



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



## Université Amar Thelidji- Laghouat

FACULTE : Technologie

DEPARTEMENT : Génie Mécanique

DOMAINE : Sciences et Technologies.

FILIERE : Génie Mécanique

OPTION : Génie Des Matériaux

### MEMOIRE DE MASTER

#### Thème

*Evolution de la microstructure et les  
Propriétés mécaniques d'un alliage traité  
Ti-6Al-4V*

Présenté par :

SACI Takieddine Maamar

BOUKHALKHAL Abir

Encadre Par :

KAOUKA Alaeddine

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	qualité
Zidelmal Sami	MCA	Présidente
Noureddine Mustapha	MCB	Examinateur
Kaouka Alaeddine	MCA	Promoteur

Promotion : 2021/2022

## *Sommaire*

---

Résumé .....	I
Remerciements.....	II
Dédicace .....	III
Liste de figures.....	VI
Liste des tableaux.....	V

---

## **Chapitre I**

---

<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>I. Présentation Des Alliages De Titane</b>	<b>3</b>
<b>I. 1. Généralités Sur Le Titane et Ses Alliages</b>	<b>3</b>
<b>I.1.1.Historique</b>	<b>3</b>
<b>I.2. Le Titane et ses alliages</b>	<b>5</b>
<b>I.2.1. Les intermétallique a base Ti6Al4V</b>	<b>6</b>
<b>I.3. Procèdes De Fabrication</b>	<b>8</b>
<b>I.3.1. Le Procédé Kroll</b>	<b>8</b>
<b>I.3.2. Procédé du Hunter</b>	<b>9</b>
<b>I.3.3. Le Procédé Armstrong</b>	<b>10</b>
<b>I.3.4. Le Procédé TiRO</b>	<b>11</b>
<b>I.4. Les Application Des Alliages De Titane</b>	<b>12</b>
<b>I.4.1 Aéronautiques</b>	<b>12</b>
<b>I.4.2 Biomédicales</b>	<b>14</b>
<b>I.5. Le diagramme de phases à l'équilibre Ti-Al</b>	<b>15</b>
<b>I.5. L'alliage de Ti6Al4V</b>	<b>18</b>
<b>I.6. Différentes Microstructures D'alliage De Titane</b>	<b>19</b>
<b>I.7. Influence De La Teneur En Aluminium Et De La Microstructure</b>	<b>20</b>
<b>I.7.1. Influence de la Teneur en Aluminium</b>	<b>20</b>
<b>I.7.2. Influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques</b>	<b>21</b>
<b>I.7.2.1. Propriétés mécaniques en traction</b>	<b>22</b>
<b>I.7.2.2. Résistance au fluage</b>	<b>22</b>
<b>I.7.2.3. Ténacité et ductilité</b>	<b>23</b>

---

## **Chapitre II**

---

<b>II.1. Introduction</b>	<b>27</b>
<b>II.2. Traitement thermochimique</b>	<b>27</b>

## *Sommaire*

---

<b>II.2.1. La technique TRD</b>	28
<b>II.2.2 Traitements de surface sur l'alliage de titane</b>	28
<b>II.3. Alliage de niobium</b>	29
<b>II.4. Le processus de diffusion</b>	30
<b>II.4.1. Fonctionnement de l'activateur</b>	34
<b>II.5. Procédures expérimentales</b>	35
<b>II.5.1 Matériaux utilisés</b>	35
<b>II.5.2. Préparation des échantillons de titane</b>	36
<b>II.5.3. Préparation de la poudre pour la diffusion</b>	37
<b>II.6. Observations microstructurales</b>	38
<b>II.6.1 Caractérisation mécanique</b>	39
<b>II.6.1.1 Microdureté</b>	39

---

## **Chapitre III**

---

<b>III.1. Calculs pré-expérimentaux utilisant les lois de Fick</b>	43
<b>III.3. Observation en Microscopie Electronique à Balayage</b>	47
<b>III.4. Analyse par diffraction des rayons X</b>	52
<b>III.5 .Caractérisation mécanique de l'alliage traité Ti-6Al-4V</b>	53
<b>III.5.1 Essai de micro dureté Vickers</b>	53
<b>Conclusion Générale</b>	57
<b>Liste Références Bibliographiques</b>	

## Résumé

### ملخص

يهدف هذا العمل لدراسة البنية المجهرية والتوصيف الميكانيكي لسبائك التيتانيوم المعالج عن طريق معالجة السطح: بالنيوبيوم، عند درجة حرارة 1200 درجة مئوية لمدة 4 ساعات. العينات تم توصيفها بالمجهر البصري والمجهر الضوئي الإلكتروني وكذلك حيود الأشعة السينية. أهم النتائج المتحصل عليها من انتشار النيوبيوم في سبيكة التايتنوم، هي تعديل البنية المجهرية السطحية، فقد أصبحت رقائقه  $\alpha + \beta$ .

كتوصيف ميكانيكي، وجدنا أن الصلادة الدقيقة لسبيكة التيتانيوم زادت نسبياً بعد المعالجة. وبهذا، تمت دراسة البنية المجهرية لسبيكة التيتانيوم Ti-6Al-4V وبعض مع وبدون نيوبيوم وبعض الخواص الميكانيكية مثل الصلادة. **الكلمات المفتاحية:** سبائك التيتانيوم، النيوبيوم، الانتشار، البنية المجهرية، الصلادة الدقيقة

## Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier la microstructure et les propriétés mécaniques de l'alliage de titane traité Ti-6Al-4V via un traitement de surface: par le niobium (Nb), à une température de 1200 °C pendant un temps de maintien de 4 heures. Les échantillons sont caractérisés par microscope optique et MEB ainsi que par diffraction des rayons X. Les résultats les plus importants sont obtenus lors de l'utilisation de Ti-6Al-4V Al puisque la diffusion de Nb, a modifié la microstructure en surface, il est devenu lamellaire  $\alpha + \beta$ . En tant que propriétés mécaniques, nous avons constaté que la micro dureté a augmenté légèrement (relativement) après le traitement. En conséquence, la microstructure et certaines propriétés mécaniques de l'alliage Ti-6Al-4V avec et sans Nb ont été étudiées.

**Mot clé :** alliage de titane, niobium, diffusion, microstructure, micro dureté.

## Abstract

The aim of this work is to study the microstructure and the mechanical properties of the treated titanium alloy Ti-6Al-4V via a surface treatment: by niobium (Nb), (diffuse element) and the titanium alloy as a substrate. Nb is diffused over the surface of the substrate at temperature of 1200 °C for a holding time of 4 hours. The samples are characterized by optical microscope and SEM as well as by X-ray diffraction. The most important results are obtained when using Ti-6Al-4V Al since the diffusion of Nb has modified the surface microstructure, it has become lamellar  $\alpha + \beta$ . As mechanical properties, we found that the micro hardness increased slightly after treatment. Thus, the microstructure and some mechanical properties of the Ti-6Al-4V alloy with and without Nb were studied.

**Key words:** titanium alloy, niobium, diffusion, microstructure, micro hardness.



# *Remerciements*

*Nos remerciements vont d'abord à Allah, Le tout puissant,  
Pour nous avoir donné la volonté Et le courage pour accomplir  
Nos études.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements  
Et ma gratitude au superviseur  
**Kaouka ala eddin**  
L'encadrer pendant la période du mémoire de fin d'études*

*Et n'oubliez pas aussi de remercier le prof  
**Daas Ahmed***

*De nous avoir aidés durant ce travail*

*Ainsi nous exprimons notre reconnaissance à tous les  
membres de jury d'avoir accepté de lire ce mémoire*

***Ms Zidelmel Sami, Ms Nouredine Moustapha***

*Nous remercions également le "Laboratoire de Génie des procédés"*

*Affilié à l'Université de Laghouat et faisant partie de la  
plateforme d'analyses physico-chimiques de Laghouat, pour lui  
avoir donné l'opportunité de réaliser les travaux appliqués.*

*Finalement, je remercie tous ceux qui ont contribué  
De près ou de loin à la réalisation du ce travail.*



# Dédicace

## **MON TRÈS CHER PÈRE**

*Autant de phrases et d'expressions aussi éloquentes soit-elles ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance. Tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. Ta patience sans fin, ta compréhension et ton encouragement sont pour moi le soutien indispensable que tu as toujours su m'apporter. Je te dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester ta fierté et ne jamais te décevoir. que Dieu le tout puissant te préserve, t'accorde santé, bonheur, quiétude de l'esprit et te protège de tout mal.*

## **A MA TRÈS CHÈRE MÈRE**

*Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi. Tu m'as comblé avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, tu as toujours été présente à mes côtés pour me consoler quand il fallait. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçois ce travail en signe de ma vive reconnaissance et mon profond estime. Puisse le tout puissant te donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te combler à mon tour.*

*A mon cher frère*

***Omar Farouk**, ma force*

*A MES CHERS et Adorable SOEURS*

***Amel, Dr.FouFou***

*À mon cher ami et partenaire **Takiedinne Maamar** d'affaires, je souhaite tout le bonheur du monde. Tout mon amour pour ta merveilleuse famille, merci beaucoup*

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, Je vous dis merci.*



***Abir.....***



# *Dédicace*

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut  
Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la  
reconnaissance ...*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A mes chers et respectueux **PARENTS***

*Mon soutien moral et source de joie et d bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié  
Pour me voir réussir à toi **MON PERE.***

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, ma vie et mon bonheur :*

**MAMAN**

*Que j'adore.*

*Puisse ALLAH tout puissant vous garder et vous procurer santé et bonheur*

*A MES CHERS et Adorable **SOEURS :***

**Yakout, Sirin**

**A MES CHERS FRERES**

**Abdelkader, Mohamed**

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible,  
Je vous dis merci.*

***Takieddine Maamar.....***



## *Liste des Figures*

---

---

### Chapiter I

---

---

<b>Figure I. 1 :</b> Cristallographie du titane-----	4
<b>Figure I.2 :</b> Schéma et réactions du procédé Kroll de production d'éponges de titane-----	8
<b>Figure I.3 :</b> L'organigramme du processus Armstrong pour la production de Ti -----	9
<b>Figure I.4 :</b> Procédé TiRO -----	10
<b>Figure I.5 :</b> Evolution du pourcentage de titane utilisé dans les avions Boeing-----	11
<b>Figure I.6 :</b> Exemple d'application des alliages de titane dans le domaine de l'aéronautique -----	12
<b>Figure I.7 :</b> L'utilisation de dispositifs médicaux et les biomatériaux métalliques utilisés-----	13
<b>Figure I.8:</b> Diagramme de phase Ti – Al d'après Murray -----	14
<b>Figure I.9 :</b> Diagramme de phase Ti - Al révisé par Mc Cullough et al -----	16
<b>Figure I.10:</b> Micrographies optiques des différentes microstructures de l'alliage Ti – 48Al –2Cr-----	19
<b>Figure I.11 :</b> Diagramme de phases Ti – Al montrant les températures de traitement pour l'obtention de chaque type de microstructure-----	19
<b>Figure I.12 :</b> Influence de la teneur en aluminium sur l'allongement à rupture -----	20
<b>Figure I.13 :</b> Courbes contrainte/déformation montrant l'évolution des propriétés de traction à la température ambiante d'un alliage $\gamma$ biphasé Ti-47Al-1Cr-1V-2,5Nb avec différentes microstructures -----	21
<b>Figure I.14 :</b> Vitesse de déformation en fluage en fonction de la déformation pour différentes microstructures. Les tests sont réalisés à l'air à 815 °C avec $\sigma = 150$ MPa -----	22
<b>Figure I.15 :</b> Évolution de la ductilité et de la ténacité des alliages à base $\gamma$ en fonction de la de la taille du grain $\gamma$ -	23

### Chapitre II

---

---

<b>Figure II.1 :</b> Niobium -----	26
<b>Figure II.2 :</b> Diagramme de phase Ti-Nb -----	27
<b>Figure II.3 :</b> Processus de diffusion -----	28
<b>Figure II.4 :</b> Processus de diffusion interstitielle -----	28
<b>Figure II.5 :</b> Polisseuse-----	33

## *Liste des Figures*

---

<b>Figure II.6 :</b> Bain ultrasonique-----	34
<b>Figure II.7 :</b> Appareil pour observation microstructurale-----	35
<b>Figure II.8 :</b> La diffraction des rayons X -----	36
<b>Figure II.9 :</b> Microdureté-----	36

---

## **Chapitre III**

---

<b>Figure III.1:</b> Coupe transversale d'un échantillon de titane Ti-6Al4V avec niobium (Nb) pendant 4 h à 1200 °C-----	39
<b>Figure III.2:</b> Il lustration des conditions aux limites de l'expérience Ti avec diffusion de Nb-----	40
<b>Figure III.3:</b> L'évolution de la profondeur de diffusion du niobium en fonction de du temps-----	41
<b>Figure III.4:</b> Image MEB de diffusion Nb -Ti-6Al-4V Al 1100 °C (ancien travail)-----	43
<b>Figure III.5 :</b> Image MEB de diffusion Nb-Ti-6Al-4V Al 1100 °C -----	43
<b>Figure III.6 :</b> Image MEB de diffusion Nb-Ti-6Al-4V Al 1200 °C -----	44
<b>Figure III.7 :</b> Diffraction des rayons X (a Ti- Nb b ) Ti-Nb -----	47
<b>Figure III.8 :</b> Indentation Vickers -----	49

## *Liste de Tableaux*

---

---

### **Chapitre I**

---

<b>Tableau I.1</b> : Les propriétés mécaniques du titane et de ses alliages .....	5
<b>Tableau I.2</b> : Composition chimique du Ti6Al4V.....	17

### **Chapitre II**

---

<b>Tableau II.1</b> : Énergie d'activation et de diffusion de Nb en Ti.....	31
<b>Tableau II.2</b> : Caractéristiques de poudre de Nb utilisé .....	32
<b>Tableau II.3</b> : Caractéristiques chlorure d'ammonium .....	32

### **Chapitre III**

---

<b>Tableau III.1</b> : Coefficient de diffusion de Nb .....	39
<b>Tableau III.2</b> : Calcul des coefficients de diffusion de Nb dans la phase $\beta$ de titane à 1200 °C .....	40
<b>Tableau III.3</b> : Temps de traitement correspondant aux profondeurs .....	41
<b>Tableau III.4</b> : Valeurs de micro-dureté de Ti-6Al-4V Al-Nb.....	48

### *Introduction Générale*

Actuellement, dans le monde, il existe une forte demande de biomatériaux complexes pour des applications biomédicales, et la nécessité d'améliorer la caractérisation et les propriétés de ces matériaux augmente de jour en jour. Le titane est un de ces matériaux qui présente un grand intérêt en raison de ses excellentes propriétés et il est largement utilisé dans le domaine biomédical et dans l'industrie tel que l'aéronautique et l'aérospatial.

Cependant, le titane présente certains inconvénients, dans certaines applications, ces propriétés doivent être améliorées.

De plus, le titane a une faible résistance à l'usure. Avec cette motivation, un traitement superficiel peut être effectué afin de modifier la surface d'échantillons de titane. Les traitements de surface ont pour but d'améliorer les propriétés de surface du titane commercial.

Ce travail vise à obtenir des surfaces à haute teneur en alliages bitagéniques. Diffusé sur l'alliage commercial Ti-64 (Composé de Ti-6Al-4V). Nb a été utilisé sous forme de poudre afin d'augmenter la surface de contact et ainsi optimiser la diffusion. Différentes expériences ont été menées pour répondre aux objectifs. Nb va diffuser sur des échantillons Ti-6Al-4V à 1200 °C pendant 4 heures.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la modification de surface de l'alliage de titane par diffusion de Nb. Pour atteindre cet objectif, les étapes partielles suivantes sont proposées :

-Effectuer la modification microstructurale du substrat utilisé (Ti-6Al-4V) au moyen de la diffusion du (Nb)sélectionné.

-Caractériser la structure des alliages de Ti après diffusion de Nb en ce qu'ils se comportent comme un biomatériau.

Ce travail vise à modifier les propriétés microstructurales d'une surface d'échantillons de Ti-6Al-4V, caractérisées par microscopie optique, microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons

## *Introduction Générale*

---

X. En particulier les expériences à 1200 °C pendant 4h au moyen de la diffusion, des surfaces avec des phases  $\alpha + \beta$  ont été créées, à la fois équiaxiales et lamellaires et remplissant ainsi les objectifs fixés dans le projet.

Alors, ce travail est d'étudier les propriétés et la microstructure de nouvelles surfaces de titane modifiées par modification de surface par des traitements de diffusion de niobium. Ce travail est destiné à être accompli pour des applications biomédicales dans le but d'obtenir de nouvelles surfaces de Ti avec des améliorations dans certaines propriétés préoccupantes, telles que la biocompatibilité. Cet objectif principal de l'investigation est atteint au moyen des objectifs partiels suivants :

Concevoir différentes formulations de modifications de surface sur le titane sous différents traitements de diffusion.

Les propriétés mécaniques sont mesurées à la fois sur la surface et sur la section pour avoir une réponse globale sur la dureté afin d'être comparée à l'alliage de titane. Cette caractérisation expérimentale permettra de corrélérer l'influence des traitements de diffusion effectués.

## I. Présentation Des Alliages De Titane

### I. 1. Généralités Sur Le Titane et Ses Alliages

#### I.1.1.Historique

Le titane a été découvert pour la première fois en Angleterre en 1791 par Gregor, ecclésiastique et minéralogiste amateur. En 1795, Klaproth, un chimiste allemand, analysé rutile de Hongrie et a identifié un oxyde d'un élément inconnu, le même que celui signalé par Gregor. Klaproth a nommé l'élément titane d'après les Titans, les puissants fils de la terre dans la mythologie grecque [1].

Il a fallu attendre l'année 1939 pour que le Professeur luxembourgeois Wilhelm Justin KROLL dépose un brevet pour un procédé de réduction par carbo-chloruration de l'oxyde de titane ce qui a permis la production du titane à des coûts raisonnables [1].

Le titane est un métal de transition du groupe IV, période 4 dans le tableau périodique des éléments, c'est un élément chimique métallique dans le tableau périodique de symbole Ti et de numéro atomique égale 22.

Comme tous les métaux de transition, le titane remplit progressivement une sous-couche électronique (d) en dessous d'une sous-couche (s) saturé conformément à la règle de Klechkowski (Ti : Titane :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ ) [2].

