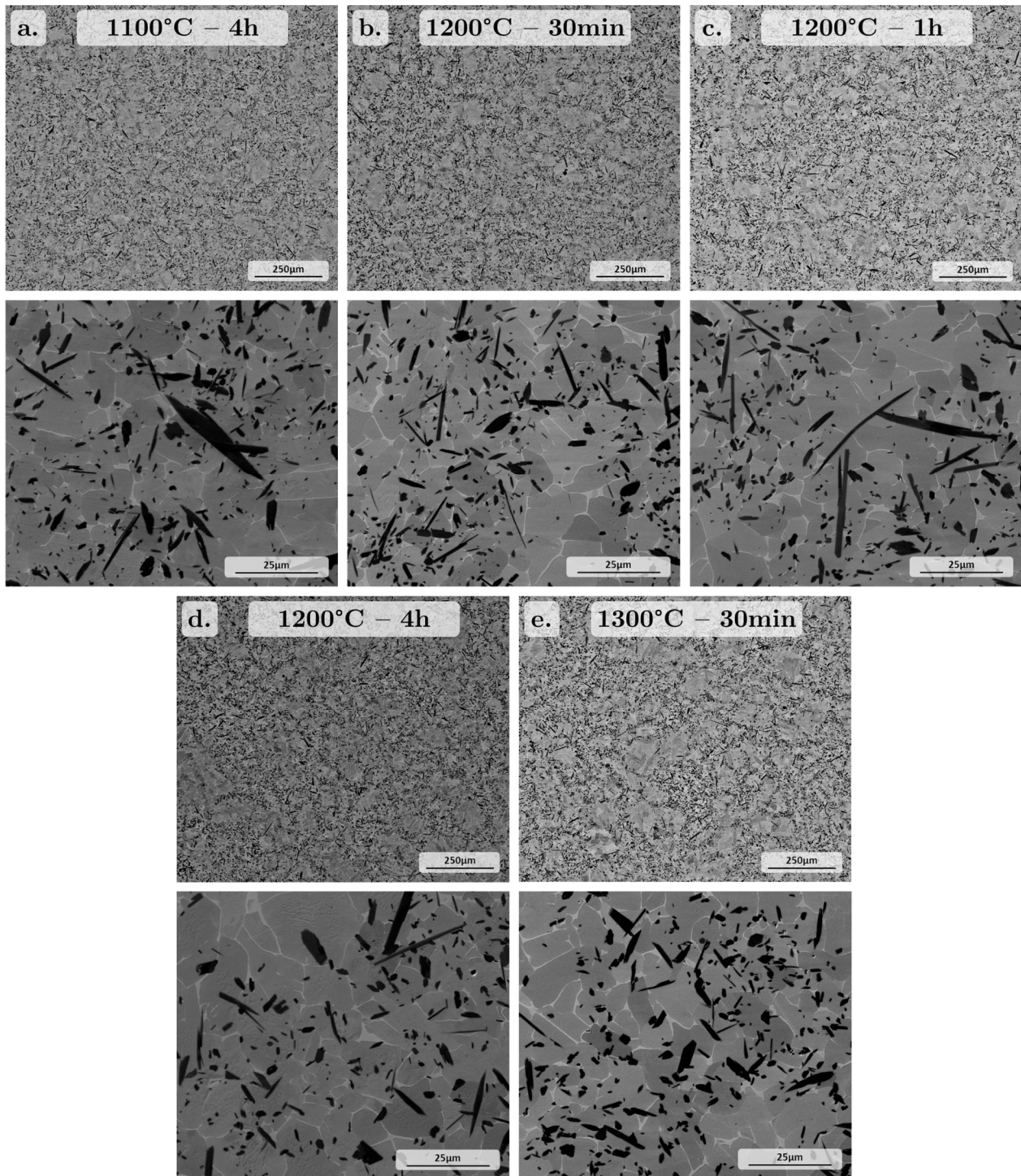


Figure 143 – Micrographies prises au MEB, en BSE, du TA3V+5 wt.%TiB₂ brut de CIC, après les différents traitements thermiques de conversion : a. 1100°C – 4h, b. 1200°C – 30min, c. 1200°C – 1h, d. 1200°C – 4h, e. 1300°C – 30min. Pour chacun de ces traitements, des micrographies à fort et faible grossissements sont présentées.

La morphologie des renforts est modifiée si le composite est extrudé avant traitement thermique comme le montrent les micrographies de la Figure 144 prises suivant le plan L-LT. Après les différents traitements thermiques, la microstructure est toujours composée de zones dénuées de renforts, et de zones plus renforcées. La matrice est constituée de grains α de morphologie équiaxe avec une taille relativement homogène dans chaque zone ($\approx 20 \mu\text{m}$).

Les renforts apparaissent sous la forme de grandes aiguilles pour l'ensemble des traitements thermiques. Ces grandes aiguilles sont presque toutes orientées dans la direction d'extrusion. Il n'a pas été observé de hérissons ou des aiguilles fines en grande quantité.

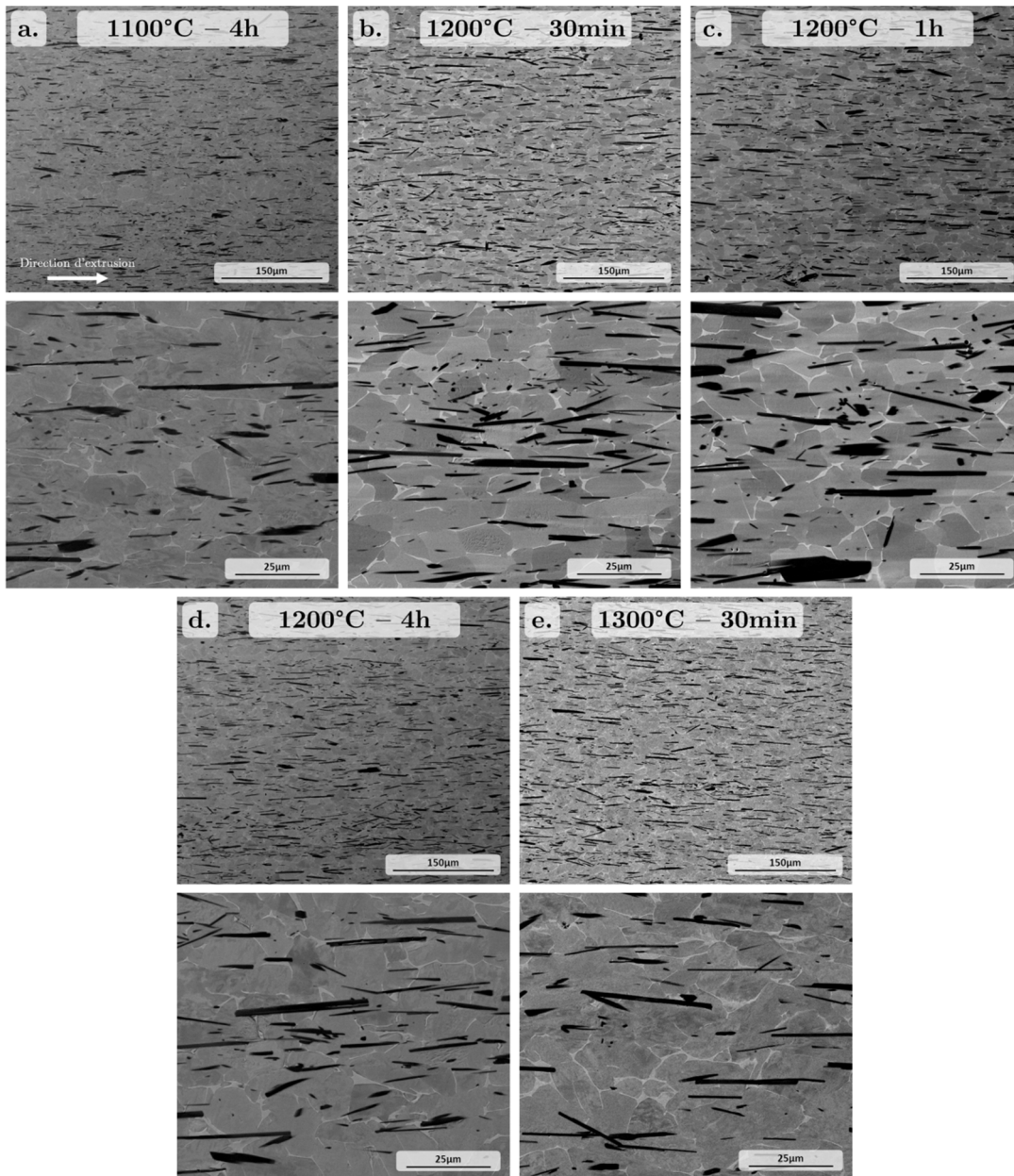


Figure 144 – Micrographies prises au MEB, en BSE, pour un composite TA3V+5 wt.%TiB₂ extrudé et traité thermiquement, observé dans le plan L-LT : a. 1100°C – 4h, b. 1200°C – 30min, c. 1200°C – 1h, d. 1200°C – 4h, e. 1300°C – 30min. Pour chacun de ces traitements, des micrographies à fort et faible grossissements sont présentées.

Les micrographies prises dans le plan de coupe LT-ST (Figure 145) permettent de confirmer les observations précédentes. Les zones non renforcées, vues en coupe, présentent un aspect cylindrique, et la phase α de la matrice est équiaxe, avec une dimension très similaire à celle observée précédemment. Les grandes aiguilles, vues aussi en coupe, présentent une forme légèrement allongée.

Une ou deux nuances par rapport aux observations dans le sens L-LT sont à apporter. Après 4 heures à 1100°C, nous avons observé, en complément des grandes aiguilles, des amas d'aiguilles fines et des hérissons. Un exemple est donné Figure 146, avec un groupement d'aiguilles fines et de hérissons. Aussi, pour les différents traitements, des aiguilles très désorientées par rapport à la direction d'extrusion peuvent être observées.

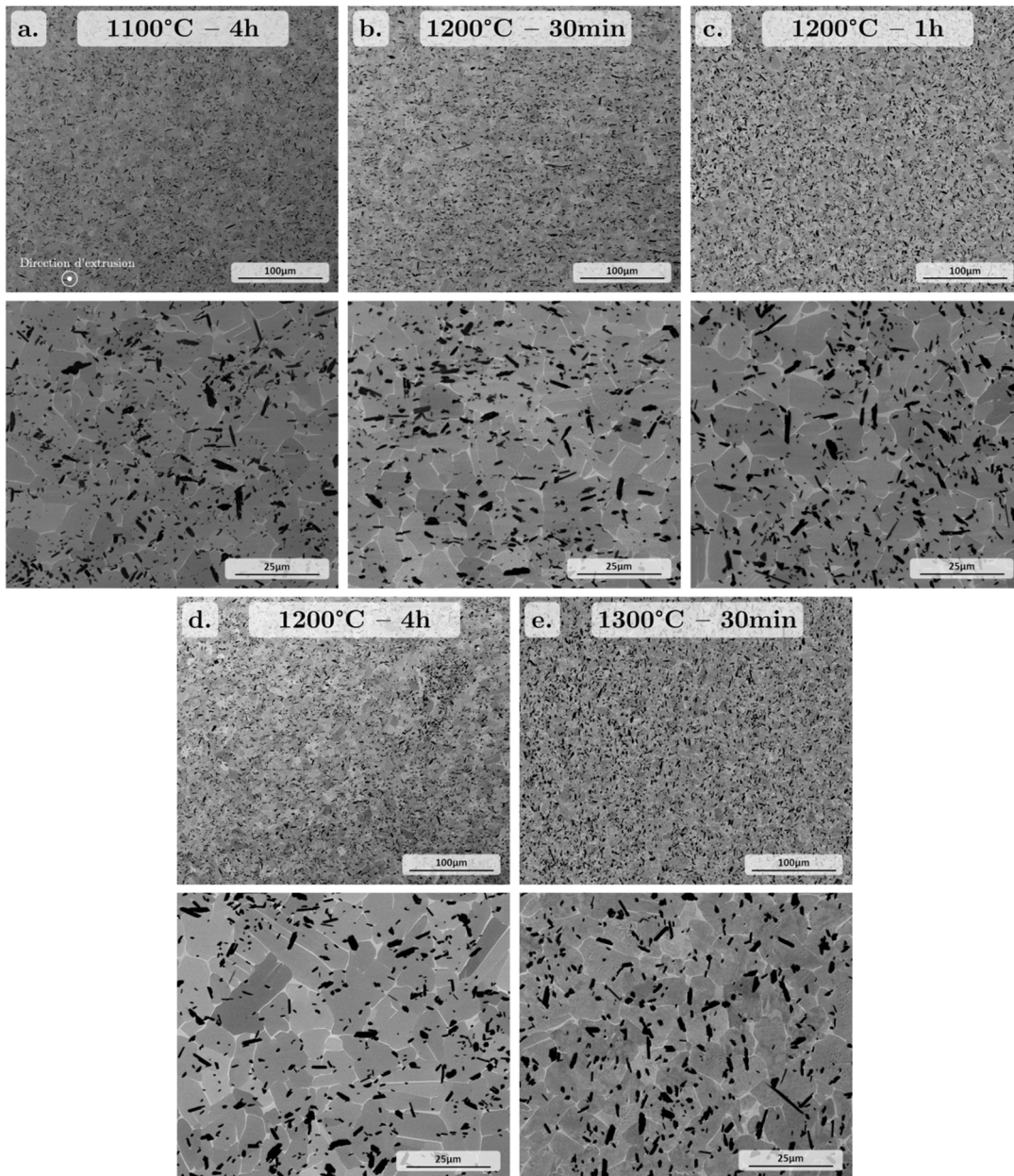


Figure 145 – Micrographies prises au MEB, en BSE, pour un composite TA3V+5 wt.%TiB₂ extrudé puis traité thermiquement et observé dans le plan LT-ST: a. 1100°C – 4h, b. 1200°C – 30min, c. 1200°C – 1h, d. 1200°C – 4h, e. 1300°C – 30min. Pour chacun de ces traitements, des micrographies à fort et faible grossissements sont présentées.

Une caractérisation quantitative des renforts a été réalisée par analyse d'images automatisée, à partir de ces observations. Pour chaque traitement, plus de 10000 particules ont été analysées afin d'obtenir les valeurs des diamètres de Féret minimal (F_{\min}) et Féret maximal (F_{\max}), comme du facteur de forme (F_{\max}/F_{\min}). De plus, nous avons réalisé des caractérisations EBSD qui ont permis de déterminer la taille moyenne des grains α comme les orientations cristallines des grains des différentes phases.

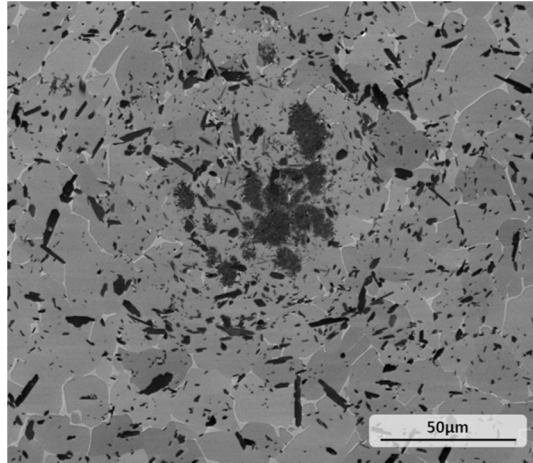


Figure 146 – Micrographie prise au MEB, en BSE, pour un composite TA3V+5 wt.%TiB₂ extrudé et traité 4h à 1100°C, montrant un amas d'aiguilles fines et de hêrissons.

Analyse quantitative de l'évolution des renforts

Les valeurs moyennes des Férêts et du facteur de forme des renforts pour chaque condition de traitement thermique appliqué au composite TA3V+5 wt.%TiB₂ brut CIC (non extrudé) sont présentées sur la Figure 147. Une augmentation des valeurs de F_{\max} et F_{\min} est observée lorsque l'intensité du traitement thermique (la température et la durée) augmente. Ainsi, le F_{\max} moyen varie de 1,7 μm à 3,0 μm , alors que le F_{\min} varie de 0,7 μm à 1,3 μm lorsque les conditions de traitement varient de 1100°C-4h à 1300°C-30min, confirmant ainsi l'impact de ces traitements sur la taille des renforts. Par contre, le facteur de forme reste relativement constant, voisin de 2,3. La fraction de renforts TiB étant relativement constante, nous voyons ainsi que nous avons une croissance-coalescence des renforts lorsque la sévérité du traitement augmente.

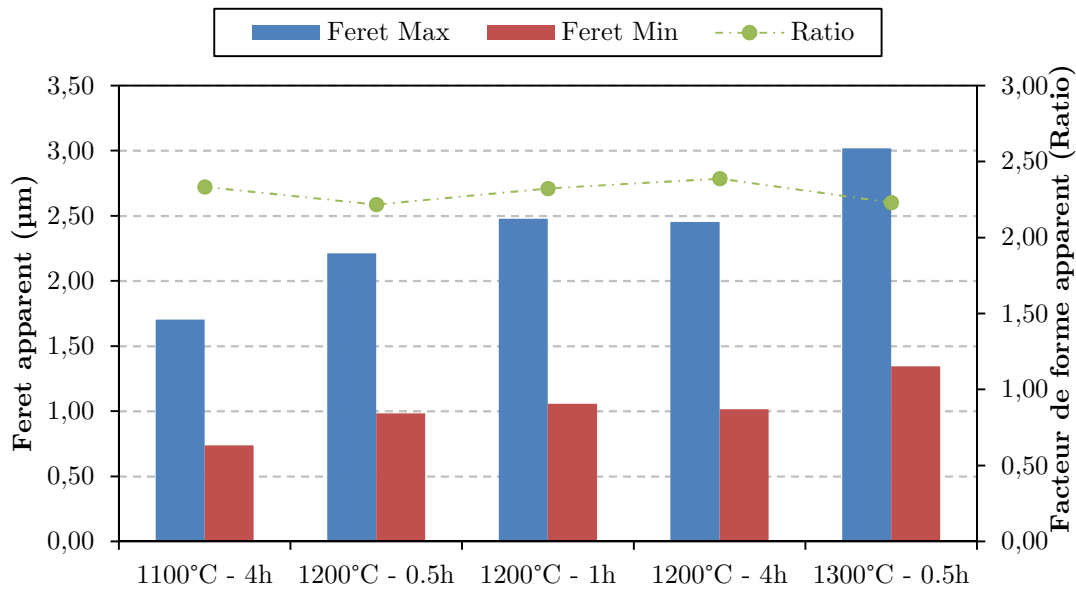


Figure 147 – Taille moyenne et facteur de forme des renforts pour chaque traitement appliqué au composite TA3V+5 wt.%TiB₂ brut de CIC.

Lorsque le matériau est préalablement extrudé, les évolutions diffèrent pour les observations faites dans le plan de coupe L-LT (Figure 148a). Une croissance notable des aiguilles est observée suivant la direction d'extrusion. Les valeurs de F_{\max} sont bien plus élevées que celles mesurées sur les échantillons non extrudés et augmentent plus fortement : elles varient de 3,3 μm (1100°C-4h) à 7,4 μm (1300°C-30min). Les valeurs du F_{\min} moyen sont par contre du même ordre de grandeur que celles caractérisées pour les composites non extrudés et traités thermiquement : les valeurs de F_{\min} varient de 0,7 μm à 1,2 μm . Ces différences d'évolution conduisent à une augmentation

importante du facteur de forme, passant de 3,9 pour le traitement à 1100°C à 5,8 pour le traitement à 1300°C.

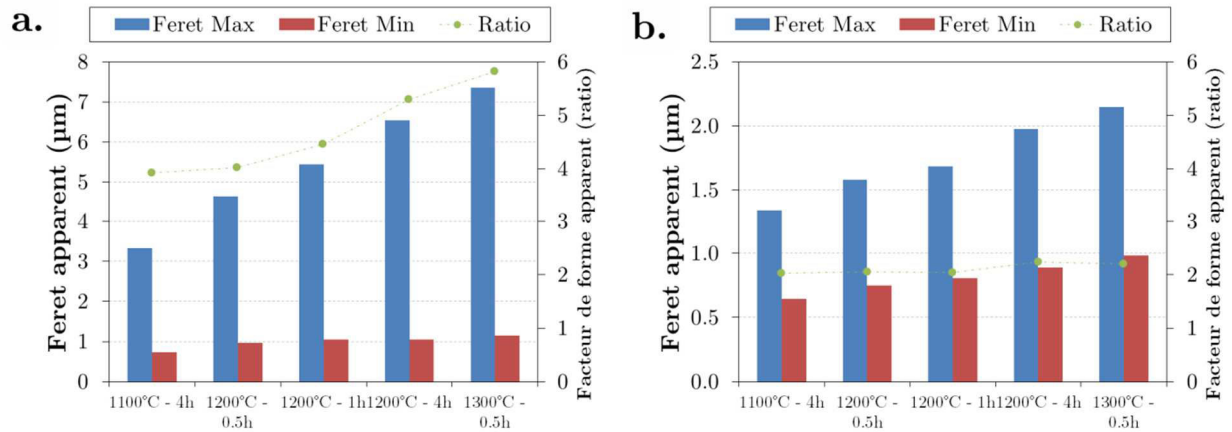


Figure 148 – Taille moyenne et facteur de forme des renforts pour chaque traitement appliqué au composite TA3V+5 wt.%TiB₂ extrudé, a. Mesures faites sur des coupes L-LT, b. Mesures faites sur des coupes LT-ST.

Lorsque les renforts sont caractérisés suivant le plan de coupe LT-ST (Figure 148b), les évolutions sont relativement similaires à celles obtenues pour le composite non extrudé.

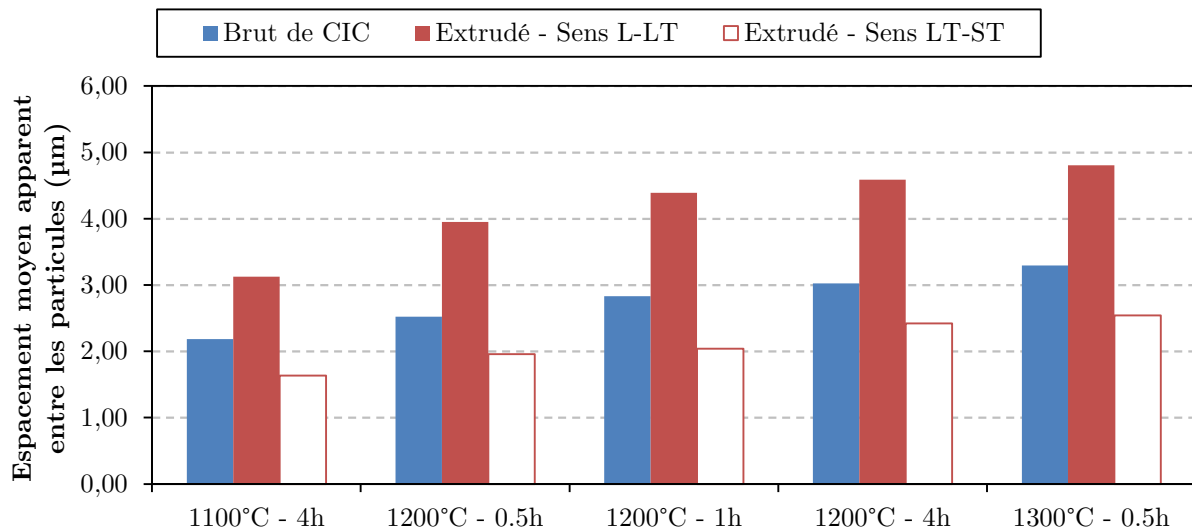


Figure 149 – Écart moyen entre les particules de renfort pour les différents traitements appliqués aux composites TA3V+5 wt.%TiB₂ brut de CIC et extrudé.

Outre la taille des particules de renforts, nous avons aussi pu quantifier l'espacement apparent entre renforts, et juger ainsi l'homogénéité de la distribution spatiale des renforts. La Figure 149 présente cette distance moyenne apparente et montre qu'elle grandit avec la sévérité du traitement thermique, pour le matériau brut de CIC, et pour le matériau extrudé dans les plans L-LT et LT-ST.

Analyse EBSD

Une analyse EBSD a pu être faite pour des échantillons composites non extrudés et extrudés puis traités thermiquement, pour les trois conditions de traitement suivantes : les deux traitements de 4 heures à 1100°C et 1200°C et le traitement de 30 minutes à 1300°C. Les résultats étant très similaires entre les différents traitements thermiques, seuls les résultats pour le traitement 1100°C-4h sont présentés Figure 150 (non extrudé) et Figure 152 (extrudé). Pour le composite non extrudé préalablement, les cartographies montrent une distribution relativement homogène des orientations de la phase α et des renforts TiB.

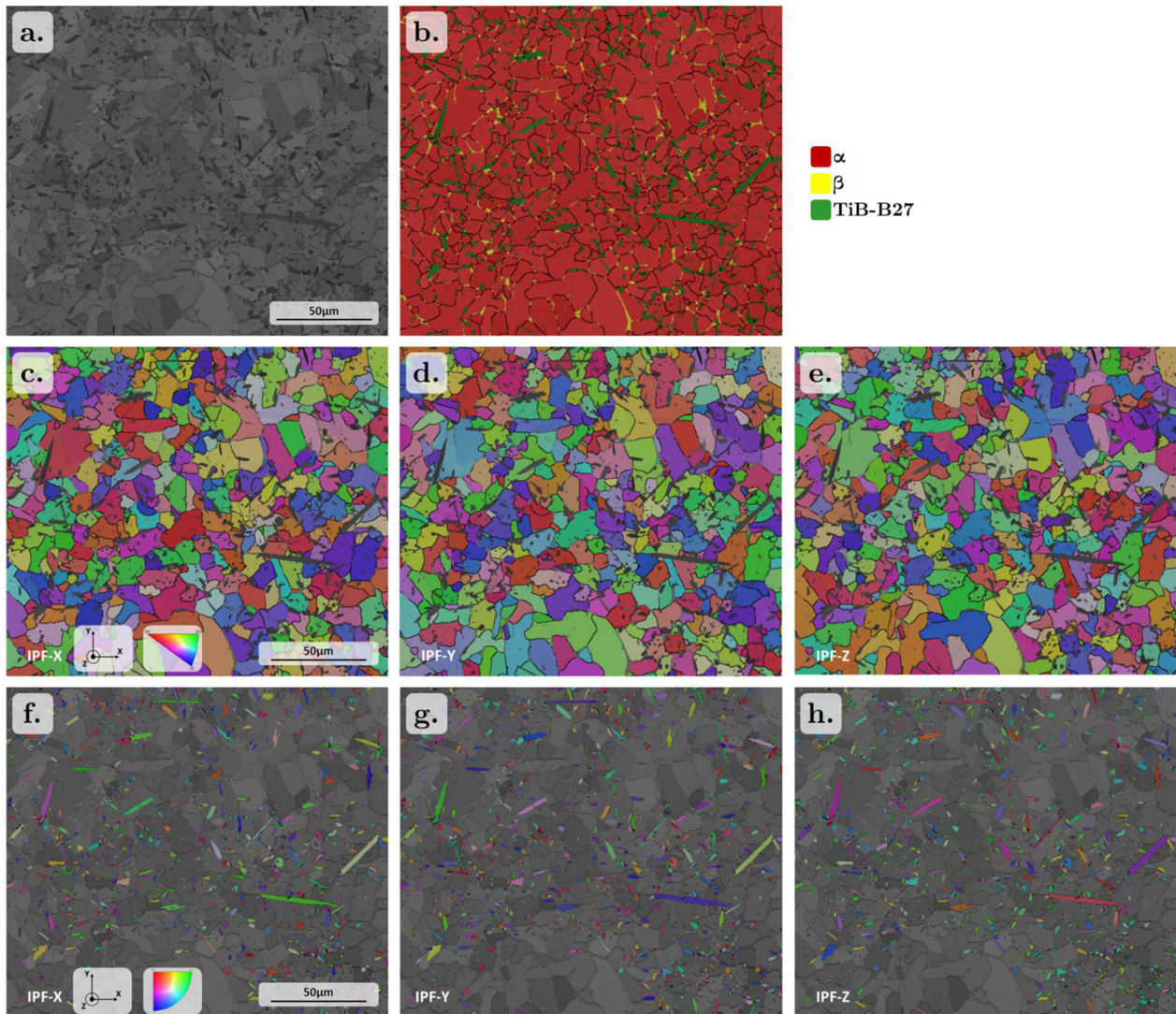


Figure 150 – Cartographies obtenues par EBSD d'un TA3V+5 wt.%TiB₂, traité 4h à 1100°C : a. cartographie en contraste de bande, b. cartographie montrant les différentes phases identifiées en couleurs, c, d et e. cartographies en IPF pour α , f, g et e. cartographies en IPF pour TiB-B27.

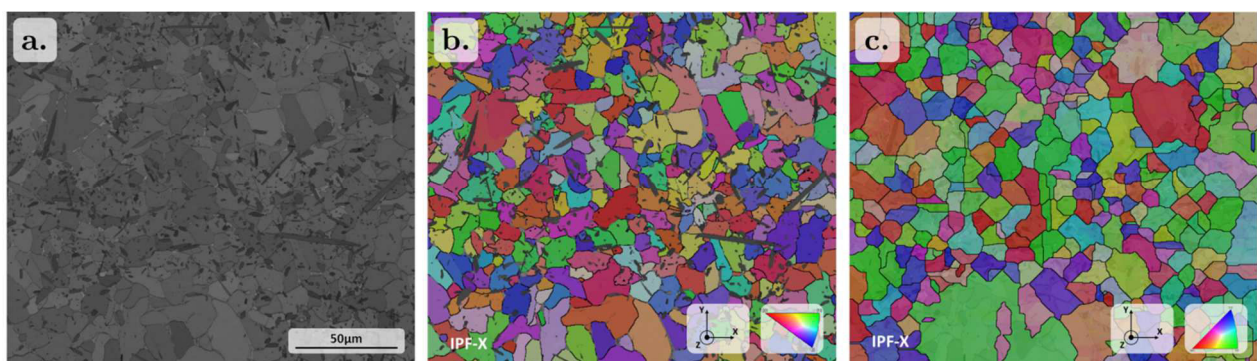


Figure 151 – Cartographies obtenues par EBSD d'un TA3V+5 wt.%TiB₂, traité 4h à 1100°C : a. cartographie en contraste de bande, b. cartographie en IPF-X pour la phase α et c. reconstruction des grains β tels qu'ils étaient à haute température (en IPF selon X).

À partir de la phase β identifiée sur les cartographies (voir Figure 150b) et en appliquant une reconstruction sur la base des plus proches voisins, il a été possible de reconstituer une forme approchée des ex-grains β comme montré sur la Figure 151c. Cette reconstruction approchée permet de constater une différence en taille entre les zones renforcées et non renforcées. Dans les zones non renforcées, la taille des ex-grains β est globalement délimitée par celle de la zone, contrairement aux zones renforcées où nous comptons un plus grand nombre d'ex-grains β . La

croissance des grains β est entravée par la présence des renforts. Cette différence de taille de grains β entraîne une différence de taille pour les grains α entre ces deux types de zones. Aucune relation d'orientation n'a été identifiée entre les phases de la matrice (α et β) et le renfort.

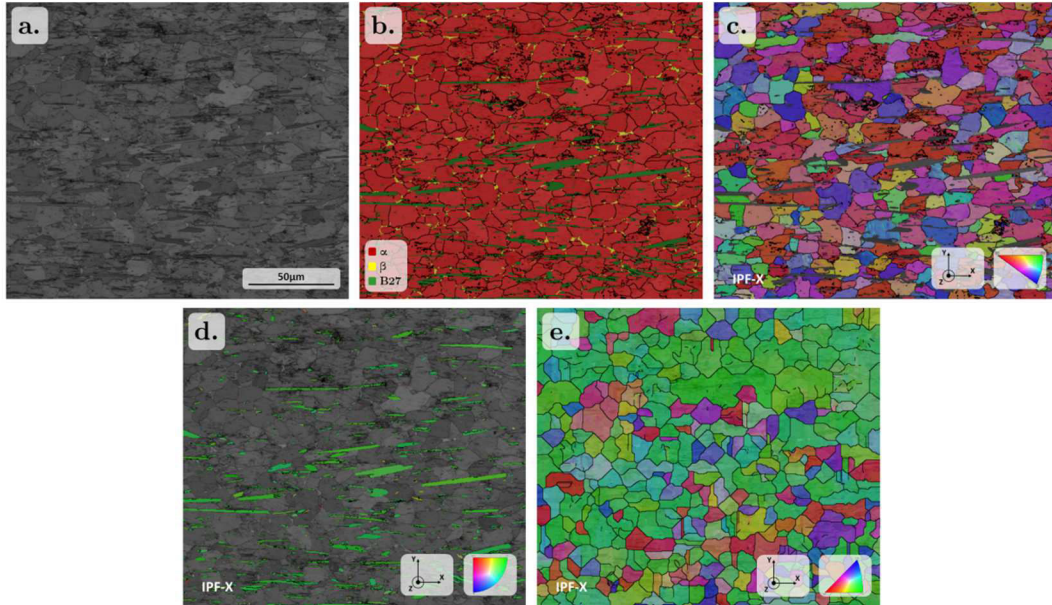


Figure 152 – Cartographies obtenues par EBSD d'un TA3V+5 wt.%TiB₂ extrudé, traité 4h à 1100°C : a. cartographie en contraste de bande, b. cartographie montrant les différentes phases identifiées en couleurs, c et d. cartographies en IPF-X pour α et B27 respectivement, e. cartographie reconstruite en IPF-X pour β .

Lorsque le composite est préalablement extrudé avant traitement thermique, les mêmes phases sont détectées (Figure 152). Les grandes longueurs des aiguilles de TiB-B27 (cartographie 152d) sont orientées dans la direction d'extrusion et parallèle à la direction $\langle 010 \rangle$. Par ailleurs, la reconstruction des ex-grains β montre que dans les zones très renforcées, la taille des ex-grains β est voisine de celle d'un grain α , alors que dans les zones contenant moins de renforts, les grains β sont plus gros et conduisent à plusieurs grains/variants α (cartographie 152e). Comme pour le composite non extrudé, aucune relation n'a pu être trouvée localement entre les phases de la matrice et le renfort.

À partir des caractérisations EBSD, la taille apparente de grains α a été mesurée pour les différentes conditions de traitements analysées. Les résultats portés Figure 153 pour le composite non extrudé (153a) et le composite extrudé (153b), montrent que la taille des grains α varie de 7 μm à 8 μm environ. La taille est légèrement plus importante lorsque le traitement est effectué à 1200°C ou 1300°C.

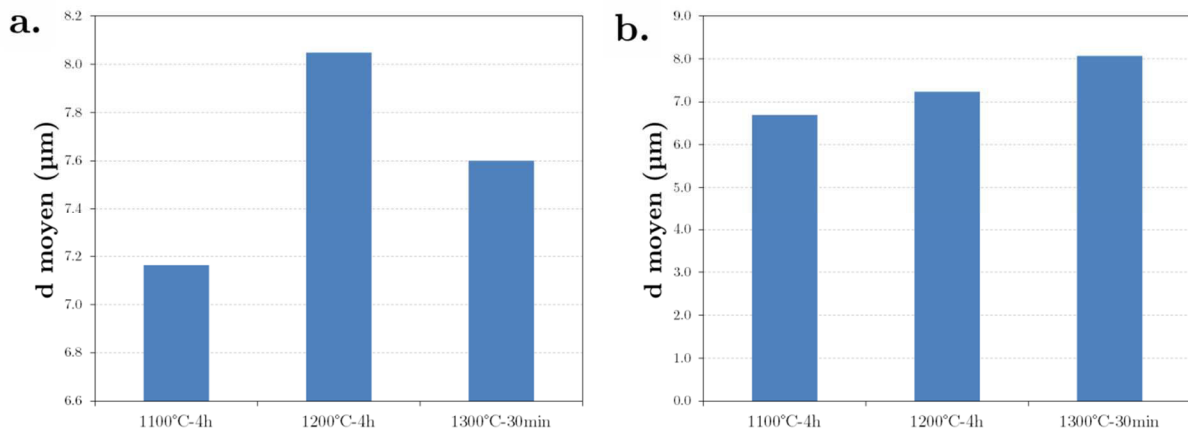


Figure 153 – Taille moyenne (d moyen) des grains α pour les trois traitements, déterminée à partir des caractérisations EBSD : a. composite non extrudé, b. composite extrudé.

Les textures des différentes phases après traitement sont les derniers éléments analysés à partir de ces cartographies. Que le composite ait été extrudé ou non, les textures présentent peu de variations pour les différentes conditions de traitement thermique de conversion. Par conséquent, seuls les résultats pour le traitement à 1100°C sont présentés.

Pour le composite non extrudé préalablement (Figure 154), aucune texture marquée n'a été détectée, quelles que soient la phase considérée et la condition de traitement thermique.

Après extrusion, le composite devient texturé. Les figures de pôles pour chaque phase identifiée après 4 heures à 1100°C et pour une zone analysée équivalente à celle présentée en Figure 152 sont portées sur la Figure 155. La texture pour la phase α est assez marquée, et présente des différences comparée à celle trouvée en brut d'extrusion. Le pôle $\{0001\}$ est orienté dans la direction d'extrusion.

La Figure 155b présente la texture pour la phase β qui reste assez forte après traitement thermique.

Pour la phase TiB, une très forte texture est observée après les différents traitements thermiques, confirmant les cartographies analysées plus haut. Toutes les aiguilles semblent orientées avec la direction $\langle 010 \rangle$ dans la direction d'extrusion. Aucune autre orientation ne semble se dégager sur les autres figures de pôles selon LT ou ST. Les aiguilles sont orientées de manière aléatoire dans la longueur. Ces observations sont similaires pour les autres conditions de traitement.

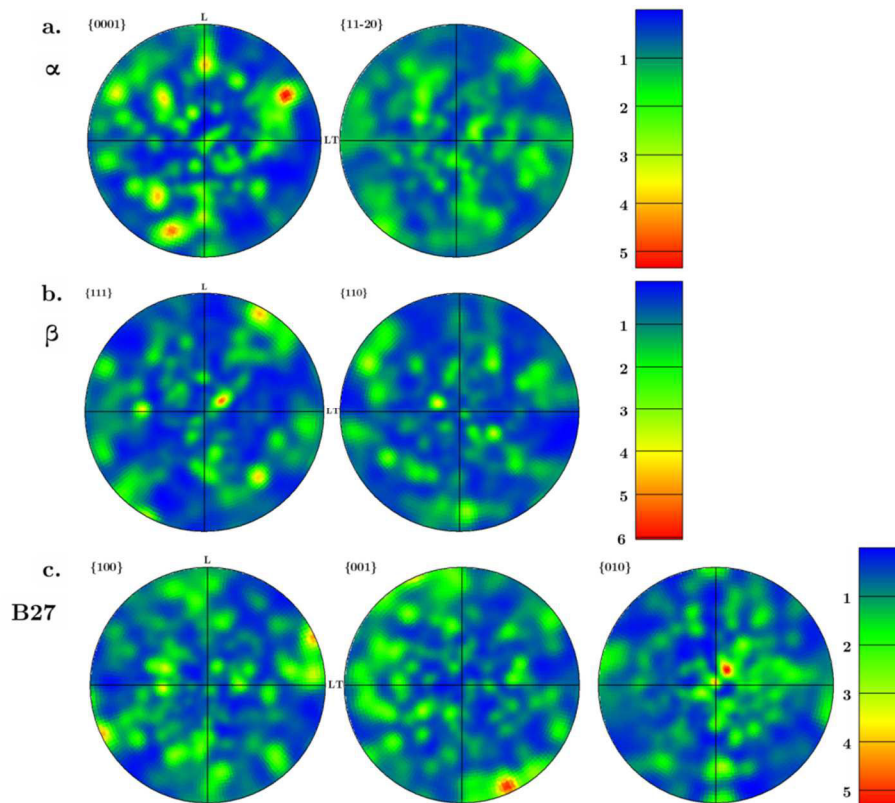


Figure 154 – Figure de pôles après le traitement thermique à 1100°C-4h pour pour la phase α (a.), la phase β (b.) et TiB-B27 (c.). La zone analysée est celle présentée en Figure 150.

IV.C. Liens microstructures-propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques en condition statique des différents matériaux produits ont été obtenues par des essais de traction simple effectués à température ambiante selon la méthode décrite en II.B.5, p. 56.

Afin de mettre en avant l'influence du renfort comme celle des traitements thermiques et thermomécaniques, nous comparons les résultats des propriétés des composites ayant subi différents traitements thermiques à ceux de l'alliage TA3V, comme ceux des composites extrudés

puis traités thermiquement à ce même alliage de TA3V, lui aussi extrudé.

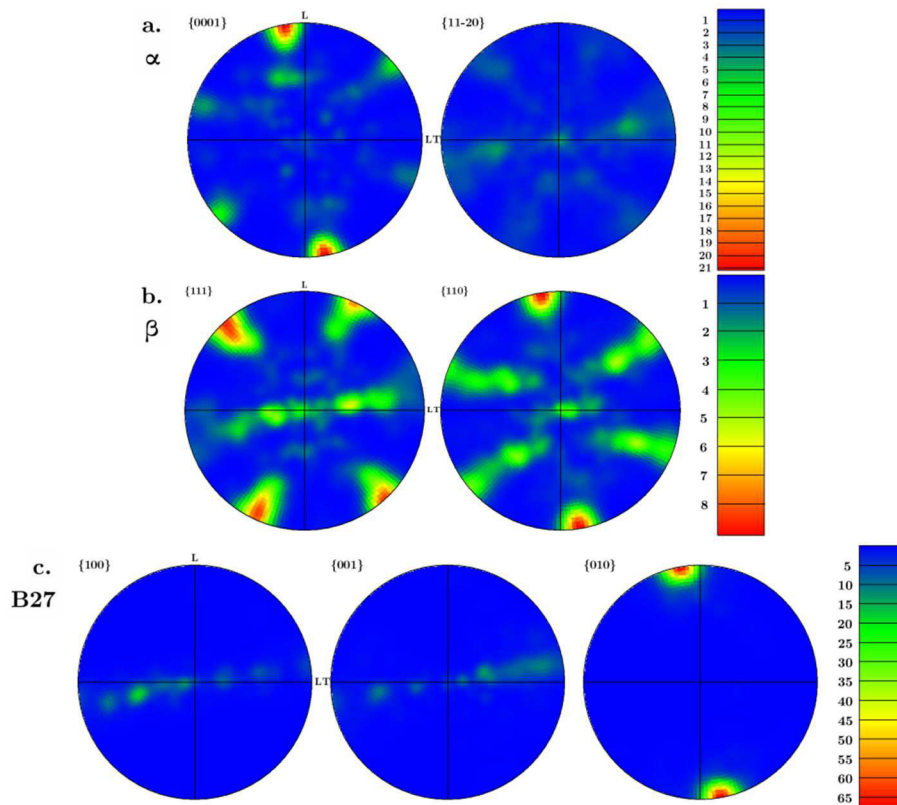


Figure 155 – Figure de pôles après extrusion et traitement thermique à 1100°C pendant 4h, pour la phase α (a.), la phase β (b.) et TiB-B27 (c.). La zone analysée est celle présentée en Figure 152.

IV.C.1. Propriétés mécaniques

Les évolutions du module de Young, de la limite d'élasticité à 0,2 %, de la contrainte maximale et de l'allongement plastique à rupture sont données Figure 156, pour les différentes conditions de traitement du composite brut de compaction. Les Figures 157 et 158 donnent ces valeurs pour les composites extrudés puis traités thermiquement et sollicités respectivement suivant l'axe L ou LT. Le détail de ces résultats est présenté sous forme de tableau en Annexe I, p.222.

Que les composites aient été extrudés ou non, les résultats montrent que l'ajout de renforts conduit à une forte augmentation du module de Young. Pour les composites non extrudés, elle est voisine de 20 % par rapport au TA3V seul.

Lorsque le matériau est sollicité suivant l'axe L, l'extrusion préalable au traitement thermique conduit à une augmentation encore plus élevée du module de Young. Le TA3V seul présente des valeurs proches de celles mesurées pour le composite brut de CIC, et assez typiques pour cet alliage, dans sa variante corroyée [2]. Avec l'ajout de renfort, le module de Young est augmenté de 30 % par rapport au TA3V, et de 40 % pour les matériaux extrudés puis traités thermiquement.

La présence de renforts influence également les autres propriétés que sont la limite d'élasticité, la charge maximale ou l'allongement à rupture, avec une augmentation importante de $R_{p0,2}$ et de R_m et une réduction drastique de A_p %.

- Pour le composite brut de CIC non extrudé, la présence de renforts conduit à une rupture prématurée dans le domaine de sollicitation élastique.
- Pour ce composite ayant subi un traitement thermique additionnel (TTC, 1200°C- 4H) la limite d'élasticité est voisine de 1000 MPa alors qu'elle est de 725 MPa pour le TA3V.
- Par ailleurs, la charge maximale du composite est de 1075 MPa (TTC 1200°C-4h) contre 770 MPa pour le TA3V. Ces valeurs de résistance ne varient que très peu à l'issue des traitements thermiques appliqués.

- Enfin, l'ajout de renforts conduit à une forte diminution de l'allongement à rupture par rapport à la matrice seule, à l'origine très ductile ($A_p\% > 20\%$). Pour le composite brut de CIC, il n'y a pas d'allongement plastique. Après traitement thermique, l'allongement plastique à rupture du composite varie entre 0,9 et 2,2 %. Une augmentation notable de l'allongement plastique à rupture est observée pour le traitement de 4 heures à 1200°C et de 30 minutes à 1300°C.

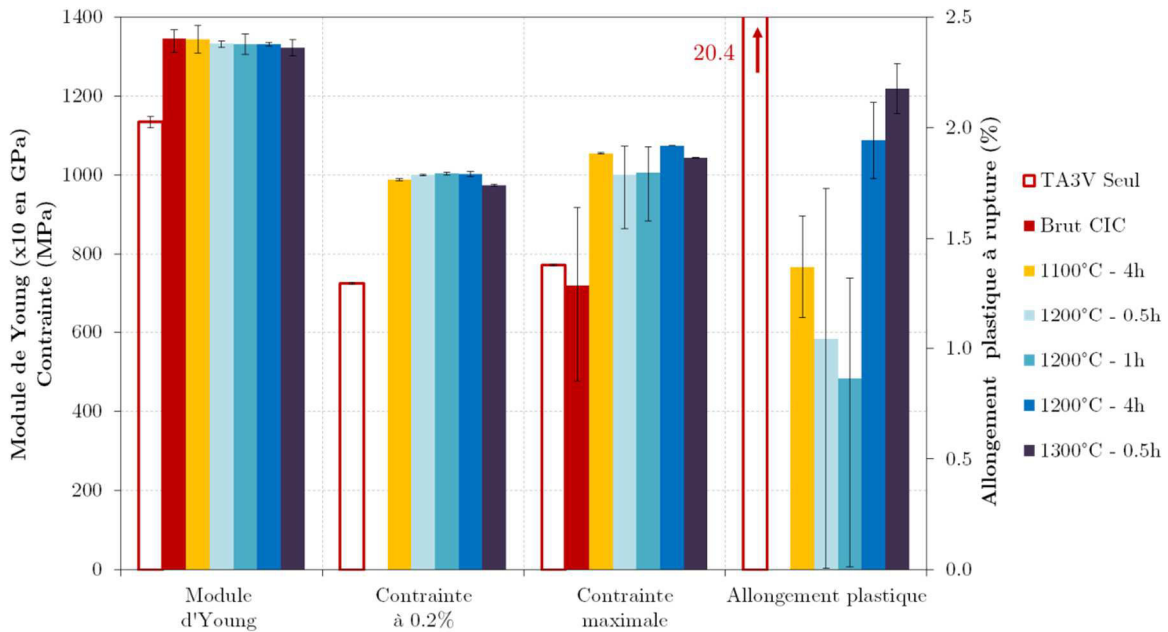


Figure 156 – Résultats des essais de traction simple pour les différents matériaux bruts de compaction, du TA3V seul au composite TA3V+5 wt.%TiB₂ soumis aux différents traitements thermiques. Les barres d'erreur indiquent les mesures maximales et minimales faites sur les différentes éprouvettes.

