

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE de l'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DELA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTE DE GENIE DE LA CONSTRUCTION

DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE



## MÉMOIRE

Présenté par

*Melle. BRAIK Saliha*

Pour l'obtention du diplôme de

**MASTER ACADEMIQUE**

Spécialité : Sciences des Matériaux

Thème

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DU COMPORTEMENT A LA  
CORROSION DE LA PHASE MAX  $Tl_3AlC_2$  DANS LES ACIDES  $H_2SO_4$   
ET  $HCOOH$**

Jury de soutenance :

Mr. AZEM. S	Professeur à l'UMMTO	Président
Mr. NECHICHE. M	MCB à l'UMMTO	Promoteur
Mr. ZAZI. N	MCA à l'UMMTO	Examineur
Mme. BAGUENANE. G	MCB à l'UMMTO	Examineur
Mme. OUABADI. N.	MCB à l'UMMTO	Invitée

# *Remerciements*

Je tiens à exprimer ma gratitude tout particulièrement à mon directeur Monsieur le professeur AZEM Said de m'avoir autorisée à poursuivre mes études. Je le remercie de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur NECHICHE Mustapha de m'avoir proposé ce sujet et d'avoir consenti tant d'efforts et de temps pour diriger le travail. Je le remercie pour ses précieux conseils durant l'accomplissement du travail. Il a su m'orienter et m'épauler quand j'en avais besoin.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame OUABADI Nadia, Maître de conférences au département de Chimie, pour son soutien et son aide précieux.

Mes remerciements vont également à Madame BAGUENANE Ghaliya et à Monsieur ZAZI Nacer, Maîtres de conférences au département de Génie mécanique d'avoir accepté d'examiner mon travail et faire partie du jury.

J'exprime mes remerciements à mes collègues de travail, le personnel du laboratoire SDM, MCI et RDM, les membres et étudiants du laboratoire de recherche LEC2M.

# *Sommaire*

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

## **Chapitre I : Généralités sur les phases MAX**

I.1.Historique des phases MAX .....	3
I.2.Définition et structure .....	5
I.3.Intérêt des phases MAX .....	8
I.4. Propriétés des phases MAX .....	9
I.4.1.Propretés mécaniques .....	11
I.4.2.Propriétés thermiques .....	16
I.4.3. Propriétés électriques.....	17
1.4.4 Propriétés chimiques .....	18
I.5. La phase MAX $Ti_3AlC_2$ .....	19
I.6. Propriétés de la phase $Ti_3AlC_2$ .....	20
I.7. Structure cristalline de la phase MAX $Ti_3AlC_2$ .....	21
I.8. Développements récents .....	22

## **Chapitre II : Corrosion des phases MAX**

II.I. Introduction .....	24
II.2. Généralités sur la corrosion .....	24
II.2.1 Définition .....	24
II.2. 2.Nature électrochimique de la corrosion.....	25

II.2.3. Notion de pouvoir oxydant des agents corrodants .....	25
II.2. 4.Domain de la corrosion .....	27
II.2.5. Morphologie de la corrosion .....	27
II.2. 6. Facteurs affectants la cinétique de la corrosion .....	30
II.2.7. Protections contre la corrosion .....	32
II.3. La corrosion aqueuse .....	32
II.3. 1. Définition .....	32
II.3.2. Principe de la corrosion aqueuse .....	33
II.3.3. Aspect thermodynamique .....	34
II.3.4. Cinétique de corrosion .....	35
II.4. Corrosion des phases MAX .....	36
II.4.1 Corrosion des phases MAX dans les milieux aqueux .....	36
II.4.2. Corrosion des phases MAX sous l'effet de la température .....	37

### **Chapitre III : Techniques et procédures expérimentales**

III.1 .Introduction .....	39
III.2. Matières premières .....	39
III.3. Préparation des échantillons massifs .....	40
III.4. Techniques expérimentales de caractérisation .....	41
III.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	41
III.4.1.1. Définition .....	41
III.4.1.2. Principe de fonctionnement de microscope électronique à balayage (MEB) .....	42
III.4.1.3. Description de l'appareil utilisé .....	44
III.4.2. Diffraction des rayons (DRX).....	44

III.4.2.1 Définition .....	44
III.4.2.2 Appareillage .....	44
III.4.2.3. Principe .....	45
III.4.2.4 .Appareil utilisé .....	47
III.4.3 .Absorption atomique par flamme (SAA) .....	47
III.4.3.1 Définition .....	47
III.4.3.2. Principe de fonctionnement.....	48
III.4.3.3.Appareil utilisé .....	49

## Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Synthèse et caractérisation microstructurale de la phase $Ti_3AlC_2$ .....	51
IV.2. Etude de la dissolution de la phase $Ti_3AlC_2$ dans différent acides .....	54
IV.2.1. Procédure expérimentale .....	54
IV.2.2. Calcul des quantités dissoutes à partir des dosages effectués.....	55
IV.3. Résultats des dosages de l'Al et du Ti par SAA .....	56
IV.3. Evolution de la dissolution de la phase $Ti_3AlC_2$ dans les acides $H_2SO_4$ et $HCOOH$ : Représentation graphique et interprétation des résultats .....	61
IV.3.1 Dissolution de la phase $Ti_3AlC_2$ dans l'acide $H_2SO_4$ .....	61
IV.3.2. Dissolution de la phase $Ti_3AlC_2$ dans l'acide $HCOOH$ .....	67
IV.3.2. Conclusion .....	67
Conclusion générale .....	68

# Liste des figures

## Chapitre I : Généralités sur les phases MAX

**Figure I.1:**Eléments constitutants des phases MAX

**Figure I. 2 :**Structure cristalline des phases MAX

**Figure I. 3.** Comparaison entre les structures 211 et 312.

**Figure I.4.** Structure de la phase  $Ti_3SiC_2$  observée au METHR

**Figure I. 5 :** Diagrammes d'Ashby situant une phase MAX, le  $Ti_2AlN$

**Figure I.6 :** Quelques applications des phases MAX

**Figure I.7 :** Mode de glissement des dislocations dans les phases MAX : théorie des kink-band

**Figure I.8 :** Déplacement des lignes de dislocations dans les nanolamelles de phases MAX

**Figure I. 9 :** Système vis-écrou usiné à partir du  $Ti_3SiC_2$

**Figure I.10 :** Courbes de déformation du  $Ti_3SiC_2$  à différentes températures

**Figure I.11 :** Courbes de déformation-contrainte de  $Ti_3SiC_2$  pour différentes tailles de grains

**Figure I.12 :** Courbes de déformation-contrainte de  $Ti_3SiC_2$  pour différentes vitesses de déformation

**Figure I.13 :** Empreinte de microdureté à 500 g montrant la structure lamellaire du  $Ti_3SiC_2$

**Figure I.14 :** Maille élémentaire de la phase  $Ti_3AlC_2$

## Chapitre II : Corrosion des phases MAX

**Figure II.1.** Types de réactions de corrosion dans un milieu agressif

**Figure II.2 :** Evolution du pouvoir oxydant d'un milieu

**Figure II.3 :** Corrosion généralisée

**Figure II.4 :** Corrosion par piquûre

**Figure II.5 :** Corrosion intergranulaire

**Figure II.6 :** Classification de quelques couples redox et leur pouvoir oxydants /réduction

**Figure II.7 :** Diagramme potentiel- pH de l'aluminium pour une activité des ions en solution

## Chapitre III : procédures expérimentales et techniques de caractérisation

**Figure III.1 :** Forme et dimensions des échantillons en  $Ti_3AlC_2$  préparés.

**Figure III.2:** Principaux constituants d'un microscope électronique à balayage (MEB)

**Figure III.3 :** Différentes interactions électron-matière

**Figure III.4 :** Diffractomètre des rayons X

**Figure III.5 :** Schéma de la diffraction de Bragg

**Figure III.6 :** Exemple d'un diffractogramme des rayons X indexé de la poudre de cuivre

**Figure III.7 :** Lampe à cathode creuse

**Figure III.8 :** Schéma principal de fonctionnement de l'absorption atomique

**Figure III.9 :** Spectromètre d'absorption atomique de type AA6200

## **Chapitre IV : Résultats et discussion**

**Figure IV.1:** Diffractogramme de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$

**Figure IV.2 :** Micrographies MEB de la phase  $Ti_3AlC_2$  en mode SE et BSE

**Figure IV.3 :** Micrographies MEB de la phase  $Ti_3AlC_2$

**Figure IV.4 :** Variation relative de la masse de Ti dans  $H_2SO_4$

**Figure IV.5 :** Variation relative de la masse d'Al dans  $H_2SO_4$

**Figure IV.6 :** Superposition des courbes de variation relative de Ti et d'Al lors d'une dissolution dans  $H_2SO_4$ .

**Figure IV.7 :** Micrographies MEB d'une surface corrodée par l'acide  $H_2SO_4$  pendant 52 h.

**Figure IV.8 :** Schématisation du mécanisme d'attaque corrosive proposé : (a) à la surface des grains et au joint de grains

**Figure IV.9 :** Schématisation du mécanisme de formation de la MAXène  $Ti_3C_2$  à partir de  $Ti_3AlC_2$  par traitement à l'acide fluorhydrique HF

**Figure IV.10 :** Micrographie haute résolution montrant l'aspect de la MAXène  $Ti_3C_2$

**Figure IV.11 :** Variation relative de la masse de Ti dans  $HCOOH$

**Figure IV.12 :** Variation relative de la masse d'Al dans  $HCOOH$

**Figure IV.13:** Superposition des courbes de variation relative de la masse de Ti et d'Al dans  $HCOOH$

**Figure IV.14:** Micrographies MEB d'une zone de l'échantillon de  $Ti_3AlC_2$  corrodée par l'acide  $HCOOH$  pendant 52 h.

## *Liste des Tableaux*

**Tableau 1.1:** Quelques phases MAX synthétisées

**Tableau 1.2 :** Valeurs des paramètres de maille de quelques phases MAX

**Tableau I.3 :** Conductivité thermique de quelques composés binaires et ternaires.

**Tableau I.4 :** Valeurs de la conductivité et de la résistivité électriques de quelques phases MAX et de composés binaires de base

**Tableau I. 5:** Quelques propriétés de la phase Max  $Ti_3AlC_2$ .

**Tableau III.1 :** Caractéristiques des poudres de départ.

**Tableau. III.2:** Tableau périodique des éléments chimiques

**Tableau IV.1 :** Données relatives aux solutions acides utilisées

**Tableau IV.2 :** Masses de Ti et d'Al dans la solution  $H_2SO_4$  après différentes durées d'immersion.

**Tableau IV.3 :** Masses de Ti et d'Al dans la solution  $HCOOH$  après différentes durées d'immersion.

**Tableau IV.4 :** Nombre de moles de Ti dans la solution  $H_2SO_4$  après différentes durées d'immersion.

**Tableau IV.5 :** Nombre de moles d'Al dans la solution  $H_2SO_4$  après différentes durées d'immersion.

**Tableau IV.6 :** Nombre de moles de Ti dans la solution  $HCOOH$  après immersion pendant différentes durées.

**Tableau IV.7:** Nombre de moles d'Al dans la solution HCOOH après immersion pendant différentes durées.

**Tableau IV.8 :** Variation relative de la masse de Ti dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Tableau IV.9 :** Variation relative de la masse d'Al dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Tableau IV.10 :** Variation relative de la masse de Ti dans HCOOH

**Tableau IV.11 :** Variation relative de la masse d'Al dans HCOOH

# Introduction générale

L'élaboration de nouveaux matériaux plus performants, tant du point de vue de comportement mécanique que des propriétés physique –chimique, constitue le principal défi des chercheurs en sciences et génie des matériaux. En effet, les exigences inhérentes à l'évolution du monde industriel pousse les chercheurs à essayer de remplacer des matériaux ayant montré des limites pour certains usages.

