

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DE GENIE DE LA CONSTRUCTION
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE**

THESE DE DOCTORAT

**En Génie Mécanique
Option : Science Des Matériaux**

Elaboration et caractérisation d'une solution solide de phase nanolamellaire de type MAX

**Présentée par
AOUCHICHE Lylia**

DEVANT LE JURY :

BILEK ALI	PROFESSEUR	UMM TIZI-OUZOU	PRÉSIDENT
NECHICHE MUSTAPHA	MAÎTRE DE CONFÉRENCES A	UMM TIZI-OUZOU	DIRECTEUR DE THÈSE
DUBOIS SYLVAIN	PROFESSEUR	UNIV-POITIERS (FRANCE)	CO-DIRECTEUR DE THÈSE
TAIBI KAMEL	PROFESSEUR	USTH BAB-EZZOUAR	EXAMINATEUR
AZZAZ MOHAMMED	PROFESSEUR	USTH BAB-EZZOUAR	EXAMINATEUR
DILMI HAMID	MAÎTRE DE CONFÉRENCES A	UMM BOUMERDES	EXAMINATEUR

Année 2022

Remerciements

Ce travail a été réalisé au département de Génie Mécanique de l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou (UMMTO) en collaboration avec le département Physique et Mécanique des Matériaux de l'Institut Pprime (CNRS UPR 3346-Université de Poitiers-ISAE-ENSMA, France), le laboratoire des Systèmes mécaniques et ingénierie simultanée (LASMIS, Université de Technologie de Troyes, France) et le laboratoire de Physique et Chimie des matériaux (LPCM, UMMTO) sous la direction des Professeurs AZEM Saïd, Sylvain DUBOIS et Dr. NECHICHE Mustapha que je remercie pour m'avoir proposé ce sujet et pour avoir dirigé ce travail de recherche.

Je remercie le Professeur Sylvain DUBOIS pour m'avoir accueillie dans son laboratoire à Poitiers, pour m'avoir intégrée dans son équipe et offert l'opportunité d'approfondir mon travail de recherche sur les phases MAX. Je remercie madame Véronique GAUTHIER-BRUNET, Maître de Conférences à l'Université de Poitiers, pour sa précieuse contribution dans la réalisation de ce travail. J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Patrick CHARTIER, Maître de Conférences dans le même établissement, pour ses précieux conseils et discussions enrichissantes. J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur Dominique EYIDI pour les caractérisations microstructurales poussées. Il m'est également agréable de remercier les enseignants-chercheurs et tous les membres du laboratoire Physique et Mécanique des Matériaux de l'Institut Pprime que j'ai côtoyé durant mon séjour à Poitiers.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur Akram ALHUSSEIN, Maître de Conférences à l'IUT pour sa précieuse contribution et pour m'avoir accueillie pour des stages de courte durée. J'exprime ma gratitude à Monsieur Salem BOUDINAR, Maître de Conférences et membre du LPCM pour son aide sur les expériences de corrosion. Que messieurs AMIROUCHE Saïf et MERZOUK Tahar trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur BILEK Ali, Professeur à l'Université UMMTO, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de cette thèse.

Mes sincères remerciements vont aussi à Monsieur TAIBI Kamel, Professeur à l'Université de Sciences et de Technologie Houari Boumediene de Bab Ezzouar (USTHB), pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie vivement Monsieur AZZAZ Mohamed, Professeur à l'USTHB pour sa contribution dans l'examen de ce travail de thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur DILMI Hamid, Maître de conférences à l'université de BOUMERDES, pour avoir accepté la mission d'examineur.

Que messieurs AZEM Saïd, DUBOIS Sylvain et NECHICHE Mustapha trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour leur accompagnement jusqu'à la soutenance. A tous les membres du jury et aux collègues et amis qui y assisteront, je vous remercie de l'honneur que vous me faites par votre présence.

Je remercie tous mes amis(es), tous mes collègues enseignants(es), et collègues de laboratoire pour leurs encouragements et sympathie.

Enfin, un grand merci à ma famille et proches qui m'ont beaucoup aidé jusqu'à l'aboutissement de ce travail de thèse.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur les phases MAX

1	Généralité sur les phases $M_{n+1}AX_n$	3
1.1	Propriétés des phases MAX.....	4
1.1.1	Les propriétés structurales.....	4
1.1.2	Les propriétés microstructurales des phases MAX.....	6
1.1.3	Propriétés mécaniques.....	7
1.1.4	Propriétés thermiques.....	9
1.1.5	Propriétés électriques.....	10
1.1.6	Résistance à l'oxydation des phases MAX du système Ti-Al-C.....	11
1.1.7	Résistance à la corrosion des phases MAX.....	12
2	Synthèse des phases MAX.....	14
2.1	Synthèse des phases MAX poudres.....	15
2.1.1	La mécanosynthèse.....	15
2.1.2	Frittage naturel réactif.....	16
2.1.3	Synthèse par combustion auto-propagée à haute température (SHS).....	17
2.2	Synthèse de phases MAX massifs.....	19
2.2.1	Synthèse et densification in-situ.....	19
2.2.1.1	Compression uniaxiale à chaud.....	19
2.2.1.2	Compression isostatique à chaud.....	19
2.2.1.3	Frittage flash.....	20
2.2.2	Densification de poudres de phases MAX.....	20
3	Synthèse des matériaux composites Phases MAX/Métal.....	23

Chapitre II : Procédures et techniques expérimentales

II.1. Méthodes d'élaboration.....	25
II.1.1. Synthèse des phases MAX Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 par frittage naturel.....	25
II.1.2. Synthèse de la phase MAX Ti_2AlC par compression isostatique à chaud (CIC ou HIP pour <i>Hot Isostatic Pressing</i>).....	26
II.1.3. Caractérisation de la phase MAX Ti_2AlC synthétisée.....	27
II.1.4. Co-broyage des mélanges pulvérulents Ti_2AlC -Cu et Ti_3AlC_2 -Fe.....	27
II.1.5. Frittage des compactés des mélanges de poudres Ti_2AlC -Cu broyés.....	28

II.1.6. Attaques chimiques sélectives.....	28
II. 2. Techniques de caractérisation.....	30
II.2.1. La diffraction des rayons X.....	30
II.2.1. La microscopie électronique à balayage (MEB) à haute résolution couplée aux analyses EDXS et WDS.....	31
II.2.2. La microscopie électronique à transmission (MET)	34
II.2.3. Préparation des lames pour les observations TEM par MEB-FIB.....	36
II.3. Caractérisation électrochimique par mesure du potentiel libre E_0 dans différents milieux acides.....	37
II.4. Analyse quantitative du filtrat par la méthode de spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif ICP-OES (ICP-Optical Emission Spectrometry)	39

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de Ti_2AlC et Ti_2AlC/Cu

III.1. Elaboration par frittage naturel et caractérisation de Ti_2AlC	41
III. 2. Synthèse de Ti_2AlC à l'état massif par frittage HIP.....	43
III.2.1 Mesure du potentiel libre E_0 de Ti_2AlC dans différents acides HCl, HNO_3 et H_2SO_4 pendant 24h.....	45
III.2.2 Mesure de la densité de courant de corrosion j_{cor}	46
III.3. Analyse par DRX de la surface de Ti_2AlC après immersion dans les acides...	49
III.4. Observation par MEB après immersion, pendant 24h, de la phase Ti_2AlC dans les différents acides.....	50
III.5. Synthèse et caractérisation de la solution solide $(Ti,Cu)_2(Al,Cu)$	51
III.5.1 Poudre de cuivre	52
III.5.2. Broyage du mélange Ti_2AlC -40% vol Cu.....	52
III.5.3. Traitements thermiques à 700°C, 760°C et 800°C.....	54
III.6. Attaque chimique sélective des mélanges Ti_2AlC/Cu dans l'acide nitrique HNO_3	56
III. 6. 1. Analyses DRX des poudres récupérées après attaque chimique dans HNO_3	56
III. 6. 2. Affinement Rietveld des diffractogrammes des mélanges Ti_2AlC -40%Cu frittés à différentes températures puis attaqués par HNO_3	57
III.6. 2. 1. Ti_2AlC -40% Cu co-broyé.....	57
III.6.2.2 Ti_2AlC -40% Cu fritté à 700°C.....	58
III.6.2. 3 Ti_2AlC -40% Cu fritté à 760°C.....	59
III. 6. 2. 4 Ti_2AlC -40% Cu fritté à 800°C.....	59
III.6.3. Comparaison entre les paramètres de maille Ti_2AlC après attaque chimique à ceux de la même phase juste après la synthèse.....	60
III.6.4. Analyse du filtrat par couplage plasma induit par haute fréquence-spectrométrie d'émission optique (ICP-OES)	62
III.6.4.1 Les différents sites de substitution par le cuivre dans Ti_2AlC	63

III.6.4.2 Cas de la substitution de l'Al seul par le Cu.....	63
III. 6.4. 3 Cas de la substitution du Ti et de l'Al par le Cu et $\tau \neq 0$	64
III.6.4. 4. Cas de la substitution du Ti et de l'Al par le Cu et $\tau = 0$	65
III. 7. Observation MEB-FEG et analyses EDXS des poudres enrobées après attaque chimique.....	66
III.7.1 Les poudres co-broyées après attaque chimique.....	66
III. 7.2. Les poudres frittées à 700°C après attaque chimique.....	67
III. 7.3. Les poudres frittées à 760°C après attaque chimique.....	68
III. 7. 4. Les poudres frittées à 800°C après attaque chimique.....	70
III.8. Observations par microscopie électronique en transmission.....	72
Conclusion.....	75
Références	77

Chapitre IV : Etude de l'inter-diffusion au voisinage d'interfaces

$Ti_2AlC_{\text{massif}}/Cu$

IV. 1. Frittage par HIP du système $Ti_2AlC_{\text{massif}}/Cu$ poudre ou pastille.....	78
IV.1.1. Zone 1 : Interface phase MAX Ti_2AlC/ Cu poudre compactée.....	79
IV.1.2. Zone 2 : Milieu du massif de la phase Ti_2AlC	82
IV.1.3. Zone 3 : interface phase MAX $Ti_2AlC/$ pastille de cuivre pur	82
IV.1.4. Observation par fort grandissement et analyses EDXS de l'intreface $Ti_2AlC_{\text{massif}}/Cu_{\text{pastille}}$	87
IV.2. Observations par MET et analyses chimique par EDXS.....	91
IV.2.1. La lame 1.....	91
IV.2.2. La lame 2	95
Conclusion.....	96
Références	97

Chapitre V : Etude du système $Ti_3AlC_2 - Fe$

V.1. Introduction.....	98
V.2. Elaboration et caractérisation de composites $Ti_3AlC_2 - Fe$	99
V.3. Analyse microstructurale.....	101
V.4. Propriétés mécaniques.....	105
V.4.1. Résultats de la nanoindentation.....	105
V.4.2. Résultats des essais tribologiques.....	106
V.5. Résultats des analyses ATG/DSC.....	107
V.6. Conclusion.....	110
Conclusion générale.....	111

Introduction générale

Introduction Générale

L'apparition relativement récente des phases MAX dénommées dans certaines publications « céramiques métalliques » a généré d'immenses investigations dans le but de mieux cerner leurs propriétés ou pour les améliorer et plus encore pour leur trouver des domaines d'application plus appropriés.

Les phases MAX sont des composés ternaires nanolamellaires de formule générale $M_{n+1}AX_n$ (M: métal de transition; A: élément du groupe A; X: C et / ou N; n:1-3) [1, 2]. Elles se caractérisent par certaines propriétés métalliques notamment une bonne conductivité électrique et thermique, usinabilité, la faible dureté, la résistance aux chocs thermiques et la tolérance aux dommages. D'un autre angle elles possèdent certaines propriétés céramiques, telles qu'un module élastique élevé [3], la résistance à haute température et la résistance à l'oxydation et à la corrosion. Les défis à l'avenir sont notamment ceux liés à leur synthèse et caractérisation pour faciliter leur intégration industrielle.

Depuis l'apparition du premier article sur les phases MAX mettant en évidence leur dualité métal-céramique, un grand nombre de chercheurs s'intéressent à ces phases. Durant ces dernières années on s'intéresse beaucoup plus à l'amélioration des propriétés en leur associant d'autres éléments tel que certains métaux. A l'issue de ces recherches plusieurs nouveaux composés ont vu le jour tels que Ti_3AlC_2-Cu/Ni . Dans le cas du cuivre, ceci est fait dans le but d'améliorer la conductivité électrique et d'augmenter la ductilité, tandis que le nickel permet d'obtenir une phase MAX ayant une propriété magnétique [4]. D'autres composés aussi ont été élaborés tel que $Ti_2AlC-Mg$ ou $Ti_2AlC-Ni$ par brasage à l'état solide.

Les solutions solides de phases MAX sont élaborées en améliorant une propriété physique pour une application donnée, selon des recherches menées par le Professeur S. Dubois et son équipe, il a été révélé que la synthèse de type de solution est réalisable par la substitution des atomes d'aluminium et de titane par ceux du Cu ou Ni pour le cas de la phase MAX Ti_3AlC_2 .

À la fin des années 1990, la société Kanthal AB en Suède, élabore des phases MAX par frittage en passant d'une dizaine de gramme jusqu'à 100 Kg en 2005. Deux nuances sont synthétisées et commercialisées : Maxthal 211 et Maxthal 312, respectivement Ti_2AlC et Ti_3SiC_2 .

L'objectif de ce travail de thèse est de se focaliser sur la synthèse d'une solution solide de phase MAX à partir d'un mélange pulvérulent Ti_2AlC - 40% Cu. L'ajout individuel de ces éléments métallique lui permet d'acquérir ou d'améliorer ces propriétés physiques intrinsèques de conductivité électrique et de magnétisme. Chaque mélange a subi un broyage vibratoire cyclique avant d'être fritté, les traitements thermiques ont été fait à trois températures variantes 700°C, 760°C et 800°C.

Le manuscrit de thèse est divisé en deux grandes parties : théorique et pratique. Dans la partie théorique (chapitre I) on présente une synthèse bibliographique sur les MAX généralement en commençant par leur première apparition, leurs propriétés structurale, physique, mécanique et chimique, leur différentes méthodes de synthèse et leur applications, dans la même partie on s'intéresse précisément aux phases MAX du système Al-Ti-C connue pour leur résistance à l'oxydation et à la corrosion ayant de aluminium et du titane dans leur structure et comme l'une d'elles va faire l'objet de ce travail Ti_2AlC . On s'intéresse à leurs propriétés, leurs méthodes de synthèses ainsi qu'aux solutions solides synthétisées à partir de ces phases.

Dans la partie pratique on dresse quatre chapitres : le II, III, IV et V. Le chapitre II est consacré présentation des techniques et les procédures utilisées au cours de ce travail. En premier lieu, nous présentons le protocole suivi au sein du laboratoire pour la production de la phase MAX Ti_2AlC par frittage naturel dans le four Nabertherm et par frittage sous charge dans le four HIP, ensuite on détaille aussi le protocole utilisé pour la synthèse de la solution solide Ti_2AlC -40% vol Cu. Les techniques de caractérisation par diffraction des rayons X (DRX), par microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que par microscopie électronique en transmission (MET) sont présentées. Les différents modes d'analyse et techniques de spectrométrie (EDXS, WDS, EELS) associées au MEB et MET sont également exposées.

Dans le chapitre III on présente les résultats relatifs au comportement à la corrosion aqueuse des phases Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 dans différents acides. Cette étude est menée pour bien cerner le phénomène de corrosion de ces phases et quantifier les éléments métalliques dissous afin de parfaire le protocole de vérification et détermination de la formule chimique de la solution solide synthétisée.

Dans le chapitre IV, le protocole expérimental de synthèse de Ti_2AlC est amélioré tout en rappelant celui de Ti_3AlC_2 . Ces deux phases ont été caractérisée par DRX et MEB/FEG tout en analysant les échantillons issus des tests électrochimiques. On donne aussi les résultats du

système étudié $Ti_2AlC-Cu$: les résultats de la DRX et de l'affinement Rietveld, ceux du MEB/FEG pour chaque mélange et à différentes températures traitées.

En fin du manuscrit, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus et expose des perspectives à ce travail.

Références

- [1] W. Jeitschko, H. Nowoty, and F. Bensousky. Die H-Phasen Ti_2TiC , Ti_2PbC , Nb_2InC , Nb_2SnC and $TaGaC$. *Monatsh. Chem*, 95: 1004, 1964.
- [2] M.W. Barsoum, *American Scientist* 89334 (2001).
- [3] T. Scabarozzi, S. Amini, P. Finkel, O.D Leaffer, J.E. Spanier, M.W. Barsoum, S.E. ofland,. *Electrical, thermal, and elastic properties of the MAX-phase Ti_2SC* . *Journal of Applied Physics*, 104(3) (2008), 033502. doi:10.1063/1.2959738.
- [4] C. Tromas, P. Villechaise, V. Gauthier-Brunet, S. Dubois, (2011). Slip line analysis around nanoindentation imprints in Ti_3SnC_2 : a new insight into plasticity of MAX-phase materials. *Philosophical Magazine*, 91(7-9), 1265–1275. doi :10.1080/14786435.2010.494584.

Première partie : étude bibliographique

Chapitre I

Généralités sur les phases MAX

Chapitre I : Généralités sur les phases MAX

Dans ce chapitre, nous exposons une synthèse bibliographique concernant les phases MAX d'une façon générale, et en particulier sur les phases MAX du système Ti-Al-C. Nous présentons un aperçu historique sur ces phases : leurs premières apparitions et leur développement au fil du temps. Nous détaillerons sur leurs propriétés structurales, microstructurales, thermiques, électriques et chimiques. Les différentes méthodes et techniques utilisées pour leurs synthèses seront également traitées dans ce chapitre. Nous évoquerons la possibilité d'élaborer des matériaux composites ou des solutions solides en associant les phases MAX à d'autres éléments tels que les métaux : Cu, Ag, Mg... C'est ce dernier point qui nous intéresse particulièrement dans notre travail de thèse.

1 Généralité sur les phases $M_{n+1}AX_n$

Les phases MAX proviennent des phases Hagg ou phases H, découvertes à l'origine par Jeitschko et Nowotny dans les années soixante. A cette époque elles n'ont pas suscité beaucoup d'attention auprès de la communauté scientifique, ce n'est que vers les années 90 après l'apparition du premier article du W.M Barsoum de l'université de Drexel (Philadelphie, aux Etats-Unis) portant sur la synthèse d'une phase MAX [1] qu'on commence à donner de l'importance à ce type de matériau, et depuis plusieurs études ont été réalisées.

Les phases MAX sont des matériaux très particuliers du fait qu'ils combinent à la fois certaines propriétés intéressantes des céramiques et celles de métaux en même temps. Ainsi elles sont rigides tout en présentant une faible dureté, résistent à l'endommagement et sont réfractaires comme les céramiques. Elles résistent bien aux chocs thermiques, sont conductrices de la chaleur et de l'électricité et sont usinables à température ambiante tout comme les métaux, par le moyen d'outils traditionnels utilisés pour les aciers (scies, perceuses, etc) et sans apport de lubrifiant [2]. Cette combinaison unique de propriétés ouvre un large champ d'applications potentielles.

1.1 Propriétés des phases MAX

Les phases MAX possèdent des propriétés très intéressantes qui font d'elles l'objet de plusieurs recherches dans le but de comprendre pour le mieux leur comportement dans différents milieux et sous diverses sollicitations.

1.1.1 Les propriétés structurales

Les phases MAX sont des composés lamellaires hexagonaux qui cristallisent dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$, d'une composition chimique : $M_{n+1}AX_n$, où M est un métal de transition (titane, chrome, zirconie...), A : un élément du groupe A du tableau périodique et X peut être de l'azote ou de carbone, l'indice n varie de 1 à 3, et les structures M_2AX , M_3AX_2 et M_4AX_3 correspondantes sont nommées respectivement 211, 312 et 412. Pour chaque configuration, les plans compacts des éléments M sont intercalés entre les couches d'atomes A, les atomes X viennent se loger dans les sites octaédriques entre les couches M voir figure 1 [3].

L'élément A se situe au centre de prisme trigonal qui forment des sites du volume plus gros que celui des sites octaédriques M_6X , de sorte qu'ils peuvent recevoir des atomes A. La seule différence entre les différentes configurations est le nombre de couches d'atomes M qui séparent les couches d'atomes A, cette différence est très importante puisqu'elle est à l'origine des propriétés mécanique de ces matériaux.

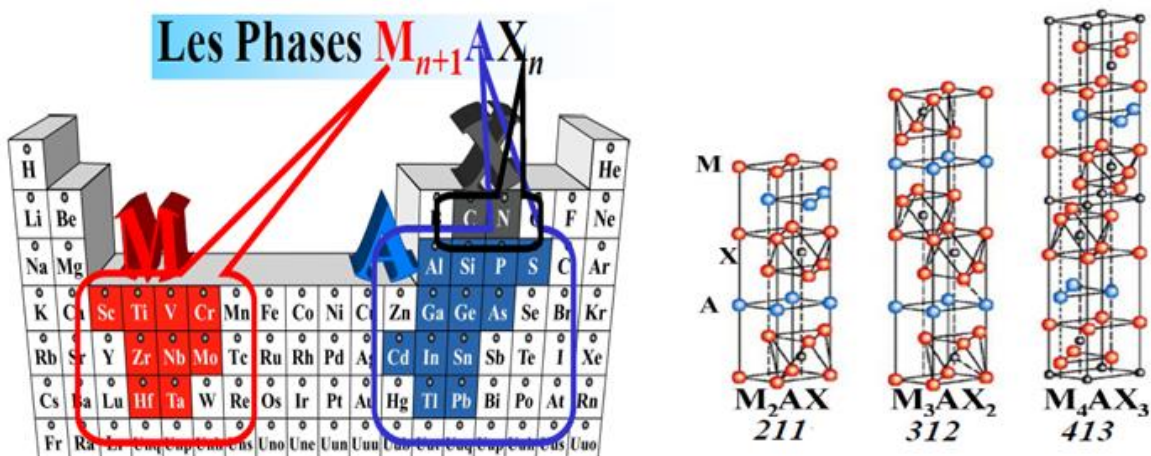


Figure I.1 : Les mailles élémentaires des différentes structures des phases MAX [3].

Les phases MAX sont des matériaux anisotropes, comme le suggère Nowotny, il est clair que Ti_3SiC_2 est un matériau atypique. Ce chercheur remarque en effet que ce composé est anormalement mou pour un carbure : la dureté de ce composé s'avère en

réalité anisotrope puisque la dureté dans la direction perpendiculaire aux plans de base est trois fois supérieure à celle parallèle aux plans de base. Les paramètres de maille des phases MAX présentent une anisotropie cristalline très importante (voir le tableau I.1) [4]. Zhou et al [5] ont tenté de comprendre ces différences de propriétés à travers des considérations de structure électronique et, effectivement leurs résultats confirment l'anisotropie de ces phases. Suite à cela Hug et al [6] reprenaient l'étude en utilisant une structure cristallographique plus stable et ils confirment aussi les mêmes résultats.

Le tableau I.1 dresse la liste de la plupart des phases MAX connues jusqu'à aujourd'hui. La densité théorique de chaque phase donnée en bleu ainsi que leurs paramètres de maille a et c entre parenthèses. Précisons que ce sont les groupes IIIA et IVA de la classification périodique (sp^1 , sp^2) qui dominent pour la formation de ces phases.

Tableau I. 1 : les phases MAX les plus connues, leurs densités théoriques et leurs paramètres de maille a et c [7]

IIIA	IVA	VA	VIA
Al Ti ₂ AlC, 4.11 (3.04, 13.60) V ₂ AlC, 4.82 (2.914, 13.19) Cr ₂ AlC, 5.24 (2.86, 12.8) Nb ₂ AlC, 6.50 (3.10, 13.8) Ta ₂ AlC, 11.82 (3.07, 13.8) Ti ₂ AlN, 4.31 (2.989, 13.614) Ti ₃ AlC ₂ , 4.5 (3.075, 18.578) Ti ₄ AlN ₃ , 4.76 (2.988, 23.372) α-Ta ₄ AlC ₃ , 12.9 (3.11, 24.12) β-Ta ₄ AlC ₃ , 13.2 (3.087, 23.70) Nb ₄ AlC ₃ , 7.09 (3.123, 24.109) V ₄ AlC _{3-1/3} , 5.16 (2.9302, 22.745)	Si Ti ₃ SiC ₂ , 4.52 (3.0665, 17.671)	P V ₂ PC, 5.38 (3.077, 10.91) Nb ₂ PC, 7.09 (3.28, 11.5)	S Ti ₂ SC, 4.62 (3.216, 11.22) Zr ₂ SC, 6.20 (3.40, 12.13) Nb ₂ SC _{0.4} (3.27, 11.4) Hf ₂ SC (3.36, 11.99)
Ga Ti ₂ GaC, 5.53 (3.07, 13.52) V ₂ GaC, 6.39 (2.93, 12.84) Cr ₂ GaC, 6.81 (2.88, 12.61) Nb ₂ GaC, 7.73 (3.13, 13.56) Mo ₂ GaC, 8.79 (3.01, 13.18) Ta ₂ GaC, 13.05 (3.10, 13.57) Ti ₂ GaN, 5.75 (3.00, 13.3) Cr ₂ GaN, 6.82 (2.875, 12.77) V ₂ GaN, 5.94 (3.00, 13.3)	Ge Ti ₂ GeC, 5.68 (3.07, 12.93) V ₂ GeC, 6.49 (3.00, 12.25) Cr ₂ GeC, 6.88 (2.95, 12.08) Ti ₃ GeC ₂ , 5.55 (3.07, 17.76)	As V ₂ AsC, 6.63 (3.11, 11.3) Nb ₂ AsC, 8.025 (3.31, 11.9)	Se
In Sc ₂ InC (?) Ti ₂ InC, 6.2 (3.13, 14.06) Zr ₂ InC, 7.1 (3.34, 14.91) Nb ₂ InC, 8.3 (3.17, 14.37) Hf ₂ InC, 11.57 (3.30, 14.73) Ti ₂ InN, 6.54 (3.07, 13.97) Zr ₂ InN, 7.53 (3.27, 14.83)	Sn Ti ₂ SnC, 6.36 (3.163, 13.679) Zr ₂ SnC, 7.16 (3.3576, 14.57) Nb ₂ SnC, 8.4 (3.241, 13.802) Hf ₂ SnC, 11.8 (3.320, 14.388) Hf ₂ SnN, 7.72 (3.31, 14.3)		
Tl Ti ₂ TlC, 8.63 (3.15, 13.98) Zr ₂ TlC, 9.17 (3.36, 14.78) Hf ₂ TlC, 13.65 (3.32, 14.62) Zr ₂ TlN, 9.60 (3.3, 14.71)	Pb Ti ₂ PbC, 8.55 (3.20, 13.81) Zr ₂ PbC, 9.2 (3.38, 14.66) Hf ₂ PbC, 12.13 (3.55, 14.46)		

1.1.2 Les propriétés microstructurales des phases MAX

Généralement, la microstructure des phases MAX est polycristalline avec des grains orientés aléatoirement. On observe des grains en forme de lattes. En raison de la forte anisotropie de la maille cristalline, leurs surfaces sont parallèles aux plans de base et les grains apparaissent en forme rectangulaire (Fig. I. 2).

L'association de cette propriété avec l'aspect lamellaire de la structure suggère que les mécanismes de déformation des phases MAX sont proches de ceux des matériaux lamellaires [3].

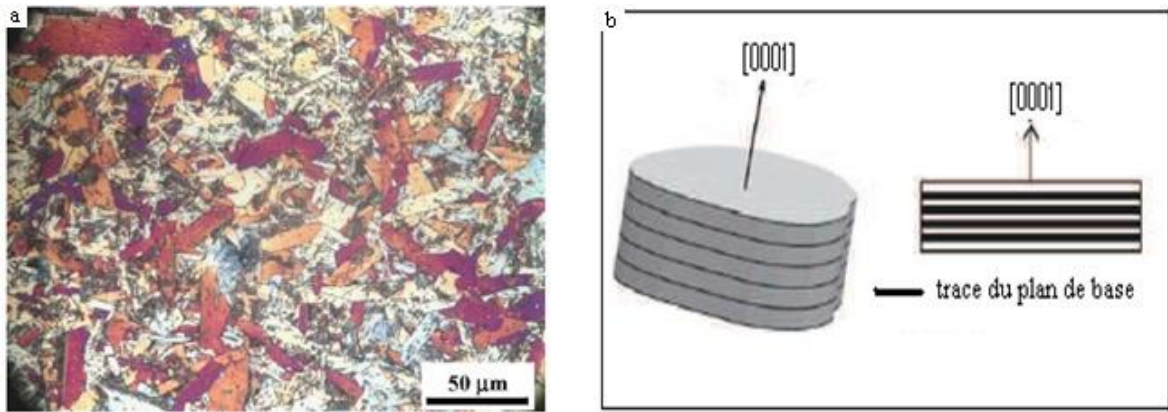


Figure I.2 : (a) micrographie optique d'une phase MAX Ti_3AlC_2 [5] ; (b). vue schématique de la forme en latte d'un grain.

1.1.3 Propriétés mécaniques

Les phases MAX se caractérisent par d'étonnantes propriétés mécaniques : faible dureté, bonne usinabilité, un module de Young assez élevé et bonne tenue au fluage. Leur dureté est généralement comprise entre 2 et 5 GPa, la valeur la plus élevée est 5.5 GPa observée dans le cas de $Ti_3AlC_{0.5}N_{0.5}$ [9]. Ces phases possèdent également une grande rigidité marquée par un module de Young autour de 300GPa pour les phases ayant $n > 1$. Par contre les phases 211, comportant moins de liaisons M-X (liaisons covalentes), elles sont moins rigides puisqu'elles présentent des modules $E_{211} \sim 200GPa$ [3]. Le tableau I.2 regroupe certaines propriétés mécaniques de quelques phases MAX.

Plusieurs types d'endommagement ont pu être mis en évidence dans le cas de phases MAX sollicitées en compression, la rupture est fragile et s'accompagne d'endommagement localisé proche du faciès de rupture. Une rupture dite ductile est observée à température ambiante pour des échantillons de Ti_3AlC_2 et Ti_2AlC [11 -13].

Les phases MAX se caractérisent aussi par une très bonne usinabilité. L'usinage de ce type de matériau se fait par des cassures et enlèvement de particules microscopiques en forme de paillettes contrairement aux métaux pour lesquels l'usinage se fait par déformation plastique et arrachement de copeaux [14]. L'arrachement de paillettes microscopiques est favorisé par le nombre de systèmes de glissement (Fig. I.3) dans les mailles cristallines hexagonales, le nombre et la composition de plans atomiques A et des octaèdres de MX.

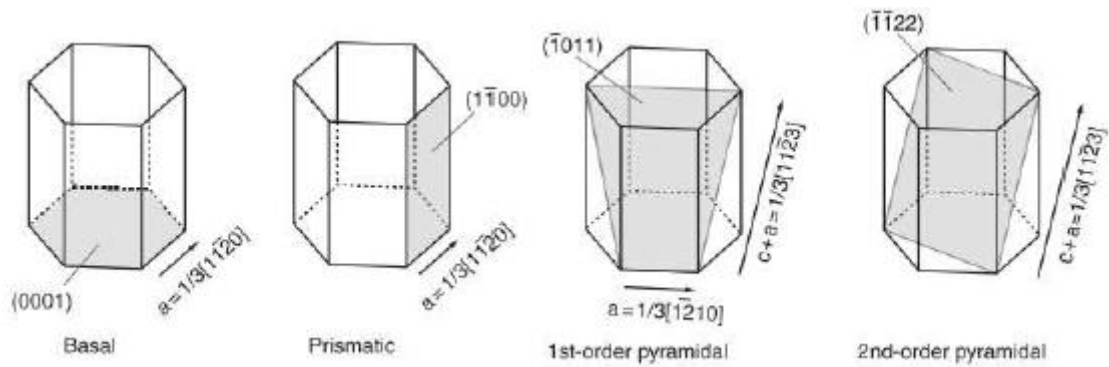


Figure I.3 : principaux plans de glissement dans le réseau hexagonal

Tableau I.2 : La densité, le module de cisaillement G, le module de Young E et le coefficient de Poisson de quelques phases MAX [7].

Solid	Density (g cm ⁻³)	G (GPa)	E (GPa)	ν
Ti ₂ AlC	4.1	118	277	0.19
Ti ₂ AlC _{0.5} N _{0.5}	4.2	123	290	0.18
V ₂ AlC	4.81	116	235	0.20
Cr ₂ AlC	5.24	102	245	0.20
	5.1	116	288	
Nb ₂ AlC	6.34	117	286	0.21
Ta ₂ AlC	11.46	121	292	
Ti ₃ SiC ₂	4.52	139	343–339	0.20
Ti ₃ GeC ₂	5.02	142	340–347	0.19
Ti ₃ (Si,Ge)C ₂	4.35	136.8	322	0.18
Ti ₃ AlC ₂	4.2	124	297	0.20
Ti ₃ AlCN	4.5	137	330	0.21
Cr ₂ GeC	6.88	80	245	0.29
V ₂ GeC				
Ti ₂ SC		125	290	0.16
Ti ₂ SnC				
Nb ₂ SnC			216	
Zr ₂ SnC			178	
Hf ₂ SnC			237	
Nb ₂ AsC	8.05			
Nb ₄ AlC ₃	6.98	127	306	
β -Ta ₄ AlC ₃	13.2	132	324	
Ti ₄ AlN ₃	4.7	127	310	0.22
TiC _{0.96}	4.93	205	≈500	0.19
Zr ₂ SC	6.20			

A haute température, les phases MAX se distinguent d'une résistance remarquable aux sollicitations mécaniques (telle que les céramiques) tout en gardant une très bonne résistance au choc à basse température (le cas des métaux). Dans ce contexte des tests de micro-dureté Vickers ont été réalisés sur un massif de phase Ti_3SiC_2 en appliquant une charge 500g pendant 10s. La figure I.4 est une micrographie au MEB montrant l'aspect d'une empreinte d'indentation dans un grain de phase MAX Ti_3AlC_2 .

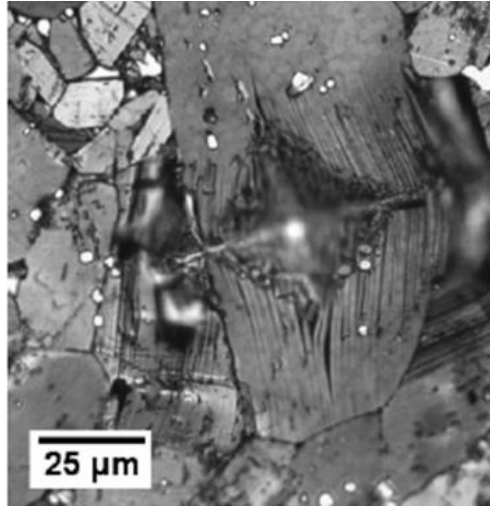


Figure I.4 : Aspect d'une empreinte Vickers sur la phase MAX Ti_3AlC_2 [15].

On observe l'absence des fissures sur cette structure des lamelles flexibles capable de se délaminer que de se fissurer. Dans le cas des phases MAX, il est très difficile d'introduire la formation des fissures dans les coins des empreintes d'indentation Vickers. La principale raison qui explique la tolérance à l'endommagement de ces matériaux est leur aptitude à retenir et à confiner l'étendue des dommages créés à une très petite région autour de l'empreinte d'indentation [1].

1.1.4 Propriétés thermiques

En général, la conductivité thermique (totale) K d'une phase donnée résulte de la contribution des électrons Ke et de celle des phonons Kph . Le comportement thermique des phases MAX dépend de l'énergie de liaisons des atomes A dans la structure : s'ils sont faiblement liés, les couches de A peuvent constituer de puissants centres de diffusion des phonons, la contribution de Kph à Kt (totale) se trouve alors réduite. De plus, comme dans le cas des carbures ou nitrures binaires, il existe de fortes interactions phonons-défauts ponctuels [15].

Il est bien connu, dans les matériaux binaires, que la conductivité thermique dépend très fortement de la concentration en défauts ponctuels (lacunes pour TiC par exemple) qui sont des centres de diffusion très efficaces pour les phonons. La contribution des phonons à la conductivité totale est donc d'autant plus faible que la concentration en défauts ponctuels est élevée. Dans les phases MAX existent deux sources de défauts ponctuels : les lacunes et la faiblesse des liaisons dans les plans A. Le tableau I.3 donne les valeurs de la conductivité totale et des contributions K_e (des électrons) et K_{ph} (des photons) de quelques phases MAX comparées à celles des carbures-nitrides de base. Nous constatons que parmi les phases mentionnées, la Ti_2AlC est la plus conductrice de chaleur suivie de la Ti_3SiC_2 ; ce qui, au vu de leurs structures et des caractéristiques des carbures TiC_x et $TiC_{0.6}$ confirme les résultats cités plus haut.

Tableau I.3: Conductivité thermique de quelques phases MAX et composés binaires [15].

Composé	K_t (W/m•K)		300 K		1300 K	
	300 K	1300 K	K_e	K_{ph}	K_e	K_{ph}
Ti_3SiC_2	34	33	33 (97%)	1 (3%)	32 (97%)	1 (3%)
Nb_2SnC	17.5	30.5	12.5 (72%)	5 (28%)	25 (82%)	5 (18%)
$Ti_4AlN_{2.9}$	12	20	2.8 (23%)	9.2 (77%)	10 (50%)	10 (50%)
Ti_2AlC	46	36	20 (43%)	26 (57%)		
TiC_x	33.5	39	12 (36%)	21.5 (64%)	24 (66%)	15 (38%)
$TiC_{0.96}$	14.4	33.4	7.35 (50%)	7.05 (50%)		
$TiN_{0.99}$	27.4	45.3	29.4			

1.1.5 Propriétés électriques

Les phases MAX sont de très bon conducteurs électriques, leurs résistivités électriques à la température ambiante varient entre $0,07 \mu\Omega.m$ et $2,7 \mu\Omega.m$ et décroît linéairement avec la température [9]. Le tableau I.4 résume les valeurs de conductivité et de la résistivité électriques de quelques phases MAX.

Tableau I.4 : Résistivités et conductivités électriques de quelques phases MAX.

Composés	Résistivité électrique ρ ($\mu\Omega\text{m}$)	Conductivité électrique ($\mu\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)
Ti ₂ SnC	0,22	4,54
Zr ₂ SnC	0,28	3,57
Nb ₂ SnC	0,45	0,22
Hf ₂ SnC	0,45	0,22
Ze ₂ PbC	0,36	2,77
Hf ₂ PbC	0,075	13,33
Ti ₃ SiC ₂	0,22	4,54
TiC	0,4- 0,59	2,5- 1,69
ZrC	0,34-0,59	2,94-1,78
NbC	0,56	1,78
HfC	0,45-0,37	2,22-2,70
Sn	0,1	10

1.1.6 Résistance à l'oxydation des phases MAX du système Ti-Al-C

De nombreux travaux ont été réalisés sur la résistance à l'oxydation des phases MAX sous air, mettant ainsi en évidence une oxydation sélective entre les éléments M et A de la maille cristalline. L'oxydation se produit par diffusion interne des ions d'O₂ et la diffusion externe des cations des élément M et A [14].

Dans un intervalle de température entre 500-700°C le produit d'oxydation des phases Ti₂AlC et Ti₃AlC₂ est généralement de l'alumine non détectable par diffraction des rayons X mais observable au MEB et on trouve aussi l'oxyde de titane anatase [15].

A haute température (T>700°C) plusieurs morphologies de couches d'oxydes sont observées et deux possibilités de mécanisme sont proposés :

1^{er} mécanisme : La couche d'oxyde est composée de deux sous-couches, la première en surface (externe) constituée de rutil TiO₂ et la seconde est en contact avec la phase MAX laissant apparaître des zones riches en rutil et autres riches en alumine α -Al₂O₃ [16]. L'épaisseur de cette couche varie en fonction de la pureté de la phase MAX, de sa microstructure et des conditions de l'oxydation. Les couches se forment par diffusion interne des ions de O²⁻ et dans le sens opposé une diffusion externe des cations d'Al et de Ti. Dans le cas de Ti₂AlC la diffusion des cations d'Al est assez faible. De ce fait, il s'oxyde à l'intérieur de la couche elle-même en provoquant l'apparition de la porosité.

2^{ème} mécanisme : Formation d'une seule couche épaisse et dense en alumine Al_2O_3 avec la présence des nodules de TiO_2 en surface de la phase MAX [17]. Il a été constaté que l'épaisseur de la couche d'alumine augmente proportionnellement avec la température tandis que les quantités des nodules restent quasiment constantes. De ce fait il a été suggéré que la formation de ces nodules remonte au début de l'oxydation et que leur croissance est liée probablement à la difficulté de diffusion des cations de Ti à travers cette couche dense d'alumine. Ajouter à cela le fait que lors de l'oxydation du Ti_2AlC , il y a compétition entre la cinétique de l'oxydation des atomes d'Al et de Ti dans la matrice Ti_2AlC . La structure du réseau cristallin hexagonal de Ti_2AlC peut être décrite comme un empilement de couches d'Al et de Ti_2C . La diffusion des atomes d'Al se fait suivant le plan (0001), de manière beaucoup plus rapide que celle des atomes de Ti, car la liaison entre la couche de Ti_2C et la couche d'Al est une liaison métallique, alors que le mouvement des atomes de Ti est fortement limité par la liaison covalente du TiC. Ce qui garantit un apport suffisant d'atomes d'Al vers l'interface oxyde- Ti_2AlC pour une réaction continue de Al avec O [17]. La figure I.5 montre le 2^{ème} mécanisme d'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC avec mise en évidence de la couche dense de Al_2O_3 et les nodules TiO_2 [17]

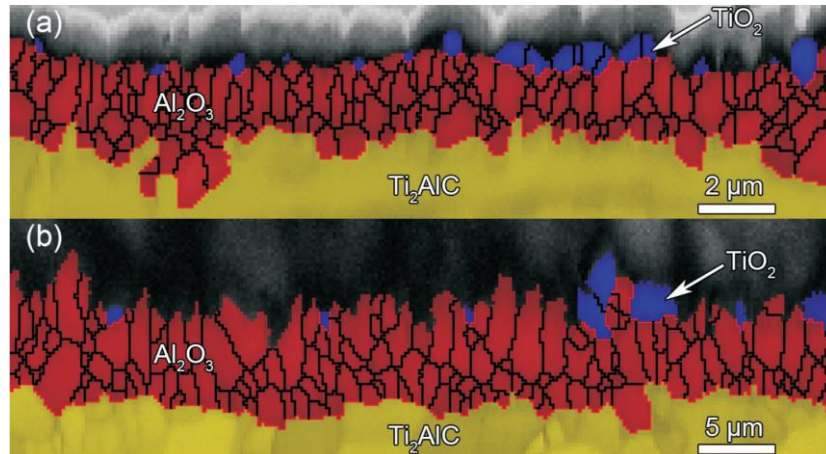


Figure I. 5 : 2^{ème} mécanisme de l'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC

1.1.7 Résistance à la corrosion des phases MAX

A leur apparition, peu d'études ont été réalisées sur la corrosion des phases MAX. La principale raison réside dans le fait que la plupart de ces phases étaient synthétisées sous forme de poudre et qu'elles n'étaient pas monophasés. Actuellement, la majorité des phases connues sont synthétisées et se trouvent relativement dense.