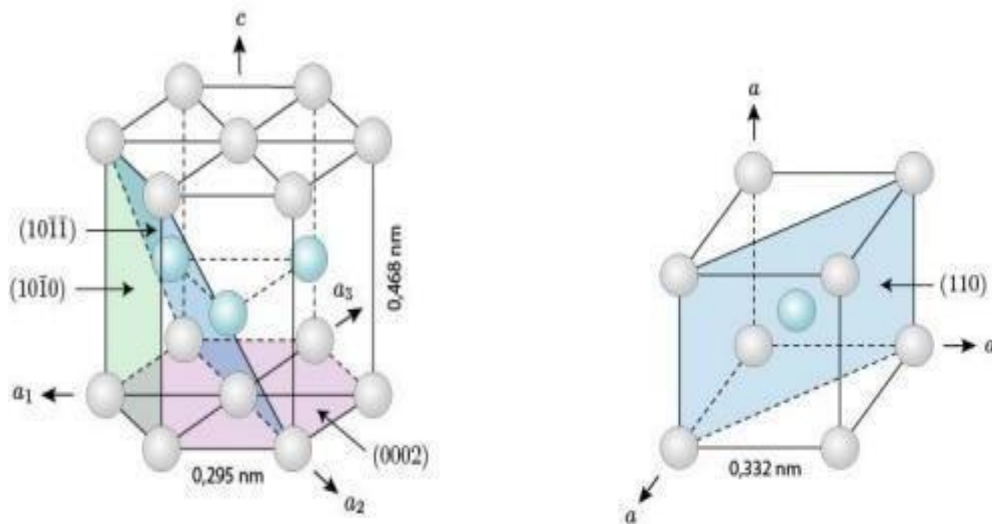
Le titane dit commercialement pur, est en réalité un alliage avec un maximum de 1% d'autres atomes. Son point de fusion est de 1668°C à l'état pur, il est siège de transformation allotropique de type martensitique au voisinage de 882 °C (température de transition  $\alpha \rightarrow \beta$ , appelée transus  $\beta$ ) :

En dessous de cette température, la structure cristallographique est hexagonale pseudo compacte, elle est appelée  $\alpha$ . Au-dessus de cette température la structure cristallographique est cubique centrée, elle est appelée  $\beta$  [2].

La température exacte de transformation est largement influencée par les éléments alliés au titane :

- éléments d'additions qui stabilisent la phase  $\alpha$  (éléments alpha gènes comme : Aluminium, gallium, germanium, carbone, bore, oxygène et nitrogène).

- éléments d'additions qui stabilisent la phase  $\beta$  (éléments beta gènes : Molybdène, vanadium, niobium, fer, cobalt, nickel, cuivre).
- éléments d'additions qui sont neutre par rapport à la structure cristallographique du titane (comme le zirconium Zr).



Structure cristalline hexagonale compacte  
(forme  $\alpha$ )

Structure cristalline cubique centrée  
compacte (forme  $\beta$ )

**Figure I. 1 :** Cristallographie du titane [2].

Les propriétés de l'alliage dépendent de sa composition, des proportions relative des phases  $\alpha$  et  $\beta$ , du traitement thermique et des conditions des processus thermomécaniques.

Par exemple les alliages  $\beta$  ont un faible module d'élasticité et une résistance supérieure à la corrosion.

L'alliage Nickel-Titanium, souvent appelé NITINOL (Ni : Nickel, Ti Titanium, NOL National Ordnance Laboratory, le laboratoire où Buehler à découvert cet alliage), est un alliage composé de 55% de Nickel et de 45% de Titane. L'alliage possède la propriété de mémoire de forme grâce à la transformation martensitique thermoélastique [2].

## I.2. Le Titane et ses alliages

Le titane est un métal léger dont la masse volumique ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ) se situe entre celles de l'aluminium ( $2,7 \text{ g/cm}^3$ ) et du nickel ( $8,9 \text{ g/cm}^3$ ) ou du fer ( $7,8 \text{ g/cm}^3$ ). Le titane est un métal de transition léger, résistant, d'un aspect blanc, qui résiste à la corrosion. On trouve cet élément dans de nombreux minerais mais ses principales sources sont le rutile et l'ilménite. Il appartient au groupe des titanes avec le zirconium (Zr), le hafnium (Hf) et le rutherfordium (Rf). Les propriétés industriellement intéressante du titane sont sa bonne résistance à la corrosion, comme mentionné auparavant, il est souvent associée à la résistance à l'érosion et au feu, la biocompatibilité, mais aussi ses propriétés mécaniques (résistance, ductilité, fatigue, etc.) qui permettent notamment de façonner des pièces fines et légères [3].

Le nom de l'alliage	Microstructure	module d'élasticité (Gpa)	Résistance à la rupture (Mpa)	Limite élastique (Mpa)
Ti	Alpha	105	692	785
Ti-6Al-4V	alpha/beta	110	692	960 – 970
Ti-6Al-7Nb (protasul100)	alpha/beta	105	850 – 900	1024
Ti-5Al-2.5Fe	alpha/beta	110	921	1033
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	Metastable beta	74 – 85	914	1060 – 1100
Ti-15Mo-5Zr-3Al	Metastable beta Aged beta+alpha	82 100	771 1215	812 1310
Ti-Zr	Cast alpha/beta	N/A	N/A	900
Ti-13Nb-13Zr	alpha/beta	79	900	1030
Ti-15Mo-3Nb-0.3O (21SRx)	Métastable beta+silicides	82	1020	1020
Ti-35Nb-5Ta-7Zr (TNZT)	Métastable beta	55	530	590
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0.4O (TNZTO)	Métastable beta	66	976	1010
Os humain	Composite Viscoélastique	10 – 40	-	90 - 140

**Tableau I.1** : Les propriétés mécaniques du titane et de ses alliages [2].

Le tableau 1 montre quelques propriétés mécaniques du titane et de ses alliages tels que : Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb, Ti-5Al-2.5Fe, Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF), Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-Zr, et Ti-13Nb-13Zr.

### I.2.1. Les intermétalliques à base Ti6Al4V

Un intermétallique peut se définir comme un composé formé d'au moins deux éléments métalliques et possédant une structure cristalline ordonnée à longue distance.

Les intermétalliques se forment en mettant en jeu des liaisons métalliques entre atomes de métaux différents.

Les liaisons, ainsi formées, sont plus fortes que les liaisons métalliques entre atomes similaires ce qui implique une structure cristalline ordonnée limitant la mobilité des dislocations.

Ainsi, cette faible mobilité des dislocations engendre des propriétés intéressantes à haute température telles qu'une meilleure résistance mécanique, une bonne tenue au fluage ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation. Les intermétalliques à base TiAl sont donc des matériaux adaptés aux besoins actuels de l'industrie aéronautique et automobile en remplacement des alliages de titane et des superalliages à base nickel [3].

Ils présentent une très faible masse volumique (deux fois inférieure à celle des superalliages) et ont le potentiel de remplacer les superalliages dans la gamme de température d'utilisation (700 – 950 °C). Ils permettent ainsi un gain de masse conséquent tout en conservant des propriétés mécaniques remarquables jusqu'à de très hautes températures. Parmi ces propriétés on peut citer :

- Une limite élastique spécifique (limite élastique / masse volumique,  $\sigma/\rho$ ).
- Une grande rigidité spécifique (module d'élasticité / masse volumique,  $E/\rho$ ).
- Une bonne résistance à l'oxydation.
- Une bonne résistance au feu.
- De bonnes propriétés de fluage.

Les aluminures de titane souffrent cependant d'une faible ductilité à température ambiante et apparaît également que la température maximale d'utilisation pour ces alliages est déterminée par la résistance à l'oxydation. L'amélioration de la résistance à l'oxydation est donc un facteur clé dans l'augmentation de

La température d'utilisation. Certaines recherches en cours sont donc focalisées sur l'amélioration de ces défaillances tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques à haute température [3].

### **I.3. Procèdes De Fabrication**

De nombreuses méthodes sont utilisées pour la production de poudre métallique Ti. La poudre Ti est donc le produit de procédés d'extraction qui produisent du métal primaire en utilisant du tétrachlorure de titane ( $TiCl_4$ ) ou du dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) comme matière première [4,5].

Les procédés de fabrication de poudre de titane directement en tant que produits métallurgiques extractifs comprennent la fabrication de Ti de  $TiCl_4$ , de  $TiO_2$  purifié et/ou de laitier de titane amélioré avec une teneur en  $TiO_2$  supérieure à 90 %.

Le laitier de titane amélioré (UpGraded titanium Slag UGS) est l'un des produits fondamentaux de la réduction carbothermique du minerai de titane tel que l'ilménite.

Le rutile naturel et le rutile synthétique sont également inclus dans cette catégorie de matières premières.

Ces processus peuvent être catégorisés :

#### **I.3.1. Le Procédé Kroll**

Le procédé Kroll est aujourd'hui le procédé le plus utilisé dans l'industrie parce qu'il évite le danger de la manipulation du sodium. Néanmoins, il reste une étape de production délicate en raison du caractère fortement exothermique de formation du  $TiCl_4$  et de la complexité des traitements chimiques [22].

Le  $MgCl_4$  est progressivement retiré du réacteur et recyclé dans un bain électrolytique en magnésium et chlore.

Une fois la réaction de réduction terminée, l'éponge subit différents traitements : broyage, concassage, découpage etc. elle est également débarrassée des sels de magnésium soit par lavage à l'acide chlorhydrique et séchage soit par distillation sous vide (entre 1000 °C et 1065 °C pendant 85 heures) [22].

Le schéma suivant présente le procédé de Kroll.

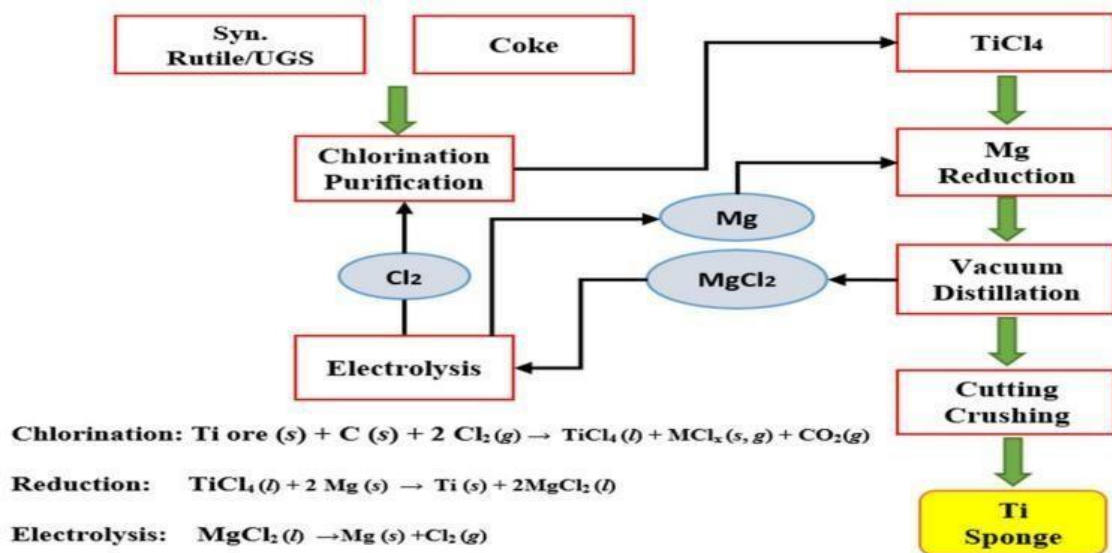


Figure I.2 : Schéma et réactions du procédé Kroll de production d'éponges de titane [7].

### I.3.2. Procédé du Hunter

Le processus populaire établi sur la réduction  $TiCl_4$  en utilisant Na est le processus Hunter. Les procédés Hunter et Kroll sont assez similaires en ce sens qu'ils sont considérés comme des procédés thermochimiques basés sur la réduction de  $TiCl_4$  pour produire du Ti [6]. Sur le plan économique, le processus Hunter est considéré comme non concurrentiel par rapport au processus Kroll. La principale difficulté est que pour produire une mole de Ti en réduisant  $TiCl_4$  nécessite quatre moles de Na, alors que seulement deux moles de Mg sont nécessaires pour 1 mole de Ti [9].

En outre, la production de Na par électrolyse minérale est au moins aussi coûteuse que celle de Mg. Ces problèmes rendent le traitement de Na plus coûteux que l'utilisation de Mg. Cependant, le procédé Hunter peut également produire de la poudre de Ti au lieu de l'éponge Ti.

Dans le procédé Hunter,  $TiCl_4$  et Na sont progressivement introduits dans le réacteur.

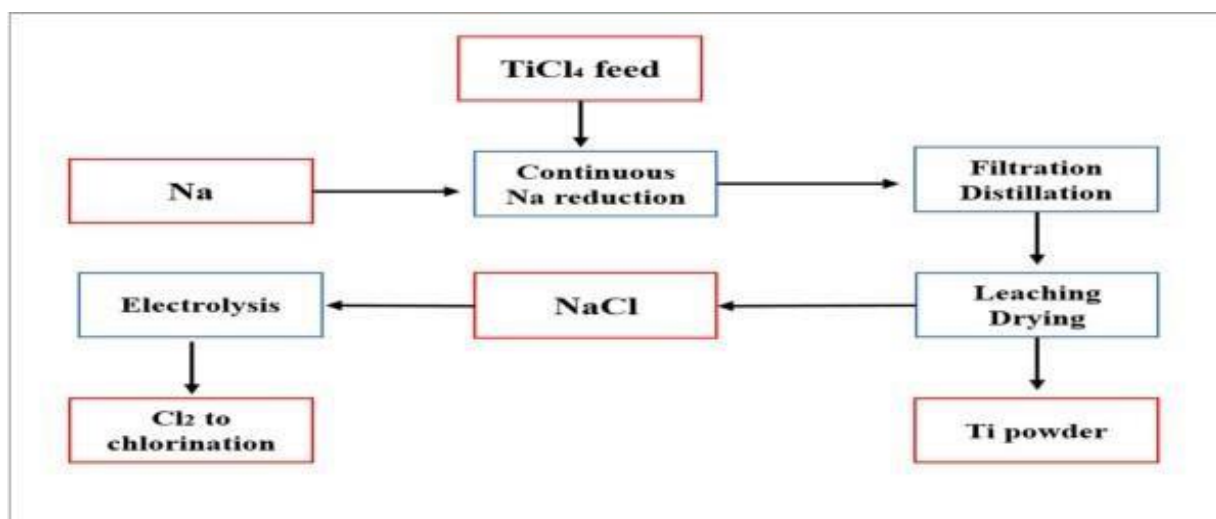
Le processus est généralement effectué sur 800 °C [7,10]. Ti est formé à la surface du bain fondu, où le gaz  $TiCl_4$  est exposé au Na. Les cristaux Ti se forment alors et sont fixés au fond du bain liquide. Selon les paramètres de fonctionnement, certaines particules Ti peuvent former de l'éponge Ti, tandis que d'autres sont déposées sous forme de poudre Ti. La pureté de la poudre produite par le procédé Hunter est souvent plus élevée (99 %) [9,8].

### I.3.3. Le Procédé Armstrong

Le processus Armstrong est considéré comme le processus le plus avancé. Il utilise les mêmes réactions que le procédé Hunter [11].

Par conséquent, l'avantage crucial du procédé Armstrong [12] est la continuité de l'opération, en pompant le sodium fondu dans le réacteur pour réagir en continu avec le gaz  $TiCl_4$ . La poudre Ti et le NaCl qui en résulte sont collectés dans le réacteur par le puits de sel. Une fois que le liquide non réagi, Na est éliminé par filtration, ainsi que la poudre Ti est purifiée en lavant le sel. le produit Armstrong peut être décrit comme de petites éponges, c'est-à-dire des particules microporeuses[13].

La figure I.3 montre les aspects du processus Armstrong.

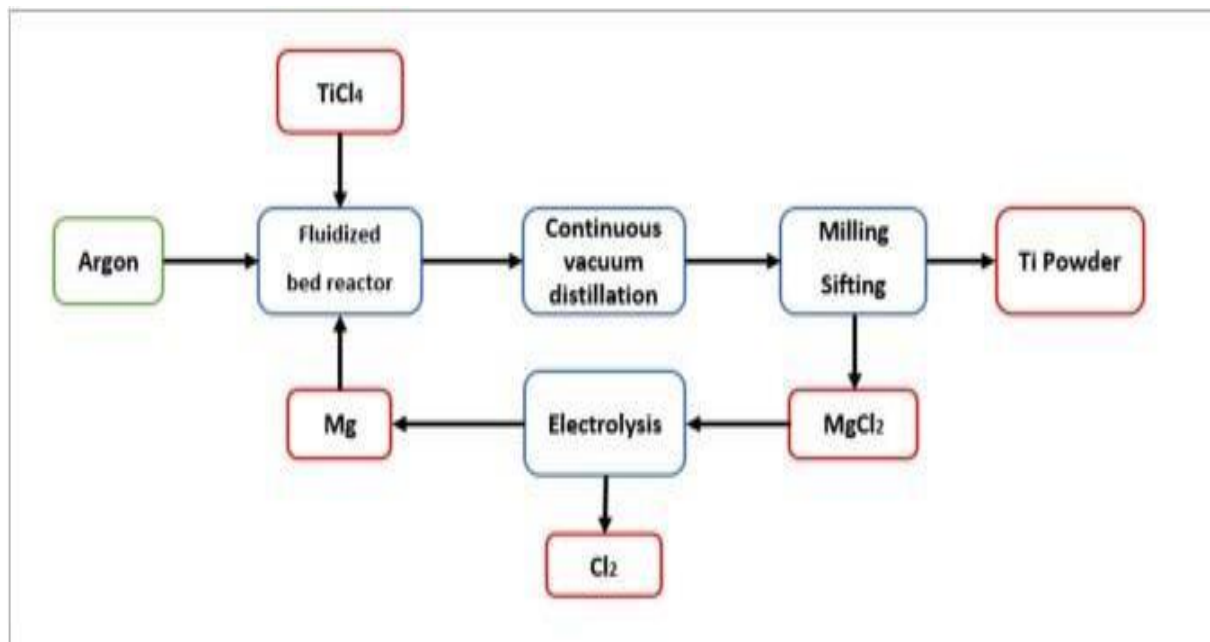


**Figure I.3 :** L'organigramme du processus Armstrong pour la production de Ti [14].

### I.3.4. Le Procédé TiRO

Ce procédé a été développé par le CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization) en Australie et a utilisé les mêmes réactions que le procédé Kroll, mais dans un réacteur à lit fluidisé dans lequel la fluidisation gaz-solide a lieu, qui augmente considérablement le taux de réaction et réduit les coûts d'exploitation et d'investissement [15].

Le procédé TiRO se compose de deux étapes principales (figure I.4) réduction de  $\text{TiCl}_4$  dans un lit fluidisé avec Mg poudre et distillation sous vide pour éliminer les sous-produits  $\text{MgCl}_2$  et Mg [16]. Selon les informations mentionnées ci-dessus,  $\text{TiCl}_4$  peut être réduit par le sodium ou le magnésium.



