



**HAL**  
open science

# Fabrication et caractérisation des matériaux composites lamellaires à matrice Ti et TA6V

Diaa Mereib

► **To cite this version:**

Diaa Mereib. Fabrication et caractérisation des matériaux composites lamellaires à matrice Ti et TA6V. Matériaux. Université de Bordeaux; Université Libanaise, 2018. Français. NNT: 2018BORD0025 . tel-01792897

**HAL Id: tel-01792897**

**<https://theses.hal.science/tel-01792897>**

Submitted on 16 May 2018

**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.

THÈSE EN COTUTELLE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

**ET DE L'UNIVERSITÉ LIBANAISE**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

ET ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Dïaa MEREIB

**Fabrication et caractérisation des matériaux composites  
lamellaires à matrice Ti et TA6V**

Sous la direction de Jean-Louis BOBET et de Michel NAKHL

Et l'encadrement de Jean-François SILVAIN et de Mirvat ZAKHOUR

Soutenue le 27/02/2018

Membres du jury :

Mme. JOULAIN, Anne	Université de Poitiers	Président du jury et Rapporteur
M. ABOUD, Maher	Université Saint-Joseph	Rapporteur
M. AYMARD, Luc	Université de Piccardi-Julverne	Examineur
M. EL RASSY, Houssam	Université Américaine de Beyrouth	Examineur
M. GAUDIN, Etienne	Université de Bordeaux	Invité



## Résumé

---

**Titre: Fabrication et caractérisation de matériaux composites lamellaires à matrice Ti et TA6V.**

Apprenant de la nature, les architectures spécifiques de certains organismes vivants sont devenues l'une des idées dominantes dans le développement de nouvelles générations de matériaux synthétiques. Dans cette optique, la structure lamellaire de la nacre peut servir de modèle pour la fabrication de nouveaux matériaux composites à matrices métalliques. Un nouveau procédé de métallurgie des poudres, appelée métallurgie des poudres « plaquettes » (FPM), a ainsi été développée pour fabriquer des matériaux composites à matrice métallique à structure lamellaire.

L'objectif de ce travail de thèse est l'utilisation du procédé FPM (en utilisant le broyage mécanique (BM) et le frittage SPS), pour la fabrication de matériaux architecturés lamellaires et bioinspirés de structure nacre. Nous avons montré la possibilité de fabriquer, à partir de poudre plaquettes, des matériaux lamellaires anisotropes monolithiques à base de titane et d'alliages de titane ainsi que des matériaux composites Ti/C. Nous avons également montré les avantages de l'architecture multicouches sur l'amélioration des propriétés mécaniques (dureté) du Ti et de TA6V avec une anisotropie de la dureté entre les sections transversale et longitudinale. L'augmentation de la dureté de ces matériaux lamellaires, par rapport aux matériaux non-lamellaire, est liée principalement à l'épaisseur des "plaquettes" qui est contrôlée par le temps de BM, ainsi que par l'effet de la microstructure affinée et de l'écroutissage du matériau lamellaire.

Nous avons également montré la possibilité de fabriquer des matériaux composites lamellaires *in-situ* Ti/TiC par BM (en présence d'acide stéarique) et frittage SPS, avec la possibilité de contrôler la teneur en TiC en jouant sur les conditions de BM (temps BM et taux d'acide stéarique). Ce matériau composite permet une amélioration de la dureté et du module de Young attribuée à la phase de TiC formée.

**Mots clés: Titane, architecture lamellaire, matériaux bioinspirés, broyage mécanique, frittage SPS, propriétés mécaniques.**

## Abstract

---

***Title: Fabrication and characterization of Ti and TA6V laminated composite materials.***

Learning from nature, biological design has become one of the prevailing ideas in developing new generations of synthetic materials. In the strengthening and toughening exploration of composite materials, nacre lamellar structure may serve as a model system of tremendous interest. A novel powder metallurgy (PM) strategy, called flake PM, was developed to fabricate bulk metal matrix composite materials with laminated structure.

The aims of this thesis is the use of flakes PM (using ball milling and SPS sintering), for the fabrication of biomimetic titanium and titanium alloys nacre's laminated structures and of titanium/carbon composite materials. This process showed the possibility of the fabrication of laminar material with anisotropic microstructure. We proved the advantages of the layer's architecture on the improvement of Ti and TA6V mechanical properties (hardness) with hardness anisotropy between the cross section and the longitudinal one. The hardness of this material is related to the thickness of the "flakes" which is controlled by the time of BM. This strengthening was also attributed to the flake thickness, the refined microstructure and the hardening of the lamellar material.

We showed also the possibility of fabrication of *in-situ* Ti/TiC laminated composite materials using BM (in the presence of stearic acid) and SPS sintering, with the possibility of the control of TiC content by controlling the BM conditions (BM time and stearic acid amount). This composite material exhibit improvement of the hardness and Young's modulus, attributed to the TiC phase formed.

***Keywords: Titanium, lamellar architecture, bioinspired materials, ball milling, SPS sintering, mechanical properties.***



## Table des matières

Table des matières.....	4
Liste des figures .....	7
Liste des Tableaux.....	16
Introduction générale .....	18
CHAPITRE I : Etat de l'art.....	20
I- Introduction .....	20
II- Les matériaux architecturés biomimétiques .....	20
II.1. Généralités.....	20
II.2. Intérêt.....	20
II.3. Exemples des matériaux vivants architecturés .....	21
II.4. La nacre des coquilles de mollusques .....	25
II.5. Les composites lamellaires biomimétique (structure de nacre).....	27
II.6. Métallurgie des poudres en utilisant des plaquettes métalliques : Flakes powder metallurgy.....	34
III- Le Titane .....	37
III.1. Généralités.....	37
III.2. Structure cristallographique .....	39
III.3. Les alliages de Ti.....	40
III.4. L'alliage TA6V .....	48
III.5. Les composites Ti/TiC .....	49
IV- La métallurgie de poudre .....	51
IV.1. Le broyage mécanique.....	51
IV.2. Le frittage .....	58
CHAPITRE II : Techniques Expérimentales .....	61
I- Matériaux étudiés.....	61
II- Méthode de synthèse des matériaux à base de Titane.....	61

II.1.	Broyage mécanique .....	61
II.2.	Frittage flash (Spark Plasma Sintering (SPS)).....	63
III-	Préparation métallographique.....	66
III.1.	Découpage et enrobage.....	66
III.2.	Polissage.....	66
III.3.	Attaque chimique .....	67
IV-	Caractérisations.....	68
IV.1.	Caractérisation morphologique et microstructurale.....	68
IV.2.	Caractérisations chimiques.....	73
IV.3.	Caractérisations mécaniques.....	73
CHAPITRE III : Elaboration des matériaux lamellaires à base de Ti .....		79
I-	Introduction .....	79
II-	Travail expérimental .....	79
II.1.	Broyage mécanique .....	79
II.2.	Frittage SPS.....	81
III-	Elaboration des matériaux lamellaires à base de Ti pur .....	81
III.1.	Elaboration de la poudre « plaquette » de Ti par BM .....	81
III.2.	Densification de la poudre « plaquette » .....	87
III.3.	Propriétés mécaniques .....	92
IV-	Elaboration des matériaux lamellaires à base de TA6V.....	102
IV.1.	Elaboration de la poudre « plaquette » de TA6V par BM .....	102
IV.2.	Densification de la poudre « plaquette » de TA6V.....	105
IV.3.	Propriétés mécaniques .....	109
V-	Conclusion .....	111
CHAPITRE IV : Fabrication des matériaux composites <i>in-situ</i> Ti/TiC .....		114
I-	Introduction .....	114
II-	Travail expérimental .....	114



II.1.	Broyage mécanique de Ti .....	114
II.2.	Frittage SPS.....	115
III-	Elaboration de la poudre « plaquette + C » .....	116
IV-	Densification de la poudre « plaquette +C » .....	117
V-	Formation in-situ du renfort TiC .....	121
VI-	Dureté des composites in-situ Ti/TiC .....	128
VII-	Effet de la température de frittage .....	130
VIII-	Variation du taux de in situ-TiC par BM .....	132
VIII.1.	Effet du temps de broyage .....	133
IX-	Conclusion .....	144
CHAPITRE V : Conclusion générale et perspectives .....		146
I-	Conclusion générale.....	146
II-	Résultats primaires (analyses des perspectives) .....	148
II.1.	Frittage des matériaux à base de TiH <sub>2</sub> .....	148
II.2.	Fabrication des composites <i>ex-situ</i> Ti/TiC.....	153
II.3.	Fabrication des composites <i>in-situ</i> TA6V/TiC.....	156
Références bibliographiques .....		161

## Liste des figures

Figure I.1: Comparaison des résistances mécaniques spécifiques (specific strength) et des rigidités spécifiques (specific stiffness) des matériaux vivants par rapport aux matériaux synthétiques [6].	22
Figure I.2: Micrographies par MET montrant les nanoparticules de magnétites dans la bactérie « Aquaspirillum magnetotacticum » [3].	23
Figure I.3: Les spicules de Rosella racovitza ayant des pointes en forme d'étoile à base de silice [5].	24
Figure I.4: Micrographie par MEB de l'émail dentaire d'une souris, formée par des cristaux d'hydroxyapatite et schéma en coupe transverse d'une dent humaine [3].	24
Figure I.5: Image photographique d'une araignée avec ses soies.	25
Figure I.6: Vue de la couche nacrée interne d'une coquille d'ormeau rouge [7].	25
Figure I.7: a) Schéma de l'arrangement des plaquettes d'aragonite dans la nacre et b) micrographie par MEB d'une surface de fracture dans une nacre [7].	26
Figure I.8: a) Couche nacrée des coquilles de mollusques composée de plaquettes submicrométriques ordonnées à longue distance pour la déviation de la fissure, b) ponts inorganiques pour la redistribution des contraintes (flèches) et c) phase organique pour le glissement et l'absorption d'énergie (flèches) [9].	27
Figure I.9: Des matériaux composites naturels, comme l'os (bone) et la nacre, et synthétique comme l'Alumine/PMMA, ont des valeurs de ténacité (fracture toughness) et des modules d'Young (Young's modulus) qui dépassent celles de leurs constituants et de leurs mélanges homogènes (« rule of mixtures » représentés par des lignes pointillées) [6].	28
Figure I.10: Micrographies MEB d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à structure nacre préparé par congélation (i.e. « freeze casting ») [9].	30
Figure I.11: Courbes contrainte-déformation (stress-strain) d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à structure nacre préparé par congélation (nacre like alumina) et de la nacre naturelle (les ronds plein sur les courbes indiquent l'initiation d'une propagation de fissure stable, les cercles indiquent le début et la fin de la propagation de fissure instable) [9].	31
Figure I.12: Courbes représentant a) la variation du déplacement de l'ouverture de la fissure (crack opening displacement) en fonction de la charge appliquée (load), b) La résistance à la	

fracture (K) des composites Al/SiC lamellaire (laminated DRA) et non lamellaire (Monolithic DRA) [26].	33
Figure I.13: Micrographies MEB (BSE) d'un composite Ti/TiB <sub>2</sub> -Al préparé par laminage à chaud [35].	34
Figure I.14: Micrographies MEB montrant a) les plaquettes d'Al préparées par BM (l'encadré montre la formation native d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sur la surface de l'Al après traitement thermique sous air); b) et c) (= zoom de b) la stratification des plaquettes d'Al perpendiculairement à l'axe de pression (compacting direction) [37].	35
Figure I.15: Propriétés de traction des composites Al/NTC fabriqué par FPM et PM conventionnel (l'encart montre les efficacités de renforcement pertinentes des NTC) [40].	36
Figure I.16: Domaines d'utilisation des alliages de titane dans l'industrie [47].	39
Figure I.17: Représentation schématique a) de la maille conventionnelle de la phase $\alpha$ et b) de la phase $\beta$ du titane pur [44].	40
Figure I.18: Influence de différents éléments d'addition sur le transus $\beta$ du Ti [48].	41
Figure I.19: Propriétés des alliages de titane en fonction de leur microstructure [46].	43
Figure I.20: Micrographies MEB des microstructures de Ti a) lamellaires et b) équiaxes [51].	44
Figure I.21: Variation du module d'élasticité en fonction de l'angle $\gamma$ [44].	46
Figure I.22: Plans de glissement des phases ( $\alpha$ ) (a) et ( $\beta$ ) (b) [46].	47
Figure I.23: Courbes de traction de a) Ti pur et des composites Ti/TiC (TMC 2 et TMC 3) et b) des alliages Ti-6Al-6V-2Sn	51
Figure I.24: Représentation schématique de la collision bille-poudre-bille pendant le BM d'un matériau [70].	52
Figure I.25: Effets des déformations lors du BM pour des poudres ayant des propriétés mécaniques différentes [70].	53
Figure I.26: Évolution de la taille des particules et de la morphologie (micrographies MEB) de la poudre Ni-Ta en fonction du temps de BM [71].	54
Figure I.27: Évolution, en fonction du temps de BM (milling time), de la taille des cristallites (grain size, mesurées par diffraction des rayons X), de la poudre d'aluminium, de nickel ou de palladium, broyés avec un broyeur vibrant de type SPEX [73].	55

Figure I.28: Évolution, en fonction du temps de BM), de la dureté Vickers du Fe broyé dans un broyeur planétaire. Les lignes pontillées permettent de comparer la dureté de Vickers d'une feuille de Fe pur avant (ligne pointillée la plus basse) et après laminage à froid à 98% (ligne pointillée la plus haute) [75].	56
Figure I.29: Evolution, en fonction de la dureté Vickers, et donc du temps de BM, de la taille limite des cristallites (grain size), et du taux de microdéformations (local strain) (déterminés par la méthode de Williamson-Hall) du Fe pur broyé avec un broyeur planétaire[75].	57
Figure I.30: Évolution de la densité relative au cours des étapes de densification [84].	59
Figure II.1: Micrographies MEB de la poudre de Ti (à gauche) et de la poudre de TA6V (à droite)	61
Figure II.2: Schéma du principe de fonctionnement du broyage planétaire.	62
Figure II.3: L'appareillage SPS utilisé à l'ICMCB.	65
Figure II.4: Représentation schématique du montage SPS.	65
Figure II.5: Principe de la loi de Bragg.	68
Figure II.6: Le granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000S.	71
Figure II.7: Schéma du principe de la granulométrie Laser [97].	71
Figure II.8: Interactions électron-matière à l'origine des images de microscopie électronique à balayage[99].	72
Figure II.9: Schéma descriptif de l'indentation Vickers [100].	75
Figure II.10: Courbe de traction.	76
Figure II.11: Dispositifs expérimentaux de mesure ultrasonore en réflexion [101].	77
Figure III.1: Micrographies MEB de la poudre « plaquette » de Ti a) avant lavage et b) après lavage.	80
Figure III.2: Micrographies MEB des poudre de Ti « sphérique » a) avant BM, b) après BM sans NaCl et c) après BM avec NaCl.	82
Figure III.3: Micrographie MEB de la poudre « plaquette » de Ti obtenue après 60 min de BM.	82
Figure III.4: Micrographies MEB de la poudre de Ti après différents temps de BM.	83
Figure III.5: Évolution du facteur de forme de la poudre « plaquette » en fonction du temps de BM.	84

Figure III.6: Diffractogrammes de rayons X des poudres « sphérique » (0 min) et « plaquette » après différents temps de BM. ....	85
Figure III.7: Évolution du taux d'orientation préférentielle suivant le plan (002) en fonction du temps de BM. ....	87
Figure III.8: Micrographies MEB des matériaux lamellaires de Ti fabriqués par frittage SPS de la poudre « plaquette » à 600 °C et à 700°C sous 100 MPa (vue de la section longitudinale). ....	88
Figure III.9: Évolution des densités relatives des matériaux frittés à partir de poudres de Ti « plaquette » et « sphérique » en fonction de la température de frittage, sous une pression appliquée fixe de 60 MPa. ....	89
Figure III.10: Évolution des densités relatives des poudres de Ti, densifiées à partir de la poudre « plaquette » et « sphérique » en fonction de la pression à une température fixé de 600 °C. ....	90
Figure III.11: Evolution de la densité relative en fonction de la température lors de la densification (pression appliquée fixe de 100 MPa) a) de la poudre « sphérique » et b) de la poudre« plaquette » de Ti. ....	90
Figure III.12: Schéma illustratif de la différence de compressibilité entre la poudre « sphérique » et la poudre « plaquette ». ....	91
Figure III.13: Diffractogrammes de rayons X des matériaux denses de Ti, préparés à partir de la poudre « sphérique » et « plaquette ». ....	92
Figure III.14: Evolution de la dureté des matériaux densifiés à partir de poudres « plaquette » (conditions de frittage SPS : 600 °C, 100 MPa). ....	95
Figure III.15: Micrographies MEB des matériaux lamellaires de Ti fabriqués, par frittage SPS à 600 °C sous 100 MPa, à partir de poudres « plaquette » pour différents temps de BM. ....	96
Figure III.16: Schéma illustratif des indentations de Vickers de la section transverse et de la section longitudinale du matériau. ....	96
Figure III.17: Micrographies MEB des matériaux lamellaires de Ti fabriqués par frittage SPS de la poudre « plaquette » à a) 600 °C) et b) 1000°C sous 100 MPa (vue de la section longitudinale). ....	98
Figure III.18: Diffractogrammes de rayons X des matériaux denses de Ti, préparés à partir de la poudre « plaquette » et densifiés a) 600 °C et b) 1000 °C sous une pression de 100 MPa. ....	99

Figure III.19: Evolution de la dureté Vickers (en section transverse et longitudinale) et des profondeurs de pénétration de l'indenteur pour des matériaux lamellaires de Ti. ....	100
Figure III.20: Micrographies MEB de la poudre de TA6V après différents temps de BM. ....	102
Figure III.21: Evolution du facteur de forme de la poudre de TA6V en fonction du temps de BM. ....	103
Figure III.22: Micrographies MEB d'une « plaquette » de TA6V montrant les traces de micro-laminage de surface. ....	103
Figure III.23: Diffractogrammes de rayons X de la poudre de TA6V après différentes durées de BM. ....	104
Figure III.24: Micrographies MEB d'un matériau lamellaire de TA6V fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette » à 700 °C sous 100 MPa (vue de la section longitudinale). ....	106
Figure III.25: Diffractogrammes de rayons X des matériaux dense de TA6V frittés par SPS à 600 °C sous 100 MPa à partir a) de la poudre « sphérique » et b) de la poudre « plaquette »...	107
Figure III.26: Evolution de la densité relative en fonction de la température lors de la densification a) de la poudre « sphérique » et b) de la poudre « plaquette » de TA6V, durant le frittage SPS à 700 °C sous 100 MPa. ....	108
Figure III.27: Evolution de la dureté des matériaux denses préparés à partir de la poudre de l'alliage TA6V élaborée après différentes durées de BM, et densifiés par frittage SPS à 700 °C sous 100 MPa de pression. ....	110
Figure III.28: Evolution du module d'Young et de la densité relative des matériaux denses frittés par SPS à 700 °C sous 100 MPa à partir de la poudre élaborée à différents temps de BM. ....	111
Figure IV.1: Micrographies MEB de la poudre « sphérique » (0 min) et de la poudre « plaquette + C » obtenue après 30 min de BM en présence de l'IPA et de l'AS. ....	116
Figure IV.2: Diffractogrammes des rayons X de la poudre « sphérique » (noire) et de la poudre « plaquette + C » de Ti (rouge). ....	117
Figure IV.3: Micrographies MEB des matériaux denses (après attaque chimique) fabriqués par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » aux différentes températures de densification.	118
Figure IV.4: a) Evolution des densités relatives des matériaux denses frittés à partir de la poudre « plaquette + C » et de la poudre « sphérique » aux différentes températures de frittage, sous 60 MPa de pression. b) Evolution des densités relatives des matériaux denses,	

frittés à partir de la poudre « plaquette + C » et de la poudre « sphérique » aux différentes pressions de frittage SPS, à 600 °C. ....	119
Figure IV.5: Evolution des densités relatives des matériaux denses, frittés à partir des poudres « plaquette + C », « plaquette » et « sphérique » aux différentes températures de frittage, sous 60 MPa de pression. ....	120
Figure IV.6: Diffractogrammes de rayons X des matériaux denses préparés à partir de la poudre « sphérique » (noire) et de la poudre « plaquette +C » (rouge).....	121
Figure IV.7: Variation du taux de C résiduel dans le matériau dense de Ti fabriqué à partir de la poudre « plaquette +C », en fonction de la température de frittage.....	122
Figure IV.8: Cartographies EDS montrant la distribution chimique du Ti et du C dans un matériau fabriqué à partir de la poudre « plaquette + C », fritté à 400 °C sous 100 MPa...	123
Figure IV.9: Variation du taux de C résiduel dans la poudre « plaquette +C » en fonction du temps de recuit thermique à 400 °C.....	124
Figure IV.10: Micrographie MEB du matériau dense fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » à 600 °C sous 100 MPa. ....	125
Figure IV.11: Micrographies MEB du matériau dense (sans attaque chimique) fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » (60 min de BM) à 600 °C sous 100 MPa. ....	126
Figure IV.12: Micrographies EDS montrant la distribution chimique du Ti et du C dans le matériau dense fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » à 600 °C sous 100 MPa. ....	126
Figure IV.13: Diffractogrammes de rayons X du le matériau dense fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » à 600 °C sous 100 MPa (à droite un zoom entre 32 et 46°). ....	127
Figure IV.14: Diagramme binaire Ti-C [110]. ....	127
Figure IV.15: Evolution des duretés des matériaux denses, fabriqués à partir des poudres « plaquette + C », « plaquette » et « sphérique » aux différentes températures de frittage SPS, sous 60 MPa de pression. ....	129
Figure IV.16: Micrographies MEB du matériau dense ((a) avec attaque chimique ; b et c sans attaque chimique) fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » à 1300 °C sous 100 MPa. ....	130

Figure IV.17: Micrographies EDS montrant la distribution chimique du titane et du carbone dans le matériau dense fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » à 1300 °C sous 100 MPa. ....	131
Figure IV.18: Diffractogrammes de rayons X du matériau dense fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » à 600°C et 1300 °C sous 100 MPa.....	132
Figure IV.19: Micrographies MEB de la poudre de Ti « plaquette + C » broyée avec 2 %m d’AS et 3 mL d’IPA pour différentes durées de BM. ....	133
Figure IV.20: Micrographies MEB des matériaux denses fabriqués par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » broyée avec 2 %m d’AS et 3 mL d’IPA, pour différentes durées de BM....	134
Figure IV.21: Diffractogrammes de rayons X des matériaux denses préparés à partir de la poudre « plaquette +C » broyée avec 2 %m d’AS et 3 mL d’IPA, pour différentes durées de BM. ....	135
Figure IV.22: Evolution de la dureté des matériaux denses préparés à partir de la poudre sphérique » et « plaquette +C » broyée avec 2 %m d’AS et 3 mL d’IPA, pour différentes durées de BM. ....	136
Figure IV.23: Modules d’Young des matériaux denses préparés à partir de la poudre sphérique » et « plaquette +C » broyée avec 2 %m d’AS et 3 mL d’IPA, pour différentes durées de BM.....	138
Figure IV.24: Micrographies MEB de la poudre de Ti « plaquette + C » broyée avec 0, 1, 2 et 4 %m d’AS et 3 mL d’IPA après 30 min de BM.....	139
Figure IV.25: Micrographies MEB de la poudre de Ti « plaquette + C » broyée avec 0, 1, 2 et 4 %m d’AS et 3 mL d’IPA après 60 min de BM.....	140
Figure IV.26: Micrographies MEB des matériaux denses de Ti, fabriqués par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » broyée 30 min avec 1, 2 et 4 %m d’AS et 3 mL d’IPA.....	140
Figure IV.27: Micrographies MEB des matériaux denses, fabriqués par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » broyée 60 min avec 1, 2 et 4 %m d’AS et 3 mL d’IPA.....	141
Figure IV.28: Diffractogrammes de rayons X des matériaux denses, fabriqués par frittage SPS à partir de la poudre « plaquette +C » broyée 30 (a) et 60 (b) min avec 0, 1, 2 et 4 %m d’AS et 3 mL d’IPA. ....	142
Figure IV.29: Evolution du taux de carbone résiduel dans la poudre « plaquette + C » broyée 30 et 60 min avec 2 et 4 %m d’AS après recuit thermique à 400 °C. ....	143



Figure V.1: Micrographie MEB de la poudre « plaquette » de TiH <sub>2</sub> . .....	149
Figure V.2: Micrographies MEB du matériau dense fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette » de TiH <sub>2</sub> , à 700 °C sous 60 MPa a-b) section longitudinale, c-d) section transverse. ....	150
Figure V.3: Diffractogramme de rayons X du matériau dense fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette » de TiH <sub>2</sub> , à 700 °C sous 60 MPa.....	151
Figure V.4: Schéma récapitulatif montrant la variation de la quantité d'hydrogène résiduel dans le matériau dense fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette » de TiH <sub>2</sub> , en fonction des différents paramètres de frittage. ....	152
Figure V.5: Micrographies MEB du matériau dense (sans attaque chimique) fabriqué par frittage SPS de a) la poudre « sphérique » de TA6V et b) la poudre « sphérique » de TA6V-H, à 700°C sous 60 MPa.....	153
Figure V.6: Micrographie MEB du mélange Ti (poudre « plaquette ») + 1% V de graphène préparé avec le mélangeur acoustique. ....	154
Figure V.7: Micrographie MEB du matériau dense (sans attaque chimique) fabriqué par frittage SPS du mélange poudre « plaquette » de Ti + 1% Vol. graphène, à 700°C sous 100 MPa. ....	154
Figure V.8: Diffractogramme de rayons X du matériau dense fabriqué par frittage SPS du mélange poudre « plaquette » de Ti + 1% Vol. Graphène, à 700°C sous 100 MPa.....	155
Figure V.9: Micrographies MEB des poudres de TA6V (a)- sphérique, (b-c-d)-« plaquette TA6V + C » obtenues par broyage avec 2 %m d'AS et 3 mL d'IPA pour différentes durées de BM157	
Figure V.10: Micrographies MEB du matériau dense (sans attaque chimique) fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette de TA6V + C» (105 min de BM) à 700°C sous 100 MPa. ....	157
Figure V.11: Micrographies EDS montrant la distribution chimique du Ti et du C dans le matériau dense fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette de TA6V + C» (105 min de BM), à 600 °C sous 100 MPa. ....	158
Figure V.12 Diffractogrammes de rayons X des matériaux denses préparés à partir de poudre « plaquette de TA6V +C» broyée avec 2 %m d'AS et 3 mL d'IPA, pour différentes durées de BM (90 et 105 minutes). ....	159

Figure V.13: Evolution de la dureté des matériaux denses (sections longitudinale et transversale) préparés à partir de la poudre sphérique » et « plaquette de TA6V +C» broyée avec 2 %m d'AS et 3 mL d'IPA, pour différentes durées de BM.....160

## Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Caractéristiques et propriétés du Ti comparées à celles d'autres matériaux métalliques [46].	38
Tableau I-2 : Influence de la microstructure des alliages de Ti sur différentes propriétés [52].	45
Tableau I-3 : Propriétés physiques de l'alliage TA6V [54].	48
Tableau I-4 : Avantages et inconvénients des voies d'élaboration des MCM ex-situ et in-situ [58].	49
Tableau II-1 : Protocole de polissage des échantillons frittés.	67
Tableau III-1 : Paramètres expérimentaux de BM optimisés pour l'élaboration de la poudre « plaquette » de Ti et de TA6V.	80
Tableau III-2 : Variation des tailles des cristallites et des taux des microcontraintes, de la poudre de Ti après différents temps de BM, estimés par la méthode de Williamson-Hall.	86
Tableau III-3 : Evolution de la taille des cristallites (estimées par la méthode de Williamson-Hall) de la densité relatives et de la dureté des matériaux.	94
Tableau III-4 : Densités et duretés des matériaux préparés à partir de la poudre « plaquette » et densifiés à 600 °C et à 1000 °C sous une pression de 100 MPa.	99
Tableau III-5 : Evolution des densités relatives, des modules d'Young, des coefficients de cisaillement et des coefficients de poisson des matériaux densifiés à partir de poudre broyée (différentes durée de BM).	101
Tableau III-6 : Evolution des tailles de cristallites et des taux de microcontraintes estimés par la méthode de Williamson-Hall de poudres de TA6V après différentes durées de BM.	105
Tableau IV-1 : les paramètres de broyage mécanique optimisés pour l'élaboration de la poudre « plaquette + C » de Ti.	115
Tableau IV-2 : Taux de carbone résiduel dans les poudres de Ti « sphérique », « plaquette + C » et recuit « plaquette + C » et dans les matériaux denses frittés à partir de ces poudres.	125
Tableau IV-3 : Evolution de la densité relative et de la dureté des matériaux.	129

Tableau IV-4 : Evolution de la fraction volumique de TiC dans les composites in situ Ti/TiC fabriqués par frittage SPS de la poudre « plaquette + C» broyée avec 2 %m d'AS après 30 et 60 min de BM.....	138
Tableau IV-5 : Evolution de la dureté des matériaux denses préparés à partir de la « plaquette +C» et broyés avec 2 et 4 %m d'AS après 30 et 60 min de BM. ....	144
Tableau V-1 : Les densités relatives et les duretés (en sections transverse et longitudinale) des matériaux densifiés à partir de la poudre « plaquette » de Ti et des mélanges: poudre « plaquette » de Ti + graphène.....	156

# Introduction générale

S'inspirer de la nature offre la possibilité d'apprendre de nombreuses leçons dans le domaine de l'ingénierie des matériaux. Les matériaux du vivant ont des propriétés extraordinaires très souvent bien supérieures à ce que nous savons faire avec nos procédés industriels aussi perfectionnés soient-ils. Le biomimétisme, démarche qui consiste à « copier » le vivant, s'est imposé comme une voie prometteuse de synthèse des matériaux à travers la reproduction des mécanismes d'élaboration et des structures des matériaux vivants. Aujourd'hui, les scientifiques sont attirés par les qualités distinctives des architectures complexes des structures biologiques telles que celle de la nacre qui offre une combinaison de propriétés mécaniques qui surpassent celles de leurs composants unitaires de plusieurs ordres de grandeur. La nacre se caractérise par des propriétés mécaniques exceptionnelles qui sont attribuées à sa microstructure multicouches stratifiées organisée à différentes échelles.

Différentes techniques sont utilisées pour la fabrication de ces matériaux architecturaux lamellaires bio-inspirés tels que le soudage, le dépôt et la pulvérisation. Récemment, un nouveau procédé appelé "flakes powder metallurgy" a été utilisé pour la fabrication de composites lamellaires à matrice métallique (MMC). Le principe de ce procédé est de densifier des poudres métalliques à morphologie plaquette (*i.e.* "flakes"), préparées par broyage mécanique, afin d'obtenir des matériaux à architecture lamellaire. Des matériaux composites stratifiés à matrices aluminium et cuivre tels que Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al/nanotubes de carbone, Al/graphène, Al/B<sub>4</sub>C et Cu/Nanotubes de carbone ont été préparés en utilisant cette technique. Ils ont montré des propriétés mécaniques (résistance à la traction, module d'Young et ténacité) et thermiques améliorées.

Le titane et ses alliages sont largement utilisés dans différents secteurs : biomédical, aéronautique, automobile et industriel, en raison de la combinaison d'excellentes propriétés mécaniques spécifiques, légèreté, biocompatibilité et résistance à la corrosion. L'alliage de titane dénommé TA6V est largement étudié grâce au bon compromis entre sa résistance mécanique, sa ténacité et sa résistance à la corrosion. Quelques études ont porté sur la fabrication de matériaux composites lamellaires à matrice titane et alliages de titane. Ils ont montré des propriétés mécaniques améliorées (ductilité, rigidité,...).

Les composites à matrice de titane offrent une combinaison de bonnes propriétés mécaniques à la fois à température ambiante et à haute température qui en font des matériaux intéressants pour des applications automobiles, aérospatiales et militaires avancées. L'incorporation de renforts céramiques haute résistance et haute rigidité permet

d'améliorer leurs performances mécaniques. Le carbure de titane (TiC) est le renfort le plus utilisé pour le renforcement de matrices à base de titane en raison de leurs compatibilités chimiques. Il existe deux voies principales de fabrication de ces matériaux composites: *in-situ* et *ex-situ*. La voie de synthèse *in situ* offre les avantages d'un meilleur contrôle de la taille et de la distribution du renfort ainsi que des meilleures liaisons aux interfaces entre le renfort et la matrice de titane. Toutefois, elle est souvent plus complexe à mettre en œuvre.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le premier est une étude bibliographique sur le biomimétisme et la fabrication des matériaux composites lamellaires bioinspirés de structure nacre ainsi qu'une présentation des matériaux (Ti et TA6V) et des processus de métallurgie de poudre utilisés durant ce travail de thèse.

Le deuxième chapitre traite des méthodes expérimentales de synthèse et des techniques de caractérisation physico-chimiques que nous avons utilisées durant ce travail de thèse.

Le troisième chapitre décrit la fabrication des matériaux lamellaires architecturés à base de Ti et de l'alliage TA6V, en utilisant la technique « Flakes Powder Metallurgy » (FPM). Nous présentons l'élaboration de poudre sous forme de « plaquette » à partir de poudre sphérique par broyage mécanique (BM). Puis l'optimisation des conditions de densification par frittage SPS est montrée. La caractérisation de la microstructure, de la texturation et des propriétés mécaniques est ensuite présentée. Ces études sont faites séparément pour le titane et pour l'alliage de titane TA6V.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats concernant la fabrication des matériaux composites lamellaires *in-situ* Ti/TiC par la technique « flakes powder metallurgy » en utilisant l'acide stéarique lors du broyage. Ce dernier sert de source de carbone ce qui induit à la formation *in situ* du renfort TiC lors du broyage mécanique (BM). Des études de l'effet de la quantité d'AS ajoutée durant le BM et de la durée du BM sur la variation de la quantité de TiC, sont présentées. Les caractérisations chimiques, microstructurales et cristallographiques de la poudre et du matériau dense sont réalisées afin de mettre en évidence la formation *in-situ* d'un renfort TiC. Une étude des propriétés mécaniques du matériau composite fabriqué est explicitée.

Le dernier chapitre présente une conclusion générale basée sur l'ensemble des résultats présentés dans les chapitres précédents puis nous présentons quelques perspectives offertes par ces travaux de thèse ainsi que quelques résultats préliminaires.

# CHAPITRE I : Etat de l'art

## I- Introduction

Ce chapitre porte sur une étude bibliographique du biomimétisme, des matériaux architecturés vivants et de la fabrication des matériaux composites lamellaires bioinspirés de la structure de la nacre. On focalise notre étude sur les techniques de fabrication et les propriétés mécaniques de ces matériaux. Dans un second temps, une présentation des caractéristiques du Ti, de ses alliages (spécifiquement le TA6V) et des composites Ti/TiC qui sont les matériaux étudiés durant ce travail de thèse. Dans la dernière partie, on présentera les processus de métallurgie de poudre de Ti et précisément le broyage mécanique et le frittage SPS.

## II- Les matériaux architecturés biomimétiques

### II.1. Généralités

Le retour à la nature offre la possibilité d'apprendre un certain nombre de leçons dans l'ingénierie des matériaux. Les matériaux du vivant ont des propriétés extraordinaires très souvent bien supérieures à ce que nous savons faire avec nos procédés industriels aussi perfectionnés soient-ils. Les matériaux biomimétiques sont nés de l'observation du vivant et de certains matériaux auxquels la nature a donné des propriétés inaccessibles, actuellement, aux matériaux artificiels conventionnels. Le biomimétisme, démarche qui consiste à « copier » le vivant, s'est imposé comme une voie prometteuse de synthèse des matériaux à travers la reproduction des mécanismes d'élaboration des matériaux vivants, ou tout au moins de leur structure [1], [2].

### II.2. Intérêt

L'intérêt pour les matériaux du vivant s'explique par plusieurs de leurs caractéristiques:

- Un haut degré d'organisation qui se traduit par l'existence de structures hiérarchiques avec une organisation qui est souvent à l'échelle nanométrique.

- La richesse de ces matériaux qui résulte de la possibilité qu'a la nature de concevoir des matériaux adaptés à des contraintes extérieures variées.
- L'obtention de ces matériaux dans des conditions environnementales modérées (température, pression). À l'inverse, les techniques traditionnelles de fabrication (développées par l'homme) font souvent appel à des conditions extrêmes, coûteuses à mettre en place, qui ne permettent pas d'obtenir des mêmes matériaux aux propriétés voisines des matériaux du vivant.

La nature réalise ces tâches d'ingénierie en utilisant des blocs de construction moléculaires en contrôlant l'assemblage de ces molécules d'une manière hiérarchisée du nano à la macro échelle. Ainsi le contrôle de la minéralogie de la phase inorganique, sa composition (phases en présence), sa taille, sa distribution et sa morphologie, sa cristallographie, son orientation à longue distance des domaines (texturation), et son organisation hiérarchique, engendrent d'excellentes performances en termes de propriétés physiques des matériaux vivants. Ce contrôle, dirigé par des molécules organiques (protéines, polysaccharides,..), est connu sous le terme de « biominéralisation » [3], [4].

Parmi les matériaux biologiques nombreux sont ceux qualifiés de « biocomposites ». Ils associent une phase organique, formée notamment de protéines, et une phase inorganique minérale. Ces matériaux illustrent de nombreux aspects de la biosynthèse des matériaux composites qui sont inhabituels du point de vue de la synthèse traditionnelle des matériaux composites. Les matériaux naturels comportent typiquement un nombre limité de composants qui ont des propriétés intrinsèques relativement faibles. Cependant, leurs performances supérieures proviennent de leurs architectures complexes qui englobent de multiples échelles de longueur. Ils sont formés essentiellement de C, N, Ca, H, O qui sont des éléments chimiques faibles comparés aux caractéristiques et aux fonctions du matériau final. En outre, il existe des matériaux biologiques qui sont formés des mêmes éléments cependant ils ont des fonctions différentes (*e.g.* les os, les tendons) ; ces différences sont liées à leurs différences de structure et d'architecture [5].

### II.3. Exemples des matériaux vivants architecturés

Nombreux sont les matériaux vivants caractérisés par une architecture intelligente qui conduisent à des propriétés physiques originales. La Figure I.1 montre les performances mécaniques des matériaux vivants par comparaison à d'autres matériaux synthétiques.



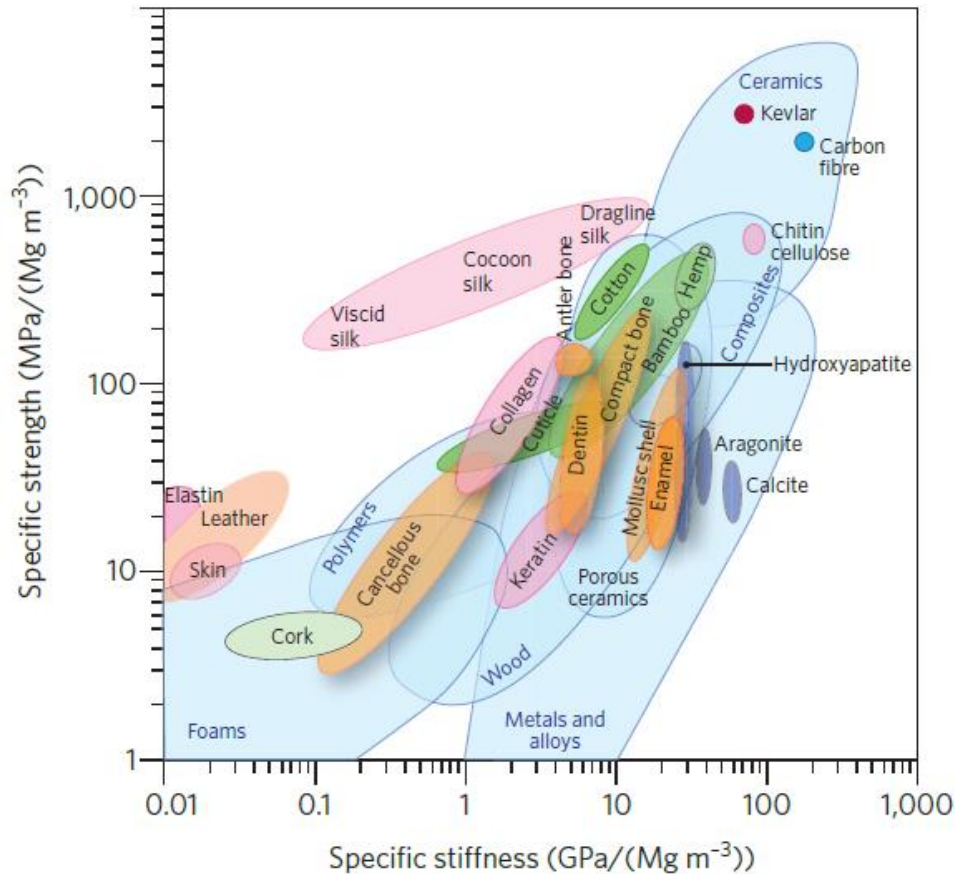
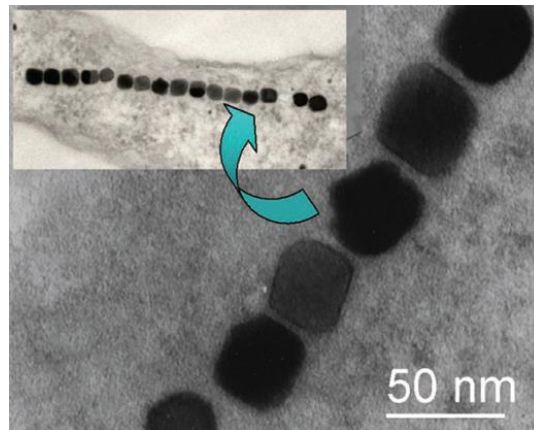


Figure 1.1: Comparaison des résistances mécaniques spécifiques (specific strength) et des rigidités spécifiques (specific stiffness) des matériaux vivants par rapport aux matériaux synthétiques [6].

Ces matériaux vivants sont utilisés pour le prototypage en ingénierie des matériaux. Voici ci-dessous quelques exemples.

### II.3.1. Les bactéries magnétotactiques

Les bactéries magnétotactiques, tels que l'« Aquaspirillum magnetotacticum », sont des micro-organismes capable de se déplacer le long de lignes d'un champ magnétique. Elles sont formées de petites particules de magnétites alignées ( $Fe_3O_4$ ) qui ont des géométries ordonnées et qui sont parfaitement cristallines (monocristallines) (Figure 1.2). Ces particules magnétiques sont des dispositifs de détection qui dirigent les bactéries vers les sédiments anaérobiques.



**Figure I.2: Micrographies par MET montrant les nanoparticules de magnétites dans la bactérie « *Aquaspirillum magnetotacticum* » [3].**

### **II.3.2. Les éponges d'antarctique**

Les éponges d'antarctique, tels que le « *Rosella Racovitzae* », sont des espèces qui possèdent des spicules qui font circuler la lumière comme le font les fibres optiques (Figure I.3). Ces éponges vivent à environ 100 à 200 mètres de profondeur sous les icebergs et dans des lieux obscurs. Cependant, grâce à leurs fibres optiques naturelles, elles collectent la lumière solaire indispensable à leurs propres survies et à la survie des autres espèces marines environnantes telles que les algues vertes.

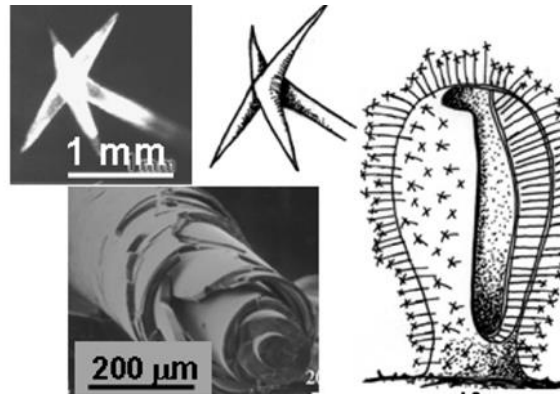


Figure 1.3: Les spicules de *Rosella racovitza* ayant des pointes en forme d'étoile à base de silice [5].

### II.3.1. L'émail dentaire

L'émail dentaire est une couche protectrice des tissus dentaire. Elle est considérée comme la matière la plus dure du corps humain et absorbe l'énergie pendant la coupe et la mastication des aliments. Son architecture tissée (Figure 1.4) est unique et fournit une résistance mécanique essentielle du réseau aux contraintes mixtes, empêchant ainsi la fracture.

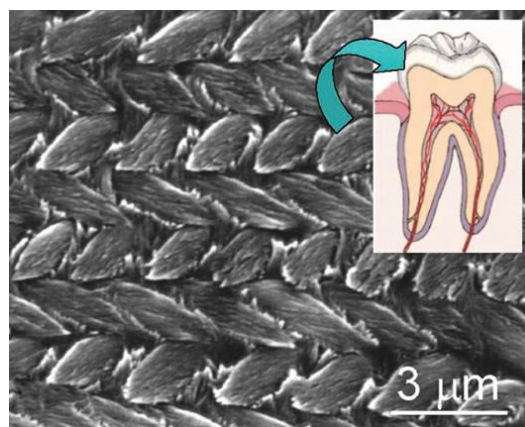


Figure 1.4: Micrographie par MEB de l'émail dentaire d'une souris, formée par des cristaux d'hydroxyapatite et schéma en coupe transverse d'une dent humaine [3].

### II.3.2. Les soies des toiles d'araignées

Les soies des toiles d'araignées (Figure 1.5) sont des fibres de protéines formées de deux constituants : une phase cristalline (feuilletts  $\beta$ ) majoritaire et riche en liaison

d'hydrogène, et une autre phase minoritaire amorphe. Elles se caractérisent par une grande rigidité (rigidité spécifique comparable à celle de l'acier), une haute ténacité, une grande énergie à la rupture et une capacité à une « super-contraction ». Ces excellentes propriétés sont attribuées à la coaction des effets des 2 phases : la phase cristalline qui engendre la rigidité et la phase amorphe qui engendre l'élasticité.



*Figure I.5: Image photographique d'une araignée avec ses soies.*

## II.4. La nacre des coquilles de mollusques

### II.4.1. Composition et architecture

L'intérieur de la coquille des ormeaux (mollusque marin) (Figure I.6) est constitué de nacre qui fait partie du système d'armure à deux couches utilisées par les coquillages pour se protéger des prédateurs et d'autres agressions.



*Figure I.6: Vue de la couche nacréée interne d'une coquille d'ormeau rouge [7].*

La nacre est un bio composite hybride lamellaire stratifié qui est constitué de la juxtaposition de deux phases [7] :

- Une phase inorganique (95% du volume) constituée de plaquettes d'aragonite ( $\text{CaCO}_3$  orthorhombique) de  $0,4 \mu\text{m}$  d'épaisseur et de  $8 \mu\text{m}$  de diamètre (Figure I.7).
- Une phase organique (5% du volume) constituée d'un mélange de bio-polymères de 10 à 50 nm d'épaisseur (des protéines et des polysaccharides intégrés).

L'architecture de nacre ressemble à une maçonnerie où les briques sont les plaquettes de  $\text{CaCO}_3$  et le mortier la protéine.

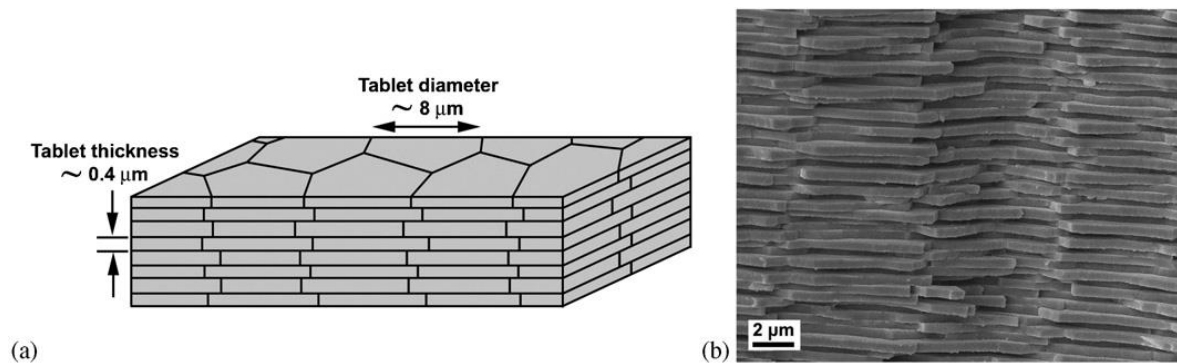


Figure I.7: a) Schéma de l'arrangement des plaquettes d'aragonite dans la nacre et b) micrographie par MEB d'une surface de fracture dans une nacre [7].

#### II.4.2. Caractéristiques mécaniques

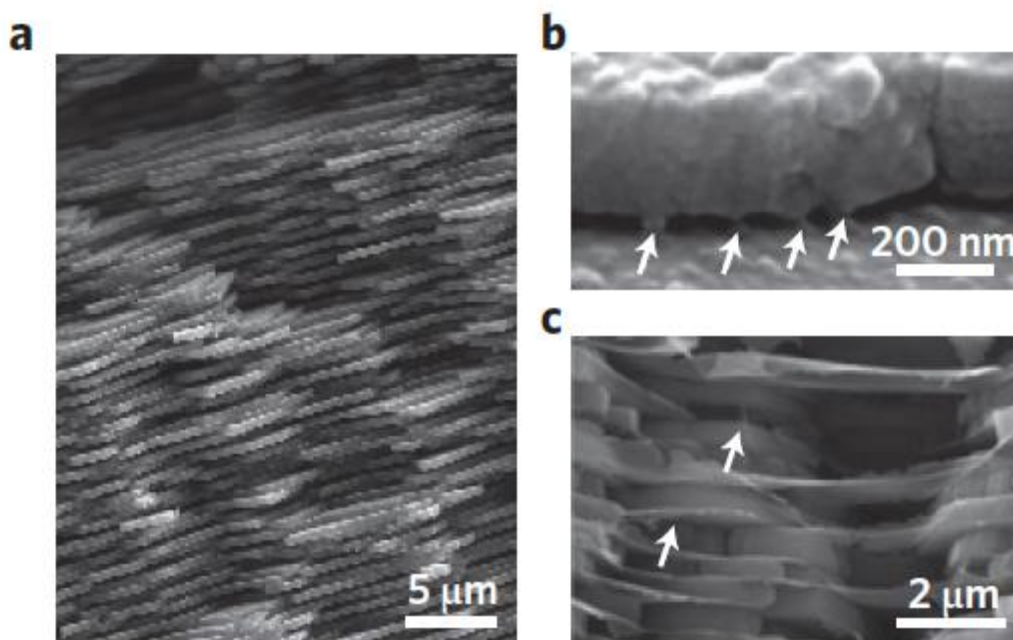
La nacre se caractérise par des propriétés mécaniques exceptionnelles qui sont attribuées à sa microstructure organisée à plusieurs échelles. La rigidité et la ténacité sont très supérieures à la céramique dont elle est constituée.

L'arrangement très régulier de ses phases constitutives combine l'élasticité de la matrice organique avec la résistance des plaquettes inorganiques d'aragonite. Grâce à leur architecture lamellaire en forme de brique et mortier, la nacre est caractérisée par une ténacité très importante. Les fissures se propagent à travers un chemin long et tortueux, dissipant ainsi l'énergie, avant que le matériau ne se casse. En fait, la matrice organique, présente entre les briques, aide à répartir les forces extérieures appliquées sur une grande surface, réduisant ainsi la force conduisant à la fissuration. En outre, la matière organique se déforme plastiquement pendant la fracture pour absorber une partie de l'énergie de la fissure qui se propage [6], [8].

Les propriétés mécaniques de la nacre montrent que l'énergie de fracture d'une nacre peut devenir mille fois supérieure à celle du matériau minéral pur ( $\text{CaCO}_3$ ). Sa ténacité est

également améliorée : la ténacité de l'aragonite est égale à  $0,25 \text{ MPa m}^{1/2}$ , alors que la ténacité de la nacre dépasse  $10 \text{ MPa m}^{1/2}$  (i.e. 40 fois plus).

Les principaux mécanismes de ténacité dans la nacre sont (i) le pontage des fissures associé à un glissement contrôlé et limité par les couches d'aragonite les unes sur les autres et (ii) une dissipation d'énergie viscoplastique dans la couche organique (Figure I.8). Les cisaillements de l'interface et le glissement des plaquettes minérales les unes sur les autres constituent le principal mécanisme de déformation. Le facteur de forme élevé des plaquettes maximise les zones de chevauchement et la charge transmise d'une couche à la suivante, par cisaillement d'interface. Ce cisaillement intercalaire limité à travers la phase organique permet une distribution de la contrainte, conférant ainsi une ténacité [9].



**Figure I.8:** a) Couche nacrée des coquilles de mollusques composée de plaquettes submicrométriques ordonnées à longue distance pour la déviation de la fissure, b) ponts inorganiques pour la redistribution des contraintes (flèches) et c) phase organique pour le glissement et l'absorption d'énergie (flèches) [10].