La corrosion des phases MAX dans les milieux aqueux révèle un développement d'une couche d'oxyde passive. En effet, ces phases se passivent via un processus de dissolution de l'élément M et une oxydation de l'élément A pour former un oxyde AO_x .

La formation de cette couche passivante ainsi que la perte de masse résultante de la corrosion dépend de l'acide considéré ainsi que de sa concentration [18]. La phase Ti_3SiC_2 est largement étudiée : immergée dans des acides à différentes concentrations (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 et HF), le titane se dissout et le silicium s'oxyde. La vitesse de corrosion dans les acides concentrés est moins importante que dans les acides dilués. Zhang et al. [19] ont réalisé une étude comparative traitant la résistance à l'oxydation et le comportement à la corrosion entre deux dépôts : l'un est une phase MAX Ti_2AlC et l'autre une phase amorphe en $Ti-Al-C$. Les résultats montrent la supériorité de la tenue à la corrosion de la phase MAX, ce qui est dû à la formation d'une couche dense en Al_2O_3 sur la surface de Ti_2AlC comme expliqué plus haut.

Jovic et al [20] ont étudié la corrosion électrochimique de Ti_2AlC , $(Ti, Nb)_2AlC$, V_2AlC , V_2GeC , Cr_2AlC , Ti_2AlN , Ti_4AlN_3 , Ti_3SiC_2 et Ti_3GeC_2 dans 1M de $NaOH$, 1Mol de HCl , et 1Mol de H_2SO_4 . Les caractéristiques de polarisation enregistrées dans 1M de $NaOH$ montrent que le V_2AlC , V_2GeC et Cr_2AlC subissent la dissolution active aux potentiels plus positifs que le potentiel de corrosion, alors que Ti_2AlC , $(Ti, Nb)_2AlC$, Ti_3SiC_2 et Ti_3GeC_2 se passivent. Le comportement et la cinétique de la corrosion de Ti_3AlC_2 ont fait l'objet d'une autre étude à travers laquelle il est démontré que la résistance à la corrosion de cette phase dépend principalement de la formation de film passivant sur Ti_3AlC_2 dans $NaOH$ (1 mol/L) et H_2SO_4 (1 mol/L) mais qui aboutit à des processus de corrosion différents.

Dans le $NaOH$, le Ti_3AlC_2 présente une bonne résistance à la corrosion en raison de la formation d'un film imperméable d'oxydes de Ti dense et protecteur en tant que film de passivation. Par contre dans H_2SO_4 , il y a formation de sous-oxydes de Ti perméables en tant que pseudo-film de passivation [21]. La figure I.6 montre l'évolution du potentiel de corrosion de Ti_3AlC_2 en fonction du temps d'immersion dans les solutions $NaOH$ (1 mol/L) et H_2SO_4 (1 mol/L).

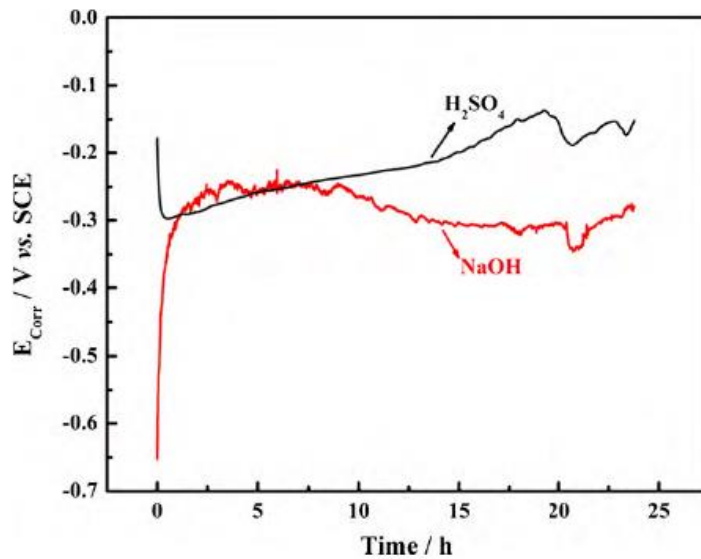


Figure I.6 : Evolution du potentiel de corrosion de Ti_3AlC_2 en fonction du temps dans les solutions NaOH (1 mol/L) et H_2SO_4 (1 mol/L) [21].

Le Ti_2AlC et le Cr_2AlC sont des candidats prometteurs pour les matériaux autoréparables autonomes et résistants à l'oxydation. Un tel phénomène est dû au fait que lors de la fissuration, l'aluminium situé près de la zone de la fissure réagit avec l'oxygène et l' Al_2O_3 qui résulte remplit la fissure. On constate que le processus de guérison par l'oxydation est bon pour Ti_2AlC et que sa résistance à la rupture retrouve presque son niveau d'origine [21].

2 Synthèse des phases MAX

De nos jours, la synthèse de phases MAX se concentre essentiellement autour de trois axes de recherches différents :

- La synthèse de poudres
- La synthèse d'échantillons massifs
- La synthèse de films minces

La synthèse des poudres ou d'échantillons massifs aboutissent souvent à des produits finaux de compositions similaires. En effet, il est souvent possible de produire des échantillons massifs d'une grande pureté et d'une densité contrôlée. Généralement la production de poudres de phases MAX est complétée par une densification donnant

ainsi un échantillon massif. La distinction de ces deux méthodes de synthèse fait apparaître les paramètres régissant les cinétiques de synthèse et de la densification. Ainsi le choix de la méthode utilisée est étroitement lié à la microstructure visée (taille de grains, taux d'impureté, porosité...) et au volume et à la complexité des formes à atteindre. La microstructure jouant un rôle très important sur les propriétés intrinsèques du matériau (résistance à la corrosion et à l'oxydation, propriétés mécaniques,), il est donc nécessaire de maîtriser tous les paramètres susceptibles d'influencer la microstructure dès les premières étapes de synthèse (nature, pureté, granulométrie des poudres et stœchiométrie du mélange de poudres).

2.1 Synthèse des phases MAX poudres

Il existe plusieurs méthodes de synthèses de phases MAX à l'état de poudres et font intervenir différents processus. Les méthodes les plus utilisées sont la mécanosynthèse, la synthèse par combustion auto-propagée à haute température et par frittage naturel réactif.

Plusieurs chercheurs ont réussi à préparer des poudres de Ti_2AlC et de Ti_3AlC_2 par des méthodes telles que le pressage isostatique à chaud (HIP pour *Hot Isostatic Pressing*), la synthèse par combustion autopropagée à haute température (SHS pour *Self-propagating High-temperature Synthesis*) et le frittage flash par plasma (SPS pour *Spark Plasma Sintering*) [22]. Bien que beaucoup de phases MAX soient synthétisées par les techniques citées ci-dessus, il est établi que l'application de pressions élevées à hautes températures et ce pour des durées de traitements thermiques suffisantes demeurent parmi les conditions nécessaires de synthèse de phases pures. Nous exposerons dans ce qui suit les méthodes les plus utilisées pour synthétiser les phases Ti_2AlC et de Ti_3AlC_2 , objet de notre étude.

2.1.1 La mécanosynthèse

La mécano-synthèse consiste à broyer des poudres dans un conteneur (jarre de broyage) en présence de billes massives et dures dont les chocs sur les parois de la jarre provoquent de fortes déformations plastiques, des fragmentations et une élévation de la température des particules de poudres. Cette succession de chocs générant de très fortes contraintes mécaniques et thermiques fait enclencher des mécanismes réactionnels impliquant une interdiffusion des éléments chimiques mis en jeu et des réactions de « combustion » assez rapides pour donner naissance aux phases MAX à la

stœchiométrie visée. L'efficacité du procédé de mécanosynthèse dépend généralement des ratios entre la masse des billes et la masse des poudres ; les plus utilisés étant de l'ordre de 100/1, 20/1, 10/1 et 5/1 et l'énergie de broyage, symbolisée par l'énergie des chocs et leur fréquence [23]. Le broyage se fait souvent sous vide ou sous une atmosphère neutre (azote ou argon).

Parmi les chercheurs qui ont utilisé ce procédé, Li et al. ont synthétisé le Ti_3SiC_2 par mécanosynthèse et ont démontré l'influence du diamètre des billes utilisées sur la quantité de phases secondaires présentes : plus le volume des billes augmente plus le taux de phase secondaires sera réduit [24]. Pour cette même phase (Ti_3SiC_2), une autre étude démontre que l'ajout d'une faible quantité d'Al au mélange initial $3Ti/Si/2C/xAl$ augmente le taux de Ti_3SiC_2 synthétisée [25]. Un résultat similaire est obtenu par l'équipe de S. Buboïs dans leurs travaux sur la synthèse des phases Ti_3AlC_2 et Ti_2AlC . Il est en effet nécessaire de prévoir un léger excès de l'Al sans pour autant dépasser un certain seuil au-delà duquel on obtient la formation de carbure de titane.

2.1.2 Frittage naturel réactif

Le frittage naturel réactif est une méthode conventionnelle employée pour la synthèse d'échantillons par métallurgie des poudres. Les poudres subissent un cycle de chauffage à une température inférieure au point de fusion des constituants, sans application d'une pression extérieure. L'activation mécanique des poudres (par broyage à haute énergie) permet d'enclencher une réaction de synthèse à des températures inférieures à celles du cas des poudres non broyées. Cependant il est à noter que la densité du produit final est faible et qu'une évaporation de l'un des constituants (le plus fusible) est constatée.

Le frittage réactif est utilisé pour la synthèse de Ti_3AlC_2 à partir d'un mélange de poudre Al, Ti et TiC et permet d'obtenir une pureté de 99% [26]. Pour le Ti_2AlC , la méthode est également efficace pour des traitements de 4h à 1300°C [26].

Pour augmenter davantage la pureté de la phase Ti_2AlC , des traitements à 1400°C ont été menés en faisant varier la stœchiométrie de TiC de 0,6 à 0,96 tout en ajoutant, à chaque fois, un additif (précurseur) qui est l'étain. A 1400°C, la réaction est incomplète ; en augmentant la température à 1450°C et après 10 minutes de traitement, toutes les stœchiométries testées ont permis l'obtention de Ti_2AlC suffisamment pur. Pour une température de 1480°C, une stœchiométrie élevée en TiC engendre la

formation de la phase MAX 312 (c'est-à-dire Ti_3AlC_2). Ce qui est cohérent puisque cette phase contient davantage de TiC entre les plans de l'Al. L'ensemble de ces résultats montrent que les plages de températures de frittage et des proportions des éléments de départ sont étroites [27].

2.1.3 Synthèse par combustion auto-propagée à haute température (SHS)

Cette méthode est basée sur le caractère exothermique de la réaction de synthèse. En effet, une réaction SHS prend place dans certains mélanges de poudres pour lesquels une réaction d'interdiffusion des éléments génère une énergie élevée faisant augmenter la température. De ce fait, une zone de l'échantillon, chauffée localement, subit la réaction de synthèse qui fait augmenter considérablement la température au voisinage de la zone réactionnelle. En effet, après le déclenchement de la réaction, l'énergie libérée par la réaction est assez suffisante pour que celle-ci s'auto-propage dans le volume de l'échantillon. Le phénomène étant rapide et fortement exothermique, il apparaît comme un front de combustion se déplaçant le long de l'échantillon et est décrit par « flamme solide ». Cette méthode présente un intérêt économique dans la mesure où elle permet de réduire l'énergie et le temps nécessaire pour la production de phase MAX. Néanmoins, on obtient généralement un produit relativement inhomogène et poreux.

J. Lis et al. ont synthétisé pour la première fois le Ti_3SiC_2 avec une pureté de 90% à partir d'un mélange de poudre élémentaires Ti, Si et C [28]. En 1998 ; en utilisant un four sous ultravide et un faisceau d'ions, une réaction est amorcée sur un lit de poudres de Ti, Si et de TiC permettant ainsi la synthèse de Ti_3SiC_2 d'une pureté de 92% [29].

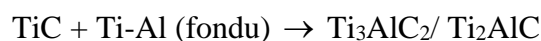
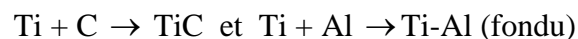
Dans le système Ti-Al-C, on compte trois phases synthétisées, deux d'entre elles (le Ti_2AlC et le Ti_3AlC_2) sont des MAX, la troisième, considérée comme telle est la $Ti_5Al_2C_3$ et est issue d'une transformation topotactique de Ti_2AlC à 1500°C pendant 8 heures. Elle se cristallise dans une structure trigonale [30] alors que les MAX Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 se cristallisent dans le système hexagonal.

Piezka et Schuter ont élaboré le Ti_3AlC_2 par frittage sous charge à 1300°C sous une atmosphère contrôlée pendant 20 heures, en utilisant le Ti, TiAl et Al_4C_3 comme poudres initiales [31]. Pour cette phase, la pureté n'est pas vérifiée mais les auteurs de

ce travail découvrent aussi que la phase Ti_3AlC_2 synthétisée est isostructurale avec la phase Ti_3SiC_2 et la classent, de ce fait, parmi les phases MAX [30].

Le système Ti-Al-C, tout comme Ti_3SiC_2 , a fait l'objet de nombreuses autres études afin de déterminer les conditions optimales de synthèse des phases MAX 211 et 312. Plusieurs travaux ont fait ressortir la difficulté d'obtenir des échantillons d'une grande pureté. La formation de Ti_2AlC , avec une pureté supérieure à 90%, s'est produite lors du refroidissement à partir d'une température de combustion élevée (>2000 °C) par une réaction péritectique ou eutectique entre les aluminures de Ti liquides formés précédemment et un carbure de Ti solide TiC_{1-x} [32]. Des phases secondaires ont été détectées telles que les carbures de titane et les intermétalliques Ti_xAl_y [32, 33].

Les travaux de Zhenbin Ge [17] ont porté sur la synthèse de la phase Ti_3AlC_2 par combustion en utilisant Ti, Al et C comme matières premières. L'effet des proportions de ces éléments de départ sur la combustion et sur la nature des phases formées a fait l'objet de cette étude. Il est constaté que la réaction de synthèse favorise la formation des carbures d'aluminium et de titane. L'étude montre que la formation du Ti_3AlC_2 nécessite l'ajustement du rapport initial des poudres élémentaires ou bien l'ajout de TiC comme additif. Ce dernier se dissout dans le liquide de Ti-Al et forme par la suite des précipités de Ti_3AlC_2 qui se développent dans une morphologie lamellaire suivant le processus ci-dessous.



D'autres études ont montré la difficulté de contrôler le procédé SHS en termes de températures atteintes et de proportion de phases secondaires résultantes. Le procédé peut être réalisé sous pression, en permettant dans ce cas de produire des phases MAX denses d'une pureté comparable à celle obtenue sans appliquer la pression [34-35].

2.2 Synthèse de phases MAX massifs

Pour la synthèse de massifs de dimensions relativement élevées, deux méthodes sont utilisées :

- Synthèse et densification des échantillons massifs in-situ
- Production d'échantillons de phases MAX à l'état poudre suivie par une densification.

Les deux voies font souvent intervenir une pression externe pour favoriser le processus de densification. Pour cela nous citons trois méthodes généralement utilisées : la compression isostatique à chaud, la compression uniaxiale à chaud et le frittage flash.

2.2.1 Synthèse et densification in-situ

2.2.1.1 Compression uniaxiale à chaud

La phase MAX Ti_3SiC_2 est synthétisée pour la première fois en 1996 par Barsoum et son équipe à partir d'un mélange de poudre Ti, Si et SiC par le procédé de compression à chaud à une température de 1600°C et sous une pression de 40MPa pendant 4h [36]. La synthèse de Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 par cette méthode se déroule en voie solide-liquide à cause du bas point de fusion de l'aluminium (660°C). Le volume de la phase liquide est souvent contrôlé par les réactifs sélectionnés ainsi que la taille des grains du matériau massif final [37]. L'ajout de certains éléments, tel que l'aluminium pour la production de Ti_3SiC_2 ou le silicium pour la synthèse de Ti_3AlC_2 , peut donner un meilleur résultat [37].

La maîtrise des taux des phases principales et secondaires repose sur le respect de la stœchiométrie de tous les réactifs, y compris les additifs susceptibles de modifier le processus réactionnel et les propriétés du produit final.

2.2.1.2 Compression isostatique à chaud

La compression isostatique à chaud (HIP pour *Hot Isostatic Pressing*) consiste à faire subir à l'échantillon une pression isostatique (dans les 3 directions de l'espace) en même temps que le cycle thermique. Les deux cycles de pression et de température (P et T) sont ajustés et contrôlés de manière à enclencher et maîtriser l'interdiffusion des éléments au cours du frittage afin de favoriser le seul mécanisme réactionnel aboutissant à la synthèse et la densification de la phase recherchée.

Ce procédé est souvent utilisé pour la synthèse de nombreuses phases MAX telles que Ti_3SiC_2 , Cr_2AlC , Ti_3AlC_2 et Ti_2AlC . L'échantillon est compacté à température ambiante puis encapsulé sous vide dans un tube en pyrex. La synthèse par ce procédé nécessite un excès de l'élément A dans le but de compenser la perte liée à son évaporation. La pureté des phases MAX atteinte par cette méthode varie de 96 à 99% tandis que les densités relatives sont supérieures à 98% pour des pressions comprises entre 40 et 200 MPa. Les températures de maintien sont généralement comprises entre 1200 et 1600°C pour des durées de maintien compris entre 30 min et 30 h. Dans le cas où l'apport en élément A est insuffisant, des aluminures ou des siliciures de titane ou encore des alumines peuvent se former dans le matériau [38].

2.2.1.3 Frittage flash

Le frittage flash est considéré comme étant la plus rapide méthode de synthèse par rapport aux autres procédés, notamment pour les phases MAX. Cette méthode consiste à faire passer, à travers l'échantillon, de forts courants électriques permettant une forte élévation de la température par effet Joule tout en appliquant une pression uniaxiale. Le courant électrique utilisé est continu mais appliqué en impulsions alors que la pression est continue.

Pour les phases MAX synthétisées, les conditions optimales de températures, de pressions et de temps de maintien adoptées sont respectivement 1250°C- 1300°C, 30-50 MPa et 8-20 minutes. Pour des températures ou temps de maintien inférieurs, la présence de carbures et d'intermétallique est souvent constatée. Dans le cas contraire, une décomposition de la phase MAX peut se produire et s'accompagne généralement d'une évaporation de l'élément A [39]. La pureté des produits issus du frittage flash est supérieure à 85% massique, leur microstructure comprend des grains fins de diamètres inférieurs à 5µm pour les températures inférieures à 1200°C et des gros grains qui peuvent atteindre 50 µm de longueur et 20 µm de largeur pour des températures supérieures à 1300°C [40].

2.2.2 Densification de poudres de phases MAX

La densification des poudres de phases MAX permet l'obtention des pièces en forme complexe ou encore de plus grand volume et d'une densité mieux contrôlée tout en favorisant la formation d'une microstructure plus homogène. La poudre de phases MAX produites par la voie de la mécano-synthèse est généralement d'une pureté faible,

soit inférieure à 90% massique, susceptible de contenir encore des réactifs, ce qui fait que la réaction de synthèse se poursuit lors de l'étape de densification. Les travaux de Zhou et al. ont mis en évidence une purification de la poudre de Ti_3AlC_2 contenant une phase MAX (211) secondaire. Ces auteurs ont montré qu'une densification par SPS à $1250^\circ C$ sous une pression de 22 MPa durant 5 minutes permet de faire disparaître la phase MAX 211 [41].

Une autre étude montre l'importance de la pression appliquée pendant la densification de Ti_3SiC_2 par frittage flash, en mettant en évidence l'impact positif sur la densité de l'échantillon massif à condition de ne pas dépasser 180 MPa. Au-delà de cette pression d'élaboration, la densité du produit diminue. Ce qui est attribué à l'apparition de microfissures dans la microstructure [42].

D'après Shibo Li et al., il est difficile d'élaborer un massif monophasé en Ti_3AlC_2 en raison de son domaine très étroit dans le diagramme de phase de Ti-Al-C comme le montre la figure I.6. En outre, des explosions thermiques se produisent pendant le frittage en présence de Ti et C purs dans les poudres élémentaires, par conséquent des impuretés apparaissent telle que le TiC [43]. Pour remédier à ce problème on a proposé d'ajouter des additifs de synthèse tels que Sn, B_2O_3 ou encore le Si. Parmi ces additifs, il a été prouvé que Sn est le plus efficace pour empêcher ces explosions thermiques qui engendrent la formation de TiC [43].

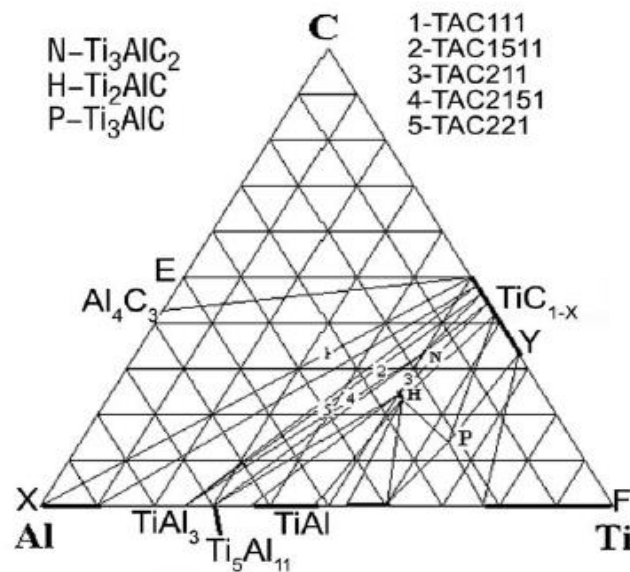


Figure I. 6 : Section isotherme à $1300^\circ C$ du diagramme de phase de Ti-Al-C [34].

Les travaux de Song J. et Yang H. ayant porté sur la synthèse de Ti_3AlC_2 d'une grande pureté $> 98\%$ et d'une densité très élevée ont été menés en utilisant une autre méthode SPS avec une température qui varie entre 1200 et 1250°C sous une pression de 30 MPa [44]. Ces auteurs ont utilisé le TiC pour remplacer le C dans les poudres initiales et ils affirment aussi que l'ajout de Si dans le mélange de départ accélère considérablement la réaction de synthèse et la croissance des cristallites de Ti_3AlC_2 et, par conséquent la formation de cette phase.

Vu la cherté de la poudre de Ti pure, une nouvelle approche moins coûteuse a été mise en œuvre pour l'élaboration des phases MAX Ti_2AlC - Ti_3AlC_2/AlO_2 du système ternaire Ti-Al-C. Cette méthode consiste à réduire le TiO_2 en utilisant Al en excès comme agent réducteur en présence de C [45]. On utilise aussi la composition $TiH_2/xAl/2TiC$ ($x=1, 1,1, 1,2$) pour la synthèse du Ti_3AlC_2 par simple frittage dans un four tubulaire à 1300- 1500°C pendant 2 heures et ce sans hydrogénisation [45, 46].

Le tableau I.5 résume les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de Ti_2AlC , les compositions des mélanges de poudres initiales, les conditions des traitements thermiques et les phases obtenues dans chaque cas ainsi que leurs paramètres de maille.

Tableau I.5 : Méthodes de synthèse de la phase MAX Ti_2AlC .

Méthode de synthèse	Composition de synthèse	Conditions de synthèses	Phases formées et leurs paramètres de maille (Å)	Microstructure	Réf
HIP	2Ti : Al : C	1300°C/40MPa 30h	$Ti_2AlC/Al_2O_3/Ti_3Al$ $a=3.051/c=13.637$	Structure lamellaire TG :25µm	[13]
HP	2Ti : Al : C	1400°C/30MPa/1h	Ti_2AlC $a=3.04/c=13.6$	Structure nano-lamellaire	[47]
	2Ti : Al : C	1600°C/40MPa/4h	Ti_2AlC et TiC	Structure nano-lamellaire 4.11g/cm ³	[48]
	2Ti : Al : C	1400°C/30MPa/1h	Ti_2AlC	TG :15µm	[49]
Frittage	2Ti :1.1Al : C	1400°C/4h/sous argon	Ti_2AlC/Ti_xAl_y $a=3.0625/c=13.668$	TG :2-10µm	[50]
SPS	Ti : x Al : C x(1.1/1.2/1.3)	1100°C/30MPa/8min sous vide	$Ti_2AlC/TiAl/a=3.058$ $c=13.649$	TG :5µm largeur 20µm longueur	[51]
Fusion par arc	2Ti : Al : C	Recuit à 1000°C/170°C	$Ti_2AlC/TiC/TiAl_3$ $a=3.056/c=13.62$	/	[52]

3 Synthèse des matériaux composites Phases MAX/Métal

Une combinaison intéressante de propriétés, similaire à celles des métaux et des céramiques, obtenue dans le cas des phases MAX a motivé le développement des matériaux composites métal/MAX. Un composite de Cu et Ti_3SiC_2 a été proposé comme nouveau matériau d'électro-friction [53], et il a été démontré que les phases MAX augmentent la résistance mécanique de plusieurs systèmes métalliques tout en maintenant une bonne conductivité thermique et électrique [54]. En outre, la limite d'élasticité d'un composite Al/ Ti_3AlC_2 s'est avérée être deux fois plus élevée que celle de l'aluminium [54], tandis que la dissipation de l'énergie mécanique s'est avérée nettement améliorée dans les composites Mg/ Ti_2AlC [56, 57].

Les composites à renforts de phase MAX sont fréquemment élaborés par frittage de mélanges de poudres. Le principal défi à relever est la maîtrise des éventuelles réactions entre l'élément A et le métal. La température de fusion de l'élément A conditionne la température du frittage. Plus la température de fusion de A est basse, moins on a de métaux à associer à la phase MAX [55]. Afin d'augmenter la dureté Vickers, la ductilité

et la conductibilité électrique de Ti_3AlC_2 , Huang et al. ont étudié plusieurs composés préparés à partir des mélanges de Ti_3AlC_2 et Cu à différentes proportions. Ils concluent par le fait que plus le pourcentage de la phase MAX est important plus la dureté Vickers augmente. Par ailleurs, plus on approche la température de fusion du cuivre, plus on favorise la décomposition de la phase MAX et on s'éloigne de l'objectif fixé [58].

En associant la phase MAX Ti_2AlC au Cu, le composite fritté à $900^\circ C$ pendant 2 heures se caractérise par la présence de composés Cu-Al comme matrice renforcée par des particules de TiC_x . En effet, entre $850-950^\circ C$, l'aluminium de la MAX fond partiellement et réagit avec le Cu pour donner naissance aux phases sus-citées [59].

References

- [01] W. Jeitschko, H. Nowoty, and F. Bensousky. Die H-Phasen Ti_2TiC , Ti_2PbC , Nb_2InC , Nb_2SnC and $TaGaC$. *Monatsh. Chem*, 95: 1004, 1964.
- [2] M.W. Barsoum, T. EL-Raghy. A progress report on Ti_3SiC_2 and the H-phases M_2Bx . *J. Mater Syth. Process.* 197-216,5 (1997).
- [3] M.W. Barsoum, *American Scientist* 89334 (2001).
Nanolaminates. *Prog. Solid. State. Chem.*, 28 :201–281, 2000.
- [4] M. W. Barsoum, M. Radovic. Elastic and mechanical properties of the MAX phases. *Annual Review of Materials Research.* Vol. 41:195-227 (2011).
- [5] Y. Zhou and Z. Sun. Electronic structure and bonding properties of layered machinable Ti_2AlC and Ti_2AlN ceramics. *Phys. Rev. B*, 61(19) 2000 :12570–12573.
- [6] Gilles Hug and Evelyne Fries. Full-potential electronic structure of Ti_2AlC and Ti_2AlN . *Phys. Rev. B*, 65 :113104, 2002.
- [7] M.W. Barsoum, M. Radovic. Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011.41. 195-227. doi :1146/annurev-matsci-062910-100448.
- [8] M.W. Barsoum, A. Murugaiah, S.R. Kalidindi, T. Zhen, and Y. Gogotsi. Kink bands, nonlinear elasticity and nanoindentations in graphite. *carbon* 42 (8-9), 1435-1445 (2004).
- [9] T. Scabarozzi, S. Amini, P. Finkel, O.D Leaffer, J.E. Spanier, M.W. Barsoum, S.E. ofland., *Electrical, thermal, and elastic properties of the MAX-phase Ti_2SC . Journal of Applied Physics*, 104(3) (2008), 033502. doi:10.1063/1.2959738.
- [10] N. V. Tzenov, M. W. Barsoum. Synthesis and Characterization of Ti_3AlC_2 . *Journal of the American Ceramic Society*, 83(4) (2004), 825–832. doi :10.1111/j.1151-2916.2000.tb01281.x.
- [11] C. Tromas, P. Villechaise, V. Gauthier-Brunet, S. Dubois, (2011). Slip line analysis around nanoindentation imprints in Ti_3SnC_2 : a new insight into plasticity of MAX-phase materials. *Philosophical Magazine*, 91(7-9), 1265–1275. doi :10.1080/14786435.2010.494584.
- [12] S. Jin, T. Su, Q. Hu, A. Zhou. Thermal conductivity and electrical transport properties of double-A-layer MAX phase Mo_2Ga_2C . *Materials Research Letters*, 8:4, 158-164, DOI: 10.1080/21663831.2020.1724204.
- [13] M.W. Barsoum, M. Ali and T. El-Raghy. Processing and characterization of Ti_2AlC / Ti_2AlN and $Ti_2AlCO_{0.5}N_{0.5}$. *Metalurgical and Materials Transaction A*.31 (7) 1857-1865, 2000. doi:10.1007/s11661-006-0243-3.
- [14] B. H. Weiller, S. Adamson. Effect of Dimethylamine on the Chemical Vapor Deposition of TiN from Tetrakis (dimethylamido) titanium and Ammonia. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(3), L40. doi:10.1149/1.1837486.

- [15] X. Wang, Y. Zhou. Microstructure and properties of Ti_3AlC_2 prepared by the solid-liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process. *Acta Materialia*, 50(12) 2002, 3143–3151. doi: 10.1016/s1359-6454(02)00117-9.
- [16] H. Zhu, X. Qian, H. Wu, J. Lei, Y. Song. Cyclic Oxidation of Ternary Layered Ti_2AlC at 600-1000°C in Air. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 12(2), 403–410. doi:10.1111/ijac.1218.
- [17] G. M. Song, V. Schnabel, C. Kwakernaak, S. van der Zwaag, J.M. Schneider, W.G. Sloof. High temperature oxidation behaviour of Ti_2AlC ceramic at 1200°C. *Materials at High Temperatures*, 29(3) 2012, 205–209. doi:10.3184/096034012x13348496462140.
- [18] V.D. Jovic, B. M. Jovic, S. Gupta, T. El-Raghy, M.W. Barsoum. Corrosion behavior of select MAX phases in NaOH, HCl and H_2SO_4 . *Corrosion Science*, 48(12) (2006), 4274–4282. doi:10.1016/j.corsci.2006.04.005.
- [19] J. Fu, T. F. Zhang, Q. Xia, S.H. Lim, Z.Wan, T. W. Lee, K. H. Kim. Oxidation and Corrosion Behavior of Nanolaminated MAX-Phase Ti_2AlC Film Synthesized by High-Power Impulse Magnetron Sputtering and Annealing. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials* 2015, ID 213128, 12. doi: 10.1155/2015/213128
- [20] D. Li, Y. Liang, X. Liu, Y. Zhou. Corrosion behavior of Ti_3AlC_2 in NaOH and H_2SO_4 . *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010) 3227–3234. doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.002.
- [21] T. Duang, C. Talapatra, A. Son. On the stochastic phase stability of Ti_2AlC - Cr_2AlC . *Sci rep* 7. 5138(2017). [https:// doi.org/10.1038/s41598-017-05463-1](https://doi.org/10.1038/s41598-017-05463-1).
- [22] J. K. Liu, R. X. Yang, J. F. Zhu. Synthesis of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 by Mechano-Chemical Reaction and Hot-Pressing Process. *Applied Mechanics and Materials*, 44-47, (2010) 2509–2513. doi: 10.4028/www.scientific.net/amm.44-47.2509
- [23] C. Yang, S. Jin, B. Liang, G. Liu, L. Duan, S. Jia. Synthesis of Ti_3AlC_2 by spark plasma sintering of mechanically milled $3Ti/xAl/2C$ powder mixtures. *Journal of Alloys and Compounds*, 472(1-2) (2009), 79–83. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.04.031.
- [24] Z. M. Sun, S. Yang, H. Hashimoto. Ti_3SiC_2 powder synthesis. *Ceramics International*, 30(7) (2004), 1873–1877. doi: 10.1016/j.ceramint.2003.12.052.
- [25] S. Jin, B. Liang, J.F.Li, L. Ren, Effect of Al addition on phase purity of $Ti_3Si(Al)C_2$ synthesized by mechanical alloying. *Journal of Materials Processing Technology*, 182(1-3) (2007), 445–449. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2006.09.001.
- [26] S. Hashimoto, M. akeuchi, K. Inoue, S. Honda, H. Awaji, K. Fukuda, S. Zhang. Pressureless sintering and mechanical properties of titanium aluminum carbide. *Materials Letters*, 62(10-11) (2008), 1480–1483. doi: 10.1016/j.matlet.2007.09.005.

- [27] M.Q. Li, H.X. Zhai, Z. Y. Huang. Single Phase Ti_2AlC Powder Synthesized from Ti-Al-0.6~0.9TiC-0.1Sn Mixture. *Key Engineering Materials*, (2012)512-515, 28–31. doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.512-515.28.
- [28] J. Lis, R. Pampuch, J. Piekarczyk, L. Stobierski, New ceramics based on Ti_3SiC_2 . *Ceramics International*, 19(4) (1993), 219–222. doi:10.1016/0272-8842(93)90052-s
- [29] E. Goemann, R. Wenzel, R. Schmid-Fetzer, Preparation of Ti_3SiC_2 by Electron-Beam-Ignited Solid-State Reaction. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(11) (2005), 3025–3028. doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02733.x
- [30] N. J. Lane, M. Naguib, J. Lu, L. Hultman, M.W. Barsoum. Structure of a new bulk $Ti_5Al_2C_3$ MAX phase produced by the topotactic transformation of Ti_2AlC . *Journal of the European Ceramic Society*, 32(12) (2012), 3485–3491. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.03.035
- [31] A. Zhou, C. Wang, Y. Huang. A possible mechanism on synthesis of Ti_3AlC_2 . *Materials Science and Engineering A352* (2003) 333/339. doi:10.1016/S0921-5093(02)00937-1
- [32] Y. Khoptiar, I. Gotman, Ti_2AlC ternary carbide synthesized by thermal explosion. *Materials Letters*, 57(1) (2002), 72–76. doi:10.1016/s0167-577x (02)00701-2
- [33] S. Hashimoto, N. Nishina, K. Hirao, Y. Zhou, H. Hyug, S.Honda, Y. Iwamoto,. Formation mechanism of Ti_2AlC under the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) mode. *Materials Research Bulletin*, 47(5) (2012), 1164–1168. doi: 10.1016/j.materresbull.2012.02.003
- [34] Z. Ge, K. Chen, J. Guo, H. Zhou, J. M. Ferreira. Combustion synthesis of ternary carbide Ti_3AlC_2 in Ti–Al–C system. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(3) (2003), 567–574. doi:10.1016/s0955-2219(02)00098-5
- [35] Y. Khoptiar, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, Pressure-Assisted Combustion Synthesis of Dense Layered Ti_3AlC_2 and its Mechanical Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(1) (2004), 28–33. doi:10.1111/j.1551-2916.2004.00012.x
- [36] M.W. Barsoum, T. El-Raghy. Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 . *Journal of the American Ceramic Society*, 79(7) (1996), 1953–1956. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x.
- [37] L.O. Xiao, S. B. Li, G. Song, W.G Sloof. Synthesis and thermal stability of Cr_2AlC . *Journal of the European Ceramic Society*, 31(8) (2011), 1497–1502. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.009.
- [38] N.V. Tzenov, M.W. Barsoum,. Synthesis and Characterization of Ti_3AlC_2 . *Journal of the American Ceramic Society*, 83(4) (2004), 825–832. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01281.x.
- [39] H. Z. Zhang, S. Q. Wang. First-principles study of Ti_3AC_2 (A=Si, Al) (001) surfaces. *Acta Materialia*, 55(14) (2007), 4645–4655. doi: 10.1016/j.actamat.2007.04.033.

- [40] Z.-F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto, T. Abe, Fabrication and Microstructure Characterization of Ti_3SiC_2 Synthesized from Ti/Si/2TiC Powders Using the Pulse Discharge Sintering (PDS) Technique. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(3) (2003), 431–436. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03317.x.
- [41] A. Zhou, C. A. Wang, Y. Hunag, *Journal of Materials Science*, 38(14) (2003), 3111–3115. doi:10.1023/a:1024777213910.
- [42] M.A. El Saeed, E. A. Deorsola, R.M. Rashad, Influence of SPS parameters on the density and mechanical properties of sintered Ti_3SiC_2 powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 41 (2013), 48–53. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2013.01.016.
- [43] S. Li, W. Xiang, H. Zhai, Y. Zhou, C. Li, Z. Zhang. Formation of a single-phase Ti_3AlC_2 from a mixture of Ti, Al and TiC powders with Sn as an additive. *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 2092-2099. doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.09.016.
- [44] J. Song, H. Yang, Fabrication of high-purity ternary carbide Ti_3AlC_2 by spark plasma sintering (SPS) technique. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 23(2) (2008), 177–180. doi:10.1007/s11595-006-2177-4
- [45] A. Hendaoui, D. Vrel, A. Amara, A. Benaldjia, and P. Langlois. Ti-Al-C MAX phases by Aluminothermic Reduction Process. *Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth.* 17, 125–128 (2008). <https://doi.org/10.3103/S1061386208020076>
- [46] L. Li, A. Zhou, L. Xu, Z. Li, L. Wang. Synthesis of high pure Ti_3AlC_2 and Ti_2AlC powders from TiH_2 powders as Ti source by tube furnace. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 28(5) (2013), 882–887. doi:10.1007/s11595-013-0786-2
- [47] Z. Lin, M. Zhuo, Y. Zhou, J. Wang, Microstructural characterization of layered ternary Ti_2AlC , *Acta materialia*, 54(4). 1009-1015 (2006). doi.org/10.1016/j.actamat.2005.10.028
- [48] M.W. Barsoum, D. Brodtkin, T. EP-Raghy, layered machinable ceramics for high temperature application. *Scripta Materialia*, 1997. 36(5) (1997), 535-541. doi: 10.1016/S1359-6462(96)00418-6.
- [49] P. Wang, B. C Mei, X L. Hong, W. B. Zhou, Synthesis of Ti_2AlC by hot pressing and its mechanical and electrical properties. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*. 17(5) (2007)1001-1004. doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60215-5
- [50] T. Cabioch, P. Eklund, V. Mauchamp, Jaouen, Structural investigation of substoichiometry and solid solution effects in $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$. doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.011
- [51] W. Zhou, B. Mei, J. Zhu, X. Hong, Rapid synthesis of Ti_2AlC by spark plasma sintering technique. *Materials letters*.59(1) (2005), 131-134. doi.org/10.1016/j.matlet.2004.07.052.

- [52] J. Schuster, H. Nowotny, C. Vaccaro, The ternary systems: CrAlC, VAlC and TiAlC behavior of H-phases (M_2AlC). *Journal of solid-state chemistry*. 32 (2) (1980), 213-219. doi.org/10.1016/0022-4596(80)90569-1
- [53] Y. Zhang, Z. Sun, Y. Zhou. Cu/Ti₃SiC₂ composite: a new electrofriction material. *Materials Research Innovations*, 3(2) (1999), 80–84. doi :10.1007/s100190050129.
- [54] L. Peng. Fabrication and properties of Ti₃AlC₂ particulates reinforced copper composites. *Scripta Materialia*, 56(9) (2007), 729–732. Doi : 10.1016/j.scriptamat.2007.01.027.
- [55] W. J. Wang, V.Gauthier-Brunet, G.P.Bei, G. Laplanche, J.Bonneville A. Joulain, S. Dubois Powder metallurgy processing and compressive properties of Ti₃AlC₂/Al composites. *Materials Science and Engineering*. 530 (2011) 168-173. doi.org/10.1016/j.msea.2011.09.068.
- [56] S. Amini, C. Ni, M. W. Barsoum. Processing, microstructural characterization and mechanical properties of a Ti₂AlC/nanocrystalline Mg-matrix composite. *Composite Science and Technology*, 69 (3-4) (2009). 414-420.
- [57] S. Amini, M.W. Barsoum. On the effect of texture on the mechanical and damping properties of nanocrystalline Mg-matrix composites reinforced with MAX phases. *Material Science and Engineering*, 527 (16-17) (2010),3707-3718.
- [58] H. Zhenying, Z. Hongxiang, A. Mingxing, W. Yi, Z. Hongbing. Pressureless Sintering and Properties of Cu/Ti₃AlC₂ Composites *Key Engineering Materials Vols 368-372* (2008) 998-1000. Doi: 10.4028/www.scientific.net/ KEM. 368-372.998.
- [59]. K. Dash, A. Dash. In-situ formation of 2D-TiC_x in Cu- Ti₂AlC composites: an interface reaction study. *Materials letters* 284 (2021) 128935. doi :10.1016/j.matlet.2020.128935.
- [60] L. CAI, Z. Huang, W. Hua, S. Haoa, H. Zhaia, Y. Zhou. Fabrication, mechanical properties, and tribological behaviors of Ti₂AlC and Ti₂AlSn_{0.2}C solid solutions.

Deuxième Partie : Résultats expérimentaux et discussions

Chapitre II

Procédures et techniques expérimentales

Chapitre II

Procédures et techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons les procédures expérimentales, les matières premières et techniques de caractérisations utilisées dans le cadre de ce travail. Les protocoles de synthèse de la phase MAX Ti_2AlC , de synthèse de la solution solide de Ti_2AlC contenant du Cu et sur l'attaque chimique sélective seront exposés. Nous présenterons également les méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées, à savoir la DRX, la MEB-FEG et la MET et spectrométries associées ainsi que la technique d'analyse par OCP et ICP-OES.