C'est dans ce cadre d'idée que des chercheurs ont mis au point des phases ternaires à base de céramiques (carbure, nitrures, hydrure) qu'ils ont prédestinées pour des applications structurelles. Ces matériaux, dont l'origine remonte aux travaux de Hagg (dans les années 1950), ont constitué le point de départ pour l'élaboration de phases ternaires de structure hexagonal dont la dualité métal- céramique n'a pas de suscité l'engouement des chercheurs après les travaux de Nowtony(1967) en raison de leurs propriétés jugées faible pour les applications envisagées. Mais en 1996, une équipe de l'université Drexel (Philadelphie, USA) conduite par le professeur Barsoum révèle l'étonnante combinaison des propriétés de métaux et des céramiques que présentent ces matériaux baptisés phases MAX.

Ainsi, les chercheurs se sont attelés à synthèse ces phases MAX, de structure nanolamellaire, et possédant des propriétés mécaniques, thermiques, élastiques, chimiques et électrique assez particulières conjuguant celles des métaux et celles des céramiques. Cette combinaison particulière de propriétés set l'expression de l'existence de deux types de liaisons chimiques dans leur structure une majorité de liaison métallique forte au sein de chaque feuillet de la structure nanolamellaire, et de liaisons relativement faibles entre ces feuillets. La phase  $Ti_3AlC_2$  est l'une des phases MAX les étudiées à ce jour bien que de nombreuses question subsistent sur les différentes facettes de son comportement

A ce titre, nous nous proposons d'étudier, dans le cadre du présent projet de fin d'étude d'aborder le comportement de cette phase  $Ti_3AlC_2$  à l'agression chimique

un agent oxydant. Nous avons choisi d'étudier le comportement de  $Ti_3AlC_2$  dans deux milieux aqueux acides : l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  et formique  $HCOOH$ .

La première étape de ce travail porte sur la synthèse et la caractérisation de la phase  $Ti_3AlC_2$  objet de l'étude. La seconde étape consiste en une étude du comportement de cette phase dans les acides  $H_2SO_4$  et  $HCOOH$  à 10 %. il s'agit de suivre et de caractériser la dissolution engendrée par l'attaque de l'acide en suivant l'évolution des quantités d'ions métalliques de Ti et Al transférés dans la solution aqueuse au bout de différentes durées d'immersion.

Ainsi, ce mémoire est organisé comme suit :

Une première partie consacrée à une étude bibliographique est composée de deux chapitres. Le premier chapitre porte sur les phases MAX, l'historique de leur invention et de leur développement, leurs caractéristiques ainsi que les récents travaux de recherche dans ce domaine. Le deuxième chapitre expose des généralités sur la corrosion en abordant les réactions dans le milieu aqueux et en citant des résultats de travaux sur la corrosion des phases MAX.

La deuxième partie elle-même divisée en deux chapitres, est consacrée au travail expérimental de notre étude. Ainsi, le troisième chapitre décrit les différentes techniques expérimentales utilisées et le protocole de synthèse de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  et la méthode suivie pour l'étude de son comportement en corrosion.

Le quatrième chapitre est dédié aux résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette étude et à leur discussion et interprétation. Enfin, nous récapitulons les principaux résultats obtenus dans cette étude.

# Chapitre 1

## Généralités sur les phases MAX

### I.1. Historique

Les phases MAX ont été synthétisées pour la première fois par Nowotny et son équipe dans les années 1960-70 dans le cadre de leurs travaux sur les carbures et nitrures mixtes. L'attention de ces chercheurs s'est portée sur deux phases, le  $Ti_3SiC_2$  et le  $Ti_3GeC_2$ , de type H (différentes des phases dites de Hägg). Les phases H étudiées par Nowotny et al étant, en majorité, de composition chimique  $M_2AX$  où M est un métal de transition, A un élément des groupes IIIA et/ou IVA et X représente le carbone ou l'azote, une nouvelle nomenclature apparaît par la découverte d'autres ternaire à savoir le  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_3AlC_2$ . La formule chimique devient alors  $M_{n+1}AX_n$  d'où le nom les phases MAX.

Entre les années 60 et années 90, peu de travaux ont été réalisés sur les phases MAX. Toutefois, en 1972, Nick et al étudièrent le comportement de la phase  $Ti_3SiC_2$  et montrèrent que cette phase est atypique et se caractérise par une très importante anisotropie : la dureté dans la direction perpendiculaire aux plans de base est 3 fois supérieure à celle parallèle aux plans de base. Comme la structure de cette phase n'était pas monophasée, la présence des phases secondaires a rendu la connaissance des propriétés intrinsèques de la phase  $Ti_3SiC_2$  difficile, ce qui a plongé à nouveau ces matériaux dans l'obscurité. En 1993, Pampuch et al parvinrent à synthétiser  $Ti_3SiC_2$  avec une pureté de l'ordre de 80 à 90% en volume. L'étude des propriétés mécaniques de cette phase montra qu'elle présente une bonne rigidité, ayant des modules de Young et de cisaillement de 326 Gpa et 135 GPA respectivement [1] et que ce matériau est usinable. De plus, ce matériau présente une faible dureté relativement à celle des céramiques, ce que faisait de lui un matériau assimilable à un métal plutôt qu'à une céramique. Ainsi,  $Ti_3SiC_2$  a été qualifié de céramique ductile, bien que ces

deux mots puissent paraître contradictoires. Malgré cette découverte les phases MAX ne furent pas des sujets de recherches attirant l'attention de la communauté scientifique.

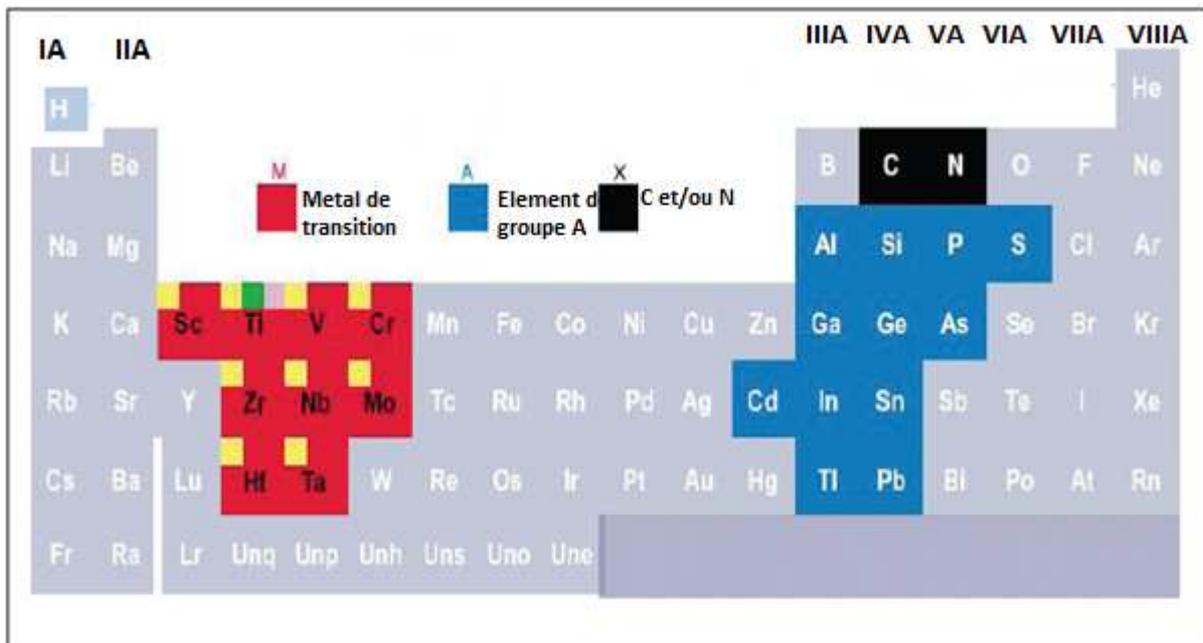
Ce n'est qu'en 1996 que la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  sous forme massive de haute pureté a été synthétisée et étudiée dans le cadre d'un programme de recherches mené par le professeur M. W. Barsoum [2]. La technique de synthèse par compression isostatique à haute température (HIP) a été mise à profit et a permis l'obtention de massifs purs de  $Ti_3SiC_2$ . Des progrès considérables ont été réalisés dans la compréhension des propriétés intrinsèques de ce type de matériaux. Ces propriétés sont en effet voisines de celles des céramiques (dureté élevée, très haute température de décomposition, rigidité à température élevée) tout en ayant des caractéristiques des métaux (bonne conductivité électrique et thermique, usinabilité, ductilité et tolérance à l'endommagement) [2]. La parution de cet article précurseur du professeur Barsoum [2] fait entrer ces matériaux dans une nouvelle ère. Depuis plus d'une cinquantaine de phase MAX ont été synthétisées (Tableau I). Certaines n'ayant été synthétisées que sous forme massive et d'autres sous forme de couches minces[1].

**Tableau 1.1:** Quelques phases MAX synthétisées

Catégorie 211	Catégorie 312	Catégorie 413
$Ti_2CdC$ , $Sc_2InC$ , $Ti_2AlC$ , $Ti_2GaC$ , $Ti_2InC$ , $Ti_2TiC$ , $V_2AlC$ , $V_2GaC$ , $Cr_2GaC$ , $Ti_2AlN$ , $Ti_2GaN$ , $Ti_2InN$ , $V_2GaN$ , $Cr_2GaN$ , $Ti_2GeC$ , $Ti_2SnC$ , $Ti_2PbC$ , $V_2GeC$ , $Cr_2AlC$ , $Cr_2GeC$ , $V_2PC$ , $V_2AsC$ , $Ti_2SC$ , $Zr_2InC$ , $Zr_2TiC$ , $Nb_2AlC$ , $Nb_2GaC$ , $Nb_2InC$ , $Mo_2GaC$ , $Zr_2InN$ , $Zr_2TiN$ , $Zr_2SnC$ , $Zr_2PbC$ , $Nb_2SnC$ , $Nb_2PC$ , $Nb_2AsC$ , $Zr_2SC$ , $Nb_2SC$ , $Hf_2InC$ , $Hf_2TiC$ , $Ta_2AlC$ , $Ta_2GaC$ , $Hf_2SnC$ , $Hf_2PbC$ , $Hf_2SnN$ , $Hf_2SC$	$Ti_3AlC_2$ , $V_3AlC_2$ , $Ti_3SiC_2$ , $Ti_3GeC_2$ , $Ti_3SnC_2$ , $Ta_3AlC_2$	$Ti_4AlN_3$ , $V_4AlC_3$ , $Ti_4GaC_3$ , $Ti_4SiC_3$ , $Ti_4GeC_3$ , $Nb_4AlC_3$ , $Ta_4AlC_3$ ,

## I.2.Définition et structure

Les phases MAX tiennent leur nom de leur composition chimique  $M_{n+1}AX_n$  où M est un métal de transition des groupes III<sub>B</sub> à VI<sub>B</sub> (Ti, Cr,Zr, Nb,Hf,.....), A est un élément des groupes III<sub>A</sub> à VI<sub>A</sub> (Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, In, Sn.....) et X soit l'azote (N) où le carbone (C) comme il peut être une combinaison des deux. La figure 1 situe les principaux éléments constituant les phases MAX synthétisées jusque-là.



