République Algérienne démocratique et populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

---

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Faculté du génie de la construction

Département de génie mécanique

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master en Génie Mécanique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Présenté et réalisé par :

Abdelaziz ZIDELMAL

Et Malik SIDER

Dirigé par

Pr. AZEM Said

Thème : **Elaboration des aluminures de titane par le procédé SPS : application dans les composites à matrice d'aluminium**

Octobre 2014

Remerciements

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire « élaboration, caractérisation des matériaux et modélisation (LEC2M) » à la Faculté de Génie de la construction.

En premier lieu, nous tenons à exprimer notre reconnaissance à monsieur le professeur AZEM Saïd, pour avoir proposé ce sujet de recherche si passionnant et intéressant et pour ses suggestions pertinentes et ses précieux conseils dont nous avons pu bénéficier au cours de ce travail.

Nous remercions également, M. NECHICHE Mustapha et M. DEHLOUZ Salem pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail, et tout le personnel du laboratoire SDM pour leur assistance technique.

Nous remercions Monsieur FERHOUM Rabah de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance. Nous remercions également Monsieur NECHICHE Mustapha et Madame MOUHALBI, pour avoir accepté de faire partie du jury de soutenance.

Nous exprimons notre gratitude à tous les enseignants de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et tous ceux qui ont contribué à notre formation.

Nous remercions nos familles respectives pour tout le soutien et l'aide précieuse qu'ils nous ont apportés.

Nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de notre travail.

Sommaire

Introduction générale 1

Première partie : revue bibliographique

Chapitre I : Combustion auto-propagée

I.1. Procédé SHS 3

I.1.1. Principe 3

I.1.2. Historique 5

I.2. Description phénoménologique 6

I.2.1. L'échange de chaleur entre l'échantillon et son environnement 6

I.2.2. Le transport de chaleur au sein de l'échantillon 7

I.2.3. La cinétique chimique 7

I.3. Les matériaux synthétisés par SHS 7

I.4. Température caractéristique de la réaction 8

I.5. Les paramètres influant sur une réaction SHS 10

I.6. Influence de l'activation mécanique sur la réaction SHS 11

I.7. Frittage Flash (SPS) 13

Chapitre II : Les alliages à base de Ti-Al (propriété et élaboration)

Introduction 15

II.1. Les alliages Ti-Al 15

II.1.1. Principaux composés dans les alliages Ti-Al 15

II.1.2. Application de l'alliage à base TiAl 16

II.2. Diagramme binaire Ti-Al 17

II.3. Structures cristallographiques 19

II.3.1. Composé Ti_3Al 19

II.3.2. Composé TiAl 20

II.3.3. Composé $TiAl_3$ 21

II.4. Propriétés des alliages à base TiAl 21

II.4.1. Influence de la teneur en aluminium sur les sur les propriétés mécaniques 21

II.4.2. Les éléments d'addition 23

Conclusion 24

Chapitre III : Composites à matrice métallique et renfort de particules

Introduction 25
III.1. Présentation des composites à matrice métallique 25
III.2. Constitution des composites à matrice métallique 26
III.2.1. Renforts 26
III.2.2. La matrice métallique 27
III.2.3. Matrices métalliques utilisées dans les matériaux composites 28
III.2.3.1. Composites à matrice d'aluminium 28
III.2.3.2. Composites à matrice de magnésium (CMMg) 29
III.2.3.3. Composites à matrice de titane 29
III.2.3.2. Composites à matrice de cuivre 29
III.3. Application industrielle des CMM (situation et perspectives) 30
III.3.1. Applications dans l'automobile 30
III.3.2. Applications dans l'aéronautique, l'armement et l'espace 31
III.3.3. Applications dans l'électronique 31
III.3.1. Applications dans les sports et loisirs 32
Conclusion 32

Deuxième partie : techniques expérimentales et résultats

Chapitre IV : Matières premières et techniques expérimentales

Introduction 33
IV.1. Matières premières 33
IV.2. Techniques d'élaboration 33
IV.2.1. Élaboration du composé TiAl par frittage flash 33
IV.2.1.1. Réalisation des mélanges 33
IV.2.1.2. Compactage 34
IV.2.1.3. Dispositif du frittage SPS 35
IV.2.2. Élaboration du composite à matrice d'aluminium à renfort de TiAl 36
IV.2.2.1. Préparation des échantillons 36
IV.2.2.2. Four de traitement thermique de frittage 37

IV.3. Techniques de caractérisation 38
IV.3.1. Polissage 38
IV.3.2. Attaque chimique 39
IV.3.3. Microscope optique 39
IV.3.4. Microscope électronique à balayage (MEB) 40
IV.3.5. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) 42
IV.3.6. Analyse thermique différentielle (ATD) 43
Chapitre V : Résultats et discutions
Introduction 45
V.1. Élaboration du composé TiAl par frittage flash 45
V.1.1. Caractérisation des poudres élémentaires 45
V.1.2. Élaboration du composé TiAl 47
V.1.2.1. Frittage flash 47
V.1.2.1. Méthode SHS 50
V.1.3. Analyse thermique différentielle (ATD) 51
V.1.4. Influence de l'atmosphère sur la microstructure 52
V.2. Élaboration et caractérisation des composites Al-TiAl 54
V.2.1. Matières premières 54
V.2.2. Élaboration du composite Al-TiAl 55
V.2.3. Analyse des composites par diffraction des rayons X 57
Conclusion générale 59
Références bibliographiques 60
Annexes 64

Liste des figures et tableaux

Figure I.1 : Procédé SHS (a) schéma du principe de la méthode(b) exemple réel d'une 3
Figure I.2 : Le soudage aluminothermique dans l'assemblage des rails. 5
Figure I.3 : Représentation d'un profil thermique spécifique à une réaction SHS, mettant en évidence les températures de la réaction. 9
Figure I.4 : Nombre de publications relatives au frittage sous charge assisté par un courant en fonction de l'année 13
Figure I.5 : Principe su frittage flash (SPS) 14
Figure I.6 : Matériaux synthétisés par le procédé SPS 14
Figure II.1 : Diagramme d'équilibre des phases du système Ti-Al 19
Figure II.2 : Structure cristallographique de Ti_3Al 20
Figure II.3 : Structure cristallographique TiAl 20
Figure II.4 : Structure cristallographique $TiAl_3$ 21
Figure II.5 : L'allongement en traction et la teneur en aluminium dans l'alliage TiAl 22
Figure II.6 : La ténacité à rupture et la teneur en aluminium dans l'alliage TiAl.....22
Figure III.1 : Morphologie des renforts continus à gauche 26
Figure III.2 : Insert de culasse en alliage d'aluminium renforcé de fibres courtes d'alumine 30
Figure III.3 : Corps creux en alliage d'aluminium renforcéde fibres continues SiC 31
Figure III.4 : Boîtier d'encapsulation de circuits électroniques en CMAl 32
Figure IV.1 : Turbula utilisé au laboratoire 34
Figure IV.2 : Schéma du dispositif de compactage 34
Figure IV.3 : Schémas du dispositif SPS 35
Figure IV.4 : Tamiseur RETSCH 36
Figure IV.5 : Schéma du four de traitement thermique 37
Figure IV.6 : Polisseuse à deux disques 39
Figure IV.7 : Polisseuse de finition 39
Figure IV.8 : Microscope métallographique 39

Figure IV.9 : Schéma de principe du MEB 40
Figure IV.10 : Schéma du principe de diffraction de RX 42
Figure IV.11 : Schéma de principe du dilatomètre vertical SETARAM.....44
Figure V.1 : Micrographie de la poudre d'aluminium 45
Figure V.2 : Micrographie de la poudre de titane 46
Figure V.3 : Diffractogramme des RX de la poudre d'Aluminium pur 46
Figure V.4 : Diffractogramme des RX de la poudre de Titane pur 47
Figure V.5 : Images du déroulement du frittage flash (SPS) avec indication de la température 48
Figure V.6 : Photographie de l'échantillon après la réaction (a) avant réaction (b) après réaction 49
Figure V.7 : Diffractogramme des RX de notre échantillon élaboré sous atmosphère d'argon 50
Figure V.8 : ATD et ATG de l'échantillon Ti-Al 52
Figure V.9 : Diffractogramme des RX de l'échantillon élaboré sous atmosphère d'azote 53
Figure V.10 : Sites octaédriques dans la phase α_2.....54
Figure V.11 : Micrographie des particules utilisées TiAl 55
Figure V.12 : Micrographie des composites après frittage à 630°C 56
Figure V.13 : Diffractogramme des RX de l'échantillon C1et C3.....57
Figure V.14 : Diffractogramme des RX de l'échantillon C2.....58
Tableau I.1 : Caractéristiques des réactions SHS 4
Tableau II.1 : Comparaison des propriétés de l'alliage à base de TiAl avec celles des superalliages à base de nickel et des alliages de titane classiques 16
Tableau II-2 : Caractéristiques physique et cristallographique de l'aluminium pur 17
TableauII-3 : Propriétés physiques et cristallines du titane 18
Tableau IV.1 : Poudres utilisées 33
Tableau IV.2 : Pourcentage et granulométrie du renfort 36
Tableau V.1 : Paramètres de quelques réactions SHS à $T_0 = 298$ K 51

Introduction générale

Dans un processus de réaction génératrice de chaleur, une fois amorcée, la synthèse se produira grâce à l'énergie libérée par la réaction entre les réactifs et ne nécessite alors aucun apport supplémentaire d'énergie. Le potentiel d'un tel processus a vite suscité l'attention des chercheurs depuis déjà des siècles sans oublier l'intérêt des industriels, ces derniers toujours à la recherche de nouvelles technologies d'élaboration qui visent plus particulièrement l'amélioration de la qualité des matériaux et le raccourcissement des cycles de leur production.

La synthèse par réaction combustion auto propagée à haute température (SHS : self-propagating high temperature synthesis) est une application des procédés exothermiques qui, depuis qu'elle a été développée, a connu un grand essor dans le domaine des sciences des matériaux notamment pour la synthèse de matériaux avancés tels que les intermétalliques, céramiques et leurs composites. La particularité que présente cette technique ne réside pas uniquement dans le fait qu'elle permet de synthétiser des produits très purs, mais de le faire avec un équipement réduit dans un temps extrêmement court. De plus, les conditions extrêmes des réactions SHS (vitesse de chauffage très élevée, importance des températures atteintes et refroidissement très rapide) permettent d'envisager des applications originales et riches en possibilités comme la formation de phases métastables et l'élaboration de produits nanocristallins.

Parmi les matériaux qui ont été étudiés et élaborés par SHS, les intermétalliques TiAl présentent par rapport aux alliages de titane divers avantages : module d'élasticité plus élevé, densité plus faible, meilleure tenue mécanique et meilleure résistance à l'oxydation. Ces alliages conservent par ailleurs une bonne stabilité dimensionnelle et des conductivités thermiques plus importantes. Tous les critères sont réunis pour en faire des matériaux de choix pour des applications à haute température. Cependant, pour les composés TiAl, l'obstacle majeur à l'emploi dans les applications aéronautiques et astronautiques est leur faible ductilité et leur ténacité insuffisante à la température ambiante. Le contrôle de la microstructure étant difficile par les traitements thermiques conventionnels. Et le manque d'études systématiques sur la relation entre propriétés mécaniques et paramètres des microstructures rendent la tâche difficile.

Dans notre travail ont se propose d'étudier l'élaboration d'un intermétallique de type Ti-Al par le procédé SHS et par une nouvelle technique le frittage flash. Ce dernier communément désigné par SPS pour Spark Plasma Sintering permet le chauffage de l'échantillon par passage d'un fort courant électrique (effet joule) et l'application simultanée de la pression. Dans notre cas nous espérons déclencher une réaction de type SHS qui permettrait de synthétiser le TiAl qui sera densifier par compaction in-situ.

Notre mémoire est organisé en deux parties qui sont subdivisées en 5 chapitres.

La première partie porte est une synthèse bibliographique comportant des généralités sur la métallurgie des poudres, les méthodes d'élaboration des composites à matrice de TiAl et les composites à matrice métallique renforcée par des particules (CMMP). Les techniques expérimentales ainsi que les résultats et discussions font l'objet de la deuxième partie.

Le premier chapitre a pour objectif de positionner le procédé de combustion auto-propagé (SHS) dans un contexte général qui expose, entre autres, le procédé d'obtention du composé intermétallique TiAl. Le deuxième chapitre est réservé aux alliages Ti-Al, leurs propriétés, structures ainsi que leurs intérêts y sont présentés. Le troisième chapitre est consacré aux composites à matrice métallique à renforts particulaires, leur propriété et application, ainsi que leurs méthodes d'élaboration. Le quatrième chapitre présente les matières premières, les techniques expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans notre travail. Le cinquième et dernier chapitre est consacré aux résultats et discussions. Le mémoire se termine par une conclusion et quelques perspectives.

Premières partie

Revue bibliographique

Chapitre I

Combustion auto-propagé SHS

I.1. Procédé SHS

I.1.1. Principe

Appelé couramment SHS pour « Self-propagating High-temperature Synthesis », le procédé de combustion auto-propagé engage généralement une réaction entre poudres compactés à vert permettant d'aboutir au matériau désiré. L'apport brutal et local d'énergie qui est appliqué à une extrémité de l'échantillon va permettre l'amorçage de la réaction. Celle-ci doit être suffisamment exothermique, une fois amorcée elle sera capable de s'auto-entretenir sous l'aspect d'une vague de combustion appelée front de réaction, et ça sans apport énergétique supplémentaire (Figure 1.1). À la différence de la combustion classique, le produit final est obtenu instantanément à l'état solide. Le procédé est d'ailleurs souvent appelé « synthèse par combustion ».

Le procédé SHS nécessite un appareillage relativement simple.

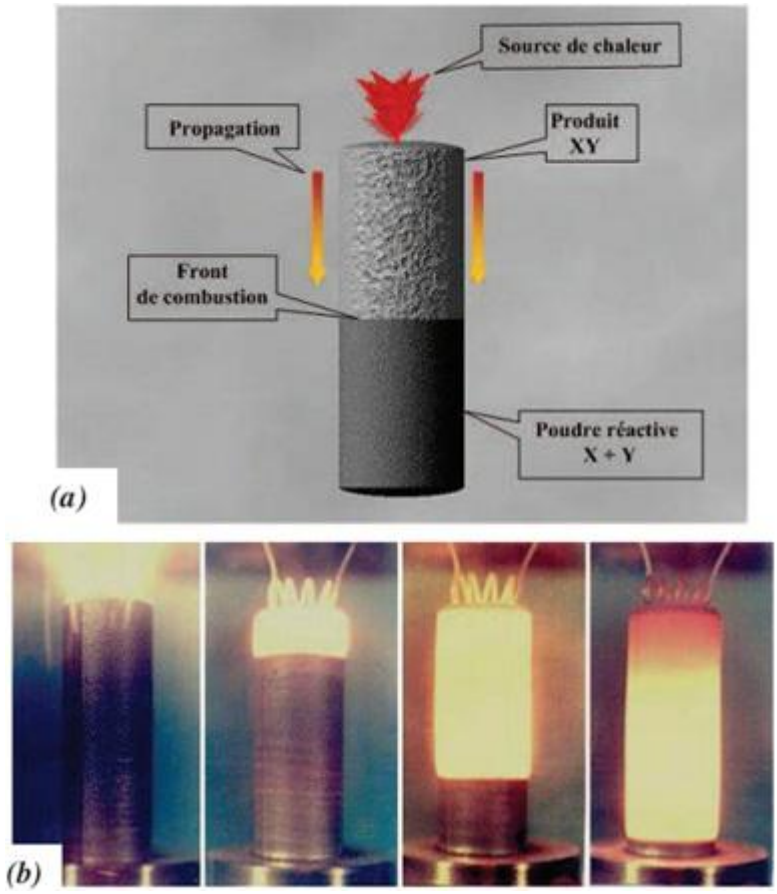


Figure I.1 : procédé SHS (a) schéma du principe de la méthode

(b) exemple réel d'une réaction SHS initié par un filament de tungstène [1]

Les avantages qu'offre cette technique sont économiquement importants à comparer aux procédés classiques de synthèses, parmi ces avantages : son taux de pureté à cause des hautes températures atteintes ce qui favorise l'évaporation d'impureté a bas point d'ébullition, facilité de mise en œuvre du procédé et des équipements relativement simple, les temps requis pour l'achèvement des réactions sont court de l'ordre de seconde ce qui permet un faible coût de traitement. La rapidité du chauffage et du refroidissement peuvent donner lieu à la formation de nouvelles phases hors équilibre ou métastables souhaitable, qui sont difficile à produire par un traitement habituel, les matériaux peuvent être synthétisé et regroupé en une seule étape [2-5]. Les caractéristiques des réactions SHS sont résumées dans le tableau ci-dessous [6].

Tableau I.1 : Caractéristiques des réactions SHS

Température maximale	1500 à 4000 °C
Épaisseur de la zone réactionnelle	0,1 à 15 $cm.s^{-1}$
Vitesse de propagation	0,1 à 5 $mm.s^{1}$
Vitesse de chauffage	1000 à 1 000 000 $K.s^{-1}$
Puissance initiale d'amorçage	40 à 500 W
Durée de l'impulsion d'amorçage	0,05 à 10 s
Gaz dégagé, impureté brulée	Oxygène, azote, organique

La recherche actuelle se concentre sur deux principales voies, la première étant de développer de nouveaux matériaux avec de meilleures propriétés mécaniques, électriques, etc. Les intermétalliques, les composites et les céramiques sont les trois grandes familles des produits dont la synthèse par procédé SHS est vouée. Quelques nouveaux matériaux sont fabriqués à partir de la synthèse combustion. On retrouve : l'abrasif, outils de coupe et poudre de polissage, des éléments de chauffage à résistance, alliages à mémoire de forme, composé intermétallique à haute température, électrodes pour l'électrolyse en milieu corrosif, enduits pour le confinement des métaux liquides et fluides corrosif, poudre pour traitement céramique, films minces et revêtements, matériaux à gradient, céramiques et composites à matrice métallique, et d'autres matériaux spécifiques avec des propriétés magnétiques, électriques ou physiques telles que $BaTiO_3$ ou $YBa_2Cu_3O_7$ [5].

La seconde voie porte sur l'amélioration de la densité et la qualité des produits, l'inconvénient majeur des produits synthétisé par SHS est l'importante porosité résiduelle des matériaux massifs obtenus. Pour remédier à cela, des techniques complémentaires ont été associés au procédé de combustion auto-propagé, parmi elles on retrouve le chauffage par induction, l'extrusion et les hautes pressions [2].

I.1.2. Historique

L'an 1825 a été témoin du premier document portant sur la synthèse combustion, lorsque Berzelius a découvert que l'oxyde de zirconium pourrait être obtenu par un chauffage de zirconium « au-dessous du rouge ». Même à température ambiante, une fois enflammée la réaction a été auto-entretenue jusqu'à consommation de tous les réactifs. Cette recherche a été l'un des premiers rapports sur les composés réfractaires entièrement produits par le procédé de combustion auto-propagé.

L'étape qui a suivi cette découverte de Berzelius et la soudure aluminothermique qui a été utilisée lors de la construction des premiers chemins de fer la poudre de l'aluminium et d'oxyde de fer était mélangée et allumées par une étincelle (figure I.2). Ce qui engendre la réduction de l'oxyde par l'aluminium pour donner du fer métallique et l'alumine par une réaction fortement exothermique. Une forte chaleur est produite suite à laquelle les deux produits vont fondre en un temps très court, le fer fondu coulait vers le bas dans l'articulation, alors que l'alumine flottait à la surface sous l'effet de la densité.

Figure I.2 : le soudage aluminothermique dans l'assemblage des rails [7,8]

Des recherches sur les réactions de type synthèse combustion ont commencé qu'en l'an 1940 et 1950 dans plusieurs institues Américaines et un processus chimique sous le nom de pressage à chaud a été ensuite développé. Il consiste à utiliser un filament alimenté d'un courant électrique pour initier un mélange de poudre dans une matrice ou une presse. A.G. Merzhanov et I.P. Borovinskaya, synthétisant le di borure de titane décrivent la « flamme solide », ce qui donne naissance au premier article sur la SHS « Self-propagated High-temperature Synthesis of refractory inorganic compounds » apparue en mai 1972 dans la revue scientifique « Comptes rendus de l'Académie des sciences de l'URSS » [9].

D'importants apports de différentes sources aussi bien au Japon qu'aux États-Unis, ont été entrepris au début des années 1980 l'équipe de Miyamoto au Japon a été l'innovatrice du procédé SHS sous haute pression a réussi ainsi à produire des composés réfractaires denses [10].

I.2. Description phénoménologique

Le procédé SHS se décrit schématiquement par trois phénomènes [11] :

- L'échange de chaleur entre l'échantillon et son environnement,
- le transport de chaleur au sein de l'échantillon
- La cinétique chimique

I.2.1. L'échange de chaleur entre l'échantillon et son environnement

La chaleur est conduite par trois principaux phénomènes par conduction, convection et rayonnement. Pour que la réaction soit rapide et complète pour que les réactifs de départ se soit consommé on cherche à minimiser cette conduction de chaleur et ceux en minimisant le contacte entre l'échantillon et le porte-échantillon. À une température dépassant les 400°C, on prend en compte que les échanges en rayonnement, car ils prennent le dessus sur les échanges par convection à pression constante.

I.2.2. Le transport de chaleur au sein de l'échantillon

Ce deuxième phénomène est décrit par des paramètres thermophysiques, on cite : la capacité thermique à pression ambiante C_p, la densité de l'échantillon ρ et sa conductivité thermique λ, aussi l'exothermicité de la réaction, l'enthalpie de formation des produits $\Delta_f H°$

est l'un des paramètres à prendre en compte et aussi on ajoute un dernier paramètre l'avancement de la réaction $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$.

I.2.3. La cinétique chimique

Pour le troisième et dernier phénomène est le plus difficile parmi les deux autres phénomènes à appréhender, car une équation qui peut décrire convenablement la cinétique chimique d'une réaction dans le cas général est inexistante. La réaction elle-même n'est pas limitée que par la cinétique chimique, mais par d'autres phénomènes de transport tel que : la diffusion en phase liquide, convection en phase liquide, évaporation-condensation, capillarité d'un réactif liquide au sein d'un autre solide « mouillage réactif », etc.

Autant de phénomènes peuvent aussi avoir lieu en même temps, et ajouter à cela les impuretés aussi peuvent être temporairement des barrières de potentiel (les oxydes ralentissent la réaction).

I.3. Les matériaux synthétisés par SHS

Cette méthode de synthèse de matériaux est utilisée pour fabriquer différents matériaux de tout genre, on peut en citer trois principaux types, caractériser par leur point de fusion élever tel que les céramiques, les intermétalliques et les composites.