II.1. Méthodes d'élaboration

II.1.1. Synthèse des phases MAX Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 par frittage naturel

Les phases MAX étudiées dans ce travail sont le Ti_2AlC et le Ti_3AlC_2 , synthétisées en suivant un protocole bien optimisé au laboratoire et qui sera détaillé dans ce qui suit. Les poudres métalliques initiales utilisées sont des poudres commerciales de titane (Ti pur à 99.5%, <45 μm), d'aluminium (Al pur à 99.5% environ 44-49 μm) et de carbure de titane (TiC pur à 99.5% et 2-4 μm). * ont été préparés et homogénéisés au Turbula® pendant 30 mn dans un conteneur en plastique contenant de petites billes d'acier afin d'obtenir un mélange intime. Ils sont ensuite comprimés manuellement dans des tubes en verre et mis sous vide grâce à une pompe à vide tirant pendant 24h. Après quoi, les tubes sont scellés à l'aide d'un chalumeau permettant ainsi de maintenir les échantillons sous vide et préserver l'aluminium même à très haute température. Ces tubes sont recouverts de nitrure de bore (BN) et mis dans des creusets en graphite pour subir le traitement thermique.

Le traitement thermique se fait sous argon dans le four Nabertherm VHT8/22GR, lequel permet de réaliser des traitements thermiques sous atmosphère contrôlée (sous argon ou sous vide) à de très hautes températures (jusqu'à 2400°C). La montée en température est assurée grâce à un résistor en graphite, les mesures thermiques sont réalisées par des thermocouples S et des pyromètres. L'intérieur du four est thermiquement isolé par des feuilles en graphite. Pour éviter les dangers de très hautes températures, le four est équipé d'un système de sécurité assurant le refroidissement des parois externes et des zones les plus sensibles. Il est aussi équipé d'un petit tableau de commande électronique de type Siemens API H 700 permettant ainsi l'insertion des paramètres du cycle thermique souhaité et de son exécution automatique.

Le frittage est réalisé à 1500°C pendant 4 heures, sous une pression de 80MPa et des vitesses de chauffe et de refroidissement de l'ordre de 10°C/min pour le Ti_2AlC . Pour le Ti_3AlC_2 , le traitement est fait à 1450°C pendant 2 heures sous une pression atmosphérique s'exerçant sur les parois du tube préalablement scellé et mis dans le four Nabertherm VHT8/22GR.

A l'issue du traitement thermique, le matériau est récupéré et le verre collé à sa surface est enlevé en utilisant une meuleuse. On obtient ainsi un massif d'une densité assez faible, ce qui nous facilite sa transformation en poudre par simple limage.

II.1.2. Synthèse de la phase MAX Ti_2AlC par compression isostatique à chaud (CIC ou HIP pour *Hot Isostatic Pressing*)

Le même mélange de poudres (1,23Ti+1,05Al+0,77TiC), préparé en suivant le même protocole décrit récemment, a été suivi sauf que la réalisation des compactés par compression uniaxiale à froid sous 200 bars est nécessaire. A l'issue de cette étape, les compactés sont mis à l'intérieur de tubes en verre au fond desquels on a préalablement mis des débris de verre (voir Fig. II.1). Après une mise sous vide pendant 24 heures, les tubes sont scellés, enrobés de papier graphite et déposés dans des creusets en graphite (en mettant du BN sur chaque surface du graphite).

L'encapsulation des échantillons avec des matériaux déformables à la température de frittage assure la transmission de la pression isostatique appliquée aux particules de poudres et en combinant cette compression à l'effet de la chaleur, ce procédé permet une meilleure densification et l'élimination des porosités ouverte ou fermée.

Le four HIP utilisé au cours de ce travail est une presse de type ACB-Gec Alsthom permettant d'atteindre des températures de 2000°C et une pression de 1800 bars. Une fois que toutes les préparations sont terminées et que le creuset contenant l'échantillon est mis dans le four, les paramètres du traitement thermique (cycles (Pression, temps) et (Température, temps)) sont insérés dans le programme de pilotage qui contrôle le four via un régulateur de type Eurotherm Invensys.

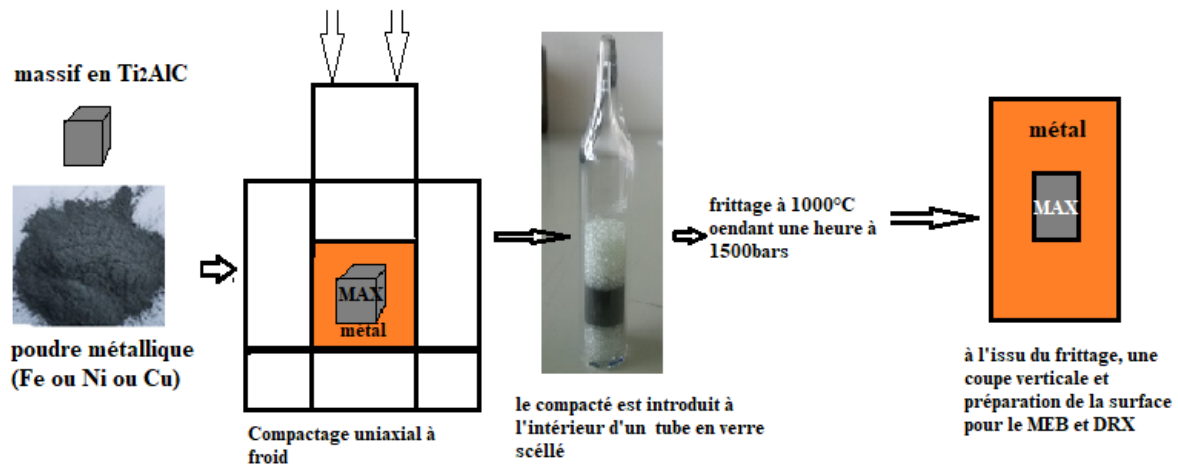


Figure II.1 : Etapes de préparation des échantillons

II.1.3. Caractérisation de la phase MAX Ti_2AlC synthétisée

Afin de s'assurer qu'on a bien produit les phases MAX ciblées, à savoir le Ti_2AlC et le Ti_3AlC_2 , des analyses par diffraction des rayons X et des observations par microscopie électronique à balayage des poudres obtenues sont réalisées. La DRX permet d'identifier la phase MAX et les observations MEB sont faites dans le but de révéler les microstructures lamellaires et vérifier leur homogénéité.

Sachant que la propriété de résistance à la corrosion et à l'oxydation de ces phases dans les milieux acides est très importante pour la suite de ce travail de recherche, nous avons effectué des tests électrochimiques sur les matériaux massifs Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 synthétisés.

II.1.4. Co-broyage des mélanges pulvérulents Ti_2AlC -Cu et Ti_3AlC_2 -Fe

Les mélanges de poudres Ti_2AlC -40%Cu (%vol) sont préparés et ont subi un broyage vibratoire à haute énergie. Le broyage se fait par répétition pendant deux heures d'un cycle d'alternance entre temps actif et temps d'arrêt (2 mn actif / 6 mn pause). Cette technique est

conçue pour éviter l'élévation de la température à l'intérieur de la jarre ; ce qui peut provoquer la décomposition de la phase MAX et son oxydation. Le broyage a été effectué sous argon, avec un rapport de masse (bille/poudre) égale à 5, la fréquence de vibrations du broyeur est de l'ordre de 14 Hz.

Le mélange Ti_3AlC_2 -40%Fe est broyé sous argon dans un broyeur planétaire pendant 20 minutes ($V=300$ tr/min) suivi d'un compactage à froid sous 450 MPa pour former une pastille résistante et manipulable. L'échantillon vert a été placé entre deux électrodes connectées à une source puissante de courant électrique (jusqu'à 100 Ampères). Le frittage SPS (Spark Plasma Sintering) est réalisé sous vide primaire et sous argon afin d'éviter l'oxydation de l'échantillon lors du traitement thermique.

Dans le tableau II.1, nous donnons les caractéristiques des poudres de Cu et de Fe utilisées.

Tableau II.1 : caractéristiques des poudres de Fe et Cu utilisées

Poudre	Provenance	Pureté	Taille
Fe	Alfa Aesar	99.5%	< 200 mesh
Cu	Lifco	99.5%	~1 μ m

II.1.5. Frittage des compactés des mélanges de poudres Ti_2AlC -Cu broyés

A partir des mélanges broyés, nous avons réalisé des pastilles par compactage uniaxial à froid sous une pression de 200 bars. A l'issue de cette opération, les échantillons sont placés dans des nacelles en céramique à l'intérieur du four Nabertherm. Le frittage est ensuite réalisé à différentes températures 700°C, 760°C et 800°C sous une atmosphère d'argon.

Après les traitements thermiques, les produits frittés sont récupérés pour être de nouveau réduits en poudre à l'aide d'un mortier. La poudre obtenue est analysée par DRX et observée au MEB (après enrobage dans une résine conductrice et un polissage de finition).

II.1.6. Attaques chimiques sélectives

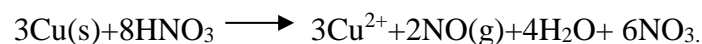
L'ensemble des attaques chimiques sélectives réalisées au cours de ces travaux sont faites en utilisant l'acide nitrique HNO_3 et l'acide chlorhydrique HCl ayant les concentrations respectives de 14 mol/L et 12 mol/L. Ces attaques chimiques sélectives ont pour objectif d'éliminer l'excédent de phase métallique dans les matériaux synthétisés MAX/métal par le

principe de dissolution du métal (Cu et Fe) dans l'acide auquel est sensible (HNO₃ et HCl) tout en préservant la phase MAX.

Avant de commencer les attaques chimiques il est nécessaire de bien ajuster, avec précision, la masse des poudres que l'on soumet à cette dissolution ainsi que les masses exactes de métal et de phase MAX mises initialement dans le mélange (avant le traitement thermique de frittage). Après dissolution sélective, la quantité de métal resté, après frittage, sous phase métallique, sera connue par analyse quantitative et celle piégée dans la phase MAX déduite par soustraction de la quantité initiale.

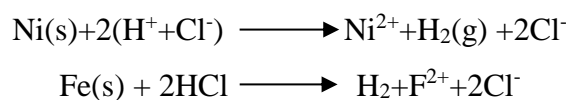
- Attaque chimique sélective par l'acide nitrique HNO₃

L'acide nitrique HNO₃ est un puissant oxydant, généralement utilisé dans le cas des métaux nobles tels que le cuivre et l'argent. Ainsi, on l'a utilisé pour dissoudre sélectivement le cuivre présent dans notre mélange pulvérulent Ti₂AlC-40%Cu (% vol). Une quantité de 60 ml d'acide HNO₃ est versée dans un bécher de 800ml dans lequel on a préalablement placé un pion, par la suite on ajoute le mélange de poudre en petite quantité. Il est utile de mentionner que la réaction se fait à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant réglé à une faible vitesse de rotation et température moyenne. La réaction est maintenue pour une durée 15 minutes, suffisante pour dissoudre la totalité du métal. Nous avons remarqué aussi qu'elle est accompagnée d'un dégagement d'un gaz rouge-orangé qui est le monoxyde d'azote NO qui s'oxyde rapidement en présence de l'oxygène de l'air donnant ainsi NO₂. La réaction de dissolution suit l'équation ci-dessous :



- Attaque par acide chlorhydrique

Pour les mélanges de poudres contenant du fer et du nickel on a utilisé l'acide HCl, on a procédé de la même manière sauf que pour la poudre ayant le nickel la réaction est plus lente, s'étale sur une durée de 3h30min et avec agitation et beaucoup plus au moins pour celle ayant le Fe la réaction dure une heure. Les réactions suivent les équations suivantes



- Récupération de la phase MAX par filtration sous vide

Pour récupérer la phase MAX et le soluté, nous avons effectué une filtration sur Buchner, en utilisant une trompe à eau branchée à un robinet d'eau qui coule sous une pression assez importante. En même temps elle est reliée à la fiole jaugée par l'intermédiaire d'un tuyau. La fiole est fixée au bâti de la paillasse à l'aide d'une pince trois-doigts comme le montre la figure II.2. Lorsque tout le liquide du mélange à filtrer est passé dans la fiole on rince la poudre pour éliminer toutes traces d'acide qui peut persister entre les particules, après rinçage, la phase MAX est séchée pendant 24 heures dans une étuve puis pesée de nouveau.

On remarque dans la plupart des échantillons contenant du cuivre ou du fer, que la masse de phase MAX est inférieure à celle mise initialement avant le frittage et l'attaque chimique.

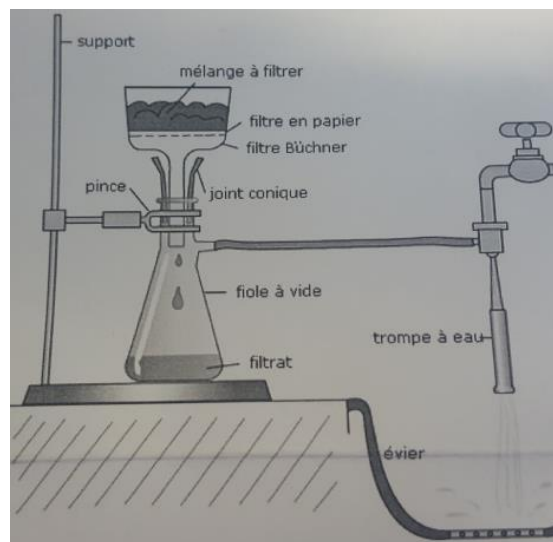


Figure II.2 : Dispositif de filtration sous vide

II. 2. Techniques de caractérisation

II.2.1. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique très classique d'identification et de caractérisation de la structure cristalline des matériaux. Son principe est basé sur l'interaction des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0,1 et 10 Å avec le matériau à analyser. La technique consiste donc à balayer une surface de l'échantillon par un rayonnement X et de récolter les rayons diffractés par la matière.

La condition de diffraction par une famille de plans (hkl) définie par une distance interréticulaire $d_{(hkl)}$ s'exprime par la loi de Bragg :

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

Où θ est l'angle entre la direction du rayonnement X et la surface de l'échantillon, λ est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé.

Les analyses par DRX de nos échantillons ont été réalisées sur un diffractomètre de type Bruker D8 à goniomètre θ - 2θ équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) et d'un détecteur, soit ponctuel (scintillateur) ou linéaire rapide (de type LynxEye).

Le dépouillement des diffractogrammes est effectué au moyen d'un logiciel EVA doté d'une base de données PDF4 (*Powder Diffraction Files*). Le bruit de fond et la raie $K_{\alpha 2}$ du cuivre ont été supprimés pour tous les diffractogrammes.

II.2.1. La microscopie électronique à balayage (MEB) à haute résolution couplée aux analyses EDXS et WDS

Un microscope électronique à balayage équipé d'un canon à électrons FEG (pour *Field Emission Gun*) de type JEOL 7001F-TTLS est utilisé au cours de ce travail. Il est équipé d'un canon à électrons de type Schottky à pointe en tungstène revêtu d'un film d'oxyde de zirconium ZrO. Cette source procède par amplification à l'extraction des électrons par l'application d'un champ électrique intense en pointe de cathode. Le canon peut fonctionner entre 0,2 et 30 kV et jusqu'à 0,01 kV. Ce qui permet d'atteindre une résolution de 1,2 nm à 30 kV en mode électrons secondaires. Ce microscope est équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés et d'une sonde EDX-S d'Oxford Instruments et d'une sonde WDS du même fabricant permettant l'analyse quantitative des éléments les plus légers C, O et N.

- Les microanalyses par EDXS

Le microscope JEOL 7001F-TTLS utilisé est couplé à un spectromètre EDXS, de type Oxford Xmax50, qui permet la détection rapide et simultanée des éléments entre le béryllium et l'uranium. Le dosage des éléments de numéro atomique $Z \geq 11$ se fait avec une précision de 0,1 % en masse.

Les émissions électroniques et électromagnétiques utilisées pour nos caractérisations sont :

- **Les électrons rétrodiffusés** : ce sont des électrons d'une énergie E_r proche de celle des électrons primaire E_0 . De ce fait, plus une zone contient des atomes lourds, plus elle réémet davantage d'électrons rétrodiffusés que les zones contenant des atomes plus

légers et apparaît donc plus brillante. L'exploitation de ce mode d'observation permet ainsi d'obtenir des micrographies à contraste de couleur relatif.

- **Les électrons secondaires** : ce sont des électrons à faible énergie issus du fait que les électrons primaires cèdent une partie de leur énergie aux électrons faiblement liés et qui se font éjecter des atomes de l'échantillon. Ils se caractérisent d'une énergie qui ne dépasse pas 50eV. De ce fait, seuls les électrons secondaires émis par les couches atomiques superficielles de l'échantillon parviennent à émerger. Le mode électrons secondaires permet d'obtenir des micrographies de la topographie de la surface avec une grande résolution.
- **Les rayons X caractéristiques (photons X)** : l'éjection des électrons d'une couche interne de l'atome, donne naissance à une lacune rapidement comblée par un électron provenant d'une couche supérieure. La différence entre les deux niveaux d'énergie (celle de l'électron éjecté et de celui qui transite vers la lacune pour le remplacer) se traduit par une émission d'un photon X ou d'un électron Auger. Les photons X émis ont des énergies caractéristiques de chaque élément chimique et de chaque transition électronique. L'énergie du photon X ainsi produit permet d'identifier l'élément chimique ainsi que la transition électronique qui s'en est produit. La sélection, sur le spectre des rayonnements X, des pics d'énergie permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques dans la zone sondée. C'est le principe de la spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X caractéristiques.
- **Les microanalyses par spectrométrie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDS)** :

Pour des analyses quantitatives haute résolution et un dosage des éléments de numéro atomique $Z \leq 4$ tel que O, N et C, un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS pour Wavelength Dispersive Spectrometer) de type Oxford Wave, couplé au MEB-FEG Jeol 7001F-HLS, a été utilisé. Ce spectromètre est d'une très grande précision pouvant atteindre 0,01% en masse.

Le spectromètre, solidaire à la colonne du MEB-FEG, est constitué de deux parties (Fig. II.3):

- Une partie mécanique comprenant un cristal monochromateur et un compteur proportionnel à gaz.
- Une chaîne électronique pour le traitement du signal.

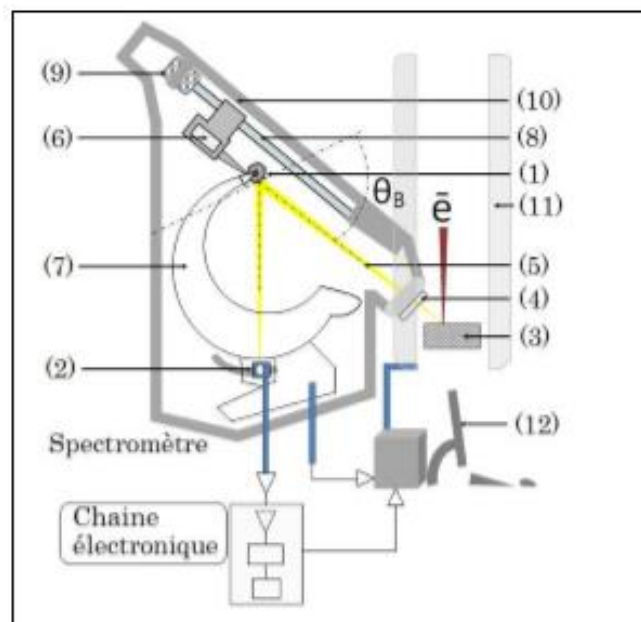
Le cristal monochromateur (1) est en forme de tourelle constituée de six cristaux de différentes natures. Il détecte les rayonnements X émis par l'échantillon (3) suite à l'interaction

avec le faisceau électronique primaire (\bar{e}). Le faisceau X (5) étant polychromatique, il est filtré pour en extraire les rayonnements X caractéristiques relatifs à chaque élément chimique. Cette sélection est obtenue par dispersion de longueur d'onde. Selon la longueur d'onde λ^* du rayonnement X caractéristique relatif à l'élément chimique à quantifier, le cristal monochromateur se met en position de diffraction (angle de Bragg θ_B) en exposant le cristal et la famille de plans (hkl) correspondants à θ_B et à λ^* associés.

Pour cette configuration de distance inter-réticulaire $d(hkl)^*$ et d'angle d'incidence θ_B , seuls les rayonnements de longueur d'onde λ^* telle que :

$$2 d(hkl)^* \sin \theta_B = n \lambda^*$$

sont diffractés vers le compteur proportionnel à flux gazeux (2). Le rayonnement X diffracté ionise le gaz dans le compteur et celui-ci émet une charge électrique proportionnelle à l'énergie du photon X incident. Le signal électrique est transmis à la chaîne électronique pour amplification et traitement numérique.



- | | | | |
|---|-----------------------------|----|---|
| 1 | Cristal monochromateur | 7 | Mécanisme de déplacement |
| 2 | Compteur proportionnel | 8 | Tige filetée |
| 3 | Échantillon | 9 | Moteur |
| 4 | Fenêtre transparente aux RX | 10 | Coque du spectromètre |
| 5 | Faisceau de rayonnements RX | 11 | Colonne du MEB |
| 6 | Encodeur optique | 12 | Ordinateur de commande et d'acquisition |

Figure II.3 : Schéma du principe WDS

II.2.2. La microscopie électronique à transmission (MET)

C'est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est transmis à travers l'échantillon suffisamment aminci pour qu'il soit transparent aux électrons. Les effets d'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon donnent naissance à une image dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. Les images obtenues ne sont généralement pas explicites et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique et de logiciels développés à cet effet.

Le microscope électronique est constitué d'une source d'électrons, de lentilles électromagnétiques et d'un détecteur d'électrons. L'échantillon très mince est placé sur le parcours du faisceau d'électrons concentré sur l'échantillon qui le modifie selon sa forme et sa nature et imprime ainsi son image (Fig. II.4). Le faisceau transmis est ensuite agrandi par d'autres lentilles puis détecté, par exemple par fluorescence, il permet ainsi d'agrandir l'image de l'échantillon mince jusqu'à des résolutions atomiques.

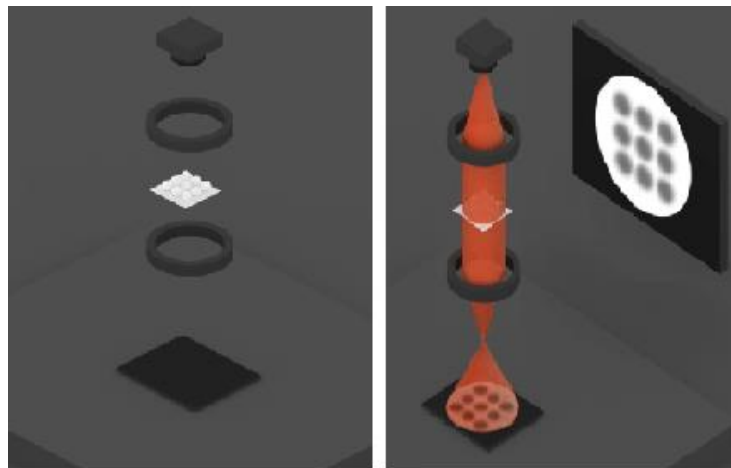


Figure II.4: Principe de fonctionnement du MET

Un autre mode de fonctionnement est permis : c'est le balayage de l'échantillon par le faisceau d'électrons. Cette option (STEM pour Scanning Transmission Electron Microscopy) permet d'obtenir une image d'une zone assez large en la balayant (Fig. II.5).

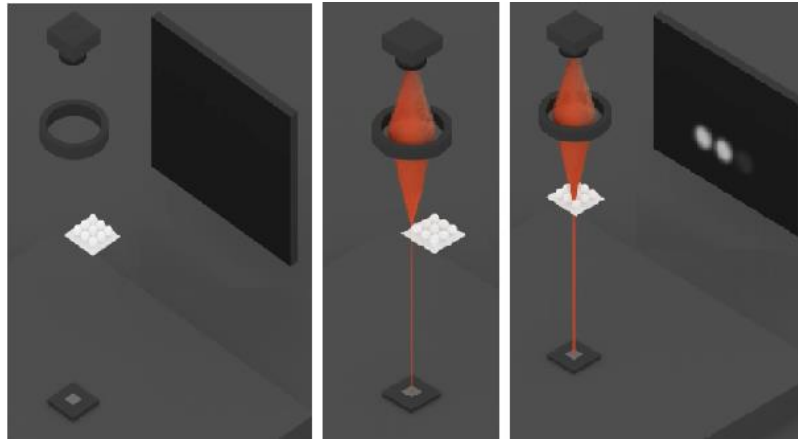


Figure II. 5 : Principe du fonctionnement par balayage STEM

On peut aussi mesurer les caractéristiques du faisceau transmis en chaque point de l'échantillon ; on peut mesurer la perte d'énergie des électrons (EELS pour *Electron Energy Loss Spectrometry*) en utilisant un prisme magnétique qui dérive le faisceau transmis. Plus la déviation est grande plus le faisceau perd de l'énergie (Fig. II.6). La mesure de cette déviation permet de caractériser les différentes zones qui existent et il est ainsi possible d'identifier la nature chimique des atomes autour de la zone sondée.

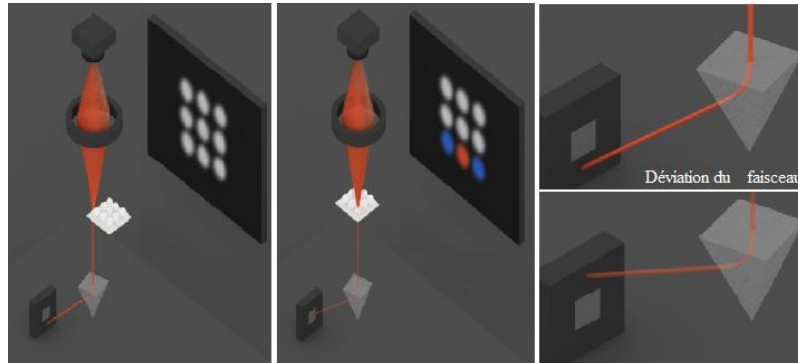


Figure II. 6 : Principe de mesure de perte d'énergie d'électrons EELS.

Les deux principaux modes d'imagerie en microscopie conventionnelle sont les modes champ clair et champ sombre (Fig. II.7). Le contraste dans les images observées dans ces deux modes est lié au phénomène de diffraction. En effet en plaçant un diaphragme objectif dans le plan focal image de lentille objective autour d'une tâche dans le cliché de diffraction, on obtient soit des images champ clair soit des images champs sombre.

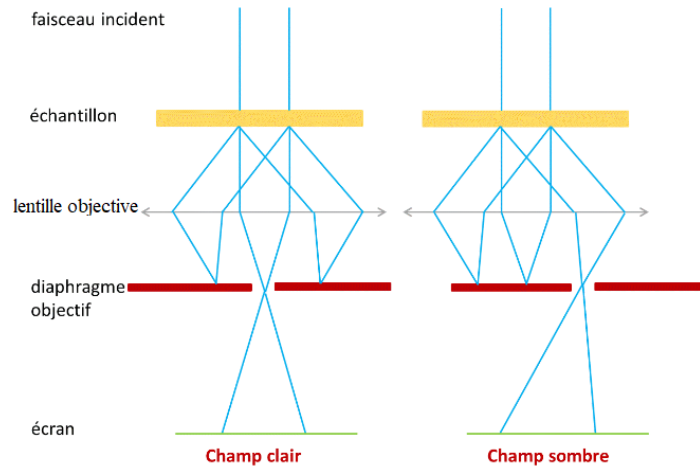


Figure II.7: Les deux modes d'imagerie : mode champ clair et mode champ sombre

Le Microscope Electronique en Transmission (MET) utilisé de ce travail est le Talos F200S G2 de marque Thermo Fisher Scientific. C'est un microscope à haute résolution équipé d'un détecteur STEM-HAADF (contraste Z) et d'un système de microanalyse EDS (spectrométrie des rayons X par dispersion d'Énergie). Le Talos fonctionne à 200 kV avec une résolution de 0,14 nm en mode STEM-HAADF et une limite d'information de 0,10 nm en mode MET.

II.2.3. Préparation des lames pour les observations TEM par MEB-FIB

Outre les techniques conventionnelles de préparation des échantillons de MET qu'il n'est pas nécessaire de rappeler ici, la sonde ionique focalisée FIB (pour *Focused Ion Beam*) est l'association d'un Microscope Electronique à Balayage MEB-FEG et d'un Faisceau d'Ions Focalisé FIB et pourvu de différents dispositifs annexes. Cet équipement, extrêmement utilisé dans les technologies et l'industrie du semi-conducteur et de la micro-électronique, vient également s'inscrire dans les moyens d'analyse nécessaires dans le domaine de la physique.

Cet outil offre ainsi la possibilité de sélectionner très précisément une région, permet le dépôt de couches de métallisation ou de passivation qui protégera la surface sélectionnée. En effet, contrairement au MEB, le FIB est un instrument destructif ayant un canon ionique qui émet un faisceau d'ions de gallium Ga^+ suffisamment accélérés qui sont capables d'arracher des atomes de l'échantillon. Le positionnement précis du faisceau d'ions rend alors possible la réalisation d'un motif ayant la forme désirée par pulvérisation alors que le faisceau d'électron permet d'imager l'abrasion et d'observer le motif, le dépôt ou la coupe en profondeur. Sur la figure II.8, nous montrons le principe d'une découpe d'une lame faite par un FIB.

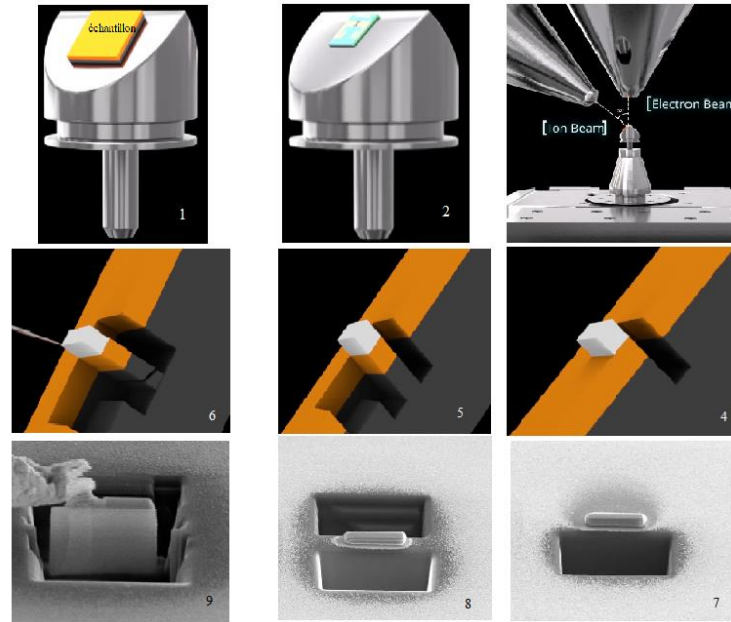


Figure II.8 : Étapes de préparation d'une lame FIB pour les analyses TEM.

1 et 2 : Le porte échantillon est conçu avec deux faces inclinées de 45° , sur l'une d'elle est placé l'échantillon dont on découpe la lame et l'autre porte l'accessoire qui va recevoir la lame et où on finira son affinement.

3 : Découpage de la lame par arrachement de la matière avec du gaz Ga^+ à haute énergie.

4 et 7 : Arrachement de la matière d'un côté, sachant que la surface de la lame à préparer est préalablement recouverte de platine afin de la préserver la surface de l'agressivité du gaz Ga^+ .

5 et 8 : Arrachement de la matière dans l'autre côté de la lame.

6 et 9 : Récupération de la lame en utilisant le manipulateur.

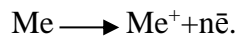
II.3. Caractérisation électrochimique par mesure du potentiel libre E_0 dans différents milieux acides

Pour en savoir plus sur la résistance et le comportement de la phase MAX Ti_2AlC , dans les milieux agressifs tels que les acides HCl , HNO_3 et H_2SO_4 , nous avons effectué des tests électrochimiques de mesure de potentiel libre E_0 pendant 24 heures.

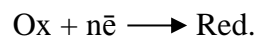
Ajoutant que, propriété de dissolution du métal dans l'acide est celle qu'on va utiliser, pour éliminer du métal du mélange pulvérulent

La corrosion aqueuse s'opère dans les milieux humides, comme par exemple dans l'eau de mer (H^+ , Na^+) et les milieux acides (H^+). Ce type de corrosion est généralement dû à plusieurs phénomènes tel que : la dissolution des métaux dans l'eau, apparition de pile électrochimique et existence d'un gradient de concentration.

Lorsqu'un métal de valence est plongé dans un milieu conducteur, des ions Me^+ passent dans la solution tandis que dans le métal apparaissent des charges négatives. Le passage des ions Me^+ est limité dans le temps car pour quitter le métal, ces ions doivent vaincre la répulsion des ions qui sont déjà dans la solution et l'attraction des électrons en excès qui chargent négativement le métal. La corrosion aqueuse correspond donc à un passage d'ions métalliques en solution suivant une réaction d'oxydation :



Cette réaction exige la présence d'un oxydant Ox susceptible de capter les électrons, ce qui donne lieu à une réaction de réduction :



La réaction de corrosion du métal se traduit donc par le bilan : $M + Ox \longrightarrow Me^+ + Red.$

Dans un milieu acide la réaction d'oxydation se traduit par : $M + nH^+ \longrightarrow Mn^+ + n/2H_2.$

Dans un milieu neutre ou basique la relation d'oxydation se traduit par



Pour nos essais, trois échantillons de Ti_2AlC , de dimensions similaires (10x10x4mm) ont été découpés, puis enrobés dans la résine, en prenant soin de planter une tige métallique dedans, d'une façon que cette (tige) dernière soit en contact avec la face cachée de la phase MAX. Cette tige est le seul conducteur électrique, tandis que la face libre de Ti_2AlC (en dessous) est mise en contact avec l'électrolyte. Cette surface est préalablement et soigneusement polie en utilisant une suspension d'alumine et une pate diamantée 0.25 μm pour la finition, puis lavée avec de l'éthanol dans un bain à ultrason et enfin rincée dans de l'eau distillée puis séchée.

Les tests de mesure du potentiel en circuits ouverts ont été effectués sur un potentiostat/galvanostat PGP 201 contrôlé par le logiciel PowerSuite. Une électrode Hg/Hg_2Cl_2 est choisie comme une électrode de référence, les solutions acides utilisées ont été préparées avec des concentrations 10% d'acide en volume de la solution. Le schéma de la figure II.9 illustre le principe de déroulement des tests électrochimiques de mesure du potentiel libre E_0 .

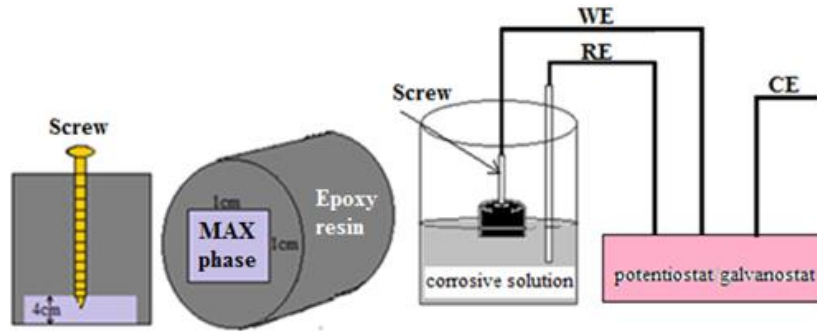


Figure II.9 : Schéma du montage des échantillons dans la cellule électrochimique.

II.4. Analyse quantitative du filtrat par la méthode de spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif ICP-OES (ICP-Optical Emission Spectrometry)

L'analyse par ICP-OES est une technique d'analyse élémentaire qualitative et quantitative ; elle se base principalement sur le fait que lorsque les électrons des atomes excités (ionisés) retournent à l'état initial, une émission de photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément qui se produit. La lumière émise dans ce cas par le plasma est analysée par un ou plusieurs monochromateurs et/ou par un polychromateur. Ainsi la lumière détectée est mesurée puis comparée à celle d'un étalon analysé dans les mêmes conditions.

ICP-OES est un appareil de très grande souplesse et permet d'analyser des échantillons liquide aqueux, solvants organiques et solution chargées en sels dissous, il permet aussi l'analyse de 70 éléments.

Dans notre cas, cette technique nous a permis d'identifier et de quantifier les ions de Ti^{4+} , Al^{3+} , Cu^{3+} et Fe^{2+} présents dans nos filtrats. Pour le bon fonctionnement des expériences et pour obtenir des résultats plus fiables, il est nécessaire de diluer la solution 1000 fois afin que la concentration soit inférieure à 5g/L, concentrations pour lesquelles la fiabilité de la mesure est la plus importante.

II. 5 Caractérisation du comportement tribologique

La tribologie est la science qui étudie les phénomènes susceptibles de se produire entre deux systèmes matériels en contact, immobiles ou animés de mouvements relatifs. Ce terme recouvre, entre autres, les domaines du frottement, de l'usure, de l'étude des interfaces et de la lubrification.

L'analyse des propriétés de friction et d'usure des matériaux à des températures élevées revêt de plus en plus d'importance, en particulier pour le développement et le contrôle qualité des pièces des moteurs à combustion et des installations électriques.

Le tribomètre utilisé pour nos essais est de type CSM fabriqué par Anton Paar en Suisse, de configuration bille-en- disque avec un mouvement rotatif, pouvant fonctionner à haute température (Fig. II.10). Ce qui permet d'étudier le frottement en évaluant son coefficient et le taux d'usure à des températures variant de l'ambiante jusqu'à 800°C. Les essais peuvent être réalisés avec ou sans lubrifiant. Aussi on peut varier la charge appliquée de 1 à 10N ainsi que la vitesse de déplacement jusqu'à 20cm/sec.

Les paramètres fixés pour nos tests sont comme suit :

- Nous avons utilisé une bille en acier 100C6, la fréquence de l'appareil est fixée à 15Hz.
- Les charges appliquées sont 5 ou 10N, pour chacune d'entre elle on utilise une vitesse de 10cm/sec puis 20cm/sec.
- Le nombre de cycles est de 1000 cycles.

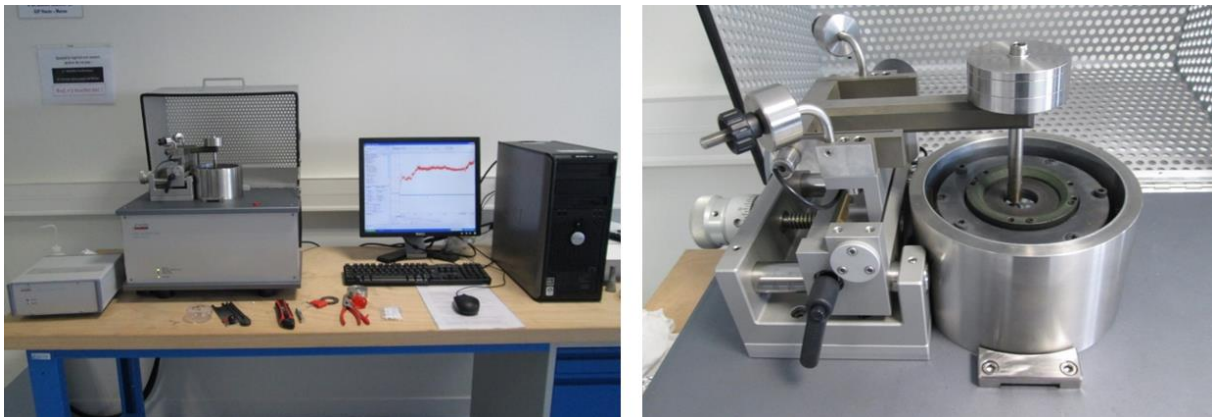


Figure II.10 : Tribomètre CSM à haute température utilisé pour nos essais

Chapitre III

Synthèse et caractérisation de Ti_2AlC et $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{Cu}$

Chapitre III

Synthèse et caractérisation de Ti_2AlC et Ti_2AlC/Cu

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la synthèse et de la caractérisation de la phase MAX Ti_2AlC et ceux de la solution solide $(Ti,Cu)_2(Al,Cu)C$. Des analyses par DRX et affinements Rietveld ainsi que des observations par MEB couplé à la spectrométrie EDXS sont réalisés pour chaque matériau afin de caractériser la structure cristalline, la composition et la microstructure des échantillons.

Dans cette partie, nous avons synthétisé la phase MAX Ti_2AlC par deux méthodes différentes : le frittage naturel dans le four Nabertherm et le frittage sous charge HIP (pour *Hot Isostatic Pressing*) dans la presse GEC-Alstom. Le frittage naturel est réalisé à une température de $1500^{\circ}C$ et a permis l'obtention d'un matériau friable et facile à réduire en poudre. Cette poudre est utilisée pour la synthèse du matériau recherché, à savoir la phase $(Ti_2Cu)_2(AlCu)C$.

La deuxième méthode de synthèse utilisée est le frittage sous charge, elle a permis l'obtention d'une phase MAX Ti_2AlC assez dense qu'on a utilisée pour étudier son comportement dans des milieux acides.

Des échantillons en poudres Ti_2AlC -40%Cu ont été préparés. Ces mélanges ont été broyés et compactés à froid sous une pression de 200 bars puis frittés à différentes températures : $700^{\circ}C$, $760^{\circ}C$ et $800^{\circ}C$ pendant deux heures et sous atmosphère d'argon. L'objectif de travailler avec plusieurs températures est de mieux optimiser le taux de substitution des atomes d'Al et de Ti par ceux de Cu dans la phase MAC Ti_2AlC .

Afin d'optimiser le comportement et la résistance de Ti_2AlC à l'oxydation dans les milieux acides, nous avons préparé des échantillons à partir de Ti_2AlC dense synthétisée par HIP pour les mesures de potentiel libre E_0 et pour les tests de polarisation. Les différents milieux acides choisis sont H_2SO_4 , HCl et HNO_3 . Le principe est d'identifier l'acide qui dissout complètement le cuivre métallique et qui n'attaque pas la phase MAX. Les tests révèlent que la phase MAX Ti_2AlC résiste très bien à l'acide HNO_3 et d'après la littérature il dissout

parfaitement le cuivre. Par la suite les matériaux $(TiCu)_2(AlCu)C-Cu$ issus des différents traitements ont subi des attaques chimiques sélectives à l'acide HNO_3 de concentration 65%. Des analyses du filtrat par ICP-OES sont réalisées. Elles permettent de déterminer la concentration des ions de Cu^{2+} , de titane Ti^{4+} et d' Al^{3+} et de déduire le taux de substitution de l'Al et du Ti par le Cu et le taux de la dissolution de la phase MAX $Ti_2Al_{1.05}C_{0.77}$. Après filtration, la poudre de solution solide $(Ti_2Al_{1.05}C_{0.77} + Cu)$ est récupérée et analysée par DRX, puis observée par MEB/FEG et MET.

III.1. Elaboration par frittage naturel et caractérisation de Ti_2AlC

La phase MAX Ti_2AlC est synthétisée à partir d'un mélange de poudres de stœchiométrie 0,77:1,23:1,05 pour les constituants $TiC_{0.82}$, Ti et Al respectivement. Ce mélange est fritté à une température de $1500^\circ C$ pendant 4 heures sous argon. Après frittage, l'échantillon poreux obtenu est réduit en poudre puis tamisé afin de garder une poudre de granulométrie homogène en taille de grains. La poudre issue du tamisage est ensuite caractérisée par DRX et MEB.