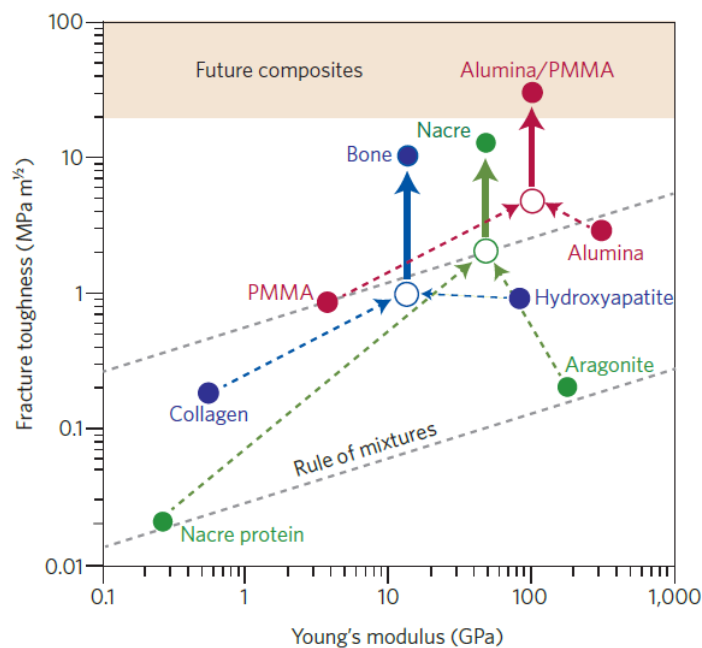
## II.5. Les composites lamellaires biomimétique (structure de nacre)

### II.5.1. Généralités

Aujourd'hui, les scientifiques et les ingénieurs sont attirés par les qualités distinctives des architectures complexes des structures biologiques tels que celles de la nacre qui offrent

une combinaison de propriétés mécaniques qui surpasse celles de leurs composants unitaires de plusieurs ordres de grandeur.

Par exemple, la Figure I.9 montre que pour des matériaux composites naturels, tels que l'os et la nacre, les valeurs de ténacité dépassent largement celles de leurs constituants et de leurs mélanges homogènes (comme indiqué par les lignes pointillées). En imitant l'architecture de la nacre dans un matériau composite synthétique une ténacité exceptionnelle pourrait ainsi être atteinte.



**Figure I.9: Des matériaux composites naturels, comme l'os (bone) et la nacre, et synthétique comme l'Alumine/PMMA, ont des valeurs de ténacité (fracture toughness) et des modules d'Young (Young's modulus) qui dépassent celles de leurs constituants et de leurs mélanges homogènes (« rule of mixtures » représentés par des lignes pointillées) [6].**

Les composites lamellaires stratifiés à structure nacre font l'objet d'études intensives pour un certain nombre d'applications potentielles: dispositifs électroniques, composants structuraux, armures, etc. Des systèmes céramique-céramique, céramique-polymère, métal-céramique, métal-métal et métal-intermétallique, qui ont la même structure biomimétique que la nacre, ont été fabriqués et ont démontré des propriétés physiques intéressantes. Différentes voies biomimétiques ont été utilisées pour fabriquer ce type de matériaux. Deux approches ont principalement été utilisées et sont basées sur [11], [12]:

- 1- La formation d'une nanostructure stratifiée par auto-assemblage.
- 2- Le dépôt séquentiel des constituants à la manière brique/mortier.

### II.5.2. Matériaux biomimétiques à base de céramiques et de polymères

L'approche la plus commune pour rendre une céramique tenace et résistante aux chocs thermiques est l'augmentation de la taille des grains (supérieur à plusieurs centaines de micromètres). Cependant, un tel grossissement affaiblit sa résistance mécanique. Des travaux ultérieurs ont montré que les céramiques pures, dont la structure est inspirée de la nacre ont une ténacité, présentent une résistance et une rigidité améliorées à haute température [12].

Un des premiers exemples d'élaboration de matériaux composites inspirés de la nacre (plaquettes de SiC revêtues de graphite pour surmonter la fragilité de la céramique) a été rapporté en 1990. Pour ces matériaux bio inspirés, la dureté et la résistance à la rupture augmentent respectivement d'un facteur 5 et 100 par rapport au SiC monolithique [13]. Plus tard, des composites lamellaires de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BN ont été fabriqués de la même manière [14].

En utilisant l'approche brique-mortier, diverses techniques d'élaboration ont été utilisées telles que le coulage en bande combiné avec le pressage à chaud, le frittage par réaction et l'infiltration chimique en phase vapeur. Cependant ces techniques ne permettent pas le contrôle de la microstructure à l'échelle nanométrique et donc la modification et l'optimisation de la réponse mécanique du matériau.

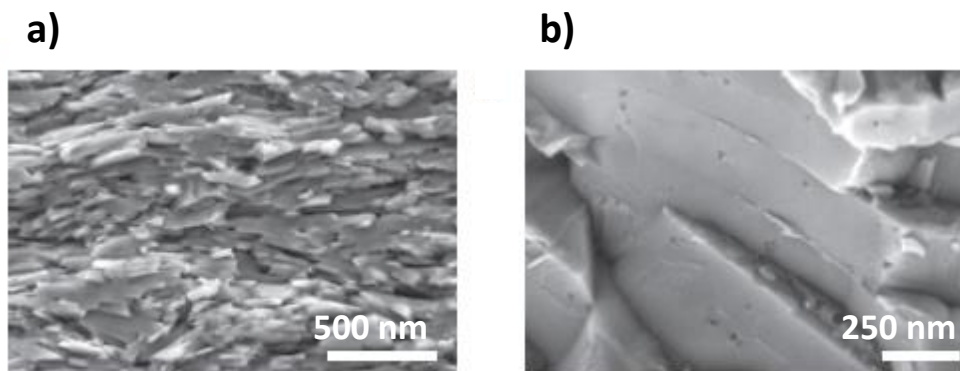
En utilisant l'approche d'auto-assemblage plusieurs exemples de matériaux composites biomimétiques ont été fabriqués par dépôt physique en phase vapeur (couches minces). Différentes plaquettes de céramique ont été utilisées en tant que renforts inorganiques pour la fabrication des composites à matrice polymère, y compris le verre, le graphite, le carbure de silicium, le mica, le talc, les argiles. Une forte augmentation de la rigidité et de la résistance a été obtenue pour de faibles concentrations en plaquettes, en particulier dans le cas de polymères renforcés par des particules d'argile nanométriques [15]–[17]. Cependant, ces techniques sont limitées aux films minces ou aux échantillons microscopiques.

Une nouvelle technique, le/la « freeze-casting », qui a été mise au point pour fabriquer des matériaux céramiques lamellaires biomimétiques, fournit un moyen d'imiter les conceptions structurelles naturelles sur plusieurs échelles de longueur (Figure I.10). Elle a été



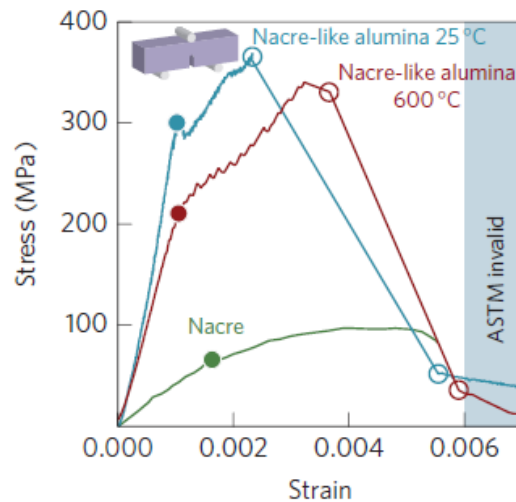
utilisée pour la première fois pour l'élaboration d'un matériau à base d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) à structure nacre [18].

Le principe de base est la congélation contrôlée de suspensions à base d'alumine dans de l'eau. Ainsi, des plaquettes micrométriques et nanoparticules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et une faible quantité de Si ont été utilisés comme briques et mortier respectivement. Tous ces constituants sont incorporés dans une suspension aqueuse qui est ensuite gelée par passage sur une plaque réfrigérée. Les cristaux de glace s'alignent parallèlement à la direction de l'écoulement et forment une sorte de gabarit alignant les plaquettes de céramiques dans la même direction. La glace est ensuite sublimée sous pression réduite ce qui génère une structure lamellaire macroporeuse [10], [19].



**Figure I.10: Micrographies MEB d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à structure nacre préparé par congélation (i.e. « freeze casting ») [10].**

Les niveaux de ténacité de ces matériaux dépassent de plusieurs ordres de grandeurs ceux des céramiques de même composition et granulométrie. Ils sont aussi plus importants que ceux de la nacre seule comme le montre la Figure I.11. Les courbes de traction mettent en évidence la possibilité d'augmenter la ductilité des céramiques même en l'absence d'une phase polymère absorbant l'énergie.



**Figure I.11:** Courbes contrainte-déformation (stress-strain) d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à structure nacre préparé par congélation (nacre like alumina) et de la nacre naturelle (les ronds pleins sur les courbes indiquent l'initiation d'une propagation de fissure stable, les cercles indiquent le début et la fin de la propagation de fissure instable) [10].

Des composites tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Si}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HA}$  (hydroxyapatite), époxyde/HA,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PMMA}$ ,  $\text{SiC}/\text{PMMA}$  ont été fabriqués par cette technique de congélation. Ils démontrent d'excellentes ténacités et une résistance à la rupture ainsi qu'une rigidité améliorée. Ces augmentations de propriétés mécaniques sont attribuées :

- 1) à la microstructure lamellaire,
- 2) à la surface rugueuse des lamelles,
- 3) aux mécanismes de renforcement extrinsèque tels que le pontage qui empêchent le décollement et limitent le glissement des plaquettes,
- 4) à la déformation inélastique des couches ductiles,
- 5) à la bonne liaison entre les phases et donc la résistance à la délamination de l'interface brique/mortier qui entraîne une déflexion importante de la fissure et une déformation par cisaillement de la matrice avant l'extraction des plaquettes.

### II.5.3. Matériaux biomimétiques à base métallique

La structure biomimétique des nacres est la première architecture hiérarchique qui a été utilisée pour l'amélioration des performances des matériaux composites à matrice métallique (MCM). Dans ce type de matériaux, la nature, la géométrie, la taille et la fraction

volumique des constituants ainsi que les procédés de fabrication permettent le contrôle des propriétés physiques des matériaux biomimétiques [11].

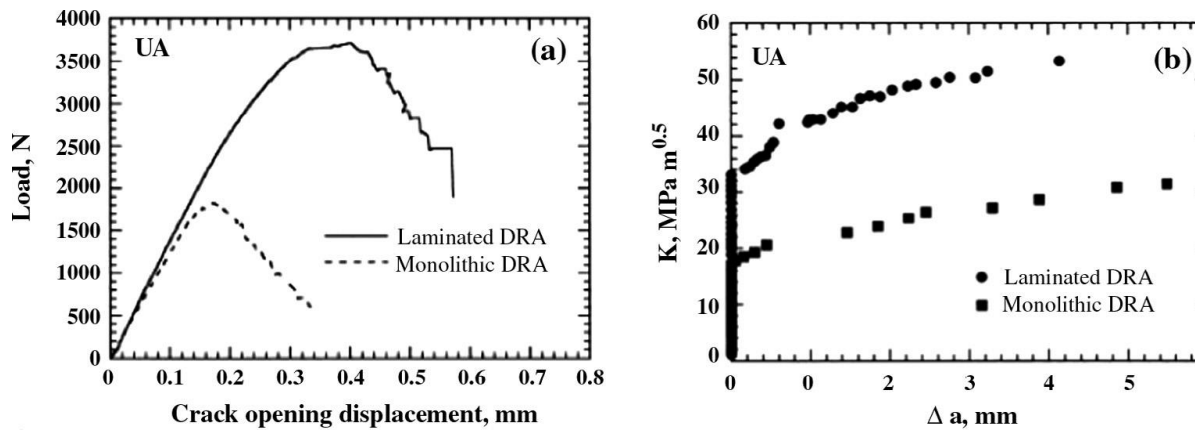
Diverses techniques ont été utilisées pour la fabrication des MCMML lamellaires à structure nacre. Ces techniques peuvent être classées en trois catégories [20], [21]:

- 1- Le collage (soudage) (bonding) : liaison des matériaux, sous forme des feuillets solides, aux interfaces par adhésion (adhesive bonding), fusion, infiltration, diffusion, réaction et par déformation (e.g. extrusion et roll bonding). La préparation de la surface du composant, la température et la pression, l'interdiffusion et les réactions chimiques entre les composants influent grandement sur la microstructure, la chimie et la force des liaisons aux interfaces et donc sur les propriétés physiques et mécaniques globales des matériaux lamellaires stratifiés (e.g. Al/Ni, Al/SiC, Cu/Pd).
- 2- Le dépôt : Les techniques de dépôt (chimique ou physique ou électrochimique par phase vapeur) impliquent un transport à l'échelle atomique ou moléculaire des matériaux constitutifs. Ces techniques sont lentes coûteuses et limitées à des échantillons microscopiques ou à des films minces (e.g. les matériaux composites à base de Cu, Ni et Cr).
- 3- La pulvérisation (spray forming): Ces techniques impliquent l'atomisation des métaux sous forme de gouttelettes de tailles contrôlées (micrométriques) sur les briques rigides (e.g Al/SiC).

Le comportement mécanique de ces matériaux montre une amélioration de la ténacité, de la résistance aux chocs et de la propriété de fatigue. Ces améliorations sont dues à la faible délamination des interfaces, qui induit une forte résistance à la propagation de la fissure par la déflexion des fissures. L'inhibition de la délamination est considérée comme empêchant la formation des fissures dans la couche la moins ductile.

Dans le domaine des structures stratifiées, les matériaux à base de Cu et d'Al sont largement étudiés en raison de leurs excellentes propriétés physiques [22], [23].

Les matériaux composites lamellaires Al/SiC ont montré un durcissement beaucoup plus élevé que les composites non lamellaires, ce qui démontre l'effet extrinsèque de la stratification. Elle permet également la dispersion des contraintes sur une grande surface ce qui est bénéfique pour améliorer la tolérance aux contraintes du matériau. La ténacité de ces matériaux composites stratifiés est augmentée de 79 % par rapport aux composites non lamellaires; la résistance à la fissuration est quatre fois plus élevée (Figure I.12)[24], [25].



**Figure I.12:** Courbes représentant a) la variation du déplacement de l'ouverture de la fissure (crack opening displacement) en fonction de la charge appliquée (load), b) La résistance à la fracture ( $K$ ) des composites Al/SiC lamellaire (laminated DRA) et non lamellaire (Monolithic DRA) [26].

L'augmentation des propriétés physiques des matériaux stratifiés est due à l'uniformité et à l'homogénéité de la déformation dans le cas des matériaux stratifiés. L'analyse des microstructures des matériaux composites stratifiés après déformation montre des bandes de glissement représentant les déformations plastiques. Ces bandes sont présentes sur toute la longueur de l'échantillon des matériaux composites stratifiés alors qu'elles sont concentrées très près de la surface des fractures pour les matériaux composites non stratifiés [26].

Des matériaux composites lamellaires Cu-CuAl-Al ont été fabriqués pour des applications électriques. Les tests mécaniques ont montré (i) une résistance à la traction proche de celle du cuivre pur et (ii) une ductilité beaucoup plus importante que celle des intermétalliques Cu-Al[27].

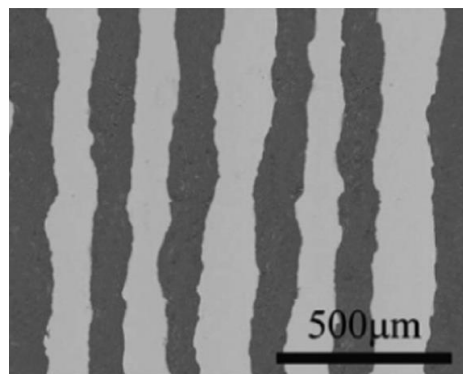
#### II.5.4. Matériaux biomimétiques à base de Ti

Les matériaux composites lamellaires à matrice de Ti sont largement étudiés. A titre d'exemple, les composites Ti/Ti-TiB laminés présentent d'excellentes propriétés mécaniques. Il a été rapporté que la micro-stratification, la combinaison des propriétés entre une couche ductile (Ti) et une autre plus rigide (Ti-TiB) ainsi que le mélange des morphologies des grains (les grains fins équiaxes de la couche Ti-TiB et les grains colonnaires de la matrice Ti), permettent d'améliorer les performances mécaniques du titane [12].

Afin d'améliorer les faibles ductilité et ténacité et de conserver la dureté élevée des composés intermétalliques TiAl, des matériaux composites Ti/TiAl stratifiés ont été élaborés par laminage à chaud suivie d'un frittage de feuillets de Ti et de TiAl. Les résultats ont montré une amélioration de la résistance à la fracture et de la ténacité comparées à l'intermétallique

$\text{Al}_3\text{Ti}$ . Cette amélioration significative de la ténacité est obtenue en étirant plastiquement les couches de titane ductiles non fissurées qui peuvent ainsi combler les fissures [28]–[30].

D'autre exemple de composites lamellaires stratifiés à base de Ti tels que : Ti/Ti-SiC, TiNi/Ti<sub>2</sub>Ni, TiB<sub>2</sub>/TiAl TiB<sub>2</sub>/NiAl et Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/TiAl ont été fabriqués par soudage par diffusion. Ils démontrent que leur microstructure lamellaire (la microstratification) et l'affinement des grains de la matrice contribuent à l'amélioration significative du module élastique, de la résistance à la traction à haute température et de la ductilité par rapport aux matériaux conventionnels non lamellaires[31]–[34].



*Figure I.13: Micrographies MEB (BSE) d'un composite Ti/TiB<sub>2</sub>-Al préparé par laminage à chaud [35].*

### **II.6. Métallurgie des poudres en utilisant des plaquettes métalliques : Flakes powder metallurgy**

En général, les techniques de métallurgie utilisées pour la fabrication des MCMM sont divisées en deux voies : la voie liquide et la voie solide. Depuis 2010, une nouvelle stratégie de métallurgie des poudres, intitulée « flakes powder metallurgy » (FPM), a été développée pour fabriquer des MCMM avec des architectures hiérarchiques lamellaires inspirées de l'architecture de la nacre.

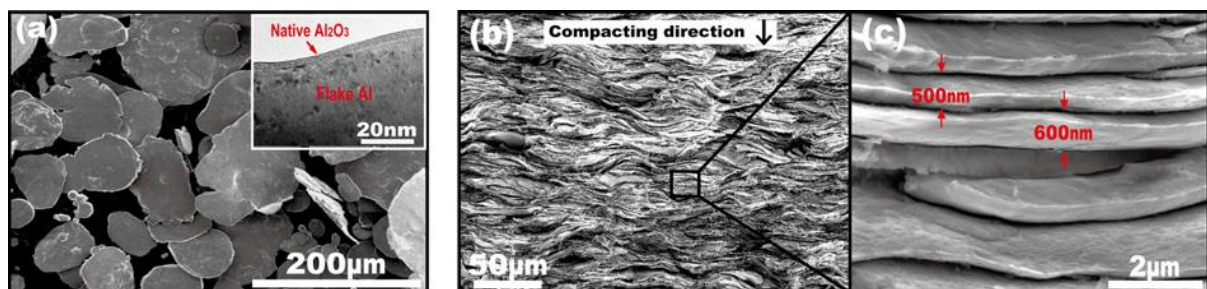
Le principe de cette technique consiste à contrôler la morphologie de la poudre métallique en utilisant une poudre sous forme de plaquettes 2D. Cette morphologie spécifique des poudres métalliques engendre une architecture lamellaire du matériau après densification ainsi qu'une meilleure dispersion du renfort. Pour ce faire, trois étapes sont nécessaires [36]:

- 1- La préparation de la poudre métallique sous forme de plaquettes par broyage mécanique de la poudre sphérique.
- 2- Le mélange de la « poudre plaquette » avec le renfort.
- 3- La mise en forme et la consolidation des matériaux composites.

La Figure I.14 résume la stratégie FPM pour la fabrication des matériaux composites lamellaires Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette figure montre la microstructure des plaquettes d'Al élaborées par broyage mécanique (BM) ainsi que l'architecture lamellaire du matériau après compactage.

Durant le frittage sous pression uniaxiale, les plaquettes métalliques tendent à s'aligner à plat les unes sur les autres perpendiculairement à l'axe de pression afin de minimiser l'énergie potentielle sous les champs de force appliqués (*i.e.* la pression). Cette stratification engendre l'architecture lamellaire du matériau dense.

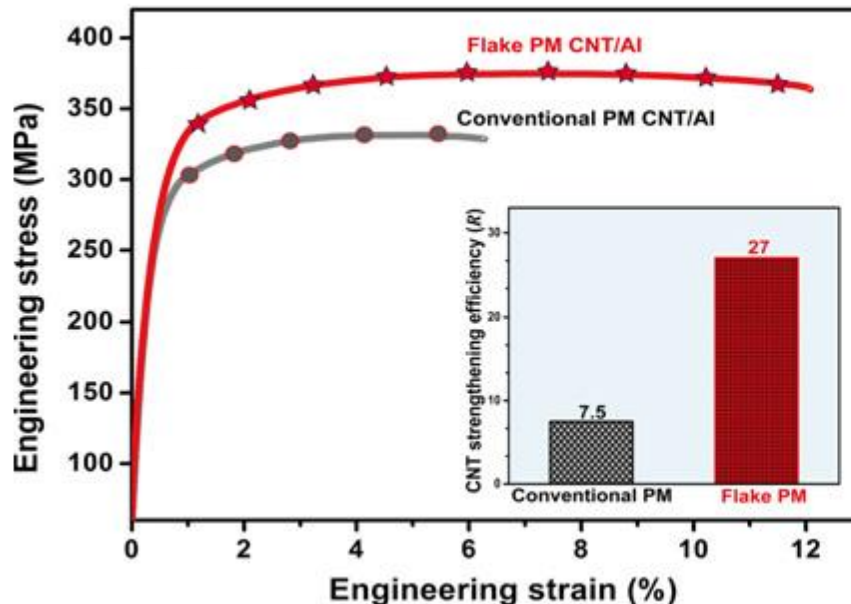
Cette technique peut être utile pour la dispersion de renforts nanométriques tels que le graphène (structure 2D) (ce qui est un défi pour la MP conventionnelle). Le facteur de forme élevé des plaquettes métalliques rend leurs densités apparentes plus faibles permettant une distribution homogène du renfort nanométrique.



**Figure I.14: Micrographies MEB montrant a) les plaquettes d'Al préparées par BM (l'encadré montre la formation native d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la surface de l'Al après traitement thermique sous air); b) et c) (= zoom de b) la stratification des plaquettes d'Al perpendiculairement à l'axe de pression (compacting direction) [37].**

La FPM s'est révélée efficace pour la fabrication des MMC à matrice Al et Cu tels que Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al/NTC, Al/graphène et Al/B<sub>4</sub>C. Elle a permis une amélioration du module d'Young, de la résistance à la traction et de la ténacité des MCM par rapport aux matériaux monolithiques. D'autres propriétés physiques (thermique et électrique) ont également été améliorées. Par exemple, elle a permis la fabrication de composites Al/NTC, avec une augmentation de la résistance à la traction de 13,6% et une augmentation de l'ordre de 50% de l'allongement à la rupture par rapport aux composites préparés par PM conventionnelle

(Figure I.15). Elle a également permis une excellente combinaison de la résistance mécanique (262 MPa) et de la ductilité (22,9%) dans les matériaux composites Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ceci n'avait pas été possible avec d'autres techniques de PM y compris en utilisant des processus extrêmes de mise en forme tels que l'ECAP (Equal Channel Angular Pressing) [37]–[41].



*Figure I.15: Propriétés de traction des composites Al/NTC fabriqué par FPM et PM conventionnel (l'encart montre les efficacités de renforcement pertinentes des NTC) [40].*

La dispersion uniforme des renforts assure l'uniformité de structure des matériaux et empêche ainsi la détérioration des propriétés mécaniques provoquées par l'agglomération du renfort. De plus, la forme plaquette de la poudre et donc la texture et la stratification du matériau massif permettent l'amélioration de la résistance mécanique et de la ductilité. A titre d'exemple, pour le composite Al/CNT fabriqué par FPM, l'analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) montre une forte texturation suivant le plan (111) de la phase cubique à faces centrées (cfc) de l'Al qui est un plan de glissement de cette phase. Cette texturation explique l'augmentation de la limite d'élasticité (environ 10%) et l'amélioration de la résistance mécanique du matériau lamellaire par comparaison au matériau composite non lamellaire.

Cet effet de texturation a été mis en évidence par la mesure du facteur de Schmid dans ces composites stratifiés produits. Il a ainsi été montré que le facteur de Schmid des matériaux composites lamellaires est plus faible que celui des matériaux composites non lamellaires ce

qui indique la nécessité d'avoir, dans le cas des matériaux lamellaires, une contrainte macroscopique plus importante pour l'activation des systèmes de glissement (loi de Schmid) [41].

Une des principales raisons de l'augmentation de la ductilité de ces matériaux est la nano-structuration. La densité de dislocations présente dans des matériaux composites Al/NTC est beaucoup plus élevée que celle dans l'Al pur (avec une taille de grain similaire). Les matériaux composites nano-laminés, qui ont une distribution alignée bidimensionnelle des NTC, ont une efficacité de rétention de dislocations supérieure à celle des composites ayant une distribution aléatoire tridimensionnelle des NTC. L'augmentation de la densité des dislocations favorise les déformations plastiques et permet un taux élevé de durcissement et conduit à des contraintes uniformes [40]. Cette accumulation des dislocations par les nano-renforts alignés a été rapportée également dans des matériaux composites Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C préparés par FPM [42]. Des études des effets de l'épaisseur des plaquettes métalliques ont été réalisées, il a été montré que dans le cas des composites Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 500 nm est l'épaisseur optimale pour une meilleure ductilité et rigidité du matériau [43].

### III- Le Titane

#### III.1. Généralités

Le titane (Ti) est le neuvième élément dans l'ordre d'abondance dans l'écorce terrestre présent sous forme de deux minerais : le rutile (TiO<sub>2</sub>) et l'ilménite (FeTiO<sub>3</sub>). Il représente 0,6% de la croûte terrestre et se classe 4<sup>ème</sup> des métaux les plus abondants après le fer, l'aluminium et le magnésium. Il a été découvert en 1790 par le chimiste anglais William Gregor. Son nom vient directement de la Grèce antique où Titan était le symbole de la force et du pouvoir. En 1940, un chimiste Luxembourgeois, Guillaume Kroll, met au point un procédé de production industrielle du Titane (procédé de Kroll), par chloration du titane à 1000 °C, puis sa réduction en utilisant du sodium ou du magnésium liquide [44].

Les propriétés mécaniques du Ti et de ses alliages en font un matériau compétitif depuis les températures cryogéniques jusqu'à environ 550°C. Sa masse volumique de l'ordre de 4,5 g/cm<sup>3</sup>, qui le situe entre l'aluminium (2,7 g/cm<sup>3</sup>) et l'acier (7,9 g/cm<sup>3</sup>) (Tableau I.1), lui permet d'alléger les structures notamment dans le domaine aéronautique.

Le titane est utilisé pour plusieurs de ses propriétés et en particulier pour ses bonnes propriétés mécaniques combinées à sa faible densité (*i.e.* propriétés spécifiques) et sa résistance à la corrosion (Tableau I.1) qui est due à la formation d'une couche d'oxyde passive



(TiO<sub>2</sub>) superficielle de quelques nm d'épaisseur. C'est un matériau utilisé dans beaucoup de secteurs industriels tels que l'industrie chimique, l'aérospatial, l'aéronautique, le transport, les articles de sport et le domaine biomédical [45]. La Figure I.16 résume les principales applications des alliages de Ti.

Tableau I.1 : Caractéristiques et propriétés du Ti comparées à celles d'autres matériaux métalliques [46].

Caractéristiques	Ti	Al	Fe	Ni
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	4,5	2,7	7,9	8,9
Température de fusion (°C)	1670	660	1538	1455
Conductivité thermique (W/Mk)	15-22	221-247	68-80	72-92
Résistivité (Ωm)	4,78.10 <sup>-9</sup>	27.10 <sup>-9</sup>	104.10 <sup>-9</sup>	70.10 <sup>-9</sup>
Module d'Young (GPa)	115	72	215	200
Limite d'élasticité (MPa)	1000	500	1000	500
Coefficient de poisson	0,33-0,34	0,33	0,21-0,259	0,312
Résistance à la corrosion	Très élevée	Élevée	Faible	Faible
Sensibilité à l'oxygène	Très élevée	Élevée	Faible	Moyenne

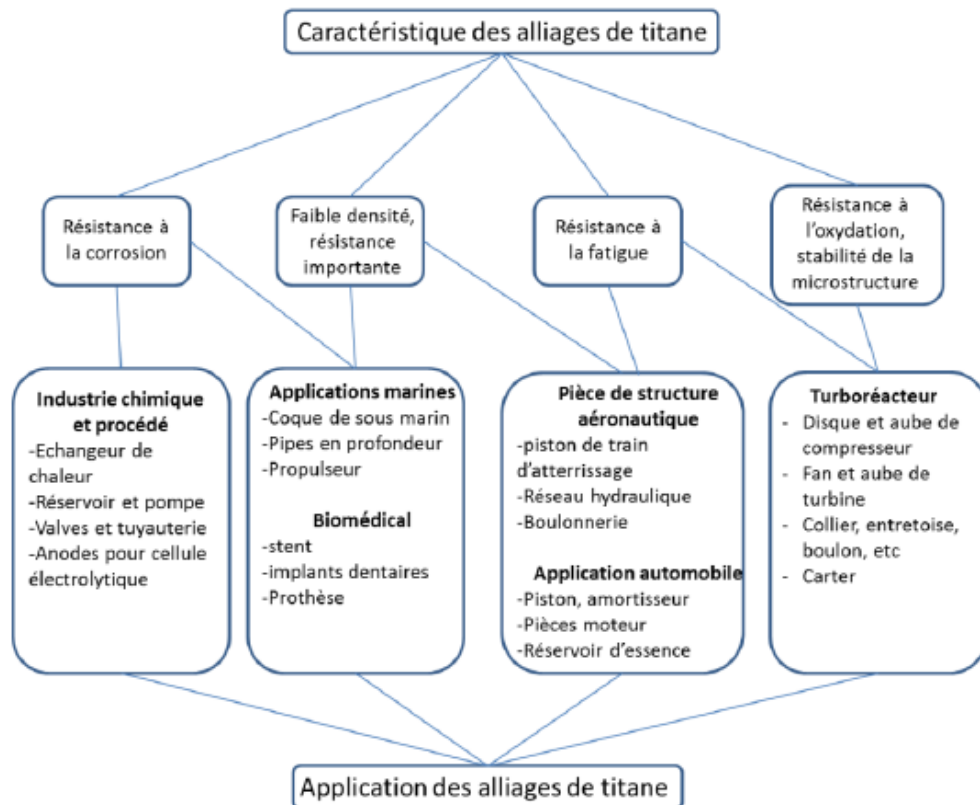


Figure I.16: Domaines d'utilisation des alliages de titane dans l'industrie [47].

### III.2. Structure cristallographique

Le Ti cristallise dans diverses structures cristallines stables dans une plage de température particulière. Le Ti pur présente à basse température (*i.e.* jusqu'à 882°C) une structure hexagonale compacte (hcp), appelée  $\alpha$ -Ti (groupe d'espace : P63/mmc). À plus haute température, le Ti cristallise dans une structure cubique centrée (bcc), appelée  $\beta$ -Ti. La transformation complète d'une structure cristalline en une autre est appelée transformation allotropique [44].

La Figure I.17 montre les structures hcp de  $\alpha$ -Ti et bcc de  $\beta$ -Ti. Les paramètres de maille pour  $\alpha$ -Ti à température ambiante sont :  $a = 0,295$  nm et  $c = 0,468$  nm. Ces valeurs conduisent à un rapport  $c/a$  égal à 1,587 légèrement inférieur au rapport de compacité idéale (1,633). La phase  $\alpha$ -Ti est qualifiée de ce fait d'hexagonal pseudo compact. Cette phase comporte trois types de plans denses, le plan basal  $\{0001\}$ , les plans prismatiques  $\{1010\}$  et les plans pyramidaux  $\{1011\}$  (Figure I.17 (a)).

La phase bcc du  $\beta$ -Ti cristallise avec un groupe d'espace  $Im3m$  et un paramètre de maille  $a = 0,332$  nm et présente un seul plan dense qui est le plan  $\{110\}$  (Figure I.17 (b)).

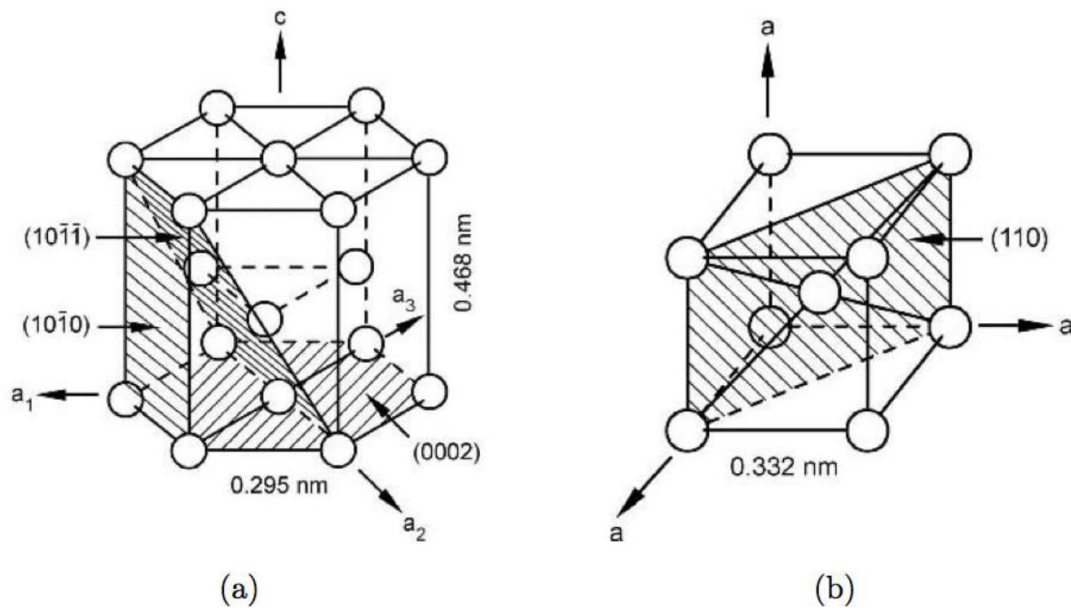


Figure I.17: Représentation schématique a) de la maille conventionnelle de la phase  $\alpha$  et b) de la phase  $\beta$  du titane pur [44].

### III.3. Les alliages de Ti

#### III.3.1. Généralités

Le Ti est souvent utilisé sous forme d'alliages afin de pallier à certains manques du titane pur. Il peut former des solutions solides avec un grand nombre d'éléments d'addition, en substitution ou en insertion dans le réseau selon leurs natures. Ces éléments jouent un rôle dans le domaine de stabilité des phases  $\alpha$  et  $\beta$  en diminuant ou en augmentant la température de transformation allotropique. Ces éléments d'alliages (ainsi que les traitements thermomécaniques) confèrent aux alliages de Ti des propriétés modulables liées à la quantité et à la morphologie respective des deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

#### III.3.2. Les différents types des alliages

On distingue trois catégories d'éléments suivant leur tendance à augmenter la stabilité de l'une des phases et par conséquent à favoriser un certain type de microstructure : les éléments alphagènes, les éléments bétagènes et les éléments neutres (Figure I.18).

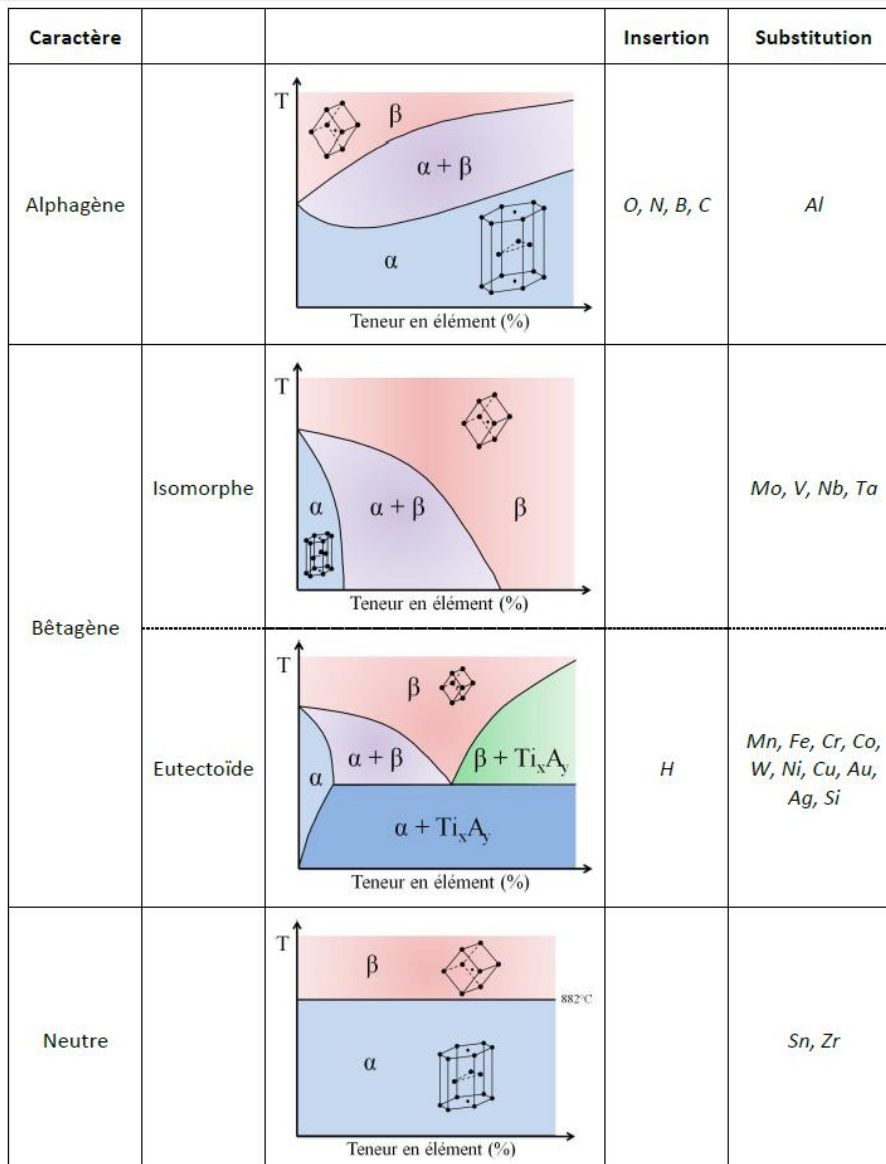


Figure I.18: Influence de différents éléments d'addition sur le transus  $\beta$  du Ti [48].

- Les éléments alphagènes élèvent la température de transition  $\alpha \rightarrow \beta$  et sont solubles dans la phase  $\alpha$ . Ils peuvent être des métaux (Al) ou d'autres éléments (O, N et C). L'aluminium, un des constituants majeurs des alliages de Ti, forme une solution solide de substitution et permet ainsi un durcissement important de la phase  $\alpha$ . Le plus utilisé de ces alliages  $\alpha$  est le TA5E (5% Al et 2% Sn). Le principal point faible de ces alliages  $\alpha$  est leur faible résistance à la corrosion.

- Les éléments bêtagènes abaissent la température de transition permettant l'existence de la structure  $\beta$  à température ambiante. On distingue 2 types d'éléments bêtagènes :

1) isomorphes qui présenteront une structure bcc car ils sont miscibles dans la phase  $\beta$  ; ils sont tous substitutionnels,

2) eutectoïdes qui présenteront des structures cristallographiques généralement différentes car ils ne sont que partiellement miscibles dans la phase  $\beta$ . Ils favorisent la précipitation de composés intermétalliques et sont interstitiels ou substitutionnels. L'alliage  $\beta$  le plus connu est le TV13CA (13% V, 11% Cr et 3% d'Al).

- Les éléments neutres n'ont aucune influence sur la température de transition et modifient les propriétés mécaniques et/ou de corrosion.

Les alliages de Ti sont classés en alliages  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  et  $\beta$ , avec une subdivision dans les alliages  $\alpha+\beta$  en quasi- $\alpha$  et en  $\beta$  métastable. Les alliages  $\alpha$  sont ceux contenant des éléments alphasènes ou neutres. Lorsqu'une faible fraction d'éléments bêtagènes (maximum 2 %) est ajoutée, les alliages sont désignés comme quasi- $\alpha$ . Les alliages  $\alpha+\beta$  présentent une fraction volumique d'éléments bêtagènes allant de 4 à 16 %. L'augmentation de la fraction d'éléments bêtagènes conduit à des alliages  $\beta$  métastables où la phase  $\beta$  ne se transforme plus en martensite. Lorsque la quantité d'éléments bêtagènes est suffisamment élevée (30 %), les alliages deviennent des alliages  $\beta$  monophasés [47], [49].

### III.3.3. Propriétés des alliages

Les propriétés des alliages de Ti sont principalement dépendantes de l'arrangement et de la fraction volumique de chaque phase ainsi que des traitements thermiques effectués (qui affecteront la microstructure). Ces différents paramètres sont résumés dans la Figure I.19.

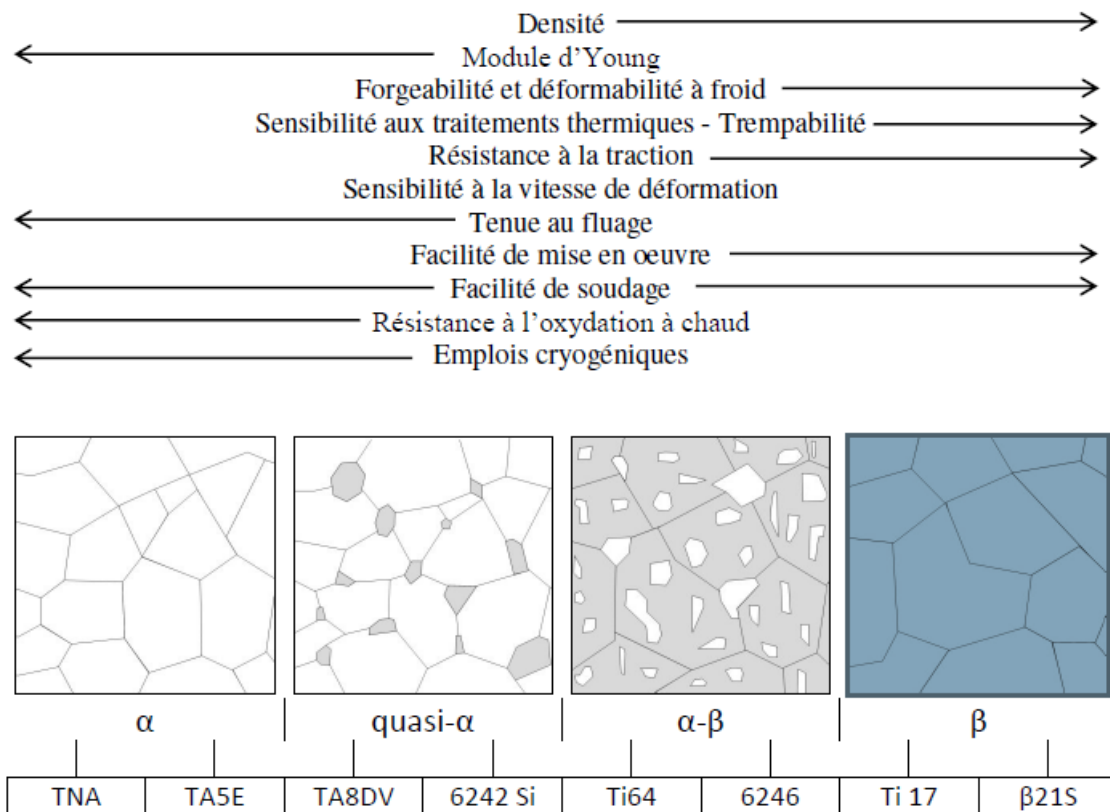


Figure I.19: Propriétés des alliages de titane en fonction de leur microstructure [46].

L'augmentation de la densité de la phase hcp des alliages  $\alpha$ , limite leurs déformations et de ce fait diminue leurs ductilités par rapport aux alliages  $\beta$ . Cependant cette densité de la phase hcp diminue le taux de diffusion ce qui augmente la résistance à la corrosion. Comparée à la phase  $\beta$ , la phase  $\alpha$  est caractérisée par (i) une plus grande résistance à la déformation plastique, (ii) des propriétés mécaniques et physiques anisotropes, (iii) une résistance au fluage plus élevée et (iv) une vitesse de diffusion plus faible.

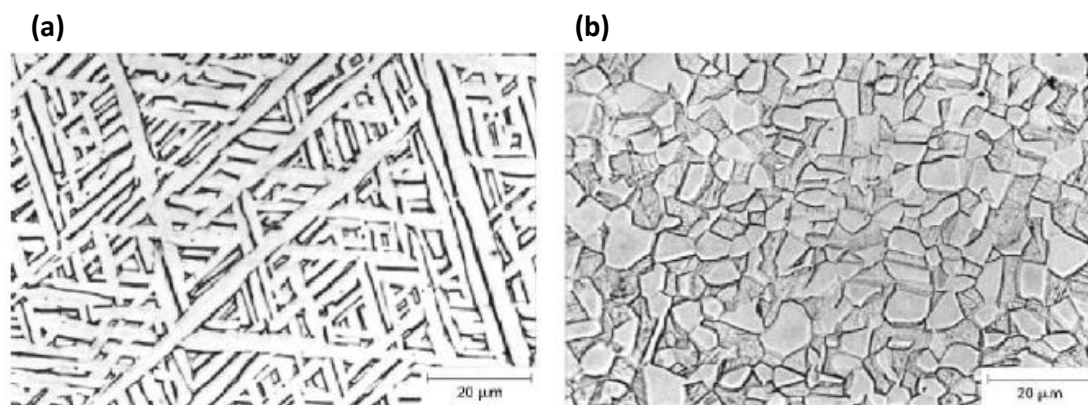
Les utilisations des alliages de Ti sont basées sur la nature des phases qui les composent [50]:

- Les alliages  $\alpha$  ont un excellent comportement à la corrosion, ce qui en fait un matériau de choix dans l'industrie de la chimie et de l'ingénierie des procédés.
- Les alliages quasi  $\alpha$  combinent le comportement au fluage des alliages  $\alpha$  et la bonne résistance mécanique des alliages  $\alpha+\beta$ . Ils sont surtout utilisés dans le domaine de l'aéronautique.
- Les alliages  $\alpha+\beta$  sont largement utilisés dans l'industrie en raison d'excellentes propriétés combinant tenue à la corrosion, bonne résistance mécanique et haute ductilité.

- Les alliages métastables  $\beta$  sont principalement utilisés pour leurs très hauts niveaux de résistance mécanique.

### III.3.1. Microstructures des alliages de Ti

La microstructure des alliages de Ti est décrite principalement par la taille et l'arrangement des phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Deux microstructures principales se distinguent : la microstructure lamellaire (Figure I.20 (a)), générée par la vitesse de refroidissement à partir de la phase  $\beta$ , et la microstructure équiaxe (Figure I.20 (b)) qui résulte d'un processus de recristallisation (traitement thermomécanique) dans le domaine  $\alpha+\beta$ . La vitesse de refroidissement ainsi que le domaine à partir duquel l'alliage est refroidi agiront sur la typologie de la microstructure. Plus la vitesse de refroidissement est rapide plus la microstructure est aiguillée (ou aciculaire)[44].



**Figure I.20: Micrographies MEB des microstructures de Ti a) lamellaires et b) équiaxes [51].**

Le Tableau I-2 montre l'influence de la microstructure des alliages de Ti sur quelques propriétés physiques.

Tableau I-2 : Influence de la microstructure des alliages de Ti sur différentes propriétés [52].

Propriété	Lamellaire	Equiaxe	Fine	Grossière
Module d'élasticité	o	+/-	o	o
Résistance	-	+	+	-
Ductilité	-	+	+	-
Ténacité	+	-	-	+
Amorçage de fissure	-	+	+	-
Propagation de fissure	+	-	-	+
Résistance au fluage	+	-	-	+
Superplasticité	-	+	+	-
Comportement à l'oxydation	+	-	+	-

### III.3.2. Elasticité

Le caractère anisotrope de  $\alpha$ -Ti a une influence sur les propriétés mécaniques du Ti monocristallin. Le module d'élasticité,  $E$ , d'un monocristal de  $\alpha$ -Ti pur à température ambiante varie en fonction de l'angle  $\gamma$  par rapport à l'axe  $c$ . Il a été observé que ce module varie de 145 GPa quand l'axe de contrainte est parallèle à l'axe  $c$  à 100 GPa quand l'axe de contrainte est perpendiculaire à l'axe  $c$  (Figure I.21). Des variations aussi importantes ont également été observées pour le module de cisaillement,  $G$ , des monocristaux ( $G$  varie de 46 GPa à 34 GPa pour des contraintes de cisaillement appliquées dans les plans  $\{0002\}$  ou  $\{1010\}$ , respectivement). Dans un  $\alpha$ -Ti polycristallin possédant une forte texture cristallographique, des variations moins prononcées des propriétés élastiques ont été observées.



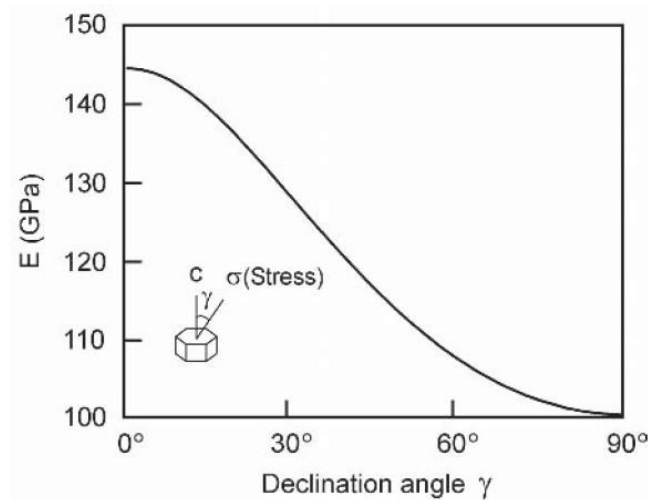


Figure I.21: Variation du module d'élasticité en fonction de l'angle  $\gamma$  [44].

### III.3.3. Plasticité

Les mécanismes élémentaires de déformation plastique dans les alliages de Ti sont basés sur le déplacement des défauts linéaires (dislocations) dans la maille cristalline. La direction de propagation des dislocations n'est pas quelconque. Elles se déplacent selon certaines directions de glissement (*i.e.* plans réticulaires spécifiques) correspondant généralement aux plans les plus denses. La combinaison d'un plan et d'une direction de glissement définit un système de glissement (figure I.22).

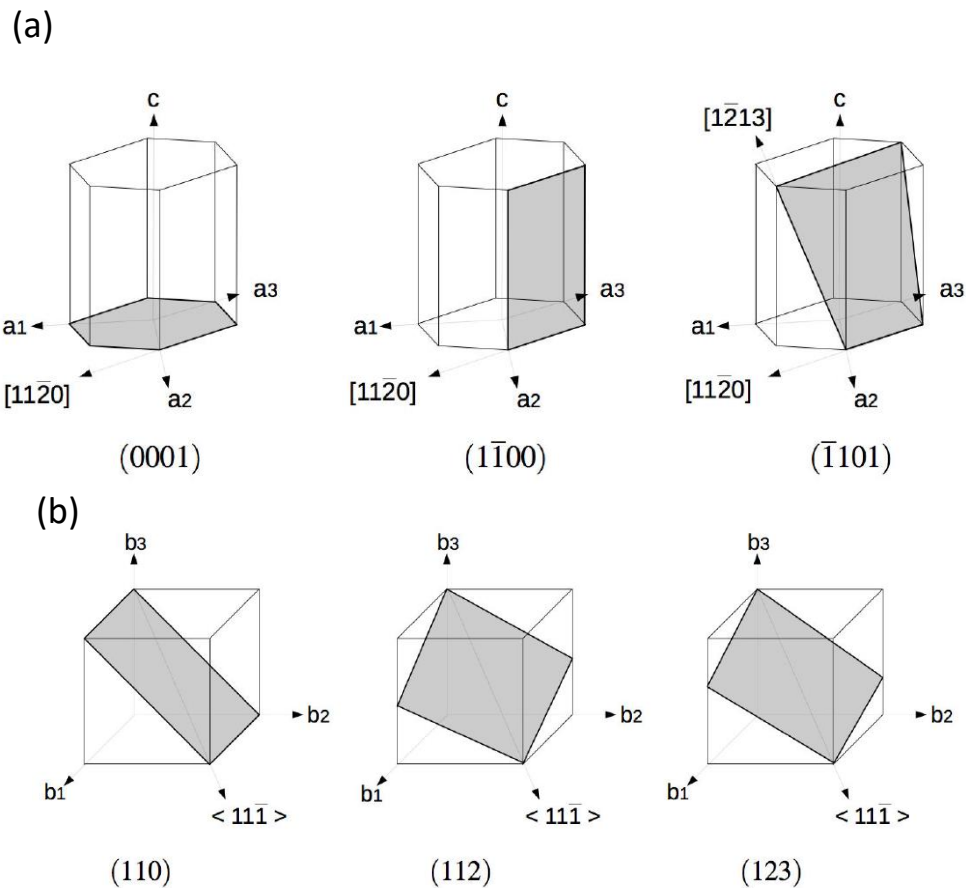


Figure 1.22: Plans de glissement des phases ( $\alpha$ ) (a) et ( $\beta$ ) (b) [46].