- Pour ce qui est des céramiques c'est une matière rustique comme la poterie, la brique et des tuiles, pour dire simple, c'est un solide qui est ni un métal ni un polymère. On distingue quatre familles de céramiques :

- Les carbures qui ont un point de fusions élevées, une haute stabilité, une grande dureté et aussi une conductivité thermique et électrique importante. Par contre, ils sont fragiles et peuvent subir une attaque de l'atmosphère.

Les nitrures se sont des éléments de transition, exemple le bore, le silicium et l'aluminium forment des nitrures qui, eux aussi, sont caractérisés par leur haute température de fusion particulièrement les nitrures réfractaires dont le point de fusion sont nettement supérieur à l'oxyde de sulfures. Les plus intéressants par leur stabilité à l'air et bonne résistance aux attaques chimiques sont Si_3N_4 et BN.

- Les borures se caractérisent par un point de fusion compris entre 1900°C et 3000°C, peu volatiles, basse résistivité électrique par contre une haute stabilité et une dureté importante. Leur résistance à l'oxydation diminue au-delà de 1200°C.

- Les sulfures métalliques, thermodynamiquement stable à haute température et point de fusion élevé.

Les intermétalliques résultent d'une combinaison de deux ou plusieurs éléments métalliques dont la composition stœchiométrique correspond à des rapports de concentration atomique simple (50/50, 67/33) en raison de l'arrangement cristallographique ordonnée des atomes, le réseau cristallin des produits peut être différent de celui des éléments d'origine [12].

Les intermétalliques sont parmi les matériaux pour lesquels l'avenir de ce procédé est le plus prometteur. Ces matériaux sont habituellement fabriqués à partir des éléments, par réaction lente dans un four, par la SHS il est possible de réduire les coûts de production en limitant l'investissement, la dépense énergétique, et le temps de production.

La stabilité thermodynamique des intermétalliques et leur forte conductivité thermique des compacts de poudres métalliques de départ, la progression du front de réaction montre fréquemment un caractère explosif [13].

I.4. Températures caractéristiques de la réaction

La grande différence d'enthalpie entre les réactifs et les produits explique les hautes températures dégagées lors du processus de synthèse combustion.

Les différentes températures qui caractérisent la rection de combustion sont : la température initiale T_0, la température d'initiation T_{ig}, la température de combustion T_c et la température adiabatique T_{ad}, elles sont en fonction du temps et spécifique pour un processus de combustion, la Figure I.3 illustre ses températures [10].

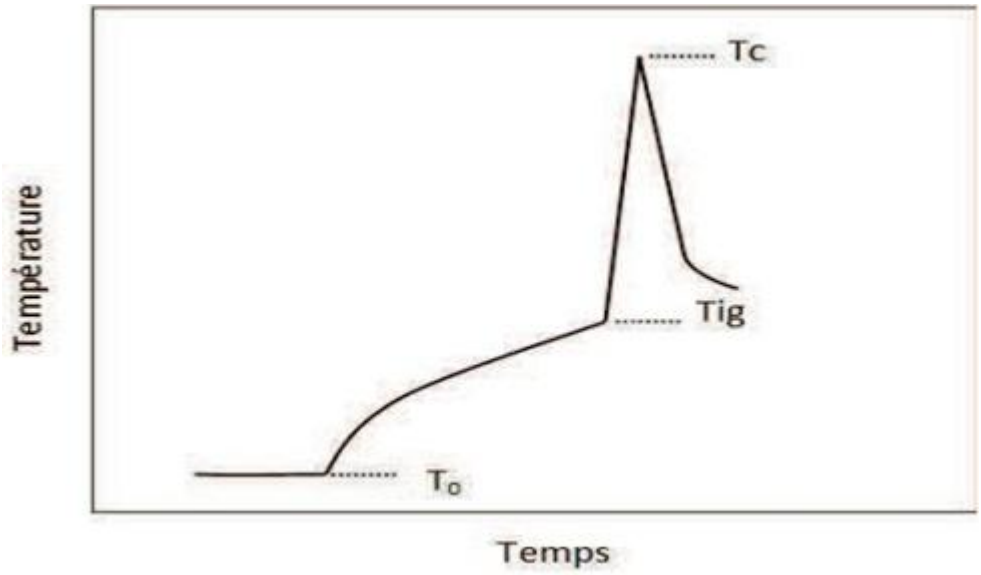


Figure I.3 : Représentation d'un profil thermique spécifique à une réaction SHS, mettant en évidence les températures de la réaction [5]

- **La température initiale**

La température initiale du mélange réactionnel T_0 est la température moyenne de l'ensemble de l'échantillon réactif avant l'amorçage. Habituellement, il est nécessaire que tout prétraitement tel que le mélange, l'homogénéisation et la compaction s'opèrent à T_0.

- **La température d'ignition**

C'est la température à laquelle démarre la réaction de combustion. Elle est notée généralement T_{ig} (pour « ignition ») et est définie un peu différemment par les différents auteurs. Certains même, qui utilisent une mèche pour amorcer la réaction, ne considèrent que T_0, la température initiale des réactifs avant l'amorçage [17]. La notion de température d'initiation a une signification lorsque les réactifs sont chauffés à vitesse constante jusqu'au démarrage de la réaction et lorsqu'il existe un décalage entre l'onde thermique et l'onde de réaction. Elle est définie aussi comme le point où le processus n'a plus besoin d'énergie supplémentaire pour aller à l'achèvement et où la cinétique de la réaction augmente sensiblement [18].

- **La température adiabatique**

C'est l'un des paramètres réellement caractéristiques de la synthèse par combustion. La température adiabatique se définit comme la température théorique que devrait atteindre le produit de la réaction si les pertes de chaleur étaient nulles. En effet, la réaction de combustion dégage une certaine quantité de chaleur qui, sous conditions adiabatiques, sert entièrement à chauffer le produit pour l'amener à une température maximale. La température adiabatique est notée Tad.

- **La température de combustion**

La température de combustion se définit comme la température réelle dans la zone de réaction. C'est donc la température maximale du pic pouvant être enregistrée lors de la synthèse, cette mesure étant un moyen de la déterminer. Signalons toutefois qu'elle ne peut être mesurée exactement que par mesure optique (pyromètre).

La température de combustion est dans la plupart des cas inférieure à la température adiabatique en raison des pertes de chaleur au cours de la réaction. Elle est fortement influencée par les paramètres de la réaction [17]. La température de combustion joue également un rôle important dans la détermination de la microstructure et les propriétés des produits. Une basse température de combustion peut conduire à une réaction incomplète donnant des produits complexes. Une haute température de combustion peut conduire à un produit liquide provoquant un changement de forme, une microstructure grossière (secondaire) hétérogène et des porosités importants dus au retrait [19].

I.5. Les paramètres influant sur une réaction SHS

Comme toutes autres réactions, la SHS obéit aussi à des paramètres précis qui font qu'elle est affectée par ces derniers, on peut citer pour exemple la température, la taille des particules des réactifs, la stœchiométrie, densité à vert.

1) **Granulométrie des réactifs**

L'état final des produits dépend essentiellement des caractéristiques des poudres de départ attribué, la taille des particules qui agis sur l'ignition et la propagation du front de combustion, de ce fait l'affinité des poudres favorise la cinétique de la réaction et le

taux de progression de la réaction plus les poudres sont fines plus la réaction est rapide et complète [14].

2) **Densité des réactifs**

La densité à vert est importante, car elle influence principalement sur la conductivité thermique qui doit être suffisante. Une très grande conductivité thermique favorise la dissipation de la chaleur ce qui va causer l'arrêt de la réaction par cause de manque d'énergie, a l'inverse une conductivité thermique très faible freinera jusqu'as arrêt complet de la réaction.

3) **Mode d'amorçage**

L'homogénéité du produit peut être modifiée par le choix du mode d'amorçage de notre réaction. En général un chauffage par flux uniforme ou par micro-onde et un meilleur choix qu'un amorçage par résistance chauffante ou laser, car il avantage l'obtention d'une bonne et meilleure densité ainsi que l'homogénéité.

4) **Vitesse de propagation**

La stabilité du front de réaction, la vitesse, dépendent de la manière dont la chaleur est générée par la réaction une perte importante avec l'environnement de la réaction ou le transfert thermique vers le mélange adjacent du réactif, sachant que la température du front est toujours supérieure à la température d'ignition ou de l'amorçage de la réaction sont les facteurs qui influent sur la vitesse et la stabilité de la réaction.

I.6. Influence de l'activation mécanique sur les réactions SHS

L'activation mécanique multiplie les interfaces à l'échelle nanométrique entre les réactifs, l'étude menée sur différents systèmes (Mo/Si, Fe/Al, Nb/Al) montre que l'activation mécanique peut dynamiser la réactivité sous forte sollicitation thermique. Suivant la définition microstructurale de l'activation mécanique on peut citer comme paramètres :

- la formation de contact à l'échelle nanométrique.
- L'augmentation de l'air de contact entre réactifs.

- La destruction de la couche superficielle d'oxyde à la surface des poudres commerciales.
- L'importance de la nanostructure des poudres activées lors des premiers instants de la réaction est primordiale, car le contact entre les réactifs sont plus nombreux, la distance de diffusion est diminuée.

Le broyage cumul de l'énergie, car ils sont dans un état d'excitation qui provient des défauts stockés dans la structure, mais aussi de la présence d'un volume de joints de grain important et bien sûr la multiplication des interfaces et l'augmentation de l'énergie de surface par rapport à celle du volume.

I.7. Le frittage flash (SPS)

Le frittage flash en anglais spark plasma sintering (SPS) est une technique de frittage sous charge assisté par un courant électrique. Basé sur la réaction SHS elle présente aussi des avantages technologiques, mais aussi économiques on peut citer : vitesse de montée en température rapide, une diminution des températures de frittage, des temps de frittage très courts, ce dernier peut éviter la formation de phases indésirable, possibilité de fritter des matériaux pulvérulents difficiles à densifier avec d'autres techniques de frittage classique, la facilité de l'intégration de cette technique dans la chaîne de fabrication.

Selon une revue récente [15], les techniques dites ECAS (Electrical Current Assisted/Activated Sintering) sont séparées en différentes catégories d'appareil possédant plus de 50 dénominations différentes relatives aux pressions et courants utilisés (AC, DC, AC+DC, temps de pulses, la forme de pulse …). L'augmentation du nombre de publications ces dernières années (figure I.4) [15], et le grand nombre de brevets (642 entre 1906 et 2008) [16], démontre l'importance des techniques ECAS (principalement SPS).

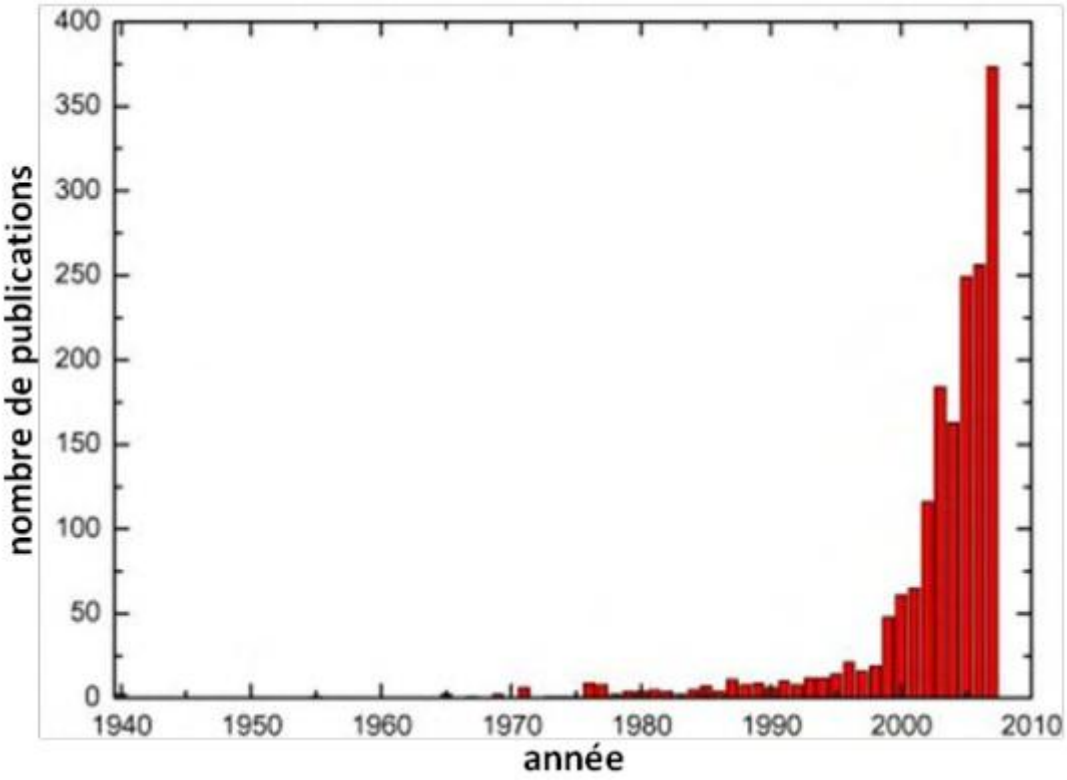


Figure I.4 : Nombre de publications relatives au frittage sous charge assisté par un courant en fonction de l'année [15]

La SPS (Spark Plasma Sintering), peut être décrit comme une technique impliquant l'application, en même temps d'un courant électrique et d'une pression uniaxial dans le but de densifier, consolider, des poudres et de mettre en forme des produits spécifiques avec des densités et configuration souhaitée. L'ajustement du courant et de la pression est toujours possible selon le cycle choisi. Le frittage peut être effectué sous vide secondaire, sous atmosphère neutre (argon, azote…), réducteur (hydrogène) voire oxydant, mais dans ce dernier cas les matrices en graphite et en WC sont à proscrire.

Les mesures de températures sont effectuées de deux façons. Pour les températures inférieures à 1000°C, les mesures sont faites à l'aide d'un thermocouple de type K positionné dans un trou présent au milieu de la matrice. Pour les hautes températures (>1000°C), l'utilisation d'un pyromètre optique permet de déterminer la température de surface de la matrice. Un système de refroidissement liquide des électrodes permet d'éviter une surchauffe suite au passage du courant. Le principe du dispositif SPS est illustré dans la figure I.5.

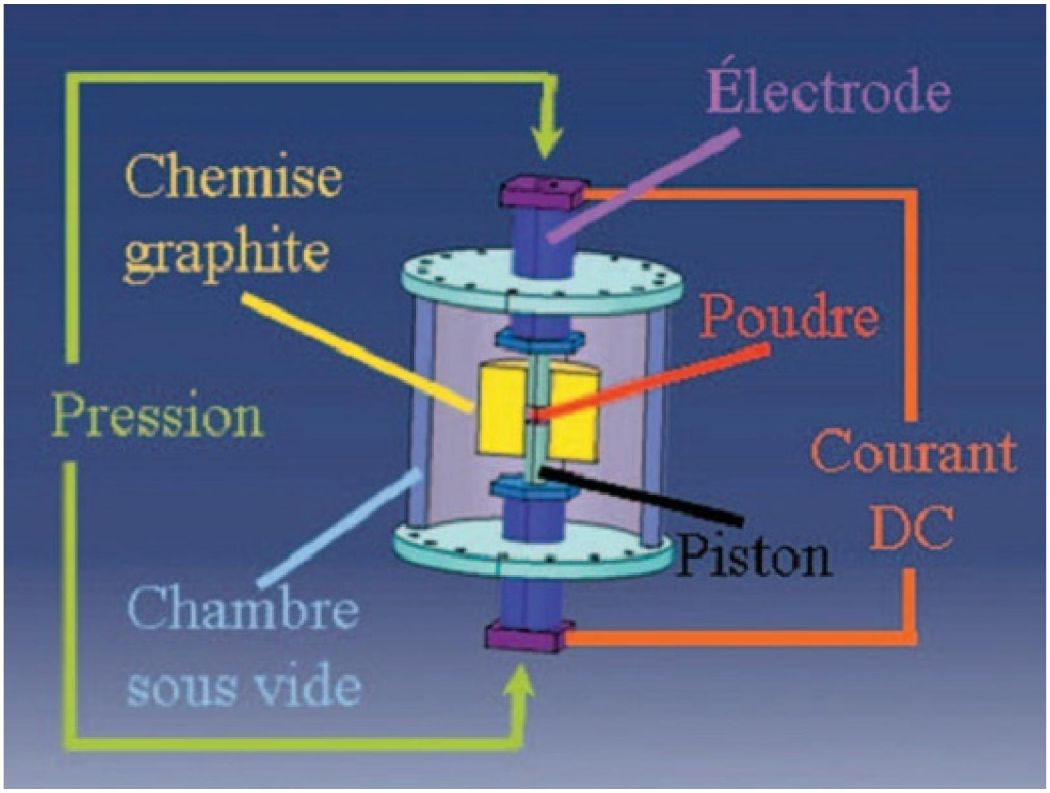


Figure I.5 : Principe su frittage flash (SPS)

Quelques exemples de matériaux synthétisés par le procédé SPS, sont présentés sur la figure ci-dessus :

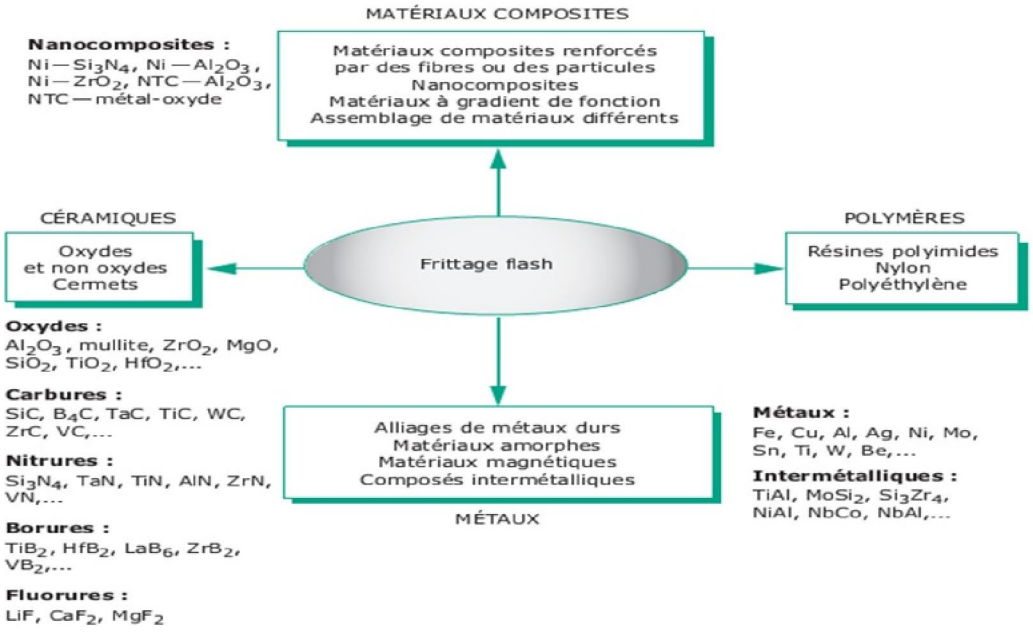


Figure I.6 : Matériaux synthétisés par le procédé SPS

Chapitre II

Les alliages à base de Ti-Al

Introduction

Le terme « intermétallique » désigne la classe de matériaux obtenus par combinaison de plusieurs éléments métalliques et leur structure cristalline est différente de celle des métaux qui les constituent. De nombreux auteurs utilisent le terme « alliage intermétallique » ou « composé intermétallique ». L'origine de la formation de ces composés est due aux fortes liaisons entre atomes de nature différente comparée à celles de nature identique.

Parmi les composés intermétalliques comme γTiAl qui font l'objet d'attention et aussi de nombreux travaux de recherche ces dernières années et ceux pour des applications qui visent à remplacer les super alliages à base de nickel couramment employé et qui ont des densités comprises entre 8 et 8,5 par des matériaux plus légers (de densité comprise entre 4 et 7).

Pour ce qui est de notre étude, on s'intéressera aux matériaux composites qui consistent à utiliser le composé intermétallique TiAl synthétisé comme renfort dans une matrice d'aluminium dans le but d'améliorer les caractéristiques mécaniques de l'aluminium.

II.1. Les alliages Ti-Al

II.1.1. Principaux composés dans les alliages Ti-Al

La famille des composés intermétalliques Ti-Al comprend trois composés principaux : Ti_3Al, TiAl et $TiAl_3$. Une comparaison de propriétés de ces trois composés avec les alliages de titane et les superalliages à base de nickel est montrée dans le (Tableau II.1).

On peut constater dans ce Tableau que le module d'élasticité et la résistance à l'oxydation du composé TiAl sont meilleurs que ceux de l'alliage de titane classique et du composé $TiAl_3$, et que sa densité est presque la moitié de celle du superalliage base nickel. Quant à $TiAl_3$, sa densité est la plus basse parmi ces matériaux, mais son point de fusion est trop bas et il est très fragile à la température ambiante. Donc, seul le composé TiAl attire beaucoup l'attention et beaucoup de progrès ont été observés sur son utilisation dans le domaine aéronautique et automobile. Il apparait que les alliages à base de TiAl seront très indiqués pour l'utilisation à haute température.

Tableau II.1 : Comparaison des propriétés de l'alliage à base de TiAl avec celles des superalliages base nickel et des alliages de titane classiques.

propriété	alliages de titane classique	Ti_3Al	TiAl	$TiAl_3$	superalliages base nickel
densité (g/cm^3)	4,5	4,1-4,7	3,7-3,9	3,37	8,3
point de fusion (°C)	~1600	1600	1460	1350	~1400
module d'élasticité (GPa)	96-100	110-145	176	166	206
limite d'élasticité (Mpa)	380-1150	700-990	400-630	160	80-1200
résistance à la traction (Mpa)	480-1200	800-1140	450-700	---	1250-1450
allongement à rupture (%)	10-20	2-7	1-5	---	3-5
limite au fluage (°C)	538	815	1038	---	1095
résistance à l'oxydation (°C)	539	649	1038	---	1095
structure cristallographique	H.c.p/ B.c.c	$D0_{19}$	$L1_0$	$D0_{22}$	F.c.c/$L1_2$

II.1.2. Application de l'alliage à base TiAl

L'application est très variée en ce qui concerne les alliages intermétalliques particulièrement dans le domaine spatial où l'une des conditions majeures est la légèreté et la résistance en température. Le remplacement des superalliages à base nickel par des composés intermétalliques à base TiAl est envisagé seulement ces matériaux sont désavantagés par leurs faibles ductilité et ténacité, c'est pourquoi une partie importante des recherches porte sur l'amélioration de leurs propriétés mécaniques. Notre sujet d'étude porte sur l'élaboration d'un composite Al-TiAl dans le but d'une amélioration éventuelle des caractéristiques de l'aluminium en lui ajoutant le composé TiAl comme renfort (composite à matrice d'Aluminium).