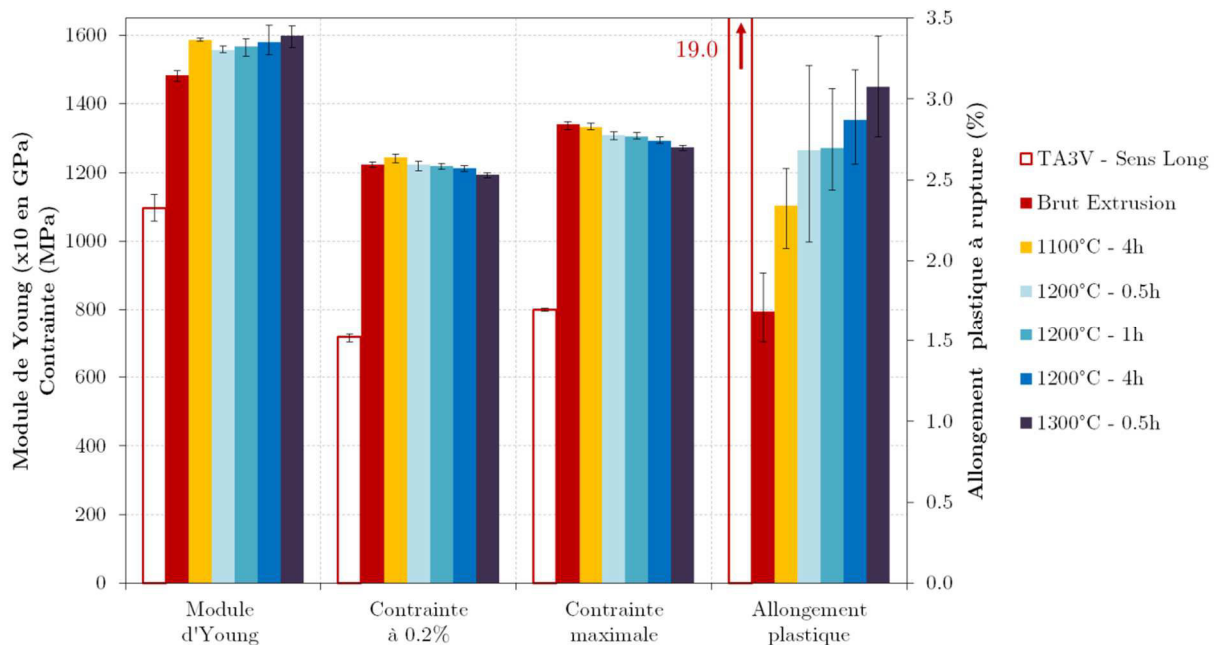


Figure 157 – Résultats des essais de traction simple dans le sens long (L) pour les différents matériaux extrudés, du TA3V seul au composite TA3V+5 wt.%TiB₂ soumis aux différents traitements thermiques. Les barres d'erreur indiquent les mesures maximales et minimales faites sur les différentes éprouvettes.

Les évolutions sont encore plus remarquables en cas d'extrusion préalable (sens long) au traitement thermique (Figure 157). Pour le composite brut d'extrusion, une forte augmentation de la limite

d'élasticité ainsi que de la résistance maximale est observée (+ 70 % environ par rapport au TA3V seul), mais aussi par rapport au composite brut de CIC (pour rappel, ce dernier présentait une rupture prématurée dans le domaine élastique). Pour le composite brut d'extrusion, l'allongement à rupture devient non nul. Néanmoins, la présence des renforts entraîne une forte diminution de l'allongement par rapport au TA3V seul (- 90 %).

Suivant les conditions de traitement thermique, une faible diminution de la résistance mécanique et une augmentation de l'allongement à rupture sont observées. Cet effet augmente avec la sévérité du traitement (- 4,5 % sur R_m et + 35 % sur A_p entre le traitement à 1100°C et celui à 1300°C), et permet d'atteindre des niveaux de ductilité très intéressants (3,1 % en moyenne pour le traitement à 1300°C).

La Figure 158 présente les résultats des essais de traction pour les différents matériaux sollicités suivant la direction LT, du TA3V au composite extrudé et traité¹¹. Pour le TA3V seul extrudé, sollicité suivant l'axe LT, les valeurs sont sensiblement les mêmes que pour le TA3V sollicité suivant le sens long. Nous pouvons noter toutefois une légère diminution des grandeurs mesurées.

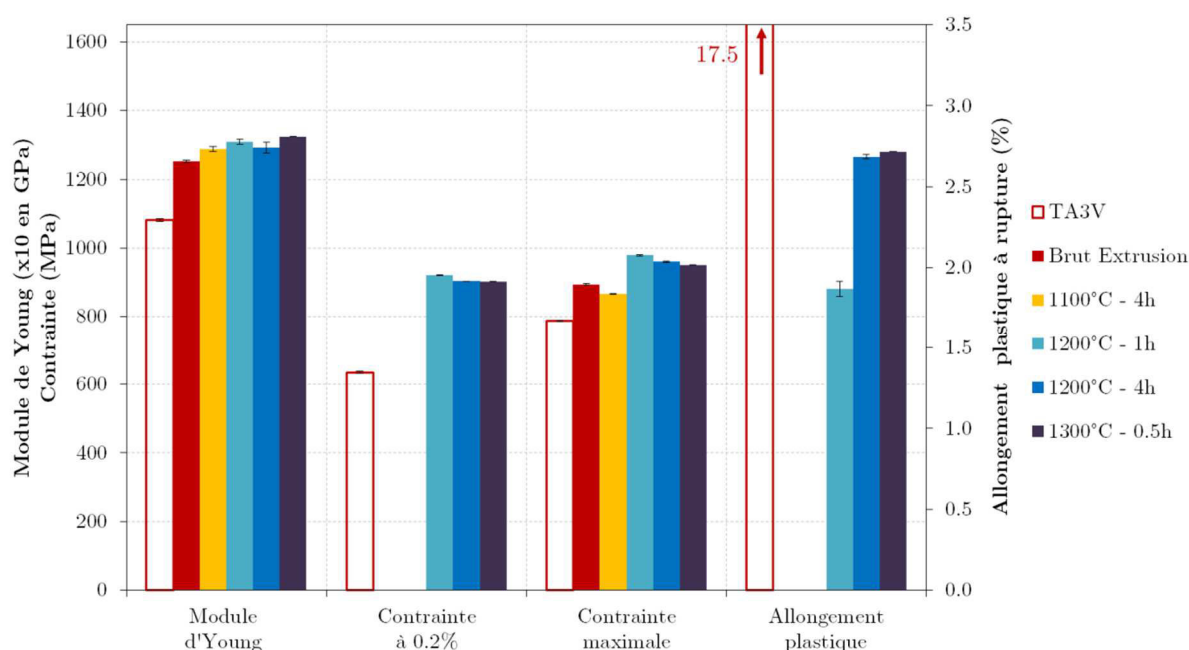


Figure 158 – Résultats des essais de traction simple dans le sens travers long (LT) pour les différents matériaux extrudés, du TA3V seul au composite soumis aux différents traitements thermiques¹¹. Les barres d'erreur indiquent les mesures maximales et minimales faites sur les différentes éprouvettes.

Les propriétés de traction diminuent de manière plus marquée pour le composite sollicité suivant la direction LT.

- En moyenne, une diminution notable du module de Young est mesurée par rapport au sens long (presque - 20 %).
- Ce module ne varie que très peu entre l'état brut d'extrusion et l'état traité thermiquement.
- Le composite sollicité suivant l'axe LT présente parfois un comportement fragile alors qu'il présentait un comportement ductile dans le sens L, et ce, pour tous les traitements thermiques (avec plus ou moins d'allongement plastique). Un comportement fragile est de nouveau constaté pour le composite non traité et le traitement le moins sévère (cas du traitement à 1100°C).
- Pour les autres traitements thermiques, la résistance mécanique diminue, et l'allongement à rupture augmente avec la sévérité du traitement, au même titre que dans le sens long. Cela permet d'atteindre des niveaux d'allongement plastique supérieurs à 2,5 % pour le

¹¹ Le Tableau 49 en Annexe I (p.324) présente les résultats détaillés pour toutes les éprouvettes donnant ces moyennes. Il est à noter que seuls deux essais par condition ont pu être faits.

traitement à 1300°C. Mais ce gain en ductilité se traduit par une diminution de la résistance mécanique de près de 25 % par rapport au sens long. Le niveau de résistance mécanique est plus proche de celui d'un TA6V que de celui d'un composite [2].

L'analyse de ces propriétés mécaniques a donc permis de montrer le rôle des renforts (forte amélioration du module de Young et de la résistance mécanique), des traitements thermiques permettant la conversion du renfort (amélioration de la ductilité du matériau principalement, et augmentation du module de Young pour le matériau extrudé) ainsi que de l'extrusion appliquée préalablement au traitement thermique (forte amélioration des caractéristiques mécaniques dans le sens long au détriment de celles dans le sens travers long).

IV.C.2. Analyse des faciès de rupture

Afin de pousser plus loin l'analyse de ces résultats mécaniques, une étude des faciès de rupture a été faite sur les différentes éprouvettes testées.

IV.C.2.1. TA3V brut de CIC et extrudé

Le faciès de rupture pour le matériau constitué de TA3V seul brut de CIC est présenté Figure 159. Il présente un profil très accidenté et une forte striction. L'observation à fort grandissement permet de mettre en évidence des cupules (voir Figure 159b) typiques d'un faciès de rupture ductile.

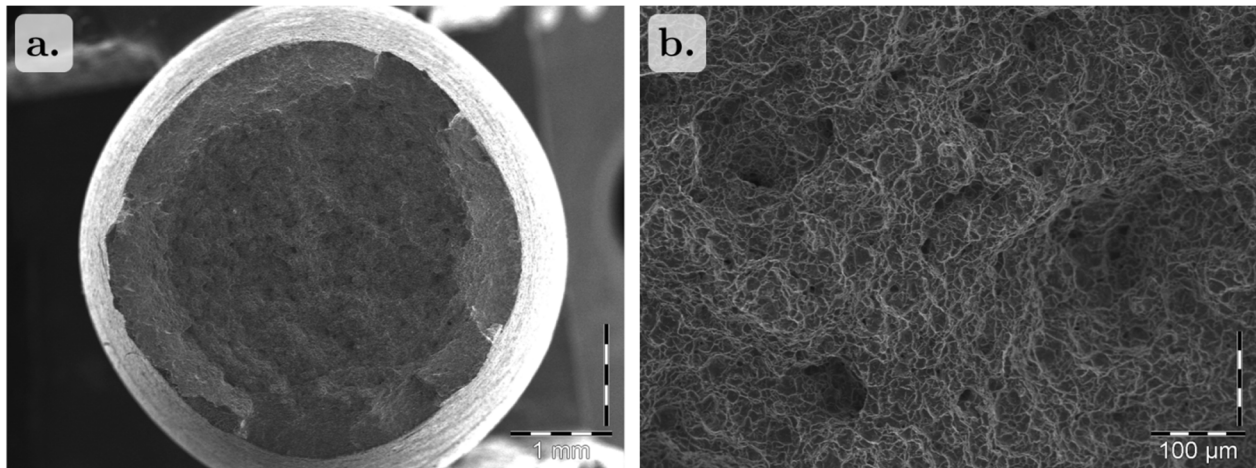


Figure 159 – Faciès de rupture typique (pris au MEB-SE) pour une éprouvette de traction d'un TA3V sans renforts brut de CIC (a. faible grandissement, b. fort grandissement).

L'observation de la microstructure en coupe orthogonale au faciès de rupture (Figure 160) révèle une déformation importante des grains de phase α dans le sens de la sollicitation proche du faciès de rupture (Figure 160b). Nous avons également observé des cavités secondaires en avant de la rupture principale, sans connexion apparente avec celle-ci. Les micrographies présentées sur les Figures 160c et 160d correspondent à une zone distante du faciès de rupture, tout en restant dans la zone utile de l'éprouvette de traction. Des traces de déformation plastique y sont détectées, avec la présence de macles dans les grains α (flèche blanche sur la Figure 160d). Les grains sont néanmoins moins déformés en comparaison à la zone proche du faciès.

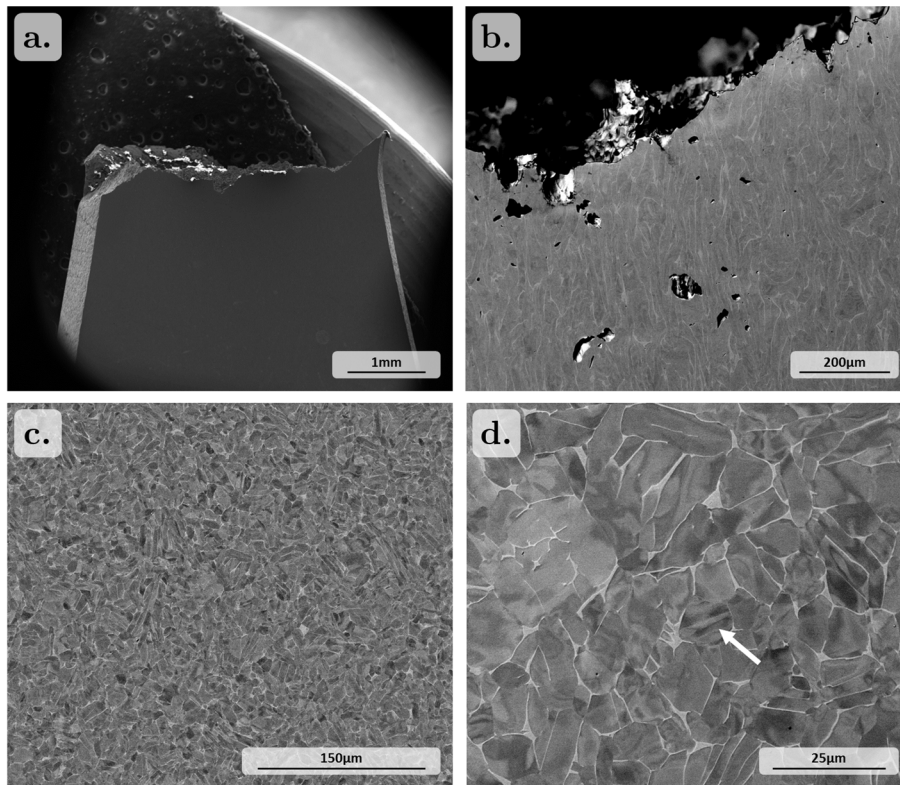


Figure 160 – Micrographies prises au MEB dans le sens orthogonal au faciès de rupture pour le matériau TA3V seul après compaction. a. zone proche du faciès de rupture ; b. agrandissement de cette zone ; c et d. loin du faciès de rupture dans la zone utile.

Nous retrouvons des caractéristiques similaires lorsque le matériau est extrudé : forte striction et présence de cupules caractéristiques de la rupture ductile (Figure 161).

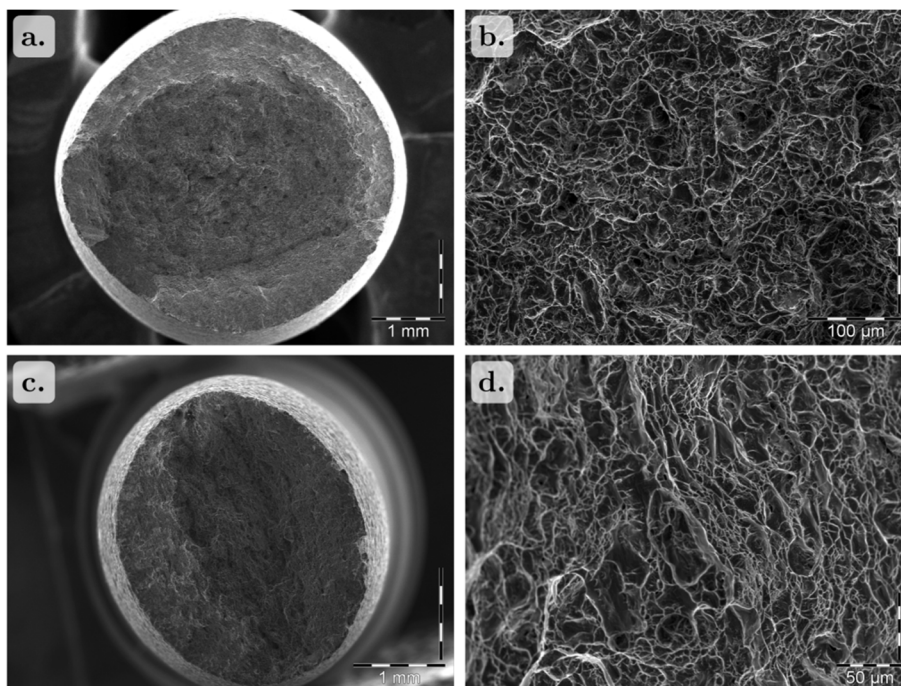


Figure 161 – Faciès de rupture typique (pris au MEB, en SE) pour une éprouvette de traction d'un TA3V sans renforts brut d'extrusion dans le sens L (a. et b.), et dans le sens LT (c. et d.).

L'observation de la microstructure dans le sens orthogonal au faciès de rupture (Figure 162) montre la présence majoritaire de colonies de lamelles α . Dans la zone proche du faciès de rupture, les lamelles α semblent d'épaisseurs plus fines et fortement allongées dans la direction de sollicitation. Cette forte déformation rend difficile le suivi du faciès de rupture en regard des caractéristiques

locales de la microstructure (interfaces α/β par exemple). Dans les zones plus éloignées du faciès, la déformation plastique y est moindre même si nous observons toujours des macles traversant les colonies de lamelles (indiquées par des flèches sur les micrographies 162c et 162d).

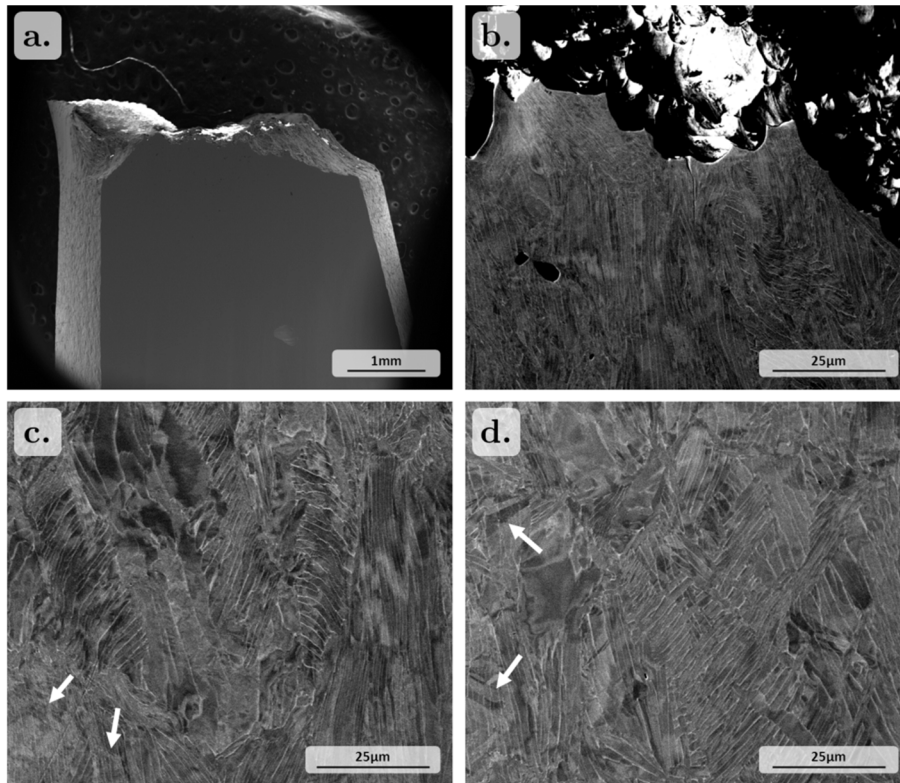


Figure 162 – Micrographies prises au MEB d’une coupe orthogonale au faciès de rupture d’une éprouvette de traction, pour le matériau TA3V seul après extrusion dans le sens L. a. zone proche du faciès de rupture ; b. agrandissement de cette zone ; c. et d. loin du faciès de rupture dans la zone utile. Les flèches indiquent des macles sur ces micrographies.

L’étude du faciès de rupture pour le matériau TA3V extrudé et sollicité suivant le sens LT (Figure 161c et d) montre la présence de cupules caractéristiques d’une rupture ductile. Impossible de trouver ici un site d’initiation unique de la rupture, mais plutôt des cupules « orientées » ainsi qu’une forte striction, elle aussi très orientée. Cette orientation dans le faciès de rupture et dans les objets qui le composent peut très certainement être associée à la texture des grains α observée plus haut.

L’observation suivant le plan orthogonal à la fissure a conduit à des microstructures similaires à celles trouvées pour un échantillon sollicité suivant le sens long, à savoir une déformation importante des grains de titane. Elle n’est donc pas montrée ici.

IV.C.2.2. Composite TA3V+5 wt%TiB₂ brut de CIC, sans et avec traitement thermique

Composite TA3V+5 wt%TiB₂ brut de CIC

La Figure 163 présente le faciès de rupture du composite brut de compaction. Le faciès de rupture est caractéristique d’une rupture fragile. Les lignes convergentes permettent de localiser l’amorce de la rupture. La localisation, présentée à plus fort grandissement sur la Figure 163b, présente une forme singulière d’aspect plus foncé. L’observation à un grandissement encore plus fort (Figure 163c) a permis de déceler la présence de nombreux TiB₂ (flèche blanche). Cette zone correspond en fait à un amas de TiB₂ (et certainement une grande quantité de TiB autour à ce stade de la transformation).

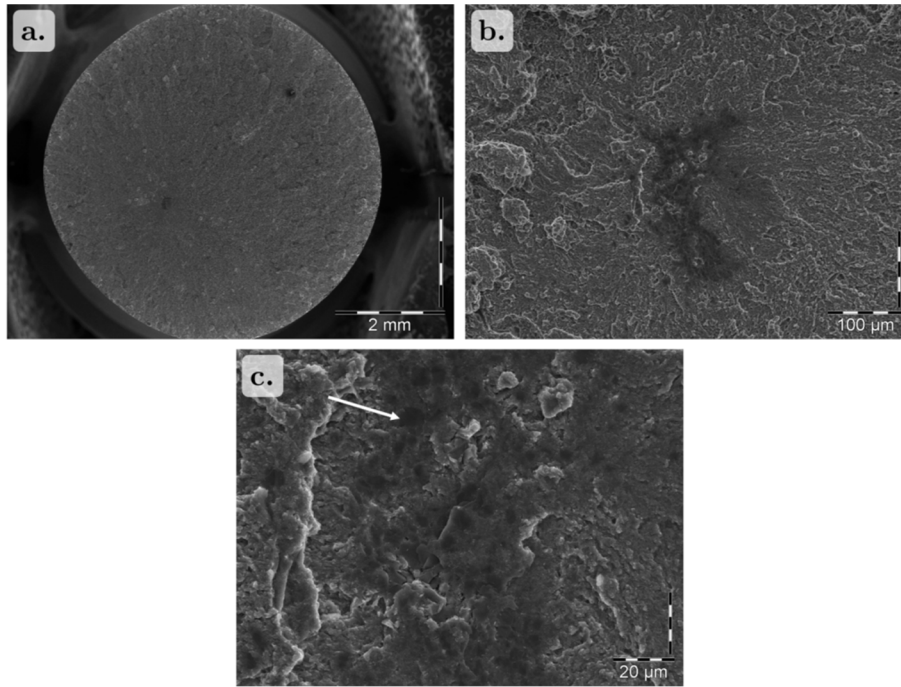


Figure 163 – Faciès de rupture typique (pris au MEB, en SE) pour une éprouvette de traction d'un composite TA3V+5wt.%TiB₂ sans traitement thermique : a. faciès de rupture, b. origine de la rupture, c. amas de TiB₂.

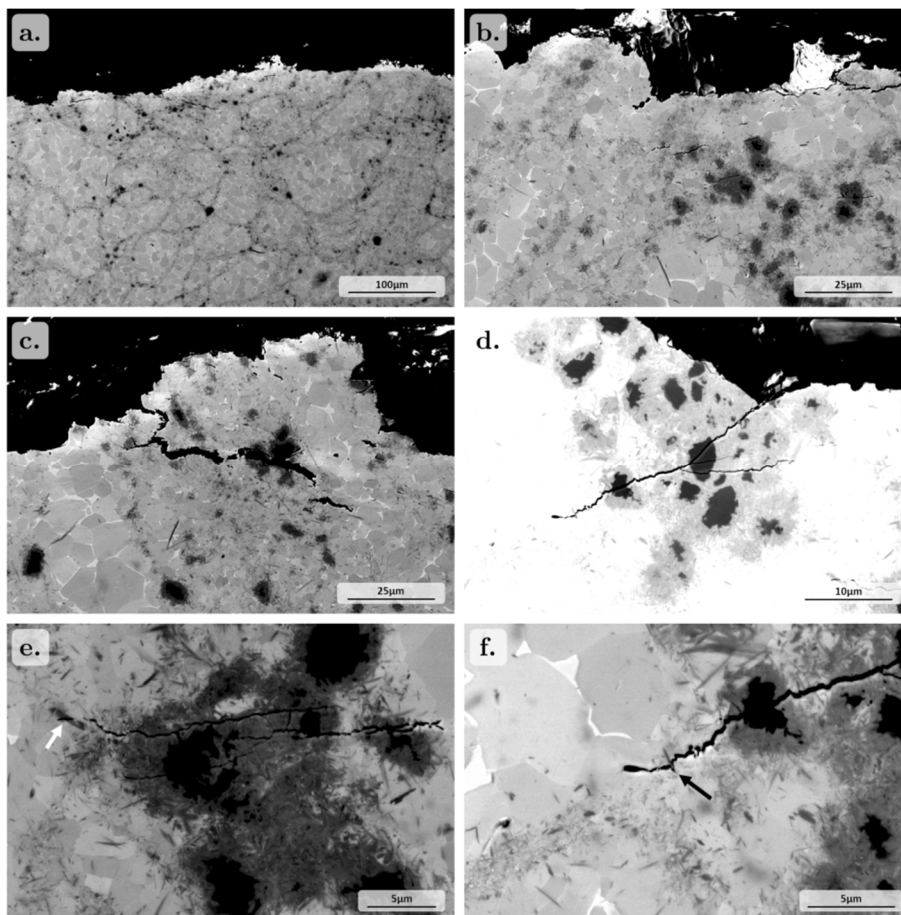


Figure 164 – Micrographies prises au MEB, en BSE, de la coupe orthogonale d'un faciès de rupture, pour une éprouvette de TA3V+5 wt.%TiB₂ brut compaction, sans traitement thermique additionnel : a. faciès de rupture vue en coupe, b. coupe du faciès de rupture à plus fort grandissement, c, d, e et f. rupture initiée dans les amas de TiB₂.

À faible grossissement, l'observation dans le sens orthogonal du faciès de rupture du composite brut de compaction (Figure 164) révèle un aspect globalement plat (micrographie 164a). Les observations à plus fort grossissement permettent de voir que la fissure à l'origine de la rupture se propage principalement dans les zones très renforcées, presque en contournant les zones sans renforts (micrographie 164b). Les renforts sont présents sous plusieurs types : les hérissons, les aiguilles fines et des aiguilles plus grossières. Cette forte densité de renforts, voire la présence locale de ces trois types de renforts, constituent les zones de fragilité (micrographie 164c, d et e). Les fissures peuvent s'y initier et se propager.

Pour les hérissons, les fissures semblent se propager indifféremment dans la zone de réaction ou dans le TiB_2 , voire d'un hérisson à l'autre quand ils sont accolés (Figure 164d). La fissure est alors orthogonale à la direction de sollicitation (Figure 164e). Pour les aiguilles dont la taille commence à être importante, des cassures peuvent y être observées (flèche blanche sur la Figure 164e). En revanche, pour les petites aiguilles, il n'y a pas de rupture visible (flèche noire la Figure 164f). C'est plutôt une rupture à l'interface renfort/matrice qui prédomine (décohésion).

Les observations loin du faciès de rupture n'ont pas révélé de rupture d'aiguille ou de rupture à l'interface avec la matrice, ni d'évolution dans la matrice.

Composite TA3V+5 wt.%TiB₂ brut de CIC, traité thermiquement

Pour rappel, les échantillons de composite TA3V+5 wt.%TiB₂ brut de compaction puis traité thermiquement présentaient une ductilité faible qui augmentait lorsque le traitement thermique était réalisé aux températures les plus élevées (1200°C, 1300°C).

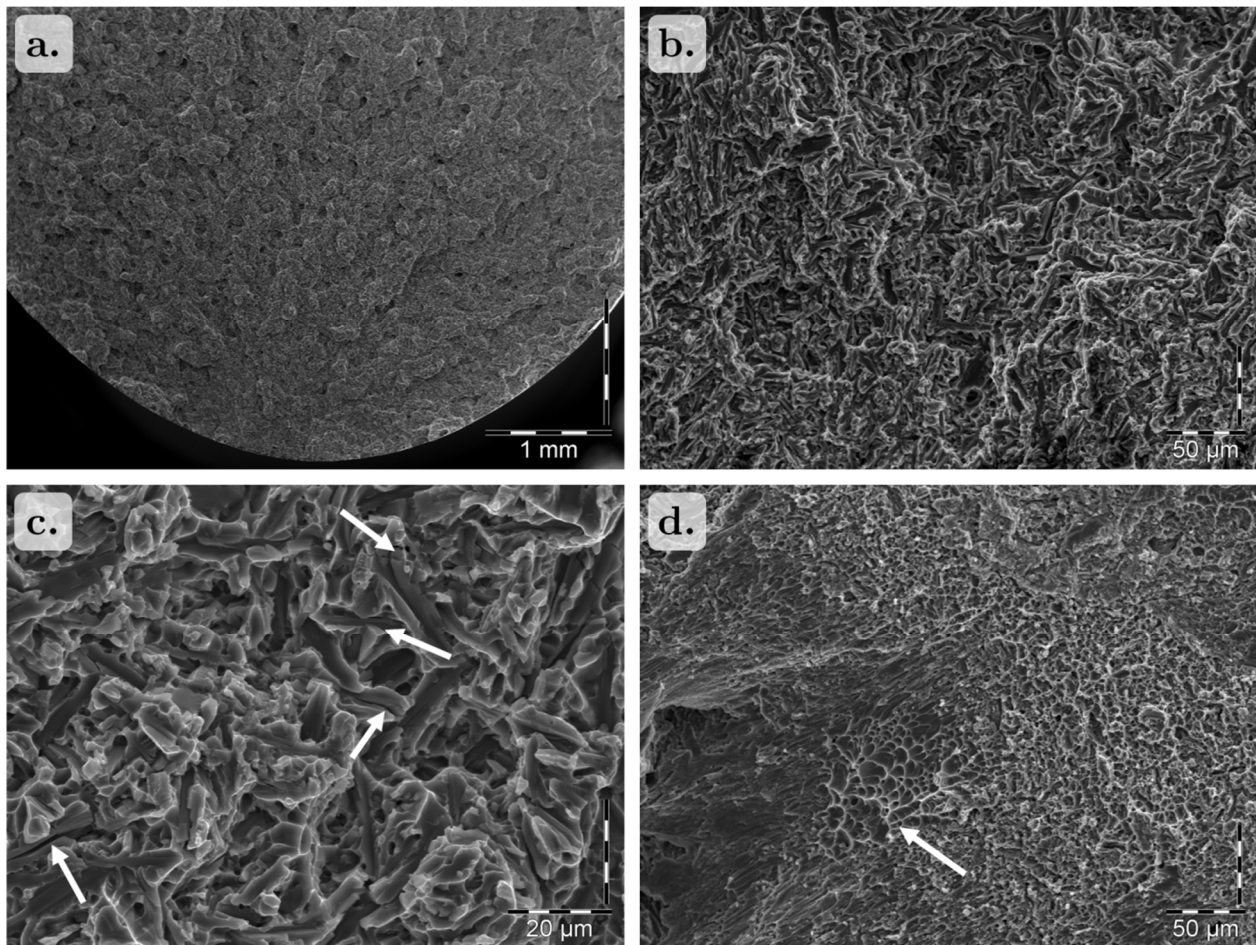


Figure 165 – Faciès de rupture typique (pris au MEB, en SE) pour une éprouvette de traction d'un composite TA3V+5wt.%TiB₂ après traitement thermique (cas ici du traitement 1300°C-30min) : a et b. faciès à faible et fort grossissement, c. aiguilles de renforts cassées, d. cupules dans les zones sans renforts.

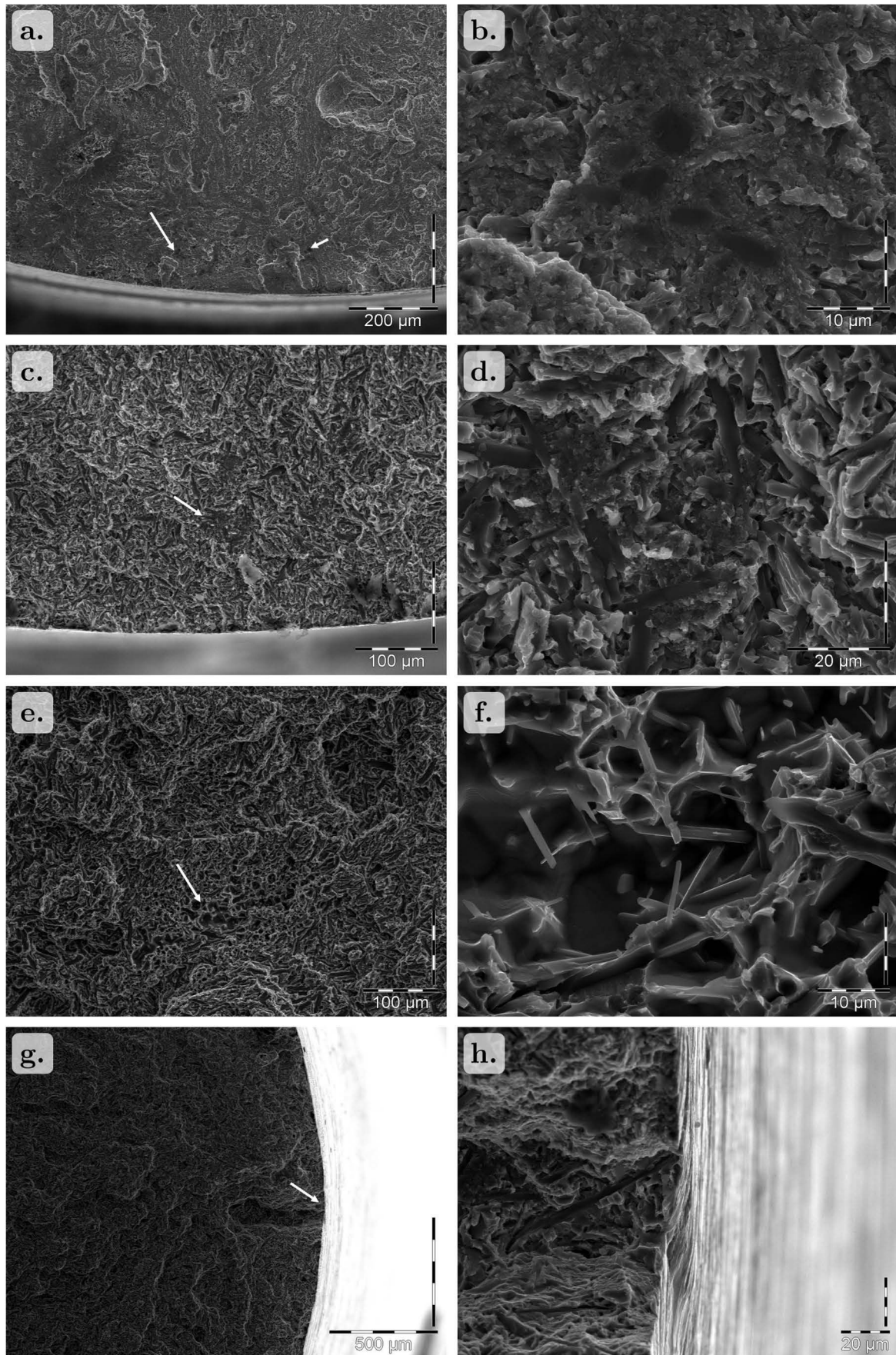


Figure 166 – Faciès de rupture (pris au MEB, en SE) pour les différentes éprouvettes de TA3V+5wt.%TiB₂ après traitement thermique, montrant les défauts typiques à l'origine des ruptures : a et b. des amas de TiB₂, c et d. des amas de renforts, e et f. des porosités, h et g. des défauts en surface.

Les faciès de rupture pour les différentes conditions de traitement thermique sont assez similaires : ils sont peu accidentés dans l'ensemble, notamment comparés à ceux observés pour le matériau constitué de TA3V seul, mais peuvent être accidentés localement. La Figure 165 présente ce faciès de rupture typique.

La topologie locale semble être liée à la distance entre zones renforcées et non renforcées (voir Figure 165b). La zone loin de l'initiation de la rupture présente un mélange d'aiguilles et de matrice. La Figure 165c permet d'identifier clairement ces aiguilles et de montrer que les ruptures s'initient dans les aiguilles plutôt qu'aux interfaces entre aiguille et matrice (flèches blanches). Il est à noter que les zones contenant des cupules sont peu nombreuses et correspondent à des grandes zones sans renforts, comme indiquée par la flèche blanche sur la Figure 165d.

Comme pour le matériau composite brut de compaction, les lignes de convergence permettent de localiser les sites d'initiation de la rupture. Plusieurs natures différentes de sites d'initiation ont été recensées pour ces différents traitements thermiques. Les principaux sont portés sur la Figure 166. Le Tableau 32 donne la nature associée à chaque condition de traitement thermique.

Les Figures 166a et b présentent des amas de TiB_2 non convertis. Ces amas sont observés lorsque le traitement thermique est effectué à $1100^\circ C$ pendant 4 heures et à $1200^\circ C$ pendant 30 minutes.

Les Figures 166c et d présentent des zones dites « zones fragiles », qui semblent être constituées d'un fin mélange de renforts et de matrice. Ces zones ressemblent très fortement aux zones proches des amas de TiB_2 lorsque ces derniers sont présents. Ces zones doivent donc très certainement correspondre à des amas de fines aiguilles, ou à des hérissons sans cœur de TiB_2 . Le fait que ces origines de rupture aient été trouvées dans les matériaux les moins sévèrement traités, semble aller dans ce sens.

Tableau 32 – Nature du site d'amorçage associée à chaque composite TA3V+5 wt.%TiB₂ brut de compaction et traité thermiquement.

Traitement Thermique	Éprouvette	Nature du site d'amorçage
1100°C - 4h	18588B-T6	défaut en surface et zone fragile
	18588B-T8	amas de TiB_2 non convertis
1200°C - 30min	18587B-T2	zone fragile
	18587B-T8	amas de TiB_2 non convertis
1200°C - 4h	18587B-T3	porosités
1300°C - 30min	18588B-T5	pas de défaut évident à l'origine de la rupture

Les Figures 166e et f montrent la présence de porosités à l'origine de la rupture. La présence de ces porosités est liée à la qualité de la compaction et non au traitement thermique.

Ces défauts semblent donc apparaître pour les traitements les plus sévères (en l'occurrence $1200^\circ C - 4h$), et ne contenant donc plus d'autres défauts plus discriminants, comme les amas de TiB_2 (voir plus bas).

Enfin, le dernier type de défauts, présenté sur les Figures 166h et g : le défaut de surface. La Figure 166g montre notamment qu'une aiguille localisée à l'extrême surface de l'échantillon semble être à l'origine de la rupture. Une sollicitation en traction n'est en général pas aussi discriminante qu'une sollicitation dynamique, mais reste tout de même sensible à ce type de défaut. Ce défaut de surface a été identifié dans le cas d'une éprouvette traitée à $1100^\circ C$ pendant 4 heures, mais aurait tout aussi bien pu l'être pour un autre traitement thermique.

Si les faciès de rupture sont dans l'ensemble assez similaires, avec des profils peu accidentés globalement, mais accidentés localement, l'origine de la rupture pour les éprouvettes analysées semble être fonction de la sévérité du traitement thermique, expliquant en partie l'évolution de la ductilité de ces différentes conditions. Ainsi, pour les traitements les moins sévères, ce sont souvent des amas de TiB_2 ou des zones fragiles qui en sont à l'origine. Ensuite, plus le traitement devient sévère, plus la conversion des TiB_2 se poursuit et moins ces zones sont observées. D'autres origines de rupture sont alors effectives, comme des porosités résiduelles.

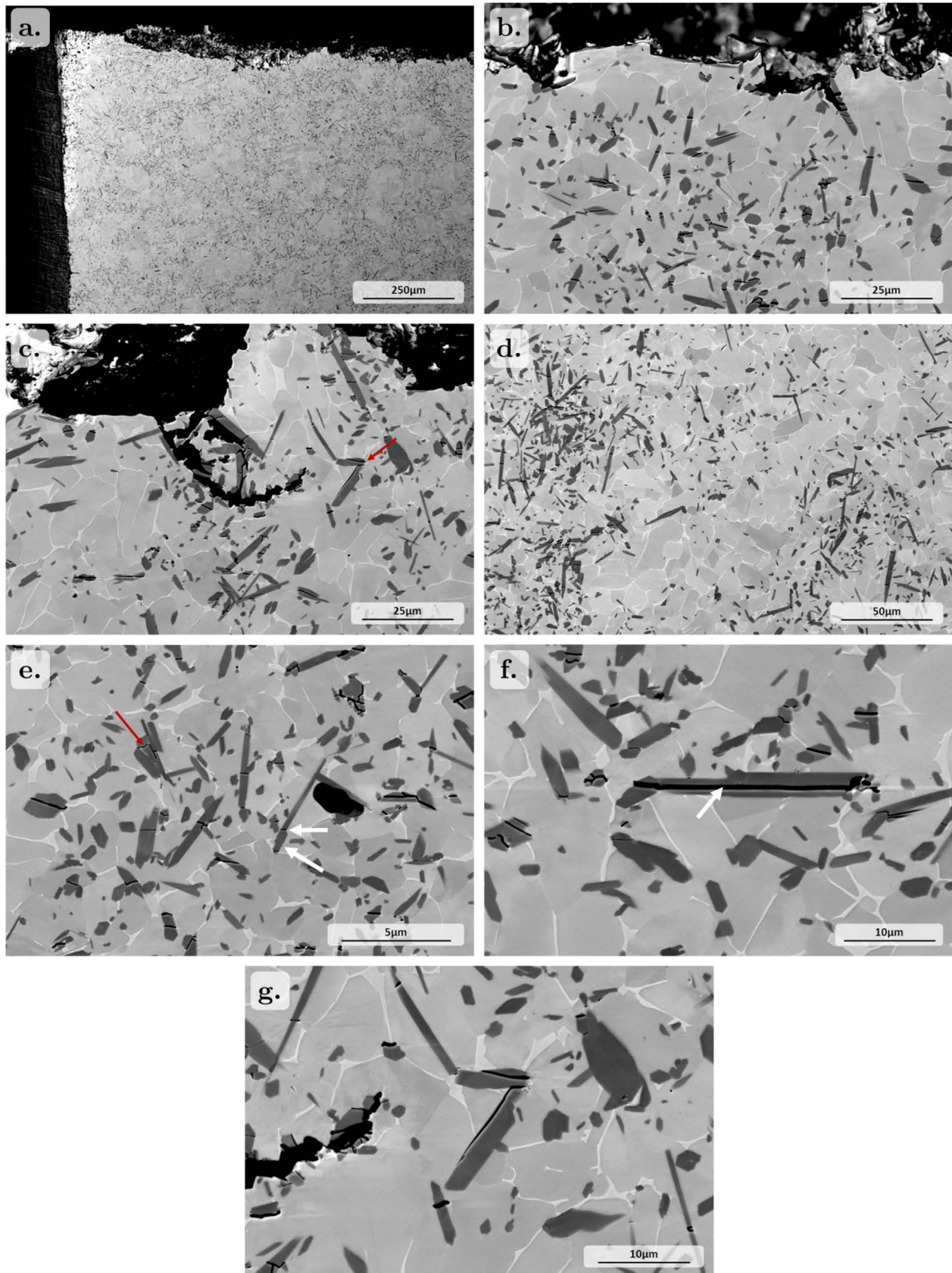


Figure 167 – Micrographies prises au MEB, en BSE, dans le sens orthogonal au faciès de rupture, pour une éprouvette de TA3V+5 wt.%TiB₂ brut de compaction, traitée thermiquement (1300°C-30min) : a, b et c. coupe orthogonale du faciès de rupture à faible et fort grandissement, d, e et f. zones loin de la zone de rupture principale, g. fissure se propageant parallèlement à l'interface matrice-renfort.

Enfin, pour les traitements les plus sévères, il est possible de tendre vers une rupture non

prématurée, qui ne se produira pas sur un défaut lié à l'élaboration/traitement du matériau, avec un comportement proche de celui déjà trouvé pour d'autres CMM [176].

La Figure 167 présente des microstructures observées dans le sens orthogonal au faciès de rupture pour le composite TA3V+5 wt.%TiB₂ brut de compaction et traité thermiquement. Ces micrographies proviennent d'une éprouvette traitée à 1300°C pendant 30 minutes. Les autres conditions de traitement thermique présentent des caractéristiques relativement similaires.

L'observation à faible grossissement (Figure 167a) montre que le profil est relativement plat, comme pour le composite brut de CIC. À plus fort grossissement, les micrographies 167b et 167c montrent que la fissure principale semble se propager entre les aiguilles cassées du faciès et à travers les grains α de la matrice. Des aiguilles cassées sont aussi observées sous le faciès, et sont à l'origine de fissures secondaires. Les amas d'aiguilles semblent être, dans ce cas, une source de fragilité, puisque qu'ils permettent une progression rapide de la fissure principale. Cet argument est appuyé par la présence de fissures secondaires aux interfaces aiguilles/aiguilles (sans lien apparent avec la matrice). Des exemples de ces cas sont indiqués sur la Figure 167 par des flèches rouges.

Les Figures 167d, e et f présentent des micrographies prises loin du faciès de rupture. Il est possible de distinguer de nombreuses aiguilles fissurées. Ces fissures apparaissent le plus souvent perpendiculairement à la direction de sollicitation, quelle que soit l'orientation des aiguilles. Il est à noter que les fissures apparaissent majoritairement lorsque les aiguilles sont de grande taille. Les aiguilles dont leur longueur est orientée dans la direction de sollicitation présentent plusieurs fissures (flèches blanches sur la micrographie 167e), alors qu'une seule fissure est observée pour les aiguilles ayant leur plus petite dimension dans le sens de la sollicitation (Figure 167f). Enfin, il est à noter que l'interface entre le renfort et la matrice semble très forte car la fissure se propage généralement dans le renfort, parallèlement à l'interface (Figure 167g).

Enfin, la matrice semble interrompre la propagation des fissures initiées dans les renforts. Aucun signe de déformation plastique (grains déformés ou macles, tel qu'il avait pu être observé dans le TA3V seul), n'a pu être observé, que ce soit dans la zone proche de la fissure principale, ou dans la zone plus éloignée, du fait du niveau de déformation total beaucoup plus faible.

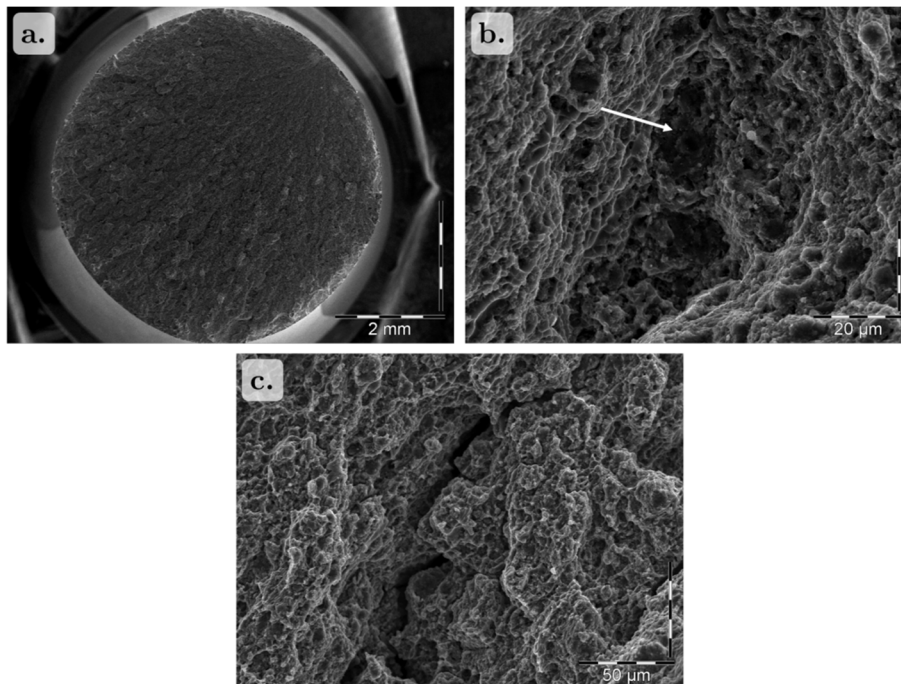


Figure 168 – Faciès de rupture typique (pris au MEB-SE) pour une éprouvette de traction d'un TA3V+5 wt.%TiB₂ brut d'extrusion sollicitée dans le sens long : a. faciès de rupture à faible grossissement, b. amas de TiB₂ à l'origine de la rupture, c. fissure orthogonale au plan de rupture principal.

IV.C.2.3. Composite TA3V+5 wt.%TiB₂ brut de compaction, extrudé sans et avec traitement thermique

Composite TA3V+5 wt.%TiB₂ brut de compaction et extrudé

La Figure 168 présente un faciès de rupture typique pour le composite brut de compaction et d'extrusion sollicité suivant le sens long. L'éprouvette présente un faciès très plat, sans striction, et comportant des lignes convergeant vers un point d'initiation unique. A plus fort grandissement (Figure 168b), nous pouvons constater qu'un amas de TiB₂ est à l'origine de cette rupture, amas comparable à celui identifié pour le composite brut de compaction. La Figure 168c permet aussi de confirmer le caractère fragile du matériau, avec l'apparition de fissures orthogonales au plan de rupture principale.