Le diffractogramme, l'affinement Rietveld (en utilisant le logiciel MAUD) correspondant et les micrographies de la poudre de Ti_2AlC sont reportés dans les figures III.1, III.2 et III.3 respectivement.

Les analyses DRX montrent que la poudre synthétisée par frittage naturel contient majoritairement du Ti_2AlC . Les analyses Rietveld montrent que la poudre est en fait constituée de 99,33% vol. de Ti_2AlC et 0,66% vol. de TiC .

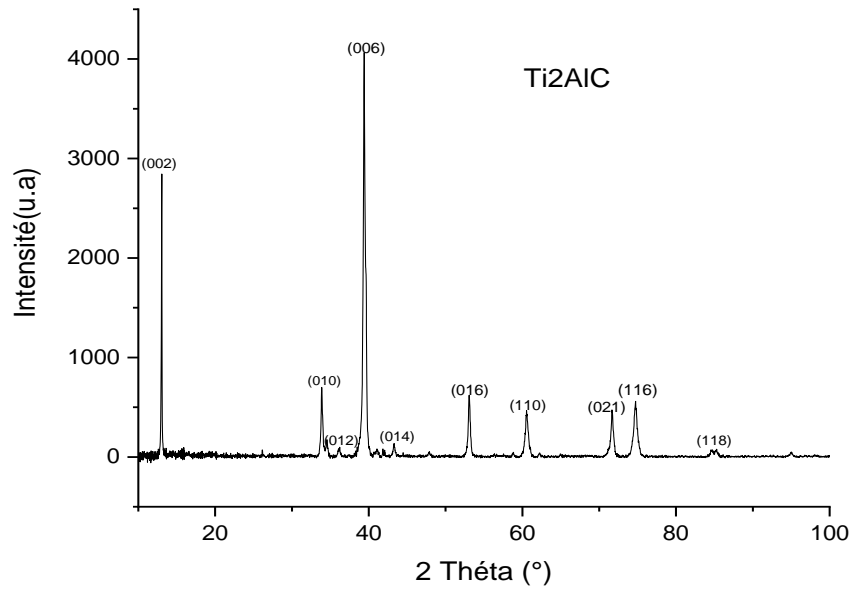


Figure III.1 Diffractogramme de la poudre de Ti_2AlC élaborée par frittage naturel.

La Table III.1 regroupe les paramètres de maille a et c des phases présentes ainsi que leur fraction volumique. Les paramètres de maille a et c théoriques de la phase Ti_2AlC sont respectivement 3.058 \AA et 13.645 \AA [1]. Les paramètres de maille déterminés expérimentalement sont donc en bon accord avec les valeurs théoriques.

Table III.1 : Paramètres de maille et fraction volumique des phases présentes après frittage naturel.

Phases	Paramètre a (Å)	Paramètre c (Å)	Fraction volumique
Ti_2AlC	$3,0592 \pm 4. 10^{-4}$	$13,658 \pm 2. 10^{-3}$	99,5%
TiC	4,30	/	0,5%

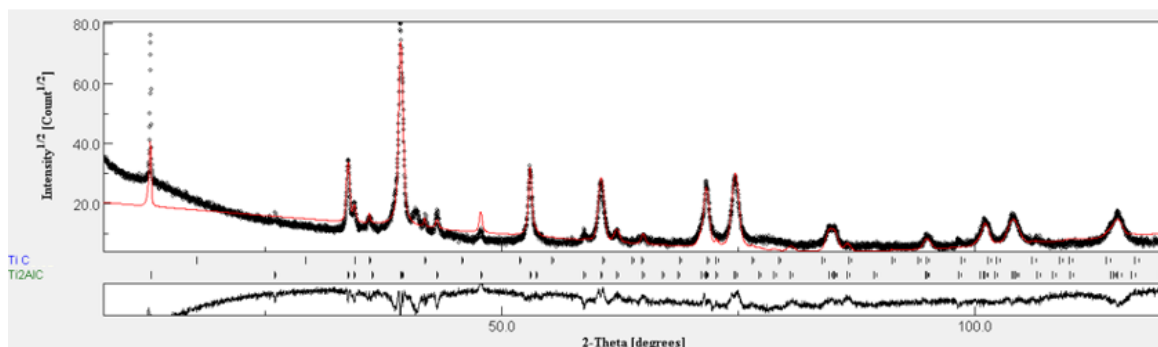


Figure III.2: Affinement Rietveld du diffractogramme de la poudre de Ti_2AlC synthétisée par frittage naturel.

La micrographie MEB de la figure III.3 montre des agrégats de poudres contenant des particules de tailles différentes. Elles possèdent des arêtes vives comme on les retrouve dans le cas des poudres de matériaux fragiles. Avec un fort grossissement sur l'une des particules, on observe une microstructure lamellaire : c'est la caractéristique principale des phases MAX [2].

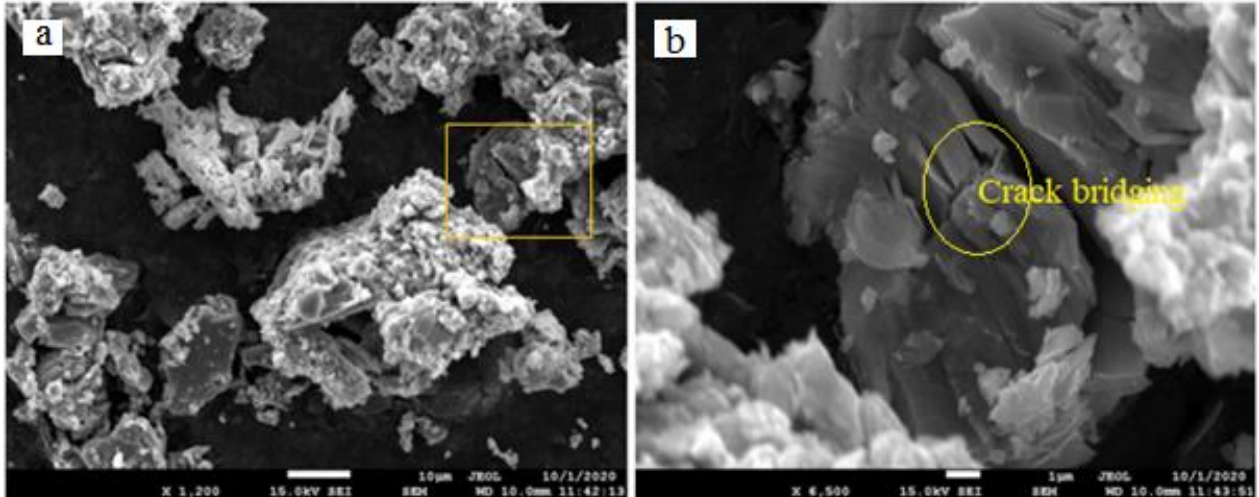


Figure III.3 : (a) Micrographie MEB de la poudre de Ti_2AlC synthétisée par frittage naturel à $1500^{\circ}C$, (b) grossissement réalisé dans la zone encadrée en jaune sur la micrographie (a).

III. 2. Synthèse de Ti_2AlC à l'état massif par frittage HIP

Dans le but d'étudier le comportement de la phase MAX Ti_2AlC dans des milieux agressifs tels que les acides HNO_3 , HCl et H_2SO_4 , nous avons synthétisé Ti_2AlC à l'état massif par frittage réactif sous pression, par compression isostatique à chaud à $1475^{\circ}C$ pendant 4 heures sous une pression de 80MPa. Les étapes de synthèse de Ti_2AlC massif sont expliquées en détail dans le chapitre II.8.1. A partir de cette phase, on a découpé des échantillons qu'on bien poli afin de les observer par MEB et de analyser par DRX. Le diffractogramme et la micrographie de cette phase dense sont représentés dans les figures III.4 et III.5.

La micrographie de la figure III.4 montre un matériau monophasé, plus ou moins dense. Le polissage semble avoir causé l'arrachement de la matière en surface, ce qui a permis d'observer la structure en feuillets de la phase MAX.

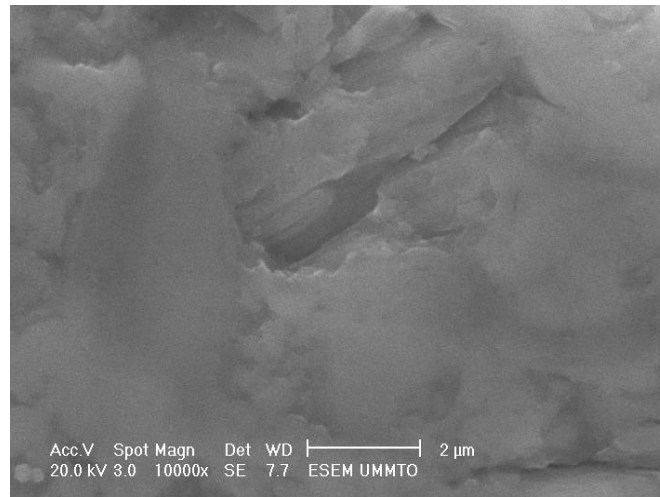


Figure III.4 : Micrographie MEB de Ti_2AlC synthétisée par HIP à $1475^{\circ}C$ pendant 4h.

L'analyse par DRX a permis d'identifier uniquement les pics de la phase MAX Ti_2AlC .

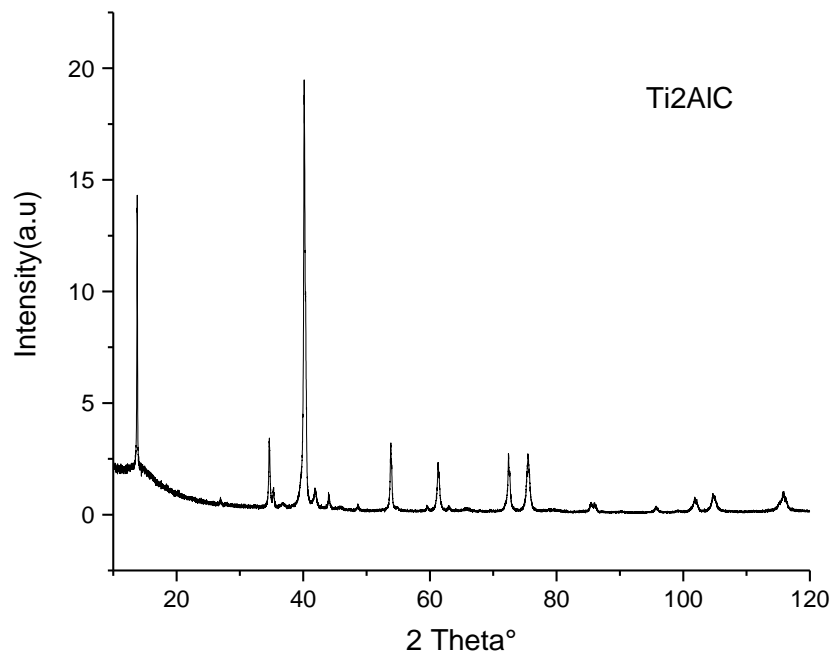


Figure III.5 : Diffractogramme de Ti_2AlC massif élaboré par HIP à $1475^{\circ}C$.

III.2.1 Mesure du potentiel libre E_0 de Ti_2AlC dans différents acides HCl, HNO_3 et H_2SO_4 pendant 24h

Trois échantillons massifs de Ti_2AlC , de dimension $10*10*4$ mm, ont été préparés à partir de la phase MAX synthétisée par HIP. Ils sont enrobés dans une résine non conductrice, à l'exception d'une surface de Ti_2AlC , soigneusement polie, qui reste à découvert. Un tel échantillon est ensuite immergé dans une solution acide.

La potentiométrie est une méthode qui consiste à suivre l'évolution du potentiel libre (en circuit ouvert) en fonction du temps. La différence de potentiel entre la surface de Ti_2AlC au contact de la solution acide et une électrode de référence est mesurée en fonction du temps et en l'absence de courant. Les variations du potentiel libre de corrosion renseignent sur la dégradation ou la passivation de la surface du matériau. Lorsque le potentiel libre diminue au cours du temps, il y a dissolution continue du métal. Lorsque le potentiel libre augmente au cours du temps, il y a passivation du métal par formation d'une couche protectrice. Sur la figure III.4, les variations du potentiel libre (E_0) de Ti_2AlC plongé dans les différents acides étudiés (HCl, HNO_3 et H_2SO_4 à 0.36 mol/l) sont représentées.

Dans les deux acides H_2SO_4 et HCl, le potentiel libre de corrosion de Ti_2AlC diminue puis se stabilise rapidement, passant respectivement de -0.3V à -0.35V et de -0.4V à -0.46V. Ce résultat indique que Ti_2AlC se dissout dans la solution acide.

Par contre dans HNO_3 , on observe une augmentation rapide du potentiel libre dès les premiers instants d'immersion de la phase MAX dans l'acide. Un tel résultat indique la passivation rapide de Ti_2AlC dans le HNO_3 en raison de la formation rapide d'une couche dense d'oxyde à la surface au point de ne pas laisser le temps à la dissolution de se produire [3].

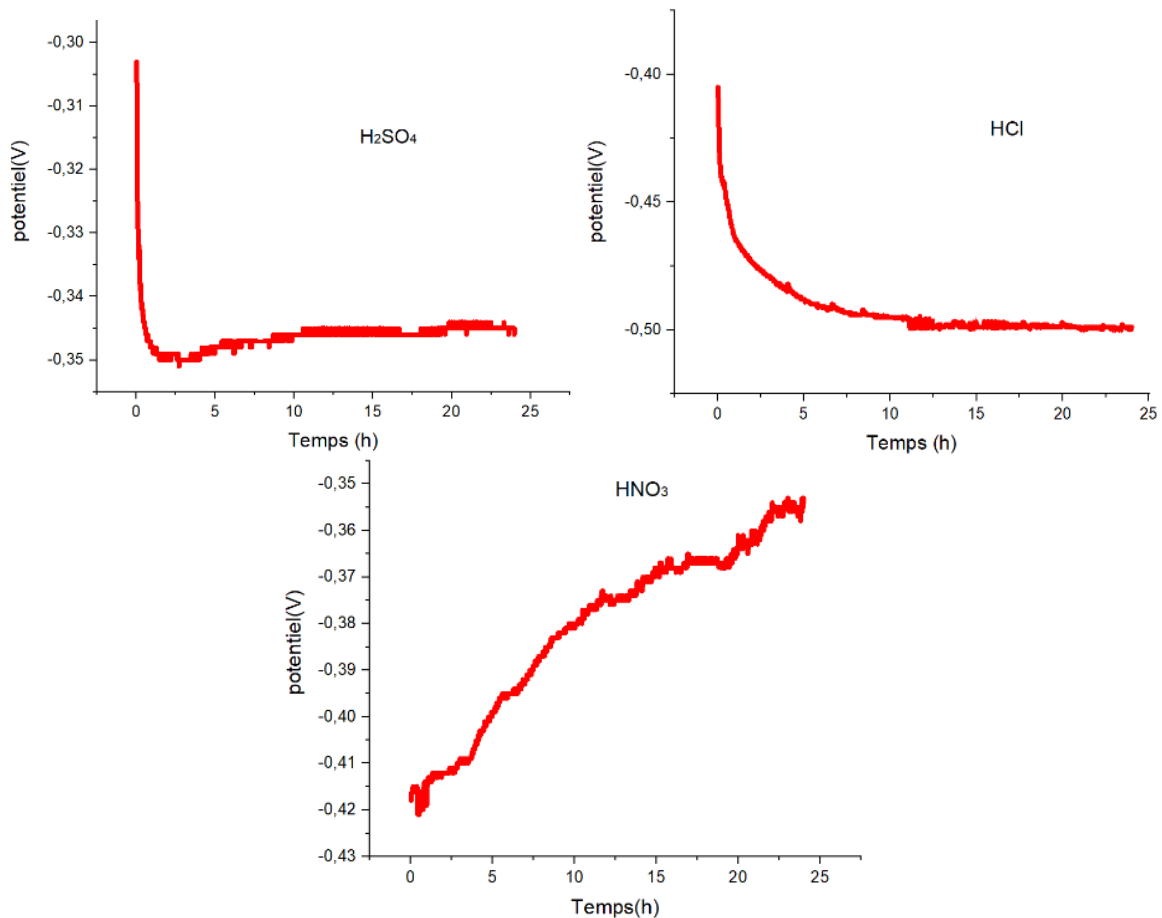


Figure III.6 : Courbes potentiel libre/temps enregistrées sur Ti_2AlC plongé pendant 24h dans H_2SO_4 , HCl et HNO_3 .

Cependant, le déplacement du potentiel libre de corrosion d'un matériau vers des valeurs de potentiel correspondant à des matériaux plus nobles n'est pas toujours corrélé avec une augmentation de la résistance à la corrosion. Il est donc indispensable de mesurer parallèlement la valeur de l'intensité (ou de la densité) de courant de corrosion.

III.2.2 Mesure de la densité de courant de corrosion j_{cor}

Les courbes intensité-potentiel appelées aussi courbes de polarisation globale sont obtenues en faisant varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail dans un intervalle bien défini ($\pm 300mV$ pour nos expériences). La vitesse du balayage utilisée est de $1mV/s$. Elle est suffisamment lente pour assurer la réversibilité des réactions.

L'ensemble des courbes $\text{Log } |j| = f(E)$ enregistrées après immersion de Ti_2AlC dans les trois acides est caractéristique de ce qui est obtenu dans le cas d'un métal. La partie gauche de la caractéristique correspond au domaine cathodique (réduction) tandis que la partie droite

correspond au domaine anodique (oxydation). Dans le cas des solutions de H_2SO_4 et de HCl , on observe sur les figures III.7 et III.8 un décalage du point de corrosion (E_{corr} , j_{corr}) vers les faibles valeurs. La densité de courant de corrosion « j_{corr} » et le potentiel de corrosion « E_{corr} » sont déterminés graphiquement à partir de la courbe $\log |j|=f(E)$.

Ils correspondent au point d'intersection (E_{corr} , j_{corr}) des droites de Tafel anodique et cathodique. Les résultats de calculs de « j_{corr} », présentés dans les tables III.2 et III.3 montrent une augmentation de « j_{corr} ». Sachant que la résistance à la polarisation est inversement proportionnelle au courant de corrosion, on peut conclure que la phase Ti_2AlC après immersion pendant 24h dans H_2SO_4 ou HCl résiste moins à la polarisation. La résistance à la polarisation est aussi calculée pour chaque cas étudié. C'est la pente de $\frac{\Delta E}{\Delta i}$ [Ω/cm^2]. Les quantités b_c et b_a correspondent à l'inverse des pentes des droites de Tafel.

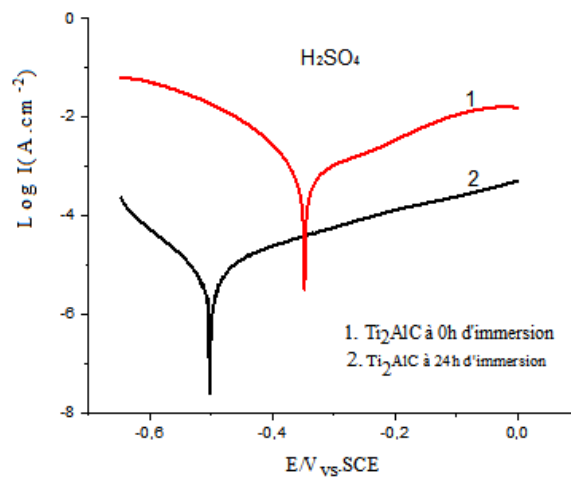


Figure III.7 : Courbes de polarisation de Ti_2AlC dans H_2SO_4

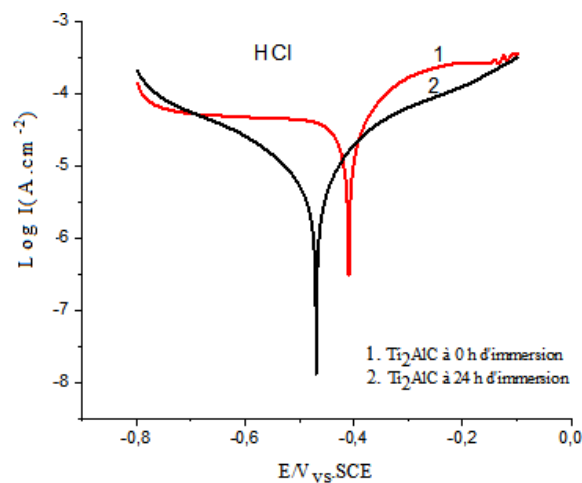


Figure III.8: Courbes de polarisation de Ti_2AlC dans HCl

Table III.2 : Paramètres électrochimiques de corrosion « j_{corr} » et « E_{corr} » de la phase Ti_2AlC immergée dans H_2SO_4 .

Temps d'immersion (h)	E_{corr} (V)	$j_{corr}(Acm^{-2})$	$b_c(Vdec^{-1})$	$b_a(Vdec^{-1})$	$R_p(\Omega/cm^2)$
0	-0.037±0.01	$(1.37±0.1) \cdot 10^{-7}$	0.024	0.018	201.13×10^2
24	-0.325±0.021	$(190±4.5) \cdot 10^{-7}$	0.015	0.011	3.34×10^2

Table III.3 : Paramètres électrochimiques de corrosion « j_{corr} » et « E_{corr} » de la phase Ti_2AlC immergée dans HCl

Temps d'immersion (h)	E_{corr} (V)	$j_{corr}(Acm^{-2})$	$b_c(Vdec^{-1})$	$b_a(Vdec^{-1})$	$R_p(\Omega/cm^2)$
0	-0.145±0.1	$(49.2±2.1) \cdot 10^{-7}$	0.046	0.027	$15.01 \cdot 10^2$
24	-0.403±0.1	$(439±3) \cdot 10^{-7}$	0.05	0.037	2.103×10^2

La figure III.7 représente les courbes $\text{Log } |j| = f(E)$ enregistrées après immersion de Ti_2AlC dans HNO_3 .

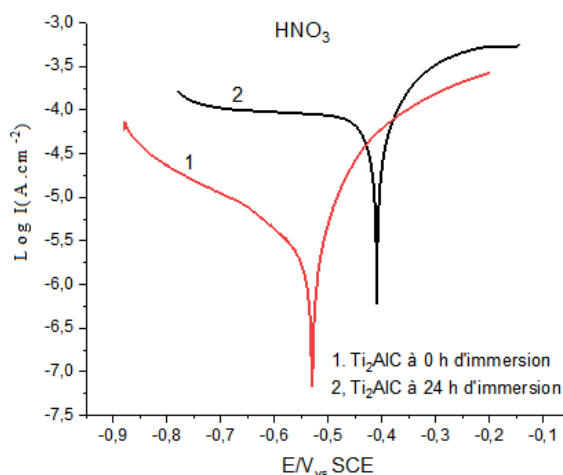


Figure III.9 : Courbes de polarisation de Ti_2AlC dans HNO_3 .

Table III.4 : Paramètres électrochimiques de corrosion « j_{corr} » et « E_{corr} » de la phase Ti_2AlC immergée dans HNO_3 .

Temps d'immersion (h)	$E_{corr}(V)$	$j_{corr}(Acm^{-2})$	$b_c(Vdec^{-1})$	$b_a(Vdec^{-1})$	$R_p(\Omega/cm^2)$
0	0.088±0.01	$(90.36±0.1) \cdot 10^{-7}$	0.053	0.042	$1125 \cdot 10^2$
24	-0.415±0.01	$(0.058±0.01) \cdot 10^{-7}$	0.009	0.019	$4509,89 \cdot 10^2$

Contrairement à ce qui est observé dans les cas de H_2SO_4 et HCl, la densité de courant de corrosion « j_{corr} » et le potentiel de corrosion « E_{corr} » ont augmenté. Cela signifie que la phase MAX, après immersion dans HNO_3 pendant 24h résiste plus à la polarisation. Les résultats

que nous avons obtenus confirment ce que nous avons avancé précédemment c'est-à-dire qu'un film d'oxyde protecteur se forme à la surface de Ti_2AlC pendant l'immersion dans HNO_3 ; à l'inverse, Ti_2AlC est moins résistant à l'oxydation après immersion pendant 24h dans H_2SO_4 et HCl .

III.3. Analyse par DRX de la surface de Ti_2AlC après immersion dans les acides

Les résultats des analyses DRX en mode rasant après immersion pendant 24 heures dans les différents acides H_2SO_4 , HCl et HNO_3 sont donnés dans la figure III.8. Les analyses montrent la disparition de la majorité des pics de la phase MAX après immersion dans H_2SO_4 ; la phase Ti_2AlC est complètement attaquée en surface et il y a formation d'une couche amorphe qui n'est pas détectable par la DRX mais observable par le MEB. Dans le cas de l'immersion dans HCl , on constate une diminution des intensités des pics de diffraction, signifiant que la phase Ti_2AlC est attaquée en partie, ce qui signifie qu'elle résiste mieux au HCl qu'à HNO_3 .

Pour la phase immergée dans HNO_3 , l'intensité des pics de Ti_2AlC a diminué et l'analyse DRX a permis d'identifier plusieurs pics d'alumine Al_2O_3 . L'alumine forme une couche protectrice à la surface, ce qui explique l'augmentation du potentiel libre de corrosion et celle du potentiel de corrosion déterminé dans la section précédente. Dans le cas où Ti_2AlC se fissure, l'aluminium présent à proximité de la fissure réagit avec l'oxygène pour former de l'alumine, cette dernière vient se loger à l'intérieur de la fissure pour empêcher sa propagation [4]. Le Ti_2AlC est en effet bien connu pour son caractère auto-cicatrisant [4].

Des trois acides étudiés, on constate que H_2SO_4 est le plus agressif d'entre eux. En effet, nous observons la disparition quasi-complète des pics de la phase Ti_2AlC , à l'exception du pic (004). Après immersion dans H_2SO_4 , il est probable qu'une couche amorphe, non détectable par DRX, se soit formée en surface.

Dans le cas de l'acide HCl , les pics de la phase Ti_2AlC restent présents mais leur intensité a considérablement diminué par rapport à ceux observés dans le cas de la phase Ti_2AlC issue de la synthèse HIP. Ainsi, la phase Ti_2AlC est attaquée chimiquement et il est probable qu'une phase amorphe soit aussi présente sur la surface (pic large à $9,5^\circ$).

Dans le cas de l'acide HNO_3 , les résultats, en bon accord avec ceux obtenus lors des analyses électrochimiques, démontrent qu'une couche protectrice d'alumine se forme à la surface de Ti_2AlC .

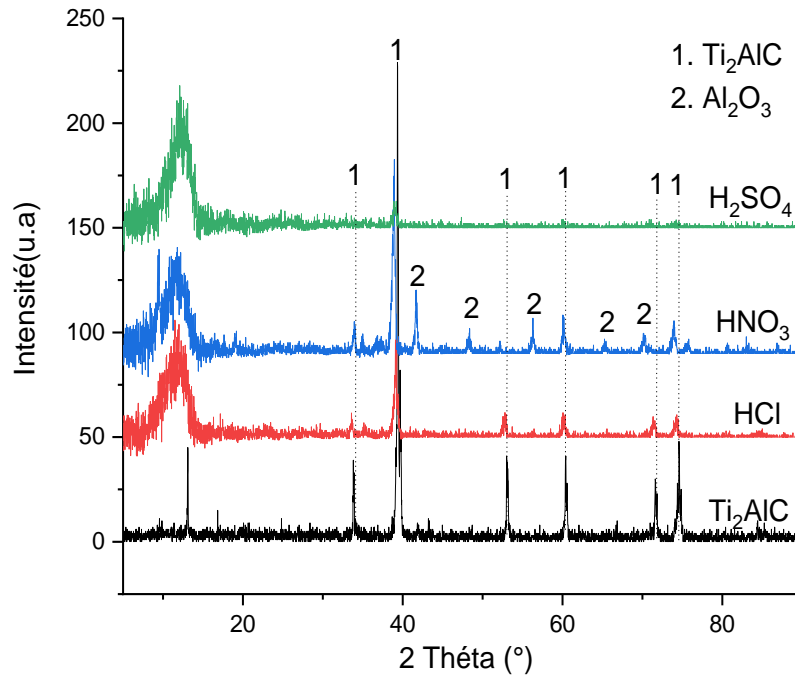


Figure III.10: Diffractogrammes des produits de réaction après immersion de Ti_2AlC dans différents acides.

III.4. Observation par MEB après immersion, pendant 24h, de la phase Ti_2AlC dans les différents acides

Sur la micrographie III.11 (1) de la phase Ti_2AlC après immersion dans H_2SO_4 , on observe une corrosion généralisée. Sur toute la surface immergée, on observe des arrachements de la matière et des cavités aux bords parfois lisses donnant l'aspect d'une phase recouverte par une fine couche.

La figure III.11 montre les micrographies de Ti_2AlC après immersion dans HCl et HNO_3 (2 et 3 respectivement). Ces images montrent une corrosion plus au moins généralisée. On observe aussi des particules lisses et d'autres présentant une phase en feuillets, typique de la phase MAX (encerclées en jaune sur les micrographies). Ce qui concorde avec la détection des pics de Ti_2AlC par DRX (voir Figure III.10).

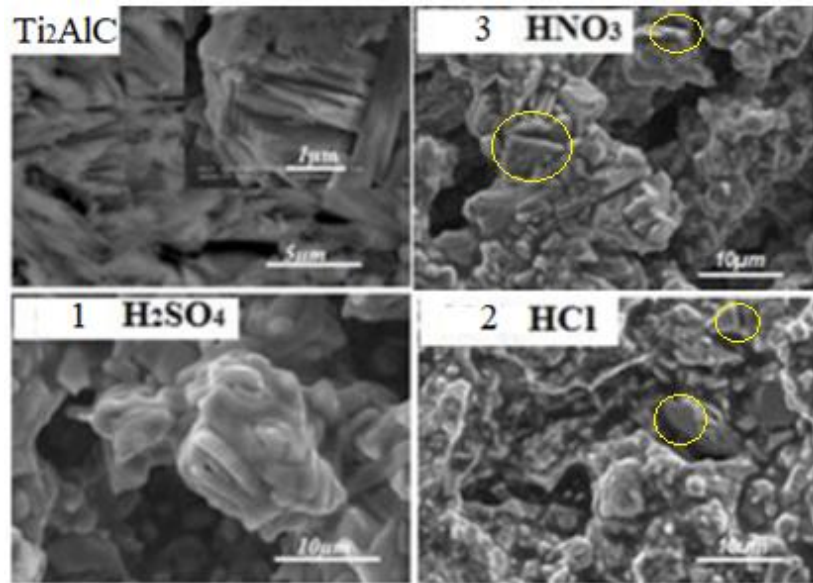


Figure III.11 : Micrographies MEB de la phase MAX (0) avant et après immersion dans les acides (1) H_2SO_4 , (2) HCl et (3) HNO_3 pendant 24h.

III.5. Synthèse et caractérisation de la solution solide $(Ti,Cu)_2(Al,Cu)C$

Les mélanges de poudre contiennent initialement 60% vol de Ti_2AlC et 40% vol de Cu. Les mélanges sont dans un premier temps co-broyés à haute énergie dans un broyeur vibratoire SPEX 800 (voir chapitre II).

A partir de ces poudres co-broyées, des échantillons ont été compactés par pressage uniaxial à froid puis frittés à différentes températures (700, 760 et 800°C). A l'issue des traitements thermiques, les matériaux obtenus sont réduits en poudre, analysés par DRX et observés au MEB. La DRX nous permettra d'accéder aux paramètres de maille et de comparer ces derniers à ceux de la phase Ti_2AlC synthétisée par HIP. Les observations MEB et les analyses EDXS nous permettront de déterminer une éventuelle substitution du Ti et/ou de l'Al dans la phase MAX.

Plusieurs mélanges avec différentes proportions de Cu (Ti_2AlC -10 à 70 %Cu) ont été préparés par Yan et al. puis frittés à 900°C sous une pression de 30 MPa pendant une heure. D'après leurs résultats le mélange à 40% de Cu ressort avec une densité de 5,66g/cm³ [3].

III.5.1 Poudre de cuivre

La figure III.12 présente une micrographie MEB de la poudre de cuivre utilisée. Cette micrographie montre que la poudre est constituée de particules de tailles différentes mais inférieures à 1 μm . On observe des particules sphériques avec des facettes et d'autres de forme aléatoire qui se groupent pour former des agglomérats.

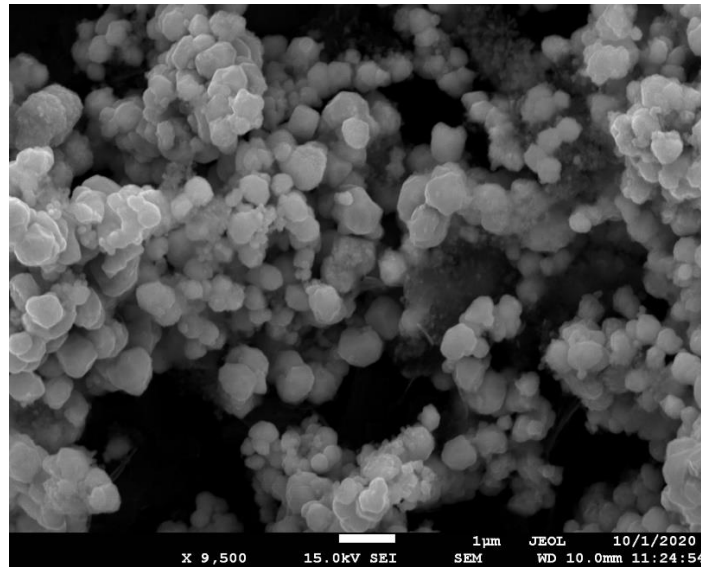


Figure III.12 : Micrographie MEB de la poudre de cuivre utilisée.

III.5.2. Broyage du mélange Ti_2AlC -40% vol Cu

Le diffractogramme du mélange Ti_2AlC -40% Cu co-broyé est reporté sur la figure III.13. A partir de cette analyse, on confirme que le broyage cyclique 2min/6min (marche/arrêt) pendant deux heures, de temps équivalent de 15 cycles, n'a pas porté de modification de phases initiales. Nous constatons que le broyage n'a pas engendré d'effet sur la position angulaire des pics de diffraction de Ti_2AlC ni sur ceux de Cu. Une petite quantité de ce mélange est enrobée dans une résine conductrice puis observée au MEB en coupe transverse et analysée par EDXS (figure III.14).

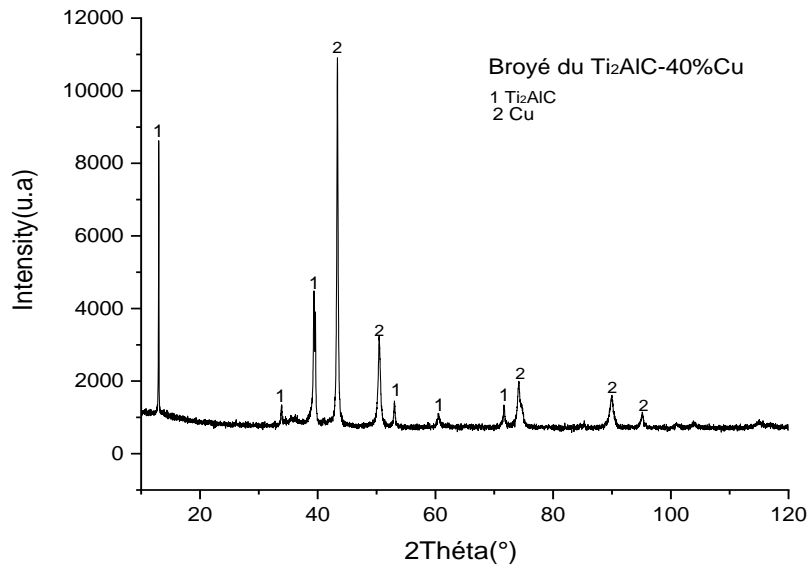


Figure III.13: Diffractogramme du mélange Ti_2AlC -40%Cu co-broyé.

Sur la figure III.14 est présentée la micrographie d'un agrégat de particules co-broyées à partir du mélange $Ti_2AlC/40Cu$ et les analyses EDXS des différentes zones étudiées. Dans cet agrégat, on distingue clairement deux contrastes chimiques : l'un en gris clair et l'autre en gris foncé. Dans les zones gris clair, on trouve principalement du cuivre avec quelques traces de carbone. Dans les zones gris foncé, on a identifié la stœchiométrie de la phase MAX Ti_2AlC . On a détecté des traces de Cu (de l'ordre de 1% at.) qui pourraient provenir des zones plus claires environnantes compte tenu de la poire d'interaction, sachant on a utilisé une tension 10 KeV qui peut générer une poire d'interaction assez importante.

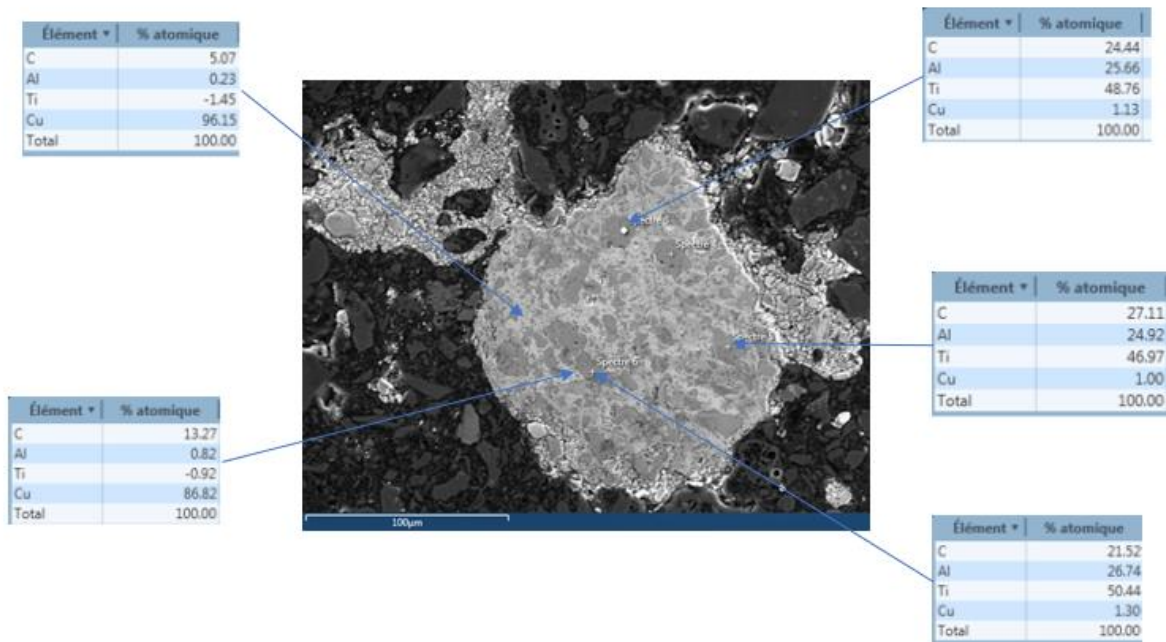


Figure III.14: Micrographie MEB à 10 KeV (électrons rétrodiffusés) en coupe transverse du mélange Ti_2AlC -40% vol Cu co-broyé et enrobé dans la résine.

III.5.3. Traitements thermiques à 700°C, 760°C et 800°C

A partir du mélange co-broyé, trois pastilles ont été préparées par compaction uniaxiale à froid. Celles-ci ont été traitées thermiquement à différentes températures (700°C, 760°C et 800°C) durant deux heures sous argon. Le choix de travailler à ces températures est fixé en fonction de ce qui est rapporté dans la littérature. Les échantillons obtenus sont réduits en poudre puis tamisés. Le tamisage permet de garder une poudre de tailles des grains homogène d'environ 80µm. La poudre obtenue est ensuite analysée par la DRX.

Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la figure III.15. On observe qu'avec l'augmentation de la température de frittage, l'intensité des pics de Ti_2AlC a diminué. Par ailleurs, un décalage de certains pics de Ti_2AlC vers les petits angles est observé.

On note aussi que les pics de cuivre ne sont pas décalés et aucune nouvelle phase n'est apparue. Ce qui nous permet de conclure qu'il n'y a pas eu de réaction entre le Cu et l'Al ou le Ti pour former des solutions solides ou pour former des intermétalliques Cu_xTi_y ou Cu_xAl_y .

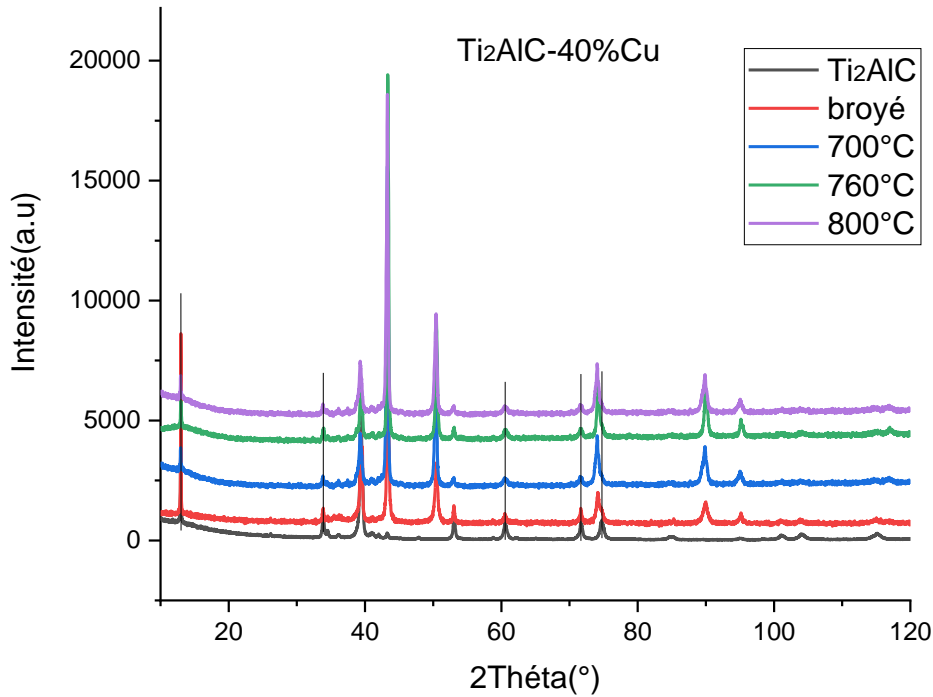


Figure III.15 : Superposition des diffractogrammes de Ti_2AlC , Ti_2AlC -40%Cu co-broyé, Ti_2AlC -40%Cu co-broyé puis fritté à 700°C, 760°C et 800°C.

En réalisant un important grossissement aux voisinages des angles 13° et 75,95°, on constate un décalage des pics diffractés par rapport à ceux de la phase MAX Ti_2AlC seule vers des positions angulaires plus petites. La diminution de l'angle θ est théoriquement due à l'augmentation des paramètres de maille $[a]$ et $[c]$.