Cependant, l'alliage à base de TiAl reste difficile à mettre en forme, donc la voie de la métallurgie des poudres associée à la compression isostatique à chaud reste très encourageante pour l'élaboration de pièces préformées.

II.2. Diagramme binaire Ti-Al

Le titane et l'aluminium sont des éléments métalliques de masses atomiques 47.87 et 26.98 g/mol. L'aluminium est l'élément le plus abondant de la croûte terrestre.

L'aluminium est un métal de densité (2,7 $g.cm^{-3}$), trois fois plus faible que celle des aciers représente sa caractéristique la plus importante parmi les métaux purs hormis celle du magnésium (1,8$g.cm^{-3}$). L'aluminium métallique est malléable et ductile et très oxydable, à l'air se forme une couche imperméable de quelques micromètres d'oxyde Al_2O_3 qui protège le reste du métal [20]. Le tableau II-2 regroupe les caractéristiques physique et cristallographique [21] de l'aluminium pur.

Tableau II-2 : Caractéristiques physique et cristallographique de l'aluminium pur.

Caractéristiques atomiques		
Numéro atomique	13	- - -
Rayon atomique	0,143	nm
Masse atomique	27	$g.mol^{-1}$
valence	3	- - -
Caractéristiques physiques et cristallographiques		
Structure	cfc	- - -
Paramètres cristallins a	0,4049	nm
Température de fusion	660	°C
Point d'ébullition	2467	°C
Densité à 20°C	2,7	$g.cm^{-3}$
Volume molaire	$10,00.10^{-6}$	$m^3.mol^{-1}$
Conductivité thermique	237	$w.cm^{-1}.k^{-1}$
Résistivité électrique	2,67	µΩ.cm

Pour ce qui est du titane, il est mauvais conducteur électrique et thermique. Sa masse volumique est environ 60% de celle de l'acier. Le titane est non magnétique et inoxydable vis-à-vis des agents chimiques (eau de mer, organisme humain…) d'où ses applications aux biomatériaux. Le tableauII-3 regroupe les caractéristiques physiques et cristallographiques [22] du titane pur.

TableauII-3 : Propriétés physiques et cristallines du titane.

Caractéristiques atomiques		
Numéro atomique	22	- - -
Rayon atomique	0,147	nm
Masse atomique	47,90	$g.mol^{-1}$
valence	3	- - -
Caractéristiques physiques et cristallographiques		
Structure	Hcp	- - -
Paramètres cristallins	a = 0,4049 c = 0,4686	nm
Température de fusion	1668	°C
Point d'ébullition	3287	°C
Densité à 20°C	4,5	$g.cm^{-3}$
Volume molaire	$10,54.10^{-6}$	$m^3.mol^{-1}$
Conductivité thermique	21,9	$w.cm^{-1}.k^{-1}$
Résistivité électrique	42	µΩ.cm

Le diagramme d'équilibre des phases du système Ti-Al [23]. Pour des températures supérieures à 500°C (Figure II.1) montre l'existence d'une solution solide primaire à base de Ti (structure hexagonale compacte). Pour plus de 22% Al (en at.) et une température inférieure à 1150°C. Une solution solide Ti_3Al avec un large domaine de stabilité, elle s'ordonne selon la structure $D0_{19}$ de symétrie hexagonale. Le composé Ti_3Al dérive d'une structure désordonnée α qui apparait à 22% Al (en at.) et s'enrichit en aluminium pour atteindre la configuration du composé TiAl dont le début de formation est à 49,5 % Al (en at.) et dont la température de fusion congruente est de 1480°C une température de fusion carrément plus que le double de la celle de l'aluminium pur, et 188°C au-dessous de celle de la fusion du titane. À une teneur environ

64 à 65 %Al (en at.) à moins de 600°C le composé $TiAl_2$ se forme et s'enrichit en aluminium pour atteindre $TiAl_3$ dont la fusion atteint 1350°C.

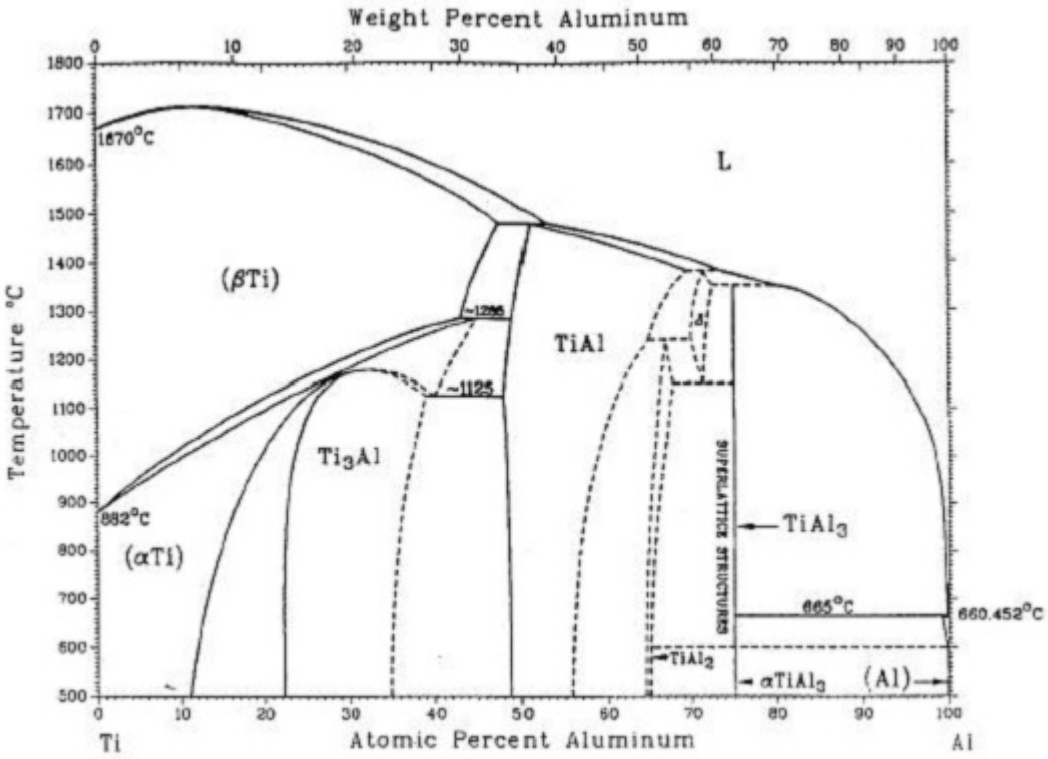


Figure II.1 : Diagramme d'équilibre des phases du système Ti-Al

II.3. Structures cristallographiques

II.3.1. Composé Ti_3Al

Il est dénommé phase α_2. Sa structure est hexagonale compacte DO_{19}. Elle dérive d'une structure désordonnée notée α. Sa structure est représentée sur la figure II.2. Son domaine d'existence est compris entre 22 et 39 at. % Al et les paramètres de maille varient de 0,5783 à 0,5640 pour $a_{\alpha 2}$ et de 0,4760 à 0,4619 pour $c_{\alpha 2}$. La phase α désordonnée a comme paramètres a=0,295nm, c=0,467 nm. Le rapport c/a, donne un résultat proche de 1,63 d'une structure

hexagonale compacte [12].

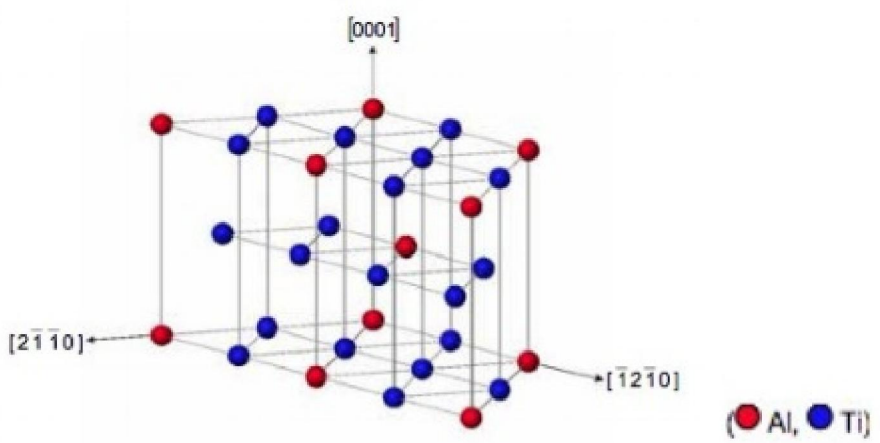


Figure II.2 : structure cristallographique de Ti_3Al (d'après O. Berteaux [24])

II.3.2. Composé TiAl

Sur le diagramme d'équilibre binaire Ti-Al elle est souvent notée phaseγ. Sa structure est quadratique LI_0. Elle peut être présentée comme un empilement le long de l'axe c de plans carrés de titane et d'aluminium en alternance (figure II.3). Son domaine d'existence est situé entre 48 at.% et 69,5 at.% d'aluminium, ses paramètres de maille varient de 0,4015 à 0,3957 pour a_γ et de 0,4062 à 0,4097 pour c_γ, pour ce qui est du rapport c /a il est proche de 1 [1,02] elle est souvent considérée comme identique à une structure cubique. [12].

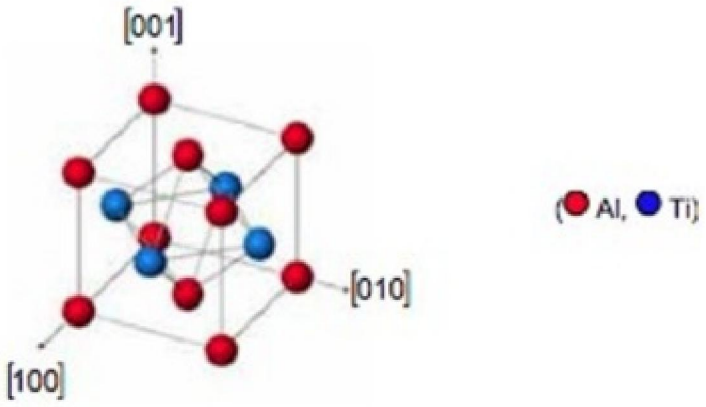


Figure II.3 : Structure cristallographique TiAl [24]

II.3.3. Composé $TiAl_3$

Une structure quadratique centrée DO_{22}, présentée par la superposition de deux cubes de structure LI_2 avec un plan d'accolement dont la composition est inversée par rapport aux autres plans [001] [Figure II.4], le rapport c/2a est égal à 1,12[12].

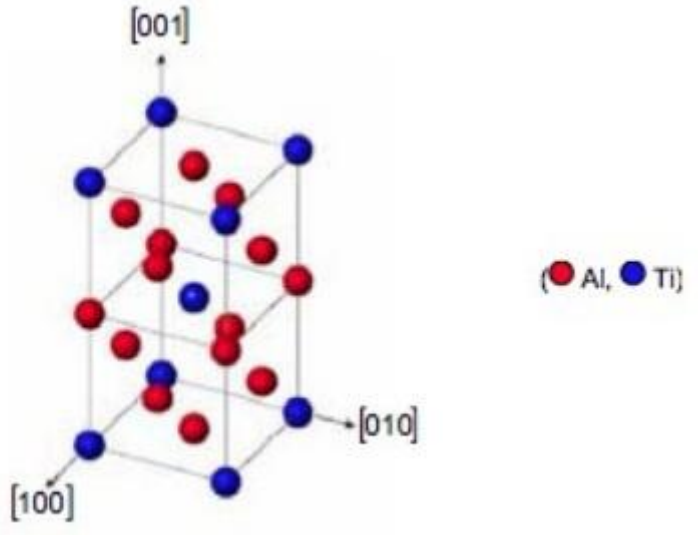


Figure II.4 : structure cristallographique $TiAl_3$ [24]

II.4. Les propriétés des alliages à base TiAl

II.4.1. Influence de la teneur en aluminium sur les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques [limite d'élasticité, allongement en traction et ténacité à la rupture etc.] de l'alliage à base TiAl changent avec la teneur en aluminium [Figure II.5 et II.6] [25]. On peut observer sur la figure que l'alliage à base de TiAl avec une composition en Al compris entre 47-48% [en at.] présente de meilleurs propriétés mécaniques. Avec la croissance de la teneur en aluminium, la vitesse minimale de fluage de l'alliage augmente, et avec la croissance de teneur en aluminium, l'influence de la taille des grains sur le fluage devient faible [26], par contre l'influence de la taille des grains sur le fluage devient faible [27, 28]. Avec la croissance de la teneur en aluminium, le paramètre de maille a décroît, par contre, celui de c augmente, de ce fait le rapport c/a, augmente donc la tétragonalité de la structure $L1_0$ de la phase γ augmente [29]. Un autre effet de la croissance de la teneur en aluminium, la liaison métallique existant dans l'alliage évolue vers la forte liaison covalente [30], ce qui provoque la

diminution du taux de liaison métallique provocant un changement important des propriétés de l'alliage, telles que la ductilité, la ténacité à rupture etc.

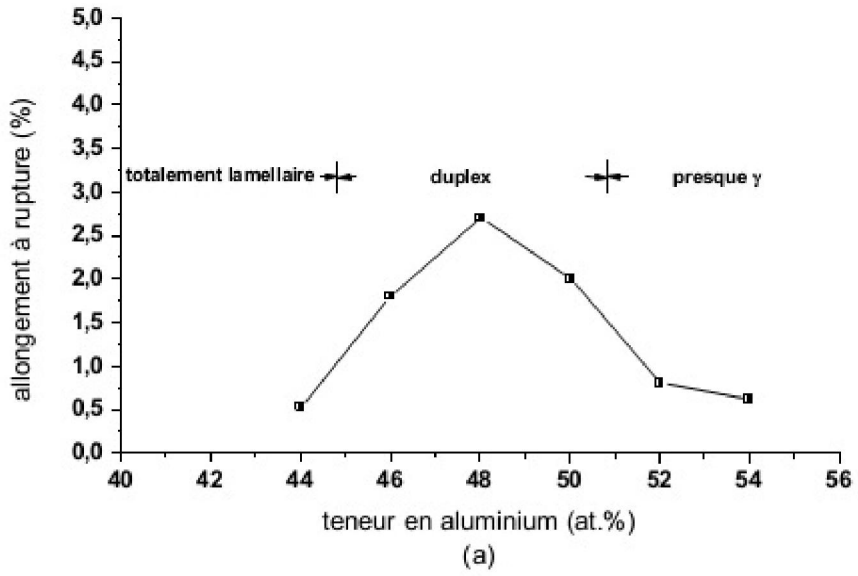


Figure II.5 : L'allongement en traction et la teneur en aluminium dans les alliages TiAl

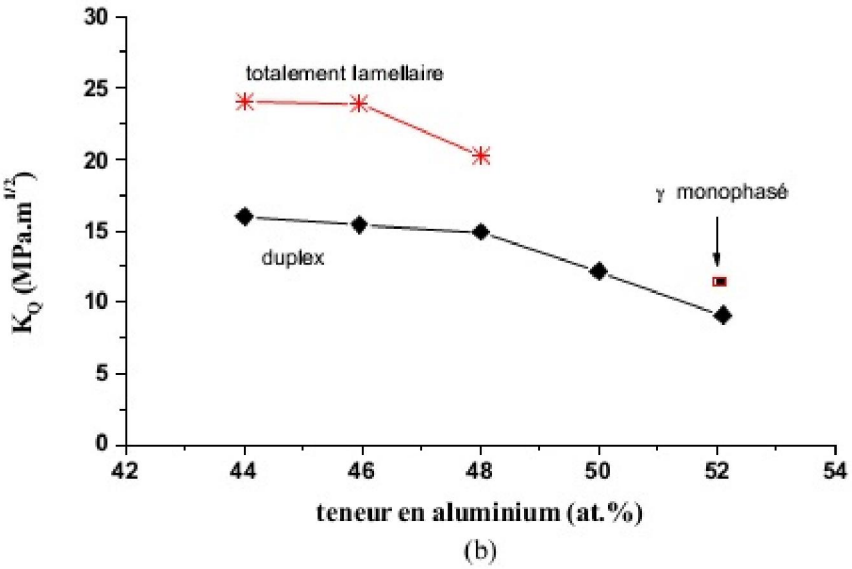


Figure II.6 : La ténacité à rupture et la teneur en aluminium dans les alliages TiAl

II.4.2. Les éléments d'adition

Différents types d'alliage à base de TiAl ont été formulés. En 1952, P. Duwez et al. [31] ont trouvé qu'il existait la phase de type $L1_0$. En 1953, Ogden et al. [32] ont trouvé que ce composé possédait une faible densité, une bonne résistance à l'oxydation et un module d'élasticité élevés. En 1956, Mcandren et al. [33] ont noté que l'alliage à base de TiAl avait une résistance spécifique et une bonne tenue au fluage à haute température, mais très fragile à la température ambiante.

De 1986 à 1991, la deuxième génération d'alliages a été développée pour améliorer leurs propriétés mécaniques [34]. La composition représentative est Ti-48Al-2Cr[ou Mn]-2Ni, et Ti-48Al-2Cr-2Ni a été retenue pour ses propriétés optimales [35]. Bien d'autres éléments ont été ajoutés pour améliorer leurs propriétés mécaniques, on retrouve Ti-46,5Al-2Cr-3Ni-0,2N dont la composition de base confère aux alliages à base de TiAl une résistance mécanique optimale et une bonne tenue à l'oxydation [36].

La troisième génération de l'alliage est de concevoir la microstructure selon les exigences de propriétés mécaniques en s'associant aux procédés thermomécaniques, par exemple, le forgeage isotherme à chaud et l'addition de certains éléments [37], la microstructure est donc affinée. Les alliages à microstructure totalement lamellaires surtout celles à grains fins sont largement étudiés, car ils possèdent une combinaison optimale de propriétés mécaniques.

L'oxygène est néfaste à la mise en forme de l'alliage, par exemple, lors de l'élaboration son influence réside au niveau de la poudre en agissant à la surface des poudres en formant une couche d'oxyde, les propriétés mécaniques aussi peuvent être influencé par la présence de l'oxygène en augmentant la limite d'élasticité de l'alliage, ceci est dû au durcissement par solution solide et au durcissement par des particules dispersées de Al_2O_3[38]. L'allongement en traction diminue en raison de l'effet fragilisant de l'oxyde existant aux joints des grains ou au sein des grains, on peut améliorer la résistance mécanique et celle au fluage par l'addition de certain pourcentage d'oxygène à l'alliage [39], ceci proviendrait de la précipitation de particules d'oxyde dans la phase α_2 car la solubilité de l'oxygène dans les alliages gamma est relativement faible [40].

Conclusion

L'analyse bibliographique développée dans ce chapitre a permis de montrer que les alliages à base de TiAl présentent des propriétés plus attrayantes au point de vue de la stabilité à haute température, propriétés mécaniques, résistance à l'environnement.

Les nombreuses études menées sur les alliages à base de TiAl sont orientées vers les compositions des alliages afin de les améliorer, à étudier leur tenue à l'oxydation pour faire le lien entre microstructures et propriétés mécaniques et mode de déformation. Quant à notre travail, il se limitera à étudier l'influence du composite TiAl sur l'aluminium jouant le rôle de matrice dans le matériau composite élaboré par métallurgie des poudres.

Chapitre III

Composites à matrice métallique et renfort de particules

Introduction

Les matériaux composites à matrice métallique sont composés de plusieurs éléments lui donnant ainsi de nouvelles propriétés comparées à ses composants pris séparément. Cette catégorie de matériaux est considérée comme des matériaux de pointe. Bien que leur nom fasse penser à la haute technologie, ça reste quelque chose de très ancien, pour exemples il y a le torchis (bois et terre + fibres), certains arcs (bois, tendon et corne) et les katanas (aciers et carbone). De plus, certains chercheurs ont créé l'imperméable avec du caoutchouc et le coton et d'autres dépose le brevet du béton armé. De ce fait, nous arrivons donc à une définition : le matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles, mais qui peuvent adhérer l'un à l'autre.

Dans ce chapitre nous présentons les matériaux composites d'une manière générale. Par la suite, nous étalerons notre recherche sur les matériaux composites à matrices métallique (CMM) et nous allons présenter leurs constituants.

III.1. Présentation des composites à matrice métallique

Nous pouvons donc citer comme définition en nous basant sur les précédentes informations contenues dans l'introduction de ce chapitre que le matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles, mais qui peuvent adhérer l'un à l'autre. Le matériau ainsi crée à de nouvelles propriétés par rapport aux divers matériaux le composant.

Dans notre travail on aura affaire à un matériau composite constitué de deux éléments : le renfort qui sert d'ossature et la matrice qui sert de protection. Les matériaux composites ont beaucoup été développés au XXe siècle et ont envahi beaucoup de domaines, notamment les transports, l'aéronautique, l'aérospatiale, le génie civil ou encore les sports et les loisirs. Ils permettent un gain de poids considérable par rapport aux matériaux conventionnels tout en gardant des propriétés mécaniques similaires, voire meilleures [41].

- **Composite à fibre**
  Si les renforts se trouvent sous forme fibreuse, le composite est dit « composite à fibre » de différents types de fibre sont utilisés comme la fibre continue, discontinue, coupée courte, etc. Les propriétés du composite dépendent de l'orientation des fibres.
- **Composite à particules**
  Si les renforts se trouvent sous forme de particules, le composite est dit « composite à particules », le choix de l'utilisation de particules dépend des propriétés souhaitées.

III.2. Constitution des composites à matrice métallique

III.2.1. Renforts

Représente un élément nécessaire à la constitution du composite, son rôle consiste à assurer une meilleure tenue mécanique, c'est-à-dire une bonne rigidité et une bonne résistance. Parmi ces renforts, que contient un matériau composite, on distingue les fibres (les plus souvent employées), les particules (comme Sic, TiC, Al_2O_3 ...), les billes pleines ou creuses ... [42].

Le composite à matrice métallique présente trois types de renforts, tout d'abord, nous avons un renfort discontinu, un renfort dont toutes les dimensions sont très inférieures à celle du composite, ensuite, il y a un renfort continu si au moins une dimension est supérieure ou égale à celle du composite. Nous appelons un composite à renfort hybride si celui-ci contient des renforts continus et discontinus [43].