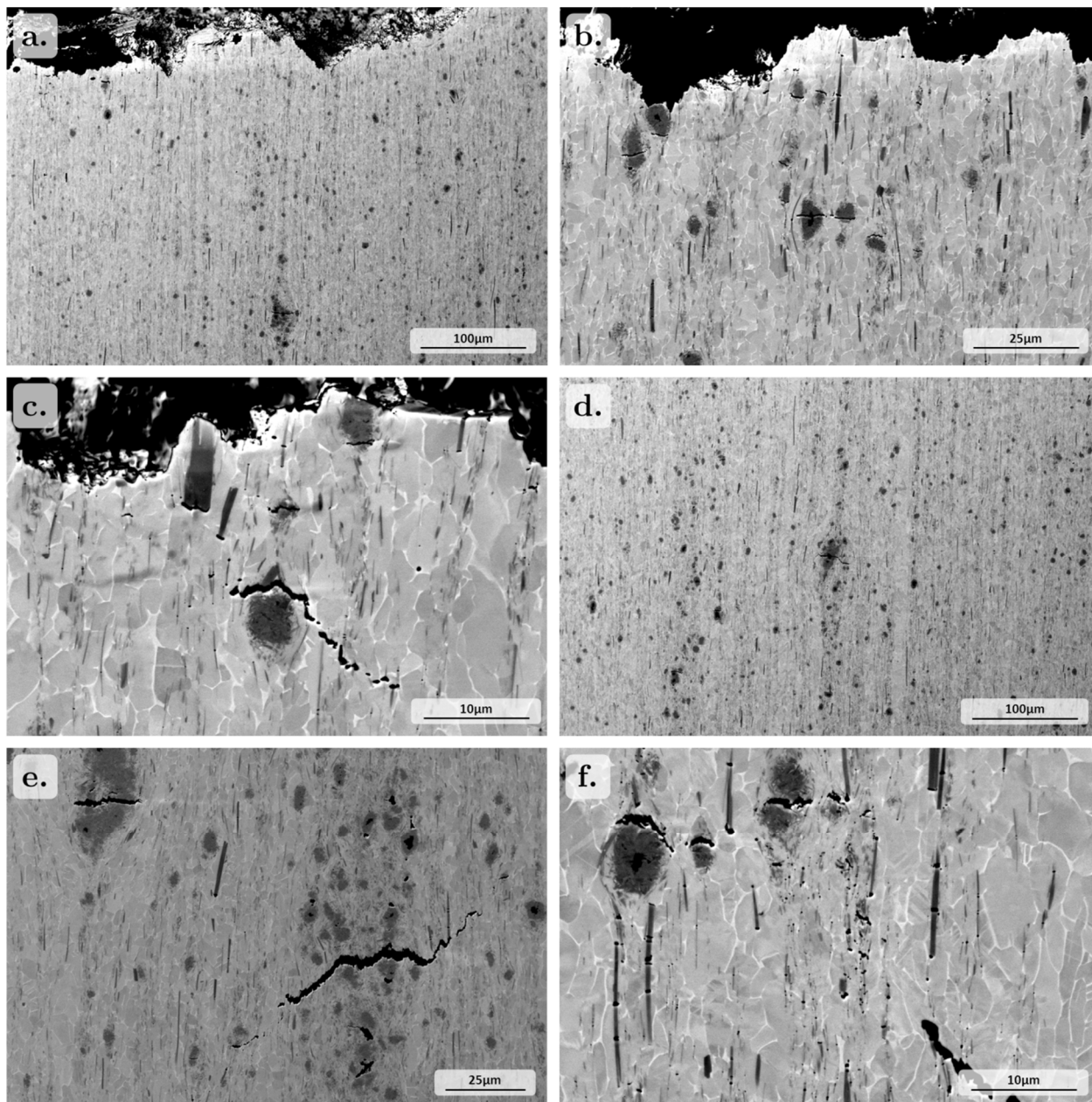


Figure 169 – Micrographies prises au MEB, en BSE, dans le sens orthogonal au faciès de rupture, pour le matériau composite TA3V+5 wt.%TiB₂ brut d'extrusion sollicité dans le sens long, dans une zone proche du faciès de rupture (a, b et c), et dans une zone éloignée du faciès de rupture (d, e et f).

Les observations dans le plan de coupe orthogonal à la fissure, à faible grandissement, ont révélé un profil assez accidenté et de nombreuses ruptures secondaires, comme illustré Figure 169a. À plus fort grandissement, (Figures 169b et 169c) les observations nous conduisent à penser que la

rupture principale s'est produite par propagation et jonction des différentes ruptures secondaires (Figure 169b). Ces ruptures secondaires s'initient soit directement dans le renfort, notamment dans les hérissons ou dans les aiguilles les plus grandes, soit par décohésion à l'interface entre la matrice et le renfort. C'est notamment le cas sur la Figure 169c, où les différents types de renfort (aiguilles fines et grandes, ainsi que hérissons) présentent des décohésions par rapport à la matrice.

L'étude de la zone éloignée du faciès de rupture permet de mieux comprendre les mécanismes de rupture dans ces renforts. Elle est présentée sur les Figures 169d, e et f. Dans cette zone éloignée du faciès de rupture, il est possible de trouver des zones endommagées, comme cela était le cas dans le composite brut de compaction. Ces zones endommagées correspondent très souvent à des hérissons (Figure 169d) ou à des amas de TiB_2/TiB (Figure 169e). Néanmoins, comme pour le composite brut de compaction, il ne semble pas y avoir de « mode » de rupture propre à ces hérissons. La fissure apparaît et se propage dans les hérissons, ou encore à l'interface entre la particule et la matrice, sans préférence. De plus, la propagation se fait toujours orthogonalement à la direction de sollicitation. Les comportements des grandes et petites aiguilles semblent assez similaires. Elles peuvent rompre en plusieurs parties et aux extrémités, à l'interface avec la matrice (Figure 169f). Les grandes aiguilles semblent néanmoins rompre avant les petites comme montré sur la Figure 169f. Dans tous les cas, cette rupture se fait là aussi de manière orthogonale à la direction de sollicitation.

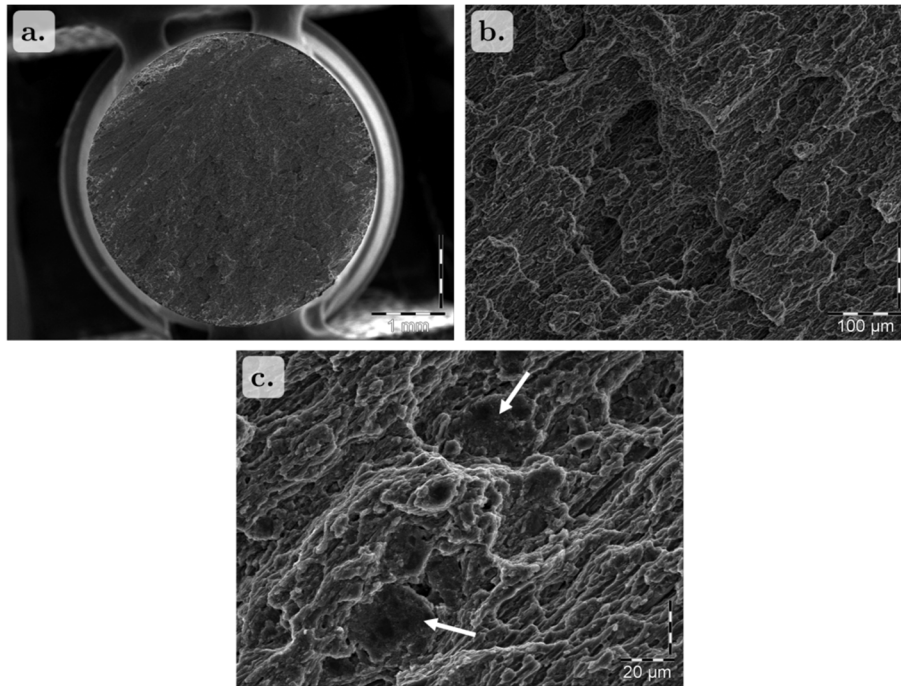


Figure 170 – Faciès de rupture typique (pris au MEB, en SE) pour une éprouvette de traction d'un TA3V+5 wt.%TiB₂ brut d'extrusion, prélevée dans la direction LT. a. et b. faciès de de rupture à faible et fort grandissement, c. amas de TiB₂.

La Figure 170 présente un faciès de rupture pour le composite brut d'extrusion sollicité dans la direction LT. Là encore, le faciès paraît très orienté, sans zone d'amorce facilement identifiable. Les lignes de propagation sont orientées dans le sens de l'extrusion. Des amas de TiB_2 par endroit ont été identifiés (Figure 170c) mais ne semblent plus être à l'origine de la rupture. L'observation de la microstructure dans le plan orthogonal à la fissure montre, comme pour la sollicitation suivant le sens long, l'apparition de nombreuses fissures dans les différentes zones fragiles.

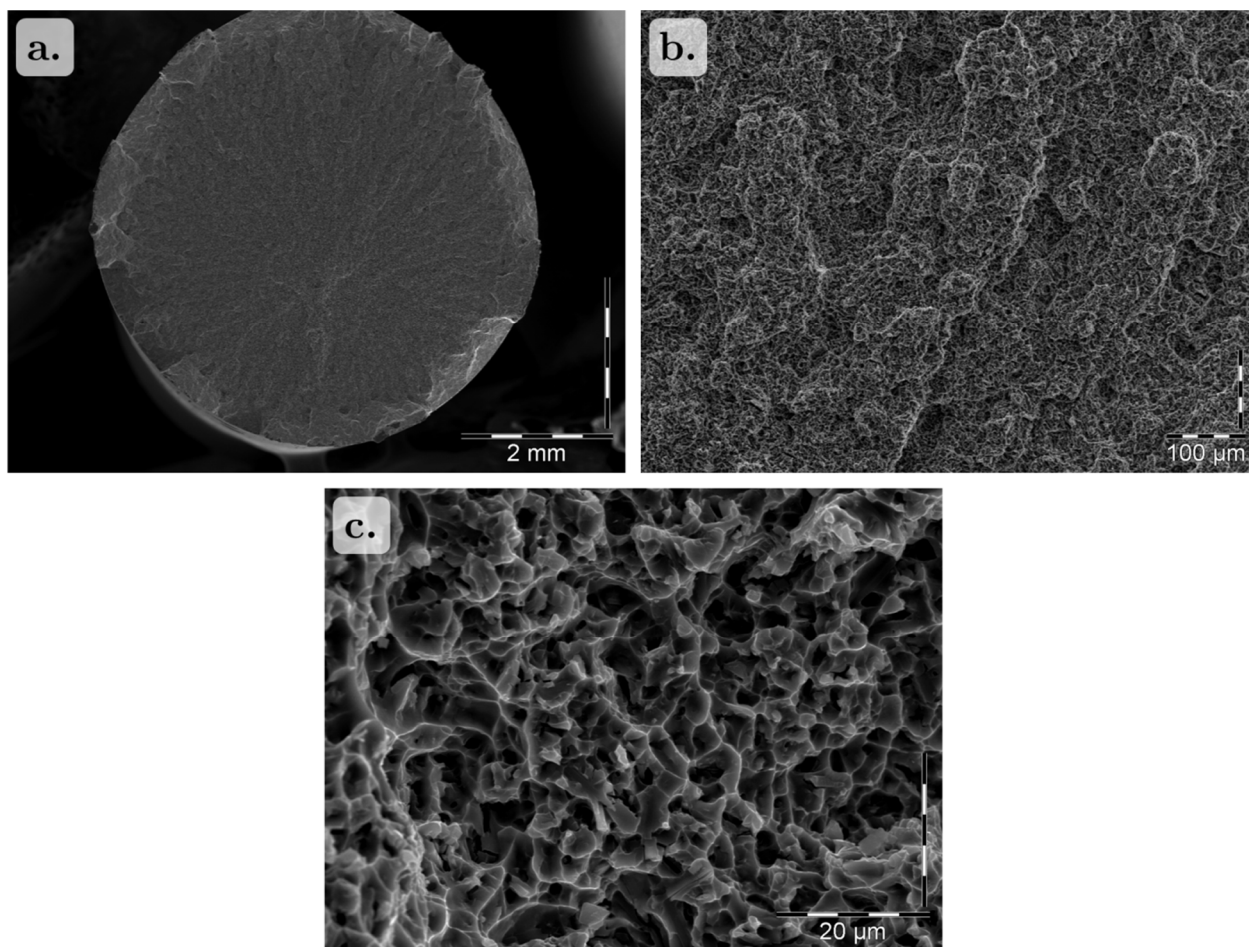


Figure 171 – Faciès de rupture typique (pris au MEB, en SE) pour une éprouvette de traction d'un TA3V+5 wt.%TiB₂ traité thermiquement (cas ici du traitement 1200°C-1h). a. vue globale du faciès de rupture, b et c. vues rapprochées, loin du site d'initiation.

Composite TA3V+5 wt.%TiB₂ brut de compaction, extrudé puis traité thermiquement

Dans le cas du composite extrudé, traité thermiquement et sollicité suivant le sens long, tous les échantillons présentent un faciès de rupture assez similaire, avec un profil relativement plat et très peu accidenté, comme illustré sur la Figure 171a. Ce profil est similaire à ceux observés pour les matériaux issus de la CIC et traités thermiquement.

A plus fort grossissement (voir Figure 171b), le faciès est assez homogène et aucune différence notable entre les zones renforcées et non renforcées ne peut être observée. Des cupules sont observées (Figure 171c), traduisant un caractère ductile dans certaines zones. Néanmoins, il est aussi possible d'identifier des aiguilles fragmentées suivant une direction orthogonale à la rupture principale. Sans ces ruptures, il est difficile de distinguer les aiguilles sur ces profils de rupture.

L'analyse des faciès a en général permis de converger vers l'origine de la rupture. Les défauts types identifiés pour ces matériaux extrudés et traités thermiquement sont illustrés sur la Figure 172 et rassemblés dans le Tableau 33 pour les différentes éprouvettes analysées, en fonction du traitement thermique. Les défauts types sont similaires à ceux observés pour le composite non extrudé et traité thermiquement.

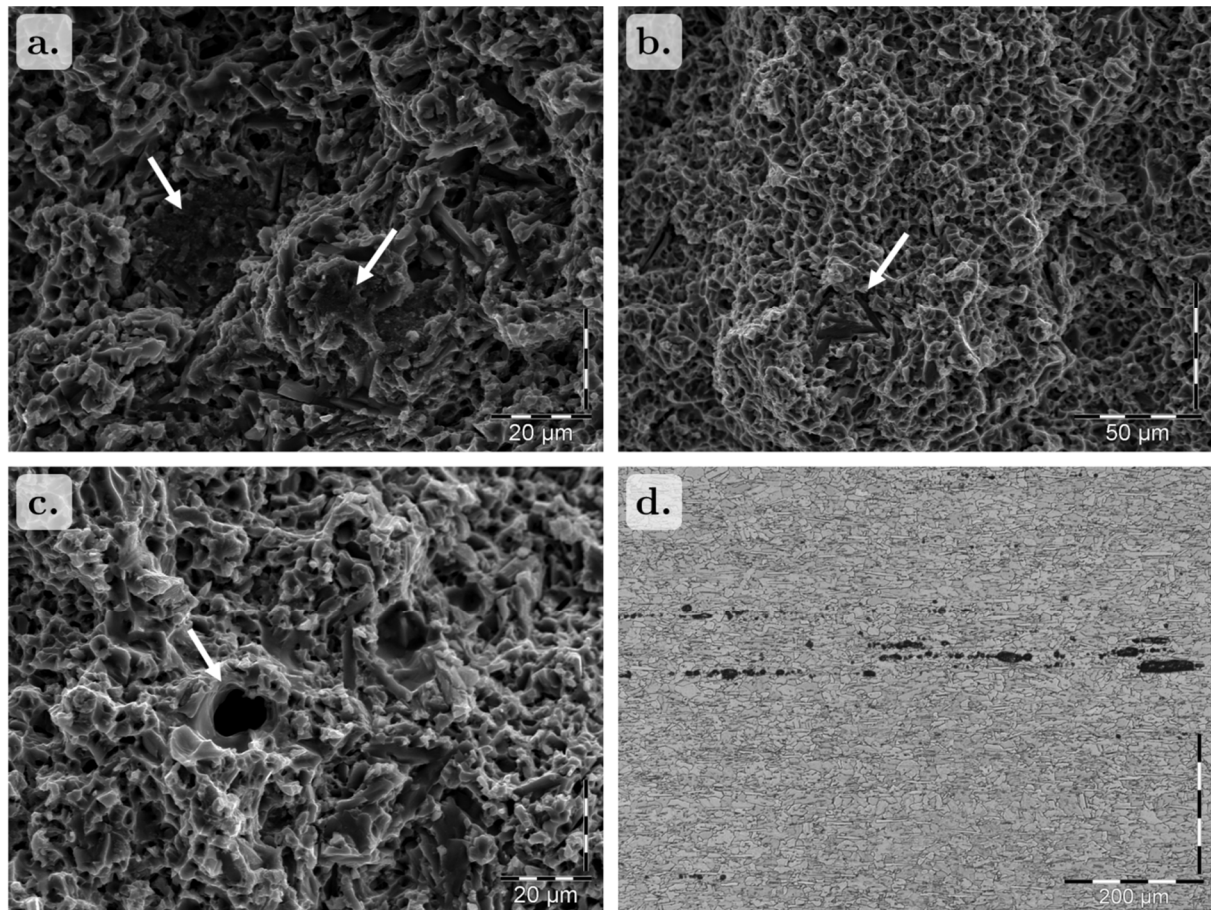


Figure 172 – Micrographies prises au MEB, en SE, ou en MO, des différents types de défauts trouvés à l’origine des ruptures pour les matériaux composites extrudés et traités thermiquement. a. zone fragile, b. aiguilles désorientées, c. porosités, d. chapelets de porosités observés en MO.

Tableau 33 – Causes trouvées par analyse fractographique pour l’initiation de la rupture des éprouvettes de traction du matériau TA3V+5 wt.%TiB₂ extrudé puis traité thermiquement.

Traitement Thermique	Éprouvette	Nature du site d’amorçage
1100°C - 4h	5DT4	Porosités et zone de fragilité
1200°C - 30min	5AT3	Porosités et zone de fragilité
1200°C - 1h	5CT4	Pas d’origine notable
1200°C - 4h	5ET4	Porosité et aiguilles désorientées
1300°C - 30min	5BT4	Aiguilles désorientées

Les observations sur les coupes transverses aux faciès de rupture montrent que les profils de rupture sont assez similaires quelles que soient les conditions de traitement thermique appliquées. La Figure 173 présente des micrographies à fort grandissement pour des échantillons traités à 1300°C-30min et 1100°C-4h.

Dans la zone proche du faciès de rupture (Figure 173a), nous notons la présence de cupules vues en coupe et d'aiguilles endommagées. La matrice dans cette zone présente des signes de déformation plastique, comme des macles qui apparaissent dans certains grains (flèches noires sur la micrographie 173a).

Les aiguilles les plus grandes sont en général fractionnées en plusieurs morceaux, que ce soit dans la zone proche ou la plus éloignée du faciès (Figure 173b). Lorsque plusieurs aiguilles sont accolées (flèches blanches sur les micrographies 173c et 173d), la fissure semble se propager en les traversant. Peu de cas d’endommagement entre la matrice et les extrémités de ces grandes aiguilles éloignées l’une de l’autre sont observés. C’est en revanche le cas pour les aiguilles fines proches l’une de

l'autre. Pour ces différentes ruptures (dans les aiguilles et aux extrémités), le sens de propagation est à chaque fois orthogonal à la direction de sollicitation, que ces aiguilles soient ou non légèrement désorientées par rapport à la direction d'extrusion. Dans la plupart des cas, l'endommagement est observé dans les aiguilles (cas de la micrographie 173a). Mais dans certains cas, la fissure se propage dans la matrice, lorsque la contrainte devient trop importante (micrographie 173f). Ceci peut conduire à une propagation facilitée des fissures lorsque les aiguilles sont faiblement espacées, et ainsi mener à une rupture prématurée de l'échantillon. Des hérissons endommagés ont également pu être observés dans le cas des traitements thermiques les moins sévères (Figure 173c).

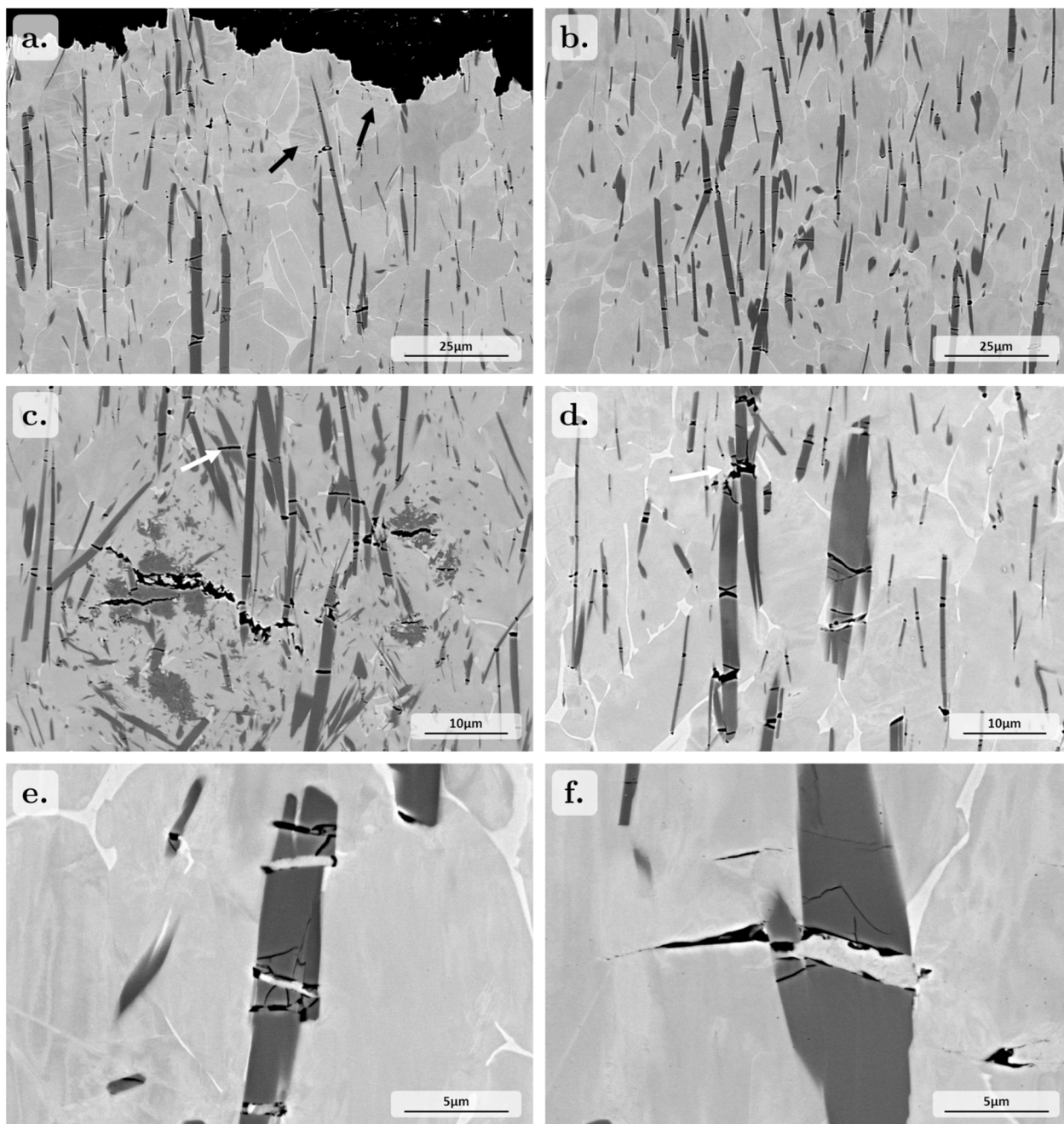


Figure 173 – Micrographies prises au MEB, en BSE, dans le sens orthogonal au faciès de rupture pour le matériau composite TA3V+5 wt.%TiB₂ traité thermiquement (cas ici des traitements 1300°C-30min (micrographies b, e et f) et 1100°C-4h (micrographies a, c et d)). a. zone proche du faciès de rupture, b, c et d. zones éloignées du faciès de rupture, e et f. exemples de fissures s'arrêtant à l'interface matrice-renfort ou se propageant dans la matrice.

Le faciès de rupture pour un échantillon sollicité suivant le sens LT est reporté en Figure 174. Ce faciès de rupture est typique de ceux des éprouvettes de composite après extrusion et traitement

thermique, sollicitées suivant la direction LT. Les remarques suivantes sont donc valables pour les différentes conditions de traitements. Le faciès de rupture ne comporte que très peu d'informations sur son comportement mécanique, comme pour le composite non extrudé. Il est plat dans l'ensemble, présente une striction très faible, et peut présenter localement une dénivellation importante.

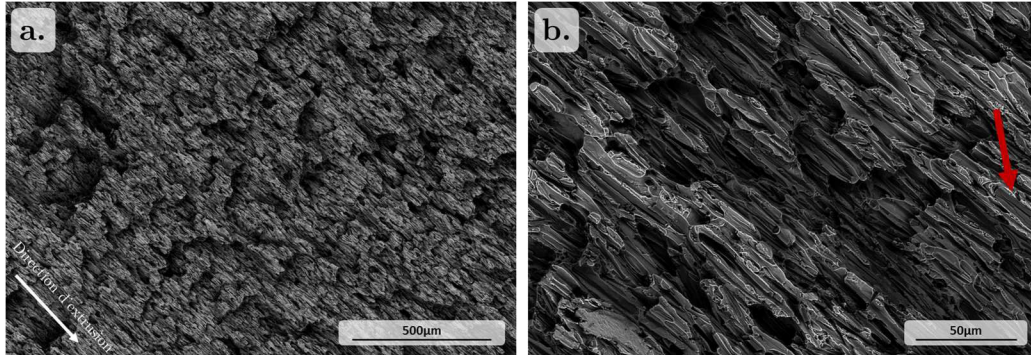


Figure 174 – Faciès de rupture typique (pris au MEB, en SE) pour une éprouvette de traction d'un TA3V+5 wt.%TiB₂ traité thermiquement, sollicitée dans la direction LT (cas ici du traitement 1300°C-30min) (a. à faible grossissement, b. à fort grossissement)

Les faciès révèlent de nombreuses aiguilles orientées dans le sens de l'extrusion. À plus fort grossissement (Figure 174b), il est possible de voir des aiguilles, pour certaines cassées (flèche rouge). Peu de cupules sont notables dans la matrice, quelles que soient les conditions de traitement thermique. Les quelques cupules sont orientées dans la direction d'extrusion. Nous n'avons pas identifié de lignes de convergence et en conséquence les origines de la rupture.

Des micrographies obtenues dans le plan orthogonal au faciès de rupture sont présentées sur la Figure 175. L'observation à faible grossissement (Figure 175a) permet de mettre en évidence un profil assez plat bien que très sinueux localement.

À grossissement intermédiaire (Figure 175b), il semble très difficile de distinguer des aiguilles endommagées ; des ruptures secondaires, juste sous le faciès de rupture, sont identifiables. L'observation de l'endommagement des aiguilles nécessite des observations à plus fort grossissement (Figure 175c). Comme pour le composite sollicité dans le sens L, nous avons rencontré des fissures créées au sein des renforts voisins qui se sont rejointes, conduisant ainsi à des fissures de taille plus importante et menant à la ruine des échantillons.

Les observations dans la zone éloignée du faciès de rupture révèlent des aiguilles contenant des fissures (Figure 175d). Les observations sont similaires à celles pour le sens long. Les fissures apparaissent dans le sens orthogonal à la direction de sollicitation, quelle que soit l'orientation des aiguilles. Pour les aiguilles de dimension plus importante orientées dans la direction de sollicitation, une rupture en 2 parties de l'aiguille est en générale observée (Figure 175d). Enfin, dans le cas d'aiguilles proches, la fissure peut se propager à travers elles, où bifurquer au sein même des aiguilles (Figure 175e). Egalement pour ces zones, peu de fissures sont observées aux interfaces matrice/renfort, la matrice agissant comme un obstacle à la propagation des fissures initiées dans le renfort. Pour les zones plus endommagées, nous avons observé des lignes de déformation dans les grains de matrice environnants (flèches blanches sur la Figure 175e), voire même des macles montrant la sollicitation importante de la matrice dans ces zones.

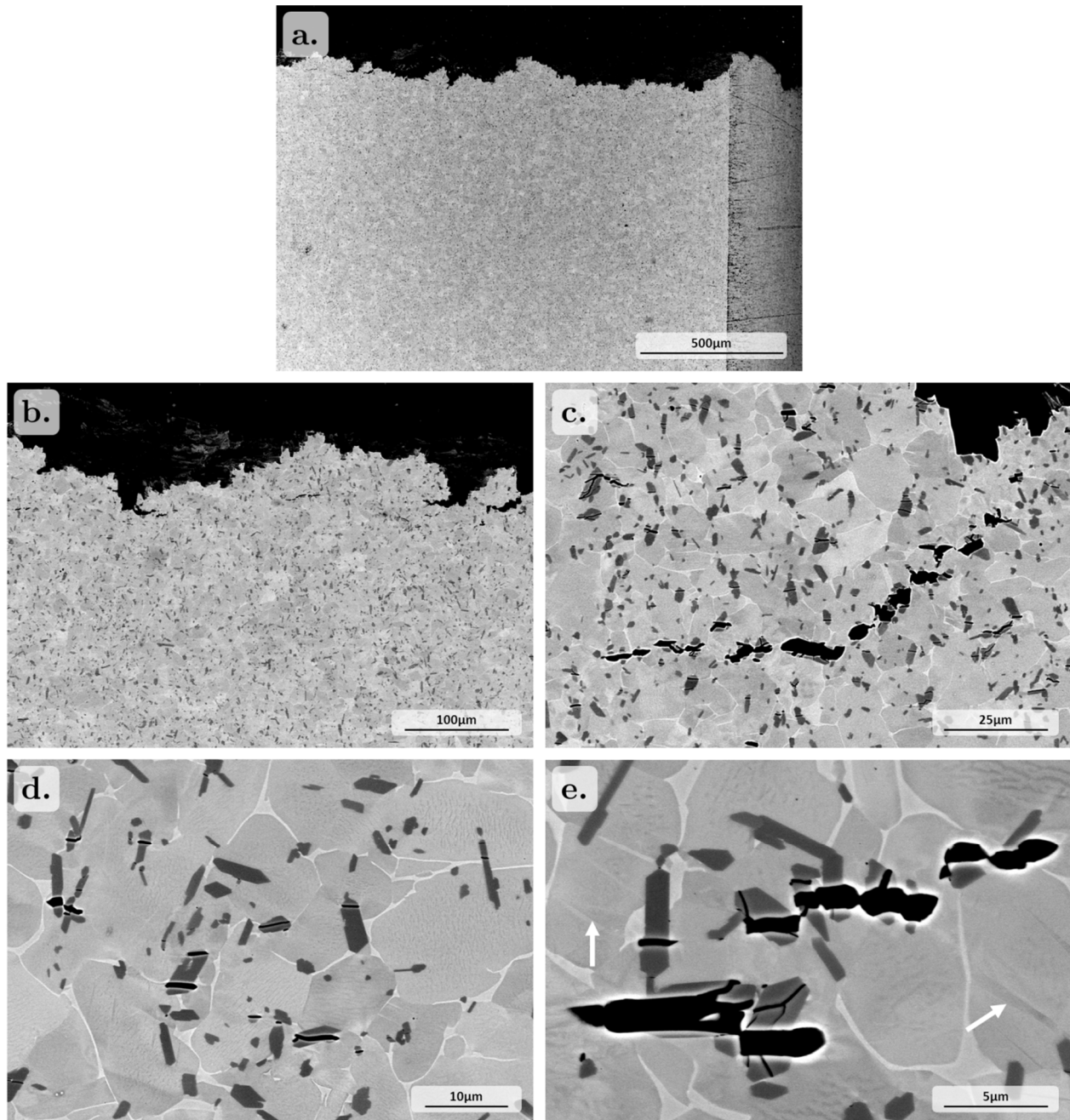


Figure 175 – Micrographies prises au MEB, en BSE, d’une coupe orthogonale au faciès de rupture d’une éprouvette de traction LT, pour le matériau composite TA3V+5 wt.%TiB₂ traité thermiquement (1100°C-4h) : a. vue d’ensemble, b et c. vues proches du faciès de rupture, d et e. vues éloignées du faciès de rupture.

IV.D. Bilan et Discussions

L’étude des relations microstructures-propriétés mécaniques du composite TA3V-TiB a mis en exergue le rôle des renforts dont la présence conduit à une augmentation du module de Young et de la limite d’élasticité, mais également, à une diminution de l’allongement à rupture. L’étude des faciès de rupture et des sites d’initiation de la rupture a également révélé le rôle des renforts, leur état structural, leur microstructure comme leur répartition spatiale. L’endommagement est créé dans le renfort ou à l’interface renfort/matrice. Une transformation incomplète de TiB₂ en TiB-B27 comme une densité locale de renforts élevée sont des sources de rupture précoce pour le composite. La répartition spatiale des renforts est également importante. Une proximité des renforts conduit à un chemin aisé de propagation des fissures ou de la fissure principale. Enfin, la probabilité d’initier des ruptures dans le renfort dépend de sa taille. Ces différentes observations

montrent qu'il est nécessaire de bien préciser les cinétiques de formation des renforts TiB-B27 comme les évolutions de leur taille et de leur répartition spatiale. Ces éléments permettent d'optimiser les traitements pour avoir des gains en limite d'élasticité et module de Young et disposer d'un minimum de déformation à rupture.

Dans cette partie, nous discutons plus avant les évolutions des renforts après traitement thermique en analysant l'effet de la température et du temps de maintien, comme celui de l'extrusion. Puis nous faisons le lien entre les valeurs de module de Young et de limite d'élasticité, et la microstructure.

IV.D.1. Influence des traitements thermiques et thermomécaniques sur la microstructure des matériaux composites

Renfort

L'ensemble des résultats du Chapitre III a montré qu'après CIC, les composites à matrice TA6V et TiGr2 contiennent des renforts partiellement transformés. Les borures ont principalement la structure cristalline du borure métastable TiB-B_f. Cette même tendance est observée dans le composite TA3V+5 wt.%TiB₂ ayant subi le traitement de CIC. La répartition des borures est de l'ordre de 85 % de TiB-B_f, 12 % de TiB-B27 et 3 % de TiB₂ (voir Annexe H, p.219). Les morphologies des renforts partiellement transformés sont soit celle d'une forme de hérisson pouvant encore contenir un cœur de TiB₂, soit de fines aiguilles, soit encore quelques grandes aiguilles.

L'application d'un traitement thermique additionnel à température suffisamment élevée permet :

- de poursuivre la cinétique de conversion des petites aiguilles de TiB-B_f, des hérissons et des TiB₂ restant après compaction ;
- une croissance/coalescence des petites aiguilles pour former de grandes aiguilles réparties de manière plus homogène.

Ces étapes sont essentielles pour atteindre un minimum de ductilité.

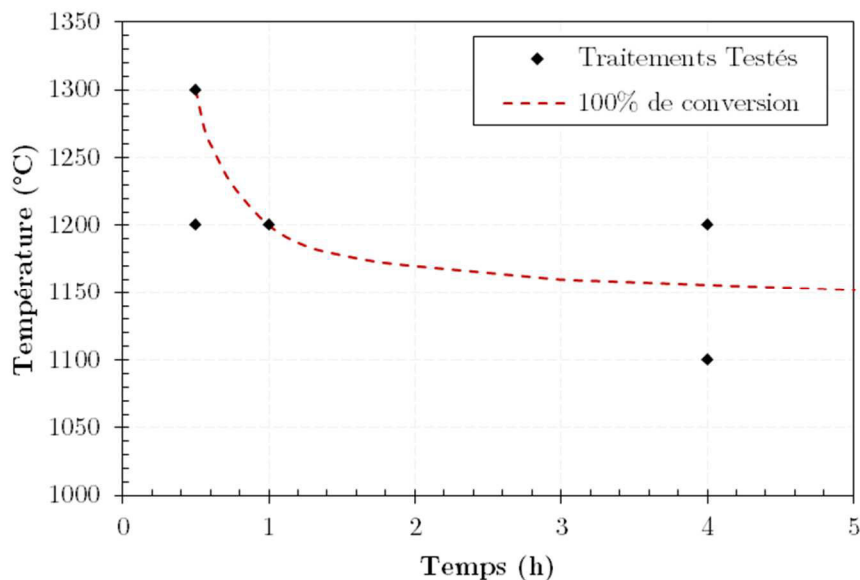


Figure 176 – Diagramme d'équivalence temps-température pour la conversion du renfort en TiB-B27, pour un composite TA3V+5 wt.%TiB₂.

À partir des observations microstructurales du composite après traitement thermique et aussi des échantillons de traction après rupture, nous avons établi un diagramme temps-température (Figure 176) dans lequel est estimée la fin de la conversion des TiB₂ en TiB-B27 pour le composite de composition initiale TA3V+5 wt.%TiB₂. Ce diagramme nous montre que la fin de transformation n'est pas complète après un maintien de 4 heures à 1100°C, contrairement à un maintien d'1 heure à 1200°C ou de 30 minutes à 1300°C. Ce résultat, issu des observations microstructurales, est tout

à fait en accord avec la cinétique de conversion obtenue par DRXHE *in situ* au cours d'un chauffage continu de ce composite, pour laquelle les borures ont tous une structure TiB-B27 à partir de 1300°C (Annexe H).

Le Chapitre III a permis de montrer l'impact de l'état structural/microstructural de la matrice sur la conversion et la croissance du renfort avec notamment la formation de TiB-B27 qui se produit rapidement lorsque la température est proche de la température de transus β du composite. Les résultats présentés ici confirment ce fait, et montrent qu'il est possible d'atteindre un niveau de conversion et de croissance du renfort intéressant à des températures relativement basses, ou pour des temps relativement courts. Il est difficile de vérifier dans les travaux de la littérature le lien entre la cinétique rapide de conversion et croissance des TiB-B27, et le positionnement de la température par rapport à la température de transus β du composite car cette dernière est rarement précisée.

Pour l'ensemble des conditions de traitement appliquées, les borures se présentent principalement sous forme d'aiguilles grossières de TiB-B27. Leur taille apparente croît (augmentation des Férets maximum et minimum) lorsque la durée de traitement augmente ou lorsque la température de traitement est plus élevée. Le facteur de forme apparent reste relativement constant (matériau non extrudé). Nos résultats confirment ceux publiés, pour d'autres matrices base titane [6,33,99,145]. Néanmoins, les conditions de traitement que nous avons appliquées sont d'une sévérité moindre que ceux utilisés dans la littérature. En effet, les auteurs ont appliqué des maintiens jusqu'à plusieurs dizaines d'heures à 1100°C ou 1300°C, pour un résultat équivalent et des taux de renforts proches.

Une homogénéisation de la distribution spatiale du renfort a aussi été observée, du fait de la croissance des aiguilles dans les zones initialement sans renfort et de la croissance des particules les plus grossières au détriment des plus petites. Cette observation rejoint les travaux de Gorse dans lesquels il a observé deux populations d'aiguilles avec une dissolution des fines aiguilles au profit de la croissance des plus grandes lorsque la durée de traitement augmente [6]. L'homogénéisation spatiale permet d'augmenter l'espacement moyen entre les renforts, d'en diminuer le nombre et donc de diminuer le nombre de zones de fragilité.

Pour le composite extrudé, le traitement de déformation à chaud seul ne modifie que très peu la morphologie des renforts, et leur composition. C'était l'objectif en utilisant une température relativement basse par rapport aux températures nécessaires pour la transformation du renfort. Néanmoins, des différences sont à signaler par rapport au composite brut de compaction.

- La première est relative aux agrégats de renforts : les particules les composant, bien que très peu modifiés par la mise en forme, se sont en partie dissociées et réparties dans la matrice. Ceci a pour conséquence, d'une part une amélioration de la distribution spatiale du renfort, avec des agrégats de plus faible taille et d'autre part, l'apparition de porosités/endommagement car la matrice n'a pas pu s'écouler entre les renforts lors de la déformation plastique.
- La seconde est une orientation des aiguilles dans le sens de l'extrusion. La quasi-totalité des aiguilles est orientée dans cette direction (sauf autour des gros agrégats, ce qui fait bien apparaître les lignes de déformation à ces endroits). Leur aspect très allongé, et très fin sur les coupes transverses, est confirmé. Les analyses EBSD confirment l'orientation cristallographique $\langle 010 \rangle$ des aiguilles parallèle à la direction d'extrusion ; cette direction correspond au sens long des aiguilles (voir Chapitre I).
- La troisième correspond à la forme des zones sans renforts. Dans le matériau brut de compaction, ces zones sont globalement équiaxes. Elles deviennent fortement allongées et aplaties à l'issue de l'extrusion.

Lorsque les traitements thermiques de conversion sont appliqués après extrusion, les évolutions des renforts sont similaires à celles observées pour le matériau brut de compaction. Il y a une transformation quasi-totale du renfort : hérissons et fines aiguilles vers des aiguilles grossières, correspondant au TiB-B27. Ces aiguilles restent en grande partie orientées dans la direction

d'extrusion. Toutefois, pour les traitements les moins sévères, il subsiste des hérissons. L'équivalence temps-température proposée plus haut n'est que très impactée par l'apport d'une déformation plastique préalable. Une accélération des cinétiques d'évolution pourrait être attendue. Mais il est fort probable que l'étape de restauration soit effective très rapidement avant les changements de phases.

Cependant, la déformation par extrusion conduit à un élargissement beaucoup plus marqué des renforts. Le Ferêt maximum des aiguilles est deux fois plus important, en comparaison au composite non extrudé et pour le même traitement thermique additionnel, alors que le Ferêt minimum reste sensiblement égal voire légèrement inférieur ($0,9 \mu\text{m}$ extrudé/ $1,3 \mu\text{m}$ brut de CIC) pour les conditions les plus sévères. Enfin, l'écrasement du matériau réduit la distance entre zones renforcées et conduit après traitement thermique à une distance entre renforts plus grande.

Le traitement thermique ayant été appliqué après extrusion, une distribution plus aléatoire des grandes aiguilles aurait pu être attendue. Deux explications peuvent être données pour cette croissance orientée des aiguilles dans le composite :

- la croissance des aiguilles se fait en relation d'orientation avec la matrice environnante lors du traitement de conversion. La matrice étant fortement texturée du fait de l'extrusion, et majoritairement β pour les différents traitements appliqués, cela impliquerait une relation d'orientation entre TiB-B27 et β . De nombreuses relations d'orientation entre ces deux phases ont pu être trouvées dans la littérature (voir Tableau 5, p.34). Néanmoins, il n'a pas été possible de retrouver ces relations d'orientation lors des analyses faites au cours du Chapitre III, ou des analyses faites localement par EBSD dans ce Chapitre IV. Il faut cependant garder à l'esprit que la fraction de phase β à température ambiante est faible, et que celle pouvant être en relation d'orientation au cours de la croissance des borures a pu disparaître.

- La croissance se fait à partir des borures TiB-B27 déjà existants dans le composite, et eux-même déjà orientés du fait de l'extrusion. En effet, nous avons pu constater que dans le composite brut de CIC et extrudé, toutes les petites aiguilles étaient déjà orientées dans la direction d'extrusion. Suivant les mécanismes décrits dans la littérature (voir I.D.2.1, p.24) et dans le Chapitre III, la croissance des aiguilles se fait principalement selon la direction $\langle 010 \rangle$, qui correspond à la direction d'extrusion.

Matrice

La microstructure du composite avec une matrice de TA3V et dans l'état brut de CIC, est conforme à celle attendue à la vue des résultats du Chapitre III. Les grains α sont équiaxes et d'une taille plus importante dans les zones sans renforts. Après traitement thermique de conversion, ces mêmes caractéristiques sont observées. L'analyse EBSD a permis de quantifier les tailles de grains α et β dans les zones renforcées et non renforcées. La taille de grains α , voisine de $7-8 \mu\text{m}$, varie légèrement en fonction du traitement. Elle est maximum pour le traitement de $1200^\circ\text{C}-4\text{h}$. Mais, les grains α sont globalement plus petits, notamment en longueur, que ceux observés dans l'alliage TA3V brut de CIC, confirmant pour cet alliage la diminution de la taille des grains en présence de borures trouvée précédemment dans la littérature pour d'autres alliages [33,99,145,154].

Après extrusion à la température de 1050°C , température pour laquelle le taux de phase α est voisin de 20 %, le composite présente une microstructure de la matrice et une texture différentes de celles obtenues pour le matériau TA3V sans renforts, extrudé à 920°C , température à laquelle la quantité de phase α est aussi voisine de 20 %.

Pour le matériau TA3V, la morphologie de la phase α est lamellaire alors que la matrice du composite présente un mélange de grains α équiaxes dans les zones renforcées et des grains tendant vers une morphologie lamellaire dans les zones sans renforts.

La morphologie α lamellaire pour le TA3V seul et la texture associée proviennent certainement d'un passage dans le domaine monphasé β dû à un auto échauffement lors de l'extrusion.

L'auto échauffement, lié au travail mécanique fourni lors de la déformation plastique, peut être estimé par le produit (contrainte d'écoulement x déformation plastique) et en considérant une

transformation adiabatique. Les mesures faites au cours de l'extrusion ont conduit aux valeurs de la contrainte d'écoulement pour ces deux matériaux à leur température d'extrusion respective : elles sont similaires et proche de 180 MPa. Ceci mène donc à un auto échauffement comparable entre les deux matériaux. L'absence d'une morphologie lamellaire pour le composite peut être liée à deux facteurs :

- une cinétique de dissolution de la phase α plus lente dans le composite par rapport au matériau seul. Une évolution lente du taux de phase α dans le composite a été caractérisée par DRXHE (Annexe H). Un auto-échauffement équivalent entre ces deux matériaux peut donc mener à une dissolution complète de la phase α pour le TA3V seul, alors que la dissolution de la phase α , due à l'auto échauffement ne serait que partielle pour le composite. Au moment de l'extrusion, les zones avec des renforts seraient plus riches en phase α ;
- une vitesse de germination de la phase α sur les renforts beaucoup plus rapide, qui peut conduire à de nombreux et très petits précipités. Dans les zones sans renforts, également plus pauvres en éléments α -gènes, la présence de morphologie lamellaire grossière peut traduire un passage dans le domaine β , comme confirmé par la différence de chimie entre les deux zones (voir Chapitre III).

L'analyse EBSD a aussi permis de déterminer approximativement la taille des grains β après les traitements. Comme pour le matériau brut de compaction, ces grains ont une taille très faible ($< 50 \mu\text{m}$ pour la plupart) malgré un passage à très haute température. Les renforts conduisent bien à limiter la croissance des grains β (voir Chapitre III). Malgré l'homogénéisation de la distribution spatiale des renforts du fait de l'extrusion et du traitement thermique, nous distinguons toujours une différence entre les zones renforcées et les zones contenant moins de renforts. Dans ces zones, les grains β sont plus grands et de forme plus allongée (à cause de la plus grande distance entre les borures).

La texture de la phase α du TA3V seul extrudé peut être liée à une texture de déformation de la phase β avec des plans denses perpendiculaires à la direction d'extrusion. Du fait des relations d'orientation associées à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ au refroidissement, voire d'une sélection de variants due à la microstructure de déformation et des conditions de refroidissement [258] les plans $\{0001\}_\alpha$ sont orientées perpendiculairement à la direction d'extrusion. La texture de la phase α dans le composite brut d'extrusion présente également un pôle $\{0001\}_\alpha$ proche de la direction d'extrusion. Les pôles $\{110\}_\beta$ et $\{010\}_{B27}$ sont également voisins de cette direction, bien que légèrement désorientés. L'intensité du pôle $\{0001\}_\alpha$ est cependant plus faible dans le composite en comparaison à l'intensité mesurée pour la phase α dans le TA3V seul. La texture de la phase α est sensiblement la même après traitements thermiques de conversion, avec le plan basal orienté perpendiculairement à la direction d'extrusion. L'intensité du pôle $\{0001\}_\alpha$ est cependant bien plus importante après traitement thermique. De plus, la seconde composante de la texture trouvée dans le matériau brut d'extrusion est annihilée par ces traitements au profit de la texture d'extrusion. Il est intéressant de noter que les renforts présentent une texture très marquée avec un pôle $\{010\}_{B27}$ voisin de la direction d'extrusion et parallèle au pôle $\{0001\}_\alpha$. La phase β présente également une intensité accrue du pôle $\{110\}_\beta$ proche de la direction d'extrusion ; l'intensité est cependant du même ordre de grandeur que celle obtenue pour l'état extrudé.

Ces mêmes textures ayant été obtenues pour des conditions de traitement thermiques plus sévères (aux températures supérieures à la température de transus β du composite), il est possible d'associer la forte texture de la phase α à celle des borures TiB-B27. La phase α qui se forme au refroidissement germe sur les borures en relation d'orientation avec la phase parente β et les borures (voir I.D.2.3, p.32).