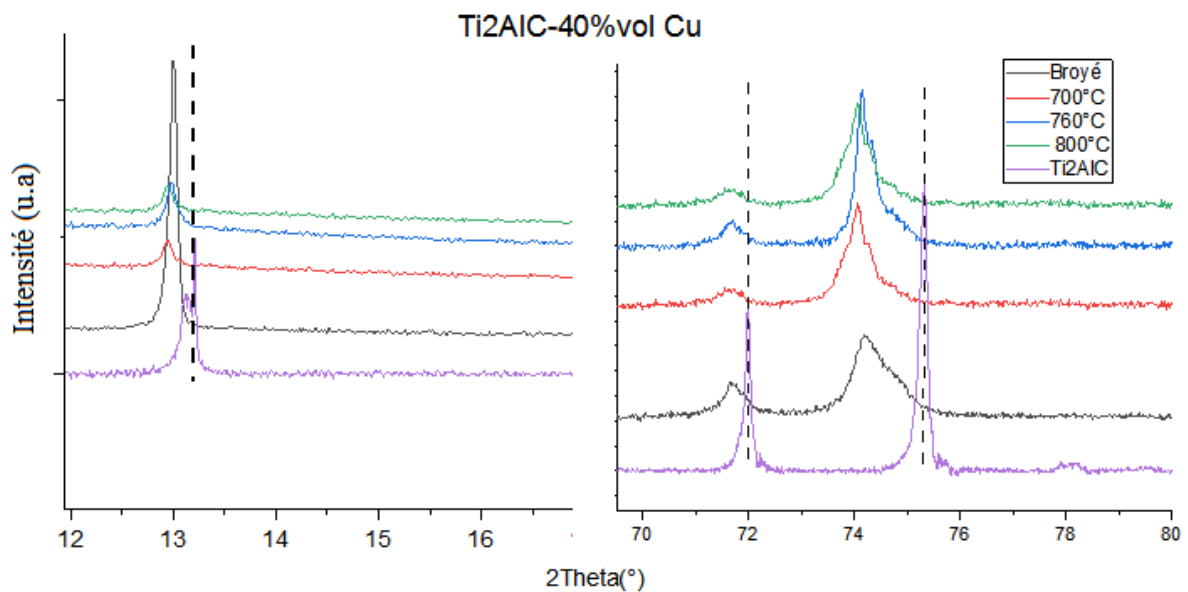


Figure III.16 : Agrandissement des pics qui présentent un décalage.

III.6. Attaque chimique sélective des mélanges Ti_2AlC/Cu dans l'acide nitrique HNO_3

Sachant que les rayons atomiques du Ti (0,14 nm) et de l'Al (0,125 nm) sont proches de celui de Cu (0,135nm), le Cu pourrait se substituer à ces deux éléments. Cela impliquerait de légères modifications des paramètres de maille de la phase MAX Ti_2AlC .

Pour calculer le taux de substitution des atomes d'Al et/ou de Ti par le Cu dans Ti_2AlC , il est nécessaire de dissoudre le cuivre à l'état métallique présent dans les mélanges. Dans ce contexte, les mélanges de poudres sont attaqués chimiquement par de l'acide HNO_3 ayant une concentration de 14 mol/l pendant 20 minutes. En effet, nous avons montré que le HNO_3 attaque peu la phase Ti_2AlC (Fig. III.6) alors que le Cu sera attaqué par cet acide. Les mélanges ont été pesés avec grande précision avant et après attaque chimique.

Après attaque, une filtration est réalisée afin de récupérer la poudre solide d'un côté et le filtrat de l'autre. La poudre est analysée par DRX et des affinements Rietveld ont été réalisés. Ces affinements nous révèlent les phases présentes dans la poudre et leurs quantités. Ils nous permettent aussi d'estimer les paramètres de maille.

Le filtrat est dilué 1000 fois et il fait l'objet d'analyses ICP-OES afin de quantifier les ions Cu^{+2} , Ti^{+4} , et Al^{+3} présents dans les solutions.

III. 6. 1. Analyses DRX des poudres récupérées après attaque chimique dans HNO_3

Après une attaque chimique sélective par HNO_3 , on a séché les poudres dans une étuve à $100^\circ C$ pendant deux heures, puis on les a analysées par la DRX.

La superposition des diffractogrammes réalisés après attaques chimiques ne révèle pas de décalage des positions angulaires des pics de phase MAX. On observe une forte diminution de l'intensité de ces pics ou même la disparition de quelques-uns. Ce phénomène peut être expliqué par l'effet du broyage provoquant la réduction de la taille des cristallites allant jusqu'à l'échelle nanométrique, ce qui rend la détection difficile ou impossible par la diffraction des RX [6].

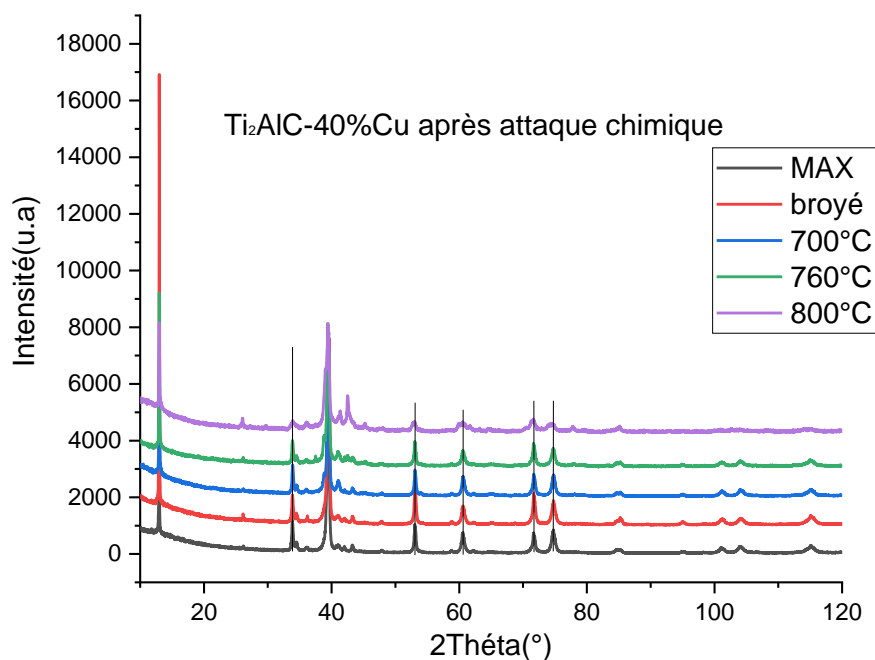


Figure III.17 : Superposition des diffractogrammes de Ti_2AlC , du mélange Ti_2AlC -40%Cu co-broyé, et des mélanges co-broyés frittés à différentes températures puis attaqués par HNO_3 .

III. 6. 2. Affinement Rietveld des diffractogrammes des mélanges Ti_2AlC -40%Cu frittés à différentes températures puis attaqués par HNO_3

Nous avons réalisé des affinements Rietveld en utilisant le logiciel MAUD. Les résultats obtenus pour chaque cas sont présentés dans les figures III.19, 20, 21 et 22, et aussi dans les tables III.9, 10, 11 et 12.

III.6. 2. 1. Ti_2AlC -40% Cu co-broyé

Table III.9 : Résultats d'affinement Rietveld après attaque chimique du mélange Ti_2AlC -40% Cu co-broyé.

Phases présentes dans le mélange	Paramètres de maille de chaque phase (Å)	
	a	c
Ti_2AlC	3.0598 ± 4.10^{-4}	13.667 ± 2.10^{-3}
TiC	4.31 ± 4.10^{-3}	/
Ti_3Al	5.76	4.64

Si nous comparons les affinements Rietveld réalisés avant (table III.5) et après attaque chimique (table III.9), nous pouvons constater que Ti_3Al et TiC ne sont pas détectés avant attaque chimique alors qu'ils le sont après attaque chimique. Il est très peu probable que l'attaque chimique ait conduit à la formation de Ti_3Al et TiC. Ces composés doivent être

présents avant attaque chimique. Ils ne sont probablement pas détectés et donc quantifiés avant attaque chimique car l'intensité relative des pics de Ti_2AlC , TiC et Ti_3Al , du fait de la présence de Cu métallique avant attaque chimique, est beaucoup plus faible que celle observée après attaque chimique. Ainsi, les pics de Ti_3Al et de TiC , avant attaque chimique, sont trop faible et sont noyés que dans le bruit de fond.

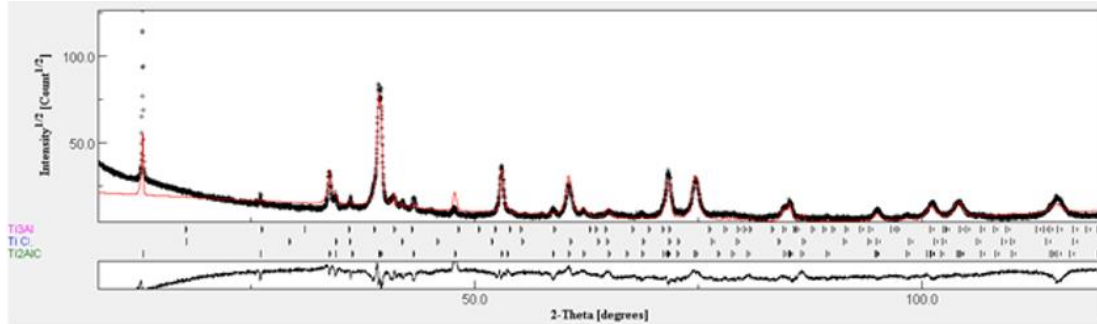


Figure III.18 : Affinement Rietveld après attaque chimique du mélange Ti_2AlC -40% Cu co-broyé.

Les résultats des affinements Rietveld des diffractogrammes des échantillons frittés aux températures citées sont présentés dans les tableaux III.10, III.11 et III.12 auxquels correspondent les figures III.19, III.20 et III.21, respectivement.

III.6.2.2 Ti_2AlC -40% Cu fritté à $700^\circ C$

Table III.10 : Résultats d'affinement Rietveld après attaque chimique du mélange Ti_2AlC -40% Cu co-broyé et fritté à $700^\circ C$.

Phases présentes dans le mélange	Paramètres de maille de chaque phase (Å)	
	a	c
Ti_2AlC	3.0587 ± 4.10^{-4}	13.666 ± 2.10^{-3}
TiC	4.31 ± 4.10^{-4}	/
Ti_3Al	5.780 ± 4.10^{-3}	4.640 ± 4.10^{-3}

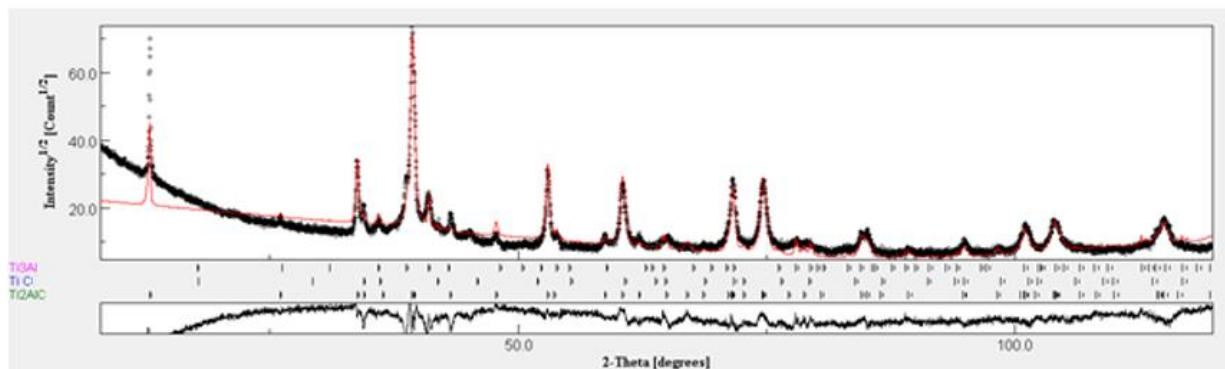
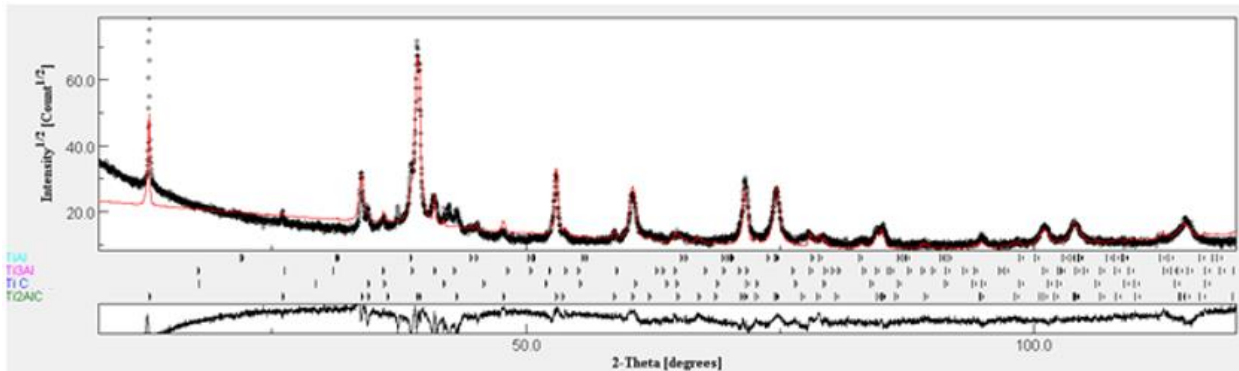


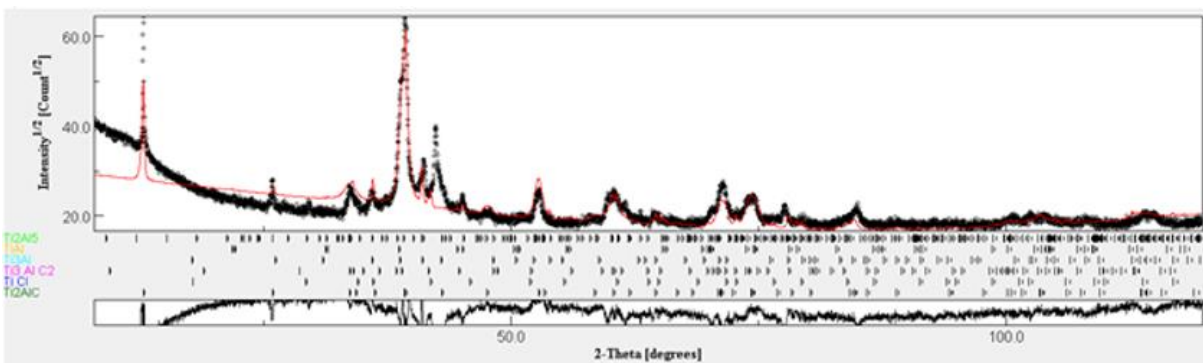
Figure III.19 : Affinement Rietveld après attaque chimique du mélange Ti_2AlC -40% Cu co-broyé et fritté à $700^\circ C$.

III.6.2. 3 Ti_2AlC -40% Cu fritté à 760°CTable III.11 : Résultats d'affinement Rietveld après attaque chimique du mélange Ti_2AlC -40% Cu co-broyé et fritté à 760°C.

Phases présentes dans le mélange	Paramètres de maille de chaque phase (Å)	
	a	c
Ti_2AlC	3.0598 ± 4.10^{-4}	13.673 ± 2.10^{-3}
TiC	4.3	/
Ti_3Al	5.77	4.64
TiAl	4.01 ± 2.10^{-4}	4.06

Figure III.20 Affinement Rietveld après attaque chimique du mélange Ti_2AlC -40% Cu co-broyé et fritté à 760°C.III. 6. 2. 4 Ti_2AlC -40% Cu fritté à 800°CTable III.12 : Résultats d'affinement Rietveld après attaque chimique du mélange Ti_2AlC -40% Cu co-broyé et fritté à 800°C.

Phases présentes dans le mélange	Paramètres de maille de chaque phase (Å)	
	a	c
Ti_2AlC	3.070 ± 10^{-3}	13.743 ± 6.10^{-3}
Ti_3AlC_2	3.07	18.73
TiC	4.28	/
Ti_3Al	5.76	4.64
TiAl	4.01	4.06

Figure III.21: Affinement Rietveld après attaque chimique du mélange Ti_2AlC -40% Cu co-broyé et fritté à 800°C.

Les affinements Rietveld réalisés après attaque chimique nous ont permis d'identifier des phases communes pour toutes les poudres récupérées : Ti_2AlC , TiC et Ti_3Al . Pour la poudre traitée à $760^\circ C$, on a détecté en plus du $TiAl$. Pour la poudre traitée à $800^\circ C$, en plus de $TiAl$, on a détecté du Ti_3AlC_2 .

Toutes les poudres contiennent majoritairement du Ti_2AlC ($> 91\%$), les autres phases précédemment citées étant considérées comme des impuretés.

Une étude réalisée par Wang montre qu'en traitant Ti_2AlC en présence du cuivre à $800^\circ C$, la phase MAX se décompose en TiC et Al et une petite quantité de Ti_3AlC_2 se forme [7]. Nous avons constaté le même résultat dans notre cas à $800^\circ C$, nous avons pu quantifier une petite quantité de la phase Ti_3AlC en présence de Ti_3Al , TiC et $TiAl$. Par contre nous n'avons pas trouvé de l' Al seul, et pas de réaction entre l' Al avec le Cu . En présence du Cu à $800^\circ C$, une très petite quantité de Ti_2AlC se décompose pour donner du TiC , $TiAl$, Ti_3Al et Ti_3AlC_2 . La quantification de ces phases est incertaine, elles sont plutôt considérées comme des impuretés. On peut aussi signaler qu'aucun pic de cuivre n'a été détecté. Cela signifie que le cuivre à l'état métallique est complètement dissout par HNO_3 .

III.6.3. Comparaison entre les paramètres de maille Ti_2AlC après attaque chimique à ceux de la même phase juste après la synthèse.

Sur la figure III.22 sont présentés les résultats de comparaison des paramètres de maille a et c de Ti_2AlC après attaque chimique sélective par HNO_3 par rapport à ceux de la même phase juste après la synthèse. On observe que pour les deux paramètres a et c le changement qu'il y a eu est presque similaire ; de légère augmentation dans les cas du broyé, fritté à $700^\circ C$ et le fritté à $760^\circ C$. Pour le fritté à $800^\circ C$, on constate une augmentation assez importante pour les deux paramètres. Un tel résultat nous permet de conclure que l'augmentation de la température du frittage à $800^\circ C$ a un impact direct sur les modifications réalisées à l'échelle de la structure. Dans la littérature l'augmentation du paramètre de maille est expliquée par la pénétration des atomes de cuivre dans le réseau de Ti_2AlC que ce soit par substitution ou par insertion.

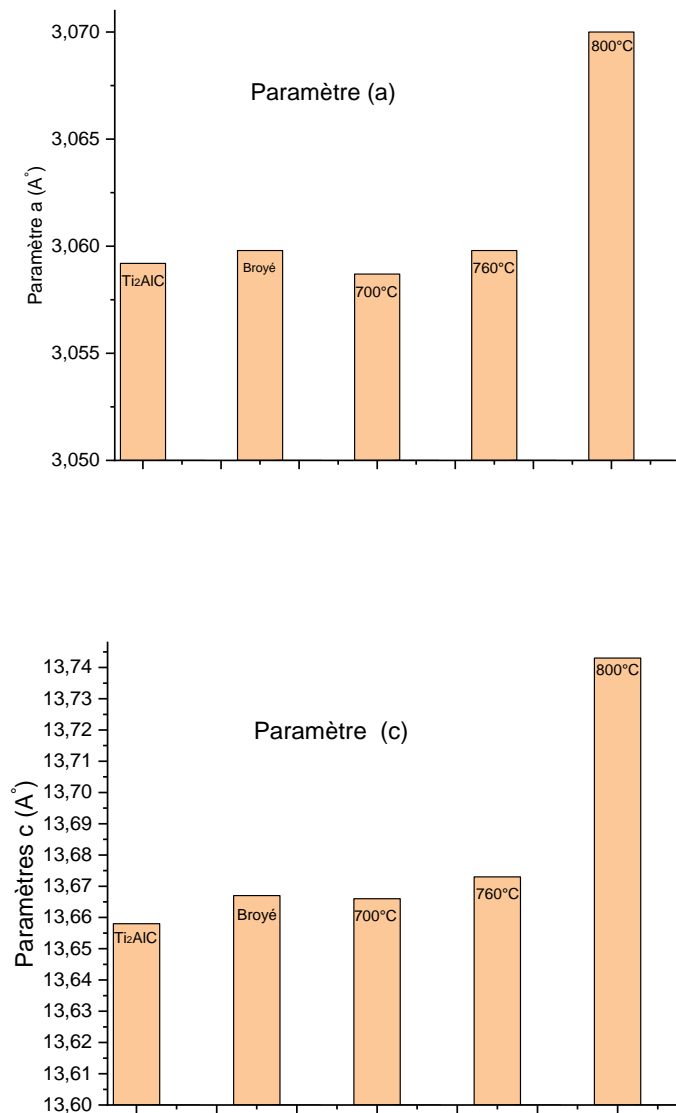


Figure III.22 : Variation des paramètres de maille de Ti_2AlC avant et après attaque chimique par HNO_3 .

D'une façon générale, les résultats que nous avons jusqu'à présent, nous permettent de conclure que la phase MAX Ti_2AlC a pu être synthétisée par deux techniques : frittage naturel pour avoir une phase pulvérulente et par HIP pour avoir Ti_2AlC massive. Les tests électrochimiques réalisés dans les milieux acides HCl , H_2SO_4 et HNO_3 sur cette phase ont bien mis en évidence la résistance de celle-ci dans l'acide HNO_3 mais beaucoup moins dans les deux autres.

Pour synthétiser une solution solide de phase MAX $Ti_2(Cu)Al(Cu)C$, nous avons traité trois mélanges Ti_2AlC -40%Cu à différentes température 700°C, 760°C et 800°C, préalablement broyé. Puis des attaques chimiques sélectives dans HNO_3 sont réalisées. Les

résultats de la DRX, affinement Rietveld et MEB révèlent que le cuivre est complètement dissout par HNO_3 , les paramètres de maille a et c de Ti_2AlC ont bien augmenté dans le cas du traité à $800^\circ C$. Donc nous pouvons conclure qu'à cette température nous avons eu de meilleurs résultats. A ce stade nous supposons que l'augmentation de la température jusqu'à $800^\circ C$ a favorisé la pénétration du cuivre dans la phase MAX Ti_2AlC . Les résultats des analyses ICP-OES et EDXS par MEB/FEG vont nous éclaircir d'avantage sur le taux de la substitution des atomes de l'Al et de Ti par ceux de Cu, le taux de la dissolution de Ti_2AlC et quels sont les sites de la substitution.

III.6.4. Analyse du filtrat par couplage plasma induit par haute fréquence- spectrométrie d'émission optique (ICP-OES)

Les analyses ICP-OES ont été réalisées par Lilian Eloy, assistant ingénieur CNRS à l'institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP). En exploitant les résultats de la pesée des poudres avant et après attaque, et ceux des analyses ICP-OES, nous avons réalisé des calculs pour déduire : le taux de la dissolution de la phase MAX dans l'acide « τ » et le taux de substitution des atomes d'Al et de Ti par ceux du cuivre « x » et « y ».

Les résultats de quantification obtenus sont présentés dans la table III.13.

Table III.13: Nombres de mole de Ti_2AlC (n) et de Cu (n') dans le mélange de poudres initial et les concentrations ioniques $[Cu^{2+}]$, $[Ti^{4+}]$, $[Al^{3+}]$ mesurées par ICP-OES dans un litre de soluté.

Solutés	$[Cu^{2+}]$		$[Ti^{4+}]$		$[Al^{3+}]$		n	n'
	g/L	Mole/L	g/L	Mole/L	g/L	Mole/L	Mole	Mole
$S_{700^\circ C}$	3.611	0,0568	0.062	0,0012	0.025	0.0009	0.0306	0.0985
$S_{760^\circ C}$	6.904	0,1086	0.147	0,0030	0.061	0,0022	0.0398	0.1290
$S_{800^\circ C}$	5.200	0,1091	0.254	0,0053	0.276	0,0102	0.0391	0.1258

III.6.4.1 Les différents sites de substitution par le cuivre dans Ti_2AlC

Rappelons que x est le taux de substitution des atomes d'Al par ceux de Cu, y le taux de substitution des atomes de Ti par ceux de Cu dans le réseau de la phase MAX Ti_2AlC et τ le taux de dissolution de la phase MAX par l'acide. Dans la suite, nous allons considérer les différents cas possibles de substitution soit : la substitution de l'Al seul par le Cu, la substitution du Ti seul par le Cu et la substitution de l'Al et du Ti par le Cu.

III.6.4.2 Cas de la substitution de l'Al seul par le Cu

Nous supposons que les atomes d'aluminium sont les seuls à être substitués par des atomes de cuivre et qu'une partie de la phase MAX Ti_2AlC s'est dissoute durant l'attaque chimique sélective.

Après traitement thermique :



Dans le mélange initial Ti_2AlC -40% Cu, n est le nombre de moles Ti_2AlC et n' le nombre de moles de Cu. Après traitement thermique, n est le nombre de moles de $Ti_2Al_{(1-x)}Cu_xC$, $(n'-n.x)$ le nombre de moles de Cu en phase solide et $(n.x)$ le nombre de moles d'Al en phase solide.

Après attaque chimique sélective dans HNO_3 , $n.(1-\tau) Ti_2 [Al_{1-x}Cu_x]C$ est le nombre de moles de $Ti_2Al_{(1-x)}Cu_xC$ dans la phase solide.

Si l'on considère que la totalité des espèces métalliques est dissoute durant l'attaque chimique, le filtrat contient :

$$n (Cu^{2+}) = n' - n (1-\tau)x = n' - n.x + n.x.\tau \dots\dots\dots(1)$$

$$n (Al^{3+}) = n.x + n.\tau (1-x) \dots\dots\dots (2)$$

$$n (Ti^{4+}) = (2.n.\tau) \dots\dots\dots (3)$$

A partir des équations (1) et (3), on peut aisément déduire τ et x :

$$\tau = \frac{n(Ti^{4+})}{2.n} \text{ et } x = \frac{n' - n(Cu^{2+})}{n(1-\tau)}$$

Enfin, à partir l'équation (7) et des valeurs de τ et x , on peut calculer le nombre de moles d'ions Al^{3+} dans le filtrat et le comparer à celui mesuré ($n_{Al^{3+}}$, ICP-OES) par ICP-OES (table III.13). Les résultats de x , y et $n_{Al^{3+}}$, calculé sont donnés dans la table III.14.

Table III.14 : Détermination, par le calcul, du taux de substitution x, du taux de dissolution de la phase MAX τ et de $[Al^{3+}]$ calculé.

	700°C	760°C	à 800°C
x	1,418	0,555	1,297
τ	0,042	0,077	0,135
$n_{Al^{3+}}$, calculé	0,0437	0,0229	0,0491
$n_{Al^{3+}}$, ICP-OES	0,0009	0,0022	0,0102

D’après les calculs réalisés de x et τ , le cas de substitution de l’Al seul pas les atomes de Cu est impossible, parce que nous avons trouvé des valeurs de x supérieures à 1 pour les cas de 700°C et 800°C, ce qui est physiquement impossible. Dans les autres cas (broyé et 760°C) après comparaison ; nous avons trouvé que le nombre de mole de l’Al calculé ne correspond pas à celui mesuré.

III. 6.4. 3 Cas de la substitution du Ti et de l’Al par le Cu et $\tau \neq 0$.

Après attaque chimique sélective dans HNO_3 :

- Dans le solide : $n(1-\tau) [Ti_{2(1-y)}Cu_y] [Al_{(1-x)}Cu_x]C$
- Dans le filtrat, on a : $n' - n x (1-\tau) - 2ny (1-\tau) = n(Cu^{2+}) \dots\dots (4)$

$$n x + n \tau(1-x) = n(Al^{3+}) \dots\dots\dots (5)$$

$$2ny + 2n \tau(1-y) = n(Ti^{4+}) \dots\dots\dots (6)$$

$$\tau \neq 0$$

On en déduit :

$$x = \frac{n(Al^{3+}) - n.\tau}{n(1-\tau)} \text{ et } y = \frac{n(Ti^{4+}) - 2n.\tau}{2.n(1-\tau)}$$

En remplaçant x et y dans (4) on aura : $\tau = \frac{n(Cu^{2+}) + n(Ti^{4+}) + n(Al^{3+}) - n'}{3.n}$

Dans le tableau III.5 ; sont présentés les valeurs de taux de substitution des atomes Al et Ti X et Y respectivement par le cuivre. En considérant que τ est différent de zéro.

Table III.15 : Détermination par le calcul du taux de substitution x, du taux de substitution y et du taux de dissolution de la phase MAX τ , à partir des analyses ICP-OES.

	700°C	760°C	800°C
X	0.321	0.155	0.404
Y	0.315	0.139	0.249
τ	-0.431	-0.127	-0.012

En conclusion ce cas de supposition ne peut être physiquement possible, puisque les valeurs de taux de dissolution de la phase MAX Ti_2AlC τ sont inférieures à zéro.

III.6.4. 4. Cas de la substitution du Ti et de l'Al par le Cu et $\tau = 0$

Après attaque chimique sélective dans HNO_3 :

- Dans le solide $n [Ti_{2(1-y)}Cu_y] [Al_{(1-x)}Cu_x]C$
- Dans le filtrat, on a : $n^2 - n x - 2 n y = n (Cu^{2+}) \dots \dots \dots (7)$

$$n x = n (Al^{3+}) \dots \dots \dots (8) \quad \text{soit } x = n (Al^{3+})/n$$

$$2.n. y = n (Ti^{4+}) \dots \dots \dots (9) \quad y = n (Ti^{4+})/2n$$

$$\tau = 0$$

Enfin, à partir l'équation (7) et des valeurs de x et y, on peut calculer le nombre de moles d'ions Cu^{2+} dans le filtrat et le comparer à celui mesuré ($n_{Cu^{2+}}$, ICP-OES) par ICP-OES (table III.13). Les résultats de x, y et $n_{Cu^{2+}}$, calculé sont donnés dans la table III.16.

Tableau III.16 : détermination par le calcul du taux de substitution x et du taux de substitution y, à partir des analyses ICP-OES.

	700°C	760°C	800°C
X	0.030	0,070	0,076
Y	0,021	0,062	0,084
$n_{Cu^{2+}}$, calculé	0.047	0.114	0.113
$n_{Cu^{2+}}$, ICP-OES	0,057	0,109	0,109

A partir des analyses ICP-OES, nous ne constatons que les quantités des ions métalliques présentes dans les solutés qui augmentent avec l'élévation de la température du frittage. Aussi en comparant les valeurs calculées de X et Y séparément en fonction de la température, nous constatons la même chose. La substitution des atomes de Ti et d'Al par ceux du cuivre augmente aussi avec l'augmentation de la température.

Des trois propositions données concernant les sites de substitution des atomes de Ti et Al par le cuivre, la dernière étudiée est vue plus correcte, qui est la substitution des atomes de Ti et Al avec un taux de dissolution de la phase MAX dans HNO_3 égal à zéro. Le nombre de moles d'ions Cu^{2+} calculé est proche de celui mesuré dans le filtrat. Un taux de dissolution très faible est tout à fait en accord avec les résultats des paragraphes III.3 à III.5.

III. 7. Observation MEB-FEG et analyses EDXS des poudres enrobées après attaque chimique

Des micrographies MEB-FEG ont été réalisées sur les poudres étudiées, dans le but de montrer l'effet du broyage et des traitements thermiques sur la microstructure des poudres. Des analyses EDXS à basse tension 5 KeV ont aussi été réalisées. Travailler à cette tension permet de réduire le volume de la poire d'interaction électrons-matière. Nous donnons ci-dessous un exemple de l'influence de la tension d'accélération sur le volume de la poire d'interaction dans le cas du fer pur (Figure III.30).

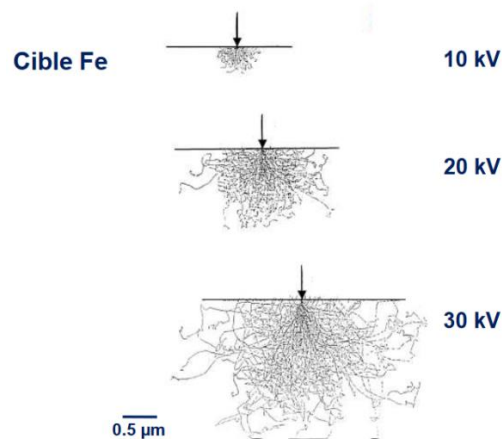


Figure III.23 Influence de la tension d'accélération sur le volume de la poire d'interaction.

III.7.1 Les poudres co-broyées après attaque chimique

Plusieurs contrastes chimiques sont observés dans les micrographies obtenues en électrons secondaire et présentées dans la figure III.25. Des analyses EDXS ont été réalisées en plusieurs points placés dans des zones de contraste différent.

Les analyses EDXS (Table III.18) réalisées à basse tension 5 KeV, révèlent plusieurs compositions chimiques élémentaires. Aux points 2 et 5, la composition élémentaire est voisine de celle de la phase MAX Ti_2AlC et elle comporte une faible quantité de cuivre 6.69% (point 2) et 2.02% (point 5). Aux points 1, 3, 4, 6, 8 et 9, on a relevé des compositions

plus au moins différentes, elles se rapprochent toutes de la composition 211 de Ti_2AlC si on considère qu'une partie des atomes d'Al et de Ti sont substitués par ceux du Cu. Le point 7, placé dans une zone de contraste plus foncée que les autres, est plus riche en Ti et à des proportions presque égales en C et Al, la teneur du cuivre quantifiée en ce point est très petite.

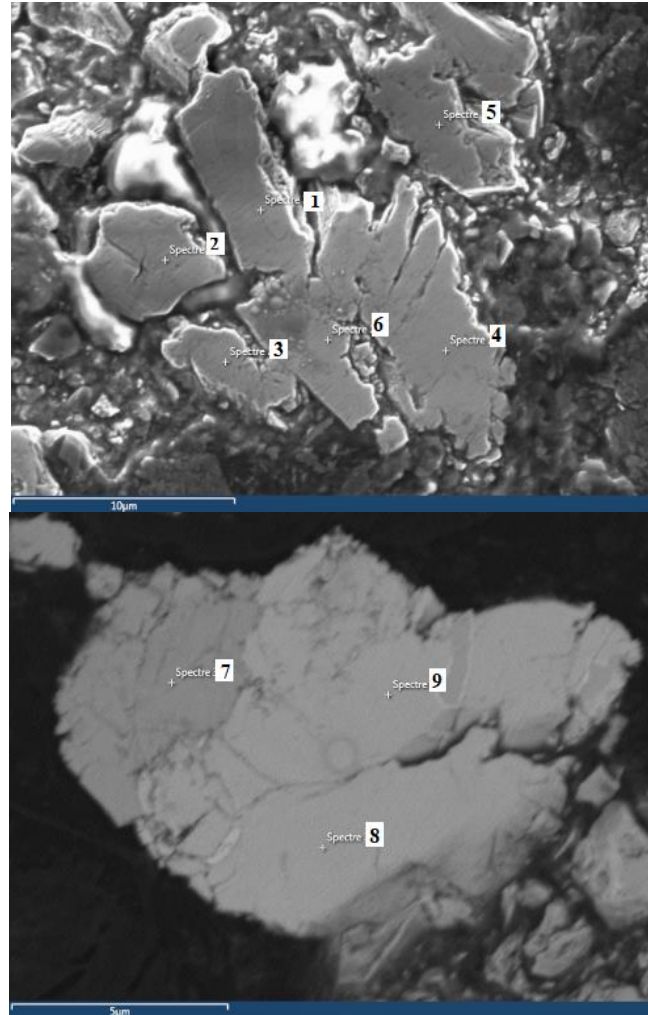


Figure III.24: Micrographies MEB en électrons secondaires à 5 keV de particules de poudre de Ti_2AlC -40%Cu co-broyées, attaquées par HNO_3 puis enrobées dans une résine conductrice.

Table III.18 : Analyses EDXS à faible tension (5keV) de l'échantillon co-broyé puis attaqué par HNO_3

Spectre	% at Ti	% at C	% at Al	% at Cu
1	40.03	21.18	19.95	18.84
2	45.41	24.04	24.86	6.69
3	44.16	22.50	15.07	18.27
4	44.50	21.85	13.38	20.27
5	46.64	24.66	26.68	2.02
6	44.03	22.32	14.36	19.29
7	53.01	24.45	22.49	0.05
8	45.4	21.62	20	12.98
9	46.39	21.75	19.34	12.52

III. 7 .2. Les poudres frittées à 700°C après attaque chimique

D'après la micrographie en électrons rétrodiffusés de la poudre frittée à 700°C puis attaquée par HNO_3 présentée sur la figure III.26, on distingue deux contrastes chimiques différents. Dans les plages claires où sont placés les points 1 et 4, on a quantifié plus de 50% en Ti et d'importantes teneurs en Al. On peut attribuer ces deux compositions à un intermétallique $TiAl$ probablement issu de la décomposition de la phase MAX. Aux points 2 et 3 on détecte du Ti_2AlC avec du Cu sous formes de traces.

Table III.19: Analyses EDXS à faible tension (5keV) de l'échantillon fritté à 700°C après attaque par HNO_3 .

Spectre	% at Ti	% at C	% at Al	% at Cu
1	54.71	3.67	40.16	1.46
2	49.97	23.97	24.82	1.24
3	48.77	23.7	25.62	1.91
4	51.62	3.76	43.44	1.19

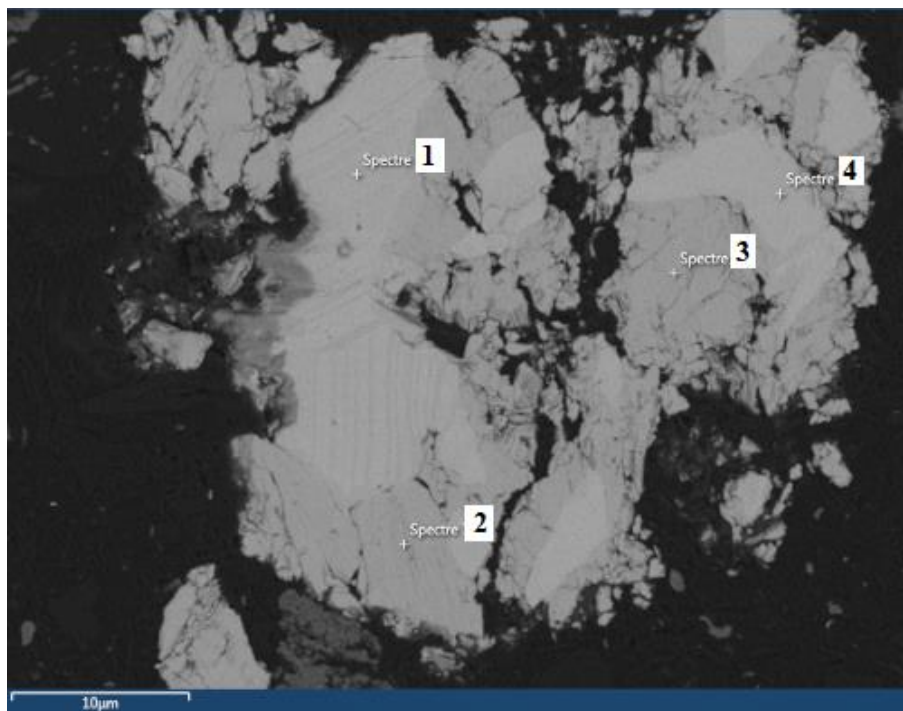


Figure III.25: Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés à 5 keV d'une particule de poudre de Ti_2AlC -40%Cu co-broyée, frittée à 700°C, attaquée par HNO_3 puis enrobée dans une résine conductrice.

III. 7.3. Les poudres frittées à 760°C après attaque chimique

Les deux micrographies obtenues en électrons rétrodiffusés et présentées sur la figure III.27 ne révèlent qu'un seul contraste chimique. D'après les analyses EDXS ponctuelles réalisées aux points 1, 3, 4, 5, 6 et 7, les teneurs mesurées correspondent à celle de la phase

MAX (211), en considérant qu'une partie des atomes de Ti et d'Al de la phase MAX sont substitués par ceux du cuivre.

Les teneurs en Cu sont légèrement différentes d'un cas à un autre (à part au point 6), on remarque qu'elles sont fonction du pourcentage d'aluminium. Plus la teneur de l'Al est grande, moins est celle du cuivre.

Au point 2, les teneurs en Ti, Al et C mesurées sont celles de la phase MAX Ti_2AlC avec une petite quantité de cuivre.

La détection du cuivre par les analyses EDXS dans la phase MAX Ti_2AlC , confirme les résultats des ICP-OES et ceux des calculs de X et Y les taux de substitution des atomes de Ti et Al par le cuivre.

Table III.20 : Analyses EDXS à faible tension (5 keV) de l'échantillon fritté à 760°C après attaque par HNO_3 .

Spectre	% at Ti	% at C	% at Al	% at Cu
1	44.56	22.89	18.42	14.13
2	50.51	22.24	25.68	1.57
3	44.01	22.16	17.54	16.29
4	45.95	21.88	17.81	14.36
5	44.26	22.22	18.22	15.30
6	46.79	21.90	21.99	9.32
7	42.60	23.16	18.62	15.58

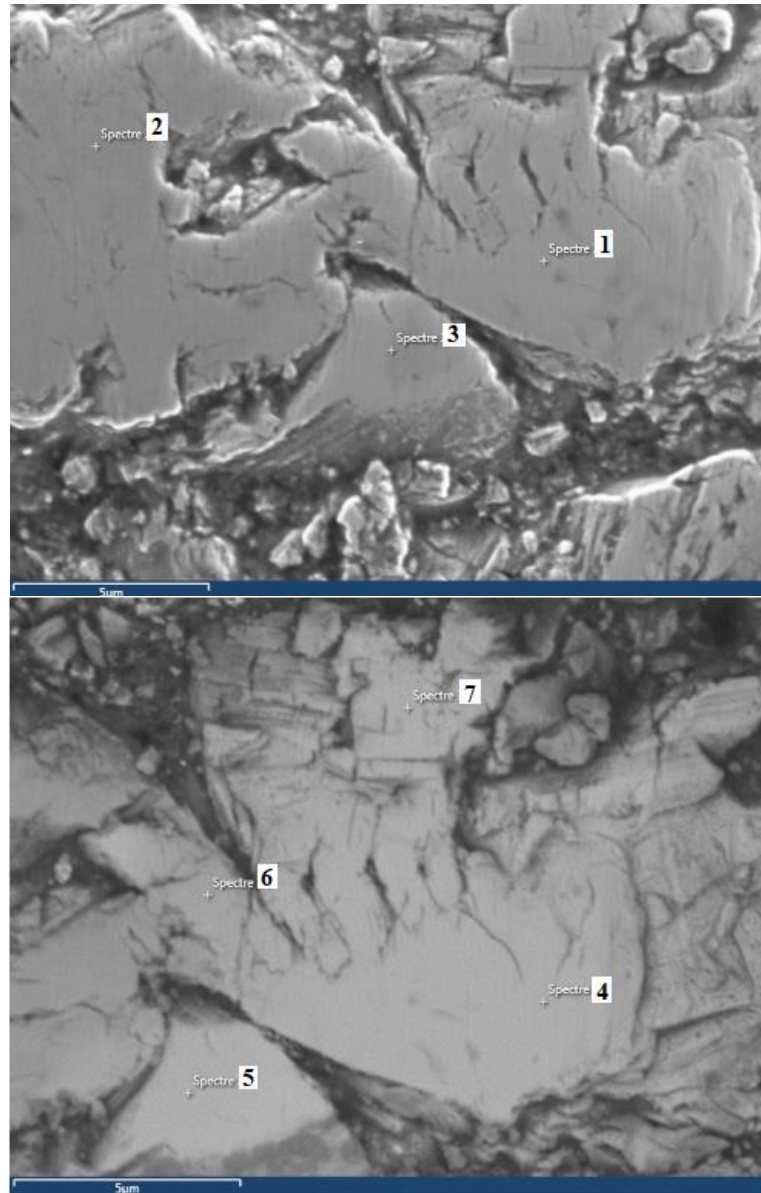


Figure III.26: Micrographie MEB en électrons secondaire à 5 KeV d'une particule de poudre Ti_2AlC -40%Cu co-broyée, frittée à 760°C, attaquée par HNO_3 puis enrobée dans une résine conductrice.

