

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI – LAGHOUAT

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE



## Mémoire de Magister

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister en Génie Mécanique

Option : Sciences des Matériaux

Par :

**Kaddour HABIB**

Thème

**Boruration du Titane et ses Alliages**

Soutenu le \_\_\_\_\_, Devant le jury composé de :

A. MEDJELLED	Maître de conférences A	Président	UAT Laghouat
H. A. BENHORMA	Maître de conférences A	Examineur	UAT Laghouat
M. RAHMANI	Professeur	Examineur	UAT Laghouat
O. ALLAoui	Maître de conférences A	Encadreur	UAT Laghouat

## Dédicaces

Je dédie ce travail

À ma chère mère

À la mémoire de mon Père

À ma petite famille

À mes chers frères et sœurs

À ma famille et mes amis

À tous ceux qui me sont chers

## Remerciements

Diverses personnes ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail de mémoire. Je tiens à leur exprimer mes sincères remerciements,

Une passion pour la recherche, des idées pleines la tête, de larges compétences scientifiques, une grande patience et des conseils judicieux, telles sont les qualités que j'ai pu apprécier chez mon promoteur de mémoire Monsieur ALLAOUI OMAR,

Je souhaite également adresser mes remerciements Monsieur MOHAMED ALI DJERIDANE, Responsable laboratoire de la DML-Sonatrach, de m'avoir autorisé à effectuer des observations au Microscope Optique des échantillons,

Mes remerciements vont également au Président du jury, Monsieur AHMED MEDJELLED, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury,

J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur HADJ AISSA BENHORMA, membre de ce jury, qui a accepté de juger ce mémoire,

J'exprime mes remerciements à Monsieur MOHAMED RAHMANI membre de ce jury, qui a accepté de juger ce mémoire.

## ملخص

خلال هذا العمل استخدمنا طريقة المساحيق للحصول على طبقات صلدة على سطح التيتانيوم وسبيكة التيتانيوم Ti-6Al-4V. طريقة انتشار البور على سطح التيتانيوم وسبائك التيتانيوم تمت في درجات حرارة محصورة بين 850 و 1050 °م لمدة 4 ساعات.

تمت دراسة البنية المجهرية، البنية المرفلوجية و التركيب الكيميائي للمركبات المتشكلة على سطح التيتانيوم وسبائك التيتانيوم. أظهرت النتائج أن سمك طبقة الا انتشار تراوحت بين 10 µm إلى 50 µm حسب الشروط التي تم فيها التشبيح.

بواسطة المجهر الضوئي و المجهر الالكتروني وحيود الأشعة السينية تم اثبات وجود طورين TiB و TiB<sub>2</sub>.

الصلادة المقاسة على سطح التيتانيوم قدرت بـ 3996 HV<sub>0,15</sub>، بينما تلك المقاسة على سطح سبائك التيتانيوم قدرت بـ 2570 HV<sub>0,15</sub>.

## Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la boruration thermo-chimique en caisse du Titane commercialement pure et son alliage Ti-6Al-4V. Le processus de diffusion a été réalisé à différentes températures entre 850 °C et 1050 °C avec une durée de maintient de 4 heures.

La microstructure, la morphologie et la composition des phases formées sur le Ti pur et l'alliage Ti-6Al-4V après boruration ont été investiguées. Les résultats obtenus montrent que l'épaisseur de la couche de diffusion est comprise entre 10 µm et 50 µm en fonction des conditions de boruration.

La formation des deux borures TiB<sub>2</sub> et TiB a été confirmée par des observations au microscope optique, au microscope électronique à balayage et par diffraction des rayons X.

La microdureté mesurée sur la couche formée sur le Ti pur est de 3996 HV<sub>0,15</sub>, alors que celle obtenue sur l'alliage de Ti est de l'ordre de 2570 HV<sub>0,15</sub>.

## Abstract

In this work, a pack boriding technique was used to obtain hard coatings on the surface of a pure commercially Titanium and Ti-6Al-4V alloy. The diffusion process was carried out at various temperatures ranging from 850°C to 1050°C for 4 hours.

The microstructure, the morphology and the phase composition of compounds formed on pure Ti and Ti-6Al-4V alloy after boriding were investigated. The results showed that the thickness of diffusion layer ranged from 10 µm to 50 µm for different boriding parameters.

The formation of TiB and TiB<sub>2</sub> borides was confirmed by optic microscopy, MEB and XRD.

Microhardness value measured on the surface of pure Ti was 3996 HV<sub>0,15</sub>, while this obtained on the surface Ti alloy was 2570 HV<sub>0,15</sub>.

# Sommaire

Introduction Générale

Chapitre 1 : Le Titane et ses alliages

1 – 1 Introduction

1 – 2 Métallurgie du titane

1 – 2 – 1 Elaboration et mise en forme

1 – 2 – 2 Évolution du prix des matières premières

1 – 2 – 3 Domaines d'application

1 – 2 – 2 – 1 Eponges de titane

1 – 2 – 2 – 2 Scrap de TA6V

1 – 2 – 4 Propriétés physiques du titane

1 – 2 – 5 Cristallographie du titane

1 – 3 Classification des alliages de titane

1 – 3 – 1 Titane pur

1 – 3 – 1 – 1 Propriété mécanique du titane pur

1 – 3 – 1 – 2 Microstructure du titane pur

1 – 3 – 1 – 3 Comparaison du titane pur

1 – 3 – 2 Les alliages de titane

1 – 3 – 2 – 1 Les différentes classes d'alliages

1 – 3 – 2 – 2 Propriétés des alliages de titane

1 – 3 – 2 – 2 – 1 Structures micrographiques d'équilibre des alliages de titane

1 – 3 – 2 – 2 – 2 Les alliages de titane classiques

1 – 3 – 2 – 2 – 3 Influence des éléments d'addition

1 – 3 – 2 – 2 – 4 Influence de la morphologie de microstructure

1 – 3 – 2 – 2 – 5 Dureté

1 – 3 – 2 – 2 – 5 – 1 Evolution de la dureté en fonction du temps de vieillissement

1 – 3 – 2 – 2 – 5 – 2 Microdureté et macro dureté

1 – 3 – 2 – 3 Alliage de titane TiAl6V4

1 – 3 – 2 – 3 – 1 Transformation de phase dans le TA6V

1 – 3 – 2 – 3 – 2 Influence des traitements thermiques

1 – 3 – 2 – 3 – 3 Diagramme TTT

1 – 3 – 2 – 4 Propriétés induites par la nature de la surface

- 1 – 3 – 2 – 4 – 1 Corrosion
- 1 – 3 – 2 – 4 – 2 Biocompatibilité
- 1 – 4 Traitements thermiques des alliages de titane
  - 1 – 4 – 1 Rôle des traitements thermiques
  - 1 – 4 – 2 Traitements d'adoucissement
    - 1 – 4 – 2 – 1 Détensionnement
    - 1 – 4 – 2 – 2 Recuit
    - 1 – 4 – 2 – 3 Sur-revenu
  - 1 – 4 – 3 Traitements de durcissement
  - 1 – 4 – 4 Traitements divers
  - 1 – 4 – 5 Principe régissant les traitements thermiques
- 1 – 5 – Alliages commerciaux

## Chapitre 2 : La Boruration

- 2 – 1 Boruration du Titane
- 2 – 2 Traitement thermochimique
- 2 – 3 Traitement de Boruration
- 2 – 4 Mécanisme de la Boruration
- 2 – 5 Boruration des métaux non ferreux
- 2 – 6 Les différents types de boruration
  - 2 – 6 – 1 La boruration par voie solide
    - 2 – 6 – 1 – 1 La technique des poudres
    - 2 – 6 – 1 – 2 La technique des pâtes
  - 2 – 6 – 2 La boruration par voie liquide
    - 2 – 6 – 2 – 1 La boruration électrochimique dans des sels fondus
    - 2 – 6 – 2 – 2 La boruration chimique dans des sels fondus
  - 2 – 6 – 3 La boruration par voie gazeuse
  - 2 – 6 – 4 Boruration par Plasma
  - 2 – 6 – 5 Boruration à lit fluidisé
  - 2 – 6 – 6 Boruration à composants multiples.
- 2 – 7 Influence des éléments d'addition sur la boruration
  - 2 – 7 – 1 Le carbone
  - 2 – 7 – 2 Le chrome

- 2 – 7 – 3 Le manganèse
- 2 – 7 – 4 Le nickel
- 2 – 7 – 5 Le molybdène
- 2 – 8 Diagramme d'équilibre Ti-Bore
- 2 – 9 Morphologie des couches borurées
- 2 – 10 Cinétique de croissance des couches borurées

### Chapitre 3 : Étude expérimentale

- 3 – 1 Techniques expérimentales
- 3 – 2 Matériaux étudiés
- 3 – 3 Description du procédé de boruration par les poudres
- 3 – 4 Préparation des échantillons avant boruration
- 3 – 5 Boruration des échantillons
- 3 – 6 Enrobage et polissage des échantillons
- 3 – 7 Microscopie électronique à balayage (MEB)
- 3 – 8 Microscopie optique
- 3 – 9 Essai de microdureté Vickers
- 3 – 10 Analyse des phases par Diffraction des Rayons X (DRX)

### Chapitre 4 : Résultats et Discussions

- 4 – 1 Caractérisation Métallurgique
  - 4 – 1 – 1 Ti- CP
  - 4 – 1 – 2 Alliage TiAl6V4
- 4 – 2 Caractérisations des couches borurées
  - 4 – 2 – 1 Observations MEB du Ti-CP
  - 4 – 2 – 2 Observations MEB du TiAl6V4
  - 4 – 2 – 3 Analyse par Diffraction des Rayons X du Ti-CP
  - 4 – 2 – 4 Analyse par Diffraction des Rayons X du TiAl6V4
  - 4 – 2 – 5 Caractérisation Mécanique
  - 4 – 2 – 6 Détermination des épaisseurs des couches borurées
  - 4 – 2 – 7 Analyse des profils de microdureté
    - 4 – 2 – 7 – 1 Titane pur Ti- CP
    - 4 – 2 – 7 – 2 L'alliage TiAl6V4

### Conclusion Générale

### Références bibliographiques

# Introduction Générale

Le titane et ses alliages sont généralement reconnus tant pour leur faible densité comparativement aux aciers par exemple, que pour leurs hautes performances mécaniques qu'ils conservent à haute température, ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion. Ce sont donc des alliages incontournables pour de multiples applications aussi bien dans le domaine de l'industrie aéronautique et aérospatiale, que dans le secteur naval et automobile, ou dans l'industrie chimique et l'industrie militaire.

Il trouve également bon nombre d'applications médicales (chirurgies dentaire et orthopédique) du fait de sa biocompatibilité.

Dans certaines applications, qui nécessitent en plus des propriétés suscitées, des améliorations de la résistance à l'usure, on est obligé d'appliquer quelques traitements de surface tel que la boruration.

L'application de la boruration au titane et ses alliages conduit à la formation de couches de borures de titane en surface connues par leurs duretés très élevées ( $> 3000$  HV), leur stabilité chimique ainsi qu'une excellente résistance à l'usure abrasive et adhésive.

Durant ce travail de recherche, nous allons effectuer un traitement de boruration en milieu solide (poudre à base de carbure de bore ( $B_4C$ )) sur des échantillons en Titane pur et un alliage de titane Ti-6Al-4V. L'objectif essentiel de ce travail est d'étudier la possibilité de réaliser des couches de borures sur ces deux matériaux et de caractériser les couches de borures obtenues.

L'évaluation de la microstructure des couches de borures obtenues sur la surface du titane (Ti) pur et l'alliage de titane Ti-6Al-4V sera faite à l'aide de la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage, alors que l'identification des différentes phases obtenues sur la surface de ces matériaux sera faite à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX).

Des mesures de microduretés des couches de borures formés, des zones sous-jacentes à ces couches et du substrat seront réalisées à l'aide d'un microduromètre Vickers pour avoir une idée sur l'effet du traitement de boruration sur la surface de l'échantillon et des autres zones.

Pour la présentation du mémoire, nous avons jugé utile de la faire, en plus de l'introduction générale, en quatre chapitres et une conclusion :

- ❖ **Le premier chapitre** est réservé à une étude bibliographique sur le Titane et ses alliages, l'intérêt industriel du titane et de ses alliages, les principales propriétés du Titane et ses alliages, les différents types et classes, les microstructures, ainsi que les applications,...
- ❖ **Le deuxième chapitre** est consacré à une étude bibliographique sur les traitements de boruration : le principe du traitement, les mécanismes de formation des couches, les phases, les techniques et les procédés de boruration, les avantages et les inconvénients des traitements de boruration ainsi que certaines applications industrielles,...
- ❖ **Le troisième chapitre** est consacré à la partie expérimentale de ce travail, et qui concerne la réalisation du traitement de boruration sur le Titane pur et l'alliage Ti-6Al-4V du titane et les différents moyens et techniques de caractérisation utilisés au cours de ce travail (microscopie optique, microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, microdureté,...).
- ❖ **Le quatrième chapitre** rassemble les différents résultats obtenus au cours de ce travail avec des interprétations et des commentaires en fonction des conditions de travail. Bien sur, les résultats obtenus seront comparés avec d'autres travaux de recherche dans la littérature.

Vers la fin de cette étude, on termine par une conclusion générale et par des suggestions et des perspectives d'études.

# Chapitre 1

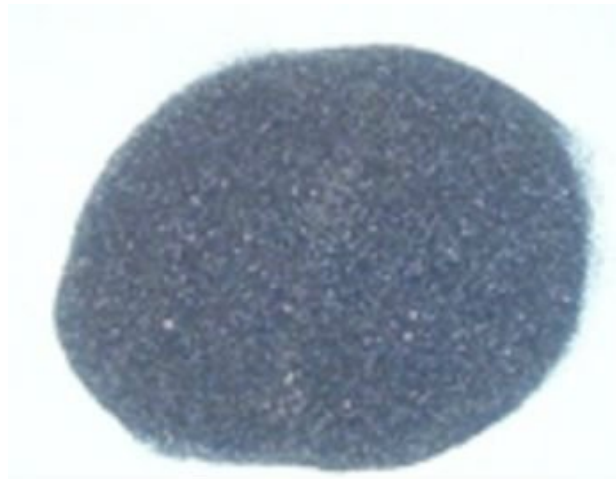
## Le Titane et ses alliages

## 1 – 1 Introduction

Découvert pour la première fois sur la côte de Cornouailles par William Gregor en 1790 dans des terrains sablonneux noirs, ce sable se trouvait en grande quantité dans la paroisse de Menachan. Il contenait 45% d'une substance métallique rouge, soluble dans l'acide sulfurique. Gregor lui donna le nom de ménachanite [1].

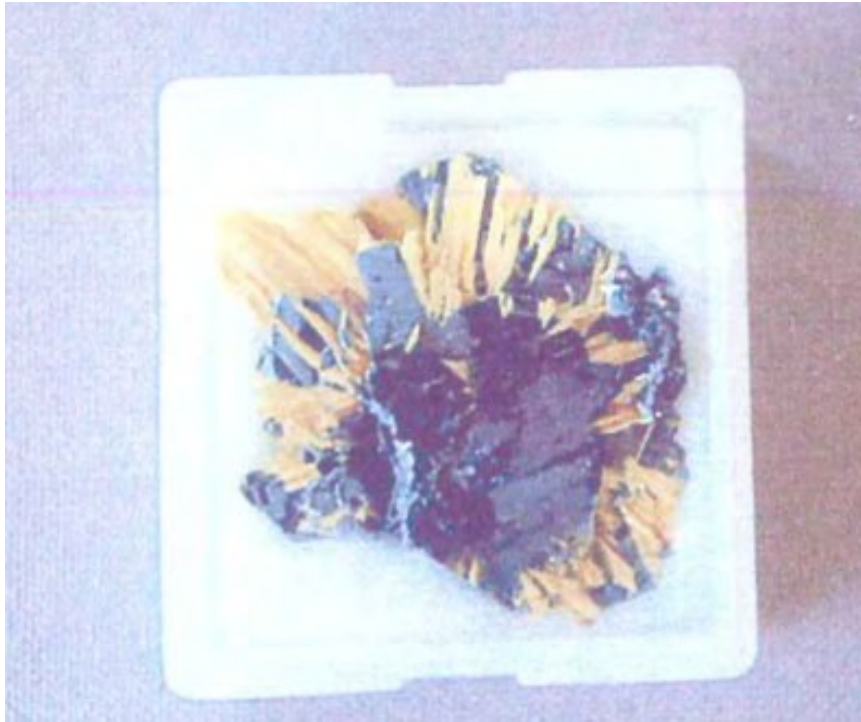
Ce nouveau métal apparut très difficile à isoler de ses composés. L'américain Hunter obtint les premières quantités de titane presque pur en 1910 par réduction du tétrachlorure de titane  $TiCl_4$  par le sodium.

Sa métallurgie extractive étant difficile, ce n'est qu'en 1949 que l'industrie du titane a réellement débuté, suite à la mise au point d'un procédé d'extraction convenable par Wilhelm Justin Kroll [2].



**Figure1.1** : Poudre d'ilménite

Le titane est le 9ème élément le plus abondant sur Terre (0.44% à 0.6% de la croûte terrestre, selon les estimations) et se classe 4ème dans la liste des métaux après le fer, l'aluminium et le magnésium. Il est extrait de minerais, principalement d'ilménite (Figure1.1), ( $FeTiO_3$  – réserve mondiale d'estimée à 680 million de tonnes d'équivalent  $TiO_2$ ) et de rutilé (Figure1.2), ( $TiO_2$  – réserve mondiale estimée à 45 millions de tonnes). On trouve le minerai en grandes quantités en Chine, en Australie, en Inde et en Afrique du Sud [3].



**Figure 1.2** : Bloc de rutile/hématite [4].

## 1 – 2 Métallurgie du titane

Le minerai de titane utilisé pour la production de titane métal ne représente qu'une infime partie de la consommation totale. En effet, sur une production mondiale de l'ordre de 5,72 millions de tonne d'ilménite et de rutile en 2009 (voir tableau 1.1), seulement quelques pour cent ont été utilisés pour produire de l'éponge de titane (Figure 1.3). La grande majorité de la production est utilisée dans l'industrie du pigment, en particulier comme agent de blanchiment du papier et des peintures. Le minerai est également utilisé sous forme de ferrotitane (FeTi) ou transformé en carbures et autres composés chimiques.

### 1 – 2 – 1 Elaboration et mise en forme

Dans la filière de production du titane métal, le  $\text{TiO}_2$  est transformé en  $\text{TiCl}_4$  par procédé de chloration puis réduit par réaction avec du sodium (procédé Hunter) ou avec du magnésium (procédé Kroll) pour obtenir un matériau très poreux appelé éponge de titane.

La réaction suivante a lieu :  $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2 \text{MgCl}_2$

Le procédé Kroll (Figure 1.4) 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.

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, découpe etc. Elle est également débarrassée des sels de magnésium soit par lavage à l'acide chlorhydrique et séchage soit par distillation sous vide (entre  $1000^{\circ}C$  et  $1065^{\circ}C$  pendant 85 heures) [3].

**Tableau 1.1** : Production mondiale de minerais de titane (milliers de tonnes équivalent  $TiO_2$ ) [3]

(en milliers de tonnes d'équivalent $TiO_2$ )	Ilménite	Rutile
Australie	1.210	293
Afrique du Sud	1.000	100
Canada	600	-
Chine	600	-
Norvège	370	-
Inde	380	-
Sierra Leone	-	60
Ukraine	270	50
Autres	760	3
Total Monde 2009	5.190	529



Figure1.3 : Eponge de titane.

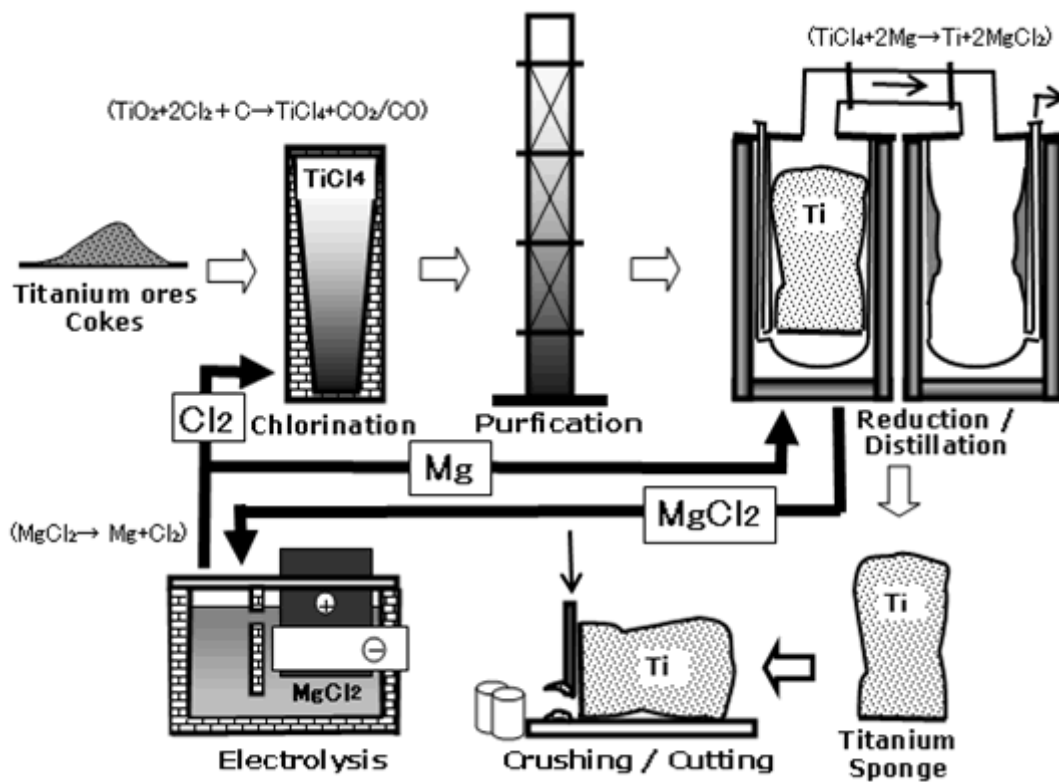


Figure.1.4 : Réduction du tétrachlorure de titane selon le procédé de KROLL [5].

Après l'étape de production de l'éponge, vient la fabrication du lingot de titane. Ce lingot est obtenu par une technique de fusion. Plusieurs voies existent :

- la technique de fusion sous vide par électrode consommable ou VAR (Vacuum Arc Réduction)
- les techniques de fusion à foyer froid par faisceau d'électron EB (Electron Beam) ou par faisceau plasma PAM (Plasma Arc Melting) ;
- la technique de fusion par induction ISM (Induction Skull Melting)

Pour fabriquer un lingot de titane pur, la matière fondue peut être soit exclusivement de l'éponge, soit un mélange d'éponge et de déchet de titane (scrap), soit exclusivement du déchet de titane. Les lingots d'alliage de titane sont obtenus en mélangeant à la matière titane les éléments d'addition, comme le vanadium et l'aluminium, pour obtenir, après fusion, l'alliage souhaité. L'alliage le plus couramment utilisé est le TiAl6V4 [5].

### 1 – 2 – 3 Domaines d'application

L'année 2012 a été marquée par un léger tassement de la consommation de titane de l'ordre de 5% (114.000 – 126.000 t) comme le montre le tableau 1.2, alors que la production d'éponge et de lingot ont atteint les niveaux record de 240.000 t et 192.000 t respectivement. Ce paradoxe s'explique, d'une part, par le fait que les producteurs ont anticipé une augmentation de la demande qui s'est finalement reportée sur 2013 et, d'autre part, par une incertitude concernant l'évolution du prix et de la disponibilité du minerai de titane. En effet, avec la forte augmentation de la consommation du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) par l'industrie du pigment, les prix ont été multipliés par 3 entre 2010 et 2013 et les capacités de production pourraient être saturées à partir de 2014 [6].

**Tableau 1.2 : Augmentation de la consommation du Titane**

Année	2010	2011	2012
Aéronautique	35.000 - 39.000	38.000 - 44.000	40.000 - 46.000
Applications industrielles	47.000 - 56.000	66.000 - 69.000	60.000 - 63.000
Applications militaires	7.000 - 8.000	7.000 - 8.000	6.000 - 7.000
Biens de consommations	8.000 - 10.000	9.000 - 12.000	8.000 - 10.000
Total (tonnes)	97.000 - 113.000	120.000 - 133.000	114.000 - 126.000

### 1 – 2 – 4 Propriétés physiques du titane

Les propriétés physiques du titane comparées à d'autres métaux sont résumées dans le tableau 1.3.