IV.D.2. Relations microstructures - propriétés mécaniques

IV.D.2.1. Comportement élastique

Les propriétés mécaniques du TA3V seul, brut de CIC ou extrudé, sont assez proches de celles

attendues pour cet alliage produit par métallurgie des poudres [2]. La légère anisotropie des propriétés pour le matériau extrudé peut être expliquée par sa texture assez forte. En effet, les propriétés élastiques de la phase α étant très anisotropes (Figure 177), la présence de nombreux grains α dont le plan basal est perpendiculaire à la direction d'extrusion, conduit à une augmentation de la valeur du module de Young.

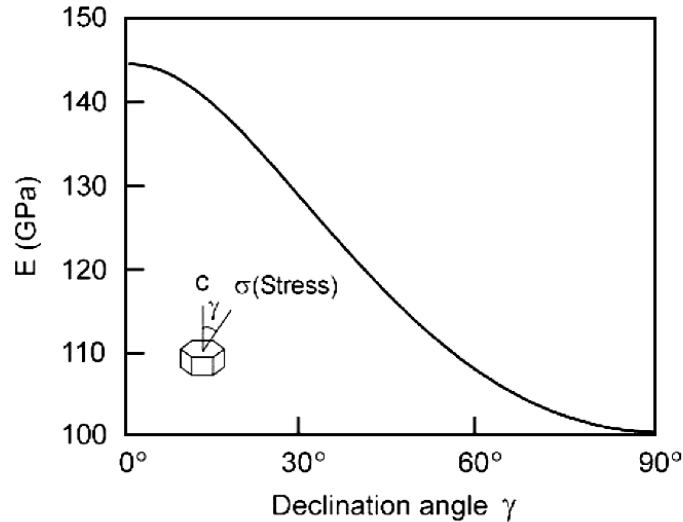


Figure 177 – Extrait de [2] – Influence de la direction de sollicitation (γ) sur le module de Young E de la phase α .

L'ajout de renforts conduit à une augmentation notable du module de Young du composite en comparaison au TA6V seul car le module de Young des renforts est plus élevé que celui de la matrice. À l'état brut de CIC, alors que le composite ne présente aucune texture, l'augmentation de module de Young est de 25 GPa. À cette étape, les renforts sont présents sous plusieurs formes (aiguilles fines, hérissons, voire TiB_2). Sur la base des valeurs de module du TiB_2 (550 GPa) et de celui des TiB (compris entre 300 GPa et 550 GPa), il est intéressant de noter que le transfert de charge est déjà effectif à ce stade.

L'augmentation du module de Young est plus marquée pour le matériau extrudé dans le sens long. Dans le cas du TA3V seul extrudé, il est de 110 GPa alors qu'il est de 148 GPa pour le composite extrudé. Si les composantes de la texture de la phase α dans le composite sont similaires à celles du TA3V, la texture est plus marquée pour le composite. Ceci peut conduire à une augmentation du module de Young du composite pour le matériau extrudé. D'autres paramètres relatifs aux renforts peuvent également expliquer cette augmentation plus importante du module de Young du fait de l'arrangement des aiguilles dans la direction d'extrusion.

- Une modification de la capacité du renfort à modifier les propriétés mécaniques du composite. Les travaux synthétisés par Clyne et Withers [176] ont montré que cette capacité du renfort dépend de sa forme, et de la direction de sollicitation par rapport à cette forme. Ainsi, le module de Young est plus important lorsque les aiguilles sont sollicitées dans leur sens le plus long. Nous observons un module de Young plus important pour le composite sollicité dans le sens long par rapport au sens travers.
- Une anisotropie des propriétés des cristaux de TiB en fonction de leur orientation [140]. L'étude par EBSD a montré que les renforts TiB présentent une texture très forte après extrusion, avec la direction $\langle 010 \rangle$ dans le sens L d'extrusion, correspondant à un Module de Young élevé dans le cristal de TiB [140].

Le traitement thermique n'a que peu d'influence sur le module de Young du composite brut de CIC ou sur l'extrudé en sens travers. Comme montré en I.D.3.1, le comportement élastique du composite est très dépendant du taux et du facteur de forme des renforts. Or, le taux de renforts reste constant pour les différentes conditions de traitement thermique, et, bien que les dimensions

apparentes des aiguilles varient, le facteur de forme apparent reste constant. Cette faible variation semble donc en accord avec ces observations.

En revanche, nous avons mesuré un gain de 10 GPa en moyenne à l'issue des traitements thermiques lorsque le composite est sollicité dans le sens long. En considérant que la texture des grains α est la même, cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation progressive du facteur de forme des borures avec le traitement, renforçant ainsi capacité à renforcer le composite (voir Figure 32). Les TiB ont en effet un facteur de forme compris entre 1 et 10 et, de fait, une faible modification de ce facteur peut avoir une importante influence sur le module de Young du composite.

Nous avons appliqué les modèles analytiques, brièvement rappelés Annexe C, p.195, pour estimer le module de Young des différents composites, et avons comparé les valeurs calculées aux résultats expérimentaux. Nous avons considéré soit une orientation aléatoire des renforts (« composite 3D ») ; soit une orientation des renforts dans la direction d'extrusion, en considérant un composite 1D. Plusieurs approches ont été menées afin de retenir celle la plus adaptée pour estimer le module de Young des CMM Ti-TiB

Les données utilisées pour ces calculs sont regroupées dans le Tableau 34. Le taux de renforts considéré est celui obtenu par DRXHE (8,5 wt.%) et les dimensions des renforts sont celles mesurées par analyse d'image (voir IV.B.2.2). Enfin, la valeur du module de Young de la matrice est celle trouvée pour les essais sur la matrice TA3V seule.

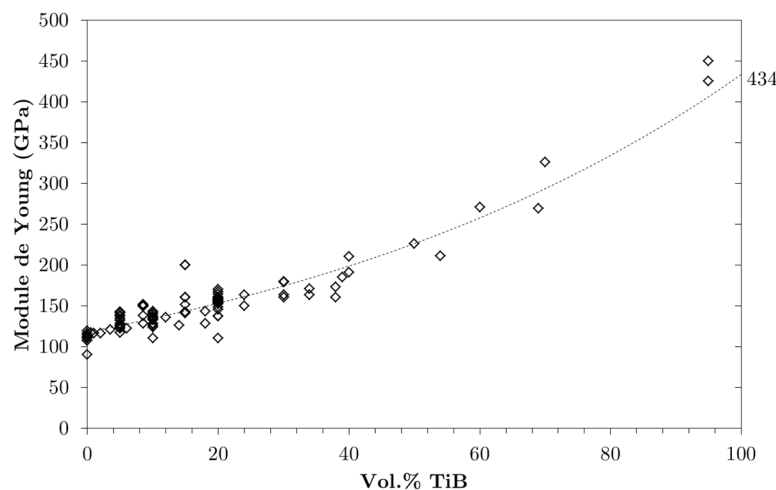


Figure 178 – Estimation du module de Young de TiB extrapolée à partir des données de module pour les composites produits par métallurgie des poudres dans la littérature.

Il est possible aussi d'estimer la valeur du module de Young à partir de toutes les valeurs de module de Young des composites Ti-TiB mesurées et en les traçant en fonction du taux de renforts. La Figure 178 montre le résultat obtenu. Sont reportés uniquement les modules de Young pour les composites produits par métallurgie des poudres, car ceux produits par les autres voies montrent trop de dispersion pour les faibles taux de TiB. Une évolution croissante du module est obtenue, que nous avons décrite par une fonction de type exponentielle. L'extrapolation du module de Young de TiB (pour $f = 1$) conduit à une valeur d'environ 430 GPa. Cette valeur semble bien correspondre à la plupart des valeurs reportées dans le Tableau 6 (p.41).

Tableau 34 – Données d'entrée pour la modélisation de composites 3D, et 1D dans la direction d'extrusion (L) et transverse à la direction d'extrusion (T).

	E_{matrice} (GPa)	E_{TiB} (GPa)	% TiB	Longueur TiB (μm)	Diamètre TiB (μm)
3D	113	430	8,5	1,70	0,74
1D-L	110	430	8,5	3,33	0,73
1D-T	108	430	8,5	1,34	0,64

Les modules de Young calculés en considérant plusieurs approches pour le « composite 3D » sont

portés Tableau 35. Ces valeurs calculées sont comparées à celles moyennes obtenues expérimentalement après le traitement de 1100°C pendant 4 heures.

Pour l'ensemble des modèles, le module calculé du composite est supérieur à celui de la matrice. Il est intéressant de souligner que ces différents modèles conduisent à des données relativement proches de celle mesurée, notamment compte tenu de la précision sur la valeur du module donnée par un essai de traction. Les bornes de Voigt et Reuss encadrent la valeur expérimentale et c'est le modèle de Mori-Tanaka qui conduit au module le plus faible (diminution de 7% par rapport au module mesuré). Ce sont le modèle d'Halpin Tsai [261] et celui d'Halpin Tsai modifié par Nielsen [262] qui conduisent à la valeur la plus proche de la valeur expérimentale.

Tableau 35 – Comparaison des valeurs calculées et expérimentales (composite 3D).

	Expérimental	Halpin-Tsai	Halpin-Tsai-Nielsen	Mori-Tanaka	Eshelby	Borne sup./inf. de Voigt/Reuss
Module (GPa)	134	129	129	125	126	140/121
Écart à la valeur expérimentale	-	-4 %	-4 %	-7 %	-6 %	5 %/-10 %

En retenant le modèle d'Halpin-Tsai, on peut analyser les variations du module de Young en fonction de la fraction de renforts comme de l'influence du facteur de forme. Les relations utilisées sont données en Annexe C, p.195.

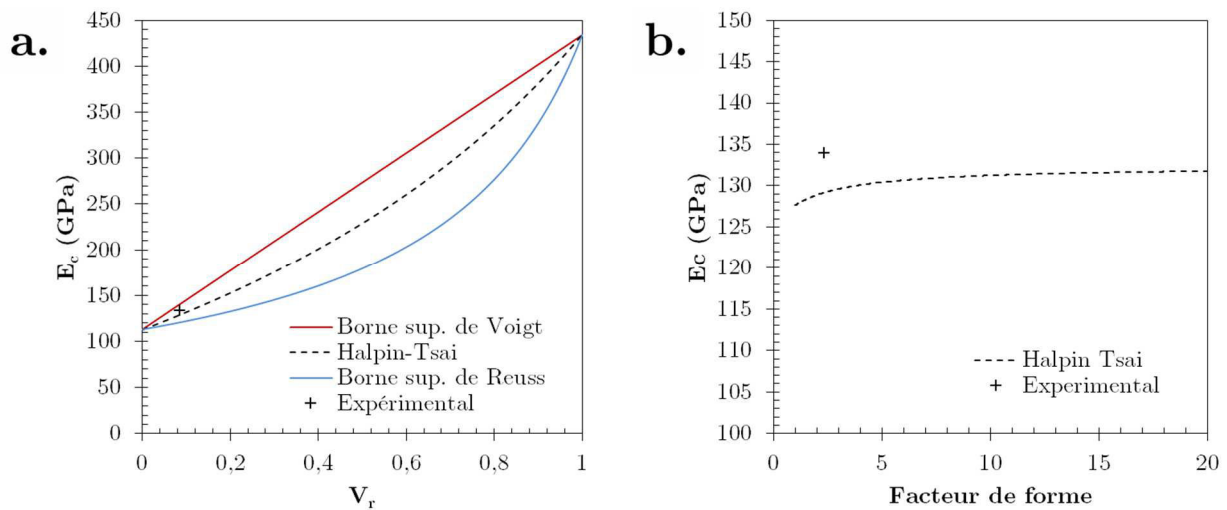


Figure 179 – Évolution du module de Young pour le composite en fonction du taux de renforts (a.) et du facteur de forme pour ces renforts (b.) selon le model d'Halpin Tsai [261] les bornes de Voigt [263] et Reuss [264].

Les résultats obtenus (Figure 179) montrent que le module de Young augmente notablement avec la fraction volumique de renfort et reste inférieur au module estimé avec une loi des mélanges. Pour le cas expérimental considéré où la fraction de renforts est faible, les écarts entre la valeur mesurée et celles calculées sont faibles.

Le facteur de forme du renfort a également une influence, mais plus faible en comparaison au taux de renforts. Le modèle prévoit une légère augmentation (2 GPa) du module lorsque le facteur de forme passe de 1 à 3, et de 4 GPa lorsque le facteur de forme passe de 1 à 10.

D'un point de vue expérimental, nous n'avons pas mis en évidence une augmentation du module de Young lorsque le facteur de forme augmente dans le composite non extrudé. Il est difficile de conclure quant à cet effet, car le module est déterminé à partir des essais de traction, et cette méthode n'est pas suffisamment précise pour détecter de telles variations ou tendances.

Des calculs de valeurs du module de Young ont également été réalisés pour le composite extrudé puis traité thermiquement. Le composite est à présent considéré comme un composite 1D et les modèles utilisés diffèrent (Annexe C). Les valeurs calculées avec les différents modèles sont

reportées dans le Tableau 36 lorsque le matériau est sollicité dans les sens long et travers. Les valeurs moyennes expérimentales obtenues pour le composite extrudé et traité à 1100°C pendant 4 heures sollicité en sens long et sens travers sont également rappelées dans le Tableau 36.

Tableau 36 – Comparaison des valeurs de module Young calculées pour le composite extrudé avec les valeurs expérimentales (sens long et travers).

	Expérimental	Halpin-Tsai	Eshelby	Shear-Lag	Shear-Lag Clyne	Shear-Lag Jiang	Borne sup./inf. de Voigt/Reuss
Sens Long							
Module (GPa)	159	132	130	116	125	124	138/118
Écart à la valeur expérimentale	-	-17 %	-18 %	-27 %	-21 %	-22 %	-13 %/-26 %
Sens Travers							
Module (GPa)	129	126	123	-	113	117	136/115
Écart à la valeur expérimentale	-	-4 %	1 %	-	-13 %	-9 %	5 %/-11 %

Lorsque le composite est sollicité dans le sens long ou travers, les valeurs du module de Young calculées sont toujours supérieures à celle de la matrice. De plus, lorsqu'on considère uniquement la sollicitation dans le sens long, ces valeurs calculées sont bien inférieures à celles obtenues expérimentalement quel que soit le modèle utilisé, y compris pour la loi des mélanges qui constitue normalement une borne supérieure (borne supérieure de Voigt).

Cette sous-estimation peut être associée aux données utilisées pour le calcul, notamment les valeurs des modules du renfort et de la matrice. En effet, le composite extrudé et traité thermiquement présente une texture tant pour les renforts que pour la matrice constituée principalement de phase α . Les valeurs de module utilisées pour ces premiers calculs sont celles correspondant à une distribution aléatoire des grains.

Pour tenir compte de la texture il est nécessaire de préciser les propriétés élastiques anisotropes de chaque phase et l'orientation cristalline des grains.

Les renforts étant fortement orientés dans la direction d'extrusion, on peut considérer qu'ils présentent une texture avec une composante unique. Panda a étudié l'anisotropie élastique des renforts TiB par des calculs *ab initio*, et a estimé que le module pouvait atteindre une valeur de 524 GPa [140]. En utilisant cette valeur pour le module de Young du renfort, la valeur de module de Young du composite, calculée avec le modèle de Halpin-Tsai est de 136 GPa. La valeur est plus élevée mais reste toujours plus faible que celle obtenue expérimentalement, avec un écart de 14 %.

Dans un second temps, nous avons fait l'hypothèse que l'ensemble des grains α est orienté cristallographiquement avec l'axe c parallèle à la direction d'extrusion, soit une valeur de module de Young de 145 GPa [2]. L'utilisation de cette valeur couplée à celle du module anisotrope pour le TiB mène à une valeur de module de 171 GPa calculée avec le modèle de Halpin-Tsai, soit une surestimation de presque 8 % par rapport à la valeur expérimentale. Ces deux limites (limite inférieure = 136 GPa ; limite supérieure = 171 GPa) permettent donc de correctement cerner la valeur trouvée expérimentalement.

Les valeurs du module calculées pour une sollicitation dans la direction transverse, notamment celle trouvée au moyen du modèle Halpin-Tsai, donne une valeur relativement proche de celle attendue, en utilisant, pour les renforts TiB, la valeur du module de Young isotrope.

IV.D.2.2. Limite d'élasticité et comportement plastique

Pour la limite d'élasticité, la résistance mécanique, ainsi que l'allongement à rupture, les valeurs pour le TA3V seul semblent en accord avec celles attendues pour cet alliage produit par métallurgie des poudres ou pour des produits corroyés [2]. L'ajout de renfort fragilise de manière très importante le composite. Pour le composite brut de compaction ou extrudé et sollicité dans le sens travers, l'allongement à rupture est nul, avec un R_m plus élevé que celui de la matrice sans renfort. Pour le composite extrudé et sollicité dans le sens long, la rupture se fait dans le domaine plastique,

mais à des niveaux de déformations très faibles ($< 2 \%$). Les analyses fractographiques ont permis de montrer que l'initiation des fissures opère dans des zones très renforcées, contenant encore des TiB_2 ou beaucoup d'aiguilles, et peu de matrice pour accommoder la déformation. La propagation de la fissure initiée dans ces zones est ensuite rapide car les renforts sont très peu espacés et les zones de fragilité nombreuses (pouvant même créer des fissures secondaires).

Une importante augmentation de la limite d'élasticité est observée pour les composites compactés par CIC puis traités thermiquement ($\approx + 40 \%$). Plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine de cette augmentation et sont considérés ci-dessous :

- l'augmentation de la limite d'élasticité est due à la présence des renforts et au transfert de charge depuis la matrice vers le renfort. Le modèle « Shear-lag » [265] présenté en Annexe C, et modifié par Nardonne et Prewo [266], permet d'estimer cet effet. La limite d'élasticité est exprimée par la relation suivante :

$$\text{Éq. 11} \quad \sigma_{yc} = \sigma_{ym} \left(1 + \frac{v_r s}{2} \right)$$

avec

- σ_{yc} est la limite d'élasticité (en MPa) du composite du composite ;
- σ_{ym} est la limite d'élasticité (en MPa) de la matrice prise égale à 726 MPa ;
- v_r la fraction volumique de renfort (8,5 %) ;
- s le facteur de forme (sans unité).

Comme l'a souligné Fruhauf dans son travail thèse [267], cette équation ne prévoit qu'une faible augmentation de la limite d'élasticité avec le taux de renforts. Ainsi, pour l'échantillon ayant subi un traitement thermique à 1100°C pendant 4 heures ($s = 2,3$), la limite d'élasticité calculée est d'environ 800 MPa, soit un gain de 74 MPa, alors que la valeur expérimentale est de 989 MPa.

- Le durcissement peut également être associé à la présence de fins obstacles (mécanisme d'Orowan) augmentant la contrainte de cission critique pour activer le glissement des dislocations, ou à la présence de dislocations générées au refroidissement du fait de la différence de dilatation thermique entre renfort et matrice. Dans le cas présent, ces deux contributions sont probablement négligeables. En effet, la contrainte de cission critique augmente significativement lorsque l'obstacle rencontré est de très petite taille pour un mécanisme d'interaction par cisaillement (généralement des précipités nanométriques), ou lorsque les précipités sont proches les uns des autres pour un mécanisme par contournement. Ici, les renforts ont une taille importante et sont relativement espacés. Par ailleurs, les résultats de DRXHE du Chapitre III ont permis de montrer des coefficients de dilatation thermique très proches entre les différentes phases au refroidissement (proche de $10.10^{-6} K^{-1}$). Le nombre de dislocations créées au refroidissement est sans doute faible.

- Un durcissement peut être lié à la présence de dislocations géométriquement nécessaires qui se créent à l'interface matrice-renfort pour accommoder les déformations au cours de la sollicitation. Cette contribution peut être estimée par la relation suivante [268]:

$$\text{Éq. 12} \quad \Delta\sigma = \frac{2\mu_m(1-\nu_m)}{1-2\nu_m} \epsilon v_r$$

Avec :

- $\Delta\sigma$ l'augmentation de la limite d'élasticité due à ce phénomène (en MPa) ;
- μ_m le module de cisaillement de la matrice (en MPa) ;
- ν_m le coefficient de Poisson de la matrice (sans unité) ;
- ϵ la déformation à la limite d'élasticité ($\epsilon = 0,002$ en général).

Le coefficient de Poisson pour les alliages de titane ne varie que très peu, et est en général égal à 0,3. Le module de cisaillement, qui peut être déduit du module de Young et du coefficient de Poisson, est ici égal à 43,5 GPa. Ce qui donne une valeur de 26 MPa pour $\Delta\sigma$.

- Le durcissement associé à la variation de la taille des grains α est connu sous le nom d'effet Hall-Petch [269,270]. La loi associée à ce mécanisme peut être écrite de la manière suivante :

$$\text{Éq. 13} \quad \sigma_y = \sigma_0 + k_y \cdot d^{-\frac{1}{2}}$$

Avec :

- σ_y la limite d'élasticité du matériau (en MPa) ;
- σ_0 contrainte d'écoulement du monocristal (en MPa) ;
- k_y est une constante (en MPa.m^{1/2}) ;
- d la taille de grain (en m).

Dans cette équation, pour un matériau donné, les paramètres σ_0 et k_y sont en général déterminés expérimentalement en traçant les variations de σ_y en fonction de la taille des grains d . Ici, c'est une augmentation de σ_y qui est recherchée au travers de la diminution de taille de grains dans le composite. L'expression précédente peut alors être transformée dans la forme suivante :

$$\text{Éq. 14} \quad \Delta\sigma_y = k_y \left(d_c^{-\frac{1}{2}} - d_m^{-\frac{1}{2}} \right)$$

Avec :

- $\Delta\sigma_y$ le gain en limite d'élasticité du fait du raffinement de grain dans le composite (en MPa) ;
- d_c la taille de grain dans le composite (en m) ;
- d_m la taille de grain le matériau sans renfort (en m).

Pour les alliages de titane, les valeurs de k_y rapportées dans la littérature varient de 27 MPa.m^{1/2} à 40 MPa.m^{1/2}, en fonction du taux d'érouissage appliqué aux matériaux (faible valeur de k_y pour un fort taux d'érouissage) [2,271,272]. Il semble donc légitime de prendre la valeur la plus élevée de k_y pour le matériau brut de compaction et traité thermiquement car le taux de déformation est faible lors de la compaction isostatique à chaud.

Dans le cas présent, et toujours pour l'exemple du matériau brut de compaction et traité 4 heures à 1100°C, le matériau passe d'une taille de grain de 20 µm pour le matériau sans renforts à une taille de 7,2 µm pour le matériau avec renforts. Cela représente une augmentation de la limite d'élasticité de **60 MPa**. Des travaux complémentaires [273] ont montré que les sous-joints de grains peuvent également conduire à un durcissement. Difficile néanmoins de quantifier cette influence car la mesure est délicate.

- Le dernier mécanisme à prendre en compte ici est le durcissement par solution solide des atomes interstitiels dans la matrice. Ce mécanisme résumé par Conrad [239] a pu être mis en évidence par de nombreux auteurs. Les atomes solutés en solution solide dans la matrice de titane agissent comme des freins au mouvement des dislocations, qu'ils soient considérés individuellement ou par groupement [274]. Cet effet peut être quantifié de la façon suivante :

$$\text{Éq. 15} \quad \Delta\sigma_{ss} = \varepsilon \times \mu_m \times \sqrt{c_{ss}}$$

Avec :

- $\Delta\sigma_{ss}$ l'augmentation de la limite d'élasticité du fait de l'augmentation de la teneur en éléments interstitiels (en MPa),
- c_{ss} est l'augmentation de la teneur en éléments interstitiels (sans unité).

Tableau 37 - Évolution de la fraction d'éléments légers dans le composite.

Matériau	C	N	O
TA3V seul (wt.%)	0,010	0,0018	0,1710
TA3V Composite (wt.%)	0,036	0,0067	0,2400
Différence (wt.%)	0,030	0,0000	0,0700
Différence (at.%)	0,100	0,0200	0,2000

Une augmentation de la teneur en éléments interstitiels O, N et C au cours des différentes étapes de fabrication a clairement été déterminée. Les teneurs de ces éléments dans le TA3V seul et le composite sont rappelées dans le Tableau 37.

Pour le calcul de c_{ss} , nous avons approximé la valeur en utilisant un niveau d'oxygène équivalent [275]:

$$\text{Éq. 16} \quad O_{eq} = O + 2 \times N + \frac{2}{3}C = 0,30 \text{ at. \%}$$

En considérant une teneur $c_{ss} = 0,3 \text{ at. \%}$, nous obtenons une valeur pour $\Delta\sigma_{ss}$ de 48 MPa.

Si nous sommons l'ensemble des contributions citées (Tableau 38), la valeur estimée de la limite d'élasticité est égale à 934 MPa et est donc proche de la valeur expérimentale obtenue (989 MPa) dans le cas du matériau traité à 1100°C. L'écart entre la valeur estimée et la valeur calculée est de - 5,5 %.

Tableau 38 – Bilan des mécanismes contribuant à l'augmentation de la limite d'élasticité dans le composite 3D.

Limite d'élasticité de la matrice seule	726 MPa
Transfert de charge	+ 74 MPa
Dislocations géométriquement nécessaires	+ 26 MPa
Raffinement de grain	+ 60 MPa
Atomes interstitiels en solution solide	+ 48 MPa
Bilan pour le composite	934 MPa

Lorsque l'extrusion est appliquée préalablement au traitement thermique de conversion, les limites d'élasticité, comme les résistances mécaniques et les allongements à rupture, sont plus élevées pour le composite sollicité dans le sens long. Le composite présente une augmentation de la limite d'élasticité de près de 500 MPa en moyenne (717 MPa pour le TA3V seul comparée à une valeur de 1220 MPa en moyenne) par rapport au TA3V, et de 200 MPa par rapport au composite brut de CIC. Lorsque le composite est sollicité dans le sens travers, les valeurs obtenues sont légèrement inférieures à celles obtenues pour le CIC brut de compaction (hormis l'allongement à rupture).

Cette augmentation peut être associée à la présence d'atomes interstitiels en solution solide, au raffinement de grains qui vont jouer des rôles non négligeables, mais relativement similaires à ceux observés dans le composite après CIC. En revanche, deux facteurs complémentaires peuvent expliquer ces différences :

- le transfert de charge va être différent. Comme il a pu être mentionné, l'amplitude de ce transfert varie avec la forme du renfort et l'orientation de cette morphologie par rapport à la direction de sollicitation. Le transfert de charge sera plus important lorsque les renforts sont sollicités dans le sens long [176] et explique donc les valeurs élevées déterminées pour ce cas (+ 137 MPa, comparés aux 74 MPa calculés plus haut) ;
- la texture de la phase α avec un module d'élasticité selon l'axe c plus important, mais aussi des systèmes de glissement différents mis en jeu pour ce cas ou la majorité des grains sont orientés de manière similaire, comparativement à une orientation aléatoire des grains α dans un matériau non texturé.

Une variation des valeurs caractéristiques du domaine plastique (contrainte à rupture et allongement à rupture) est observée pour les différents traitements thermiques appliqués au matériau compacté par CIC comme au matériau extrudé.

Pour les traitements thermiques les moins sévères (le traitement à 1100°C, et les traitements les moins longs à 1200°C) appliqués au matériau brut de CIC, des ruptures prématurées dans le domaine élastique ont pu être observées pour certains échantillons expliquant ainsi la baisse des valeurs moyennes obtenues. L'observation des faciès de rupture et des coupes orthogonales au faciès de rupture a permis de mettre en évidence la présence de TiB_2 et d'amas de renforts (hérissons, aiguilles fines) à l'origine des ruptures. Dans les hérissons, les fissures se propagent indépendamment des phases, et ne semblent pas suivre d'orientations cristallines spécifiques pour les cristaux impactés. Les aiguilles fines ne sont pas directement impactées par la charge. Une

décohésion à l'interface entre ces aiguilles fines et la matrice est observée. Comme pour le matériau sans traitement thermique, les nombreux sites d'endommagement associés à une vitesse de propagation rapide des fissures mènent à une rupture prématurée. Ceci est aussi observé pour le matériau après extrusion.

Après traitement thermique dans des conditions suffisamment sévères pour que la rupture n'ait pas lieu sur des zones fragiles, plusieurs cas peuvent être considérés quant à l'origine de la rupture :

- l'initiation des fissures se produit sur des défauts dus au procédé d'obtention du matériau (porosités ou défauts de surface). Ces défauts sont toujours inhérents à la qualité du matériau produit ;
- l'initiation des fissures se produit à partir d'un endommagement créé au cours de l'essai mécanique. Il est délicat de distinguer l'origine de ces ruptures. Les lignes de propagations semblent montrer que des zones plus renforcées en aiguilles sont à l'origine de la rupture. La qualité du broyage est donc primordiale pour répartir au mieux les renforts car même si le traitement thermique tend à homogénéiser la répartition spatiale, il peut ne pas être suffisant.

Dans ce dernier cas, il y a apparition de fissures à l'intérieur des aiguilles ou à leurs extrémités dans le cas du matériau extrudé et sollicité dans le sens long. Ces fissures sont orthogonales au sens de sollicitation, quelle que soit l'orientation des aiguilles. Aucune direction particulière, en lien avec l'orientation cristalline de TiB, n'a pu être observée. Ces ruptures ont principalement lieu lors de la déformation plastique du matériau ; nous n'avons pas mesuré de baisse du module dans le domaine élastique. Les micrographies loin du faciès de rupture, ont montré un endommagement généralisé des renforts. Le module de Young des renforts étant très important, la déformation élastique est donc beaucoup plus faible dans les renforts comparée à celle observée dans la matrice, menant à une incompatibilité de déformation très élevée, accommodée par la rupture du renfort, perpendiculairement au sens de sollicitation [132,142]. Une fois la fissure formée, l'ensemble (renfort + matrice) peut plus facilement se déformer, la matrice restant ductile, et donc capable d'encaisser une certaine quantité de déformation plastique avant la rupture. Mais ce sont aussi ces zones fortement sollicitées, et leur proximité les unes avec les autres qui vont entraîner la propagation de la fissure principale de l'éprouvette. Ainsi, la fissure principale va suivre le chemin entre les plus proches renforts et la matrice fortement plastifiée entre eux, comme il peut être vu sur les coupes transverses au faciès de rupture.

Les cupules observées sur le faciès de rupture du composite témoignent de la ductilité de la matrice. Il est possible de faire une estimation grossière de la contrainte vue par la matrice dans le domaine plastique. En considérant que l'ensemble des renforts a rompu (fraction surfacique de 10 %), la force appliquée à l'éprouvette lors de l'essai de traction n'est appliquée qu'à la matrice, c'est-à-dire à 90 % de la section de l'éprouvette. Avec une contrainte à rupture des composites après traitement thermique proche de 1000 MPa en moyenne, la contrainte estimée dans la matrice est voisine de 1100 MPa, ce qui représente une valeur bien supérieure (1,5 x) à la contrainte à rupture obtenue pour la matrice seule.

L'importante sollicitation locale vue par la matrice entre les renforts et l'endommagement rapide des renforts sont les raisons qui expliquent la faible déformation plastique à rupture des composites. Une légère diminution de la contrainte maximale, associée à une augmentation de la ductilité, est observée pour le traitement à 1300°C, par rapport à celui à 1200°C. Pour ces conditions de traitement, il y a toujours un endommagement des renforts. Par contre, leur distance étant plus éloignée, le taux de déformation plastique de la matrice entre les renforts augmente et la vitesse de propagation des fissures devient plus lente.

Au regard des relations entre microstructures et propriétés mécaniques obtenues pour ces composites, plusieurs pistes pourraient être explorées pour améliorer ces propriétés, et notamment leur ductilité :

- une répartition initiale du renfort dans la matrice plus homogène, ce qui se traduit par :

- l'absence de zones de forte densité de renforts qui sont aussi des zones de fragilité du composite ;
- l'obtention d'une conversion complète du renfort. Pour un traitement thermique moins sévère; cela pourrait aussi mener à une taille de renfort moyenne moins grande ;
- l'optimisation de la taille du renfort vis-à-vis de la sollicitation mécanique. Nous avons pu voir que la localisation de la rupture diffère suivant la taille des aiguilles ; il serait intéressant d'étudier si, pour une fraction de renforts donnée, une taille et une répartition spatiale des renforts optimales peut être atteinte pour une amélioration de la limite d'élasticité et de l'allongement à rupture ;
- dans une moindre mesure, des modifications pourraient être apportées au niveau de la matrice dans le but d'augmenter la ductilité du composite notamment :
 - diminuer la quantité d'éléments interstitiels (O, N ou H), considérés comme fragilisant fortement les alliages de titane [239];
 - appliquer des traitements encore plus longs à haute température dans le but de modifier la taille des grains de la matrice.

IV.E. Conclusion du Chapitre IV

Des liens entre microstructures du composite et propriétés mécaniques ont pu être établis pour un composite avec une matrice de TA3V renforcée par environ 10 wt.% de TiB.

Dans un premier temps, l'étude des évolutions microstructurales du composite a été consolidée en fonction des différentes conditions de traitement thermique et thermomécanique. Elle a conduit à une équivalence temps-température nécessaire pour une conversion complète des TiB_2 en borures TiB-B27. Par ailleurs, la taille des renforts TiB, comme la distance moyenne entre les renforts, ont été quantifiées.

L'étude des propriétés mécaniques de traction a été menée. L'analyse des résultats a mis en exergue le rôle fondamental d'une cinétique de conversion complète des diborures afin d'avoir un allongement à rupture suffisant. Pour le matériau brut de compaction, nous avons montré que les propriétés mécaniques sont fortement tributaires des conditions de traitement thermique avec une variation notable de l'allongement à rupture à l'instar du module de Young et de la résistance mécanique qui sont peu modifiés. Il est alors possible d'atteindre la valeur de 2 % d'allongement à rupture, qui est en général nécessaire pour l'utilisation d'un matériau en ingénierie structurale.

L'étude du composite extrudé puis traité thermiquement a permis de mettre en avant la forte anisotropie des propriétés, avec d'excellentes propriétés dans le sens long, correspondant au sens long des aiguilles (bon module, bonne résistance mécanique et bonne ductilité) et une texture marquée de la phase α , et des propriétés voisines du CIC brut de compaction dans le sens travers. L'analyse des sources de renforcement intervenant lors d'une sollicitation mécanique simple, a été menée. La comparaison des résultats expérimentaux avec des modèles analytiques simples a permis de montrer qu'ils peuvent être de bons outils de prédiction des propriétés des composites. Pour le composite 3D (orientation des renforts aléatoire), les valeurs calculées sont très proches de celles attendues. Pour le composite 1D (renforts orientés dans la direction d'extrusion), c'est en revanche plus compliqué, du fait de la texture de la matrice, ainsi que du manque d'informations sur les propriétés mécaniques du TiB.

Enfin, cette partie nous a permis d'évaluer le potentiel mécanique de ce composite avec un taux de renforts élevé. Dans le cas du composite traité à 1300°C pendant 30 minutes après extrusion, et sollicité dans le sens long, un module de 160 GPa est obtenu, avec un niveau de résistance mécanique proche de 1275 MPa et un allongement à rupture de plus de 3 %. Cela place ce composite parmi les plus prometteurs dans ceux étudiés jusqu'à aujourd'hui. Des améliorations potentielles pourraient être obtenues avec un composite contenant moins d'éléments légers (O, N ou H), avec des temps de maintien isotherme plus longs à haute température (augmentation de la taille de grains), ou avec un renfort encore mieux réparti (dans le but d'espacement des zones rompues dans le domaine plastique) afin d'améliorer encore la ductilité du composite.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de cette étude était de caractériser et comprendre la formation et l'évolution de la microstructure de composites à matrice titane et à renforts TiB, produits par une voie de métallurgie des poudres. Cette voie comprend plusieurs étapes, dont une de broyage mécanique, ainsi que plusieurs traitements thermomécaniques que nous souhaitons optimiser pour ajuster les propriétés mécaniques résultantes.

Les travaux présentés permettent de mieux comprendre les cinétiques de transformations des phases dans le composite Ti-TiB étudié. Les cinétiques de transformation $\alpha/\alpha' \rightarrow \beta$ au chauffage et $\beta \rightarrow \alpha$ au refroidissement ont été étudiées par DRX synchrotron *in situ* pour les poudres de matrice broyées ou non, pour les poudres composites, ou encore pour les poudres composites consolidées par CIC. Les traitements thermiques considérés sont représentatifs de ceux appliqués pour la fabrication du composite. Malgré les faibles vitesses de chauffage/refroidissement appliquées, les évolutions des phases de la matrice titane dans la poudre composite présentent un important décalage avec celles attendues pour des conditions d'équilibre thermodynamique. La température de transus β du composite peut ainsi atteindre une valeur de 1300°C alors qu'elle est voisine de 1000°C pour la poudre de matrice seule. Nous avons pu associer ce décalage à une contamination des poudres au cours du broyage et à un enrichissement en éléments interstitiels α -gènes présents dans les renforts. Les poudres composites issues du broyage présentant une distribution hétérogène du renfort, ceci conduit à des zones très renforcées, sources d'une quantité importante d'éléments interstitiels et conduisant à ces écarts de transus β très importants.

Pour ce qui concerne les renforts, ces travaux ont permis de mieux comprendre la cinétique de conversion du renfort initial TiB₂ en TiB-B₂₇. La réaction entre le renfort et la matrice commence à une température comprise entre 600°C et 700°C. Toutefois, le passage de TiB₂ à TiB-B₂₇ se fait par l'intermédiaire d'une phase métastable TiB-B_f, dont l'identification a été facilitée par l'approche *in situ* adoptée (DRXHE). Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer ce passage par une phase métastable, comme la présence de vanadium (hypothèse ensuite écartée du fait de la présence de la phase TiB-B_f dans un composite avec une matrice TiGr2), mais surtout la minimisation de l'énergie élastique associée à chacune des phases formées. Cette hypothèse est appuyée notamment par les relations d'orientation identifiées entre TiB₂ et TiB-B_f, qui viennent en complément de celles tirées de la littérature. De plus, les écarts paramétriques sont moindres entre TiB₂ et TiB-B_f, comparativement à ceux entre TiB₂ à TiB-B₂₇.

L'étude des microstructures des composites après ces différents traitements thermiques, par des

méthodes aussi variées que complémentaires (MEB, MEB-EBSD et MET), nous a permis de mieux comprendre l'évolution des morphologies et tailles des phases dans la matrice et le renfort. Suite aux différents traitements à des températures modérées (CIC à 920°C ou extrusion à 1050°C), la microstructure de la phase α est différente entre les zones renforcées et non renforcées. Cette différence est attribuée aux disparités de composition chimique entre ces deux types de zones, les zones renforcées plus riches en éléments α -gènes pouvant probablement maintenir de la phase α à plus haute température, mais aussi aux conditions de germination des grains α qui sont différentes du fait de la présence des renforts. Les traitements prolongés à haute température (plus de 1100°C) permettent d'homogénéiser la distribution du renfort mais aussi la chimie de la matrice, et donc la morphologie et la taille des grains α dans la matrice. Cette morphologie quasi-équiaxe est étonnante pour des alliages de titane traités dans le domaine β . Elle est attribuée aux conditions de germination et de croissance des grains aux très hautes températures. Enfin, l'étude des matériaux extrudés nous a permis de confirmer la croissance de ces grains en relation d'orientation avec le renfort.

La caractérisation des renforts après traitement thermique nous a permis de proposer une séquence détaillée de la transformation du renfort TiB_2 introduit initialement en aiguilles de taille importante et associées à la phase TiB-B_{27} . La diffusion du bore et du titane, à la fois dans les borures et dans la matrice, permet la croissance dans un premier temps d'une zone de réaction autour des TiB_2 (hérissos), composée de nombreux sous-domaines, et de petites aiguilles dispersées dans la matrice. Ces deux morphologies de renfort sont associées à la phase TiB-B_f . Ces « hérissos » évoluent vers une morphologie en aiguilles de TiB par croissance et coalescence des sous-domaines. En parallèle, des aiguilles de TiB croissent à partir de ces hérissos car ils sont des sources potentielles de bore (le bore diffuse alors dans le TiB lui-même). Enfin, les plus petites aiguilles formées se dissolvent, entraînant la croissance des grandes aiguilles. Les traitements thermiques appliqués à haute température sur ces composites, accompagnés ou non d'une déformation plastique, permettent cette évolution complète, et conduisent à une taille et une distribution spatiale des renforts quasi-homogène, tout en supprimant les agrégats de renforts. Le procédé de mise en forme étudié (l'extrusion) permet en outre d'orienter tous ces renforts dans une même direction.

Ces différentes caractérisations nous ont conduits à proposer une équivalence temps-température menant à 100 % de conversion du renfort pour le couple « matrice + renfort », cible identifiée par Airbus Group Innovations : $\text{TA3V}+5 \text{ wt.}\% \text{TiB}_2$. Cette équivalence propose des traitements moins sévères que ceux identifiés aujourd'hui dans la littérature, avec des traitements à des températures de 1200°C et des durées relativement courtes, de l'ordre de 4 heures.

Les différents traitements thermiques et thermomécaniques testés, nous ont permis de mieux comprendre les relations entre microstructures et propriétés mécaniques en statique.

Concernant le comportement élastique, les propriétés du composite sont très dépendantes de l'orientation du renfort vis-à-vis de la sollicitation mécanique. Ainsi, le traitement d'extrusion permet d'orienter les aiguilles de renfort dans une seule direction, augmentant le module de Young dans cette direction, grâce à un renfort orienté et plus rigide dans cette direction. Cet effet est renforcé par la texture de la matrice, donnant là aussi un module de Young plus élevé pour le composite dans la direction d'extrusion (valeurs proches de 155 GPa). Cette augmentation se fait toutefois au détriment du module de Young dans le sens travers (130 GPa). Ce comportement élastique a pu être modélisé au moyen de modèles simples d'homogénéisation, comme Halpin-Tsai.

Concernant la limite d'élasticité et le comportement plastique du matériau, des améliorations notables des valeurs de résistance ($R_{p0,2}$ et R_m) ont été mises en évidence pour le composite comparativement au matériau sans renforts (limite d'élasticité de 1000 MPa pour un matériau après CIC et traité thermiquement, contre 725 MPa pour le TA3V seul). Plusieurs phénomènes contribuent à ces augmentations pour le composite brut de CIC (transfert de charge vers le renfort, raffinement de grains, etc.) auxquels viennent s'ajouter d'autres contributions pour le composite

extrudé (transfert de charge plus marqué, texture de la matrice).

L'allongement plastique à rupture était une des grandeurs critiques à améliorer pour pouvoir envisager l'utilisation structurale de ces matériaux. Dans cette étude, nous avons pu montrer à quel point la présence rémanente de TiB_2 , de héraisons ou d'agrégats de renforts après traitement est nocive pour la ductilité du matériau. Les traitements thermiques de conversion permettant de les supprimer sont donc bénéfiques pour les propriétés du matériau, tout comme l'extrusion, qui permet d'homogénéiser la distribution du renfort. Plus de 3 % d'allongement plastique à rupture sont ainsi obtenus pour un matériau extrudé et traité 30 minutes à 1300°C .

Les résultats obtenus au cours de ces travaux permettent d'ouvrir plusieurs perspectives de recherche. L'étude des transformations de phases dans le composite laisse entrevoir plusieurs questions ouvertes :

- Nous avons proposé des hypothèses pour la formation de la phase métastable du TiB-B_f , avant la forme stable B27, au cours de la réaction entre le TiB_2 et la matrice. Le mécanisme cristallographique de passage de TiB_2 à TiB-B_f mériterait d'être approfondi par une étude plus détaillée en microscopie électronique à transmission.
- Pour mieux appréhender les relations d'orientation entre phase α , renforts et phase β , des études complémentaires peuvent être proposées comme par exemple une analyse en trois dimensions *via* des coupes sériées et des cartographies EBSD [258] d'une zone contenant des renforts et de la matrice, ou une étude réalisée avec une matrice faite d'un alliage de titane β -métastable, permettant de retenir une quantité plus importante de phase β à température ambiante.

Les propriétés mécaniques, et notamment la ductilité, sont très dépendantes de l'homogénéité de la distribution du renfort dans le matériau produit. Nous avons initié des travaux sur une méthodologie de caractérisation de l'homogénéité des propriétés mécaniques locales dans le matériau multiphasé, sur la base d'une analyse statistique faite sur des mesures de dureté à faible charge. Ces travaux pourraient mener à l'émergence d'un critère d'homogénéité de la distribution du renfort garantissant une bonne ductilité.

Les gains en propriétés mécaniques ont été caractérisés par des essais de traction. Il serait intéressant d'étudier d'autres propriétés (fatigue, ténacité, fretting, tenue en température, etc.), ainsi que les liens entre ces différentes propriétés et les paramètres microstructuraux.

Enfin, ces travaux ouvrent également des perspectives technologiques.

Le procédé de fabrication proposé permet de fabriquer un composite avec des taux de renforts élevés, tout en conservant une microstructure fine, que ce soit pour la matrice ou pour le renfort. Ceci confère au matériau des propriétés uniques, très intéressantes pour des applications structurales comme pour des applications spécifiques.

Plusieurs points pourraient toutefois être améliorés.

- Le procédé de broyage mécanique utilisé semble intéressant, mais améliorable *via* une étude dédiée, tant du point de vue de la contamination des poudres produites que sur la dispersion du renfort.
- Des porosités et des défauts de surface ont été identifiés à l'origine de certaines ruptures prématurées pour les composites. Dans les deux cas, la formation de ces défauts devra être étudiée plus en détail, et des solutions proposées pour pallier leur formation et ainsi éviter ces ruptures.

Par ailleurs, le procédé de fabrication est aujourd'hui composé de nombreuses étapes, rendant sa maîtrise compliquée, mais aussi et surtout rendant le matériau final très cher. Les moyens de réduire ce coût doivent donc être explorés, par exemple :

-
- *via* une diminution du prix des poudres initiales ; l'emploi de poudres utilisées en fabrication additive (dont les applications sont croissantes), pourrait conduire à une telle diminution. Ou, en prenant le contrepied, les poudres « déchets » non-utilisées et non-utilisables par ce procédé de métallurgie additive pourraient être une source de matière intéressante ;
 - *via* une combinaison de certaines étapes du cycle d'élaboration (CIC avec traitement thermique de conversion du renfort, traitement thermique de préchauffage préalable à la mise en forme avec celui servant à la conversion du renfort).

Annexes

Introduction

Cette partie regroupe les différentes annexes qui peuvent aider et compléter les informations fournies dans le manuscrit.

Sommaire des Annexes

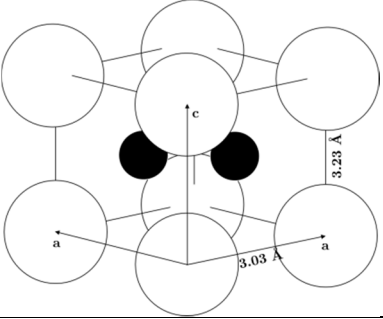
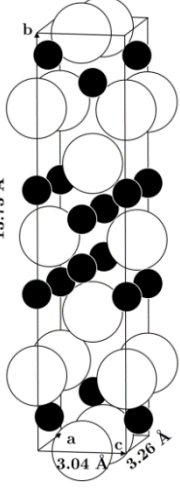
Annexe A : Structures cristallines des borures de titane	184
Annexe B : Métallurgie des poudres	186
Annexe C : Modèles utilisés pour le calcul du module de Young et la limite d'élasticité	195
Annexe D : Choix des températures d'extrusion	205
Annexe E : Exploitation des résultats de DRXHE <i>in situ</i>	207
Annexe F : Correction de la température pour l'analyse de la poudre de TA6V	215
Annexe G : Calcul de la composition chimique de la poudre broyée de TA6V	217
Annexe H : Synthèse des résultats obtenus sur le TA3V	219
Annexe I : Résultats détaillés des essais mécaniques.....	222

Annexe A : Structures cristallines des borures de titane

Tableau 39 – Structures cristallines des TiB.

	Ref.	Groupe d'espace				Réseau de Bravais	Paramètres de maille			Position de Wyckoff Coordonnées	Représentation schématique des mailles	
		N°	Symbol Désignation	Notation d'Hermann- Mauguin	Notation de Pearson		Cristal Type	a(Å)	b(Å)			c(Å)
TiB	[61]	62	Pnma B27	P 21/n 21/m 21/a	oP8	FeB	Orthorhombique	6,12	3,05	4,56	Ti (4c) (0,177 ; 0,250 ; 0,123) B (4c) (0,029 ; 0,250 ; 0,603)	
	[62]	63	Cmcm B _f	C 2/m 2/c 21/m	oC8	CrB	Orthorhombique Base Centrée	3,23	8,56	3,05	Ti (4c) (0,000 ; 0,146 ; 0,250) B (4c) (0,000 ; 0,440 ; 0,250) Ti (4g) (0,000 ; 0,180 ; 0,000) B (4g) (0,000 ; 0,375 ; 0,000) B (4h) (0,000 ; 0,444 ; 0,500)	

Tableau 40 – Structures cristallines de TiB_2 et Ti_3B_4 .