Les phases hexagonales, qui ont une plus faible symétrie que leurs homologues cubiques, possèdent un moindre nombre de systèmes de glissement. Au total, 15 systèmes de glissement ont été répertoriés pour un réseau hexagonal, contre un total de 48 dans le cas d'un réseau cubique centré.

Dans les alliages de titane alpha, la plasticité est liée au glissement principal qui se produit presque exclusivement dans la direction dense  $\langle 1120 \rangle$ . Cependant, il existe, suivant cette direction, deux plans de glissements principalement actifs qui sont: le plan prismatique et le plan basal [53].

Dans les matériaux cubiques centrés, les principaux systèmes de glissement font intervenir la direction dense  $\langle 111 \rangle$ . Ces glissements se font en général selon le plan dense (110), mais les plans {112} et {123} (plans quasi-denses) ont aussi été identifiés comme étant des plans de glissement actifs. Le nombre de systèmes de glissement dans la phase bcc est plus important que celui de la phase hcp, ce qui explique la ductilité plus importante de la phase  $\beta$ .

La multiplicité des plans et des directions de glissement ainsi que le pseudo compacité explique la ductilité importante du Ti, par comparaison aux autres métaux hexagonaux tels que le zinc et le magnésium (qui sont toutefois très ductiles).

### III.4. L'alliage TA6V

#### III.4.1. Généralités

L'alliage de titane dénommé TA6V de grade 5 a été et est toujours largement étudié et représente à lui seul 50 % de l'utilisation du marché de Ti. Il a été développé au début des années 1950 aux Etats-Unis, à l'Institut de Technologie de l'Illinois. Plusieurs raisons expliquent son succès : 1) Le bon compromis entre résistance mécanique et ténacité, en plus de sa faible densité et de son excellente résistance à la corrosion et 2) le bon équilibre de ses propriétés par rapport aux autres alliages. De ce fait, il est le plus développé et testé dans la mesure où il est très utilisé dans l'industrie aéronautique. Il est utilisé également dans d'autres domaines d'application (industrie chimique, aérospatiale, biomédicale ...). Le Tableau I-3 résume quelques unes de ses propriétés physiques [44].

**Tableau I-3 : Propriétés physiques de l'alliage TA6V [54].**

Propriété	Valeur
Dureté (Hv)	300-400
Modules d'Young (GPa)	110-140
Limite d'élasticité (MPa)	800-1100
eeRésistance maximale à la traction (MPa)	900-1200
Elongation à la rupture (%)	13-16
Ténacité (MPa √m)	33-110
Masse volumique (kg /m <sup>3</sup> )	4430
Conductivité thermique (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	7
Capacité thermique massique (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	530
Température de transformation allotropique (°C)	995

La composition chimique de cet alliage est de 6% en masse d'aluminium et 4% en masse de vanadium ainsi que d'éléments résiduels (0,25% de Fer et 0,2% d'oxygène). A température ambiante, le TA6V est biphasé ( $\alpha$  (hcp)+ $\beta$  (bcc)) avec un très faible pourcentage de phase  $\beta$ . L'aluminium améliore la résistance mécanique et la tenue au fluage, mais son pourcentage

est limité à 7% pour éviter des précipitations locales de phase  $Ti_3Al$  fragilisante. Le vanadium améliore la ductilité mais diminue la tenue à l'oxydation. Compte tenu de ses éléments d'alliage, la température de transus  $\beta$  de l'alliage TA6V est d'environ 1000 °C (e.g. 995°C). La microstructure de l'alliage dépend des traitements thermiques appliqués [55].

### III.5. Les composites Ti/TiC

Les matériaux composites à matrice métallique (MCMM) sont composés au moins de deux phases distinctes chimiquement et physiquement : une matrice métallique et un renfort qui peut être une céramique, un verre ou un métal. L'objectif des MCMM est d'obtenir des propriétés physiques non atteignables avec les différentes phases métalliques prises seules. Le renfort peut être soit continu (fibres, filaments), soit discontinu (whiskers, fibres courtes, nanotubes de carbone et graphène, particules). La matrice métallique peut être soit un métal pur, soit un alliage métallique.

Les propriétés spécifiques de la matrice et sa microstructure ainsi que ses modes de durcissement sont étroitement liés au type de renfort, à leur distribution, leur taille, leur géométrie et leurs propriétés intrinsèques. Il existe deux principales voies de fabrication des MCMM [56], [57]:

- La voie *in-situ* : les renforts sont créés par réaction chimique au sein de la matrice pendant l'élaboration des MCMM.
- La voie *ex-situ* : les renforts sont directement mélangés en phase solide avec la matrice métallique.

Le Tableau I-4 résume les avantages et les inconvénients de chacune de ces voies.

**Tableau I-4 : Avantages et inconvénients des voies d'élaboration des MCMM *ex-situ* et *in-situ* [58].**

Voie de fabrication	<i>ex-situ</i>	<i>in-situ</i>
<b>Avantages</b>	- Aucune limitation dans la nature du renfort. - Contrôle parfait du renfort.	- Interface matrice-renfort optimisée (sans porosité). - Dispersion uniforme des renforts.
<b>Inconvénients</b>	- Difficulté d'obtention d'une distribution uniforme. - Réactions non désirables aux interfaces matrice-renfort.	- Difficulté du contrôle de la taille et de la morphologie du renfort. - Limitation du choix du renfort.

Malgré ses caractéristiques mécaniques, le Ti présente une faible résistance à l'usure et une perte de sa résistance mécanique à température élevée ce qui limite ses applications dans de nombreux secteurs industriels. L'incorporation de renforts céramiques de haute résistance et rigidité peut permettre d'améliorer considérablement les performances mécaniques du Ti. Ainsi, les matériaux composites à matrice de Ti (TMC pour Titane Matrix Composites) offrent une combinaison de bonnes propriétés mécaniques et de durabilité à haute température. Les TMC ont des applications dans de nombreux domaines : automobiles, aérospatiales et militaires. Les premières études sur les TMC datent de plus de 30 ans, essentiellement à travers les matériaux Ti/fibres longues de SiC. Depuis, les études sur les TMC se sont concentrées sur les renforts particulaires, qui présentent moins de difficultés techniques de mise en œuvre. Les critères visés pour les TMC sont la combinaison d'un matériau léger qui présente de bonnes propriétés mécaniques à température ambiante et à chaud (*i.e.* jusqu'à 600°C). La plupart des renforcements discontinus sont des particules céramiques ou intermétalliques, tels que SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiC et TiB [59], [60]. Les renforts TiC et TiB sont les plus compatibles avec la matrice de Ti car ils ne forment pas de produits de réaction aux interfaces matrice-renfort qui pourraient affecter les propriétés physiques des TMC.

Les voies *ex-situ* utilisées pour la fabrication des TMC Ti/TiC ont montré une augmentation du module d'élasticité, de la résistance à la traction et de la dureté des alliages de titane avec addition d'une faible fraction volumique des particules de TiC [61]. La Figure I.23 montre l'amélioration apportée à l'alliage de Ti par l'ajout de particules de TiC, préparées par différents procédés de métallurgie des poudres. Les limitations de ce type de composites sont liées à l'interface entre les renforts et la matrice qui réduisent les propriétés des matériaux composites. Pour les renforts particulaires, la taille des renforts est déterminée par la taille des particules utilisées : plus les renforts sont fins (de l'ordre de 10 µm), meilleures sont les propriétés mécaniques. La rupture fragile intervient dans les renforts ainsi qu'aux interfaces matrice-renfort. Les renforts de grandes tailles agissent comme des concentrateurs de contraintes durant les efforts mécaniques [62].

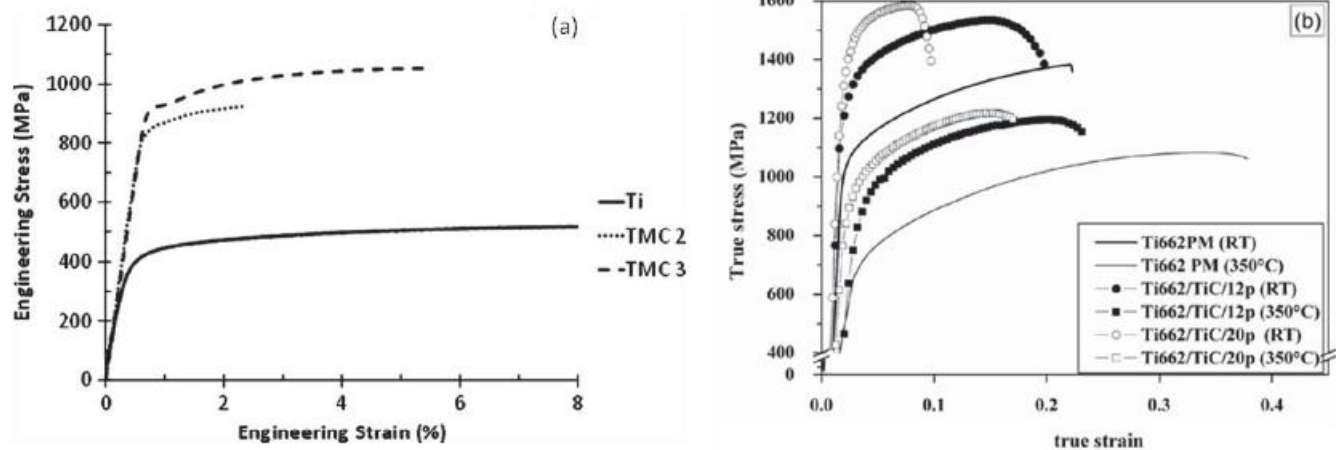


Figure 1.23: Courbes de traction de a) Ti pur et des composites Ti/TiC (TMC 2 et TMC 3) et b) des alliages Ti-6Al-6V-2Sn ainsi que des composites Ti-6Al-6V-2Sn/TiC 12 et 20% (à température ambiante et à 350°C) [63].

La voie *in situ* est une approche intéressante pour la fabrication des TMC Ti/TiC car elle permet de créer des liaisons chimiques fortes entre la matrice et le renfort. Diverses études se sont concentrées sur l'élaboration *in-situ* des TMC Ti/TiC [64]. Des nanoparticules (taille moyenne de 20 nm) de  $TiC_{0.6}$  ont été formées dans la matrice de Ti par frittage de poudre de graphite et de Ti pur [65]. D'autres études ont étudié la synthèse des composites Ti/TiC *in situ* par frittage SPS de poudre de Ti avec des nanotubes de carbone ou du noir de carbone [62], [66], [67]. Le frittage d'une dispersion de particules TiC lamellaires à l'échelle nanométrique dans une matrice Ti par fusion laser sélective a aussi été réalisé [68]. Enfin, un frittage conventionnel d'un revêtement de nanosphère résol (10-30 nm) avec de la poudre de Ti a été utilisé pour la fabrication des composites Ti/TiC [69].

## IV- La métallurgie de poudre

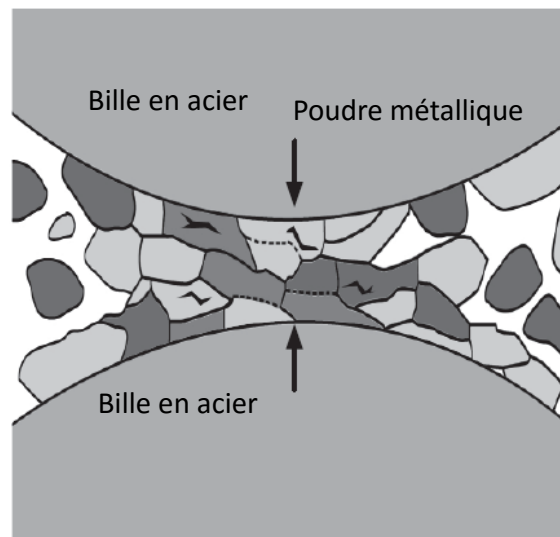
### IV.1. Le broyage mécanique

#### IV.1.1. Généralités

Le broyage mécanique (BM) a été étudié comme méthode de synthèse à partir des années 70. Il a été utilisé dans un premier temps comme voie de synthèse mécanique (mécano-synthèse) pour l'élaboration d'alliages pour des applications mécaniques. Deux terminologies sont employées pour définir le broyage : on parle de mécanosynthèse "mechanical alloying", quand les poudres initiales ont une composition différente de celle(s)

d'arrivée, et de "mechanical milling" dans le cas contraire. Grâce à l'énergie mécanique apportée, il est utilisé également pour la réduction de la taille des particules et/ou la modification de leurs morphologies.

Durant le BM, la poudre est soumise à une forte déformation du fait de l'impact généré par les collisions (billes-particules-billes ou billes-particules-paroi de la jarre) (Figure I.24).



*Figure I.24: Représentation schématique de la collision bille-poudre-bille pendant le BM d'un matériau [70].*

Les déformations engendrées peuvent entraîner l'aplatissement, le soudage à froid, la fracturation et le re-soudage des particules. Ces déformations agissent sur la particule comme des phénomènes d'écrouissage. Les matériaux ductiles (métaux, alliages) seront soumis à tous ces types de déformations alors que les matériaux fragiles (céramique, certains intermétalliques) ne seront soumis à aucune soudure mais seulement à la fracture. L'effet de la première étape du BM sur chacun de ces matériaux est montré dans la Figure I.25.

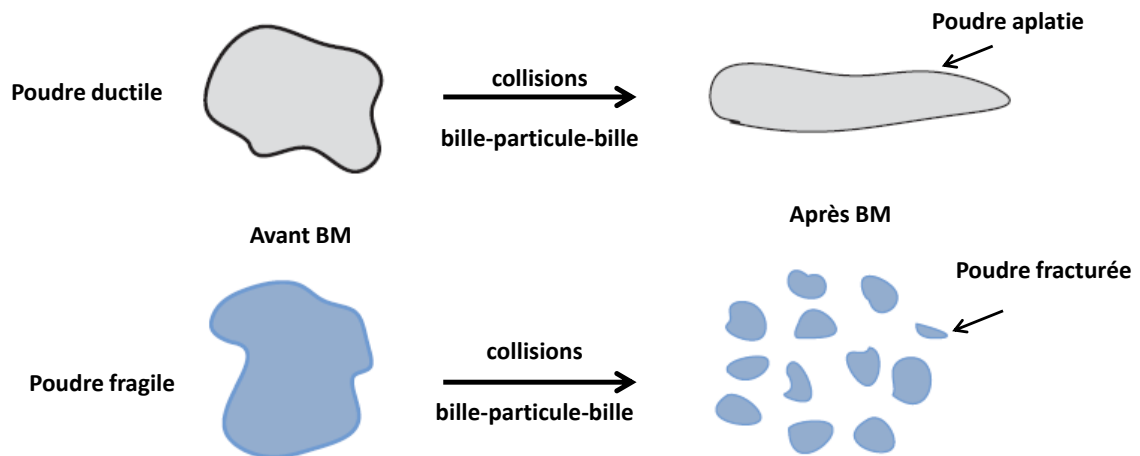


Figure I.25: Effets des déformations lors du BM pour des poudres ayant des propriétés mécaniques différentes [70].

Pour les poudres ductiles, le début du BM, lorsque les particules sont encore ductiles, conduira à la formation de grosses particules à cause du soudage. Ensuite, en poursuivant l'écrasement, les particules vont se fracturer par fatigue et par accumulation des dislocations qui produisent la fragilisation du matériau. A ce stade, un équilibre est atteint entre le taux de soudage à froid et le taux de fracturation. En effet, les plus petites particules seront déformées pendant la collision sans se fracturer et seront soudées en particules plus grosses ; les grosses particules seront plus susceptibles de se fracturer pendant la collision. L'évolution de la taille des particules et de la morphologie de la poudre Ni-Ta en fonction du temps de BM est illustrée sur la Figure I.26.



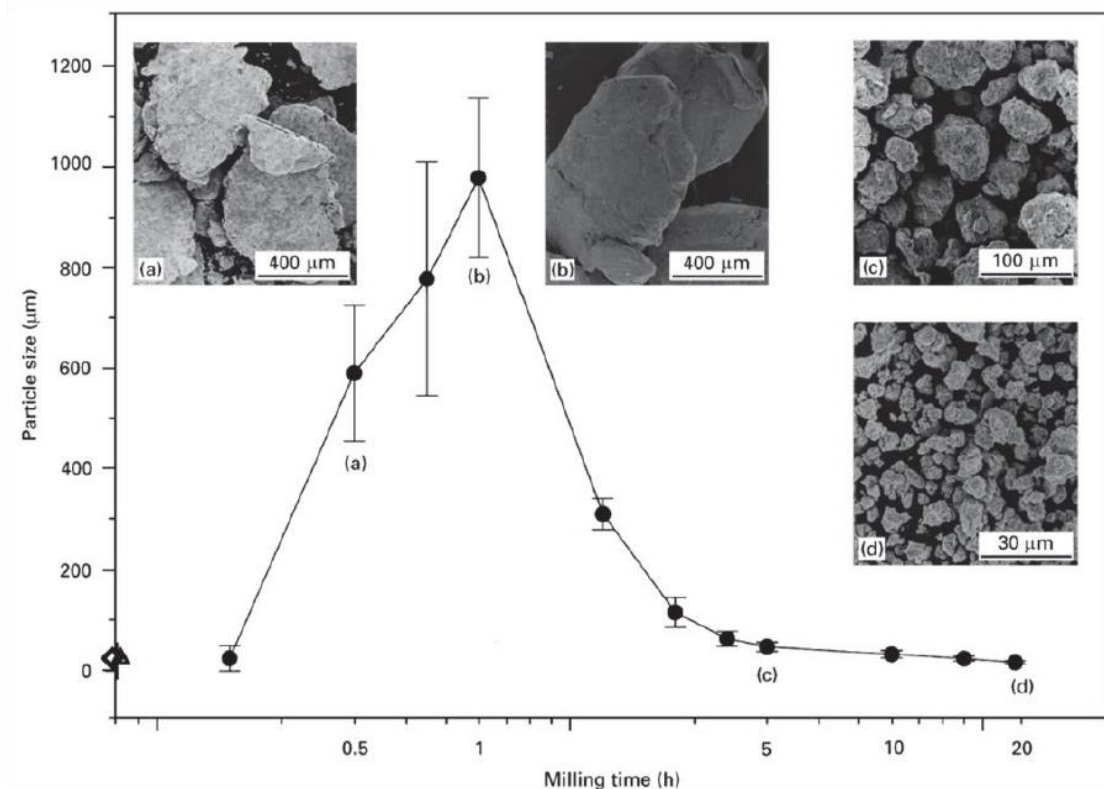


Figure 1.26: Évolution de la taille des particules et de la morphologie (micrographies MEB) de la poudre Ni-Ta en fonction du temps de BM [71].

#### IV.1.2. Réduction de la taille des grains

Un effet intéressant du BM est la réduction (affinement) de la taille des grains (domaine cohérent de diffraction ou domaine cristallin cohérent) dans les particules, en raison de la forte déformation plastique impliquée. La Figure 1.27 illustre la diminution rapide de la taille des domaines cohérents au début du BM jusqu'à une sorte de valeur minimale après un certain temps de BM. La poudre subit, au cours du BM, de sévères déformations plastiques qui engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels (lacunes, interstitiels), ainsi que des bandes de cisaillement constituées de réseaux de dislocations. Les dislocations se réorganisent par annihilation et recombinaison afin de former des joints et des sous-joints de grain [72]. Or, la contrainte minimale  $\sigma_p$  nécessaire pour déformer plastiquement un matériau peut s'écrire (loi de Hall Petch) [73] :

$$\sigma_p = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (1)$$

où  $\sigma_p$  et  $k$  sont des constantes qui dépendent du matériau et  $d$  la taille des domaines cohérents.

Durant le BM, la contrainte de déformation plastique  $\sigma_p$  augmente au fur et à mesure de la diminution de  $d$ . Lorsque  $\sigma_p$  devient supérieure à la contrainte appliquée lors des chocs, cette dernière est alors insuffisante pour plastifier le matériau : la taille des sous-grains atteint alors une valeur limite, comprise usuellement entre 6 nm et 30 nm. Le matériau atteint alors un état dit "stationnaire", caractérisé par des propriétés structurales (taille de grains, concentration d'éléments en solution, taux de matériau amorphisé) qui ne varient plus. Cette taille finale dépend plus des constantes mécaniques caractéristiques du matériau que des conditions de BM tels que l'énergie et le rapport masse billes/masse poudre [74].

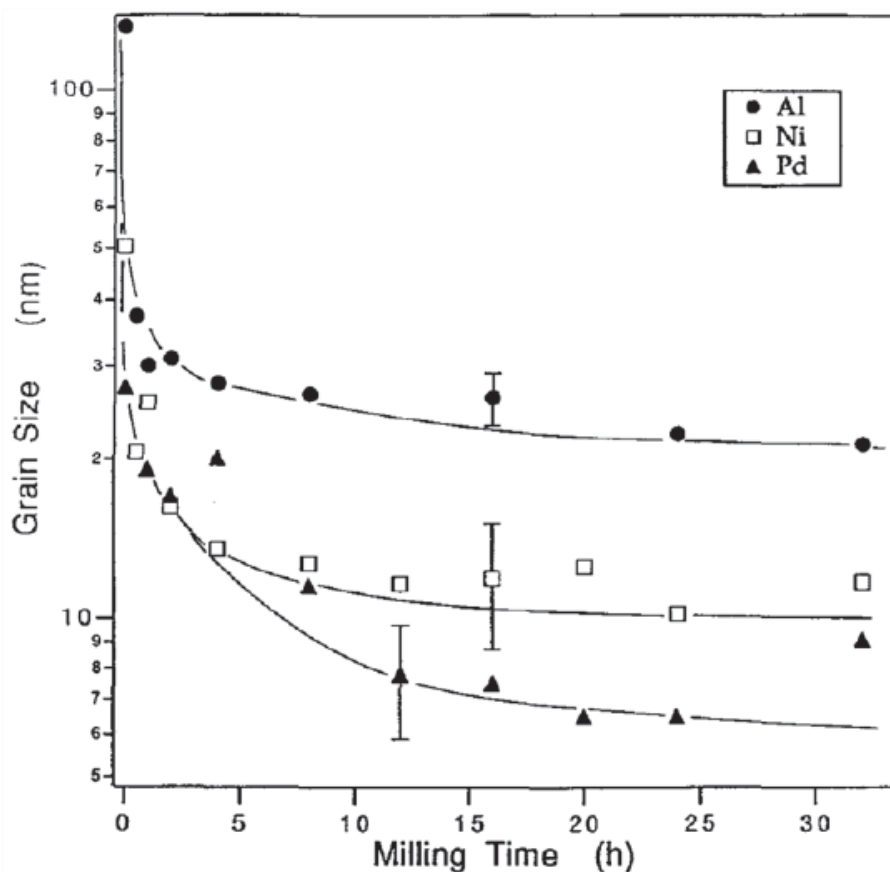
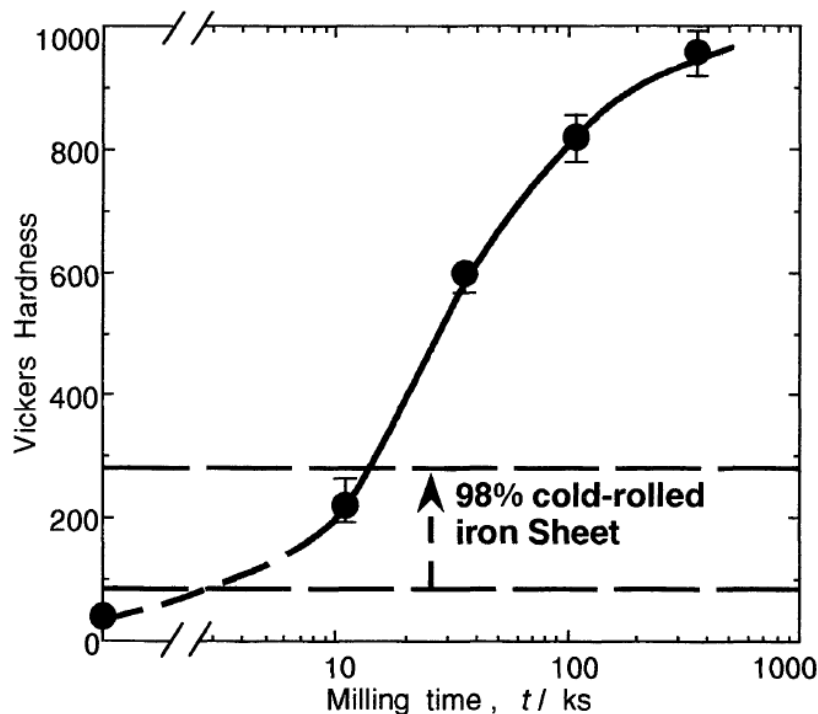


Figure I.27: Évolution, en fonction du temps de BM (milling time), de la taille des cristallites (grain size, mesurées par diffraction des rayons X), de la poudre d'aluminium, de nickel ou de palladium, broyées avec un broyeur vibrant de type SPEX [73].

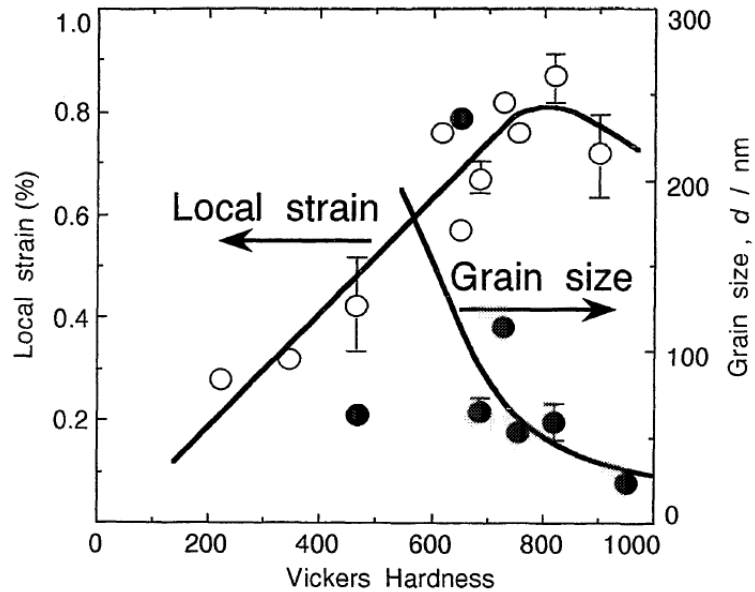
### IV.1.3. Ecrouissage par BM

L'écrouissage des métaux est généralement expliqué par la diminution de la mobilité des dislocations dans la matrice métallique. Durant le BM, le taux de déformations plastiques augmente ce qui entraîne un stockage important d'énergie (de l'ordre de 1 à quelques dizaines de kJ/mol) et une augmentation considérable de la dureté du matériau parallèlement à l'augmentation de temps de BM [75], [76]. Il a été montré également que le taux d'écrouissage engendré par BM est beaucoup plus important que celui induit par le laminage à froid (Figure I.28).



*Figure I.28: Évolution, en fonction du temps de BM), de la dureté Vickers du Fe broyé dans un broyeur planétaire. Les lignes pointillées permettent de comparer la dureté de Vickers d'une feuille de Fe pur avant (ligne pointillée la plus basse) et après laminage à froid à 98% (ligne pointillée la plus haute) [75].*

Le calcul du taux de microcontraintes par la méthode de Williamson-Hall, durant le BM du Fer, montre une augmentation qui est en synergie avec celle de la dureté du matériau et de la diminution de la taille des cristallites (Figure I.29). Cette augmentation du taux de microcontraintes a été mentionnée également lors du BM d'alliages de Fe-Cu et d'autres [77].



**Figure 1.29:** Evolution, en fonction de la dureté Vickers, et donc du temps de BM, de la taille limite des cristallites (grain size), et du taux de microdéformations (local strain) (déterminés par la méthode de Williamson-Hall) du Fe pur broyé avec un broyeur planétaire[75].

#### IV.1.4. Transformation de phases durant BM

Des nombreux travaux ont montré les potentialités de la mécanosynthèse dans le domaine de l'amorphisation à l'état solide et des transitions de phases induites par mécanosynthèse [78].

Lors du BM, des transformations de phase peuvent se produire induites par les chocs mécaniques. Diverses études ont mis en évidence des modifications structurales dans le cas d'oxydes (*e.g.* transition de  $ZrO_2$  d'une structure monoclinique vers une structure cubique) [79]. D'autres études ont montré que le BM de Ti ne réduit pas seulement la taille des grains (domaines cohérents) mais aussi induit une transformation de phase de la phase hcp vers une phase cubique à faces centrées (fcc) métastable (différente de la phase Ti- $\beta$  qui est cubique centrée) [80].

La formation de cette phase cfc a été attribuée à la pression hydrostatique négative résultant (i) de l'affinement des grains au cours du BM, (ii) aux défauts d'empilement introduits par BM et (iii) à la contamination par des interstitiels de C, O et N. Une autre force motrice de la transformation allotropique est l'énergie associée à une grande quantité de défauts de réseau et des interfaces introduites par BM. La diminution de la taille des grains et donc

l'augmentation de la densité des joints de grain peut augmenter l'énergie libre du système et ainsi induire les réactions de transition de phase [80]–[83].

### IV.2. Le frittage

#### IV.2.1. Généralités

Le frittage est un processus physico-chimique qui consiste à consolider un matériau pulvérulent pour en faire un matériau dense sous l'effet de la chaleur, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants. L'origine physique du frittage est la réduction de l'énergie de surface du matériau. En effet, les atomes ou molécules en surface d'un matériau possèdent une tension superficielle supérieure à celle du même matériau massif de masse identique. Lorsque le matériau se réorganise de façon à présenter moins de surface, cela diminue la valeur de son énergie de surface et il sera donc plus stable thermodynamiquement. Or, en augmentant la température du matériau, on facilite le déplacement des atomes ce qui conduit au réarrangement du matériau. Le système va alors chercher à diminuer la surface du matériau ainsi que les interfaces solide-air [84].

On distingue trois types de frittage : (i) le frittage en phase solide (tous les constituants restent solides), (ii) la vitrification (apparition d'une phase vitreuse) et (iii) le frittage en phase liquide (apparition d'une quantité de liquide suffisante pour permettre un réarrangement des particules). Les matériaux polycristallins se frittent par diffusion de matière depuis les régions de potentiel chimique élevé (régions sources de matières) vers les régions de bas potentiel chimique (régions puits de matière). Il existe plusieurs mécanismes de transport de masse : (i) la diffusion en surface (qui implique le déplacement des atomes entre les défauts de surface), (ii) la diffusion en volume (qui implique le déplacement de lacunes à travers la structure cristalline), (iii) la diffusion aux joints de grains et (iv) l'écoulement plastique (diffusion des dislocations). Quel que soit le type de frittage, il se déroule en trois étapes (Figure I.30) [85], [86] :

- Stade initial : la densité relative ( $\rho$ ) est comprise entre 0,5 et 0,65. Il y a d'abord formation rapide de ponts entre les particules par transport de matière, *i.e.* diffusion en surface, en volume, aux joints de grains ou en phase vapeur. On considère le stade initial terminé lorsque le rayon des ponts ou des cous atteint 40 à 50 % du rayon des particules.
- Stade intermédiaire : densité relative comprise entre 0,65 et 0,92. Au cours de cette étape, la porosité ouverte est éliminée et on observe une densification importante.

- Stade final : densité relative  $> 0,92$ . Ce stade conduit à l'élimination de la porosité fermée. La microstructure peut évoluer avec des phénomènes plus ou moins marqués de croissance granulaire. Si toute la porosité disparaît, on atteint la densité théorique du matériau.

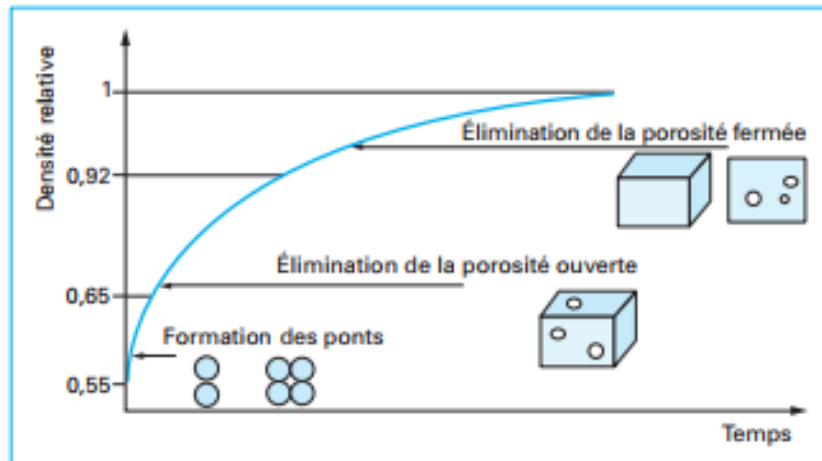


Figure 1.30: Évolution de la densité relative au cours des étapes de densification [84].

#### IV.2.2. Frittage SPS

Le frittage de poudre peut se faire avec divers techniques : selon des compressions isostatiques ou uniaxiales et avec ou sans chauffage. Parmi les techniques les plus connues, on peut citer la compaction isostatique à chaud (CIC), à froid (CIP) ou la pression à froid (CP) [87].

Le frittage flash ou SPS, est une technique innovante de frittage utilisée depuis les années 60. Il est considéré comme un processus efficace pour l'élaboration de matériaux innovants en céramique, métaux tels que les matériaux nano-structurés, multifonctionnels ou architecturés. Cette technique fait partie des nombreux procédés de frittage assistés par un courant électrique. L'ensemble de ces procédés est rassemblé sous le terme générique d'ECAS (Electric Current Assisted Sintering). Elle consiste à allier les effets d'un courant électrique et d'un effort mécanique pour densifier des matériaux. Il permet d'atteindre une grande vitesse de chauffage (1000 °C/min) et engendre alors une densification très rapide (e.g. 3-5 min) en comparaison avec les techniques conventionnelles de frittage. Cette densification rapide permet d'éviter la croissance granulaire, de conserver la microstructure initiale et d'élaborer des matériaux avec des performances mécanique, électrique, optique ou magnétique optimales [88], [89].

De nombreuses études ont été réalisées afin d'étudier les mécanismes du chauffage durant le frittage SPS. Dans le cas de matériaux céramiques, au début du frittage, un plasma peut se créer à la surface des particules et ainsi induire un effet de « nettoyage » de la surface des poudres. Ceci permet d'éliminer les contaminants de surface et ainsi de favoriser la diffusion à l'état solide au niveau des joints de grains. Dans le cas des métaux, l'effet joule intense au niveau des cous de frittage, accélère le transport de masse et permet une densification rapide. De nombreux travaux de simulation ont étudié la distribution des gradients de température et de contrainte qui dépendent essentiellement de la nature du matériau [90], [91].

Le frittage SPS a été utilisé pour la densification des alliages de Ti nanostructurés élaborés par BM, tels que les alliages Ti-Si. Il permet la conservation de la microstructure nanostructurée du matériau. Cette technique a également été utilisée pour fabriquer des matériaux poreux à base de Ti utilisés dans des applications biomédicales. Un assemblage de TA6V et d'acier a été réalisé par frittage SPS, et a démontré une résistance mécanique des interfaces entre feuillets dépassant celle des matériaux fabriqués par pressage à chaud. D'autres recherches ont montré que le Ti totalement dense peut être produit par frittage SPS: les auteurs suggèrent que la déformation des particules est la contribution la plus importante à la densification et que la décharge flash ou encore l'anisotropie de chauffage dans les régions du cou n'a qu'un effet mineur. Le frittage SPS du titane permet l'obtention d'un matériau presque totalement dense à 800 °C seulement, avec une croissance rapide des grains au-dessus de la température de transition allotropique. De plus, la teneur interstitielle en carbone, oxygène et azote reste constante par rapport à celle du matériau de départ, indépendamment de la température de traitement [92].

L'existence de « plasma d'étincelles » est régulièrement suggérée comme la raison de l'amélioration des propriétés, par le nettoyage des couches de surface des particules, mais peu de preuves convaincantes existent pour soutenir cette hypothèse.

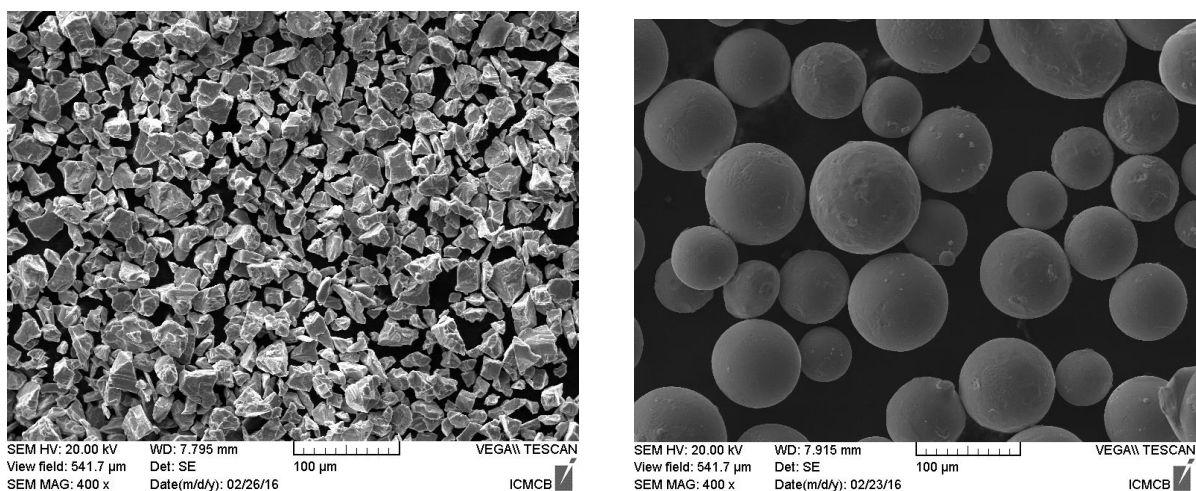
# CHAPITRE II : Techniques Expérimentales

## I- Matériaux étudiés

Dans ce travail de thèse, nos études ont porté sur 2 types de matériaux:

- Une poudre de Ti pur à 99,5% de pureté, fournie par « CERAC, inc », ayant un diamètre moyen de 30  $\mu\text{m}$  et une densité de 4,51.
- Une poudre d'alliage de Ti, TA6V (Ti + 6% $\text{m}$  Al + 4% $\text{m}$  V), ayant un diamètre moyen de 70  $\mu\text{m}$  et une densité de 4.43.

La Figure II.1, montre la morphologie des poudres de Ti et de TA6V utilisées.



**Figure II.1: Micrographies MEB de la poudre de Ti (à gauche) et de la poudre de TA6V (à droite)**

## II- Méthode de synthèse des matériaux à base de Titane

### II.1. Broyage mécanique

#### II.1.1. Principe

Le broyage mécanique a été très étudié comme méthode de synthèse dans les années 70. Il a été utilisé dans un premier temps comme voie de synthèse mécanique (mécano-



synthèse) pour l'élaboration d'alliages pour des applications mécaniques. Grâce à l'énergie mécanique apportée, il est utilisé également, pour la réduction de la taille des particules et/ou la modification de leurs morphologies.

Il existe différents types de broyeurs: attriteur, horizontal, vibratoire (1D, 2D et 3D), centrifugeur et planétaire. Dans nos travaux de thèse, un broyeur planétaire (FRITSCH Pulverisette 5 à l'ICMCB et RETCH PM100 au LCPM) a été utilisé.

La poudre à broyer est placée avec des billes dans une jarre de volume 150 mL. La jarre est ensuite fixée sur un plateau. Le plateau et la jarre tournent en sens inverse. La force résultante de ces 2 rotations, force centrifuge ou centripète, agit sur les billes et la poudre. Dans le cas où la force résultante est centrifuge les billes restent collées sur la paroi de la jarre, la poudre est alors soumise à des frottements entre les billes et la paroi, ce qui tend à souder les grains de poudre (Figure II.2). Si la force résultante est centripète, les billes traversent diagonalement la jarre, et dans ce cas, la poudre a une tendance à se fracturer sous l'effet des collisions billes-billes et billes-paroi opposée. L'énergie résultante du broyage dépend de plusieurs paramètres tels que la vitesse de rotation, le temps de broyage, le rapport de masse billes/poudre, le volume du remplissage de la jarre, la taille des billes et la nature des billes.

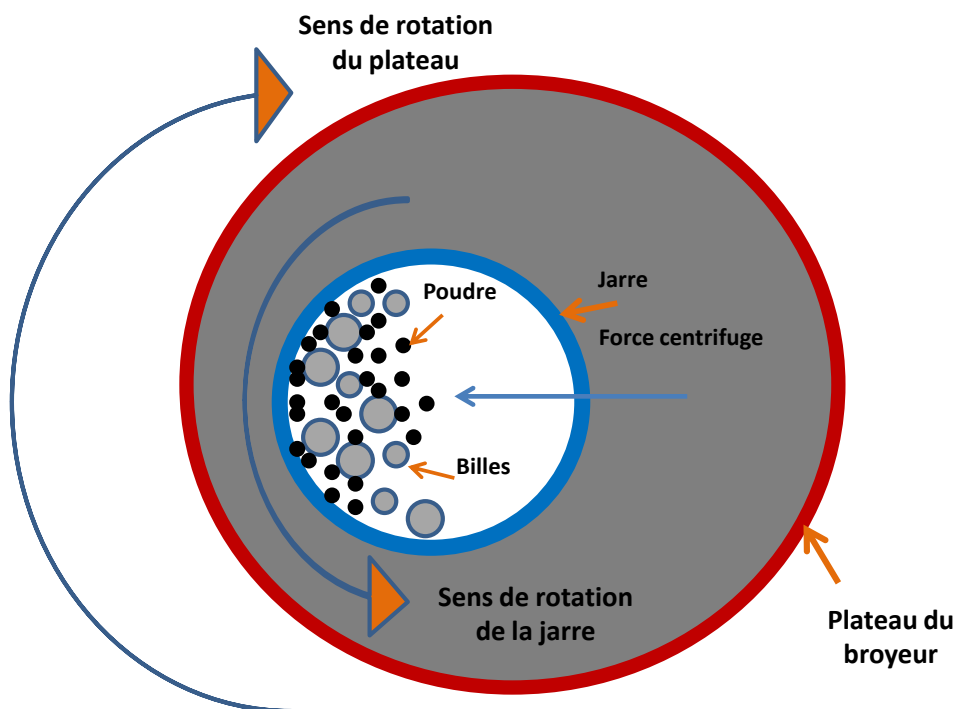


Figure II.2: Schéma du principe de fonctionnement du broyage planétaire.

### II.1.2. Intérêt de ce broyage dans notre étude

Le premier objectif de nos travaux est axé sur l'étude de l'effet du contrôle de la morphologie de la poudre de Ti (formation de plaquettes) sur l'architecture et sur les propriétés du matériau densifié préparé par métallurgie de poudre. D'un autre côté, lors du broyage de matériaux ductiles tel que le Ti, la poudre subit des déformations plastiques avant l'étape de fracture. Ces déformations provoquent un micro-laminage (aplatissement) des particules sphériques pouvant mener à la formation de plaquettes. L'ajout d'agents de contrôle du processus (par exemple des surfactants et des solvants) permet de retarder l'étape de fracture ce qui permet d'avoir des particules en forme de plaquettes.

Dans nos travaux, les paramètres que nous avons gardés fixes sont:

- L'atmosphère de broyage (Ar) afin de réduire la contamination de la poudre.
- La matière des jarres et les billes utilisées (acier).
- Les diamètres des billes utilisées (de 5 et 10 mm ; la moitié de la masse est occupée par des billes de 5 mm et la deuxième moitié par des billes de 10 mm).
- Le rapport de masse billes / masse poudre = 20.

Nous avons seulement fait varier la durée du broyage et la vitesse de rotation du plateau.

## II.2. Frittage flash (Spark Plasma Sintering (SPS))

### II.2.1. Principe

Le frittage flash ou SPS, est une technique innovante de frittage utilisée depuis les années 60. Il est considéré comme un processus efficace pour l'élaboration des matériaux innovants en céramique, métal, polymère ou semi-conducteur tels que les matériaux nanostructurés, multifonctionnels ou architecturés [93].

Cette méthode consiste à faire passer un courant continu pulsé, de faible tension (3V) et de haute intensité (300 A), dans une matrice (un moule et des pistons) conducteur électrique, placée entre deux électrodes sous pression uni-axiale. Cette technique permet un chauffage direct du matériau placé dans la matrice. Dans le cas des matériaux conducteurs, le chauffage a lieu par effet joule ainsi que par l'effet du transfert de chaleur (chauffage volumique). Ceci permet une grande vitesse de chauffage (1000°C/min) et engendre alors une densification très rapide (quelques minutes) en comparaison avec les techniques conventionnelles de frittage (quelques dizaines de minutes). Cette densification rapide permet d'éviter la

croissance granulaire, de conserver la microstructure initiale et d'élaborer des matériaux avec des performances mécanique, électrique, optique et magnétique optimales [94]–[96].

### II.2.2. Intérêt de cette technique dans notre étude

Dans nos travaux de thèse, le frittage SPS a été choisi pour densifier les poudres de Ti sous forme de plaquettes et d'élaborer les matériaux lamellaires. Il permet la densification rapide avec une conservation de la microstructure de la poudre de départ.

Un dispositif Dr SINTER LAB (model SPS 515-S) a été utilisé (Figure II.3). Cet appareil permet de délivrer un courant pulsé de 800 A sous une tension maximale de 12 V et d'induire une vitesse de chauffage maximale de 1000 °C/min. La température et la pression maximales appliquées dépendent de la nature et du diamètre de la matrice utilisée. Dans le cas d'une matrice en graphite de 10 mm de diamètre, la température maximale est de 2000°C et la pression maximale est de 100 MPa. Le travail peut être réalisé sous vide primaire, secondaire ou sous Ar.

La matrice utilisée dans notre cas est en graphite. Elle est située entre deux électrodes sous une pression uniaxiale (Figure II.4). La poudre est placée dans la matrice qui est revêtue d'une feuille de Papyex® (feuille de graphite) de 0,2 mm d'épaisseur. Ces feuilles facilitent le démoulage des pastilles densifiées et améliorent le contact électrique entre les pistons et la matrice. Le frittage est réalisé sous vide primaire (de l'ordre de  $10^{-2}$  mbar). La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K qui est positionné dans un trou au milieu de la matrice. Lorsque la température de frittage dépasse 900 °C un pyromètre optique est alors utilisé.



Figure II.3: L'appareillage SPS utilisé à l'ICMCB.

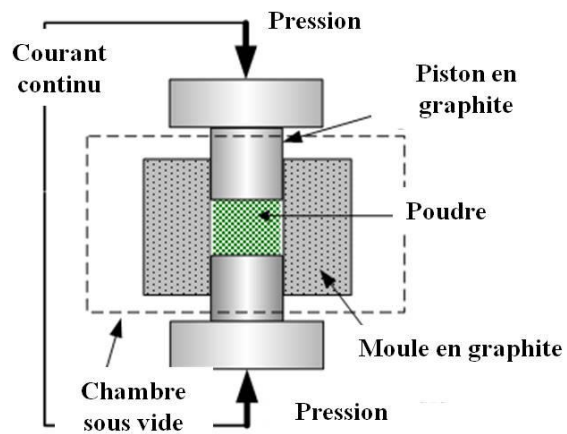


Figure II.4: Représentation schématique du montage SPS.

### III- Préparation métallographique

Les matériaux densifiés par frittage SPS à partir de la poudre de Ti (broyé ou non broyé) sont polis mécaniquement avec un papier SiC avant toute caractérisation de microstructure (MEB, EDS, EBSD) ou mesure de la dureté de Vickers.

#### III.1. Découpage et enrobage

Dans nos travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude des matériaux lamellaires ayant une microstructure anisotrope (différence entre les propriétés longitudinales et transversales). Pour cela, les caractérisations microstructurales et mécaniques ont été réalisées sur la section et sur la surface de l'échantillon après découpage. Le découpage a été fait à l'aide d'une scie à fil.

Après découpage, l'échantillon a été enrobé dans une résine afin de le maintenir et de simplifier le polissage. La résine utilisée est une résine phénolique noire conductrice électrique. Une enrobeuse de type « Mecapress 3 » a été utilisée. Chaque enrobage dure 10 min sous 80 MPa à 180°C, ce qui permet le durcissement de la résine.

#### III.2. Polissage

Le polissage permet tout d'abord de mettre dans le même plan l'échantillon et la résine. Cette étape s'appelle le dressage. Ensuite, une étape de finition permet d'éliminer toutes les rayures et d'obtenir une surface dite poli-miroir. Ces deux étapes ont été réalisées à l'aide d'une machine STRUERS de type « TEGRA POL-21 » automatique permettant de contrôler la force appliquée et la vitesse de rotation du plateau sur laquelle les draps de polissage sont déposés. Le protocole de polissage est décrit dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Protocole de polissage des échantillons frittés.

	Etape 1	Etape 2	Etape 3	Etape 4	Etape 5
Nappe	SiC (500-1000)	SiC (1200-4000)	MD-Largo	MD-Dac	MD-Chem
Suspension	Eau	Eau	Diamant (9 µm)	Diamant (3µm)	Diamant (1µm)
Force (N)	25	25	30	30	30
Vitesse de rotation (tours/min)	300	300	200	200	200
Durée (min)	1 à 2	5	2	2	4

### III.3. Attaque chimique

Après le polissage de finition, une attaque chimique de la surface de polissage permet d'éliminer la fine couche d'écrouissage superficielle et de révéler la microstructure. Elle induit des différences de relief par dissolution préférentielle des joints de grain d'une même phase, des joints d'interphase ou des cristaux différemment orientés dans une même phase. Pour l'attaque chimique de Ti, on a utilisé le réactif de Kroll (2 mL HF + 5 mL HNO<sub>3</sub> + 100 mL H<sub>2</sub>O). L'échantillon est immergé dans la solution pendant 20 s, ensuite rincé immédiatement avec de l'eau distillée afin de stopper la réaction chimique, puis nettoyé à l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant 2 min.

## IV- Caractérisations

### IV.1. Caractérisation morphologique et microstructurale

#### IV.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

##### IV.1.1.1. Principe

Le principe de la DRX consiste à envoyer des rayons X, sur un matériau pulvérulent ou massif. Si les atomes sont ordonnés (matériau cristallin), les interférences entre les photons X et les éléments chimiques du matériau vont être constructives dans certaines directions et destructives dans d'autres. Dans le cas des interférences constructives, les plans réticulaires (constitués chacun de 3 nœuds du réseau de la maille cristalline) réfléchissent les photons X et la différence de marche est égale à un nombre de fois entier leur longueur d'onde (loi de Bragg) (Figure II.5) :

$$2d_{(hkl)} \sin(\theta)_{(hkl)} = n\lambda \quad (2)$$

où  $d_{(hkl)}$  est la distance séparant deux plans réticulaires successifs d'une même famille (hkl) appelée distance inter-réticulaire,  $\lambda$  est la longueur d'onde de la radiation utilisée,  $\theta$  est l'angle de diffraction des rayons X et  $n$  est l'ordre de diffraction (nombre entier).

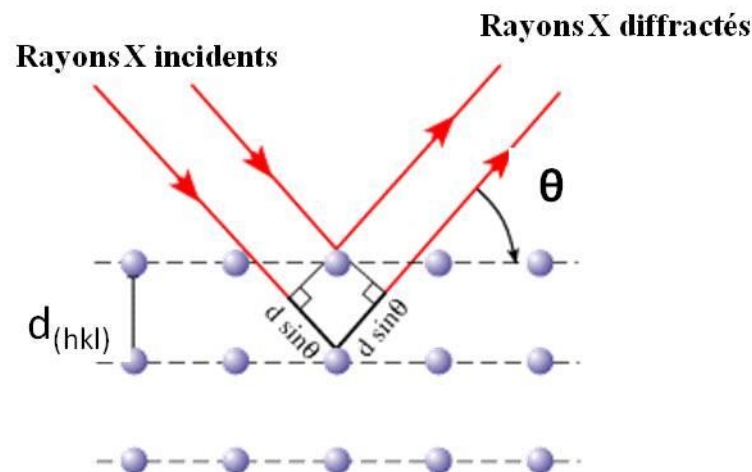


Figure II.5: Principe de la loi de Bragg.

On peut alors, en connaissant la position des pics du diffractogramme ( $\theta$ ), générée par les interférences constructives, identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon. Il

existe des fiches référence (*i.e.* base de données), nommés JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Society), qui listent pour chaque phase cristalline, la distance inter-réticulaire (calculée à partir de la position  $2\theta$ ), et l'intensité relative de chaque pic par rapport au pic le plus intense. Grâce à ces fiches, on peut, par comparaison, identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon.