**Tableau 1.3 : Comparaison des principales caractéristiques de quelques métaux.**

	<b>Ti</b>	Fe	Al	Mg	Cu
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	<b>4.51</b>	7.86	2.70	1,74	8.93
Point de fusion (°C)	<b>1660</b>	1527	658	650	1000
Chaleur spécifique à 20°C (cal/g/°C)	<b>0,125</b>	0,109	0,211	0,245	0,09
Conductivité thermique à 20 °C (J/m.s. °C)	<b>16.7</b>	71	240	146	380
coefficient. de dilatation (m/°C) 0 à 100 °C (°C.10 <sup>-6</sup> )	<b>8,5</b>	12.3	23,7	25,2	16,2
Module d'élasticité à 20 °C (10 <sup>4</sup> MPa)	<b>11</b>	20.4	7.1	4.7	11.2
Résistivité électrique à 20 °C (μc.cm)	<b>47.8</b>	10	2.7	4.6	1.67
Magnétisme	<b>Non</b>	Oui	Non	Non	Non

### 1 – 2 – 5 Cristallographie du titane

Métal de transition léger ( $\rho = 4510 \text{ kg.m}^{-3}$ ) et de configuration électronique [Ar] 4s<sup>2</sup> 3d<sup>2</sup> (Colonne IVB), le titane pur présente deux formes allotropiques  $\alpha$  et  $\beta$  (Figure 1.8). La phase alpha  $\alpha$ , stable à basse température, est une structure cristalline de type hexagonal compact dont les paramètres sont :  $a_\alpha = 2,95 \text{ \AA}$  et  $c_\alpha = 4,68 \text{ \AA}$ . Ces valeurs conduisent à un rapport  $c_\alpha / a_\alpha = 1,587$ , inférieur au rapport de compacité idéale ( $c / a = 1,633$ ) [7].

Ceci induit un certain nombre de propriétés : ainsi, dans le cas des alliages de titane, le plan de base perd son privilège de plan atomique de haute densité au profit des faces du prisme et des plans pyramidaux. La multiplication des plans de glissement ou de maclage qui en résulte explique en grande partie la ductilité relativement importante du titane par rapport à d'autres systèmes hexagonaux plus classiques (ex : Zn ou Mg) [8].

La phase bêta  $\beta$  est la phase stable à haute température dans le titane. Elle présente une structure cubique centrée de paramètre de maille :  $a_{\beta} = 3,320 \text{ \AA}$

Les deux structures ainsi définies sont représentées schématiquement ci dessous. La température de transition  $\alpha \leftrightarrow \beta$  (appelée transus  $\beta$  (T $\beta$ )) est de 882°C dans le cas du titane pur.

La transformation allotropique  $\beta \rightarrow \alpha$  est une transformation de type martensitique.

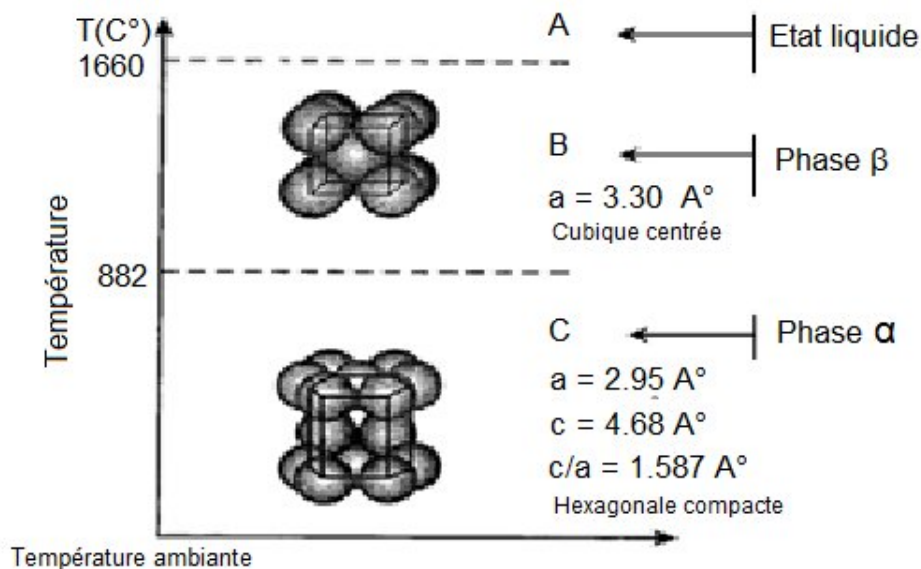


Figure 1.8 : Cristallographie du titane

### 1 – 3 Classification des alliages de titane

#### 1 – 3 – 1 Titane pur

Le titane dit « pur » ou « non allié », ou plus exactement titane commercialement pur (Ti-CP), présente sur le plan chimique des éléments incorporés tels que l'oxygène, fer, le carbone, l'azote et l'hydrogène. En fonction du pourcentage des différents éléments, on distingue 4 types de Ti-CP (Tableau 1.4) [9].

**Tableau 1.4 : Composition chimique du titane CP [9].**

	<b>compositions Chimiques (% en poids)</b>					
	N Max	C max	H max	Fe max	O max	Ti
Grade 1	0.05	0.06	0.013	0.15	0.12	Balance
Grade 2	0.05	0.06	0.013	0.20	0.18	Balance
Grade 3	0.05	0.06	0.013	0.25	0.25	Balance
Grade 4	0.05	0.06	0.013	0.30	0.30	Balance

### 1 – 3 – 1 – 1 Propriété mécanique du titane pur

Le titane le plus pur grade 1 est le plus mou, le plus fragile (des proportions en oxygène, carbone et fer négligeable) avec une résistance en traction de l'ordre de 240 MPa, la résistance à la rupture du titane grade 2 est de 345 MPa, qui fait l'objet de cette étude, le titane de grade 4 est une résistance à la traction de l'ordre de 500 MPa [9].

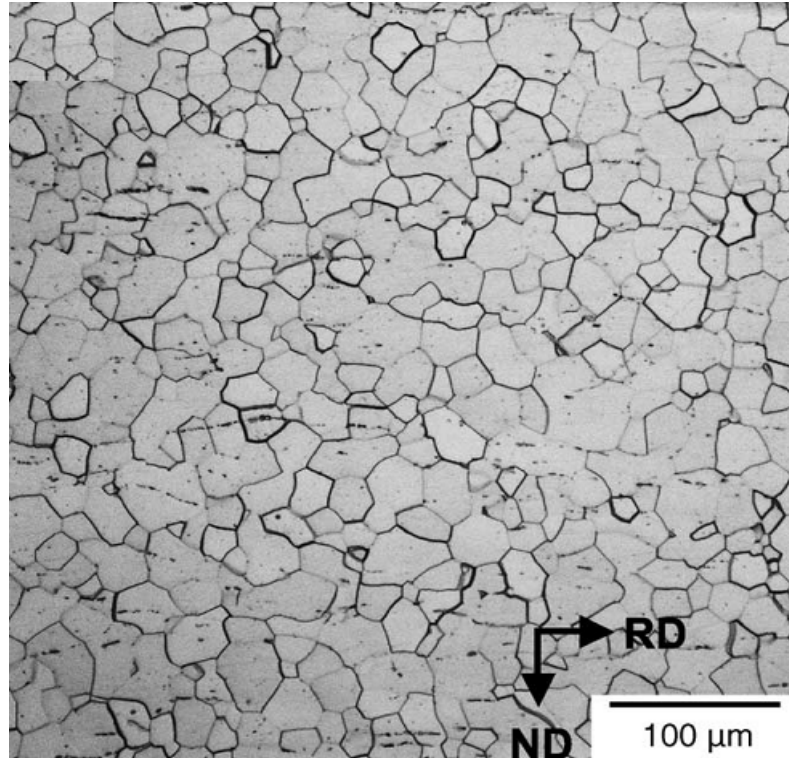
Une dureté comparable à celle des alliages précieux base or et bien inférieure à celle des alliages non précieux (210 à 465 HVN) comme le montre le tableau 1.5 [10].

**Tableau 1.5. Propriété mécanique du titane [10].**

Types d'alliages	Limite Elastique (MPa)	Limite de rupture (MPa)	Module d'élasticité (GPa)	Allongement (%)	Dureté (vickers)
Grade 1	200	290-410	105-110	>30	120
Grade 2	250	390-540	105-110	>22	150
Grade 3	320	460-590	105-110	>18	170
Grade 4	390	540-740	105-110	>16	200

### 1 – 3 – 1 – 2 Microstructure du titane pur

Microstructure du titane pur comprenant une seule phase,  $\alpha$  équiaxe-Ti ayant une taille de grain moyenne de 30  $\mu\text{m}$  (Figure 1.9)



**Figure 1.9 :**  $\alpha$  équiaxes du Ti –CP [12].

### 1 – 3 – 1 – 3 Comparaison du titane pur

Comme le montre le tableau 1.6, la résistance à la traction de titane est légèrement inférieure à celle des aciers inoxydables et un peu plus élevée que celle des alliages de cuivre, tandis que la limite d'élasticité est légèrement supérieure à celui de tous les autres métaux. Allongement ne montre pratiquement pas de différence entre le titane et les alliages de cuivre, mais l'allongement de titane est inférieur à celle des aciers inoxydables. Le module de Young du titane est d'environ la moitié de celle des aciers inoxydables et légèrement plus petite que celle des alliages de cuivre. Une attention particulière doit être accordée pour éviter des détournements [13].

**Tableau 1.6. Les propriétés mécaniques du titane et autres matériaux [13].**

Material	Material Tensile(MPa)	Strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Young's modulus (%)
Titanium ASTM Grade 2	502	393	35	51	114
Aluminum brass	455	246	39	65	128
70-30 cupronickel	365	144	41	75	147
Stainless steel AISI 304	589	245	60	70	193
Stainless steel AISI 316	563	230	65	74	202

### 1 – 3 – 2 Les alliages de titane

Le titane étant un métal de transition, il peut former des solutions solides avec un grand nombre d'éléments d'addition (en substitution ou en insertion dans le réseau selon la nature de ceux-ci) [14].

Par ailleurs, la propension à stabiliser l'une des phases  $\alpha$  ou  $\beta$ , i.e. la tendance à augmenter ou abaisser la température de transformation, appelée transus  $\beta$  et notée  $T\beta$  (figure 1.10), peut être évaluée en considérant le nombre  $n$  d'électrons de valence par atome de l'élément considéré (tableau). Ainsi, les éléments de valence supérieure au titane (Mo, V, Fe, ...) stabilisent la configuration cubique  $\beta$  et abaissent la température de transformation (Tableau 1.7) [15].

**Tableau 1.7 : Nature de différents éléments d'alliages [15].**

$n$	Type d'éléments	Eléments
$n > 4$	bêtagènes	Mo, V, Fe, Ta, Cr, ...
$n = 4$	neutres	Zr, Sn
$n < 4$	alphagènes	Al, O, N, ...

Ainsi, nous pouvons distinguer (Figure 1.10) :

- ❖ les éléments alphagènes qui tendent à augmenter le domaine de stabilité de la phase  $\alpha$  et par conséquent à augmenter la température du point de transformation [16].

Un équivalent en éléments alphagènes est proposé par la formule :

$$[Al] \text{ (\% pondéral)} = [Al] + [Sn]/3 + [Zr]/6 + 10 ([O] + 2 [N] + [C])$$

Cette équivalence repose sur la comparaison des pouvoirs de durcissement en solution solide.

On constate donc qu'il y figure des éléments neutres, comme l'étain et le zirconium, éléments dont le pouvoir durcissant est significatif [17].

- ❖ les éléments bêtagènes qui stabilisent la phase  $\beta$  et tendent donc à faire baisser la température de transformation  $\beta \rightarrow \alpha$ .

Un équivalent en éléments bêtagènes, basé sur les teneurs minimales nécessaires dans les alliages binaires pour conserver, par trempe, la phase  $\beta$  à l'état métastable est définie comme suit :

$$[Mo]_{eq} = [Mo] + [V]/1.5 + [Cr]/0.6 + [Fe]/0.35 + [Cu]/1.3 + [Nb]/3.6$$

- ❖ les éléments neutres ayant peu d'effet sur la position des points de transformation.

Il est alors possible de classer les alliages de titane dans différentes classes selon la nature de leur composition chimique. Trois grandes catégories peuvent ainsi être distinguées.

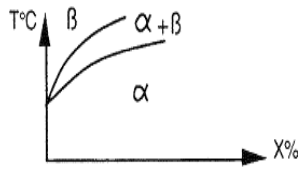
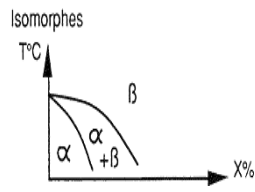
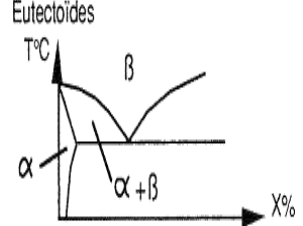
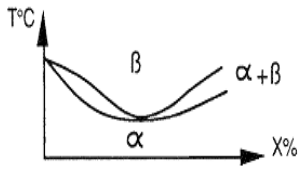
Eléments	Diagrammes	Insertion	Substitution
Alpha gènes		O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , B, C	Al
Beta gènes	Isomorphes 		Mo, V, Nb, Ta
	Eutectoïdes 	H <sub>2</sub>	Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au, Si
Neutres			Sn, Zr

Figure 1.10 : Classification des éléments d'alliage du titane [18].

### 1 – 3 – 2 – 1 Les différentes classes d'alliages

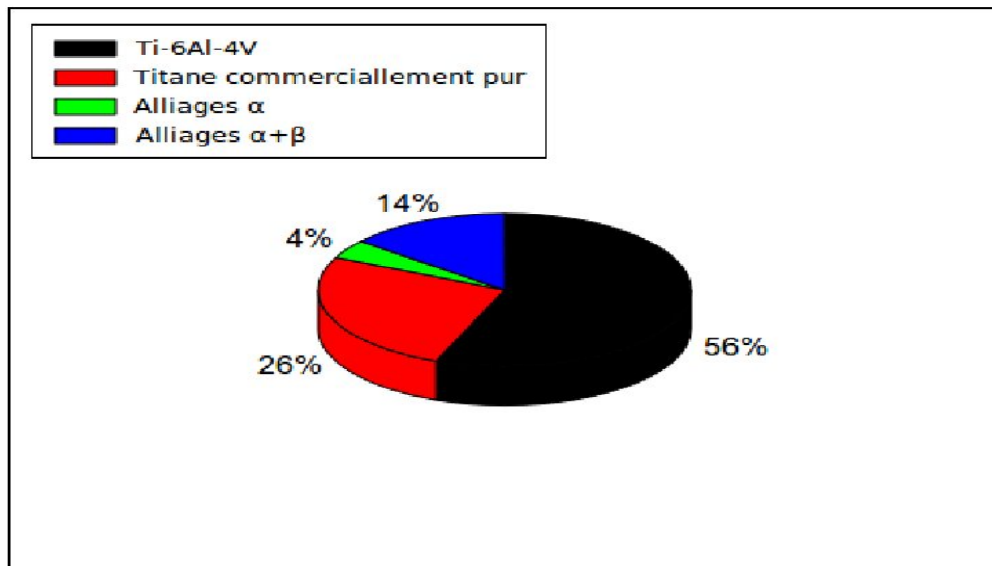
#### Alliage alpha ( $\alpha$ ) et pseudo- $\alpha$

Ils contiennent essentiellement des éléments d'addition de type  $\alpha$ -gène ce qui implique une structure uniquement composée de phase  $\alpha$  à température ambiante. Une faible quantité de phase  $\beta$  peut être retenue à température ambiante pour les alliages dits pseudo-alpha lorsque l'on additionne de faibles quantités d'éléments  $\beta$ -gène. Les alliages  $\alpha$  sont caractérisés par leur manque de réponse au traitement thermique ainsi

qu'une bonne résistance à l'oxydation à chaud, mais ont des propriétés mécaniques plus faibles que les alliages des autres familles. Ils montrent une bonne affinité au soudage [19].

### Alliage alpha + beta ( $\alpha + \beta$ )

Les alliages  $\alpha + \beta$  contiennent des éléments  $\alpha$  et  $\beta$  stabilisants et ils ont une microstructure composée d'un mélange de phase  $\alpha$  et  $\beta$ , un exemple d'alliage  $\alpha + \beta$  est le Ti6Al4V aussi appelé TA6V. Ces alliages peuvent facilement subir des traitements thermiques qui augmentent leur tenue aux efforts, ils possèdent également de meilleures propriétés mécaniques en traction et leur domaine d'utilisation s'étend de la température ambiante jusqu'à 450°C. Ce sont les alliages de titane les plus répandus dans l'industrie aéronautique [19]. L'alliage de cette catégorie le plus employé est le TA6V (Ti-6Al-4V) comme le montre la figure 1.11.



**Figure 1.11** : Répartition de l'utilisation d'alliage de titane aux États-Unis en 1998 [20].

### Alliages beta ( $\beta$ )

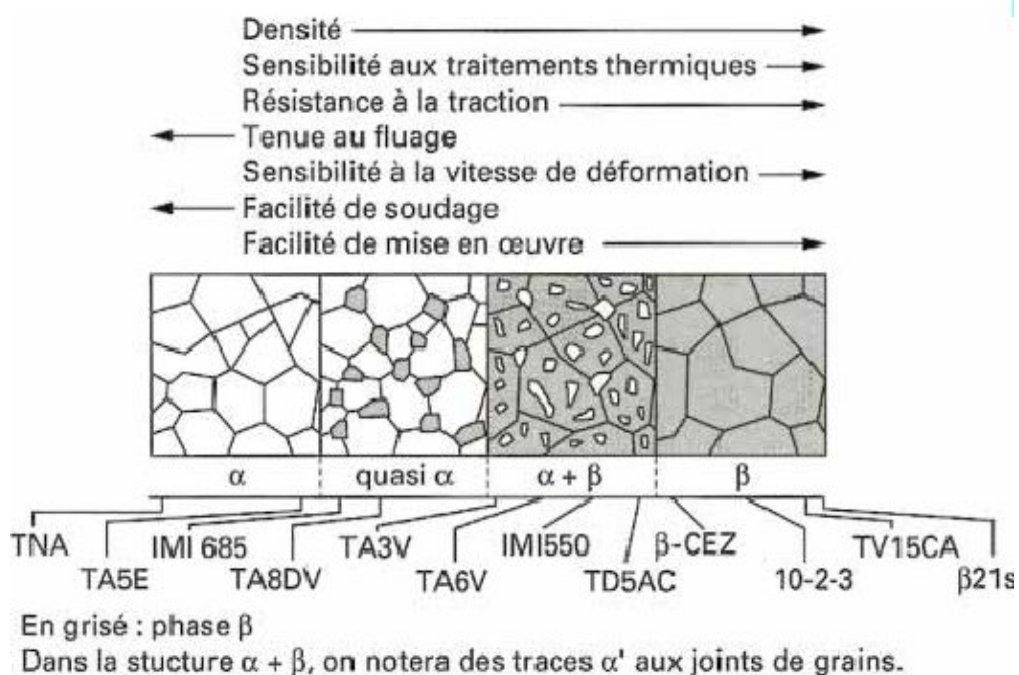
Ces alliages contiennent des éléments bêtagènes. On parle d'alliage  $\beta$  - métastable lorsque la phase  $\beta$  est conservée à température ambiante à l'aide d'une trempe.

On parle d'alliage  $\beta$ -stable lorsque la phase  $\beta$  est conservée après un refroidissement lent. Ces alliages possèdent une bonne aptitude au travail à froid. Cependant ils sont coûteux, ont une densité en général supérieure et ont une faible tenue à la fatigue pour les sections larges [21].

### 1 – 3 – 2 – 2 Propriétés des alliages de titane

#### 1 – 3 – 2 – 2 – 1 Structures micrographiques d'équilibre des alliages de titane

Les structures d'équilibre typiques ont été représentées schématiquement sur la figure 1.12 [22]. On a également indiqué la position des plus utilisés parmi les alliages industriels ainsi que l'effet de la structure sur les principales propriétés d'emploi des alliages de titane. On note, en particulier, l'effet du pourcentage de phase  $\beta$  sur la réponse au traitement thermique.



**Figure 1.12** : Structures micrographiques d'équilibre des alliages de titane [22].

#### 1 – 3 – 2 – 2 – 2 Les alliages de titane classiques

Le tableau 1.8 liste les alliages de titane actuellement utilisés et leurs propriétés mécaniques les plus importantes. La composition chimique, fréquemment utilisé des noms de courte ou de commerce, la température  $\beta$  transus, la société de développement, et l'année d'introduction des différents alliages sont également notées. Non listés sont des alliages d'Etats de la CEI, car leur utilisation dans les pays occidentaux est encore limitée [23].

Tableau 1.8 : propriétés mécaniques des alliages de titane sélectionnés [23].

Alliage	Composition chimique	T (°C)	Dureté (HV)	E (GPa)	YS (MPa)	TS (MPa)	% El	K MPa m <sup>1/2</sup>
Près de l'Alliage $\alpha$								
Ti6242S	Ti-6Al-2Sn - 4Zr-2Mo-0.1Si	995	340	114	990	1010	13	70
TIMETAL 1100	Ti-6Al-2.7Sn - 4Zr-0.4Mo-0.4Si	-	-	112	-	-	-	-
TIMETAL 685	Ti-6Al-5Zr-0.54Mo-0.25Si	1020	-	120	850-910	990-1020	6-11	68
TIMETAL 834	Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.5Mo-0.7Nb-0.35Si-0.06C	1045	350	120	910	1030	6-12	45
Alliages $\alpha + \beta$								
Ti-6-4	Ti-6Al-4V	1954	300-400	110-140	800-1100	900-1200	13-16	33-110
Ti-6-6-2	Ti-6Al-6V-2 Sn	-	300-400	110-117	950-1050	1000-1100	10-19	30-70
Ti-6-2-2-2-2	Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0.25Si	-	300-400	110-120	1000-1200	1000-1300	8-15	30-80
Ti-6-2-4-6	Ti-6Al-2 Sn-4Zr-6Mo	-	330-400	114	1000-1100	1100-1200	8-13	30-80
Ti-17	-	1968	400	112	1050	1100-1250	8-15	30-80
Alliages $\beta$								
SP700	Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe	1989	300-500	110	900	960	8-20	60-90
Beta III	Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn	1960	250-450	83-103	800-1200	900-1300	8-20	50-100
Beta C	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	1969	300-450	86-115	800-1200	900-1300	6-16	50-90
Ti-10-2.3	Ti-10V-2Fer-3Al	1976	300-470	110	1000-1200	1000-1400	6-16	30-100
Ti-15-3	Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn	1981	300-450	80-100	800-1200	800-1100	10-20	40-100

### 1 – 3 – 2 – 2 – 3 Influence des éléments d'addition

Il faut distinguer entre les éléments interstitiels et les éléments de substitutions

#### Eléments en insertion :

- L'hydrogène,  $\beta$  gène, n'a pas d'influence sur les propriétés mécaniques, il intervient de façon détournée par la précipitation sous forme d'hydrures, et la baisse de ductilité qui en découle ; quelques % de phase  $\beta$  piègent H et empêchent toute précipitation d'hydrure (par exemple : solubilité égale à 19 ppm masse dans le T40 et 800 à 1000 ppm masse dans le TA6V) ;

Le bore,  $\alpha$  gène, améliore le module d'élasticité ;

L'oxygène,  $\alpha$  gène, durcit la phase  $\alpha$ ; de façon corollaire, la ductilité du matériau décroît ;

L'azote,  $\alpha$  gène, a un rôle similaire à celui de l'oxygène (augmentation de la résistance mécanique et baisse de ductilité) ;

Le carbone,  $\alpha$  gène, a une influence identique à celle de l'oxygène et de l'azote ; la ductilité baisse dès que l'on atteint les 1000 ppm masse. Malgré tout, il reste un candidat digne d'intérêt, dès lors que des compromis corrosion/tenue haute température sont recherchés.