III. 7. 4. Les poudres frittées à 800°C après attaque chimique

La micrographie en électrons rétrodiffusés de la figure III.28, révèle cinq contrastes chimiques différents. Aux points 1 et 3, nous avons noté la présence de faibles teneurs en carbone et pas de cuivre. Ces zones sont vraisemblablement constituées d'intermétalliques de type TiAl conformément aux analyses DRX.

Table III.21: Analyses EDXS à faible tension (5 KeV) de l'échantillon fritté à 800°C après attaque par HNO_3 .

Spectre	% at Ti	% at C	% at Al	% at Cu
1	53.66	03.94	41.06	1.34
2	19.71	11.84	22.81	45.64
3	54.61	04.94	38.72	1.73
4	46.64	22.45	21.75	9.16
5	47.98	23.17	25.84	03.01
6	50.14	22.25	23.46	4.15
7	42.9	21.7	16.28	19.12
8	43.87	22.29	15.49	18.35
9	43.94	22.79	18.49	14.78
10	43.72	23.39	14.73	19.26

Le point 2 placé dans la zone blanche, est très riche en Cu (45.64%), cette zone est enrichie aussi en Ti, Al et C issus de la phase MAX.

Aux points 4, 5 et 6, la composition élémentaire est compatible avec la présence de la phase MAX Ti_2AlC contenant de faibles quantités (variable d'un point à l'autre) de cuivre.

Aux points 7, 8, 9 et 10, les teneurs en cuivre sont assez importantes, varient entre 14 et 19.26% Celles de Ti, d'Al et de C sont compatibles avec la présence d'une phase MAX Ti_2AlC pour laquelle une partie des atomes de Ti et d'Al est substituée par les atomes de cuivre.

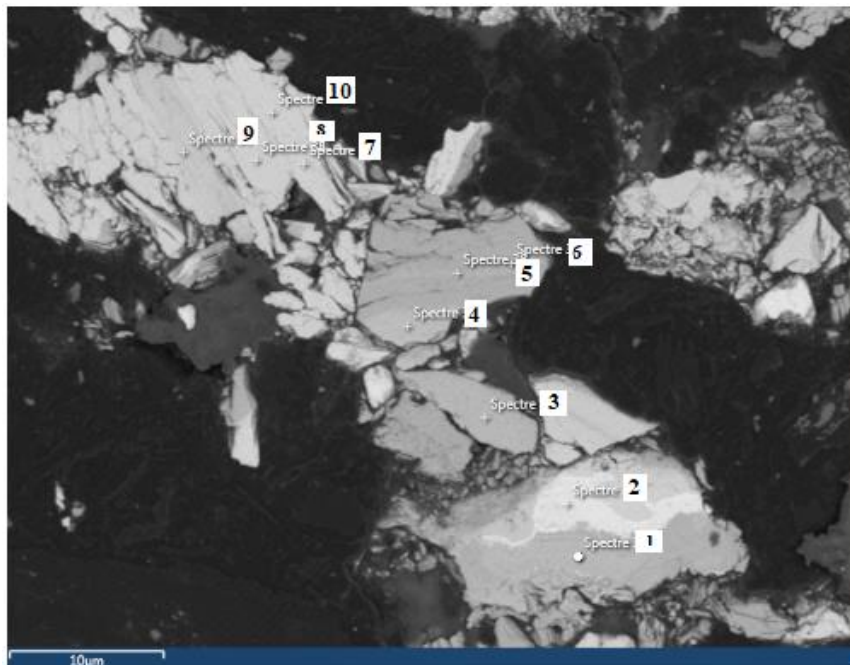


Figure III.27 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés à 5 keV de particules de poudre de Ti_2AlC -40%Cu co-broyée, frittée à 800°C, attaquée par HNO_3 puis enrobée dans une résine conductrice

Les analyses EDXS réalisées sur la poudre frittée à 800°C, révèlent aussi la présence du cuivre dans le réseau de la phase MAX Ti_2AlC , tel qu'il a été observé dans les poudres frittées à 700°C et 760°C. Cependant, avec l'augmentation de la température, la quantité de cuivre pénétrée dans la phase MAX augmente. En effet, les calculs du taux de substitution X et Y des atomes Ti et Al par le cuivre montrent que les taux de substitution les plus élevés sont obtenus dans le cas de la poudre frittée à 800°C.

Les analyses de la DRX révèlent quelques traces d'intermétalliques (Ti_3Al et $TiAl$) et de la phase MAX Ti_3AlC_2 ; par contre les analyses EDXS qui sont ponctuelles (ne sont pas généralisées) n'ont pas quantifié des proportions qui correspondent à ces phases. Cela ne peut être expliqué que par le fait de l'hétérogénéité des poudres étudiées.

III.8. Observations par microscopie électronique en transmission

Des observations et des analyses EDXS par microscopie électronique en transmission (MET couplé avec l'EDXS) ont été réalisées sur l'échantillon de poudre fritté à 800°C. Nous avons choisis de faire des échantillons MET à partir de cette poudre vu que c'est celle qui contient le plus de cuivre comme révélé par les analyses EDXS sur MEB-FEG. Après avoir sélectionné des particules intéressantes à observer au MET, nous avons découpé des lames minces au FIB, au niveau de ces zones.

La figure III.29 représente une vue d'ensemble de deux particules amincies séparées par la résine qui apparaît en noir. Dans l'ensemble, on remarque que les particules ont deux microstructures différentes. Celle de la partie supérieure de la micrographie est plus homogène et reflète une structure monocristalline.

La partie inférieure contient des contrastes chimiques bien distincts : des plages apparaissent en blanc plus clair, des plages gris clair et d'autres gris foncé. De ce fait, nous pouvons en conclure que c'est une structure polycristalline.

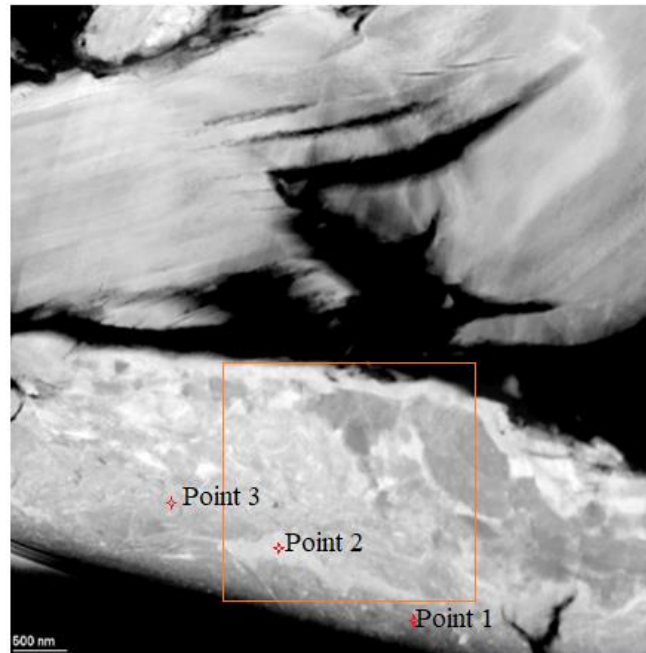


Figure III.28 : Micrographie MET d'une vue d'ensemble d'une particule de poudre du mélange fritté à 800°C.

La micrographie de la figure III.29(a) est un agrandissement réalisé dans la partie inférieure de la micrographie de la figure III.28 (cf encadré en rouge). Le cliché de diffraction de la figure III.29 (b) montre des anneaux de diffraction concentriques. Ce résultat démontre que la région correspondant à l'image de la figure III.29(a) est constituée d'un grand nombre de nanocristaux. Il explique bien la forte diminution des intensités des pics de diffraction de la phase MAX Ti_2AlC après broyage et traitement thermique.

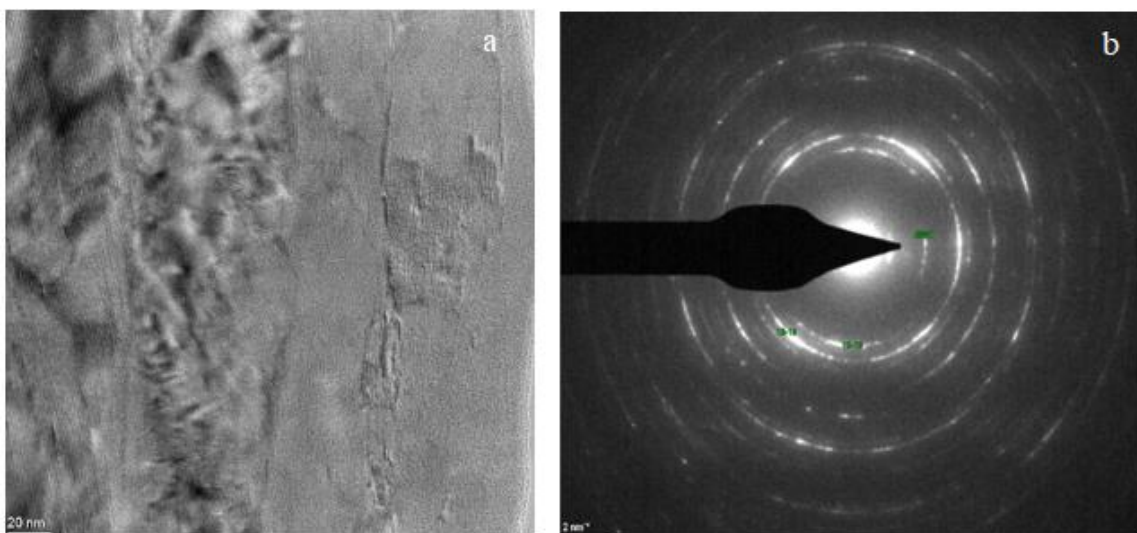


Figure III.29: a) Agrandissement de la zone encadrée en rouge sur la figure III.28, b) Cliché de diffraction électronique obtenu sur la figure III.29a (présence d'anneaux concentriques).

La cartographie X donnée en figure III.30 est réalisée dans la zone encadrée dans la figure III.28. Elle met en évidence la présence de différentes phases. Les analyses EDXS réalisées par MET ont permis de doser les éléments Ti, Al, C et Cu avec précision aux points 1, 2 et 3 de la figure III.28.

Tableau III.17 : Résultats d'analyses EDXS par MET

Points	Ti (%)	Al (%)	Cu (%)	C (%)
1	52,10	25,10	2,45	21,35
2	35,85	36,69	21,63	5,84
3	53,31	26,12	2,24	18,33

Aux points 1 et 3, les compositions élémentaires sont compatibles avec la présence d'une phase Ti_2AlC contenant une faible quantité de cuivre dans son réseau.

Au point 2 en blanc, la composition en cuivre est élevée (autour de 21.6% at.), elle est aussi enrichie en Ti et en Al, en des proportions égales (36% at), mais on ne détecte que très peu de carbone.

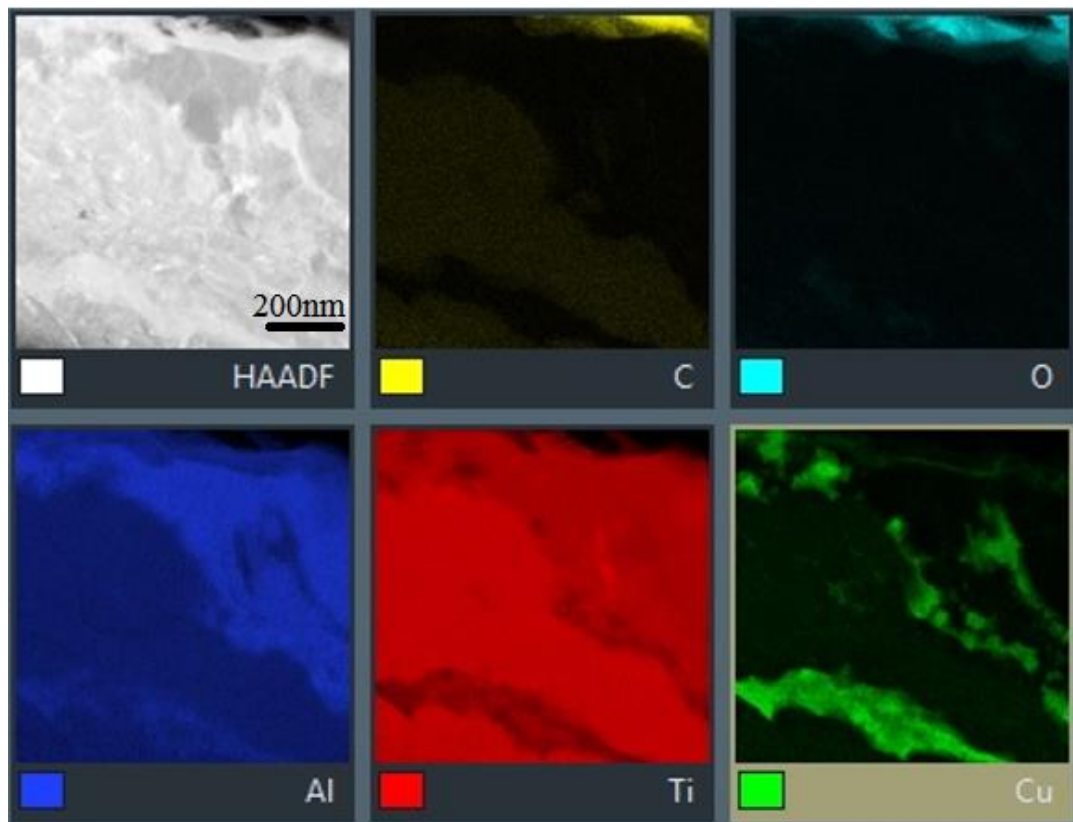


Figure III.30 : Cartographie X par MET de la zone encadrée en rouge dans la figure III.28.

La figure III.31 présente une cartographie EDXS réalisée par MET de la région polycristalline de la lame étudiée. Les zones correspondant à la phase MAX apparaissent avec des contrastes sombres, le Ti et l'Al sont répartis d'une façon homogène. La cartographie révèle aussi de faibles nuances de vert qui correspondent à la présence de cuivre dans cette zone.

Le cuivre est fortement localisé dans les zones vertes où on trouve aussi du Ti et Al en des proportions égales (point 2 figure III.28).

Conclusion

Les résultats de DRX et des affinements Reitveld réalisés sur les poudres après attaques chimiques par HNO_3 ont permis de constater de légères augmentations dans les paramètres de maille a et c par rapport à ceux de la phase MAX initiale Ti_2AlC . Notons aussi que la plus importante de ces paramètres est observée dans le cas du fritté à $800^\circ C$. Ces analyses ont également permis d'identifier de nouvelles phases dans les mélanges telles que TiC , Ti_3Al , $TiAl$ et Ti_3AlC_2 en plus de celle de la phase initiale Ti_2AlC . Cette dernière est majoritaire puisque sa quantité dépasse 91% tandis qu'il est très difficile de quantifier les autres phases vu que leurs pics de diffraction sont quasiment noyés dans le bruit de fond (présentes mais en très faibles quantités).

Les analyses ICP-OES ont permis de calculer les taux de substitution des atomes de Ti, d'Al et celui de la dissolution de la phase MAX Ti_2AlC dans l'acide HNO_3 . Les résultats de calculs ont permis de définir le mode de substitution opéré dans le cas de nos poudres.

Les taux de substitution X et Y de l'Al et de Ti respectivement sont très faibles et varient en fonction de la température de frittage. Les taux augmentent avec l'élévation de la température de $700^\circ C$ à $800^\circ C$. En confrontant ces résultats à ceux constatés concernant l'augmentation des paramètres de maille a et c ; on a pu confirmer que l'élévation de la température de frittage à $800^\circ C$ favorise la substitution de Ti et Al par le Cu.

Les résultats MEB et MET confirment aussi la présence du cuivre dans le réseau de Ti_2AlC . Les analyses EDXS retracent l'importance de l'élévation de la température de frittage de $700^\circ C$ à $800^\circ C$ sur la quantité de cuivre incorporé. Les micrographies MEB et MET montrent l'hétérogénéité des phases dans nos poudres par différents contrastes chimiques. Cela est bien confirmé par les analyses ponctuelles réalisées à différents endroits. Nous avons identifié des zones de Ti_2AlC uniquement, et d'autres riches en phase MAX avec une faible teneur en Cu. Aussi des endroits riches en Ti_2AlC contenant d'importantes teneurs en Cu; ce qui est le cas de la poudre de l'échantillon fritté à $800^\circ C$.

Références

- [1] W.B. Zhou, B.C. Mei, J.Q. Zhu, X.L. Hong. Rapid synthesis of Ti_2AlC by spark plasma sintering technique. *Materials Letters* 59 (2005) 131–134. DOI : 10.1016/j.matlet.2004.07.052.
- [2] X. Jie Song, H. Zhi Cui, N. Hou, N. Wei, Y. Han, J. Tian, Q. Song. Lamellar and effet of Ti_2AlC on properties of prepared in-situ $TiAl$ matrix composites. *Ceramics International*, 42(12) 13586-13592. DOI : [10.1016/j.ceramint.2016.05.152](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.152).
- [3] M. Yan, C. Zeng, Z. Li, X. Li, Y. Chen. Physical, antioxidant and thermal shock properties of Cu/Ti_2AlC conductive composites. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 28(3), 2013. 504–507. DOI :10.1007/s11595-013-0721-6
- [4] T.C. Duong, A. Talapatra, W. Son. On the stochastic phase stability of $Ti_2AlC-Cr_2AlC$. *Sci Rep* 7.5138(2017). Doi.org/10.1038/s 41598-01705463-1.
- [5] L. Aouchiche, S. Boudinar, A. Alhussein, M. Nechiche. S, Azem. Passivation study of Ti_3AlC_3 and Ti_2AlC in select acidic solutions H_2SO_4 , HCl and HNO_3 . *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, Vol. 82, Iss. 1, 2020
- [6] J. Zhang, J.Y. Wang, Y.C. Zhou. Stucture stability of Ti_3AlC_2 in Cu and microstructure evolution of $Cu-Ti_3AlC_2$ composites. *Acta Material* 55. 4381-4390. 2007.
- [7] T. Liu, H. Shao, X. Liu, “Nanotechnology” 14, N 5, 542-454, (2003).
- [8] G. Wang, J. Zhang, X. Liu. Characterizing the decomposition of Ti_2AlC during its brazing with Cu by using $Ag-Cu$ filler alloy. *Materials Science Forum* 762(2013).607-611. DOI : 10.4028/www.scientific.net/MSF.762.607.

Chapitre IV

Etude de l'inter-diffusion au
voisinage d'interfaces $\text{Ti}_2\text{AlC}_{\text{massif}}/\text{Cu}$

Chapitre IV

Etude de l'inter-diffusion au voisinage d'interfaces Ti_2AlC_{massif}/Cu

Dans ce chapitre, nous étudions l'inter-diffusion des éléments Al, Ti, Cu au voisinage de l'interface Ti_2AlC/Cu . La phase MAX Ti_2AlC est synthétisée à partir d'un mélange de poudre d'une stœchiométrie 0,77 :1,23 :1,05 pour TiC, Ti et Al respectivement, fritté à une température de 1475°C pendant 4 heures sous argon dans un four HIP sous une pression de 80 MPa. La préparation est faite suivant le protocole du laboratoire détaillé dans le chapitre II (procédures expérimentales).

La préparation des échantillons a nécessité la découpe d'un cube de Ti_2AlC ayant les dimensions 5*5*5mm. Le cube est enrobé dans une poudre de cuivre pure à 99,99% par un compactage uniaxial à froid à 200 bars, avec une face du massif Ti_2AlC posée sur une pastille solide en cuivre pur. Ainsi, nous obtenons une pellicule cylindrique de cuivre couvrant le Ti_2AlC à l'intérieur (au cœur). Le cylindre est bien encapsulé puis fritté par frittage HIP à 1000°C sous une pression de 80MPa. La figure IV.1 montre un schéma représentant l'échantillon massif $Ti_2AlC-Cu$.

A l'issue du frittage, une coupe verticale est réalisée sur le cylindre. Ensuite, les deux parties sont enrobées dans une résine conductrice à chaud. Ces échantillons sont soigneusement polis et rincés pour les caractérisations par MEB/FEG et aussi pour les analyses ponctuelles EDXS.

IV. 1. Frittage par HIP du système Ti_2AlC_{massif}/Cu poudre ou pastille

D'après les observations MEB/FEG, nous avons pris connaissance de la diversification de la microstructure de notre matériau en se déplaçant d'un endroit à un autre. Ainsi trois zones sont distinguées. Sur la figure IV.1, nous schématisons les trois zones observées.

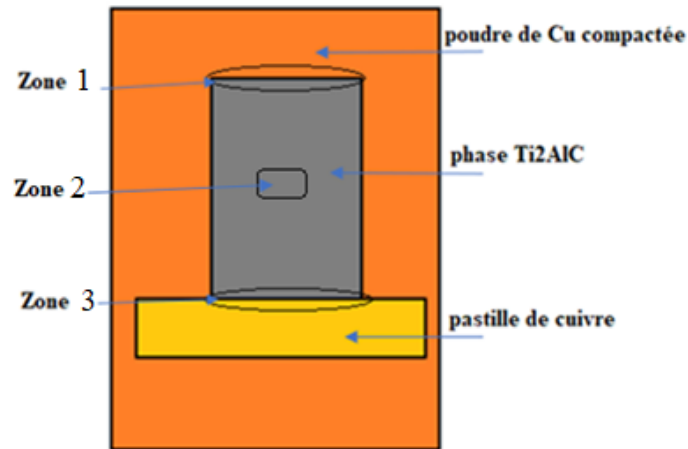


Figure IV.1: Schéma représentatif de l'échantillon préparé pour l'étude d'interface Ti_2AlC/Cu .

IV.1.1.1. Zone 1 : Interface phase MAX Ti_2AlC/ Cu poudre compactée

Sur la figure IV.2, nous présentons une cartographie X réalisée dans la zone 1 (comme indiqué sur la Fig. IV.1). Une distribution assez hétérogène des éléments Ti, Al et Cu est mise en évidence ainsi qu'une discontinuité du matériau dans cette zone.

La figure IV.3 montre une micrographie obtenue au voisinage de la zone 1 ainsi que la localisation de pointés d'analyses EDXS réalisées. Nous pouvons noter qu'au point 1, les pourcentages de ces éléments indiquent que la phase présente à cet endroit est la MAX Ti_2AlC . Au point 2, la phase présente est très riche en Al tandis qu'au point 3, c'est le cuivre qui prédomine avec la présence de quelques traces de carbone. Les points 5 et 6 sont aussi riches en Ti et en C et le point 4 situé dans la partie cuivre mais riche en Ti. Cela est fort probablement dû à un bout de matière appauvri en Al et riche en Ti arrachée à l'interface pendant le polissage (suite aux importants efforts de frottement) et se dépose sur le côté du cuivre.

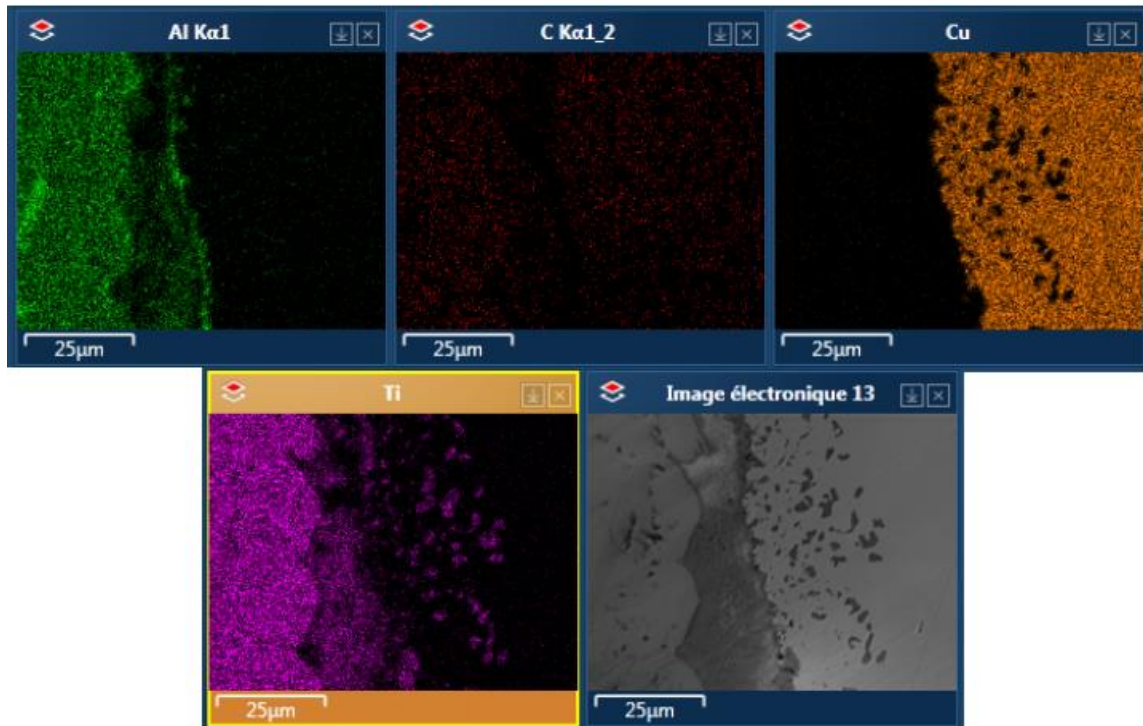


Figure IV.2 : Cartographie X réalisée au voisinage de l'interface Ti_2AlC/Cu dans la zone 1(fig.III.1)

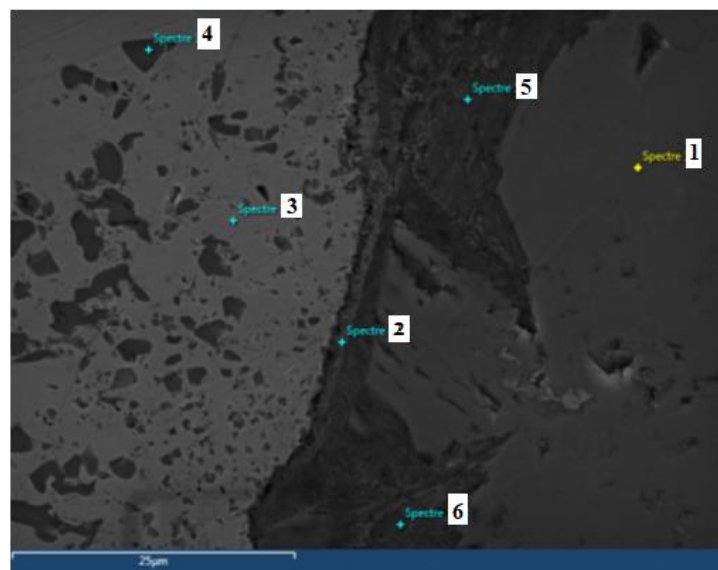


Figure IV.3 : Micrographie MEB et analyses EDS réalisées au voisinage de l'interface Ti_2AlC/Cu dans la zone 1(Fig. IV.1)

Table 1 : Les teneurs de Ti, Al, C et Cu dans les points d'analyses présentés sur la micrographie de la figure IV.3.

Spectre	Ti	Al	C	Cu
1	54,98	24,42	20,27	0,00
2	15,60	59,95	21,76	2,69
3	0,50	0,00	6,97	92,55
4	95,64	0,32	0,00	4,57
5	44,35	13,58	41,21	0,86
6	48,71	3,55	46,9	0,83

Les profils de concentration des éléments Ti, Cu, Al et C montrent clairement qu'il n'y a pas d'inter-diffusion de ces éléments dans les deux phases Cu et Ti_2AlC . La concentration en cuivre s'annule une fois l'interface dépassée. En partant de gauche, on observe que la ligne de profil de cuivre, celles de Ti, Al et C sont nulles. Mais au voisinage de l'interface il y a quelques endroits où le profil de cuivre chute tandis que celui de Ti augmente. Dans ces endroits, des particules de Ti issues de la décomposition de la phase MAX sont ségréguées du côté de cuivre. A l'interface, un pic de l'Al apparaît. On peut l'attribuer à la formation d'une couche d'alumine. Du côté de Ti_2AlC , on observe uniquement les profils de Ti et Al ; ceux du cuivre et du carbone sont quasiment nuls. Dans ce cas, le cuivre n'a pas diffusé dans la phase MAX et le carbone étant un élément léger, il est difficile de le détecter dans la phase par EDXS.

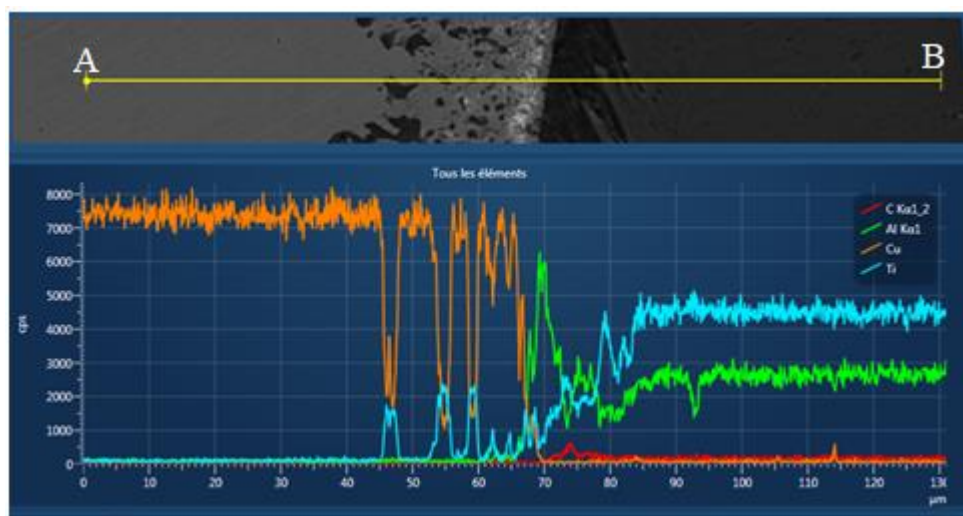


Figure IV.4 : Profil de concentration des éléments Ti, Cu, Al et C au voisinage de l'interface Ti_2AlC/Cu le long de la ligne (AB).

IV.1.2. Zone 2 : Milieu du massif de la phase Ti_2AlC

Microstructure et analyse EDXS de la zone 2

La zone 2 représente le milieu du massif de Ti_2AlC bien loin des interfaces Ti_2AlC/Cu (voir Fig. IV.5). D'après la micrographie, le cœur de la phase MAX étudié présente au moins deux phases distinctes Ti_2AlC (points 2, 3 et 4) et un intermétallique $TiAl$, au point (1), que les analyses EDXS permettent d'identifier (Table 2). Par ces analyses, nous constatons aussi l'absence de cuivre à cet endroit. On peut donc dire que le cuivre n'a pas diffusé vers le cœur du massif de Ti_2AlC .

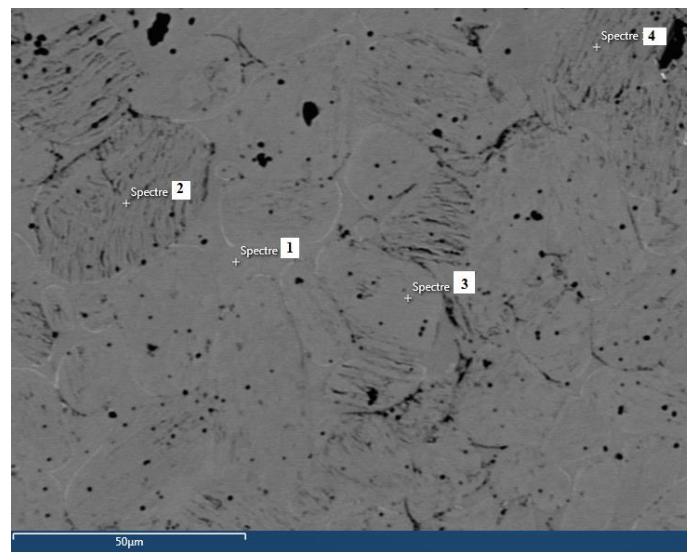


Figure IV.5: Micrographie MEB du cœur de Ti_2AlC enrobé dans du cuivre et fritté à $1000^{\circ}C$.

Table 2 : Les teneurs de Ti, Al, C et Cu dans les points d'analyses présentés sur la micrographie de la figure IV.5.

Spectre	Ti % at	Al% at	C % at	Cu % at
1	42.15	53.72	0.97	0.00
2	46.30	26.59	23.97	0.05
3	47.03	26.65	24.52	0.00
4	46.52	26.22	23.15	0.00

IV.1.3. Zone 3 : interface phase MAX $Ti_2AlC/$ pastille de cuivre pur

La zone 3 représente l'interface Ti_2AlC/Cu (pastille). En examinant cette zone, on découvre un comportement complètement différent de ceux observés dans les premières zones 1 et 2.

Une micrographie MEB/FEG de l'interface ainsi que des analyses EDXS sont présentées sur la figure IV.6.

Microstructure et analyses EDXS de la zone 3

La micrographie de la figure IV.6 révèle une bonne mouillabilité des particules de Ti_2AlC par le cuivre. Deux analyses EDXS sont réalisées dans deux points, chacun est situé dans une phase à part. Pour le point (1), situé au niveau d'une plage de phase MAX, les analyses EDXS révèlent bien les proportions de Ti_2AlC en Ti, Al et C ; elles montrent aussi la présence d'un important pourcentage de cuivre, soit 16.47% en atomes dans cette zone.

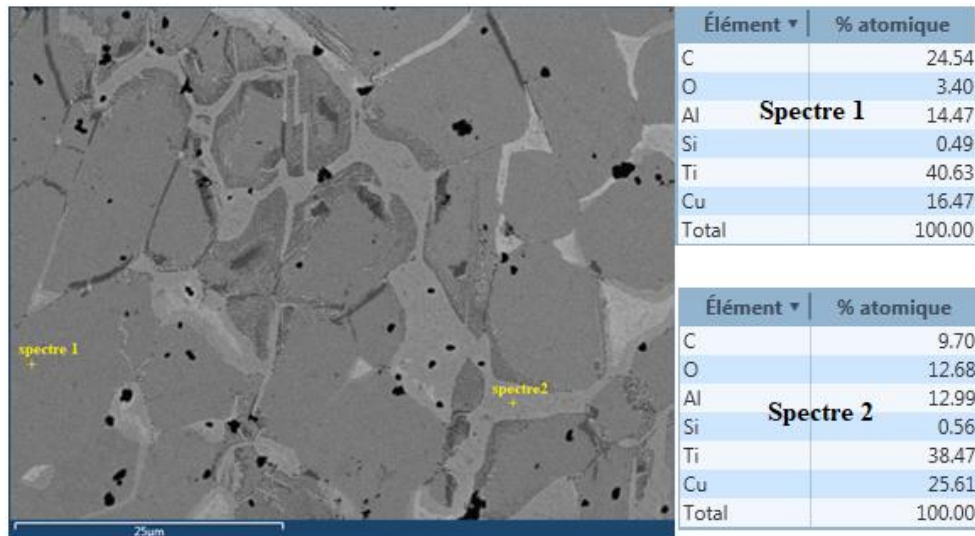


Figure IV. 6: Micrographie MEB et analyses EDS au niveau d'interface Ti_2AlC/Cu (pastille) dans la zone 2.

Le point (2) situé dans la matrice est plus riche en cuivre, avec un pourcentage de 25,61%. Les analyses montrent aussi un déficit dans les pourcentages de l'Al (12,99%) et en C (9,70%). Ces pourcentages nous éloignent de la composition 211 qui correspond à notre phase MAX même si nous supposons que le manque en aluminium est remplacé par le cuivre.

A ce stade d'analyse, on peut conclure qu'il y a eu une inter-diffusion à l'interface des deux phases initiales Ti_2AlC et Cu. Un résultat similaire a été observé avec une composition de $Ti_{0.5}Al_{0.11}Cu_{0.12}C_{0.27}$ dans la référence [1].

Les compositions retrouvées sont différentes d'un point à un autre. Des points plus riches en cuivre forcément situés dans la matrice et d'autres plus au moins situés dans les particules qui correspondent au Ti_2AlC initial.

Cartographie X de la zone 3

La cartographie de la figure IV.7 montre une distribution assez homogène pour l'Al, et un peu moins pour Ti. Par contre le cuivre est plus concentré dans la matrice (la zone orange est plus intense). Néanmoins, nous l'avons quantifié aussi au niveau d'un autre point de la phase X (spectre 1 de la figure IV.6) ; zone au niveau de laquelle on a pu identifier les taches noires : ce sont des précipités de carbone issus de la décomposition de la phase MAX

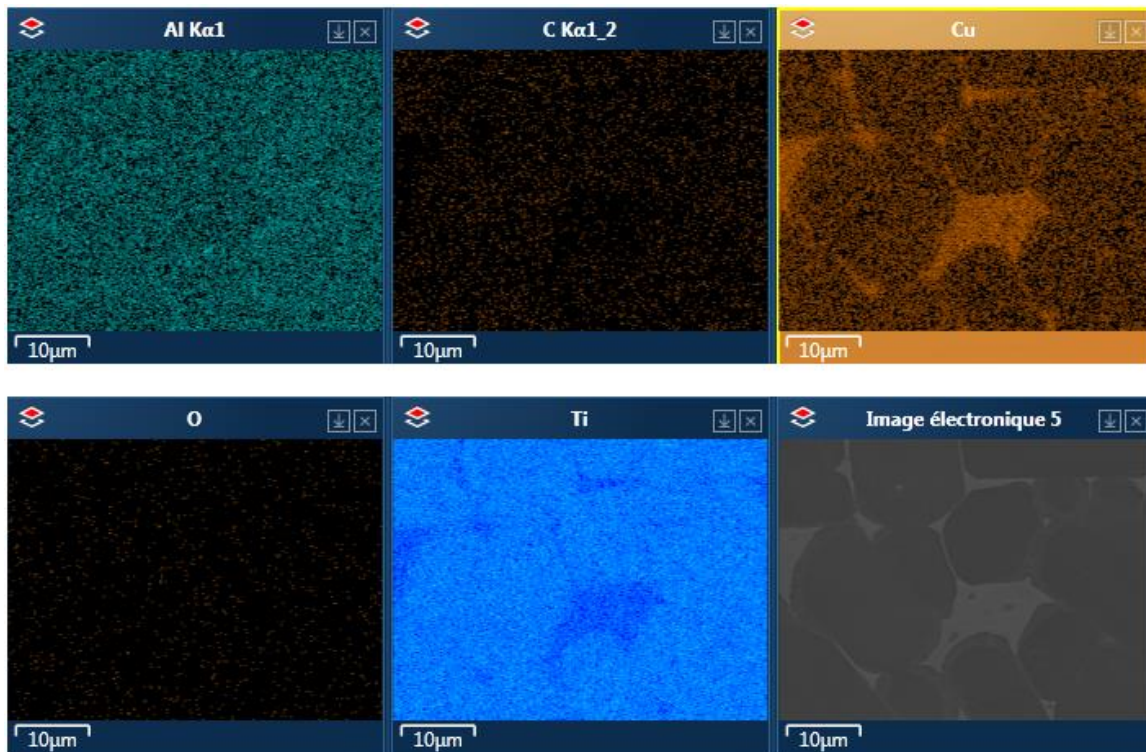


Figure IV.7: Cartographie X au niveau d'interface Ti_2AlC/Cu dans la zone 2

Agrandissement sur une particule de Ti_2AlC et des analyses EDS

La figure IV.8 montre un grandissement réalisé sur une zone de la particule de Ti_2AlC . Les résultats des quantifications par analyses EDS sont donnés dans la table 3.

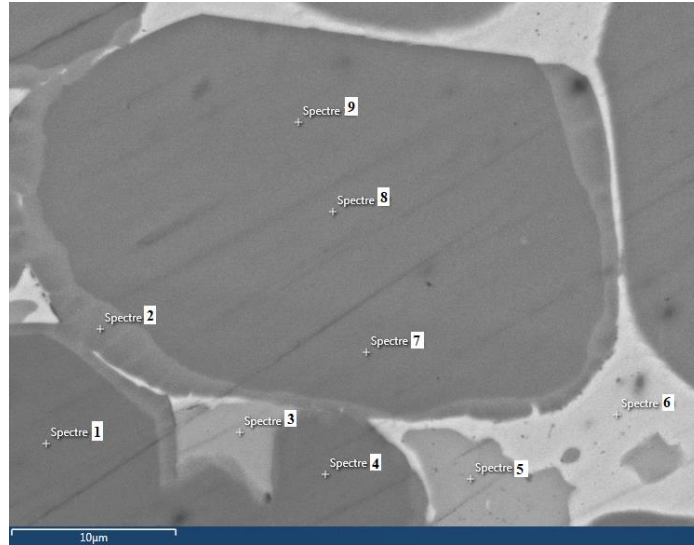


Figure IV.8: Agrandissement et analyses EDS dans la zone 2.

Nous constatons que cette micrographie révèle plusieurs contrastes. Des analyses ponctuelles EDXS sont réalisées pour chaque zone. Ces quantifications permettent d'identifier plusieurs compositions. Les valeurs obtenues sont données dans la table 3.

À partir de cette micrographie, on distingue au moins quatre combinaisons.