La figure III.1 représente des images de renforts :

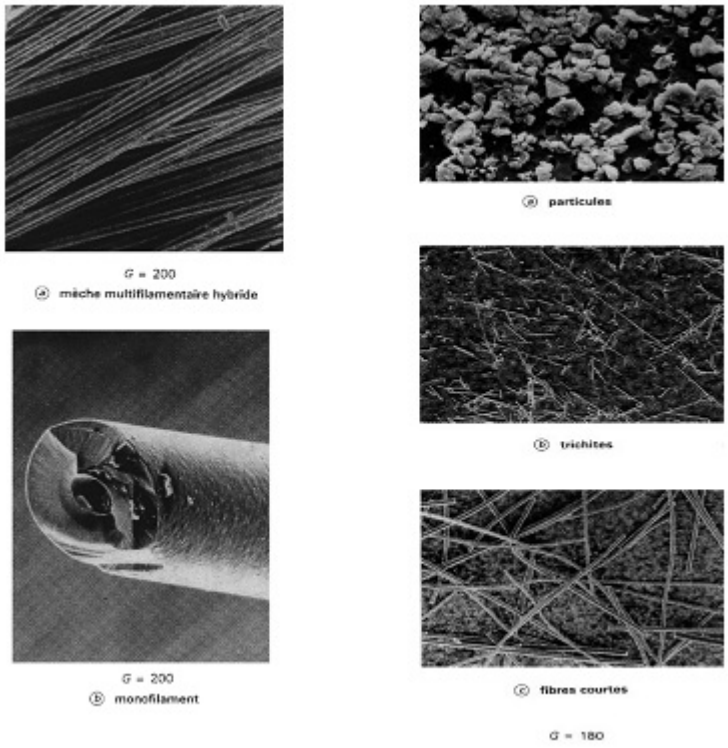
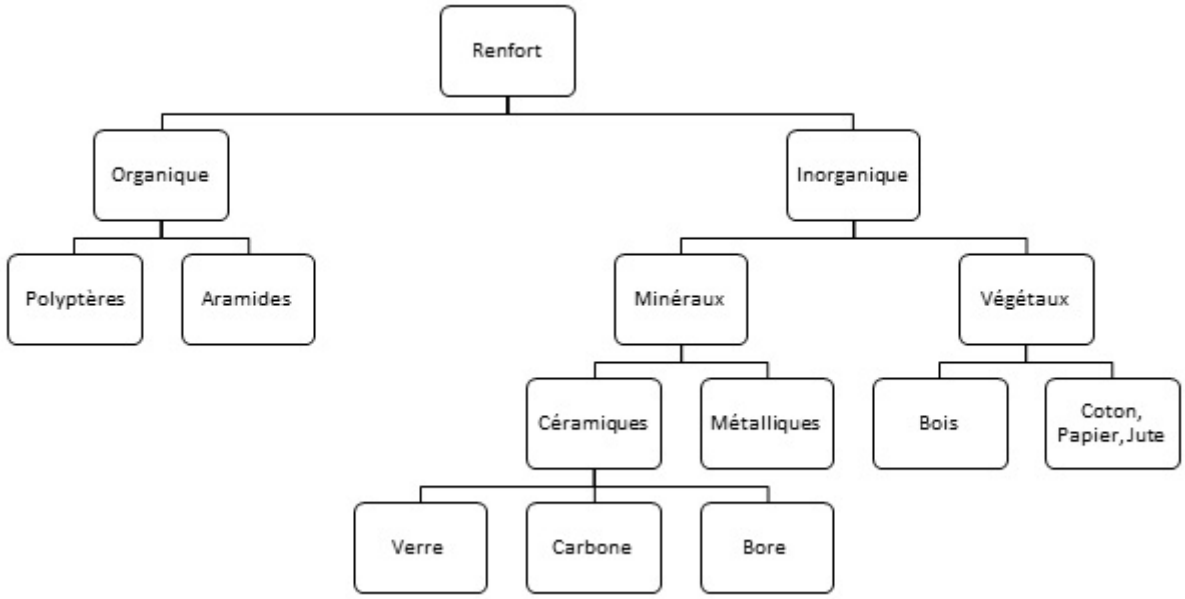


Figure III.1 : morphologie des renforts continus à gauche
morphologie des renforts discontinus à droite [43]

L'organigramme distinguant les renforts est donné par le schéma ci-dessous :



Les propriétés mécaniques dépendent de la répartition du renfort, par exemple, une répartition uniforme assure l'homogénéité du matériau sinon la rupture serait plus facile dans les zones pauvres en renforts. Qaund à la géométrie du renfort elle est caractérisée par sa forme, sa taille et sa concentration volumique mesurée par la fraction volumique [42].

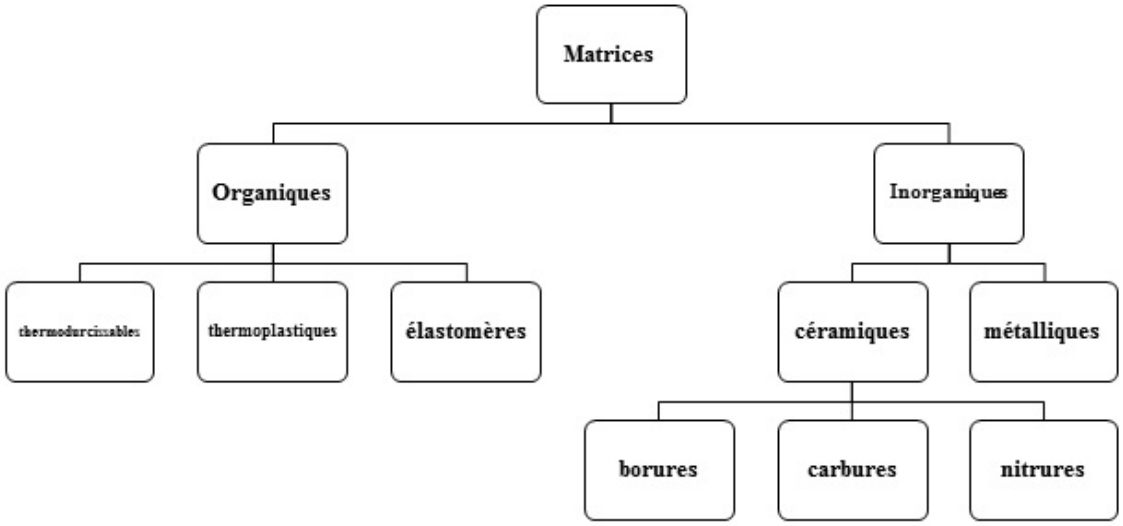
III.2.2. La matrice métallique

La fonction principale de la matrice est d'assurer la cohésion des renforts, de répartir les efforts et même d'assurer la protection chimique. Dans le cas où la matrice est métallique, parmi les métaux souvent utilisés nous pouvons citer l'aluminium, le magnésium et le titane, pour les hautes températures le cobalt est préféré (parfois allié avec le nickel). La matrice métallique donne au matériau composite de meilleures propriétés mécaniques, une meilleure résistance au feu et à la température, une meilleure conductivité électrique et thermique, une résistance aux radiations, une imperméabilité au gaz et à l'humidité. Cependant le facteur qui limite leur exploitation est le coût, bien supérieur à celui des matériaux plus conventionnels.

Les recherches sur ces matériaux sont assez récentes (deux dernières décennies), mais ils ont très vite remplacé les matériaux conventionnels dans certaines applications précises :

automobile (moteur, frein ...) et aéronautique (empennage, train d'atterrissage, turbine ...) [44] [45].

Parmi les matrices, nous distinguons les matrices organiques, les matrices minérales et les matrices métalliques. Les matrices sont classées comme suit :



III.2.3. Matrices métalliques utilisées dans les matériaux composites

III.2.3.1. Composites à matrice d'aluminium

Les CMAl à renfort discontinu sont en général supérieur à celle des matrices non renforcées sur le niveau des propriétés mécaniques, et ceux pour les raisons suivantes :

- effet de diminution de taille du grain de la matrice du fait de la présence du renfort ;
- effet de contraintes internes générées à l'élaboration ou au traitement thermique par la différence de coefficient de dilatation entre matrice et renfort ;
- effet de transfert de charge de la matrice vers la fibre dans le cas des trichites ou des fibres courtes.

Les CMAl sont largement utilisés dans l'industrie mécanique, notamment dans le secteur aéronautique pour des pièces soumises à des chargements et des températures modérées. Ces composants réalisés par métallurgie des poudres, présente des propriétés très attrayantes, du fait de l'addition de particules, module d'Young très élevé, très bon comportement en fatigue, très bonne résistance à l'usure ... [46]. Les propriétés mécaniques des CMAl dépendent de la nature du renfort, de sa géométrie et de leur technique d'élaboration [47].

III.2.3.2. Composites à matrice de magnésium (CMMg)

Ce type de matrice est généralement renforcé de particules de carbure de silicium ou d'alumine ou de graphite sous forme de fibre. La faible densité du magnésium et de ses alliages ainsi que sa basse température de fusion en font un candidat intéressant comme matrice pour les structures très sensibles aux incidences de masse élevées (satellites). Les composites magnésium-graphite assurent de très bonnes caractéristiques : dilatation quasi nulle, conductivité thermique élevée, faible densité et une grande rigidité [48]. Des composites magnésium-carbures (exemple TiC ou SiC), élaborés par le procédé SHS possèdent l'avantage supplémentaire de la synthèse in situ des particules de renfort[49].

III.2.3.3. Composites à matrice de titane

Les alliages de titane présentent des caractéristiques mécaniques spécifiques élevées à l'ambiante et à chaud, mais leur module d'élasticité est de l'ordre de 120 GPa. Les études de composites à matrice titane (CMTi) ont donc cherché à augmenter le niveau de rigidité des alliages de titane sans dégrader les caractéristiques mécaniques. La principale difficulté est due ici à la très grande réactivité du titane et aux températures élevées d'élaboration. Seuls les CMTi à renfort continu ont été développés, avec des fibres mono-filamentaires SiC ou B/B4C obtenues par DCPV (dépôt chimique en phase vapeur). La consolidation est généralement réalisée par pressage à chaud sous vide d'empilements de fibres et de feuilles minces d'alliages de titane laminées [50].

II.2.3.4. Cmposites à matrice de cuivre

Le cuivre est habituellement utilisé comme matrice pour sa haute température de fusion, aussi il apporte ainsi de très bonnes propriétés mécaniques et une conductivité électrique relativement importante. Les CMCu sont souvent élaborés par métallurgie des poudres, la poudre de cuivre n'est jamais utilisée à l'état pur, généralement l'ajout d'éléments d'addition semble nécessaire.

On peut citer quelques matériaux utilisés comme matrice de matériaux composites, les aciers, les superalliages à base de fer, de nickel et de cobalt. Dans le cas de ces matrices, la fibre continue utilisée est un monofilament de tungstène ou d'alliages de tungstène (W-ThO_2 , W-Re, W-Hf, W-Re-Hf). Pour ce qui est des matrices en acier, un renfort discontinu de particules de TiC est aussi utilisé pour améliorer la résistance à l'usure. Les composites Cu-W ont des

performances mécaniques très élevées à haute température et une grande conductivité thermique. Ils sont généralement utilisés dans les moteurs de propulsion spatiale [48,51].

III.3. Applications industrielles des CMM (situations et perspectives)

III.3.1. Application dans l'automobile

L'industrie automobile s'est intéressée plus particulièrement aux CMM pour les trois propriétés qu'offrent ces matériaux. En premier lieu, on a l'amélioration de la résistance à l'usure des pièces en frottement (pistons, chemises, pièces de freinage)[52] . En second lieu, pour l'amélioration des caractéristiques mécaniques associées à une faible densité : billes, axes de piston, avec pour objectif l'allégement des équipages mobiles des moteurs [53] et l'amélioration de la tenue à la fatigue thermique des culasses diesel.

La figure III.2 montre un insert de culasse élaboré par moulage, forgeage et renforcé par des fibres courtes d'alumine. Cet insert a été développé par Pechiney dans le cadre d'un projet EURÊKA regroupant les sociétés FIAT, PSA et Renault. L'objectif est d'insérer cette pièce composite au cours de la coulée en gravité de la culasse. Cette méthode permet de localiser le renfort dans la zone soumise aux températures de fonctionnement les plus élevées.

Figure III.2 : Insert de culasse en alliage d'aluminium renforcé de fibres courtes d'alumine

Dans le cas de fabrication de piston, le renfort peut être localisé dans différentes parties de la pièce : zone du premier segment pour les problèmes d'usure, tête du piston pour les problèmes de tenue à chaud, pourtour du trou d'emmanchement de l'axe de piston pour les problèmes de fatigue. La fabrication de pistons localement renforcés par moulage-forgeage est le premier exemple de production industrielle de grande série de composites à matrice aluminium.

III.3.2. Applications dans l'aéronautique, l'armement et l'espace

Les CMM sont valorisés pour ces applications par leur rigidité spécifique élevée et par leurs meilleures propriétés mécaniques à chaud [54] [55]. Dans certains cas, les CMM sont également considérés en substitution du béryllium dans des applications d'optique embarquée et de guidage, du fait de leur faible coefficient de dilatation et de leur rigidité élevée [56].

La figure III.3 montre un exemple de corps creux réalisé par enroulement filamentaire de fibres continues et imprégné par moulage-forgeage par un alliage d'aluminium [57]. Cette pièce a été développée dans le cadre d'une collaboration entre les sociétés Pechiney et aérospatiale, et permet un gain de masse en substitution aux alliages de titane. Les CMAl à renfort discontinu sont utilisés dans les applications à température ambiante nécessitant une augmentation de rigidité :carters forgés, profilés structuraux.

Figure III.3 : Corps creux en alliage d'aluminium renforcé de fibres continues SiC

III.3.3. Applications dans l'électronique

Les CMM présentent des compromis de propriétés physiques uniques pour la réalisation de boîtiers d'encapsulation et de drains thermiques dans l'électronique [58]. Ces matériaux permettent de combiner de faibles dilatations thermiques, des conductivités thermiques élevées et de faibles densités. Les CMM peuvent donc avantageusement remplacer des matériaux comme le molybdène ou les aciers à faible dilatation dans ces applications.

La figure III.4 montre un exemple de boîtier d'encapsulation de circuits hybrides réalisé dans un CMM. Ce boîtier permet un allègement de 400 % par rapport à la solution initiale (semelle en cuivre et cadre en acier).

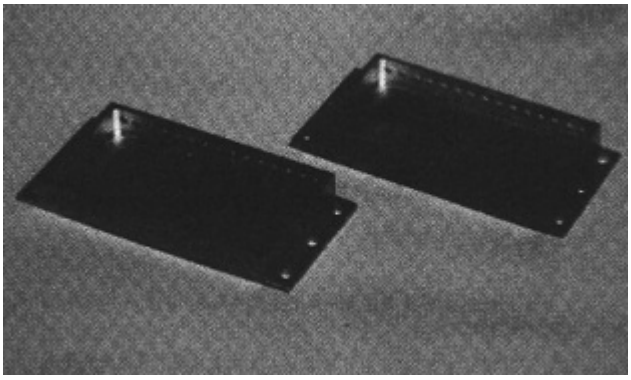


Figure III.4 : Boîtier d'encapsulation de circuits électroniques en CMAl

III.3.4. Applications dans les sports et loisirs

Ce domaine d'application s'intéresse aux CMM pour deux raisons principales :

- substitution de l'acier ou remplacement de l'aluminium dans des structures à rigidité élevée : cadres de bicyclettes, cadre de raquettes de tennis ;
- amélioration de résistance à l'usure et allègement : extrémités de cannes de golf.

Conclusion

Les composites à matrice métallique sont aujourd'hui disponibles. Ils ont fait récemment l'objet de progrès importants sur le plan des technologies de fabrication et sur le plan de la connaissance du comportement mécanique et physique. Les concepteurs et les bureaux d'études disposent d'une gamme étendue de composites à matrice métallique, offrant différents niveaux de compromis (coût et performance) :

- demi-produits CMM : isotropes, peu coûteux, ils peuvent être mis en forme par les technologies traditionnelles de la métallurgie à partir de lingots ou de billettes ;
- pièces CMM : Sur mesure, elles permettent de localiser le renfort ou de l'orienter de façon préférentielle, pour s'adapter au cahier des charges du composant.

Le bilan technique et économique de substitution par une solution CMM doit être effectué globalement par l'utilisateur, sur les indications du concepteur du matériau. Le succès d'une solution CMM dépend largement de la qualité de leur collaboration.

Deuxième partie

Techniques expérimentales

Et résultats

Chapitre IV

Matières premières et Techniques expérimentales

Introduction

Pour utiliser le composé intermétallique TiAl comme renfort dans une matrice d'aluminium, nous avons suivi la démarche expérimentale illustrée en détail dans ce troisième chapitre, qui consiste en premiers lieux à mettre au point notre matériau de base qui est un composé intermétallique à base de titane et d'aluminium, les faire réagir intimement et former le TiAl. En deuxièmes lieux on utilisera notre composé intermétallique TiAl comme renfort dans une matrice d'aluminium afin d'étudier l'influence de cet alliage sur les caractéristiques de l'aluminium. Dans notre travail plusieurs techniques ont été utilisées et nous allons caractériser ses différentes techniques en détail dans ce présent chapitre.

IV.1. Matières premières

Les matières premières utilisées sont des poudres commerciales de titane et d'aluminium. Le tableau IV.1 résume leurs puretés et provenances.

Tableau IV.1 : Poudres utilisées

Désignation des poudres	Pureté (%)	Fournisseur
Ti	99,5	Alfa Aesar
Al	99,5	

IV.2. Techniques d'élaboration

IV.2.1. Elaboration du composé TiAl par frittage flash

IV.2.1.1. Réalisation des mélanges

Pour l'élaboration de notre composé intermétallique TiAl, de composition atomique stœchiométrique 1/1 (50% Ti et 50% d'Al), ce qui correspond respectivement à 63,95 % et 36,05% en masse. Des mélanges de quatre grammes sont ainsi homogénéisés dans un mélangeur (figure IV.1), pendant 15 minutes. Pour cela, les poudres sont placées dans un conteneur contenant une bille d'acier inoxydable qui permet d'empêcher tout agglutinement de la poudre au cours de l'opération d'homogénéisation.

Figure IV.1 : mélangeur utilisé au laboratoire

IV.2.1.2. Compactage

Les mélanges homogénéisés sont soumis à une compression unie axiale dans une pastilleuse cylindrique de diamètre 13 mm (figure IV.2). La poudre est versée dans le trou de la pastilleuse, entre les deux pistons amovibles et par l'intermédiaire d'un troisième piston une pression de 376 MPa est exercée à l'aide d'une presse hydraulique. Après dépressurisation, l'échantillon est éjecté de la pastilleuse sous forme de pastille cylindrique de 13 mm de diamètre et quelques millimètres d'épaisseur. Cette pastille appelée matériau vert va subir un traitement ultérieur permettant de faire réagir le titane et l'aluminium pour obtenir un composé intermétallique.

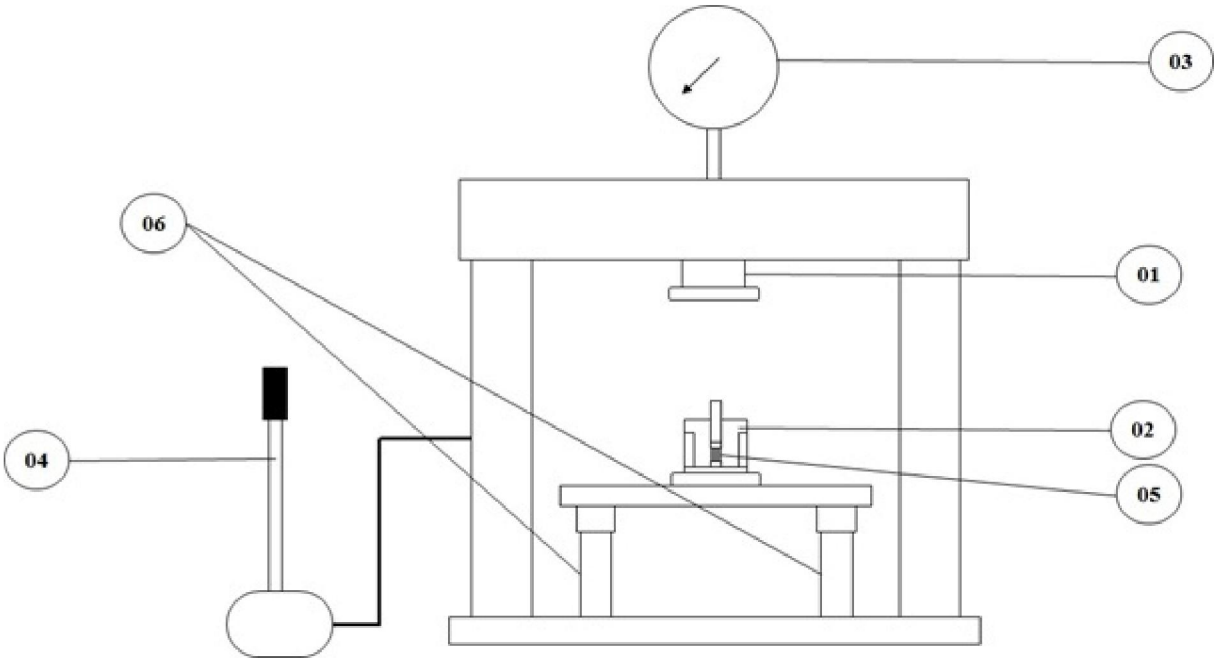


Figure IV.2 : Schéma du dispositif de compactage

01 : Tige de fixation

02 : pastilleuse

03 : Manomètre

04 : Levier d'actionnement de pression

05 : Poudre à compacter

06 : Piston de la presse

IV.2.1.3. Dispositif du frittage SPS

Le composé intermétallique TiAl est obtenu dans notre cas par le frittage flash (SPS : spark plasma sintering). Cette opération est effectuée dans une enceinte spécialement réalisée au laboratoire de sciences des matériaux. La figure IV.3 montre son schéma de principe. Elle est composée d'une enceinte métallique étanche permettant de travailler sous atmosphère neutre. L'échantillon est placé entre deux pistons permettant à la fois de transmettre une pression exercée par poids et un fort courant électrique fourni par un transformateur. L'enclenchement de la réaction de synthèse est dû à l'augmentation brutale de la température du mélange engendrée par le passage du courant électrique très élevé (200A). Une fenêtre en verre permet de suivre instantanément et d'enregistrer la réaction. Afin d'éviter toute oxydation au cours de la réaction, l'enceinte doit être soumise à une atmosphère contrôlée.