#### Eléments en substitution:

- L'aluminium,  $\alpha$  gène, durcit la phase  $\alpha$  ; on constate une amélioration de la résistance et une baisse de ductilité ; la tenue au fluage est améliorée ; on limite Al à 7 % pour éviter des précipitations locales de phase  $\alpha_2$  fragilisantes;
- L'étain, neutre, durcit la phase  $\alpha$  ; améliore le fluage et le compromis résistance-ductilité aux températures cryogéniques ;
- Le zirconium, neutre, durcit à la fois  $\alpha$  et  $\beta$  ; améliore le compromis résistance-ductilité de tout alliage  $\alpha + \beta$  ; par exemple modification du 662 (6 % Al – 6 % V – 2 % Sn) en 662 Zr (brevet CEZUS 6 % Al – 6 % V – 2 % Sn – 5 % Zr) ;
- Le molybdène,  $\beta$  gène, améliore la résistance, la ductilité et le fluage moyenne température ; augmente la tenue à l'oxydation ;
- Le vanadium,  $\beta$  gène, améliore la ductilité mais baisse la tenue à l'oxydation ;

- Le chrome,  $\beta$  gène, améliore la résistance mais baisse la ductilité ; en pratique on se limite à 4 % dans les alliages  $\alpha + \beta$  ;
- Le fer,  $\beta$  gène, améliore le compromis résistance-ductilité -fluage moyenne température ; baisse considérablement  $T_{\beta}$  et permet de travailler plus bas en température ;
- Le silicium,  $\beta$  gène, améliore la tenue au fluage par précipitation de siliciure ; on se limitera à 1 % pour éviter de trop importantes chutes de ductilité (son emploi maîtrisé est néanmoins de plus en plus fréquent, comme par exemple dans le  $\beta$  21S ou le 6242) [24].

### 1 – 3 – 2 – 2 – 4 Influence de la morphologie de microstructure

La finesse et la morphologie des microstructures influencent les propriétés d'usage. Par traitement thermique ou thermomécanique, on peut agir directement sur la taille et la forme des particules de phase  $\alpha$  [24].

Les trois grandes familles de microstructures observées sont:

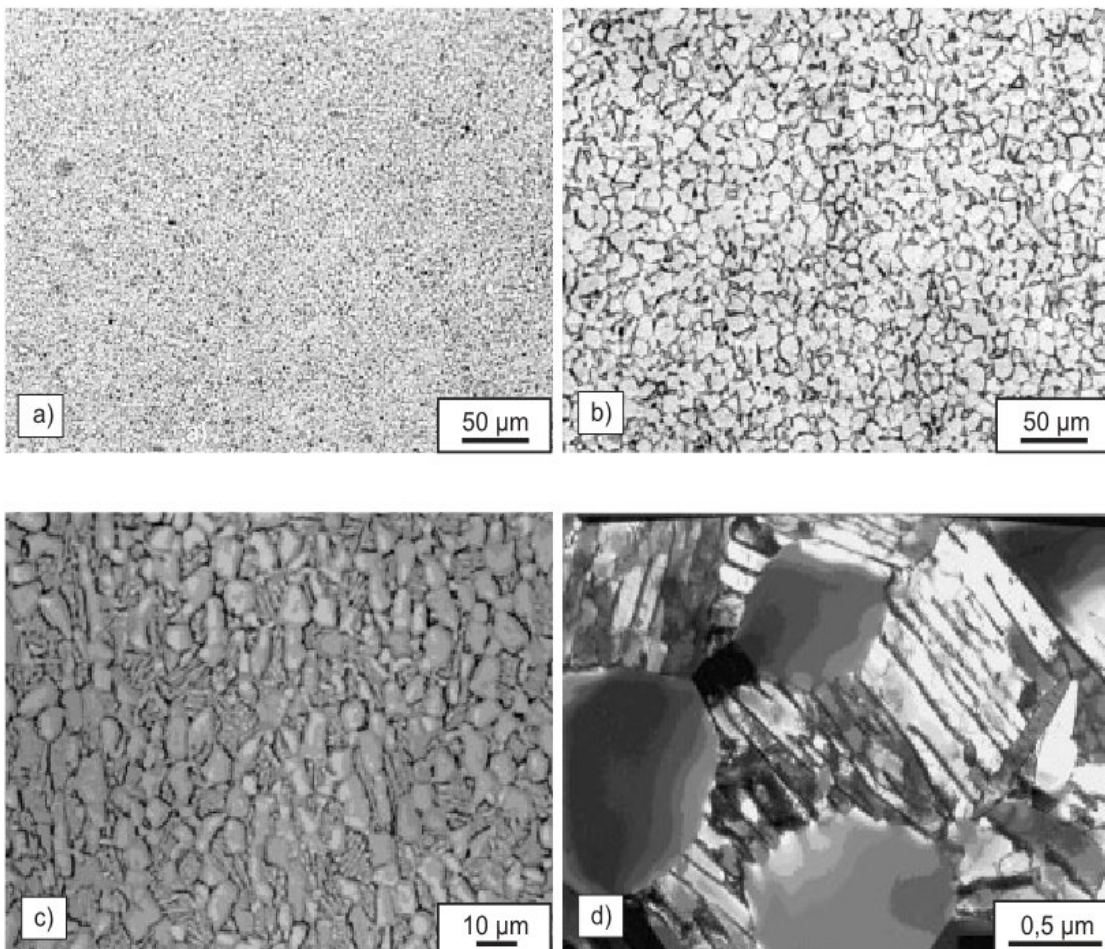
- Structure équiaxe
- Structure lamellaire
- Structure bimodale constituée des deux précédentes

Dans une structure équiaxe, quand la taille des grains  $\alpha$  augmentent :

- la résistance diminue (relation de Hall-Petch qui peut être établie, par exemple, sur le TA6V) ;
- la ductilité décroît : en effet, il y a une très grande concentration de contraintes en tête d'empilement de dislocations sur une interface  $\alpha / \beta$  relativement fragile (ou il est fréquent de rencontrer des microcavités) ;
- la ténacité est réduite : cela est, d'un point de vue mécanique, non seulement lié à la baisse de résistance et de ductilité, mais aussi, au fait que la fissure sera moins perturbée par le passage d'un nombre plus faible d'interfaces  $\alpha / \alpha$  ou  $\alpha / \beta$ , sites de réamorçage, et même pour les derniers, de déviation de fissure ;
- la tenue à la fatigue diminue : cela peut s'expliquer en appliquant à la

propagation des fissures en fatigue les mêmes considérations que pour la ténacité ;

- la résistance au fluage augmente : pour les alliages de titane, elle est régie par le fluage dans la phase  $\alpha$  (qui a des coefficients d'autodiffusion 1000 fois plus faibles que la phase  $\beta$ ), et les vitesses de fluage, notamment dans le régime stationnaire, sont inversement proportionnelles à la taille des grains de la phase  $\alpha$  [25].

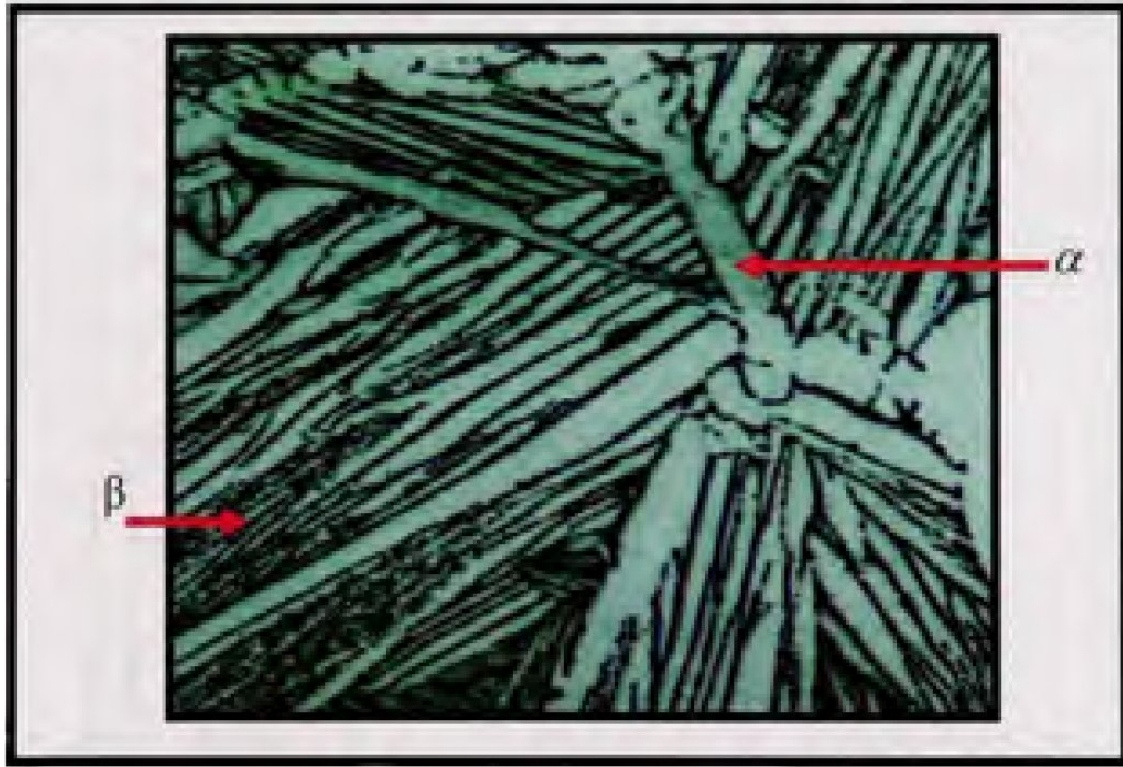


**Figure 1.13** : Microstructures equiaxées du Ti-6Al-4V après recristallisation: a) fine equiaxé; b) équiaxé-coalescente; c, d) bimodale (OM, TEM) [23].

Dans une structure aiguillée ou lamellaire :

La microstructure de type lamellaire est obtenue suite à une mise en solution dans le domaine  $\beta$ , suivie d'un refroidissement à température ambiante. Au-dessus du transus  $\beta$ , les grains  $\beta$  connaissent une croissance rapide. Lors du refroidissement, la phase  $\alpha$

précipite préférentiellement aux joints de grains  $\beta$ . A partir de cette précipitation, se développent des colonies de lamelles  $\alpha$ . Simultanément, la phase  $\alpha$  se développe dans la matrice, formant des sous-colonies pour des vitesses de refroidissement rapides (Figure 1.14) [26].



**Figure 1.14** : Exemple de microstructure lamellaire (alliage de titane IMI 685) [26].

### 1 – 3 – 2 – 2 – 5 Dureté

#### 1 – 3 – 2 – 2 – 5 – 1 Evolution de la dureté en fonction du temps de vieillissement

La figure 1.15 donne une description schématique de l'effet du revenu, par rapport au recuit, sur une structure trempée rapidement depuis le domaine  $\beta$  (en présence ou non de phase  $\alpha$ ) ; elle met nettement en évidence que la réponse au traitement effectué est croissante avec la teneur en élément bêtagène [22].

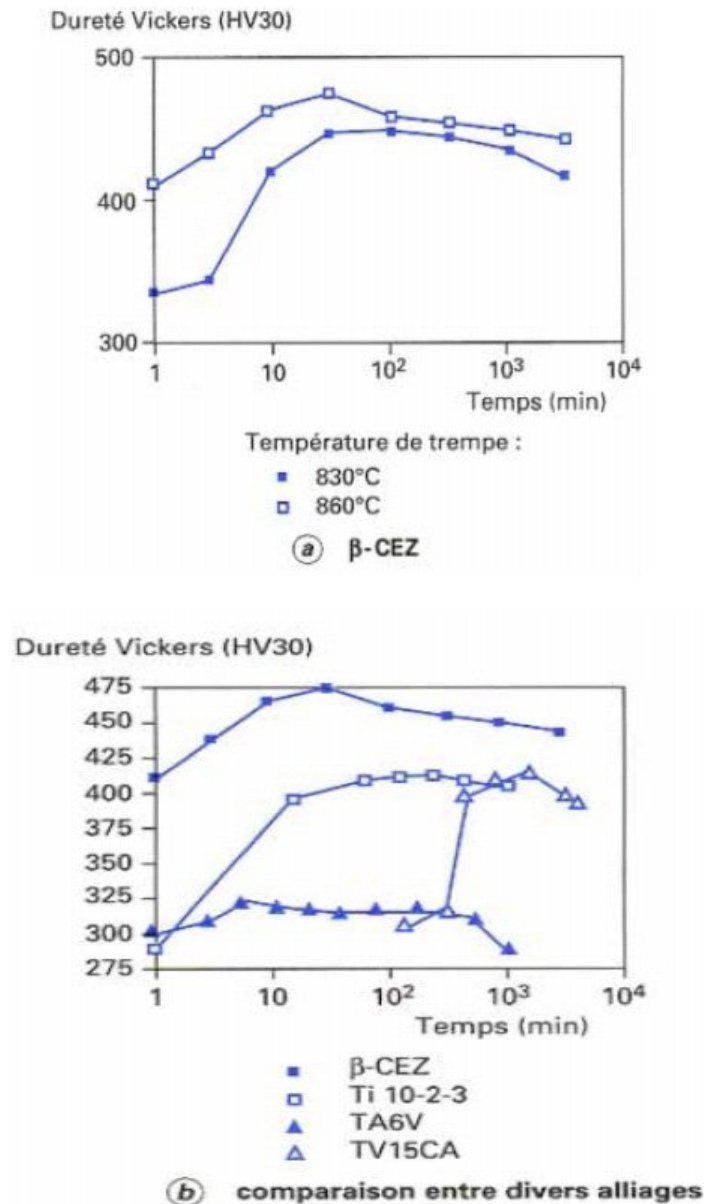


Figure 1.15 : Durcissement au revenu (vieillissement) d'alliages de titane [22].

### 1 – 3 – 2 – 2 – 5 – 2 Microdureté et macro dureté

La faible valeur observée de la macro dureté de l'alliage Ti-6Al-4V par rapport à son microdureté peut être attribuée à la présence physique d'une population d'artefacts liés à la transformation. Les valeurs moyennes de la microdureté à la fois et les mesures de macro dureté du titane commercialement pur (Grade 2) et l'alliage Ti-6Al-4V sont comparés dans le diagramme représenté sur la figure 1.16.

La représentation de diagramme révèle l'influence intrinsèque des effets de microstructure sur les deux microdureté, c'est à dire, la dureté locale, et macro dureté,

c'est à dire, la dureté globale, des deux matériaux. Une caractéristique importante des alliages de titane est une dépendance [27].

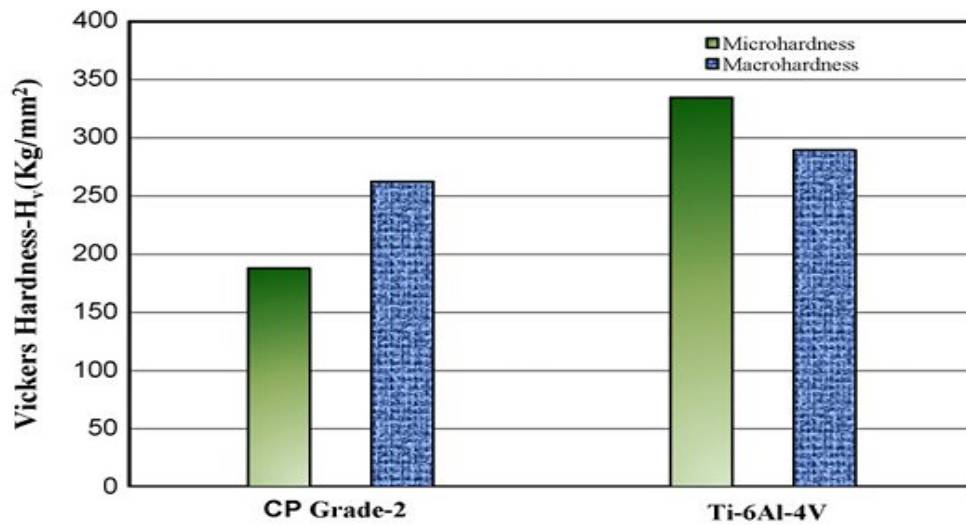


Figure 1.16 : Valeurs de microdureté du titane CP et l'alliage Ti-6Al-4V [27].

### 1 – 3 – 2 – 3 Alliage de titane : TiAl6V4

L'alliage de titane de grade 5, aussi connu sous le nom de Ti-6Al-4V est l'alliage de titane le plus utilisé. Il possède les mêmes propriétés thermiques que le titane pur. Il s'agit d'un alliage  $\alpha + \beta$  (mais majoritairement  $\alpha$ ) (figure 1.17) et est composé par sa masse de 90% de titane, 6% d'aluminium, 4% de vanadium et d'au maximum 0.25% de fer et 0.2 % d'oxygène (Tableau 1.9). Le transus  $\beta$  se situe vers 1000 °C [28].

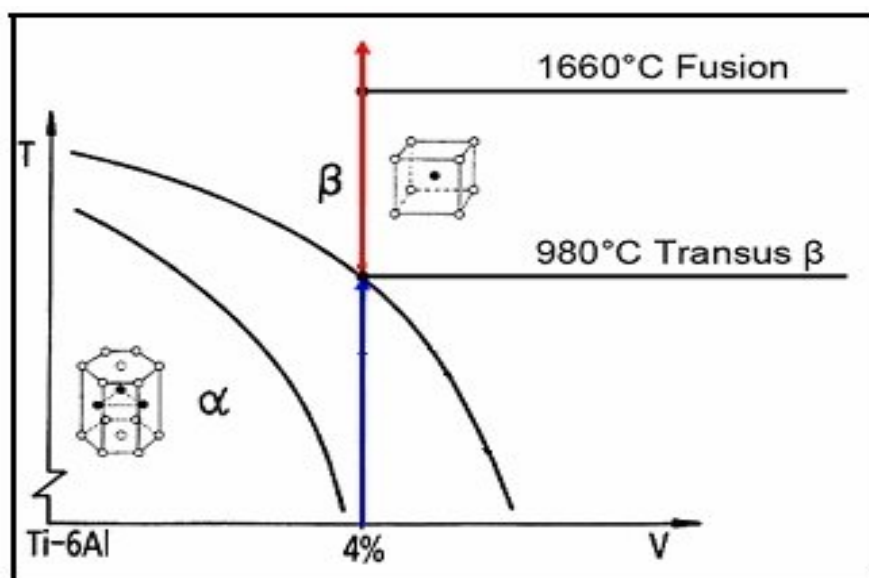


Figure 1.17 : Diagramme schématique pseudo-binaire du TA6V [29].

A température ambiante, le TA6V est biphasé  $\alpha$  (HCP) +  $\beta$  (CC) avec un très faible pourcentage de phase  $\beta$ . Au cours du chauffage lent, il y a dissolution de la phase  $\alpha$ , et la fraction de phase  $\beta$  augmente pour être égale à 1 aux températures supérieures à la température de transus  $T_{\beta}$ . Cette valeur, de l'ordre de 980-1000°C, est fonction de la composition de l'alliage et est très sensible aux teneurs en éléments résiduels, notamment l'oxygène. Au delà de la température  $T_{\beta}$ , seule la phase  $\beta$  est présente. Elle est de structure cubique centrée de paramètre  $a = 3,192 \text{ \AA}$  (ce paramètre est inférieur à celui du titane pur du fait de la contraction induite par le vanadium dont le paramètre de maille est plus petit que celui du titane). La température de fusion du TA6V se situe vers 1660°C et sa température d'ébullition est autour de 3285°C [29].

**Tableau 1.9 : Composition massique nominale des alliages Ti-6Al-4V [30].**

Eléments	Al	V	O	N	C	H	Fe	Balance
% en masse	5,5 à 6,75	3,5 à 4,5	0,2	0,05	0.08	0.015	0.4	0.4

Les paramètres de maille de la phase  $\alpha$  du Ti-6Al-4V sont légèrement inférieurs à ceux du titane pur (Tableau 1.10) [Castro et Séraphin 1966]. Le rapport  $c/a$  est inférieur à la valeur idéale de 1,633 de la structure hexagonale. Le paramètre de maille de la phase  $\beta$  dans le Ti-6Al-4V varie fortement selon sa concentration en vanadium et se situe entre 0,321 et 0,325 nm [29].

**Tableau 1.10 : Comparaison des paramètres de maille de la phase  $\alpha$  du titane et du Ti-6Al-4V [30].**

	a (nm)	c (nm)	c/a
<b>Titane- <math>\alpha</math></b>	0,295	0,468	1,587
<b>Ti-6Al-4V</b>	0,292	0,467	1,597

A température ambiante, les phases qui peuvent être présentes en plus petites quantités.

Les principales sont :

- deux martensites généralement de forme aciculaire qui peuvent se former à partir de la phase  $\beta$  : une phase  $\alpha'$  de structure hexagonale compacte et une phase  $\alpha''$  de structure orthorhombique.
- une phase  $\omega$  de structure hexagonale qui précipite dans les grains  $\beta$  sous forme de précipités de taille nanométrique. Cette phase a un effet durcissant important. Elle est dite athermique si elle est obtenue après une trempe depuis le domaine  $\beta$  ou isotherme si elle est obtenue lors d'un revenu, [30].
- une phase  $\alpha_2$  ( $Ti_3Al$ ) ordonnée qui peut précipiter dans la phase  $\alpha$  lors de revenus.

Selon les traitements thermomécaniques réalisés lors de leur élaboration, les alliages Ti-6Al-4V peuvent présenter trois types de microstructures : entièrement lamellaire, entièrement nodulaire ou bimodale.

Malgré cela, il est difficile d'élaborer des alliages ayant de fortes concentrations en éléments réfractaires (notamment avec le molybdène et le tantale), dans lesquels il peut subsister des inclusions.

### **1 – 3 – 2 – 3 – 1 Transformation de phase dans le TA6V**

#### **- Influence des traitements thermiques**

Selon les vitesses de refroidissement et les températures de recuit (figure 1.18), la diffusion des éléments d'alliage de  $\beta$  vers  $\alpha$  sera facilitée ou non. Alors que la phase  $\alpha$  est peu sensible aux traitements thermiques, la teneur en Vanadium et les paramètres de maille  $\beta$  varient énormément [31].

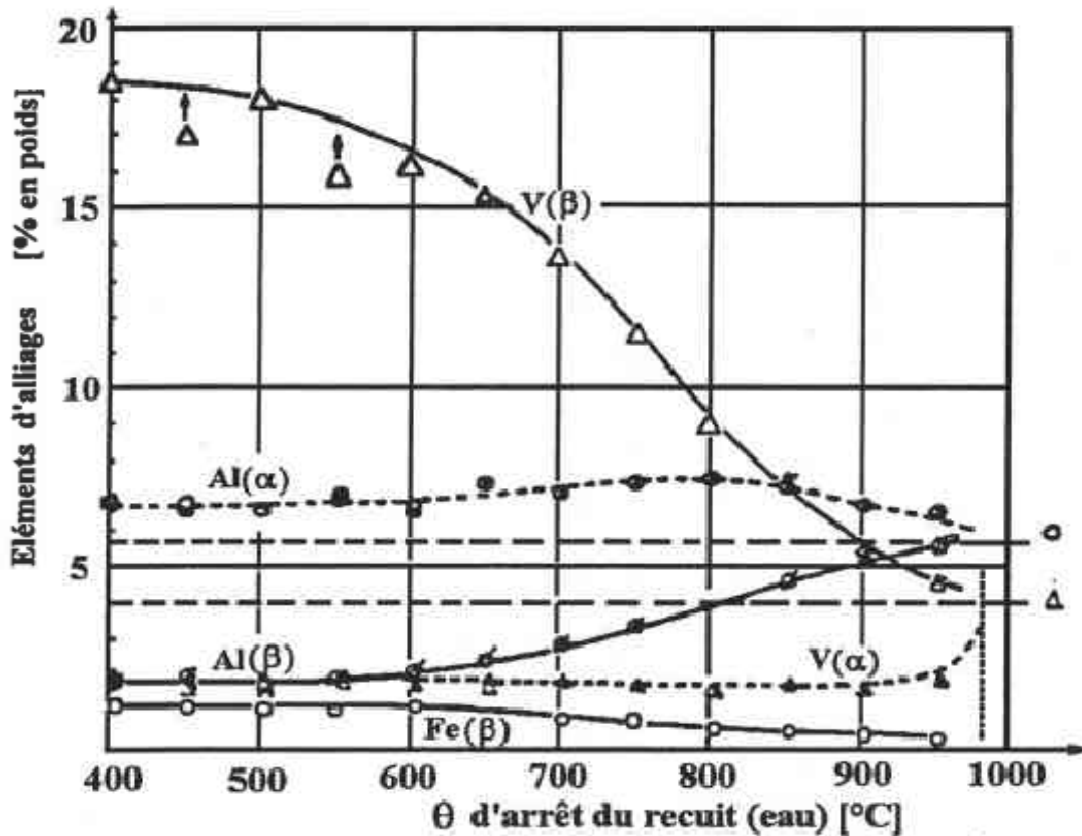


Figure 1.18 : Teneurs en Al et V des phases  $\alpha$  et  $\beta$  selon la température de recuit [31].