### IV.1.2. Intérêt de cette technique dans notre étude

Les analyses par diffraction des rayons X, ont été réalisées par un diffractomètre de type PANalytical X'pert PRO MPD, qui fonctionne avec un montage  $\theta$ - $\theta$  en géométrie Bragg-Brentano. Ce diffractomètre est équipé d'un monochromateur secondaire et d'un X'Celerator détecteur multi-strip. Une anticathode de Cu est utilisée (*i.e.* longueur d'onde:  $\lambda K\alpha_1=1,5405$  Å et  $\lambda K\alpha_2=1,5443$  Å).

Les mesures ont été faites suivant 2 modes, selon le type de caractérisation recherchée:

- Une acquisition rapide, entre  $8-80^\circ$ , avec un pas de mesure de 0,02 (en  $2\theta$ ) et un temps d'acquisition de 30 s/pas → identification des phases majoritaires.
- Une acquisition lente, entre  $8-120^\circ$ , avec un pas de mesure de 0,02 (en  $2\theta$ ) et un temps d'acquisition de 300 s/pas → identification des phases minoritaires et/ou quantification des phases et/ou étude microstructurale.

L'identification des phases, le calcul des facteurs de forme et la mesure de la taille des cristallites, ont été réalisés en se servant du logiciel EVA contenant une base de données de fichiers JCPDS. Les échantillons sous forme de poudre (avant frittage) et massif (après frittage) ont été analysés par diffraction des rayons X. Cette technique a permis:

- L'identification des phases cristallines au sein du matériau avant et après frittage à l'aide des positions des pics ( $\theta$ ).
- L'analyse de la texturation et de l'orientation des cristaux à travers le rapport des intensités des pics.
- Le calcul de la taille des cristallites par les méthodes de Scherrer et de Williamson-Hall en se basant sur les largeurs des pics.
- Le calcul du taux de micro-contraintes par la méthode de Williamson-Hall.



### IV.1.2.1. La méthode de Williamson-Hall

Il existe deux catégories d'imperfections structurales susceptibles de modifier de façon significative le profil de diffraction des rayons X (élargissement des raies): l'effet de taille et l'effet de distorsion. Le premier, c'est l'élargissement des raies dû à un effet de taille finie des domaines de diffraction cohérente (ou taille de cristallite). La deuxième cause est l'effet de distorsion. Cet effet a plusieurs origines : la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, fautes d'empilement), dilatations ou contractions thermiques, ... Ainsi leur présence se traduit quelle que soit son origine par une distribution des distances réticulaires autour de la distance moyenne  $\langle d \rangle$  entraînant un élargissement des pics de diffraction.

Les diagrammes de Williamson-Hall permettent de déduire la taille des cristallites et les microdéformations à partir de l'élargissement des pics de diffraction. Cette méthode utilise les largeurs à mi-hauteur et les largeurs intégrales et permet une séparation des deux effets d'élargissements. Dans cette méthode, Williamson et Hall proposent de reporter les largeurs intégrales  $\beta$  des raies de diffraction en fonction de la variable  $s$  ( $s = 2\sin(\theta)/\lambda$ ), avec  $\beta = A/I_0$  ( $A$  étant l'aire comprise sous la raie et  $I_0$  l'intensité de la raie). L'extrapolation à l'aide d'une droite  $\beta \cos(\theta) = A + B \sin(\theta)$  du diagramme de Williamson et Hall permet d'obtenir d'une part l'ordonnée à l'origine ( $A$ ), correspondant l'inverse de la taille moyenne des cristallites  $L$ , ( $A = \lambda/L$ ) et d'autre part la pente ( $B$ ) qui est proportionnelle aux microdéformations  $\epsilon$ , ( $B = 4 \epsilon$ ) [97], [98].

### IV.1.3. Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique de mesure de la distribution de la taille des particules, créée en 1970. Son principe est basé sur la diffraction de la lumière par une particule. La mesure suppose une morphologie individualisée et non poreuse de la particule, dont la taille est sensiblement égale à son diamètre. Les mesures peuvent être faites en voie humide (suspension dans l'eau ou l'éthanol), ou en voie sèche.

Dans notre étude, nous avons utilisé un granulomètre laser de type Malvern Mastersizer 2000S (Figure II.6). Un faisceau laser issu d'un tube à gaz He-Ne (rouge) et issu d'une diode (bleu) traverse les particules en suspension. Ces particules diffractent cette lumière. L'intensité et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules (plus la taille des particules est petite plus l'angle de diffraction est grand). Les rayons diffractés sont ensuite collectés par un détecteur multiéléments (Figure II.7). L'image de diffraction est ensuite traitée en utilisant un modèle mathématique approprié (théorie de Mie), ce qui permet de déduire la surface projetée et la distribution en volume des particules. Le résultat,

illustré sous forme de courbe semi-logarithmique, est une distribution de particules en volume (diamètre d'une sphère de volume équivalent). Les informations que nous pouvons en retirer sont le diamètre médian des particules ( $d_{50}$ ) et la dispersion autour de ce diamètre médian ( $d_{10}$  et  $d_{90}$ ).



Figure II.6: Le granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000S.

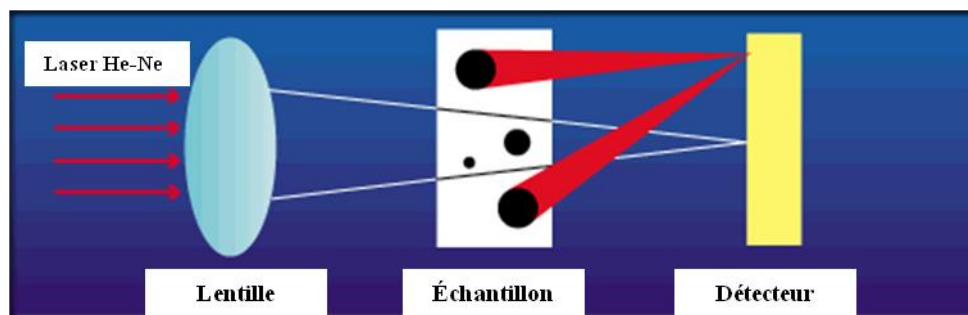


Figure II.7: Schéma du principe de la granulométrie Laser [97].

### IV.1.4. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des micrographies de surface des échantillons analysés. Son principe consiste à faire interagir un faisceau d'électrons focalisé sur la surface l'échantillon. Ces électrons sont produits dans la colonne du

microscope et accélérés par une forte tension (entre 1 et 30 kV). Les interactions électron-matière génèrent diverses émissions telles que les électrons secondaires (SE), les électrons rétrodiffusés (BSE) et les rayons X (Figure II.8)[98].

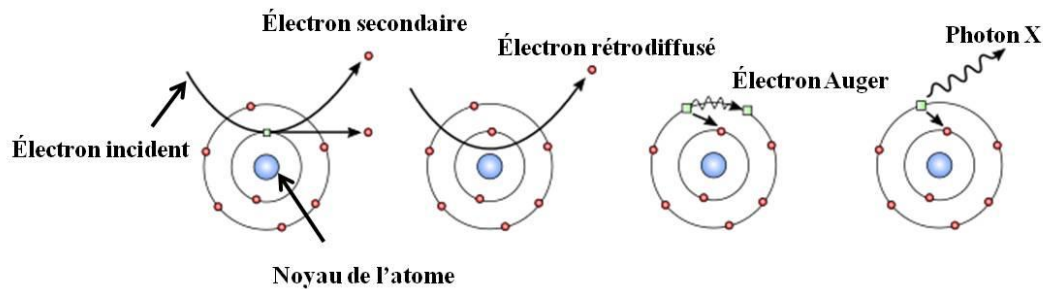


Figure II.8: Interactions électron-matière à l'origine des images de microscopie électronique à balayage[99].

Les électrons secondaires superficiels et de faible énergie résultent d'un choc inélastique avec les électrons de la bande de conduction. Ils sont analysés par un détecteur d'électrons secondaires qui permet d'amplifier leur signal et donnent ensuite une image topographique de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés résultent d'un choc élastique des électrons primaires avec le noyau des atomes. Ils sont donc sensibles aux numéros atomiques des éléments analysés et donnent ainsi une image du contraste chimique de l'échantillon. Les éléments chimiques possédant un numéro atomique élevé (charge positive du noyau plus grand) produisent d'avantage d'électrons rétrodiffusés que ceux ayant un numéro atomique faible. Les zones de l'échantillon avec numéro atomique élevé seront donc plus blanches que celles ayant un numéro atomique faible. On appelle cela le contraste de phase.

Le MEB utilisé durant notre étude est de type TESCAN VEGA3 SB FEG. Celui-ci est équipé d'un détecteur SE et d'un détecteur BSE. Les échantillons sont déposés sur un collant en carbone double face au-dessus d'un plot métallique et les observations sont faites sous vide secondaire. Durant notre étude, la MEB a été utilisée pour :

- Caractériser la morphologie de la poudre de Ti et de TA6V avant et après broyage, ainsi que la microstructure des matériaux après densification (détecteur SE).
- Evaluer les différentes phases générées après densification (détecteur BSE).

### IV.1.5. Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie à rayons X (EDS), couplée à la microscopie électronique permet une analyse de la composition chimique. Suite à l'interaction électrons- matière (Figure II.8) les rayons X émis ont des énergies qui sont caractéristique des éléments présents dans la poire d'interaction (voisin de  $1 \mu\text{m}^3$ ). Cette permet de réaliser soit des analyses ponctuelles ou des cartographies de distribution des éléments chimiques. Ces analyses sont qualitatives et semi-quantitatives.

Dans notre étude, cette technique a été utilisée pour évaluer la composition chimique de phases présentes dans la matrice de Ti après frittage SPS.

## IV.2. Caractérisations chimiques

### IV.2.1. Micro-analyse chimique (CHNS)

La micro-analyse CHNS est une technique d'analyse élémentaire qui permet de quantifier le taux (en pourcentage massique) de C, d'H, de N et de S dans un matériau en poudre ou massif.

Son principe de base consiste à brûler l'échantillon. Ensuite l'azote, le carbone, l'hydrogène et le soufre sont, par enchaînement de réactions de réduction et d'oxydation, recombinaés pour donner du  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , et du  $\text{SO}_2$ . Ces gaz sont par la suite séparés sur une colonne chromatographique, détectés par un catharomètre, puis quantifiés par intégration d'un pic résultant de la variation de la conductivité thermique des gaz.

Dans nos études, un analyseur élémentaire CHNS équipé d'un passeur d'échantillon (Thermo Fischer Scientific) a été utilisé. La combustion dynamique « flash » de l'échantillon a eu lieu à  $930^\circ\text{C}$ . Cette technique nous a permis de déterminer le taux de contamination en C, H et N dans le Ti et l'alliage TA6V avant et après frittage.

## IV.3. Caractérisations mécaniques

### IV.3.1. Densité d'Archimède

La masse volumique (appelée par défaut la densité) des échantillons a été mesurée par la méthode d'Archimède. Cette technique est basée sur la mesure de la flottabilité d'un corps dans l'eau par pesée hydrostatique. Elle qualifie la porosité interne du matériau et non celle ouverte qui sera remplie par l'eau lors de la mesure.

La mesure se fait en deux étapes:

1- La mesure de la masse de l'échantillon sec dans l'air ( $m_a$ ) à l'aide d'une balance numérique.

2- La détermination du volume de l'échantillon grâce à la mesure de la masse du solvant déplacé ( $m_s$ ) lorsque l'échantillon est immergé dans le solvant (principe de la poussée d'Archimède). Cette masse est mesurée à l'aide d'une balance renfermant l'échantillon plongé dans un bécher d'eau.

La masse volumique de l'échantillon ( $\rho_a$ ) ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) est définie par:

$$\rho_a = \frac{m_a}{V_a} \quad (3)$$

Ou  $m_a$  est la masse de l'échantillon dans l'air,  $V_a$  est le volume de l'échantillon.  $V_a$  est égal au volume du solvant ( $V_s$ ), de masse volumique ( $\rho_s$ ), déplacé lorsque l'échantillon est immergé, et comme :

$$V_s = \frac{m_s}{\rho_s} \quad (4)$$

Alors:

$$\rho_a = \frac{m_a}{m_s} * \rho_s \quad (5)$$

Dans notre étude, la mesure de la densité d'Archimède est utilisée pour déterminer la densité des matériaux élaborés par frittage SPS. Avant chaque mesure l'échantillon est nettoyé avec de l'éthanol.

### IV.3.2. La dureté Vickers

La dureté d'un matériau peut être définie par sa résistance à la pénétration locale d'un poinçon qui peut présenter différentes géométries (cône, sphère, pyramide), selon la technique de mesure utilisée. C'est une propriété physique de surface qui dépend des caractéristiques du matériau (nature chimique et microstructure).

Dans le cas de la dureté Vickers, il s'agit d'un indenteur pyramidal en diamant, à base carrée dont les faces opposées font un angle de  $136^\circ$ . Il produit une empreinte pyramidale de

diagonales ( $d_1$ ) et ( $d_2$ ) à la surface du matériau. Ces diagonales dépendent de la force et du temps d'appui. Le calcul de la dureté est fait en utilisant la formule suivante :

$$HV = \frac{2F \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{d^2} \quad (6)$$

Avec  $F$  : la force appliquée exprimée en kgf et  $d$  est la moyenne des diagonales de l'empreinte exprimée en mm et mesurés avec le microscope de l'appareil (Figure II.9).

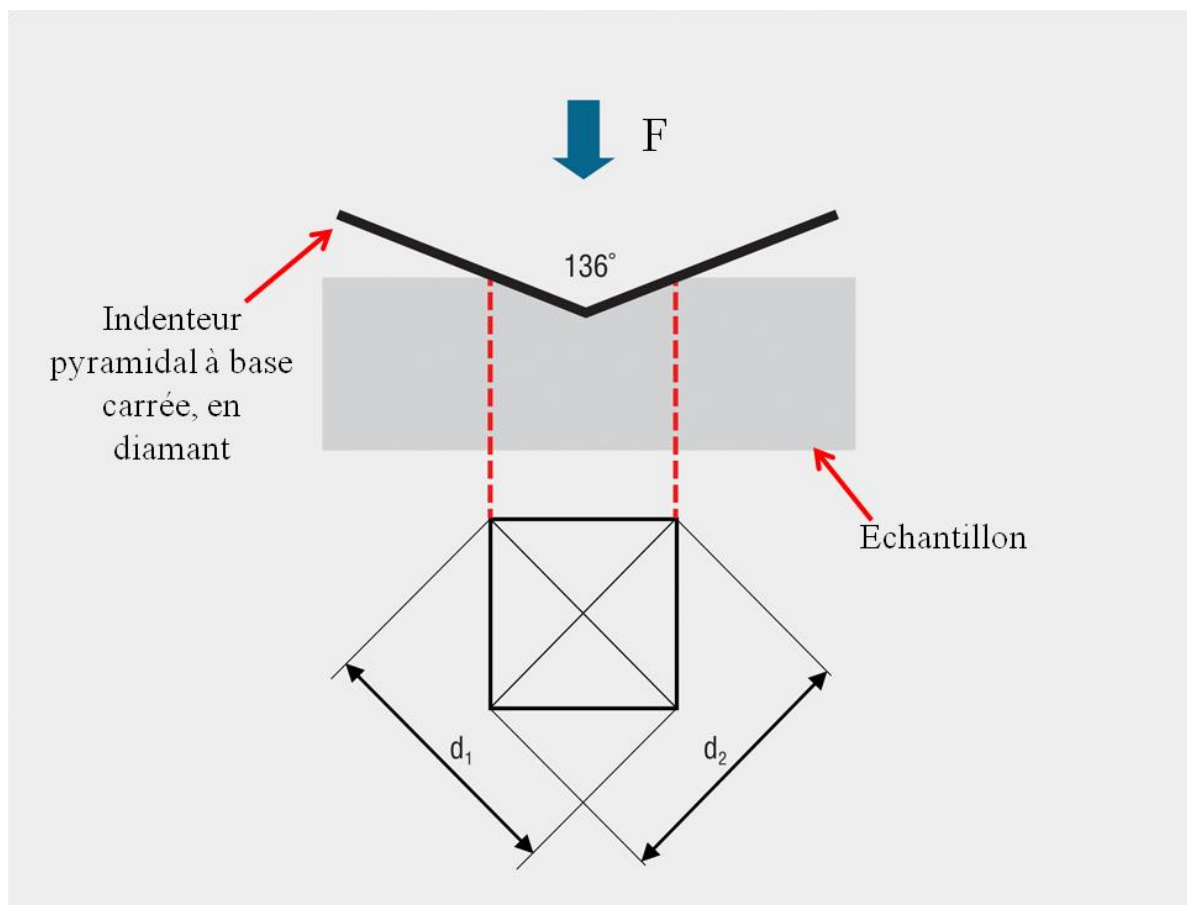


Figure II.9: Schéma descriptif de l'indentation Vickers [100].

Nos mesures de dureté Vickers ont été conduites avec une machine de type "Wilson Vickers Hardness Tester", modèle "452 SV". Elles sont faites sur des surfaces (longitudinales et transversales) polies d'échantillons, préparés par frittage SPS. Une force de 5 Kgf a été appliquée avec une durée de pallier de 5s. La dureté de chaque échantillon est la valeur moyenne de 8 indentations successives réalisées sur 8 positions différentes.

### IV.3.3. Mesure de modules d'élasticité par ultrasons

Le module d'Young  $E$  d'un matériau caractérise le domaine dans lequel le matériau reprend sa forme initiale lorsque la contrainte est supprimée. Il est défini comme étant la pente de la partie linéaire de la courbe de traction (*i.e.* déformation en fonction de la contrainte appliquée - Figure II.10). C'est une grandeur physique qui décrit la rigidité du matériau et qui dépend essentiellement des liaisons chimiques dans le matériau.

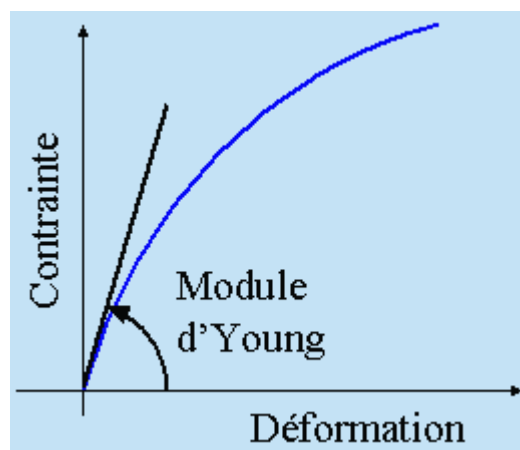


Figure II.10: Courbe de traction.

Les propriétés d'élasticité (*i.e.* le module d'Young ( $E$ ), le coefficient de cisaillement ( $G$ ) et le coefficient de poisson ( $\nu$ )), peuvent être mesurées à travers l'essai de traction ou par une méthode ultrasonore. La première méthode nécessite l'utilisation d'éprouvettes qui n'étaient pas réalisables dans notre cas (de plus, c'est une méthode destructive). La méthode ultrasonore est une méthode non destructive qui consiste à faire traverser l'échantillon de vibrations mécaniques de fréquence supérieure à 20 KHz (ultrasons). Ces ondes produisent alors une déformation élastique locale du matériau et se propagent avec des vitesses qui dépendent du module d'Young et de la masse volumique du milieu considéré.

Nos mesures ont été réalisées par la méthode ultrasonore en réflexion à 10 MHz par M. Nicolas Doyen-Tessier de l'institut « Science des procédés céramiques et de traitement de surface ». Cette méthode est très utilisée pour mesurer les caractéristiques d'élasticité de matériaux homogènes. Sa mise en œuvre est simple et les résultats sont précis.

La condition nécessaire à la validation des équations de propagation des ondes en "milieu infini" est que la longueur d'onde de la vibration ( $\lambda_{US}$ ) soit très faible devant les dimensions transversales ( $d$ ) de l'échantillon ( $\lambda_{US} \ll d$ ). Pour accéder respectivement aux vitesses de

propagation des ondes acoustiques longitudinale ( $V_L$ ) et transversale ( $V_T$ ), les mesures sont effectuées avec des transducteurs de fréquence 10 MHz. Un agent de couplage (couplant fluide pour les mesures de  $V_L$  et couplant plus visqueux pour les mesures de  $V_T$ ) assure le contact entre le transducteur et l'échantillon. Le signal, visualisé sur un oscilloscope, est constitué d'une séquence d'échos d'amplitudes décroissantes correspondant aux réflexions multiples de l'onde sur la face opposée de l'échantillon. L'intervalle de temps entre 2 échos correspond au temps de propagation de l'onde dans l'échantillon (Figure II.11).

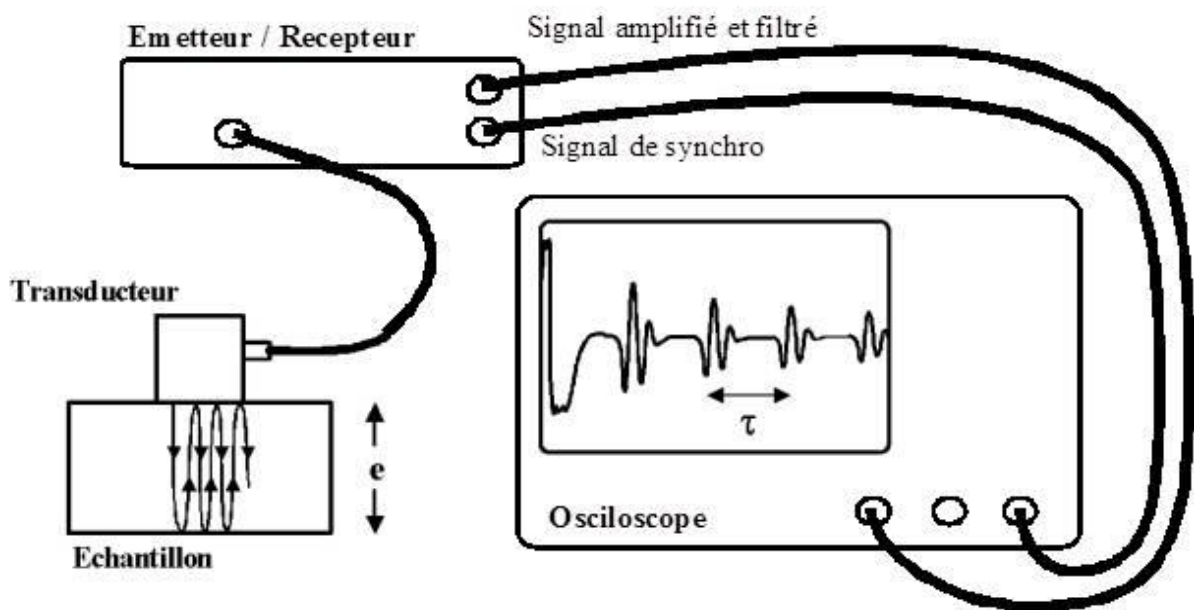


Figure II.11: Dispositifs expérimentaux de mesure ultrasonore en réflexion [101].

Les valeurs de  $\tau_L$  (ondes longitudinales) et  $\tau_T$  (ondes transversales) ainsi que la masse volumique apparente ( $\rho$ ) et l'épaisseur du matériau ( $e$ ) permettent de calculer les propriétés d'élasticité à partir des expressions suivantes :

$$V_L = \frac{2e}{\tau_L} \quad (7)$$

$$V_T = \frac{2e}{\tau_T} \quad (8)$$



$$E = \rho \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\frac{V_L^2}{V_T^2} - 1} \quad (9)$$

$$G = \rho V_T^2 \quad (10)$$

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (11)$$

Cette technique a été utilisée pour caractériser les propriétés d'élasticité des matériaux élaborés par frittage SPS.

# CHAPITRE III : Elaboration des matériaux lamellaires à base de Ti

## I- Introduction

Ce chapitre porte sur la fabrication des matériaux lamellaires architecturés à base de Ti et de l'alliage TA6V, en utilisant la technique « Flakes Powder Metallurgy » (FPM). Nous présentons dans une première partie l'élaboration de la poudre sous forme de « plaquette » à partir de la poudre sphérique par broyage mécanique (BM). Les effets du temps de BM sur la morphologie de la poudre et sur sa microstructure sont étudiés. Dans la deuxième partie, nous présentons l'optimisation des conditions de densification de la poudre « plaquette » par frittage SPS afin d'obtenir un matériau lamellaire dense. Une étude comparative du comportement à la densification entre la poudre « sphérique » et la poudre « plaquette » a été effectuée. L'analyse de la microstructure et de la texturation des matériaux lamellaires est présentée. Dans une troisième partie, les propriétés mécaniques (dureté et module d'Young) des matériaux lamellaires sont étudiés et comparés à celles des matériaux non lamellaires. Ces études sont réalisées séparément pour le titane et pour l'alliage de titane TA6V.

## II- Travail expérimental

### II.1. Broyage mécanique

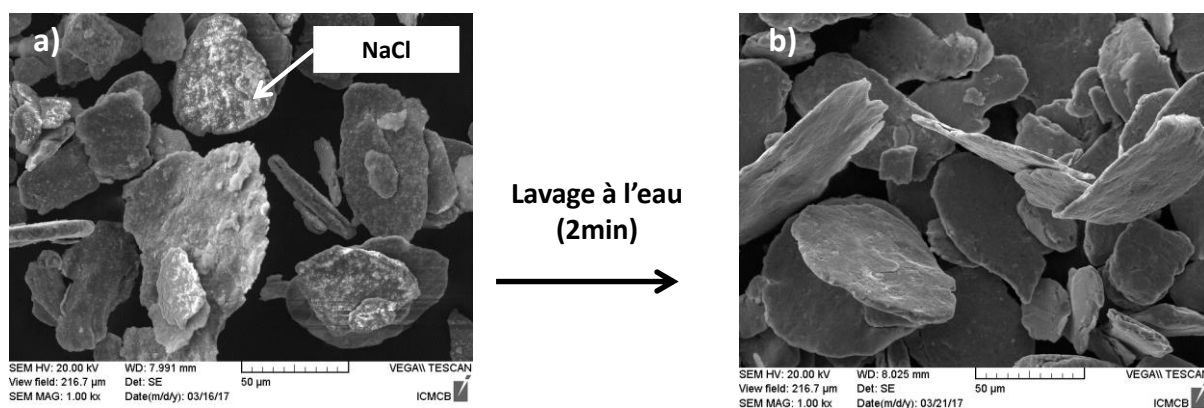
Après un travail d'optimisation des conditions du BM planétaire pour transformer une poudre de Ti ou de TA6V de morphologie « sphérique » 3 D en une poudre « plaquette » 2D, les conditions expérimentales ont été fixées (Tableau III-1).

**Tableau III-1 : Paramètres expérimentaux de BM optimisés pour l'élaboration de la poudre « plaquette » de Ti et de TA6V.**

Matériau	Ti	TA6V
% massique de NaCl	2	2
Vitesse de rotation (tours/min)	200	250
Temps minimal (min)	60	105
Rapport masse billes/masse poudre	20	20
Atmosphère	Ar	Ar
Nombre et taille des billes	14 (10 mm) et 120 (5 mm)	14 (10 mm) et 120 (5 mm)

Il faut noter que l'ajout de NaCl durant le BM, en tant qu'agent de contrôle du processus (abrasif), permet d'éviter la soudure de la poudre. Il permet également d'optimiser les collisions entre la poudre et les billes de façon à avoir un micro-laminage à la surface de la poudre sans fracture et d'obtenir ainsi la forme plaquette. En plus de son effet abrasif, NaCl ne produit pas de contamination de la poudre de Ti par comparaison à d'autres agents tels que les acides gras et les solvants qui sont souvent utilisés.

Dans le but d'éliminer NaCl après BM, la poudre a été lavée avec de l'eau distillée sous agitation magnétique pendant 2 min, puis a été filtrée sous vide et séchée dans une étuve à 60 °C. La Figure III.1 montre la poudre « plaquette » élaborée avant et après lavage.



**Figure III.1: Micrographies MEB de la poudre « plaquette » de Ti a) avant lavage et b) après lavage.**

### II.2. Frittage SPS

Le frittage SPS a été utilisé pour densifier les poudres de Ti et de TA6V (poudres broyées ou non). Cette technique permet une densification rapide et à plus basse température que les techniques conventionnelles. Ces paramètres expérimentaux permettent une limitation de la croissance granulaire ce qui conduit à une conservation de l'architecture lamellaire lors de la densification des poudres « plaquette ». Durant ce travail, les essais de frittage ont été réalisés dans des moules en graphite de diamètre 10 mm, sous vide primaire ( $\approx 10^{-1}$  mbar).

L'évolution de la densité, de la microstructure et de la dureté du matériau a été analysée en fonction de la température de frittage (de 400 à 1000 °C) et de la pression appliquée (40 à 100 MPa). Une montée rapide en température de 100 °C/min a été appliquée afin de limiter la croissance cristalline; le temps de maintien au palier de température est de 10 min.

Les conditions de frittage ont été ensuite fixées:

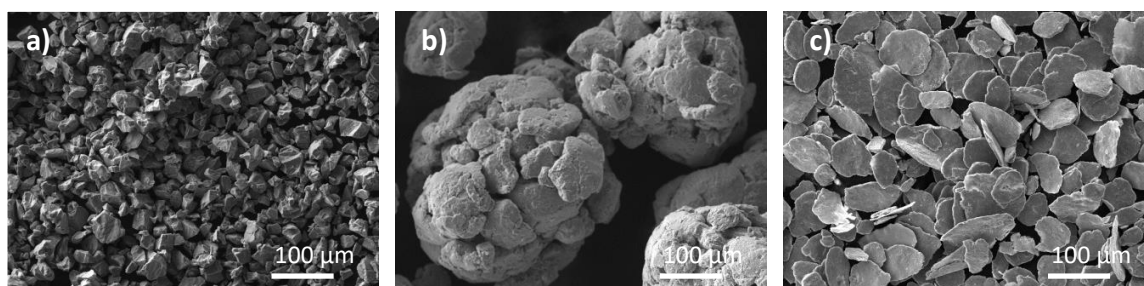
- 600 °C sous 100 MPa pour une densification totale de la poudre plaquette de Ti et pour conserver l'architecture lamellaire.
- 700 °C sous 100 MPa pour une densification totale de la poudre plaquette de TA6V et pour conserver l'architecture lamellaire.

## III- Elaboration des matériaux lamellaires à base de Ti pur

### III.1. Elaboration de la poudre « plaquette » de Ti par BM

#### III.1.1. Evolution de la morphologie de la poudre en fonction du temps de BM

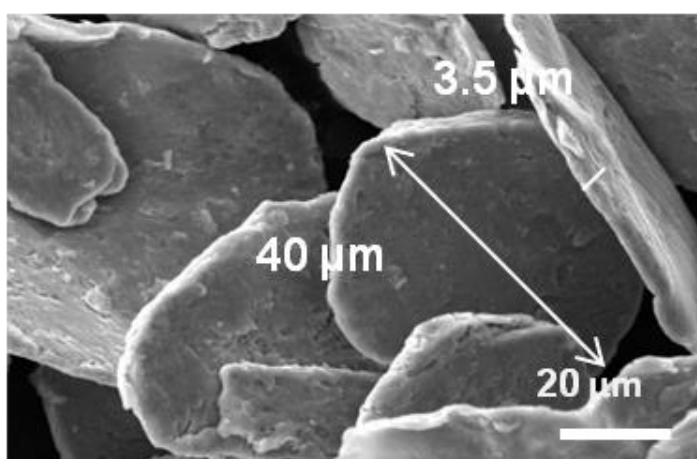
Le BM, pendant 60 min, de la poudre de Ti à morphologie « sphérique » 3D avec du NaCl (Figure III.2(a)) permet l'obtention de la poudre à morphologie « plaquette » 2D comme le montre la Figure III.2(c). Sous les mêmes conditions, le BM en absence de NaCl induit l'agglomération des particules sous forme d'amas plus ou moins uniformes. Durant le BM, la poudre est soumise à une succession de fractures et de soudures; la combinaison de ces 2 phénomènes peut expliquer la morphologie de la poudre broyée sans NaCl (Figure III.2(b)). L'ajout d'un abrasif tel que le NaCl permet d'éviter la soudure de la poudre (diminution de l'énergie de friction à la surface de la poudre qui induit un micro-laminage sans fracture) et ainsi le phénomène d'agglomération.



**Figure III.2: Micrographies MEB des poudre de Ti « sphérique » a) avant BM, b) après BM sans NaCl et c) après BM avec NaCl.**

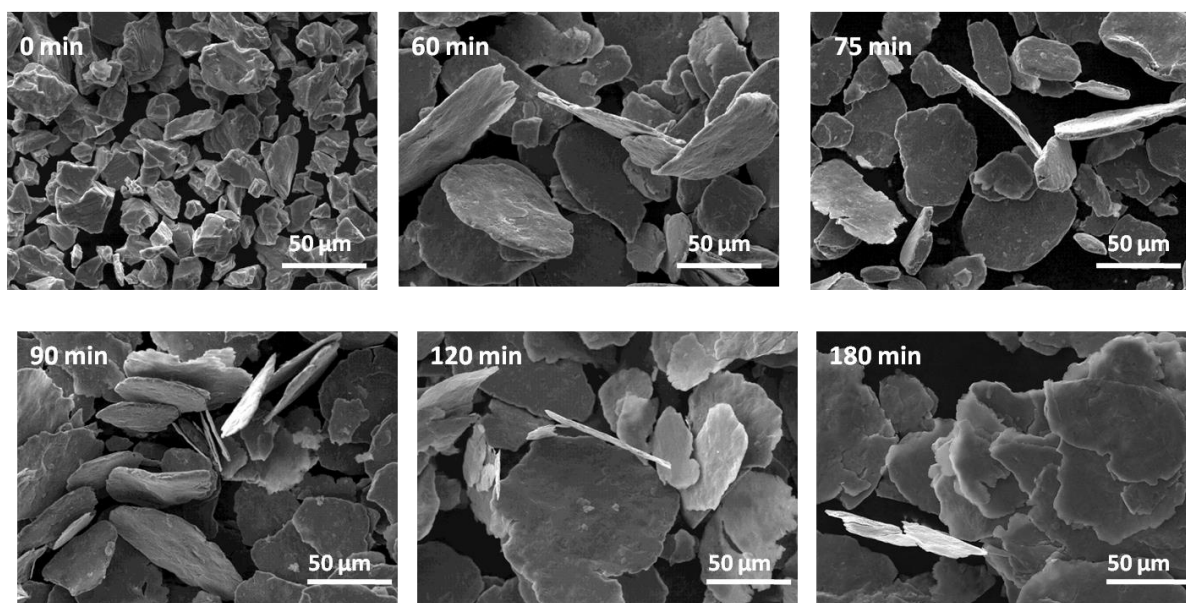
Les plaquettes formées après 60 min de BM sont individualisées et relativement uniformes. Elles ont un diamètre moyen de 40 µm et une épaisseur moyenne de 3,5 µm (cf. Figure III.3).

Comme le montre la Figure III.4, l'augmentation du temps de BM jusqu'à 120 min permet



**Figure III.3: Micrographie MEB de la poudre « plaquette » de Ti obtenue après 60 min de BM.**

d'augmenter le diamètre des plaquettes et d'en diminuer l'épaisseur. Au-delà de 120 min, la diminution du diamètre mesurée est reliée à la fracturation de la poudre. Cette évolution de la morphologie, en fonction du temps de BM, se traduit par la variation du facteur de forme qui est défini comme le rapport du diamètre moyen des particules à leur épaisseur moyenne (cf. Figure III.4). Le diamètre moyen des plaquettes est mesuré par granulométrie laser et leurs épaisseurs par analyse d'image en utilisant le logiciel « image J ».



*Figure III.4: Micrographies MEB de la poudre de Ti après différents temps de BM.*

Le facteur de forme de la poudre sphérique avant le BM est voisin de 2. Il augmente exponentiellement avec l'augmentation du temps de BM pour atteindre un maximum de 65 après 120 min de BM et diminue ensuite à 62 après 180 min. Comme il a déjà été mentionné, durant le BM, le micro-laminage de la surface de la poudre produit des déformations plastiques qui produisent la morphologie « plaquette ». L'augmentation du taux de déformations plastiques avec le temps de BM peut expliquer l'augmentation de l'aspect de forme des plaquettes jusqu'à un maximum (à 120 min). Cependant, après 120 min de BM, le passage d'un régime plastique à un régime fragile induit la fracturation de la poudre et la diminution du facteur de forme (cf. la micrographie Figure III.4 après 180 min de BM).

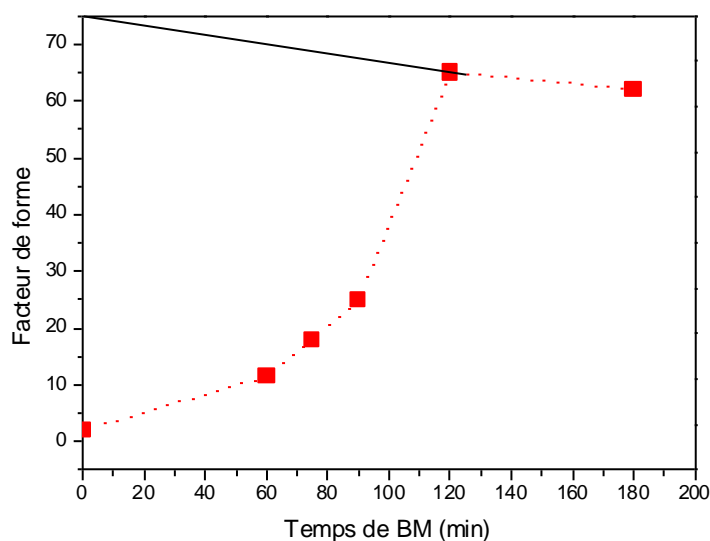


Figure III.5: Évolution du facteur de forme de la poudre « plaquette » en fonction du temps de BM.

#### III.1.2. Microstructure de la poudre « plaquette »

Dans le cas de la poudre broyée, l'analyse, par diffraction des rayons X, de la poudre de Ti (Figure III.6) montre un élargissement des raies de diffraction avec une diminution de leur intensité. Ce phénomène est à attribuer à une diminution de la taille des cristallites et à la création de défauts cristallins (tels que les dislocations) lors du BM. Le calcul de la taille des cristallites par la méthode de Williamson-Hall (Tableau III-2) montre une diminution de 77 nm avant BM à 30 nm après BM. Les cristallites atteignent une taille minimale après 60 min de BM. D'autre part, les microdéformations, qui sont créées par les distorsions cristallines non uniformes générées par des défauts cristallins, provoquent des variations des distances réticulaires. Ces microdéformations contribuent également à l'élargissement des raies de diffraction. Elles peuvent être quantifiées sous le terme de microcontraintes et estimées par la méthode de Williamson-Hall (Tableau III-2). Dans le cas de la poudre « sphérique », le taux des microcontraintes est négligeable (-0,002%), ce qui est attendu pour une poudre élaborée par atomisation. Cependant après 60 et 180 min de BM, il augmente jusqu'à +0,08% et +0,1% respectivement. Notons que ces valeurs restent relativement faibles, dans la mesure où, dans notre étude, le BM est effectué dans des conditions énergétiques modérées. La vitesse de rotation est faible, et l'ajout de NaCl atténue l'énergie des collisions poudres-billes.

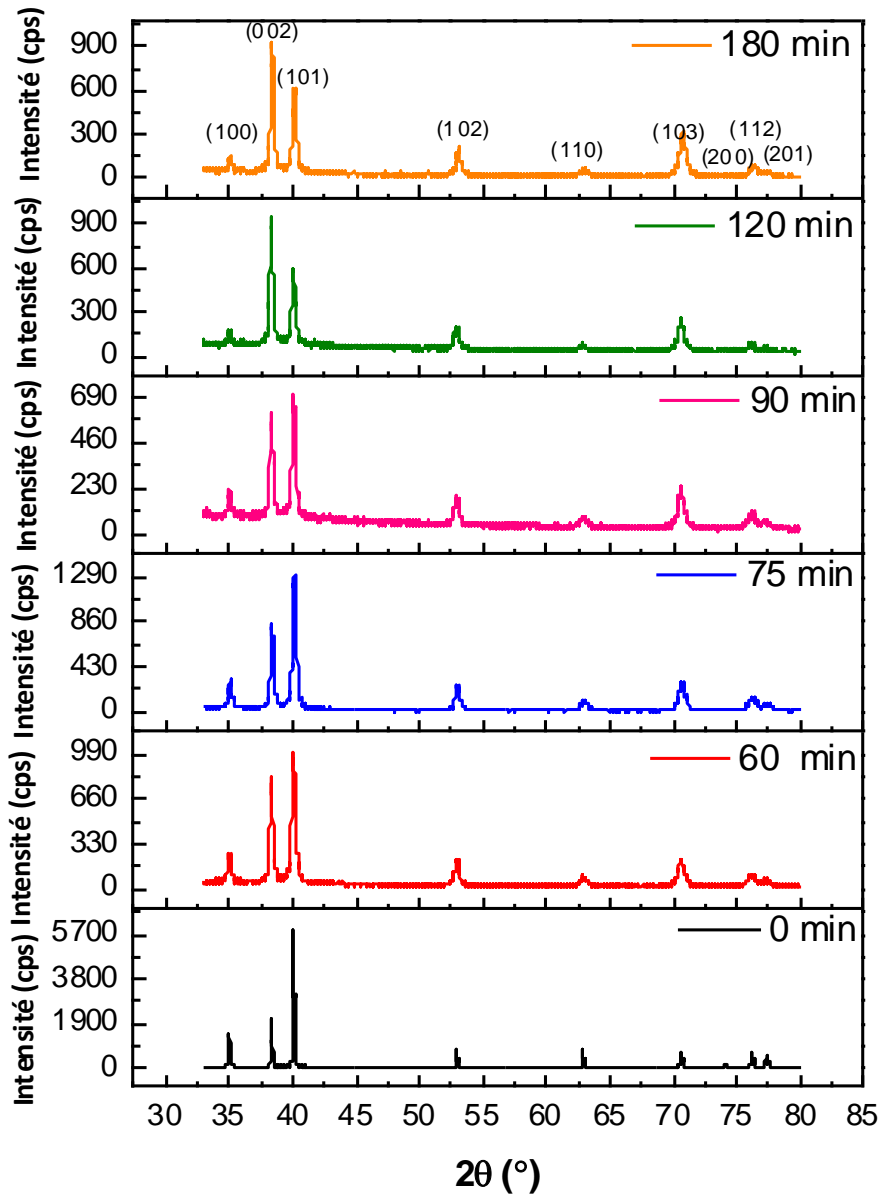


Figure III.6: Diffractogrammes de rayons X des poudres « sphérique » (0 min) et « plaquette » après différents temps de BM.



**Tableau III-2 : Variation des tailles des cristallites et des taux des microcontraintes, de la poudre de Ti après différents temps de BM, estimés par la méthode de Williamson-Hall.**

Temps de BM (min)	Ajout de NaCl durant BM	Morphologie des particules	Taille des cristallites (nm)	Taux de microcontraintes (%)
0	Non	Sphérique	77	-0,002
60	Non	Agglomérat	31	+0,1
60	Oui	Plaquette	30	+0,08
120	Oui	Plaquette	33	+0,1

L'augmentation de l'intensité relative de la raie de diffraction du plan basal (002) par rapport à celles des autres plans est observée dans le cas de la poudre « plaquette » (Figure III.6). Cette augmentation peut être reliée à une orientation préférentielle des cristallites de la poudre « plaquette » suivant ce plan. Cette texturation a lieu suivant le plan parallèle à la direction de micro-laminage de la poudre. Le calcul du taux d'orientation des cristallites suivant le plan basal (002) est effectué en utilisant la formule suivante :

$$PO_{(002)} = I_{(002)} / \sum I_{(hkl)}$$

où  $I_{(002)}$  est l'intensité de la raie du plan (002) et  $I_{(hkl)}$  est l'intensité de celle d'un plan (hkl).

La Figure III.7 montre une augmentation du pourcentage d'orientation proportionnellement à l'augmentation du temps de BM. Le taux d'orientation des cristallites, suivant le plan (002), augmente de 8 % avant BM jusqu'à 41% après 120 min de BM. Au-delà de 120 min, une légère augmentation est observée. Cette augmentation suit l'évolution du facteur de forme des plaquettes qui atteint une valeur maximale après 120 min de BM.

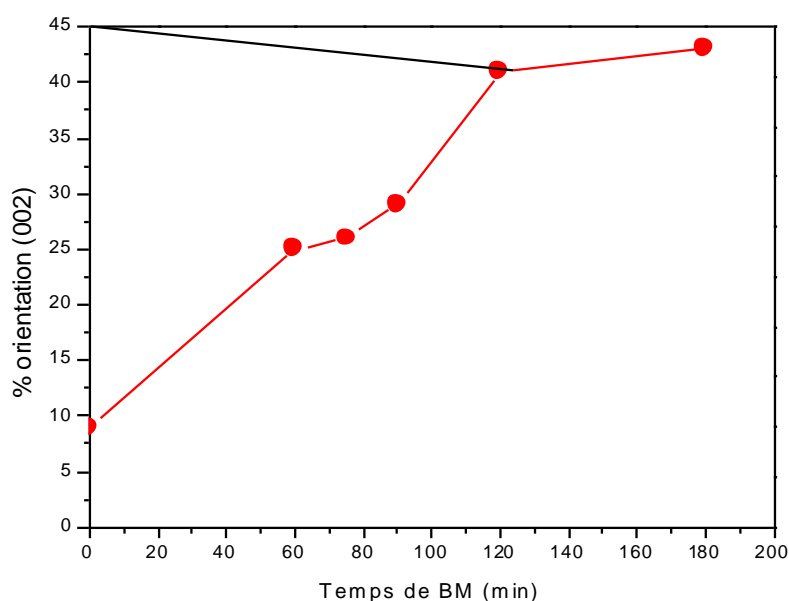


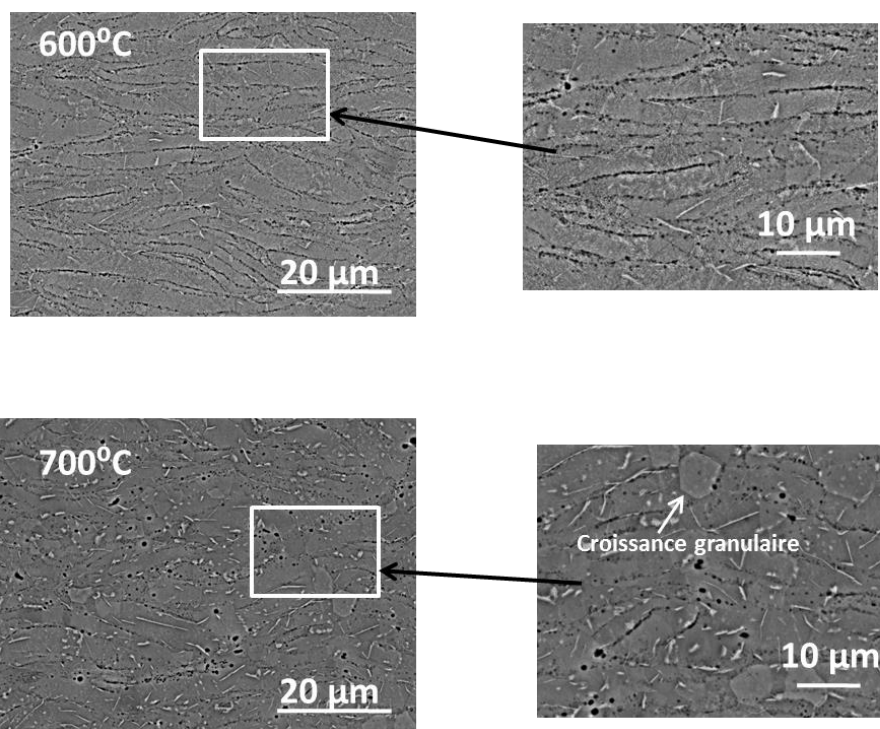
Figure III.7: Évolution du taux d'orientation préférentielle suivant le plan (002) en fonction du temps de BM.

### III.2. Densification de la poudre « plaquette »

#### III.2.1. Optimisation des conditions de frittage pour l'obtention d'une architecture lamellaire d'un matériau totalement dense

Durant le frittage SPS de la poudre « plaquette », l'application de la pression uniaxiale tend à aligner les plaquettes de titane les unes sur les autres et perpendiculairement à la direction de densification afin de minimiser l'énergie potentielle sous le champ de force appliquée.

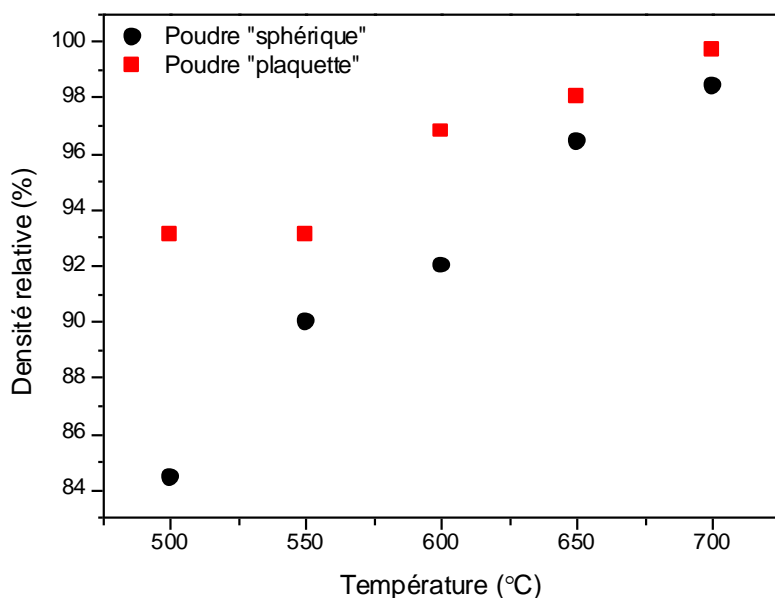
Afin de conserver l'architecture lamellaire du matériau et d'éviter la croissance granulaire des particules entre les plaquettes, la température de frittage est limitée à 600°C. La Figure III.8 montre les micrographies d'un matériau lamellaire totalement dense (frittage SPS à 600 °C sous 100 MPa). Le frittage à 700°C démontre une détérioration de l'architecture lamellaire. Il faut noter que la porosité, qui est révélée sur les micrographies MEB de la Figure III.8, est induite par l'attaque chimique utilisé pour la révélation de la microstructure. En effet, les mesures de densité par la méthode d'Archimède montrent une densification totale.



**Figure III.8: Micrographies MEB des matériaux lamellaires de Ti fabriqués par frittage SPS de la poudre « plaquette » à 600 °C et à 700°C sous 100 MPa (vue de la section longitudinale).**

#### III.2.2. Densification de la poudre « plaquette » vs « sphérique »

Afin de mettre encore plus en évidence l'architecture lamellaire, une étude comparative a été réalisée après avoir élaboré des matériaux non lamellaires par frittage de la poudre de Ti « sphérique » non broyée. Les mesures de densité des matériaux élaborés dans différentes conditions de frittage SPS (température et pression) sont présentées dans les Figure III.9 et Figure III.10. Ces figures montrent clairement que la densité augmente avec la température (figure III.9) et avec la pression de densification (Figure III.10). Nous remarquons également que, quelle que soit la température (à une pression fixe de 60 MPa) ou la pression (à une température fixe de 600 °C), la densité du matériau préparé à partir de la poudre « sphérique » est toujours inférieure à celle du matériau préparé à partir de la poudre « plaquette ». Le frittage de la poudre « plaquette » à 600 °C, sous 100 MPa, conduit à une densification totale alors que 3% de porosité résiduelle est mesurée dans le matériau préparé avec la poudre « sphérique » (Figure III.10).



**Figure III.9: Évolution des densités relatives des matériaux frittés à partir de poudres de Ti « plaquette » et « sphérique » en fonction de la température de frittage, sous une pression appliquée fixe de 60 MPa.**

La densification rapide de la poudre « plaquette » par rapport à la poudre « sphérique » est également montrée sur les courbes de densification (Figure III.11). Ces courbes, enregistrées pendant la densification des matériaux, permettent de suivre la diminution de l'épaisseur en temps réel. Ces données sont ensuite traitées en fonction de la densité finale du matériau, et sont tracées en termes de % de densification en fonction de la température de frittage.

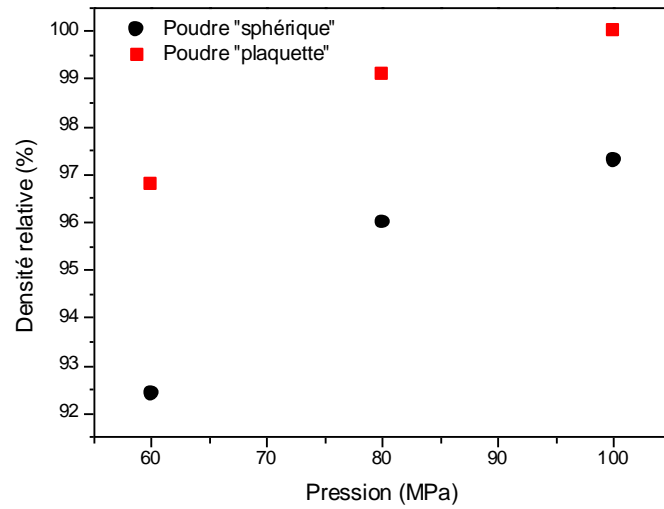


Figure III.10: Évolution des densités relatives des poudres de Ti, densifiées à partir de la poudre « plaquette » et « sphérique » en fonction de la pression à une température fixé de 600 °C.