- ✓ La plage en gris-blanc, le point 6 est très riche en cuivre avec un taux de 43,70% at. avec des proportions considérables en Ti, Al et C.
- ✓ Les analyses réalisées aux points 1, 2, 4, 7, 8 et 9 situés dans les zones grises foncées révèlent des proportions qui peuvent correspondre à celle de Ti_2AlC avec la présence des quantités de Cu assez importantes et variant de 10,81% at à 17,16% at. au voisinage de ces points, nous pouvons affirmer que les atomes de l'Al sont substitués par ceux de Cu afin de maintenir la composition 211 correspondante à Ti_2AlC . Le carbone, étant un élément léger, il n'est pas quantifié avec grande précision par EDXS sur le MEB/FEG.
- ✓ Autour de ces zones, on observe un autre contraste chimique en gris clair (au point 2). Nous avons quantifié une quantité de cuivre plus importante que celles trouvées dans les points précédents avec un taux de 17,16% at. Le rapport Ti/Al est presque égal 2 mais la teneur en carbone (16,23 % at) est inférieure à celle de la stœchiométrie de Ti_2AlC .
- ✓ Aux points 3 et 5, on trouve une autre composition plus riche en cuivre Ti (31,22 et 31,61%) et Cu (28,01 et 29,13%) respectivement.

Table 3 : Teneurs de Ti, Al, C et Cu dans les points d'analyses présentés sur la micrographie de la figure IV.8.

Spectres	Ti % at	Al % at	C % at	Cu % at
1	49.33	18.08	21.70	10.81
2	43.74	22.68	16.23	17.16
3	31.22	27.75	12.83	28.01
4	50.23	17.30	20.52	11.83
5	31.62	27.94	11.07	29.13
6	23.11	18.62	14.49	43.70
7	48.60	15.78	21.80	13.70
8	47.97	14.94	22.27	14.69
9	47.89	14.87	22.48 <td>14.64</td>	14.64

Une étude de Zhang [2] portant sur l'effet de température de brasage et le temps de maintien sur l'interface $Ti_2AlC/Cu-Ag$ en soumettant le matériau à des températures $800^{\circ}C$ et $900^{\circ}C$ pendant 10 min puis à $850^{\circ}C$ pendant des temps de maintien différents est examinée pour étude comparative. Sur la figure IV.9, nous reproduisons la micrographie d'un composite Ti_2AlC/Cu traité à $850^{\circ}C$ pendant 10 minutes. Elle montre le voisinage de l'interface réparti en trois zones I, II et III.

La zone I : est composée couche brasure Ag [Cu] phase A + Cu [Al] phases B et C + $AlCu_2Ti$ phase C.

La zone II : est la zone de diffusion dans le substrat de cuivre

La zone III : c'est la zone d'interaction dans le substrat Ti_2AlC [2]

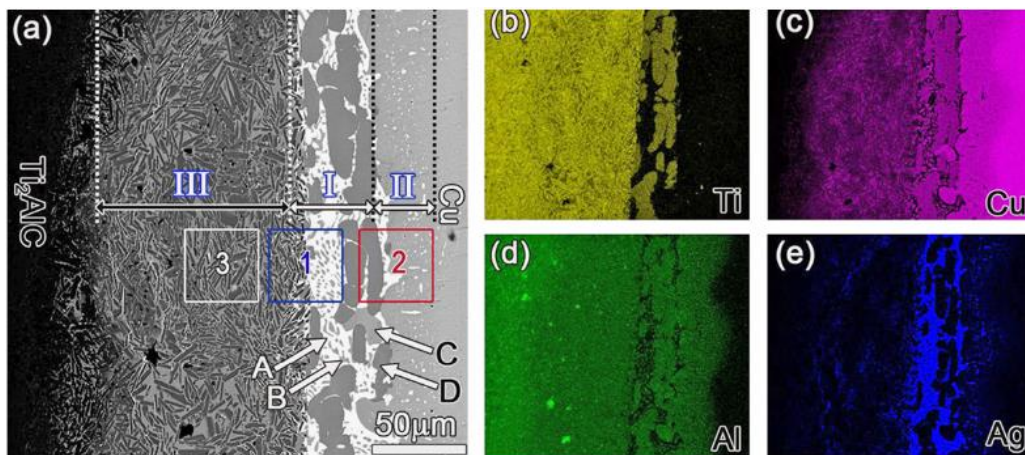


Figure IV.9 : Micrographies et cartographie X à l'interface $Ti_2AlC/Cu-Ag$ [2]

Agrandissement au voisinage d'interface $Ti_2AlC_{massif}/Cu_{pastille}$

La cartographie de la figure IV.10 révèle la distribution des éléments Ti, Al, C, et le Cu, à l'interface Cu/ Ti_2AlC de notre échantillon. La micrographie révèle au moins trois contrastes différents.

La cartographie montre la concentration du cuivre dans la phase matrice, il diffuse graduellement dans la phase MAX.

La distribution de titane est hétérogène, il se trouve en quantité considérable dans la phase MAX et beaucoup moins dans la matrice.

Par contre, pour l'aluminium la distribution est assez homogène. Elle est un peu plus concentrée au voisinage de l'interface Cu/ Ti_2AlC (couleur verte plus accentuée par cette interface). Ce qui nous permet de conclure que l'Al diffuse mieux de la phase MAX vers le cuivre que le titane.

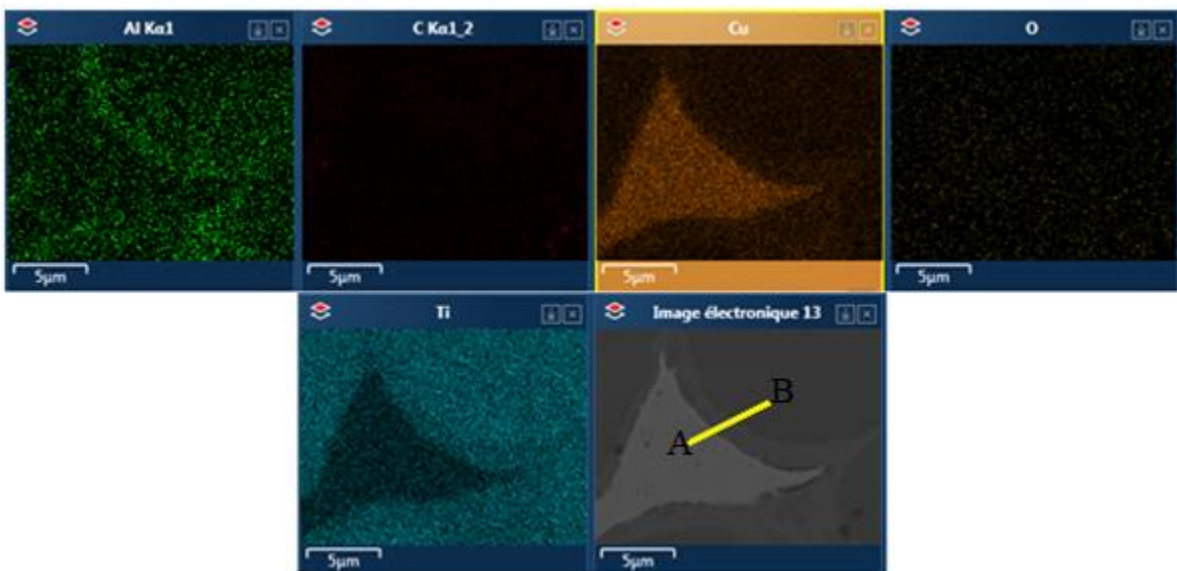


Figure IV.10 : Cartographie X, révélant la distribution des éléments Ti, Al, C et Cu dans les particules de Ti_2AlC mouillées par du cuivre.

IV.1.4. Observation par fort grandissement et analyses EDXS de l'interface $Ti_2AlC_{massif}/Cu_{pastille}$

Sur la figure IV.11, nous présentons une micrographie à très fort grandissement révélant plusieurs niveaux d'interdiffusion des éléments Ti, Al et C dans les deux sens.

On observe quatre traces chimiques différents, ils se suivent parallèlement l'un après l'autre en formant des couches.

Le point (1) placé dans la zone la plus sombre correspond à l'intermétallique TiAl selon les analyse EDXS ; les teneurs en carbone et en cuivre sont nulles.

Le point (2) est placé dans une phase légèrement plus claire que la précédente, cela s'explique par la teneur du Ti qui est deux fois celle de l'Al. Le carbone et le cuivre sont présents aussi mais à des pourcentages très faibles 3,64% (C) et 1.07% (Cu).

Le point (3) est netement plus riche en cuivre, on suggère une composition d'un ternaire TiAlCu avec une faible teneur en carbone (6,34%) probablement en insertion dans le réseau de ce ternaire.

Le point (4) est encore plus riche en cuivre avec une teneur de 47,51% ; le Cu forme avec les autres éléments Ti et Al une composition $AlCu_2Ti$, un composé déjà identifié dans les travaux de J. Zhang et al [2].

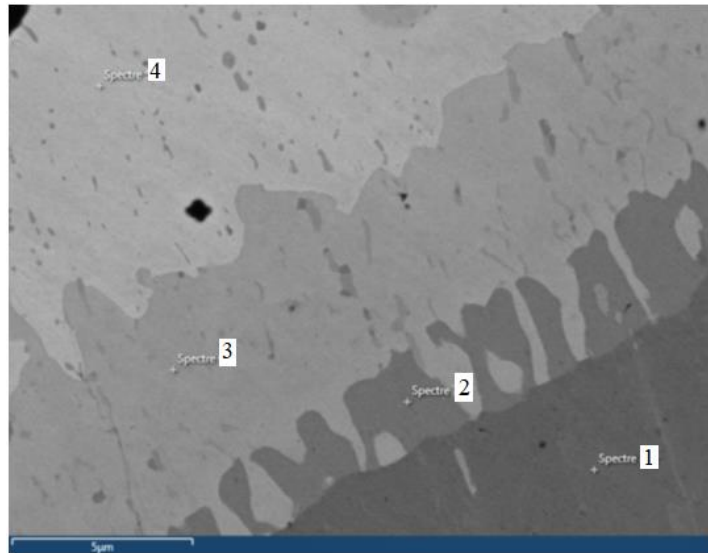


Figure IV. 11 :Micrographie MEB, fort agrandissement le long de la ligne (AB)

D'après ces résultats, nous constatons qu'un frittage HIP à 1000°C pendant une heure provoque une interdiffusion des éléments Ti, Al, Cu et C au voisinage de l'interface phase MAX(Ti_2AlC)/Cu(pastille). Du côté de la phase MAX, la zone (1) est complètement appauvrie en carbone et, de ce fait, on retrouve un intermétallique TiAl. Le carbone diffuse en direction de cuivre et son pourcentage reste constant et avoisine 6,22%. Les points 2, 3 et 4 révèlent une interdiffusion des quatre éléments ; l'Al et le Ti diffusent aussi vers le Cu et vice versa pour le Cu qui diffuse vers le côté de la phase MAX.

Dans les travaux de J. Zhang et al. on a identifié des intermétallique Al(Cu) [2] au voisinage de l'interface phase MAX/Cu. Par contre, d'après nos résultats un tel composé intermétallique n'a pas pu être identifié. Nous constatons qu'il y a eu une interdiffusion entre les quatre éléments sans qu'il y ait une interaction entre le Cu et l'Al et, encore moins avec le Ti, à l'interface Ti_2AlC/Cu (pastille).

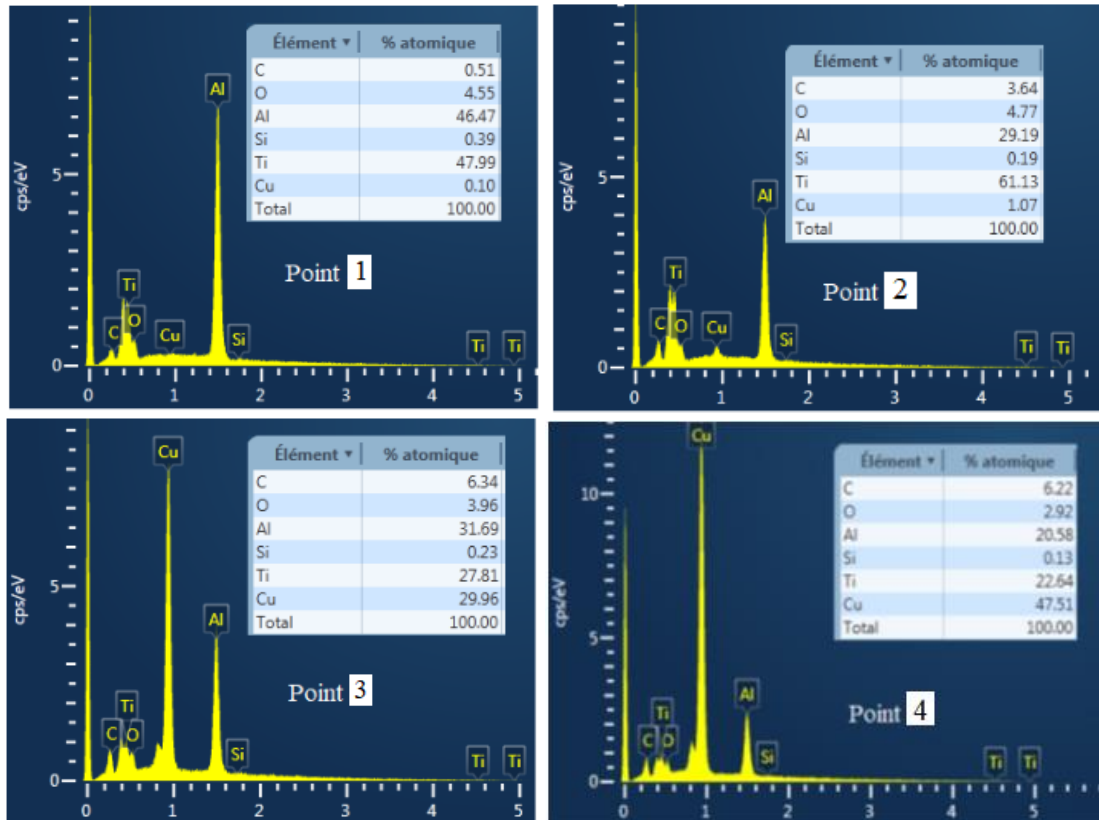


Figure VI.12 : Résultats des analyses EDXS en chaque point indiqué sur la micrographie de la figure VI.11.

Profil de concentration de Ti, Al, Cu et C au voisinage de l'interface Ti_2AlC/Cu

Les résultats d'une analyse en utilisant un profil de concentration au voisinage de l'interface Ti_2AlC/Cu le long de ligne (AB) sont donnés sur la figure IV.13. L'évolution des concentrations de ces éléments le long de la ligne semble confirmer les résultats mentionnés précédemment. En effet, le profil de concentration du Cu (en orange) diminue en traversant l'interface mais il ne s'anule pas ; il reste constant à une valeur légèrement supérieure à 2000 unités (arbitraires).

Le profil de concentration de Ti (en bleu) est pratiquement constant dans la zone de Cu à une valeur supérieure à 2000 (du côté du Cu), puis il marque une importante augmentation en traversant l'interface vers la phase MAX et s'établit à plus de 5000 u.a.

Le profil de concentration de l'Al (en vert) est pratiquement constant le long de la ligne (AB), on observe une légère augmentation dans la zone d'interface ; zone marquée par une forte intensité d'Al dans la cartographie de la figure IV.10.

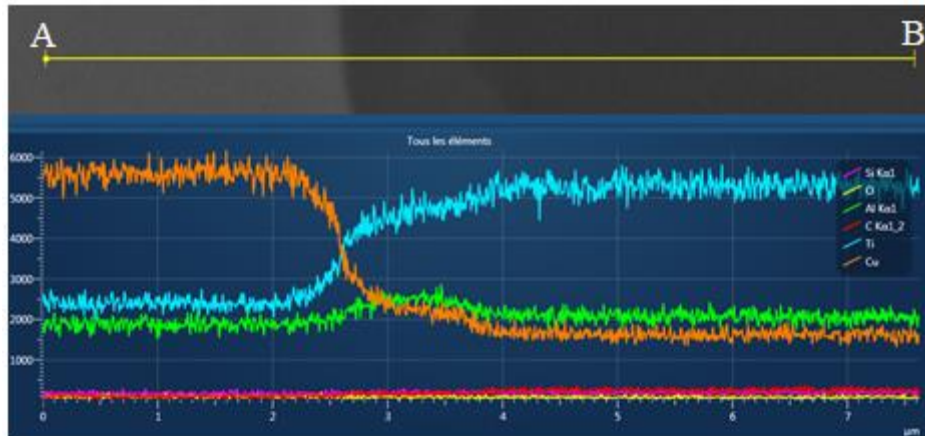


Figure IV.13 : Profils de concentration des éléments Ti, Cu, Al et C au niveau d'interface Ti_2AlC/Cu le long de la ligne (AB).

Dans le cas de la zone 3, la diffusion du cuivre dans la phase MAX s'est bien réalisée. Ce qui s'explique par un effet purement mécanique : en plaçant la pastille du Cu au-dessous du massif de Ti_2AlC , et en appliquant une pression de 200 bars à froid pendant la mise en forme, on a permis aux deux faces mises en contact d'adhérer parfaitement l'une à l'autre. Cette adhérence mécanique solide/solide a facilité l'inter-diffusion des éléments des deux phases pendant le traitement HIP. Contrairement au cas (1) où nous avons une interface $Ti_2AlC_{massif}/Cu_{poudre}$ pour lequel l'interdiffusion, dans les deux sens, est complètement absente. Ce qui est dû, fort probablement, à une insuffisance de la pression appliquée au niveau de cette zone pour compacter et accoler au mieux les particules de Cu et qu'elles adhèrent parfaitement sur la surface de Ti_2AlC . Un tel compactage, insuffisant, favorise la formation des porosités fermées loin de la surface et retiennent une certaine quantité d'air, impossible à extraire totalement par le seul tirage au vide primaire réalisé pendant 24h.

Durant le frittage HIP l'air emprisonné est chassé vers la surface extérieure grâce au phénomène de la mobilité des particules de poudre. Une partie de l'oxygène (O_2) de cet air s'est retrouvée à l'interface où elle réagit avec l'Aluminium pour former de l'alumine Al_2O_3 qui se retrouve comme une barrière à l'interface et qui empêche l'interdiffusion des éléments.

IV.2. Observations par MET et analyses chimique par EDXS

La microscopie électronique en transmission assure une liaison entre les informations sur la structure cristallographique obtenue par les clichés de diffraction électronique et les informations relatives aux compositions chimiques obtenues par EDXS.

Deux lames FIB ont été découpées puis amincies pour observations et analyses par MET-EDXS. La première lame FIB est découpée dans la profondeur du grain, tandis que la deuxième est découpée en surface. Dans la figure IV.14, nous illustrons les deux lames découpées.

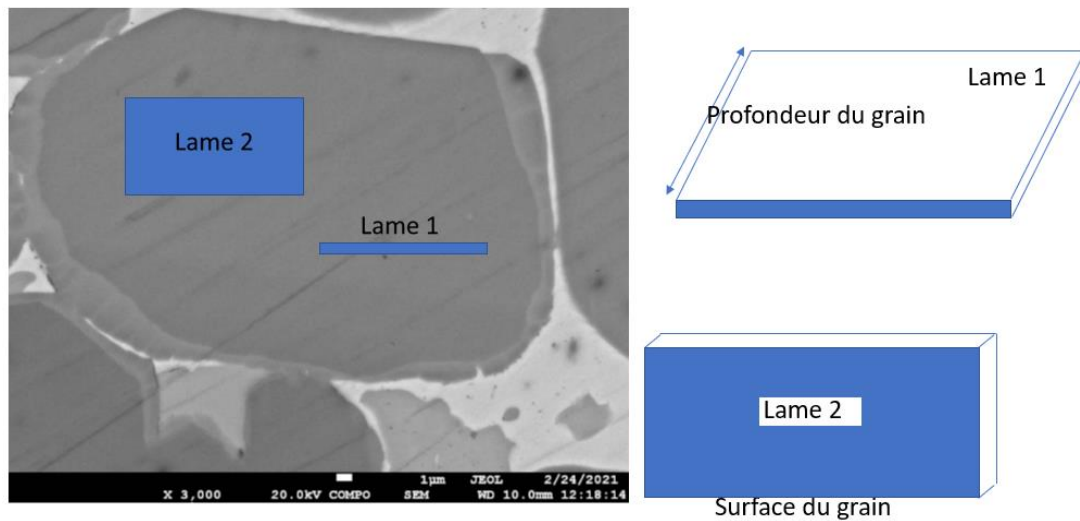


Figure IV.14: découpage de deux lames FIB. Lame (1) est découpé en profondeur du grain.

Lame (2) est découpée en surface du grain.

IV.2.1. La lame 1

Microstructure de la lame 1

La figure IV.15 montre la micrographie MET de lame FIB préalablement préparée. Elle révèle un matériau assez homogène et la présence d'une grande fissure probablement déclenchée pendant l'amincissement de la lame.

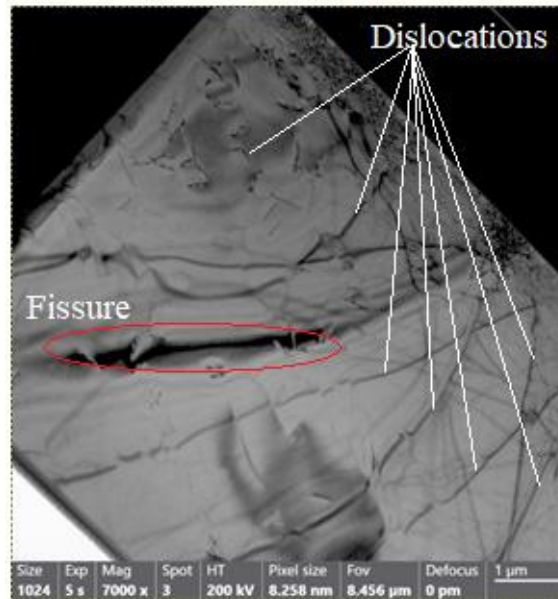


Figure IV.15: Micrographie MET de la lame 1, révélant des dislocations regroupées et enchevêtrées

La microstructure de la lame, révèle aussi la présence d'une grande quantité de dislocations dans le matériau. Elles sont placées aléatoirement et ne suivent aucune direction définie. On observe même des enchevêtrements entre ces dislocations.

Le comportement de déformation et la configuration des dislocations sont intensivement étudiés dans le cas des phases MAX. Néanmoins il y a des difficultés à recueillir toutes les informations structurales dans l'espace réel pour tous les atomes constitutifs. Ces difficultés sont causées par plusieurs facteurs tel que :

- Le fait qu'il y a jusqu'à 25% de l'élément léger (C ou N) et plus de 50% des éléments lourds de transition comme le Nb et Ag dans les structures de phase MAX [3].
- On note aussi que les solutés sur les sites A et X sont difficiles à distinguer par les méthodes d'imagerie (HAADF, STEM) parce qu'ils sont très proches dans le tableau périodique.
- La configuration des lacunes qui sont instables sous l'irradiation du faisceau électronique [4].

Cartographie X par MET de la lame 1

Généralement, les dislocations dans les phases MAX sont confinées dans le plan de base, comme il est souvent le cas dans les matériaux à structure hexagonale compacte HCP.

Pour notre matériau, nous ne savons pas encore si les dislocations sont bien confinées dans le plan de base C. C'est l'une des raisons pour lesquelles nous avons prévu la deuxième lame découpée en surface du grain.

La figure IV.16 montre une cartographie X réalisée en surface de la lame. Elle a permis de révéler une distribution homogène des éléments constituant le matériau : le Titane (en rouge), l'Aluminium (en vert), le Cuivre (en bleu turquoise) et le Carbone (en bleu). Les teneurs de chacun de ces éléments, déterminées par analyses EDXS sont rapportées dans la table 4.

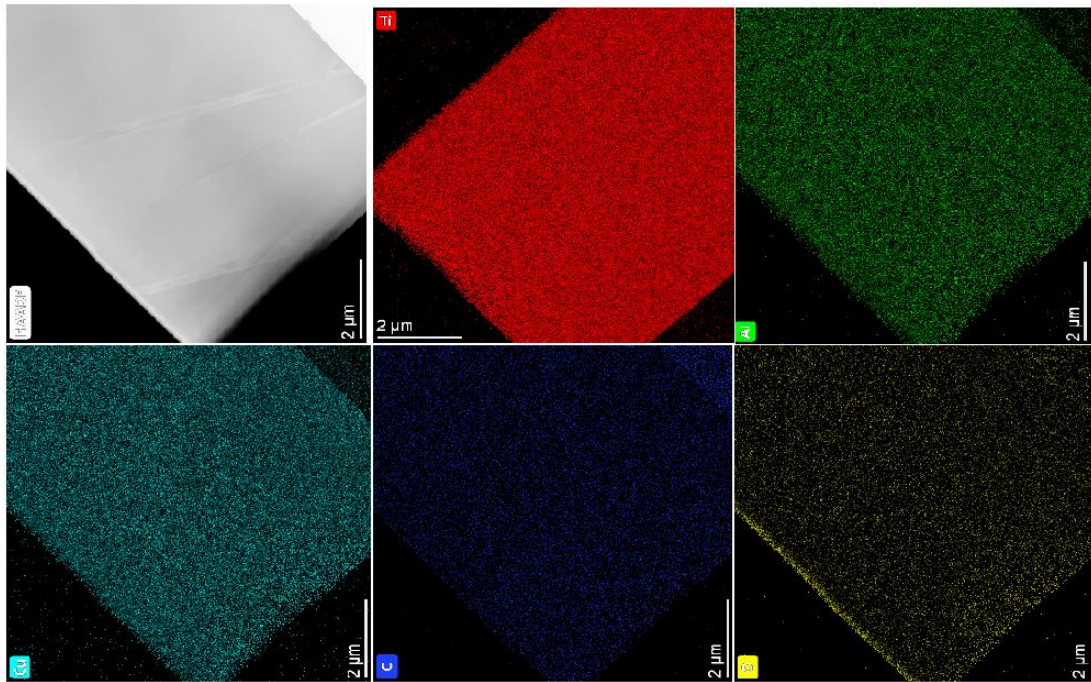


Figure IV.16 : Cartographie X révélant la distribution des éléments métalliques dans la lame coupée réalisée par TEM.

Table 4 : Teneurs de Ti, Al, C et Cu d'une zone balayée par RX, localisée dans la microstructure MET représentée dans la figure VI. 16.

2021-03-19 20:16:52 Analysis of spectrum: Spectra from Summe

Z	Element	Family	Atomic Fraction (%)
6	C	K	16.15
13	Al	K	16.95
22	Ti	K	49.34
29	Cu	K	17.56

Le spectre d'énergie (Fig. IV.17) des éléments détectés dans notre matériau révèle bien les pics des quatre éléments Ti, Al, C et Cu, précédemment détectés par EDXS couplé au MEB/FEG. Leur quantification montre une teneur assez importante de Cu (17,56%), présente dans la structure du matériau. Les analyses ont permis de déterminer les teneurs des autres éléments : 49,34 % en Ti et 16,95% en Al, soit un rapport de 2,91 (donc proche de 3) alors que le rapport théorique de Ti/Al pour Ti_2AlC est égale 2. D'un autre côté, la teneur de carbone quantifiée, et qui est de 16,15%, ne nous permet pas de suggérer que notre matériau soit du Ti_3AlC_2 . Le cliché de diffraction, réalisé sur cette lame est porté sur la figure IV.18.

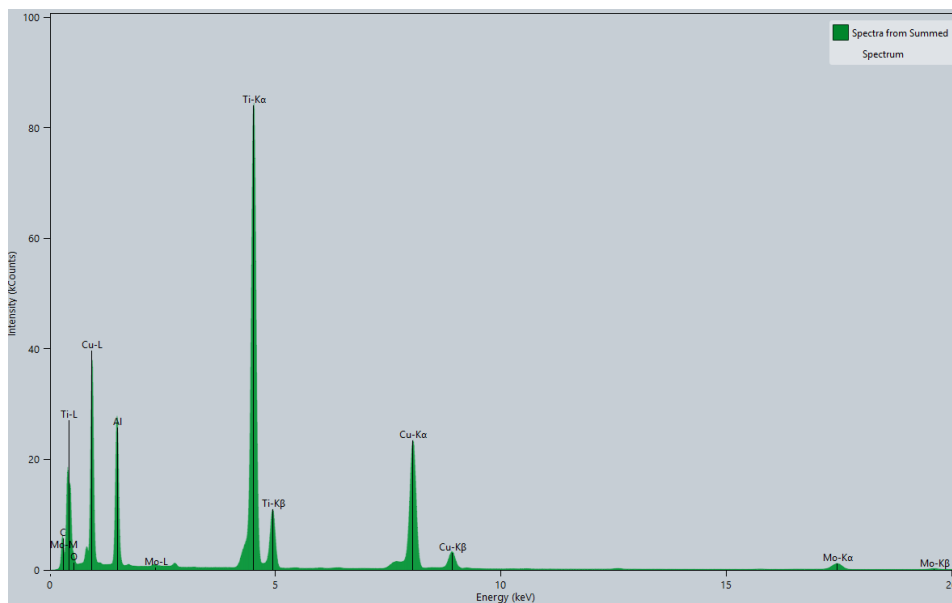


Figure IV.17 : EDXS de la zone balayée. Par MET.

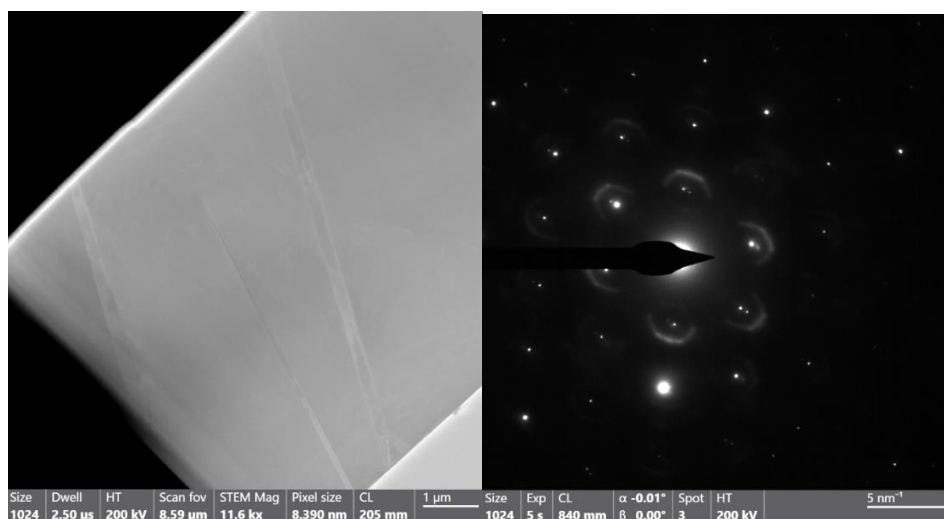


Figure IV.18: Micrographie et Cliché de diffraction électronique MET.

La configuration des grains selon le cliché de diffraction de la figure VI.18 suggère que la structure est de type hexagonale (forte similitude). Il reste juste à confirmer l'existence d'un axe C. Dans cet objectif, nous découpons la deuxième lame, parallèle à la surface dans le grain nous permettant d'avoir des clichés de diffraction parallèle à l'axe C.

IV.2.2. La lame 2 :

La lame 2 est découpée en surface dans le grain ; travail qui a demandé beaucoup d'attention et de technique. La figure IV.19 présente la micrographie MET de cette lame. A première vue, on observe un matériau assez homogène (Fig. IV.19(a)) ainsi que la présence de beaucoup de dislocations parallèles les unes avec les autres (fines lignes très claires). Une telle configuration nous confirme leur localisation dans le plan de base C de la structure hexagonale de la phase MAX (Fig. IV.19 (b)).

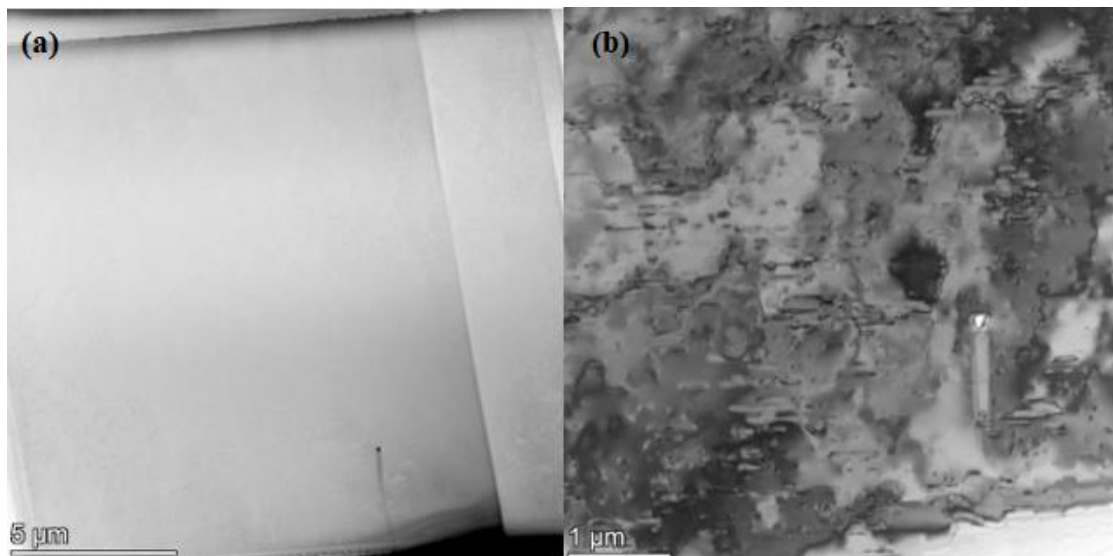


Figure VI.19 : Micrographie MET de la lame 2 découpée en surface dans le grain.

La figure IV.20 représente un cliché de diffraction où nous observons clairement les taches de diffraction induites par l'axe C. L'exploitation de ces clichés de diffraction nous a permis de déduire le paramètre de maille suivant l'axe C. La valeur moyenne obtenue est de $12,8 \text{ \AA}$; valeur assez proche de celui de la phase MAX Ti_2AlC , à savoir $12,75 \text{ \AA}$.

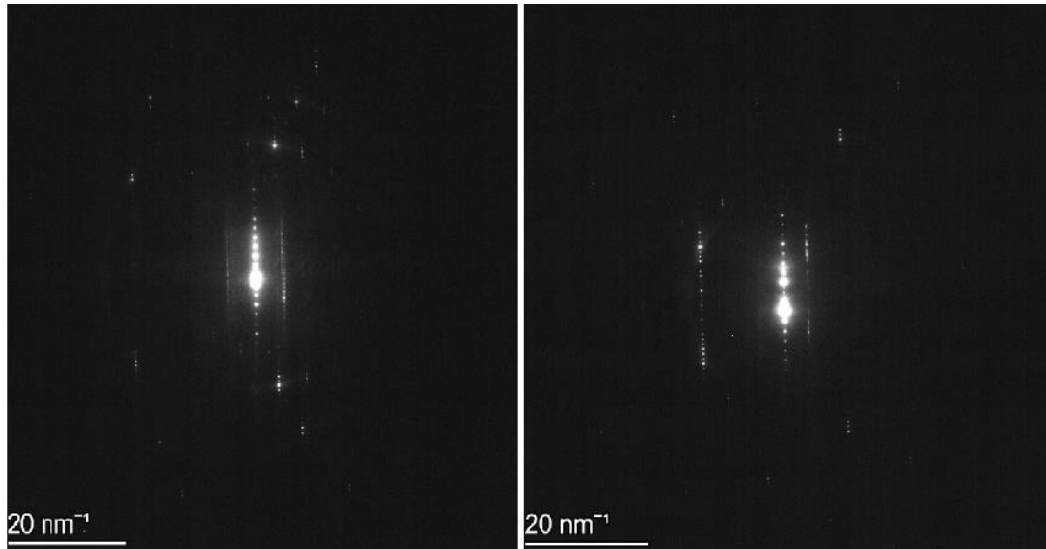


Figure VI.19 : Cliché de diffraction de la lame 2, montrant clairement l'axe C.

Conclusion

En conclusion, les résultats recueillis des observations MEB/FEG, des analyses EDXS et des caractérisations au MET ont bien confirmé que du cuivre a bien pénétré dans le réseau de la phase MAX Ti_2AlC . Ce phénomène est observé uniquement au voisinage d'interface $Ti_2AlC/Cu_{pastille}$ contrairement aux voisinages d'interface Ti_2AlC/Cu_{poudre} où nous avons constaté des discontinuités de la matière juste à l'interface ainsi que la présence d'alumine qui s'est formée à ces endroits. Nous pouvons expliquer cela par le glissement des particules de poudres les unes sur les autres pendant le frittage et aussi par un compactage insuffisant lors de la mise en forme des échantillons.

Les résultats des analyses au niveau de la *zone 2* montrent que le cuivre ne s'est pas éloigné de l'interface et n'a pas atteint le cœur de la phase MAX, mais cette dernière est négativement affectée par le frittage à $1000^\circ C$ dans le four HIP. Une partie de cette phase s'est décomposée donnant naissance à l'intermétallique $TiAl$ à côté de Ti_2AlC .

Les résultats obtenus au niveau de la *zone 3* (et qui nous intéressent le plus) ont confirmé la pénétration du cuivre dans le réseau de Ti_2AlC . Les observations MEB ont montré une bonne mouillabilité des grains de phase MAX par la matrice de cuivre. Les analyses EDXS ont bien révélé la présence du Cu à l'intérieur des grains de Ti_2AlC . Les agrandissements réalisés au niveau de ces interfaces ont montré que la diffusion du cuivre s'effectuait graduellement.

Les résultats de caractérisations au MET de lames prélevées dans les grains de MAX ont bien confirmé la présence d'une importante quantité de cuivre dans le réseau. Aussi, nous avons

constaté la présence d'un axe C signifiant que la structure cristalline de la phase MAX Ti_2AlC est bien préservée suite à la diffusion du Cu dans le réseau de Ti_2AlC .

Références

- [1] N. Chiker, A. Haddad, Y. Hadj, M.E, A Benammar, M. Azzaz, M. Yahi, T. Sahraoui, M. Hdji, M.W. Barsoum. Infiltration Behavior of Cu and Ti fillers into Ti_2AlC/Ti_3AlC_2 Composites During Tungsten Inert Gas (TIG) brazing. Ceramic International <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.102>.
- [2] J. Zhang, G. Wang, Y.M. He, Y. Sun, Effect of joining temperature and holding time on microstructure and shear strength of Ti_2AlC/Cu joints brazed using Ag-Cu filler alloy. Materials Science and Engineering A, 567, 58–64. doi:10.1016/j.msea.2012.12.037.
- [3] H. Zhang, T. Hu, X. Wang, Y. Zhou. Structural defects in MAX phases and their derivative MXènes: A look forward. Journal of Materials Science & Technology (2019). doi: 10.1016/j.jmst.2019.03.049.
- [4] H. Zhang, T. Hu, X.H. Wang, Z.J. Li, M.M. Hu, E.D. Wu, Y.C. Zhou Discovery of carbon-vacancy ordering in Nb_4AlC_{3-x} under the guidance of first-principles calculations. Sci. Rep. 5 (2015) 14192. doi : [10.1038/srep14192](https://doi.org/10.1038/srep14192).

Chapitre V

Etude du système Ti_3AlC_2 - Fe

Chapitre V

Etude du système Ti_3AlC_2 - Fe

V.1. Introduction

Les composés de nanolamellaires de type MAX sont destinés essentiellement pour la métallurgie minière, le transport, le domaine de la production de l'énergie, que ce soit le nucléaire ou le conventionnel, en raison de leurs excellentes propriétés. Ils ont un module de Young élevé, une bonne stabilité thermique et une bonne compatibilité mécanique et chimique, mais il est si difficile de les synthétiser en utilisant des méthodes conventionnelles, de la métallurgie, voire même de métallurgie des poudres.

Sachant que les phases MAX sont des matériaux nano-lamellaires aux propriétés céramo-métalliques très intéressantes, elles ont fait l'objet de nombreuses études, essayant de développer de nouveaux matériaux composites à matrice métallique avec ces phases comme renfort.

Les phases MAX ont été élaborées pour la première fois par Jeitschko et Nowotny dans les années 60, mais elles ont été plus développées à la fin des années 90. Elles combinent des propriétés intéressantes des céramiques et des métaux, une bonne résistance à la corrosion, un faible coefficient de frottement et densité, une résistance aux températures élevées et une tolérance aux dommages. Elles ont une bonne conductivité électrique et thermique, une bonne usinabilité, une excellente résistance aux chocs thermiques et haute résistance et module d'élasticité.

Les phases MAX sont de bons candidats pour le renforcement des matériaux composites à matrice métallique, mais la plupart d'entre elles ne sont pas stables à haute température lorsqu'elles sont combinées avec de nombreux métaux tels que Cu, Ni, Al et Fe.

Les alliages intermétalliques FeAl et Fe_3Al ont été utilisés dans des applications industrielles en raison de leur coût abordable, ils ont des propriétés physiques et mécaniques

intéressantes, des températures de fusion élevées, des duretés élevées, de faibles densités et une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion. Ils sont utilisés dans les structures automobiles et aérospatiales, les filtres gaz-métal, les éléments chauffants, les appareils de traitement thermique, les matrices et moules à haute température et les outils de coupe.

V.2. Elaboration et caractérisation de composites $Ti_3AlC_2 - Fe$

Dans le cas de l'utilisation de phase MAX comme renfort de CMMp, le Ti_3AlC_2 est le plus utilisé. Ses paramètres de maille sont $a=0,3075$ nm et $c=1,858$ nm. Cette phase a été synthétisée pour la première fois par Pietzka et Schuster en utilisant un traitement de frittage de mélanges compactés à froid de poudres Ti-C-TiAl- Al_4C_3 . Depuis, plusieurs études ont été réalisées en utilisant différentes méthodes de synthèse.

La difficulté d'élaborer le Ti_3AlC_2 réside dans le fait qu'à haute température, l'Al se trouve éjecté de la structure. A titre d'exemple, le frittage Ti_3AlC_2-Cu à 850-900°C provoque la formation de TiC_x et $Cu(Al)$, phénomène qui s'accélère à 1000°C.

Un composite dense a déjà été préparé à partir du mélange Ti_3AlC_2-Cu après broyage à billes jusqu'à 10h, il a été fritté à 950°C sous une pression de 25 MPa, la densification a réussi grâce à la présence de $Cu(Al)$ en phase liquide.

Les alliages intermétalliques $Fe(Al)$ renforcés par des particules de carbures TiC présentent, outre les propriétés remarquables citées plus haut, une bonne résistance à la corrosion -la présence d'aluminium dans ces composés permet la formation d'une couche protectrice d'alumine-. Le plus souvent, on rencontre le problème de mouillabilité entre les deux phases synthétisées par métallurgie des poudres.

Un autre type de composite a été préparé avec succès à partir de Ti_3AlC_2-Fe , par frittage à 700-1300°C sous 30MPa pendant 30min dans une atmosphère d'Argon. Des grains de TiC_x ultrafins sont obtenus, dispersés, dans une matrice intermétallique $Fe(Al)$.