**Figure I.1:** Eléments constitutants des phases MAX

Pour les principales phases connues et étudiées, l'indice n varie de 1 à 3. Les phases ainsi formées sont de types :

- $M_2AX$  pour n=1 ou bien 211
- $M_3AX_2$  pour n=2 ou bien 312
- $M_4AX_3$  pour n= 3 ou bien 413.

Durant les dernières années, d'autres phases de type MAX, de structures plus complexes sont synthétisées et l'indice n prend des valeurs de 1 à 6 [4].

Les phases MAX présentent une structure lamellaire à maille hexagonale dont le groupe d'espace est  $P6_3/mmc$ . Leur maille élémentaire est schématisée sur la figure I.2 pour les phases de type 211, 312 et 413.

La structure cristalline des phases MAX peut être décrite simplement par des empilements d'octaèdres  $M_6X$  séparés par des plans d'atomes A. Dans les octaèdres de  $M_6X$ , l'élément X occupe les sites octaédriques. La figure I.2 montre que les trois structures sont différentes par le nombre de couches d'octaèdres (formés chacun de 2 plans d'atomes rouges M) séparant les couches A (atomes bleus, A). Dans la structure 211, entre deux plans successifs de A, on compte un octaèdre (c'est-à-dire 2 plans de M contenant 1 plan de X) tandis que pour la structure 312, le nombre d'octaèdres est de 2 (c'est-à-dire 3 plans de M contenant 2 plans de X) entre deux plans A. Pour la structure 413, le nombre d'octaèdres est de 3 (c'est-à-dire 4 plans de M contenant 3 plans de X) entre deux plans A.

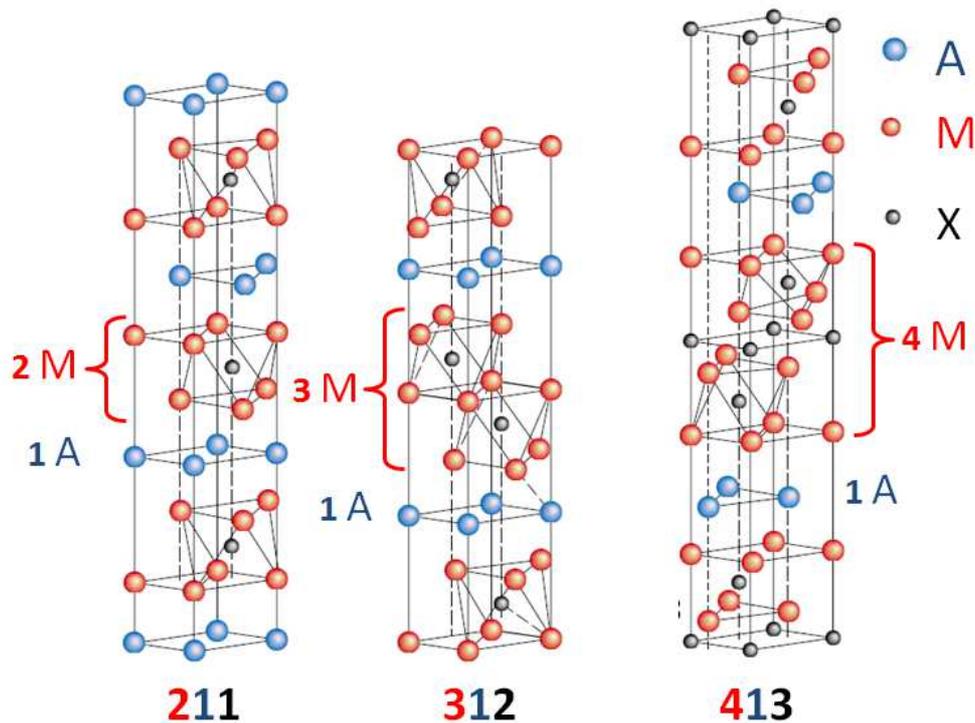
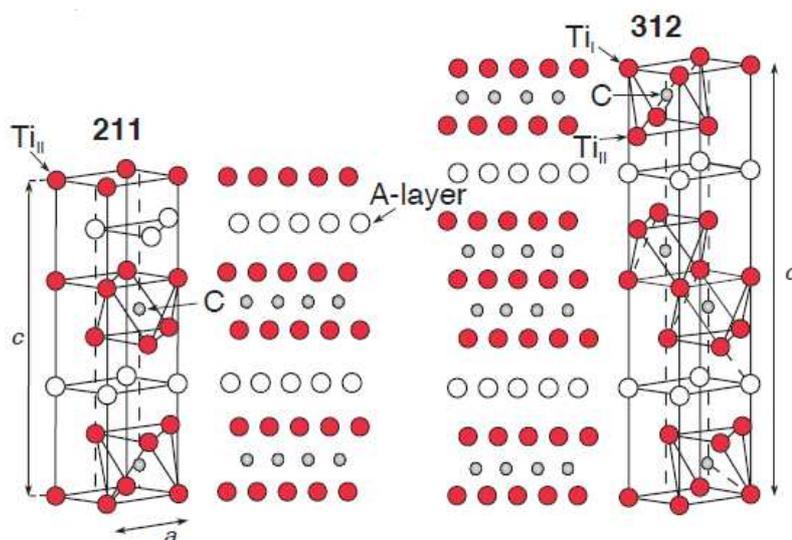


Figure I.2: Structure cristalline des phases MAX

La figure I.3 montre un exemple de la structure cristalline hexagonale de la phase  $Ti_3AlC_2$  (de type 312) comparée à celle de  $Ti_2AlC$  (de type 211). Les longueurs des paramètres  $a$  et  $c$  dans  $Ti_3AlC_2$  (c'est-à-dire les paramètres de maille) sont respectivement de 3,08 et 18,58 Å alors que ces paramètres valent 3,04 Å et 13,59 Å pour la phase  $Ti_2AlC$  [3]. Le tableau I.2 rapporte les paramètres de maille de quelques phases MAX.

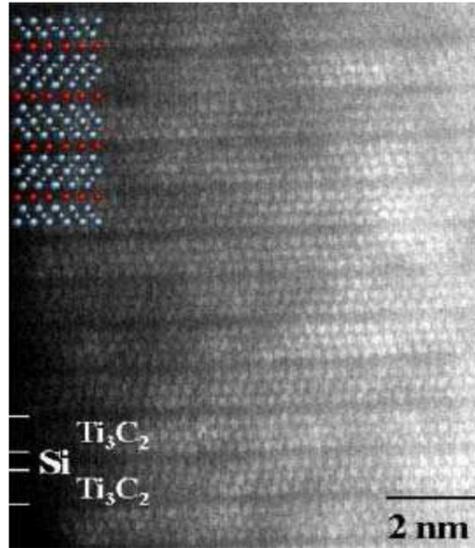


**Figure I.3** : Comparaison entre 122 et 213. [3]

**Tableau 1.2** : Valeurs des paramètres de maille de quelques phases MAX

Phase	Paramètre $a$ (Å)	Paramètre $c$ (Å)	Rapport $a/c$
$Ti_2AlN$	2,99	13,61	4,55
$Ti_2AlC$	3,04	13,60	4,47
$Cr_2AlC$	2,86	12,80	4,47
$Ti_2SC$	3,22	11,20	3,47
$Ti_3SiC_2$	3,07	17,67	5,75
$Ti_3AlC_2$	3,08	18,58	6,03
$Ti_3SnC_2$	3,14	18,65	5,93
$(V_{0,5}Cr_{0,5})_3AlC_2$	2,89	17,73	6,13
$Ta_3Al_{0,6}Sn_{0,4}C_2$	3,09	19,13	6,19
$Ti_4AlN_3$	2,99	23,27	7,78
$Ti_4SiC_3$	3,05	22,67	7,43
$Ti_4GaC_3$	3,05	23,37	7,66
$Ti_4GeC_3$	3,08	22,85	7,41
$\alpha-Ta_4AlC_3$	3,11	24,12	7,75
$\beta-Ta_4AlC_3$	3,09	23,70	7,66
$Nb_4AlC_3$	3,13	24,12	7,70
$V_4AlC_3$	2,92	22,69	7,77

Cette structure particulière fait que les phases MAX peuvent être qualifiées comme étant des matériaux nano lamellaires. La figure I.4 montre la structure nanolamellaire de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  observée au microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR). On observe une alternance des unités  $Ti_3C_2$ (octaèdres) et des plans de silicium[1].



**Figure I.4 :** Structure de la phase  $Ti_3SiC_2$  observée au METHR [1]

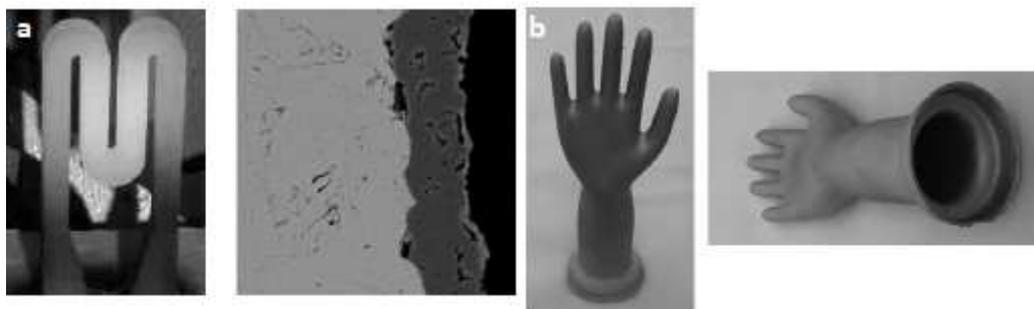
Les phases permettent de former un grand nombre de solutions solides de substitutions sur les sites M, A et X ou par combinaisons. Par exemple il est possible de former  $Ti_2AlC_{0,8}N_x$ , avec x compris entre 0 et 0,8 par traitement thermique à 1490°C. Citons aussi les solutions solides  $(Ti-Cr)_2AlC$ ,  $(Ti-V)_2SC$ ,  $(Nb-Zr)_2AlC$ ,  $(Ti-Nb)_2AlC$ [3].Ceci offre la possibilité de moduler les propriétés physiques en fonction de la composition et cela pour des matériaux de structures cristallines identiques et géométriquement semblables[1]

### I.3.Intérêt des phases MAX

Les phases MAX sont des nouveaux matériaux appréciés pour leurs propriétés exceptionnelles dues à leur dualité céramique-métal. Les diagrammes d'Ashby de la figure I.5 montrent effectivement que ces phases sont situées dans le domaine céramique-métal. Comme les métaux, les phases MAX sont usinables, elles sont thermiquement et électriquement conductrices, résistantes aux chocs



température ambiante [1]. La figure I.5.c montre un moule de gants réalisé en phase MAX par coulage en barbotine puis frittage. Outre ses bonnes propriétés thermiques, mécaniques et d'état de surface, cette phase assure un bon mouillage puis démoulage du polymère, et résiste parfaitement aux acides utilisés [1]. Les phases MAX sont par ailleurs envisagées pour constituer des pièces de moteurs à l'effet d'améliorer les rendements et leurs durées de vie. Des phases telles que  $Ti_2AlC$  ou  $Ti_2AlN$  pourraient être efficacement utilisées en protection à haute température d'alliages intermétalliques comme les alliages à base de TiAl.