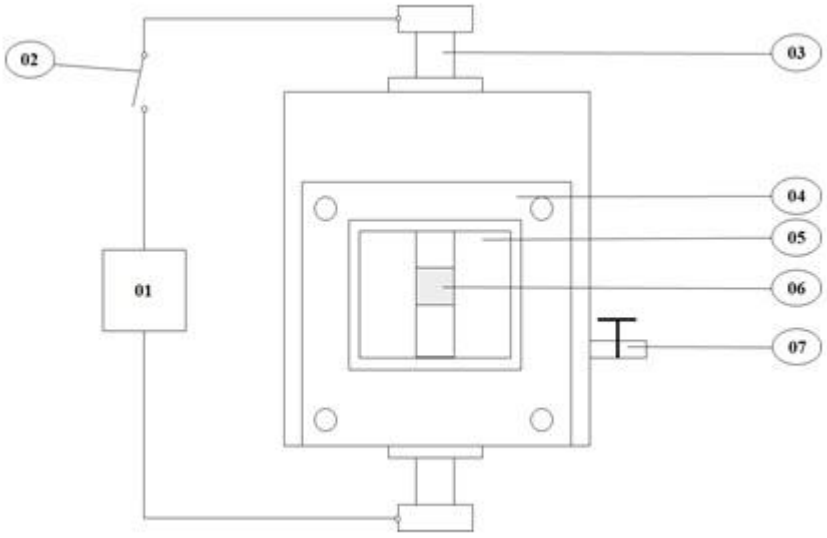


Figure IV.3 : Schémas du dispositif SPS

01 : Transformateur de courant.

02 : Interrupteur.

03 : Pistons.

04 : Porte vitrée. 05 : Chambre de réaction.

06 : Échantillon.

07 : Conduite de contrôle d'atmosphère.

IV.2.2. Elaboration du composite à matrice d'aluminium à renfort de TiAl

IV.2.2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons en cru sont préparés par compression uniaxial de mélanges de poudre d'aluminium constituant la matrice et le composé TiAl en guise de renfort dont les pourcentages et les granulométries sont précisés dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.2 : Pourcentage et granulométrie du renfort

Paramètres / Échantillons	Pourcentage de TiAl	Taille des particules de TiAl
Composite 1 (C1)	2%	<50µm
Composite 2 (C2)	2%	>80 µm
Composite 3 (C3)	10%	<50 µm
Composite 4 (C4)	10%	>80 µm

La poudre de renfort TiAl est obtenue par broyage au mortier de pastilles ayant subi l'opération de frittage flash. La poudre préparée est tamisée dans une tamiseuse vibrante comportant une pile de tamis disposés sur une table vibrante à amplitude et fréquence modulable (figure IV.4).

Figure IV.4 : Tamiseur RETSCH

IV.2.2.2 Four de traitement thermique de frittage

L'opération de frittage est réalisée dans un four électrique tubulaire horizontal (Figure IV.5). Ce dernier est équipé d'un tube d'alumine entouré d'un résistor en carbure de silicium (SiC). Le cycle thermique est contrôlé par un régulateur. La température est captée par un thermocouple. Le four est relié à une pompe à vide et à un circuit de gaz inerte permettant de traiter les échantillons sous atmosphère protectrice. Une soupape d'huile permet d'évacuer l'excès de gaz lors du traitement en atmosphère dynamique d'argon.

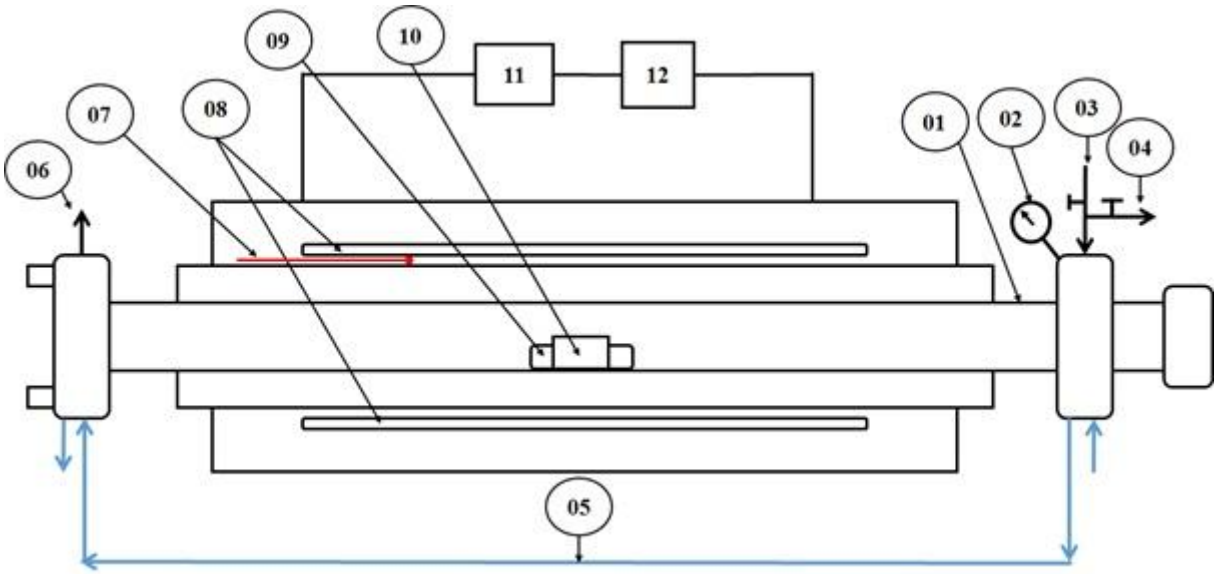


Figure IV.5 : Schéma du four de traitement thermique

01 : Enceinte du four.

02 : Manomètre.

03 : Entrée d'argon.

04 : Pompe à vide.

05 : Circuit de refroidissement.

06 : Sortie d'argon.

07 : Thermocouple

08 : Résistor.

09 : Nacelle en céramique.

10 : Échantillon.

11 : Régulateur.

12 : Unité de puissance

Le mode opératoire consiste à mettre l'échantillon dans une nacelle en céramique qui sera introduite dans le tube au niveau de la zone chaude préalablement déterminée. Après avoir fermé les brides du tube, on actionne la pompe à vide afin d'évacuer l'air se trouvant dans le tube. Lorsque la pression indiquée par le manomètre atteint 0,01mbar, la pompe est séparée de l'enceinte à l'aide d'une vanne puis on ouvre le circuit d'argon qui vient remplir le tube du four.

Au moment où une légère surpression est enregistrée sur le manomètre, on coupe l'arrivée de l'argon.

Pendant le traitement en atmosphère statique d'argon on ouvre la vanne d'échappement lorsque le gaz se dilate sous l'effet de la température. La programmation du cycle thermique consiste à enregistrer dans le régulateur la vitesse de chauffe ainsi que la température de consigne.

Avant d'enclencher le circuit de puissance, on ouvre le robinet d'eau de refroidissement. Dès que la température du frittage est atteinte on fixe un temps de maintien à température (deux heures dans notre cas) et on arrête le four une fois ce temps écoulé puis l'échantillon fritté est récupéré au refroidissement complet.

IV.3. Techniques de caractérisation

IV.3.1. Polissage

Avant de passer à l'observation micrographique, les surfaces doivent être débarrassées de toutes rayures, de ce fait le polissage est une opération plus que nécessaire pour pouvoir réaliser une bonne observation de nos échantillons.

L'outil employé dans cette étape est une polisseuse électrique à deux disques tournants (Figure IV.6). L'opération consiste à frotter la surface à analyser sur des papiers émeri placés sur les disques. Les papiers SIC utilisés sont de granulométrie décroissante afin d'éliminer au fur et à mesure les rayures jusqu'à ce qu'elles soient imperceptibles à l'œil nu. Le polissage est effectué sous arrosage d'eau pour éviter l'échauffement de l'échantillon. Un temps d'une minute environ est observé pour chaque papier en prenant soin de tourner l'échantillon de 90 degrés pour croiser les rayures.

Un polissage de finition vient ensuite compléter l'opération de polissage dans le but d'obtenir une surface miroir. Pour cela, nous avons utilisé une polisseuse de finition (Figure IV.7) dotée d'un disque recouvert d'un feutre imbibé d'une suspension d'alumine. Les particules d'alumines abrasives viennent terminer la phase du polissage en assurant une surface parfaitement lisse et dénuée de rayures visibles.

Figure IV.6 : Polisseuse à deux disques

Figure IV.7 : Polisseuse de finition

IV.3.2. Attaque chimique

Un réactif chimique adapté pour faire apparaitre les joints de grains est utilisé dans ce but. L'opération consiste à verser quelques gouttes du réactif sur la surface préalablement polie pendant quelques secondes pour révéler la structure après quoi l'échantillon est lavé puis séché.

IV.3.3. Microscope optique

La qualité de l'observation au microscope optique dépend des opérations précédemment effectuées. Le microscope permet une observation de la microstructure avec un grandissement allant jusqu'à 1000 fois. Nous avons utilisé un microscope métallographique (figure IV.8) qui fonctionne sous une tension de 220 Volts et permettant une observation directe de la structure sur les oculaires. Une caméra solidaire de l'appareil permet de numériser l'image et de la traiter par ordinateur en utilisant un logiciel approprié.

L'échantillon est posé sur la platine du microscope qui permet un déplacement dans les trois directions. Ceci donne la possibilité de choisir la zone à examiner et de focaliser pour obtenir une meilleure netteté de l'image. L'appareil fonctionne par réflexion de la lumière sur l'échantillon et est renvoyé à travers l'objectif puis acheminé vers la lentille oculaire.

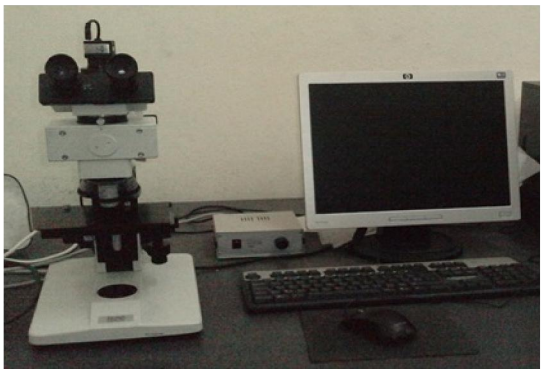


Figure IV.8 : Microscope métallographique

IV.3.4. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le principe (figure IV.9) consiste à effectuer un balayage sur une aire carrée de surface réglable de l'échantillon, à l'aide du spot d'un oscillographe cathodique en balayage synchrone avec un signal lié à la détection d'une émission de l'échantillon. On note que l'image est formée point par point et ligne par ligne.

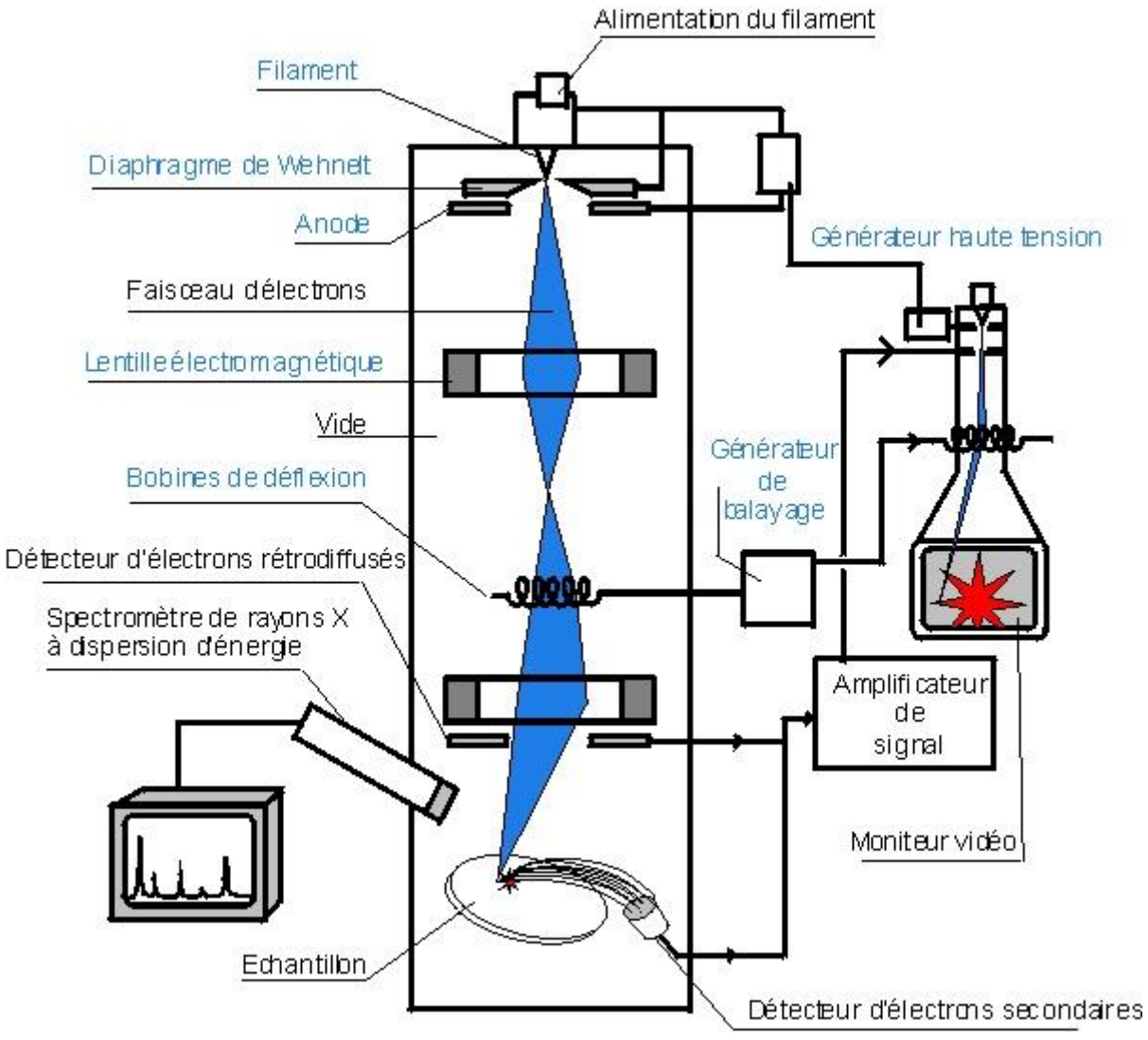


Figure IV.9. : Schéma de principe du MEB

La microscopie à balayage utilise essentiellement l'émission d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés.

- **Les électrons secondaires (SE)**

  Ils sont produits par l'interaction inélastique des électrons primaires avec les électrons des atomes de l'échantillon. Ils proviennent des couches superficielles et ont une faible énergie. Ils sont utilisés pour révéler la topographie de la surface de l'échantillon.

- **Les électrons rétrodiffusés (BSE)**

  Ils sont de plus grande énergie et résultent de l'interaction élastique des électrons primaires avec les noyaux des atomes de l'échantillon. L'utilisation de ces électrons est de produire le contraste chimique entre les éléments constitutifs de la matière, car le coefficient de rétrodiffusion dépend du numéro atomique. Des zones claires seront observées sur la micrographie, ce qui correspond aux éléments chimiques lourds, car ils rétrodiffusent plus d'électrons du fait de leur nombre atomique élevé, par contre les éléments légers sont observés en zone relativement plus sombre.

- **Les rayonnements X**

  L'excitation de niveaux électroniques profonds engendre ces types de rayonnements. En effet, lors du retour d'un atome excité à l'équilibre, un rayonnement X caractéristique de l'atome est émis. Ce dernier est utilisé pour une analyse chimique élémentaire qualitative et quantitative.

Le MEB est doté de plusieurs détecteurs qui permettent de recueillir les rayonnements émis par l'échantillon. Un ordinateur offre la possibilité du traitement des divers signaux au moyen de logiciels appropriés pour obtenir des micrographies ou des spectres d'analyses.

Les observations des échantillons (poudres et compacts) sont effectuées, à l'aide d'un équipement PHILLIPS, travaillant sous une tension d'accélération jusqu'à 30 kV. Il permet des grossissements allant de 20 à 10000.

L'observation des compacts nécessite, de la même façon que les observations au microscope optique, un polissage préalable.

IV.3.5. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Si l'on considère une famille de plan (hkl) caractérisée par la distance interréticulaire d_{hkl} et irradiée sous un angle par un faisceau de rayons X monochromatique, si le cristal est relativement petit, chaque atome de ce cristal est baigné dans un faisceau d'intensité constante et diffuse une onde de façon cohérente. Les ondes diffusées interfèrent et donnent lieu à une onde de forte intensité dans la direction de diffraction θ. La loi de BRAGG donne la relation entre la différence de marche, 2d sin θ, et la longueur d'onde λ soit :

$$n\lambda = 2\, d_{hkl}.\mathrm{Sin}\ \theta$$

Avec n, entier positif.

La technique d'analyse par diffraction des rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La source des rayons X est constituée d'un tube scellé à anti cathode en cuivre (λ = 1,5406 Å) couplé à un filtre en nickel. La tension appliquée aux bornes du tube allant jusqu'à 45 KV. Le tube est le générateur sont régulièrement refroidis par un circuit d'eau maintenant la température à 20°C.

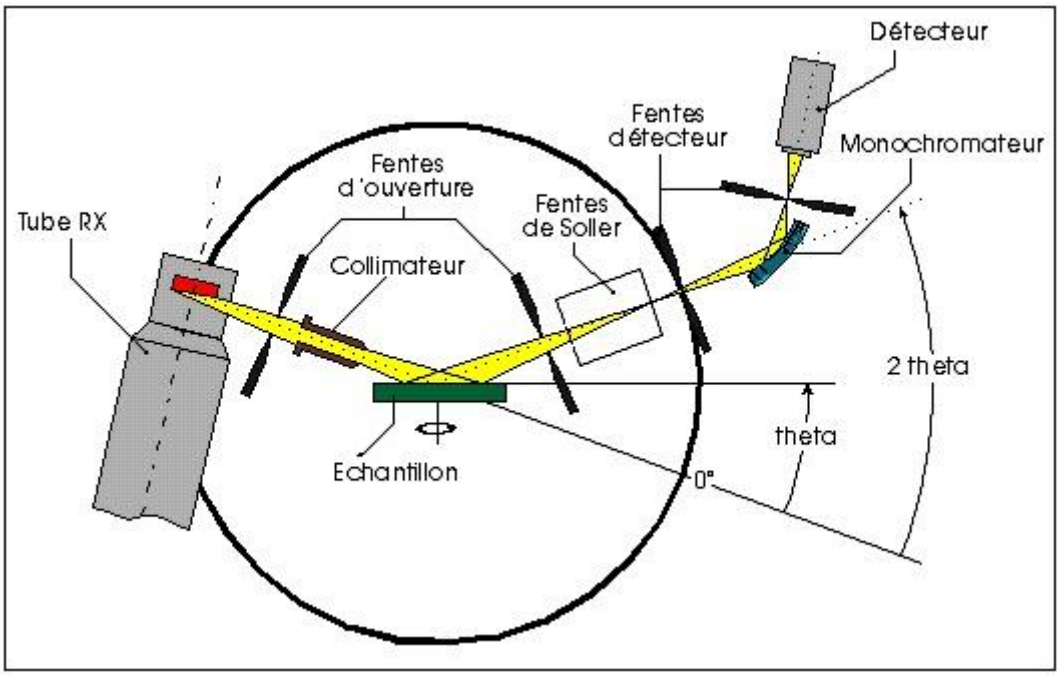


Figure IV.10 : Schéma du principe de diffraction de RX

La mesure des angles de diffraction permet de déterminer les distances interréticulaires caractéristiques de la famille de plans diffractant.

Les différentes phases ont été identifiées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre de type PHILIPS X'PERT PANALYTICAL, équipé d'un monochromateur arrière. Un logiciel permet de déterminer la composition de l'échantillon en comparant l'enregistrement effectué à des diagrammes de référence ou à leurs fiches JCPDS.

La poudre soigneusement broyée a été placée sur une plaque porte échantillon sous forme d'une couche mince à surface plane. Les paramètres utilisés sont les suivants :

- Pas de 0,013° ;
- temps d'acquisition t = 1 s ;
- L'intervalle de balayage est 10° à 100°.

Le logiciel EVA (DIFFRACT ^{plus}) nous permet une estimation approximative des quantités relatives de chaque phase en pourcentage. Cette méthode semi-quantitative est basée sur l'intensité relative des pics par rapport à un échantillon parfaitement cristallisé de référence et sur la prise en considération de tous les pics de diffraction de chaque phase.

IV.3.6. Analyse thermique différentielle (ATD)

Cette méthode est une technique dans laquelle la différence de température entre une substance et un matériau de référence est mesurée à tout instant en fonction de la température.

La substance et le matériau de référence sont soumis au même programme de température contrôlée. L'intégration de cette différence de température pendant la durée de la transformation permet d'accéder à l'enthalpie de la transformation si l'analyse a été pratiquée à la pression atmosphérique. L'information énergétique obtenue sur l'échantillon apporte des informations sur les réactions de l'échantillon avec le milieu environnant, mais aussi sur ses transformations structurales internes.

Le principe de la méthode ATD consiste à chauffer dans une enceinte de température en utilisant un échantillon actif et un échantillon témoin, en général inerte, disposés symétriquement. Un dispositif de deux thermocouples en opposition mesure la différence de température entre les deux échantillons tandis qu'un troisième thermocouple contrôle la température de l'enceinte. En absence de réaction ou de transformation, l'écart de température

est faible et régulier et dépend de la différence entre les capacités calorifiques de l'échantillon et de la référence : c'est la ligne de base. En cas d'une transformation de l'échantillon actif qui intervient sa température s'écarte de celle du témoin. La température différentielle ΔT est enregistrée sous forme d'un pic ou une succession de pics en fonction du temps tandis que l'enceinte T est enregistrée simultanément. Le sens du pic relatif à la transformation est exothermique ou endothermique selon que la réaction absorbe ou dégage de la chaleur. Souvent, ce type d'appareil est associé à une mesure gravimétrique qui permet de détecter toute modification de masse de l'échantillon au cours de la transformation enregistrée.

Afin d'observer l'effet thermique du compacté des poudres d'aluminium et de titane lors du traitement thermique, un dilatomètre vertical de type SETARAM a été utilisé. La figure IV.11 montre le schéma de cet appareil qui est équipé d'un four à résistor en graphite pouvant atteindre 1700°C, protégé lors du cycle thermique par un circuit d'argon. La programmation du cycle thermique et l'acquisition des résultats sont effectuées par le biais d'un microordinateur.