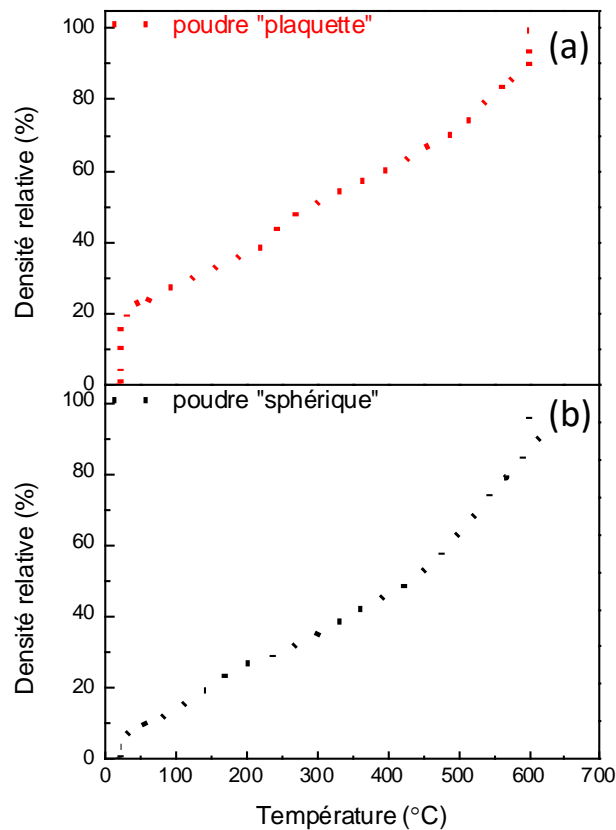
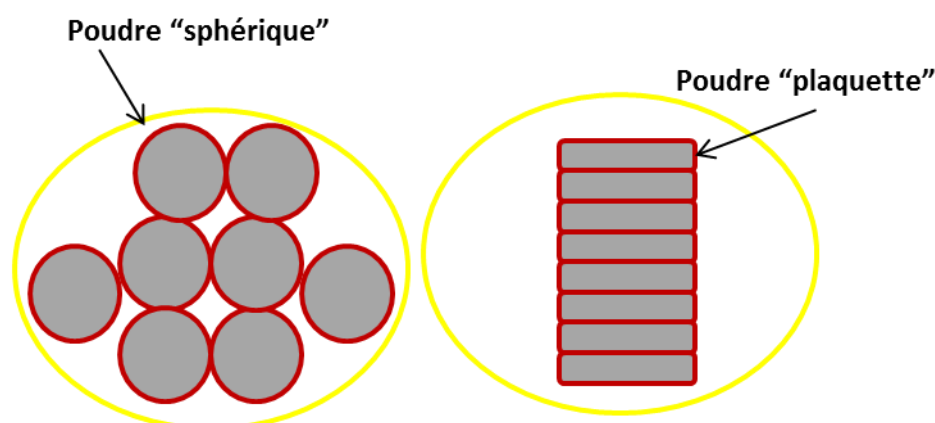


Figure III.11: Evolution de la densité relative en fonction de la température lors de la densification (pression appliquée fixe de 100 MPa) a) de la poudre « sphérique » et b) de la poudre« plaquette » de Ti.

Cette amélioration de la densification peut être attribuée à :

- La morphologie « plaquette » qui permet un alignement des particules avec un minimum de volume inter-particulaire comme le montre la Figure III.12. Cette architecture favorise la densification grâce à une meilleure compressibilité lors de l'application de la pression à froid et une diminution des chemins de diffusion à l'état solide lors du chauffage. Ces phénomènes ne sont pas observés dans le cas des particules sphériques comme le montre la Figure III.11.



*Figure III.12: Schéma illustratif de la différence de compressibilité entre la poudre « sphérique » et la poudre « plaquette ».*

- L'augmentation de l'énergie de surface liée à l'augmentation du rapport de forme de la poudre « plaquette » par rapport à celui de la poudre « sphérique » (Figure III.5), qui fait que le réseau atomique à la surface des plaquettes a une énergie plus importante qu'en volume [102].
- La création de défauts cristallins dans la poudre « plaquette » induits par le BM. Ces défauts peuvent favoriser la diffusion à l'état solide durant le frittage et ainsi induire une meilleure densification [103].

#### III.2.3. Analyse de la microstructure des matériaux densifiés

L'analyse par diffraction des rayons X de la microstructure du matériau dense lamellaire élaboré après frittage de la poudre « plaquette » montre que l'orientation des cristallites suivant le plan (002) est conservée après frittage (Figure III.13). Ainsi, l'architecture lamellaire de la poudre est conservée dans le matériau dense ce qui devrait lui conférer des propriétés mécaniques optimales.

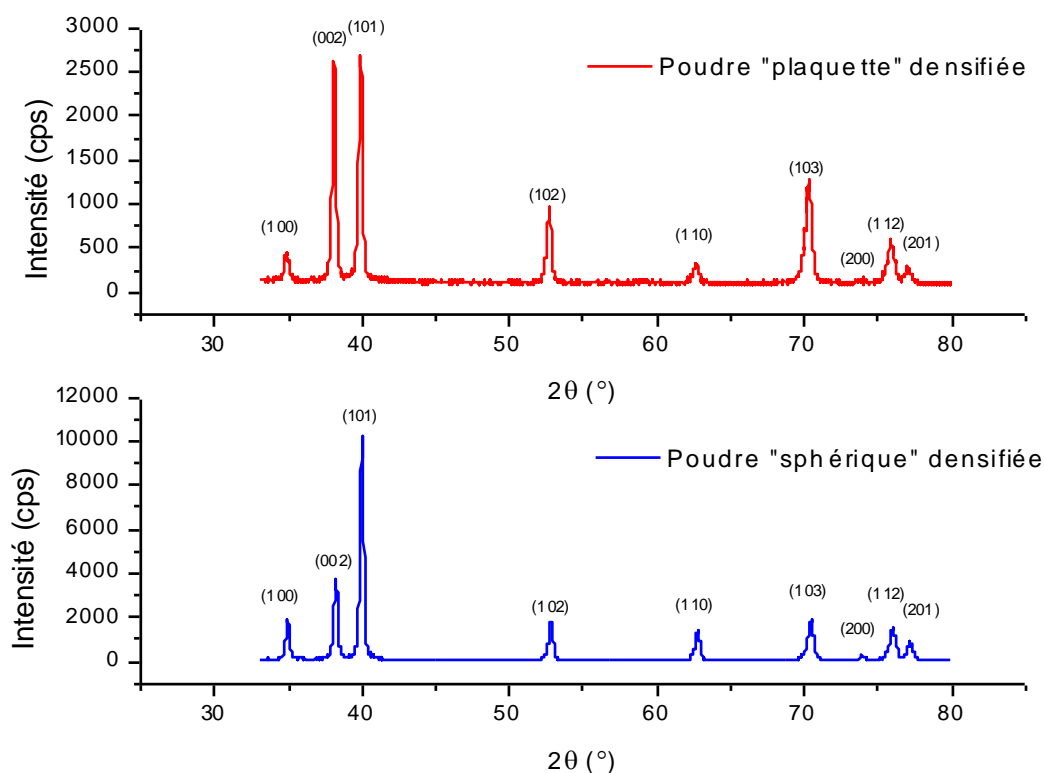


Figure III.13: Diffractogrammes de rayons X des matériaux denses de Ti, préparés à partir de la poudre « sphérique » et « plaquette ».

### III.3. Propriétés mécaniques

#### III.3.1. Dureté

##### III.3.1.1. Matériau lamellaire versus matériau non lamellaire

Le Tableau III-3 montre les valeurs de dureté des matériaux lamellaires et non lamellaires préparés par densification des poudres 1) « plaquette » (broyée avec du NaCl), 2) « non plaquette » (broyée sans NaCl) et 3) « sphérique » (non broyée). Nous remarquons que la dureté du matériau non lamellaire ( $187 \pm 2$  Hv) est nettement inférieure à celle du matériau lamellaire ( $305 \pm 7$  Hv) préparé dans les mêmes conditions de frittage. Cette différence peut être attribuée à :

- La porosité résiduelle dans le matériau non lamellaire qui réduit la quantité de matériau solide disponible pour résister à la déformation [104]. La préparation d'un matériau

totallement dense à partir de la poudre « sphérique », par frittage à une température plus élevée (700°C), induit une augmentation de la dureté du matériau à  $209 \pm 5$  Hv (cf. Tableau III-3) ce qui montre l'effet de la densité sur la dureté de nos matériaux (et des matériaux en général).

- L'affinement de la microstructure induit par BM. En effet, la dureté d'un matériau totallement dense préparé à partir de la poudre « sphérique » non broyée ( $209 \pm 5$  Hv) reste toujours inférieure à celle du matériau préparé à partir de la poudre broyée (lamellaire ( $305 \pm 7$  Hv) ou non lamellaire ( $261 \pm 3$  Hv)). Ces différences de dureté sont dûes à la diminution de la taille des cristallites de 77 à 31 nm après BM et donc à l'augmentation du nombre de joints de grains ; ces joints de grains agissant comme des obstacles au mouvement des dislocations et provoquant le durcissement des matériaux [105], [106].
- L'architecture lamellaire qui engendre une augmentation de 15% de la dureté (comparaison entre le matériau lamellaire préparé à partir de la poudre « plaquette » et le matériau préparé à partir de la poudre broyée « non plaquette » (Tableau III-3). A noter que ces 2 matériaux ont la même densité et la même taille des cristallites, ce qui démontre bien que l'augmentation de la dureté est essentiellement liée à l'architecture lamellaire des matériaux.

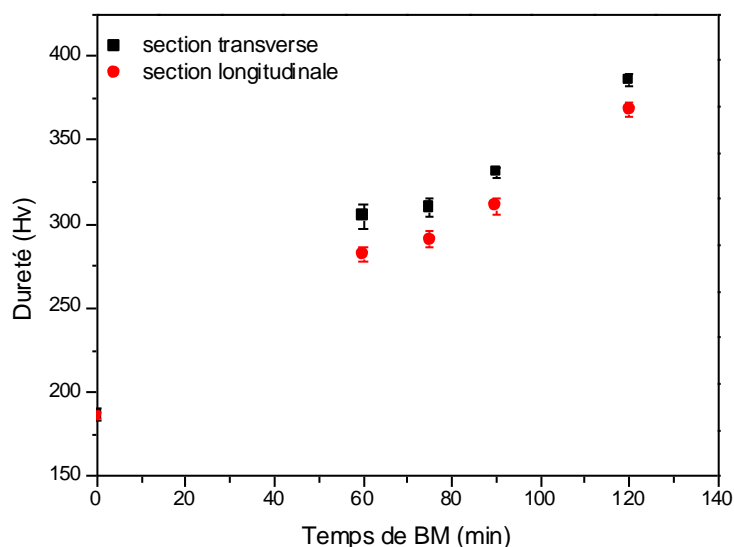


**Tableau III-3 : Evolution de la taille des cristallites (estimées par la méthode de Williamson-Hall) de la densité relatives et de la dureté des matériaux frittés sous 100 MPa de pression**

Matériau	Poudre initiale	Taille des cristallites (nm)	Température de frittage (°C)	Densité (%)	Dureté de section transverse (Hv)
Non lamellaire	« sphérique » (non broyé)	77	600	97	187 ± 2
Non lamellaire	« sphérique » (non broyé)	77	700	99,5	209 ± 5
Non lamellaire	« non plaquette » (broyé sans NaCl)	31	600	99,7	261 ± 3
Lamellaire	« plaquette » (broyé avec NaCl)	30	600	99,5	305 ± 7

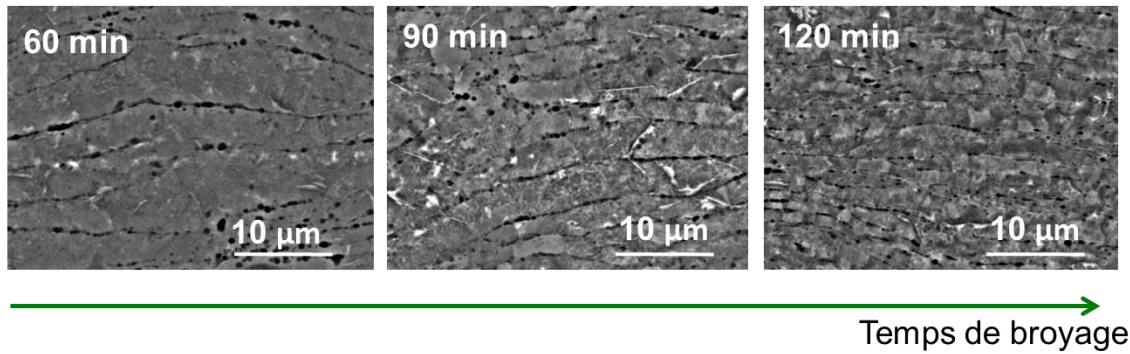
#### III.3.1.2. Matériau lamellaire et temps de BM

La Figure III.14 montre l'augmentation de la dureté des matériaux lamellaires avec la durée du broyage (pour des durées variantes entre 60 min et 120 min).



**Figure III.14: Evolution de la dureté des matériaux densifiés à partir de poudres « plaquette » (conditions de frittage SPS : 600 °C, 100 MPa)(matériaux totalement denses).**

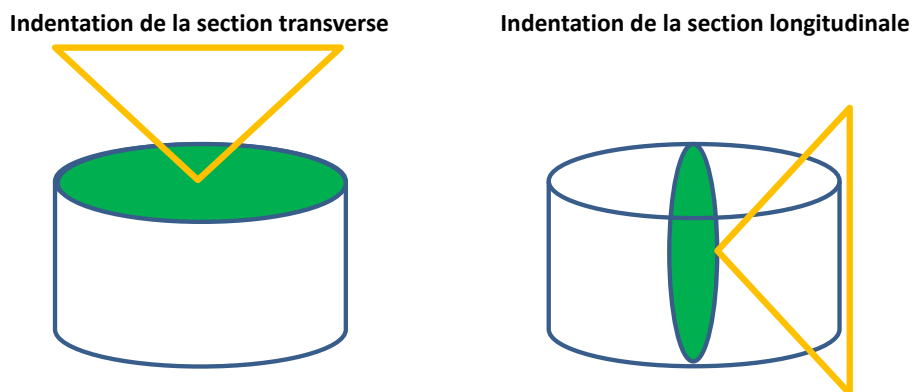
L'augmentation de la dureté, en surface et en section, avec le temps de BM peut-être induite par plusieurs phénomènes : 1) la diminution de l'épaisseur des plaquettes avec l'augmentation du temps de BM (Figure III.15), 2) l'augmentation du nombre d'interfaces traversées lors de l'indentation Vickers du matériau dense (Figure III.15) le mouvement des dislocations qui est freiné dans ces zones inter-lamellaires et 4) l'écrouissage additionnel induit à la surface des particules par effet de micro-laminage avec l'augmentation du temps de BM.



**Figure III.15:** Micrographies MEB des matériaux lamellaires de Ti fabriqués, par frittage SPS à 600 °C sous 100 MPa, à partir de poudres « plaquette » pour différents temps de BM (vue de la section longitudinale).

#### III.3.1.3. Anisotropie de la dureté

Dans le cas des matériaux lamellaires, la Figure III.14 met en évidence une différence de dureté mesurée sur la surface de l'échantillon (coupe transversale) et sur sa section (coupe longitudinale). La dureté de la surface est plus grande que celle de la section avec un écart de l'ordre de 8%. Notons que dans le cas des matériaux non lamellaires, la dureté est similaire dans les 2 directions.



**Figure III.16:** Schéma illustratif des indentations de Vickers de la section transverse et de la section longitudinale du matériau.

Pour les matériaux lamellaires, cette anisotropie peut être induite par 2 effets :

- Un effet cristallographique

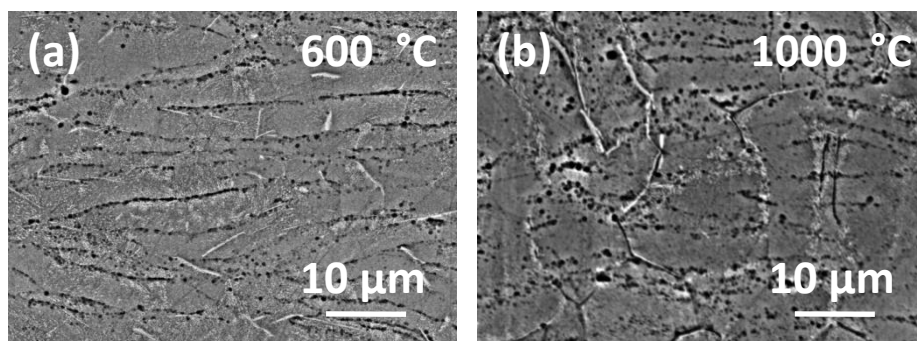
L'anisotropie de la dureté dans le titane texturé (*i.e.* matériau lamellaire de notre étude) est liée à la direction de l'indentation par rapport aux orientations des cristallites. Des études antérieures ont montré que pour le Ti alpha polycristallin, texturé suivant le plan basal, la dureté la plus élevée est observée lorsque la direction de l'indentation est normale au plan basal (002). Cette étude est en accord avec d'autres travaux qui ont été réalisés sur un matériau polycristallin de TA6V. Il faut cependant noter que cette étude est en opposition avec les résultats obtenus sur des monocristaux de titane où la valeur maximale de la dureté est mesurée lorsque l'indentation est parallèle au plan (002). Cette différence a été attribuée aux impuretés (*e.g.* traces de N et O) qui modifient l'activité des systèmes de glissement et également à l'effet des joints de grains [107], [108].

#### - Un effet géométrique

Dans le cas d'une indentation de la section transverse, le nombre d'interfaces traversées par l'indenteur est supérieur à celui traversé lors de l'indentation en section longitudinale. En outre, si ces interfaces sont considérées comme des surfaces écrouies induites par micro-laminage, elles permettent alors une propagation plus difficile de la contrainte et donc une augmentation de la dureté.

#### III.3.1.4. Effet de la température de frittage

Le frittage, à 1000°C, de la poudre « plaquette » de Ti, induit la détérioration de l'architecture lamellaire comme le montre la Figure III.17(b) est dûe 1) à la croissance granulaire et 2) à la transition de phase que subit le Ti à haute température ( $Ti\alpha$  (hcp)  $\rightarrow$   $Ti\beta$  (cc) à 882°C). En effet, à une température de densification élevée, l'augmentation de la mobilité des joints de grains, qui favorise la diffusion solide entre les particules, engendre la croissance granulaire des « plaquettes ». A 1000°C, la transition de phase allotropique du titane engendre la recristallisation du matériau de la phase cristalline hexagonale compacte  $\alpha$  à la phase cristalline cubique centrée  $\beta$  lors du chauffage. L'analyse par DRX confirme également ce changement d'architecture (cf. Figure III.18) de par l'absence d'orientation préférentielle suivant le plan basal pour les matériaux « plaquettes » frittés à 1000°C.



**Figure III.17: Micrographies MEB des matériaux lamellaires de Ti fabriqués par frittage SPS de la poudre « plaquette » à a) 600 °C et b) 1000°C sous 100 MPa (vue de la section longitudinale).**

Comme le montre le Tableau III-4 les duretés de la section transverse et de la section longitudinale de ces matériaux (densifiés à 1000°C) sont inférieures à celles de mêmes matériaux densifiés à une température inférieure (à 600°C). Cette diminution ( $\approx -12\%$  en section transverse et  $-4\%$  en section longitudinale) peut être attribuée à :

- La perte de l'architecture lamellaire et donc de l'effet durcissant de cette architecture.
- L'augmentation de la taille des grains et la diminution de la densité des joints de grains ; ces 2 phénomènes couplés favorisant la propagation des dislocations et diminuant alors la dureté.
- La recristallisation suite à la transition de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  qui annihile l'effet durcissant de l'écroutissage.
- Notons enfin que la perte de l'architecture lamellaire se traduit par des valeurs de dureté assez similaire en section transverse et longitudinale ce qui démontre que le matériau est (presque) isotrope.

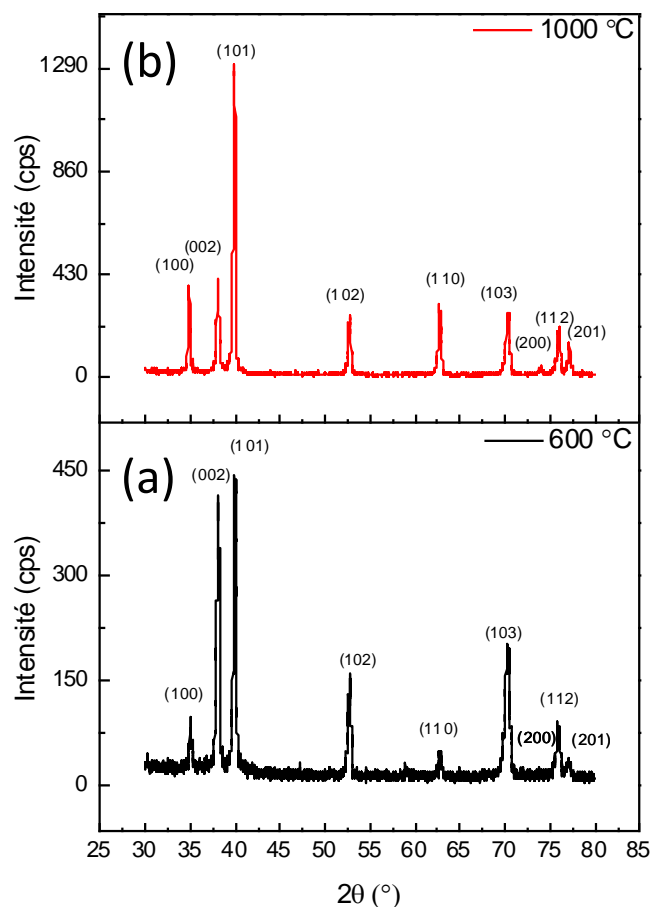


Figure III.18: Diffractogrammes de rayons X des matériaux denses de Ti, préparés à partir de la poudre « plaquette » et densifiés a) 600 °C et b) 1000 °C sous une pression de 100 MPa.

L'ensemble de ces résultats met en évidence l'effet de l'architecture lamellaire sur le durcissement anisotrope du matériau.

Tableau III-4 : Densités et duretés des matériaux préparés à partir de la poudre « plaquette » et densifiés à 600 °C et à 1000 °C sous une pression de 100 MPa.

Température de frittage (°C)	Densité relative (%)	Dureté en section transverse (Hv)	Dureté en section longitudinale (Hv)
600	99,3 ± 0.4	305 ± 5	282 ± 3

1000	99,1 ± 0.3	272 ± 2	270 ± 3
------	------------	---------	---------

### III.3.1.5. Effet de la force appliquée pendant l'indentation

Pour des matériaux élaborés avec des poudres « plaquette » broyées pendant 120 min, la Figure III.19 montre que la dureté de Vickers du matériau lamellaire augmente avec la force d'indentation. L'anisotropie des propriétés suivant la direction d'indentation reste conservée (écart moyen de 6 %). Cette augmentation est liée à l'augmentation du nombre d'interfaces écrouies traversées par l'indenteur. Nous remarquons dans la Figure III.19 que la profondeur traversée par l'indenteur passe de 10 µm à 22 µm lorsque la force augmente de 1 à 5 kgf.

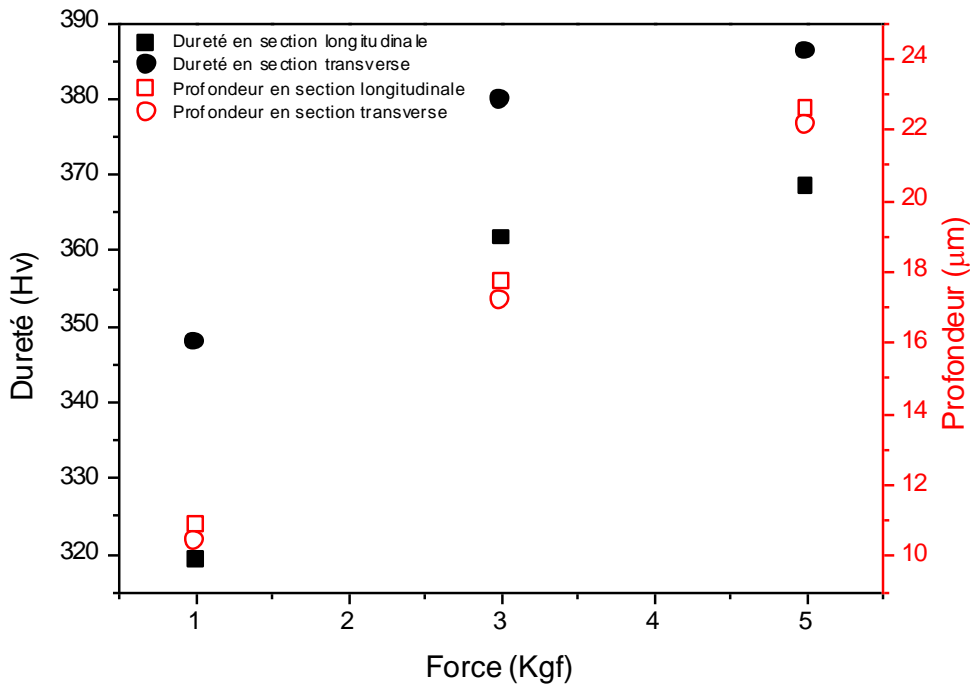


Figure III.19: Evolution de la dureté Vickers (en section transverse et longitudinale) et des profondeurs de pénétration de l'indenteur pour des matériaux lamellaires de Ti.

### III.3.2. Etude du module d'Young des matériaux densifiés

Les mesures des propriétés d'élasticité des matériaux fabriqués par frittage SPS des poudres « sphérique » et « plaquette » sont réalisées par la méthode ultrasonore. Les

résultats sont reportés dans le Tableau III-5 dans lequel nous remarquons que les modules d'Young des matériaux lamellaires (117 GPa) et de ceux obtenus à partir de poudres « sphérique » totalement denses (117 GPa) sont égaux.

**Tableau III-5 : Evolution des densités relatives, des modules d'Young, des coefficients de cisaillement et des coefficients de poisson des matériaux densifiés à partir de poudre broyée (différentes durée de BM).**

Matériau	Poudre de départ (avant frittage)	Température de frittage (°C)	Densité relative (%)	Module d'Young (GPa)	Coefficient de cisaillement (GPa)	Coefficient de Poisson
Matériau non lamellaire	« sphérique »	600	97	103 ± 2	39	0,31
Matériau non lamellaire	« sphérique »	700	99.6	117 ± 2	45	0,32
Matériau lamellaire	« plaquette »	600	99.1	117 ± 2	45	0,33

Le module d'Young qui décrit la rigidité du matériau, est lié essentiellement 1) aux liaisons chimiques entre atomes et aux états électroniques du matériau, 2) densité du matériau et 3) à la présence de solutés interstitiels. Il n'est que peu affecté par les processus métallurgiques tels que les procédés thermiques et /ou mécaniques (laminage, extrusion, ...), qui apportent des modifications de microstructure. Par conséquent, l'augmentation du module d'Young des matériaux non lamellaires de 103 à 117 GPa doit être uniquement associée à l'augmentation de la densité qui a lieu lors du frittage à 700 °C et non pas à l'architecture des matériaux. De



façon similaire, l'augmentation du coefficient de cisaillement et du coefficient de poisson est liée à la densité du matériau et est indépendante de son architecture.

## IV- Elaboration des matériaux lamellaires à base de TA6V

### IV.1. Elaboration de la poudre « plaquette » de TA6V par BM

#### IV.1.1. Evolution de la morphologie de la poudre en fonction du temps de BM

Le BM de la poudre « sphérique » de TA6V à 250 tours /min, pendant 105 min, permet l'obtention de poudre à morphologie « plaquette » comme le montre la Figure III.20. L'augmentation du temps de BM jusqu'à 150 min permet l'obtention des « plaquettes » plus fines et avec un diamètre plus large. Cependant après 180 min de BM, une fracture des plaquettes commence à être observée. Ceci explique l'augmentation du facteur de forme qui passe d'une valeur de 1 avant le BM (poudre « sphérique ») à un maximum de 19 après 150 min de BM. Après 180 min ce rapport de forme diminue à 18 (cf. Figure III.21). La Figure III.22 montre les traces de micro-laminage sur la surface de la poudre « plaquettes » qui sont induites par les déformations plastiques qu'elle subit lors du BM.

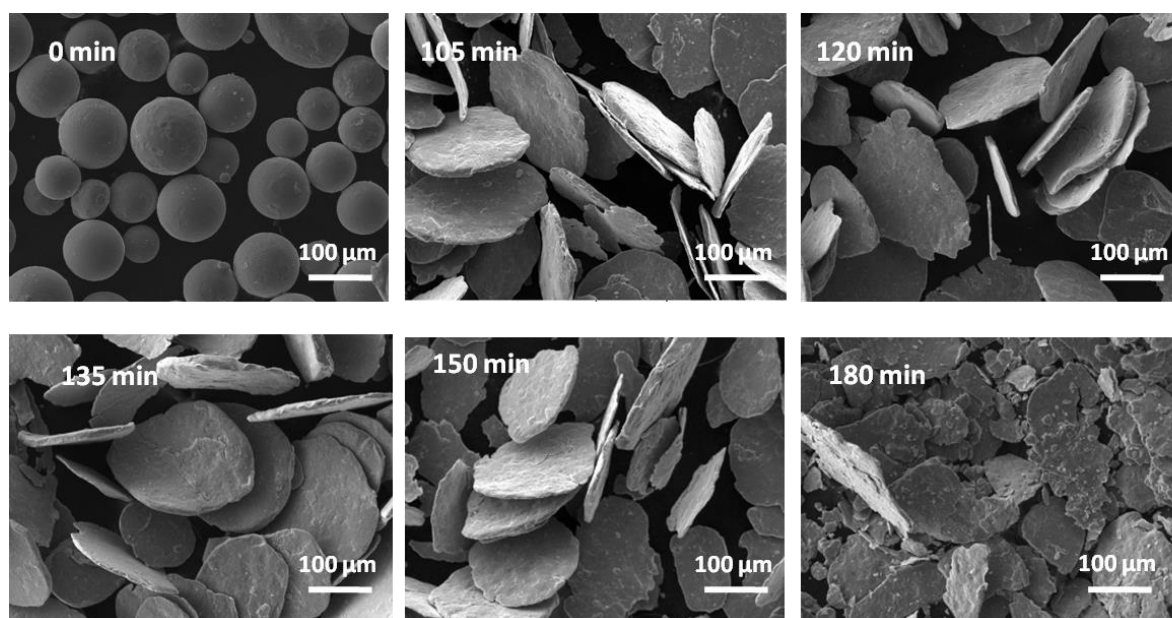


Figure III.20: Micrographies MEB de la poudre de TA6V après différents temps de BM.

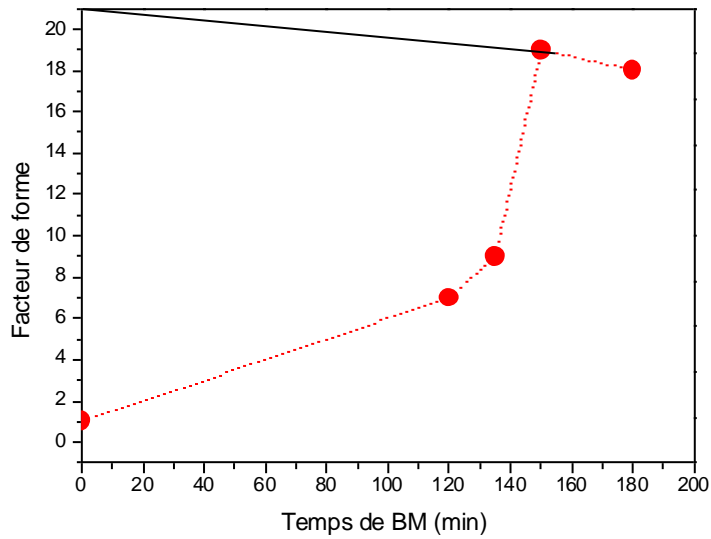


Figure III.21: Evolution du facteur de forme de la poudre de TA6V en fonction du temps de BM.

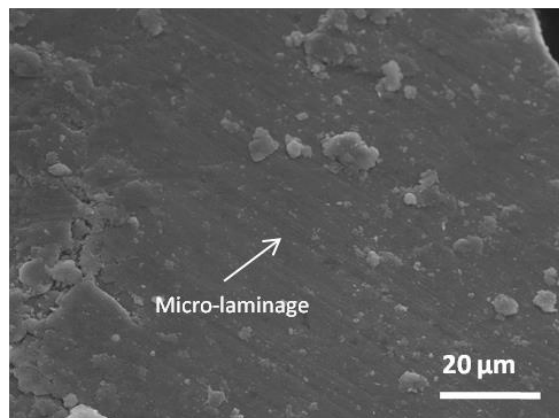


Figure III.22: Micrographies MEB d'une « plaquette » de TA6V montrant les traces de micro-laminage de surface.

Le TA6V étant un métal plus dur (350 Hv) que le Ti pur (dureté comprise entre 150 et 250 Hv), sa déformation plastique est alors plus difficile. Ainsi, une vitesse de rotation plus grande et une durée de BM plus importante ont été nécessaires afin d'élaborer de la poudre « plaquette » dans le cas de l'alliage TA6V (par rapport au cas du titane pur) à partir de poudres sphériques. Cette augmentation de dureté peut également expliquer la limitation du facteur de forme obtenu ; il est de 19 pour l'alliage TA6V et de 65 pour le titane (Figure III.5).

L'analyse par diffraction des rayons X de la microstructure de la poudre de TA6V avant et après BM (Figure III.23), montre un élargissement des raies de diffraction dans le cas de la poudre « plaquette », avec une atténuation de leurs intensités maximales. Ces résultats sont attribués à la diminution de la taille des cristallites et à l'augmentation des microcontraintes créées lors du BM.

Le calcul de la taille des cristallites de la poudre de TA6V avant et après BM par la méthode de Williamson-Hall (Tableau III-6) met en évidence cette diminution de taille. Elles passent de 37 nm (avant BM) à un minimum de 16 nm après 120 min de BM. Les microdéformations résiduelles, exprimées en termes de microcontraintes et calculés par la même méthode, ont un taux qui augmente de -0,02 à -0,07 % après 120 min de BM, pour atteindre -0,12 % après 180 min.

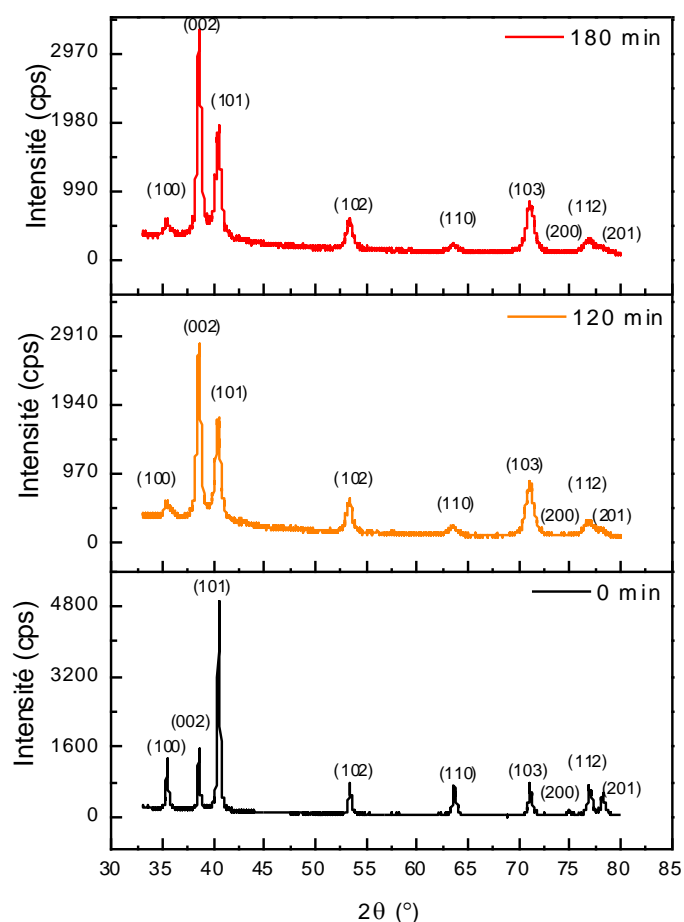


Figure III.23: Diffractogrammes de rayons X de la poudre de TA6V après différentes durées de BM.

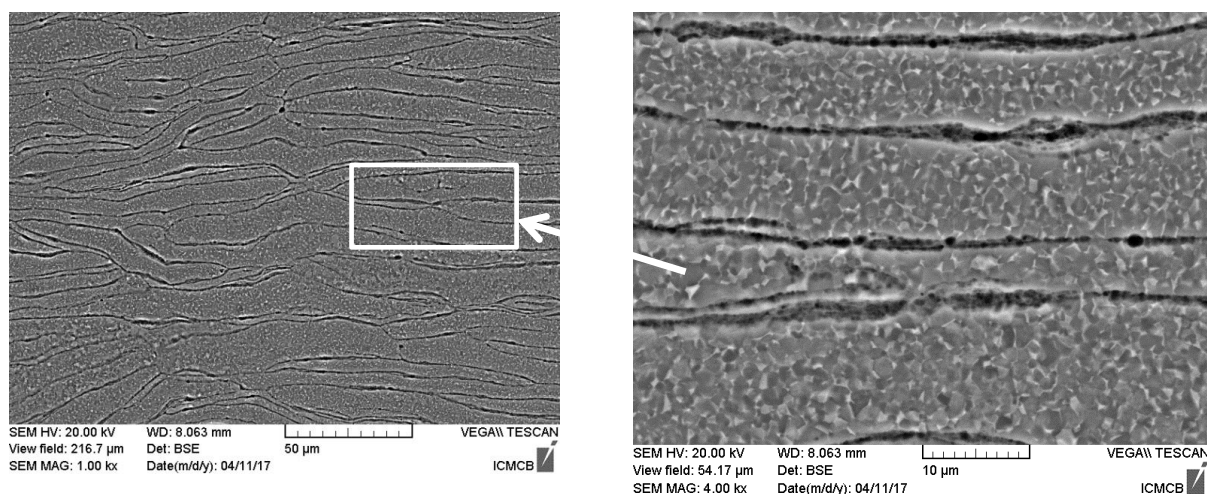
**Tableau III-6 : Evolution des tailles de cristallites et des taux de microcontraintes estimés par la méthode de Williamson-Hall de poudres de TA6V après différentes durées de BM.**

Temps de BM (min)	Morphologie des particules	Taille des cristallites (nm)	Taux de micro-contraintes (%)
0	Sphérique	37	-0,02
120	Plaquette	16	-0,07
180	Plaquette	16	-0,12

## IV.2. Densification de la poudre « plaquette » de TA6V

### IV.2.1. Optimisation des conditions de frittage pour l'obtention d'un matériau totalement dense à architecture lamellaire

Comme le montre la Figure III.24, le frittage SPS de la poudre « plaquette » de TA6V à 700 °C pendant 10 min, sous 100 MPa de pression, permet d'élaborer un matériau lamellaire totalement dense (densité relative = 99,3%). A noter que les porosités observées dans les micrographies MEB de la Figure III.24 sont dues, comme précédemment pour le titane, à l'attaque chimique utilisée afin de révéler la microstructure des matériaux. Les conditions de frittage (température et pression) ont été optimisées de façon à avoir un compromis entre la densité et l'architecture lamellaire.



**Figure III.24: Micrographies MEB d'un matériau lamellaire de TA6V fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette » à 700 °C sous 100 MPa (vue de la section longitudinale).**

Il faut noter que, par comparaison avec la poudre « plaquette » de Ti pur, la densification de la poudre « plaquette » de TA6V a lieu à une température plus élevée. Cette augmentation de la température de frittage peut être liée à la dureté plus élevée du TA6V par rapport au Ti.

L'analyse de la microstructure de TA6V lamellaire par diffraction des rayons X, montre la conservation de la texturation du matériau suivant le plan basal (002) du Ti (Figure III.25). D'autre part, nous observons dans ce diffractogramme l'apparition des raies de diffraction de la phase cubique centrée  $\beta$  dans le matériau dense préparé à partir de la poudre « sphérique » ou « plaquette ».

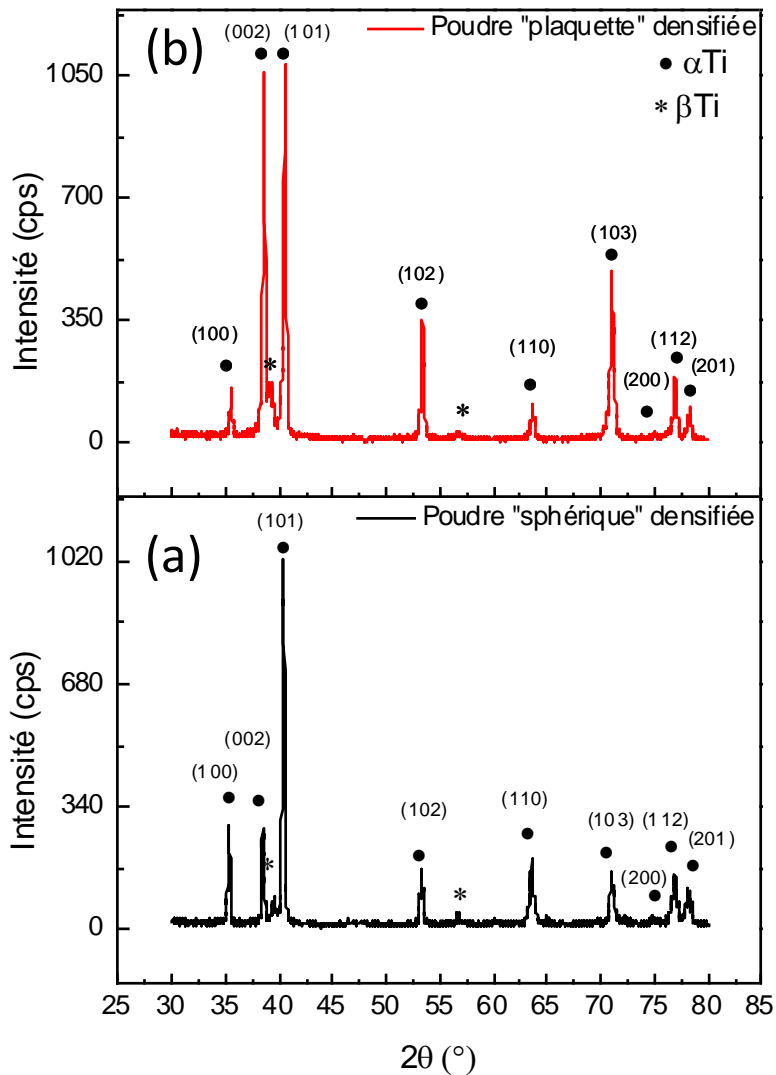


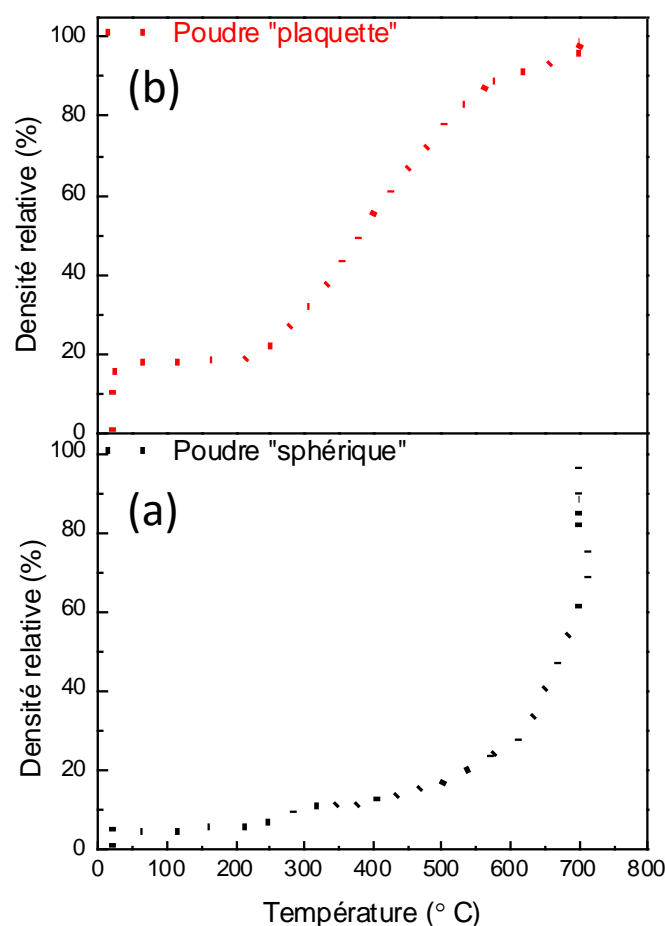
Figure III.25: Diffractogrammes de rayons X des matériaux dense de TA6V frittés par SPS à 600 °C sous 100 MPa à partir a) de la poudre « sphérique » et b) de la poudre « plaquette ».

#### IV.2.2. Densification de la poudre « plaquette » vs « sphérique »

Le frittage de la poudre « sphérique » de TA6V, dans les mêmes conditions que la poudre « plaquette », permet l'élaboration de matériau à 95,5 % de densité relative.

Les vitesses de densification de la poudre « plaquette » et celle de la poudre « sphérique » peuvent être estimée à partir des courbes de densification (Figure III.26) ; les courbes de

densification enregistrées grâce au dispositif SPS permettant de suivre la diminution de l'épaisseur de la pastille à chaque instant. Les données sont ensuite traitées en fonction de la densité finale du matériau et sont tracées en termes de % de densification en fonction de la température de frittage.



**Figure III.26: Evolution de la densité relative en fonction de la température lors de la densification a) de la poudre « sphérique » et b) de la poudre « plaquette » de TA6V, durant le frittage SPS à 700 °C sous 100 MPa.**

Ces courbes (Figure III.26) montrent :

- Une compressibilité plus élevée à 25°C de la poudre « plaquette » (Densité relative  $\approx$  18%) comparée à celle de la poudre « sphérique » (Densité relative  $\approx$  8%) suite à l'application de la pression. Ce résultat peut être relié à la morphologie « plaquette » qui permet une stratification avec un minimum d'espace libre entre les particules.

- Durant le chauffage, la densification de la poudre « plaquette » est activée à une température plus faible que celle de la poudre « sphérique » : La pente de la courbe de densification, qui exprime la vitesse de densification, montre une montée rapide à 350 °C dans le cas de la poudre « plaquette » et à 500 °C dans le cas de la poudre « sphérique ». Cette augmentation de vitesse peut être reliée à l'énergie de surface qui est beaucoup plus élevée dans le cas des plaquettes (à relier avec l'augmentation du rapport de forme) et aux défauts cristallins qui favorisent la diffusion du solide et ainsi la densification des matériaux.

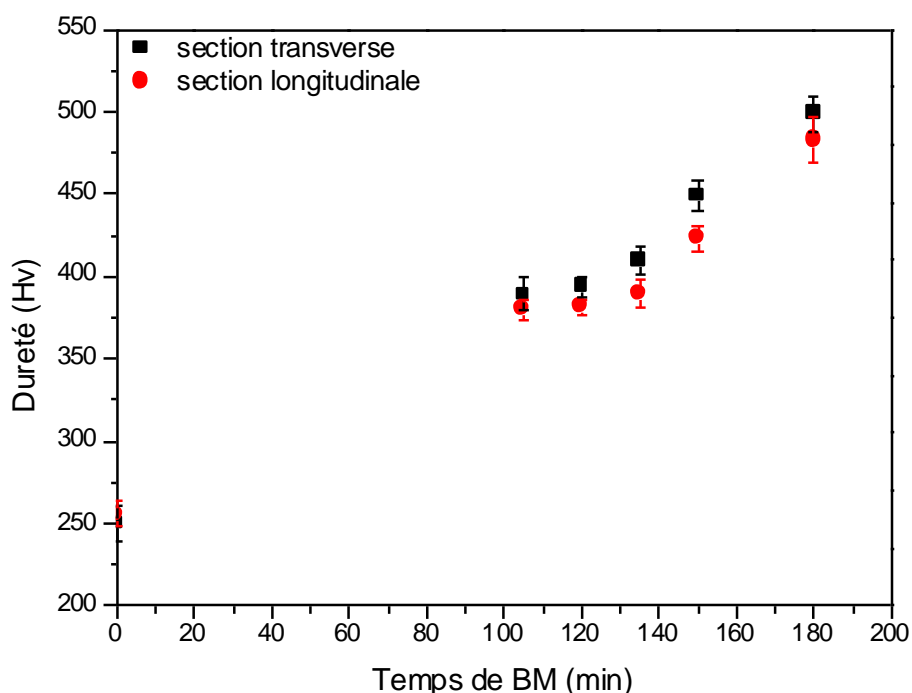
### IV.3. Propriétés mécaniques

#### IV.3.1. Dureté

Comme le montre la Figure III.27, la dureté des matériaux lamellaires TA6V (dureté de surface =  $394 \pm 6$  Hv) densifiés à partir de la poudre « plaquette » (105 min de BM) est plus grande que celle des matériaux non lamellaires densifiés à partir de la poudre « sphérique » (0 min de BM) (dureté de surface =  $250 \pm 11$  Hv). Cette augmentation de dureté est attribuée, comme dans le cas des matériaux lamellaires de Ti pur à :

- La porosité résiduelle plus élevée pour les matériaux non lamellaires. Dans les mêmes conditions de frittage, 4 à 5 % de porosité perdurent dans le matériau non lamellaire, alors que le matériau lamellaire est totalement dense.
- La microstructure des matériaux lamellaires. Le Tableau III-6 montre, comme dans le cas du Ti pur, la diminution de la taille des cristallites dans le cas de la poudre « plaquette » induite par le BM.
- L'architecture lamellaire ainsi que l'effet d'écrouissage de la surface des plaquettes. Ce dernier est lié à l'augmentation du taux de microcontraintes (relativement faible) par BM (Tableau III-6) qui est associée à la présence des défauts cristallins tels que les déformations plastiques.





**Figure III.27: Evolution de la dureté des matériaux denses préparés à partir de la poudre de l'alliage TA6V élaborée après différentes durées de BM, et densifiés par frittage SPS à 700 °C sous 100 MPa de pression.**

La dureté des matériaux lamellaires augmente avec la diminution de l'épaisseur des plaquettes (*i.e.* augmentation du temps de BM). La dureté de surface des matériaux préparés à partir de « plaquettes » ayant un aspect de forme égale à 11 est de  $394 \pm 6$  Hv (105 min de BM) et augmente jusqu'à  $449 \pm 9$  Hv pour les matériaux préparés à partir de « plaquettes » ayant un aspect de forme égale à 19 (150 min de BM). Cette augmentation de dureté est due 1) à l'écroutissage additionnel de la surface des plaquettes induit par de longue durée de BM et 2) à l'augmentation du nombre des interfaces traversées lorsque les « plaquettes » sont plus fines.

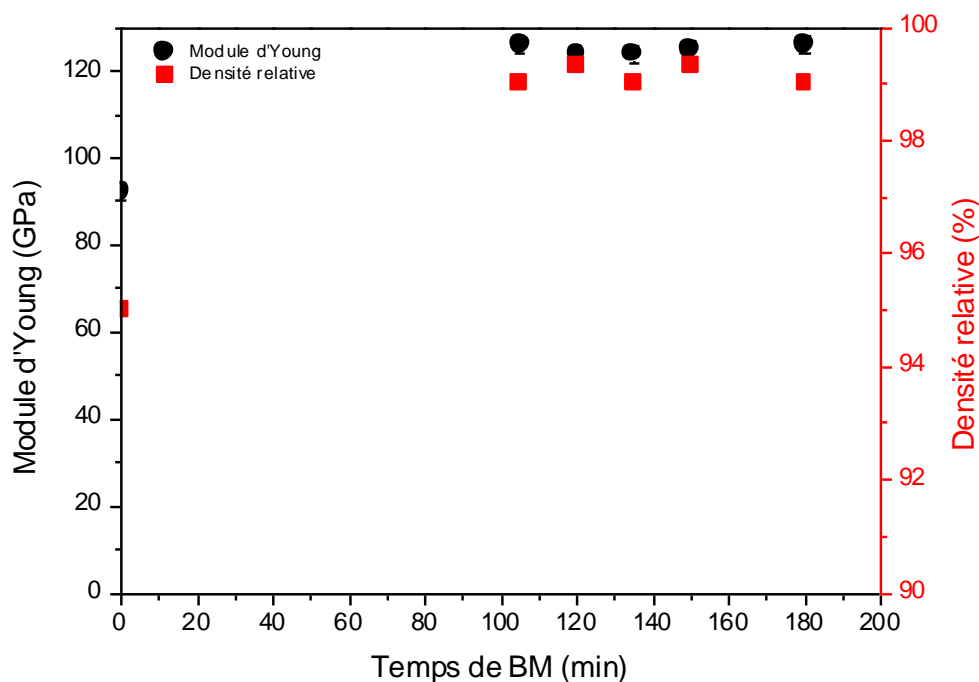
Une anisotropie entre la dureté des surfaces en section longitudinale et transversale est observée dans le cas des matériaux lamellaires de TA6V avec un écart moyen de 5% entre les 2 directions de mesure. Ceci est attribué, comme dans le cas de Ti à :

- L'effet cristallographique qui est lié à la texturation du matériau suivant le plan basal (002).
- L'effet géométrique qui est lié au taux des interfaces écrouties traversées par l'indenteur selon les deux sections.