### - Diagramme TTT

Castro et Seraphin ont tracé le diagramme TTT du TA6V (figure 1.19). Du fait des éléments d'alliage, la température de transus  $\beta$  du TA6V est supérieure à celle du titane pur (980°C au lieu de 882,5 °C). De même, la température de début de transformation martensitique est diminuée par le Vanadium ( $M_s = 625$  °C).

L'alliage TA6V peut présenter la phase  $\beta$  à l'état métastable à température ambiante. Selon la vitesse de refroidissement et les températures de recuit, la morphologie de la phase  $\beta$  sera :

- Une structure aiguillée de martensite  $\alpha'$ . Cette phase de même structure cristallographique que  $\alpha$  à une composition chimique proche de  $\beta$ . Elle est donc métastable.
- Des grains de phase  $\beta$  métastable (à partir de 725 °C quand la concentration en Vanadium est suffisante).

- Des grains de phase  $\beta$  renforcée par une précipitation secondaire de phase  $\alpha$  vers 450 °C [31].

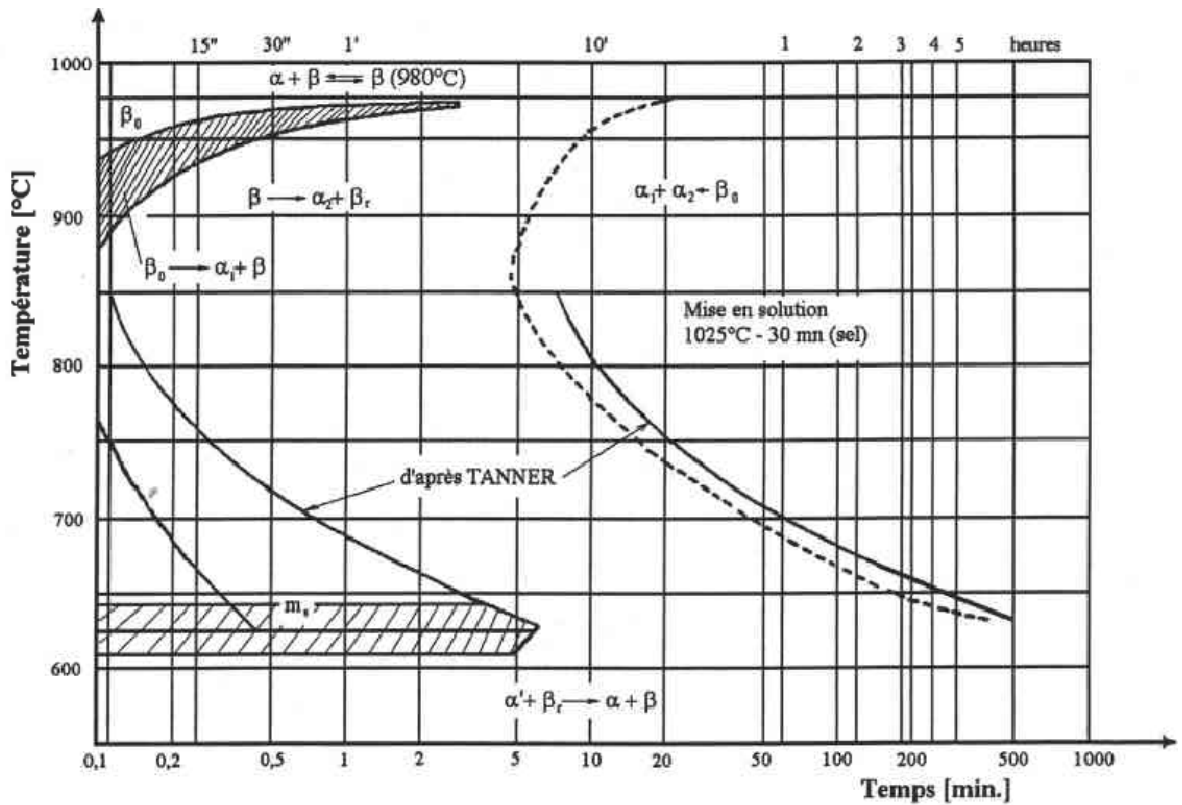


Figure 1.19 : Diagramme TTT du TA6V après mise en solution à 1025 °C [31].

Pour l'alliage Ti-6Al-4V commercial, il ya des traitements thermiques couramment utilisés. Pour chacun d'eux, les descriptions suivantes sont typiques des températures et des temps utilisés. La pratique varie avec le producteur d'alliage et utilisateur. La figure 1.20 illustre certaines microstructures formées à partir d'alliage de Ti-6Al-4V en fonction de la température et la vitesse de refroidissement [32].

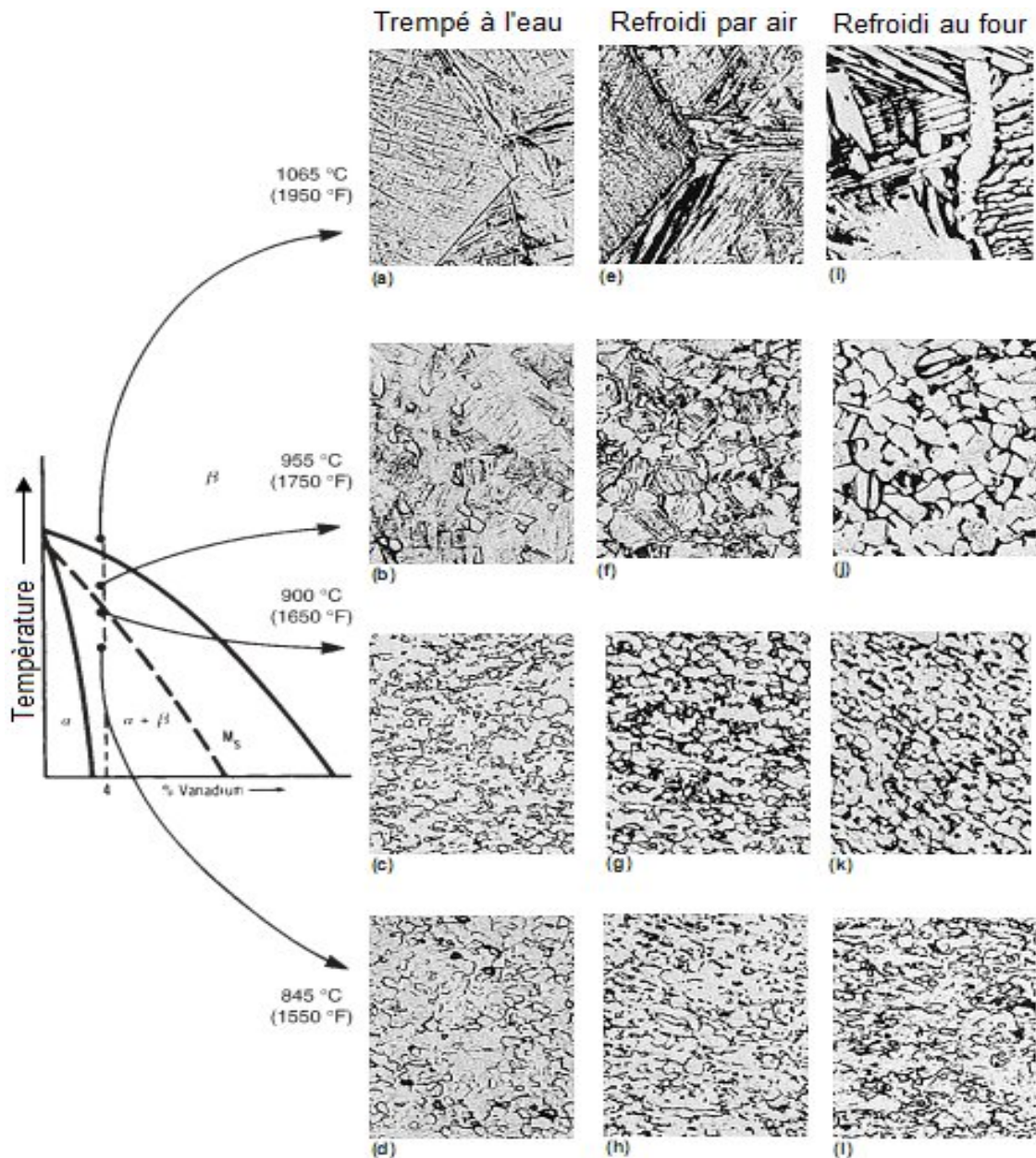


Figure.1.20 : Effet de la vitesse de refroidissement sur la microstructure d'un alliage

Ti-6Al-4V [32].

### 1 – 3 – 2 – 4 Propriétés induites par la nature de la surface

#### 1 – 3 – 2 – 4 – 1 Corrosion

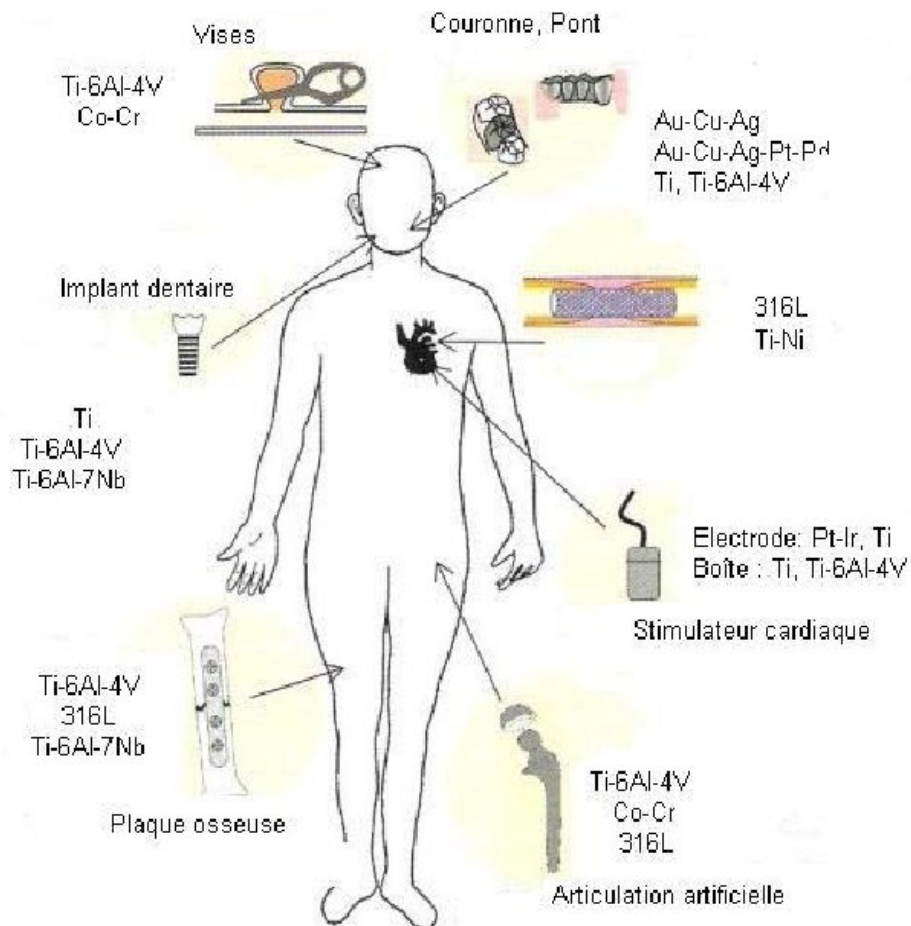
Le titane est un métal extrêmement oxydable. Dans la série des potentiels électrochimiques standards, il se place au voisinage de l'aluminium, entre le magnésium et le zinc. Il n'est donc pas un métal noble, son domaine de stabilité thermodynamique ne présente, en effet, aucune partie commune avec le domaine de stabilité

thermodynamique de l'eau et est situé fortement au-dessous de ce dernier. L'une des causes de la résistance à la corrosion du titane est le développement d'une couche protectrice passivante de quelques fractions de micromètre, constituée majoritairement d'oxyde  $TiO_2$ , mais il est reconnu qu'elle peut contenir d'autres variétés. Cette couche est intègre et très adhérente. En cas de rayure de la surface, l'oxyde se reforme spontanément en présence d'air ou d'eau. Il y a donc inaltérabilité du titane dans l'air, l'eau et l'eau de mer. De plus, cette couche est très stable sur une large gamme de pH, de potentiel et de température [33]. Des conditions très réductrices, ou des environnements très oxydants, ou encore la présence d'ions fluor (agent complexant), diminuent le caractère protecteur de cette couche d'oxyde ; les réactifs d'attaque pour relever les micrographies sont le plus souvent à base d'acide fluorhydrique. Lors d'une réaction par cet acide, il y a formation de cation titane (II) et (III). La réactivité des solutions acides peut néanmoins être réduite par l'adjonction d'agents oxydants et/ou d'ions lourds métalliques. L'acide chromique ou nitrique et les sels de fer, nickel, cuivre ou chrome sont alors d'excellents agents inhibiteurs. Cela explique pourquoi le titane peut être utilisé dans des procédés industriels et des environnements où les matériaux conventionnels se corroderaient. On peut bien entendu modifier les équilibres électrochimiques par adjonction d'éléments d'addition qui réduisent l'activité anodique du titane ; cela conduit à améliorer la tenue à la corrosion. Selon les desiderata de modifications, on ajoute des éléments spécifiques. Une liste non exhaustive de quelques adjuvants classiques est reprise ci-dessous.

- ❖ Déplacement du potentiel de corrosion et renforcement du caractère de cathode : adjonction de platine, palladium ou rhodium.
- ❖ Accroissement de la stabilité thermodynamique et réduction de la propension à la dissolution anodique : adjonction de nickel, molybdène ou tungstène.
- ❖ Augmentation de la tendance à la passivation : adjonction de zirconium, tantale, chrome ou molybdène. Ces trois méthodes peuvent être combinées [33].

### 1 – 3 – 2 – 4 – 2 Biocompatibilité

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. 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. La propriété de surface essentielle est la capacité du titane à former spontanément à l'air une couche stable d'oxyde de passivation, épaisse de 4 à 6 nm, qui le protège contre la corrosion et ralentit la libération des ions titane [34].



**Figure 1.21 :** Utilisation de dispositifs biomatériaux métalliques utilisés [34].

## 1 – 4 Traitements thermiques des alliages de titane

Le titane et ses alliages sont principalement utilisés dans les industries chimiques et aéronautiques. Ils ont aussi d'importantes applications dans le secteur médical à cause de la biocompatibilité et des modules d'Young pouvant être assez bas (70 GPa) et assez proches de celui des tissus osseux. Dans les étapes de mise en œuvre du titane et de ses alliages les traitements thermiques tiennent une place tout à fait prépondérante [22].

Avant d'aborder en détail les principes des traitements thermiques des alliages de titane, il paraît utile d'introduire le plan adopté ici, en considérant tout d'abord les objectifs recherchés et, par voie de conséquence, les différents types de traitements envisagés.

En parallèle, il est bon de situer les traitements thermiques dans la gamme de mise en œuvre des alliages de titane, et surtout leur importance relativement aux autres étapes de fabrication, notamment aux traitements thermomécaniques, non développés ici, et dont l'influence sur les microstructures, donc les propriétés mécaniques, est grande [22].

Les traitements thermiques peuvent donc se classer en plusieurs catégories, ce sont :

- ❖ Les traitements d'adoucissement : détente des contraintes, recuit, sur-revenu ;
- ❖ Les traitements de durcissement : mise en solution + vieillissement par revenu ;
- ❖ Les traitements visant à améliorer une propriété spécifique : (ténacité, fatigue, fluage, corrosion sous contrainte, usure et grippage), pour répondre aux exigences de sécurité.

### 1 – 4 – 2 Traitements d'adoucissement [35]

#### 1 – 4 – 2 – 1 Détensionnement

La fabrication de composants en alliages de titane (matriçage, usinage, soudage...) et les traitements thermiques eux-mêmes (trempes énergiques), peuvent générer des contraintes résiduelles entraînant des distorsions en service.

Tous les alliages de titane peuvent subir un traitement de détensionnement qui n'affecte pas leurs caractéristiques mécaniques. Il est effectué à une température relativement basse par rapport au transus. En effet, il ne faut pas modifier la microstructure de l'alliage. En général, on choisira une température entre :  $T_B - 40\text{ °C}$  et  $T_B - 20\text{ °C}$ , et des temps aux fours entre 15 min et 8 heures, les durées les plus importantes étant associées aux températures les plus basses.

### 1 – 4 – 2 – 2 Recuit

Le traitement de recuit consiste généralement en un maintien à température élevée dans le domaine de stabilité de l'alliage, suivi d'un refroidissement relativement lent (en four, jusqu'à 500 °C environ avec arrêt à l'air), de manière à obtenir une structure pratiquement stable. En particulier, la phase  $\beta$  ainsi obtenue doit être thermiquement stable pour des maintiens prolongés aux températures inférieures à celles de la fin du refroidissement lent.

### 1 – 4 – 2 – 3 Sur-revenu

Parfois, on peut être amené à limiter la température de recuit, tout en souhaitant un adoucissement maximal : par exemple, pour éviter l'oxydation sur pièces finies, ou pour conserver une répartition fine et homogène de précipités sur alliages  $\alpha + \beta$  eutectoïdes.

On est alors conduit à pratiquer un sur-revenu. Il suffit d'attendre des temps très longs – dix fois plus longs que pour un revenu.

Le sur-revenu est alors d'autant plus rapide que la température est élevée.

### 1 – 4 – 3 Traitements de durcissement

Il s'agit en général, pour les alliages de titane, d'une trempe suivie d'un vieillissement structural. Pour les alliages  $\alpha - \beta$  et  $\beta$ , les mécanismes de durcissement sont les suivants (indice o pour l'état initial, e pour l'état d'équilibre)

$$\alpha'_o \text{ et (ou) } \beta_{om} > \alpha_e + \beta_e$$

Pour les alliages bêta-isomorphes,

$$\alpha'_o \text{ et (ou) } \beta_{om} \text{ ---> } \alpha + \beta \text{ ---> } \alpha + \beta + \text{Ti}_x\text{M}_y \text{ ---> } \alpha_e + \text{Ti}_x\text{M}_y \text{ (par exemple TiFe) pour les alliages bêta-eutectoïdes,}$$

Contrairement aux aciers, il est impossible d'affiner le grain ou de modifier la morphologie d'une structure recristallisée au moyen de traitements thermiques consistant en chauffages et refroidissements à travers l'intervalle de transformation  $\alpha$ - $\beta$ .

Par simple traitement thermique, ils ne peuvent présenter qu'un seul type de structure la structure aiguillée. Pour obtenir une structure fine et équiaxe, il faut recristalliser après un écrouissage à chaud suffisant, exécuté dans les domaines  $\alpha$  ou  $\alpha - \beta$  (traitements thermomécaniques). Cette propriété est connue sous le nom d'hérédité structurale des alliages de titane [18].

#### 1 – 4 – 4 Traitements divers

On a tenté, par divers moyens, d'accroître la dureté des alliages de titane, en particulier sur les produits de fortes sections.

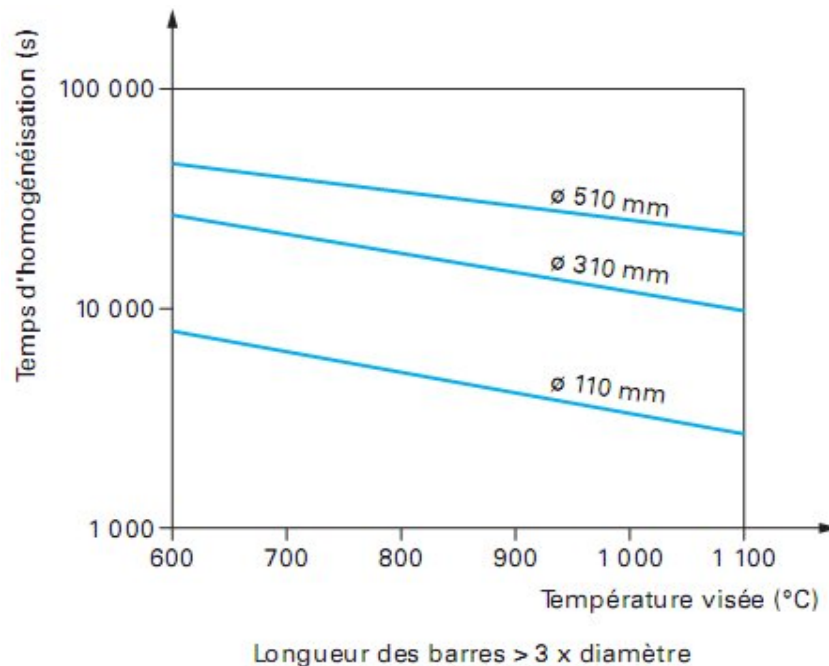
##### Trempe douce

Pour pallier la médiocre trempabilité des alliages de titane, on a mis au point un traitement particulier qui met en valeur les possibilités d'auto revenu des phases  $\beta$  relativement stabilisées : **la trempe douce** [22].

**Exemple :** dans le cas du TA6VE (Ti-662), elle consiste en un maintien à 860 °C suivi d'un refroidissement contrôlé (50 à 150 °C/h) jusqu' à 700 °C, d'un arrêt à l'air et d'un revenu de 4 h à 450 °C.

#### 1 – 4 – 5 Principe régissant les traitements thermiques

L'homogénéisation des produits est plus longue que pour les aciers, aluminium, base Cu ..., la conductivité thermique est basse. La figure 1.22 , permet de définir une fourchette de temps d'homogénéisation en fonction de l'épaisseur du produit (on peut aussi appliquer la règle empirique suivante d'une minute par millimètre de diamètre, ce qui conduit à maximiser ce temps) [24].



**Figure 1.22 :** Temps d'homogénéisation en fonction de la température de l'alliage TiAl6V4 [24].

### 1 – 5 Alliages commerciaux

Il n'est pas possible d'énumérer ici tous les alliages de Titane. A titre d'exemple, on choisit les alliages suivants [36]:

**Grade 1:** Titane commercialement pur contenant peu d'oxygène. Cette qualité a une faible force élastique et une forte ductilité; il est utilisé pour les étirages en profondeur et approprié aux déformations par le froid.

**Grade 2:** Titane commercialement pur ayant un niveau d'oxygène et une résistance supérieure comparée au titane de niveau 1. Le titane de niveau 2 est le plus largement utilisé et offre le meilleur compromis entre force, soudabilité et formabilité.

**Grade 3:** Titane commercialement pur ayant un niveau d'oxygène supérieur au titane de niveaux 1 et 2 (résistance plus élevée et ductilité plus faible), de bonnes propriétés de soudage.

**Grade 4:** Titane commercialement pur comptant parmi ses propriétés une puissance supérieure. Il est utilisé dans les équipements de transmission et dans l'industrie aéronautique.

**Grade 5 (Ti6Al-4V) :** Cet alliage qui a une résistance mécanique de 90 à 100 g/cm<sup>2</sup> tout en lui conférant une certaine élasticité à "mémoire", présente une force élastique très élevée malgré une ductilité relativement faible. Il est largement utilisé dans l'aéronautique et l'industrie aérospatiale. Cet alliage peut subir des opérations de soudage.

**Grade 9 (Ti 3Al-2.5V):** C'est un alliage de titane contenant 3% d'aluminium et 2.5% de vanadium. Il a une force élastique élevée et une bonne résistance à la corrosion. Cet alliage est spécifique et normalisé pour la fabrication des tubes.

## Chapitre 2 : La Boruration

### 2 – 1 Boruration du Titane

Changer les propriétés de surface des matériaux dans le but d'augmenter leur résistance aux agressions physico-chimiques extérieures et aux sollicitations de type mécanique est une préoccupation toujours d'actualité. Pour améliorer l'usure d'un matériau, on effectue un dépôt d'un autre matériau en surface ou on modifie la surface même du matériau. Dans le cas du titane et de ses alliages les traitements de surface sont nombreux et se différencient principalement par leur technique et température de mise en œuvre, la profondeur traitée et la nature de l'apport réalisé. Ces différents traitements de surface tels que la boruration, la nitruration, la cémentation et carbonituration permettent tous d'augmenter plus ou moins efficacement les caractéristiques de résistance de l'extrême surface et/ou de la sous-couche, de réduire le coefficient de frottement, de diminuer la tendance au transfert de matière et à l'usure adhésive. Ces techniques présentent tous leurs propres avantages mais aucune ne peut répondre à tous les besoins industriels les travaux réalisés dans cette optique sont nombreux et variés. Dans cette synthèse, nous présentons les différents types de boruration et les propriétés physico-chimiques et mécaniques des couches borurées.

### 2 – 2 Traitement thermochimique

Le traitement thermochimique de surface est la saturation superficielle de l'alliage (ou de l'acier) par un élément métalloïde (par exemple : le bore, le carbone, l'azote) par sa diffusion à l'état atomique à une température adéquate.