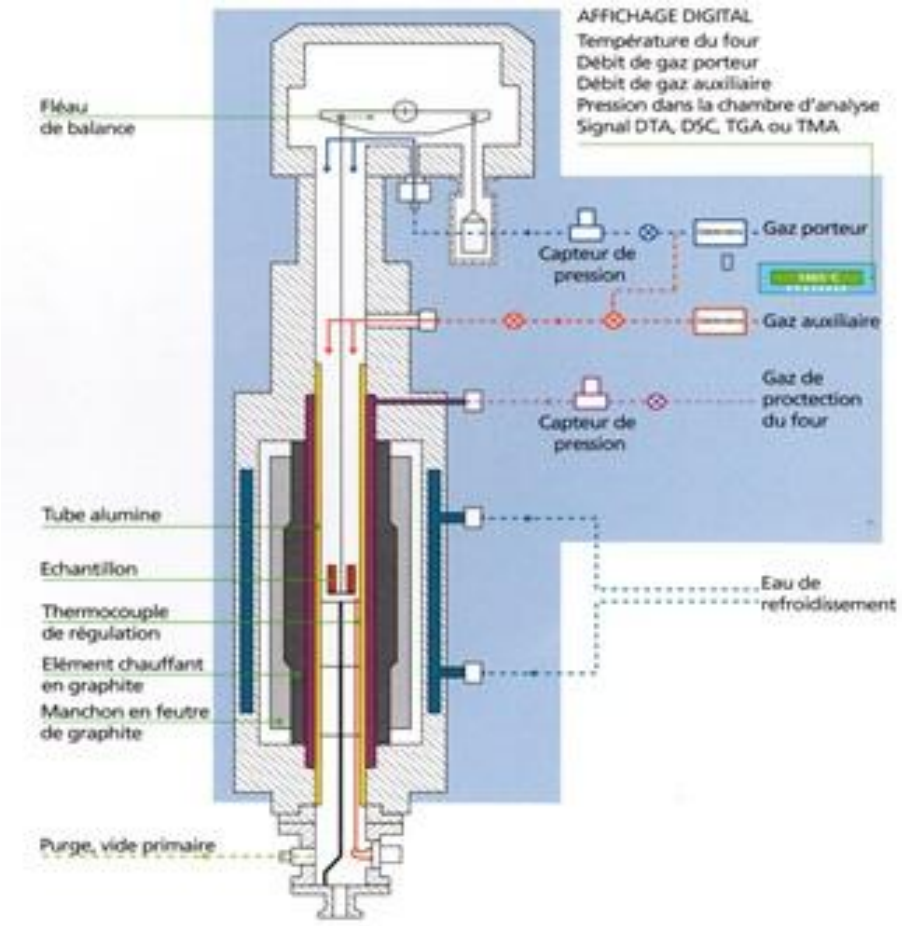


Figure IV.11 : Schéma de principe du dilatomètre vertical SETARAM

Chapitre V

Résultats et discussions

Introduction

L'objectif de notre travail consiste à élaborer un composé intermétallique Ti_xAl_y par le procédé SPS en se basant sur la synthèse par réaction SHS, et cela en utilisant le mode d'élaboration qui est le frittage flash (SPS). Ce composé est utilisé comme renfort sous forme de particules dans une matrice d'aluminium à l'effet d'obtenir un composite à matrice métallique qui est caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons X (DRX).

V.1. Elaboration du composé TiAl par frittage flash

V.1.1. Caractérisation des poudres élémentaires

La micrographie de la poudre d'aluminium (figure V.1), obtenue par observation au microscope électronique à balayage, montre que les particules sont sous forme de feuillets minces. La figure V.2 représente une micrographie de la poudre de Ti avec une morphologie irrégulière des particules.

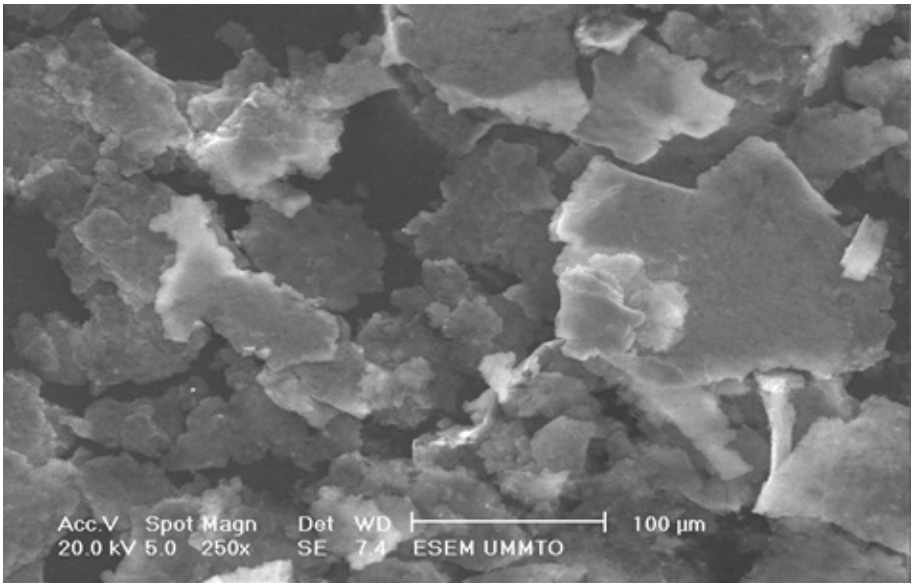


Figure V.1 : Micrographie de la poudre d'aluminium

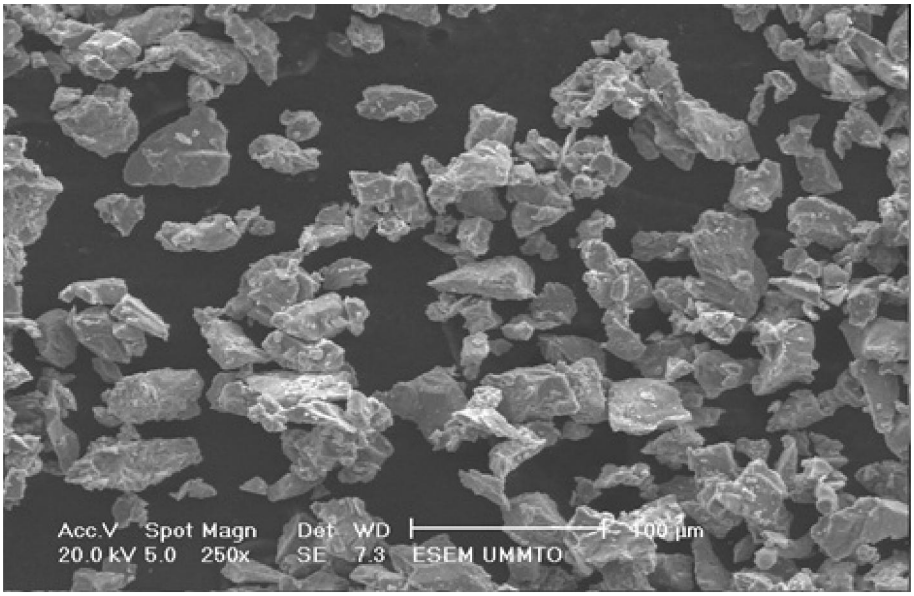


Figure V.2 : micrographie de la poudre de titane

Pour étudier la composition de nos poudres utilisées dans ce travail, nous les avons soumis à une analyse aux rayons X. Les diffractogrammes sont représentés sur les figures (V.3 et V.4).

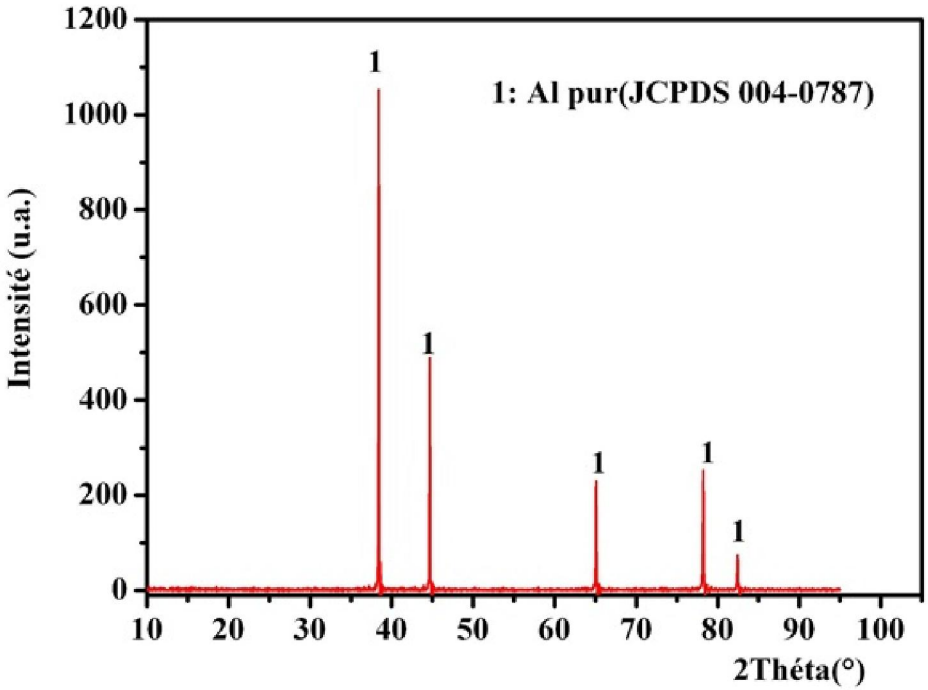


Figure V.3 : Diffractogramme des RX de la poudre d'Aluminium pur

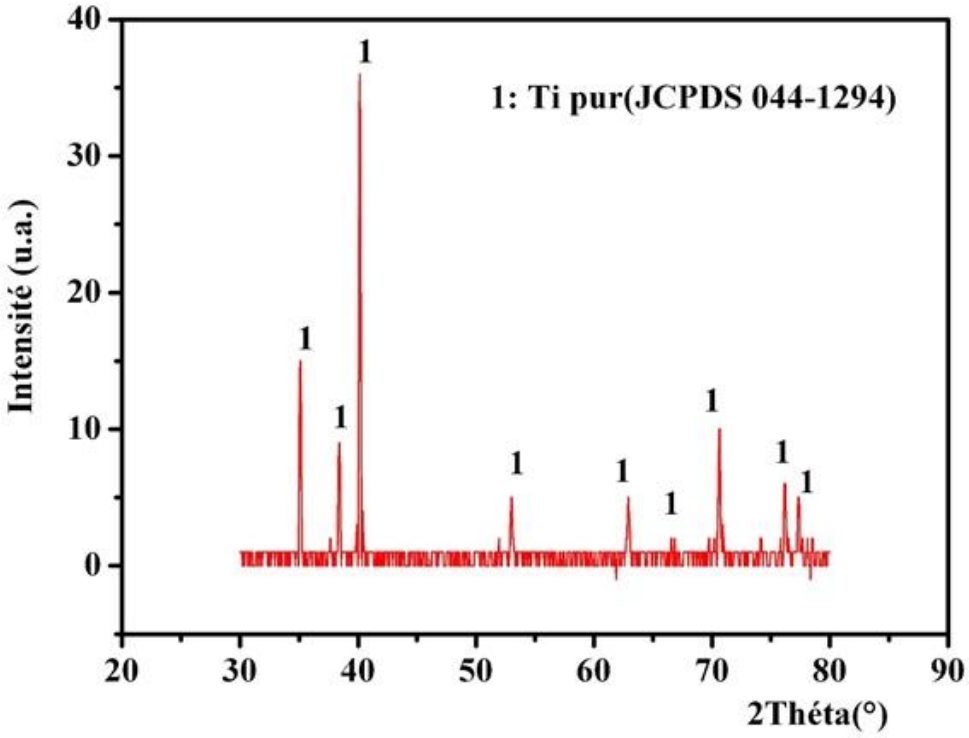


Figure V.4 : Diffractogramme des RX de la poudre de Titane pur

Sur les deux diffractogrammes de nos poudres, on remarque la présence de l'aluminium et de titane purs et qui confirme une bonne pureté des poudres.

V.1.2. Elaboration du composé TiAl

V.1.2.1. Frittage flash

Pour pouvoir synthétiser le composé TiAl par le procédé du frittage flash, nous avons utilisé une enceinte conçue à cet effet.

Nous avons utilisé un mélange de poudres dont le pourcentage atomique des éléments est dans le rapport 1/1. La poudre est ensuite comprimée dans une pastilleuse en acier. La pastille obtenue est utilisée comme échantillon entre les deux électrodes de l'enceinte. Après fermeture, l'enceinte est tirée au vide à l'aide d'une pompe mécanique puis de l'argon est injecté

et demeure en atmosphère statique durant l'expérience. Un courant électrique de près de 200 A, fourni par un transformateur, vient parcourir l'échantillon qui s'échauffe très vite par effet Joule. La séquence de déroulement de l'expérience a été enregistrée instantanément à l'aide d'une caméra. La mesure de la température de l'échantillon est effectuée au moyen d'un pyromètre optique. Afin d'approcher la valeur réelle de la température, la mesure a été réalisée à travers la fenêtre ouverte de l'enceinte.

Lors du passage du courant électrique entre les deux électrodes, l'élévation brutale de la température qui se traduit par le changement de couleur de l'échantillon (rayonnement lumineux intense) est illustrée sur la figure V.5.

Ce flux lumineux augmente d'intensité dès les premières secondes jusqu'à son apogée à une température de 513°c à 34 secondes du début de l'expérience, la luminosité commence à diminuer et avec elle la température jusqu'à 216°c à 56 secondes.

Figure V.5 : Images du déroulement du frittage flash (SPS) avec indication de la température

L'échantillon subit une compression au moment où il atteint une certaine température. En effet un poids disposé sur le piston supérieur applique continuellement une pression pendant toute l'opération.

Après la réaction, la pastille présente un changement de forme assez notable. En effet, un gonflement s'est produit dans le sens du diamètre perpendiculairement au sens de passage de courant, tandis qu'un retrait est observé dans le sens axial dû à l'application de force (Figure V.6).

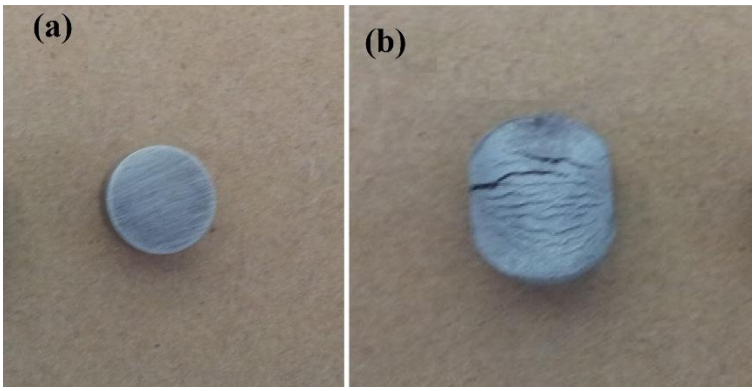


Figure V.6 : Photographie de l'échantillon (a) avant réaction, (b) après la réaction

Pour savoir si la phase recherchée (l'intermétallique TiAl), a bien été synthétisé, après la réaction nous avons réalisé une analyse par diffraction des rayons X du produit obtenu. L'identification du spectre de diffraction figure V.7, révèle l'existence des phases suivantes : la phase recherché (intermétallique TiAl) dont les pics de diffraction du diffractogramme correspondent parfaitement à ceux de la Fiche JCPDS portant la référence 005-0678. Pour les autres pics dont les intensités sont moins importantes que celles des pics de TiAl, ils correspondent à la phase $AlTi_3$ (Fiche JCPDS 014-0451).

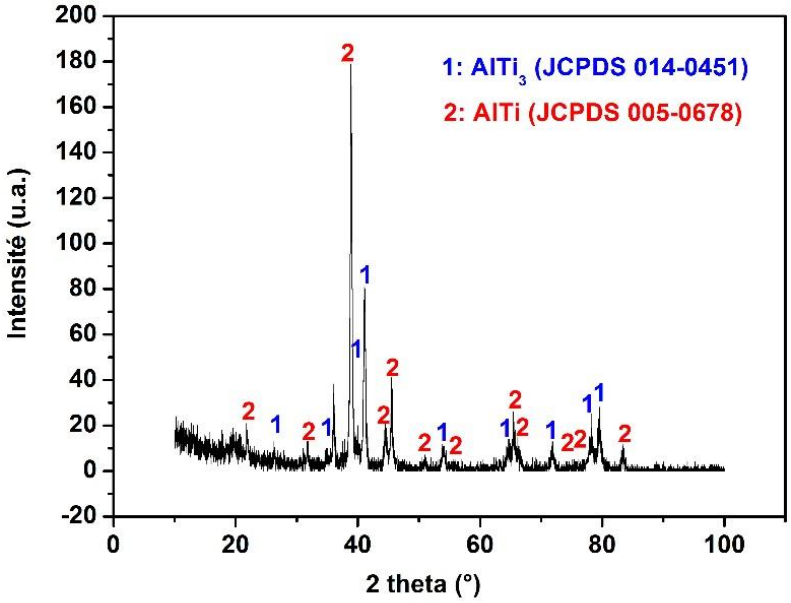


Figure V.7 : Diffractogramme des RX de notre échantillon élaboré sous atmosphère d'argon

V.1.2.2. Méthode SHS

Cette méthode d'élaboration consiste à déclencher la réaction de synthèse du composé intermétallique par chauffage local du mélange de poudre de titane et d'aluminium par le biais d'une résistance chauffante. Après mise en route de notre dispositif, la réaction s'amorce mais sa propagation se trouve très limitée. L'arrêt de la propagation de cette réaction est la conséquence d'un transfert de chaleur par conduction du support ainsi que les produits et les réactifs. La chaleur de réaction est aussi en partie perdue par convection et rayonnement dans l'enceinte de synthèse.

En effet, C.R. Bowen et B. Derby [59] ont réalisé une étude portant sur la synthèse par auto-propagation à haute température sur les matériaux céramiques. Ainsi ils établissent une condition pour la propagation d'une réaction SHS. La relation suivante traduit cette condition :

$$\frac{(T_{ad}-T_{ig})}{(T_{ig}-T_0)} \geq \frac{\overline{C}_P(\text{reactifs})}{\overline{C}_p(\text{produits})}$$

T_{ad} : température adiabatique. T_{ig} : température d'ignition.

T0 : température initiale. C_p : chaleur spécifique.

La mauvaise propagation de la réaction Ti + Al ⟶ TiAl est dû la non satisfaction de la condition ci-dessus. Pour remédier à ce problème les auteurs conseillent un préchauffage des réactifs à une température d'environ 373 K. Le tableau V.1 résume les paramètres d'autres variétés étudiées.

Tableau V.1 : paramètres de quelques réactions SHS à T_0=298 K [59].

Réactions	T_{ad}, K	T_{ig}, K	$\frac{(T_{ad}-T_{ig})}{(T_{ig}-T_0)}$	$\frac{\overline{C}_p(\text{reactifs})}{\overline{C}_p(\text{produits})}$	SHS
Si + C ⟶ SiC	1800	1573	0,20	0,89	Non
Ti + Ni ⟶ TiNi	1552	1183	0,42	1,14	Non
9Cu + 4Al ⟶ Cu_9Al_4	1103	821	0,54	0,93	Non
$3ZrO_2$ + 4Al + 3C ⟶ 3ZrC + $2Al_2O_3$	2000	1193	0,90	0,93	Non
Ti + Al ⟶ TiAl (T=298K)	1518	913	0,98	1,05	Non
" " " (T=373K)			1,12*	1,05	Oui
Mo + 2Si ⟶ $MoSi_2$	1913	1217	0,76	0,82	Oui
2Ni + Si ⟶ Ni_2Si	1600	965	0,95	0,91	Oui
Ni + Al ⟶ NiAl	1911	900	1,68	0,85	Oui
Ti + C ⟶ TiC	3210	1300	1,91	0,89	Oui
Ti + 2B ⟶ TiB_2	3200	1573	1,28	0,81	Oui
$3TiO_2$ + 4Al + 3C ⟶ 3TiC + $2Al_2O_3$	2390	1173	1,39	0,89	Oui

Dans ce tableau l'auteur montre que certaines réactions se propagent tandis que d'autres ne le sont pas à la température 298K. Un préchauffage du mélange Ti+Al à 373K est alors suffisant pour l'amorçage et la propagation de la réaction.

V.1.3. Analyse thermique différentielle (ATD)

Pour enregistrer l'effet thermique des réactions qui se déroulent entre le titane et l'aluminium, nous avons soumis une masse de mélange de titane et d'aluminium (Rapport atomique 1/1) à l'analyse thermique différentielle. Ce mélange est chauffé à 5 °C/min pour permettre l'enregistrement des pics relatifs aux différentes réactions. Une analyse thermogravimétrique (ATG) est couplée à l'ATD pour enregistrer toute variation de masse de l'échantillon au cours du chauffage. La figure V.8 montre les courbes d'analyse.

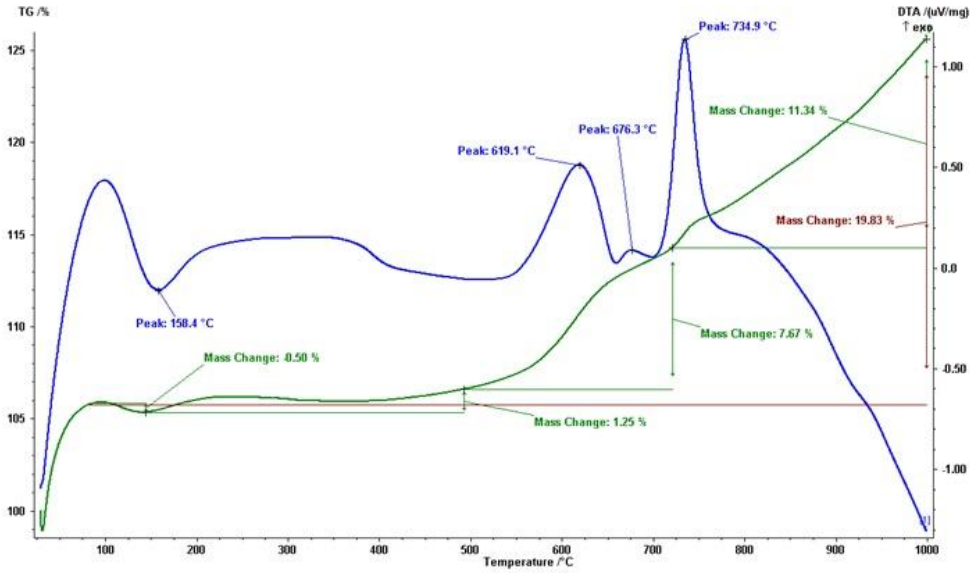


Figure V.8 : ATD et ATG de l'échantillon Ti-Al

Cette figure montre un pic exothermique (619,1°C) au voisinage de la température de fusion de l'aluminium. Ce pic, caractéristique des réactions SHS, correspond au phénomène de l'autocombustion au cours de la réaction des deux métaux en présence. On enregistre sur la courbe ATD deux autres pics successifs dont le premier (676,3°C) est moins intense que le second (734,9°C). Ceci est probablement le résultat de réactions intermédiaires de l'évolution du composé Ti_XAl_y vers un composé plus stable. En effet, le dernier pic exothermique est observé à 734,9°C et aucun effet thermique de réaction n'est décelé au-delà de cette température.