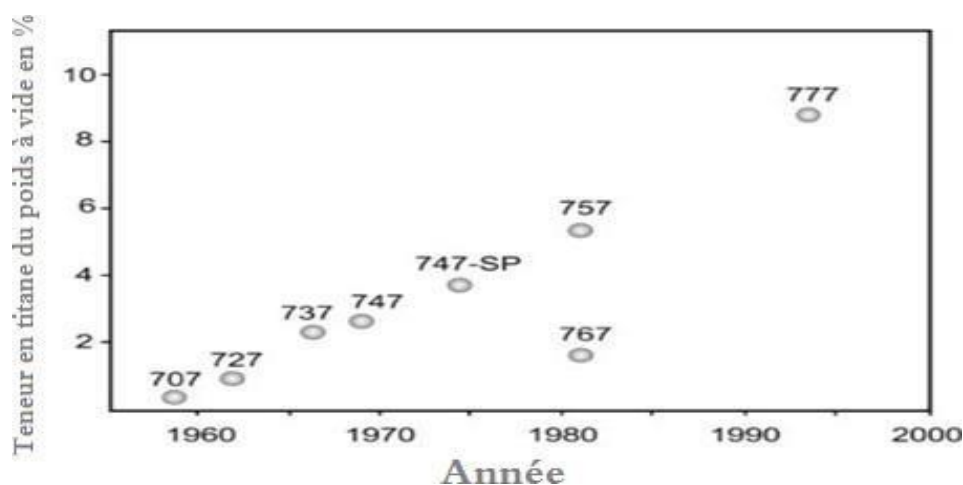
**Figure I.4 :** Procédé TiRO [17].

## I.4. Les Application Des Alliages De Titane

Les propriétés du titane sont extrêmement variées. Il faut non seulement retenir la résistance à la corrosion, souvent associée à la résistance à l'érosion et au feu et la biocompatibilité, mais aussi les excellentes propriétés mécaniques (résistance, ductilité, fatigue, etc.) qui permettent de concevoir des pièces plus fines et légères. Attractif de propriétés explique le développement des applications dans les domaines aéronautique et médical. En outre, grâce à un meilleur rendement à la production, le titane est de plus en plus utilisé dans applications [8].

### I.4.1 Aéronautiques

Les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatiale constituent la première des applications historiques du titane. Dans ce secteur on utilise totalement ses caractéristiques spécifiques. L'enjeu majeur dans le secteur de l'aéronautique est le gain de masse .Le titane et ses alliages sont pour cela d'excellents candidats grâce à leur densité presque deux fois plus basse que celles des aciers et des alliages base nickel, ainsi que leur haute résistance spécifique et leur bonne résistance à la corrosion. Ces alliages proposent un bon compromis entre la résistance élevée des aciers et la faible densité des alliages d'aluminium. Depuis la première utilisation du TA6V dans les années 50, la quantité de titane utilisée dans les avions n'a fait qu'augmenter, comme le montre la Figure I.5 pour les avions Boeing. Les chiffres sont équivalents pour les avions Airbus [44].

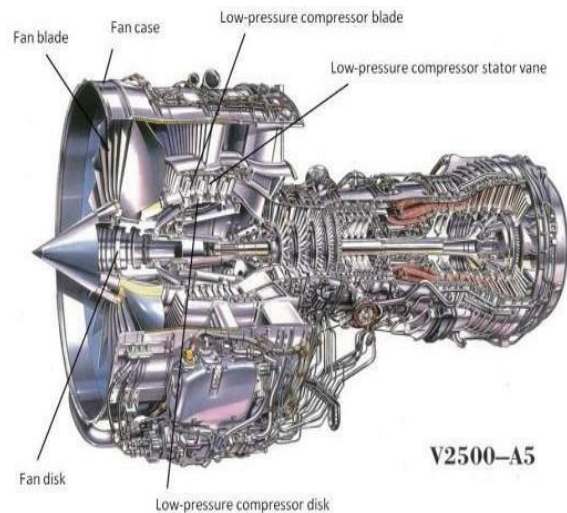


**Figure I.5 :** Evolution du pourcentage de titane utilisé dans les avions Boeing [44].

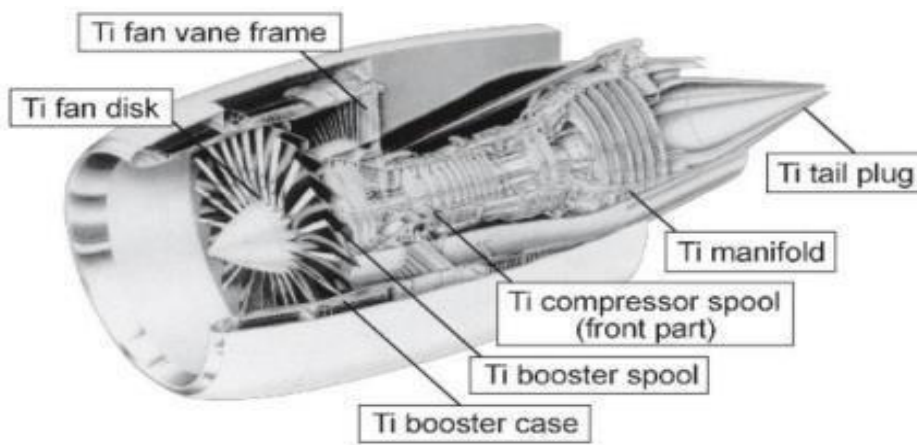
Ce développement est notamment dû à l'emploi titane pour les pièces de structure, dans le but de limiter la propagation des fissures, et du Ti-1023 pour le train d'atterrissage dans le Boeing 777, qui a permis de doubler la quantité des alliages titane utilisé et ils peuvent atteindre 35 à 50 % sur l'ensemble de l'avion pour les avions de chasse [44]. Par ailleurs les alliages de titane représentent un tiers des matériaux présents dans les turbomoteurs (Figure I.6 (c)).



(a) Train d'atterrissage [19]



(b) moteur aéronautique [20]



(c) : Turbomoteur GE-90 et les composants en titane [23]

**Figure I.6 :** Exemple d'application des alliages de titane dans le domaine de l'aéronautique [19,20,23].

I.4.2 Biomédicales

Le titane est considéré comme ayant une biocompatibilité excellente, manifestée dans des applications diverses : dispositifs orthopédiques (articulation de hanche et de genou, plaques de fixation sur l'os, vis), implants dentaires, chirurgie maxillo-faciale [21].

C'est à ses propriétés mécaniques et à ses propriétés de surface que le titane doit ses bonnes performances de matériau implantable.

Il possède une haute résistance mécanique et un module d'élasticité qui le rend compatible avec les structures osseuses [21].

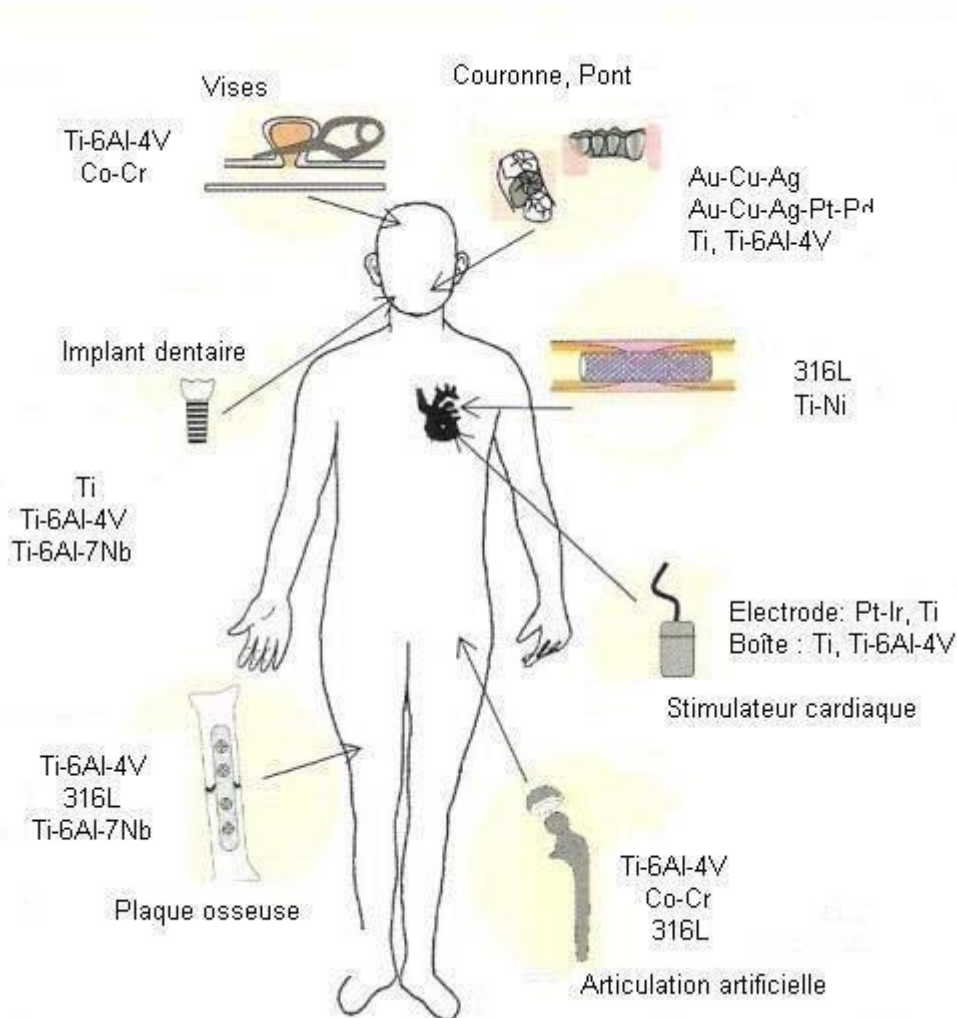


Figure I.7 : L'utilisation de dispositifs médicaux et les biomatériaux métalliques utilisés [24].

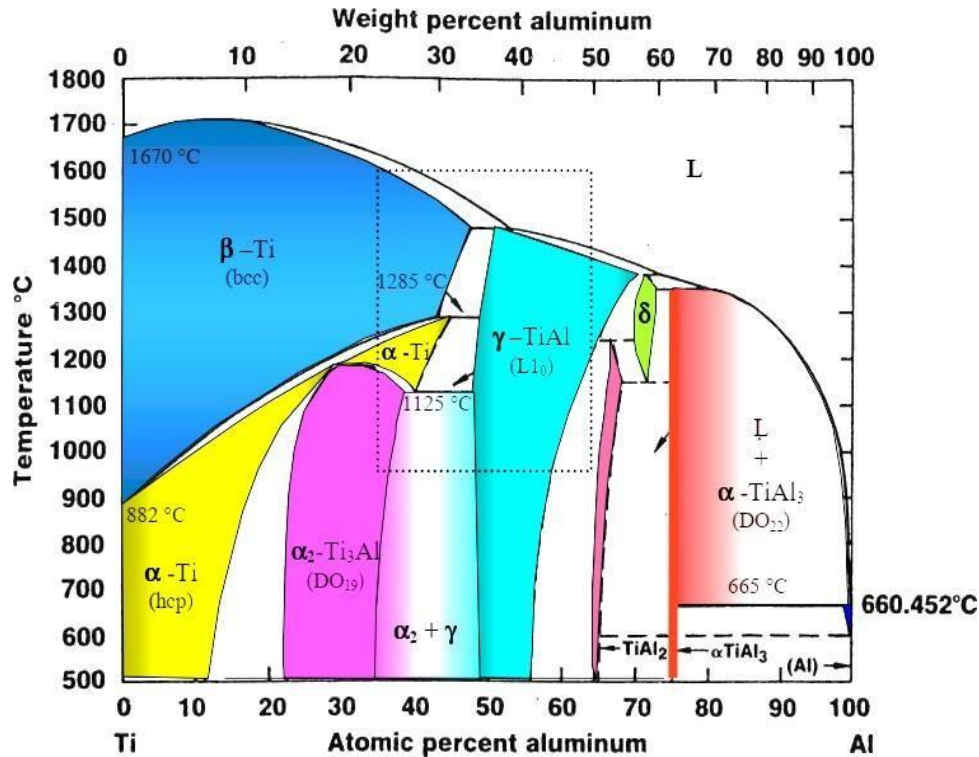
### I.5. Le diagramme de phases à l'équilibre Ti-Al

Le diagramme de phases de titane-aluminium est utilisé comme référence en 1986 est établi par Murray (Figure I.8), il est issu d'une corrélation entre les résultats théoriques et expérimentaux acquis depuis les années 50 [25]. En 1989, un nouveau diagramme a été proposé par Mc Cullough et al [26] pour des alliages Ti-Al contenant 40 à 55 % atomiques d'aluminium.

Ces changements sont basés sur des observations morphologiques des dendrites et sur une étude par diffraction des rayons X in situ des phases de haute température. Ce diagramme révisé (Figure I.9) incorpore deux péritectiques  $L + \beta \rightarrow \gamma$  et  $L + \alpha \rightarrow \gamma$ , et étend le domaine  $\alpha$  à des températures plus élevées [27,28].

Les mêmes changements dans le diagramme, basés sur des observations métallographiques après traitements thermiques et sur les résultats de dilatomètre, ont été proposés par Huang et al [29,30].

Ces changements portent sur la partie du diagramme supérieure au transus  $\alpha$  (transition  $\alpha / \alpha + \gamma$ ). Le domaine des basses températures, inférieures au palier eutectoïde, reste inchangé.



**Figure I.8:** Diagramme de phase Ti – Al d'après Murray [25,26].

Le diagramme de phases à l'équilibre du système binaire Ti-Al comporte huit phases différentes :

- L : la phase liquide,
- $\beta$ -Ti (BCC) et  $\alpha$ -Ti (Hcp): deux solutions solides primaires d'aluminium dans le titane.

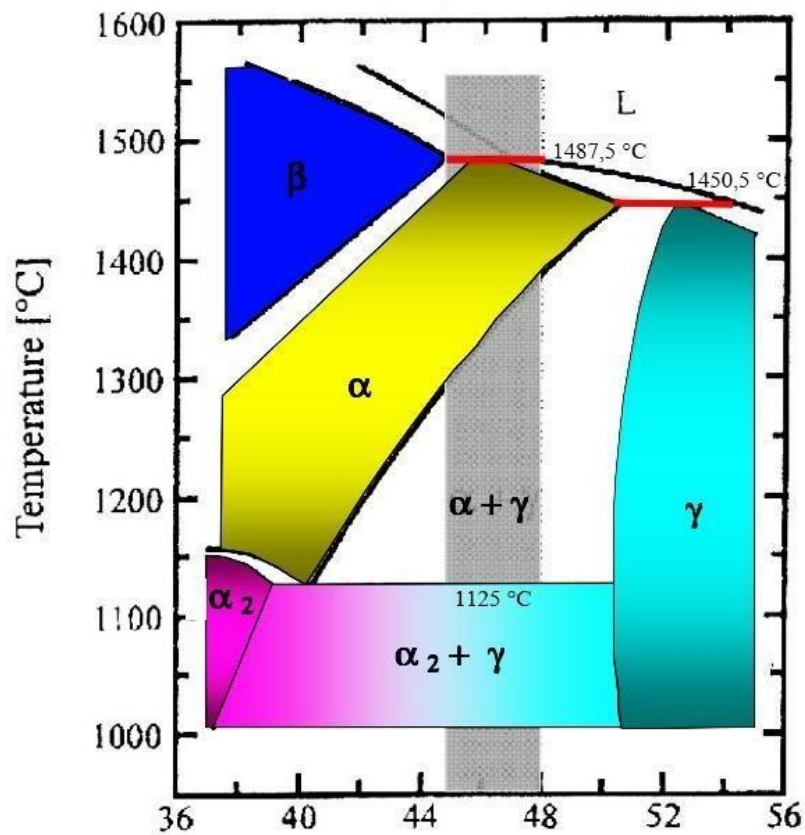
Elles sont issues des deux formes allotropiques du Ti.

La transformation allotropique du titane,  $\beta$ -Ti (bcc)  $\rightarrow$   $\alpha$ -Ti (hcp), se produit à 882 °C.

- $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al: solution solide intermédiaire, hexagonale, ordonnée de type DO<sub>19</sub>, issue de la phase primaire  $\alpha$ -Ti,
- $\gamma$ -TiAl: solution solide intermédiaire, quadratique, ordonnée de type L1<sub>0</sub>.
- TiAl<sub>2</sub>: solution solide intermédiaire; quadratique (24 atomes/maille) [30].
- $\delta$  : solution solide intermédiaire [31].
- TiAl<sub>3</sub>: composé défini à fusion non-congruente.
- $\alpha$ -Al (CFC): solution solide primaire de titane dans l'aluminium.

Le diagramme présente aussi :

- quatre paliers péritectiques caractérisés par les transformations suivantes :
  - à 1487,5 °C :  $\beta$ -Ti (47,70 %) + L (53 %)  $\Leftrightarrow$   $\gamma$ -TiAl (51,2 %).
  - à 1450,5 °C :  $\gamma$ -TiAl (70,5 %) + L (73,5 %)  $\Leftrightarrow$  (71,5 %).
  - à 1346,8 °C : (73,1 %) + L (80,8 %)  $\Leftrightarrow$   $\gamma$ -TiAl<sub>2</sub> (75 %).
  - à 665 °C : Ti<sub>3</sub>Al (75 %) + L (99,75 %)  $\Leftrightarrow$   $\alpha$ -Al (98,75 %).
- deux paliers péritectoïdes caractérisés par les transformations suivantes :
  - à 1285 °C :  $\beta$ -Ti (%) +  $\gamma$ -TiAl (%)  $\Leftrightarrow$   $\alpha$ -Ti (%),
  - à 1285 °C :  $\gamma$ -TiAl (%) +  $\delta$  (%)  $\Leftrightarrow$  TiAl<sub>2</sub> (%),
- deux paliers eutectoides caractérisés par les transformations suivantes :
  - à 1150 °C :  $\delta$  (71,5 %)  $\Leftrightarrow$  TiAl<sub>2</sub> (67,66 %) +  $\alpha$  - TiAl<sub>3</sub> (75 %),
  - à 1125 °C :  $\alpha$ -Ti (40,36 %)  $\Leftrightarrow$   $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (38,75 %) +  $\gamma$ -TiAl (50,5 %)



**Figure I.9 :** Diagramme de phase Ti - Al révisé par Mc Cullough et al [27,28].

Et Huang et al [29,30].

Peu d'informations sont disponibles sur les diagrammes de phase ternaires Ti-Al-M.

Les diagrammes disponibles ne montrent pas de frontières précises de part et d'autre du domaine ( $\alpha_2 + \gamma$ ) et spécialement entre le domaine ( $\alpha_2 + \gamma$ ) et le domaine  $\gamma$ .

Les diagrammes ternaires peuvent cependant se regrouper en trois types de diagrammes selon la forme du domaine  $\gamma$ .

### I.5. L'alliage de Ti6Al4V

L'alliage de Ti6Al4V aussi connu sous l'abréviation TA6V, est l'un des alliages de titane les plus utilisés. Il est composé chimiquement à 6% en poids d'aluminium et 4% de vanadium, ainsi que quelques éléments résiduels (tableau I.2). Il peut être également de type ELI (Extra Low Interstitial) lui procurant des teneurs interstitielles sensiblement plus faibles [32].

L'apport d'aluminium permet un durcissement de la phase  $\alpha$  via une amélioration de la résistance mécanique et tenue en fluage, tandis que le vanadium améliore la ductilité et diminue la résistance à l'oxygène [33].