Ce procédé comprend quatre étapes :

- a) Un milieu de réaction qui peut libérer du bore à l'état atomique à partir d'une source en bore ;
- b) Le contact des atomes du bore avec la surface du substrat et la formation des liaisons chimiques avec les atomes du substrat à travers le phénomène d'absorption,
- c) Le début de germination des borures métalliques sous forme d'aiguilles ;
- d) Fin de croissance de ces aiguilles en donnant naissance à une couche compacte et continue.

### 2 – 3 Traitement de Boruration

La boruration est un procédé de diffusion thermochimique, qui se fait dans le domaine de Température (800-1050°C) durant des temps allant de 0.5 à 10 h en utilisant un agent borurant qui libère du bore à l'état atomique. La conséquence d'un tel traitement est la formation des borures qui possèdent d'intéressantes propriétés physico-chimiques, mécanique et tribologiques [37].

Pas tous les métaux ne peuvent être borurés, en raison des températures élevées nécessaires. Des métaux tels que l'aluminium et les alliages de magnésium ne peuvent pas être borurés en raison de leurs points de fusion bas, le cuivre ne constitue pas un borure stable [38]. La boruration de la surface d'un alliage de métaux augmente sa dureté, car la structure cristalline du bore est plus uniforme que le titane, ce qui fournit une couche protectrice solide (tableau 2.1)

**Tableau 2. 1 : La microdureté et la Constitution des couches de borure sur divers substrats formés après Boruration [39].**

Substrat	Phases présentes	Valeurs de microdureté
Titane	TiB TiB <sub>2</sub>	2500 3370
Ti-6Al-4V	TiB TiB <sub>2</sub>	- 3000
Fe	FeB Fe <sub>2</sub> B	1900-2100 1800-2000
Cobalt	CoB Co <sub>2</sub> B	1850 1500-1600
Nickel	Ni <sub>4</sub> B Ni <sub>2</sub> B Ni <sub>3</sub> B	1600 1500 900
Molybdène	Mo <sub>2</sub> B MoB <sub>2</sub>	1660 2400-2700
Tungstène	W <sub>2</sub> B WB W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2700 2700 2700
Niobium	Nb <sub>2</sub> B <sub>2</sub> NbB <sub>4</sub>	2600-3000 2600-3000
Tantale	Ta <sub>2</sub> B TaB <sub>2</sub>	3200-3500 2500
Hf	HfB <sub>2</sub>	2900
Zr	ZrB <sub>2</sub>	2250
Re	ReB	2700-2900

La morphologie, la croissance et la composition de la couche borurée peuvent être influencés par les éléments d'alliage de la matière de base. La microdureté de la couche de borure dépend aussi fortement de la composition et la structure de la couche de borure et de la composition du métal de base. La microdureté de titane borurée a été étudiée par Elias Jelis, et la figure 2.1 présente les résultats [40].

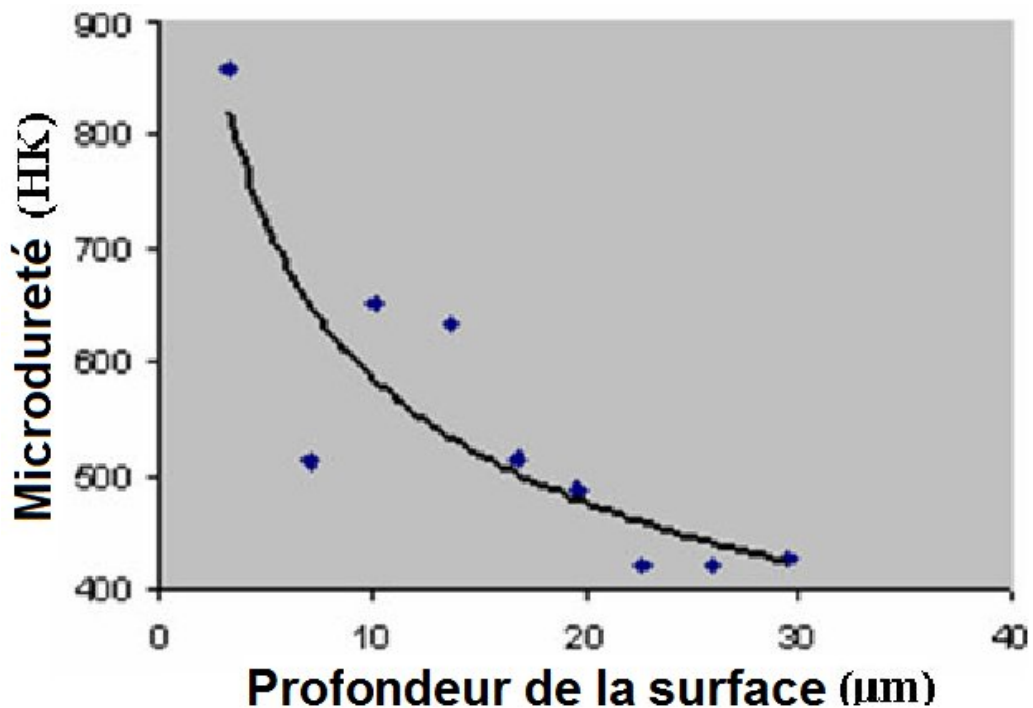


Figure 2.1 : Profil de microdureté de boruration du Ti-6Al-4V obtenu à 950°C [40].

#### 2 – 4 Mécanisme de la Boruration

La principale force motrice derrière le bore est la diffusion. Au cours de traitement au bore, les atomes de bore migrent dans la maille du substrat métallique, en formant un composé de bore interstitiel soit avec une seule phase ou d'une couche de borure polyphasique.

Le Procédé de traitement au bore comporte deux étapes distinctes, qui à la fois se produisent au cours de la diffusion des atomes de bore dans le substrat métallique. Au cours de la première étape de boruration, les noyaux de la couche de borure futur sont formés en fonction du temps et de la température. Une fois les noyaux ont formé, la

couche de borure commence à se développer. Le type de borure métallique qui est formé est fonction des composants de l'alliage présente [41].

si le bore moyen est en excès, la couche de borure peut contenir deux ou plusieurs composés intermétalliques, dans le cas de Ti-6Al-4V, se trouvent le borure de titane (TiB) et le diborure de titane (TiB<sub>2</sub>) [42].

La deuxième étape est un processus à diffusion contrôlée, où l'épaisseur de la couche de borure dépend à la fois du temps et de la température selon la loi parabolique de temps:

$$X^2 = K.t$$

où x est l'épaisseur de la couche de borure, k est une constante dépendant de la température de traitement au bore et t est le temps de traitement au bore [43].

L'épaisseur de la couche de borure varie exponentiellement avec la température, et avec le temps, où il montre un comportement parabolique [38].

La figure 2.2 montre une vue en coupe transversale de la couche de bore diffusé dans l'alliage Ti-6Al-4V.



**Figure 2.2** : Echantillon de titane boruré [43].

## 2 – 5 Boruration des métaux non ferreux

Les métaux non ferreux sont les métaux qui ne contiennent pas de fer ou très faibles pourcentages de fer. Des exemples de métaux non-ferreux sont l'aluminium, le cuivre, le

zinc, le titane, le nickel et [43]. Conventionnel liaison pack et techniques de collage sont impropres à boruration du titane car ils peuvent provoquer l'oxydation de la surface du substrat qui peut conduire à la corrosion; contribuer à la fois à une diffusion insuffisante de bore dans le substrat de titane provoquant un écaillage de la couche de borure [44].

L'oxydation de la couche de titane est le résultat d'une atmosphère oxygénée. Ainsi, paquet de liaison dans un environnement exempt d'oxygène, comme dans le vide avec une atmosphère d'argon, ou le collage de gaz avec  $H_2$ - $BC_{13}$  mélanges de gaz, est idéal pour le titane de liaison sans corrosion et à l'oxydation. La boruration de métaux réfractaires et le titane pour une épaisseur de 50 microns nécessite un traitement à la température soit supérieure à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 10 à 15 heures.

L'addition d'alliages de nickel, retarde le cobalt et le titane du taux de croissance de la couche de borure et, dans le cas du titane, la proportion de couches multiphasés ( $TiB_2$ ) augmente ainsi [45].

## 2 – 6 Les différents types de boruration

Le traitement de boruration sur les pièces peut s'effectuer par trois voies ; solide, liquide, et gazeuse.

### 2 – 6 – 1 La boruration par voie solide

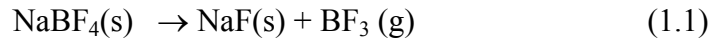
Le traitement de boruration est effectué en utilisant une source du bore à l'état solide. La boruration avec du bore amorphe permet d'avoir des couches minces et poreuses. Les produits les plus utilisés dans ce traitement sont les poudres de bore, les poudres de ferrobore et les poudres des carbures de bore.

Les mélanges de poudres de compositions chimiques ci-dessous sont les plus utilisés à l'échelle industrielle :

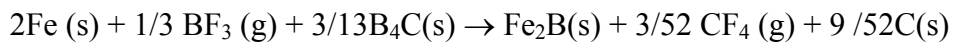
- 5%  $B_4C$ , 90%  $SiC$ , 5%  $NaBF_4$
- 5%  $B_4C$ , 90% $SiC$ , 5% $KBF_4$
- 50%  $B_4C$ , 45%  $SiC$ , 5% $KBF_4$
- 85%  $B_4C$ , 15% $Na_2CO_3$
- 95%  $B_4C$ , 5% $Na_2CO_3$
- 84% $B_4C$ , 16% $Na_2B_4O_7$ .

Le mécanisme de boruration par voie solide est régi par les réactions chimiques suivantes :

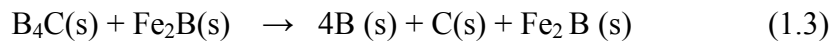
Au début du traitement, l'activateur  $\text{NaBF}_4$  se décompose thermiquement selon la réaction chimique (1.1) :



Le gaz  $\text{BF}_3$  ainsi dégagé permet de réagir avec le fer contenu dans l'acier et le carbure de bore  $\text{B}_4\text{C}$  suivant la réaction chimique (1.2) :



Le carbure  $\text{B}_4\text{C}$  se décompose au contact du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  à la température de  $600^\circ\text{C}$  selon la réaction chimique (1.3) :



Le bore doit ensuite diffuser à travers la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  en direction du substrat. Le borure  $\text{FeB}$  peut aussi se former si la concentration en bore est de 16.23% en masse, selon la réaction chimique (1.4) :



Lorsque la concentration en bore reste voisine de 9% en masse, la couche borurée est formée uniquement de  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Pour limiter la formation de la couche  $\text{FeB}$ , on utilise en général un diluant inerte qui est le carbure de silicium ( $\text{SiC}$ ).

### 2 – 6 – 1 – 1 La technique des poudres

En raison de sa simplicité et la propriété des pièces obtenues, la boruration par la technique des poudres est la plus utilisée dans le domaine industriel. Ce procédé consiste à emballer les pièces à traiter dans des caisses en acier contenant le mélange de poudres, puis à les chauffer dans des fours à moufles.

### 2 – 6 – 1 – 2 La technique des pâtes

Cette technique est surtout utilisée pour la boruration partielle des pièces. Les pièces à traiter sont couvertes d'une pâte à base du bore, puis chauffées dans un four sous une

atmosphère d'argon. Les zones à ne pas borurer, sont protégées par un dépôt électrolytique de cuivre qui empêche la diffusion du bore.

Les pâtes de boruration se composent :

- d'un constituant solide contenant une source riche en bore (carbure de bore, ferrobore, bore amorphe), un activateur (cryolite ou fluoroborate) et un diluant inerte (alumine ou carbure de silicium).
- d'un liant liquide de nature organique (méthyle cellulose, nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle).

### **2 – 6 – 2 La boruration par voie liquide**

Pour ce type de boruration, le traitement des pièces se fait dans un milieu liquide. La libération du bore vers la surface de la pièce traitée nécessite la réduction chimique du composé porteur de bore. Cette réduction peut s'effectuer soit par voie électrochimique sous l'application d'une tension, ou par voie chimique par addition d'un agent réducteur au bain de boruration [46].

#### **2 – 6 – 2 – 1 La boruration électrochimique dans des sels fondus**

Pour ce type de traitement, les électrolytes les plus utilisés sont à base de tétraborate de sodium  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (Borax) et le tétrafluoroborate de potassium  $\text{KBF}_4$ .

La composition chimique du bain électrolytique est choisie en fonction de la température utilisation. Par exemple, les électrolyses à base de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  sont utilisés dans l'intervalle de température 850-1050°C, tandis que les électrolytes à base  $\text{KBF}_4$  sont utilisés dans la gamme de température de 600-850°C. Dans les deux cas, la boruration électrolytique donne lieu à des couches borurées de type biphasée ( $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ ).

#### **2 – 6 – 2 – 2 La boruration chimique dans des sels fondus**

La boruration chimique s'effectue dans un bain de sels fondus. Ce procédé est basé sur la différence de potentiel électrochimique qui s'établit entre la pièce traitée et l'agent réducteur présent dans le bain de boruration. La source de bore est le plus souvent constituée de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (Borax). Cependant l'agent réducteur peut être un carbure ( $\text{B}_4\text{C}$  ou  $\text{SiC}$ ), un métal pur (Al ou Si) ou un ferro-alliage (Fe-Si, Fe-Mn,...).

On peut également incorporer des chlorures ou des carbonates de métaux alcalins aux sels de boruration afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques des couches borurées. Ce qui réduit les coûts du traitement de boruration [47]. Selon la composition chimique du bain, le temps de traitement et la température de boruration, on peut soit obtenir une couche monphasée ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) ou bien biphasée ( $\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$ ).

### 2 – 6 – 3 La boruration par voie gazeuse

Boruration par voie gazeuse peut être réalisée par décomposition thermique de diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) ou par réduction d'un halogénure de bore, habituellement  $\text{BCl}_3$  avec de l'hydrogène, ou en utilisant des composés de bore organiques, tels que  $(\text{CH}_3)_3\text{B}$  et  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ .

L'utilisation de diborane n'est pas commercialement rentable en raison de sa toxicité (la limite de toxicité plus faible est de 0,1 ppm, par rapport aux 10 ppm qui permise de cyanure d'hydrogène extrêmement dangereux) et est aussi explosive.

Un autre inconvénient majeur est que, même lorsqu'il est dilué par de l'hydrogène, le diborane est encore très cher [48].

### 2 – 6 – 4 Boruration par Plasma

Le mécanisme de boruration plasma implique d'avoir des matériaux chauffés haute pulvérisé sur une surface de métal hôte. La poudre de bore passe par plusieurs procédés de chauffage et se combine avec de l'argon et de l'hydrogène. Le gaz chauffé est accéléré dans une chambre sous pression (300 Pa à 1500 Pa) et recueilli dans une chambre de traitement. Les gaz chauds ( $700^\circ\text{C}$  à  $900^\circ\text{C}$ ) est converti en plasma en se déplaçant à travers la buse. La projection plasma est ensuite refroidie, et de l'hydroxyde de sodium est lavé sur la surface pour enlever les ions de bore restants. La boruration au plasma n'est pas couramment utilisée en raison de la nature hautement toxique et explosive du milieu de bore utilisé, le chlorure de bore ( $\text{BCl}_3$ ) et le diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ).

### 2 – 6 – 5 Boruration à lit fluidisé

L'avantage du traitement au bore à lit fluidisé est le taux élevé de transfert de masse et de chaleur. C'est un avantage car il en résulte une température uniforme dans tout le volume du réacteur et un mélange d'éclair de tous les composés qu'elle contient,

donnant ainsi revêtements de haute qualité. L'inconvénient de boruration à lit fluidisé est la mauvaise adhérence de l'enduit et de l'uniformité du revêtement de borure est absente [48].

### 2 – 6 – 6 Boruration à composants multiples.

Boruration à composants multiples est plus d'une terminologie d'un processus. Plusieurs composants de traitement au bore décrit les techniques impliquant la diffusion du bore et un ou plusieurs éléments métallique(s) dans la surface et dans les régions proches de la surface du substrat métallique.

La boruration à composants multiples peut être réalisée dans des étapes de traitement consécutives ou simultanées:

Type 1: liaison simultanée et métallisation (diffusion des espèces métalliques)

Type 2: Bonding suivie par métallisation

Type 3: Metallizing suivie par collage

**Tableau 2.3 : Composants multiples de Boruration.**

Techniques de Boruration	Type de support	Composition du milieu	*étapes étudiés	substrats traités	Temp C°
Boroalumunisation	Bain électrolytique	3-20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans le borax	s	acier au carbone	900
Boroalumunisation	Par voie solide	(A) 84%B <sub>4</sub> C+16%Borax (B) 97% ferroalum +3%NH <sub>4</sub> Cl	S B-Al Al-B	acier au carbone	1050
Borochromatisation	Par voie solide	(A) 5%B <sub>4</sub> C+5%KBF <sub>4</sub> + 90%SiC(EkaborII) (B) 97% ferrocrome +20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> Cl	S B-Cr Cr-B	acier au carbone	900 1000
Borosilisé	Par voie solide	(A) 5%B <sub>4</sub> C+5%KBF <sub>4</sub> + 90%SiC(EkaborII) (B)100%Si	B-Si Si-B	0.4 %C acier	900- 1000
Borovanadium	Par voie solide	(A) 5%B <sub>4</sub> C+5%KBF <sub>4</sub> + 90%SiC(EkaborII) (B)60%ferrovanadium+ 37%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3%NH <sub>4</sub> Cl	B-V	1.%C acier	900 1000

\* S = Boruration et métallisation simultanée.

B-Si boruré et après siliconisé

Al-B aluminisé et après boruré.

## 2 – 7 Influence des éléments d'addition sur la boruration

La présence des éléments d'alliages (comme le carbone, le chrome, vanadium, molybdène, manganèse, nickel) dans le substrat modifie la morphologie et les propriétés des couches borurées. De ce fait, ces éléments entrent en compétition avec le bore et ils peuvent avoir une influence directe sur la cinétique de boruration [48].

### 2 – 7 – 1 Le carbone

Vu que la solubilité du carbone est négligeable dans les borures, le carbone est rejeté au cœur du substrat lors de la croissance de la couche borurée entraînant la formation d'une sous-couche riche en carbone et en borocarbure  $Fe_3(B,C)$  et  $Fe_{23}(B,C)_6$ . L'augmentation de la teneur en carbone réduit ainsi l'épaisseur de la couche borurée.

### 2 – 7 – 2 Le chrome

Cet élément présente une grande affinité pour le bore, il favorise donc la formation de la phase  $FeB$  au détriment de la phase  $Fe_2B$  pour des teneurs croissantes en chrome. Pour des aciers alliés au chrome, en plus des borures de fer, on peut avoir la formation de deux types de borures de chrome ( $CrB$  et  $Cr_2B$ ). Le chrome réduit l'épaisseur des couches borurées, il aplanit l'interface (couche borurée/substrat) et modifie ses propriétés.

### 2 – 7 – 3 Le manganèse

Le manganèse n'affecte pas les couches borurées, il se dissout dans le borure  $Fe_2B$  plutôt que dans le borure  $FeB$ .

### 2 – 7 – 4 Le nickel

Sa faible solubilité dans les borures entraîne une ségrégation dans les couches sous-adjacentes à  $Fe_2B$ . Les aciers au nickel présentent des couches borurées à dureté réduite. La diminution de la dureté n'est pas observée sur les aciers au nickel-chrome. Ce qui est dû à la formation des borures complexes suivants :  $(Fe, Ni, Cr)B$  et  $(Fe, Ni, Cr)_2B$ .

### 2 – 7 – 5 Le molybdène

La substitution partielle du fer par du molybdène dans les deux borures  $FeB$  et  $Fe_2B$  entraîne la formation des complexes de type  $(Fe,Mo)B$  et  $(Fe,Mo)_2B$ . Ces composés entravent la croissance de la couche borurée obtenue, leur dureté est proportionnelle à la teneur en molybdène.

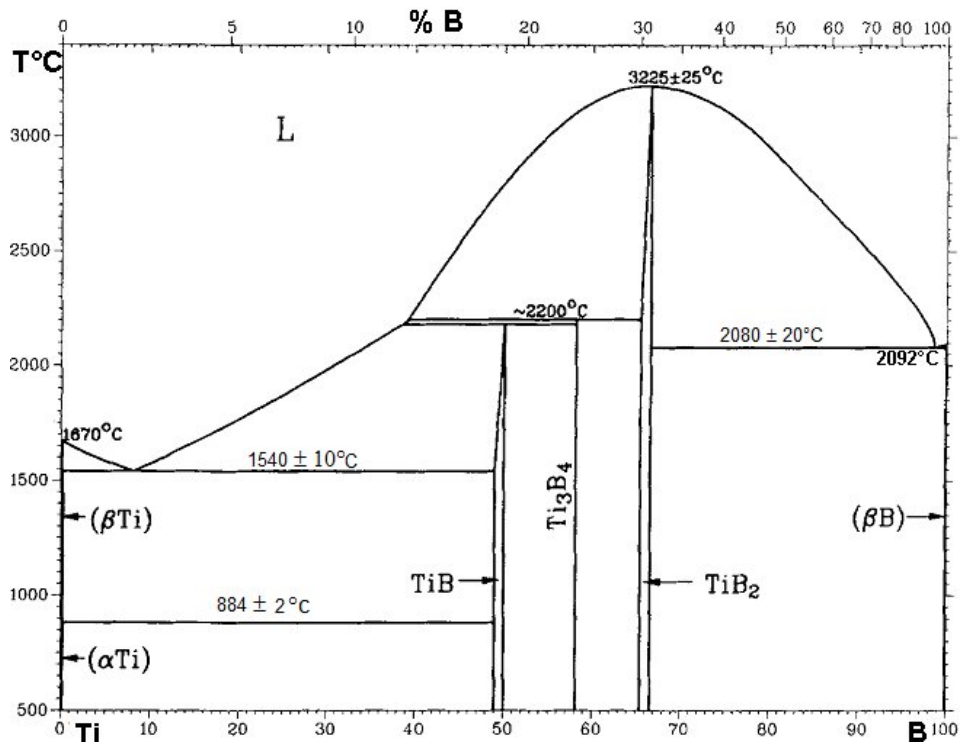
Ainsi le tableau 2.4 contient des données sur la solubilité des éléments dans  $\alpha$  et  $\beta$ -titane [49].

**Tableau 2.4 : Solubilité de O, N, C, B et H dans le titane (%) [49].**

Élément	Dans $\alpha$ - titanium		Dans $\beta$ -Ti max;
	20 °C	Max. ;	
O	32.4	34.2 à 1775 °C	5
N	~ 8	8 à 600°	5
C	<< 1.1	1.1 à 800°	0.6
B	0.26	~ 0.26	0.5
H	< 0.10	7.8 (320 - 580°)	50

**2 – 8 Diagramme d'équilibre Ti-Bore**

Le diagramme de phase Ti-B évalué est représenté sur la figure. 2.3, et ses points particuliers sont résumés dans le tableau 2.5.



**Figure 2.3 : Diagramme binaire Ti-B [50].**

L'atome de bore, de très petite taille, peut se fixer dans la maille du titane, soit à la place d'un atome d'azote (TiN présente généralement des défauts de stoechiométrie dus à des lacunes d'azote ou de titane), soit en position interstitielle. Il bloquerait ainsi les possibilités de déformation du réseau cristallin, augmentant la dureté du matériau, sans affecter ses autres propriétés [50].

**Tableau 2.5 : Évaluation des Points spéciaux du Diagramme de Phase Ti-B.**

Réaction	Composition des phases respectives dans B at %			Température, °C	Type de réaction
$L \leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{TiB}$	$7 \pm 1$	$< 1$	$\sim 50$	$1540 \pm 10$	Eutectique
$L + \text{TiB}_2 \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{B}_4$	$42 \pm 3$	$\sim 65.5$	58.1	$2200 \pm 25$	Peritectique
$L + \text{Ti}_3\text{B}_4 \leftrightarrow \text{TiB}$	$\sim 39$	58.1	50	2180	Peritectique
$L \leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{TiB}$		66.7		$3225 \pm 25$	point Congruent
$L \leftrightarrow (\beta\text{B}) + \text{TiB}_2$	$\sim 98$	$\sim 100$	$\sim 66.7$	$2080 \pm 20$	Eutectique
$(\beta\text{Ti}) + \text{TiB} \leftrightarrow (\alpha\text{Ti})$	$\sim 0.1$	49	$\sim 0.2$	$884 \pm 2$	Peritectoïde
$L \leftrightarrow (\beta\text{Ti})$		0		1670	Point de fusion
$(\beta\text{Ti}) \leftrightarrow (\alpha\text{Ti})$		0		882	Transformation allotropique
$L \leftrightarrow (\beta\text{B})$		100		2092	Point de fusion

Le bore et le titane peuvent conduire à la formation de trois composés définis soient TiB de structure orthorhombique, TiB<sub>2</sub> qui est hexagonal compact [51] comme illustré dans le tableau 2.6 et Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub>.