	Ref.	Groupe d'espace					Réseau de Bravais	Paramètres de maille			Position de Wyckoff Coordonnées	Représentation schématique des mailles
		N°	Symbol Désignation	Notation d'Hermann- Mauguin	Notation de Pearson	Cristal Type		a(Å)	b(Å)	c(Å)		
TiB_2	[54,248,276]	191	P6/mmm C32	P 6/m 2/m 2/m	hP3	AlB2	Hexagonal Compact	3,03	3,03	3,23	Ti (1a) (0,000 ; 0,000 ; 0,000)	
											B (2d) (0,333 ; 0,666 ; 0,500)	
Ti_3B_4	[64,69]	71	Immm D7b	I 2/m 2/m 2/m	oI14	Ta3B4	Orthorhombique Centré	3,26	13,73	3,04	Ti (2c) (0,500 ; 0,500 ; 0,000)	
											Ti (4g) (0,000 ; 0,180 ; 0,000)	
											B (4g) (0,000 ; 0,375 ; 0,000)	
											B (4h) (0,000 ; 0,444 ; 0,500)	

Annexe B : Métallurgie des poudres

Il est possible de présenter de manière générique la fabrication de composites Ti-TiB par métallurgie des poudres (Figure 180).

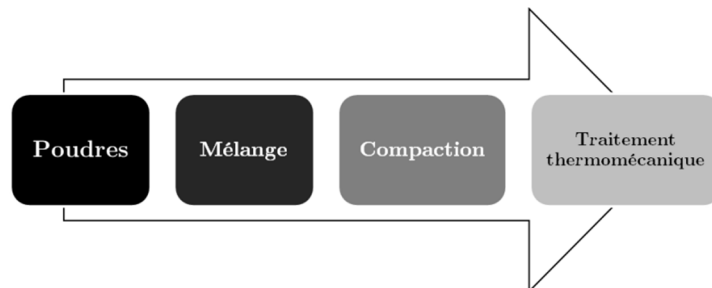


Figure 180 – Présentation générique de la métallurgie des poudres.

Chacune des étapes peut présenter plusieurs variantes, qui auront chacune leurs spécificités. Le choix va dépendre des propriétés visées pour ces matériaux. Il peut donc être intéressant de faire un tour d'horizon de ces variantes, qui, à défaut d'être exhaustif, permettra au moins de mieux comprendre les possibilités offertes par cette méthode.

B.I. Poudres

La métallurgie des poudres consiste à mélanger sous forme de poudres tous les éléments qui seront nécessaires à la composition du matériau final. Les composites Ti-TiB nécessitent donc une poudre de titane ou d'alliage de titane, et d'une source de bore nécessaire pour la formation dite « *in situ* » du TiB. En effet, le TiB n'est que très difficilement produit en tant que tel [6], et rend donc la fabrication du composite « *ex-situ* » (mélange des composants directement dans l'état dans lequel ils seront dans le composite final, comme les aluminiums renforcés au SiC [176]) quasi-impossible.

B.I.1. Poudres de titane et d'alliages de titane

Il existe de nombreux moyens de produire des poudres de titane et d'alliages de titane. Parmi les poudres disponibles sur le marché, trois procédés sont les plus couramment utilisés par les fournisseurs.

Procédé HDH

Le procédé HDH [127] ou parfois appelé communiton. Cette technique est sans aucun doute la plus utilisée sur le marché. Une source de titane est utilisée (éponges, lingots, billettes, rebuts, chutes ou encore copeaux d'usinage), nettoyée, hydrurée pour produire un matériau fragile, broyée dans des broyeurs à haute énergie, type broyeur à boulets, et enfin déshydrurée. Le résultat est une poudre relativement anguleuse, de taille particulaire généralement comprise entre 50 et 300 μm . Si ce sont les poudres les moins chères du marché, ce sont aussi souvent celles qui contiennent une quantité importante d'impuretés. Leur utilisation doit donc conduire à une surveillance attentive des niveaux d'impureté dans les matériaux produits.

Atomisation de poudres

Cette technique est aussi couramment utilisée [277]. Une source de titane est fondue à l'aide des technologies classiques de fonderie. Ce titane fondu est ensuite versé dans l'atomiseur au travers d'un jet de gaz inerte sous pression (type argon), qui va solidifier le métal sous forme de toutes petites gouttes. Les poudres ainsi obtenues ne sont donc pas parfaitement sphériques et contiennent souvent de nombreux satellites, mais sont très pures comparativement aux poudres produites par HDH. Cette technique présente aussi l'avantage de permettre la production de poudres de n'importe quel alliage de titane.

Électrode Tournante Plasma

Le procédé de production par électrode tournante au plasma (ou PREP, pour Plasma Rotating Electrode Process) est moins couramment utilisé [278]. Au cours de ce procédé, une barre du métal

de base est tournée rapidement et fondue progressivement par des torches au plasma. Le métal fondu est alors éjecté par la barre tournant, pour solidifier sous forme de poudres sphériques et très pures. Ce procédé est relativement coûteux, mais très intéressant lorsque l'on souhaite produire des pièces « proche des cotes », par fabrication additive ou encore par injection de métal dans un moule (« Metal Injection Molding »).

Nouvelles méthodes

Depuis une quinzaine d'années, des procédés sont développés pour tenter de produire des poudres à moindre coût. Peuvent être cités :

- le procédé FFC Cambridge, ou encore parfois appelé le procédé Fray, mis au point au milieu des années 90, par Farthing, Fray et Chen de l'Université de Cambridge, ayant donné leurs initiales au procédé [279]. Basé sur l'électroréduction à température de l'oxyde de titane dans un bain de CaCl_2 , ce procédé est protégé par un brevet depuis le début des années 2000 [280]. Depuis ces mêmes années, il fait l'objet d'une exploitation commerciale par une société d'abord appelée FFC Limited, puis Metalysis [281], basée au Royaume-Uni, à Sheffield ;

- le procédé Armstrong, du nom de son inventeur, Donn Reynolds Armstrong. Mis au point à la fin des années 90, et breveté à de nombreuses reprises depuis [282–284], le procédé a conduit à la fondation d'une entreprise, nommée International Titanium Powders, LLC.[285], en charge de son exploitation. La production se fait dans ce cas de façon continue, par réaction du TiCl_4 gazeux avec le sodium fondu.

Ces deux procédés étaient il y a quelques années les plus prometteurs. Mais bien d'autres pourraient encore être cités [286]. De plus, des procédés comme la fabrication additive, utilisant notamment des poudres de titane pour la fabrication de pièces, ont permis de renouveler ces dernières années l'intérêt pour la production de poudres de bonne qualité et à bas coût. De nouveaux procédés pourraient donc émerger dans les années qui viennent, et pourraient ainsi bouleverser ce marché.

B.I.2. Source de Bore

Comme mentionné plus haut, il faut ensuite une source de bore pour la réalisation du composite Ti-TiB. Plusieurs sources ont été identifiées dans la littérature, en l'occurrence les poudres de bore amorphes, le B_4C et le TiB_2 . Gorse l'a montré dans sa thèse [6], l'utilisation de bore pour la production de composites Ti-TiB entraîne la formation de porosités par un flux de lacunes inverse à la réaction entre le bore et la matrice de titane, néfastes pour la santé finale du matériau (voir Figure 181).

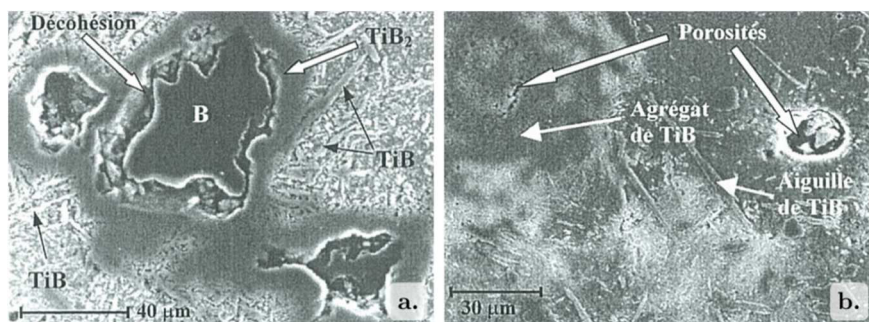


Figure 181 – Extrait de Gorse [6] – Formation de porosités lors de l'utilisation de bore pour la formation de TiB dans les composites à matrice titane.

Le cas du B_4C est un cas un peu à part. En effet, l'utilisation de cette source entraîne, parallèlement à la formation du TiB, la réaction entre le carbone et le titane pour former du TiC. Un composite $\text{Ti}+(\text{TiB}-\text{TiC})$ est alors formé [128]. Dans le cadre de cette étude, nous voulons étudier le processus de réaction du renfort avec la matrice et la croissance/évolution du TiB au cours du procédé de fabrication. La présence d'un procédé concurrentiel comme la formation du TiC serait donc un paramètre en plus à l'étude et donc néfaste à la clarté des résultats. Cette source de bore ne semble donc pas être la bonne solution.

L'utilisation du TiB_2 semble donc la meilleure des solutions. Parmi les méthodes existantes pour

fabriquer des poudres de TiB_2 , les plus connues sont la réaction directe des oxydes/hydrures de titane avec le bore, la réduction carbothermique des oxydes de bore et de titane ou des procédés électrochimiques. Mais les fournisseurs de TiB_2 (H.C. Stark [209] ou AEE [287] par exemple) ne laissent filtrer que très peu d'informations sur les méthodes réellement utilisées pour produire ces poudres. Les seules informations données sont les distributions de taille, et les niveaux d'impureté maximum. Ces informations sont néanmoins essentielles, car elles permettent d'identifier les éléments qui pourraient être néfastes pour la production du composite.

La Figure 182 présente le niveau d'impureté moyen pour des poudres de TiB_2 en fonction de leur D_{50} maximum (données provenant du fournisseur H.C. Stark). Le niveau d'oxygène semble le plus problématique, et pourrait rendre l'utilisation de poudres fines problématique.

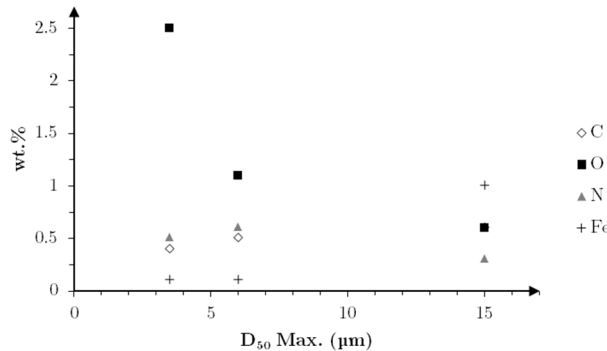


Figure 182 – Évolution du niveau d'impureté en fonction de la taille des poudres de TiB_2 , pour les matériaux d'H.C. Stark.

B.II. Mélange

Une fois les poudres sélectionnées, l'étape suivante consiste à mélanger les poudres avec comme objectif l'obtention d'une répartition la plus homogène des renforts. Deux écoles existent : le mélange élémentaire de poudres (70 % de l'ensemble des articles recensés) et le broyage mécanique (30 %).

B.II.1. Mélange élémentaire de poudres

Le mélange élémentaire de poudres est la méthode la plus simple et la moins coûteuse. Elle consiste à utiliser des mélangeurs, souvent de type industriels, pendant des durées variant en fonction du type de mélangeur, de la taille, et de la quantité de poudres à mélanger. À titre d'exemple, on retrouve sur la Figure 183 deux mélangeurs GEMCO [288], et un mélangeur Turbula® [289] utilisé par Alman *et al.* [290] notamment.

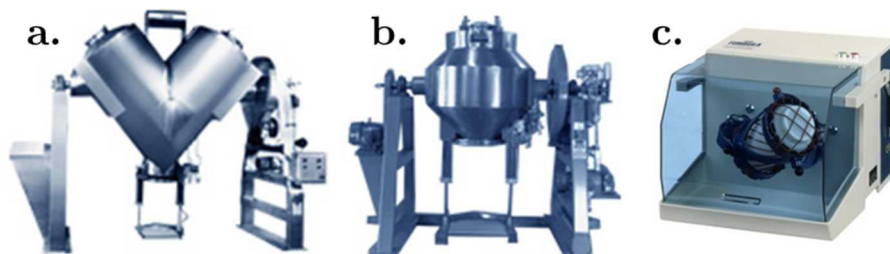


Figure 183 – Mélangeurs en V (a.) et en cône (b.) de chez GEMCO, c. Mélangeur Turbula® de chez WAB.

Outre ces mélangeurs, l'utilisation de broyeurs de faible énergie est également assez commune pour le mélange des poudres. Ce type de mélange peut difficilement être considéré comme du broyage mécanique, et est donc classé ici dans le mélange élémentaire de poudres. Des attriteurs [66,291] ou des broyeurs planétaires [180,292] sont utilisés, mais pas tant dans le but de faire du broyage mécanique, mais simplement pour mélanger les poudres. Néanmoins, certaines poudres peuvent être fracturées et la taille moyenne des poudres peut diminuer.

Dans certains cas, le mélange se fait en présence de liquide, comme de l'acétone [180] ou encore du n-butanol [200] afin de faciliter et améliorer le mélange. Si tel est le cas, des étapes supplémentaires doivent être ajoutées, comme l'évaporation du liquide ou le séchage des poudres. De fait, les risques de contamination sont plus importants.

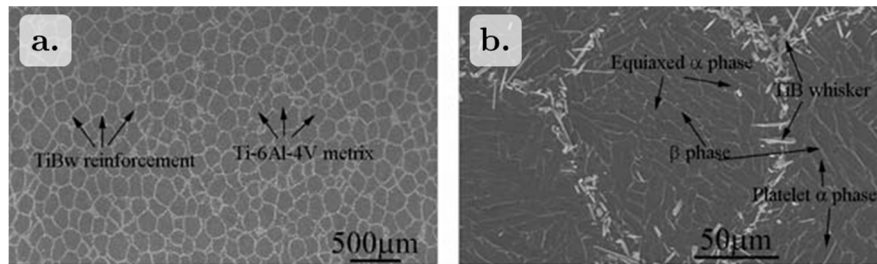


Figure 184 – Extrait de Huang *et al.* [292] – Microstructure d'un TA6V+TiB produit en utilisant une technique de broyage mécanique de faible énergie.

Les avantages de cette technique sont sa simplicité et son faible coût. Néanmoins, certains problèmes peuvent apparaître, comme un manque d'homogénéité de la distribution du renfort dans la matrice [129], une faible cohésion entre ceux-ci, ou encore des difficultés à trouver les tailles de particules adaptées pour une bonne compaction [130]. Un exemple de mauvaise distribution du renfort est donné en Figure 184. Un taux de TiB de 5 vol.% moyen est introduit initialement, mais le taux de renforts local important, au niveau des joints des anciennes poudres de titane, détériore les propriétés mécaniques des composites produits.

B.II.2. Broyage mécanique

C. Troadec a écrit dans son manuscrit de thèse en 1996 [293] qu'une précision devrait être faite sur la terminologie du broyage mécanique (« Mechanical Grinding » ou « Mechanical Milling », où l'utilisation de broyeurs pour assurer le meilleur mélange possible entre différents constituants) et de la mécanosynthèse (« Mechanical Alloying », où l'utilisation du broyage haute énergie pour créer des mélanges hors-équilibre thermodynamique). Aujourd'hui, les deux termes semblent néanmoins être restés synonymes, et utilisés indifféremment. C'est aussi le cas en anglais, le terme « Mechanical alloying » étant utilisé dans la plupart des cas, parfois abusivement.

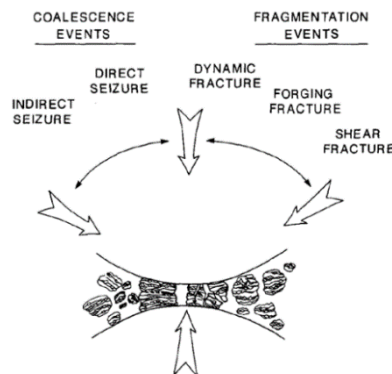


Figure 185 – Extrait de Gilman *et al.* [224] – Fracturation/soudage/décohésion à répétition subis par les poudres lors du broyage mécanique.

Principe

Le broyage mécanique et la mécanosynthèse ont été développés dans les années 60 par Benjamin pour la mise au point d'alliages de nickel renforcés par dispersion d'oxyde (ODS, pour « Oxyde Dispersion Strengthened ») [223]. Le principe repose sur l'utilisation de broyeurs contenant des billes dures en mouvement, souvent en acier, venant se percuter et percuter l'enceinte du broyeur, et entraînant fracturations/soudages/décohésions successifs des poudres à broyer.

Le broyage engendre ainsi de nouvelles poudres, mélange des poudres d'entrée. La Figure 185, extraite de Gilman *et al.* [224], montre les mécanismes de fracturation/soudage/décohésion subis

par les poudres lors d'un choc entre deux billes utilisées dans les broyeurs.

Selon Murty [294], il faut distinguer trois cas en fonction des poudres insérées en entrée du système :

- le cas ductile-ductile, où les poudres mélangées sont toutes ductiles, et subiront donc toutes le processus de soudage/décohésion ;
- le cas fragile-fragile, où les poudres mélangées sont toutes fragiles. Ce cas ne paraît pas intuitivement très réalisable, mais des cas sont rapportés dans la littérature, ou par exemple, du silicium est incorporé dans du germanium de cette manière [295] ;
- le cas ductile-fragile, pour lequel certaines poudres sont de nature ductiles, et d'autres fragiles.

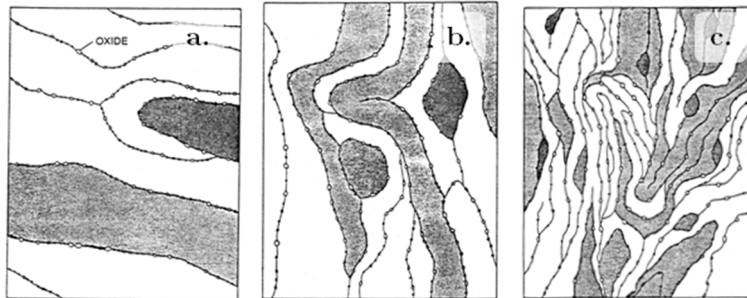


Figure 186 - Extrait de Suryanarayana [296] - Processus de broyage mécanique dans le cas ductile-fragile (ici la dispersion d'oxydes dans une matrice ductile).

Ce dernier cas correspond au cas de l'application initiale prévue par Benjamin, avec la dispersion d'oxydes durs dans une matrice ductile. C'est aussi le cas de la fabrication du composite Ti-TiB, où la source de bore fragile est broyée avec les poudres ductiles de titane. Sur la base des travaux de Benjamin, Murty *et al.* [294] expliquent le processus de broyage dans ce cas. La Figure 186 montre les différentes étapes. Les particules ductiles sont d'abord aplaties, écrouies et soudées ensemble, tandis que les particules fragiles sont progressivement fragmentées et incrustées entre les couches de phases ductiles (Figure 186a). Puis, au fur et à mesure que le broyage progresse, les couches ductiles s'amincissent (Figure 186b), jusqu'à devenir indiscernables. La phase fragile est alors quasiment uniformément distribuée dans la matrice ductile, sous forme de fines particules (Figure 186c).

Broyeurs

Plusieurs types de broyeurs sont utilisés pour la production de composites. Peuvent-être cités l'attriteur, avec son enceinte verticale fixe où les billes sont mises en mouvement grâce à un axe central cranté ; le broyeur vibratoire, vibrant dans les trois directions de l'espace pour mettre les billes en mouvement ; le broyeur horizontal, formé d'un tambour tournant autour de son axe et faisant ainsi remonter les billes ; ou encore le broyeur planétaire, pour lequel l'enceinte tourne en sens inverse du plateau sur lequel elle est fixée. La Figure 187 présente ces différents broyeurs.

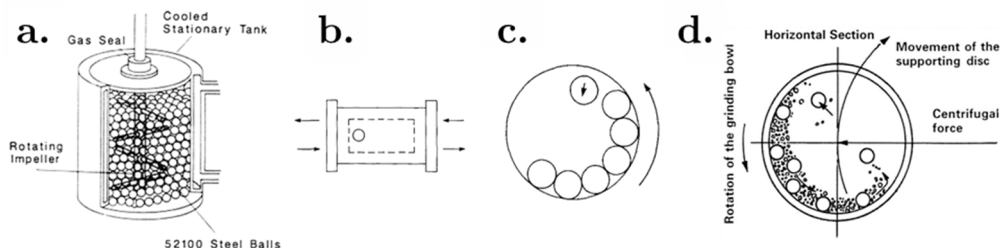


Figure 187 - Extrait de Maurice *et al.* [297] et de Suryanarayana [296] – Les différents types de broyeurs : a. l'attriteur, b. le broyeur vibratoire, c. le broyeur horizontal ou broyeur à boulet, ou encore broyeur à bascule (« tumbler mill »), d. le broyeur planétaire.

Chacun de ces broyeurs présente des avantages (l'attriteur a une grande capacité de production, le broyeur horizontal est le plus économique, le vibratoire le plus énergétique) et des inconvénients

(le broyeur horizontal nécessite des temps de broyage très longs et les broyeurs vibratoires et planétaires ont des très faibles capacités de production) [294,297,298]. Mais tous peuvent être utilisés pour la production de composites Ti-TiB.

Broyage Titane + Source de Bore

Dans la littérature, deux groupes de recherche majeurs sont à noter sur le broyage mécanique haute énergie du système Titane + source de bore.

Le premier (Feng H., Zhou Y., Jia D. et Meng Q) publie depuis le milieu des années 2000 [172,175,190,299–302]. Ils utilisent un broyeur planétaire pour fabriquer un composite contenant jusqu'à 20 vol.% de TiB, et une matrice de Ti-4Fe-7,3Mo. Ils se sont principalement focalisés sur la microstructure du composite formée après compaction par décharge plasma, et plus particulièrement sur la structure cristalline de TiB. Peu d'informations sont données sur les conséquences du broyage sur ces poudres, si ce n'est la microstructure et la morphologie de la poudre broyée. La Figure 188 reprend ces micrographies. Elles nous montrent l'agglomération des poudres d'entrée (taille inférieure à 100 μm) au cours du broyage pour former des particules avec une taille proche de 250 μm , mais aussi la bonne distribution des poudres de FeMo et de TiB₂ dans la matrice de titane (respectivement en blanc, noir et gris sur la Figure 188b).

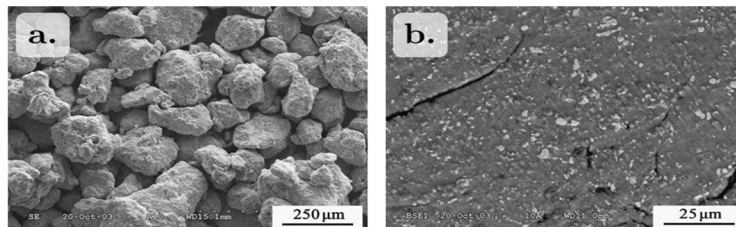


Figure 188 – Extrait de Feng *et al.* [190] – Poudre broyée produites à partir de poudres de Ti, FeMo et TiB₂. a. morphologie de la poudre broyée, b. vue en coupe.

Le second groupe est un groupe anglais. Ce sont les travaux de Goodwin et Ward-Close [303,304], repris par la suite par Godfrey [99,182,225,305], et enfin Tricker [150]. Dans les différents articles, et dans la thèse de Godfrey, les auteurs ont essayé de mettre en avant l'impact du broyage sur le matériau produit, avec plusieurs conditions de broyage, plusieurs temps de broyage, etc. Ils utilisent les broyeurs dits « ultra-propres » de la feue Defence Evaluation and Research Agency (DERA) au Royaume-Uni, pour produire des composites avec des matrices de titane commercialement pur ou de TA6V. Deux précurseurs sont utilisés pour la formation du TiB, le bore et le TiB₂.

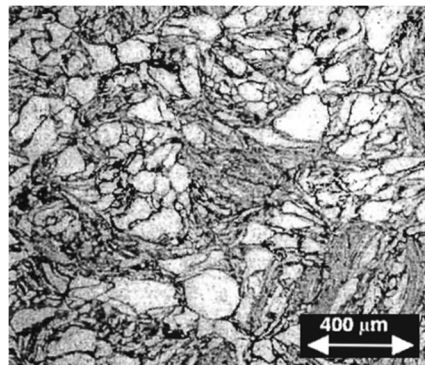


Figure 189 – Extrait de Godfrey [99] – Microstructure d'un TA6V+6,4 wt.%TiB₂ produit par broyage mécanique haute énergie.

La Figure 189 montre la microstructure d'un composite produit avec ce type de broyeur. La distribution spatiale semble plus homogène en comparaison au broyage mécanique de faible énergie, même s'il est encore possible de distinguer des zones sans TiB₂.

La conséquence du broyage sur la poudre de TiB₂ n'est pas étudiée par ces auteurs. En revanche, ils ont étudié avec attention l'influence du broyage sur la matrice de titane. Le broyage entraîne

une importante déformation à froid de la poudre, cassant la microstructure de la poudre initiale, et conduisant à la formation des cristallites de très petite taille (10-50 nm). La micrographie prise en microscopie électronique à transmission (MET) sur la Figure 190, montre ces cristallites.

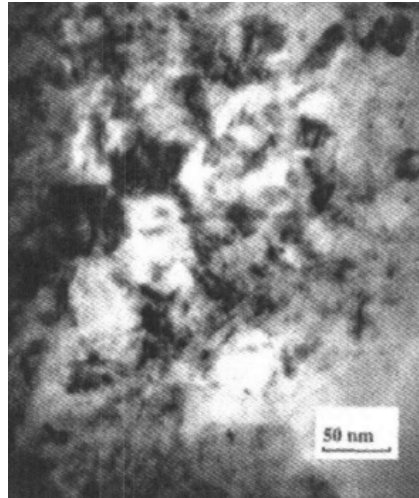


Figure 190 – Extrait de Brown *et al.* [225] – Micrographie prise au MET mettant en évidence la taille des cristallites dans une poudre de TA6V.

Ce type de broyage présente deux autres caractéristiques, mises en évidence par ce groupe de recherche. Il peut entraîner une contamination de la poudre par des éléments interstitiels ou lourds et, dans le cas du broyage de poudres ductiles, il peut entraîner trop de cohésion entre les particules broyées, qui peuvent devenir trop grandes pour être compactées correctement.

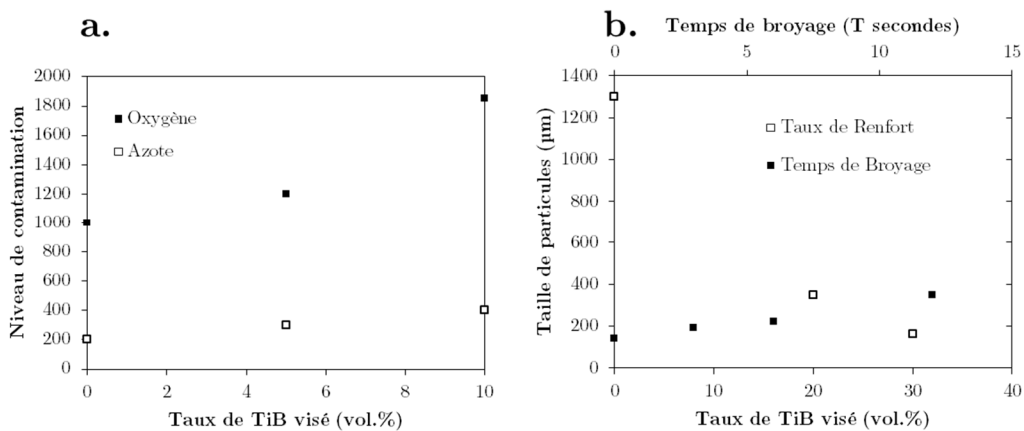


Figure 191 – Extrait de Godfrey [99] – a. niveau de contamination dans les poudres broyées pour différents taux de renforts pour une matrice de TA6V broyée avec du TiB₂, b. taille des particules broyées en fonction du taux de TiB₂ et du temps de broyage, pour une matrice de TiGr2.

Trois sources de contamination principales ont été identifiées : la méthode d'élaboration des poudres initiales, l'atmosphère de broyage (en y incluant l'utilisation de liquide) et l'équipement de broyage. Les deux premières entraînent principalement des contaminations en éléments interstitiels (type O ou N). Godfrey rapporte que des niveaux de contamination pouvant atteindre jusqu'à 8000 ppm en oxygène et 15200 ppm d'azote ont été mesurés dans des études précédentes son travail de thèse. Dans le cadre de sa thèse, des broyeurs avec une atmosphère contrôlée ont été utilisés et des niveaux de contamination de l'ordre de 1000 ppm en oxygène et 500 ppm en azote ont été mesurés. La troisième entraînera plutôt une contamination en éléments substitutionnels, généralement du fer, même si du carbone peut aussi diffuser dans la poudre broyée. Le niveau de contamination de la poudre lors du broyage va dépendre de plusieurs paramètres, comme le temps de broyage, la quantité de renforts ajoutée, la qualité de l'atmosphère, etc. Plusieurs paramètres ont pu être quantifiés. À titre d'exemple, la Figure 191a montre le niveau de contamination qui

augmente avec le niveau de céramique inséré en entrée du système.

La seconde caractéristique peut être en partie en lien avec la première. L'agglomération des particules va dépendre de la nature des poudres à broyer, du temps de broyage, de l'atmosphère de broyage etc. En ce sens et pour prendre un exemple, plus le taux de renforts est important, plus cela va faciliter le phénomène de fracture au cours du broyage, et donc offrir des surfaces « fraîches » à contaminer, augmentant ainsi le taux de contamination, et diminuant la taille moyenne de particules (la Figure 191b montre cette tendance). À l'inverse, si l'atmosphère est parfaitement propre et dépourvue d'oxygène, le phénomène de soudage va prédominer lors du broyage, et les poudres vont s'agglomérer de manière importante au cours du broyage (la Figure 191b montre aussi cette tendance).

B.III. Compaction des poudres

L'étape suivante est la compaction des poudres ainsi produites et/ou mélangées. La Figure 192 présente les techniques majeures recensées dans l'ensemble des articles étudiés pour la compaction des composites Ti-TiB.

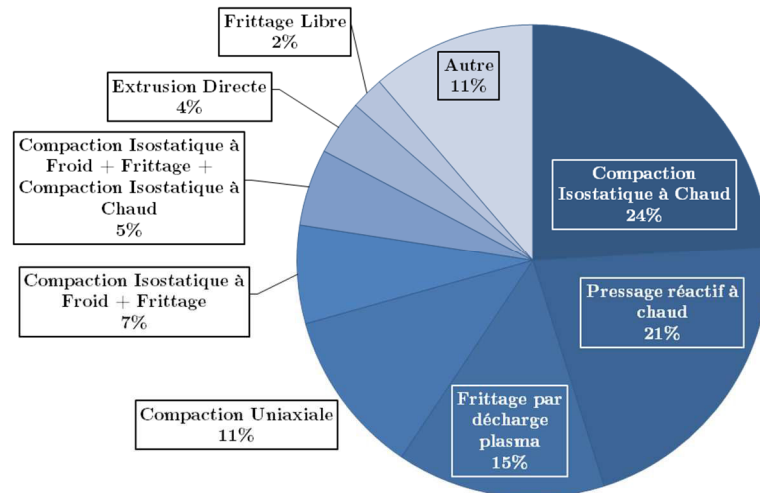


Figure 192 – Proportion des articles classés en fonction des méthodes utilisées pour la compaction des poudres (plus de 130 articles étudiant la métallurgie des poudres comme voie de fabrication des composites Ti-TiB).

Compaction Isostatique à Chaud (CIC)

La compaction isostatique à chaud (parfois appelée HIP, pour « Hot Isostatique Pressing »), est la technique la plus répandue pour le compactage des composites Ti-TiB dans la littérature [142,182]. Le principe est le suivant (Figure 193) : la poudre est placée dans des conteneurs, appelés gaines ; ces gaines sont vidées de leur gaz, puis fermées hermétiquement ; elles sont ensuite placées dans une cellule de compaction isostatique où elles seront chauffées et comprimées par une pression isostatique ; cette pression va déformer la gaine et forcer la réorganisation des particules de la poudre ainsi que leur compaction, la chaleur aidant à la fois au frittage et à la déformation plastique des particules [306].

Plusieurs raisons justifient l'utilisation de cette technique aussi couramment. La principale est la simplicité. Cette technique permet d'atteindre très facilement des densités supérieures à 95 %. En revanche, obtenir une densité de 100 % et éviter la contamination des poudres lors de l'exposition en température relève du savoir-faire. Le choix du matériau pour la gaine, son épaisseur, sa géométrie, le remplissage, le dégazage, la fermeture... sont autant d'éléments faisant partie de ce savoir-faire. Dans le cas du titane et de ses alliages, les températures visées sont proches de la température de transus β , et la pression est de 100 MPa, voire 140 MPa.

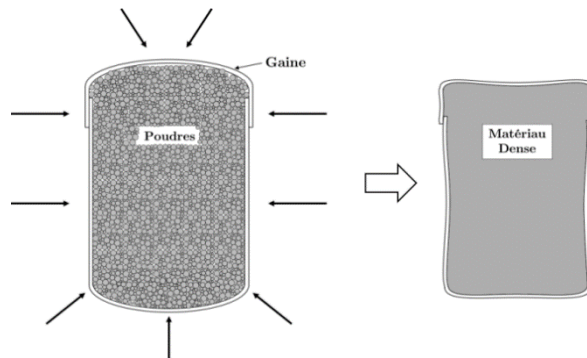


Figure 193 - Inspiré de [307] – Schéma de principe de la compaction isostatique à chaud.

Pressage réactif à chaud

La philosophie du pressage réactif à chaud est très proche de celle de la CIC. Les poudres sont placées dans un conteneur pour être compactées. Mais ce sont les conditions de pressage qui vont changer, puisque des pressions beaucoup plus faibles seront appliquées (de l'ordre de 20 MPa), et les températures visées sont plus hautes, de l'ordre de 1200°C-1300°C [130,308]. Dans ces conditions de fabrication, le frittage sera le phénomène dominant.

Frittage par décharge plasma

Le frittage par décharge plasma (ou SPS, pour « Spark Plasma Sintering ») est la troisième technique la plus utilisée [164,190]. Elle est pour le moment assez coûteuse, mais dans le cas de la production de composites Ti-TiB, qui sont aussi des matériaux assez coûteux, cette technique peut être envisagée. Son principe repose sur l'utilisation d'un courant de très forte intensité, qui va circuler à la fois dans le conteneur, mais aussi dans les poudres lorsqu'elles sont conductrices. La source de chaleur est interne puisque l'ensemble est chauffé par effet Joule. Cette technique permet ainsi de produire des matériaux très denses à des températures plus faibles en comparaison aux techniques conventionnelles. Aussi, des vitesses de chauffage et de refroidissement extrêmement rapides peuvent être atteintes, limitant ainsi la durée de fabrication, et permettant de mieux contrôler la cinétique de croissance des grains.

Compaction uniaxiale à chaud

La compaction uniaxiale à chaud (parfois appelée « blind die compaction », quand elle est appliquée dans un équipement d'extrusion avec une filière pleine) permet une compaction sans gaine. Le savoir-faire est donc moins fort que pour la CIC, ce qui représente un avantage indéniable. Les poudres sont placées dans un conteneur, avant d'être pressées par un piston. Cette pression est donc uniaxiale (par opposition à la compaction isostatique). Elle peut atteindre des niveaux de l'ordre de 80 MPa, et les températures utilisées sont de l'ordre de grandeur de celles utilisées pour la CIC [309].

Autres techniques

Les autres techniques sont moins communes et/ou moins souvent employées pour produire des composites Ti-TiB. Le frittage libre [310] ou l'extrusion directe de poudres [136] en font partie. Beaucoup des voies suivies sont aussi des combinaisons de plusieurs techniques présentées ci-dessus. Nous pouvons citer celle de Saito *et al.* [311], qui combine le compactage isostatique à froid et le frittage libre, car il s'agit de la seule application industrielle connue pour les composites Ti-TiB.

Annexe C : Modèles utilisés pour le calcul du module de Young et la limite d'élasticité

Plusieurs théories ont été développées pour comprendre et prédire le comportement mécanique et les propriétés des composites renforcés par des fibres courtes ou des particules. Dans le cas de renforts de forme anisotrope, deux cas sont généralement distingués : les composites dont les fibres sont orientées de façon aléatoire, dit composites 3D (comme le matériau après CIC, avec les aiguilles dans les trois directions de l'espace), et les composites 1D, renforcés par des fibres toutes orientées dans une seule direction de l'espace (comme le matériau extrudé).

Les résultats de ces modèles sont comparés dans le manuscrit aux bornes supérieure et inférieure telles que définies par Voigt [263] et Reuss [264] respectivement.

C.I. Composite 1D

Pour le composite 1D, les renforts sont orientés de manière uniforme dans une seule direction. Ses propriétés sont anisotropes. Trois modèles principaux sont utilisés pour prédire les propriétés mécaniques de ces composite 1D : le modèle dit « Shear Lag », le modèle d'Halpin-Tsai et le modèle d'Eshelby.

C.I.1. Approche « Shear Lag »

L'approche « Shear-Lag » fut au départ proposée par Cox [265], et fut ensuite reprise et améliorée par plusieurs auteurs.

Modèle de Shear-Lag originel

Le modèle Shear-Lag de base, développé par Cox [265], est le modèle le plus couramment utilisé pour décrire l'effet de charges sur les composites avec des fibres courtes alignées. Il est basé sur l'étude de la variation radiale du cisaillement autour du renfort dans la matrice et à l'interface matrice/renfort.

Le modèle qui ne prend pas en compte le transfert de charge à l'extrémité des renforts reste néanmoins une bonne approximation.

La Figure 194 est un schéma du modèle considéré. La Figure 194a représente une fibre dans la matrice. Elle est divisée en plusieurs sous-sections verticales, auxquelles sont associés des « tranches » de matrice. Lorsqu'une charge est appliquée au composite dans le sens long de cette fibre (Figure 194b), la fibre et la matrice se déforment, entraînant un déplacement des sous-sections et des tranches. L'objectif du modèle est donc de quantifier, à l'échelle d'une sous-section et d'une tranche le déplacement, la contrainte radiale par rapport au centre de la fibre. Le développement donné dans le travail de Clyne et Withers [176] conduit à l'équation différentielle suivante :

$$\text{Éq. 17} \quad \frac{d^2 \sigma_r}{dz^2} = \frac{n^2}{r_0^2} (\sigma_r - E_r \varepsilon_{3C})$$

avec

$$n = \left(\frac{2E_m}{E_r(1 + \nu_m) \ln\left(\frac{1}{\nu_r}\right)} \right)^{1/2}$$

et

- E_r le module de Young des renforts (en Pa) ;
- E_m le module de Young de la matrice (en Pa) ;
- ν_m le coefficient de Poisson pour la matrice (sans unité) ;
- ν_r la fraction volumique de renfort (sans unité) ;
- z la distance par rapport au centre de la fibre (en m) ;

- σ_r le contrainte vue par la fibre (en Pa) ;
- ε_{3C} la déformation du composite dans la direction de sollicitation (sans unité) ;
- r_0 le rayon de la fibre (en m).

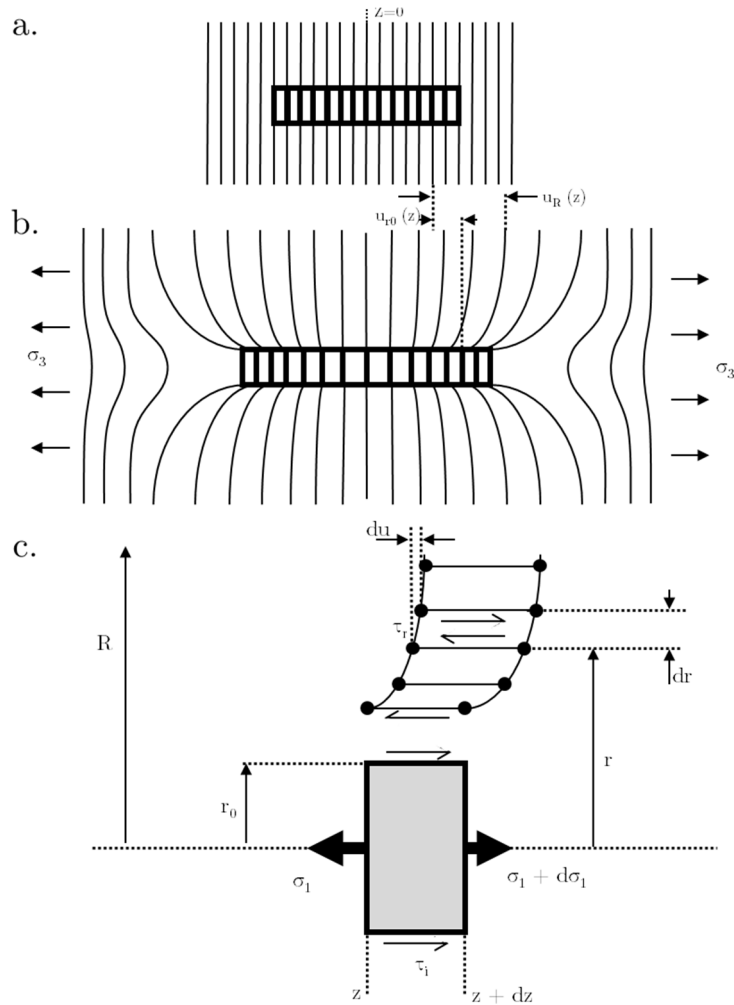


Figure 194 – D’après Clyne et Withers [176] – Représentation du modèle Shear-Lag pour un composite soumis à une charge uniaxiale, dans le sens des fibres : a. le système « renfort + matrice » avec le renfort divisé en plusieurs petites sections, b. le système soumis à une charge uniaxiale, et une représentation du champ de déformation associé autour du renfort, c. la charge vue par une petite section de l’aiguille et le cisaillement à l’interface renfort/matrice ainsi que dans la matrice.

La solution de cette équation différentielle peut être déterminée en considérant les conditions aux limites en $\pm L$ ($\sigma_r = 0$ à $z = \mp L$), demi-longueur de la fibre.

Cette solution est la suivante :

$$\text{Éq. 18} \quad \sigma_r = E_r \varepsilon_{3C} \left[1 - \cosh\left(\frac{nz}{r_0}\right) \operatorname{sech}(ns) \right]$$

avec

$$s = \frac{L}{r_0}$$

Cette formule donne donc l’évolution de la contrainte axiale dans la fibre pour une déformation donnée ε_{3C} . Les auteurs ont également proposé une relation donnant la contrainte de cisaillement τ_i à l’interface entre le renfort et la matrice.

$$\text{Éq. 19} \quad \frac{d\sigma_r}{dz} = -\frac{2\tau_i}{r_0}$$

Ce qui donne en dérivant l'expression trouvée plus haut :

$$\text{Éq. 20} \quad \tau_i = \frac{nE_r \varepsilon_{3C}}{2} \sinh\left(\frac{nz}{r_0}\right) \operatorname{sech}(ns)$$

Le module de Young du composite peut être évalué en considérant une coupe, normale à la direction de sollicitation du composite. La charge appliquée peut être décrite par la relation suivante :

$$\text{Éq. 21} \quad \sigma_3^A A = v_r A \bar{\sigma}_r + A(1 - v_r) \bar{\sigma}_m$$

Où

- $\bar{\sigma}_r$ est la contrainte moyenne dans le renfort (en Pa)
- $\bar{\sigma}_m$ est la contrainte moyenne dans la matrice (en Pa)

En utilisant les formules déterminées ci-dessus, il est aisé de déterminer $\bar{\sigma}_r$

$$\text{Éq. 22} \quad \bar{\sigma}_r = E_1 \varepsilon_{3C} \left[1 - \frac{\tanh(ns)}{ns} \right]$$

Et pour la matrice, la contrainte est considérée similaire à celle appliquée au composite :

$$\text{Éq. 23} \quad \bar{\sigma}_m = E_m \varepsilon_{3C}$$

Ce qui donne donc, en combinant les expressions ci-dessus :

$$\text{Éq. 24} \quad E_{3C} = v_r E_r \left[1 - \frac{\tanh(ns)}{ns} \right] + (1 - v_r) E_m$$

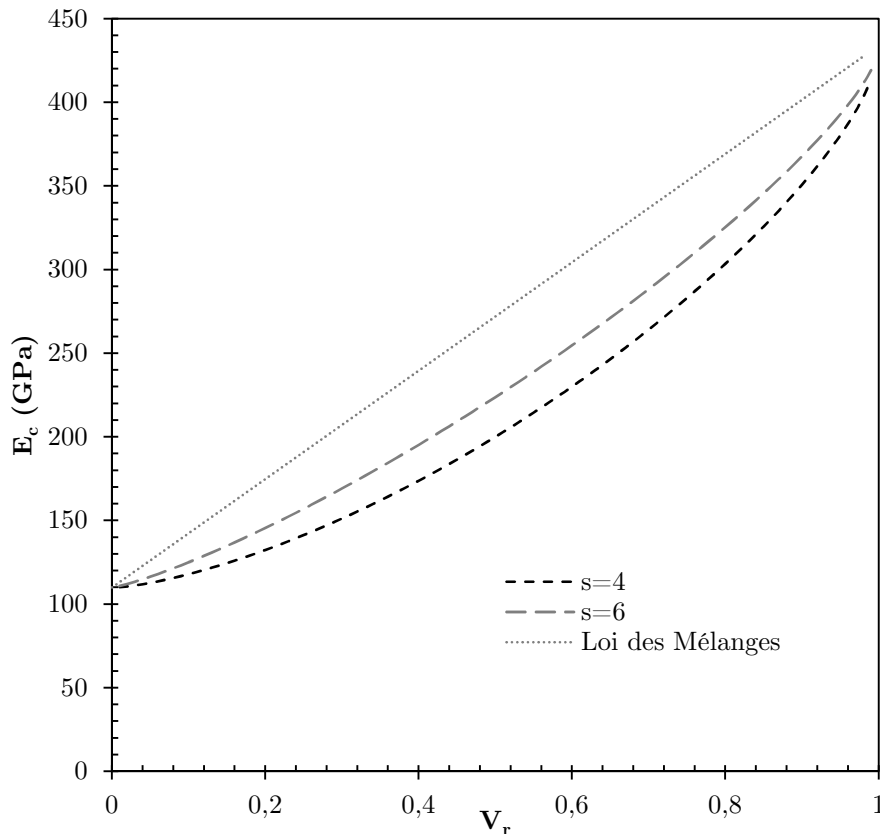


Figure 195 – Variation du module de Young pour un composite 1D en fonction du taux de renforts et du facteur de forme, calculée pour l'approche de Shear-Lag.

Les évolutions de module avec l'augmentation de fraction volumique de renfort sont schématisées Figure 195 (pour $s = 4$ et $s = 6$). Une augmentation non linéaire du module du composite est ainsi obtenue, elle se rapproche de la loi des mélanges quand s augmente.

Le modèle de Shear-Lag conduit également à une estimation de la limite d'élasticité. Les détails

sont donnés par Nardone et Prewo [266] :

$$\text{Éq. 25} \quad \sigma_{yc} = \sigma_{ym} \left(\frac{sv_r}{2} + 1 \right)$$

où

- σ_{yc} est la limite d'élasticité du composite (en MPa) ;
- σ_{ym} est la limite d'élasticité de la matrice (en MPa).

La représentation graphique de l'évolution de la limite d'élasticité en fonction de la fraction volumique de renfort est reportée en Figure 196 pour $s = 4$ et $s = 6$.

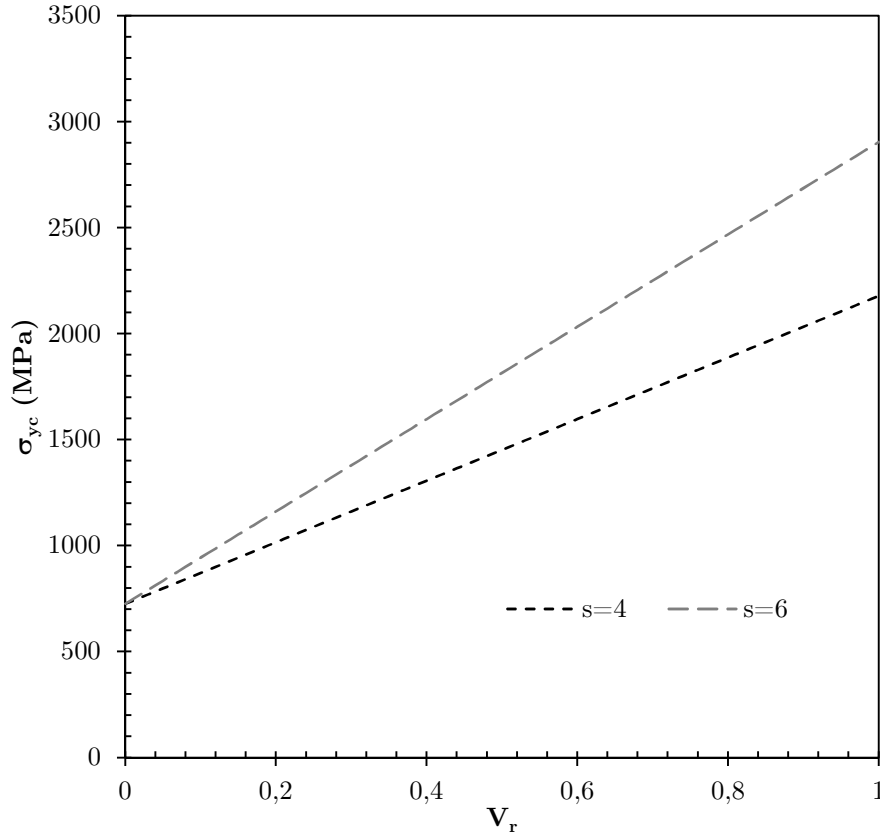


Figure 196 – Variation du module de Young pour un composite 1D en fonction du taux de renforts et du facteur de forme, calculée pour l'approche de Shear-Lag.