Éléments	Ti	Al	V	Fe	Si	C	O	N
%	-	6,01	3,84	0,3	0,15	0,1	0,15	0,15

**Tableau I.2 :** Composition chimique du Ti6Al4V [33].

## I.6. Différentes Microstructures D'alliage De Titane

Après élaboration des alliages à base  $\gamma$ -TiAl par les différents procédés connus, un dernier traitement thermique est effectué afin d'optimiser la microstructure finale.

Les paramètres de traitement thermique (température, temps de maintien, vitesses de chauffe et de refroidissement), ainsi que la composition chimique de l'alliage peuvent agir sur la microstructure (taille des grains, largeur des lamelles ...).

Il existe quatre grands types de microstructures pour les alliages à base  $\gamma$  dont la composition chimique la plus utilisée [34,35,36].

Les microstructures sont classées par la morphologie des phases :

La microstructure majoritairement  $\gamma$  (Figure I.10.a) :

Cette microstructure est obtenue par un maintien isotherme à une température  $T_2$  légèrement supérieure à la température du palier eutectoïde  $T_e$  (Figure I.11).

Elle se présente sous la forme de grains  $\gamma$  équiaxes avec des petites particules  $\alpha_2$  localisées aux joints de grains et aux points triples.

- La microstructure bimodale ("duplex") (figure I.10.b) :

Elle est obtenue après un maintien isotherme dans le domaine biphasé ( $\alpha + \gamma$ ), à une température  $T_3$  telle que les taux des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  sont très proches ( $T_3 > T_2$ ) (figure I.11).

Elle est constituée d'un mélange de grains monolithiques  $\gamma$  et d'îlots lamellaires ( $\alpha_2 + \gamma$ ).

- La microstructure majoritairement lamellaire (figure I.10.c) :

Elle est obtenue après un maintien à une température  $T_4$  juste en-dessous de la température de transition  $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$  appelée transus  $\alpha T_\alpha$  (figure I.11).

Cette microstructure est constituée essentiellement de gros îlots lamellaires et de petits grains .

- La microstructure entièrement lamellaire ("fully lamellar") (figure I.10.a) :

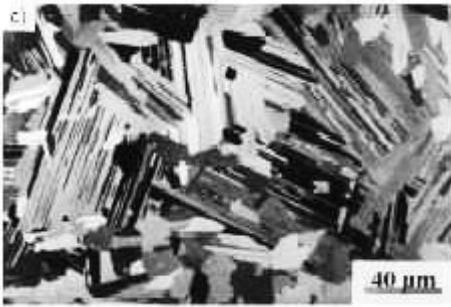
Elle est obtenue après des maintiens de courte durée juste au-dessus du transus  $\alpha$  (température  $T_5$ ) (figure I.11). Elle est organisée en îlots lamellaires ( $\alpha_2 + \gamma$ ) de très grande taille ( $> 400 \mu\text{m}$ ).



(a) : microstructure majoritairement  $\gamma$  obtenue après un maintien de 2h à  $T_2 = 1200\text{ °C}$  (à environ  $750\text{ °C}$  au-dessus du palier eutectoïde).



(b) : microstructure duplexe obtenue après un maintien de 2h à  $1300\text{ °C}$ .

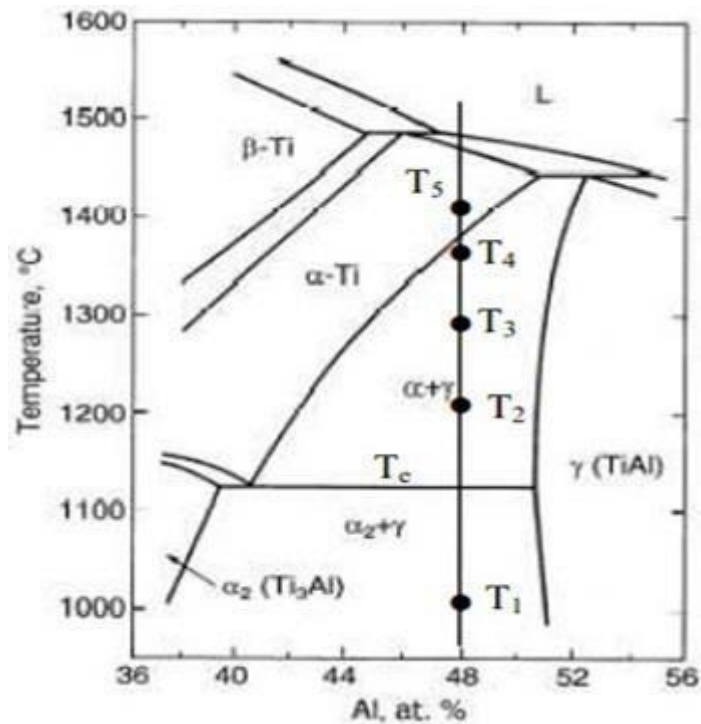


(c) : microstructure majoritairement lamellaire obtenue après un maintien de 0,5h à  $1360\text{ °C}$  (en-dessous de  $T_\alpha$ ).



(d) : microstructure entièrement lamellaire obtenue après un maintien de 0,5h à  $1400\text{ °C}$  (au-dessus de  $T_\alpha$ ).

**Figure I.10:** Micrographies optiques des différentes microstructures de l'alliage Ti – 48Al – 2Cr [36]



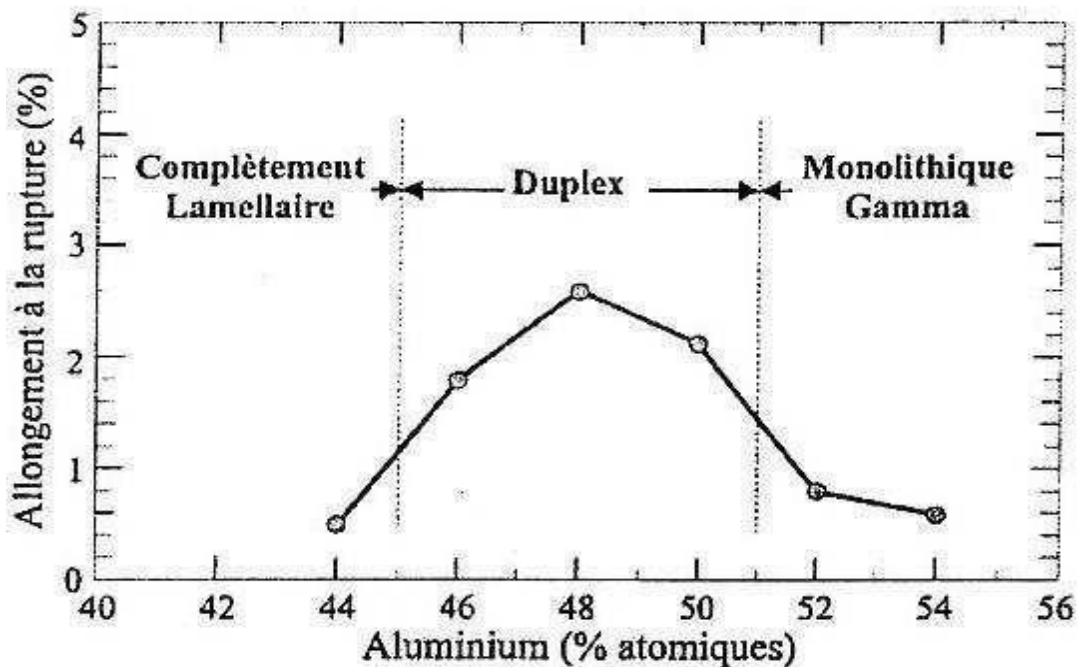
**Figure I.11 :** Diagramme de phases Ti – Al montrant les températures de traitement pour l'obtention de chaque type de microstructure [36].

## I.7. Influence De La Teneur En Aluminium Et De La Microstructure

### I.7.1. Influence de la Teneur en Aluminium

La teneur en aluminium des alliages à base TiAl joue un rôle primordial dans la formation de la microstructure. Elle contrôle le rapport volumique  $\gamma/\alpha_2$  et influence les propriétés mécaniques.

La figure I.12 montre l'évolution de l'allongement à la rupture en fonction de la teneur en aluminium. Le meilleur compromis est atteint lorsque le pourcentage d'Al est compris entre 46 et 50 at. %. La microstructure duplexe correspondante conduit à une ductilité proche de 2 % et une résistance mécanique convenable [43].



**Figure I.12 :** Influence de la teneur en aluminium sur l'allongement à rupture [43].

D'après Kim [34], pour les alliages binaires, la meilleure ductilité à température ambiante est obtenue pour la composition Ti-48Al (at. %) avec un rapport  $\alpha_2/\gamma$  de 5-15 at. %.

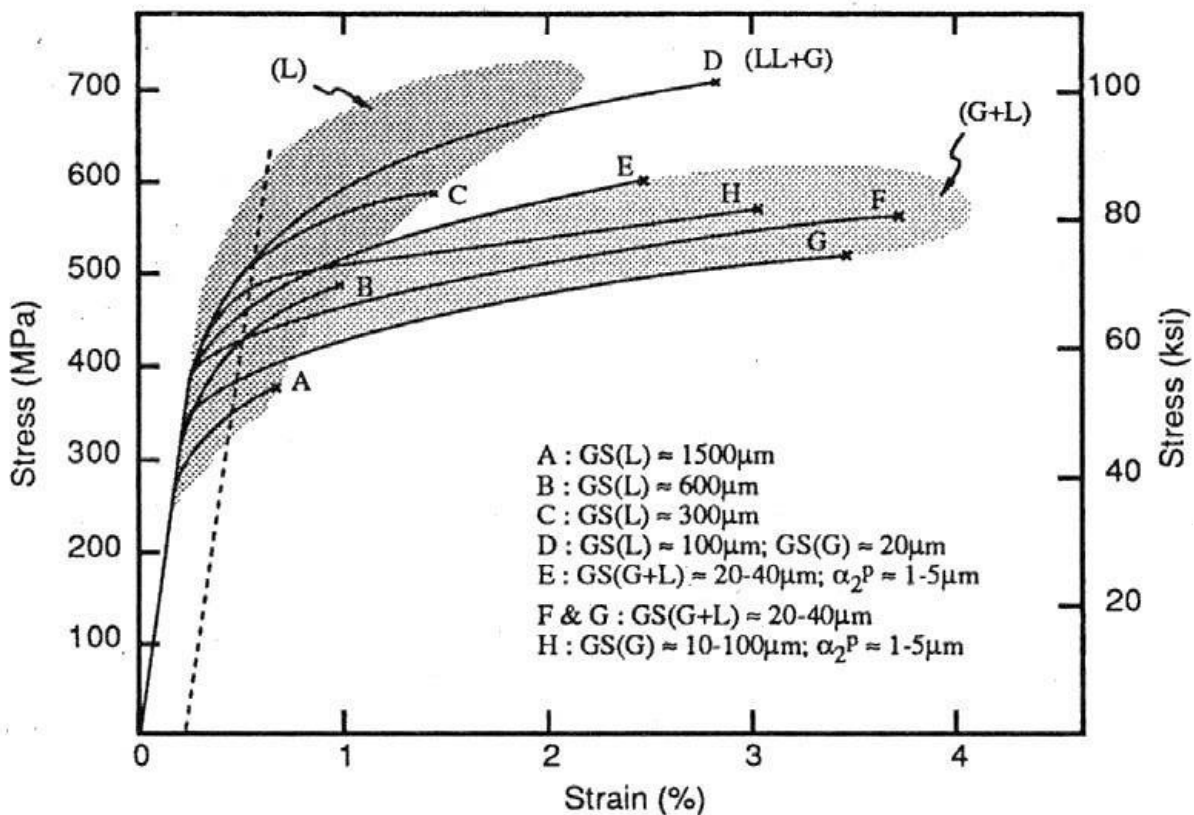
La phase  $\alpha_2$ , ayant une plus grande solubilité vis-à-vis de l'oxygène que la phase  $\gamma$ , La phase  $\alpha_2$  joue le rôle de piège à oxygène et purifie la phase  $\gamma$  et la rend ainsi plus ductile.

## I.7.2. Influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de traction, de résistance au fluage et de ténacité dépendent fortement de la microstructure.

### I.7.2.1. Propriétés mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques en traction, à température ambiante, des alliages biphasés à base  $\gamma$ , sont directement reliées à la morphologie des phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$ . La figure I.13 [37, 40], montre les courbes contrainte/déformation, obtenues après des essais de traction, d'un alliage  $\gamma$  biphasé Ti-47Al-1Cr-1V-2,5Nb, possédant différentes microstructures.



**Figure I.13 :** Courbes contrainte/déformation montrant l'évolution des propriétés de traction à la température ambiante d'un alliage  $\gamma$  biphasé Ti-47Al-1Cr-1V-2,5Nb avec différentes microstructures [38, 40].

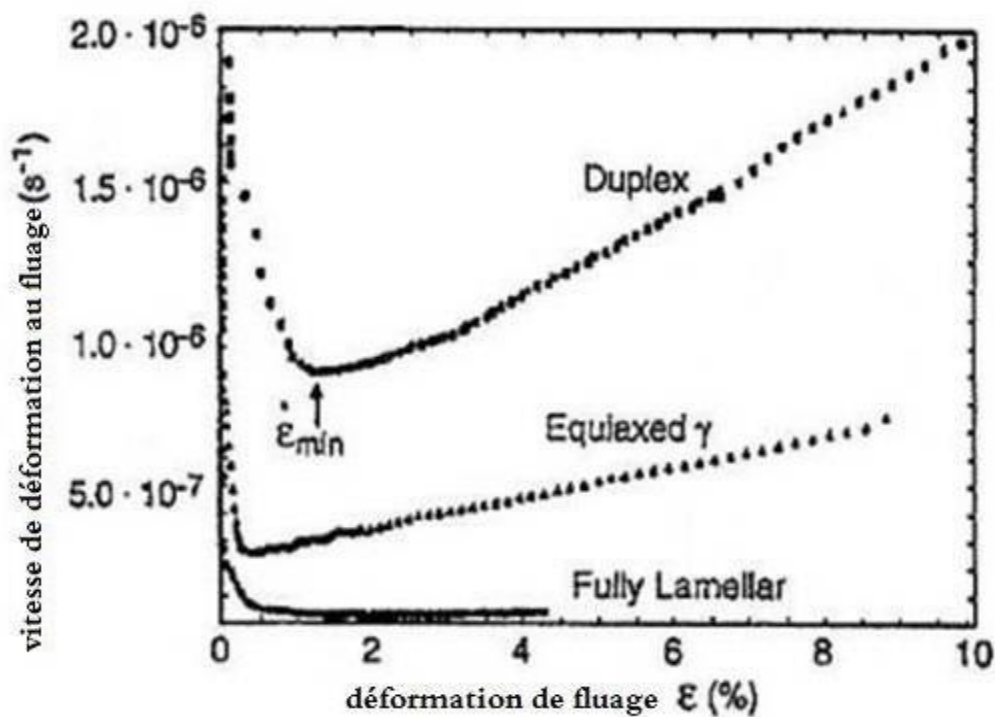
Les structures entièrement lamellaires issues des traitements thermiques A, B, et C ont une ductilité plus faible que celle de la structure duplexe dérivant des traitements E, F, G, et H.

Le bon compromis résistance-ductilité est obtenu pour la structure issue du traitement D qui conduit à un mélange de grains lamellaires (100  $\mu$ m) et de petits grains  $\gamma$  (20  $\mu$ m).

### I.7.2.2. Résistance au fluage

L'augmentation de la fraction volumique de la structure lamellaire améliore les propriétés liées au fluage. Les structures entièrement lamellaires possèdent de bien meilleures propriétés que les structures duplexent.

La figure I.14 montre la vitesse de déformation en fluage en fonction de la déformation pour différentes microstructures. La résistance au fluage de la microstructure entièrement lamellaire est plus grande comparée aux microstructures équiaxes  $\gamma$  et duplexes [41].



**Figure I.14 :** Vitesse de déformation en fluage en fonction de la déformation pour différentes microstructures. Les tests sont réalisés à l'air à  $815\text{ °C}$  avec  $\sigma = 150\text{ MPa}$  [41].

I.7.2.3. Ténacité et ductilité

Kim a montré qu'à température ambiante, la résistance à l'initiation des fissures est caractérisée par un facteur de ténacité  $K_{IC}$  compris entre 16 et 21  $MPa \sqrt{m}$  pour les microstructures entièrement lamellaires alors que pour les microstructures duplexes le facteur  $K_{IC}$  est de 11  $MPa \sqrt{m}$  [42].

La taille des grains lamellaires et la largeur des lamelles jouent également un rôle sur la ténacité.

La ténacité augmente avec la taille des grains et avec la diminution de l'espacement entre les lamelles [42].

Kim a également établi une relation entre la ductilité et la ténacité [42]. La figure I.15 montre les relations entre ductilité et ténacité en fonction de la taille de grains et de la microstructure pour différents alliages à base  $\gamma$ . La microstructure duplexe présente une meilleure ductilité que la microstructure entièrement lamellaire qui, de son côté, présente une meilleure ténacité.

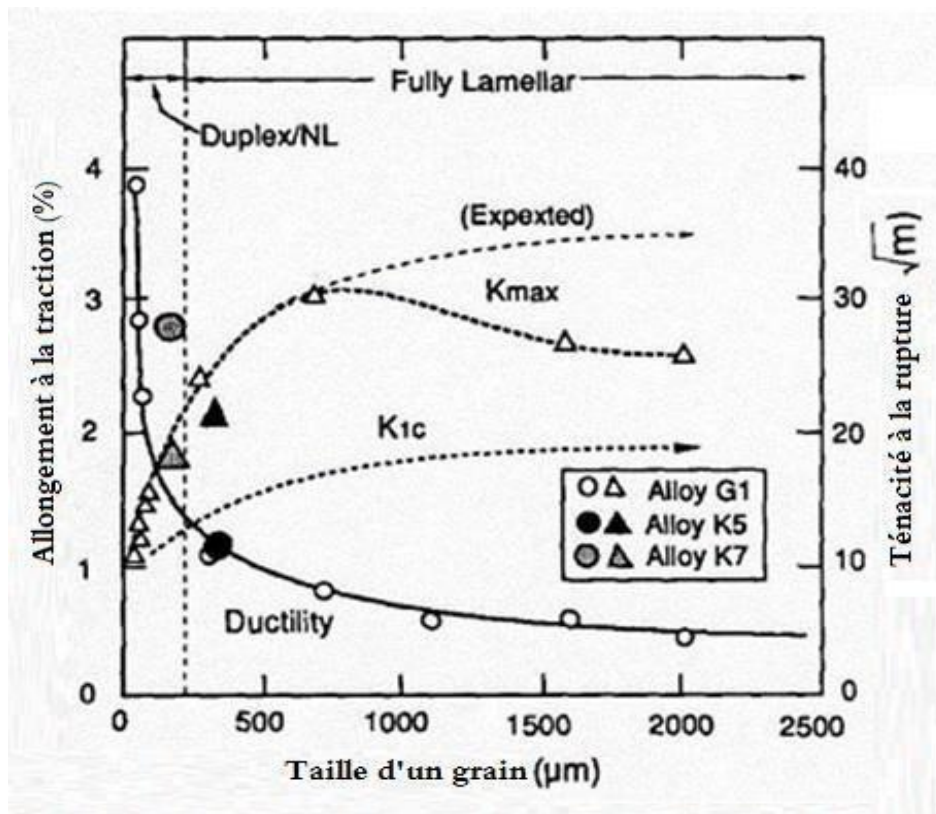


Figure I.15 : Évolution de la ductilité et de la ténacité des alliages à base  $\gamma$  en fonction de la de la taille du grain  $\gamma$  [42].