**Figure I.6 :** Quelques applications des phases MAX. [1]

#### **I.4. Propriétés des phases MAX**

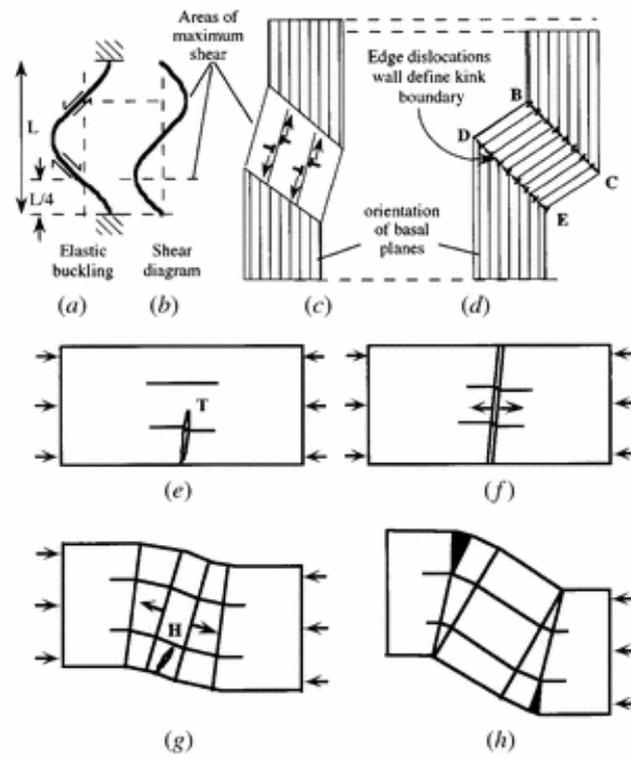
Les diverses propriétés qui découlent des phases MAX font de celles-ci un centre d'intérêt de nombreux chercheurs, depuis la découverte par le professeur M.W. Barsoum de leurs propriétés intermédiaires entre le métal et la céramique. Aussi, plusieurs travaux ont été effectués pour bien comprendre le comportement de ces matériaux. Les phases MAX combinent les meilleures propriétés thermiques, élastiques, chimiques et électriques qu'il est intéressant de développer.

### I.4.1. Propriétés mécaniques

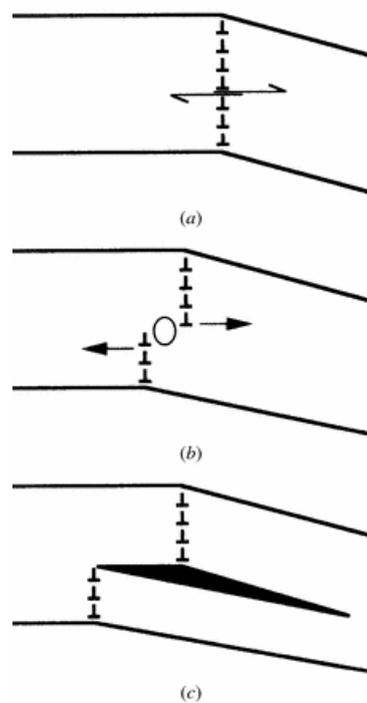
Les phases MAX présentent des propriétés mécaniques étonnantes et très intéressantes.

Une faible dureté : la dureté des phases MAX est faible et plutôt anisotrope par rapport à la dureté des matériaux isotropes. Les duretés de ces phases ternaires synthétisées jusqu'à présent sont généralement comprises entre 2 et 5 GPa. La valeur la plus élevée est de 5,5 GPa, observée dans le cas de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$  [5]. Grande rigidité marquée par un module de Young qui varie avec  $n$  ; autour de 300 GPa pour les phases avec  $n > 1$ , bien que cette valeur soit intermédiaire par rapport aux carbures. Les phases 211, comportant moins de liaisons M-X que les autres, sont un peu moins rigides ( $E_{211} = 200\text{GPa}$ ). Le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  a un module d'Young d'environ 320 GPa et un module de cisaillement de 140 GPa. Le coefficient de Poisson est de l'ordre de 0,2 pour les phases MAX synthétisées [1].

Les phases MAX sont polycristallin et très anisotropes. La déformation se fait essentiellement par glissement dans les plans de base (théorie des kink-band émise par Barsoum) [13]. Des systèmes de glissement de dislocation particulièrement simples et actifs dès la température ambiante sont très favorisés et engendrent des déformations au niveau des plans pouvant être assimilées à des déformations de feuillets comme le montre la figure I.7 (parties *a.* et *b.*). Les parties *c.* et *d.* illustrent l'effet des déformations de plans sur le grain, en forme de palette, de la phase MAX. Les parties *e.* et *f.* schématisent l'évolution de la déformation dans le cas d'un effort de compression sur un grain de phase MAX tandis que les parties *g.* et *h.* montrent le mode de déformation induit par les sollicitations composées (compression-flexion). Le glissement suivant les plans de base fait déplacer les autres plans hors plans de base comme le montre la figure I.8. Ce mode de déformation procure aux phases MAX une résistance au choc et une résistance à la propagation des fissures très remarquables. Récemment, une équipe de chercheurs français ont mis en évidence des déplacements de dislocations hors plans de base [14].

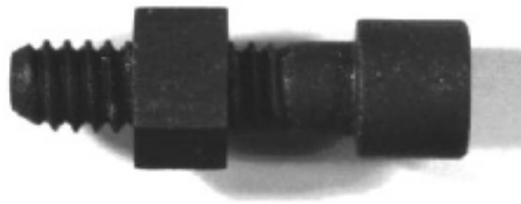


**Figure I.7 :** Mode de glissement des dislocations dans les phases MAX : théorie des kink-band [13]



**Figure I.8 :** Déplacement des lignes de dislocations dans les nanolamelles de phases MAX [13]

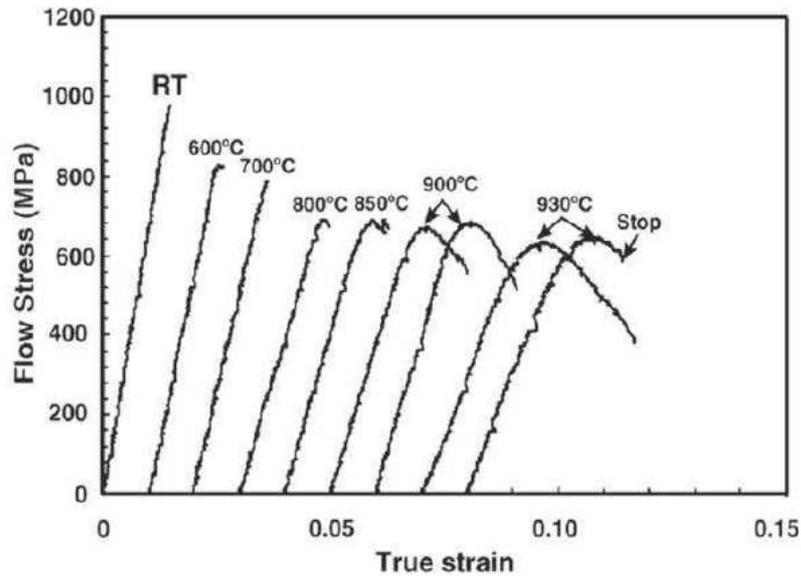
Outre les propriétés de résistance, les phases MAX se caractérisent par une très bonne usinabilité. L'usinage de ce type de matériau se fait par des cassures et enlèvement de particules microscopiques en forme de paillettes contrairement aux métaux pour lesquels l'usinage se fait par déformation plastique [1]. La figure I. 9 montre un couple vis-écrou minuscule usiné d'un morceau de  $Ti_3SiC_2$  fritté.



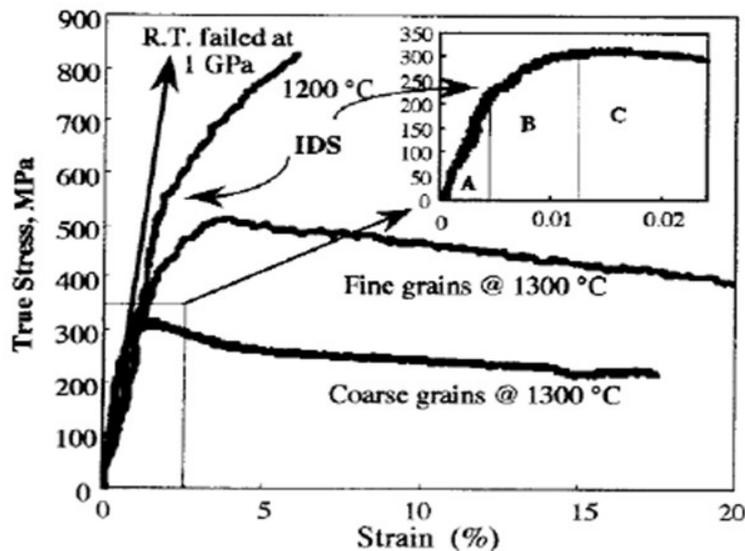
**Figure I.9** : Système vis-écrou usiné à partir de  $Ti_3SiC_2$

Concernant le comportement mécanique aux hautes températures, les phases MAX se distinguent des autres matériaux par une résistance remarquable aux sollicitations mécaniques à températures élevées (comme les céramiques) tout en ayant une résistance au choc à basse température (comme les métaux). A titre d'exemple, le composé  $Ti_3SiC_2$  présente un comportement ductile au-delà de  $850^{\circ}C$  [5] qui correspond à la température de transition fragile-ductile comme le montre la figure I.10. Cette transition est influencée par plusieurs paramètres tels que la taille des grains et la vitesse de déformation. Les courbes de déformation-contrainte par compression de  $Ti_3SiC_2$  à différentes températures pour deux types de tailles de grains sont illustrées sur la figure I. 11, tandis que les courbes illustrant l'influence de la vitesse de déformation sont regroupées dans la figure I. 12

Nous constatons que la contrainte limite, à  $1300^{\circ}C$  de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  à grains fins testée vaut près de deux fois la contrainte de la phase à gros grains [5]. En outre, les résultats de cette étude montrent que le comportement mécanique de cette phase est un comportement ductile, caractérisé par 3 domaines, à la température de  $1200^{\circ}C$ . Ces domaines sont le domaine élastique (A), le domaine de déformation plastique où intervient un durcissement apparent (B) et le domaine d'adoucissement avant rupture (C).



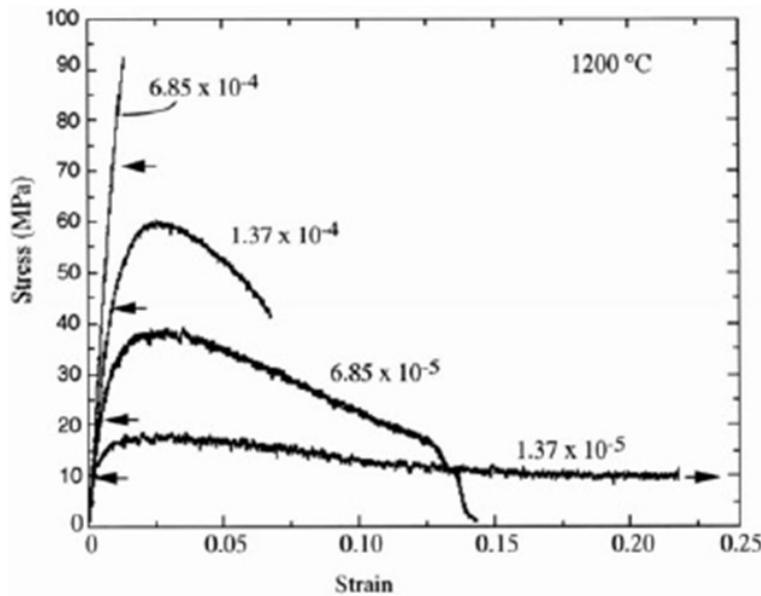
**Figure I.10** : Courbes de déformation du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  à différentes températures. La transition fragile-ductile est observée dès 850 °C environ. Vitesse de déformation :  $6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .