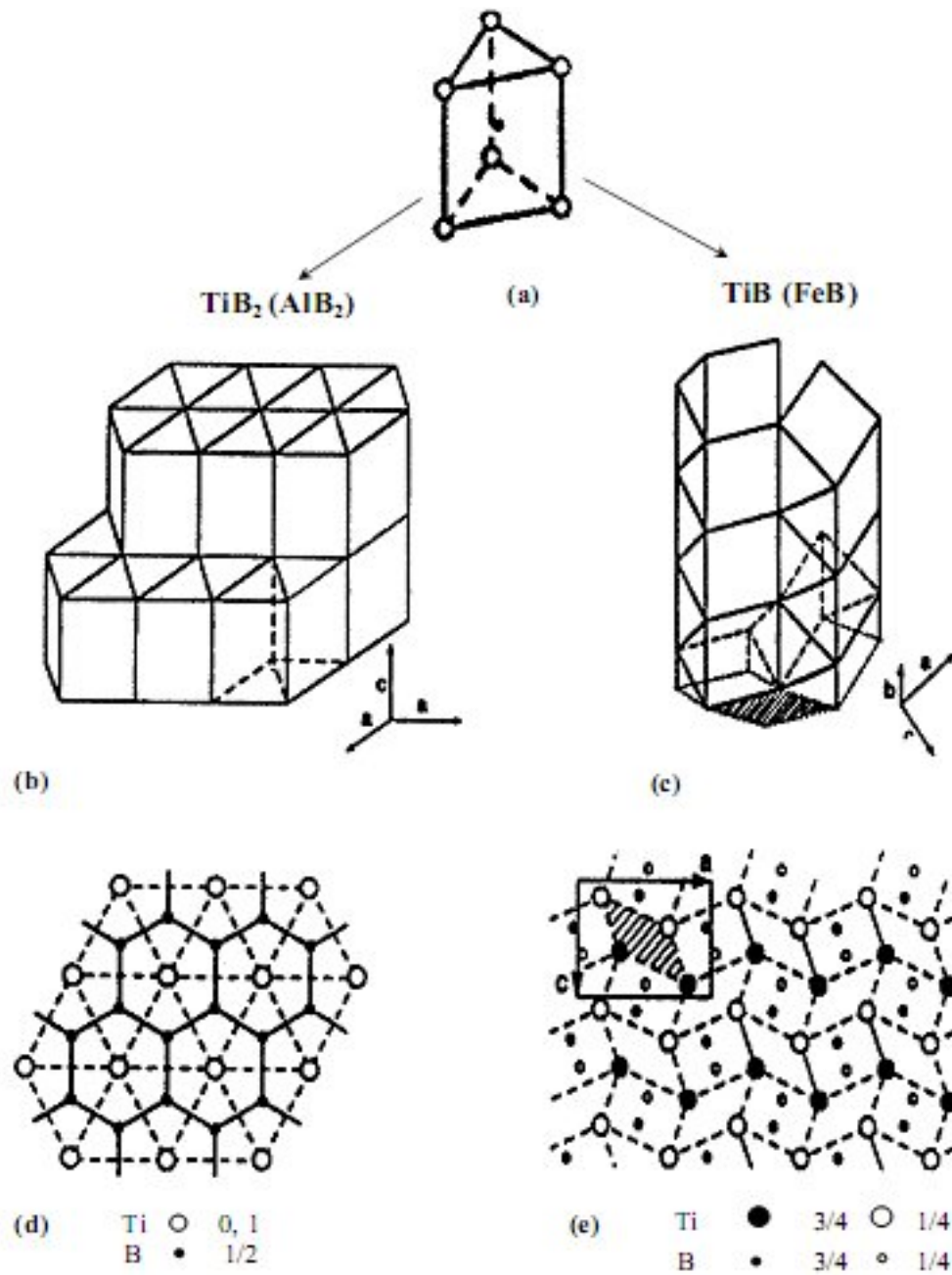
**Tableau 2.6 : Structure Cristalline, paramètre de maille du TiB et TiB<sub>2</sub> [51].**

Phase	Structure/Groupe d'espace	unité	positions atomiques
<b>TiB</b>	Orthorhombic / Pnma	a = 6.12, b = 3.06, c = 4.56	Ti: 4c, m, x = 0.177, y = 1/4, z = 0.123 B: 4c, m, x = 0.029, y = 1/4, z = 0.603
<b>TiB<sub>2</sub></b>	Hexagonal / P6/mmm	a = 3.03, c = 3.23	Ti: 1a, 6/mmm, x = 0, y = 0, z = 0 B: 2d, 6m2, x = 1/3, y = 2/3, z = 1/2

Les structures cristallines des deux borures de titane, TiB et TiB<sub>2</sub>, sont basées sur le même bloc de construction qui est un prisme trigonal. Un atome de bore se trouve au centre du prisme trigonal ayant six atomes de titane dans les coins, comme le montre la figure 2.4 (a). La structure B27 de TiB se compose de rangées en colonne de prismes triangulaires partageant seulement deux de leurs trois faces rectangulaires avec les prismes voisins, comme le montre la Figure 2.4 (c).

Cet empilement conduit à la formation d'un zig-zag chaîne d'atomes de bore le long de la direction [010], comme indiqué dans la figure 2.4 (c). La surface de la section transversale en forme de losange sur la figure est le tuyau sans bore de titane formé lorsque ces prismes de TiB sont reliés au niveau des bords. La projection de la structure TiB sur le plan (010) est illustrée à la figure 2.4 (e). D'autre part, la structure C32 de TiB<sub>2</sub> est formée par l'empilage vertical des prismes dans une matrice garnie fermée. Ici, les plans alternatifs de Ti et B sont formés par empilement du prisme trigonal de telle manière que les prismes se partagent toutes leurs faces avec les prismes voisins tels que représentés sur la figure 2.4 (b). La projection (0001) de la structure C32 est illustrée à la figure 2.4 (d).

Le tableau 2.5 résume les structures cristallines, les paramètres du réseau et fractionnaires coordonnées des atomes dans TiB et TiB<sub>2</sub>.

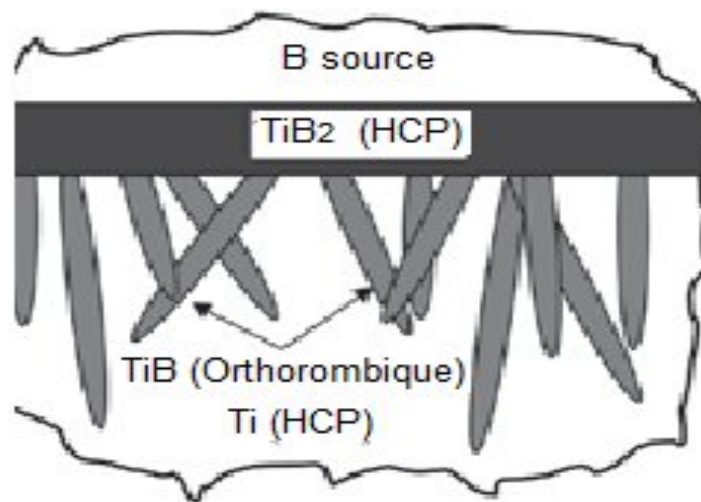


**Figure 2.4 :** Structures Cristalline du TiB<sub>2</sub> et TiB [51]

## 2 – 9 Morphologie des couches borurées

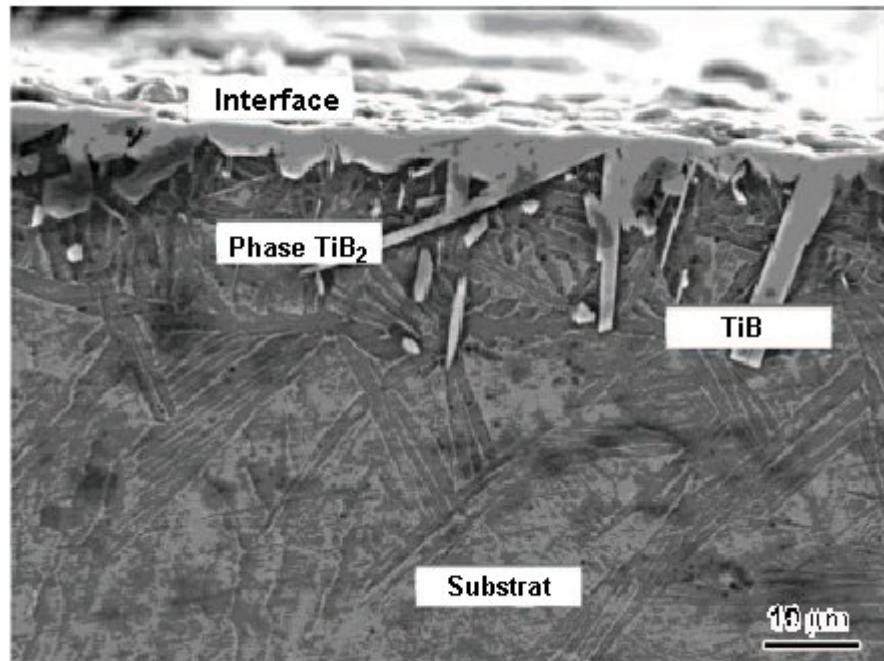
L'agent de boruration et les paramètres qui contrôlent le procédé permettent de déterminer le type et la qualité de la couche borurée. La morphologie de la couche borurée, qu'elle soit monophasée ou biphasée, dépend de la composition chimique du substrat. [52]

Les résultats de la combinaison d'une structure de revêtement bicouche constitué d'une couche extérieure de  $TiB_2$  monolithique continue et une couche intérieure de moustaches  $TiB$  discrets, comme illustré schématiquement dans les figure 2.5 [51] et figure 2.6 [53]



**Figure 2.5** : Schéma de la chimie de couche durcie en borure [51].

La figure 2.6 montre la formation de la couche monophasée constituée du borure de  $TiB$  et la présence d'une double couche formée par boruration  $TiB_2$ . Les fissures et les trous sont à peine disponibles sur l'interface entre les couches de borure et le substrat  $Ti6Al4V$ .



**Figure 2.6** : MEB de l'échantillon boruré à 1000 ° C pendant 5 h [53].

Où quatre points représentatifs ont été choisis pour l'analyse EDS, l'identification du spectre 1 est  $TiB_2$ , spectre 2 et 3 sont  $TiB$  et le spectre 4 est le substrat  $Ti6Al4V$ . [53]

## 2 – 10 Cinétique de croissance des couches borurées

Les épaisseurs des couches (figure 2.7) sont généralement augmentées avec le temps et semblent correspondre grosso modo aux cinétiques paraboliques pour différentes températures de traitement. [54]

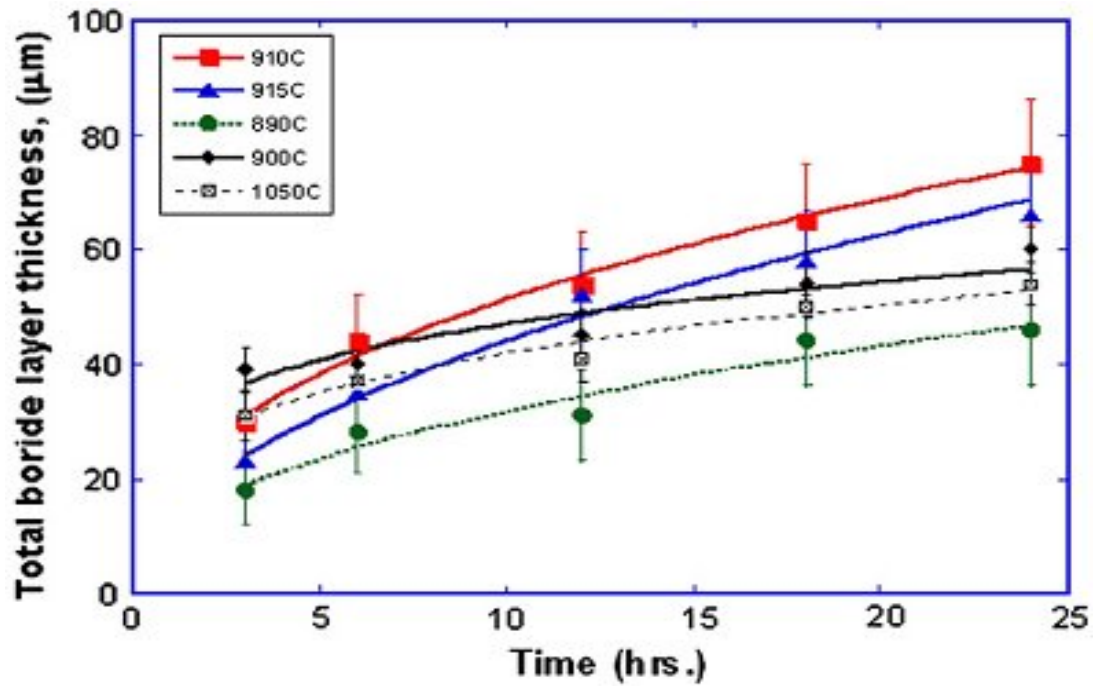


Figure 2.7: Épaisseurs de ( $TiB_2 + TiB$ ) en fonction du temps. [55]

# Chapitre 3

## Étude expérimentale

### 3 – 1 Techniques expérimentales

Le but de cette partie expérimentale est l'étude de la boruration du titane pur et titane allié par le procédé solide. Des caractérisations physico-chimiques et mécaniques ont été effectuées dans le but d'identifier les types de borures de titane obtenus et de déterminer leurs propriétés. Les techniques qui ont été employées sont : microscopie optique, microscopie électronique à balayage MEB, microdureté Vickers, analyse chimique XRF et la diffraction des rayons X.

### 3 – 2 Matériaux étudiés

Les matériaux étudiés sont : le titane dit « pur » ou « non allié », ou plus exactement titane commercialement pur (Ti-CP) (d'après la norme Américaine ASTM Grade 2) et l'alliage de titane connu sous le nom de Ti-6Al-4V (ASTM Grade 5), Le traitement utilisé est la boruration par voie solide.

Les compositions chimiques de ces métaux ont été analysées par spectromètre de fluorescence de rayon X de type EDX 3600 B (XRF) de Skyray et elles sont données dans le tableau 3.1.

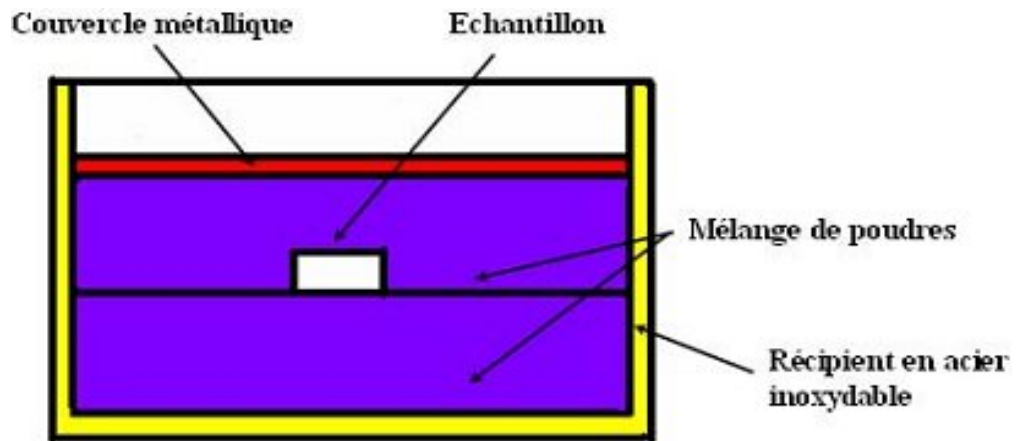
Les dimensions des échantillons en titane commercialement pur et en Ti-6Al-4V à borurer sont des disques de 20 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur.

**Tableau 3.1 : Composition chimique des alliages utilisés.**

Elements	C	N	O	Fe	Al	V	Ti
<b>Titane CP</b>	0.08	0.05	0.40	0.50	-	-	Balance
<b>Ti-6Al-4V</b>	0.08	0.05	0.20	0.25	6.2	4.5	Balance

### 3 – 3 Description du procédé de boruration par les poudres

Les traitements de boruration par voie solide ont été réalisés dans un four électrique à moufle. Le dispositif utilisé pour le traitement de boruration par les poudres est schématisé dans la figure 3.1. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple.



**Figure 3.1** : Dispositif utilisé pour la boruration des échantillons.

### 3 – 4 Préparation des échantillons avant boruration

Les préparations des échantillons en vue de l'analyse microstructurale se déroule selon la manière suivante :

Découpage à l'aide d'une tronçonneuse STRUERS (épaisseur du disque 2mm). Après dégraissage au trichloréthylène, les échantillons à borurer ont subi un pré-polissage en utilisant du papier abrasif de granulométrie (600, 800 et 1200). Les surfaces des échantillons sont ensuite nettoyées par de l'alcool éthylique et séchées.

### 3 – 5 Boruration des échantillons

Les échantillons sont ensuite introduits dans un creuset en acier inoxydable contenant un mélange de poudres dont la composition est : (5%  $B_4C$ , 5%  $NaBF_4$  et 90%  $SiC$ ). La source du bore est donnée par le carbure de bore ( $B_4C$ ), le fluoroborate de sodium ( $NaBF_4$ ) constitue l'activateur qui permet de libérer du bore à l'état actif et le carbure de silicium constitue un diluent qui empêche l'agglomération du ciment.

Les échantillons en titane de Grade 2 et Ti-6Al-4V ont été borurés à des températures de 850°C, 950°C et 1050°C pendant 4 heures.

### 3 – 6 Enrobage et polissage des échantillons

Les échantillons obtenus après boruration sont découpés en deux demi disques. Ils sont ensuite enrobés dans une résine. Pour la préparation de l'état de surface, ces échantillons vont subir un polissage mécanique. Le but de cette opération est l'obtention de l'état miroir sur la face de l'échantillon à examiner au microscope

optique et au MEB. Le polissage mécanique s'effectue en premier lieu à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie croissante (de 280 à 1200) sur une polisseuse rotative avec lubrification à l'eau permettant de limiter l'échauffement et d'éliminer les débris d'usure. On termine par un polissage de finition qui fait disparaître complètement les rayures de polissage. Il est réalisé sur un feutre très fin lubrifié par une pâte diamantée à 3  $\mu\text{m}$ . Après le polissage de finition, les échantillons enrobés sont enfin prêts pour les différentes caractérisations.

### **3 – 7 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage de type **TESCAN** modèle **VEGA 3** (de grande résolution), piloté par un micro-ordinateur a été utilisé pour obtenir des images sur des sections droites des échantillons borurés.

### **3 – 8 Microscopie optique**

La microstructure des aciers a été étudiée à l'aide d'une microscopie optique de type **OLYMPUS BX60M**. Avec un grandissement qui varie de 50 à 1000. Ce microscope est couplé à une caméra numérique **OLYMPUS DC-10** et relié à un micro-ordinateur. Les surfaces observées sont polies jusqu'à 1  $\mu\text{m}$ , nettoyées à l'acétone et séchées. Pour visualiser les différentes phases de la microstructure, une attaque chimique ou électrochimique doit être effectuée.

Les échantillons prêts à l'observation au microscope optique avec attaque chimique de 1 à 2 minutes dans une solution de Kroll contenant 100 ml d'eau, 01 ml d'acide fluorhydrique et 02 ml d'acide nitrique. Cette attaque chimique, qui se fait à la température ambiante, permet une observation de la section droite de l'échantillon.

### **3 – 9 Essai de microdureté Vickers**

Cet essai consiste à mesurer l'empreinte faite dans une partie du dépôt. Ceci est utile pour estimer la dureté des couches de borures déposées. Les mesures de la microdureté des dépôts ont été effectuées sur des surfaces ou des coupes polies, c'est à dire une dureté perpendiculaire et une dureté au profile.

Elles ont été réalisées avec un indenteur de type Vickers. Des charges de 150 g ont été appliquées sur l'échantillon au profile. L'appareillage utilisé est un duromètre **MITUTOYO MVK-H2**. L'intervalle entre deux points de mesure est d'au moins 20  $\mu\text{m}$

selon la norme NFA 04-204 [55]; ils sont de plus décalés latéralement en vue d'éviter des erreurs dues aux perturbations locales autour de l'empreinte.

### Principe de la méthode :

Il consiste à exercer sur la surface de l'échantillon à étudier une force constante pendant un temps (t) donné à l'aide d'un poinçon en diamant très dure appelé pénétrateur; ce dernier ayant une forme pyramidale à base carrée. La dureté **Vickers** (Vickers Hardness) est alors définie par le rapport

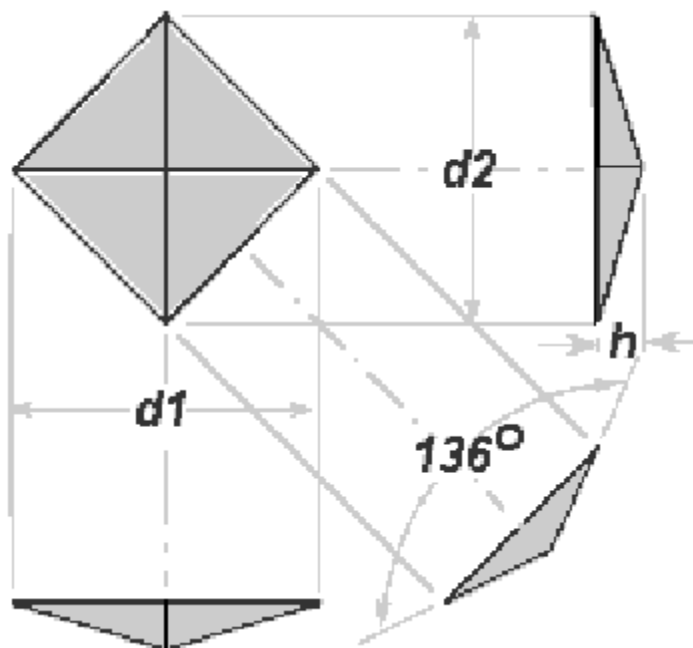
$$HV = m/S.$$

Avec **m** : la charge appliquée (en kg) par le pénétrateur.

**S** : surface latérale (en mm<sup>2</sup>) de l'empreint pyramidale et elle est définie par :

$$S = \frac{1}{2} d^2 / \sin(136^\circ/2) \text{ et donc ; } HV = 1,8544 m/d^2$$

Il suffit de mesurer la longueur de la diagonale de la base carrée de l'empreinte pour accéder à la valeur de la dureté **Vickers** (figure 3.2). On déduit donc les valeurs de la dureté à partir de la mesure  $d_1$  et  $d_2$  des deux diagonales et on en calcule la moyenne. Cette procédure est répétée pour dix empreintes, et la moyenne des valeurs obtenues est prise comme valeur de HV pour le matériau étudié.



**Figure 3.2** : Pénétrateur utilisé lors de l'essai de microdureté Vickers et la vue de dessus de l'empreinte laissée sur la surface de l'échantillon.

### 3 – 10 Analyse des phases par Diffraction des Rayons X (DRX)

La caractérisation par DRX des phases cristallines a été réalisée sur un diffractomètre de marque Philips X-Pert Pro, type PW 3040/60.

L'analyse diffractométrique a été effectuée en utilisant la raie K du cuivre (= 0.154 nm) qui constitue l'anticathode. Le dépouillement des spectres a été réalisé sur la base des fiches ASTM qui se trouvent dans la base de données.

Un balayage de l'angle de diffusion  $2\theta$  a été fait entre 20 et 130° avec un pas d'acquisition de  $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$  correspondant à un grand nombre de réflexions possibles.