## *Liste Références Bibliographiques*

### Chapitre I

- [1] G.Lütjering, J.C. Williams, Composites à matrice de titane Springer Berlin Heidelberg, (2007) pp. 367-382.
- [2] A. Mousa, L'état de surface du titane et de ses alliages en implantologie. Comparaison des implants dentaires de marques différentes, (2012), Thèse de doctorat, Université de Lorraine.
- [3] S. Amélio, Evolution microstructurale d'un alliage à base TiAl: sollicitation mécanique par compression dynamique et stabilité thermique. Thèse de doctorat, (2005), Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [4] F. Froes, Titanium powder metallurgy: A review-part 1. Adv. Mater. Process. (2012) pp. 170, 16–22.
- [5] C.G. McCracken, C. Motchenbacher, D.P. Barbis, Review of titanium powder production methods. Int.J. Powder Metall. (2010), 46,pp. 19–25.
- [6] M. A. Hunter, "metallic titanium", Journal of the American Chemical Society 32.3 (1992) pp. 330-336.
- [7] W.Florkiewicz, D.Malina, B.Tyliszczak, A.Sobczak-Kupiec, Manufacturing of titanium and its alloys. In Sustainable Production: Novel Trends in Energy, Environment and Material Systems; Springer: Berlin, Heidelberg, (2020) pp. 61–74.
- [8] A. D.Hartman, J. Stephen Gerdemann, and S. Jeffrey Hansen, "Producing lower-cost titanium for automotive applications", Jom 50.9 (1998), 16-19.
- [9] Z.Fang, Zak, Powder metallurgy of titanium -past, present, and future, International Materials Reviews, (2018), 63.7, pp. 407-459.
- [10] H.Agripa, I.Botef, Modern production methods for titanium alloys: A review. In Titanium Alloys- Novel Aspects of Their Processing; IntechOpen: London, UK, (2019).
- [11] E. Kraft, Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies; EHK Technologies: Burlington, WA, USA, (2004).
- [12] G.Crowley, How to extract low-cost titanium. Adv. Mater. Process. (2003), 161, 25–27.
- [13] W.Chen, Y. Yamamoto, W.H. Peter, Investigation of pressing and sintering processes of CP-Ti powder made by Armstrong Process. In Key Eng. Mater.; Trans Tech Publications: Stafa-Zurich, Switzerland, (2010).
- [14] K.Araci, D.Mangabhai,; K. Akhtar, Production of titanium by the Armstrong Process®. In Titanium Powder Metallurgy; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, (2015); pp. 149–162.
- [15] Z. Zhang, Wensheng, Zhaowu Zhu, and Chu Yong Cheng. "A literature review of titanium metallurgical processes." Hydrometallurgy 108.3-4 (2011): 177-188.

## *Liste Références Bibliographiques*

---

- [16] C. Doblin, A. Chryss,; A.Monch, Titanium powder from the TiRO™ process. In Key Eng. Mater.; Trans Tech Publications: Stafa-Zurich, Switzerland, (2012).
- [17] D.S. Van Vuuren, Direct titanium powder production by metallothermic processes. In Titanium Powder Metallurgy; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, (2015) pp. 69 - 93.
- [18] Titanium Services consultable sur: <https://www.titane-services.eu/Le-Titane> consulté le:08/04/2022 02:36
- [19] R.Boyer, Rodney, "Recent titanium developments and applications in the aerospace industry." Proc. of 11<sup>th</sup> World Conference on Titanium Ti-2007.-Kyoto, Japan: Japan Institute of Metals. (2007).
- [20] I. Ikuhiro, "Application and features of titanium for the aerospace industry." Nippon steel & sumitomo metal technical report 106.106 (2014): 22-27.
- [21] J. Popescu, S. Andreia, Films hachés de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd : microstructure et biocomptabilité , Thèse de doctorat, (2008).
- [22] Louvigné, Pierre-François."Le marché du titane métal: veille et enjeux." Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du développement durable et de la mer (2010).
- [23] G. Lütjering, J.C.Williams Titanium. 2nd ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; (2007).
- [24] T.W. Oates, S.C. Maller, J. West, B. Steffensen, Human gingival fibroblast integrin subunit expression on titanium implant surfaces. J. Periodontol, (2005). 76: pp. 1743-1750.
- [25] J. L. Murray, Al-Ti (Aluminium-Titanium), A. T. B. Massalski, Serie: Binary Alloy Phase Diagrams 2 (1986) 173.
- [26] J. L. Murray, Calculation of the Titanium-Aluminium Phase Diagram, Metallurgical Transactions A 19A (1988) 243
- [27] J.J. Valencia, C. McCullough, C. G. Levi, R. Mehrabian, Microstructure evolution during conventional and rapid solidification of a Ti-50 at. % Al alloy, Scripta Metallurgica 21 (1987) 1341.
- [28] C. McCullough, J. J. Valencia, C. G. Levi, R. Mehrabian, Phase equilibria and solidification in Ti-Al alloys, Acta Metallurgica 37 (1989) 1321.
- [29] S. C. Huang, P. A. Siemers, Characterization of the high-temperature phase fields near stoichiometric  $\gamma$ -TiAl, Metallurgical Transactions A 20A (1989) 1899.
- [30] E. L. Hall, S. C. Huang, Microstructures of rapidly-solidified binary TiAl alloys, Acta Metallurgica et Materialia 38 (1990) 539
- [31] M. Potzschke, K. Schubert, z. Metallkunde 56 (1965) 44

## **II.1. Introduction**

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale de ce travail, et qui concerne le traitement thermochimique d'un alliage de titane Ti-6Al-4V et les techniques de caractérisations microstructurales telles que : le microscope optique, le Microscope Electronique à Balayage (MEB) et diffraction des Rayons X, ainsi que la micro dureté.

## **II.2. Traitement thermochimique**

Les traitements superficiels ont pour objectif d'augmenter les performances mécaniques des pièces traitées, notamment vis-à-vis la micro dureté, l'usure et de la tenue en fatigue. Les revêtements en métal de transition (TM) ont été largement utilisé comme une partie des applications tribologiques pour améliorer les propriétés mécaniques des composants en raison de la dureté élevée et point de fusion, faible coefficient de frottement, et superbe résistance à l'usure [1].

Différentes techniques sont utilisées pour produire des revêtements de carbures et de nitrures, par exemple, le dépôt chimique en vapeur (CVD), le dépôt physique en vapeur (PVD) [2, 3], le revêtement laser (LC) [4], la synthèse in situ (ISS) [5,6] et la diffusion thermo-réactive (TRD) [7, 8].

Bien que les techniques CVD, PVD, LC et ISS puissent obtenir de bons résultats, ils sont coûteux et difficiles à contrôler sur le plan opérationnel. En outre, certains d'entre eux nécessitent un vide ou une atmosphère contrôlée avec un système complexe.

En revanche, la technique TRD est relativement simple, économique et écologique. En particulier, les revêtements produits par la technique TRD présentent une excellente adhérence au substrat et donc une bonne résistance aux grippages [9, 10]. Compte tenu des avantages tels que le faible coût, la simplicité et la haute performance, certains peuvent considérer la technique TRD comme l'un préféré par rapport aux autres techniques.

### **II.2.1. La technique TRD**

La technique TRD est utilisée avec succès pour produire du carbure de niobium (NbC) sur des alliages à base de titane [11, 12]. Les revêtements par niobium présentent un certain nombre de caractéristiques et des propriétés potentiellement intéressantes pour les applications de frottement, d'usure, de la fatigue et de fluage. En outre, les propriétés telles que la dureté et la ténacité élevées, le module de Young élevé. Elles font de ces revêtements un bon candidat pour les applications à haute température [13].

Dans le procédé TRD, un substrat est recouvert d'un mélange de poudres contenant des éléments formant d'une couche à base d'un élément tels que le tantale, le chrome, le tungstène, le molybdène, le vanadium et le niobium [14]. Le revêtement est formé par la combinaison des éléments avec l'élément diffusé sur la surface de substrat et l'épaisseur du revêtement peut être significativement affectée par le temps d'exposition et la température, et les types de carbure et de titane du substrat.

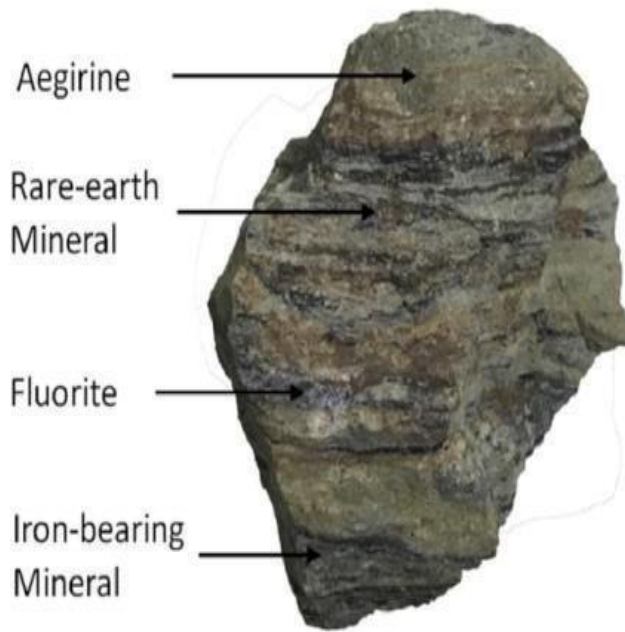
### **II.2.2 Traitements de surface sur l'alliage de titane**

Dans l'industrie, l'amélioration des propriétés des pièces est une nécessité, cette amélioration est essentiel à une gamme de températures élevée. Parmi les méthodes utilisées pour cela est les traitements de surface par TRD comme mentionné auparavant.

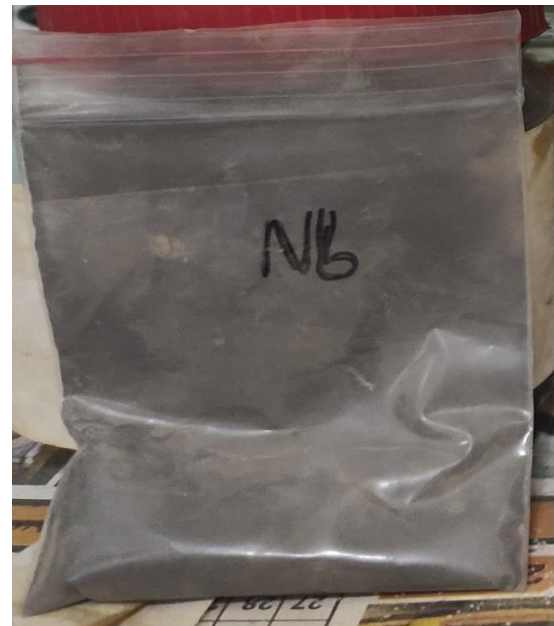
Il existe aussi des expériences qui visent à diminuer la rigidité de la surface de l'échantillon de titane en introduisant un alliant de bêta. Dans l'expérience de J.B.Fogagnolo, il a été obtenu (ou atteint) des morceaux de titane traité en utilisant Nb [15].

### II.3. Alliage de niobium

Le niobium est un métal gris de transition ductile, et peu abondant dans la nature. On le trouve dans le minéral niobita. C'est un métal aux propriétés supraconductrices et c'est aussi celui qui possède la plus grande capacité thermique du tableau périodique.



Minerai de niobium [16].

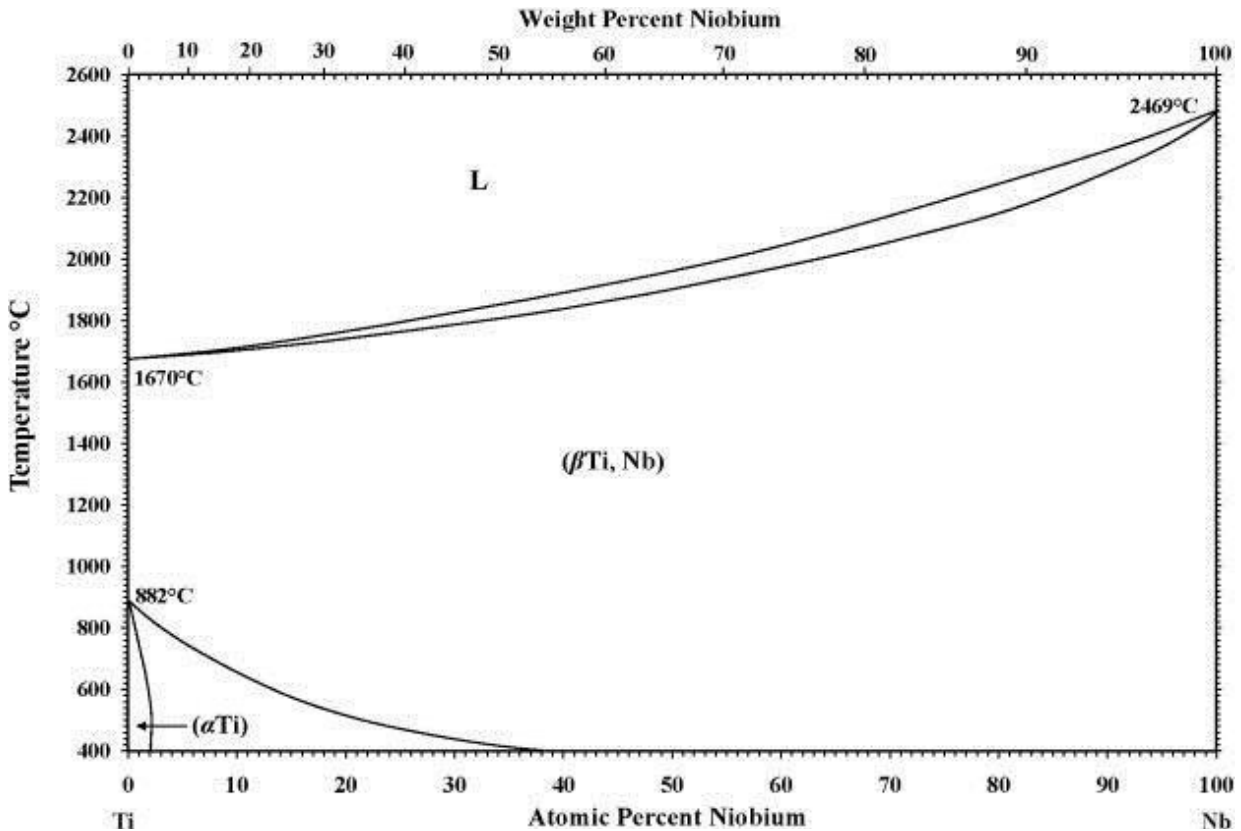


Niobium Poudre

**Figure II.1 :** Niobium

Le niobium a été découvert par Hatchet, mais il doutait qu'il le confondait avec le tantale, puis il a été redécouvert par H. Rose en 1844, et l'a appelé niobium en l'honneur de la fille du fils de Zeus dans la mythologie grecque Tantale, Niobe [17]. Cependant, ce n'est qu'au début du 20<sup>ème</sup> siècle que le niobium a été utilisé pour la première fois dans le commerce.

L'importance d'allier niobium avec titane est qu'il s'agit de la phase bêta. La figure II.2 montre le diagramme de phase Ti-Nb, on peut voir comment l'augmentation du pourcentage de Nb en poids dans l'échantillon diminue la température  $\beta$ -transus et crée une zone dans laquelle il existe des alliages  $\alpha+\beta$  [18].

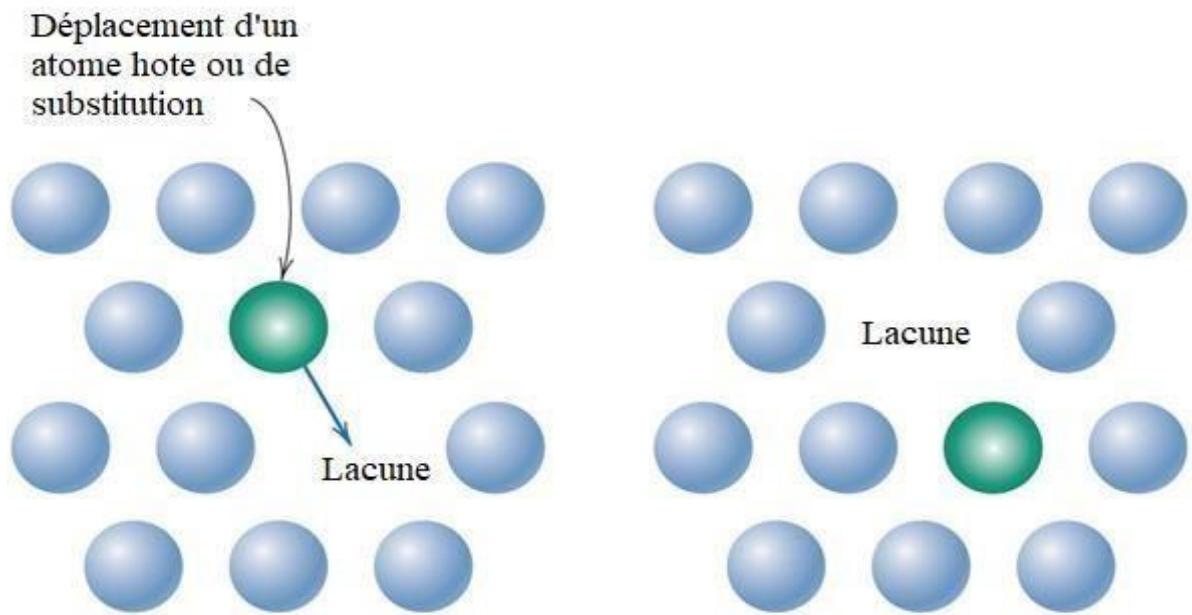


**Figure II.2 :** Diagramme de phase Ti-Nb [18].

#### II.4. Le processus de diffusion

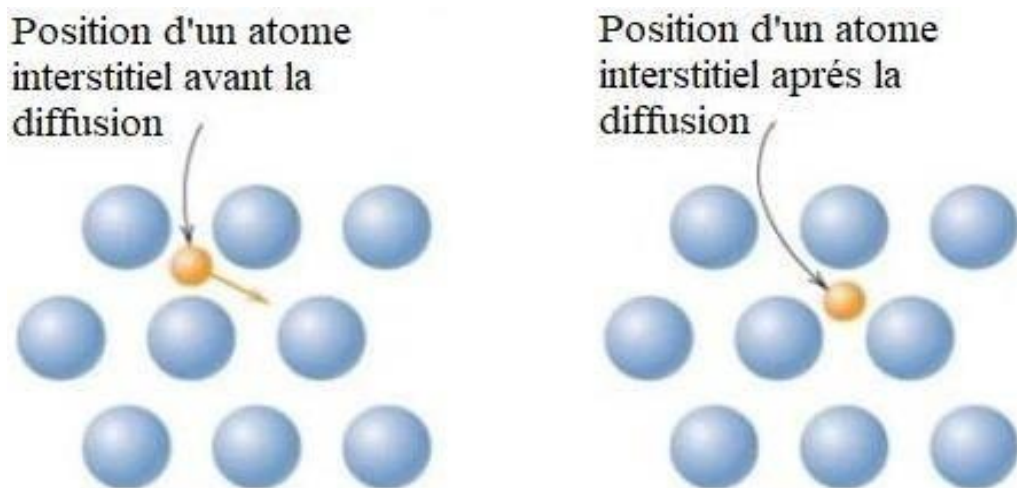
La diffusion est un processus de transport de masse à travers des éléments au niveau atomique. Il existe deux mécanismes par lesquels se produit la diffusion :

Diffusion par lacunes ou substitution : S'il y a suffisamment d'énergie d'activation, cela provoquera la vibration (ou saute) des atomes, provoquant ainsi leur mouvement et le placement des particules dans les places vacantes. Plus la température est élevée, plus l'énergie d'activation est élevée, ce qui favorise la diffusion. Puisque les lacunes sont des défauts, la probabilité que l'atome diffuse augmente avec l'augmentation du nombre de défauts.