Modèle de Shear-Lag modifié par Clyne

Comme mentionné plus haut, plusieurs auteurs ont développé plus avant le modèle de Shear-Lag. Clyne [176] a apporté une correction au modèle initial pour tenir compte du transfert de charge à l'extrémité des renforts. Il fait donc l'hypothèse que la contrainte au bout de la fibre σ_e est égale à une moyenne entre la contrainte moyenne dans la matrice et la contrainte maximale dans la fibre. Cette correction est très importante pour les fibres courtes, avec un faible facteur de forme. La formule suivante est donc obtenue :

$$\text{Éq. 26} \quad \sigma_e = \frac{\sigma_{r0} + \sigma_{m0}}{2}$$

Où la contrainte σ_{r0} est donnée pour $z = 0$ dans l'expression du modèle de Shear-Lag et σ_{m0} est prise comme étant égale à $E_m \varepsilon_{3C}$. Ceci conduit à l'expression suivante pour σ_e :

$$\text{Éq. 27} \quad \sigma_e = \frac{\varepsilon_{3C}(E_r \times [1 - \text{sech}(ns)] + E_m)}{2} = \varepsilon_{3C} E_m^*$$

Avec

$$\text{Éq. 28} \quad E_m^* = \frac{(E_r \times [1 - \text{sech}(ns)] + E_m)}{2}$$

En utilisant cette nouvelle condition aux extrémités du renfort, il est possible de retrouver la contrainte dans le renfort :

$$\text{Éq. 29} \quad \sigma_r = \varepsilon_{3C} \left[E_r - (E_r - E_m^*) \times \cosh\left(\frac{nz}{r_0}\right) \times \operatorname{sech}(ns) \right]$$

La nouvelle contrainte de cisaillement à l'interface :

$$\text{Éq. 30} \quad \tau_i = \frac{n(E_r - E_m^*)\varepsilon_{3C}}{2} \sinh\left(\frac{nz}{r_0}\right) \operatorname{sech}(ns)$$

Ainsi que le module du composite :

$$\text{Éq. 31} \quad E_{3C} = v_r \left[E_r - (E_r - E_m^*) \frac{\tanh(ns)}{ns} \right] + (1 - v_r)E_m$$

Modèle de Shear-Lag modifié par Jiang

Jiang *et al.* [312] ont proposé une autre modification du modèle de Shear-Lag en introduisant un cylindre autour de la fibre, appelé cellule élémentaire. La Figure 197 illustre la fibre et cette cellule élémentaire :

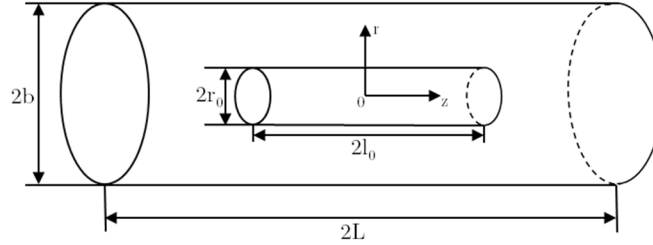


Figure 197 – Renfort et cellule élémentaire considérés pour le modèle de Jiang

Ils considèrent trois hypothèses supplémentaires :

- la contrainte en bout de fibre est modifiée en tenant compte de la concentration de contrainte dans cette région ;
- le passage d'une déformation élastique à une déformation plastique pour la matrice est considéré en proposant une expression pour la contrainte de cisaillement à l'interface pour le domaine plastique ;
- la déformation en champ lointain dans le modèle Shear-Lag original est remplacée par une déformation moyenne de la matrice ε_m .

La contrainte dans la fibre est donc donnée par l'expression suivante :

$$\text{Éq. 32} \quad \sigma_r = E_r \varepsilon_m \left[1 - \frac{(E_r - E_m) \cosh\left(\frac{nz}{r_0}\right)}{(E_r + E_m) \cosh(ns)} \right]$$

Où

$$n^2 = \frac{2\rho E_m}{E_r}$$

Et

$$\rho = \frac{1}{2(1 + \nu_m)\eta}$$

Où ν_m est le coefficient de Poisson de la matrice. Et enfin

$$\eta = \frac{b^2 \ln\left(\frac{b}{r_0}\right)}{(b^2 - r_0^2)}$$

Lorsque $s > 2$, l'approximation est faite que

$$L \approx l$$

Ce qui permet d'obtenir

$$v_r = \frac{r_0^2 l}{b^2 L} = \frac{r_0^2}{b^2}$$

Et donc de déduire pour le module du composite :

$$\text{Éq. 33} \quad E_{3C} = (1 - v_r)E_m + v_r E_r \left[1 - \frac{E_f - E_m \tanh ns}{E_f + E_m ns} \right]$$

Cette expression présente des points appréciables : quand $s \rightarrow \infty$, le module de Young tend vers une loi des mélanges. Et quand $E_m = E_f$, l'expression permet d'obtenir $E_{3C} = E_m$, ce qui peut paraître normal, mais qui est impossible à atteindre avec l'expression du modèle de Shear-Lag original.

Mais d'un autre côté, quand $v_r \rightarrow 1$, $b \rightarrow r_0$, $\eta \rightarrow 1/2$, ce qui donne :

$$\rho \rightarrow \frac{1}{1 + \nu_m}$$

$$n \rightarrow \sqrt{\frac{2E_m(1 + \nu_m)}{E_f}}$$

$$E_{3C} \rightarrow E_r \left[1 - \frac{E_f - E_m \tanh \left(s \sqrt{\frac{2E_m(1 + \nu_m)}{E_f}} \right)}{E_f + E_m s \sqrt{\frac{2E_m(1 + \nu_m)}{E_f}}} \right]$$

Ce modèle implique donc que E_{3C} ne tende pas vers E_r quand $v_r \rightarrow 1$, ce qui paraît incohérent. Ceci constitue donc une des limites de ce modèle, qui ne devrait donc marcher qu'avec des faibles fractions volumiques de renfort.

Et, pour finir, une expression de la limite élastique peut être déduite à partir de ce modèle :

$$\text{Éq. 34} \quad \sigma_c = \sigma_m + \frac{8v_r^2 s^2 (E_f - E_m)}{3(E_f + 4fs^2 E_m)} \sigma_m$$

C.I.2. Approche Halpin-Tsai

Les équations Halpin-Tsai sont des formes approximatives simples des solutions micromécaniques auto-cohérentes généralisées développées par Hill [313]. Les valeurs de module déduites à partir de ces équations correspondent assez bien avec les valeurs expérimentales, pour des géométries comprenant les fibres, les flocons, et les rubans. Une revue de leurs développements a été faite par Halpin et Kardos [314].

Dans leur forme générale, les équations de Halpin-Tsai pour un composite 3D sont exprimées de la manière suivante :

$$\text{Éq. 35} \quad \frac{p}{p_m} = \frac{1 + \xi \eta v_r}{1 - \eta v_r}$$

avec

$$\eta = \frac{\frac{p_r}{p_m} - 1}{\frac{p_r}{p_m} + \xi}$$

et

- p la propriété du composite recherchée, comme E_{11} , E_{22} , G_{12} , G_{23} , et n_{23}
- p_r la propriété correspondante du renfort, comme E_r , G_r , et n_r

- p_m la propriété correspondante de la matrice, comme E_m , G_m , et n_m
- ξ un facteur dépendant de la géométrie du renfort, de la disposition du renfort dans le composite, ou encore de la charge appliquée
- v_r la fraction volumique de renfort.

Des estimations convenables du facteur ξ peuvent être obtenues en comparant les équations d'Halpin-Tsai avec des solutions numériques des équations micromécaniques [315–317].

Par exemple, pour E_{11} ,

$$\text{Éq. 36} \quad \xi = 2 \frac{l}{t} + 40v_r^{10}$$

Pour E_{22}

$$\text{Éq. 37} \quad \xi = 2 \frac{w}{t} + 40v_r^{10}$$

Et pour G_{12}

$$\text{Éq. 38} \quad \xi = \left(\frac{w}{t}\right)^{1,732} + 40v_r^{10}$$

Où, dans toutes ces équations, l , w et t sont respectivement la longueur, la largeur et l'épaisseur des particules. Pour une fibre circulaire, $t = w = d$, où d est le diamètre de la fibre, Et pour un renfort sphérique, $l = t = w$.

Le terme contenant v_r dans l'expression de ξ est relativement petit jusqu'à $v_r = 0,7$, et peut donc être négligé. Il est aussi à noter que dans le cas de fibre continue, $\xi \rightarrow \infty$ l'expression donnée par l'équation d'Halpin-Tsai donne le même résultat qu'une simple loi des mélanges.

L'expression du module utilisée dans le sens des aiguilles va être E_{11} , et E_{22} sera le module dans la direction transverse aux aiguilles.

C.I.3. Approche Eshelby

La troisième approche pour simuler les propriétés des composites 1D est celle d'Eshelby [318]. Son approche est basée sur la représentation du renfort sous la forme d'une inclusion faite du même matériau que celui de la matrice (« inclusion homogène équivalente ») ayant un décalage de déformation approprié (notion de « misfit strain » et de « déformation de transformation équivalente »), de telle manière à ce que le champ de contrainte autour de cette inclusion équivalente soit équivalent à celui trouvé pour la véritable inclusion.

Une région (l'inclusion) est coupée à partir d'un matériau non contraint et élastiquement homogène. Cette région subit une déformation imaginaire, appelée déformation de transformation ε^T , librement de la matrice (la déformation est ainsi libre de contrainte). L'inclusion ne peut maintenant plus être directement replacée dans le trou d'où elle vient. Pour le permettre, des contraintes sont appliquées en surface afin de faire revenir l'inclusion à sa forme initiale. Une fois l'inclusion remise en position, les deux régions (inclusion et matrice) sont soudées ensemble, c'est-à-dire qu'il n'y a plus de mouvement ou de glissement possible le long de l'interface, et les contraintes sur l'inclusion sont enlevées. L'équilibre est donc atteint entre la matrice et l'inclusion pour une déformation limite de l'inclusion (ε^C), par rapport à sa forme initiale.

La contrainte dans l'inclusion est alors :

$$\text{Éq. 39} \quad \sigma_I = C_M(\varepsilon^C - \varepsilon^T)$$

Où

C_M est le tenseur d'élasticité du matériau.

Eshelby a ensuite trouvé qu'il est possible de relier ε^C en fonction de ε^T , à l'aide d'un tenseur S , appelé tenseur d'Eshelby :

$$\varepsilon^C = S\varepsilon^T$$

Ce qui amène à :

$$\text{Éq. 40} \quad \boxed{\sigma_I = C_M(S - I)\varepsilon^T}$$

Il est donc possible d'appliquer cette méthode à un composite, composé d'une matrice et de renforts faits de matériaux dont le comportement est différent vis-à-vis de la charge appliquée.

L'idée ici repose sur le fait qu'une ellipse déformée garde toujours la forme d'une ellipse. Alors, il devrait être possible d'imaginer, dans le cas d'une charge appliquée au composite, une inclusion « fantôme » (composée du matériau de la matrice), avec une forme de telle sorte que, lorsque les contraintes en surface lui sont appliquées pour lui donner la forme contrainte de l'inclusion réelle, son état de contrainte est équivalent à celui de l'inclusion réelle. Si tel est le cas, les inclusions réelles et fantômes pourraient être interchangeables sans que cela ne perturbe la matrice. L'inclusion fantôme qui satisfait cette condition est appelée « inclusion homogène équivalente », et la résolution du problème devient équivalent à résoudre le cas homogène expliqué plus haut. Le schéma de la Figure 198 montre l'équivalence entre l'inclusion réelle et l'inclusion fantôme.

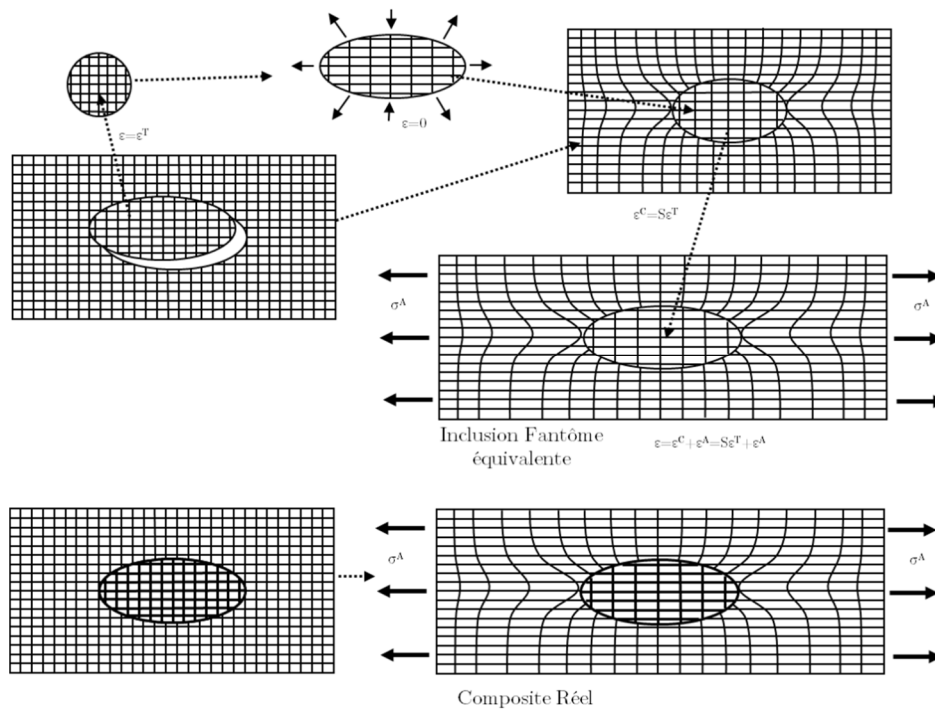


Figure 198 – Inspiré de Clyne et Withers [176] – Schéma montrant l'équivalence entre l'inclusion dans le composite réel et l'inclusion fantôme équivalente.

En utilisant cette approche, il est possible d'obtenir les propriétés du matériau composite, comme le tenseur des constantes élastiques du composite C_C , donné par :

$$\text{Éq. 41} \quad C_C = [C_M^{-1} - f\{(C_I - C_M)[S - f(S - I)] + C_M\}^{-1}(C_I - C_M)C_M^{-1}]^{-1}$$

Dans le cas d'un composite 1D, les modules axiaux et transverses peuvent être dérivés de cette équation. Mais ceci nécessite l'inversion d'un tenseur 6x6, et ne peut donc être fait simplement. Un programme, codé dans un langage proche du C, a donc été créé pour résoudre ce problème complexe.

C.II. Composite 3D

Pour rappel, le composite est dit 3D si ses renforts sont orientés de manière aléatoire.

C.II.1. Modèle Halpin-Tsai

Le module du composite E_c et son module de cisaillement peuvent être déduits des formules données en C.I.2, p.200 conduisant aux expressions suivantes [261]:

$$\text{Éq. 42} \quad E_c = \frac{3}{8}E_{11} + \frac{5}{8}E_{22}$$

$$\text{Éq. 43} \quad G_c = \frac{1}{8}E_{11} + \frac{1}{4}E_{22}$$

Le coefficient de Poisson est ν_c :

$$G_c = \frac{E_c}{2(1 + \nu_c)}$$

$$\text{Éq. 44} \quad \rightarrow \nu_c = \frac{E_c}{2G_c} - 1$$

C.II.2. Modèle Halpin-Tsai modifié par Nielsen

Nielsen *et al.* [262] ont proposé une modification du modèle d'Halpin-Tsai, pour y inclure une notion de fraction volumique maximum de renforts ν_r^* , en tenant compte de leur géométrie. Ils obtiennent alors :

$$\text{Éq. 45} \quad \frac{p}{p_m} = \frac{1 + \xi \eta \nu_r}{1 - \eta \phi \nu_r}$$

Où

$$\phi = 1 + \left(\frac{1 - \nu_r^*}{\nu_r^{*2}} \right) \nu_r$$

ν_r^* va donc dépendre du type de renfort, mais aussi de leur arrangement dans le composite. Par exemple, dans le cas de fibres courtes :

$\nu_r^* = 0,785$ si les fibres sont arrangées en carrés ;

$\nu_r^* = 0,9065$ si elles sont arrangées en hexagones ;

$\nu_r^* = 0,82$ si elles sont arrangées de manière désordonnée.

L'impact de ce paramètre sur le module du composite est présenté en Figure 199.

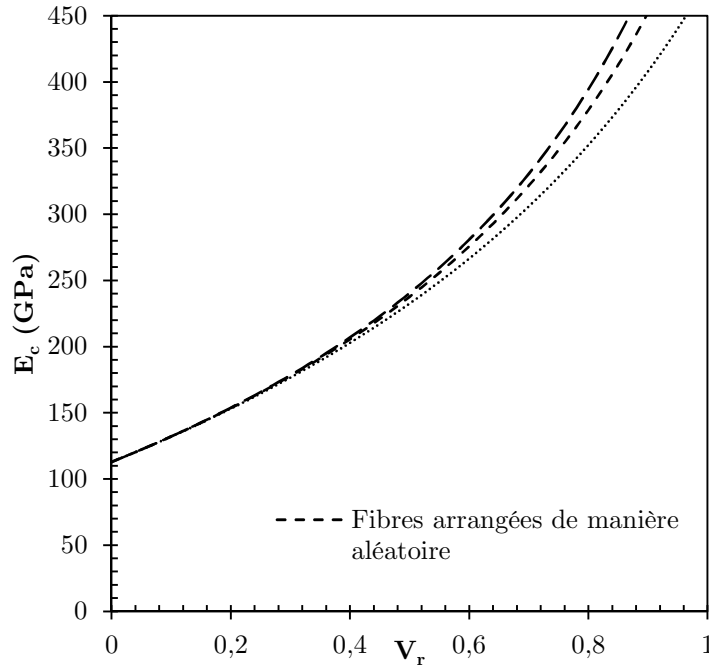


Figure 199 – Variation du module de Young pour un composite 3D en fonction du taux de renforts et de la valeur du paramètres ν_r^* , calculée pour l'approche de Halpin-Tsai-Nielsen.

C.II.3. Modèle de Mori-Tanaka

Un autre modèle largement utilisé et applicable aux composites renforcés par des fibres courtes orientées de façon aléatoire est le modèle Mori-Tanaka [319]. Ce modèle a été testé sur plusieurs systèmes composites, et a montré une bonne correspondance avec les données expérimentales. Il simplifie la morphologie allongée en aiguilles du renfort dans les composites par des sphères isotropes équivalentes. Il a en effet été constaté que, compte tenu de l'orientation aléatoire des fibres dans la matrice, le comportement isotrope observé expérimentalement peut être correctement approché par une hypothèse de morphologie sphérique [320]. Le modèle est basé sur les équations suivantes:

$$\text{Éq. 46} \quad K_c = K_m + \frac{(K_r - K_m)v_r}{1 + a(1 - v_r)\left(\frac{K_r}{K_m} - 1\right)}$$

$$\text{Éq. 47} \quad G_c = G_m + \frac{(G_r - G_m)v_r}{1 + b(1 - v_r)\left(\frac{G_r}{G_m} - 1\right)}$$

où

- K_c , K_m et K_r sont les modules d'élasticité isostatique pour le composite, la matrice et le renfort respectivement (en MPa),
- G_c , G_m et G_r les modules de cisaillement pour respectivement le composite, la matrice et le renfort (en MPa),
- v_r est la fraction volumique de renfort

et

$$a = \frac{3K_m}{3K_m + 4G_m}$$

$$b = \frac{6}{5} \times \frac{K_m + 2G_m}{3K_m + 4G_m}$$

À partir des valeurs de K_c et G_c , le module de Young du composite et son coefficient de Poisson sont calculés en utilisant les relations classiques de la théorie de l'élasticité :

$$\text{Éq. 48} \quad E_c = \frac{9K_c G_c}{3K_c + G_c}$$

$$v_c = \frac{3K_c - 2G_c}{6K_c + 2G_c}$$

C.II.4. Modèle d'Eshelby rapporté en 3D

Comme il l'a été fait pour le modèle d'Halpin-Tsai, il est possible, pour le modèle d'Eshelby, de lier les valeurs développées pour le composite 1D (voir C.I.3, p.201) à celles pour le composite 3D, en utilisant l'approximation des matériaux isotropes suivante :

$$E_c = \frac{3}{8}E_{11} + \frac{5}{8}E_{22}$$

Annexe D : Choix des températures d'extrusion

D.I. Justification des choix

Le choix des températures d'extrusion est lié à des contraintes technologiques en température et à la cinétique de transformation des particules de TiB_2 en aiguilles de TiB .

La société Cefival S.A., qui est en charge de l'extrusion des billettes de titane et de CMM titane, impose des contraintes en température pour ces extrusions. L'intervalle en température est compris entre $930^\circ C$ et $1200^\circ C$. En effet, le verre utilisé pour l'enrobage et la protection des billettes au cours du chauffage et de l'extrusion en elle-même, ne fond pas en-dessous de $930^\circ C$. Par ailleurs, le four utilisé ne permet pas de chauffer au-delà de $1200^\circ C$. Il est à noter qu'un auto-échauffement (jusqu'à $75^\circ C$) peut se produire lors du passage dans la filière.

Afin de comparer les matériaux avec et sans renforts à l'issue de l'extrusion, il est essentiel d'extruder avec des proportions de phases α et β équivalentes. Au vu des contraintes technologiques en température, il apparaît clairement que nous ne pouvons pas extruder le CMM dans le domaine β car la température de transus β ($1180^\circ C$) est proche des limites du four. Par ailleurs, une température trop haute accélère la cinétique de conversion de TiB_2 en TiB , l'objectif étant de limiter cette conversion.

L'étude du TA3V sans renforts et du TA3V renforcé a permis de déterminer les proportions des phases α/β en fonction de la température. En considérant la température la plus basse ($930^\circ C$), l'extrusion serait effectuée avec une fraction de phase α dans la matrice d'environ 20 wt.% pour le TA3V seul. Pour obtenir une fraction de phase α équivalente pour le CMM, il faut extruder à une température proche de $1050^\circ C$. Cette température permettrait en plus de limiter la conversion des renforts. Ces deux températures semblent donc être le bon compromis.

D.II. Vérification du choix

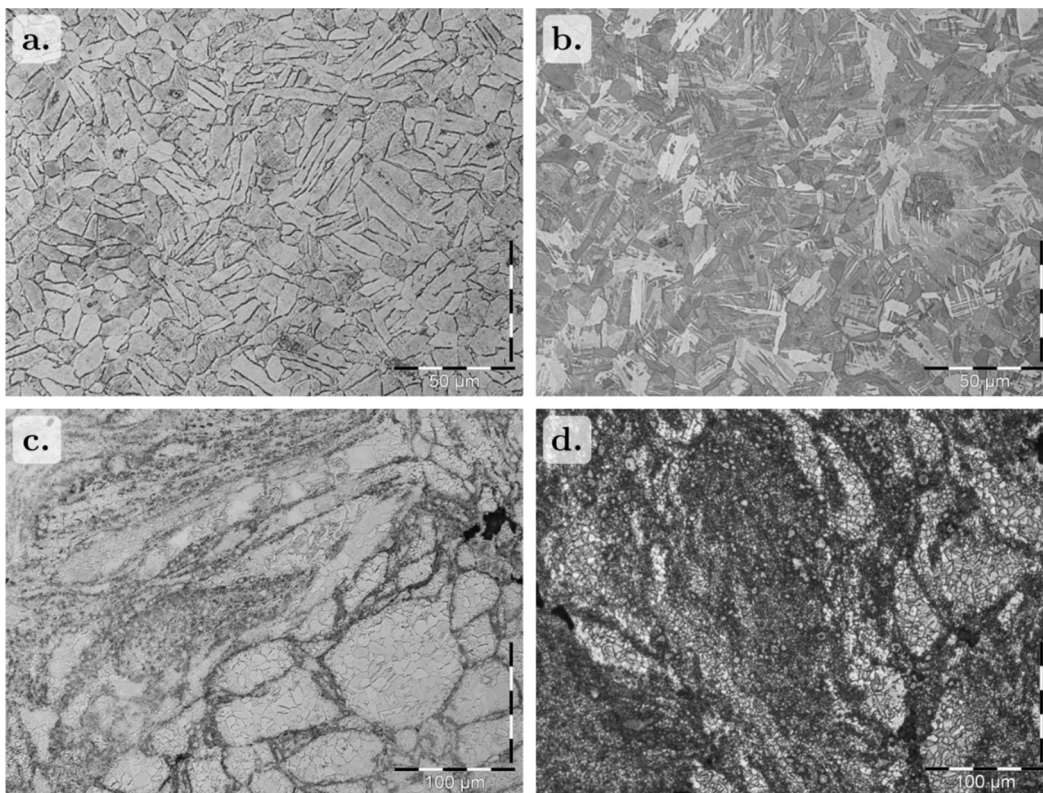


Figure 200 – Micrographies prises au microscope optique des matériaux TA3V seul et TA3V+5wt.% TiB_2 avant traitement simulant le cycle thermique de l'extrusion (a. et c.), et après traitement thermique (b. et d.).

Afin de vérifier et valider ce choix, des traitements thermiques ont été réalisés sur les matériaux bruts de CIC, avec et sans renfort. Pour les deux matériaux, le traitement est composé d'une montée en température (à la vitesse de 1°C/s) jusqu'à un palier à 400°C pendant 1 heure (pour le dégazage du titane), d'une seconde montée (à la vitesse de 1°C/s) jusqu'à la température envisagée pour l'extrusion, en l'occurrence 930°C et 1050°C pour le TA3V seul et le TA3V composite respectivement. Les échantillons sont maintenus 20 minutes (durée représentative du traitement de préchauffage effectué avant l'extrusion), avant une trempe à l'air, permettant de figer la microstructure de la matrice et de stopper la conversion des renforts dans le cas du composite.

La Figure 200 présente la microstructure pour ces matériaux avant et après ce traitement. Dans les deux cas, l'objectif semble atteint puisque les microstructures présentent une faible quantité d'une morphologie de grains α issue de la microstructure initiale (lamelles grossières pour la TA3V seul et grains équiaxes pour le composite) et une importante majorité d'une morphologie de grains issue de la transformation du β lors du refroidissement (fines lamelles). Néanmoins, du fait de la finesse de la microstructure de la matrice dans les zones renforcées pour le composite, il est difficile d'adopter une approche quantitative. L'objectif est aussi atteint du point de vue de la conversion des renforts, puisqu'aucune évolution notable n'a été observée à l'issue du traitement thermique.

D.III. Barres extrudées



Figure 201 – Barreaux après extrusion.

L'extrusion a permis d'obtenir des barreaux d'une longueur proche de 3 mètres, présentant un bon aspect de surface et un profil relativement linéaire (voir Figure 201). À noter qu'aucun redressage n'a été pratiqué sur ces barres, bien qu'il soit d'usage d'en pratiquer un sur les profils d'alliages de titane, pour ne pas modifier les propriétés (mécaniques et microstructurales) des matériaux.

Annexe E : Exploitation des résultats de DRXHE *in situ*

Les expériences de diffraction des rayons X haute énergie effectuées au synchrotron lors de traitements thermiques ont donné lieu à une quantité importante de données expérimentales. Ces données sont des diffractogrammes 2D, qu'il faut intégrer, corriger et exploiter. Cette annexe vise à donner les éléments nécessaires pour exploiter les données récoltées.

E.I. Intégration circulaire

La Figure 202 présente un exemple de diffractogramme 2D dans le cas d'une poudre de TA6V renforcée avec 12 wt.% de TiB₂.

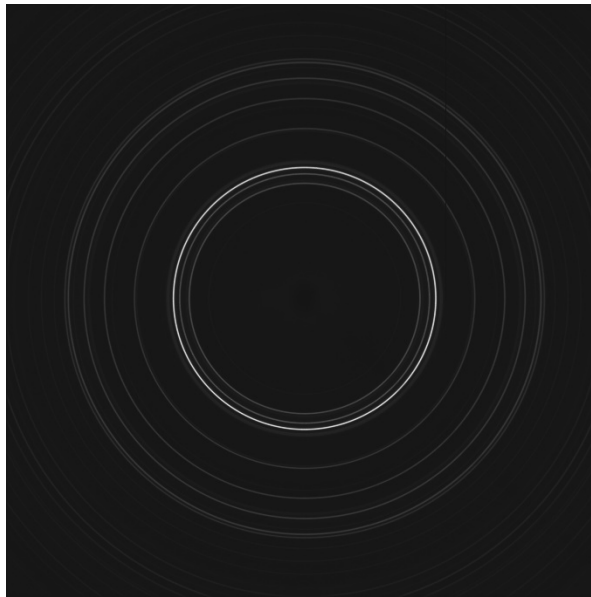


Figure 202 – Diffractogramme 2D d'une poudre broyée de Ti-6Al-4V renforcée par 12 wt.% de TiB₂ à température ambiante.

La première étape de l'exploitation consiste à intégrer de façon circulaire les anneaux de Debye-Scherrer afin d'obtenir un diffractogramme $I/2\theta$ exploitable quantitativement par la suite. Au préalable, il est nécessaire de connaître la longueur d'onde et la distance entre l'échantillon et le détecteur. Pour ce faire, nous avons placé un échantillon de référence dont les paramètres de maille sont parfaitement connus (Cr₂O₃ dans notre cas) en lieu et place de l'échantillon à étudier puis enregistré un diffractogramme 2D. La calibration et les intégrations de manière automatisée sur un grand nombre de fichiers ont été faites à l'aide du logiciel Fit2D (<http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>).

E.II. Utilisation de FullProf

E.II.1. Méthode d'affinement de Rietveld

E.II.1.1. Principe

La méthode de Rietveld est basée sur la reproduction d'un diffractogramme théorique à partir de données fournies en entrée par l'utilisateur (groupe d'espace, paramètres de maille... associés à chaque phase cristalline), et à ajuster ce diffractogramme au profil expérimental, en minimisant les écarts par la méthode des moindres carrés selon la fonction ci-dessous :

$$\text{Éq. 49} \quad M = \sum P_i \times (y_i - y_{ci})^2$$

Où

- P_i est le poids assigné à l'intensité de chaque réflexion égal à $1/s_i^2$ (s_i étant la variance assignée l'intensité observée y_i),
- y_i est l'intensité observée (expérimentalement) pour l'angle $2\theta_i$,
- y_{ci} est l'intensité calculée (par FullProf) pour l'angle $2\theta_i$.

Le logiciel va donc chercher à minimiser le plus possible M , et pour ce faire, il va calculer une intensité y_{ci} pour chaque angle $2\theta_i$ qui va se rapprocher au maximum de y_i .

E.II.1.2. Calcul de l'intensité théorique y_{ci}

Pour calculer cette intensité théorique, il va donc falloir calculer pour chacune des phases la position des pics, leur maximum, leur largeur à mi-hauteur, leur forme, ou encore leur surface (surface qui sera proportionnelle à l'intensité de Bragg $I_{(hkl)}$, ou h , k et l représentent les indices de Miller de la famille de plan diffractant pour ce pic). y_{ci} va donc correspondre à la somme de toutes les contributions de toutes les phases pour chaque angle $2\theta_i$.

La formule pour y_{ci} s'exprime donc de la manière suivante :

$$\text{Éq. 50 } y_{ci} = \sum_{i=1}^N S_i \sum \left[|F_{(hkl)i}|^2 \times \Omega_{(hkl)i} \times (2\theta_i - 2\theta_{(hkl)i}) \times P_{(hkl)i} \times As_{(hkl)i} \times L(2\theta) \right] + y_b(2\theta)$$

Où

- N est le nombre de phases considérées,
- $(hkl)_i$ correspond aux indices de Miller hkl d'une réflexion de Bragg de la phase i ,
- S_i est le facteur d'échelle de la phase i ,
- L est un terme comprenant le facteur de Lorentz-polarisation,
- $F_{(hkl)i}$ est le facteur de structure pour la réflexion de Bragg hkl de la phase i ,
- $\Omega_{(hkl)i}$ est la fonction analytique (type gaussienne, lorentzienne...) pour modéliser les pics,
- $P_{(hkl)i}$ est le facteur d'orientation préférentiel,
- $As_{(hkl)i}$ est le facteur d'asymétrie,
- y_b est l'intensité du bruit de fond.

Il semble ici nécessaire de détailler la signification de ces différents termes

Fraction massique x_i

Une fois le facteur d'échelle déterminé expérimentalement à partir d'un diffractogramme, nous pouvons accéder à la fraction massique de chaque phase. Ainsi, la fraction massique x_i d'une phase i s'exprime de la manière suivante en fonction de S_i :

$$\text{Éq. 51 } x_i = \frac{S_i \times ZM_i \times \frac{V_i}{t_i}}{\sum_{i=1}^N \frac{(S_i \times ZM_i \times V_i)}{t_i}}$$

Où

- ZM_i est la masse de la maille élémentaire de phase i
- V_i est le volume de la maille élémentaire de la phase i
- t_i est le coefficient de Brindley associé à la phase i , permettant de tenir compte de l'absorption des photons X par l'échantillon en fonction de l'angle de diffraction. Nous avons considéré ce coefficient égal à 1 car la longueur d'onde utilisée est faible.

Il peut toutefois être déterminé par la relation suivante :

$$\text{Éq. 52 } t_i = \frac{1}{V_i} \int_0^{V_i} e^{-(\mu_i - \bar{\mu})} \cdot dV_i$$

où

- μ_i correspond au coefficient d'absorption linéaire du grain,
- $\bar{\mu}$ correspond au coefficient d'absorption linéaire moyenne du matériau massif.

Facteur de structure $F_{(hkl)i}$

Le facteur de structure est donné par l'expression suivante :

$$\text{Éq. 53} \quad F_{(hkl)i} = \sum_j N_j \times f_j \times e^{[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]} \times e^{-M_j}$$

où

- x_j, y_j et z_j sont les coordonnées de l'atome j dans la maille,
- f_j est le facteur de diffusion atomique pour l'atome j ,
- e^{-M_j} correspond au facteur de température, avec

$$M_j = 8\pi^2 \times U^2 \times \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

où

U traduit le déplacement des atomes autour de leur position d'équilibre.

Fonction de profil normalisée $\Omega_{(hkl)i}$

L'objectif est de rendre compte de la résolution instrumentale du dispositif, des aberrations dues aux matériaux réels, etc... De nombreuses fonctions ont été développées pour simuler ces effets. Elles sont principalement dérivées des fonctions Gaussienne et Lorentzienne. Pour notre étude, une fonction de type Pseudo-Voigt a été utilisée. Cette fonction correspond à une combinaison linéaire d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne. Elle s'écrit de la manière suivante :

$$\text{Éq. 54} \quad \Omega_{(hkl)i} = \eta \times L(2\theta, H) + (1 - \eta) \times G(2\theta, H)$$

où $L(2\theta, H)$ correspond à la contribution Lorentzienne, avec :

$$L(2\theta, H) = \frac{C_1^{1/2}}{H_{(hkl)i} \times \pi} \times \frac{1}{1 + C_1 \times \frac{(2\theta - 2\theta_{(hkl)i})^2}{H_{(hkl)i}^2}}$$

et $G(2\theta, H)$ correspond à la contribution Gaussienne, avec :

$$G(2\theta, H) = \frac{C_0^{1/2}}{H_{(hkl)i} \times \pi^{1/2}} \times e^{-\frac{C_0 \times (2\theta - 2\theta_{(hkl)i})^2}{H_{(hkl)i}^2}}$$

Dans ces deux expressions, C_0 et C_1 sont des constantes respectivement égales à $4\ln 2$ et 4, et $H_{(hkl)i}$ représente la FWHM des réflexions de Bragg (hkl) . FWHM est fonction de l'angle de diffraction et s'exprime de la façon suivante (Caglioti) :

$$\text{Éq. 55} \quad H_{(hkl)i}^2 = U \times \tan^2(2\theta) + V \times \tan(2\theta) + W$$

où U, V et W sont 3 paramètres ajustables dans FullProf.

Bruit de fond y_b

Pour tout le domaine angulaire, le bruit de fond est soustrait en utilisant un polynôme de degré 6.

Paramètres à ajuster et facteur de confiance

Plusieurs paramètres vont être considérés comme ajustables dans Fullprof. Lorsque les fractions de phases à déterminer sont faibles (< 5 wt.%) ou lorsque nous avons la superposition de plusieurs réflexions de Bragg, l'ajustement des paramètres se fait par l'utilisateur.

Dans le cadre de ce travail, les paramètres ajustés pour chacune des phases sont :

- les paramètres de maille (a, b et c)
- le facteur d'agitation thermique (BOV)
- le facteur d'échelle (SCALE)

- le facteur de forme (SHAPE)
- la largeur à mi-hauteur, par le biais de U et W (V n'a pas été ajusté afin de limiter le nombre de variables et réduire ainsi les risques de divergences).

Les paramètres globaux ajustés sont principalement le bruit de fond et le « Sycos », variable correspondant à l'écart de positionnement éventuel entre l'échantillon de calibration et l'échantillon à analyser.

Si plusieurs critères peuvent être utilisés pour évaluer la qualité de l'ajustement réalisé par FullProf et/ou l'utilisateur (peuvent être cités notamment le facteur de profil, le facteur de profil pondéré ou encore le « Goodness of Fit »), l'examen visuel reste le moyen le plus efficace pour juger de la qualité d'ajustement.

E.II.2. Exemple de fichier entrée

Les pages qui suivent présentent un des fichiers types utilisés en entrée du logiciel FullProf. Il contient l'ensemble des paramètres instrumentaux ainsi que les données cristallographiques de chaque phase.

Ce fichier correspond à l'ajustement pour un profil expérimental d'une poudre de TA6V broyée avec 12,8 wt.% de TiB₂. Seuls les paramètres importants seront détaillés en gras ci-dessous.

« COMM

! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 6.585 »

Critère d'ajustement lors de l'ajustement précédent.

« ! Files => DAT-file: exp7-12.dat, PCR-file: exp7-12 »

Fichier expérimental et « .pcr » utilisés pour l'ajustement. Le fichier « .pcr » est une copie du « .new », utilisée par FullProf pour l'ajustement.

« !Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut

0 5 2 0 2 3 0 0 0 3 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 »

Variables générales utilisées pour définir la fonction représentant les pics (Npr), le nombre de phases (Nph), ou encore le nombre de zones d'exclusion (Nex).

« !Ipr Ppl Ioc Mat Per Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana

0 0 0 0 2 0 4 0 0 -3 10 1 0 1 0 1 0 »

Variables permettant de configurer les fichiers de sortie, comme le .rpa ou le .hkl.

« ! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1

0.124659 0.124659 0.00000 2.000 12.0000 1.0000 0.0000 90.00 0.0000 0.0000 »

Variables instrumentales, définissant les longueurs d'onde (lambda1 et 2) entre autre.

« !NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0

20 0.02 1.00 1.00 1.00 1.00 0.0186 0.002856 9.9919 0.000 0.000 »

Variables pour l'ajustement par FullProf, comme le nombre de cycles (NCY) ou le domaine angulaire à considérer.

« ! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1

0.01 1.60

6.10 25.00 »

Régions angulaires à exclure dans ce domaine angulaire.

« ! Additional scattering factors for Pattern# 1

ti 0.00000 0.00000 2

al 0.00000 0.00000 2

v 0.00000 0.00000 2 »

Facteur de diffusion atomique pour les différents éléments, ils sont égaux à 0 pour les hautes énergies.

« 17 !Number of refined parameters »

Nombre de paramètres laissés libres à l'ajustement pour FullProf lors de l'ajustement précédent.

```
« ! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
0.00000 0.0 -0.00125 121.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0 »
```

Variables permettant de corriger certaines abérations (Sycos par exemple). Une valeur non-nulle mise pour le « code » proche de la variable, correspond à la liberté laissée par l'utilisateur à FullProf d'ajuster cette variable.

```
« ! Background coefficients/codes for Pattern# 1 (Polynomial of 6th degree)
95.299 -58.032 54.769 -20.766 0.000 0.000
81.00 91.00 101.00 111.00 0.00 0.00 »
```

La première ligne correspond aux coefficients A, B, C... du polynôme de degré 6, définissant yb, le bruit de fond (de la forme $A+Bx+Cx^2+\dots$). La seconde correspond aux codes pour ces différents coefficients, qui, comme pour la ligne précédente, s'ils sont mis à une valeur non-nulle, seront ajustés de manière automatique par FullProf.

```
« !-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 2.64
!-----
Name: Ti alpha »
```

Définition de la première phase

```
« !Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
3 0 0 1.0 0.0 0.0 0 0 0 0 0 91.697 0 5 0 »
```

Variables rattachées à cette phase, comme le nombre d'atomes différents (Nat), le coefficient permettant la quantification (ATZ) ou encore le type de fonction utilisé pour simuler la forme des réflexions de Bragg.!

```
« P 63/M M C <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
Ti Ti 0.33333 0.66666 0.25000 0.00000 0.07184 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Al Al 0.33333 0.66666 0.25000 0.00000 0.00850 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
V V 0.33333 0.66666 0.25000 0.00000 0.00300 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 »
```

Définition de la maille cristalline pour la première phase

```
« !-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.33480E-03 0.49269 1.06008 0.00000 0.00000 0.00000 0
31.00000 61.000 71.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
1.557847 0.000000 0.001433 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0
41.000 0.000 51.000 0.000 0.000 0.000 0.000
```

```

! a      b      c      alpha  beta  gamma  #Cell Info
 2.926906 2.926906 4.668364 90.000000 90.000000 120.000000
 11.00000 11.00000 21.00000 0.00000 0.00000 11.00000
! Pref1 Pref2  Asy1  Asy2  Asy3  Asy4
 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 »

```

Variables permettant l'ajustement du profil théorique au profil expérimental, comme la surface de l'air sous le profil (Scale), le forme du pic (Shape1), le facteur d'agitation thermique (Bov), les paramètres ajustables de la loi de Caglioti pour la largeur à mi-hauteur de pic (U, V et W) ou encore les paramètres de maille (a, b et c).

```

« !-----
! Data for PHASE number: 2 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 3.61
!-----
Name: TiB2      TiB2
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth  ATZ  Nvk Npr More
 2 0 0 1.0 0.0 0.0 0 0 0 0 0 69.500 0 5 0
!
P 6/M M M      <--Space group symbol
!Atom Typ      X      Y      Z      Biso  Occ  In Fin N_t Spc /Codes
Ti  TI      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.04166 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
B   B      0.33333 0.66666 0.50000 0.00000 0.08333 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale  Shape1  Bov  Str1  Str2  Str3  Strain-Model
0.76964E-04 0.36515 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
 131.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!  U      V      W      X      Y      GauSiz  LorSiz  Size-Model
 0.770794 0.000000 0.001136 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0
 171.000 0.000 161.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!  a      b      c      alpha  beta  gamma  #Cell Info
 3.029044 3.029044 3.228745 90.000000 90.000000 120.000000
 141.00000 141.00000 151.00000 0.00000 0.00000 141.00000
! Pref1 Pref2  Asy1  Asy2  Asy3  Asy4
 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! 2Th1/TOF1  2Th2/TOF2  Pattern # 1
 2.400 6.000 1 »

```

Même chose que pour la phase 1.

E.II.3. Choix des diffractogrammes à analyser

FullProf permet normalement de traiter un grand nombre de fichiers à la fois, de manière automatisée. Il utilise en effet le résultat de l'ajustement sur le premier fichier en entrée, pour l'ajustement du deuxième, procède à l'ajustement, puis utilise ce résultat en entrée pour le troisième fichier... et ainsi de suite. Le résultat des différents ajustements sont stockés dans un fichier.rpa. Ceci permet ainsi de traiter très rapidement des sections entières de traitements thermiques, pour lesquels le nombre de phases est constant et les changements ne sont pas trop drastiques.

Dans le cadre des travaux effectués ici, cette utilisation automatisée de FullProf n'a néanmoins pas été possible, du fait des très faibles fractions de phases présentes dans les matériaux, du nombre de phases important et des changements réguliers dans le nombre et les proportions de chacune des phases. Le choix a donc été fait de traiter les fichiers à intervalles réguliers de température pour les chauffages et les refroidissements (tous les 25°C pour les périodes avec des modifications importantes, tous les 50°C, 100°C voir 150°C pour les autres), et de temps pour les maintiens en température (toutes les 30 secondes pour le début des maintiens, puis à intervalles moins réguliers). La Figure 203 présente un exemple de cet échantillonnage du traitement pour une expérience de 30 minutes à 1300°C.

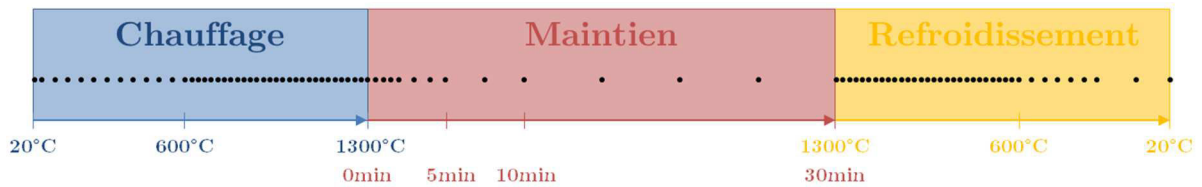


Figure 203 – Exemple d'échantillonnage des fichiers à exploiter pour un traitement de 30 min à 1300°C, un point représentant un fichier exploité.

Annexe F : Correction de la température pour l'analyse de la poudre de TA6V

Cette annexe détaille le problème rencontré sur l'expérience de suivi des transformations de phases dans la poudre initiale de TA6V, explique les raisons de ce problème et présente la solution adoptée pour sa correction.

À l'issue de la compaction à froid de la poudre de TA6V non broyée, les compactés produits sont très friables. De fait, il a été impossible de souder par point les fils de thermocouple. Pour pallier à cette difficulté, nous avons fabriqué une bague en acier dans laquelle nous avons introduit le compacté produit et sur laquelle nous avons soudé les fils de thermocouple. Comme schématisé sur la Figure 204, le compacté produit est légèrement excentré afin que la bague en acier ne soit pas contenue dans le volume sondé.

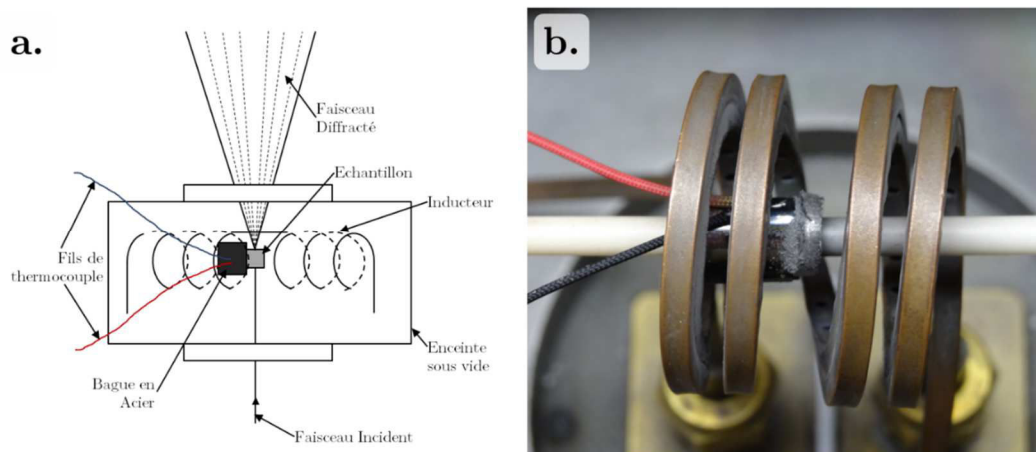


Figure 204 – Dispositif spécial adapté pour les compactés peu résistants. a. schéma de principe, b. photographie du dispositif.

Lors de nos expériences au synchrotron, nous avons supposé que la température mesurée sur la bague correspond à celle de la poudre compactée à froid. Cependant, sous l'effet du champ magnétique induit lors du chauffage par induction, la puissance délivrée pour chauffer un matériau est fonction de la perméabilité magnétique. Dans le cas d'un acier, la perméabilité magnétique chute drastiquement au-dessus de la température de Curie, ce qui entraîne une augmentation importante de la puissance délivrée pour continuer à suivre la température de consigne. Par conséquent, la puissance délivrée n'est pas continue avec la température. Nous nous attendons donc à une vitesse de montée en température non constante pour la poudre compactée à froid.

Pour tenir compte des écarts entre la température mesurée sur la bague en acier et la température réelle de la poudre compactée à froid, nous nous sommes appuyés sur les évolutions de paramètres de maille moyens avec la température car elles rendent compte des variations en température. En pratique, nous connaissons les évolutions relatives des paramètres de maille moyens de la poudre broyée seule. Nous avons donc corrigé la température mesurée sur la bague en acier de façon à obtenir une évolution des paramètres de maille similaire. Nous avons choisi le paramètre de maille a_α de la phase α car les écarts à la linéarité sont les plus faibles.