# Chapitre 4

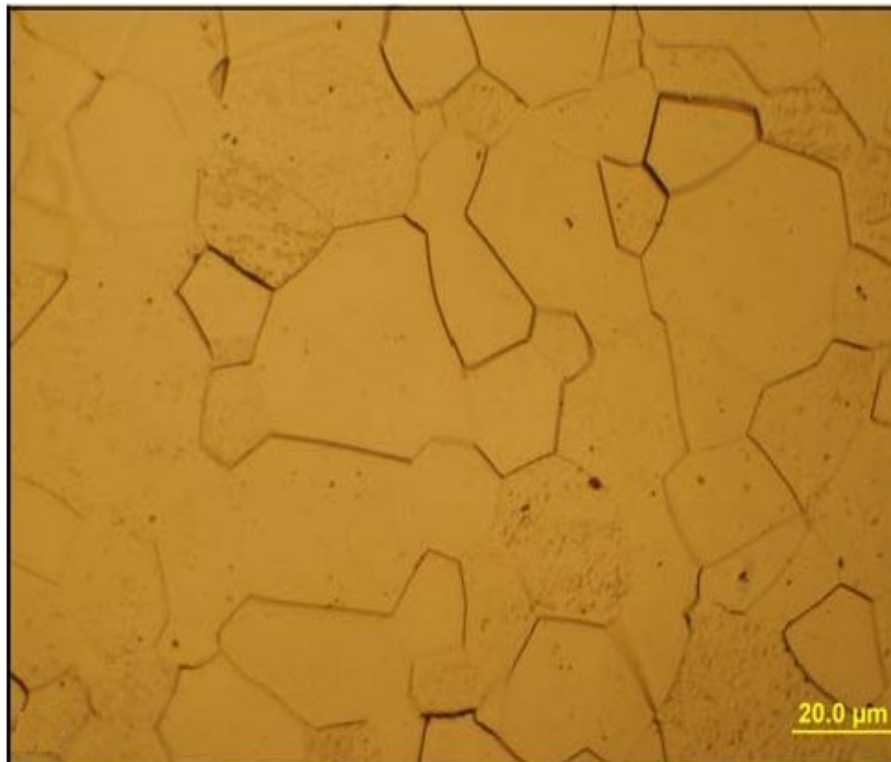
## Résultats et Discussions

## 4 – 1- Caractérisation Métallurgique

### Caractérisation des échantillons avant l'essai

#### 4 – 1- 1- Ti- CP

Une vue en coupe de la microstructure du titane CP avant l'essai de boruration est donnée à la figure 4.1. Le titane pur présente des grains d'un diamètre moyen voisin de 20  $\mu\text{m}$ . Un diffractogramme de rayons X (figure 4.2) confirme son caractère monophasique, à gros grains homogènes, de type  $\alpha$ , possédant une microstructure à grains équiaxes.



**Figure 4.1** : Microstructure du Ti-CP à l'état initial.

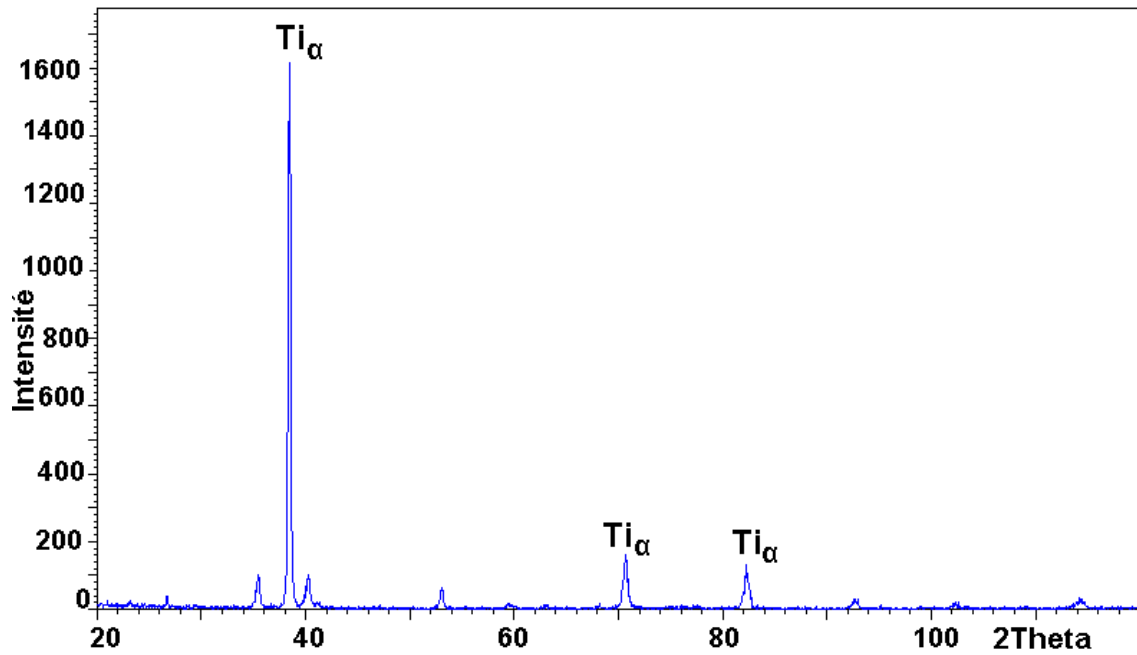


Figure. 4.2 : Diffractogramme des rayons X du Ti- CP à l'état initiale

#### 4 – 1– 2 - Alliage Ti-6Al-4V

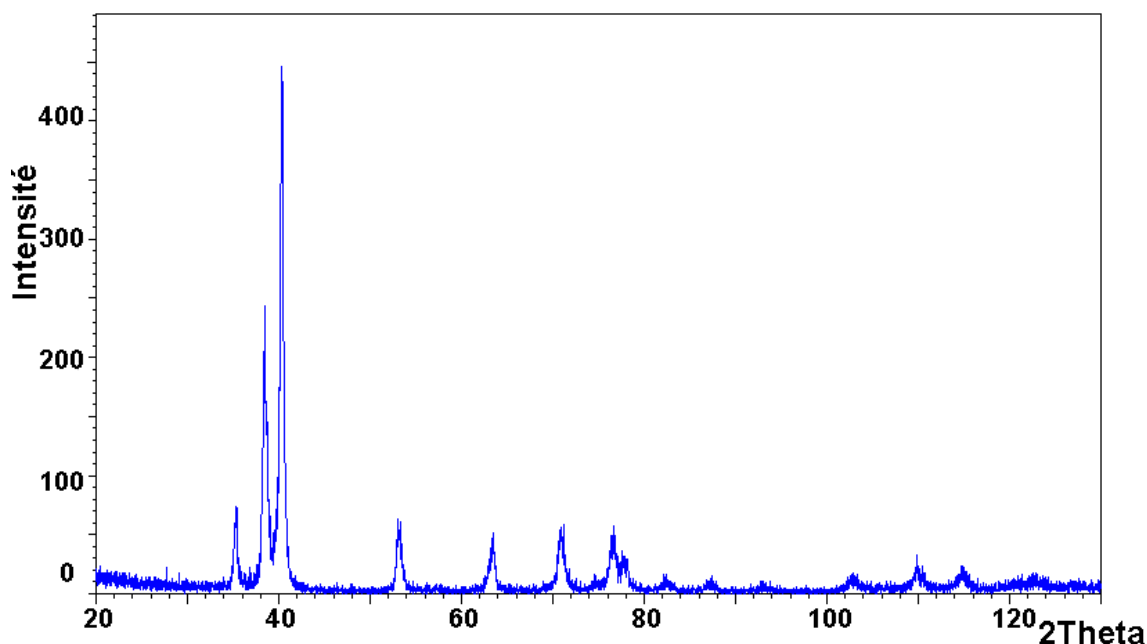
Cet alliage est bi-phasique, à gros grains homogènes, de type  $\alpha + \beta$ . La phase  $\alpha$ , qui possède une microstructure lamellaire, est de couleur sombre et la phase  $\beta$  claire.

D'après la classification des éléments d'alliages du titane, la phase  $\alpha$  est une solution solide d'insertion, de structure hexagonale. La phase  $\beta$  est une solution solide de substitution d'éléments bêtagènes, de structure cubique centrée.



Figure 4.3 : Microstructure du Ti 6Al 4V à l'état initial (Kroll).

La figure 4.4 montre les pics de Ti hexagonal ( $\alpha$ ) et les pics de Ti cubique ( $\beta$ ).



**Figure. 4.4** : Diffractogramme des rayons X du Ti6Al4V à l'état de réception

## 4 – 2 Caractérisations des couches borurées

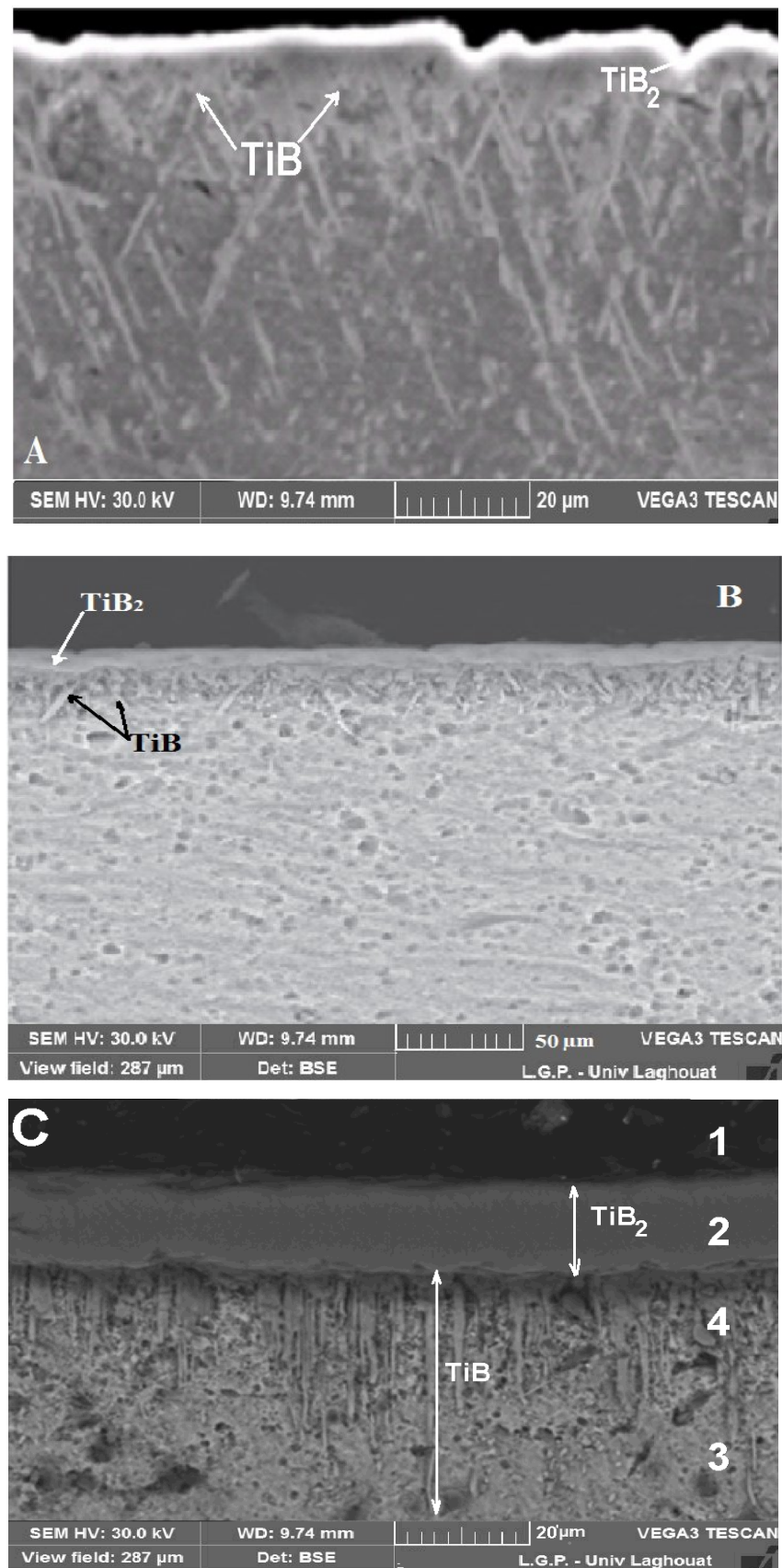
### 4 – 2 - 1 Observations MEB du Ti-CP

Après quatre heures en boruration par caisse, l'échantillon CP présente un dépôt foncé sur toute sa surface et une légère perte de masse suggérant une dissolution du titane.

Trois vues en coupe du titane CP après traitement sont données aux figures 4.5A, 4.5B et 4.5C.

La micrographie de la figure 4.5C laisse apparaître quatre zones :

- La zone supérieure, la plus foncée : il s'agit de la résine d'enrobage (1).
- La zone notée (2), située juste au-dessus de la précédente. Son épaisseur est d'environ 10  $\mu$  m : il s'agit du  $TiB_2$ , qui présente une morphologie mince.
- La zone la plus claire, qui recouvre la moitié supérieure : il s'agit du substrat (3).
- Une zone notée (4), située entre le substrat et la phase  $TiB_2$ . Elle est agrandie sur la micrographie de la figure 4.5A. Elle présente la phase TiB. On peut estimer son épaisseur maximale jusqu'à 50  $\mu$  m, mais elle ne semble compacte que sur une distance de 15  $\mu$  m.



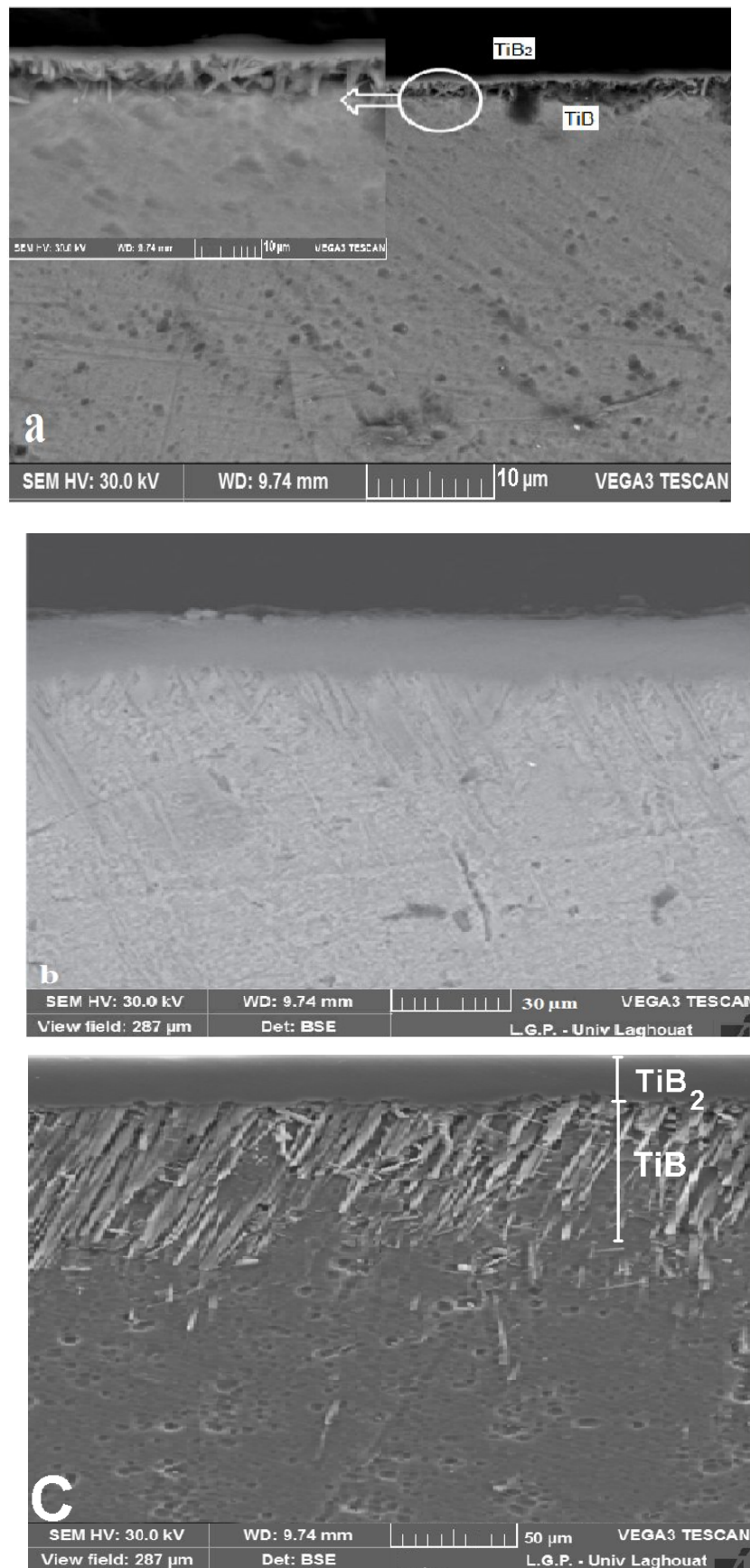
**Figure. 4.5 :** Micrographies MEB du Ti CP borurés pendant 4h à:  
A) 850 °C, B) 950 °C, C) 1050 °C.

#### 4 – 2 - 2 Observations MEB du Ti6Al4V

La figure 4.6 montre les micrographies au MEB réalisées (avec attaque chimique pendant 30 secondes dans une solution de Kroll contenant 100 ml d'eau, 01 ml d'acide fluorhydrique et 02 ml d'acide nitrique sur des sections droites de l'alliage TiAl6V4 borurés par voie solide à 850°C, 950°C et 1050 °C pour un temps de traitements de 4 heures.

La figure 4.6 montre la présence de deux couches TiB et TiB<sub>2</sub>. La couche supérieure est formée du borure TiB<sub>2</sub> qui présente une morphologie mince.

Au dessous de la couche TiB<sub>2</sub>, il y a apparition de la couche TiB moins riche en bore (18 % en masse) de couleur plus sombre que la couche TiB<sub>2</sub> et ayant des aiguilles dont les longueurs sont variables. On remarque que l'épaisseur de la couche totale (TiB + TiB<sub>2</sub>) croît avec la température du traitement et devient de plus en plus épaisse. Ce qui montre que la boruration est un procédé qui est contrôlé par la diffusion du bore. L'épaisseur de la couche totale passe de 24 µm à 40 µm pour 4 heures pour des températures de 850°C, 950°C et 1050 °C. La température permet d'accélérer la cinétique de diffusion du bore [56].



**Figure. 4.6** : Micrographies MEB du Ti6Al4V boruré pendant 4h à:  
**B) a) 850 ° C, b) 950 ° C, c) 1050 ° C.**

#### 4 – 2– 3 Analyse par Diffraction des Rayons X du Ti-CP

L'analyse aux rayons X est nécessaire pour identifier les phases qui se trouvent sur les surfaces des échantillons après boruration.

L'étude de boruration de titane commercialement pur a montré que la couche de revêtement était majoritairement la couche favorable TiB. La diffusion du bore effectué à différentes températures entre 850 et 1050 ° C. En général, la profondeur de pénétration de la couche TiB obtenue à 1050 ° C est inférieure par rapport à celle à 850 ° C, tandis que leur épaisseur augmente à 1050 °C.

En général, dans des conditions de boruration < 880°C (phase- $\alpha$ ), la tendance de croissance de la couche TiB, sous une forme longue et épaisse par rapport a ce que l'on voie à 850°C/4 h. D'autre part, dans la condition 1000°C/4h, le TiB<sub>2</sub> pousse dans la phase- $\beta$  [57].

La croissance de la phase TiB, a été attribuée principalement à la diffusion unidirectionnel du bore le long du plan [010]<sub>TiB</sub>, dont le taux a été suggéré d'être beaucoup plus élevé que celui de la diffusion opposé du Ti en TiB [58].

En outre, en raison de l'arrangement continu et en zigzag des atomes de Bore ainsi que la plus grande densité des liaisons Bore-Bore dans la direction axiale [010], où le taux de croissance, de la couche TiB dans ce sens, peut être plus élevée par rapport aux directions transversales ([100], [101] et [001]). Elle est également compatible avec les valeurs relativement élevées de diffusivités de bore en TiB par rapport à celui de TiB<sub>2</sub>. En conséquence, la couche de TiB présente généralement une morphologie en aiguilles lié à des plans à croissance plus lente dans les directions transversales [59].

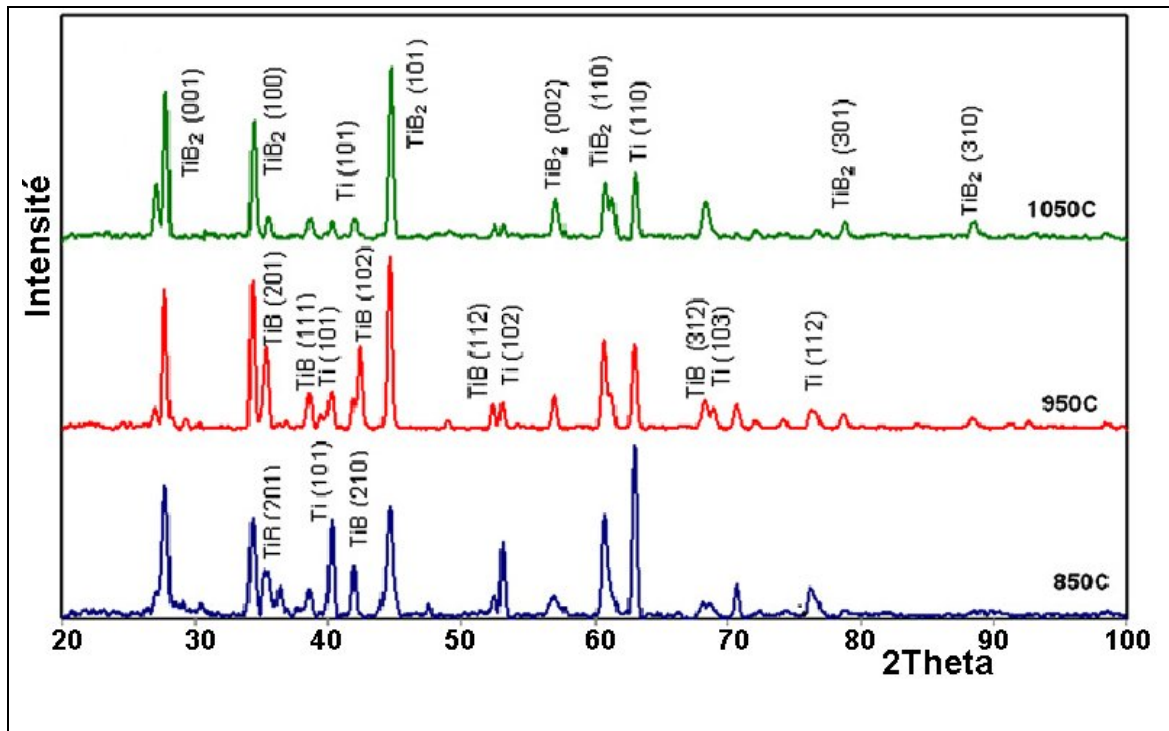


Figure 4.7 : Diffractogramme du Ti-CP boruré à différentes températures

#### 4 – 2– 4- Analyse par Diffraction des Rayons X du Ti6Al4V

Les diagrammes de diffraction des rayons X pour les couches de borure sont donnés à la figure 4.8 pendant un temps de traitements de diffusion de 4 heures à différentes températures. Il peut être observé que les couches de borure sont majoritairement composés de composés  $TiB_2$  et  $TiB$ , avec une nette prédominance de la phase  $TiB_2$  dans la température  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ . Cependant, aux températures  $850\text{ }^\circ\text{C}$  et  $950\text{ }^\circ\text{C}$  les traitements ont montré des concentrations relativement élevées de  $TiB$  [60-61].