**Figure I.11** : Courbes de déformation-contrainte de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  pour différentes tailles de grains [5].

Il est également remarqué que la vitesse de déformation est un paramètre influent dans le comportement mécanique des phases MAX. La figure I.12 montre les courbes contrainte-déformation de la phase MAX  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  sollicitée avec différentes vitesses de déformation, de  $6,85 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$  à  $1,37 \cdot 10^{-5} \text{ cm/s}$ , à une température de 1200°C. Il apparait que la phase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  se comporte comme une céramique pour des vitesses de déformation élevées et adopte un comportement

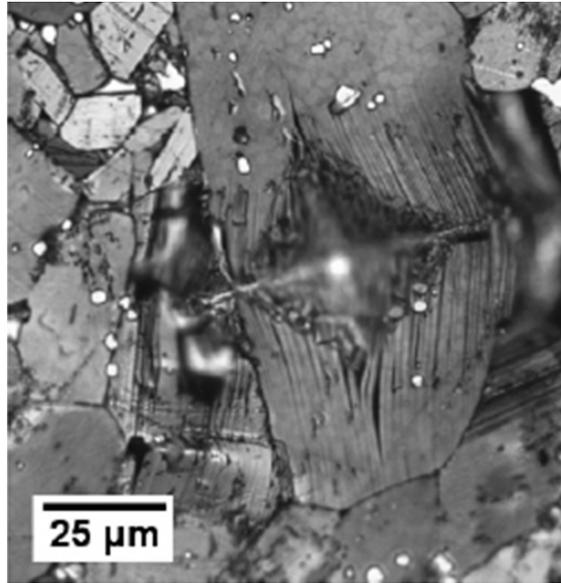
ductile lorsque la vitesse de déformation diminue. Ce comportement est dû à un durcissement suite aux cycles ouverts et réversibles charge-décharge qui traduisent une dissipation de l'énergie lors des déplacements des dislocations. Le nombre de cycles ouverts diminuent lorsque la vitesse de déformation augmente. Une transition ductile-fragile apparaît lorsqu'on le sollicite de plus en plus rapidement.



**Figure I.12** : Courbes de déformation-contrainte de  $Ti_3SiC_2$  pour différentes vitesses de déformation [5].

Alors que les phases MAX présentent un comportement ductile en température, il est surprenant que leur ténacité  $K_{Ic}$  chute au-delà la transition fragile-ductile. Les variations de  $K_{Ic}$  en fonction de la température, mesurées par la méthode de flexion à quatre points d'appui indiquent que le matériau résiste moins bien à la propagation de fissures à hautes températures. Barsoum *et al* proposent que l'activation d'autres systèmes de glissement (autres que dans les plans de base) est exclue et que, par conséquent, le seul mécanisme envisagé pour expliquer la transition fragile-ductile est la dépendance en température de la contrainte de décohésion des joints de grains et celle de la délamination.

La tolérance à l'endommagement est aussi l'une des caractéristiques de ces matériaux. Pour le  $Ti_3SiC_2$ , cette caractéristique a été mise en évidence par essais de microdureté Vickers en appliquant une charge 500g pendant 10s. La figure I.13 est une micrographie au MEB montrant l'aspect de la zone de pénétration.



**Figure I.13 :** Empreinte de microdureté à 500 g montrant la structure lamellaire du  $Ti_3SiC_2$ .

La figure I.13 montre 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, pour ne pas dire impossible d'induire 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 défauts créés à une très petite région autour de l'empreinte d'indentation[1].

#### **I.4.2. Propriétés thermiques**

D'une manière générale, les phases MAX sont connues comme étant de bons conducteurs thermiques. 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  $K_{ph}$  à  $K_t$  se trouve alors réduite. De plus, comme dans le cas des

carbures ou nitrures binaires, il existe de fortes interactions phonons-défauts ponctuels. [5]

La conductivité thermique totale  $K_t$  est donnée par la formule suivante :

$$K_t = K_e + K_{ph}$$

Où  $K_e$  est la contribution des électrons à la conductivité totale et  $K_{ph}$  est la contribution des phonons à la conductivité totale.

Le tableau I.3 donne les valeurs de la conductivité totale et des contributions  $K_e$  et  $K_{ph}$  de quelques phases MAX comparées à celles des carbures-nitrures de base à titre de comparaison. Il est bien connu, dans les matériaux binaires, que la conductivité 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. Finalement, la principale raison pour leur bonne conductivité thermique est leur bonne aptitude à conduire [1]

**Tableau I.3** : Conductivité thermique de quelques composés binaires et ternaires [1]

Composé	$K_t$ (W/m·K)		300 K		1300 K	
	300 K	1300 K	$K_e$	$K_{ph}$	$K_e$	$K_{ph}$
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	34	33	33 (97%)	1 (3%)	32 (97%)	1 (3%)
Nb <sub>2</sub> SnC	17.5	30.5	12.5 (72%)	5 (28%)	25 (82%)	5 (18%)
Ti <sub>4</sub> AlN <sub>2,9</sub>	12	20	2.8 (23%)	9.2 (77%)	10 (50%)	10 (50%)
Ti <sub>2</sub> AlC	46	36	20 (43%)	26 (57%)		
TiC <sub>x</sub>	33.5	39	12 (36%)	21.5 (64%)	24 (66%)	15 (38%)
TiC <sub>0.96</sub>	14.4	33.4	7.35 (50%)	7.05 (50%)		
TiN <sub>0.99</sub>	27.4	45.3	29.4			

#### I.4.3. Propriétés électriques

Comme les métaux, les phases MAX sont de bons conducteurs électriques. Leurs résistivités électriques à la température ambiante varient entre 0,07

$\mu\Omega$ .met  $2,7 \mu\Omega.m$  ; ce qui les place dans le domaine de la conduction. Le tableau I.5 rapporte les valeurs de de la conductivité et de la résistivité électriques de quelques phases MAX. Comme les métaux usuels, larésistivité électrique des phases MAX décroît linéairement avec la température [4]. Ainsi, pour  $T > 100$  K, la résistivité en fonction de la température T est donnée par la relation :

$$\rho(T) = \rho_{300} [1 + \alpha(T - 300)] \text{ pour } T > 100K$$

Où  $\alpha$  est le coefficient de température de la résistivité exprimé en  $K^{-1}$ .

**Tableau I.4 :** Valeurs de la conductivité et de la résistivité électriques de quelques phases MAX et de composés binaires de base [4].

Composés	Résistivité électrique $\rho(\mu\Omega m)$	Conductivité électrique ( $\mu\Omega^{-1}m^{-1}$ )
Ti <sub>2</sub> SnC	0,22	4,54
Zr <sub>2</sub> SnC	0,28	3,57
Nb <sub>2</sub> SnC	0,45	0,22
Hf <sub>2</sub> SnC	0,45	0,22
Ze <sub>2</sub> PbC	0,36	2,77
Hf <sub>2</sub> PbC	0,075	13,33
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	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

#### 1.4.4 Propriétés chimiques

Une bonne résistance à l'oxydation est nécessaire pour un matériau destiné à des applications sous air et à haute température. Les matériaux les plus résistants à l'oxydation sont les oxydes et, dans une moindre mesure, les autres céramiques (carbures – nitrures) mais qui présentent de faibles

résistances aux chocs thermiques. Aussi, la capacité du matériau à développer une couche d'oxyde protectrice, telles que l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et la chromite  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , qui sert de barrière à la diffusion de l'oxygène, détermine aussi la résistance du matériau à l'oxydation. Ainsi, les phases MAX, notamment celles contenant de l'Al et Cr (systèmes Ti-Al-C, Cr-Al-C et V-Al-C) présentent une bonne résistance à l'oxydation dans les gammes de température 500-1300°C. Aussi, une bonne tenue à la corrosion dans des milieux acides et basiques est également révélée. Il est à signaler que, contrairement aux matériaux métalliques et céramiques, le nombre d'études menées sur la résistance de ces matériaux à la corrosion en milieu aqueux (acides ou bases), du moins celles dont nous avons connaissance, est relativement faible.

### **I.5. La phase MAX $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$**

La phase MAX  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  a été synthétisée pour la première fois par Nowotny et ses collaborateurs, en 1967[6]. A cette époque, les recherches sont arrêtées en raison de la difficulté de synthétiser cette phase avec une pureté suffisante. Pietzka et Schuster sont les premiers à synthétiser, en 1994, cette phase sous forme massive avec une pureté d'environ 95%. Les auteurs ont procédé par frittage d'un mélange de poudres Ti + TiAl +  $\text{Al}_4\text{C}_3$  + C préalablement comprimé à froid [7].

Depuis, plusieurs méthodes sont employées pour synthétiser cette phase. Tzeonov et Barsoum réussissent à obtenir une phase  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  pure et massive en utilisant deux méthodes de synthèse et de densification : la compression isostatique à chaud HIP (pour Hot Isostatic Pressing) et le frittage flash SPS (pour Spark Plasma Sintering) [8]. Zhou et all. ont adopté cette dernière pour élaborer ce matériau à partir de différents mélanges de réactifs de départ [25]. Jinghong et Haitaont, quant à eux, réussit à synthétiser un massif polycristallin de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  de grande pureté à partir d'un mélange de poudres Ti + TiC + Al avec des ajouts de Si fritté par HIP à des températures de 1300-1400°C [9].

## I.6. Propriétés de la phase $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$

Le  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , comme les autres phases MAX, combine les propriétés des métaux et celles des céramiques. Comme les métaux, elle est bon conducteur électrique et thermique, facilement usinable, présente une très grande résistance au choc thermique. Comme une céramique, elle fond à une température relativement élevée (de l'ordre de  $1450^\circ\text{C}$ ), présente une excellente résistance à l'oxydation en formant la couche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  continue adhésive à la surface (même à des températures élevées) et aussi très tolérant à l'endommagement [10].

En raison de ces propriétés particulières la phase MAX  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , ce matériau est envisagé pour des applications dans divers domaines tels que les matériaux de structure utilisés à haute température pour remplacer les céramiques non usinables.

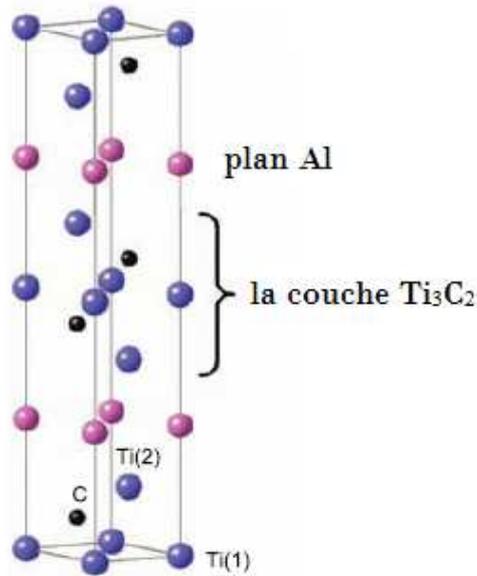
Nous regroupons dans le tableau I.5 ci-dessous les principales caractéristiques mécaniques, physiques et chimiques de la phase  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  rapportées dans la littérature récente [11, 12, 13].