Nous nous proposons d'élaborer un tel CMMp à partir d'un mélange de poudres Ti_3AlC_2 et Fe avec 40% en volume de Fe en utilisant une méthode très rapide et peu coûteuse. Il s'agit de la réaction SPS in situ (Spark Plasma Sintering).

Le mélange Ti_3AlC_2-Fe est broyé sous argon dans un broyeur planétaire Pulverisette 6 pendant 20 minutes ($V=300$ tr/min) suivi d'un compactage à froid sous 450 MPa pour former une pastille résistante et manipulable. L'échantillon vert a été placé entre deux électrodes connectées à une source puissante de courant électrique (jusqu'à 100 Ampères). Le frittage SPS (Spark Plasma Sintering) est réalisé sous vide primaire et sous argon afin d'éviter l'oxydation de l'échantillon lors du traitement.

Outre les caractérisations microstructurales (MEB Philips-XL30, MEB-FEG 7001TTLS équipée de MAX 50 et WDS et par DRX), des caractérisations mécaniques sont réalisées pour nos échantillons. Il s'agit de la détermination du module de Young localisé et la dureté, calculés à partir de résultats de nano-indentation sur un équipement de type XP MTS Systems © en utilisant un pénétrateur de Berkovitch. Les mesures ont été effectuées avec une profondeur de pénétration maximale limitée à 500 nm. Pour chaque essai, dix empreintes ont été réalisées et prises en compte pour calculer une valeur moyenne de dureté.

Le comportement tribologique du composé fritté est étudié à l'aide de tests d'usure bille sur disque. Les essais ont été réalisés à température ambiante sur un tribomètre CSM instruments Anton Paar en utilisant une bille d'acier Φ 6 mm avec les paramètres indiqués dans le tableau 5.1 ci-dessous.

Tableau V.1 : Paramètres des essais d'usure du matériau Ti_3AlC_2-Fe .

Test N°	Fréquence d'acquisition Hz	Vitesse linéaire cm/s	Fin de parcours
1	15	10	10 000 cycles
2		20	
3		30	

La résistance à l'oxydation du matériau est évaluée par analyse thermogravimétrique TGA couplée à la calorimétrie différentielle à balayage DSC (Appareil Setaram). Avant de réaliser les tests, trois cycles de vide ont été effectués (2×10^{-3} mbar). Les analyses ATG/ DSC ont été réalisées en atmosphère saturée d'oxygène (50 ml/min). L'échantillon avait un poids initial de 100 mg. Le test a été réalisé en 3 cycles 25-1000°C. La vitesse des cycles de chauffage et de refroidissement était de 10°C/min et 20°C/min, respectivement.

V.3. Analyse microstructurale

La morphologie de surface du fer, Ti_3AlC_2 et Ti_3AlC_2 -40vol%Fe après broyage est présentée sur la figure V.1. Nous constatons que : les particules de fer ont une forme irrégulière et des bords arrondis. La figure V.2(b) montre la morphologie des particules irrégulières de Ti_3AlC_2 qui sont apparues avec des bords de formes et se collent pour former des agglomérats. Sur la figure V.2(a) montre un soudage/collage partiel des particules de fer par Ti_3AlC_2 .

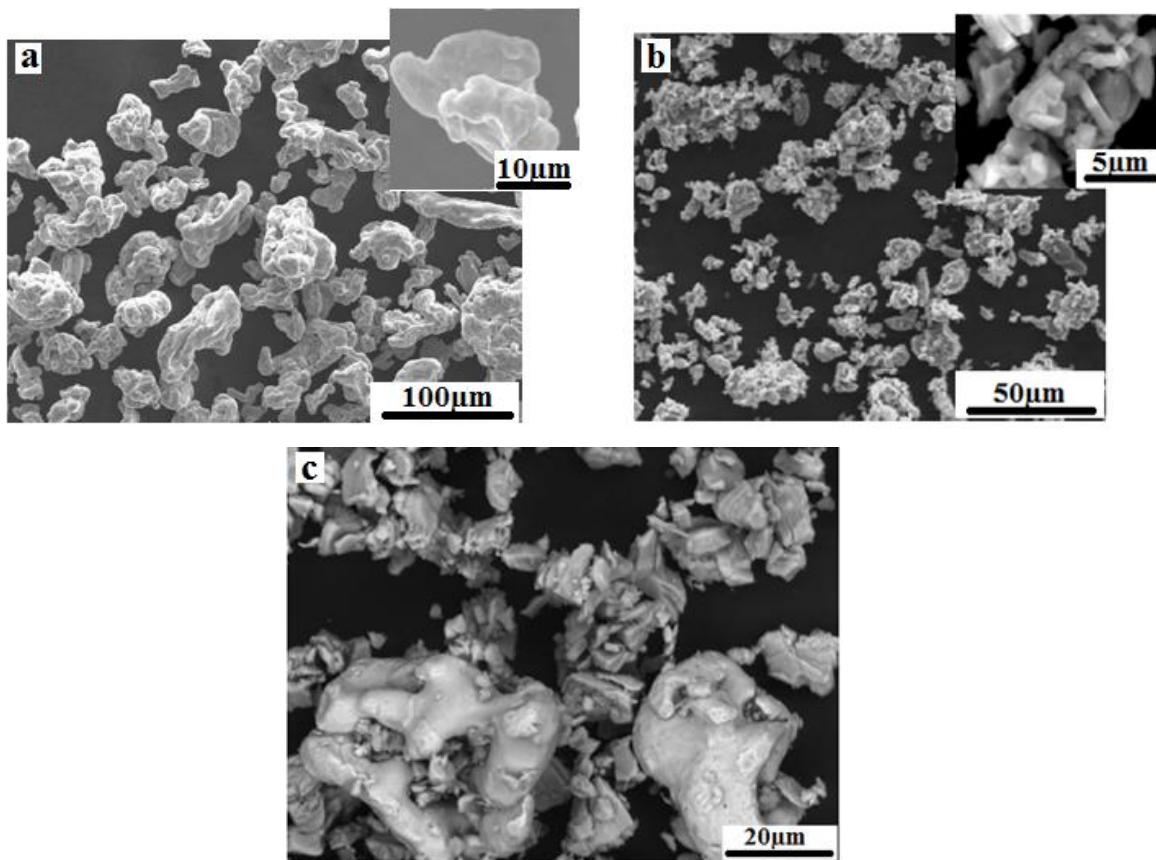


Figure V. 2 : Image MEB des poudres élémentaires utilisées, a) Fe, b) Ti_3AlC_2 , c) Ti_3AlC_2 -40%Fe broyé.

Le compact Ti_3AlC_2 -Fe obtenu après broyage et compaction à froid est fritté par SPS. L'échantillon est observé au microscope électronique à balayage. La figure 3 montre la micrographie en mode électrons rétrodiffusés.

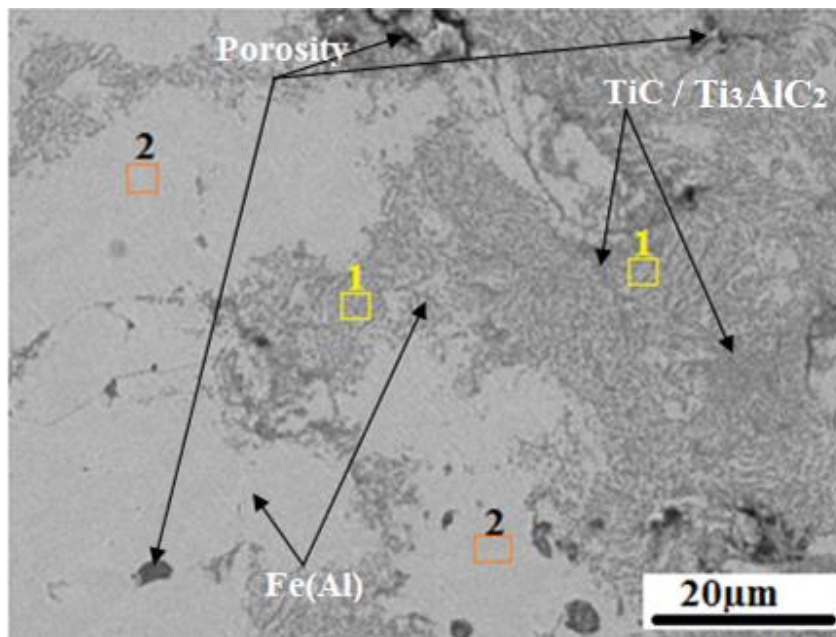


Figure V. 3 : Image MEB de l'échantillon Ti_3AlC_2-Fe fritté par SPS.

La microstructure du fritté SPS montre que le matériau n'est pas assez homogène, contenant plusieurs phases avec un contraste de couleur différent et la présence de porosité qui est certainement due à la violence de la réaction de synthèse. Pour en savoir plus sur la nature et les proportions des éléments présents dans chaque phase, nous avons fait une analyse EDS-X.

Comme le montre la figure V.4, l'analyse réalisée au point (1), située dans la partie sombre a révélé une proportion importante de Ti qui est de 74,37 % en masse, une quantité de Fe de 32,37 % en masse et une proportion d'aluminium était de 2,64 %.

Au point (2) situé dans la zone claire contient du Fe en quantité prédominante avec une proportion de 81,83 % et des quantités d'Al de 11,05 % et de Ti à la valeur 7,11 % en masse. Ces résultats reflètent l'interdiffusion du Fe et de l'Al.

A la lecture des images MEB en mode BSE et des résultats d'analyses EDS-X, la micrographie donnée sur la figure 2 montre les particules claires riches en fer, noyées dans la matrice riche en (Ti-Al), relativement sombre et une certaine porosité (en noir). En confrontant nos résultats à ceux rapportés dans la littérature, il semble que l'Al éjecté de la phase MAX a réagi avec le Fe pour former des intermétalliques Fe(Al).

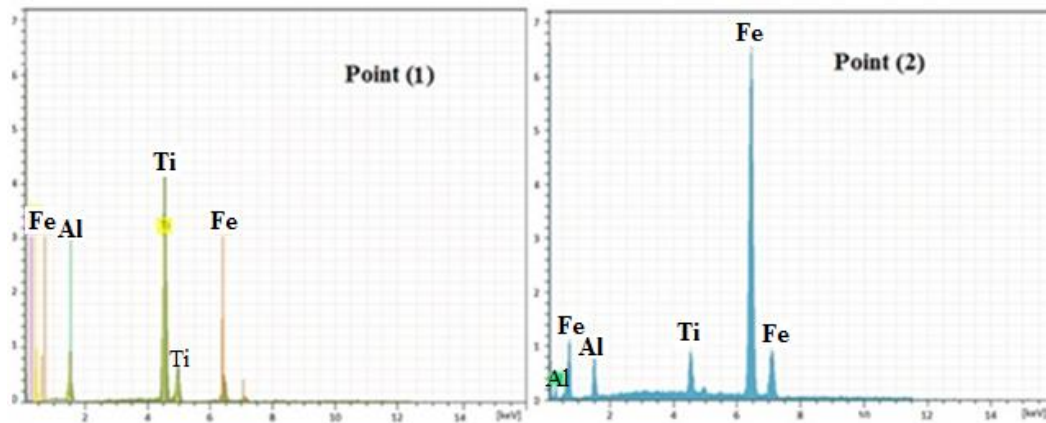


Figure V.4 : Spectres EDX-S sur les zones de la figure V.3.

Une certaine inhomogénéité de distribution des particules dans la matrice est observée en raison de l'agglomération de particules de Fe(Al). D'un autre côté, il est important de mentionner que dans la région sombre, nous pouvons voir de petites particules lumineuses, fort probablement d'intermétalliques Fe(Al).

La figure V.5 montre la distribution des éléments à la surface du produit SPS (Ti_3AlC_2 -40% Fe). La couleur orange est attribuée à l'élément Fe, le bleu à l'Al, le violet au Ti et la couleur rouge au carbone. Cette cartographie montre que la distribution des éléments Fe, Al et Ti n'est pas uniforme. Nous avons observé des zones très riches en fer alors que d'autres sont riches en Al et Ti. Cette distribution montre clairement qu'il s'est formé des agglomérats de particules de Fe(Al) dans les parties où le fer est prédominant, alors que l'Al est présent en faible quantité.

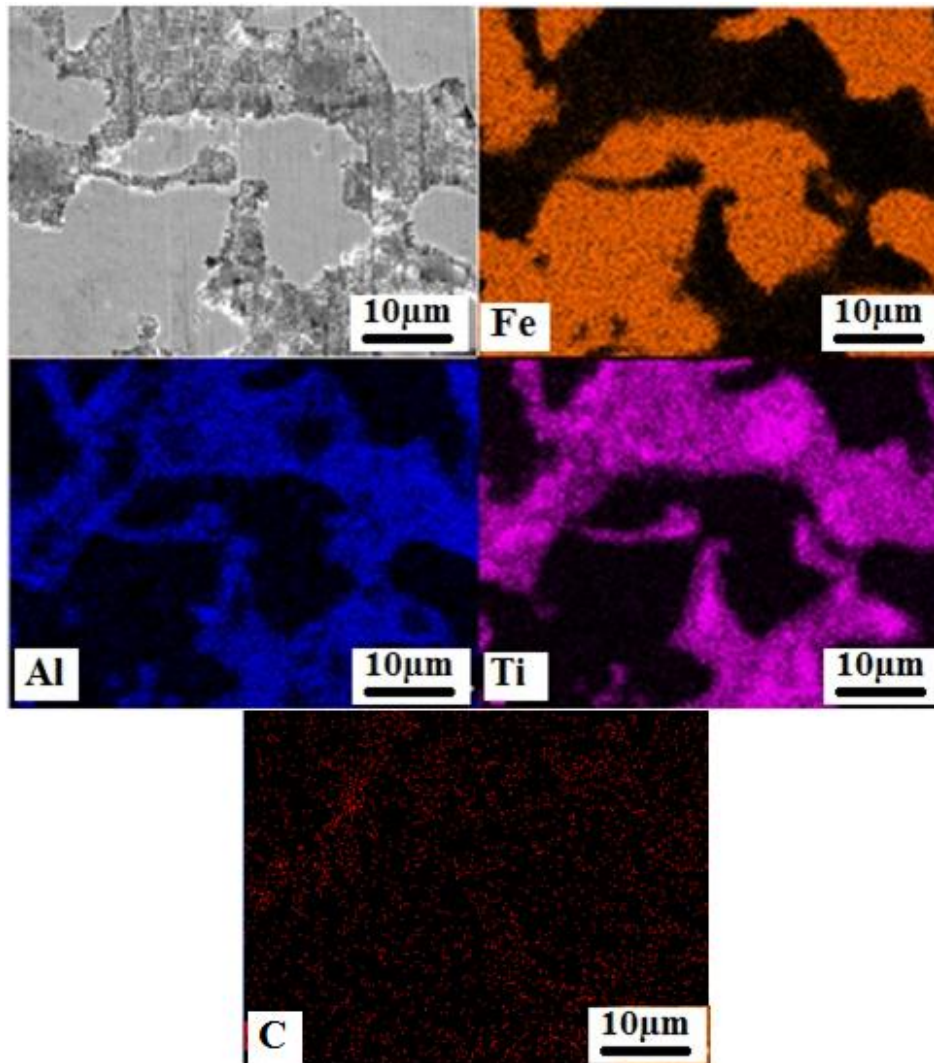


Figure V.5 : Cartographie X de l'échantillon Ti_3AlC_2-Fe fritté par SPS.

Après un broyage de 20 minutes, deux nouvelles phases sont apparues dans des poudres de mélange telles que : Fe_3C et Fe_2Al_5 créées à partir d'Al éjecté de Ti_3AlC_2 et de Fe présent dans le mélange. Fe_2Al_5 est un composé intermétallique avec une densité de $3,96 \text{ g/cm}^3$ et son point de fusion est de 1171°C . Après frittage par SPS, la phase TiC a pris place dans la structure, elle s'est formée à partir de la décomposition de Ti_3AlC_2 lorsque l'atome d'Al est éjecté. D'autre part, l'Al avait réagi avec le Fe pour former une phase FeAl. Nous avons également observé la présence d'un pic considérable de la phase MAX, preuve qu'elle a résisté à l'effet du broyage et de la réaction SPS, l'atténuation de la majorité des pics de la phase MAX peut être expliquée par l'effet matrice avec apparition de nouvelles phases dans la structure frittée telles que TiC et FeAl.

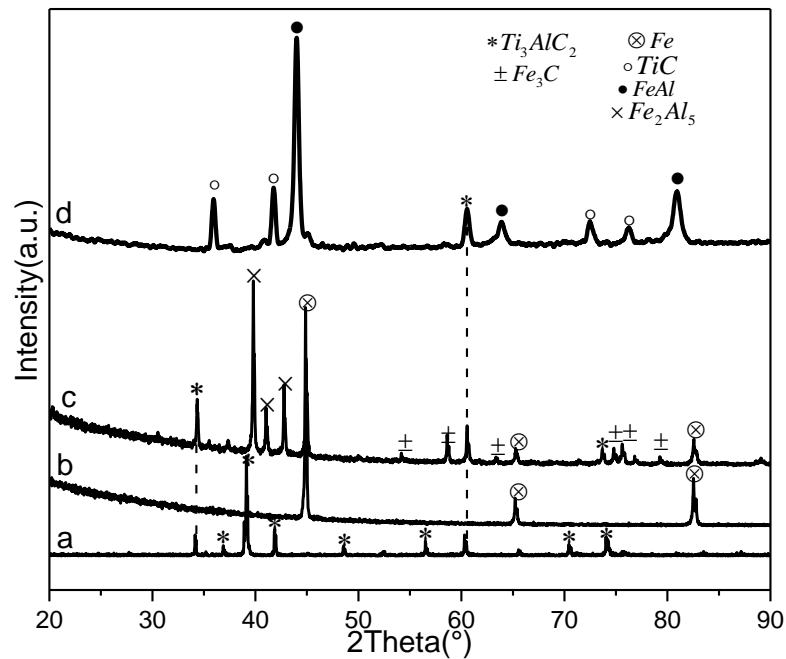


Fig6. Modèles XRD a) : Ti_3AlC_2 , b) Fe, c) Ti_3AlC_2 -40%volFe fraisé d) : SPS fritté

V.4. Propriétés mécaniques

V.4.1. Résultats de la nanoindentation

Les résultats des tests de nanoindentation sont donnés dans le tableau V.2. ci-dessous. Nous constatons que les valeurs obtenues en 10 points sur chaque phase correspondent quasi-parfaitement aux valeurs données dans la littérature [73].

Tableau V.2. : Résultats de la nanoindentation

Phases correspondantes	Dureté en (en GPa, pour 10 points)	Module d'Young (en GPa, pour 10 points)
FeAl	7,9	193,7
TiC	19,87	300,2

V.4.2. Résultats des essais tribologiques

Les courbes de coefficient de frottement des composés Fe(Al)-TiC/Ti₃AlC₂ sont données sur la figure V.7. Le coefficient de frottement a été mesuré à différentes vitesses de glissement 10, 20 et 30cm/s, pour chacun nous avons appliqué la même charge 5N. Nous avons observé que le coefficient de frottement augmente lorsque la vitesse de glissement augmente

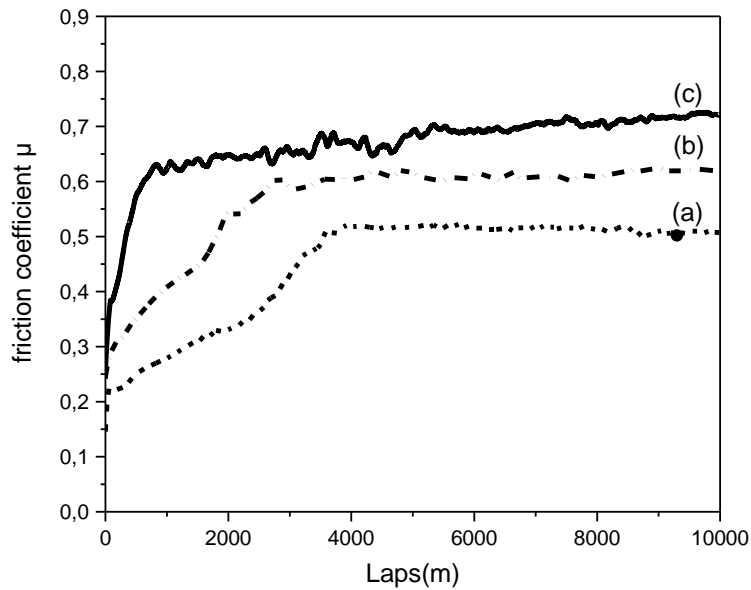


Figure V. 7. Variation du coefficient de frottement du FeAl-TiC/Ti₃AlC₂ en fonction du nombre de cycles pour différentes vitesses : a) V=10cm/s. b)V= 20cm/s. c)V= 30cm/s

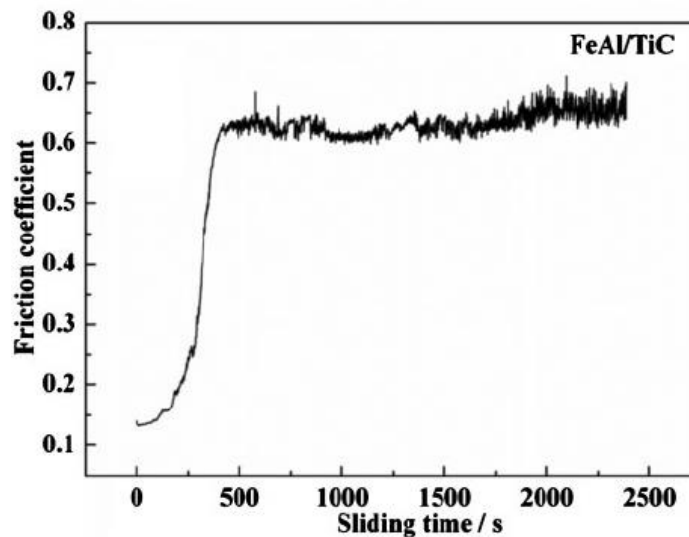


Figure V. 8. Evolution typique du coefficient de frottement avec le temps pour le cas du FeAl-TiC/Ti₃AlC₂

Dans la référence [74], le coefficient de frottement des composés FeAl purs et FeAl/TiC ont été comparés. Le composite FeAl/TiC présente une bien meilleure résistance à l'usure que le FeAl pur. Notre composé contenant FeAl,TiC, Ti_3AlC_2 , son coefficient de frottement varie en fonction de la vitesse de glissement utilisé ; avec une vitesse de 10 cm/s, sa valeur est de (0,52) ; à 20cm/s, elle est de 0,6 (proche de celle de la référence [74]) et avec une vitesse de 30cm/s le coefficient est légèrement supérieur (0,66).

V.5. Résultats des analyses ATG/DSC

Les courbes d'analyses thermogravimétriques TGA de a) Ti_3AlC_2 , b) Ti_3AlC_2 -40%Fe et c) FeAl-TiC/ Ti_3AlC_2 produit SPS sont superposées sur la figure V.9. Les tests ont été réalisés sous atmosphère O_2 .

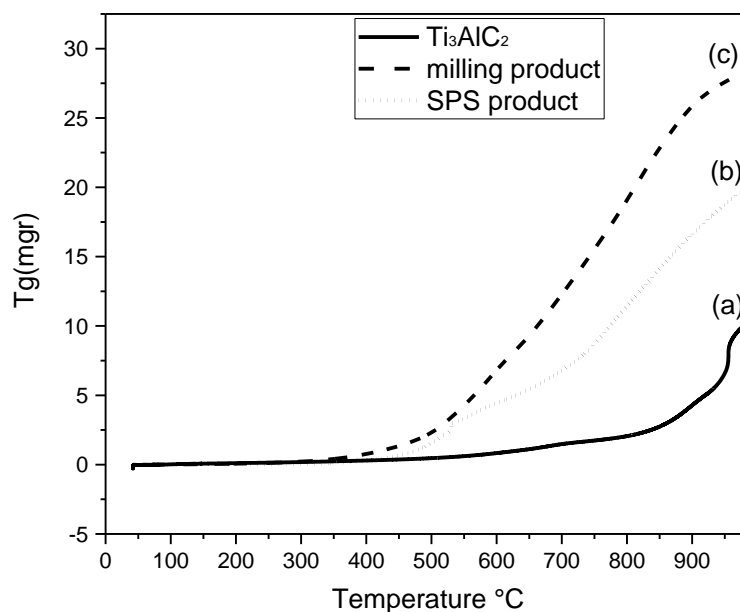


Figure V. 9. Courbes ATG des mélanges FeAl-TiC/ Ti_3AlC_2

A première vue, le Ti_3AlC_2 présente la meilleure résistance à l'oxydation des trois substances testées, avec une perte de masse minimale. Suivi par le composé FeAl-(TiC/ Ti_3AlC_2) avec une perte de masse intermédiaire. En troisième position vient le mélange broyé avec la plus grande perte de masse.

D'après la courbe (a) de la figure V.9, l'oxydation du Ti_3AlC_2 a suivi trois étapes : la première entre 600 à 800°C avec une légère perte de masse, la seconde entre 800 à 950°C où

une perte de masse importante a été observée et la troisième est à partir de 950°C a été caractérisée par une stabilisation de la perte de masse.

L'oxydation du composé $FeAl-(TiC/Ti_3AlC_2)$ est plus précaire que celle du Ti_3AlC_2 , maintenant ainsi trois étapes d'oxydation (figure V.9. b) ; le premier a commencé à partir de 450°C et s'est terminé à 600°C, le deuxième étage situé entre 600 et 750°C où une légère stabilisation a été observée, et le troisième à partir de 750°C marquant la plus grande perte de masse.

La perte de masse est plus importante pour le mélange de broyage ; la courbe de la figure V.9.c montrant une perte continue le long du chauffage.

Pour mieux comprendre le comportement à l'oxydation, nous avons effectué une analyse DSC qui donne plus d'informations sur la réaction (exothermique ou endothermique) pendant le processus de chauffage. Les résultats de ces essais sont présentés dans la figure V.10.

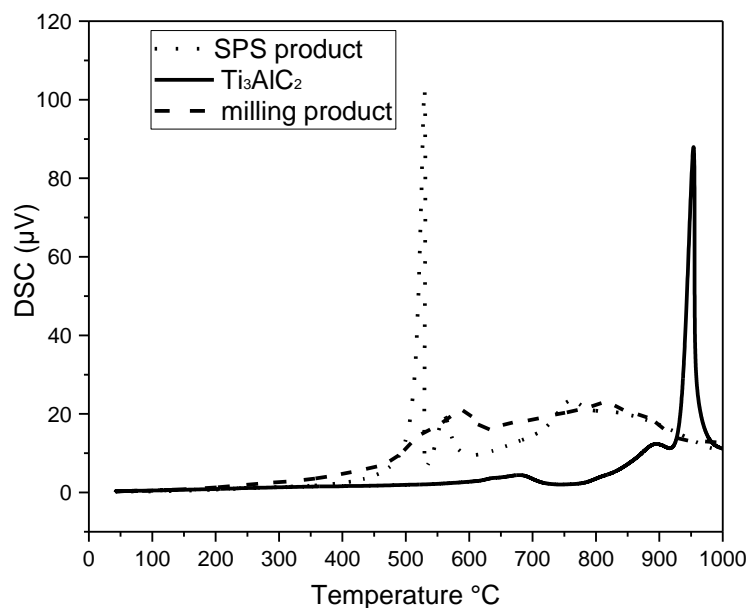


Figure V. 10. Courbes DSC des mélanges $FeAl-TiC/Ti_3AlC_2$

A partir de la courbe DSC, le chauffage de la phase MAX Ti_3AlC_2 montre trois pics exothermiques, le premier et le deuxième sont très petits et ont lieu à 678°C et 898°C tandis que le troisième est très prononcé et surgit à 955°C. Ces pics correspondant aux trois étapes vues sur les courbes ATG (Fig.V.9.a) qui ont résulté de l'effet exothermique des réactions.

En comparant notre résultat avec ceux de la référence [75], on peut dire que la résistance à l'oxydation du massif Ti_3AlC_2 est meilleure que celle de la poudre Ti_3AlC_2 , le début d'oxydation du massif Ti_3AlC_2 est indiqué à partir de $600^\circ C$ alors que l'oxydation de la poudre commence à $400^\circ C$ [76]. Selon la référence [75], le chauffage de 600 à $700^\circ C$ voit l'apparition d'oxydes TiO_2 (anatase, rutile) en présence de Ti_3AlC_2 ; à $800^\circ C$ on a dominance de TiO , une faible quantité de Ti_3AlC_2 et la formation de $\alpha-Al_2O_3$. A partir de $800^\circ C$, aucune nouvelle phase ne s'est formée, avec l'augmentation de la température, les oxydes Al_2O_3 se sont formés très rapidement. Ce qui provoque la formation d'une couche protectrice d'alumine et par la suite la vitesse d'oxydation ralentit.

A partir de nos courbes DSC-TGA nous pouvons suggérer la même cinétique d'oxydation pour le massif Ti_3AlC_2 que sa poudre, sauf que le massif Ti_3AlC_2 marque un retard pour le démarrage de l'oxydation.

Sachant que dans le mélange de poudre broyée on retrouve Ti_3AlC_2 , Fe , Fe_2Al_5 et une petite quantité de Fe_3C et que sur les courbes DSC (Fig.V.10) apparaissent deux pics exothermiques successifs, situés à 589 et $814,7^\circ C$, nous pouvons affirmer que l'oxydation du mélange a démarré à partir de $400^\circ C$ et terminé à $1000^\circ C$. Le pic à $589^\circ C$ peut être attribué à la poudre de Fe d'oxydation [76]. On peut attribuer la seconde à l'oxydation de l' Al et du Ti . Sachant que Al et Ti prennent place dans le Ti_3AlC_2 présent en mélange et oxydé à partir de $800^\circ C$, il s'est donc formé de l'alumine Al_2O_3 et du rutile TiO_2 à ces températures [77].

La courbe DSC de $FeAl-TiC/ Ti_3AlC_2$ dans la figure V.10 révèle trois pics exothermiques à $528,3$, 561 et $759,9^\circ C$ correspondant à trois étapes observées sur la courbe Tg de la figure V.9.c. A partir de là, on peut dire que l'oxydation a commencé vers $490^\circ C$ et finit à $1000^\circ C$.

Le $FeAl$ est bien connu comme un matériau extrêmement résistant à la corrosion dans des atmosphères oxydantes, sulfureuses et dans les sels fondus [74] ; sa couche d'oxydation était principalement composée de Al_2O_3 cristalline, dense et protectrice.

Nous constatons que l'ajout de Fe à Ti_3AlC_2 pour la synthèse d'un nouveau composé a réduit la résistance à l'oxydation de la phase MAX, malgré la formation d'un intermétallique Fe(Al) qui a une très haute résistance à l'oxydation.

La cinétique d'oxydation du Ti_3AlC_2 et du produit SPS n'est pas la même. Différents pics exothermiques localisés apparaissent sur leurs courbes DSC.

V.6. Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons montré qu'on peut synthétiser un matériau composite Fe(Al)-(TiC/ Ti_3AlC_2) à partir du mélange pulvérulent Ti_3AlC_2 -40%Fe broyé pendant 20 minutes et fritté in situ par réaction SPS (Spark Plasma Sintering).

L'analyse XRD des poudres de mélange de broyage révèle la persistance d'une quantité de phase MAX Ti_3AlC_2 à ce temps de broyage et résiste également à la réaction SPS, on peut supposer que l'augmentation du temps de broyage peut provoquer la décomposition complète du Ti_3AlC_2 et l'homogénéisation de la structure, ce qui ne peut pas arriver pendant le traitement SPS en raison de la courte durée d'une telle réaction.

Le coefficient de frottement de ce matériau composite Fe(Al)-(TiC/ Ti_3AlC_2) a été évalué, trouvant qu'il se situait entre celui du FeAl intermétallique pur et celui du composite Fe(Al)-TiC. Donc la présence de Ti_3AlC_2 a réduit sa résistance à l'usure si on la compare à Fe(Al)-TiC.

Les résultats DSC/ATG montrent que la combinaison due Fe avec Ti_3AlC_2 ne réduit que la résistance à la corrosion et à l'oxydation de la phase MAX bien que Fe(Al) hautement résistant à la corrosion soit présent dans la structure du composé.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le principal objectif de notre étude est de synthétiser une solution solide de phase MAX Ti_2AlC contenant du cuivre. Pour ce faire, nous avons procédé en utilisant deux techniques distinctes : la première consiste à réaliser un frittage naturel d'un mélange pulvérulent de Ti_2AlC -40%Cu (% vol) et la deuxième consiste à fritter par HIP un massif de Ti_2AlC enrobé dans une poudre de Cu par compactage à froid. En parallèle, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des phases Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 d'un point de vue structure et propriétés pour mieux comprendre leur comportement et voir les possibilités d'élaborer leurs solutions solides (la seconde étant à base de Ti_3AlC_2 et de Fe).

Dans la première étape de ce travail, nous avons élaboré avec succès deux lots différents de Ti_2AlC , l'un en poudre par frittage naturel et l'autre un massif par HIP. Pour les deux cas, nous avons utilisé le même mélange de poudres d'une stœchiométrie $1,23Ti+1,05Al+0,77TiC$. Le protocole expérimental suivi a été développé et amélioré au département D1 de l'Institut P'. Les résultats d'analyses DRX et affinements Rietveld ont permis d'identifier la phase synthétisée, à savoir le Ti_2AlC , tandis que les observations au MEB/FEG couplées à des analyses EDXS nous a permis d'observer la microstructure lamellaire caractéristique de cette phase et de vérifier son homogénéité et sa pureté.

Dans le but de cerner le comportement de cette phase dans les acides et d'exploiter ces données pour réaliser une dissolution sélective et extraire la solution solide, des tests électrochimiques réalisés sur des échantillons massifs en Ti_2AlC immergés dans les acides H_2SO_4 , HCl et HNO_3 ont été réalisés. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence la bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion de la phase Ti_2AlC dans ce genre de milieux agressifs. En effet, dans HCl et H_2SO_4 le potentiel se stabilise et reste constant à partir des deux premières heures d'immersion, tandis que dans HNO_3 , nous avons constaté un comportement différent. Pour ce cas, le comportement est semblable à celui d'un matériau noble. De ce fait, nous pouvons dire que la phase MAX Ti_2AlC présente une excellente résistance à l'attaque par le HNO_3 . Une propriété chimique prise en considération pour les expériences de dissolution sélective sur les particules composites Ti_2AlC /Cuivre obtenues après frittage.

La deuxième étape est portée sur le frittage du système pulvérulent Ti_2AlC -40%Cu (%vol) à différentes températures. Les mélanges de poudres sont broyés cycliquement dans un broyeur vibratoire et frittés aux températures 700°C, 760°C et 800°C. Les produits frittés, des particules composites Ti_2AlC -Cu, ont fait l'objet d'analyses DRX et affinements Rietveld. Un léger décalage de certains pics de diffraction de Ti_2AlC vers les petits angles a été constaté, ce qui a permis de mettre en évidence une légère augmentation des paramètres de maille a et c de Ti_2AlC , significative de la présence de Cu dans la maille cristalline de cette phase MAX.

Les particules composites Ti_2AlC -Cu issues du frittage sont ensuite attaquées sélectivement par HNO_3 dans le but d'éliminer l'excès du métal non inséré dans la phase Ti_2AlC et de ne recueillir que cette dernière, soit sous forme de solution solide. Le choix de HNO_3 est basé sur le fait qu'il dissout parfaitement et totalement le Cu tandis que la phase MAX Ti_2AlC reste quasiment intacte. Après dissolution sélective, les filtrats sont analysés par DRX et observée par MEB/FEG. L'analyse des résultats a permis de constater la présence de Ti_2AlC , TiC et Ti_3Al et TiAl. Pour un traitement à 800°C, la phase Ti_3AlC_2 apparaît également ainsi que le TiAl.

Les analyses ICP-OES réalisés sur les filtrats nous ont permis de faire des calculs des taux de substitution de l'Al et du Ti respectivement et du taux de dissolution τ de la phase Ti_2AlC dans l'acide. Les résultats ont montré que le système d'attaque chimique est convenable ($\tau=0$) comme il était attendu à la lecture de la courbe OCP de Ti_2AlC dans HNO_3 qui a permis de révéler la remarquable résistance à la corrosion de cette phase dans ce milieu.

Les observations et analyses par MET-EDXS ont été réalisées sur une lame préparée à partir de la poudre frittée à 800°. Elles révèlent deux types de nanostructures : l'une polycristalline et l'autre monocristalline. Les analyses EDXS par MET réalisées dans la partie polycristalline ont permis de constater la présence du Cu en quantité importante à coté de Ti, Al et C dont les teneurs ne correspondent pas parfaitement à celle de la phase Ti_2AlC mais plutôt à celle d'un intermétallique TiAl. Ces résultats montrent l'importance de l'élévation de la température de frittage qui permet une meilleure diffusion du Cu dans le Ti_2AlC mais qui provoque en même temps la décomposition de la phase MAX.

La deuxième technique utilisée pour la synthèse de la solution solide en enrobant un massif de Ti_2AlC dans du Cu (un côté du cube mis en contact avec un massif et l'autre avec une poudre de Cu). L'ensemble étant encapsulé sous vide et fritté à $1000^\circ C$ sous 150 MPa dans le four HIP. Les résultats des caractérisations du matériau obtenu ont montré une mauvaise mouillabilité aux interfaces $Ti_2AlC/Cu_{(poudre)}$ faisant que le cuivre ne diffuse pas dans la phase MAX. Dans ce cas, l'aluminium contenu dans Ti_2AlC diffuse en surface et réagit avec l'oxygène et forme l'alumine Al_2O_3 qui fait barrière et empêche l'interdiffusion des éléments. Ceci d'autant plus que loin de ces interfaces – au cœur de Ti_2AlC - nous distinguons deux phases : le Ti_2AlC et l'autre $TiAl$.

Dans le cas de l'interface $Ti_2AlC/Cu_{(pastille)}$, une bonne mouillabilité du Ti_2AlC par le cuivre est constatée. Une interdiffusion des éléments prend place : les analyses EDXS ayant révélé des particules de phase MAX contenant des quantités de Cu et d'autres endroits de la matrice Cu riches en Al et en Ti. Ce résultat nous confirme la décomposition d'une partie de la phase MAX à la température de frittage.

L'étude du système $Ti_3AlC_2-40\%Fe$ broyé pendant 20 minutes et fritté in situ par SPS a donné naissance à un composite $Fe(Al)-(TiC/Ti_3AlC_2)$. En effet, l'analyse DRX des poudres des mélanges broyés révèle une tendance de Ti_3AlC_2 à la décomposition même si elle résiste lors de la réaction SPS, de courte durée.

La caractérisation mécanique du composite $Fe(Al)-(TiC/Ti_3AlC_2)$ obtenu montre que son coefficient de frottement se situe entre celui de l'intermétallique $FeAl$ et celui de $Fe(Al)-TiC$. Donc la présence de Ti_3AlC_2 a réduit sa résistance à l'usure si on la compare à $Fe(Al)-TiC$. Du point de vue comportement à l'oxydation, et en dépit du fait que le $FeAl$ formé au cours du frittage devait conférer au composite une meilleure résistance à l'oxydation, l'ajout de Fe à Ti_3AlC_2 réduit que la résistance à la corrosion et à l'oxydation de la phase MAX.

En perspective à ce travail, il serait judicieux de réduire la température de frittage du système $Ti_2AlC/Cu_{(pastille)}$ et réaliser une trempe à l'effet de figer la structure. Il serait également intéressant de procéder en utilisant des plaques de Ti_2AlC à séparer du reste de Cu à la fin du traitement. Pour le système Ti_3AlC_2/Fe , il serait intéressant de procéder en utilisant des particules de Ti_3AlC_2 enrobées d'une fine couche de Fe et de réaliser le frittage par HIP.

Résumé :

Cette thèse traite la synthèse et caractérisation microstructurale de solutions solides de phases nanolamellaires de type MAX. Après avoir synthétisé la phase MAX Ti_2AlC pure, deux techniques distinctes ont été utilisées pour l'élaboration de la solution solide : la première est par frittage naturel d'un mélange de poudres $Ti_2AlC-Cu$ et la deuxième par compression isostatique à chaud.

Le frittage naturel du mélange $Ti_2AlC-Cu$, opéré à $700^\circ C$, $760^\circ C$ et $800^\circ C$ a provoqué une légère augmentation des paramètres de maille a et c de Ti_2AlC , significative de la présence de Cu dans la maille cristalline de cette phase MAX.

Ainsi, de nouvelles solutions solides de $[Ti_{(1-y)}Cu_y]_2[Al_{(1-x)}Cu_x]C$ ont été synthétisées par frittage à 760 et à 800 °C. Les analyses par DRX et les observations au MEB couplé à l'EDXS ont montré que les atomes de Cu s'insèrent dans la structure cristallographique de Ti_2AlC . Les dissolutions sélectives et analyses par ICP-OES et EDXS ont révélé les compositions chimiques des phases synthétisées $(Ti_{0,85}Cu_{0,15})_2(Al_{0,75}Cu_{0,25})C$ et $(Ti_{0,85}Cu_{0,15})_2(Al_{0,58}Cu_{0,42})C$, respectivement à 760 et 800 °C et mis en évidence le fait que le taux de substitution sur le site A de la phase MAX augmente avec la température.

Mots-clés :

Phase MAX Ti_2AlC , solutions solides, HIP, DRX, MEB-EDXS, MET-EDXS, ICP-OES

Abstract :

This thesis focuses on the synthesis and microstructural characterization of solid solutions of MAX type nanolamellar phases. After synthesizing the pure MAX Ti_2AlC phase, two distinct techniques were used to develop the solid solution: the first is natural sintering of a mixture of $Ti_2AlC-Cu$ powders and the second is hot isostatic pressing (HIP).

The natural sintering of the $Ti_2AlC-Cu$ mixture, carried out at $700^\circ C$, $760^\circ C$ and $800^\circ C$, caused a slight increase in the lattice parameters a and c of Ti_2AlC , significant of the diffusion of Cu in the crystal lattice of this MAX phase.

New $[Ti_{(1-y)}Cu_y]_2[Al_{(1-x)}Cu_x]C$ solid solutions have been synthesized by sintering at 760 and 800 °C. Using XRD and EDXS, it is demonstrated that Cu atoms can enter the crystallographic structure of the Ti_2AlC MAX phase. A selective chemical etching of the $Cu(Al)$ matrix is performed to determine the composition of the MAX phase solid solution by analyzing the filtrate and the solid phase using ICP-OES and EDXS methods respectively. $(Ti_{0,85}Cu_{0,15})_2(Al_{0,75}Cu_{0,25})C$ and $(Ti_{0,85}Cu_{0,15})_2(Al_{0,58}Cu_{0,42})C$ solid solutions are formed after thermal treatment at 760 and 800 °C, respectively. The substitution rate on the A site of the MAX phase thus increases with temperature.

Key-words :

Ti_2AlC MAX Phase, Solid solution, HIP, DRX, MEB-EDXS, MET-EDXS, ICP-OES