- Notons toutefois que l'écart est plus faible dans le cas des matériaux à base d'alliage par rapport aux matériaux à base de titane pur. Cette diminution d'anisotropie est liée à la diminution du facteur de forme entre les 2 matériaux.

#### IV.3.1. Etude du module d'Young des matériaux densifiés

La Figure III.28 montre une augmentation de la rigidité des matériaux lamellaires (120 GPa avec une densité relative de 99%) par rapport à celle des matériaux non lamellaires (92 GPa et 95% de densité relative). Cette augmentation du module d'Young est proportionnelle à l'augmentation de la densité du matériau. Cependant, comme dans le cas de Ti pur (III.3.2), l'architecture lamellaire n'affecte que peu le module de Young qui est une propriété intrinsèque du matériau indépendante de sa microstructure.



**Figure III.28: Evolution du module d'Young et de la densité relative des matériaux denses frittés par SPS à 700 °C sous 100 MPa à partir de la poudre élaborée à différents temps de BM.**

## V- Conclusion

### Matériaux lamellaires à base de Ti

Le BM de la poudre « sphérique » de Ti, en présence de NaCl, à 200 tours/min pendant 60 min, permet l'élaboration de poudres à morphologie « plaquette » 2D texturées suivant le

plan basal (002) et ayant un facteur de forme égal à 10. L'augmentation du temps de BM induit une augmentation du rapport de forme jusqu'à un maximum de 65 après 120 min ainsi que l'augmentation de l'orientation préférentielle des cristallites.

Le frittage SPS de la poudre « plaquette » de Ti, à 600 °C sous 100 MPa pendant 10 min, permet l'élaboration d'un matériau lamellaire totalement dense ayant une microstructure anisotrope texturée suivant le plan (002). Cette poudre, par comparaison à la poudre « sphérique », permet une densification plus rapide grâce (i) à la morphologie 2D qui engendre une meilleure compressibilité et diminue les voies de diffusion solide, (ii) à la grande énergie de surface induite par l'augmentation du rapport de forme des poudres et (iii) aux défauts cristallins créés par BM.

Grâce à leurs microstructures affinées et leurs architectures multicouches, ces matériaux lamellaires se caractérisent par une dureté plus grande par rapport aux matériaux non lamellaires. L'architecture des matériaux induit une augmentation de 15% de cette dureté qui est également reliée à l'épaisseur des « plaquettes », contrôlée par le temps de BM. La dureté augmente avec l'épaisseur de ces couches lamellaires. D'autre part, ces matériaux lamellaires présentent une anisotropie de la dureté avec un écart de 8% entre la dureté de surface en sections transverse et longitudinale. Cette anisotropie est attribuée à un effet cristallographique et à un effet géométrique.

L'augmentation de la température de frittage entraîne la détérioration de l'architecture lamellaire et de la texturation des matériaux. Ces variations, qui sont liées à un phénomène de croissance granulaire et de transition de phase du Ti, induisent également une diminution de la dureté et une élimination de son anisotropie.

L'architecture des matériaux lamellaires n'affecte pas ses propriétés d'élasticité (module d'Young, coefficient de cisaillement et coefficient de poisson). Pour un matériau totalement dense, le module d'Young d'un matériau lamellaire est égal à celui du matériau non lamellaire (ce qui indique, comme prévu, que la liaison chimique n'est pas affectée).

#### ***Matériaux lamellaires à base de TA6V***

Le BM de la poudre « sphérique » de TA6V, en présence de NaCl, à 250 tours/min pendant 105 min, permet l'élaboration de poudre à morphologie « plaquette » 2 D avec une texturation des cristallites suivant le plan basal (002). L'augmentation du temps de BM permet d'augmenter le l'aspect de forme jusqu'à un maximum de 19 après 150 min.

Le frittage SPS de la poudre « plaquette » de TA6V, à 700 °C sous 100 MPa pendant 10 min, permet l'élaboration d'un matériau lamellaire totalement dense à microstructure

anisotrope texturée suivant le plan (002). Comme dans le cas de la poudre « plaquette » de Ti, cette poudre de TA6V montre une densification plus rapide par comparaison à la poudre « sphérique ».

Comme dans le cas de Ti pur, les matériaux TA6V lamellaires se caractérisent par une dureté plus grande par rapport aux matériaux non lamellaires. La dureté de ces matériaux est liée à l'épaisseur des « plaquettes » qui est contrôlée par le temps de BM. D'autre part, une anisotropie entre la dureté de surface des sections transverse et longitudinale du matériau lamellaire a été mesurée.

# CHAPITRE IV :Fabrication des matériaux composites *in-situ* Ti/TiC

## I- Introduction

Ce chapitre porte sur la fabrication des matériaux composites lamellaires *in-situ* Ti/TiC par la technique « flakes powder metallurgy ». L'acide stéarique (AS), utilisé comme lubrifiant durant le broyage, est choisi comme source de carbone qui peut induire la formation du renfort TiC lors du broyage mécanique (BM).

La première partie de ce chapitre porte sur l'élaboration de la poudre à morphologie plaquette dénommée « plaquette + C » à partir de la poudre de morphologie « sphérique » par BM en présence de l'isopropanol (IPA) et l'AS comme agents du contrôle du processus. Ensuite, l'étude du comportement à la densification de cette poudre « plaquette +C » par frittage SPS, afin de préparer un matériau composite lamellaire dense *in-situ* Ti/TiC, est réalisée. Des analyses chimiques, de microstructures et de structure cristallographie par DRX de la poudre et du matériau dense sont effectués afin de mettre en évidence la formation *in-situ* d'un renfort TiC dans la matrice de Ti. Une étude des propriétés mécaniques (dureté et module de Young) du matériau composite fabriqué est faite.

Dans la deuxième partie, une étude du taux de renfort (TiC) formé, par le contrôle des conditions du BM est réalisée. Dans notre cas, on étudie l'effet de la quantité de l'AS ajoutée durant le BM ainsi que du temps de BM sur la quantité de TiC précipitée. On étudie ensuite l'effet de la variation du taux de TiC précipité sur les propriétés mécaniques du matériau composite fabriqué.

## II- Travail expérimental

### II.1. Broyage mécanique de Ti

Dans cette partie du travail, le BM est utilisé afin d'élaborer la poudre « plaquette +C » en visant deux objectifs :

- L'élaboration de la poudre à morphologie plaquette à partir de la poudre sphérique, ce qui engendrera l'architecture lamellaire du matériau après frittage SPS.

- L'apport du C et son insertion dans la matrice de Ti, ce qui permettra la précipitation de la phase de TiC.

Dans ce but, les conditions sont fixées et résumées dans le Tableau IV-1.

**Tableau IV-1 : Paramètres de broyage mécanique optimisés pour l'élaboration de la poudre « plaquette + C » de Ti.**

Matériau	Ti
%m de l'AS	2
Volume de l'IPA (mL)	3
Vitesse de rotation (tours/min)	200
Temps minimal (min)	30
Rapport de masse billes/masse poudre	20
Atmosphère	Ar
Nombre et taille des billes (mm)	14 (10 mm) et 120 (5 mm)

A noter que dans la deuxième partie de ce chapitre les effets de la variation du taux d'acide stéarique (de 0 à 4 %m) et du temps du broyage (entre 30 et 75 min) sont étudiés.

### II.2. Frittage SPS

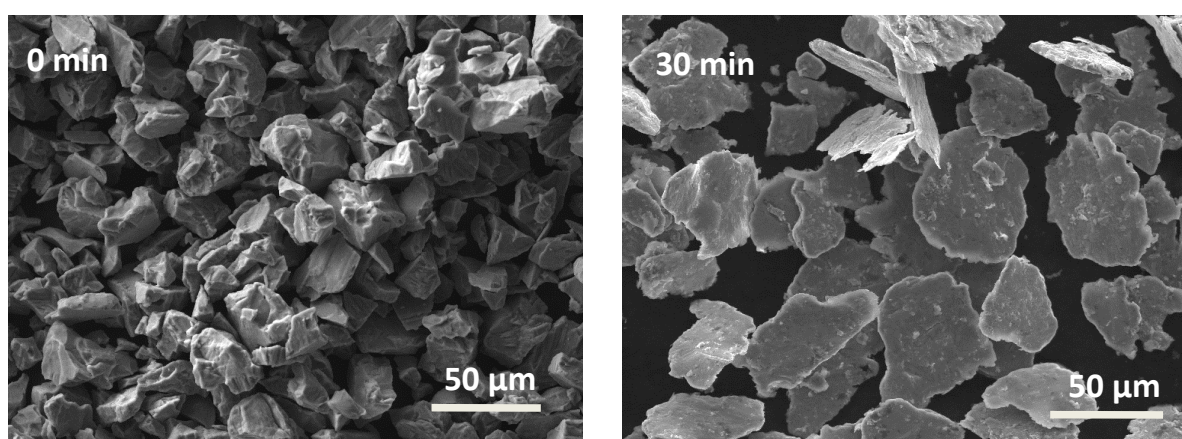
Le frittage SPS a été utilisé comme technique de densification de la poudre « plaquette + C ». Durant notre travail, les essais de frittage ont été faits dans des moules en graphite de diamètre 10 mm sous vide primaire ( $\approx 10^{-1}$  mbar).

Une étude de l'évolution de la densité, de la microstructure et de la dureté du matériau en fonction de la température de frittage (de 400 à 1300 °C) et de la pression appliquée (40 à 100 MPa) a été faite. Une montée rapide en température de 100 °C/min a toujours été appliquée afin de limiter la croissance cristalline. De même, un temps de pallier de 10 min à la température de densification est toujours appliqué.

Cette première étude nous a permis de fixer les conditions de frittage SPS par la suite à 600 °C sous 100 MPa. Ces conditions permettent une densification totale de la poudre plaquette de Ti, avec la conservation de l'architecture lamellaire après frittage.

### III- Elaboration de la poudre « plaquette + C »

Le broyage humide (en présence d'IPA) de la poudre de Ti de morphologie « sphérique » (3 D), en présence de l'AS pendant 30 min permet l'obtention, comme le montre la Figure IV.1, de poudre à morphologie « plaquette » (2 D) dénommée poudre « plaquette + C ». En fait, l'ajout d'IPA et de l'acide stéarique en tant que lubrifiants (comme le NaCl) permet d'éviter le phénomène de soudure de la poudre et de limiter l'énergie de collisions billes-poudre. Ainsi, le micro laminage de la surface de la poudre de Ti engendre la morphologie « plaquette ».



**Figure IV.1: Micrographies MEB de la poudre « sphérique » (0 min) et de la poudre « plaquette + C » obtenue après 30 min de BM en présence de l'IPA et de l'AS.**

L'analyse par diffraction des rayons X (Figure IV.2) de la poudre avant et après broyage, montre de plus une texturation de la poudre « plaquette + C » suivant le plan basal (002). Une augmentation de l'intensité relative des raies de diffraction de ce plan par rapport aux autres plans est observée ce qui indique une orientation préférentielle des cristallites de la poudre « plaquette + C » suivant ce plan. De plus, l'élargissement des raies de diffraction de la poudre « plaquette + C » est attribué aux microdéformations créées lors du BM par les distorsions cristallines non uniformes générées par des défauts cristallins ainsi qu'à la diminution de la taille des cristallites [109].

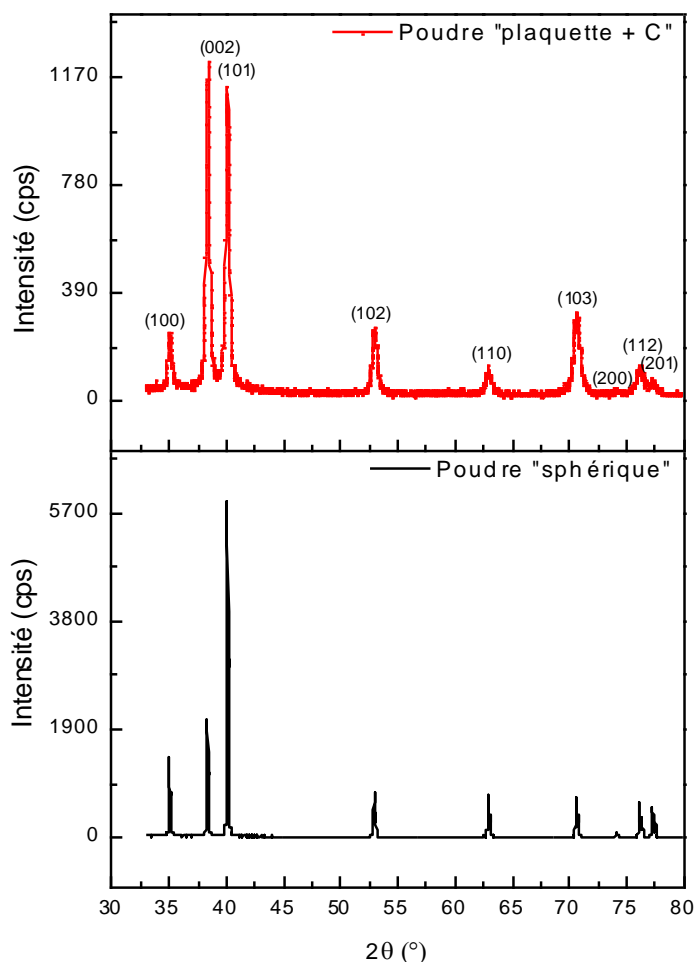


Figure IV.2: Diffractogrammes des rayons X de la poudre « sphérique » (noire) et de la poudre « plaquette + C » de Ti (rouge).

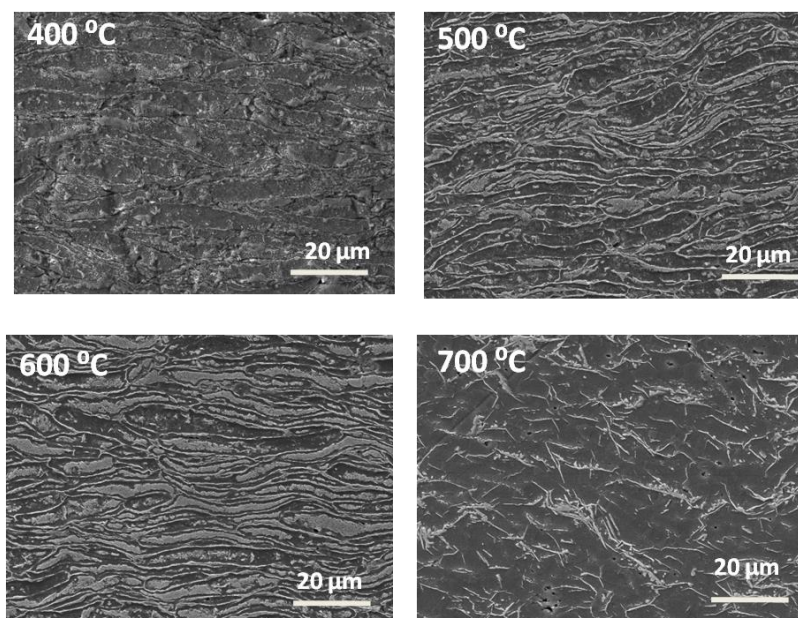
#### IV- Densification de la poudre « plaquette +C »

Lors de l'application de la pression uniaxiale durant le frittage SPS de la poudre « plaquette +C » de Ti, les plaquettes tendent à s'aligner les unes sur les autres. Cette orientation engendre une morphologie lamellaire multicouches, perpendiculaire à l'axe de pression, comme le montre la Figure IV.3.

Le frittage SPS de la poudre « plaquette + C », permet l'élaboration d'un matériau totalement dense (densité relative : 99,2%) à 700 °C, sous 60 MPa de pression comme le montre la Figure IV.4(a). Cependant à cette température de frittage, une croissance granulaire a lieu entre les



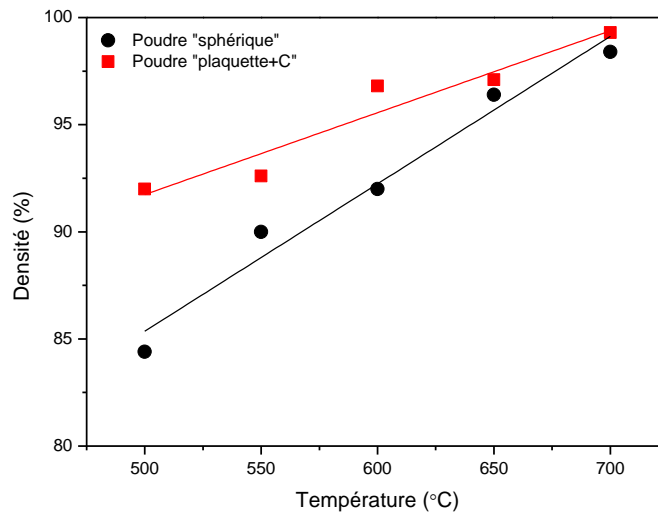
plaquettes comme le montre la Figure IV.3, ce qui détériore l'architecture lamellaire du matériau. La densification à 600 °C avec une augmentation de la pression à 100 MPa permet une densification totale du matériau (Figure IV.4(b)) avec la conservation de son architecture lamellaire.



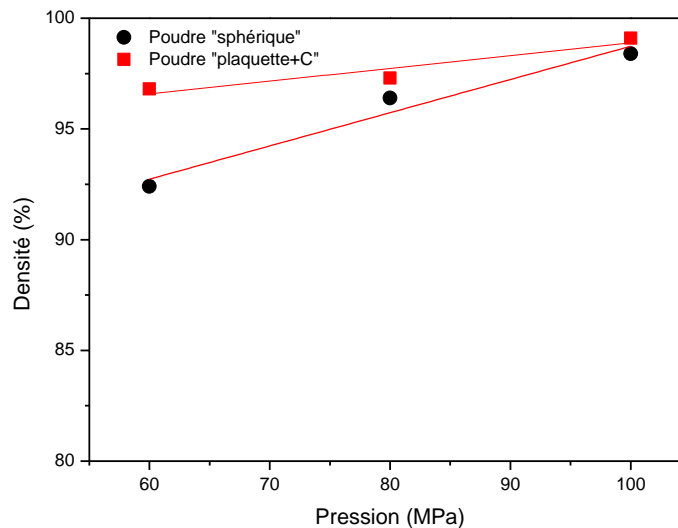
**Figure IV.3: Micrographies MEB des matériaux denses (après attaque chimique) fabriqués par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » aux différentes températures de densification.**

Il faut noter que, quel que soient les conditions de température et de pression, les matériaux préparés à partir de la poudre « sphérique » sont moins denses que les matériaux préparés à partir de la poudre « plaquette + C ». Ce phénomène est dû 1) à la morphologie « plaquette » de la poudre de Ti, 2) à l'augmentation de l'énergie de surface dans le cas de poudre « plaquette + C » et 3) à la présence de défauts cristallins créés lors du BM.

a)



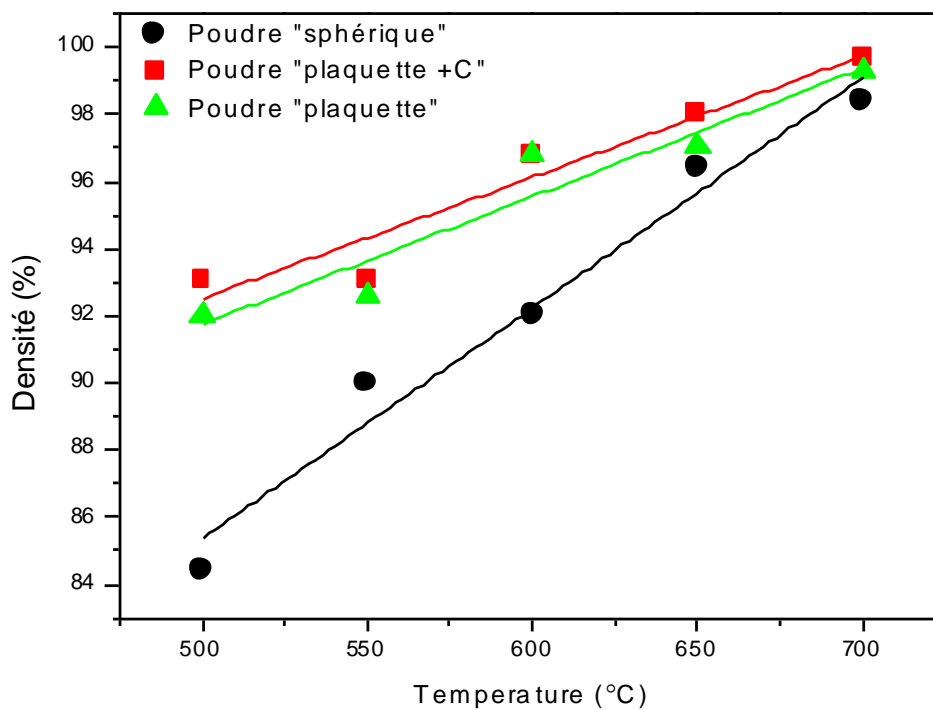
b)



**Figure IV.4: a) Evolution des densités relatives des matériaux denses frittés à partir de la poudre « plaquette + C » et de la poudre « sphérique » aux différentes températures de frittage, sous 60 MPa de pression. b) Evolution des densités relatives des matériaux denses, frittés à partir de la poudre « plaquette + C » et de la poudre « sphérique » aux différentes pressions de frittage SPS, à 600 °C.**

La Figure IV.5 montre la variation de la densité des matériaux, après densification des poudres « sphérique », « plaquette » et « plaquette + C », en fonction de la température de frittage. On remarque que quel que soit la température, les densités des matériaux préparés avec la poudre « plaquette » et « plaquette + C » sont similaires mais toujours

supérieures à celles des matériaux obtenus à partir de la poudre « sphérique » confirmant l'avantage de la morphologie « plaquette » sur la densification.



**Figure IV.5: Evolution des densités relatives des matériaux denses, frittés à partir des poudres « plaquette + C », « plaquette » et « sphérique » aux différentes températures de frittage, sous 60 MPa de pression.**

L'analyse par diffraction des rayons X des matériaux denses (Figure IV.6), montre la conservation de la texturation des matériaux lamellaires, après frittage, suivant le plan basal (002). Une augmentation de l'intensité relative de la raie de diffraction du plan (002) par comparaison au matériau non lamellaire préparé à partir de la poudre « sphérique » est clairement observée.

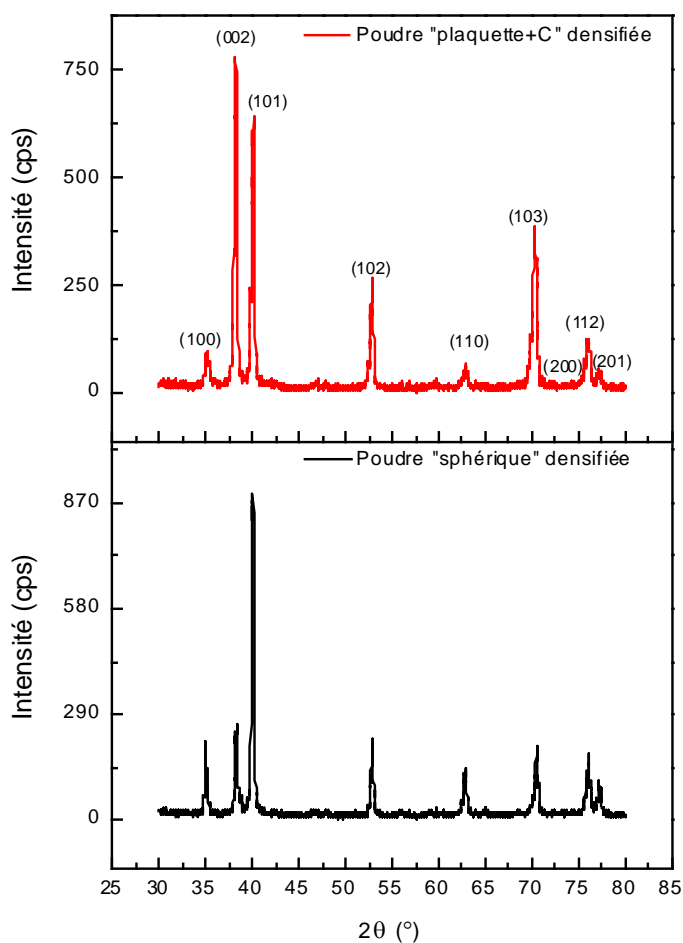


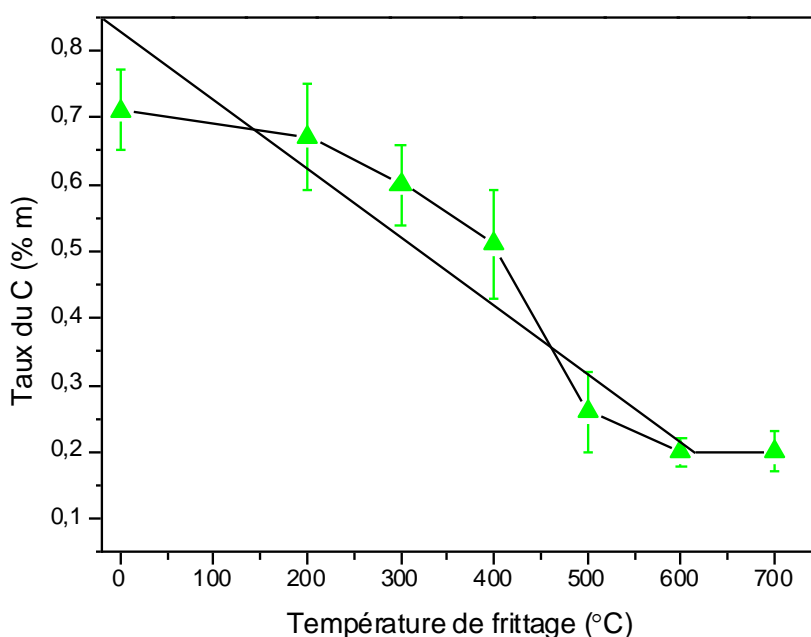
Figure IV.6: Diffractogrammes de rayons X des matériaux denses préparés à partir de la poudre « sphérique » (noire) et de la poudre « plaquette +C » (rouge).

## V- Formation in-situ du renfort TiC

L'AS ( $C_{18}H_{36}O_2$ ) ajouté en tant que lubrifiant durant le BM joue le rôle de source de C pour la poudre de Ti broyée (« plaquette + C »). On peut ainsi supposer que pendant le broyage mécanique, l'AS tend à recouvrir uniformément la surface des poudres métalliques et à se décomposer en plus petites chaînes carbonées ayant une température d'ébullition plus faible que la température d'évaporation de l'AS (360°C). L'analyse de la variation du taux de C dans le matériau dense, en fonction de la température de densification de la poudre « plaquette + C » préparée par broyage avec 2 %m d'AS, est montrée en Figure IV.7. Avant frittage, la poudre broyée contient 0,7 %m de C. Ce taux est inférieur au taux d'AS ajouté lors

du BM, qui est de 2% m. Cela est dû au fait qu'une partie de l'AS reste collée à la paroi de la jarre et à la surface des billes.

La Figure IV.7 montre que la diminution du taux de C résiduel est corrélable avec l'augmentation de la température de frittage. Cette diminution est relativement faible (de  $0,71 \pm 0,06$  à  $0,51 \pm 0,08$  %m) pour une température de frittage inférieure ou égale à 400°C. Ensuite, une diminution rapide du taux de C jusqu'à  $0,2 \pm 0,02$  %m est observée lorsque la température augmente jusqu'à 600 °C.

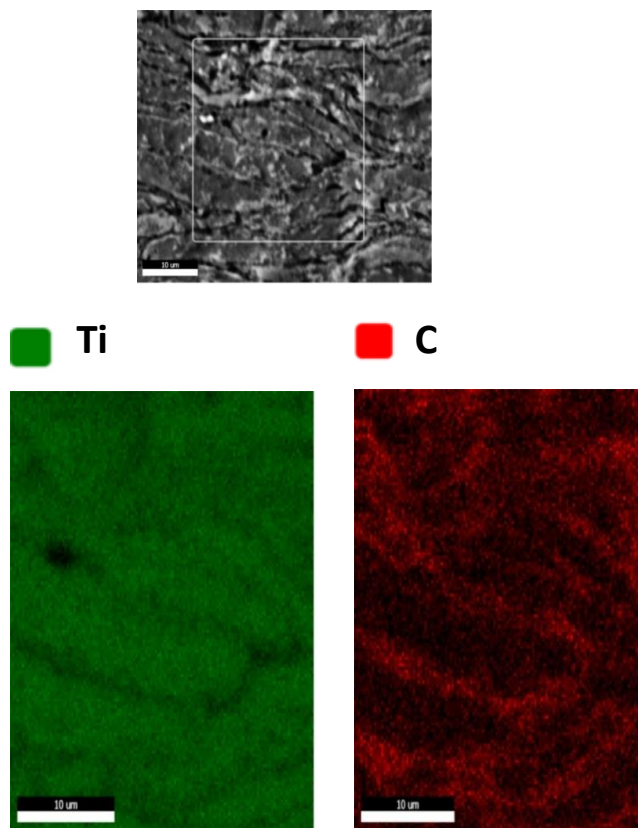


**Figure IV.7: Variation du taux de C résiduel dans le matériau dense de Ti fabriqué à partir de la poudre « plaquette +C », en fonction de la température de frittage.**

Durant le frittage, l'AS ainsi que les petites chaînes carbonées s'évaporent, ce qui se traduit par une diminution du taux de carbone. Cependant, cette diminution est principalement observée entre 400 et 500 °C. Cette température, supérieure à la température d'ébullition de l'AS (et de ses petites chaînes carbonées associées) est attribuable au confinement. En effet, comme nous l'avons vu dans la figure III.12 du Chapitre III, à 360 °C le matériau est déjà densifié à 50%.

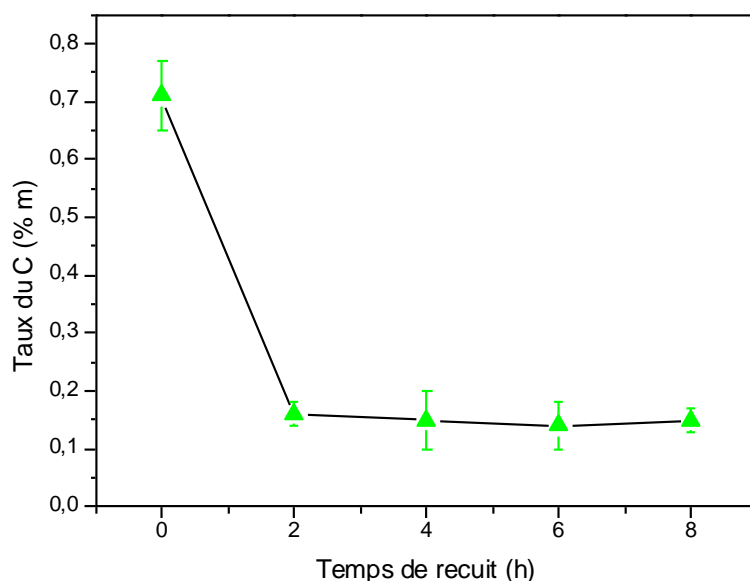
À partir de 600 °C, le taux de carbone atteint un minimum de 0,2% m. On remarque que même à une température de frittage élevée (600 °C) le carbone n'est pas totalement éliminé du

matériau ; une quantité résiduelle (0,2 %m) est toujours détectée dans le matériau dense. Les cartographies EDS de la Figure IV.8 montre la distribution du C et du Ti dans un matériau densifié par frittage SPS à 400 °C à partir de la poudre « plaquette + C ». Le carbone est localisé principalement à la surface et aux bords de chaque plaquette de titane.



**Figure IV.8: Cartographies EDS montrant la distribution chimique du Ti et du C dans un matériau fabriqué à partir de la poudre « plaquette + C », fritté à 400 °C sous 100 MPa.**

Afin de vérifier la réalité de l'insertion du carbone durant le BM, un recuit de la poudre « plaquette +C » à 400 °C avant frittage SPS a été effectué. Ceci met en évidence une diminution du taux de carbone de  $0,71 \pm 0,06$  à  $0,17 \pm 0,02$  après 2 h de recuit (Figure IV.9). Cependant, au-delà de 2h la quantité de carbone reste constante ; sa valeur moyenne est de 0,16 %m.



**Figure IV.9: Variation du taux de C résiduel dans la poudre « plaquette +C » en fonction du temps de recuit thermique à 400 °C.**

La diminution du taux de C pendant le recuit est due à l'évaporation de l'AS présent en surface de la poudre de titane. Cependant, la présence de C résiduel (0,16 % m) dans la poudre de titane, après recuit thermique, doit être associée au carbone présent en solution solide ou sous forme de nouvelles phases à la surface des plaquettes de titane. Ces derniers résultats confirment que le C résiduel, mesuré dans le matériau dense après frittage (à 600 °C), est celui déjà inséré dans le matériau avant densification par BM tandis que le C éliminé par chauffage était physisorbé en surface des poudres de titane. Ce résidu d'AS en surface ne joue donc aucun effet sur l'augmentation de la quantité de C inséré dans le Ti lors du frittage. La quantité de C dans la poudre recuite et dans le matériau dense préparé à partir de la poudre « plaquette + C » non recuite est la même comme le montre le Tableau IV-2.

Le dosage du C dans le matériau dense préparé à partir de la poudre « plaquette + C » recuite et non recuite, montre une quantité presque égale. Ce résultat montre très clairement que le carbone présent dans le matériau dense est uniquement lié à son insertion dans les poudres de titane avant frittage (Tableau IV-2).

Tableau IV-2 : Taux de carbone résiduel dans les poudres de Ti « sphérique », « plaquette + C » et recuit « plaquette + C » et dans les matériaux denses frittés à partir de ces poudres.

Matériau	Taux de C (%m) (Avant frittage)	Taux de C (%m) (Après frittage)
Poudre « sphérique »	0,03 ± 0,002	0,04 ± 0,009
Poudre « plaquette + C »	0,71 ± 0,06	0,19 ± 0,08
Poudre « plaquette + C » recuit	0,17 ± 0,02	0,2 ± 0,07

L'analyse de la microstructure par MEB (BSE) du matériau dense préparé à partir de la poudre « plaquette + C », sans attaque chimique, est présentée en Figure IV.10. On remarque la présence de trois contrastes chimiques différents. Un contraste gris clair attribué au titane, un autre noir attribué aux joints de grains et enfin un contraste interlamellaires gris foncé, aux bords des plaquettes de titane, attribué à la précipitation d'une nouvelle phase.

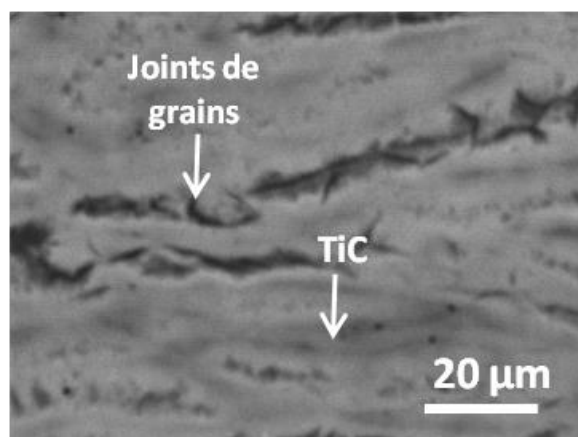


Figure IV.10: Micrographie MEB du matériau dense fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » à 600 °C sous 100 MPa.

La Figure IV.11 met en évidence la localisation de cette nouvelle phase nanométrique aux bords de chaque plaquette dans les zones interlamellaires.



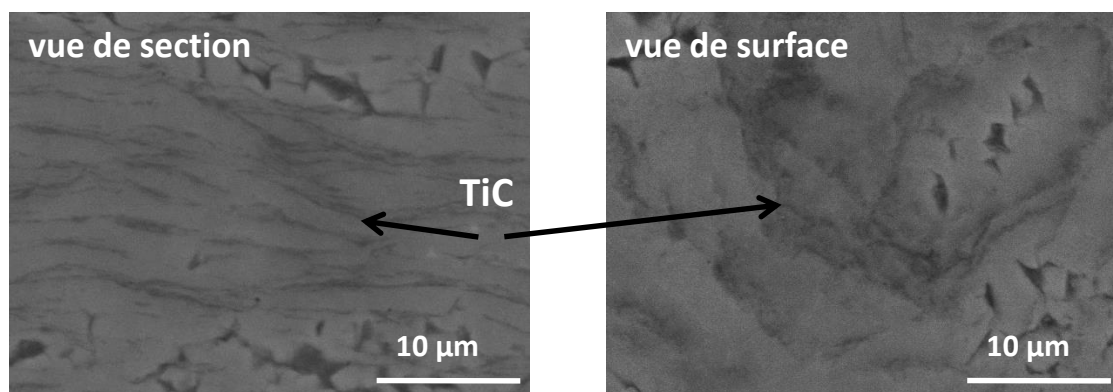


Figure IV.11: Micrographies MEB du matériau dense (sans attaque chimique) fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » (60 min de BM) à 600 °C sous 100 MPa.

L'analyse par EDS de la distribution chimique du carbone et du titane, dans le matériau dense, est illustrée en Figure IV.12. Ces cartographies montrent clairement la localisation du carbone dans cette nouvelle phase interlamellaire qui apparaissait en gris foncé par MEB BSE.

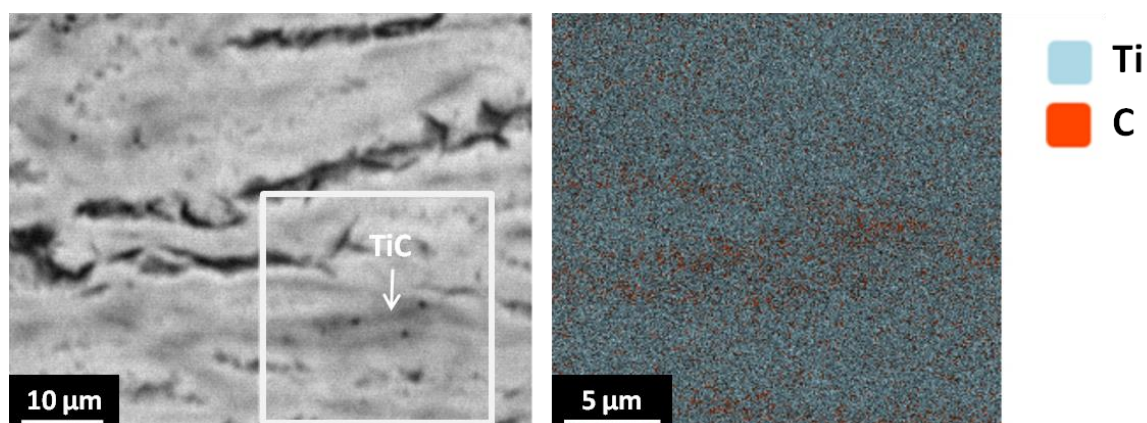
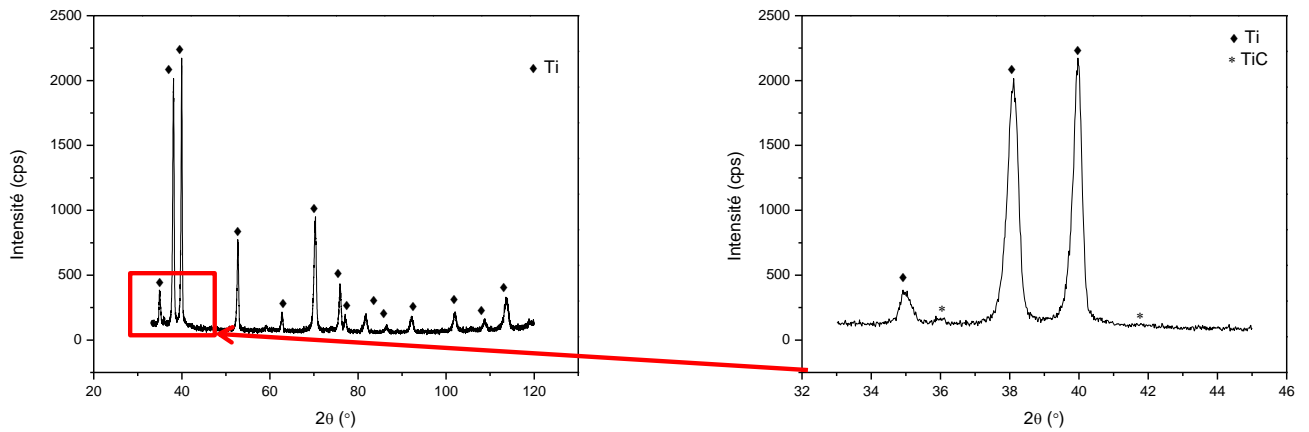


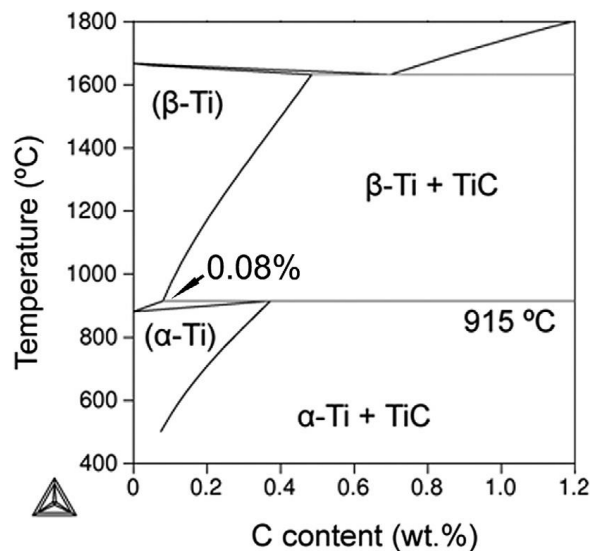
Figure IV.12: Micrographies EDS montrant la distribution chimique du Ti et du C dans le matériau dense fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » à 600 °C sous 100 MPa.

L'analyse par DRX du matériau dense présentée en Figure IV.13, avec une acquisition lente (*i.e.* avec un pas de mesure de 0,02 (en  $2\theta$ ) et un temps d'acquisition de 300 s/pas) entre 8-120°, montre la formation d'une nouvelle phase minoritaire. Les pics de faible intensité sont attribués à la phase de TiC de structure type NaCl (Cubique, F m3m). Ainsi cette nouvelle phase fine inter lamellaire, visualisée par MEB, peut être associée à la phase TiC mise en évidence par DRX.



**Figure IV.13: Diffractogrammes de rayons X du le matériau dense fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » à 600 °C sous 100 MPa (à droite un zoom entre 32 et 46°).**

La solubilité du C dans le Ti est très faible (<0,1 %m) comme le montre le diagramme binaire Ti-C de la Figure IV.14 [14]. L'analyse du taux de C dans la poudre « plaquette + C » après BM montre un taux minimal de (0,16 % m) après recuit ; le taux moyen du C est de l'ordre 0,2 %m, après frittage.



**Figure IV.14: Diagramme binaire Ti-C [110].**

Cependant, pour expliquer l'insertion d'un minimum de 0,17 % de C dans la poudre par BM, on peut émettre l'hypothèse de la formation de cette phase TiC sous forme amorphe par BM.

Lors du BM, et à cause des chocs billes-poudres et l'augmentation de la température locale, l'AS se fragmente en des petites chaînes carbonées ayant une température d'ébullition plus faible que celle de l'AS. Ces chaînes carbonées s'évaporent alors durant le BM et agissent comme une source de C.

De plus durant le BM du Ti la formation de défauts cristallins et d'empilement, l'augmentation du nombre des interfaces, la présence des impuretés tels que le C et l'affinement de la microstructure (diminution de la taille des cristallites), conduiraient à une augmentation de l'énergie libre du système. Cela aurait pour conséquence de rendre possible, la transition de phase cristalline hexagonale compacte (hcp) → cubique à faces centrées (fcc) qui est une phase métastable [80], [82].

Cette transition est gouvernée par l'expansion du réseau cristallin des plans compacts où le C est localisé préférentiellement. La présence de C stabiliserait cette phase fcc, avec une correspondance (ou équivalence) cristallographique entre le plan (002) de la phase hcp ( $d = 0.2342$  nm) et le plan (111) de la phase fcc ( $d = 0.2499$  nm). La texturation de la poudre « plaquette +C » suivant le plan basal et sa grande énergie de surface favoriseraient également cette transition de phases [81].

Pour corroborer cette hypothèse, nous nous appuyons sur le fait que la limite de solubilité du C dans cette phase fcc est encore plus faible que dans la phase hcp. Cela va donc favoriser la précipitation du carbone sous forme de TiC ayant une structure fcc [83], [111].

Cette phase de TiC n'est pas détectée par analyse DRX de la poudre « plaquette + C » après BM ce qui indiquerait que cette phase est amorphe. Le chauffage lors du frittage SPS, permet la cristallisation de cette phase (et ainsi sa détection est possible par DRX).

### VI- Dureté des composites *in-situ* Ti/TiC

La comparaison de l'évolution de la dureté des matériaux fabriqués par frittage des poudres « sphérique », « plaquette » et « plaquette + C » en fonction de la température de frittage est illustrée en Figure IV.15. On remarque : 1) que les matériaux fabriqués à partir des 2 poudres plaquettes ont une dureté supérieure à ceux fabriqués à partir de poudre sphérique et 2) pour les 3 matériaux, une augmentation de la dureté en fonction de la température de densification. Cette augmentation peut être attribuée, dans un premier temps, à l'augmentation de la densité des matériaux.

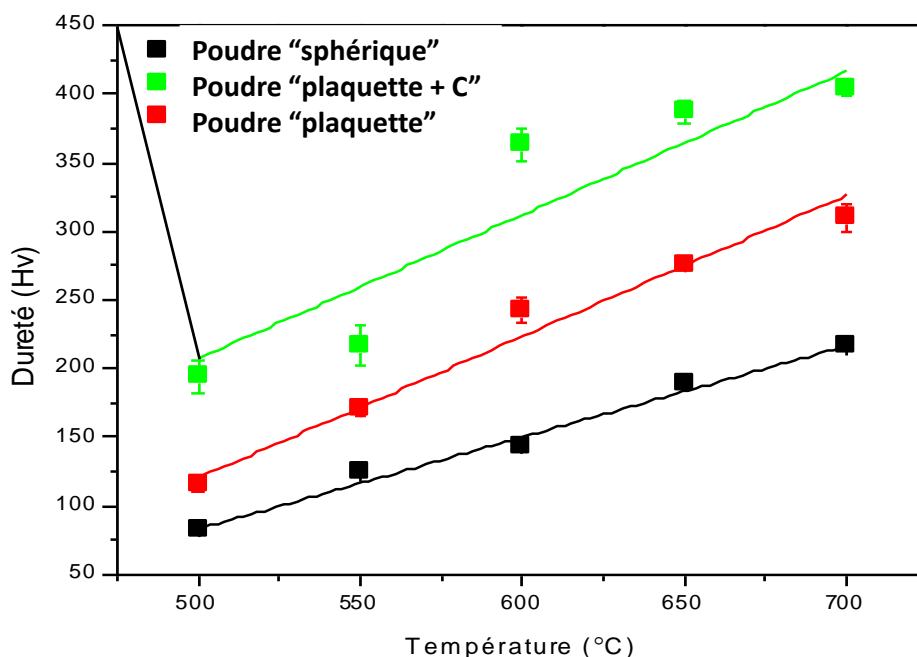


Figure IV.15: Evolution des duretés des matériaux denses, fabriqués à partir des poudres « plaquette + C », « plaquette » et « sphérique » aux différentes températures de frittage SPS, sous 60 MPa de pression.

D'autre part, on remarque qu'à une température donnée, la dureté du matériau lamellaire fabriqué à partir de la poudre « plaquette + C » est plus élevée que celle du matériau lamellaire fabriqué avec la poudre « plaquette ». Cette augmentation met en évidence l'effet composite du matériau *in-situ* Ti/TiC en plus de l'effet de l'architecture lamellaire et de l'effet du BM (voire Chapitre III-2.2.). La présence de TiC (dureté de TiC = 2900 Hv) engendre un renforcement de la matrice de Ti (dureté du Ti = 210 Hv) et ainsi une augmentation de la dureté du matériau composite Ti/TiC par rapport au matériau Ti.

Tableau IV-3 : Evolution de la densité relative et de la dureté des matériaux.

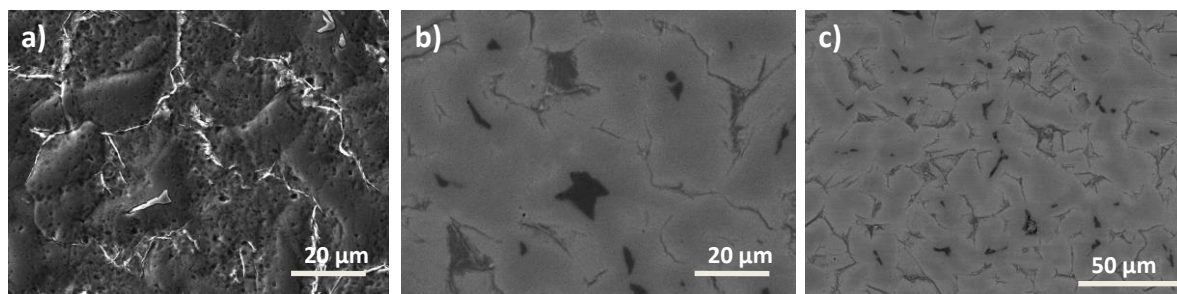
Matériau	Type de poudre utilisé	Densité relative (%)	Dureté (Hv)
----------	------------------------	----------------------	-------------

Non lamellaire	« Sphérique »	99,5	209 ± 5
Lamellaire	« plaquette »	99,5	305 ± 7
Lamellaire	« plaquette + C »	99,8	364 ± 7

Le Tableau IV-3 permet de séparer l'effet de la microstructure de l'effet du TiC. On remarque une augmentation de l'ordre de 20% liée principalement à l'effet du renforcement par TiC.

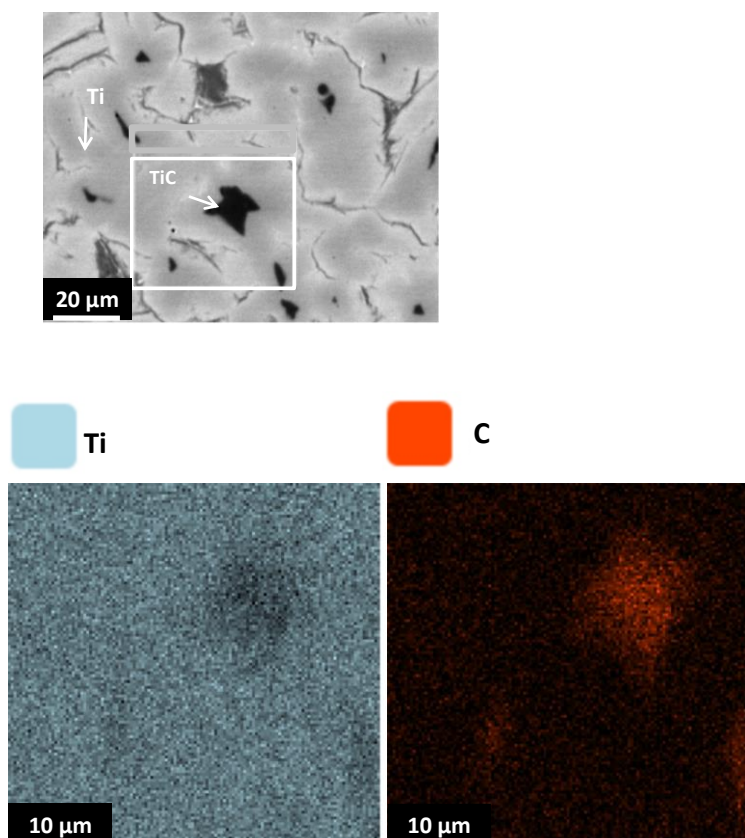
## VII- Effet de la température de frittage

Le frittage SPS de la poudre « plaquettes + C » à 1300 °C, aboutit à la détérioration complète de la microstructure lamellaire du matériau, par comparaison aux matériaux densifiés à 600 °C comme le montre les micrographies MEB dans la Figure IV.16. Ceci est dû à la transition de phase que subit le titane à une température supérieure à 882 °C.



**Figure IV.16: Micrographies MEB du matériau dense ((a) avec attaque chimique ; b et c sans attaque chimique) fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » à 1300 °C sous 100 MPa.**

L'analyse de la microstructure, par MEB BSE sans attaque chimique (Figure IV.16 (b) et (c)), montre la précipitation d'une nouvelle phase minoritaire représentée par le contraste noir. Les cartographies EDS, qui illustrent la distribution chimique du carbone et du titane dans ce matériau après frittage, montre la localisation du carbone dans cette nouvelle phase (Figure IV.17). À noter que par comparaison avec le matériau lamellaire, cette nouvelle phase minoritaire n'est plus, ni nanométrique, ni inter-lamellaire.