La Figure 205 présente la variation relative du paramètre de maille moyen a_α en fonction de la température pour la première expérience (Poudre Broyée), puis pour la seconde (Poudre Initiale avant correction). La température de la seconde est ensuite ajustée pour faire correspondre la variation du paramètre pour cette expérience à la première. Les températures trouvées peuvent être extraites (Poudre Initiale après correction), et enfin ces valeurs utilisées comme référence pour la suite.

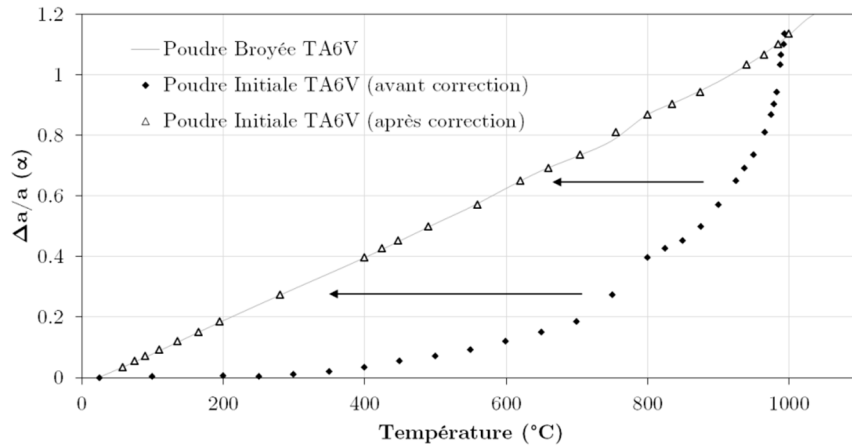


Figure 205 – Correction de la température pour l'expérience sur la poudre initiale de TA6V, à l'aide des variations relatives du paramètre a de la phase α pour cette expérience et pour celle réalisée sur la poudre broyée.

Cette correction peut être appliquée lorsque la fraction massique de phase α est importante. En effet, la détermination du paramètre de maille moyen est suffisamment précise dans ce cas et les écarts à la linéarité sont relativement faibles. Par contre, lorsque la fraction est inférieure à 2 wt.%, l'incertitude de la mesure est trop importante, ce qui correspond à des températures supérieures à 1000°C. La même démarche est adoptée pour le refroidissement, mais en utilisant comme références les paramètres de maille moyens déterminés après traitement, à température ambiante.

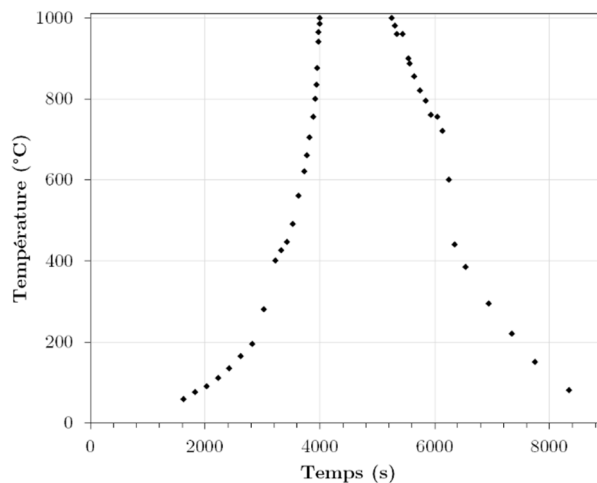


Figure 206 – Évolution de la température en fonction du temps pour le traitement sur la poudre initiale TA6V compactées à froid.

Cette correction en température implique une modification de la vitesse de chauffage et de refroidissement en comparaison à celles imposées, mais aussi des vitesses non constantes. La Figure 206 présente l'évolution de la température en fonction du temps après correction pour la poudre compactée à froid. Les vitesses de chauffage et de refroidissement calculées ne sont pas constantes. Au chauffage, la vitesse est proche de 0,10°C/s avant 200°C, et augmente jusqu'à atteindre 0,50°C entre 200°C et 400°C et une valeur proche de 1,2°C/s après 540°C. Au refroidissement, la vitesse est de 0,3°C/s entre 1000°C et 700°C, 1,5°C/s entre 700°C et 400°C, avant de passer à 0,2°C/s en-deçà de 400°C.

Annexe G : Calcul de la composition chimique de la poudre broyée de TA6V

Cette annexe détaille le calcul fait pour estimer la composition chimique de la poudre de TA6V broyée, en nous appuyant sur la composition chimique du matériau après compaction, et sur les évolutions observées pour les autres matériaux, entre les états poudre initiale, poudre broyée et matériau après CIC.

Les compositions de la poudre initiale, ainsi que celles du matériau après CIC, issu de la poudre broyée, sont connues. Aussi, il est possible d'estimer les contaminations engendrées par le broyage et la compaction en analysant la chimie après ces deux étapes pour d'autres poudres, comme la poudre composite par exemple. En appliquant cette estimation à la poudre broyée de TA6V, il devient donc possible d'en prévoir sa composition.

Le Tableau 41 recense l'ensemble des analyses chimiques globales faites pour différents états de l'alliage de titane. Les poudres initiales servent de références, et les poudres composites et les matériaux compactés vont nous aider à comprendre l'influence du broyage, du dégazage et de la compaction. La composition chimique théorique des poudres composites est aussi reportée afin de tenir compte de la contribution des impuretés présentes dans la poudre de TiB₂.

Tableau 41 – Composition chimique obtenue expérimentalement pour différents états analysés avec une matrice de TA6V.

	Lot	Matériau	Taux de renforts déterminé en DRX (wt.%TiB ₂)	Composition Nominale (wt.%)				
				C	H	Fe	N	O
TiB ₂	1	Poudre Initiale	-	0,450	0,300	0,70	0,150	0,30
TA6V	5	Poudre Initiale	0	0,010	0,002	0,06	0,007	0,11
		Poudre Composite Réelle	12,5	0,071	0,011	0,12	0,073	0,39
		Poudre Composite Théorique	12,5	0,065	0,039	0,14	0,025	0,13
		Matériau Composite après CIC	12,5	0,063	0,011	0,12	0,161	0,38
	6	Poudre Initiale	0	0,022	0,003	0,18	0,011	0,16
		Matériau Initial Compacté	0	0,017	0,003	0,19	0,350	0,16
		Poudre Composite Réelle	2,9	0,041	0,007	0,25	0,570	0,50
		Poudre Composite Théorique	2,9	0,034	0,011	0,20	0,015	0,16
		Matériau Composite après CIC	2,9	0,045	0,007	0,27	0,610	0,50

À partir de ces données, nous avons reporté dans le Tableau 42 les évolutions moyennes en éléments interstitiels et en fer à l'issue du broyage et de la compaction (dans le cas des composites, l'influence du TiB₂ est prise en compte grâce aux composites théoriques).

Tableau 42 – Évolution moyenne, en wt.%, des taux de contamination au cours du broyage et de la compaction.

	C	H	Fe	N	O
Évolution lors du broyage	+ 0,007	- 0,016	+ 0,02	+ 0,302	+ 0,30
Évolution lors de la compaction	- 0,002	0	+ 0,01	+ 0,064	0

Ces évolutions moyennes sont calculées avec des valeurs parfois très dispersées (cas de l'azote), ce qui peut mener à une erreur importante. Cette méthode permet toutefois d'avoir un ordre de grandeur correct pour ces évolutions.

À partir de ces évolutions, nous pouvons estimer la composition chimique de la poudre de TA6V broyée, soit en ajoutant la contribution du broyage à celle de la poudre initiale, soit en soustrayant la contribution de la compaction à celle du matériau compacté issu de la poudre broyée. Les deux solutions sont reportées dans le Tableau 43.

Tableau 43 – Estimation de la composition chimique de la poudre broyée par les deux solutions.

Alliage	Lot	Matériau	Composition Nominale (wt.%)				
			C	H	Fe	N	O
TA6V	6	Poudre Initiale	0,022	0,003	0,18	0,011	0,16
		Participation du broyage	+ 0,007	- 0,016	+ 0,02	+ 0,302	+ 0,30
		Poudre Broyée 1	0,029	0,000	0,2	0,313	0,46
		Matériau Broyé Compacté	0,030	0,009	0,21	0,350	0,74
		Participation de la compaction	- 0,002	0	+ 0,01	+ 0,064	0
		Poudre Broyée 2	0,032	0,009	0,2	0,286	0,74

Les deux compositions chimiques calculées par les deux méthodes sont très proches pour les éléments C, H et Fe. Néanmoins, elles diffèrent assez nettement pour les éléments N et O. Ceci pouvait être attendu car l'impact du broyage et de la compaction pour ces deux éléments chimiques est irrégulier, en fonction des lots et des matériaux produits. Par conséquent, nous avons considéré la moyenne des deux solutions pour estimer la composition chimique de la poudre broyée. C'est cette valeur qui sera utilisée dans ce manuscrit.

Tableau 44 – Composition chimique moyenne considérée pour la poudre broyée de TA6V.

Alliage	Lot	Matériau	Composition Nominale (wt.%)				
			C	H	Fe	N	O
TA6V	6	Poudre Broyée 1	0,029	0,000	0,2	0,313	0,46
		Poudre Broyée 2	0,032	0,009	0,2	0,286	0,74
		Moyenne	0,031	0,005	0,2	0,300	0,6

Annexe H : Synthèse des résultats obtenus sur le TA3V

Cette annexe reprend et synthétise les résultats et caractéristiques principales des matériaux ayant une base de TA3V, soit en tant qu'alliage de titane seul, soit en temps que matrice pour un composite.

H.I. Chimie

Le Tableau 45 reprend les compositions chimiques des différents matériaux étudiés avec une matrice de TA3V. Elles sont comparées à la norme associée à ce matériau, et à la composition chimique théorique pour le composite (calculée sur la base des compositions chimiques des matériaux utilisés pour le produire).

Les matériaux de TA3V seuls (poudre et billettes compactées) montrent une composition semblant respecter la norme pour ce matériau, sauf pour le niveau d'oxygène qui est trop élevé dans les deux cas. Pour les composites, renforcés à 5 wt.% de TiB₂, les niveaux des éléments interstitiels augmentent de manière importante (O, N et C). Le niveau d'H reste relativement stable. Cette augmentation semble relativement logique en comparant la composition de ces matériaux avec celle du composite théorique. Le niveau de bore semble lui aussi correspondre à l'attendu. De manière étonnante en revanche, les niveaux des éléments d'addition de la matrice (Al et V) baissent de manière significative dans la poudre, avant de réaugmenter dans la billette compactée. Aucune explication n'a pu être trouvée pour cette variation.

Tableau 45 – Composition chimique de la poudre de TA3V, ainsi que celles des différents matériaux (composites ou non) créés à partir de cette poudre.

Matériau	Taux de renforts déterminé en DRX (wt.% TiB ₂)	Composition Nominale (wt.%)							
		C	H	Al	B	Fe	V	N	O
Norme TA3V (UNS R56320)	0,0	0,050	0,015	3	-	0,25	2,5	0,020	0,12
Poudre Initiale	0,0	0,011	0,002	2,81	-	0,12	2,52	0,010	0,18
Billette TA3V compactée	0,0	0,010	0,003	3,14	-	0,13	2,68	0,002	0,17
Poudre composite	5,0	0,027	0,004	2,61	1,94	0,25	2,39	0,046	0,25
Billette Composite compactée	5,0	0,036	0,004	3,07	1,94	0,15	2,51	0,067	0,24
Composite Théorique	5,0	0,04	0,002	2,63	1,92	0,12	2,36	0,050	0,23

H.II. Température de « Transus β »

Le Tableau 46 donne les valeurs de « température de transus β » caractérisées par suivi des variations de résistivité électrique pour les deux matériaux compactés, avec et sans renforts. Pour le matériau formé à partir de la poudre de TA3V seule, la température de transus β de 985°C est plus élevée que des valeurs trouvées dans la littérature (935°C selon [2]). Cette différence peut s'expliquer car la vitesse de chauffage utilisée est élevée (1°C/s). Pour le composite, la « température de transus β » trouvée est de 1180°C. Nous avons là encore une augmentation notable de la température de transus β due à l'augmentation de la concentration en éléments α -gènes de la poudre au cours du broyage et par les renforts comme pour les composites élaborés avec des poudres de TA6V et de TiGr2.

Tableau 46 – Températures de transus β trouvées pour les différents matériaux, déduites d'une mesure de variation de résistivité électrique en fonction de la température.

Matériau	Taux de renforts déterminé en DRX (wt.% TiB ₂)	Vitesse de chauffage utilisée	Température de Transus β
Billette TA3V compactée	0,0	1°C/s	985°C
Billette Composite compactée	5,0	1°C/s	1180°C

H.III. Cinétique de transformations dans les composites

Des traitements similaires à ceux appliqués aux autres composites (voir III.C.1, p.83) ont pu être étudiés en DRXHE pour le composite avec une matrice de TA3V et 5 wt.%TiB₂. Ces résultats sont présentés en Figure 207 pour les phases de la matrice, et en Figure 208 pour les phases des renforts, et ce, pour deux traitements : la simulation de CIC appliquée à la poudre composite, et le traitement de conversion (TTC) appliqué au matériau compacté. Les résultats des traitements sur le TA3V seul ne sont pas montrés ici, car très similaires aux résultats présentés sur les autres matrices en III.B, p.68. Seule la température de transus β varie de manière notable par rapport aux deux autres alliages, mais une valeur proche de celle trouvée en résistivité pour cet alliage (1000°C) est retrouvée.

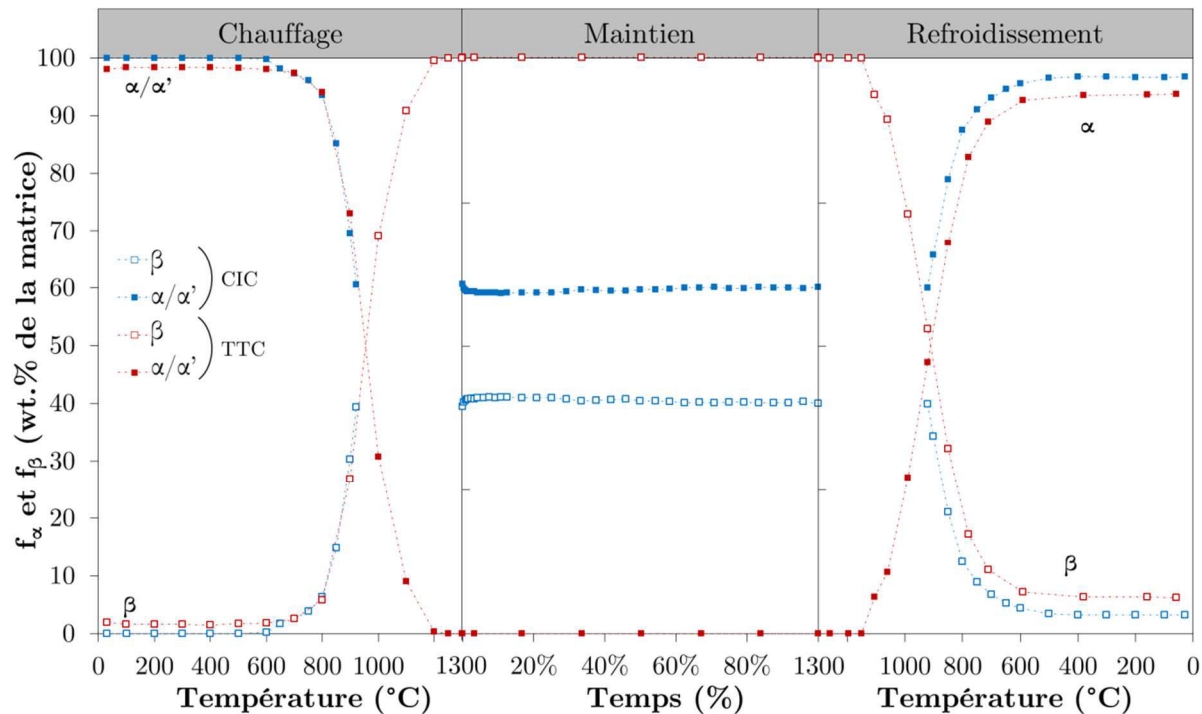


Figure 207 – Évolution des fractions massiques de phases dans la matrice de TA3V, déterminées par DRXHE, au cours du traitement de simulation de CIC appliqué à la poudre composite, et au cours du traitement de conversion appliqué au matériau compacté.

La Figure 207 présente l'évolution des phases de la matrice au cours de ces deux traitements. L'évolution au chauffage est relativement similaire pour les deux traitements, avec des vitesses de conversion $\alpha \rightarrow \beta$ très proches. La principale différence se trouve au niveau du démarrage de cette transformation, comme il a pu l'être montré sur les autres alliages, avec un démarrage plus bas en température pour la poudre qui n'est pas dans un état d'équilibre initialement. Pour le TTC, une température de transus β du composite de 1180°C, ce qui correspond à la valeur trouvée par résistivité.

Peu d'évolutions sont observées au cours du maintien en température. Pour le refroidissement, comme attendu, la réaction $\beta \rightarrow \alpha$ ne débute pas immédiatement pour le TTC, et il faut attendre 1150°C avant de voir cette réaction commencer. Pour la simulation de CIC en revanche, cette transformation commence immédiatement. Pour les deux traitements, les transformations se déroulent à un rythme similaire, mais avec un léger décalage en température (transformation pour la CIC qui se déroule à plus haute température), ce qui correspond aussi à ce qui a pu être observé sur les autres alliages. La transformation s'arrête dans le domaine de température autour de 600°C, pour une proportion de α/β légèrement différente dans la matrice après ces deux traitements, mais correspondant là aussi à ce qui a pu être observé sur les autres matrices.

La Figure 208 reprend cette même évolution, mais cette fois-ci pour les phases de renforts. Là aussi, des résultats très similaires à ceux trouvés sur les autres matrices sont retrouvés. La réaction

entre le TiB_2 et la matrice dans le domaine de température autour de $650\text{-}700^\circ\text{C}$ dans la poudre, pour faire apparaître la phase B_f . La B_{27} n'apparaît qu'un peu plus tard dans la transformation (800°C). La conversion va ensuite continuer mais très lentement au cours du maintien en température. Une faible évolution est à noter au refroidissement, mais qui relève très certainement d'un artefact de mesure. Les fractions finales de phases près la CIC sont : 2 wt.% de TiB_2 , 15 wt.% de B_{27} et 83 wt.% de B_f .

Pour le TTC, la conversion ne reprend qu'à 1100°C , avec une conversion très rapide de TiB_2 vers les monoborures, et une conversion depuis le B_f vers le B_{27} . Cette dernière est terminée avant le palier de température. Plus aucune évolution n'aura lieu lors de la fin du traitement.

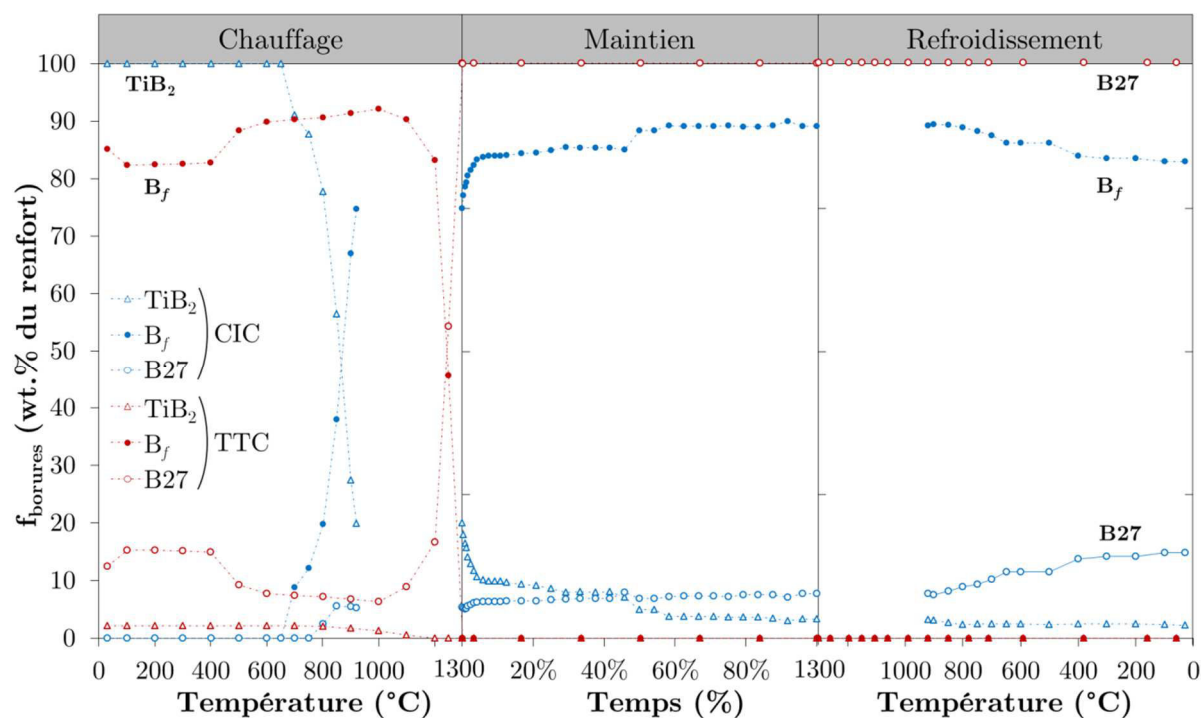


Figure 208 – Évolution des fractions massiques de phases dans les renforts, déterminées par DRXHE, au cours du traitement de simulation de CIC appliqué à la poudre composite, et au cours du traitement de conversion appliqué au matériau compacté.

Annexe I : Résultats détaillés des essais mécaniques

Cette annexe reprend et synthétise l'ensemble des résultats des essais mécaniques en traction réalisés sur les différents matériaux analysés dans le Chapitre IV.

I.I. Matériaux compactés et traités thermiquement

Tableau 47 – Propriétés mécaniques en traction des différents matériaux (TA3V et TA3V+5 wt.%TiB₂) après compaction et traitement thermique.

Matériau	Traitement Thermique	Éprouvette	E (GPa)	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	A _p % (%)
TA3V	-	18590B-T1	115	724	770	20,4
		18590B-T2	114	729	776	20,3
		18590B-T3	112	724	773	20,5
TA3V + 5 wt.%TiB ₂	Aucun	18588B-T1	131	-	919	-
		18588B-T2	135	-	843	-
		18588B-T3	137	-	477	-
		18588B-T4	136	-	643	-
	1100°C 4h	18588B-T6	131	986	1054	1,6
		18588B-T8	138	992	1058	1,1
	1200°C 30min	18587B-T2	134	-	864	0,0
		18587B-T5	134	1003	1073	1,7
		18587B-T8	132	999	1068	1,4
	1200°C 1h	18587B-T1	130	-	885	0,0
		18587B-T4	133	1001	1060	1,3
		18587B-T7	136	1008	1072	1,3
1200°C 4h	18587B-T3	134	996	1075	1,8	
	18587B-T6	133	1009	1075	2,1	
1300°C 30min	18588B-T5	130	972	1043	2,1	
	18588B-T7	134	978	1044	2,3	

I.II. Matériaux extrudés et traités thermiquement

Tableau 48 – Propriétés mécaniques en traction des différents matériaux (TA3V et TA3V+5 wt.%TiB₂) après extrusion et traitement thermique, dans le sens long (L).

Matériau	Traitement Thermique	Éprouvette	E (GPa)	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	A _p % (%)
TA3V	-	SGT1014-1-T1	106	703	795	19,6
		SGT1014-1-T2	114	726	805	18,9
		SGT1014-1-T3	113	725	804	18,9
		SGT1014-1-T4	106	715	798	19,8
TA3V + 5 wt.%TiB ₂	Aucun	SGT1014-5-T1	148	1215	1325	1,6
		SGT1014-5-T2	150	1223	1346	1,9
		SGT1014-5-T3	150	1227	1342	1,5
		SGT1014-5-T4	147	1231	1349	1,7
	1100°C 4h	5DT1	158	1229	1324	2,5
		5DT2	159	1241	1324	2,6
		5DT3	158	1250	1334	2,3
		5DT4	158	1253	1345	2,1
	1200°C 30min	5AT1	155	1206	1296	3,2
		5AT2	156	1224	1306	2,6
		5AT3	155	1228	1314	2,1
		5AT4	157	1232	1320	2,8
1200°C 1h	5CT1	154	1209	1298	2,6	
	5CT2	156	1216	1298	2,7	
	5CT3	159	1226	1307	3,1	
	5CT4	158	1223	1316	2,4	
1200°C 4h	5ET1	157	1203	1285	2,9	
	5ET2	154	1209	1287	3,2	
	5ET3	163	1220	1292	2,8	
	5ET4	157	1216	1304	2,6	

	5BT1	158	1185	1264	3,0
1300°C	5BT2	156	1194	1271	3,4
30min	5BT3	163	1200	1278	3,2
	5BT4	162	1200	1278	2,8

Tableau 49 – Propriétés mécaniques en traction des différents matériaux (TA3V et TA3V+5 wt.%TiB₂) après extrusion et traitement thermique, dans le sens travers-long (LT).

Matériau	Traitement Thermique	Éprouvette	E (GPa)	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	A _p % (%)
TA3V	-	SGT1014-1-T1	108	639	789	17,6
		SGT1014-1-T6	108	631	786	17,5
TA3V + 5 wt.%TiB ₂	Aucun	SGT1014-5-T1	125	-	896	-
		SGT1014-5-T6	125	-	893	-
	1100°C 4h	5DT5	128	-	867	-
		5DT6	129	-	866	-
	1200°C 1h	5CT5	132	922	977	2,7
		5CT6	130	920	980	2,8
	1200°C 4h	5ET5	131	902	963	3,6
		5ET6	128	904	958	3,6
	1300°C 30min	5ETB5	132	902	951	3,6

Bibliographie

- [1] Poudre, 8ème Édition Du Dictionnaire de l'Accadémie Française. (1932–1935). <http://atilf.atilf.fr/dendien/scripts/generic/cherche.exe?11;s=2991409080;;>
- [2] ASM International, Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, ASM International, USA, 1994.
- [3] B. Terry, G. Jones, Metal matrix composites: current developments and future trends in industrial research and applications, Elsevier Advanced Technology, 1990.
- [4] C. Barruyer, C. Gabillat, R. Gentils, I. Palacin, S. Robert, S. Ziani, W. Lalie, Une structure en constante évolution, [Www.lecorpshumain.fr](http://www.lecorpshumain.fr). (2012). <http://www.lecorpshumain.fr/corpshumain/index.html>.
- [5] P. Pétrequin, A.-M. Pétrequin, Les Hommes des Lacs : Vivre à Chalain et à Clairvaux il y a 5000ans, [Www.culture.gouv.fr](http://www.culture.gouv.fr). (2002). <http://www.culture.gouv.fr/culture/arcnat/chalain/fr/index2.html> (accessed March 6, 2017).
- [6] S. Gorsse, De nouvelles approches sur les matériaux composites à matrice titane, PhD Thesis, Université de Bordeaux I, 1999.
- [7] Boeing, 787 Dreamliner : Program fact sheet, [Www.boeing.com](http://www.boeing.com). (2012). <http://www.boeing.com/commercial/787/> (accessed March 6, 2017).
- [8] J. Hale, Boeing 787 from the ground up, AERO. (2006) 17–23.
- [9] Airbus, A350 XWB : Shaping Efficiency, [Www.airbus.com](http://www.airbus.com). (2012). <http://www.airbus.com/aircraftfamilies/passengeraircraft/a350xwbfamily/> (accessed February 14, 2012).
- [10] Bcc Research, Metal Matrix Composites in the 21st Century: Markets and Opportunities, Wellesley, 2000.
- [11] Bcc Research, Metal Matrix Composites: The global market, Wellesley, 2009.
- [12] J.-F. Louvigné, Equilibre du marché mondial du titane, in: Journée Technologiques Association Titane, Nantes, 2010.
- [13] A. Kelly, W.R. Tyson, Fiber-strengthened materials, in: Wiley, Bekerley, Californie, 1965: pp. 578–602.
- [14] D.L. McDaniels, R.W. Jech, J.W. Weeton, Stress-Strain behavior of Tungsten-Fiber-Reinforced composites, 1963. Rapport d'étude.
- [15] D.L. McDaniels, R.W. Jech, J.W. Weeton, in: Syracuse Univ. Res. Inst., Sagamore, 1959: pp. 116–143.
- [16] D. Cratchley, A.A. Baker, The Tensile Strength of a Silica Fiber Reinforced Aluminum Alloy, *Metallurgia*. 69 (1964) 153–159.
- [17] W.H. Sutton, in: Whiskers Technology, Wiley, New York, 1970: pp. 273–342.
- [18] R.W. Hertzberg, in: Fiber Composite Materials, ASM, Metals Park, Ohio, 1965: pp. 77–87.
- [19] M.J. Salkind, F.D. Lemkey, F.D. George, Chapitre 10, in: Whiskers Technology, Wiley, New York, 1970.
- [20] R.W. Hertzberg, in: Modern Composites Materials, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1967: p. 442.
- [21] F.D. Lemkey, in: Eutectics Engineering with Microstructure, Univ. Museum, Oxford, Angleterre, 1970: p. 2.
- [22] L.J. Broutman, R.H. Krock, Composite Materials : Metallic Matrix Composites, Academic Press, Kenneth G. Kreider, New York, 1974.
- [23] R. Bacon, Growth, Structure, and Properties of Graphite Whiskers, *Journal of Applied Physics*. 31 (1960) 283–290.
- [24] R.E. Anderson, Titanium Matrix Composite Turbine Engine Component Consortium (TMCTECC), [Www.allstar.fiu.edu](http://www.allstar.fiu.edu). (1998). <http://www.allstar.fiu.edu/aero/tmctecc.htm> (accessed March 6, 2017).
- [25] S. Caron, J. Masounave, A literature review on fabrication techniques of particulates

-
- reinforced metal matrix composites, in: ASM International, Québec, Canada, 1990: pp. 79–86.
- [26] W.H.J. Hunt, Particulate Reinforced MMCs, in: Metal Matrix Composites, Elsevier Science Ltd, Kelly A. et Zweben K., Oxford, Angleterre, 2000: pp. 701–715.
- [27] M.W. Toaz, Discontinuous Ceramic Fiber MMCs, in: Composites, ASM International, Metals Park, Ohio, 1987: pp. 903–910.
- [28] R. Asthana, Reinforced cast metals: Part II Evolution of the interface, *Journal of Materials Science*. 33 (1998) 1959–1980. doi:10.1023/A:1004334228105.
- [29] A. Mortensen, Melt Infiltration of Metal Matrix Composites, in: Metal Matrix Composites, Elsevier Science Ltd, Kelly A. et Zweben K., Oxford, Angleterre, 2000: pp. 521–524.
- [30] M.D. Skibo, D.M. Schuster, Preparation of Composite Materials, WO 89/00614, n.d.
- [31] V.K. Lindroos, M.J. Talvitie, Recent advances in metal matrix composites, *Journal of Materials Processing Technology*. 53 (1995) 273–284.
- [32] M. García de Cortazar, Etude de la faisabilité et du transfert de technologie pour l’alliage Ti-6Al-4V renforcé par du monoborure de titane, Thèse Universitaire, Université de Bordeaux 1, 2006.
- [33] F. Dartigues, La précipitation à la solidification du monoborure de titane dans l’alliage de titane (Ti-6Al-4V) peut-elle modifier sa microstructure et son comportement mécanique?, Thèse Universitaire, Université de Bordeaux 1, 2004. <http://books.google.com/books?id=MQyZYgEACAAJ>.
- [34] NEWTIRAL, Commission européenne: CORDIS: Service Projets et résultats: High performance and competitive new titanium reinforced alloys for aeronautic applications, (n.d.). http://cordis.europa.eu/project/rcn/58320_fr.html (accessed August 30, 2016).
- [35] A.G.I. Airbus Group SAS, Projet COMETTI, <Http://Www.pole-emc2.fr/>. (2015). <http://www.pole-emc2.fr/les-projet-emc2/cometti.html> (accessed July 16, 2016).
- [36] L. Ropars, S. Gourdet, D. Lecuru, Mechanical Assembly Having Enhanced Behavior with Respect to Fatigue-Friction Due to Micro-Movements, Brevet d’invention US2016090175 (A1), 2016. https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20160331&DB=&locale=fr_EP&CC=US&NR=2016090175A1&KC=A1&ND=4 (accessed August 30, 2016).
- [37] K. Morsi, V. Patel, Processing and properties of titanium-titanium boride (TiBw) matrix composites: a review, *Journal of Materials Science*. 42 (2007) 2037–2047. doi:10.1007/s10853-006-0776-2.
- [38] G. Lütjering, J.C. Williams, Titanium, 2nd ed., Springer, 2007. <http://books.google.fr/books?id=41EqJFxfA4wC>.
- [39] W.G. Burgers, On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium, *Physica*. 1 (1934) 561–586. doi:10.1016/S0031-8914(34)80244-3.
- [40] J.B. Newkirk, A.H. Geisler, Crystallographic aspects of the beta to alpha transformation in titanium, *Acta Metallurgica*. 1 (1953) 370–374. doi:10.1016/0001-6160(53)90113-8.
- [41] M.H. Campagnac, Structure et propriétés mécaniques d’alliages de titane à bas transus Ti-10V-2Fe-3Al et Ti-10V-3Cu-3Al, Thèse Universitaire, Université Pierre et Marie Curie, 1988.
- [42] A. Settefrati, Etude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de alpha dans les alliages de titane beta-métastable, Thèse Universitaire, Université de Lorraine, 2012.
- [43] X. Ma, C. Li, Z. Du, W. Zhang, Thermodynamic assessment of the Ti–B system, *Journal of Alloys and Compounds*. 370 (2004) 149–158. doi:10.1016/j.jallcom.2003.09.017.
- [44] E. Rudy, S. Windisch, Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems - Part I. Related binary systems - Vol VII. Ti-B System, Air Force Materials Laboratory, Sacramento, USA, 1965.
- [45] J. Murray, P. Liao, K. Spear, The B–Ti (Boron-Titanium) system, *Journal of Phase Equilibria*. 7 (1986) 550–555. doi:10.1007/BF02869864.

- [46] H. Okamoto, B–Ti (Boron-Titanium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 27 (2006) 303. doi:10.1361/154770306X109953.
- [47] H.M. Greenhouse, O.E. Accountius, H.H. Sisler, High temperature reactions in the system titanium carbide-boron carbide, *Journal of the American Ceramic Society*. (1951) 5086–5087.
- [48] F.W. Glaser, Contribution to the Metal-Carbon-Boron System, *Journal of Metals*. (1952) 391–396.
- [49] A.E. Palty, H. Margolin, J.-P. Nielsen, Titanium-Nitrogen and Titanium Boron Systems, *Transactions of the American Society of Metallurgy*. 46 (1954) 312–328.
- [50] M. Hyman, C. McCullough, J. Valencia, C. Levi, R. Mehrabian, Microstructure evolution in TiAl alloys with B additions: Conventional solidification, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 20 (1989) 1847–1859. doi:10.1007/BF02663215.
- [51] W. Hume-Rothery, Factors affecting the stability of metallic phases, in: *Phase Stability in Metals and Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1967: pp. 3–23.
- [52] H.R. Ogden, R.I. Jaffee, Titanium Boron Alloys, *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*. 191 (1951) 335–336.
- [53] P. Ehrlich, Über die binären Systeme des Titans mit den Elementen Stickstoff, Kohlenstoff, Bor und Beryllium, *Z. Anorg. Chem.* 259 (1949) 1–41. doi:10.1002/zaac.19492590102.
- [54] L. Brewer, H. Haraldsen, The Thermodynamic Stability of Refractory Borides, *Journal of The Electrochemical Society*. (1955) 399–406.
- [55] J. Zhu, A. Kamiya, T. Yamada, W. Shi, K. Naganuma, Influence of boron addition on microstructure and mechanical properties of dental cast titanium alloys, *Materials Science and Engineering: A*. 339 (2003) 53–62. doi:10.1016/S0921-5093(02)00102-8.
- [56] R.G. Fenish, Phase relationships in the titanium boron system, *Rapport d'étude*, Union Carbide Parma Technical Center, 1964.
- [57] O. Ivasishin, First Ti-B Alloy Workshop, Introduction de Congrès, Dayton (OH), USA, (2005).
- [58] S. Tamirisakandala, D.B. Miracle, R. Srinivasan, J.S. Gunasekera, Titanium Alloyed With Boron, *Advanced Materials & Processes*. 164 (2006) 41–43.
- [59] B. Post, F.W. Glaser, Borides of Some Transition Metals, *Journal of Chemical Physics*. 20 (1952) 1050–1051.
- [60] P. Schwarzkopf, F.W. Glaser, Structure and Chemical Properties of Borides of Transition Metals of the Fourth, Fifth and Sixth Group, *Zeitschrift Für Metallkunde*. (1953) 353–358.
- [61] B.F. Decker, J.S. Kasper, The crystal structure of TiB, *Acta Crystallographica*. 7 (1954) 77–80.
- [62] M. De Graef, J.P.A. Löfvander, C. McCullough, C.G. Levi, The evolution of metastable Bf borides in a Ti-Al-B alloy, *Acta Metallurgica et Materialia*. 40 (1992) 3395–3406. doi:10.1016/0956-7151(92)90053-H.
- [63] M. De Graef, J.P.A. Löfvander, C.G. Levi, The structure of complex monoborides in γ -TiAl alloys with Ta and B additions, *Acta Metallurgica et Materialia*. 39 (1991) 2381–2391. doi:10.1016/0956-7151(91)90019-W.
- [64] K.E. Spear, P. McDowell, F. McMahon, Experimental Evidence for the Existence of the Ti_3B_4 Phase, *Journal of the American Ceramic Society*. 69 (1986) C-4-C-5. doi:10.1111/j.1151-2916.1986.tb04701.x.
- [65] J. Senthil Selvan, K. Subramanian, A.K. Nath, H. Kumar, C. Ramachandra, S.P. Ravindranathan, Laser boronising of Ti–6Al–4V as a result of laser alloying with pre-placed BN, *Materials Science and Engineering: A*. 260 (1999) 178–187. doi:10.1016/S0921-5093(98)00964-2.
- [66] E.N.T. Jong, H.M. Flower, D.R.F. West, Interfacial Reaction kinetics in alpha and beta titanium based MMCs, in: *Titanium '92: Science and Technology*, The Minerals, Metals and Materials Society, Froes et Caplan, Warrendale, Pennsylvania, USA, 1992: pp. 2561–2568.
- [67] J. Thebault, R. Pailler, G. Bontemps-Moley, M. Bourdeau, R. Naslain, Chemical compatibility in boron fiber-titanium composite materials, *Journal of the Less Common*

-
- Metals. 47 (1976) 221–233. doi:10.1016/0022-5088(76)90100-4.
- [68] R. Kiessling, The borides of some transition elements, *Acta Chemica Scandinavica*. 4 (1950) 209–227.
- [69] R.G. Fenish, A New Intermediate Compound in the Titanium-Boron System, Ti_3B_4 , *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*. (1966) 804–805.
- [70] B. Revzin, J. Pelleg, D. Fuks, Non-empirical study of the solubility of boron fibers in Ti-based composite materials, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 29 (1998) 627–630. doi:10.1016/S1359-835X(97)00112-7.
- [71] S. Tamirisakandala, R.B. Bhat, J.S. Tiley, D.B. Miracle, Grain refinement of cast titanium alloys via trace boron addition, *Scripta Materialia*. 53 (2005) 1421–1426. doi:10.1016/j.scriptamat.2005.08.020.
- [72] H. Blumenthal, New Compounds. Vanadium Monoboride, *Journal of the American Chemical Society*. 74 (1952) 2942–2942. doi:10.1021/ja01131a600.
- [73] R. Kiessling, The Binary System Chromium-Boron. I. Phase Analysis and Structure of the zeta- and Theta-phases., *Acta Chemica Scandinavica*. 3 (1949) 595–602.
- [74] R. Kiessling, The Borides of Manganese, *Acta Chemica Scandinavica*. 4 (1950) 146–159.
- [75] T. Bjurström, H. Arnfelt, Röntgenanalyse des Eisen Bor Systems, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. B4 (1929) 469–474.
- [76] T. Bjurström, *Arkiv För Kemi, Mineralogi Och Geologi*. A11 (1933) 1–12.
- [77] P. Blum, La structure du borure de nickel Ni-B, *Journal de Physique et Le Radium*. 13 (1952) 430–431.
- [78] D. Moskowitz, New Vanadium boride of the composition V_3B_4 , *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*. 206 (1956) 1325.
- [79] S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi, K. Kudaka, I. Higashi, T. Lundström, Single-crystal growth and properties of CrB, Cr_3B_4 , Cr_2B_3 and CrB_2 from high-temperature aluminum solutions, *Journal of Crystal Growth*. 166 (1996) 429–435. doi:10.1016/0022-0248(95)00890-X.
- [80] J.-L. Andrieux, *Annales Des Chimie*. 12 (1929) 423.
- [81] L.-H. Andersson, R. Kiessling, Investigations on the Binary Systems of Boron with Chromium, Columbium, Nickel, and Thorium, Including a Discussion of the Phase “TiB” in the Titanium-Boron System, *Acta Chemica Scandinavica*. 4 (1950) 160–164.
- [82] R. Kiessling, The crystal structures of molybdenum and tungsten borides, *Acta Chemica Scandinavica*. 1 (1947) 893–916.
- [83] R. Steinitz, I. Binder, D. Moskowitz, System molybdenum-boron and some properties of the molybdenum borides, *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*. 194 (1952) 983–987.
- [84] Z.-W. Ji, C.-H. Hu, D.-H. Wang, Y. Zhong, J. Yang, W.-Q. Zhang, H.-Y. Zhou, Mechanical properties and chemical bonding of the Os–B system: A first-principles study, *Acta Materialia*. 60 (2012) 4208–4217. doi:10.1016/j.actamat.2012.04.015.
- [85] B. Aronsson, E. Stenberg, J. Aselius, Borides of Rhenium and the Platinum Metals, *Acta Chemica Scandinavica*. 14 (1960) 733–741.
- [86] C.E. Lundin, in: *Rare Earth Metal Phase Diagrams*, John Wiley and Sons, F.H. Spedding et A.H. Daane, New York, USA, 1961: pp. 224–385.
- [87] R. Kiessling, The Binary System Zirconium-Boron, *Acta Chemica Scandinavica*. 3 (1949) 90–91.
- [88] R.B. Roof, C.P. Kempter, New Orthorhombic Phase in the Ru-B and Os-B Systems, *The Journal of Chemical Physics*. 37 (1962) 1473–1476. doi:10.1063/1.1733309.
- [89] E. Rudy, S. Windisch, Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems - Part I. Related binary systems - Vol XI. Hf-B System, Air Force Materials Laboratory, Sacramento, USA, 1965.
- [90] R. Kiessling, The Borides of Tantalum, *Acta Chemica Scandinavica*. 3 (1949) 603–615.
- [91] J.B. Levine, S.H. Tolbert, R.B. Kaner, Advancements in the Search for Superhard Ultra-Incompressible Metal Borides, *Advanced Functional Materials*. 19 (2009) 3519–3533. doi:10.1002/adfm.200901257.