**Tableau I. 5 : Quelques propriétés de la phase MAX Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> [11, 12, 13]**

Propriété	Paramètre <i>a</i> (Å)
Paramètres cristallins (Å)	$a = 3,078 \text{ \AA} ; c = 18,589 \text{ \AA}$
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	4,25
Module de cisaillement G (GPa)	124
Module d'élasticité E (GPa)	297
Coefficient de Poisson $\nu$	0,2
Dureté (GPa)	3,5 - 5
Usinabilité	Excellente
Résistance à la compression (MPa)	764
Résistance à la flexion (MPa)	375
Coefficient d'expansion thermique (K <sup>-1</sup> )	$9 \cdot 10^{-6}$
Conductivité électrique ( $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )	$2,9 \cdot 10^6 - 3,5 \cdot 10^6$
Résistance à l'oxydation	Excellente pour $T < 1300^\circ\text{C}$
Ténacité $K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	7,8 grains fins ; 9,5 gros grains

## I.7. Structure cristalline de la phase Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>

Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> est une phase de la catégorie 312 avec des paramètres de maille *a* et *c* valant respectivement 3,075 (8) Å et 15,589 Å [11]. Tout comme la structure des autres phases 312 montrées sur les figures I.2 et I.3, la maille élémentaire de la phase Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> se présente comme un stratifié d'octaèdres de TiC séparés par des plans d'Al comme le montre la figure I. 14.



**Figure I.14** :Maille élémentaire de la phase  $Ti_3AlC_2$

## I.8. Développements récents

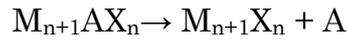
Outre la possibilité de synthétiser des phases MAX différentes en combinant 3 éléments M, A et X (plus de soixante étant déjà synthétisées), notons qu'il est également possible d'élaborer des solutions solides isostructurales sur chacun des sites M, A et X offrant la possibilité de moduler les propriétés physiques et/ou mécaniques de ces phases . [12]

De plus, l'équipe de M.W. Barsoum a très récemment découvert de nouveaux composés 2D structurés en feuillets, nommés MXènes (M étant un métal de transition et X désignant des atomes de carbone et/ou d'azote), offrant des propriétés exceptionnelles en particulier pour des applications dans des batteries ou en tant que super-capacités [13]. Les MXènes sont ainsi nommées en raison de la ressemblance avec la structure du graphène. La synthèse des MXènes nécessite l'élaboration de précurseurs que sont les phases MAX ; l'élément A est ensuite éliminé par une attaque chimique sélective.

Des recherches récentes montrent que les phases MAX et MX pourraient devenir des matériaux de choix pour le stockage d'énergie remplaçant ainsi les feuillets de graphène obtenus par exfoliation du graphite. En tenant compte de la stabilité

chimique des feuillets  $M_{n+1}X$  obtenu après élimination des atomes A et des avantages par rapport au graphène, notamment le nombre élevé de compositions chimiques contrôlables, on se rend compte des possibilités qu'offrent ces nouvelles phases [14].

Comme souligné plus haut, les MXènes sont produits par élimination des plans A de la phase MAX comme suit :



Naguib et al ont sélectivement éliminé les atomes d'Al d'un échantillon de  $Ti_3AlC_2$  en utilisant une solution diluée d'acide fluorhydrique HF. Il en résulte une structure amorphisée bidimensionnelle formée de feuillets de  $Ti_3C_2$  reliés entre eux par des liaisons faibles de Van der Waals [13]

Outre les avantages cités plus haut, les composés multi atomiques peuvent présenter des propriétés plus variées que le graphène. Les liaisons des phases MAX sont une combinaison de liaisons métalliques, covalentes et ioniques ; liaisons plus fortes que les liaisons de Van Der Waals du graphène.

# Chapitre II

## Corrosion des phases MAX

### II.1 Introduction

La corrosion est un phénomène de dégradation qui affecte les matériaux par suite de réactions chimiques ayant lieu avec le milieu environnant. Les études de la corrosion ont pris une importance considérable étant donné les gains importants que permet un allongement de la durée de vie des pièces grâce à la limitation des phénomènes de corrosion des matériaux. La préoccupation des chercheurs et industriels est donc de limiter les phénomènes de corrosion par une protection du matériau et/ou de concevoir de nouveaux matériaux mieux résistants aux attaques des agents corrodants. Dans ce deuxième volet de la recherche, les phases MAX étant de nouveaux matériaux présentant des caractéristiques de céramiques et de métaux, ils suscitent un intérêt croissant des chercheurs dans le domaine.

Dans ce chapitre, nous exposerons des généralités sur les phénomènes de corrosion, atmosphérique et aqueuse, des métaux et alliages. Nous détaillerons davantage en traitant les cas de corrosion aqueuse des phases MAX puis nous nous intéresserons au cas de la phase  $Ti_3AlC_2$ .

### II.2 Généralités sur la corrosion

#### II.2.1 Définition

La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence d'agents oxydants. Ces derniers peuvent être des réactifs gazeux pour lesquels la corrosion ayant eu lieu est dite sèche, ou en milieux aqueux auquel cas on parle de corrosion humide.

### **II.2.2. Nature électrochimique de la corrosion**

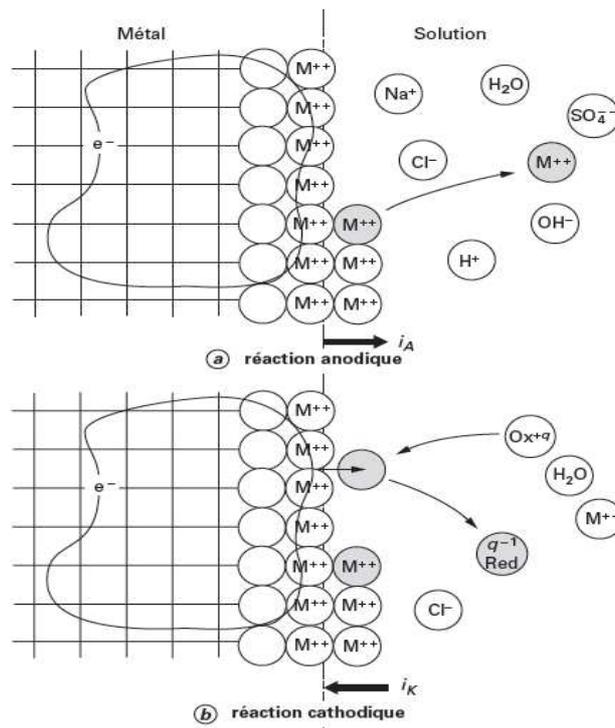
La nature électrochimique de la corrosion est liée à la structure atomique de la matière. Cette dernière est constituée de molécules et d'atomes dont la stabilité est conditionnée par leur sous-structure (électrons, protons, neutrons) et leur interaction avec le milieu environnant.

Une phase métallique est composée d'atomes (ions métalliques) liés les uns aux autres, formant souvent un arrangement dans l'espace (réseau cristallin). Ces atomes se transforment en ions métalliques baignant dans milieux aqueux, par perte ou gain d'électrons qui se retrouvent libres de se déplacer dans le liquide (Figure II. 1).

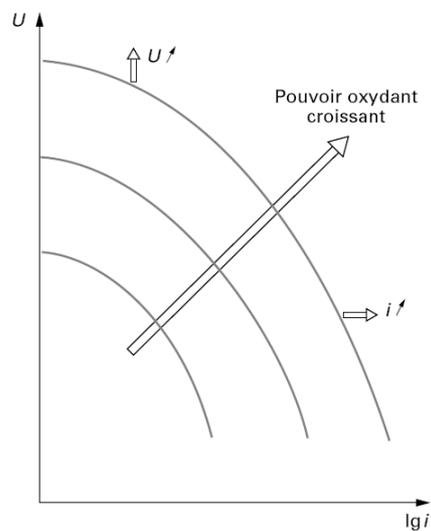
### **II.2.3. Notion de pouvoir oxydant des agents corrodants**

Le pouvoir oxydant des milieux corrosifs est un paramètre essentiel pour la lutte contre la corrosion. Le pouvoir oxydant caractérise l'efficacité des réactions cathodiques présentes dans ce milieu. Le milieu est d'autant plus oxydant que le domaine d'existence de ces réactions est plus vaste, il s'étend vers des potentiels plus élevés, bien encore pour un même potentielle vitesse de réaction et le courant cathodique sont plus grands.

La signification de ce pouvoir est donc double, et au total, le pouvoir oxydant d'un milieu augmente lorsque les courbes de polarisation des réactions cathodiques se déplacent dans le sens indiqué à la figure II. 2.



**Figure II.1.** Types de réactions de corrosion dans un milieu agressif



**Figure II.2 :** Evolution du pouvoir oxydant d'un milieu : définition par rapport aux caractéristiques cinétiques des réactions cathodiques présentes

Un exemple simple consiste en une eau plus ou moins acidulée et plus ou moins aérée. Elle comporte deux espèces oxydantes : d'une part l'oxygène dissous (molécule  $O_2$ ), et d'autre part les ions  $H^+$  produits soit par la dissociation de la

molécule d'eau  $H_2O$ , soit par la dissociation de molécules d'acides (forts comme  $HCl$  et  $H_2SO_4$ , acides organiques faibles ou gaz acides dissous comme le  $CO_2$  et le  $H_2S$ ). Les réductions cathodiques de  $O_2$  et  $H^+$  correspondent chacune à une courbe de polarisation individuelle. Le courant cathodique total étant à chaque potentiel la somme des courants produits par les réductions respectives de  $O_2$  et  $H^+$ .

#### II.2. 4. Domaines de la corrosion

On peut mettre en évidence trois domaines :

- **domaine de la corrosion** : c'est la région où le métal se trouve sous forme ionique (à la concentration de  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Il y a eu oxydation du métal et donc corrosion pour donner une espèce soluble.

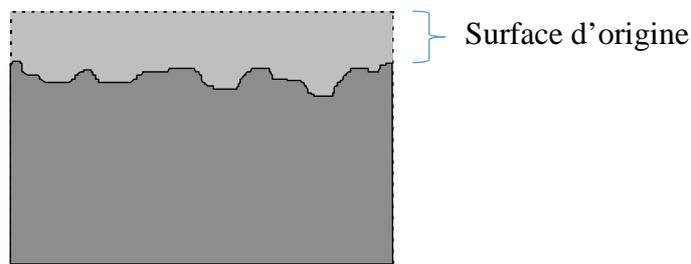
- **domaine d'immunité** : c'est le domaine de stabilité thermodynamique du métal. La corrosion étant impossible thermodynamiquement ne peut donc pas se produire (la cinétique n'intervient pas dans ce cas).

- **domaine de passivité** : c'est le domaine où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque ultérieure. Le métal a donc été oxydé en surface, mais cette pellicule le protège d'une attaque en profondeur. On voit là tout l'intérêt d'une couche protectrice très stable, compacte et fortement liée au métal.

#### II.2.5. Morphologie de la corrosion

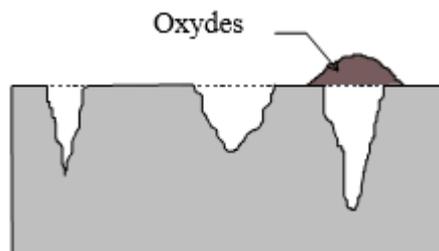
Le développement de la corrosion peut s'effectuer de plusieurs manières qui conduisent à des formes d'attaques différentes.