**Figure IV.17: Micrographies EDS montrant la distribution chimique du titane et du carbone dans le matériau dense fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » à 1300 °C sous 100 MPa.**

L'analyse par diffraction des rayons X (acquisition lente, Figure IV.18) montre, comme dans le cas du matériau lamellaire (température de frittage 600 °C), l'apparition des pics de faible intensité attribuables à la phase TiC. Ainsi, cette nouvelle phase, visualisée par MEB, peut être associée à la composition TiC analysée par DRX. De plus, l'analyse par DRX du matériau à 1300 °C, ne montre pas d'orientation préférentielle du matériau par comparaison au matériau lamellaire fritté à 600°C qui faisait apparaître une texturation suivant le plan basal de Ti (002). Cette absence de texturation est peut-être associée à la recristallisation du matériau à une température supérieure à la température de transition de phase (*i.e.* 882°C).

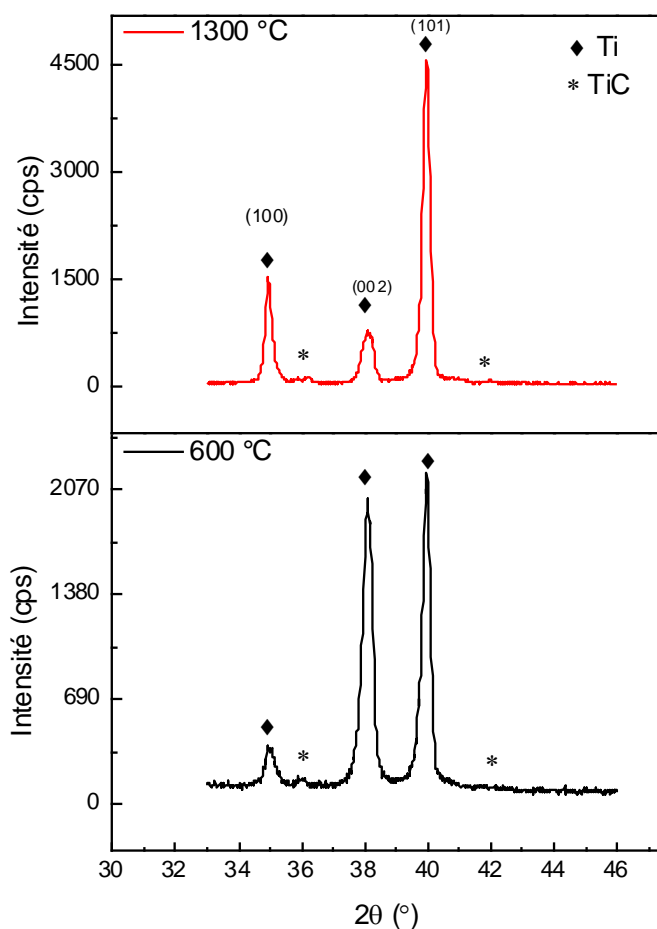


Figure IV.18: Diffractogrammes de rayons X du matériau dense fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » à 600°C et 1300 °C sous 100 MPa.

La comparaison des rapports des intensités des pics du TiC par rapport à celles du Ti dans le matériau lamellaire et non lamellaire (Figure IV.18), nous permet de conclure (en première approximation) que le taux de TiC formé est équivalent.

### VIII- Variation du taux de *in situ*-TiC par BM

Dans le but d'étudier la variation du taux de renforcement inter-lamellaire de TiC dans la matrice Ti, par le contrôle des paramètres de broyage, plusieurs études ont été réalisées. La première étude porte sur l'influence du temps de BM et la deuxième sur l'effet du taux d'AS, ajouté durant le BM, sur la précipitation de la phase de TiC.

## VIII.1. Effet du temps de broyage

### VIII.1.1. Effet sur la morphologie de la poudre broyée

Le broyage de la poudre « sphérique » en présence d'AS et d'IPA, permet l'élaboration de la poudre à morphologie « plaquette » après 30 min de broyage avec une vitesse de rotation de 200 tours/min. L'augmentation du temps de broyage engendre des déformations plastiques supplémentaire à la surface de la poudre induisant alors des plaquettes plus fines comme le montre la Figure IV.19. Cependant au-delà de 60 min de BM, la fracture des plaquettes commence et conduit à leurs fragmentations en particules fines et ainsi à la détérioration de leurs architectures (*e.g.* fragmentation des plaquettes).

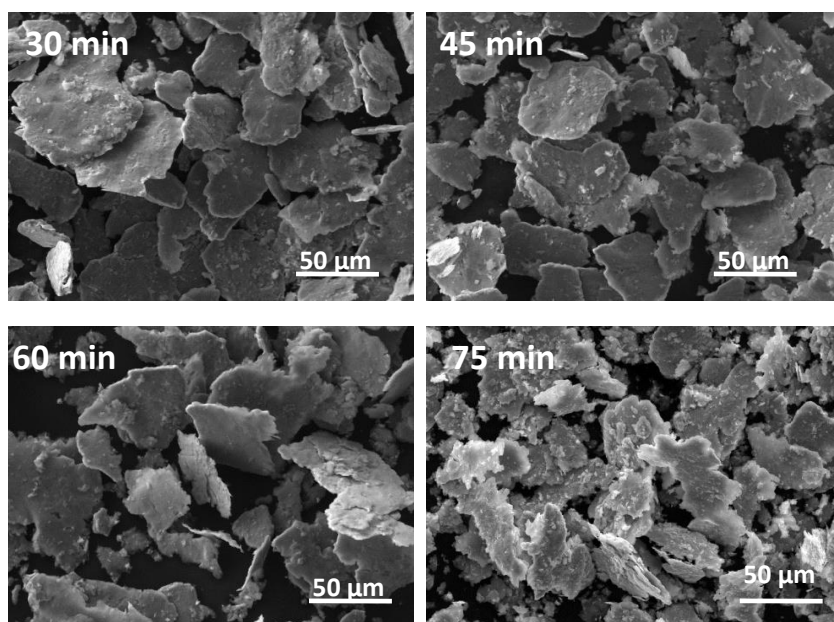


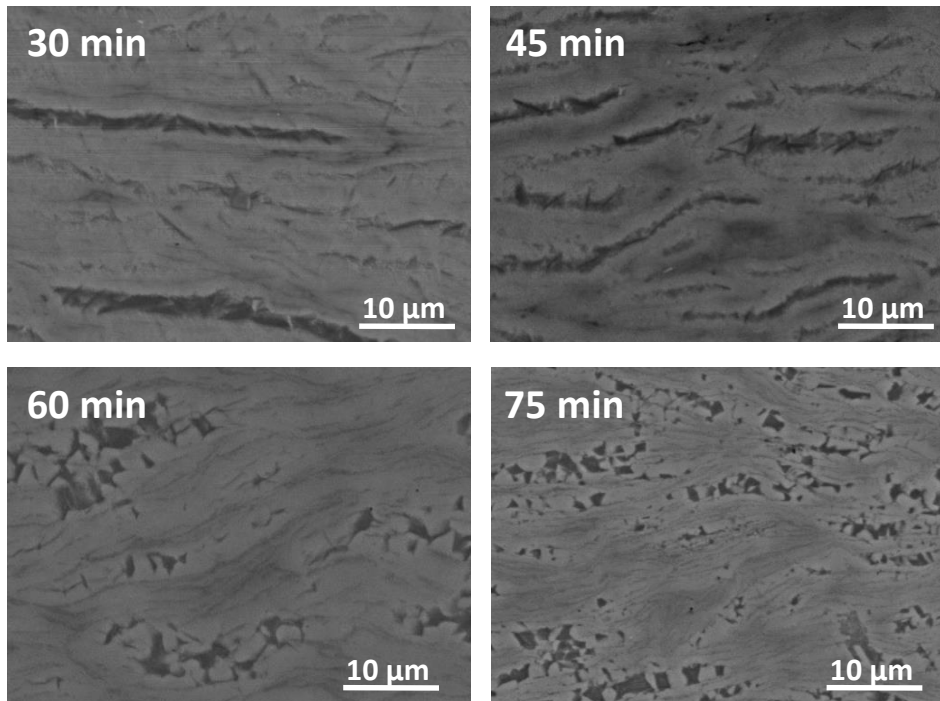
Figure IV.19: Micrographies MEB de la poudre de Ti « plaquette + C » broyée avec 2 %m d'AS et 3 mL d'IPA pour différentes durées de BM.

### VIII.1.2. Effet sur le taux de in-situ TiC précipité

La microstructure des matériaux fabriqués par densification de la poudre « plaquette + C » broyé, pour différentes durées, avec 2% m d'AS, est illustrée en Figure IV.20 (sans attaque chimique, vue de section). L'augmentation du temps de broyage et la diminution de

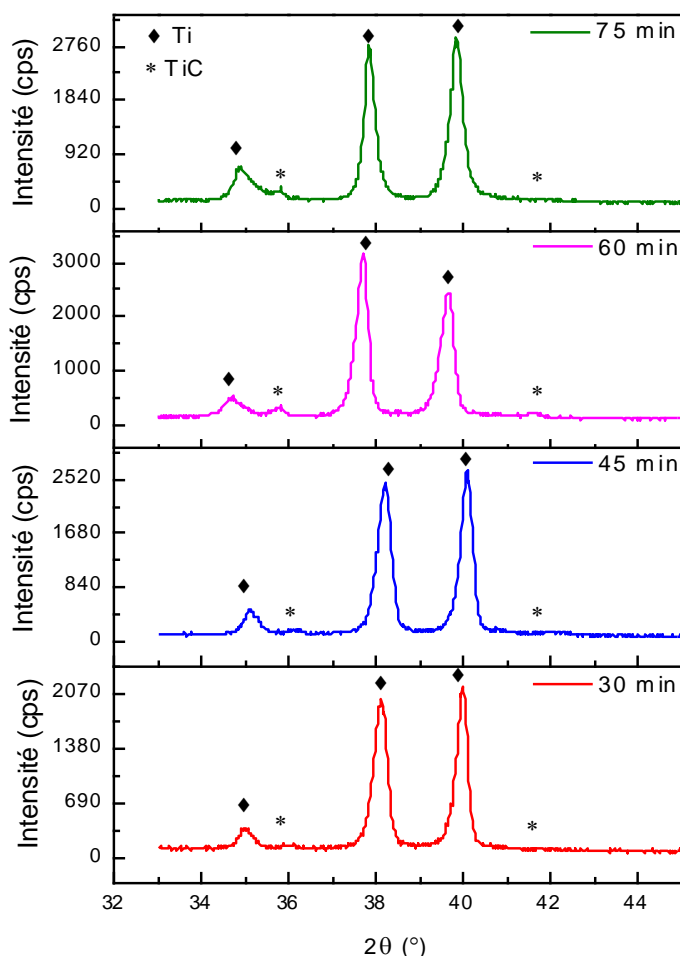


l'épaisseur des plaquettes de Ti induit alors un affinement de la microstructure lamellaire du matériau dense.



**Figure IV.20: Micrographies MEB des matériaux denses fabriqués par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » broyée avec 2 %m d'AS et 3 mL d'IPA, pour différentes durées de BM.**

La Figure IV.20 montre la présence d'une phase majoritaire de Ti (représentée en gris clair) et d'une phase minoritaire de TiC nanométrique inter lamellaire (représentée en gris foncé) ; le contraste noir est attribué aux joints de grains. Il faut noter que les contrastes noirs visibles dans les micrographies correspondant à des poudres broyées 60 et 75 min sont des artefacts de polissage induits par les différences de dureté surfacique du matériau. On remarque (visuellement) que le taux de la phase TiC inter-lamellaire augmente avec le temps de BM. Cette augmentation est confirmée par l'analyse par DRX de ces matériaux fabriqués à partir de la poudre « plaquette + C » préparés après différentes durées de broyage Figure IV.21). L'intensité des pics de TiC augmente de manière concomitante avec l'augmentation du temps de BM. Cependant ces intensités restent relativement faibles ce qui rend la quantification de cette phase très difficile.

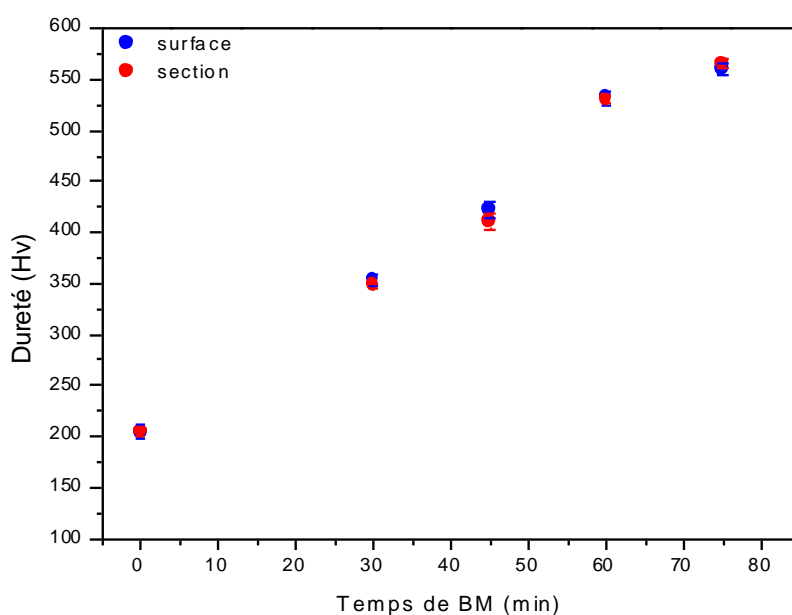


**Figure IV.21:** Diffractogrammes de rayons X des matériaux denses préparés à partir de la poudre « plaque +C » broyée avec 2 %m d'AS et 3 mL d'IPA, pour différentes durées de BM.

L'augmentation du temps de BM engendre une fragmentation supplémentaire de l'AS en des petites chaînes carbonées suite aux collisions billes-poudre. De plus, lorsque le temps de BM augmente : 1) la température locale augmente ce qui facilite l'évaporation des composés à chaînes carbonées, 2) le nombre de défauts cristallins et d'empilement augmente, et 3) le nombre des interfaces augmentent ce qui favorise la transition de phase et la formation de la phase cubique à faces centrées métastable et par suite la formation de TiC.

### VIII.1.3. Effet sur la dureté

La Figure IV.22 montre l'augmentation de la dureté des matériaux concomitante avec le temps de BM ainsi qu'avec le taux de TiC *in-situ* inter-lamellaire.



**Figure IV.22: Evolution de la dureté des matériaux denses préparés à partir de la poudre sphérique » et « plaquette +C» broyée avec 2 %m d'AS et 3 mL d'IPA, pour différentes durées de BM.**

Cette augmentation met en évidence l'effet composite entre la matrice de Ti (dureté du Ti = 210 Hv) et le renfort TiC (dureté de TiC = 2900 Hv). Ainsi, l'augmentation du taux de renfort TiC formé *in-situ* induit une augmentation de la dureté du matériau composite. Cette augmentation peut être attribuée à :

- L'architecture lamellaire du matériau
- La présence de renfort TiC
- La microstructure affinée du matériau lamellaire
- L'augmentation du nombre d'interfaces traversées lors de l'indentation
- L'écroutissage additionnel apporté à la surface de la poudre

Cependant, dans le cas des composites lamellaires *in-situ* Ti/TiC et par comparaison avec les matériaux lamellaires de Ti pur préparés à partir de la poudre « plaquette », on remarque l'absence d'anisotropie de la dureté du matériau (cf. Figure IV.22). La dureté de la surface et celle de la section sont ainsi presque égales et ceci malgré la texturation du matériau suivant le plan (002) (Figure IV.6). Comme il a déjà été évoqué dans le III.3.1.3, cette anisotropie, pour un matériau Ti plaquette, est liée à un effet cristallographique (texturation de Ti) et à un effet

géométrique (surface écroûie traversée) qui font que la surface de l'échantillon est plus dure que la section. Cependant dans le cas des composites *in-situ* Ti/TiC, la présence de TiC interlamellaires en surface des plaquettes de Ti fait que l'indentation de la section traverse une plus grande quantité de TiC par comparaison à la surface. Ainsi, l'absence d'anisotropie de dureté dans ce type des matériaux peut s'expliquer par les effets couplés de la texturation et du taux de surface écroûie traversé lors de l'indentation de surface qui sont compensés par l'effet composite induit par le renfort TiC inter-lamellaire.

### VIII.1.4. Effet sur les propriétés d'élasticité

La mesure du module d'Young, par la méthode ultrasonore, des composites *in-situ* Ti/TiC, fabriqués à partir de la poudre « plaquette + C » après différentes durées de BM, est illustrée en Figure IV.23. Cette figure montre clairement l'augmentation du module d'élasticité de 117 GPa sans BM (module d'Young de la matrice Ti) à 122 GPa puis 131 GPa après 30 et 60 min de BM respectivement. Cette augmentation, corrélée à l'augmentation du taux de TiC formé, souligne l'effet composite du matériau. En effet, le module d'Young est une propriété intrinsèque indépendante des modifications de microstructure. Le module d'Young des matériaux composites obéit à la loi de mélange (équation 12) :

$$E_C = E_r \times V_r + E_m \times V_m \quad (12)$$

Où  $E_C$ ,  $E_r$ ,  $E_m$  sont les modules d'Young du matériau composite, du renfort et de la matrice respectivement et  $V_r$  et  $V_m$  les fractions volumiques du renfort et de la matrice respectivement. Ainsi, grâce à la mesure du module d'Young du matériau composite *in-situ* Ti/TiC, on peut estimer les fractions volumiques du renfort (%  $V_r$ ) TiC précipité *in-situ* dans la matrice de Ti connaissant le module d'Young du Ti (117 GPa) et de TiC = (440 GPa) (Figure IV.23). Après 30 min de broyage la fraction volumique de TiC est voisine de 1,5 % et augmente jusqu'à 4,3% après 60 min.

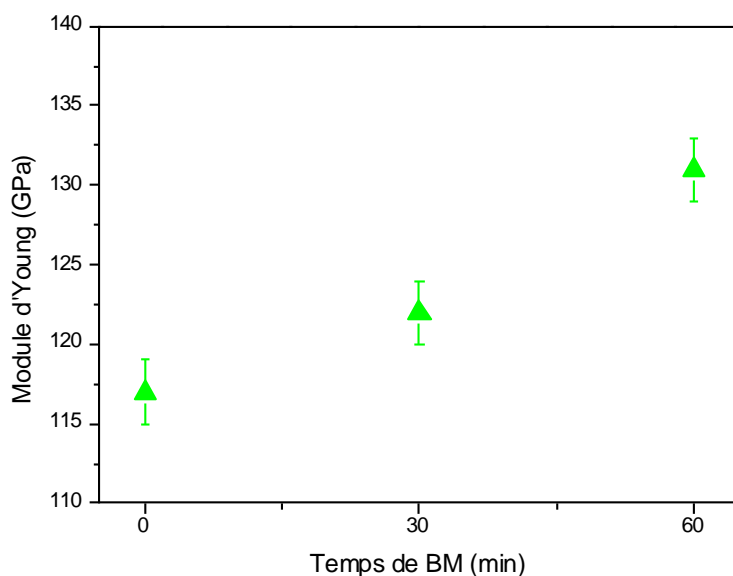


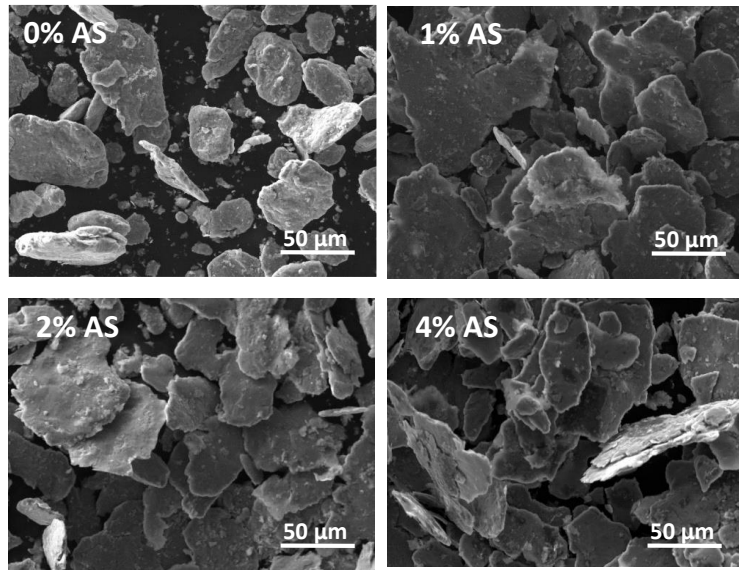
Figure IV.23: Modules d'Young des matériaux denses préparés à partir de la poudre « sphérique » et « plaquette +C » broyée avec 2 %m d'AS et 3 mL d'IPA, pour différentes durées de BM.

Tableau IV-4 : Evolution de la fraction volumique de TiC dans les composites *in situ* Ti/TiC fabriqués par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » broyée avec 2 %m d'AS après 30 et 60 min de BM

Temps de BM (min)	% V <sub>T</sub>
30	1,5
60	4,3

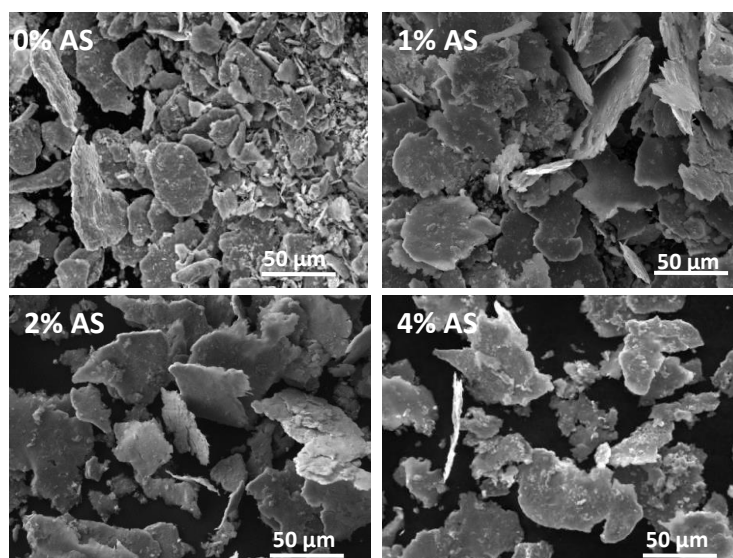
### VIII.1.5. Effet sur la morphologie de la poudre broyée

L'importance de l'ajout d'AS durant le BM pour l'obtention de la poudre à morphologie plaquette est montrée dans la Figure IV.24. En absence d'AS, la poudre est fragmentée en particules inhomogènes. L'ajout d'AS (1, 2 ou 4 %m) après 30 min de BM permet l'obtention de poudre à morphologie plaquette homogène. Ainsi, l'ajout d'AS adsorbé à la surface de la poudre, permet d'équilibrer l'effet des collisions poudre-billes de façon à avoir un effet de micro-laminage sans fracture et d'éviter également la soudure entre plaquettes.



**Figure IV.24: Micrographies MEB de la poudre de Ti « plaquette + C » broyée avec 0, 1, 2 et 4 %m d'AS et 3 mL d'IPA après 30 min de BM.**

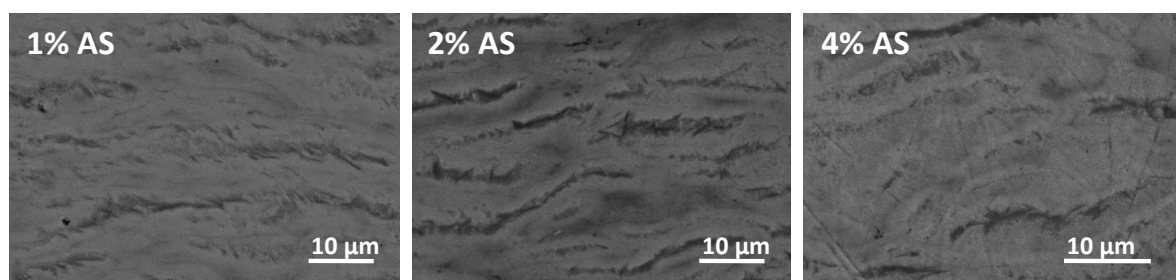
Cependant, pour des temps de broyage plus long (60 min) et pour des fractions volumiques d'AS comprise entre 1 et 4% les particules « plaquette » se fragmentent comme le montre la Figure IV.25 .



**Figure IV.25: Micrographies MEB de la poudre de Ti « plaquette + C » broyée avec 0, 1, 2 et 4 %m d'AS et 3 mL d'IPA après 60 min de BM.**

### VIII.1.6. Effet sur le taux de TiC précipité

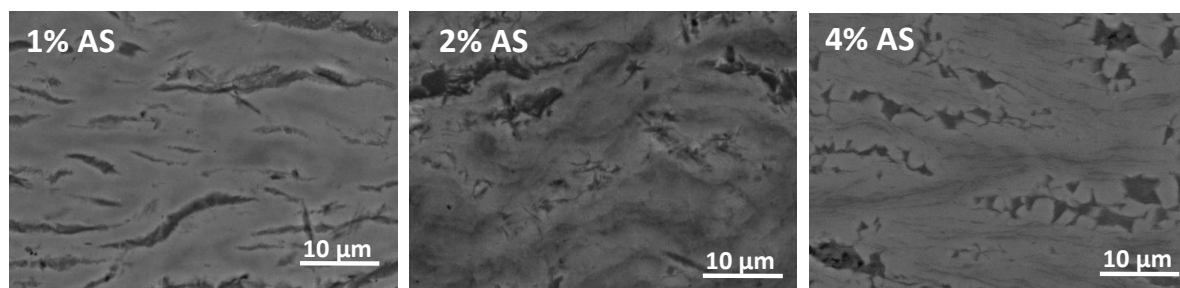
Les microstructures lamellaires des matériaux totalement denses fabriqués par frittage SPS à partir de la poudre « plaquettes + C » broyée avec différents taux d'AS pendant 30 et 60 min sont illustrées dans les Figure IV.26 et Figure IV.27 respectivement.



**Figure IV.26: Micrographies MEB des matériaux denses de Ti, fabriqués par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » broyée 30 min avec 1, 2 et 4 %m d'AS et 3 mL d'IPA.**

Ces micrographies MEB-BSE (sans attaque chimique) permettent d'évaluer la quantité du taux de TiC précipité (contraste gris foncé) en fonction du taux d'AS et du temps de BM. A 30 min de BM (Figure IV.26), avec 1 et 4 %m d'AS une très faible fraction de contraste gris foncé interlamellaire est observée. Cette fraction augmente avec 2 %m d'AS. De manière similaire, après

60 min de BM avec 2 %m d'AS (Figure IV.27), la quantité de la phase TiC augmente par comparaison avec l'ajout de 1 et 4 %m. Notons toutefois qu'avec 4%, la quantité de la phase TiC est plus importante qu'avec 1 %m.



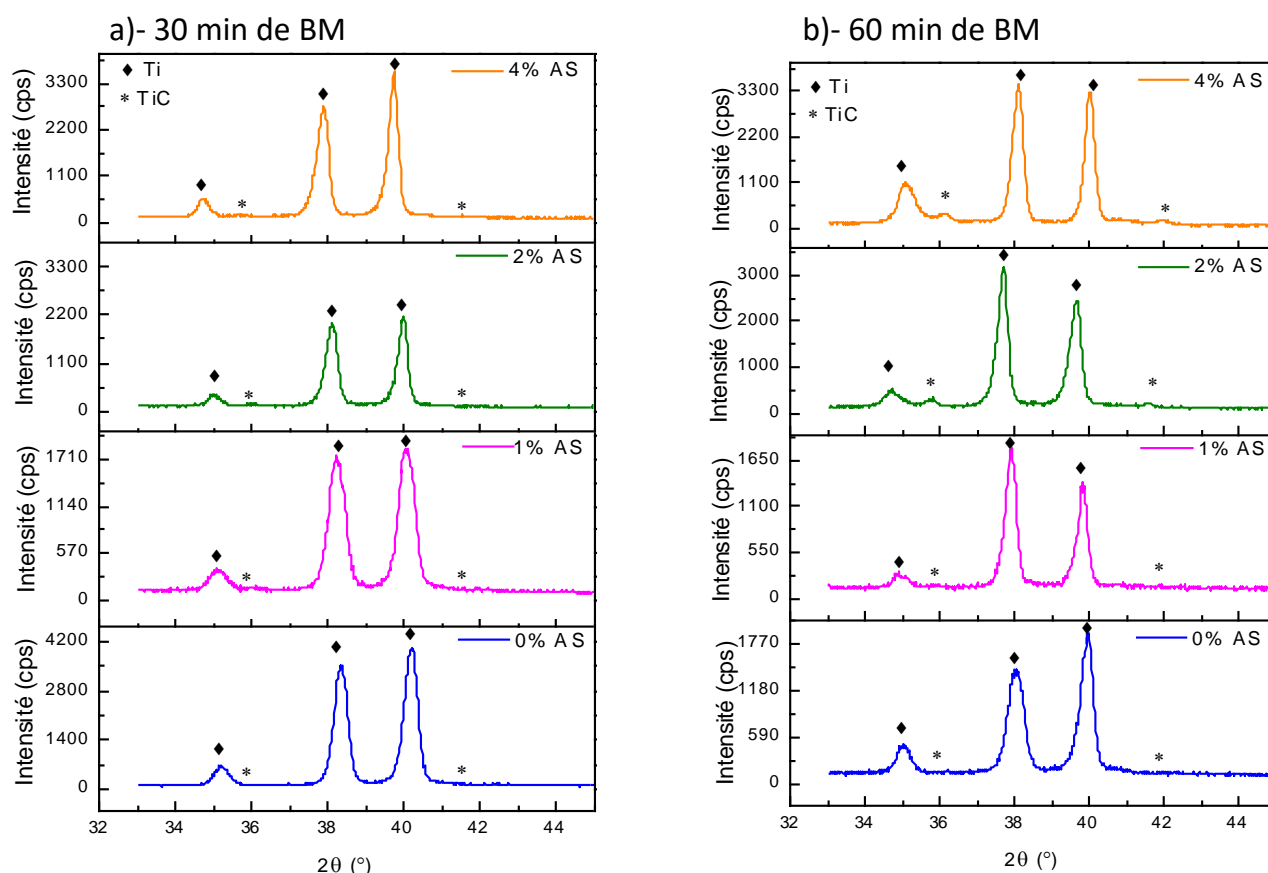
**Figure IV.27: Micrographies MEB des matériaux denses, fabriqués par frittage SPS de la poudre « plaquette + C » broyée 60 min avec 1, 2 et 4 %m d'AS et 3 mL d'IPA.**

Les diffractogrammes des rayons X (acquisition lente) permettent d'estimer le taux de TiC formé en fonction du taux d'AS et du temps de BM. On observe dans la Figure IV.28 qu'après 30 min de BM et ajout de 2%<sub>m</sub> d'AS, qu'un pic de faible intensité de TiC apparaît. Après 60 min de BM, l'intensité du pic de TiC (toujours avec ajout de 2 %<sub>m</sub> d'AS) augmente. Ce pic est également présent lorsque 4%<sub>m</sub> d'AS est ajouté.

Ces résultats sont en accord avec l'évaluation des phases analysées par MEB (BSE). L'augmentation du taux d'AS de 1 à 2 %<sub>m</sub> (après 30 et 60 min de BM) engendre une augmentation du taux des petites chaînes carbonées considérées comme étant la source de carbone pour la formation de TiC. Le taux de carbone, généré avec 2 %<sub>m</sub> d'AS, est plus élevé et aboutit à la précipitation d'une plus grande fraction volumique de TiC. A noter qu'avec 1% d'AS, la phase TiC est présente en très faible quantité et est alors non détectée par DRX. L'augmentation du temps de BM à 60 min, avec 2 %<sub>m</sub> d'AS, engendre l'augmentation de la température dans la jarre de broyage et ainsi du taux de fragmentation de l'AS. Ces phénomènes couplés favorisent la formation du TiC et expliquent l'augmentation de l'intensité du pic de TiC relevée sur la Figure IV.28.

Par contre l'augmentation du taux d'AS jusqu'à 4 %<sub>m</sub> aboutit à un excès de lubrifiant adsorbé à la surface de la poudre et à la diminution du taux de TiC formé. Cet excès, qui atténue les collisions poudre-billes, diminue la température locale durant le BM et ainsi défavorise 1) la fragmentation et l'évaporation de l'AS et 2) la transition de la phase hcp en fcc métastable (moins de défauts cristallins et d'énergie libre plus faible).

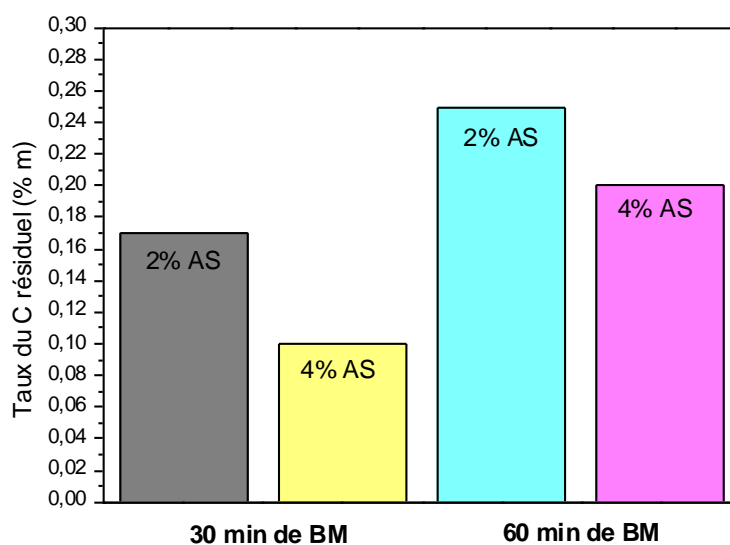




**Figure IV.28: Diffractogrammes de rayons X des matériaux denses, fabriqués par frittage SPS à partir de la poudre « plaquette +C » broyée 30 (a) et 60 (b) min avec 0, 1, 2 et 4 %m d'AS et 3 mL d'IPA.**

Le recuit à 400 °C de la poudre « plaquette + C » permet d'éliminer le résidu d'AS en surface de la poudre. Il est ainsi possible de quantifier le taux de carbone insérer dans la poudre broyée sous forme de solution solide ou de TiC amorphe.

La Figure IV.29 montre la variation du taux de C résiduel dans la poudre broyée en fonction du taux d'AS et du temps de BM. On remarque : 1) un taux de C plus élevé avec 2 %m qu'avec 4 %m d'AS ajouté et 2) une augmentation du taux de C résiduel avec l'augmentation du temps de BM.



**Figure IV.29:** Evolution du taux de carbone résiduel dans la poudre « plaquette + C » broyée 30 et 60 min avec 2 et 4 %m d'AS après recuit thermique à 400 °C.

Ces résultats de dosage du carbone sont en accord avec les résultats obtenus par DRX et par MEB qui montrent une précipitation plus importante de la phase de TiC dans le matériau dense (1) avec l'augmentation du temps de BM ou (2) avec 2 %m plus qu'avec 4 %m d'AS pour un même temps de BM.

### VIII.1.7. Effet sur la dureté

La dureté des matériaux fabriqués à partir de la poudre « plaquette + C » broyée avec différents taux d'AS et/ou pendant différents temps de BM sont illustrés dans le Tableau IV-5. La dureté du matériau préparé avec 2% d'AS est plus grande que celle avec 4 % d'AS pour des durées de BM de 30 et 60 minutes. Cette variation est liée à l'effet du taux du renfort TiC formé pour différentes conditions de BM. Ainsi, il a déjà été montré dans la partie précédente qu'avec 2 %m d'AS et après 60 min de BM, la quantité de TiC formé est plus élevée qu'avec 4 %m et après 30 min.

**Tableau IV-5 : Evolution de la dureté des matériaux denses préparés à partir de la « plaquette +C» et broyés avec 2 et 4 %m d'AS après 30 et 60 min de BM.**

Temps de BM (min)	% m d'AS	Dureté de surface (Hv)
<b>30</b>	<b>2</b>	<b>364 ± 7</b>
<b>30</b>	<b>4</b>	<b>337 ± 4</b>
<b>60</b>	<b>2</b>	<b>523 ± 7</b>
<b>60</b>	<b>4</b>	<b>483 ± 8</b>

### IX- Conclusion

Le BM de poudre « sphérique » de Ti, en présence d'IPA et d'AS à 200 tours/min pendant 30 min, permet l'élaboration de poudre à morphologie plaquette 2 D, dénommée « plaquette + C », ayant une texturation suivant le plan basal (002). Le frittage SPS de la poudre « plaquette +C » de Ti, à 600 °C sous 100 MPa pendant 10 min, permet la fabrication d'un matériau lamellaire totalement dense à microstructure anisotrope texturée suivant le plan (002).

Suite aux collisions poudre-bille et à l'augmentation de la température locale, l'AS se fragmente en petites chaînes carbonées ayant une température d'ébullition inférieure à celle de l'AS. Une partie de ce carbone, qui est localisée à la surface de la poudre « plaquette + C », s'évapore lors du chauffage (densification ou recuit thermique). Le reste du carbone est inséré sous forme de TiC amorphe à la surface des plaquettes. La formation de cette phase TiC durant le BM est induite par :

- 1- L'augmentation de la température locale durant le BM.
- 2- La transition de phase que subit le Ti de la phase hcp en une phase métastable fcc dans laquelle la solubilité du C est encore plus faible. Cette transition de phase est due aux défauts cristallins et d'empilement, à la présence de carbone, à l'augmentation de l'énergie de surface et enfin à l'affinement de la microstructure.

Durant le frittage SPS, cette phase TiC recristallise et précipite sous forme d'un renfort nanométrique inter-lamellaire dans le matériau dense. La présence de TiC dans le matériau dense est mise en évidence par dosage du carbone, par DRX (acquisition lente), par MEB (BSE)

et par analyse EDS. La présence de TiC contribue pour 20% et 5% à l'augmentation de la dureté et du module d'Young du matériau respectivement. Cette augmentation met en évidence l'effet composite du matériau *in situ* Ti/TiC.

Le contrôle des conditions de BM (temps de BM et taux d'AS) permet le contrôle du taux de TiC formé *in-situ* dans le matériau composite Ti/TiC dense. L'augmentation du temps de BM engendre une augmentation du taux de TiC et ainsi de la dureté et de la rigidité du matériau. La mesure des modules d'Young et l'utilisation de la loi des mélanges nous a permis d'estimer le taux de TiC formé. Ainsi, avec 2% d'AS l'augmentation du temps de BM de 30 à 60 min induit une augmentation du taux de TiC de 1,5 à 4,3 % (volumique) respectivement.

L'augmentation du taux d'AS de 1 à 2 %m engendre une augmentation du taux de TiC. Par contre au-delà de 2% m, la fragmentation de l'AS et la transition de phase sont défavorisées à cause de l'atténuation de l'énergie de collision et de la diminution de la température locale. Ainsi une diminution du taux de TiC a été mise en évidence avec 4 %m d'AS.

# CHAPITRE V : Conclusion générale et perspectives

Ce chapitre est divisé en deux parties :

La première partie est une conclusion générale des résultats que nous avons présentés dans les chapitres III et IV.

La deuxième partie porte sur des perspectives offertes par ces travaux de thèse et quelques résultats préliminaires.

## I- Conclusion générale

Apprenant de la nature, le bio-mimétisme est devenu l'une des idées qui prévalent dans le développement de nouvelles générations de matériaux. Inspirés de l'architecture lamellaire de la nacre, la fabrication de matériaux composites lamellaires, appelés matériaux biomimétiques, est en pleine évolution. Les travaux de recherche liés à ce type de matériaux mettent en avant des augmentations des propriétés mécaniques par rapport aux matériaux plus traditionnels. Plusieurs techniques d'élaboration, telles que le dépôt chimique, le soudage par diffusion, le laminage à chaud et le frittage réactif ont été utilisés pour fabriquer ces systèmes stratifiés. Depuis 2010, une nouvelle stratégie de métallurgie des poudres, appelée « flakes Powder Metallurgy » (FPM), a été développée pour fabriquer des matériaux composites lamellaires à matrice métallique. Cette technique a été utilisée pour l'élaboration des composites à matrice aluminium et cuivre, et a démontré une amélioration des propriétés mécaniques par comparaison avec d'autres techniques d'élaboration.

Les matériaux à base de Ti (alliages et composites) sont largement utilisés en raison de leurs excellentes propriétés intrinsèques. Ces matériaux se caractérisent par une bonne résistance mécanique, une faible densité, une grande résistance à la corrosion ainsi qu'une biocompatibilité. Ils sont utilisés dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique, les industries chimiques et biomédicales.

L'objectif de notre étude est l'utilisation de la FPM, pour la fabrication de structures stratifiées de matériaux à base de titane, en utilisant le broyage mécanique (BM) comme technique d'élaboration de la poudre « plaquette » et le SPS (Spark Plasma Sintering) comme technique de frittage. Nos études se sont concentrées sur l'étude des matériaux lamellaires à

base de Ti pur et de l'alliage TA6V (Ti+6%Al+4%V) dans un premier temps et des composites *in-situ* Ti/TiC dans un second temps.

Le BM de la poudre « sphérique » de Ti, en présence de NaCl, à 200 tours/min pendant 60 min, permet l'élaboration de poudres à morphologie « plaquette » 2D texturées suivant le plan basal (002) et ayant un large facteur de forme. L'augmentation du temps de BM conduit à une augmentation du rapport de forme ainsi qu'à l'augmentation de l'orientation préférentielle des cristallites.

Le frittage SPS de la poudre « plaquette » de Ti, à 600°C sous 100 MPa pendant 10 min, permet l'élaboration d'un matériau lamellaire totalement dense ayant une microstructure anisotrope texturée suivant le plan basal (002). Cette poudre, par comparaison à la poudre « sphérique », permet une densification plus rapide. Grâce à leurs microstructures affinées et leurs architectures multicouches, ces matériaux lamellaires se caractérisent par une dureté plus grande (+15%) par rapport aux matériaux non lamellaires. La dureté est liée à l'épaisseur des « plaquettes » qui est-elle même contrôlée par le temps de BM. De plus, ces matériaux lamellaires présentent une anisotropie de dureté avec un écart de 8% entre la dureté en section transverse et longitudinale. Cette anisotropie est attribuée à un effet cristallographique et à un effet géométrique. L'architecture des matériaux lamellaires n'affecte pas ses propriétés d'élasticité (*i.e.* le module d'Young reste inchangé).

Le BM de la poudre « sphérique » de TA6V, en présence de NaCl, à 250 tours/min pendant 105 min, permet l'élaboration de poudre à morphologie « plaquette » 2 D avec une texturation des cristallites suivant le plan basal (002). L'augmentation du temps de BM permet d'augmenter l'aspect de forme. Le frittage SPS de la poudre « plaquette » de TA6V, à 700°C sous 100 MPa pendant 10 min, permet l'élaboration d'un matériau lamellaire totalement dense à microstructure anisotrope texturée suivant le plan basal (002). Comme dans le cas de la poudre « plaquette » de Ti, cette poudre de TA6V montre une densification plus rapide par comparaison à la poudre « sphérique ». Les matériaux TA6V lamellaires denses se caractérisent par une dureté plus grande que les matériaux non lamellaires. La dureté de ces matériaux est liée principalement à l'épaisseur des « plaquettes » qui est contrôlée par le temps de BM. D'autre part, une anisotropie entre la dureté de surface des sections transverses et longitudinales du matériau lamellaire a également été mesurée.

Le BM de poudre « sphérique » de Ti, en présence d'IPA et d'AS à 200 tours/min pendant 30 min, permet l'élaboration de poudre à morphologie plaquette 2 D, dénommée « plaquette + C », ayant une texturation suivant le plan basal (002). Le frittage SPS de la poudre « plaquette +C » de Ti, à 600°C sous 100 MPa pendant 10 min, permet la fabrication

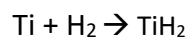
d'un matériau composite *in-situ* Ti/TiC lamellaire totalement dense à microstructure anisotrope texturée suivant le plan basal (002). Suite aux collisions poudre-bille et à l'augmentation de la température locale, l'AS se fragmente en petites chaînes carbonées. Une partie du carbone se retrouve sous forme de TiC amorphe à la surface des plaquettes. La formation de cette phase TiC durant le BM est induite par (1) l'augmentation de la température locale durant le BM et (2) la transition de phase que subit le Ti de la phase hcp en une phase métastable fcc. Durant le frittage SPS, cette phase TiC cristallise et précipite sous forme d'un renfort nanométrique inter-lamellaire dans le matériau dense. La présence de TiC contribue pour 20% et 5% à l'augmentation de la dureté et du module d'Young du matériau respectivement. Cette augmentation est le résultat de l'effet composite du matériau *in situ* Ti/TiC. Le contrôle des conditions de BM (temps de BM et taux d'AS) permet le contrôle du taux de TiC formé *in situ* dans le matériau composite Ti/TiC dense et ainsi la modulation des propriétés mécaniques de ces matériaux. L'augmentation du temps de BM engendre une augmentation du taux de TiC et ainsi de la dureté et de la rigidité du matériau. L'augmentation du taux d'AS de 1 à 2 %m engendre une augmentation du taux de TiC. Par contre au-delà de 2% m, la fragmentation de l'AS et la transition de phase sont défavorisées à cause de l'atténuation de l'énergie de collision et de la diminution de la température locale.

## II- Résultats primaires (analyses des perspectives)

### II.1. Frittage des matériaux à base de TiH<sub>2</sub>

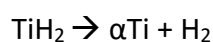
#### II.1.1. Généralités

Une des techniques utilisées pour réduire le coût de production de Ti ductile est le traitement thermique sous hydrogène du Ti. Ce procédé consiste à utiliser comme poudre de départ l'hydrure de titane TiH<sub>2</sub>. L'hydrure est obtenu par réaction entre le titane et l'hydrogène à 450 °C [112], [113]:



TiH<sub>2</sub> est utilisé pour désigner la phase ε-TiH<sub>1,92</sub>, qui est stable à température ambiante et présente une structure cristalline quadratique centrée.

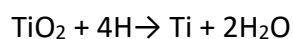
Ce processus, qui permet la production de TiH<sub>2</sub> fragile facilement pulvérisable ce qui facilite la densification ultérieure, est dû à la déshydrogénation au cours du frittage (sous vide) qui a lieu suivant la réaction suivante :



## Conclusion générale et perspectives

La déshydrogénation du titane est un phénomène qui se produit en plusieurs étapes à température modérée (liée à la taille des particules de  $\text{TiH}_2$ ). Pour les particules relativement grosses (dans la gamme micrométrique ou supérieure), la déshydrogénation se produit à une température proche de  $550^\circ\text{C}$ , alors que pour les particules de taille nanométrique, la déshydrogénation se produit à des températures plus basses (entre  $400^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ )[114].

Cette déshydrogénation durant le frittage permet la formation d'une surface « propre » de titane (élimination de la contamination de surface liée à l'oxygène et au carbone) et favorise ainsi la diffusion. Lors du frittage de Ti, la densification commence à travers la dissolution de la couche d'oxyde de Ti qui entoure les particules. La déshydrogénation de l'hydruire de Ti permet cette dissolution à une température plus faible grâce à la présence de l'hydrogène désorbé qui réagit avec la couche de  $\text{TiO}_2$  suivant la réaction suivante [115]:



De plus, le broyage de l'hydruire de Ti favorise la densification en raison de l'augmentation de la concentration des défauts créés lors du broyage favorisant ainsi la diffusion à l'état solide [103].

### II.1.2. Fabrication des matériaux lamellaires à base de $\text{TiH}_2$ .

Afin de comparer le frittage des poudres plaquette de Ti et de  $\text{TiH}_2$ , des poudres de  $\text{TiH}_2$  ont été élaborés par chauffage de poudre « plaquette » de Ti à  $450^\circ\text{C}$  sous 40 bars de pression d'hydrogène pendant 4h, avec une recharge en hydrogène à chaque fois que la pression chutait en raison de l'absorption de l' $\text{H}_2$ . La Figure V.1 montre la micrographie MEB de la poudre « plaquette » de  $\text{TiH}_2$ . Cette méthode est, à notre connaissance, la seule possible pour la préparation de poudre plaquette de  $\text{TiH}_2$ .

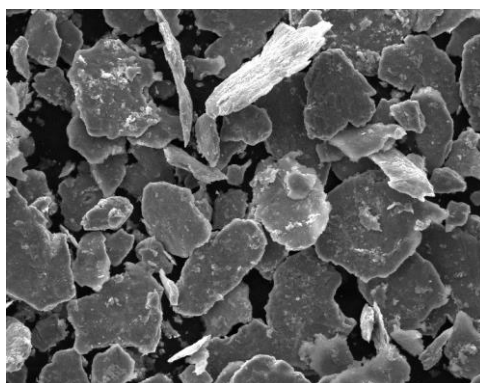
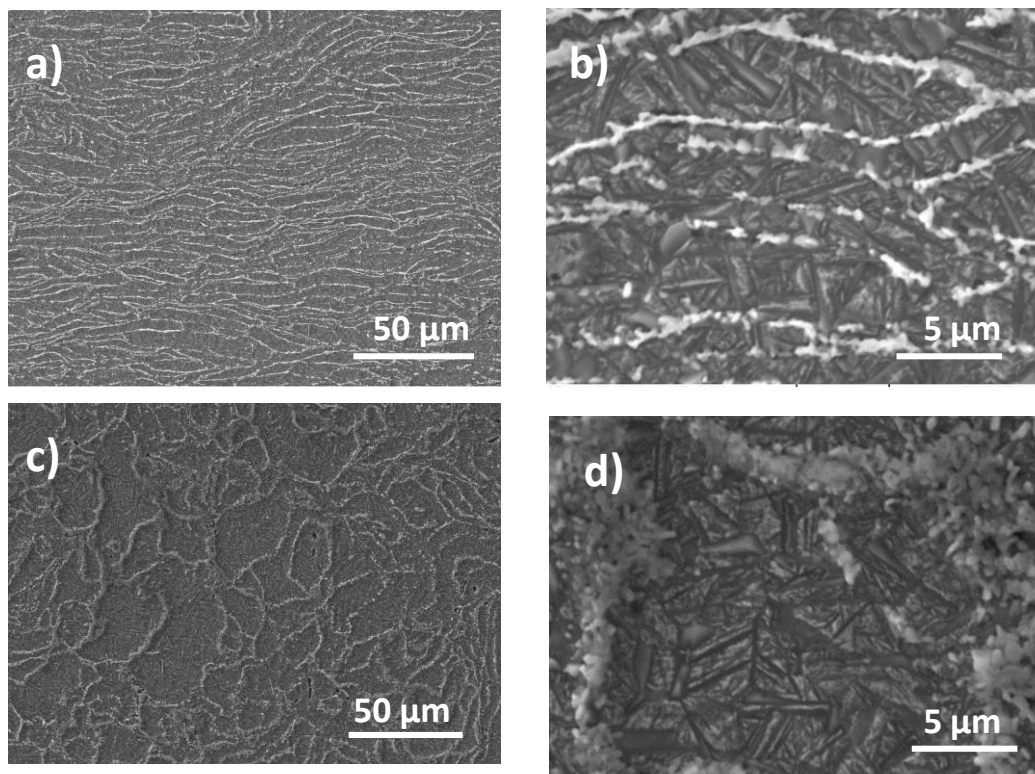


Figure V.1: Micrographie MEB de la poudre « plaquette » de  $\text{TiH}_2$ .



## Conclusion générale et perspectives

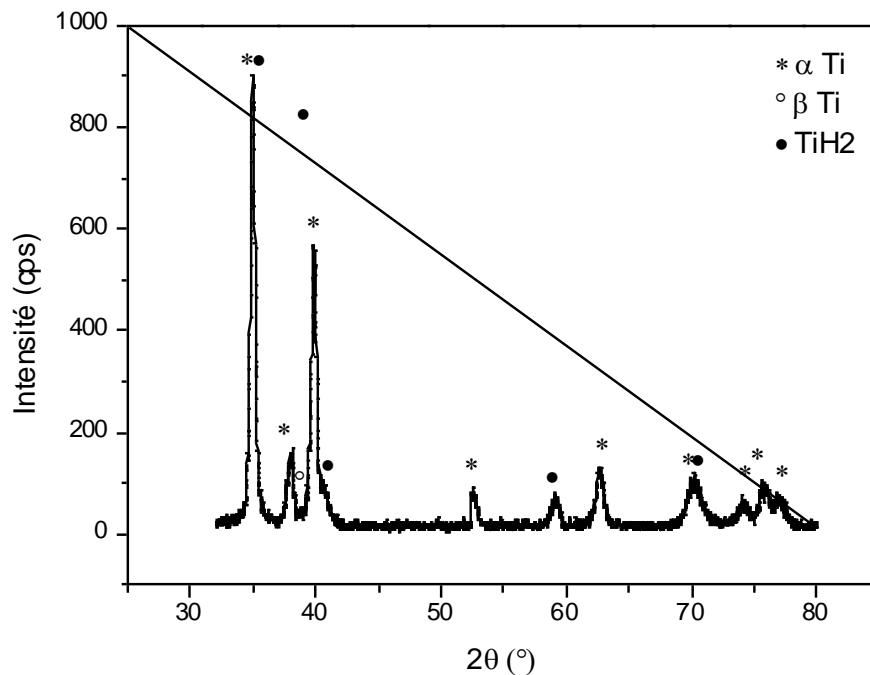
Le frittage SPS de la poudre « plaquette » de  $\text{TiH}_2$  à  $700^\circ\text{C}$  sous 60 MPa de pression pendant 20 min de pallier, permet la fabrication d'un matériau lamellaire avec la conservation de l'architecture des plaquettes comme le montre la Figure V.2. Cette microstructure montre un comportement différent aux extrémités et au cœur des plaquettes durant le frittage. Aux extrémités, il y a formation du  $\alpha$  Ti équiaxe, alors qu'au cœur des plaquettes, une microstructure aiguille avec de fines plaquettes de  $\alpha$  Ti dans une matrice  $\beta$  Ti est observé. Ces 2 microstructures indiquent que la désorption de l'hydrogène se fait depuis la surface et qu'à cœur elle est incomplète.