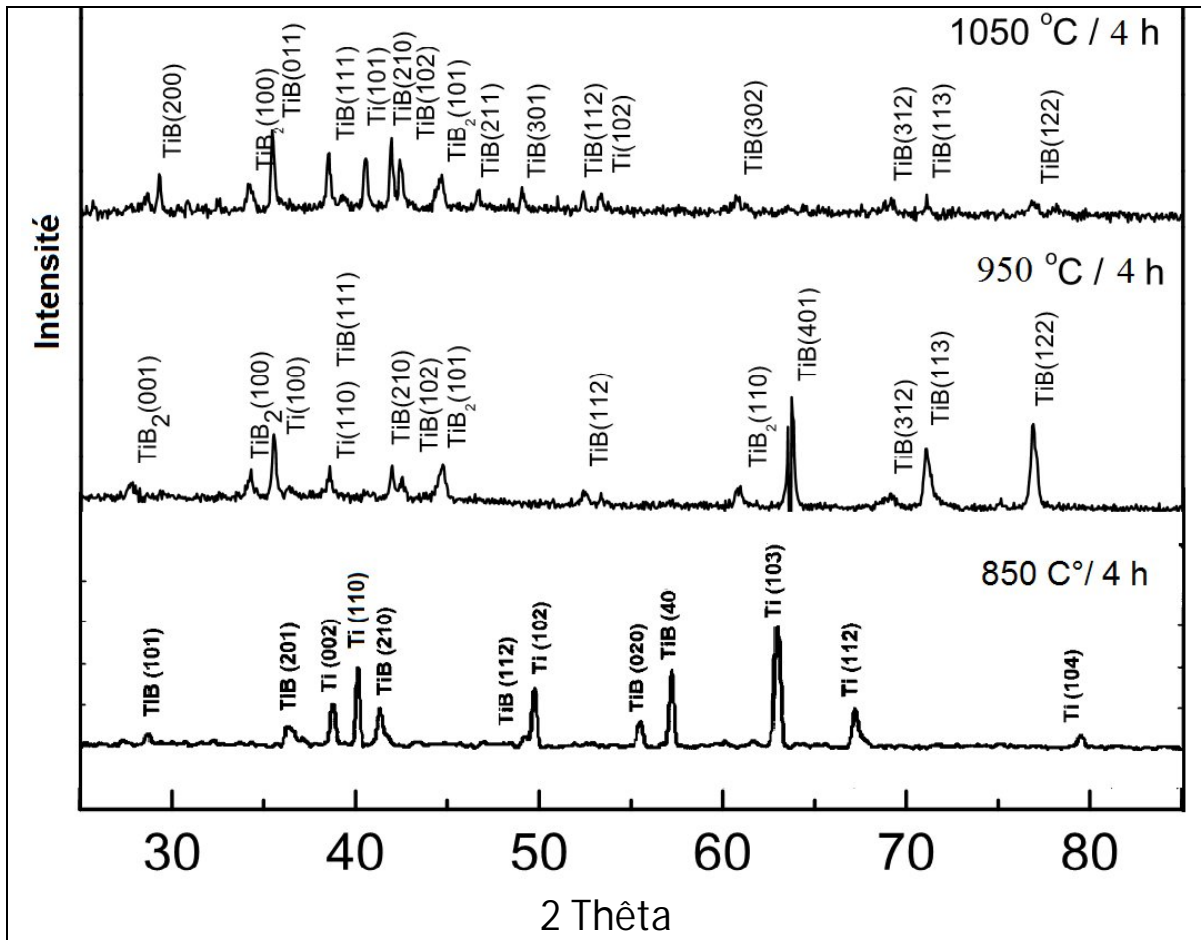


Figure 4.8 : Diffractogramme du Ti6Al4V boruré à différentes températures

#### 4 – 2– 5 Caractérisation Mécanique

Les tests de microdureté sont réalisés sous une charge de 0.15 N (charge à partir de laquelle l'empreinte est visible au microscope). Les résultats de la microdureté figurent dans le tableau ci-dessous et représentent la moyenne de 10 mesures :

Matériaux	Microdureté
Ti- CP	180.8 ± 0.2 HV
Ti6Al4V	354.0 ± 0.2 HV

On constate que l'alliage Ti6Al4V est plus résistant mécaniquement que le Titane commercialement pur Ti-CP.

#### 4 – 2 - 6 Détermination des épaisseurs des couches borurées

La méthode consiste à mesurer, sur un microscope optique ou au MEB, les longueurs des deux aiguilles les plus profondes et celles des deux aiguilles les moins profondes et de prendre la longueur moyenne de ces quatre aiguilles comme étant la valeur de l'épaisseur de la couche borurée à l'endroit sélectionné. Ces mesures sont répétées à trois, quatre ou cinq endroits différents, leur valeur moyenne étant prise comme valeur de l'épaisseur de la couche borurée [62].

Le tableau 4.4 montre l'augmentation de l'épaisseur de la couche de bore en fonction de la température pour le titane pur Ti- CP.

**Tableau 4.4 : Epaisseur du dépôt de bore fonction de la température de boruration**

Température du procédé de la boruration (°C)	Epaisseur de la couche de TiB <sub>2</sub> (µm)	Epaisseur de la couche de TiB + TiB <sub>2</sub> (µm)
850°C	1.8 - 2.5	23 - 24
950°C	4 - 5	30 - 33
1050°C	6 - 8	35 - 40

Le tableau 4.5 montre l'augmentation de l'épaisseur de la couche de bore en fonction de la température pour un traitement isotherme pour l'alliage Ti6Al4V.

**Tableau 4.5 : Epaisseur de la couche de bore fonction de la température.**

Température du procédé de la boruration (°C)	Epaisseur de la couche TiB <sub>2</sub> (µm)	Epaisseur de la couche de TiB + TiB <sub>2</sub> (µm)
850°C	2 - 3	22 - 25
950°C	6 - 9	38 - 42
1050°C	12 - 15	50 - 53

Les figures 4.9 et 4.10 décrivent l'évolution de l'épaisseur de la couche de bore en fonction de la température pour un traitement isotherme pour le titane pur Ti-CP et l'alliage Ti6Al4V.

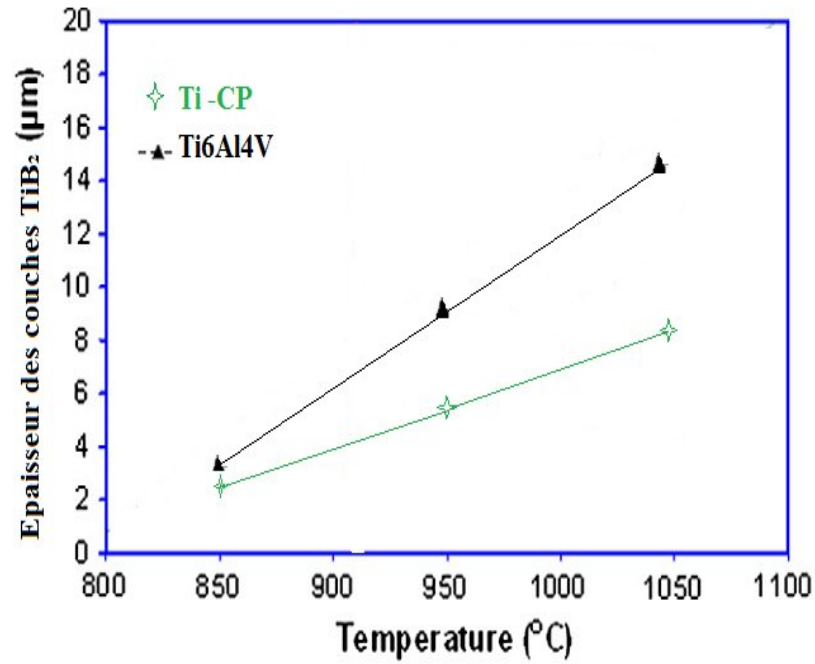


Figure 4.9 : Evolution de l'épaisseur de la couche TiB<sub>2</sub> en fonction de la température

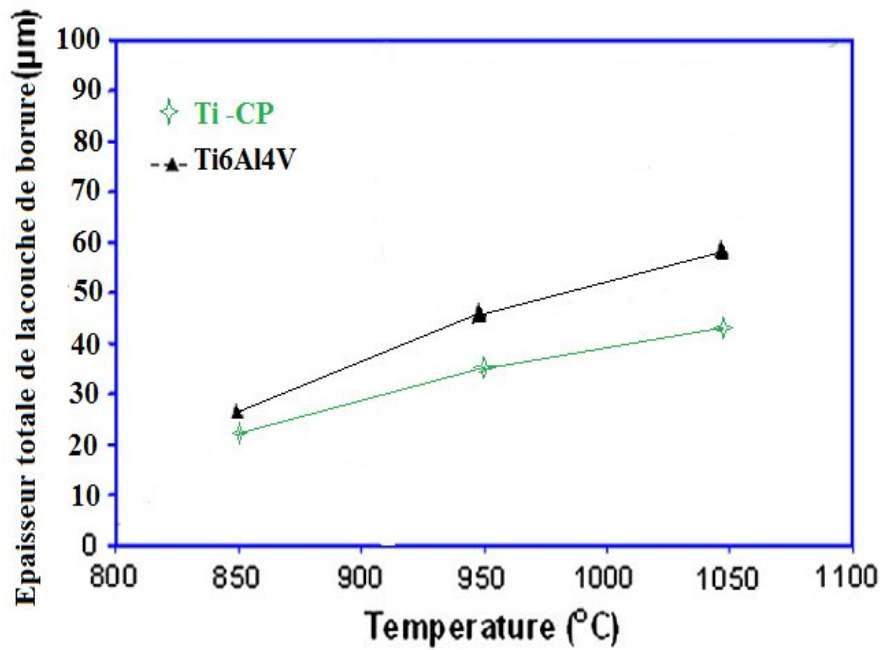


Figure 4.10 : Evolution de l'épaisseur de la couche de bore en fonction de la température.

#### 4 – 2 – 7 Analyse des profils de microdureté

Les figures 4.11 et 4.12 montrent une comparaison des profils de microdureté, à partir de la surface vers le cœur et du titane pur Ti- CP et de l'alliage Ti6Al4V borurés à 850°C, 950°C et 1050°C pendant 4 h. Chaque point de mesure de microdureté est la moyenne de cinq essais effectués au moyen d'un pénétrateur de type Vickers avec une charge de 0.15 N.

##### 4 – 2 – 7-1 – Titane pur Ti- CP

Les profils de microdureté montrent que les valeurs des duretés sont grandes en proche surface et se situent entre 3585 et 3996 HV. Ces valeurs de dureté correspondent à celles des borures de titane en concordance avec les données de la littérature [63]. Ensuite, elles continuent à décroître d'une manière très brutale pour atteindre la zone du substrat. La dureté mesurée au niveau du substrat sous une charge d'indentation de 4 N, est pratiquement constante dont la valeur moyenne est 183 HV. Cette dernière valeur est comparable à celle trouvée dans la référence [64].

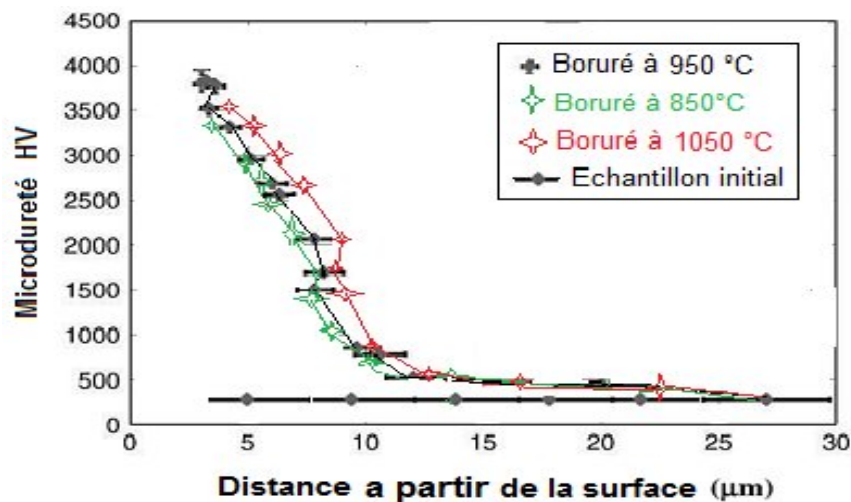


Figure 4.11 : Profil de dureté du Titane pur Ti- CP boruré.

## 4 – 2 – 7 – 2 L'alliage Ti6Al4V

Pour le traitement de boruration à 950°C, la dureté de surface de l'échantillon de borure est passée de 2570 HV (correspondant à la profondeur de 0,6 µm de la pénétration de l'indenteur) à 635 HV (correspondant à la profondeur de pénétration de l'indenteur 5,5 µm) avec l'augmentation de la profondeur de pénétration de l'indenteur, tandis que la dureté de la surface de l'échantillon initial varie entre 354 à 359 HV.

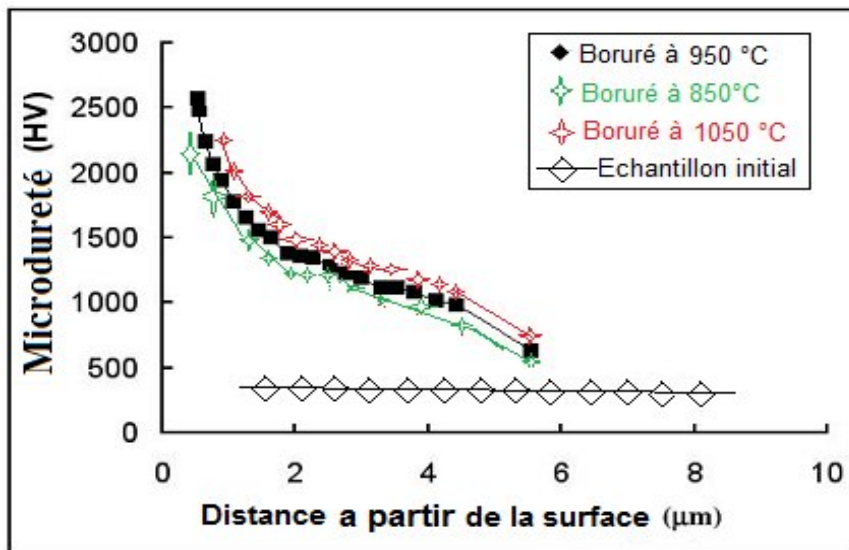


Figure 4.12 : Profil de dureté de l'alliage Ti6Al4V boruré

## **Conclusion Générale**

L'étude menée en terme de plusieurs essais de la boruration solide en caisse, a permis de conclure qu'il était possible, de borurer avec succès, le titane pur et son alliages Ti6Al4V, en utilisant un mélange de poudres constituée de (5%B<sub>4</sub>C, 5% NaBF<sub>4</sub> et 90% SiC).

Les observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage confirment la formation de la double couche (TiB<sub>2</sub> + TiB), avec des épaisseurs de couches typiques se situant entre 10 et 40 µm.

On a constaté que l'épaisseur de la couche totale (TiB<sub>2</sub> + TiB) croît avec la température du traitement et devient de plus en plus épaisse. Ce qui montre que la boruration est un procédé qui est contrôlé par la diffusion du bore

Les valeurs de dureté ont atteint jusqu'à 4000HV. Durant ce traitement de 4 h à 850°C, 950°C et 1050°C, on a remarqué que le traitement à une température de 950°C présente des valeurs de microdureté les plus élevés. Pour cette raison des bonnes propriétés d'usures, seront acquies, de telles applications sont typiques pour les dispositifs de mouvement dans l'industrie aéronautique et chimique.

## **Références Bibliographiques**

- [1] **A. Sourdot**, La corrosion du titane en milieu buccale, Thèse de doctorat (2007) p2.
- [2] **G. Ghazal**, Etude de la propreté inclusionnaire dans les lingots VAR-Application aux alliages de titane, Thèse de doctorat (2010) p5.
- [3]. **P.F. Louvigné** Le marché du titane métal : veille et enjeux, (2010) p13.
- [4]. **V. Gigou** Le Titane en odontologie ses applications en prothèse Thèse de doctorat (2003).
- [5]. **E. Javier R. Robles**, Effect of boron on the microstructure and properties of Ti-6Al-4V, Luleå University of Technology Master Thesis, Sweden Continuation Courses, 2010 p7.
- [6]. **Marché mondiale du titane**, consultable sur : <http://www.titane.asso.fr/marche-du-titane.html>.
- [7]. **H. Lefaix**, Elaboration et caractérisation structurale d'alliages  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$  hypereutectiques. Etude physico-chimique pour applications biomédicales. Thèse de doctorat (2008) p28.
- [8]. **G. Texier**, Elaborations et caractérisations micro et nanostructurales d'alliages à base de titane à destination biomédicale. Thèse de doctorat, 2005 p10.
- [9]. **A. Herzi**, Etude des propriétés physiques et mécaniques de la vitrocéramique dentaire utilisant le système IPS Empress 2, Magister en Physique 2010 p13.
- [10]. **A. Soualhi**, Etude de choix de biomatériaux dédiée à l'implantologie dentaire et développement d'un modèle numérique, 2012 p19.
- [11]. **A. Marlot** synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de revêtements d'oxydes biocompatibles pour application aux implants dentaires en alliage de titane 2012 p62.

- [12]. **Y.B. Chun, S.H. Yu, S.L. Semiatin, S.K. Hwang** ; Effect of deformation twinning on microstructure and texture evolution during cold rolling of CP-titanium, *Materials Science and Engineering A* 398, (2005) p211.
- [13]. **K. Kitaoka**, *Matériel selection and corrosion, vol II-titanium*, 2005.
- [14]. **E. Delvat**, *Contribution au développement de nouveaux alliages biocompatibles à base de titane*, thèse de doctorat, (2006) p13.
- [15]. **F. Guillemot**, *Étude Métallurgique d'alliages de titane pour applications biomédicales* Thèse de doctorat, (2000) p15.
- [16]. **F. Prima**, *Etude métallurgique d'un nouvel alliage de titane  $\beta$  –métastable*, Thèse de doctorat, (2000) p8.
- [17]. **H. Jousset**, *viscoplasticité et microstructures d'un alliage de titane: effets de la température et de la vitesse de sollicitation*, Thèse de doctorat, 2008 p 6.
- [18]. **P. Blanchard**, *Usure Induite en Petits Débattements: Transformation Tribologique Superficielle d'alliages de Titane*, Thèse de doctorat, 1991 p 37.
- [19]. **A. Settefrati**, *Etude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de  $\alpha$  dans les alliages de titane  $\beta$  –métastable* ; Thèse de doctorat, 2012 p15.
- [20]. **B.R. Baudard**, *Simulation du comportement mécanique des alliages de titane pour les procédés de mise en forme à froid*, Thèse de doctorat, 2010 p16.
- [21]. **M.C. Pierret**, *comportement mécaniques tribologiques du TAV 6 traité par implantation d'ions carbone et oxygène multichargés* ; Thèse de doctorat, 2011 p77.
- [22]. **B. Champin, Yves Combres**, *Traitements thermiques des alliages de titane. Techniques de l'Ingénieur, M1335*, 1984 p4.
- [23]. **C. Leyens et M. Peters**, *Titanium and Titanium Alloys, Fundamentals and Applications. Titles from Wiley-VCH*, 2003 p20.
- [24]. **Yves Combres**, *Propriétés du titane et de ses alliages, Techniques de l'ingénieur M4780*, 2012 p7.

- [25]. **Y. Robert**, Simulation numérique du soudage du TA6VA par laser yag impulsif : caractérisation expérimentale et modélisation des aspects thermomécaniques associées à ce procédé, Thèse de doctorat, 2007 p27.
- [26]. **M.N. Boutana**, Modélisation micro structurale en fatigue/fluage à froid des alliages de titane quasi alpha par le modèle des automates cellulaires, Thèse de doctorat, 2009 p6.
- [27]. **N. Poondla, T.S. Srivatsan, A. Patnaik, M.Petraroli**; A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys: Commercially pure and Ti-Al6-V4; Journal of Alloys and Compounds 486, 2009 p166.
- [28]. **G. R.Yantio Njankeu Sabeya**, Thèse de Doctorat INP-Toulouse, 2007 p52.
- [29]. **El.Nouicer**, Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface; Thèse de doctorat. 2009 p32.
- [30]. **P. Castany**, Etude des micros mécanismes de déformation d'un alliage Ti-6Al-4V par déformations met in situ influence d'un traitement de surface, Thèse de doctorat.2007 p6.
- [31]. **J.S.Lecomte**, Etude de la plasticité de l'alliage TAV 6 entre 25 et 800 °C, Thèse de doctorat 2000 p18.
- [32]. **J. Matthew ; Jr.Donachie**, Titanium, A Technical Guide, Second Edition, ASM International, 2000 p23.
- [33]. **S. Mahmoudi** ; Etude comparative entre deux métaux passifs en milieux neutre, alcalin et acide: un acier inoxydable 304L et un alliage de titane Ti6Al4V (Mars 2008) p40.
- [34]. **S. A. Jacota Popescu** ; Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd : microstructure et biocompatibilité (Novembre 2008) p17-18.
- [35]. **Michel Colombié et coll**, Matériaux Métalliques 2<sup>e</sup> édition DUNOD (2008) p516.
- [36]. **H-Deleiris**, Métaux et alliages, métaux alliages autres que le fer, aciers et fonte III, Masson 174(1971).
- [37]. **A.K. Sinha**, Boronizing, Heat treatment- ASMI Handbook, Vol. 4, 1991.

- [38]. **David Anthony Panus**, In-vitro characterization of boronized titanium alloy by means of corrosion and electrochemical impedance spectroscopy methods in simulated body fluids. Master of Science Biomedical Engineering (2006).
- [39]. **kumar Sinha Anil, Boriding (Boronizing)**, ASM Metal Handbook. Vol 4.Heat Treating,
- [40]. **Jelis, E; Suwattananont, N; Petrova**, Boronizing of Ti-6Al-4V Eli by Powder Pack Method for Biomedical Application R.S. 2005.
- [41]. **R. Vangaveti**, "Boron Induced Surface Modification of Transition Metals," M.S. Thesis, 2005, Newark.
- [42]. **R. Chatterjee-Fischer**, "Boriding and Diffusion Metallizing," **Surface Modification** Technologies. New York: Marcel Dekker, 1989.
- [43]. **W. F. Smith**, Foundations of Materials Science and Engineering, 3rd Edition, New York: McGraw-Hill, 2004.
- [44]. **P. A. Dearnley and T. Bell**, "Engineering the Surface with Boron Based Materials,"Surface Engineering, Volume 1, 2003.
- [45]. **Q.J. Wang, Y.-W. Chung (eds.)**, Encyclopedia of Tribology, Springer Science Media New York – 2013. P252.
- [46]. **G.V. Samsonov, A.P. Epik**, Boride coatings, Coatings of high-temperature materials, Plenum press, New York (1966), p7.
- [47]. **J.L. Murray and P.K. Liao and K.E. Spear**, the B-Ti (Boron-Titanium) System Bulletin of Alloy Phase Diagrams Vol. 7- No. 6 1986 p 550.
- [48]. **Lundstrom, T.** Boron and Refractory Borides. Springer-Verlag, 1997.
- [49]. **Biplab Sarma**, Accelerated kinetics and mechanism of growth of boride layers on titanium under isothermal and cyclic diffusion, University of Utah May 2011-p 32.
- [50]. **K.Euh,J. Lee,S. lee, Y.koo, N.J.kim**, Microstructural modification and hardness improvement in boride/Ti6Al4V surface alloyed materials fabricated by high energy electron beam irradiation, Scripta Materialia 45 (2001) 1-6.

- [51]. **F. Gazanion**, ‘Amélioration de la résistance à l'usure abrasive: du titane grâce a la réalisation de traitements de surface par laser’, Mémoire Master, Juil 2000 pp.96.
- [52]. **O. Allaoui, N. Bouaouadja, G. Saindernan**, Surf. Coat. and Technol. 201 (2006),p. 3475.
- [53]. **F. LI, Xi. YI, Ji. Zhang, Zh. Fan, Di.Gong and Zhengping XI** ; Growth kinetics of titanium boride layers on the surface of Ti6Al4V; Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)Vol.23 No.4 pp293-300 August 2010.
- [54]. **B. Sarma and K.S. Ravi Chandran**, The Minerals, Metals & Materials Society (TMS).JOM, New York Vol. 63 No 2, February 2011- p85.
- [55] Norme NF 04-204, Détermination de l'épaisseur totale ou conventionnelle des couches durcies superficielles, Décembre (1985)
- [56]. **C. Badini&Al.** ‘Laser boronizing of some titanium alloys’, Applied Surface Science, 54, (1992) , pp. 374-380.
- [57]. **Heck, S.C&Al.**’ wear behaviour of borided titanium and ti-alloy’, 19° Congres Brasilien CBECiMat, 2010.
- [58]. **A. O. Prytula, &Al.** ‘Investigation of the surface layers of titanium after thermodiffusive saturation in a boron-containing’. Mater. Sci. Vol. 40 (2004), 60-64.
- [59]. **L. He, X. Zhang and C. Tong,**’ Surface modification of pure titanium treated with B4C at hightemperature. Surf. Coat. Technol. Vol. 200 (2006), 3016-3020.
- [60]. **H. Çelikkan, M. K. &Al.** ‘Boriding titanium alloys at lower temperatures using electrochemical methods. Thin Solid Films. Vol. 515 (2007), 5348-5352.
- [61]. **P. Kaestner, J. Olfe,** ‘Plasma-Assisted Boriding of Pure Titanium and TiAl6V4’. Surf. Coat. Technol. (2001), 248-252.
- [62]. **K. G. Anthymidis, D. N. Tsipas, E. Stergioudis** ‘’Boriding of titanium alloys in a fluidized bed reactor’’ J. of Mater. Sci. Lett. 20 (2001), 2067 – 2069.
- [63]. **B. Sarma, K.S. Ravi Chandran,** ‘’Recent advances in surface Hardening of titanium’’’, JOM , February 2011.
- [64]. **M. Keddou, S.M. Chentouf,** Appl.Surf.Sci. 252 (2005), pp.393.