\* **Corrosion uniforme (ou généralisée)** C'est la forme de corrosion la plus commune. On observe une attaque régulière du métal sur toute sa surface. La vitesse de corrosion est exprimée en perte d'épaisseur ( $\text{mm/an}$  ou  $\mu\text{m/an}$ ) ou en perte de masse ( $\text{mg.dm}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ ). La vitesse de la corrosion n'est pas linéaire, elle diminue en général dans le temps.



**Figure II.3** Corrosion généralisée

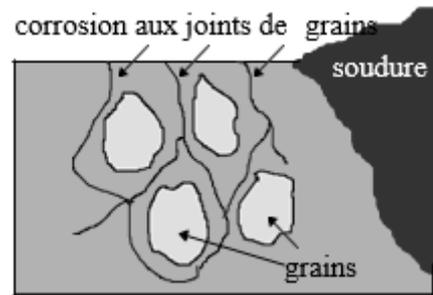
× **Corrosion par piqûres** : Seuls certains points du métal sont attaqués et la corrosion progresse en profondeur. Bien que la quantité de métal attaqué soit faible, cette forme de corrosion est très dangereuse car elle peut aboutir à la formation de trous profonds pouvant aller jusqu'à la perforation. L'intensité de corrosion est exprimée par la densité, la profondeur et le diamètre moyens des piqûres. Il est important de souligner que la perte de poids et la diminution d'épaisseur n'ont aucune signification pour mesurer une telle corrosion



**Figure II.4.**Corrosion par piqûre

× **Corrosion intergranulaire** : Dans les alliages, sous certaines conditions de milieu, les joints de grain peuvent être plus actifs que le reste de la matrice et se corrodent préférentiellement en donnant une corrosion intergranulaire. Cas des aciers inoxydables austénitiques dans la Zone Affectée Thermiquement (ZAT) lors d'une soudure, on observe la précipitation de carbures de chrome aux joints de grain. La périphérie des grains est appauvrie localement en chrome, métal dont la présence assure une meilleure résistance à

la corrosion. Pour prévenir ce problème, on procède à l'addition d'éléments d'alliage (titane ou niobium) qui forment des carbures préférentiellement au chrome. On peut également utiliser des nuances d'acier pauvres en carbone (moins de 0,03%).



**Figure II.5** Corrosion intergranulaire

\* **Corrosion par crevasse** : appelée aussi corrosion caverneuse, elle est souvent associée aux faibles volumes de solution stagnante retenue par les cavités, les joints poreux, les dépôts sur les surfaces et sous les têtes de boulons et de rivets. Elle concerne, en particulier, les aciers inoxydables en milieu marin.

\* **Corrosion galvanique** : Dans le cas de deux métaux couplés électriquement et plongés dans un environnement agressif, la réaction d'oxydation a lieu à la surface du métal le moins noble (ou le plus anodique) et la réaction de réduction a lieu à la surface du métal le plus noble (ou le plus cathodique). Seul, le métal le moins noble présente une dégradation. Le métal le plus noble est protégé cathodiquement. On parle alors de **corrosion** ou de **couplage galvanique**

\* **Corrosion et dissolution sélective** : C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

\* **Corrosion par frottement** : C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces.

✖ **Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion** : C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes.

## II.2. 6. Les facteurs affectants la cinétique de la corrosion

### ✖ Paramètres environnementaux

#### - La température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif.

[15]. La loi de Nernst mis en relation la température et le potentiel de corrosion

selon l'équation suivante : 
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{C_{ox}}{C_{red}} \right] \quad [15]$$

#### Avec

$E^0$ : Potentiel standard de l'électrode de métal (potentiel du métal en équilibre avec une solution de ses ions de concentration égale à 1).

$n$  : Nombre d'électrons.

$R$  : Constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

$F$  : Nombre de Faraday ( $96500 \text{ C/mol}$ ).

$T$  : Température absolue.

$C_{Ox}$  et  $C_{Red}$ : Concentration des espèces Ox et Red en solution.

### - Influence de la concentration des espèces

La relation de Nernst ci-dessus mis en évidence aussi l'influence de la concentration des espèces. Lorsqu'un métal plonge dans une solution présentant des hétérogénéités, il y a corrosion :

- dans la zone la plus diluée (s'il existe un gradient de cations dans la solution);
- dans la zone la moins aérée. (s'il existe un gradient en teneur de dioxygène);

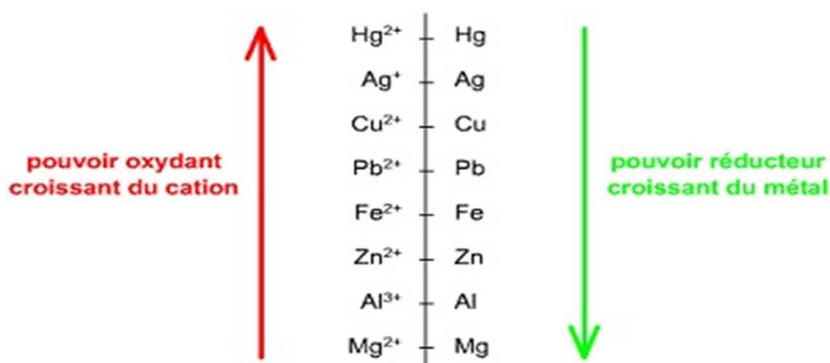
### - Influence du pH

Le potentiel électrochimique de certains couples redox peut varier en fonction du pH (si  $H^+$  et  $OH^-$  interviennent dans la demi-équation) de la solution. En générale le potentiel redox décroît lorsque le pH augmente. En mesurant la valeur du potentiel pour différentes valeur de pH il est possible de tracer des graphes  $E=f(pH)$ . [16]

### \* Pouvoir d'oxydant/réduction

La disposition des couples redox dans l'ordre décroissant de leur potentiel standard d'électrode permet une visualisation rapide de leur pouvoir oxydant ou réducteur. Le pouvoir oxydant des formes oxydées décroît de haut en bas, tandis que le pouvoir réducteur des formes réduites augmente (voir la figure II.2) [17]

- Plus le potentiel standard d'électrode est élevé plus le système est oxydant
- Plus le potentiel standard est faible plus le système est réducteur



**Figure. II.6.** Classification de quelques couples redox et leur pouvoir oxydants /réduction

### ✘ Facteurs métallurgiques

Les facteurs métallurgiques sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion. Nous ne citerons sommairement que les plus importants, à savoir: [18]

- Les caractéristiques du matériau (métal) comme sa composition sa structure et microstructure son état de surface composition de l'alliage.
- Les caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à l'échelle du réseau et de la dimension des grains)
- La présence d'impuretés à la surface d'un métal peut entraîner l'existence de piles de corrosion
- Des traitements mécaniques et thermiques fragilisent le métal qui devient plus sensible à la corrosion.

### II.2.7. Protections contre la corrosion

- **Protection par un revêtement isolant** : Le métal est isolé du milieu corrosif par un revêtement isolant non métallique (peintures, vernis, laque, plastique, porcelaine...). Ce revêtement isole la surface du métal de l'atmosphère oxydante.

- **Protection par un traitement chimique de surface** : On plonge une pièce métallique dans une solution de façon à former une couche imperméable. Comme par exemple on plonge du fer Fe dans un bain d'acide phosphorique  $H_3PO_4$  une couche protectrice de phosphate de fer  $Fe_3(PO_4)_2$  se forme. Cette technique est utilisée dans l'industrie automobile pour protéger les carrosseries.

- **Protection par un revêtement métallique** : On protège le métal corrodable par un autre métal que l'on peut déposer par électrolyse ou par immersion dans le métal de protection à l'état fondu. Comme par exemple : électrozingage (électrolyse) ou galvanisation (trempage) du fer : on recouvre des tuyaux en fer de zinc.

- **Utilisation d'une anode sacrificielle** : On relie le métal à protéger par un bloc de métal plus réducteur. Coque d'acier d'un bateau protégée par un bloc de zinc, canalisation protégée par un bloc de zinc...

Le bloc de zinc va s'oxyder (il joue le rôle de l'anode « sacrificielle »). L'acier est protégé tant que le zinc n'a pas disparu. Il faut donc changer le bloc de zinc régulièrement.

- **Evolution et transformation des matériaux** : Par addition de titane Ti, de nickel Ni, de chrome Cr, on obtient des composés plus résistants à la corrosion mais beaucoup plus chers ... Ex : L'acier inoxydable est composé de fer, de chrome et de nickel « Acier 18/8 » : 18% de chrome, 8% de nickel

## II.3.La corrosion aqueuse

### II.3. 1. Définition

On parle de la corrosion aqueuse ou humide lorsque le milieu extérieur est une solution, par exemple l'eau de mer ( $H^+$ ,  $Na^+$ ), acides ( $H^+$ ), c'est une alternance chimique de matériau, elle est due à des effets de plusieurs sortes : dissolution des métaux dans l'eau, apparition de piles électrochimiques, existence de gradients de concentration, aération différentielle ou piqûration... D'une manière plus générale, il s'agit d'une réaction chimique au cours de laquelle un composé considéré cède des électrons. [19]

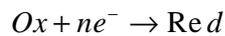
### II.3.2.Principe de la corrosion aqueuse

Lorsqu'un métal de valence  $n$  est plongé dans un milieu conducteur, des ions  $Mn^+$  passent dans la solution tandis que dans le métal apparaissent des charges négatives. Le passage des ions  $Mn^+$  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. Le potentiel pris par le métal par rapport à la solution tend donc vers une valeur stationnaire appelée potentiel d'électrode. [20]

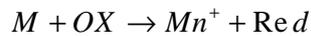
La corrosion aqueuse correspond donc à la formation, à partir de l'état métallique, d'ions passant en solution via une réaction d'oxydation suivante :



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



La réaction de corrosion du métal se traduit donc par le bilan :



Dans un milieu acide la réaction d'oxydation se traduit par:  $M + nH^+ \rightarrow M^{n+} + \frac{n}{2}H_2$

Dans milieu neutre ou basique la réaction de l'oxydation se traduit par cette relation :  $M + nH_2O \rightarrow M^{n+} + \frac{n}{2}H_2 + nHO^-$

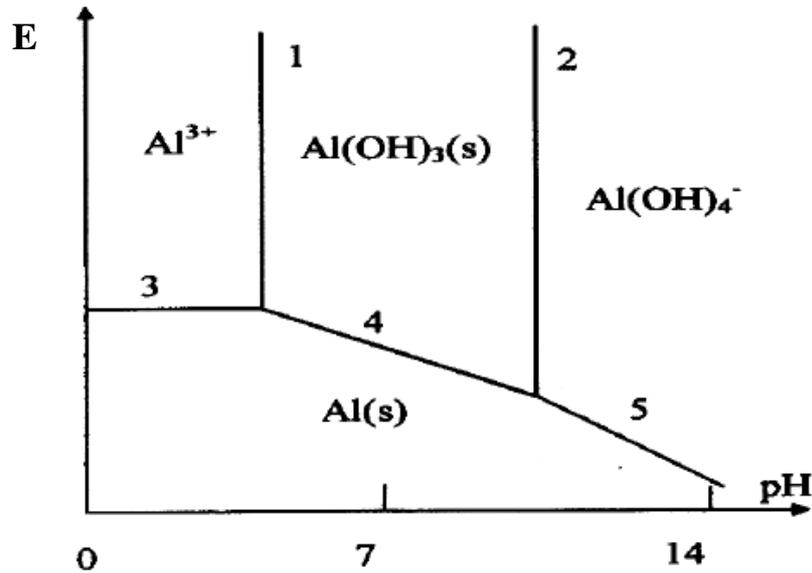
Quand ces réactions se produisent, il y a augmentation du *pH* et un dégagement de  $H_2$  [20]

### II.3.3. Aspect thermodynamique

Pour qu'un métal ou un alliage se corrode, il faut qu'il soit mis en présence d'un milieu agressif, Dans un milieu aqueux les oxydants les plus courants sont les protons  $H^+$  et l'oxygène dissous. Ce processus de corrosion n'est thermodynamiquement possible que si le potentiel rédox du métal est inférieur au potentiel rédox de l'oxydant.