**Figure II.3 :** Processus de diffusion [19].

Diffusion interstitielle : La diffusion interstitielle implique que les atomes se déplacent d'une position interstitielle dans des réseaux cristallins sans déplacer de façon permanente aucun des atomes de la matrice du réseau cristallin. Pour que le mécanisme interstitiel soit efficace, la taille des atomes qui se diffusent doit être petite comparée à celle des atomes de la matrice.



**Figure II.4:** Processus de diffusion interstitielle [19]

La diffusion est un processus dépendant du temps, où elle est définie par l'équation II.1 de la 1<sup>ère</sup> loi de Fick :

$$J = \frac{\delta M}{A \delta T} \quad \text{Équation (II.1)}$$

J : le flux en Kg/m<sup>2</sup>.s

A : la surface en m<sup>2</sup>

T : la Température en K°

Pour que la diffusion soit stationnaire, ce qui signifie que le taux de diffusion ne doit pas changer avec le temps, le processus doit avoir la même zone d'échange et pratiquement les mêmes gradients de concentration qu'au début de l'expérience. Le moteur du processus de diffusion est le gradient de Concentration défini de la forme équation II.2 :

$$\textit{gradient de concentration} = \frac{\Delta C}{\Delta X} = \frac{C_1 - C_2}{X_1 - X_2} \quad \text{Équation (II.2)}$$

$\Delta C$  : la concentration, dont la dimension est la quantité de substance par unité de volume.

$\Delta X$  : la position

Pour la diffusion à l'état d'équilibre, on applique la première loi de Fick (équation II.3), qui énonce que la diffusion est le gradient de concentration multiplié par la diffusivité de l'élément.

$$J = D_T \cdot \frac{\Delta C}{\Delta X} \quad \text{Équation (II.3)}$$

J : le flux de diffusion en kg/m<sup>2</sup>.s

D: le coefficient de diffusion ou diffusivité en m<sup>2</sup>/s

C : la concentration, dont la dimension est la quantité de substance par unité de volume en kg/m<sup>3</sup>

x : la position en m

Mais dans la réalité la plupart des cas sont des cas de diffusion non stationnaire ce qui implique qu'on ne peut pas utiliser la première loi de Fick pour résoudre le problème. En conséquence, on utilise la deuxième loi de Fick (équation II.4) :

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D_T \cdot \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad \text{Équation (II.4)}$$

C : la concentration en dimensions en kg/m<sup>3</sup>

D : le coefficient de diffusion dans les dimensions en m<sup>2</sup>/s

X : est la position en m

La solution de cette équation dépend de l'expérience et des conditions de contour de celle-ci. Si les zones sont en contact direct entre elles, la solution utilisée est la forme de l'équation II.5 :

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2 \cdot \sqrt{D_T \cdot t}} \right) \quad \text{Équation (II.5)}$$

Cette fonction d'erreur gaussienne est définie par :

$$\operatorname{erf}(x) : \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

C<sub>0</sub> : Concentration initiale des espèces diffusantes avant le début du processus de diffusion

C<sub>x</sub> : Concentration à la position x après le temps de diffusion t

C<sub>s</sub> : Concentration en surface des espèces diffusantes

X : la position en m

D : le coefficient de diffusion dans les dimensions en m<sup>2</sup>/s

t : Temps de diffusion écoulé en second.

Si les concentrations initiales et finales sont connues, les variables restantes sont la profondeur de la diffusion, le temps de l'expérience et la température de manière indirecte car elle modifie la valeur de la diffusivité entre les éléments. Par conséquent, si deux de ces trois paramètres sont fixés, le troisième peut être calculé, pour le calcul du coefficient de diffusion aux températures de l'expérience est nécessaire constante de diffusion et de l'énergie d'activation. Donc, on a fait une petite recherche bibliographique, vous obtenez les données donne le Tableau II.1 suivantes :

élément	α titane		β titane	
	Q (cal/mol) Kj	D <sub>0</sub> (m <sup>2</sup> /s)	Q (cal/mol) Transfère enKj	D <sub>0</sub> (m <sup>2</sup> /s)
Nb			39300 =164,43	9× 10 <sup>-7</sup>
	21900= 91,62	9× 10 <sup>11</sup>		

**Tableau II.1** : Énergie d’activation et de diffusion de Nb en Ti [20].

**II.4.1. Fonctionnement de l’activateur**

L’activateur est un composé a été, ajouté à une réaction, ne modifie pas le résultat mais accélère le processus. Dans ce cas, le déclencheur vise à améliorer le processus de diffusion. En accélérant le processus, on s’attend à ce que la diffusion sur une même période soit plus importante dans les expériences où l’activateur est utilisé que dans celles où il ne l’est pas. Pour cette expérience, le chlorure d’ammonium, de formule chimique NH<sub>4</sub>Cl, est utilisé comme activateur. Il existe différents types d'activateurs et ils sont basés sur différentes caractéristiques.

Avec l'ajout de ce composé à la suspension qui contient les poudres qui vont être diffusées, l'objectif est d'augmenter la surface de contact dans les matériaux, car lorsque cette substance est ajoutée, le niobium se volatilisent et, étant sous forme gazeuse, les particules sont plus petites ce qui entraîne une plus grande surface de contact. Et puisque le processus de diffusion dépend de la surface de contact, si nous l'augmentons, la diffusion doit augmenter.

## II.5. Procédures expérimentales

### II.5.1 Matériaux utilisés

Dans cette étude, on a utilisé des laminées de l'alliage Ti-6Al-4V comme substrat (Composées par Ti avec 6% en poids d'Al et 4% en poids de V). La poudre de Nb (Tableau II.2) et de alliage utilisé dans la diffusion.

Nb de poudre	
Taille d'un grain	100 $\mu\text{m}$
Pureté	99,8 %
Structure	Cristalline

**Tableau II.2:** Caractéristiques de poudre de Nb utilisé.

Les poudres de 60 % Nb sont mélangées avec le chlorure d'ammonium 15% comme activateur et 25% s'l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comme diluant. Comme activateur a été utilisé chlorure d'ammonium Tableau II.3.

Le processus TRD a été réalisé par la méthode de poudre dans un creuset en alumine contenant un mélange pulvérulent constitué d'alliage de titane Ti-6Al-4V et de niobium de granulométrie comprise entre 100et 200  $\mu\text{m}$  60% en poids avec les compositions chimiques indiquées dans Figure II.4, alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 25% comme diluant de granulométrie comprise entre 60 et 100 mm comme une charge inerte et du chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) de 15% comme activateur.

Chlorure d'ammonium	
Formule Chimique	$\text{NH}_4\text{Cl}$
Pureté	99,5 %
Densité	1.53 $\text{g/cm}^3$
Structure	Cristalline

**Tableau II.3:** Caractéristiques chlorure d'ammonium.



**Figure II.4:** Poudres utilisées pour le traitement

### II.5.2. Préparation des échantillons de titane

Les échantillons de titane sur lesquels la diffusion doit avoir lieu nécessitent une préparation préalable. Ils doivent avoir la bonne taille pour laquelle ils sont coupés sur la machine de découpage avec un disque diamant. Ils sont coupés à une vitesse de rotation de 1200 tr/min et une avance lente et lubrification pour éviter une montée en température brutale et la formation d'étincelles ou changer la microstructure. Les morceaux découpés ont la forme d'un parallélogramme à base carrée de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ . Les faces de l'échantillon doit être lisses.



**Figure II.5 :** Polisseuse

Le découpage est une opération qui peut laisser des particules sur la surface de l'échantillon de sorte que les échantillons seront nettoyés sur une machine de nettoyage à ultrasons (Figure II.6). Les échantillons étaient puis polis par des papiers abrasifs SiC jusqu'à 1000 (Figure II.5) et nettoyés aux ultrasons dans un bain d'acétone pendant 20 mins.



**Figure II.6 :** Bain ultrasonique

### **II.5.3. Préparation de la poudre pour la diffusion**

Pour déposer sur la surface des échantillons de Ti-6Al-4V, on a choisi un milieu solide (poudre). Les composants du liant sont pesés sur une balance de précision  $10^{-4}$ .

L'objectif est d'obtenir un mélange où la poudre de niobium est abondante et ainsi pouvoir la répartir uniformément dans toute la partie extérieure des pièces.

Les échantillons ont été placés dans la boîte avec le mélange de poudres, puis mis dans un four à résistance électrique à une température de  $1200^{\circ}\text{C}$  pendant 4 h, sous conditions atmosphériques. Le choix de température et temps a été justifié par l'étude bibliographique de la cinétique de croissance [21].

Après avoir trouvé les conditions optimales pour dépôt de revêtements Nb sur l'alliage de titane.

Après le processus TRD, les échantillons ont été laissés à refroidir à l'air libre, le procédé a été réalisé en utilisant les conditions optimales afin d'évaluer l'effet de la composition chimique de la poudre.

### II.6. Observations microstructurales

Des études par microscopie électronique à balayage (MEB) (VEGA, TESCAN) et de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) ont été réalisées sur sections transversales polies des échantillons d'essai revêtus de Nb.

La mesure des revêtements a été effectuée par un micromètre optique (Lieca) intégré au microscope. Chaque fois cinq lectures ont été recueillies pour l'épaisseur et la moyenne montant a été déclaré.



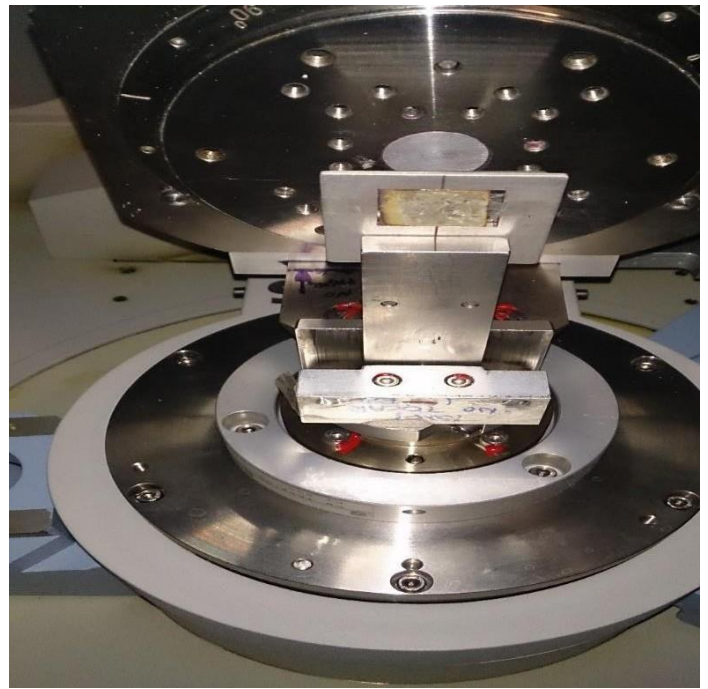
a) Microscope Electronique à Balayage



b) Microscope optique

**Figure II.7 :** Appareil pour observation microstructurale

L'analyse XRD sur le revêtement Nb formé sur le substrat a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (X'pert Pro, PANalytical) avec un rayonnement Cu-Ka  $\alpha$  40 kV et numérisé dans les  $2\theta$   $\frac{1}{4}$   $20e100deg$ .



**Figure II.8 :** La diffraction des rayons X

## II.6.1 Caractérisation mécanique

### II.6.1.1 Microdureté

Cinq mesures de microdureté sur la surface supérieure de revêtements ont été réalisées par une dureté micro Vickers testeur (Shimadzu, série HMV-G) utilisant une charge de 100 g et une moyenne valeur ont été enregistrées.



**Figure II.9 :** Micro dure mètre

Les observations microstructurale sa près usure, des tests ont été effectués à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) (VEGA, TESCAN) intégré à un dispersif d'énergie Spectromètre à rayons X.

La Composition chimique de l'alliage de titane Ti-6Al4V utilisée afin de déterminer le mélange de poudre optimal de Ti-Nb, deux facteurs de température (1200 °C) et de temps (4 h) ont été maintenus constants et le processus TRD a été mené pour une quantité bien déterminée du composé chimique de la poudre utilisée.

- [1] U. Sen, SS. Pazarlıoğlu, S. Sen, Niobium boride coating on AISI M2 steel by boro-niobizing treatment, *Mater. Lett.* 62 (2008) 2444-2446.
- [2] M. Miyake, Y. Hirooka, R. Imoto, T. Sano, Chemical vapor deposition of niobium sur graphite, *Thin Solid Films* 63 (1979) 303-308.
- [3] K. Zhang, M. Wen, G. Cheng, X. Li, QN Meng, J.S. Lian, Reactive magnetron sputtering deposition and characterization of niobium carbide films, *Vacuum* 99 (2014) 233e241.
- [4] Y. Cao, H. Ren, C. Hu, Q. Meng, Q. Liu, In-situ formation behavior of NbC-reinforced Fe-based laser coatings, *Mater. Lett.* 147 (2015) 61-63.
- [5] X. Cai, Y. Xu, L. Zhong, N. Zhao, Y. Yan, Kinetics of niobium carbide reinforced composite coating made in situ, *Vacuum* 119 (2015) 239-244
- [6] N. Zhao, Y. Xu, Y. Fu, Mechanical Properties of a One-Step In Situ Synthesis NbC-Fe Composite Coating, *Surf. Coat. Technol.* 309 (2017) 1105-1110,
- [7] XS. Fan, ZG. Yang, C. Zhang, YD Zhang, HQ. Che, Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique, *Surf. Revêtements Technol.* 205. *Coat. Technol.* 205 (2010) 641-646.
- [8] M. Biesuz, VM Sglavo, Carbide and nitride coatings of chromium and vanadium obtained by TRD techniques on UNI 42CrMoS4 steel (AISI 4140), *Surf. Coat. Technol.* (2016) 286 319-326,
- [9] T. Arai, H. Fujita, Y. Sugimoto, Y. Ohta, Diffusion carbide coatings formed in fused borax systems, *J. Mater. Ing.* 9 (1987) 183-189
- [10] CKN. Oliveira, CL. Benassi, LC. Casteletti, Evaluation of hard coatings obtained on AISI D2 steel by thermoreactive deposition treatment, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1880-1885,
- [11] U. Sen, Cinétique du revêtement de carbure de niobium réalisé sur acier AISI 1040 par technique de dépôt thermo-réactif, *Mater. Chim. Phys.* 86 (2004) 189-194
- [12] A Kaouka, K Benarous, A Daas, SA Tsipas, The effects of Nb and Mo Addition on microstructure and mechanical behaviour of Ti-6Al-4V alloy, *J Surf Sci Technol* 33 (1-2), 53-62.
- [13] B. Sustarsic, M. Jenko, M. Godec, L. Kosec, Microstructural investigation of NbC-doped vacuum-sintered tool-steel-based composites, *Vacuum*, 71 (2003) 77-82

## *Liste Références Bibliographiques*

---

- [14] J. De Damborenea, Modification de surface de métaux par des lasers de forte puissance, Surf. Revêtements Technol. 100 (1998) pp. 377-382
- [15] J.B. Fogagnolo; Rodrigues, AVÿ; Lima, MSF ; Ami, V.; Caram, R, Une nouvelle proposition pour manipuler les propriétés des pièces en titane par alliage de surface au laser, (2013).
- [16] Q. Bai, Y. Yang, Z. Zhao, Kinetics and in situ observation of nonisothermal crystallization in Bayan Obo tailing-based nanocrystalline glass-ceramic, Ceramics International. (2021) Vol. 47, pp. 7711-7719.
- [17] D. Callister JR, W., 1996. Diffusion. Dans : REVERTE, éd., Science et génie des matériaux. pp95-108.
- [18] S. Banumathy, K.S. Prasad, , R.K. Mandal, , A.K. Singh, Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti-Nb alloys, Bull. Mater. Sci. 34 (7); (2011)1421-1434,
- [19] W.D. Callister, Jr. David G. Rethwisch, Materials science and engineering, ISBN: 978-1-118-32457-8, (2014) p. 143.
- [20] Dr Elena Gordo Orderiz, Etude de la modification de surface des alliages de titan par des procédés de diffusion, mémoire de master (2013) Universitécarlos III Madrid (en espagnol).
- [21] R.Soltani,Sohi, M.H.Ansari, M.Haghighi, A.Ghasemi, H.M.,& F.Haftlang,. Evaluation of niobium carbide coatings produced on AISI L2 steel via thermo-reactive diffusion technique. Vacuum, (2017)146, 44-51.

L'expérience de notre travail vise à induire un processus de diffusion sur des échantillons de titane traités. Ceci est important non seulement pour avoir une base approximative sur laquelle se baser, mais aussi pour prendre des décisions concernant l'expérience. Pour quantifier l'expérience, une série de variables qui est expliquée étape par étape. La première chose est de choisir une température à laquelle effectuer l'expérience, pour quel diagramme de phase de titane avec le niobium.

Lorsque le diagramme de phase a été analysé pour cette expérience, nous avons choisi une température de 1200 °C à 4 heures, ce choix a été bien justifié au chapitre précédent.

Il convient de mentionner que le travail expérimental a été réalisé au sein du " Laboratoire de Génie de Procédés " de l'université de Laghouat et une partie au plateforme des analyse physico chimie de Laghouat.

### **III.1. Calculs pré-expérimentaux utilisant les lois de Fick**

Une fois connue la constante de diffusion initiale entre deux matériaux, la constante de diffusion à la température de l'expérience est montré par l'équation III.1 :

$$D_T = D_0 \cdot e^{\frac{-Q}{K \cdot T}} \quad \text{Équation (III.1)}$$

Lorsque :

K : la constante de Boltzmann

Q : l'énergie d'activation du procédé : [J/ mol].