Une augmentation de la masse due à l'oxydation est observée à partir de 400°C. Une accélération de l'augmentation de la masse est enregistrée à chaque pic exothermique. Ceci s'explique par une augmentation brutale de la température de l'échantillon ce qui est en faveur d'une accélération de l'oxydation. De plus chaque réaction observée donne naissance à un nouveau produit qui s'oxyde différemment ce qui modifie la vitesse d'oxydation.

V.1.4. Influence de l'atmosphère sur la microstructure

Dans la première étape de notre travail, la réaction est menée sous atmosphère neutre d'argon pour éviter toute oxydation. Nous nous sommes proposé dans une seconde étape d'étudier l'effet de l'atmosphère sur le déroulement de la réaction. Pour cela nous avons rempli

l'enceinte d'élaboration avec de l'azote après l'avoir tirée au vide. L'échantillon élaboré est analysé par DRX dont le diffractogramme est représenté sur la figure V.9.

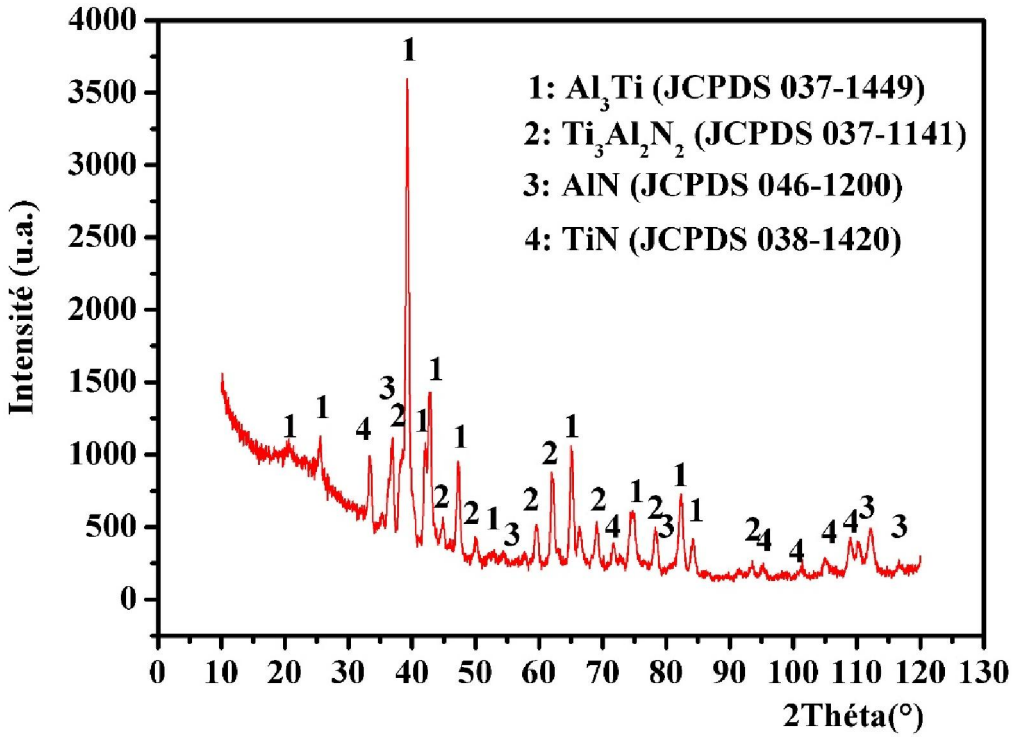


Figure V.9 : Diffractogramme de l'échantillon élaboré sous atmosphère d'azote

Cette figure montre la présence de quatre phases, une phase ternaire **$Ti_3Al_2N_2$**, qui a une structure en couche avec un paramètre de maille important suivant une direction. Son groupe d'espace est P31c. Cette phase n'est pas stable sous 1200°C et se décompose à 1335°C. Il existe aussi deux autres phases dans le système Ti-Al-N, Ti_2AlN dite « phase H » la plus stable, et Ti_3AlN [60,61].

Les atomes interstitiels d'azote dans les alliages TiAl se localisent préférentiellement dans la phase α_2 que dans la phase γ, d'où l'absence de la phase α_2 (Ti_3Al) qui s'est transformée en une autre phase qui est $Ti_3Al_2N_2$ révélée sur le diffractogramme. Cette transformation est rapportée dans l'étude menée par Mélanie LAMIRAND [62].

Les atomes d'azote se placent dans les cavités octaédriques cubiques à faces centrées et hexagonales compactes. Puisque la taille des cavités est la même pour la structure $L1_0$ que pour la structure $D0_{19}$ de la phase α_2, la solubilité plus élevée des interstitiels dans α_2 ne peut pas

s'expliquer par un effet de taille. Cette localisation préférentielle des impuretés dans la phase α_2 des alliages biphasés s'explique alors par un effet chimique c'est-à-dire par la localisation préférentielle des interstitiels dans les cavités entourées par six atomes de titane. De tels sites interstitiels existent dans la structure $D0_{19}$ de la phase α_2, mais pas dans la structure $L1_0$ de la phase γ puisque, dans la α_2 les sites octaédriques sont de deux types : Al_2Ti_4 et Ti_6 (figure V.10) [62].

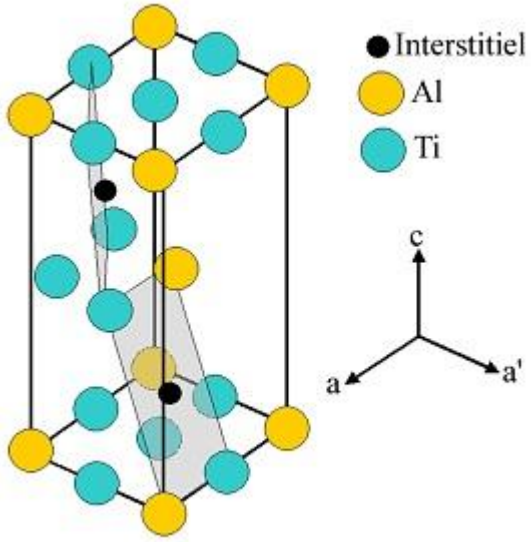


Figure V.10 : Sites octaédriques dans la phase α_2

Pour les autres phases on retrouve, la phase $TiAl_3$ qui, d'après sa fiche JCPDS, a une structure quadratique centrée. Une formation de nitrures d'aluminium AlN et de titane TiN est observée, la structure est cubique à face centrée pour les deux nitrures. L'AlN présente une conductivité thermique relativement importante (180 W/m.K à l'ambiante).

V.2. Élaboration et caractérisation des composites Al-TiAl

V.2.1. Matières premières

Pour l'élaboration du matériau composite à matrice d'aluminium et des renforts en TiAl, nous avons utilisé les deux matières premières sous forme de poudre. La figure V.11 représente une micrographie de la poudre du produit de la réaction après un broyage manuel de la pastille obtenue par le procédé SPS. Les particules sont de différentes tailles et de forme irrégulière.

L'aluminium utilisé comme matrice métallique est la même poudre utilisée pour l'élaboration des aluminures.

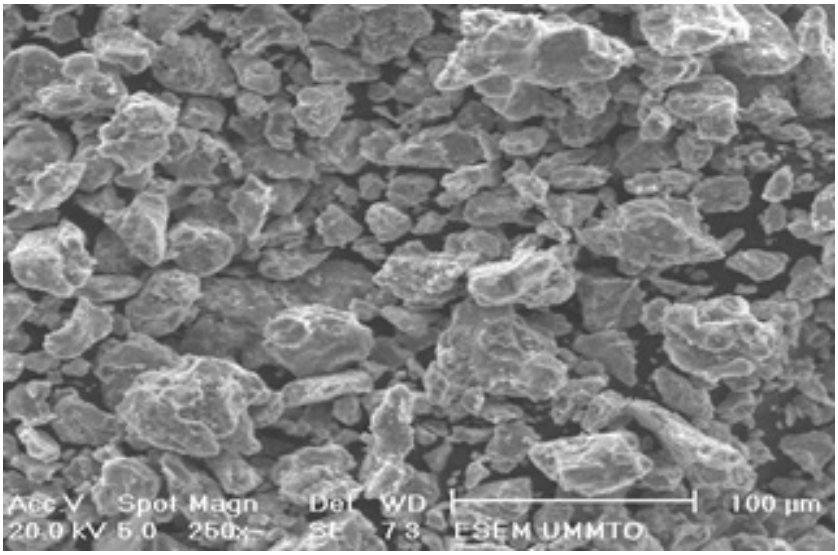
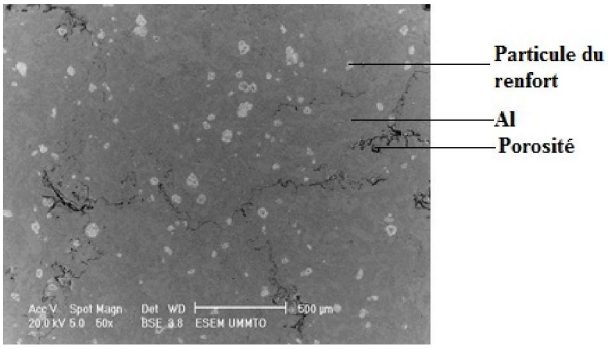


Figure V.11 : Micrographie des particules de TiAl

L'analyse par diffraction de rayons X de ce même produit à révéler la formation du composé intermétallique TiAl accompagné d'une phase secondaire Ti_3Al. Ses deux composés ont été identifiés par rayons x (cf. figure V.7). La présence des deux phases est la conséquence probablement d'une mauvaise homogénéisation du mélange et aussi d'une évaporation d'une quantité d'Al comme il a été rapporté dans la littérature.

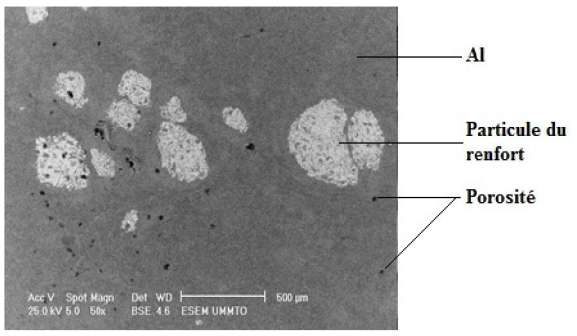
V.2.2. Elaboration du composite Al-TiAl

L'élaboration du composite Al-TiAl consiste d'abord à obtenir le matériau vert par compression du mélange préalablement homogénéisé. Deux granulométries de la poudre TiAl ont été utilisées (<50µm et >80µm). Nous avons élaboré deux compositions contenant 2 et 10% en masse de renfort TiAl. Les pastilles sont par la suite frittées à 630°C sous atmosphère inerte pendant 2 heures. Le produit fritté est poli puis examiné au MEB. Les micrographies sont montrées sur la figure V.12.



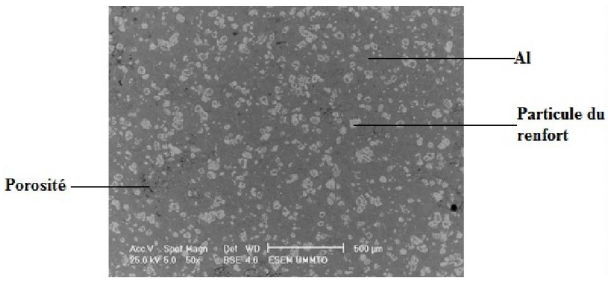
Échantillon C1

(2% renfort taille des particules <50µm)



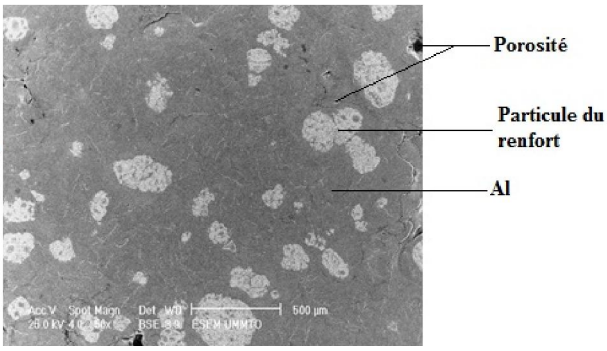
Échantillon C2

(2% renfort taille des particules >80µm)



Échantillon C3

(10% renfort taille des particules <50µm)



Échantillon C4

(10% renfort taille des particules >80µm)

Figure V.12 : Micrographies des composites après frittage à 630°C

Sur cette figure nous constatons les particules de notre renfort (en clair) bien incrustées dans la matrice d'aluminium (en sombre) et une rare porosité en noir. Les particules semblent poreuses surtout celles qui ont une taille relativement plus grande. Il est à remarquer que l'aluminium a pénétré dans les pores ouverts des particules de renfort ce qui améliore leur liaison à la matrice. Pour ce qui est de la distribution des particules dans la matrice d'aluminium, on observe une meilleure répartition dans l'échantillon avec un fort pourcentage de particules du renfort ayant une taille relativement plus faible.

Lorsque les dislocations se déplacent à travers la matrice d'aluminium, celle-ci se déforme plastiquement. Les dislocations se heurtent aux particules indéformables du renfort, deux cas se présentent, soit elles passent par un mécanisme de type Orowan [63]. Selon Orowan la ligne de dislocation forme des arcs de plus en plus grands qui finissent par se recombiner pour redonner une ligne de dislocation, mais en laissant derrière eux des boucles de dislocation autour des particules, la présence de ces dernières perturbera ultérieurement le passage d'une autre dislocation.

Ou bien les dislocations s'accumulent contre l'interface de la particule interrompant le processus de déformation.

Le mécanisme de renforcement est déterminé par le blocage des dislocations dans la limite d'interface matrice / particules. L'espacement inter-particules influe sur la limite élastique et la loi de type Hall-Petch prévu pour ce cas est la suivante [64] :

$$\boldsymbol{\sigma_y = \sigma_m + k(\lambda - \phi_s)^{-1/2}}$$

Où

σ_y : limite élastique du composite.

σ_m : limite élastique de la matrice sans renforts.

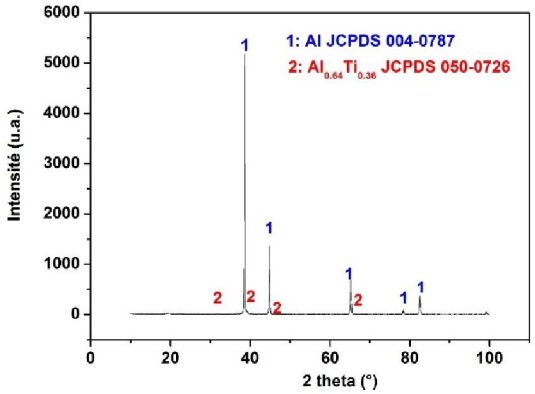
λ : la distance moyenne entre les centres des particules libres.

ϕ_s : le diamètre d'intersection d'un plan aléatoire avec une particule sphérique de diamètre ϕ, avec ($\phi_s = (2/3)^{-1/2}.\phi$).

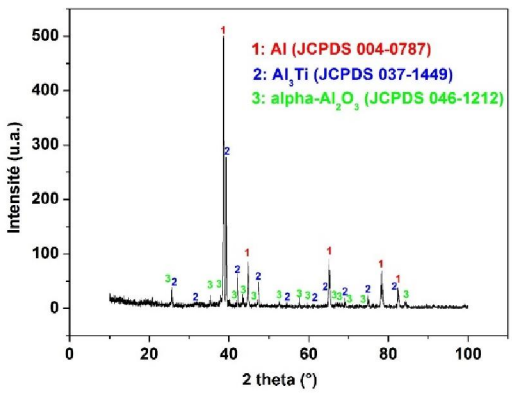
k : une constante qui représente la concentration de contraintes.

V.2.3. Analyse des composites par diffraction des rayons X

Les composites à matrice d'aluminium ont été analysés par DRX, et les diffractogrammes sont représentés sur les figures (V.13 et V.14).



Échantillon C1



Échantillon C3

Figure V.13 : Diffractogramme DRX des échantillons C1 et C3

Sur cette figure, une phase de stœchiométrique $Al_{0,64}Ti_{0,36}$ est révélé, de structure quadratique d'après sa fiche jcpds. La formation de cette phase est probablement due à l'interdiffusion des éléments à travers l'interface matrice/renfort. L'analyse de l'échantillon C3 a permis d'identifier l'existence des phases suivantes : Al qui forme la matrice et la phase Al_3Ti.

On constate aussi la présence de l'oxyde d'aluminium (α-Al_2O_3). L'adsorption de l'oxygène même en petite quantité suffit pour oxyder l'aluminium qui est très avide de l'oxygène.

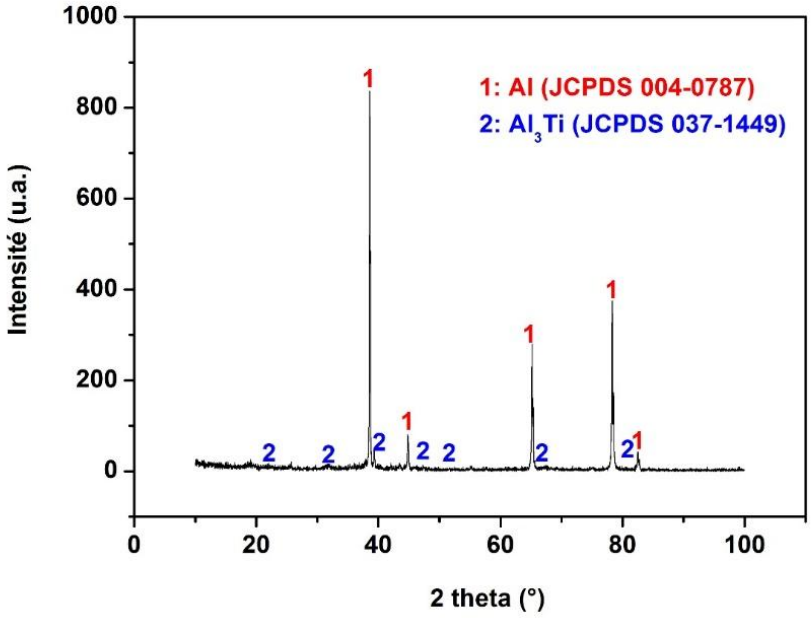


Figure V.14 : Diffractogramme des RX de l'échantillon C2

Sur cette figure on remarque deux phases, hormis la phase α-Al_2O_3 l'échantillon C2 a les mêmes phases que l'échantillon C3 à savoir : Al, Al_3Ti. L'interface entre la matrice et les particules du renfort dans le composite C2 est plus importante que dans le composite C1, et cela est dû à la différence de la distribution des particules de notre renfort à travers la matrice d'aluminium. Cette différence d'interface aurait probablement joué un rôle dans la formation de différentes phases dans chacun des échantillons.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était l'élaboration des aluminures de titane par réaction SHS, et poursuivre par une mise en forme de composites à matrice d'aluminium renforcée par le produit engendré par cette réaction.

L'étude de la réaction de synthèse par combustion auto-propagée à haute température, nous a permis de voir et de comprendre la phénoménologie du procédé SHS et de confirmer la violence de cette réaction et son caractère exothermique tel que c'est rapporté dans des travaux antérieurs.

Dans le cas de la synthèse par frittage flash, l'analyse DRX du produit, montre l'existence de la phase recherchée qui est le composé intermétallique TiAl avec la présence du Ti_3Al malgré que le taux des éléments de départ est choisi dans le rapport 1/1. La formation de deux composés est probablement la conséquence d'une inhomogénéité du mélange de départ d'un côté et d'un autre d'un déficit d'aluminium dû à sa vaporisation partielle suite à la forte exothermicité de la réaction.

Pour l'échantillon élaboré par SHS sous atmosphère d'azote, l'analyse DRX de l'échantillon révèle la formation des nitrures de types $Ti_3Al_2N_2$, AlN et TiN. Il s'avère donc qu'il possible d'obtenir des nitrures par réaction in situ sous atmosphère d'azote.

Le produit synthétisé par SPS (TiAl + Ti_3Al) est utilisé comme renfort d'une matrice d'aluminium pour obtenir un composite à matrice métallique densifié par frittage sous argon à 630°C. Le produit fritté révèle par DRX un changement de phases du renfort en fonction de la fraction massique et la taille des particules. Des observations au MEB ont montré une meilleure répartition du renfort à fines particules de tailles inférieures à 50 µm.

En perspectives : Il serait important de compléter ce travail par :

- Une détermination des paramètres adéquats permettant la synthèse de TiAl pur
- Une étude du comportement mécanique du composite élaboré

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] Prospect SHS, About Self-Propagating High-Temperature Synthesis. www.ism.ac.ru/handbook/shsf.htm

[2] M. M. Pacheco, Self-sustained High-temperature Reactions: Initiation, propagation and synthesis, Thèse de doctorat, Delft University of Technology, (2007).

[3] J.J. Moore, H. J. Feng, Combustion synthesis ofadvanced materials: Part 2. Classification, application, and modeling, Progress in Materials Science, vol.39 (4-5), (1995), p. 275.

[4] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, Self-propagating exothermic reactions: The Synthesis of high-temperature materials by combustion, Materials Science Reports, vol.3 (7-8), (1989), p. 277.

[5] J.J. Moore, H. J. Feng, Combustion synthesis ofadvanced materials: Part 1. Reaction Parameters, Progress in Materials Science, vol.39 (4–5), (1995), p. 243.

[6] D. Vrel, J.-M. Lihrmann, J.-P. Petitet, Un Procédé pas coûteux en énergie, La synthèse de céramiques par auto-combustion, L'industrie céramique, n°875, (1992), p. 680.

[7] Australasia Railway Corporation: www.aarc.com.au/.../photolib/photos_thermit.html

[8] www.goldschmidt-thermit.com/fr/gtg_3.php

[9] www.ism.ac.ru/handbook/1st_art_e.htm

[10] H. BOUTEFNOUCHET, Élaboration et Caractérisation des Matériaux composites base TiC, thèse doctorat, BADJIMOUKHTAR, 2013.

[11] D. VREL, Contribution à l'étude du procédé de synthèse de matériaux par combustion solide (SHS), paris13.

[12] R. GATEAU, Comportement vis-à-vis de la corrosion à haute température de métaux (Ti, TA6V) revêtu d'aluminures de titane, BORGONE, 2010.

[13] D. VREL : Synthèse des matériaux céramiques par combustion auto-entretenue de poudres (procédé SHS). Modélisation et application aux carbures de titane. Thèse de l'université de paris XIII, 1995.

[14] P. Massino: Some aspect in self-propagating high temperatur synthesis, ceramics international, 2004.

[15] R. Orrù, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, Materials Science and Engineering R,vol. 63(2009) p. 127–287.