**Figure V.2: Micrographies MEB du matériau dense fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette » de  $\text{TiH}_2$ , à  $700^\circ\text{C}$  sous 60 MPa a-b) section longitudinale, c-d) section transversale.**

La densité mesurée par la méthode d'Archimède est relativement faible,  $4,26 \text{ g/cm}^3$ , correspond à 94,5 % de la densité relative par rapport à celle du Ti pur. Cette valeur n'est pas en accord avec la microstructure du matériau (Figure V.2) qui montre une faible porosité. La persistance d'une phase de Ti-H de faible densité ( $3,9 \text{ g/cm}^3$ ), après frittage peut expliquer cette valeur. La présence de cette phase est mise en évidence par DRX (Figure V.3). De même, la microanalyse chimique CHNS de l'hydrogène montre la présence de  $0,63 \pm 0,12 \%$  en masse d'H. Cela prouve que durant le frittage, la désorption est incomplète. Cette quantité d'H résiduel correspond à 21,7 % m de  $\text{TiH}_2$  dans le matériau dense. En considérant le taux de cette phase et sa densité, on obtient alors une densité quasi-totale du matériau (99,3%).

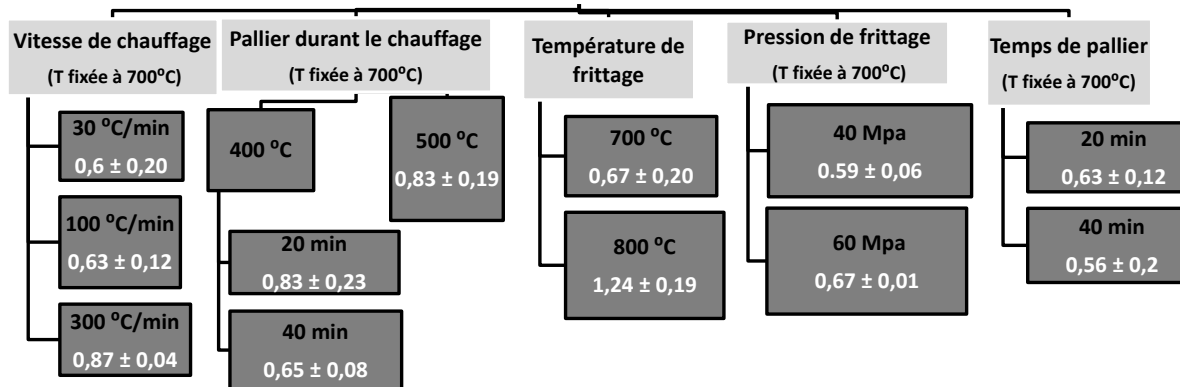
Cependant, il a été démontré qu'un taux d'hydrogène supérieur à 200 ppm aboutit à la détérioration des propriétés mécanique et à la fragilisation du Ti. La présence d'hydrogène diminue l'énergie de génération et de mouvement des dislocations et ainsi diminue la ductilité et la résistance au cisaillement du Ti, sans avoir un effet sur la résistance à la traction.



**Figure V.3: Diffractogramme de rayons X du matériau dense fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette » de TiH<sub>2</sub>, à 700 °C sous 60 MPa.**

Vu les effets de l'hydrogène résiduel sur les propriétés mécaniques du Ti, plusieurs essais ont été réalisés afin de tester la possibilité de libérer le maximum d'H du matériau durant le frittage. Dans ce but, nous avons étudié les effets des paramètres de frittage suivants sur la quantité de l'hydrogène résiduel (schéma Figure V.4) :

- La vitesse de chauffage
- Le temps de palier
- La température de frittage
- La pression de frittage
- Les paliers de chauffage à des températures intermédiaires.



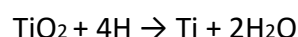
**Figure V.4:** Schéma récapitulatif montrant la variation de la quantité d'hydrogène résiduel dans le matériau dense fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette » de TiH<sub>2</sub>, en fonction des différents paramètres de frittage.

On remarque que quels que soit les paramètres de frittage SPS utilisés, un minimum de 0,53 %m d'H (correspondant à 17,5 %m de TiH<sub>2</sub>), persiste dans le matériau dense après frittage SPS. Des résultats semblables sont obtenus dans le cas du frittage de la poudre « sphérique » de TiH<sub>2</sub> où un taux résiduel minimum de 1,2 %m d'hydrogène persiste dans le matériau dense fabriqué par frittage SPS à 700°C sous 60 MPa de pression (avec un pallier de 20 min).

Cette difficulté à désorber complètement l'hydrogène durant le frittage SPS sous une atmosphère de vide primaire (9 Pa) peut-être due à l'effet de confinement ainsi qu'à la rapidité de la densification de la poudre hydruré qui ne permet pas (cinétiquement) la désorption complète de l'hydrogène.

### II.1.3. Fabrication des matériaux à base de TA6V-H

L'accélération de la densification, en utilisant l'hydrure de TA6V, est visualisable sur la Figure V.5. La comparaison du frittage SPS de la poudre sphérique de TA6V hydruré et non hydruré dans les mêmes conditions met en évidence une densité relative de 95% et de 87 % respectivement. Cette variation a été attribuée à l'effet de l'hydrogène désorbé qui réagit avec la couche d'oxyde à la surface de Ti et réduit le TiO<sub>2</sub> suivant la réaction:



Cette réaction permet la formation d'une phase de Ti fraîchement déshydruré plus réactive (*i.e.* diffusion facilitée). En outre, la déshydruration et la transformation de phase produisent des défauts et des lacunes qui accélèrent également la diffusion entre les particules et permettent l'activation du frittage

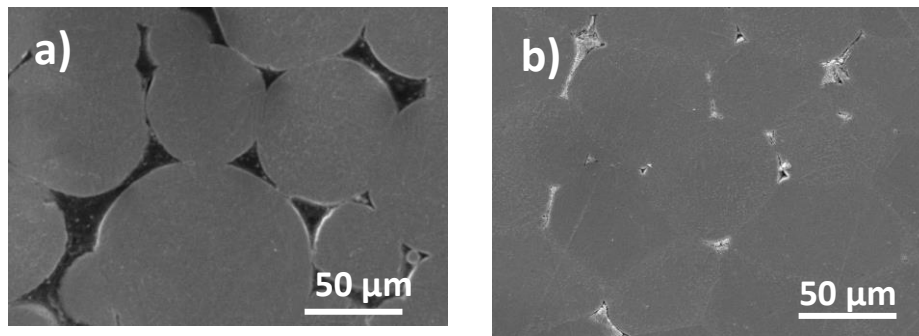


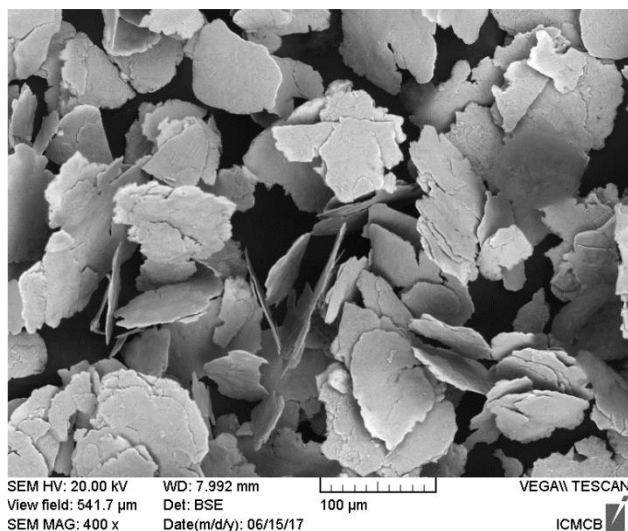
Figure V.5: Micrographies MEB du matériau dense (sans attaque chimique) fabriqué par frittage SPS de a) la poudre « sphérique » de TA6V et b) la poudre « sphérique » de TA6V-H, à 700°C sous 60 MPa.

### II.2. Fabrication des composites *ex-situ* Ti/TiC

Dans le but de comparer les composites *in-situ* Ti/TiC fabriqués par frittage SPS de poudre « plaquette + C » (*e.g.* élaborée par BM de la poudre de Ti en présence d'AS), la voie *ex-situ* a été envisagée. Nous avons choisi d'utiliser le graphène comme source de carbone et nous l'avons mélangé avec une poudre « plaquette » de Ti.

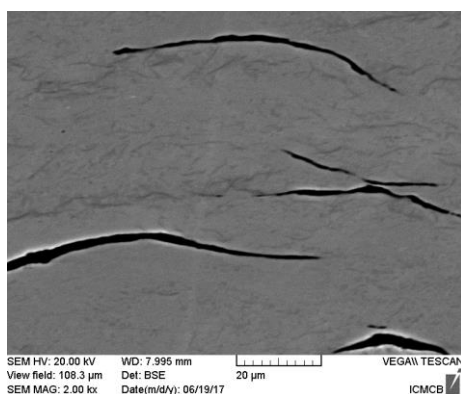
Le choix de ce renfort est basé sur l'hypothèse qu'il permettra une distribution homogène et une grande surface de réaction entre le titane et le carbone, engendrées par la similitude morphologique 2D entre la poudre « plaquette » de la matrice Ti et le graphène.

Le premier défi à relever avec ce type de renfort est d'obtenir un mélange homogène non aggloméré de graphène nanométrique vue sa grande tendance à s'agglomérer en raison des liaisons de type van der Waals entre les feuillets de graphène. Plusieurs voies de mélanges ont été testées en utilisant: un mélangeur 3D (turbula), un broyeur planétaire et un mélangeur acoustique (Resodyn®). Les meilleurs résultats sont obtenus par l'utilisation du mélangeur acoustique avec un temps de mélange de seulement 1 min. La Figure V.6 montre le mélange Ti (poudre « plaquette ») + 1% Vol. de graphène préparé avec le mélangeur acoustique.



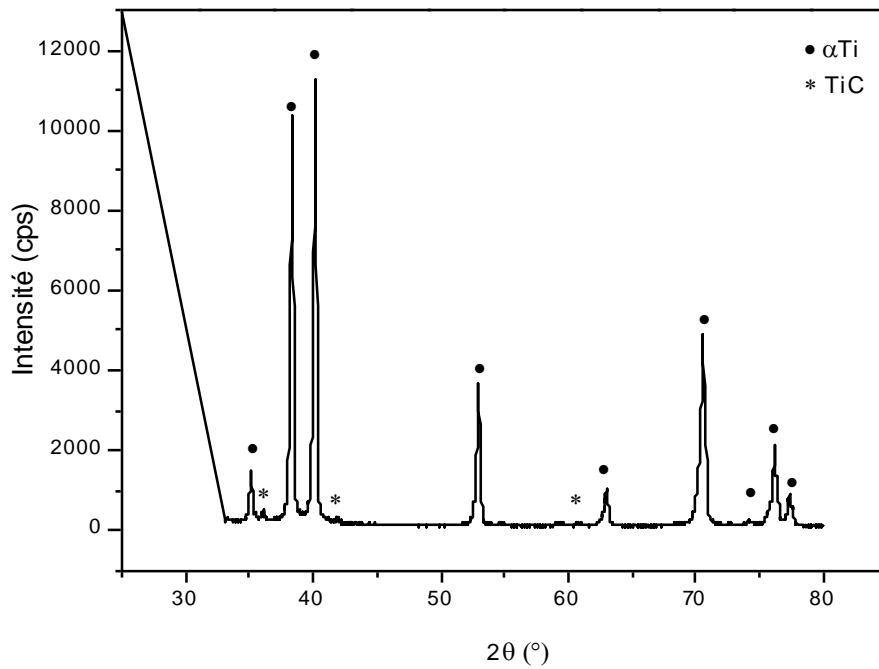
**Figure V.6: Micrographie MEB du mélange Ti (poudre « plaquette ») + 1% V de graphène préparé avec le mélangeur acoustique.**

Le frittage de ce mélange par SPS, à 700°C sous 100 MPa pendant 10 min permet la fabrication d'un matériau dense (densité = 4,49 g/cm<sup>3</sup>). La Figure V.7 montre la microstructure (sans attaque chimique) du composite préparé. On observe que le mode de mélange utilisé n'est pas suffisamment efficace pour désagglomérer les feuillets de graphène au sein de la matrice de Ti.



**Figure V.7: Micrographie MEB du matériau dense (sans attaque chimique) fabriqué par frittage SPS du mélange poudre « plaquette » de Ti + 1% Vol. graphène, à 700°C sous 100 MPa.**

L'analyse par DRX de ce matériau dense est présentée en Figure V.11 (acquisition lente, pas de mesure de 0,02° (en 2 $\theta$ ) et un temps d'acquisition de 300 s/pas) entre 8° et 120°. Il montre la formation d'une nouvelle phase minoritaire TiC en plus des phases  $\alpha$ -Ti et  $\beta$ -Ti. Ceci confirme la formation du composite *ex-situ* Ti/TiC suite à la réaction entre le Ti et le graphène durant le frittage.



**Figure V.8: Diffractogramme de rayons X du matériau dense fabriqué par frittage SPS du mélange poudre « plaquette » de Ti + 1% Vol. Graphène, à 700°C sous 100 MPa.**

Afin de mesurer les propriétés mécaniques des matériaux composites *ex-situ* Ti/TiC ainsi préparés, une étude de la dureté de ces matériaux a été faite. Le Tableau V-1 montre une augmentation de la dureté en section longitudinale en comparaison avec le matériau lamellaire de Ti pur préparé avec la poudre « plaquette ». Ceci peut être expliqué par la formation de TiC interlamellaire aux interfaces Ti/graphène.

## Conclusion générale et perspectives

Tableau V-1 : Les densités relatives et les duretés (en sections transverse et longitudinale) des matériaux densifiés à partir de la poudre « plaquette » de Ti et des mélanges: poudre « plaquette » de Ti + graphène.

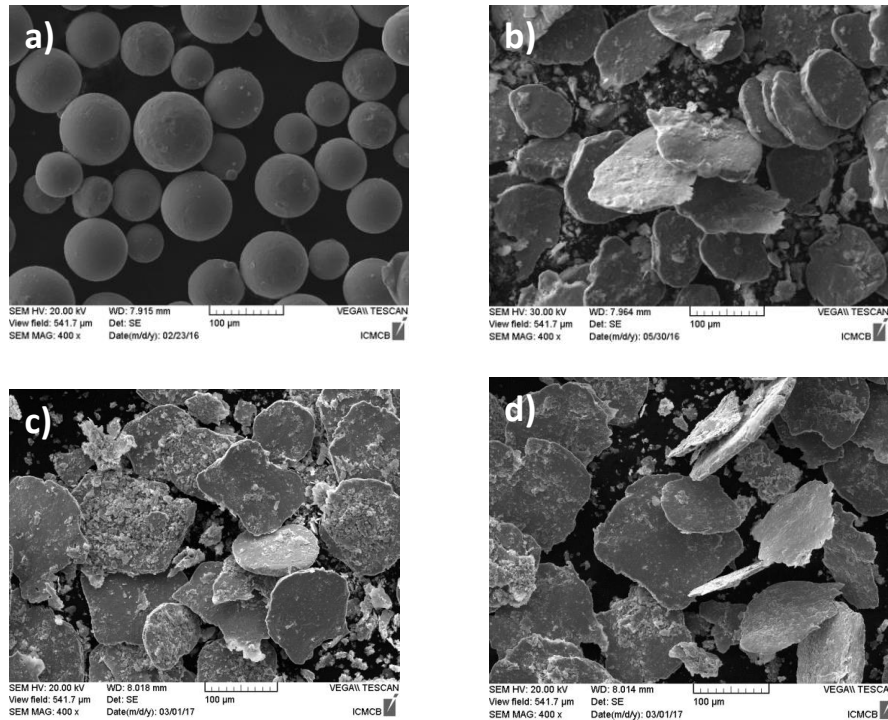
Poudre de départ	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Dureté en section transverse (Hv)	Dureté en section longitudinale (Hv)
Ti poudre « plaquette »	4,48	426 ± 5	391 ± 6
Ti poudre « plaquette » + 0.5 %V graphène	4,49	427 ± 8	386 ± 9
Ti poudre « plaquette » + 1 %V graphène	4,48	430 ± 8	411 ± 9

### II.3. Fabrication des composites *in-situ* TA6V/TiC

Afin de tester la possibilité de fabrication de composites *in-situ* TA6V/TiC, une méthodologie similaire à celle utilisée pour les composites *in situ* Ti/TiC a été conduite.

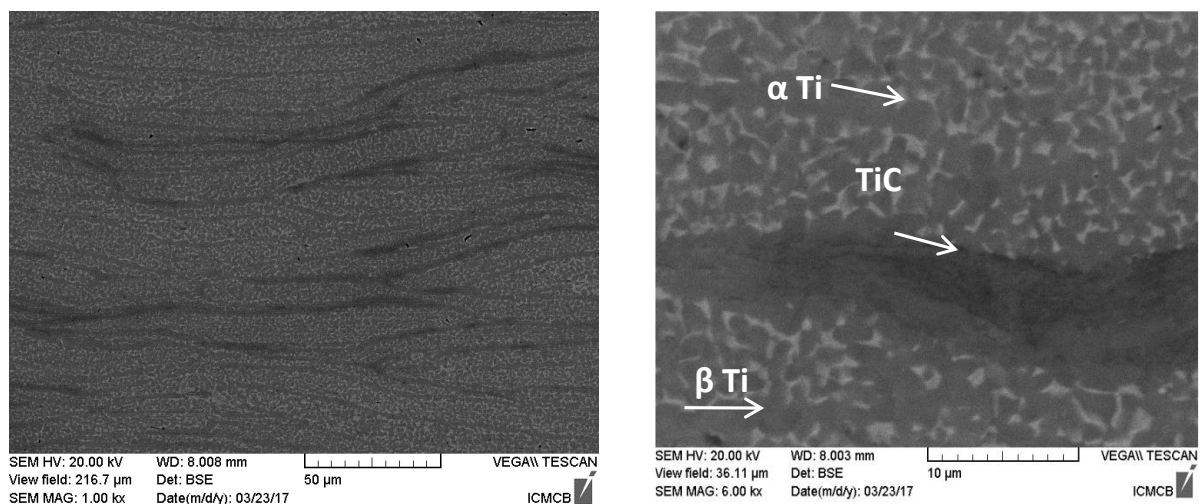
Le broyage humide (en présence d'IPA (3 mL)) de poudre de TiA6V de morphologie « sphérique » (3 D), en présence d'AS (2 %m) pendant 75 min à 250 tours/min permet l'obtention, comme le montre la Figure V.9, de poudre à morphologie « plaquette » (2 D) dénommée poudre « plaquette TA6V+C ». L'augmentation du temps de BM jusqu'à 105 min permet d'augmenter le diamètre des plaquettes et d'en diminuer l'épaisseur (*i.e.* augmentation du facteur de forme).

## Conclusion générale et perspectives



**Figure V.9: Micrographies MEB des poudres de TA6V (a)- sphérique, (b-c-d)-« plaquette TA6V + C » obtenues par broyage avec 2 %m d'AS et 3 mL d'IPA pour différentes durées de BM**

Le frittage SPS de la poudre « plaquette TA6V + C », permet l'élaboration d'un matériau lamellaire totalement dense (densité relative de 99,2%) à 700°C, sous 100 MPa de pression comme le montre la Figure V.10.



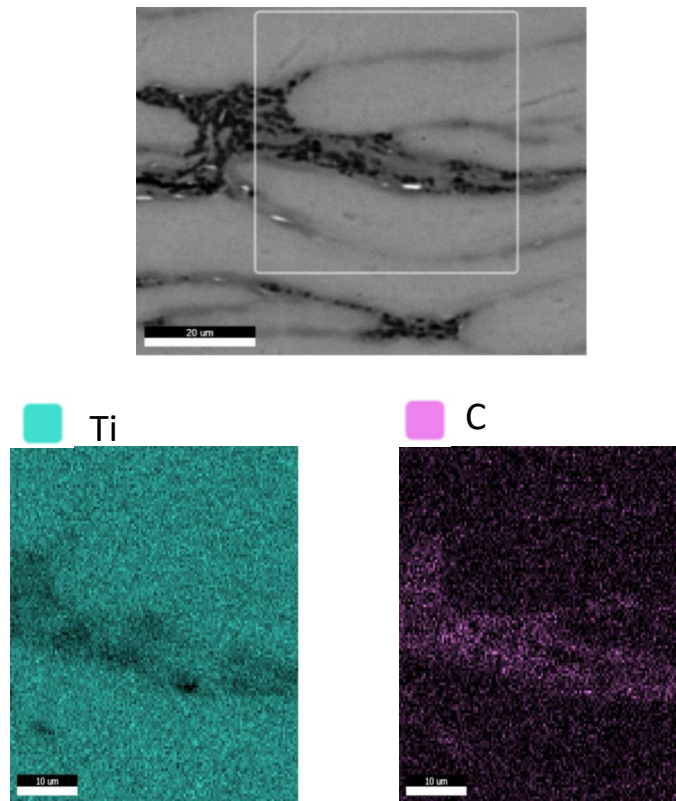
**Figure V.10: Micrographies MEB du matériau dense (sans attaque chimique) fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette de TA6V + C » (105 min de BM) à 700°C sous 100 MPa.**



## Conclusion générale et perspectives

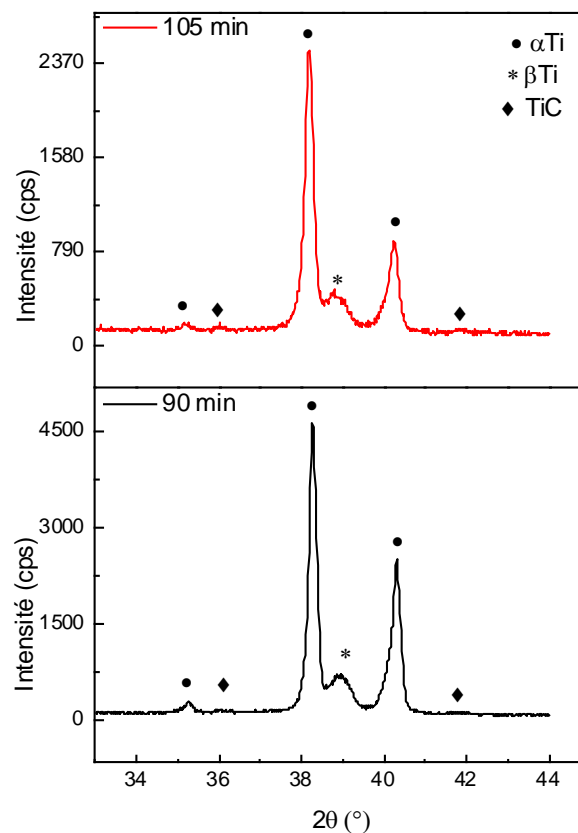
Sur la Figure V.10, on remarque la présence de trois contrastes chimiques différents. Un contraste gris foncé attribué à la phase  $\alpha$  Ti, un autre gris claire attribué à la phase  $\beta$  Ti et enfin un contraste interlamellaires noires, aux bords des plaquettes, attribué à la précipitation d'une nouvelle phase (dénommé TiC sur cette figure).

L'analyse par EDS de la distribution chimique du carbone et du titane, dans un matériau présentant une densité relative de 96% (e.g. fritté à 600 °C), est illustrée en Figure V.11. Ces cartographies montrent clairement la localisation du carbone dans cette nouvelle phase interlamellaire qui apparaissait en gris foncé dans la figure V.10.



**Figure V.11: Micrographies EDS montrant la distribution chimique du Ti et du C dans le matériau dense fabriqué par frittage SPS de la poudre « plaquette de TA6V + C » (105 min de BM), à 600 °C sous 100 MPa.**

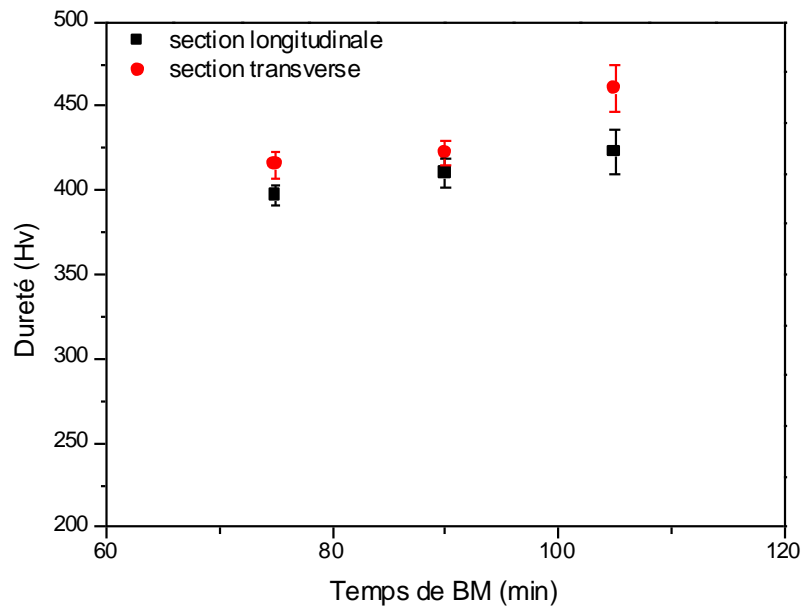
L'analyse par DRX des matériaux denses présentée en Figure V.12 (acquisition lente, pas de mesure de 0,02 (en  $2\theta$ ) et un temps d'acquisition de 300 s/pas entre 8-120°), montre la formation d'une nouvelle phase minoritaire (pics de faible intensité attribués à la phase TiC) dans le cas de la poudre broyée pendant 120 min. Ainsi la phase fine inter lamellaire, visualisée par MEB, peut être associée à la phase TiC.



**Figure V.12** Diffractogrammes de rayons X des matériaux denses préparés à partir de poudre « plaquette de TA6V +C» broyée avec 2 %m d'AS et 3 mL d'IPA, pour différentes durées de BM (90 et 105 minutes).

La Figure V.13 montre l'augmentation de la dureté des matériaux concomitante avec le temps de BM ainsi qu'avec le taux de TiC *in-situ* inter-lamellaire formé. Cette augmentation met en évidence l'effet composite entre la matrice de TA6V (dureté du Ti = 300-350 Hv) et le renfort TiC (dureté de TiC = 2900 Hv). L'augmentation du taux de renfort TiC formé *in-situ* induit une augmentation de la dureté du matériau composite. Comme dans le cas des composites *in-situ* Ti/TiC, cette augmentation peut être attribuée à :

- L'architecture lamellaire du matériau
- La présence du renfort TiC
- La microstructure affinée du matériau lamellaire
- L'augmentation du nombre d'interfaces traversées lors de l'indentation
- L'écroutissage additionnel apporté à la surface de la poudre



**Figure V.13: Evolution de la dureté des matériaux denses (sections longitudinale et transversale) préparés à partir de la poudre sphérique » et « plaquette de TA6V +C» broyée avec 2 %m d'AS et 3 mL d'IPA, pour différentes durées de BM.**

Dans le cas des composites lamellaires *in-situ* Ti/TiC nous remarquons une absence d'anisotropie de dureté selon les sections longitudinales et transversales. Par contre, dans le cas des composites *in-situ* TA6V/TiC, on remarque la conservation de l'anisotropie. Cette observation reste inexplicée pour le moment.

## Références bibliographiques

- [1] A. Nedoluzhko and T. Douglas, "Biomimetic Materials Synthesis," in *Physics and Chemistry Basis of Biotechnology*, Springer, Dordrecht, 2001, pp. 9–45.
- [2] C. Sanchez, Hervé Arribart, and M. Madeleine Giraud Guille, *Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems*, vol. 4. 2005.
- [3] M. Sarikaya, C. Tamerler, A. K.-Y. Jen, K. Schulten, and F. Baneyx, "Molecular biomimetics: nanotechnology through biology," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 9, p. nmat964, Sep. 2003.
- [4] Q. Chen and N. M. Pugno, "Bio-mimetic mechanisms of natural hierarchical materials: A review," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 19, pp. 3–33, Mar. 2013.
- [5] C. Tamerler and M. Sarikaya, "Molecular biomimetics: Utilizing nature's molecular ways in practical engineering," *Acta Biomater.*, vol. 3, no. 3, pp. 289–299, May 2007.
- [6] U. G. K. Wegst, H. Bai, E. Saiz, A. P. Tomsia, and R. O. Ritchie, "Bioinspired structural materials," *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 1, pp. 23–36, Jan. 2015.
- [7] F. Barthelat, H. Tang, P. D. Zavattieri, C.-M. Li, and H. D. Espinosa, "On the mechanics of mother-of-pearl: A key feature in the material hierarchical structure," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 55, no. 2, pp. 306–337, Feb. 2007.
- [8] A. R. Studart, "Bioinspired ceramics: Turning brittleness into toughness," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 5, pp. 433–435, May 2014.
- [9] Z. Tang, N. A. Kotov, S. Magonov, and B. Ozturk, "Nanostructured artificial nacre," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 6, pp. 413–418, Jun. 2003.
- [10] F. Bouville, E. Maire, S. Meille, B. Van de Moortèle, A. J. Stevenson, and S. Deville, "Strong, tough and stiff bioinspired ceramics from brittle constituents," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 5, pp. 508–514, May 2014.
- [11] L. J. Huang, L. Geng, and H.-X. Peng, "Microstructurally inhomogeneous composites: Is a homogeneous reinforcement distribution optimal?," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 71, pp. 93–168, Jun. 2015.
- [12] M. E. Launey, E. Munch, D. H. Alsem, E. Saiz, A. P. Tomsia, and R. O. Ritchie, "A novel biomimetic approach to the design of high-performance ceramic–metal composites," *J. R. Soc. Interface*, vol. 7, no. 46, pp. 741–753, May 2010.
- [13] W. J. Clegg, K. Kendall, N. M. Alford, T. W. Button, and J. D. Birchall, "A simple way to make tough ceramics," *Nature*, vol. 347, no. 6292, p. 455, Oct. 1990.
- [14] C.-A. Wang, Y. Huang, Z. Qingfeng, L. Zou, and S. Cai, "Control of Composition and Structure in Laminated Silicon Nitride/Boron Nitride Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, pp. 2457–2461, May 2005.

- [15] L. J. Bonderer, A. R. Studart, and L. J. Gauckler, "Bioinspired Design and Assembly of Platelet Reinforced Polymer Films," *Science*, vol. 319, no. 5866, pp. 1069–1073, Feb. 2008.
- [16] A. Sellinger *et al.*, "Continuous self-assembly of organic–inorganic nanocomposite coatings that mimic nacre," *Nature*, vol. 394, no. 6690, pp. 256–260, Jul. 1998.
- [17] A. Walther *et al.*, "Large-Area, Lightweight and Thick Biomimetic Composites with Superior Material Properties via Fast, Economic, and Green Pathways," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 8, pp. 2742–2748, Aug. 2010.
- [18] S. Deville, E. Saiz, and A. Tomsia, "Ice-Templated Porous Alumina Structures," *Acta Mater.*, vol. 55, pp. 1965–1974, Apr. 2007.
- [19] S. Deville, E. Saiz, R. K Nalla, and A. Tomsia, "Freezing as a Path to Build Complex Composites," *Science*, vol. 311, pp. 515–8, Feb. 2006.
- [20] D. R. Lesuer, C. K. Syn, O. D. Sherby, J. Wadsworth, J. J. Lewandowski, and W. H. Hunt, "Mechanical behaviour of laminated metal composites," *Int. Mater. Rev.*, vol. 41, no. 5, pp. 169–197, Jan. 1996.
- [21] A. Cohades, A. Çetin, and A. Mortensen, "Designing laminated metal composites for tensile ductility," *Mater. Des.*, vol. 66, Part B, pp. 412–420, Feb. 2015.
- [22] G. Heness, R. Wuhner, and W. Y. Yeung, "Interfacial strength development of roll-bonded aluminium/copper metal laminates," *Mater. Sci. Eng. -Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process. - MATER SCI ENG -STRUCT MATER*, vol. 483, pp. 740–742, Jun. 2008.
- [23] M. Eizadjou, A. Talachi, H. Danesh Manesh, H. Shakur Shahabi, and K. Janghorban, "Investigation of structure and mechanical properties of multi-layered Al/Cu composite produced by accumulative roll bonding (ARB) process," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, pp. 2003–2009, Jul. 2008.
- [24] A. B. Pandey, B. S. Majumdar, and D. B. Miracle, "Effects of thickness and precracking on the fracture toughness of particle-reinforced al-alloy composites," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 29, no. 4, pp. 1237–1243, Apr. 1998.
- [25] D. L. McDanel, "Analysis of stress-strain, fracture, and ductility behavior of aluminum matrix composites containing discontinuous silicon carbide reinforcement," *Metall. Trans. A*, vol. 16, pp. 1105–1115, Jun. 1985.
- [26] D. B. Miracle, A. B. Pandey, and B. S. Majumdar, "Laminated particulate-reinforced aluminum composites with improved toughness," *Acta Mater.*, vol. 49, no. 3, pp. 405–417, Feb. 2001.
- [27] Y. Guo, G. Qiao, W. Jian, and X. Zhi, "Microstructure and tensile behavior of Cu–Al multi-layered composites prepared by plasma activated sintering," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 20, pp. 5234–5240, Jul. 2010.
- [28] L. M. Peng, H. Li, and J. H. Wang, "Processing and mechanical behavior of laminated titanium–titanium tri-aluminide (Ti–Al<sub>3</sub>Ti) composites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 406, no. 1, pp. 309–318, Oct. 2005.

- [29] H. Wu, G. Fan, B. C. Jin, L. Geng, X. Cui, and M. Huang, "Fabrication and mechanical properties of TiBw/Ti-Ti(Al) laminated composites," *Mater. Des.*, vol. 89, pp. 697–702, Jan. 2016.
- [30] X. Cui, G. Fan, L. Geng, Y. Wang, H. Zhang, and H.-X. Peng, "Fabrication of fully dense TiAl-based composite sheets with a novel microlaminated microstructure," *Scr. Mater.*, vol. 66, no. 5, pp. 276–279, Mar. 2012.
- [31] D. J. Smith, Y. Q. Zuo, P. G. Partridge, and A. Wisbey, "Bend stiffness and strength of laminates composed of titanium alloy and titanium metal matrix composite," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 13, no. 1, pp. 35–40, Jan. 1997.
- [32] B. X. Liu, L. J. Huang, L. Geng, B. Wang, C. Liu, and W. C. Zhang, "Fabrication and superior ductility of laminated Ti–TiBw/Ti composites by diffusion welding," *J. Alloys Compd.*, vol. 602, pp. 187–192, Jul. 2014.
- [33] Y. Zhang, X. Cheng, and H. Cai, "Fabrication, characterization and tensile property of a novel Ti<sub>2</sub>Ni/TiNi micro-laminated composite," *Mater. Des.*, vol. 92, pp. 486–493, Feb. 2016.
- [34] H. Duan, Y. Han, W. Lu, L. Wang, J. Mao, and D. Zhang, "Configuration design and fabrication of laminated titanium matrix composites," *Mater. Des.*, vol. 99, pp. 219–224, Jun. 2016.
- [35] X. P. Cui, G.-H. Fan, L. Geng, Y. Wang, L. J. Huang, and H.-X. Peng, "Growth kinetics of TiAl<sub>3</sub> layer in multi-laminated Ti–(TiB<sub>2</sub>/Al) composite sheets during annealing treatment," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 539, pp. 337–343, Mar. 2012.
- [36] G. Fan, R. Xu, Z. Tan, D. Zhang, and Z. Li, "Development of Flake Powder Metallurgy in Fabricating Metal Matrix Composites: A Review," *Acta Metall. Sin. Engl. Lett.*, vol. 27, no. 5, pp. 806–815, Oct. 2014.
- [37] X. Yang *et al.*, "Fabrication of carbon nanotube reinforced Al composites with well-balanced strength and ductility," *J. Alloys Compd.*, vol. 563, no. Supplement C, pp. 216–220, Jun. 2013.
- [38] L. Jiang *et al.*, "An approach to the uniform dispersion of a high volume fraction of carbon nanotubes in aluminum powder," *Carbon*, vol. 49, no. 6, pp. 1965–1971, May 2011.
- [39] J. Wang, Z. Li, G. Fan, H. Pan, Z. Chen, and D. Zhang, "Reinforcement with graphene nanosheets in aluminum matrix composites," *Scr. Mater.*, vol. 66, no. 8, pp. 594–597, Apr. 2012.
- [40] L. Jiang, Z. Li, G. Fan, L. Cao, and D. Zhang, "Strong and ductile carbon nanotube/aluminum bulk nanolaminated composites with two-dimensional alignment of carbon nanotubes," *Scr. Mater.*, vol. 66, no. 6, pp. 331–334, Mar. 2012.
- [41] H. Wei *et al.*, "Towards strong and stiff carbon nanotube-reinforced high-strength aluminum alloy composites through a microlaminated architecture design," *Scr. Mater.*, vol. 75, no. Supplement C, pp. 30–33, Mar. 2014.
- [42] X. Z. Kai *et al.*, "Enhanced strength and ductility in particulate-reinforced aluminum matrix composites fabricated by flake powder metallurgy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 587, pp. 46–53, Dec. 2013.

- [43] W. Zhang *et al.*, “Flake thickness effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al biomimetic nanolaminated composites fabricated by flake powder metallurgy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 594, pp. 324–329, Jan. 2014.
- [44] G. Lutjering and J. Williams, *Titanium*, Second edition. Springer.
- [45] M. Peters, J. Hemptenmacher, J. Kumpfert, and C. Leyens, “Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys,” in *Titanium and Titanium Alloys*, C. Leyens and nfred Peters, Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, pp. 1–36.
- [46] “Evaluation par nanoindentation des propriétés mécaniques locales d’alliages de titane superélastiques et à mémoire de forme.” [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01127331/>. [Accessed: 20-Dec-2017].
- [47] V. A. Joshi, *Titanium Alloys: An Atlas of Structures and Fracture Features*. CRC Press, 2006.
- [48] B. Revil-Baudard, “Simulation du comportement mécanique des alliages de titane pour les procédés de mise en forme à froid,” phdthesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010.
- [49] C. Leyens and M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2003.
- [50] C. Veiga, J. Davim, and A. Loureiro, “Properties and applications of titanium alloys: A brief review,” *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 32, pp. 133–148, Dec. 2012.
- [51] S. Pouzet, *Fabrication additive de composites à matrice titane par fusion laser de poudre projetée*. Paris, ENSAM, 2015.
- [52] C. Leyens and nfred Peters, Eds., “Front Matter,” in *Titanium and Titanium Alloys*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, pp. i–xix.
- [53] P. Castany, F. Pettinari-Sturmel, J. Crestou, J. Douin, and A. Coujou, “Experimental study of dislocation mobility in a Ti–6Al–4V alloy,” *Acta Mater. - ACTA MATER*, vol. 55, pp. 6284–6291, Oct. 2007.
- [54] Y. Robert, “Simulation numérique du soudage du TA6V par laser YAG impulsif : caractérisation expérimentale et modélisation des aspects thermomécaniques associés à ce procédé,” phdthesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007.
- [55] G. R. Yantio Njankeu Sabeya, “Comportement tribologique d’un alliage de titane traité et/ou revêtu en fretting à débattement libre,” phd, 2007.
- [56] V. Viswanathan, T. Laha, K. Balani, A. Agarwal, and S. Seal, “Challenges and advances in nanocomposite processing techniques,” *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 54, no. 5, pp. 121–285, Nov. 2006.
- [57] W. Soboyejo, R. J. Lederich, and S. Sastry, “Mechanical behavior of damage tolerant TiB whisker-reinforced in situ titanium matrix composites,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 42, pp. 2579–2591, Aug. 1994.
- [58] M. Bardet, *Elaboration de matériaux composites à matric Titane et à nano-renforts TiC et TiB par différents procédés de métallurgie des poudres : frittage par*

*hydruration/dehydruration et déformation plastique sévère (Equal Channel Angular Pressing (ECAP)).* Bordeaux, 2014.

- [59] S. Gorsse and Y. Le Petitcorps, “A new approach in the understanding of the SiC/Ti reaction zone composition and morphology,” *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 29, no. 9, pp. 1221–1227, Jan. 1998.
- [60] M. Garcia de Cortazar, *Etude de la faisabilité et du transfert de technologie pour l’alliage Ti-6Al-4V renforcé par du monoborure de titane* *Development of a new reinforced titanium alloy : basic research and technological transfer for the Ti-6Al-4V/TiB material.* bordeaux 1, 2006.
- [61] S. C. Tjong and Y.-W. Mai, “Processing-structure-property aspects of particulate- and whisker-reinforced titanium matrix composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 3–4, pp. 583–601, Mar. 2008.
- [62] K. Kondoh, T. Threrujirapapong, H. Imai, J. Umeda, and B. Fugetsu, “Characteristics of powder metallurgy pure titanium matrix composite reinforced with multi-wall carbon nanotubes,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 7, pp. 1077–1081, Jun. 2009.
- [63] “Kovove materialy - Metallic Materials.” [Online]. Available: <http://www.kovmat.sav.sk/abstract.php?rr=48&cc=2&ss=87>. [Accessed: 20-Dec-2017].
- [64] S. C. Tjong and Z. Y. Ma, “Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites,” *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 29, no. 3, pp. 49–113, Aug. 2000.
- [65] C. Y. Tang *et al.*, “In situ formation of Ti alloy/TiC porous composites by rapid microwave sintering of Ti6Al4V/MWCNTs powder,” *J. Alloys Compd.*, vol. 557, pp. 67–72, Apr. 2013.
- [66] K. Kondoh, T. Threrujirapapong, H. Imai, J. Umeda, and B. Fugetsu, “CNTs/TiC Reinforced Titanium Matrix Nanocomposites via Powder Metallurgy and Its Microstructural and Mechanical Properties,” *J Nanomater.*, vol. 2008, p. 76:1–76:4, Jan. 2008.
- [67] K. Kondoh, T. Threrujirapapong, J. Umeda, and B. Fugetsu, “High-temperature properties of extruded titanium composites fabricated from carbon nanotubes coated titanium powder by spark plasma sintering and hot extrusion,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, no. 11, pp. 1291–1297, Jun. 2012.
- [68] D. Gu, W. Meiners, Y.-C. Hagedorn, K. Wissenbach, and R. Poprawe, “Bulk-form TiC x /Ti nanocomposites with controlled nanostructure prepared by a new method: selective laser melting,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 29, p. 295402, 2010.
- [69] S. D. Luo *et al.*, “Self-assembled, aligned TiC nanoplatelet-reinforced titanium composites with outstanding compressive properties,” *Scr. Mater.*, vol. 69, no. 1, pp. 29–32, Jul. 2013.
- [70] J. S. Benjamin and T. E. Volin, “The mechanism of mechanical alloying,” *Metall. Trans.*, vol. 5, no. 8, pp. 1929–1934, Aug. 1974.
- [71] P.-Y. Lee, J.-L. Yang, and H.-M. Lin, “Amorphization behaviour in mechanically alloyed Ni—Ta powders,” *J. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 1, pp. 235–239, Jan. 1998.



- [72] V. Provenzano, R. Valiev, D. G. Rickerby, and G. Valdre, "Mechanical properties of nanostructured chromium," *Nanostructured Mater.*, vol. 12, no. 5, pp. 1103–1108, Jan. 1999.
- [73] J. Eckert, J. C. Holzer, C. E. Krill, and W. L. Johnson, "Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition," *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 7, pp. 1751–1761, Jul. 1992.
- [74] E. Bonetti, L. Del Bianco, L. Pasquini, and E. Sampaolesi, "Anelastic and structural behavior of ball milled nanostructured iron," *Nanostructured Mater.*, vol. 10, no. 5, pp. 741–753, Jul. 1998.
- [75] Y. Kimura and S. Takaki, "Microstructural Changes during Annealing of Work-Hardened Mechanically Milled Metallic Powders (Overview)," *Mater. Trans. JIM*, vol. 36, no. 2, pp. 289–296, 1995.
- [76] G. L. Caër, T. Ziller, P. Delcroix, and C. Bellouard, "Mixing of iron with various metals by high-energy ball milling of elemental powder mixtures," *Hyperfine Interact.*, vol. 130, no. 1–4, pp. 45–70, Jan. 2000.
- [77] J. Eckert, J. C. Holzer, C. E. Krill, and W. L. Johnson, "Mechanically driven alloying and grain size changes in nanocrystalline Fe-Cu powders," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, no. 6, pp. 2794–2802, Mar. 1993.
- [78] N. T. Rochman, K. Kawamoto, H. Sueyoshi, Y. Nakamura, and T. Nishida, "Effect of milling temperature and additive elements on an Fe–C system alloy prepared by mechanical alloying," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 89–90, no. Supplement C, pp. 367–372, May 1999.
- [79] E. Gaffet, "Formation of Nanostructural Materials Induced by Mechanical Processings," *Mater. Trans.*
- [80] I. Manna, P. P. Chattopadhyay, P. Nandi, F. Banhart, and H.-J. Fecht, "Formation of face-centered-cubic titanium by mechanical attrition," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 3, pp. 1520–1524, Feb. 2003.
- [81] M. J. Phasha, A. S. Bolokang, and P. E. Ngoepe, "Solid-state transformation in nanocrystalline Ti induced by ball milling," *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 10, pp. 1215–1218, May 2010.
- [82] U. M. R. Seelam, G. Barkhordarian, and C. Suryanarayana, "Is there a hexagonal-close-packed (hcp) → face-centered-cubic (fcc) allotropic transformation in mechanically milled Group IVB elements?," *J. Mater. Res.*, vol. 24, no. 11, pp. 3454–3461, Nov. 2009.
- [83] T. S. Suzuki and M. Nagumo, "Metastable intermediate phase formation at reaction milling of titanium and n-heptane," *Scr. Metall. Mater.*, vol. 32, no. 8, pp. 1215–1220, Apr. 1995.
- [84] D. BERNACHE-ASSOLLANT and J.-P. BONNET, "Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide," *Ref: TIP153WEB - "Travail des matériaux - Assemblage,"* 10-Jul-2005. [Online]. Available: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/fabrication-additive-impression-3d-42633210/frittage-aspects-physico-chimiques-af6620/>. [Accessed: 20-Dec-2017].

- [85] N. Roussel, *Optimisation du dopage d'alumines nanométriques et frittage par SPS : application aux céramiques transparentes*. Toulouse 3, 2013.
- [86] M. Rahaman and M. N. Rahaman, *Ceramic Processing*. CRC Press, 2006.
- [87] R. M. German, *Powder Metallurgy Science*. Metal Powder Industries Federation, 1994.
- [88] R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, and G. Cao, "Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering," *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 63, no. 4, pp. 127–287, Feb. 2009.
- [89] H. Abderrazak, F. Schoenstein, M. Abdellaoui, and N. Jouini, "Spark plasma sintering consolidation of nanostructured TiC prepared by mechanical alloying," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 170–176, Mar. 2011.
- [90] X. Song, X. Liu, and J. Zhang, "Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 2, pp. 494–500, Feb. 2006.
- [91] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. E. Garay, and Z. A. Munir, "Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 394, no. 1, pp. 139–148, Mar. 2005.
- [92] N. S. Weston, F. Derguti, A. Tudball, and M. Jackson, "Spark plasma sintering of commercial and development titanium alloy powders," *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 14, pp. 4860–4878, Jul. 2015.
- [93] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method," *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 3, pp. 763–777, Feb. 2006.
- [94] J. R. Groza and A. Zavaliangos, "Sintering activation by external electrical field," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 287, no. 2, pp. 171–177, Aug. 2000.
- [95] M. Otori, "Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 287, no. 2, pp. 183–188, Aug. 2000.
- [96] A. Cincotti, A. M. Locci, R. Orrù, and G. Cao, "Modeling of SPS apparatus: Temperature, current and strain distribution with no powders," *AIChE J.*, vol. 53, no. 3, pp. 703–719, Mar. 2007.
- [97] "La diffraction laser," *Particule Size Analyzer*, 30-Aug-2016. [Online]. Available: <https://www.particle-size-analyzer.com/fr/expertise/la-diffraction-laser>. [Accessed: 21-Dec-2017].
- [98] R. F. Egerton, "An Introduction to Microscopy," in *Physical Principles of Electron Microscopy*, Springer, Cham, 2016, pp. 1–26.
- [99] "Microscopie électronique à balayage - Wikiwand." [Online]. Available: [http://www.wikiwand.com/fr/Microscopie\\_%C3%A9lectronique\\_%C3%A0\\_balayage](http://www.wikiwand.com/fr/Microscopie_%C3%A9lectronique_%C3%A0_balayage). [Accessed: 21-Dec-2017].

- [100] “Hardness Testing - Knowledge. Struers.com.” [Online]. Available: <https://www.struers.com/en-GB/Knowledge/Hardness-testing>. [Accessed: 21-Dec-2017].
- [101] “Comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles / 978-613-1-51470-8 / 9786131514708 / 6131514704.” [Online]. Available: <https://www.editions-ue.com/catalog/details//store/fr/book/978-613-1-51470-8/comportement-thermom%C3%A9canique-de-mat%C3%A9riaux-r%C3%A9fractaires-mod%C3%A8les?locale=fr>. [Accessed: 21-Dec-2017].
- [102] E. Schumann *et al.*, “The effects of ball milling and the addition of blended elemental aluminium on the densification of TiH<sub>2</sub> power,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 173, no. Supplement C, pp. 106–116, Apr. 2016.
- [103] O. M. Ivasishin, A. N. Demidik, and D. G. Savvakina, “Use of titanium hydride for the synthesis of titanium aluminides from powder materials,” *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 38, no. 9–10, pp. 482–487, Sep. 1999.
- [104] L. Cao, J.-T. Jiang, Z.-Q. Wang, Y.-X. Gong, C. Liu, and L. Zhen, “Electromagnetic properties of flake-shaped Fe–Si alloy particles prepared by ball milling,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 368, pp. 295–299, Nov. 2014.
- [105] A. V. Sergueeva, V. V. Stolyarov, R. Z. Valiev, and A. K. Mukherjee, “Advanced mechanical properties of pure titanium with ultrafine grained structure,” *Scr. Mater.*, vol. 45, no. 7, pp. 747–752, Oct. 2001.
- [106] Z. Z. Fang, P. Sun, and H. Wang, “Hydrogen Sintering of Titanium to Produce High Density Fine Grain Titanium Alloys,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 14, no. 6, pp. 383–387, Jun. 2012.
- [107] T. B. Britton, H. Liang, F. P. E. Dunne, and A. J. Wilkinson, “The effect of crystal orientation on the indentation response of commercially pure titanium: experiments and simulations,” *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 466, no. 2115, pp. 695–719, Mar. 2010.
- [108] F. K. Mante, G. R. Baran, and B. Lucas, “Nanoindentation studies of titanium single crystals,” *Biomaterials*, vol. 20, no. 11, pp. 1051–1055, Jun. 1999.
- [109] P. Gravereau, “Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres,” lecture, Sciences Chimiques, 2011.
- [110] M. Yan, M. Qian, C. Kong, and M. S. Dargusch, “Impacts of trace carbon on the microstructure of as-sintered biomedical Ti–15Mo alloy and reassessment of the maximum carbon limit,” *Acta Biomater.*, vol. 10, no. 2, pp. 1014–1023, Feb. 2014.
- [111] A. S. Bolokang, D. E. Motaung, C. J. Arendse, and T. F. G. Muller, “Formation of the metastable FCC phase by ball milling and annealing of titanium–stearic acid powder,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 26, no. 2, pp. 632–639, Mar. 2015.
- [112] O. n Senkov and F. H. Froes, “Thermohydrogen processing of titanium alloys,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 24, no. 6, pp. 565–576, Jun. 1999.

- [113] E. A. Evard, I. E. Gabis, and A. P. Voyt, "Study of the kinetics of hydrogen sorption and desorption from titanium," *J. Alloys Compd.*, vol. 404–406, no. Supplement C, pp. 335–338, Dec. 2005.
- [114] A. R. Kennedy and V. H. Lopez, "The decomposition behavior of as-received and oxidized TiH<sub>2</sub> foaming-agent powder," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 357, no. 1, pp. 258–263, Sep. 2003.
- [115] C. Wang, Y. Zhang, S. Xiao, and Y. Chen, "Sintering densification of titanium hydride powders," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 32, no. 5, pp. 517–522, Apr. 2017.