D<sub>0</sub> : est la constante pré-exponentielle indépendante de la température : [m<sup>2</sup> /s].

D<sub>T</sub> : le coefficient de diffusion [m<sup>2</sup> /s].

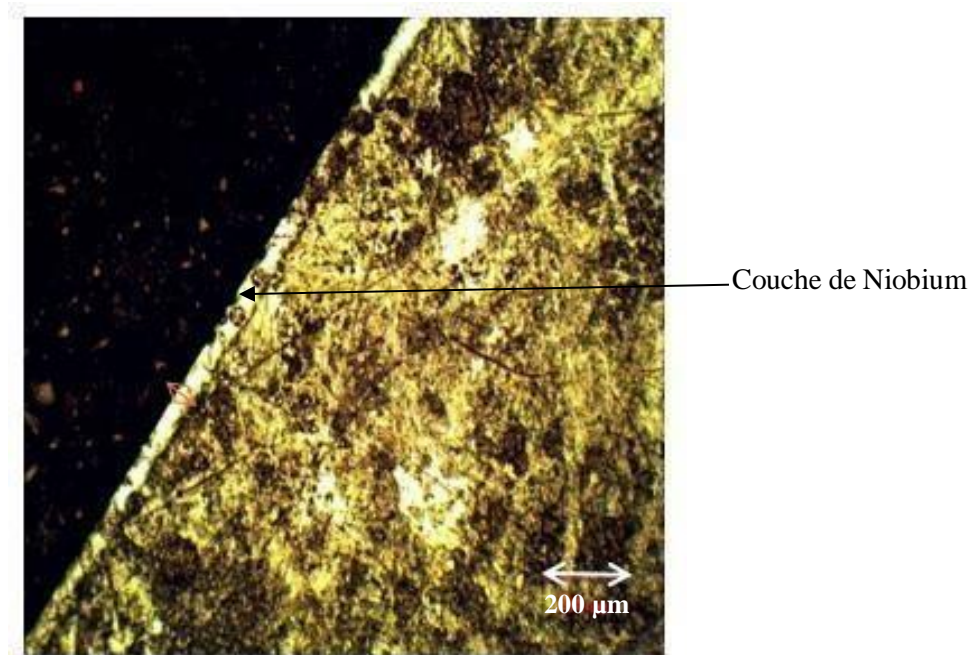
Le tableau III.1 montre toutes les diffusions calculées [1, 2], les plus importantes pour l'expérience sont mises en évidence. Pour la création des graphes de diffusion, il faut déterminer ; la température qu'elle est fixée, les valeurs de la profondeur de diffusion et le calcul du temps.

Température	Coefficient de diffusion	
	Niobium ( Nb )	
	$\alpha$ -Ti	$\beta$ -Ti
1200°C	$3,1039 \cdot 10^{-10}$	$2,7764 \cdot 10^{-9}$

**Tableau III.1:** Coefficient de diffusion de Nb [1, 2]

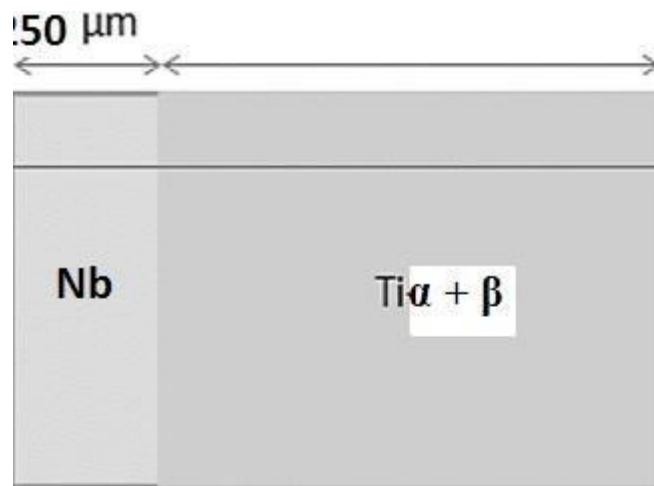
### III.2. Observation en microscopie optique

La figure III.1 montre la coupe transversale d'un échantillon de titane Ti-6Al4V traité par niobium (Nb) obtenu par microscopie optique. La figure III.1 présente la formation de niobium (Nb) à la surface d'un échantillon de titane Ti-6Al4V à 1200 °C pendant 4 h. L'épaisseur de la couche de Nb formée est de l'ordre de 50-60  $\mu\text{m}$ .



**Figure III.1:** Coupe transversale d'un échantillon de titane Ti-6Al4V avec niobium (Nb) pendant 4 h à 1200 °C

Figure III.2 illustre un schéma de la diffusion de niobium dans le substrat de titane Ti-6Al-4V et la couche formée de niobium.



**Figure III.2:** Illustration des conditions aux limites de l'expérience Ti avec diffusion de Nb

Température	D (cm <sup>2</sup> /s) Niobium	Reference
1100°C	2,7764 10 <sup>-9</sup>	Littératures [1,2]
1200°C	2,0936 10 <sup>-8</sup>	Notre travail

**Tableau III.2 :** Calcul des coefficients de diffusion de Nb dans la phase β de titane à 1200 °C

Le tableau III.2 montre les valeurs des coefficients de diffusion (D) de Nb dans le titane à 1200 °C. Le calcul de graphique peut nous donner une idée de l'évolution de la profondeur en fonction de

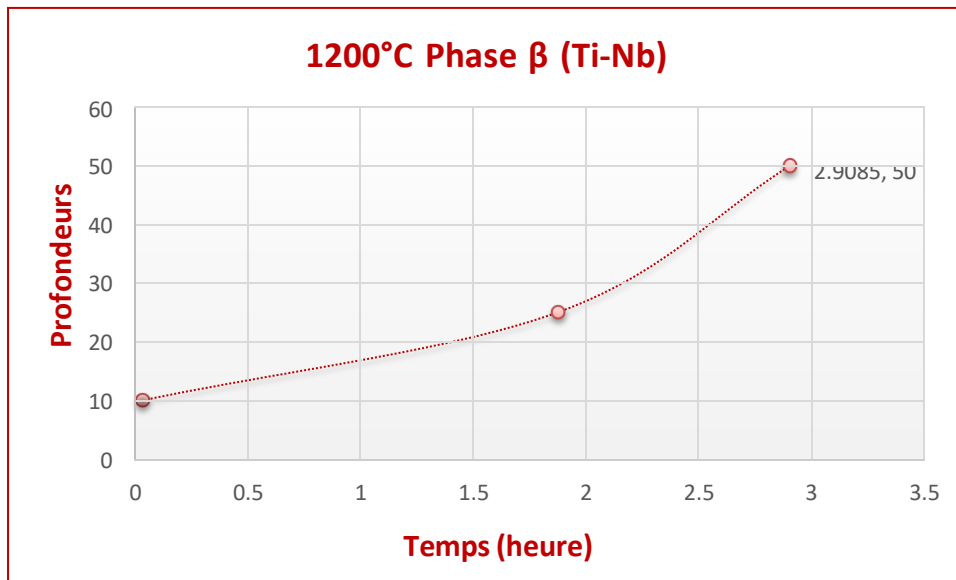
de diffusion, nous avons choisi trois profondeurs différentes (10, 25 et 50  $\mu\text{m}$ ) pour une température de 1200 °C déjà sélectionnée. Les calculs nous ont permis de déterminer les temps de maintien qui correspondent à la profondeur et à la température choisie.

Les temps calculés pour les profondeurs estimées sont rassemblés dans le tableau III.3.

Température	Profondeur ( $\mu\text{m}$ )	Temps (heure) Nb ( $\beta\text{Ti}$ )
1200 °C	10	0,0350
	25	1.8771
	50	2.9085

**Tableau III.3 :** Temps de traitement correspondant aux profondeurs [12].

Figures III.3 représente l'évolution de la profondeur de diffusion du niobium dans le titane en fonction de du temps de maintien.



**Figure III.3:** L'évolution de la profondeur de diffusion du niobium en fonction de du temps

Théoriquement, il semble que l'augmentation de l'épaisseur de la couche formée est augmenté toujours avec l'augmentation du temps jusqu'à l'infini, cependant expérimentalement, plus de 4 heures de traitement, il y a une stabilité de la valeur de l'épaisseur (sur-saturation).

Donc, on conclut qu'il est inutile de prolonger la durée dans ce type de traitement.

On peut tirer les remarques et observations suivantes :

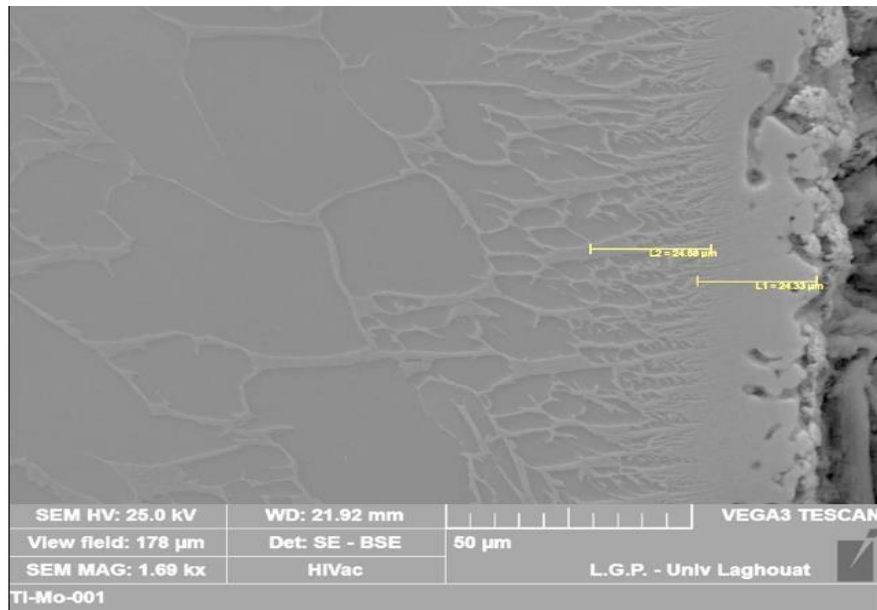
- L'augmentation de la température de diffusion accélère le processus de diffusion de Nb dans le titane. Il est à noter que la diffusion du Nb en surface est beaucoup plus rapide que celle du Mo dans le Titane [1, 9]. En effet, pour le même traitement de 4 heures à 1200 °C, nous avons enregistré une profondeur de diffusion égale à environ 56  $\mu\text{m}$  de Nb dans le titane.

- L'augmentation du temps de maintien à la température de diffusion est considérée pour accélérer également le processus de diffusion de Nb dans le titane, mais avec un effet moins important que celui de la température, résultat confirmé dans la littérature [5, 7-10].

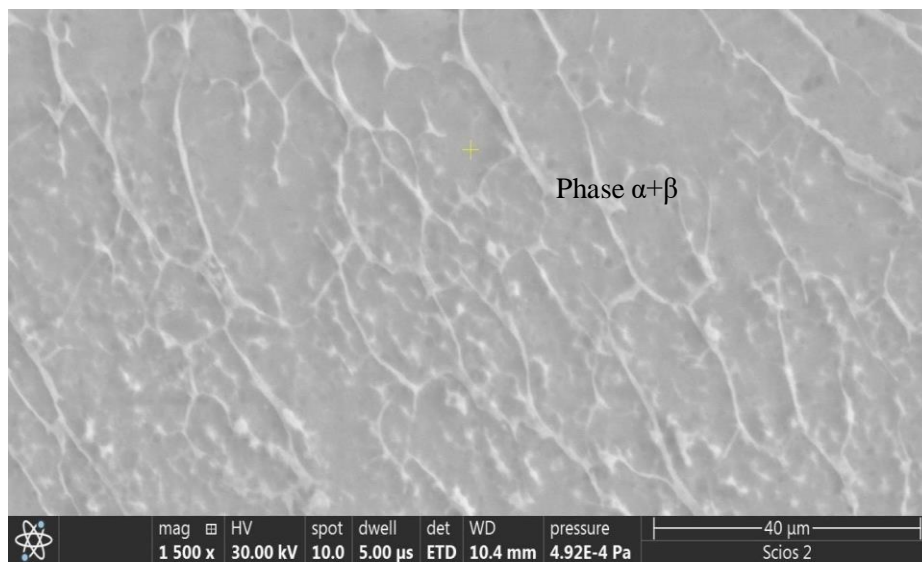
### **III.3. Observation en Microscopie Electronique à Balayage**

La figure III.4 représente la coupe d'une partie de substrat Ti-6Al-4V, on voit qu'une couche formée sur la partie droite de l'échantillon est plus claire en raison de la formation de la phase  $\beta$  par diffusion de Nb dans Ti-6Al-4V, elle a été mesurée une profondeur de 50  $\mu\text{m}$  de la couche. Alors que, le substrat est composé en majorité de la phase ( $\alpha$ ) lamellaire, on remarque également, dans la figure III.5, la présence de colonies de ( $\alpha + \beta$ ) formées au joint de grains dans la zone intermédiaire à une structure aiguilletée fine de type martensitique à direction déférente après la diminution de la concentration de l'élément diffusé et croissance de la phase  $\alpha$  dominante.

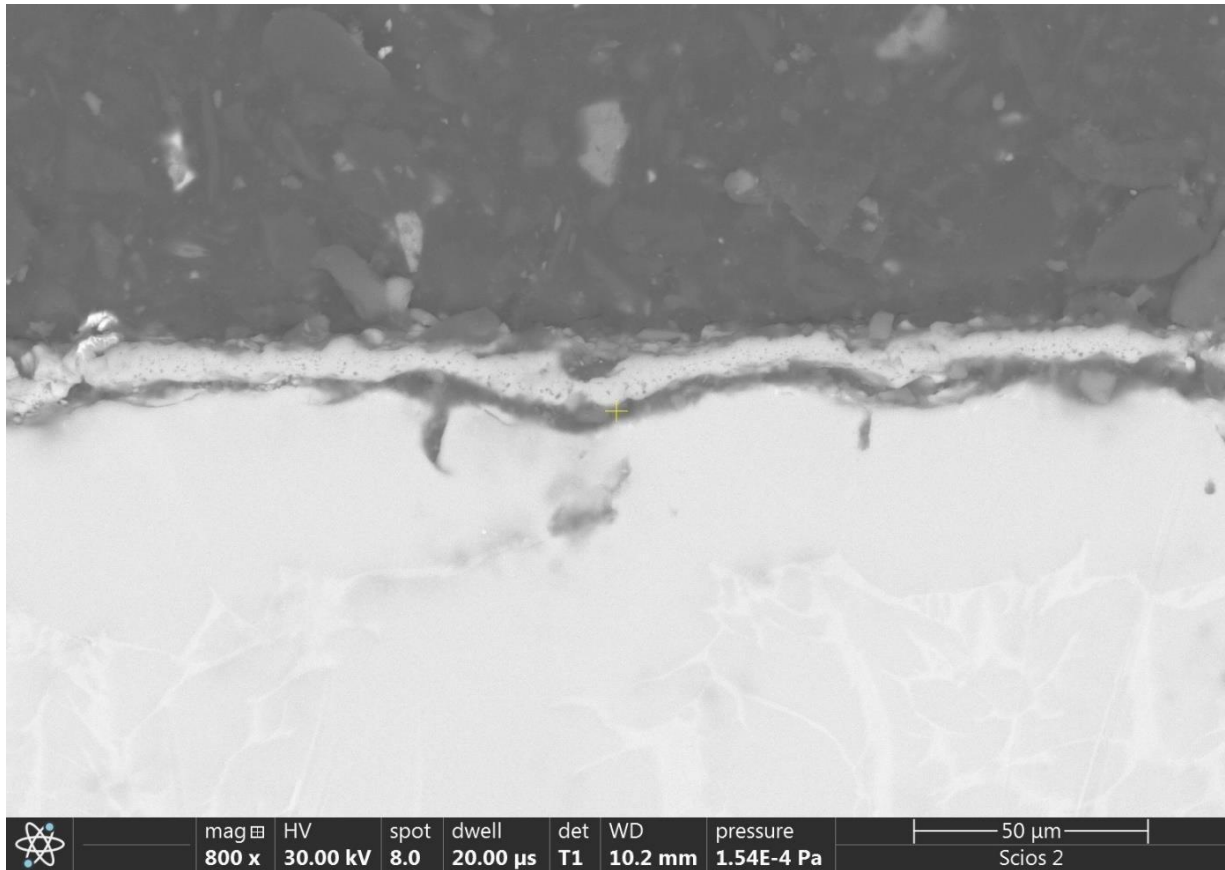
La zone supérieure de l'échantillon est la couche de revêtement composée de Nb. A la surface de la pièce se trouve une zone où coexistent les phases  $\alpha$  et  $\beta$  du titane lamellaire, cette dernière étant dans une direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. L'épaisseur de la couche est initialement composée de Nb tandis que le reste de l'échantillon est de Ti en phase  $\alpha + \beta$ , car la température de 1200 °C est supérieure à sa température  $\alpha + \beta$  transus



**Figure III.4:** Image MEB de diffusion Nb -Ti-6Al-4V Al 1100 °C [12]. (ancien travail)



**Figure III.5:** Image MEB de diffusion Nb -Ti-6Al-4V Al à 1200 °C



**Figure III.6 :** Image MEB de diffusion Nb-Ti-6Al-4V Al 1200 °C

La figure III.6 a révélé la coupe transversale d'une partie du substrat Ti-6Al-4VAl, on voit qu'une couche de Nb formée sur le substrat de l'échantillon est plus épaisse que celle formée avec Mo [9-11,20], il a été mesuré la profondeur d'environ 110  $\mu\text{m}$  de la couche.

Dans certaines zones de la pièce, nous avons des différentes directions de croissance lamellaire, la figure III.6 montre la rencontre de deux colonies de  $\alpha + \beta$  formées par diffusion.

En utilisant les lois de Fick simulat, nous avons trouvé une profondeur de 45,19  $\mu\text{m}$ , et en SEM la profondeur obtenue a été de 55  $\mu\text{m}$ , on peut donc affirmer que les calculs précédents correspondent à la réalité.

La couche de microstructure à fine lamellaire est constituée des phases ( $\alpha + \beta$ ) orientées perpendiculairement à la zone vers intérieure, cette nouvelle structure est due à la formation de phase  $\alpha$  dans les joints de grains de la phase  $\beta$  lors de la transformation allotropique ( $\alpha \rightarrow \beta$ ). Il est à noter qu'un

certain pourcentage de la phase  $\beta$  conserve sa microstructure avec la présence d'un pourcentage suffisant de Nb (élément bêta - gène) et Mo [5, 6]. On considère toujours que l'épaisseur mesurée de cette couche est de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ .

La comparaison de cette valeur avec celle attendue selon le tableau III.3 en fonction du pourcentage de Nb diffusé, permet de dire que ces valeurs nous sont comparables (50  $\mu\text{m}$  constatés pour 45  $\mu\text{m}$  attendus), ce qui confirme l'efficacité pour l'estimation de la profondeur formée en fonction des paramètres d'atteinte de la saturation.