[16] S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza, Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008, Science and Technology of Advanced Materials,vol. 10 issue 5(2009) p. 53001-53025.

[17] Z.A. Munir, Reaction synthesis processes: mechanisms and characteristics, Metallurgical Transactions A, vol.23 (1), p.7.

[18] V.M. Rosario, Production of a Thermal Barrier Material by Combustion Synthesis, M.A.Sc., University of Manitoba, (1998).

[19] A. P. Aldushin, A. G. Merzhanov, B. I. Khaikin, Some features of combustion of condensed systems with high-melting-point reaction products, Doklady Physical Chemistry, vol.204, (1972), p. 475.

[20] C. Vargel, Le comportement de l'aluminium et de ses alliages, Dunod Paris [1979].

[21] Al, ICDD-JCPDS 1997, carte n° 04-0787.

[22] α-Ti alpha, ICDD-JCPDS 1997, carte n° 44-1294.

[23] J. L. Murray; [ed.] « Phase Diagram of Binary Titanium Alloys »; ASM Int. Metal Park, Ohio (USA); 1987; p 12-24.

[24] O. Berteaux, Etude des mécanismes d'écrouissage et d'endommagement cyclique des alliages TiAl élaborés par métallurgie des poudres. Thèse de doctorat, Poitiers 2002.

[25] Huang S. –C., Metall. Trans.A, 23[1992], pp. 375.

[26] Ishikawa Y., Maruyama K. and Oikaw H., JOM, 33 [1992], pp. 1182.

[27] Nagai H., Tabahashi T. and Oikawa H., J. Mater. Sci., 25 [1990], pp. 629.

[28] Tabahashi, T., Nagai, H., Oikawa H., Mater. Sci. & Eng. À, 128 [1990], pp. 195.

[29] Morinaga M., Acta Metall. Mater., 38 [1990], pp. 25.

[30] Yamaguchi M., Umakoshi Y., Prog. Mater. Sci., 34 [1990], pp. 1.

[31] P. Duwez, J. L. Taylor, JOM, 1 [1952], pp.70.

[32] H. R. Ogden et al. Journal of Metall., 197 [1953], pp. 267.

[33] J. B. Mcandrew, H. D. Kessler, J. Metall., 18[1956], pp. 1348.

[34] Huang S.- C., Shih D. S., in Y.- W. Kim, R. R. Boyer [eds], Microstructure/Properties Relationships in Titanium Aluminides and Alloys, TMS, PA, 1990, pp. 105.

[35] Austin C., in Y. –W. Kim, R. Wangner, M. Yamaguchi [eds], Gamma Titanium Aluminum, TMS, PA, 1995, pp. 21.

[36] London B. et al., in R. Darolia J. J. Lewandowski, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Mirade and M. V. Nathal [eds], Structural Intermetallics, TMS, PA, 1993, pp. 151.

[37] Naka S., Thomas M., Sanchez C., Khan T., in M. V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, R. Wagner, and M. Yamaguchi [eds.], Structural Intermellics 1997, Th e Minerals & Materials Society, 1997, pp.313.

[38] Kawabata T., Tamura T., Izumi O., Acta Metall. Mater., 40 [1992], pp. 2557.

[39] Blackburn M. J., Smith M. P., Technical Rapport No. AFWAL - TR 82- 4086, US Air Force Wright Aeronautical Laboratories, 1982.

[40] Neroc- Partaix A, Menand A., Scripta Metall., 35 [1996], pp. 199.

[41] Wikipédia (page consultée le 20/03/2007). Matériau composite, [en ligne]. http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=4598

[42] Bahlouli N. Cours Matériaux Composites DESS Mécanique avancée et Stratégie industrielle.- 120p.

[43] Dermarkar S. (page consultée le 20/03/2007). Matériaux composites à matrice métallique, [en ligne et PDF].

http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/materiaux_composites_a_matrice_metallique/M250#M250-TNS.HTM

[44] Wikipedia (Novembre 2006) Wikipedia, the free encyclopedia [En ligne]

http://en.wikipedia.org/wiki/Metal_matrix_composite

[45] 0-8493-1343-0 Autar K. Kaw. -Mechanics ofComposite Materials. -Boca Raton : CRC Press Taylor & Francis Group, 2006. 466p

[46] Arnaud Kremer: étude du choix structurel d'outils coupants en diamant revêtu ou polycristallin massif pour l'usinage compétitif et environnemental des composites a matrice métalliques et renfort céramique particulaire (CMMp Al/SiC). Thèse de docteur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers ParisTech. Mai 2009.

[47] J. W. Kaczmar, K. Pietrzak, W. Wlosinski: The production and application of metal matrix composite matrials. Journal of Materials Processing technology 106, pp. 58-67; 2000.

[48] S. Dermarkar: Matériaux composites à matrice métallique. Techniques de l'Ingénieur, M 250, pp. 1-16; 2001.

[49] P. W. Ho, Q. F. Li, J. Y. H. Fuh: Evaluation of W–Cu metal matrix composites produced by powder injection molding and liquid infiltration. Materials Science and Engineering A 485, pp. 657-663; 2008.

[50] BHATT (R.T.). – Modulus, strenght and ther-mal exposure studies of FP-Al2O3/Alumi-num and FP-Al2O3/Magnesium composites (Études de module, de résistance et de sta-bilité à chaud de composites FP-Alumine/Aluminium et FP-Alumine/Magnésium). NASA Tech. Memorandum 82868, 1 tabl.,16 fig. (1982).

[51] S. H. Hong, B. K. Kim: Fabrication of W–20 wt % Cu composite nanopowder and sintered alloy with high thermal conductivity. Materials Letters 57, pp. 2761-2767: 2003.

[52] WILSON (R.). – Aluminium metal matrix composite for high speed diesel pistons (Composite à matrice aluminium pour pis-tons Diesel chargés). Diesel Progress 44, p. 4-6, 4 fig., sept. 1988.

[53] FOLGAR (F.), WIDRIG (J.E.) et HUNT (J.W.).– Design, fabrication and performance of fiber FP/Metal matrix composite connec-ting rods (Conception, fabrication et éva-luation de bielles composites à matrice métallique renforcées de fibres FP). SAETechnical paper series

N° 870406, 15 fig.,6 tabl., bibl., 9 réf., SAE 400 Common-wealth Drive, Warrendale, PA 15096, USA (1987).

[54] McDANELS (D.L.), SERAFINI (T.T.) et DiCARLO (J.A.). – Polymer, metal and ceramic matrix composites for advanced air-craft engine applications (Composites à matrice polymère, à matrice métallique et à matrice céramique pour applications moteurs dans les systèmes embarqués avancés). NASA Tech. Memorandum 87132 (1985).

[55] SORENSEN (J.P.) et WAITZ (C.R.). Alumi-nium matrix composite structures for fighter aircraft (Structures composites à matrice métallique pour avions de combat). SAWE paper N°

1689,13 fig., bibl., 8 réf., SAWE, Inc. 344 East J Street, Chula vista, California 92010, USA (1986).

[56] MOHN (W.R.) et VUKOBRATOVITCH (D.) Engineered metal matrix composites for

precision optical systems (Composites à matrice métallique conçus pour les sys-tèmes optiques de précision), SAMPE Journal, p. 26-35, 4 tabl., 15 fig., bibl., 13 réf., fév. 1988.

[57] CHARBONNIER (J.), DERMARKAR (S.), SANTARINI (M.), FAGES (J.) et SABATIE

(M.). High performance metal-matrix components manufactured by squeeze-cas-ting (Composants à matrice métallique et à performances élevées fabriqués par mou-lage-forgeage). Cast Reinforced Metal Composites, p. 127-32, 3 tabl., 6 fig., bibl., 3 réf., ASM International (1988).

[58] THAW (C.), MINET (R.), ZEMANY (J.) et ZWEBEN (C.). – Metal matrix composite microwave packaging components (Com-posants d'encapsulation hyperfréquence en composite à matrice métallique). SAMPE Journal, p. 40-3, 1 tabl., 8 fig., déc. 1987.

[59] C. R. Bowen and B. Derby, Selfpropagation high temperature synthesis of ceramic materials, university of oxford, 1996.

[60] Jeitschko, W., et al., Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-Phase), Mh. Chem.,

1963a, 94, 4, 672.

[61] Hug, G. and Fries, E., Theoretical and experimental study of the solubility of oxygen

in γ-TiAl and related phases, Gamma Titanium Aluminides, 1999, 125, Edité par Kim,Y.-W., Dimiduk, D. M. and Loretto, M. H., The Minerals, Metals & Materials Society.

[62] Mélanie, LAMIRAND. Métallurgie. Influence de l'oxygéne et de l'azote et du carbone sur la microstructure et la ductilité des alliages TiAl, université Paris XII-VAL DE MARNE. 2004.

[63] Ashby MF. In: Kelly A, Nicholson RB, editors. in: Strengthening methods in crystals. New York: Elsevier; 1971. p. 165.

[64] Aikin Jr RM, Christodoulou L. Scrpta Metall Mater 1991;25:9.

Annexes

Pattern : 00-004-0787 ***Radiation =*** 1.540600 ***Quality :*** High

Al

Aluminum
Aluminum, syn

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : Fm3m (225)

a = 4.04940

Z = 4

Mol. weight = 26.98
Volume [CD] = 66.40
Dx = 2.699
I/Icor = 3.62

Color: Light gray metallic
Sample preparation: The material used for the NBS sample was a melting point standard sample of aluminum prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA.
Analysis: The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9+ (by difference).
Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C.
General comments: Mineral species of doubtful validity, *Am. Mineral.*, **65** 205 (1980).
Data collection flag: Ambient.

Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume I, page 11 (1953)

CAS Number: 7429-90-5

Radiation : CuKa1
Lambda : 1.54056
SS/FOM : F9= 93(0.0108,9)

Filter : Beta
d-sp : Not given

2th	*i*	*h*	*k*	*l*
38.473	100	1	1	1
44.740	47	2	0	0
65.135	22	2	2	0
78.230	24	3	1	1
82.438	7	2	2	2
99.081	2	4	0	0
112.046	8	3	3	1
116.574	8	4	2	0
137.463	8	4	2	2

Pattern : 00-044-1294 ***Radiation =*** 1.540600 ***Quality :*** High

Ti

Titanium

Lattice : Hexagonal
S.G. : P63/mmc (194)

a = 2.95050
c = 4.68260

Z = 2

Mol. weight = 47.90
Volume [CD] = 35.30
Dx = 4.506
I/Icor = 0.90

Color: Gray
Sample source or locality: Sample was obtained from A.D. Mackay Inc.
General comments: Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 6.7%.
Additional pattern: Validated by calculated pattern.
Additional pattern: To replace 5-682.
General comments: Component of pyrotechnic boom powders.
Data collection flag: Ambient.

Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., ICDD Grant-in-Aid (1993)

CAS Number: 7440-32-6

Radiation : CuKa1
Lambda : 1.54056
SS/FOM : F17=387(0.0026,17)

Filter : Monochromator crystal
d-sp : Diffractometer
Internal standard : Si

2th	i	h	k	l
35.094	25	1	0	0
38.422	30	0	0	2
40.171	100	1	0	1
53.005	13	1	0	2
62.951	11	1	1	0
70.663	11	1	0	3
74.160	1	2	0	0
76.221	9	1	1	2
77.370	6	2	0	1
82.292	1	0	0	4
86.762	1	2	0	2
92.732	1	1	0	4
102.364	2	2	0	3
105.802	1	2	1	0
109.046	4	2	1	1
114.283	3	1	1	4
119.261	1	2	1	2

Pattern : 00-005-0678 ***Radiation =*** 1.540600 ***Quality :*** Questionable

AlTi

Aluminum Titanium

Lattice : Tetragonal
S.G. : P4/mmm (123)

a = 3.97600
c = 4.04900
Z = 2

Mol. weight = 74.88
Volume [CD] = 64.01
Dx = 3.885

General comments: Pattern indexed as cell type $L1_0$.
General comments: 55 atomic % Al.
Data collection flag: Ambient.

Duwez, Taylor., J. Met., volume 4, page 70 (1952)

Radiation : CuKa
Lambda : 1.54180
SS/FOM : F23= 2(0.2510,60)

Filter : Beta
d-sp : Other

2th	*i*	*h*	*k*	*l*
21.820	20	0	0	1
31.820	20	1	1	0
38.958	100	1	1	1
44.370	20	0	0	2
45.547	60	2	0	0
50.978	10	2	0	1
55.660	10	1	1	2
65.495	60	2	0	2
66.388	20	2	2	0
69.407	5	0	0	3
70.724	5	2	2	1
75.164	5	3	0	1
78.001	20			
79.631	60	3	1	1
83.307	20	2	2	2
91.983	5	3	1	2
98.737	10	0	0	4
101.319	10	4	0	0
112.766	20			
114.674	10	3	3	1
116.065	10			
118.892	10	4	0	2
119.659	10			
124.104	5	4	1	2
137.677	20			
141.068	60			
146.232	5	3	0	4
152.516	10	1	0	5
158.546	60	4	1	3
170.419	60			

Pattern : 00-037-1141 **Radiation =** 1.540600 **Quality :** Indexed

$Ti_3Al_2N_2$

Aluminum Titanium Nitride

Lattice : Hexagonal
S.G. : P31c (159)

a = 2.98750
c = 23.35000

Mol. weight = 225.68
Volume [CD] = 180.48
Dx = 2.076

Sample preparation: Compound formed at 1573 K.
Data collection flag: Ambient.

Schuster, J., Bauer., J. Solid State Chem., volume 53, page 260 (1984)

Radiation : CuKa
Lambda : 1.54180
SS/FOM : F26= 7(0.0650,58)

Filter : Not specified
d-sp : Not given

2th	i	h	k	l
15.235	50	0	0	4
34.787	30	1	0	1
35.522	50	1	0	2
37.914	60	1	0	4
38.525	60	0	0	10
39.918	100	1	0	5
41.927	100	1	0	6
44.337	50	1	0	7
46.945	50	1	0	8
49.763	50	1	0	9
52.727	10	1	0	10
55.980	50	1	0	11
59.485	50	1	0	12
62.132	60	1	1	0
62.996	10	1	1	2
*62.996	10	1	0	13
66.713	50	1	0	14
70.619	30	1	0	15
74.624	50	1	0	
75.631	60	1	1	10
76.303	10	2	0	5
77.736	50	2	0	6
82.648	10	0	0	
88.469	10	2	0	11
91.376	10	2	0	12
94.480	5	2	0	13
101.323	10			
101.498	10	2	0	15

Pattern : 00-037-1449 **Radiation =** 1.540600 **Quality :** High

Al_3Ti

Aluminum Titanium

Lattice : Body-centered tetragonal
S.G. : I4/mmm (139)

a = 3.85370
c = 8.58390
Z = 2

Mol. weight = 128.84
Volume [CD] = 127.48
Dx = 3.357

Additional pattern: To replace 26-39.
Data collection flag: Ambient.

Norby, P., Dept. of Inorganic Chemistry, Aarhus Univ., Denmark., Private Communication (1986)

Radiation : CuKa1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F12= 34(0.0161,22)

Filter : Monochromator crystal
d-sp : Guinier
Internal standard : Ge

2th	i	h	k	l
20.688	15	0	0	2
25.318	30	1	0	1
32.840	15	1	1	0
39.117	100	1	1	2
*39.117	100	1	0	3
42.071	50	0	0	4
47.127	95	2	0	0
54.260	15	2	1	1
62.903	5	2	1	3
64.977	70	2	0	4
68.831	55	2	2	0
74.914	40	1	1	6
82.207	65	3	0	3
*82.207	65	3	1	2

Pattern : 00-046-1200 ***Radiation =*** 1.540600 ***Quality :*** High

AlN

Aluminum Nitride

Lattice : Face-centered cubic

S.G. : Fm3m (225)

a = 4.04500

Z = 4

Mol. weight = 40.99

Volume [CD] = 66.18

Dx = 4.113

Sample source or locality: Al N powder with the wurtzite structure was provided by Tokuyama Soda Co. Ltd.
Sample preparation: Al N (wurtzite) powder was raised in pressure to 11.5-16.5 GPa and temperature to 1000-1600 C for 30-60 minutes, then quenched to ambient pressure and temperature; above 16.5 GPa and 1400 C, the cubic Al N phase forms.
Data collection flag: Ambient.

Vollstadt, H., Ito, E., Akaishi, M., Akimoto, S., Fukunaga, O., Proc. Jpn. Acad., Ser. B, volume 66, page 7 (1990)

Radiation : CuKa

Lambda : 1.54180

SS/FOM : F8=155(0.0064,8)

Filter : Not specified

d-sp : Diffractometer

2th	*i*	*h*	*k*	*l*
38.531	30	1	1	1
44.772	100	2	0	0
65.186	55	2	2	0
78.344	10	3	1	1
82.541	11	2	2	2
99.227	6	4	0	0
112.211	4	3	3	1
116.779	17	4	2	0

Pattern : 00-014-0451 ***Radiation =*** 1.540600 ***Quality :*** Blank

$AlTi_3$

Aluminum Titanium

Lattice : Hexagonal

S.G. : P63/mmc (194)

a = 5.77000

c = 4.62000

Z = 2

Mol. weight = 170.68

Volume [CD] = 133.21

Dx = 4.255

General comments: No superlattice reflections were observed at temperatures above 600 C.
Data collection flag: Ambient.

Goldak, Parr., Trans. Am. Inst. Min. Eng., volume 221, page 639 (1961)

Radiation : CuKa

Lambda : 1.54180

SS/FOM : F22= 2(0.1330,72)

Filter : Beta

d-sp : Not given

2th	*i*	*h*	*k*	*l*
26.347	4	1	0	1
31.027	2	1	1	0
35.922	20	2	0	0
39.011	25	0	0	2
41.167	100	2	0	1
53.922	18	2	0	2
64.678	18	2	2	0
72.033	30	2	0	3
76.156	2	4	0	0
77.926	30	2	2	2
79.551	18	4	0	1
83.572	4	0	0	4
89.000	4	4	0	2
94.499	4	2	0	4
105.145	10	4	0	3
112.766	18	4	2	1
117.089	18	2	2	4
123.611	4	4	2	2
125.107	10	2	0	5
135.591	25	6	0	0
145.767	40	4	2	3
159.333	18	6	0	2

Pattern : 00-038-1420 ***Radiation =*** 1.540600 ***Quality :*** High

TiN

Titanium Nitride
Osbornite, syn

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : Fm3m (225)

a = 4.24173

Z = 4

Mol. weight = 61.91
Volume [CD] = 76.32
Dx = 5.388

Sample source or locality: The sample was obtained from City Chemical Corporation, NY, USA.
Structure: The structure was determined by Christensen (1).
Color: Dark greenish brown
Temperature of data collection: The mean temperature of data collection was 26.2 C.
Additional pattern: To replace 6-642 (2).
Analysis: No impurity found by SEM with Energy Dispersive Spectrometer (EDS).
Data collection flag: Ambient.

Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., NBS, Gaithersburg, MD, USA., ICDD Grant-in-Aid (1987)

CAS Number: 12033-66-8

Radiation : CuKa1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F10=176(0.0057,10)

Filter : Monochromator crystal
d-sp : Diffractometer
Internal standard : Si

2th	i	h	k	l
36.663	72	1	1	1
42.597	100	2	0	0
61.814	45	2	2	0
74.070	19	3	1	1
77.964	12	2	2	2
93.173	5	4	0	0
104.677	6	3	3	1
108.611	14	4	2	0
125.678	12	4	2	2
141.320	7	5	1	1

Pattern : 00-050-0726 ***Radiation =*** 1.540600 ***Quality :*** High

$Al_{0.64}Ti_{0.36}$

Aluminum Titanium

Lattice : Tetragonal
S.G. : P4/mmm (123)

a = 4.02960
c = 3.95610
Z = 4

Mol. weight = 34.51
Volume [CD] = 64.24
Dx = 3.569

General comments: High-temperature phase.
Unit cell: Reference reports: a=4.030(1), c=3.955(1).
General comments: Cell parameters generated by least squares refinement.
Sample preparation: Prepared by melting the pure elements at 1300 C in a quartz ampoule.
Data collection flag: Ambient.

Braun, J., Ellner, M., Predel, B., J. Alloys Compds., volume 203, page 189 (1994)

Radiation : CuKa1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F26= 12(0.0350,64)

Filter : Not specified
d-sp : Guinier
Internal standard : Si

2th	i	h	k	l
22.044	3	1	0	0
31.670	3	1	0	1
38.923	100	1	1	1
44.948	33	2	0	0
45.848	16	0	0	2
50.599	1	2	1	0
51.421	1	1	0	2
56.033	1	2	1	1
65.464	9	2	2	0
66.165	20	2	0	2
70.650	1	2	1	2
78.853	17	3	1	1
80.167	7	1	1	3
83.563	8	2	2	2
99.723	1	4	0	0
102.343	1	0	0	4
113.065	2	3	3	1
114.401	4	3	1	3
117.527	1	4	2	0
118.246	2	4	0	2
120.351	2	2	0	4
139.822	3	4	2	2
142.863	1	2	2	4
166.979	1	5	1	1
176.308	1	3	3	3
	1	1	1	5

Pattern : 00-046-1212 **Radiation =** 1.540600 **Quality :** High

α-Al_2O_3

Aluminum Oxide
Corundum, syn

Lattice : Rhombohedral
S.G. : R-3c (167)

Mol. weight = 101.96
Volume [CD] = 254.81
Dx = 3.987

a = 4.75870
c = 12.99290
Z = 6

Sample source or locality: The sample is an alumina plate as received from *ICDD*.
General comments: Unit cell computed from d_{obs}.
Optical data: A=1.7604, B=1.7686, Sign=-
Data collection flag: Ambient.

Huang, T., Parrish, W., Masciocchi, N., Wang, P., Adv. X-Ray Anal., volume 33, page 295 (1990)

Radiation : CuKa1
Lambda : 1.54056
SS/FOM : F25=358(0.0028,25)

Filter : Not specified
d-sp : Diffractometer

2th	i	h	k	l
25.579	45	0	1	2
35.153	100	1	0	4
37.777	21	1	1	0
41.676	2	0	0	6
43.356	66	1	1	3
46.176	1	2	0	2
52.550	34	0	2	4
57.497	89	1	1	6
59.741	1	2	1	1
61.118	2	1	2	2
61.300	14	0	1	8
66.521	23	2	1	4
68.214	27	3	0	0
70.420	1	1	2	5
74.299	2	2	0	8
76.871	29	1	0	10
77.226	12	1	1	9
80.422	1	2	1	7
80.700	2	2	2	0
83.217	1	3	0	6
84.359	3	2	2	3
85.143	1	1	3	1
86.363	2	3	1	2
86.503	3	1	2	8
88.997	9	0	2	10