- [92] O. Ivasishin, R. Teliovich, V. Ivanchenko, S. Tamirisakandala, D.B. Miracle, Processing, Microstructure, Texture, and Tensile Properties of the Ti-6Al-4V-1.55B Eutectic Alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 39 (2008) 402–416.
- [93] O.O. Bilous, L.V. Artyukh, A.A. Bondar, T.Y. Velikanova, M.P. Burka, M.P. Brodnikovskiy, O.S. Fomichov, N.I. Tsyganenko, S.O. Firstov, Effect of boron on the structure and mechanical properties of Ti-6Al and Ti-6Al-4V, *Materials Science and Engineering: A*. 402 (2005) 76–83. doi:10.1016/j.msea.2005.05.011.
- [94] W. Chen, C.J. Boehlert, The 455 °C tensile and fatigue behavior of boron-modified Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si(wt.%), *International Journal of Fatigue*. 32 (2010) 799–807. doi:10.1016/j.ijfatigue.2009.06.002.
- [95] W.O. Soboyejo, R.J. Lederich, S.M.L. Sastry, Mechanical behavior of damage tolerant TiB whisker-reinforced in situ titanium matrix composites, *Acta Metallurgica et Materialia*. 42 (1994) 2579–2591. doi:10.1016/0956-7151(94)90199-6.
- [96] S. Tamirisakandala, R.B. Bhat, D.B. Miracle, S. Boddapati, R. Bordia, R. Vanover, V.K. Vasudevan, Effect of boron on the beta transus of Ti-6Al-4V alloy, *Scripta Materialia*. 53 (2005) 217–222. doi:10.1016/j.scriptamat.2005.03.038.
- [97] D. McEldowney, S. Tamirisakandala, D. Miracle, Heat-Treatment Effects on the Microstructure and Tensile Properties of Powder Metallurgy Ti-6Al-4V Alloys Modified with Boron, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 41 (2010) 1003–1015. doi:10.1007/s11661-009-0157-y.
- [98] M.J. Bermingham, S.D. McDonald, K. Nogita, D.H. St. John, M.S. Dargusch, Effects of boron on microstructure in cast titanium alloys, *Scripta Materialia*. 59 (2008) 538–541. doi:10.1016/j.scriptamat.2008.05.002.
- [99] T.M.T. Godfrey, Production, microstructure and tensile properties of mechanically milled titanium boron alloys, PhD Thesis, Imperial College, London, UK, 2001.
- [100] S. Roy, V. Tungala, S. Suwas, Effect of Hypoeutectic Boron Addition on the β Transus of Ti-6Al-4V Alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 42 (2011) 2535–2541. doi:10.1007/s11661-011-0807-8.
- [101] V.G. Lazarev, T.K. Polyakova, *Non-Ferrous Metals (Zvetnye Metally)*. (1982) 86–87.
- [102] H. Nakajima, M. Koiwa, Diffusion in titanium, *ISIJ International*. 31 (1991) 757–766.
- [103] W.C.J. Walther, Kinetics of TiB formation, PhD Thesis, University of Florida, 1976.
- [104] M. Ferraris, C. Badini, F. Marino, F. Marchetti, S. Girardi, Interfacial reactions in a Ti-6Al-4V based composite: role of the TiB₂ coating, *Journal of Materials Science*. 28 (1993) 1983–1987. doi:10.1007/BF00595773.
- [105] C. Badini, M. Ferraris, F. Marchetti, Thermal stability of interfaces in Ti-6Al-4V reinforced by SiC Sigma fibres, *Journal of Materials Science*. 29 (1994) 4840–4846. doi:10.1007/BF00356531.
- [106] Z. Fan, Z.X. Guo, B. Cantor, The kinetics and mechanism of interfacial reaction in sigma fibre-reinforced Ti MMCs, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 28 (1997) 131–140. doi:10.1016/S1359-835X(96)00105-4.
- [107] D. Upadhyaya, M.A. Baker, C.M. Ward-Close, P. Tsakirooulos, F.H. Froes, Interface studies in a Ti-6Al-4V/sigma fiber composite, in: *J. Phys. IV*, 1993: pp. C7-1717–1722.
- [108] K.L. Choy, B. Derby, Evaluation of the efficiency of TiB₂ and TiC as protective coatings for SiC monofilament in titanium-based composites, *Journal of Materials Science*. 29 (1994) 3774–3780. doi:10.1007/BF00357348.
- [109] S.V. Divinski, F. Hisler, T. Wilger, M. Friesel, C. Herzig, Tracer diffusion of boron in α -Ti and γ -TiAl, *Intermetallics*. 16 (2008) 148–155. doi:10.1016/j.intermet.2007.08.008.
- [110] M. Köppers, C. Herzig, M. Friesel, Y. Mishin, Intrinsic self-diffusion and substitutional Al diffusion in α -Ti, *Acta Materialia*. 45 (1997) 4181–4191. doi:10.1016/S1359-6454(97)00078-5.
- [111] F.C. Wagner, E.J. Bucur, M.A. Steinberg, The Rate of Diffusion of Carbon in Alpha and Beta Titanium, *Metallurgical Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*. 48 (1956) 742–761.
- [112] H. Nakajima, M. Koiwa, Y. Minonishi, S. Ono, Diffusion of cobalt in single crystal α -

-
- titanium, Transactions of the Japan Institute of Metals. 24 (1983) 655–660.
- [113] D.L. Johnson, H.G. Nelson, Determination of hydrogen permeation parameters in alpha titanium using the mass spectrometer, Metallurgical and Materials Transactions B. 4 (1973) 569–573.
- [114] G.V. Samsonov, V.P. Latysheva, Boron, Carbon, and Nitrogen Diffusion into the Transition Elements of the Fourth, Fifth, and Sixth Groups of the Periodic System, Doklady Akademii Nauk. 109 (1956) 582–585.
- [115] G.V. Samsonov, V.P. Latysheva, Investigation of the diffusion of boron and carbon in certain metals of transition groups, Fizika Metallov I Metallovedenie. 2 (1956) 309–319.
- [116] N.L. Peterson, Diffusion in Refractory Metals, Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, 1960.
- [117] V.I. Dybkov, Reaction diffusion in heterogeneous binary systems: Part 1 Growth of the chemical compound layers at the interface between two elementary substances: one compound layer, Journal of Materials Science. 21 (1986) 3078–3084. doi:10.1007/BF00553339.
- [118] V.I. Dybkov, Reaction diffusion in heterogeneous binary systems: Part 2 Growth of the chemical compound layers at the interface between two elementary substances: two compound layers, Journal of Materials Science. 21 (1986) 3085–3090. doi:10.1007/BF00553340.
- [119] V.I. Dybkov, Reaction diffusion in heterogeneous binary systems: Part 3 Multiphase growth of the chemical compound layers at the interface between two mutually insoluble substances, Journal of Materials Science. 22 (1987) 4233–4239. doi:10.1007/BF01132013.
- [120] H. Schmidt, G. Borchardt, C. Schmalzried, R. Telle, S. Weber, H. Scherrer, Self-diffusion of boron in TiB₂, J. Appl. Phys. 93 (2003) 907–911.
- [121] A.E. Pontau, D. Lazarus, Diffusion of titanium and niobium in bcc Ti-Nb alloys, Physical Review B. 19 (1979) 4027–4037.
- [122] K.C. Antony, W.V. Cummings, Metallurgical stability of several boride dispersion systems, Pleasanton, CA, USA, 1960. http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=4111601 (accessed March 26, 2017).
- [123] F. Crossman, A. Yue, Unidirectionally solidified Ti–TiB and Ti–Ti₅Si₃ eutectic composites, Metallurgical and Materials Transactions B. 2(6) (1971) 1545–1555. doi:10.1007/BF02913876.
- [124] T.S. Srivatsan, W.O. Soboyejo, R.J. Lederich, Tensile deformation and fracture behaviour of a titanium-alloy metal-matrix composite, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 28 (1997) 365–376. doi:10.1016/S1359-835X(96)00136-4.
- [125] F. Wang, J. Mei, X. Wu, Direct laser fabrication of Ti₆Al₄V/TiB, Journal of Materials Processing Technology. 195 (2008) 321–326. doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.05.024.
- [126] D. Hill, Microstructure and mechanical properties of titanium alloys reinforced with titanium boride, The Ohio State University, 2006. <http://books.google.com/books?id=WNiza0TJtXEC>.
- [127] C. McCracken, Production of fine titanium powders via the Hydride-Dehydride (HDH) process, Powder Injection Moulding International. 2 (2008) 55–557.
- [128] W. Lu, D. Zhang, X. Zhang, R. Wu, T. Sataka, H. Mori, Microstructure and compressive properties of in situ synthesized (TiB + TiC)/Ti composites, Materials Transactions. 41 (2000) 1555–1561.
- [129] L.J. Huang, S. Wang, Y.S. Dong, Y.Z. Zhang, F. Pan, L. Geng, H.X. Peng, Tailoring a novel network reinforcement architecture exploiting superior tensile properties of in situ TiB_w/Ti composites, Materials Science and Engineering: A. 545 (2012) 187–193. doi:10.1016/j.msea.2012.03.019.
- [130] K.B. Panda, K.S. Ravi Chandran, Synthesis of ductile titanium-titanium boride (Ti–TiB) composites with a beta-titanium matrix: The nature of TiB formation and composite properties, Metallurgical and Materials Transactions A. 34 (2003) 1371–1385.
- [131] C. Yolton, J. Moll, Evaluation of a discontinuously reinforced Ti-6Al-4V composite, in:

- Proceedings of the 8th World Conference on Titanium, Birmingham, UK, 1995: pp. 2755–2762.
- [132] C.J. Boehlert, C.J. Cowen, S. Tamirisakandala, D.J. McEldowney, D.B. Miracle, In situ scanning electron microscopy observations of tensile deformation in a boron-modified Ti–6Al–4V alloy, *Scripta Materialia*. 55 (2006) 465–468. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.05.008.
- [133] Z. Fan, L. Chandrasekaran, C.M. Ward-Close, A.P. Miodownik, The effect of pre-consolidation heat treatment on tib morphology and mechanical properties of rapidly solidified Ti–6Al–4V–xB alloys, *Scripta Metallurgica et Materialia*. 32 (1995) 833–838.
- [134] S.I. Lieberman, A.M. Gokhale, S. Tamirisakandala, Reconstruction of three-dimensional microstructures of TiB phase in a powder metallurgy titanium alloy using montage serial sectioning, *Scripta Materialia*. 55 (2006) 63–68. doi:10.1016/j.scriptamat.2005.12.044.
- [135] J. Brandstötter, W. Lengauer, Multiphase reaction diffusion in transition metal-boron systems, *Journal of Alloys and Compounds*. 262–263 (1997) 390–396. doi:10.1016/S0925-8388(97)00342-3.
- [136] A.J. Reeves, The effect of interfacial reaction on the properties of titanium- matrix composites reinforced with SiC and TiB₂ particulate, PhD Thesis, University of Cambridge. Department of Materials Science and Metallurgy, 1992. <http://search.lib.cam.ac.uk/?itemid=|manuscrpdb|16138>.
- [137] A. Fick, On Liquid Diffusion, *Philosophical Magazine*. 4 (1855) 30–39.
- [138] P. Mogilevsky, A. Werner, H.J. Dudek, Reactive formation of TiB at fine TiB₂-Ti interface, *Defect and Diffusion Forum*. 143–147 (1997) 585–590.
- [139] P.B. Prangnell, A.J. Reeves, T.W. Clyne, W. Stobbs, in: *Proceedings of 2nd European Conference on Advanced Materials Processes*, Clyne T.W. et Withers P.J., Cambridge, Royaume-Uni, 1991: pp. 215–229.
- [140] K.B. Panda, K.S. Ravi Chandran, First principles determination of elastic constants and chemical bonding of titanium boride (TiB) on the basis of density functional theory, *Acta Materialia*. 54 (2006) 1641–1657. doi:10.1016/j.actamat.2005.12.003.
- [141] S. Sahay, K.S. Ravi Chandran, R. Atri, B. Chen, J. Rubin, Evolution of microstructure and phases in in situ processed Ti–TiB composites containing high volume fractions of TiB whiskers, *Journal of Materials Research*. 14 (1999) 4214–4224.
- [142] S. Gorsse, D.B. Miracle, Mechanical properties of Ti–6Al–4V/TiB composites with randomly oriented and aligned TiB reinforcements, *Acta Materialia*. 51 (2003) 2427–2442. doi:10.1016/S1359-6454(02)00510-4.
- [143] B.J. Kooi, Y.T. Pei, J.T.M. De Hosson, The evolution of microstructure in a laser clad TiB–Ti composite coating, *Acta Materialia*. 51 (2003) 831–845. doi:10.1016/S1359-6454(02)00475-5.
- [144] R. Banerjee, A. Genç, D. Hill, P.C. Collins, H.L. Fraser, Nanoscale TiB precipitates in laser deposited Ti-matrix composites, *Scripta Materialia*. 53 (2005) 1433–1437. doi:10.1016/j.scriptamat.2005.08.014.
- [145] T. Saito, T. Furuta, H. Takamiya, Sintering behavior and thermal stability of a TiB particle reinforced PM Btea-Titanium Matrix composite, in: *Proceedings of the 8th World Conference on Titanium*, Birmingham, UK, 1995: pp. 2763–2770.
- [146] Z. Fan, Microstructure and mechanical properties of multiphase materials, PhD Thesis, University of Surrey, 1993. <http://prism.talis.com/surrey-ac/items/92452?query=Microstructure+and+mechanical+properties+of+multiphase+materials&resultsUri=items%3Fquery%3DMicrostructure%2Band%2Bmechanical%2Bproperties%2Bof%2Bmultiphase%2Bmaterials#availability>.
- [147] W. Gibbs, On the Equilibrium of Heterogeneous Substances, *Transactions of the Connecticut Academy*. III (1876) 108–343.
- [148] J.J. Thomson, Applications of dynamics to physics and chemistry, (1888). <http://www.bcin.ca/Interface/openbcin.cgi?submit=submit&Chinkey=118633> (accessed March 26, 2017).
- [149] W. Ostwald, in: *Lehrbuch Der Allgemeinen Chemie*, Engelmann, Leipzig, Allemagne, 1896: pp. 444–465.

-
- [150] D. Tricker, The preparation of titanium alloys and composites via non melt processing, PhD Thesis, Imperial College, London, UK, 2008.
- [151] M. Oehring, A. Stark, J.D.H. Paul, T. Lippmann, F. Pyczak, Microstructural refinement of boron-containing β -solidifying γ -titanium aluminide alloys through heat treatments in the β phase field, *Intermetallics*. 32 (2013) 12–20. doi:10.1016/j.intermet.2012.08.010.
- [152] C.R. Smith, Grains, phases, and interfaces: an interpretation of microstructure, *Metallurgical Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*. 175 (1948) 15–51.
- [153] T. Saito, H. Takamiya, T. Furuta, Hot Workability and mechanical properties of a TiB reinforced PM Beta Titanium matrix composite, in: *Proceedings of the 8th World Conference on Titanium*, Blenkinsop, Evans and Flower, London, 1995: pp. 2859–2866.
- [154] M. Marty, H. Octor, A. Walder, Process for forming a titanium base alloy with small grain size by powder metallurgy, US4601874 A, 1986. <http://www.google.dj/patents/US4601874> (accessed October 6, 2016).
- [155] Y.F. Yang, M. Yan, S.D. Luo, G.B. Schaffer, M. Qian, Modification of the α -Ti laths to near equiaxed α -Ti grains in as-sintered titanium and titanium alloys by a small addition of boron, *Journal of Alloys and Compounds*. 579 (2013) 553–557. doi:10.1016/j.jallcom.2013.07.097.
- [156] U. Hecht, V. Witusiewicz, A. Drevermann, J. Zollinger, Grain refinement by low boron additions in niobium-rich TiAl-based alloys, *Intermetallics*. 16 (2008) 969–978. doi:10.1016/j.intermet.2008.04.019.
- [157] T. Cheng, The mechanism of grain refinement in TiAl alloys by boron addition — an alternative hypothesis, *Intermetallics*. 8 (2000) 29–37. doi:10.1016/S0966-9795(99)00063-1.
- [158] D.E. Larsen, Intermetallic matrix composites, in: *MRS Symposium Proceedings*, 1990: pp. 285–92.
- [159] B.J. Inkson, C.B. Boothroyd, C.J. Humphreys, Boride morphology in a (Fe, V, B) Ti-alloy containing B₂-phase, *Acta Metallurgica et Materialia*. 43 (1995) 1429–1438. doi:10.1016/0956-7151(94)00345-I.
- [160] A.B. Godfrey, M.H. Loretto, The nature of complex precipitates associated with the addition of boron to a γ -based titanium aluminide, *Intermetallics*. 4 (1996) 47–53. doi:10.1016/0966-9795(95)00017-S.
- [161] M. Saqib, I. Weiss, G.M. Mehrotra, E. Clevenger, A.G. Jackson, H.A. Lipsitt, Microstructural and thermal stability of a Ti-43Al alloy containing dispersoids of titanium di-boride, *Metallurgical Transactions A*. 22 (1991) 1722–1728. doi:10.1007/BF02646495.
- [162] N. Gey, M. Humbert, Characterization of the variant selection occurring during the $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ phase transformations of a cold rolled titanium sheet, *Acta Materialia*. 50 (2002) 277–287. doi:10.1016/S1359-6454(01)00351-2.
- [163] D. Hill, R. Banerjee, D. Huber, J. Tiley, H.L. Fraser, Formation of equiaxed alpha in TiB reinforced Ti alloy composites, *Scripta Materialia*. 52 (2005) 387–392. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.10.019.
- [164] P. Nandwana, J.Y. Hwang, M.Y. Koo, J. Tiley, S.H. Hong, R. Banerjee, Formation of equiaxed alpha and titanium nitride precipitates in spark plasma sintered TiB/Ti-6Al-4 V composites, *Materials Letters*. 83 (n.d.) 202–205. doi:10.1016/j.matlet.2012.05.132.
- [165] T.T. Sasaki, B. Fu, K. Torres, G.B. Thompson, R. Srinivasan, B. Cherukuri, J. Tiley, Nucleation and growth of α -Ti on TiB precipitates in Ti-15Mo-2.6Nb-3Al-0.2Si-0.12B, *Philosophical Magazine*. 91 (2010) 850–864. doi:10.1080/14786435.2010.533134.
- [166] D. Hu, C. Yang, A. Huang, M. Dixon, U. Hecht, Grain refinement in beta-solidifying Ti₄₄Al₈Nb₁B, *Intermetallics*. 23 (2012) 49–56. doi:10.1016/j.intermet.2011.12.022.
- [167] W. Lu, D. Zhang, X. Zhang, R. Wu, T. Sakata, H. Mori, Microstructural characterization of TiB in in situ synthesized titanium matrix composites prepared by common casting technique, *Journal of Alloys and Compounds*. 327 (2001) 240–247. doi:10.1016/S0925-8388(01)01445-1.
- [168] W. Lu, D. Zhang, X. Zhang, R. Wu, T. Sakata, H. Mori, HREM study of TiB/Ti interfaces in a TiB-TiC in situ composite, *Scripta Materialia*. 44 (2001) 1069–1075. doi:10.1016/S1359-

- 6462(01)00663-7.
- [169] D.X. Li, D.H. Ping, Y.X. Lu, H.Q. Ye, Characterization of the microstructure in TiB-whisker reinforced Ti alloy matrix composite, *Materials Letters*. 16 (1993) 322–326. doi:10.1016/0167-577X(93)90201-8.
- [170] R. Banerjee, A. Genç, P.C. Collins, H.L. Fraser, Comparison of microstructural evolution in laser-deposited and arc-melted in-situ Ti-TiB composites, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 35 (2004) 2143–2152.
- [171] P. Nandwana, S. Nag, D. Hill, J. Tiley, H.L. Fraser, R. Banerjee, On the correlation between the morphology of α and its crystallographic orientation relationship with TiB and β in boron-containing Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe alloy, *Scripta Materialia*. 66 (2012) 598–601. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.01.011.
- [172] H. Feng, Y. Zhou, D. Jia, Q. Meng, J. Rao, Growth mechanism of in situ TiB whiskers in spark plasma sintered TiB/Ti metal matrix composites, *Crystal Growth & Design*. 6 (2006) 1626–1630.
- [173] A. Genç, R. Banerjee, D. Hill, H.L. Fraser, Structure of TiB precipitates in laser deposited in situ, Ti-6Al-4V-TiB composites, *Materials Letters*. 60 (2006) 859–863. doi:10.1016/j.matlet.2005.10.033.
- [174] C. Guo, J. Zhou, J. Zhao, B. Guo, Y. Yu, H. Zhou, J. Chen, Microstructure and friction and wear behavior of laser boronizing composite coatings on titanium substrate, *Applied Surface Science*. 257 (2011) 4398–4405. doi:10.1016/j.apsusc.2010.12.070.
- [175] H. Feng, Y. Zhou, D. Jia, Q. Meng, Microstructural characterization of spark plasma sintered in situ TiB reinforced Ti matrix composite by EBSD and TEM, *Materials Transactions*. 46 (2005) 575–580.
- [176] T.W. Clyne, P.J. Withers, *An Introduction to Metal Matrix Composites*, Cambridge University Press, 1995. <http://books.google.fr/books?id=8Yv8Mf1UkR0C>.
- [177] K.S. Ravi Chandran, K.B. Panda, S. Sahay, TiBw-reinforced Ti composites: Processing, properties, application prospects, and research needs, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. 56 (2004) 42–48. doi:10.1007/s11837-004-0127-1.
- [178] M. Hagiwara, S.-J. Kim, Low cost synthesis and property evaluation of P/M Ti alloys and Ti-based particulate composites, *Metals and Materials International*. 4 (1998) 141–149.
- [179] W. Chen, C.J. Boehlert, The elevated-temperature fatigue behavior of boron-modified Ti-6Al-4V(wt.%) castings, *Materials Science and Engineering: A*. 494 (2008) 132–138. doi:10.1016/j.msea.2008.04.004.
- [180] R.B.V. Bhat, J. Subramanyam, V.V. Bhanu Prasad, Preparation of Ti-TiB-TiC & Ti-TiB composites by in-situ reaction hot pressing, *Materials Science and Engineering: A*. 325 (2002) 126–130. doi:10.1016/S0921-5093(01)01412-5.
- [181] S. Dubey, W. Soboyejo, R. Lederich, Fatigue and fracture of damage-tolerant In Situ titanium matrix composites, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 28 (1997) 2037–2047.
- [182] T.M.T. Godfrey, A. Wisbey, P.. Goodwin, K. Bagnall, C.M. Ward-Close, Microstructure and tensile properties of mechanically alloyed Ti-6Al-4V with boron additions, *Materials Science and Engineering: A*. 282 (2000) 240–250. doi:doi: 10.1016/S0921-5093(99)00699-1.
- [183] L.J. Huang, L. Geng, H.X. Peng, J. Zhang, Room temperature tensile fracture characteristics of in situ TiBw/Ti6Al4V composites with a quasi-continuous network architecture, *Scripta Materialia*. 64 (2011) 844–847. doi:10.1016/j.scriptamat.2011.01.011.
- [184] L.J. Huang, H.Y. Xu, B. Wang, Y.Z. Zhang, L. Geng, Effects of heat treatment parameters on the microstructure and mechanical properties of in situ TiBw/Ti6Al4V composite with a network architecture, *Materials & Design*. 36 (2012) 694–698. doi:10.1016/j.matdes.2011.12.021.
- [185] Z. Fan, A.P. Miodownik, L. Chandrasekaran, C.M. Ward-Close, Microstructural investigation of a rapidly solidified Ti-6Al-4V-1B-0.5Y alloy, *Journal of Materials Science*. 30 (1995) 1653–1660.
- [186] G. Constantinides, K.S. Ravi Chandran, F.-J. Ulm, K.J. Van Vliet, Grid indentation analysis of composite microstructure and mechanics: Principles and validation, *Materials*

-
- Science and Engineering: A. 430 (2006) 189–202. doi:10.1016/j.msea.2006.05.125.
- [187] S. Gorsse, Y.L. Petitcorps, S. Matar, F. Rebillat, Investigation of the Young's modulus of TiB needles in situ produced in titanium matrix composite, *Materials Science and Engineering A*. 340 (2003) 80–87. doi:10.1016/S0921-5093(02)00188-0.
- [188] R.R. Atri, K.S. Ravichandran, S.K. Jha, Elastic properties of in-situ processed Ti–TiB composites measured by impulse excitation of vibration, *Materials Science and Engineering: A*. 271 (1999) 150–159. doi:10.1016/S0921-5093(99)00198-7.
- [189] H.Y. Yan, Q. Wei, S.M. Chang, P. Guo, A first-principle calculation of structural, mechanical and electronic properties of titanium borides, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 21 (2011) 1627–1633. doi:10.1016/S1003-6326(11)60906-0.
- [190] H. Feng, D. Jia, Y. Zhou, Spark plasma sintering reaction synthesized TiB reinforced titanium matrix composites, *Composites Part A*. 36 (2005) 558–563. doi:10.1016/j.compositesa.2004.09.003.
- [191] I. Sen, U. Ramamurty, Elastic modulus of Ti–6Al–4V–xB alloys with B up to 0.55 wt.%, *Scripta Materialia*. 62 (2010) 37–40. doi:10.1016/j.scriptamat.2009.09.022.
- [192] D. Galvan, V. Ocelik, Y.T. Pei, B.J. Kooi, J.T.M. De Hosson, E. Ramous, Microstructure and properties of TiB/Ti-6Al-4V coatings produced with laser treatments, *Journal of Materials Engineering and Performance*. (2004) 406–412.
- [193] G. Cao, L. Geng, M. Naka, Elastic Properties of Titanium Monoboride Measured by Nanoindentation, *Journal of the American Ceramic Society*. 89 (2006) 3836–3838. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01280.x.
- [194] S.I. Lieberman, Microstructural Characterization, visualization and simulation of Ti-B materials, PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, 2007.
- [195] Z. Fan, A.P. Miodownik, L. Chandrasekaran, M. Ward-Close, The Young's moduli of in situ Ti/TiB composites obtained by rapid solidification processing, *Journal of Materials Science*. 29 (1994) 1127–1134. doi:10.1007/BF00351442.
- [196] S. Madtha, C. Lee, K.S. Ravi Chandran, Physical and Mechanical Properties of Nanostructured Titanium Boride (TiB) Ceramic, *Journal of the American Ceramic Society*. 91 (2008) 1319–1321. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.02246.x.
- [197] S. Nakane, Y. Takano, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, Fabrication and Mechanical Properties of Titanium Boride Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*. 82 (1999) 1627–1628. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb01975.x.
- [198] L. Sun, Y. Gao, B. Xiao, Y. Li, G. Wang, Anisotropic elastic and thermal properties of titanium borides by first-principles calculations, *Journal of Alloys and Compounds*. 579 (2013) 457–467. doi:10.1016/j.jallcom.2013.06.119.
- [199] C.J. Boehlert, S. Tamirisakandala, W.A. Curtin, D.B. Miracle, Assessment of in situ TiB whisker tensile strength and optimization of TiB-reinforced titanium alloy design, *Scripta Materialia*. 61 (2009) 245–248. doi:10.1016/j.scriptamat.2009.03.054.
- [200] R. Bhat, S. Tamirisakandala, D.B. Miracle, V. Ravi, Thermomechanical response of a powder metallurgy Ti-6Al-4V alloy modified with 2.9 pct boron, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 36 (2005) 845–857.
- [201] L.J. Huang, X. Cui, L. Geng, Y. Fu, Effects of rolling deformation on microstructure and mechanical properties of network structured TiBw/Ti composites, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 22, Supplement 1 (2012) 79–83. doi:10.1016/S1003-6326(12)61687-2.
- [202] L.J. Huang, L. Geng, B. Wang, H.Y. Xu, B. Kaveendran, Effects of extrusion and heat treatment on the microstructure and tensile properties of in situ TiBw/Ti6Al4V composite with a network architecture, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 43 (2012) 486–491. doi:10.1016/j.compositesa.2011.11.014.
- [203] Airbus Group Innovations, Airbus Group. (n.d.). <http://www.airbusgroup.com/int/en/group-vision/technology-innovation.html> (accessed March 26, 2017).
- [204] K.U. Kainer, *Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*, Wiley VCH, Weinheim, 2006.

- [205] B.K. Lograsso, D.A. Koss, Densification of titanium powder during hot isostatic pressing, *Metallurgical Transactions A*. 19 (juillet 1, 1988) 1767–1773. doi:10.1007/BF02645145.
- [206] Global Titanium, Global Titanium Inc., [Http://Www.globaltitanium.com/](http://Www.globaltitanium.com/). (2014). <http://www.globaltitanium.com/> (accessed March 26, 2017).
- [207] TLS, TLS Technik Spezialpulver. (2014). http://www.tls-technik.de/e_4.html (accessed March 26, 2017).
- [208] D.L. Greenfield, Allegheny Technologies to Acquire Crucible Compaction Metals and Crucible Research Assets, (2009). https://www.atimetals.com/news/Pages/General_1333916.aspx (accessed October 3, 2016).
- [209] H.C. Starck, H.C. Starck: Powders and Parts made of Refractory Metals and Advanced Ceramics, [Www.hcstarck.com](http://www.hcstarck.com). (2017). <http://www.hcstarck.com/en/home.html> (accessed April 9, 2017).
- [210] EuroLabo, Solutions D'échantillonnage Pour L'analyse Infrarouge. (n.d.). http://www.eurolabo.fr/sites/eurolabo.fr/files/pdf/catalogue/Eurolabo_Catalogue_2011_0.pdf (accessed April 9, 2017).
- [211] Cefival S.A. - Titane, Profilé, Section, Extrusion, Acier inoxydable, Bases nickel, Anneaux, Cefival. (n.d.). <http://www.cefival.fr/> (accessed April 9, 2017).
- [212] Bureau Veritas France : Management QHSE, inspection, certification, formation et conseil, Bureau Veritas. (n.d.). http://www.bureauveritas.fr/wps/wcm/connect/bv_fr/local (accessed April 9, 2017).
- [213] SGS, La confiance, c'est essentiel, [Www.sgsgroup.fr](http://www.sgsgroup.fr). (n.d.). <http://www.sgsgroup.fr/> (accessed April 9, 2017).
- [214] G. Geandier, E. Aeby-Gautier, A. Settefrati, M. Dehmas, B. Appolaire, Study of diffusive transformations by high energy X-ray diffraction, *Comptes Rendus Physique*. 13 (2012) 257–267. doi:10.1016/j.crhy.2011.12.001.
- [215] A. Hammersley, Computer Program FIT2D, ESRF, Grenoble, France, 1998.
- [216] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B: Condensed Matter*. 192 (1993) 55–69. doi:10.1016/0921-4526(93)90108-I.
- [217] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*. 2 (1969) 65–71. doi:10.1107/S0021889869006558.
- [218] EVA, Bruker. (n.d.). <https://www.bruker.com/fr/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/eva/overview.html> (accessed April 9, 2017).
- [219] C. Angelier, S. Bein, J. Béchet, Building a continuous cooling transformation diagram of β -CEZ alloy by metallography and electrical resistivity measurements, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 28 (1997) 2467–2475. doi:10.1007/s11661-997-0004-y.
- [220] P. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Nachrichten von Der Gesellschaft Der Wissenschaften Zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*. (1918) 98–100.
- [221] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, *Journal of Applied Crystallography*. 11 (1978) 102–113. doi:10.1107/S0021889878012844.
- [222] R. Castro, L. Seraphin, Contribution à l'étude métallographique et structurale de l'alliage de titane TA6V, *Mémoires Scientifiques de La Revue de Métallurgie*. 63 (1966) 1025–1058.
- [223] J.S. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1 (1970) 2943–2951. doi:10.1007/BF03037835.
- [224] P.S. Gilman, J.S. Benjamin, Mechanical Alloying, *Annual Review of Materials Science*. 13 (1983) 279–300. doi:10.1146/annurev.ms.13.080183.001431.
- [225] A. Brown, R. Brydson, C. Hammond, T.M.T. Godfrey, A. Wisbey, The Role of Boron in the Mechanical Milling of Titanium-6 %Aluminium-4% Vanadium Powders, in: *MRS Online Proceedings Library*, 1999. doi:10.1557/PROC-581-265.
- [226] S.K. Kim, J.K. Park, In-situ measurement of continuous cooling $\beta \rightarrow \alpha$ transformation

-
- behavior of CP-Ti, *Metallurgical and Materials Transactions A.* 33 (2002) 1051–1056. doi:10.1007/s11661-002-0206-2.
- [227] M.S. Oh, J.-Y. Lee, J.K. Park, Continuous cooling β -to- α transformation behaviors of extra-pure and commercially pure Ti, *Metallurgical and Materials Transactions A.* 35 (2004) 3071–3077. doi:10.1007/s11661-004-0052-5.
- [228] Z. Fan, A.P. Miodownik, TEM study of metastable β -phase decomposition in rapidly solidified Ti-6Al-4V alloy, *Journal of Materials Science.* 29 (1994) 6403–6412.
- [229] E. Aeby-Gautier, F. Bruneseaux, J.D.C. Teixeira, B. Appolaire, G. Geandier, S. Denis, Microstructural formation in Ti alloys: In-situ characterization of phase transformation kinetics, *Journal of Materials.* 59 (2007) 54–58. doi:10.1007/s11837-007-0011-x.
- [230] F. Bruneseaux, Apport de la diffraction des rayons X à haute énergie sur l'étude des transformations de phases - Application aux alliages de titane, Thèse Universitaire, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
- [231] F.X. Gil Mur, D. Rodríguez, J.A. Planell, Influence of tempering temperature and time on the α' -Ti-6Al-4V martensite, *Journal of Alloys and Compounds.* 234 (1996) 287–289. doi:10.1016/0925-8388(95)02057-8.
- [232] Foundation for Computational Thermodynamics, ThermoCalc, Version N, Stockholm, Sweden, 2014.
- [233] N. Saunders, Titanium Database, Thermotech Ltd., Surrey Technology Centre, The surrey Research park, Guilford, Surrey GU25TG, U.K., 1998.
- [234] M. Dehmas, R. Katemi, B. Appolaire, E. Aeby-Gautier, B. Denand, S. Audion, Dissolution kinetics of alpha phase in TA6V titanium alloy, in: *Proceedings of the 12th World Conference on Titanium*, Science Press Beijing, Beijing, China, 2011: pp. 719–723.
- [235] R. Pederson, O. Babushkin, F. Skystedt, R. Warren, Use of high temperature X-ray diffractometry to study phase transitions and thermal expansion properties in Ti-6Al-4V, *Materials Science and Technology.* 19 (2003) 1533–1538. doi:10.1179/026708303225008013.
- [236] J.W. Elmer, T.A. Palmer, S.S. Babu, E.D. Specht, In situ observations of lattice expansion and transformation rates of α and β phases in Ti-6Al-4V, *Materials Science and Engineering: A.* 391 (2005) 104–113. doi:10.1016/j.msea.2004.08.084.
- [237] J.L. Murray, The Fe–Ti (Iron-Titanium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 2 (1981) 320–334. doi:10.1007/BF02868286.
- [238] W.B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, 1967.
- [239] H. Conrad, Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium, *Progress in Materials Science.* 26 (1981) 123–403.
- [240] S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna, A. Magnéli, H. Pestmalis, S. Åsbrink, Phase Analysis Studies on the Titanium-Oxygen System., *Acta Chemica Scandinavica.* 11 (1957) 1641–1652. doi:10.3891/acta.chem.scand.11-1641.
- [241] C. Leyens, M. Peters, *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [242] C. Xu, W.F. Zhu, Transformation mechanism and mechanical properties of commercially pure titanium, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* 20 (2010) 2162–2167.
- [243] F. Le Maitre, Etude des transformations en refroidissement continu de l'alliage de titane TA6V, *Revue de Métallurgie.* LXVII (1970) 563–574.
- [244] B. Hocheid, R. Klima, C. Beauvais, M. Rapin, C. Roux, Contribution à l'étude des transformations de l'alliage de titane TA6V en conditions isothermes, *Revue de Métallurgie.* LXVII (1970) 583–590.
- [245] S. Malinov, P. Markovsky, W. Sha, Z. Guo, Resistivity study and computer modelling of the isothermal transformation kinetics of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.08Si alloys, *Journal of Alloys and Compounds.* 314 (2001) 181–192. doi:10.1016/S0925-8388(00)01227-5.
- [246] S.L. Semiatin, S.L. Knisley, P.N. Fagin, D.R. Barker, F. Zhang, Microstructure evolution during alpha-beta heat treatment of Ti-6Al-4V, *Metallurgical and Materials Transactions A.* 34 (2003) 2377–2386. doi:10.1007/s11661-003-0300-0.

- [247] W. Kraus, G. Nolze, PowderCell, Programme informatique, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany, 2000.
- [248] J.J. Gebhardt, R.F. Cree, Vapor-Deposited Borides of Group IVA Metals, *Journal of the American Ceramic Society*. 48 (1965) 262–267. doi:10.1111/j.1151-2916.1965.tb14733.x.
- [249] ImageJ 1.47c, Image Processing and Analysis in Java. (2014). <http://imagej.nih.gov/ij/> (accessed April 9, 2017).
- [250] R.G. Munro, Material Properties of Titanium Diboride, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 105 (2000) 709–720.
- [251] G. Geandier, L. Vautrot, M. Salib, M. Mourrot, M. Dehmas, B. Denand, E. Aeby-Gautier, S. Denis, Microstructural Evolution and Strain Development in Metal Matrix Composites, *Advanced Materials Research*. 996 (2014) 936–943. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.996.936.
- [252] L. Vautrot, G. Geandier, M. Mourrot, M. Dehmas, E. Aeby-Gautier, B. Denand, S. Denis, Internal Stresses in Metal Matrix Composites in Relation with Matrix Phase Transformations, *Advanced Materials Research*. 996 (2014) 944–950. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.996.944.
- [253] L.J. Huang, F. Yang, Y.L. Guo, J. Zhang, L. Geng, Effect of Sintering Temperature on Microstructure of Ti6Al4V Matrix Composites, *International Journal of Modern Physics B*. 23 (2009) 1444–1448.
- [254] U. Kitkamthorn, L.C. Zhang, M. Aindow, The structure of ribbon borides in a Ti-44Al-4Nb-4Zr-1B alloy, *Intermetallics*. 14 (2006) 759–769. doi:10.1016/j.intermet.2005.11.013.
- [255] A. Cornet, F. Hlawka, Propriétés et comportements des matériaux: du microscopique au macroscopique, Ellipses, 2003. <http://books.google.fr/books?id=VJs5AAAACAAJ>.
- [256] D. Hohnke, E. Parthé, AB Compounds with Se, Y and Rare Earth Metals. II. FeB and CrB Type Structures of Monosfideides and Germanides, *Acta Crystallographica*. 20 (1966) 572–582.
- [257] W. Lu, L. Xiao, K. Geng, J.N. Qin, D. Zhang, Growth mechanism of in situ synthesized TiBw in titanium matrix composites prepared by common casting technique, *Materials Characterization*. 59 (2008) 912–919. doi:10.1016/j.matchar.2007.07.016.
- [258] M. Salib, Étude cinétique et cristallographique de la précipitation de la phase α aux joints de grains β/β dans un alliage de titane, Thèse Universitaire, Université de Lorraine, 2015. <http://www.theses.fr/2015LORR0042> (accessed June 29, 2016).
- [259] M. Salib, J. Teixeira, L. Germain, E. Lamielle, N. Gey, E. Aeby-Gautier, Influence of transformation temperature on microtexture formation associated with α precipitation at β grain boundaries in a β metastable titanium alloy, *Acta Materialia*. 61 (2013) 3758–3768. doi:10.1016/j.actamat.2013.03.007.
- [260] L. Germain, Contribution à l'étude des hétérogénéités de texture des billettes d'IMI 834, Thèse Universitaire, Metz, 2005. <http://www.theses.fr/2005METZ018S> (accessed June 29, 2016).
- [261] P.K. Mallick, Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design, Third Edition, CRC Press, 2010.
- [262] L.E. Nielsen, R.F. Landel, Mechanical properties of polymers and composites, M. Dekker, 1994. <http://books.google.fr/books?id=Q-d50ibrGiUC>.
- [263] W. Voigt, Über die Beziehung zwischen den beiden Elastizitätskonstanten Isotroper Körper, *Annalen Der Physik Und Chemie*. 38 (1889) 573–587.
- [264] A. Reuss, Berechnung der Fließgrenzen von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, *Zeitschrift Für Angewandte Mathematik Und Mechanik*. 9 (1929) 49–58.
- [265] H.L. Cox, The elasticity and strength of paper and other fibrous materials, *British Journal of Applied Physics*. 3 (1952) 72–79.
- [266] V.C. Nardone, K.M. Prewo, On the strength of discontinuous silicon carbide reinforced aluminum composites, *Scripta Metallurgica*. 20 (1986) 43–48. doi:10.1016/0036-9748(86)90210-3.
- [267] J.-B. Fruhauf, Elaboration et caractérisation mécanique de composites à matrice titane

-
- renforces par des particules de TiC, Thèse Universitaire, Ecole des Mines de Saint Etienne, 2012. <http://www.theses.fr/2012EMSE0670> (accessed October 31, 2015).
- [268] M.F. Ashby, The deformation of plastically non-homogeneous materials, *Philosophical Magazine*. 21 (1970) 399–424. doi:10.1080/14786437008238426.
- [269] E.O. Hall, The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results, *Proceedings of the Physical Society. Section B*. 64 (1951) 747–753. doi:10.1088/0370-1301/64/9/303.
- [270] N.J. Petch, The Cleavage Strength Of Polycrystals, *Journal of the Iron and Steel Institute*. 173 (1953) 25–28.
- [271] P. Luo, D.T. McDonald, W. Xu, S. Palanisamy, M.S. Dargusch, K. Xia, A modified Hall–Petch relationship in ultrafine-grained titanium recycled from chips by equal channel angular pressing, *Scripta Materialia*. 66 (2012) 785–788. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.02.008.
- [272] M.A. Meyers, K.K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials*, 2 edition, Cambridge University Press, Cambridge ; New York, 2008.
- [273] K.U. Kainer, *Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*, Wiley VCH, Weinheim, 2006.
- [274] R. Labusch, Statistische Theorien der Mischkristallhärtung, *Acta Metallurgica*. 20 (1972) 917–927. doi:10.1016/0001-6160(72)90085-5.
- [275] H.R. Ogden, R. Jaffee, The effects of carbon, oxygen and nitrogen on the mechanical properties of titanium and titanium alloys, *Titanium Metallurgical Laboratory, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, USA*, 1955.
- [276] L. Kaufman, E.V. Clougherty, Investigation of Boride Compounds for High Temperature Applications, in: *Plansee Proceedings*, F. Benesovsky, Reute, Austria, 1965: pp. 722–758.
- [277] TLS - The EIGA Process, *TLS Technik Spezialpulver*. (2017). http://www.tls-technik.de/e_2.html (accessed March 26, 2017).
- [278] P.S. Roberts, Rotating Electrode Process, *Powder Metallurgy*. (1997) 39–101.
- [279] G.Z. Chen, D.J. Fray, T.W. Farthing, Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride, *Nature*. 407 (2000) 361–364.
- [280] G.Z. Chen, T.W. Farthing, D.J. Fray, Elimination d’oxygène d’oxydes métalliques et de solutions solides par électrolyse dans un sel fondu, WO9964638, n.d. http://fr.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=fr.espacenet.com&adjacent=true&locale=fr_FR&FT=D&date=19991216&CC=WO&NR=9964638A1&KC=A1 (accessed April 9, 2017).
- [281] Metalysis, Welcome to Metalysis, <Http://Www.metalysis.com/>. (2012). <http://www.metalysis.com/> (accessed April 9, 2017).
- [282] D.R. Armstrong, S.S. Borys, R.P. Anderson, Elemental material and alloy, US 2008/0199348 A1, n.d. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=2008199348A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20080821&DB=worldwide.espacenet.com&locale=fr_EP (accessed April 9, 2017).
- [283] D.R. Armstrong, R.P. Anderson, L. Jacobsen, D. Kogut, Method, apparatus and system for segregating salt from metal powder, WO 2005/028145 A2, n.d. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=worldwide.espacenet.com&II=4&ND=3&adjacent=true&locale=fr_EP&FT=D&date=20050331&CC=WO&NR=2005028145A2&KC=A2 (accessed April 9, 2017).
- [284] D.R. Armstrong, R.P. Anderson, L. Jacobsen, Preparation of alloys by the armstrong method, US 2009/0202385 A1, n.d. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=20090202385A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20090813&DB=worldwide.espacenet.com&locale=fr_EP (accessed April 9, 2017).
- [285] International Titanium Powders, LLC., I T P: International Titanium Powder, www.itponline.com. (2012). [http://www.cristal.com/news-room/news/Pages/Cristal-Global-Acquires-International-Titanium-Powder-\(ITP\).aspx](http://www.cristal.com/news-room/news/Pages/Cristal-Global-Acquires-International-Titanium-Powder-(ITP).aspx) (accessed April 9, 2017).
- [286] EHK Techologies, Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies, US

- Department of Energy, USA, 2004.
- [287] AEE, AEE, A division of Micron Metal Inc., Wwww.micronmetals.com. (2014). <http://www.micronmetals.com/index.html> (accessed April 9, 2017).
- [288] GEMCO, Gemco - Production Blender, OK GEMCO. (2012). http://www.okgemco.com/blenders/product_blend.htm (accessed September 25, 2012).
- [289] WAB, Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik: Home, Wwww.wab.ch. (n.d.). <http://www.wab.ch/en/home.html> (accessed April 9, 2017).
- [290] D.E. Alman, J.A. Hawk, The abrasive wear of sintered titanium matrix–ceramic particle reinforced composites, *Wear*. 225–229, Part 1 (1999) 629–639. doi:10.1016/S0043-1648(99)00065-4.
- [291] T. Saito, The automotive application of discontinuously reinforced TiB–Ti composites, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. 56 (2004) 33–36.
- [292] L.J. Huang, L. Geng, A.B. Li, F.Y. Yang, H.X. Peng, In situ TiBw/Ti–6Al–4V composites with novel reinforcement architecture fabricated by reaction hot pressing, *Scripta Materialia*. 60 (2009) 996–999. doi:10.1016/j.scriptamat.2009.02.032.
- [293] C. Troadec, Composite à matrice métallique Al–AlN : de la poudre au matériau, Thèse Universitaire, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1996.
- [294] B.S. Murty, S. Ranganathan, Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling, *International Materials Reviews*. 43 (1998) 101–141.
- [295] R.M. Davis, C.C. Koch, Mechanical alloying of brittle components: Silicon and germanium, *Scripta Metallurgica*. 21 (1987) 305–310. doi:10.1016/0036-9748(87)90218-3.
- [296] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*. 46 (2001) 1–184. doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [297] D. Maurice, T. Courtney, The physics of mechanical alloying: A first report, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 21 (1990) 289–303. doi:10.1007/BF02782409.
- [298] C. Goujon, Elaboration par cryobroyage et métallurgie des poudres de nanocomposites à matrice d’aluminium renforcée par des particules de nitrure d’aluminium, Thèse Universitaire, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2000.
- [299] H. Feng, Y. Zhou, D. Jia, Q. Meng, Microstructure and mechanical properties of in situ TiB reinforced titanium matrix composites based on Ti–FeMo–B prepared by spark plasma sintering, *Composites Science and Technology*. 64 (2004) 2495–2500. doi:10.1016/j.compscitech.2004.05.013.
- [300] H. Feng, Y. Zhou, D. Jia, Q. Meng, Rapid synthesis of Ti alloy with B addition by spark plasma sintering, *Materials Science and Engineering: A*. 390 (2005) 344–349. doi:10.1016/j.msea.2004.08.028.
- [301] H. Feng, Y. Zhou, D. Jia, Q. Meng, Stacking faults formation mechanism of in situ synthesized TiB whiskers, *Scripta Materialia*. 55 (2006) 667–670. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.07.006.
- [302] H. Feng, D. Jia, Y. Zhou, Influence factors of ball milling process on BE powder for reaction sintering of TiB/Ti–4.0Fe–7.3Mo composite, *Journal of Materials Processing Technology*. 182 (2007) 79–83. doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.07.014.
- [303] P.S. Goodwin, A. Wisbey, H.S. Ubhi, Z. Kulikowski, P. Gasson, C.M. Ward-Close, Synthesis of particulate reinforced titanium MMC by mechanical alloying, in: *Proceedings of the 8th World Conference on Titanium*, Birmingham, UK, 1995: pp. 2874–2881.
- [304] P.S. Goodwin, C.M. Ward-Close, Mechanical alloying of titanium based materials, *Materials Science Forum*. 235–238 (1997) 53–58.
- [305] T.M.T. Godfrey, P.S. Goodwin, C.M. Ward-Close, Titanium particulate metal matrix composites: reinforcement, production methods and mechanical properties, *Advanced Engineering Materials*. 2 (2000) 85–92.
- [306] H.V. Atkinson, S. Davies, Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview, *Metall and Mat Trans A*. 31 (2000) 2981–3000. doi:10.1007/s11661-000-0078-2.
- [307] ASM International, Powder Metallurgy, ASM International, USA, 1984.
- [308] L.J. Huang, L. Geng, H.X. Peng, K. Balasubramaniam, G.S. Wang, Effects of sintering parameters on the microstructure and tensile properties of in situ TiBw/Ti6Al4V composites

-
- with a novel network architecture, *Materials & Design*. 32 (2011) 3347–3353. doi:10.1016/j.matdes.2011.02.023.
- [309] S. Gorsse, J.P. Chaminade, Y. Le Petitcorps, In situ preparation of titanium base composites reinforced by TiB single crystals using a powder metallurgy technique, *Composites Part A*. 29 (1998) 1229–1234. doi:10.1016/S1359-835X(98)00080-3.
- [310] O.M. Ferri, T. Ebel, R. Bormann, The Influence of a Small Boron Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-6Al-4V Fabricated by Metal Injection Moulding, *Advanced Engineering Materials*. 13 (2011) 436–447. doi:10.1002/adem.201000280.
- [311] T. Saito, H. Takamiya, T. Furuta, Thermomechanical properties of P/M β titanium metal matrix composite, *Materials Science and Engineering: A*. 243 (1998) 273–278. doi:10.1016/S0921-5093(97)00813-7.
- [312] Z. Jiang, J. Lian, D. Yang, S. Dong, A New Modification to Shear Lag Model as Applied to Stiffness and Yield Strength of Short Fiber Reinforced Metal Matrix Composites, *Journal of Materials Science and Technology*. 14 (1998) 516–522.
- [313] R. Hill, A self-consistent mechanics of composite materials, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 13 (1965) 213–222. doi:10.1016/0022-5096(65)90010-4.
- [314] J.C. Halpin, J.L. Kardos, The Halpin-Tsai equations: A review, *Polymer Engineering & Science*. 16 (1976) 344–352. doi:10.1002/pen.760160512.
- [315] J.C. Halpin, Effects of Environmental Factors on Composite Materials, Rapport Technique, A753603, Air Force Lab, Ohio, 1969.
- [316] J.C. Halpin, R.L. Thomas, Ribbon Reinforcement of Composites, *Journal of Composite Materials*. 2 (1968) 488–497.
- [317] J.C. Halpin, K.M. Finlayson, J.E. Ashton, Primer on composite materials analysis, Technomic Pub. Co., 1992. <http://books.google.com/books?id=bv34XH5-g6AC>.
- [318] J.D. Eshelby, The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 241 (1957) 376–396. doi:10.1098/rspa.1957.0133.
- [319] T. Mori, K. Tanaka, Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions, *Acta Metallurgica*. 21 (1973) 571–574. doi:10.1016/0001-6160(73)90064-3.
- [320] R. Christensen, A critical evaluation for a class of micro-mechanics models, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 38 (1990) 379–404. doi:10.1016/0022-5096(90)90005-O.

Composites à matrice titane et renforts TiB élaborés par métallurgie des poudres : cinétique de transformations des phases, formation des microstructures et propriétés mécaniques

Résumé

Les travaux réalisés dans cette thèse visent d'une part, à comprendre les évolutions structurales et microstructurales d'un composite à matrice titane et à renforts TiB au cours des différentes étapes d'élaboration par métallurgie des poudres et des traitements thermiques associés, et d'autre part, à établir des relations entre microstructures et propriétés mécaniques pour ce matériau. Les cinétiques de transformations des phases de la matrice et du renfort ont été caractérisées par DRX haute énergie *in situ*, au cours des différents traitements du cycle de fabrication. Des analyses de la microstructure par MEB, MEB EBSD et MET (EDX et EELS) complètent l'analyse par DRX. Il a été montré que les cinétiques de transformation de la matrice des composites sont fortement affectées (décalage d'environ 300°C vers les hautes températures de la température de transus β) par le procédé de fabrication. Ce décalage a été associé à un enrichissement en éléments interstitiels dû au broyage mécanique des poudres et aux interstitiels présents dans les renforts TiB₂ introduits pour former le TiB. L'étude *in situ* a aussi précisé la séquence de transformation du diborure de titane en borure TiB-B27 *via* la formation de la phase métastable TiB-B_f. Les analyses par MEB et MET ont permis d'atteindre et de discuter des évolutions morphologiques et spatiales des phases (matrice et borures) au cours des différents traitements, et de caractériser la composition chimique des borures. Une séquence de transformation du renfort est proposée.

Enfin, des matériaux composites ont été élaborés et soumis à divers traitements thermomécaniques. Le lien entre les propriétés mécaniques statiques et les évolutions morphologiques des borures et de la matrice, comme de la texture des phases, a été abordé. Des traitements ont été proposés pour atteindre des propriétés optimales.

Mots clés

Matériaux composites à matrice titane, Monoborure de titane, Métallurgie des poudres, Cinétique de transformations des phases, Microstructure, Propriétés mécaniques.

Titanium matrix composites reinforced with TiB and produced by powder metallurgy: phase transformations kinetics, microstructure formation and mechanical properties

Abstract

The work done in this PhD thesis aims at the understanding of, on the one hand, the structural and microstructural evolutions of a TiB reinforced titanium matrix composite during the various steps and treatments of the powder metallurgy route used to produce it, and, on the other hand, the link between the microstructures and the mechanical properties for this material. The phase transformation kinetics, in the matrix and in the reinforcement, were characterised using *in situ* high energy XRD, during these treatments. Microstructural analysis, using SEM, SEM-EBSD and TEM (EDX and EELS) complete the XRD analysis. The matrix phase transformation kinetics were shown to be highly impacted by the processing route (a 300°C shift toward the high temperatures is found for the β transus temperature). This shift has been linked with an increase in interstitial elements, coming from the powder mechanical alloying and from the interstitials in the TiB₂ powder used to produce the TiB. The *in situ* study also helped in clarifying the transformation sequence of the TiB₂ into TiB-27, via the formation of the metastable phase TiB-B_f. SEM and TEM analysis allowed to get access to and discuss the morphological and spatial evolutions of the phases (matrix and borides) during the various treatments and to characterise the chemical composition of the borides. A transformation sequence has been proposed.

Finally, in a last part, composite materials were elaborated and submitted to defined heat treatments. The link between the static mechanical properties and the morphological and texture evolutions in the matrix and in the borides, was discussed. Some treatments were proposed to reach optimum mechanical properties.

Keywords

Titanium matrix composites, Titanium monoboride, Powder metallurgy, Phase transformation kinetics, Microstructure, Mechanical properties.