Nous pouvons conclure que la microstructure du Ti-6Al-4V après un traitement de saturation en Nb (diffusion substitutionnelle) est constituée de :

- La formation d'une couche brillante continue de 50  $\mu\text{m}$  avec la même microstructure constitue la phase  $\beta$  due à la saturation en Nb.
- La présence des colonies constituées de la phase ( $\alpha$ ), phase hexagonale comme  $\alpha$  mais ayant la même composition chimique que la phase  $\beta$  formée au joint de grains dans les zones intermédiaires à une structure en aiguille fine de type martensitique.
- La microstructure lamellaire dominante de la phase  $\alpha$  a une orientation différente en dents de scie juste après la zone intermédiaire vers l'intérieur du substrat avec la présence de la phase  $\beta$  dans les joints de grains dont la taille des grains dépend de la vitesse de refroidissement [5, 6].

A partir de l'allure des courbes de diffusion de Nb dans le titane, et pour simplifier notre étude, nous supposons que l'évolution de la profondeur de diffusion est proportionnelle à la température de diffusion et à la durée de maintien [5]. Un gradient de composition a été obtenu par la diffusion du niobium.

Les zones de diffusion obtenues sont formées par des colonies de  $\alpha + \beta$  ; étant cette région biphasée d'épaisseur différente selon l'état initial du substrat de titane.

La modification de surface est effectuée sur le substrat a montré une profondeur de couche de diffusion allant de 50 à 60  $\mu\text{m}$ . La zone de diffusion est étroite mais d'aspect plus homogène et uniforme ; présentant une profondeur de 50 à 65  $\mu\text{m}$  pour le Ti-Nb.

A plus fort grossissement, on observe une structure lamellaire composée de grains et de lamellaires  $\alpha$  bien ordonnés. Ces grains sont disposés selon une structure de Widmanstätten [1].

La microstructure du titane Ti-6Al-4V dépend fortement de la méthode de traitement de surface appliquée sur le substrat. Nous avons trouvé une structure lamellaire et bimodale, les grains gris correspondent à la phase  $\alpha$  et les autres grains correspondent à des lamellaires  $\alpha$  dans une phase  $\beta$ .

L'épaisseur de grains dépend du traitement thermo-chimique appliqué et de l'effet des paramètres de niobium du traitement. La microstructure et certaines propriétés de l'alliage de titane ont été caractérisées.

- La structure lamellaire correspond à une phase lamellaire  $\alpha$  dans une phase  $\beta$ .
- La structure martensitique est composée d'une phase  $\alpha$  en aiguille.
- La microstructure obtenue sur l'alliage de titane produit par fabrication additive est la même que celle obtenue dans la littérature.
- Une structure anisotrope avec des traces bien visibles peut être observée.

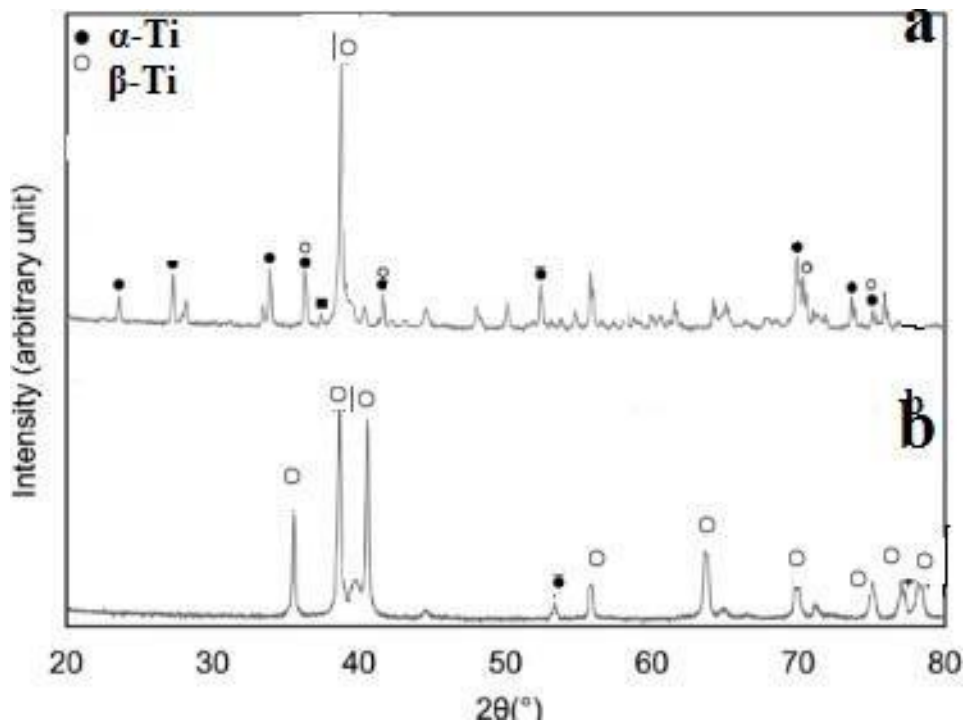
La réalisation du traitement ne permet pas d'obtenir une microstructure homogène. Similaire à ce qui est obtenu dans la littérature [5, 8-10].

La caractérisation des porosités a montré qu'un lot de pièces contient de nombreuses porosités localisées principalement en surface dues à un défaut dans les paramètres de fabrication.

### III.4. Analyse par diffraction des rayons X

Les pics de diffraction des rayons X pour les revêtements sont présentés à la figure III.7, comme l'ajout de Nb dans les revêtements accrus. L'intensité relative montre les modèles XRD des couches de surface Ti-6Al-4V modifiées par diffusion de Nb. Malheureusement, nous n'avons pas pu confirmer le résultat de la diffraction des rayons X, et nous aussi le résultat obtenu dans une autre étude [7, 12].

Les pics XRD de la couche de diffusion Nb correspondent à la phase  $\alpha$ -Ti, les pics XRD de la couche modifiée de diffusion Ni correspondent à la phase  $\alpha+\beta$ -Ti.



**Figure III.7 :** Diffraction des rayons X (a) Ti (b) Ti - Nb

Comme il est montré dans le spectre de la figure III.7, Nb n'a qu'une solubilité limitée dans Ti même si les deux éléments ont une structure et une densité similaires [3].

En conséquence, ni solutions solides ni intermétalliques ne se forment entre les éléments Nb et Ti pendant le processus d'alliage de surface [4].

La diffusion limitée de Nb dans la matrice Ti peut s'expliquer par l'effet du facteur de taille d'atome. La solubilité d'un élément d'alliage dans le métal de base est généralement inférieure à 5 % si la valeur absolue

du facteur de taille d'atome (c'est-à-dire la différence de taille des atomes d'alliage et des atomes de métal de base, respectivement) est supérieure à 15 %. De plus, en raison de la grande différence des points de fusion de Nb et Ti. Il est fortement confirmé que les deux éléments fondent lors du traitement de surface, selon la littérature [5,7].

La microstructure obtenue après le traitement thermo-chimique est comparée à celle obtenue avant les traitements. Un traitement thermique de ce type n'est donc pas nécessaire [5, 8,9]. Or, la réalisation d'un ou plusieurs de ces traitements thermiques est parfois indispensable pour assurer une bonne géométrie et de bonnes propriétés mécaniques aux pièces fabriquées [7, 10, 11]. Ainsi, l'étude de leurs effets sur les propriétés mécaniques est nécessaire.

### **III.5 .Caractérisation mécanique de l'alliage traité Ti-6Al-4V**

#### **III.5.1 Essai de micro dureté Vickers**

Après la préparation des surfaces et une dernière étape de polissage, les matériaux testés de microdureté. Le test de microdureté est réalisé sous une charge de 100 g (charge nécessaire pour laquelle l'empreinte est visible au microscope) en utilisant la microdureté Vickers (HV) pendant 10s.

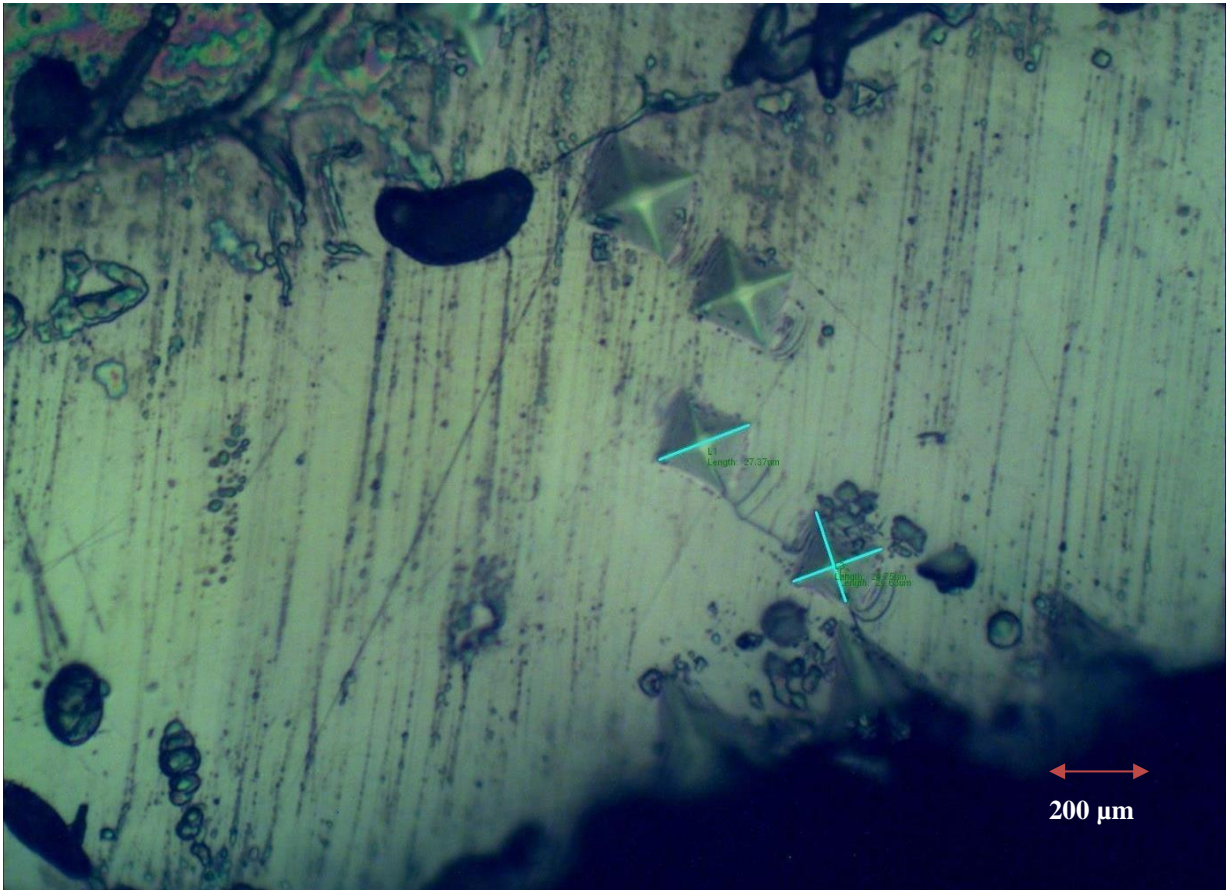
Les résultats de microdureté sont rassemblés dans le tableau ci-dessous et représentent la moyenne de 4 mesures :

Substrats	HV <sub>0.1</sub> de la couches
Ti-6Al-4V Al-Nb	460 ±55
TI-6Al-4V	299 ±30

**Tableau III.4:** Valeurs de micro-dureté de Ti-6Al-4V Al-Nb

On remarque une augmentation de la micro-dureté dans la couche de la phase  $\alpha + \beta$  saturée en Nb dans les substrats en alliage Ti-6Al-4V Al et une petite augmentation de la couche de la phase  $\beta$  saturée en Nb due à la microstructure de la zone intermédiaire (aiguille fine) qui est plus large.

La figure III.8 montre l'indentation Vickers sur la surface de Ti-6Al-4V.



**Figure III.8 :** Indentation Vickers

Les essais de la dureté Micro Vickers ( $HV_{0,1}$ ) des échantillons modifiés et du titane poli, comme contrôle à des fins de comparaison, sont effectués. Comme on le voit, quatre valeurs de dureté pour chaque échantillon sont présentées. Cela représente des valeurs de dureté une fois supérieures à celle de l'échantillon de titane témoin. La variation de microdureté obtenue dans les différentes zones des échantillons Ti-Nb est en bon accord avec un travail publié précédemment [12], où la dureté est liée à la teneur en Nb. Généralement, les alliages en phase  $\beta$  présentent une dureté plus élevée que la phase  $\alpha$ , par laquelle l'introduction de Nb, élément  $\beta$  stabilisant, provoque une légère augmentation de la dureté

probablement due à un renforcement plus élevé en solution solide.

Les littératures ont montré des valeurs de micro-dureté similaires, bien que d'autres rapportent des valeurs plus élevées [8,10]. Selon les tests de micro-dureté ( $HV_{0,1}$ ), les valeurs suivantes ont été obtenues dans la littérature à partir des surfaces durcies avec la modification de surface :  $370 \pm 17$  (Ti-Mo),  $430 \pm 21$  (Ti-Mo) [8,10],  $295 \pm 16$  (Ti- Nb ) et  $315 \pm 14$  (Ti- Nb ) ; Présentant toutes les valeurs nettement supérieures à celle du substrat Ti,  $279 \pm 10$ . Ces valeurs sont la moyenne de 4 mesures. Les propriétés statiques après traitement sont au niveau de la fonderie sable mais légèrement inférieures à la fonderie. Avec ces paramètres, les propriétés statiques sont les plus optimisées. En effet, les pièces brutes de fabrication ont une faible ductilité et les pièces ayant subi une relaxation des contraintes ont une résistance à la traction plus faible et une élasticité limite [11].

Il est noté que la dureté des substrats modifiés par diffusion Nb a été mesurée à l'aide d'un testeur de microdureté numérique Vickers avec une charge de 100 gf et un temps de chargement de 10 s. Les résultats de mesure obtenus à quatre positions différentes ont été moyennés afin d'obtenir un seul chiffre représentatif pour chaque spécimen.

Comme mentionné dans le premier chapitre. Parmi les inconvénients des alliages de titane et de Ti, il y a une dureté relativement faible, de l'ordre de 150 à 300 HV. Même après avoir été alliés à d'autres éléments, les alliages de Ti présentent toujours une relative faible dureté. La dureté la plus élevée de l'échantillon Nb-diffusion peut être attribuée à un effet de renforcement de la solution de niobium Nb et de bore B. Pendant ce temps, pour l'échantillon de diffusion de Nb, la plus grande dureté peut être attribuée à la précipitation de l'alliage de titane.

**Chapitre III**

---

- [1] B. Bian, Y.Liu, Y. Du, Q. Min, H. Liu, S. W. P. Zhou, Measurement of the Interdiffusion Coefficients in Mo-Ti and Mo-Ti-Zr Beta Phase Alloys from 1273 to 1473 K, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 40 (2019) 206–218.
- [2] S.V. Divinski, Ch. Herzig & C. Klinkenberg, Tracer diffusion of niobium and titanium in binary and ternary titanium aluminides, *J. of Phase Equilibria and Diffusion*, 26 (2005) 452–457.
- [3] S.Tamiris, kandala, R.B. Bhata, J.S. Tiley, and D.B. Miracle, Grain refinement of cast titanium alloys via trace boron addition, *Scripta Materialia* 53 (12): (2005) 1421-1426.
- [4] S. Reza Elmi Hosseini, K. Feng, P. Nie, K. Zhang, J. Huang, Y. Chen, D. Shu, Z. Li, B. Guo & S. Xue, Fracture surface characterization of laser welding processed Ti alloy to stainless steel joints, *Welding in the World* volume 62, 947–960 (2018).
- [5] J. Šmilauerová, P. Harcuba, D. Kriegner, M. Janeček, and V. Holý, Growth kinetics of  $\omega$  particles in  $\beta$ -Ti matrix studied by in-situ small-angle x-ray scattering *Acta Mater.* (2015)100: 126–134.
- [6] H. K. Rafi, N. V. Karthik, H. Gong, T. L. Starr, and B. E. Stucker, Microstructures and Mechanical Properties of Ti6Al4V Parts Fabricated by Selective Laser Melting and Electron Beam Melting,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 22, 12 (2013) 3872–3883.
- [7] S. Sanjeev K. Nayak, Cain J. Hung, Vinit Sharma, S. Pamir Alpay, Avinash M. Dongare, William J. Brindley & Rainer J. Hebert, Insight into point defects and impurities in titanium from first principles, *naturenpj computational materials*, (2018) 4-11.
- [8] A. Almeida, D. Gupta, C. Loable, R. Vilar, Laser-assisted synthesis of Ti–Mo alloys fo Biomedical applications, *Mater. Sci. Eng.C* (2012) 32, 1190-1195.
- [9] J. Li, C. Xia, Y. Gu, J. Cent, Effect of temperature on microstructure of Molybdenum diffusion coating on titanium substrate, *South Univ. Technol.* (2004) 11-15.
- [10] C. M. Lee, C. P. Ju, J. H. C. Lin, Structure–property relationship of cast Ti–Nb alloys, *J. Oral Rehabil.* (2002) 29,314
- [11] N. Poondla, T. S. Srivatsan, A. Patnaik, M. Petraroli, A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys, *J. Alloys Compd.* (2009), 486, 162.
- [12] A Kaouka, K Benarous, A Daas, SA Tsipas, The effects of Nb and Mo Addition on microstructure and mechanical behaviour of Ti-6Al-4V alloy, *J Surf Sci Technol* 33 (2017), 53-62.

## *Conclusion Générale*

---

### *Conclusion Générale*

Dans ce travail nous avons étudié la microstructure et la microdureté de l'alliage de titane traité Ti-6Al-4V via un traitement de surface : le niobium (Nb), (élément diffusé) et l'alliage de titane comme substrat à une température de 1200 °C pendant un temps de maintien de 4 heures. Les échantillons sont caractérisés par microscope optique et Microscope Electronique à Balayage ainsi que par diffraction des rayons X. Les résultats les plus importants sont obtenus lors de l'utilisation de Ti-6Al-4V , la diffusion de Nb dans la microstructure originale du titane a modifié la surface, elle est devenue lamellaire  $\alpha + \beta$ , il est possible de créer une couche de phase  $\beta$  à la surface des échantillons. De plus, la microstructure de l'échantillon (lamellaire  $\alpha + \beta$ ) est modifiée elle était  $\alpha + \beta$  équiaxe.

En tant que caractérisation mécanique, nous avons constaté que la micro dureté a été augmentée légèrement après le traitement. L'ajout de Nb améliore aussi simultanément l'homogénéité microstructurale, la dureté de l'alliage traité.

En perspective, il y a beaucoup de recherches possibles pour ce travail. Par exemple, on peut utiliser d'autres éléments de diffusion. Des propriétés mécaniques détaillées telles que le module de Young, la résistance à l'usure, la résistance à la corrosion peuvent être réalisées. Simuler diverses expériences à l'aide du logiciel Dictra-Thermocalc, afin d'optimiser le processus de diffusion de niobium sur les pièces de titane.