En portant ce potentiel en fonction du *pH* pour les différents équilibres rédox auxquels peuvent participer les diverses formes issues d'un élément donné, on obtient un diagramme qui met en évidence les domaines de prédominance de ces espèces (les diagrammes Pourbaix) [21]

La superposition du diagramme potentiel - *pH* relatif au métal considéré avec le diagramme potentiel -*pH* du milieu agressif donne des indications quant à la stabilité de ce métal dans ce milieu et, dans l'éventualité d'une possible corrosion, permet de prévoir la nature des produits obtenus. [21]



**Figure II.7 :** Diagramme potentiel- pH de l'aluminium pour une activité des ions en solution de  $10^{-6}\text{M}$  [21]

Les segments de droite limitent les domaines de prépondérances des différentes espèces. La droite 3, par exemple correspond à l'équilibre entre  $\text{Al(s)}$  et  $\text{Al}^{+3}$  en solution avec une concentration d'une micromole par litre. La droite 1 est relative à l'équilibre entre gibbsite solide et la solution contenant  $\text{Al}^{+3}$  à la concentration d'une micromole par litre [15]

#### II.3.4. Cinétique de corrosion

D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique/ solution [22]

On peut donc l'évaluer à partir :

- Densité de courant et des cinétiques de chacune des réactions anodiques et cathodiques  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (courant/surface).
- Perte de masse  $\Delta m$  en  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$  (masse/ surface . temps).
- Perte d'épaisseur  $\Delta e$  en  $\text{mm}\cdot\text{an}^{-1}$  (épaisseur/ temps).

**Équation de Butler-Volmer :** La vitesse globale dépend de la cinétique de l'étape la plus lente qui contrôle l'ensemble du processus. Elle peut être définie comme le

nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps et de surface d'électrode. [23]

L'expression de la vitesse de corrosion d'une réaction électrochimique peut s'exprimer comme suit :

$$V_{ox} = V_{red} = V = \frac{j}{zF}$$

**Avec**

V : vitesse de réaction ( $\text{mol.s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ )

J : densité de courant de transfert de charges ( $\text{A.m}^{-2}$ )

z : valence du métal

F : constante de Faraday ( $96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ).

## II.4. Corrosion des phases MAX

Au début de leurs découvertes peu d'études ont été réalisées sur la corrosion des phases MAX la raison principale c'est que la plupart de ces phases étaient synthétisées sous forme de poudre et qu'elles n'étaient pas monphasés. Pour le cas des travaux actuels, la majorité d'entre elles sont relativement peu dense [16]. En parcourant cette littérature, nous avons rapporté quelques conclusions des travaux qui ont été réalisés.

### II.4.1. La corrosion des phases MAX dans les milieux aqueux

Le rapport de ces études montre que la majorité des phases étudiées développent une couche d'oxyde passive. Elles se passivent via un processus de dissolution de l'élément M et une oxydation de l'élément A pour former un oxyde  $\text{AO}_x$ . 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. [24]

$\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  est la phase la plus étudiée. Les études montrent que, lorsqu'il est immergé dans des acides ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HF}$ ), 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. Ceci peut s'expliquer par une différence de

perméabilité des couches de passivation formées. Ainsi, la perte de masse atteindrait rapidement un palier dans le cas des acides concentrés alors qu'elle est en constante augmentation avec le temps dans le cas d'acides dilués..[25]

Travaglini et al, ont travaillé sur la résistance à la corrosion de  $Ti_3SiC_2$  dans une solution diluée à  $2,5 \times 10^{-3}$  M de soude (NaOH). Les résultats montrent qu'il y'a pas de perte de masse significativeni de couche passivant par MEB [26]. Par la suite, Jovicet al. Ont effectué des essais sur unesolution plus concentrée 1 M ; leurs travaux stipulent la formation d'une couche de passivation sans en indiquer la composition ni la vitesse de croissance de cette couche. [24]

Jovic et al, en 2006 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, 1M de HCL, et 1M 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.

Dans la solution de 1M HCl,  $Ti_2AlC$ ,  $V_2AlC$  et  $V_2GeC$  se dissolvent activement ;  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_3GeC_2$  passivent. Selon le potentiel,  $(Ti, Nb)_2AlC$  et  $Cr_2AlC$  ont montré un comportement transpassif.

Dans les solutions 1M de  $H_2SO_4$ ,  $Ti_2AlC$ ,  $(Ti, Nb)_2AlC$ ,  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_3GeC_2$  passivent, dissolution active d'expositions de  $V_2AlC$  et de  $V_2GeC$ , alors que  $Cr_2AlC$  montre un comportement transpassif.

$Ti_2AlN$  et  $Ti_4AlN_3$  étaient passifs dans toutes les solutions exceptées dans 1 M de HCL, où  $Ti_2AlN$  montre un comportement transpassif. [26 ,27]

#### **II.4.2. Corrosion des phases MAX sous l'effet de la température**

Lina et al, en 2007 ont étudié l'oxydation à hautes températures et le comportement de corrosion à chaud de  $Cr_2AlC$  à 800-1300°C à l'air.

Les tests Thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont indiqué que la température de début d'oxydation pour  $Cr_2AlC$  est de l'ordre de 800°C, elle est plus élevée de plus de 400°C que d'autres métaux ternaires de transition de carbures d'aluminium.[27]

Les analyses thermogravimétriques ont démontré que  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  a une excellente résistance à l'oxydation à hautes températures et la cinétique de l'oxydation est régie par une loi parabolique constante de  $1.08 \times 10^{-12}$  et de  $2.96 \times 10^{-9} \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$  et à  $1300^\circ\text{C}$ , respectivement. La raison de l'excellente résistance à la corrosion à hautes températures pour  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  peut être expliquée par la formation d'une couche protectrice d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  pendant l'oxydation à hautes températures et le processus de corrosion à chaud. [27,28].

Wubian et al, en 2008 ont étudié le comportement isotherme d'oxydation de la céramique  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  à l'air à  $0^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$  et  $1250^\circ\text{C}$  pour 20 h. La constitution des phases et la microstructure de la surface oxydée ont été identifiées et observées par DRX et microanalyse de sonde électronique (EMPA), respectivement, alors que les sections transversales des échantillons oxydés étaient également examinées par EMPA équipés des possibilités dispersives de spectre d'énergie. Les résultats ont indiqué que l'oxydation des échantillons de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  était due à la diffusion vers l'extérieur d'Al, et une petite quantité de Cr, et la diffusion centripète d' $\text{O}_2$  pour former une couche extérieure de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , alors que des carbures ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ), et des oxydes ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), étaient formés dans une couche sous la surface [28,29].

Dong et al, en 2011, ont montré que, le composé  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  résiste à la corrosion parce une couche de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  mince se forme rapidement sur la surface, cette couche qui provient de l'affinité élevée entre l'Al et l'oxygène stable thermodynamiquement. À la différence d'Al, le Cr est fortement lié au carbone pour former des couches de  $\text{Cr}_2\text{C}$  dans  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  par contre le composé  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui se forme se dissout dans la couche  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La corrosion de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  a eu comme conséquence la formation d'une couche  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  et d'une couche  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  fondamentale. [29,30].

# Chapitre III

## Procédures expérimentales et techniques de caractérisations

### III.1 .Introduction

Dans ce chapitre nous présentons la matière première utilisée  $Ti_3AlC_2$  au cours de cette étude, ainsi que les techniques expérimentales. Ces techniques sont, entre autres, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

### III.2. Matières premières

La matière première utilisée est la phase MAX de type  $Ti_3AlC_2$ , synthétisée à partir des poudres de Ti pur, TiC et Al. Dans le tableau III.1 nous donnons la pureté et la taille moyenne des grains de ces poudres. La figure III.1 montre les micrographies, en mode électrons secondaires, des particules de chaque poudre.

**Tableau III.1** : Caractéristiques des poudres de départ.

Elément	Pureté	Granulométrie
Ti	99,5%	< 45 $\mu m$
Al	99,5%	45 -150 $\mu m$
TiC	99,5%	2 $\mu m$

Le protocole de synthèse de la phase  $Ti_3AlC_2$  est comme suit :

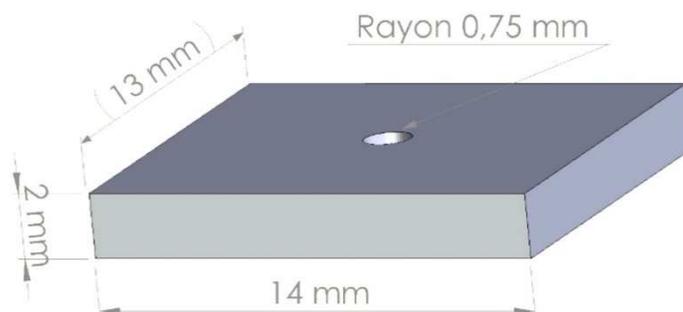
- 1- Réalisation de mélanges permettant d'obtenir la stœchiométrie 3Ti, 2C et 1Al, à savoir (1 Ti + 2 TiC + 1 Al) et homogénéisation dans un Turbula® pendant 30 mn.

- 2- Tassement des mélanges dans des tubes en verre et scellement sous vide.
- 3- Mise des tubes contenant les échantillons dans des creusets en graphite dont l'intérieur est préalablement recouvert d'une couche de nitrure de bore (BN) comme agent de démoulage.
- 4- Frittage des échantillons à 1450°C pendant 2 h en utilisant un four de type Nabertherm VHT8/22GR avec des vitesses de chauffage et de refroidissement de l'ordre de 10 ° C/ min.
- 5- Extraction des échantillons et suppression de la fine couche de verre recouvrant la phase MAX par meulage.

La phase ainsi synthétisée se présente alors sous forme de cylindre massif de diamètre 20 mm et de longueur 50 mm approximativement.

### III.3. Préparation des échantillons massifs

A partir de ces massifs, nous avons découpé des échantillons de forme parallélépipédique de dimensions 14x13x2mm avec un trou au milieu de la face figure III.1. Après un bon polissage et un nettoyage dans un bain à l'ultrason on effectue un vide pendant 20 minutes pour aspirer l'eau emprisonné dans la porosité ouverte puis on les fait sécher dans une étuve à une température de 50°C pendant presque une demi-journée.



**Figure III.1** : Forme et dimensions des échantillons en  $Ti_3AlC_2$  préparés.

Le calcul de la surface totale de l'échantillon nous donne :

$$S = (14 \times 2) \times 2 + (13 \times 2) \times 2 + (14 \times 13) \times 2 + (3,14 \times 0,75^2) \times 2 = 472 \text{ mm}^2$$

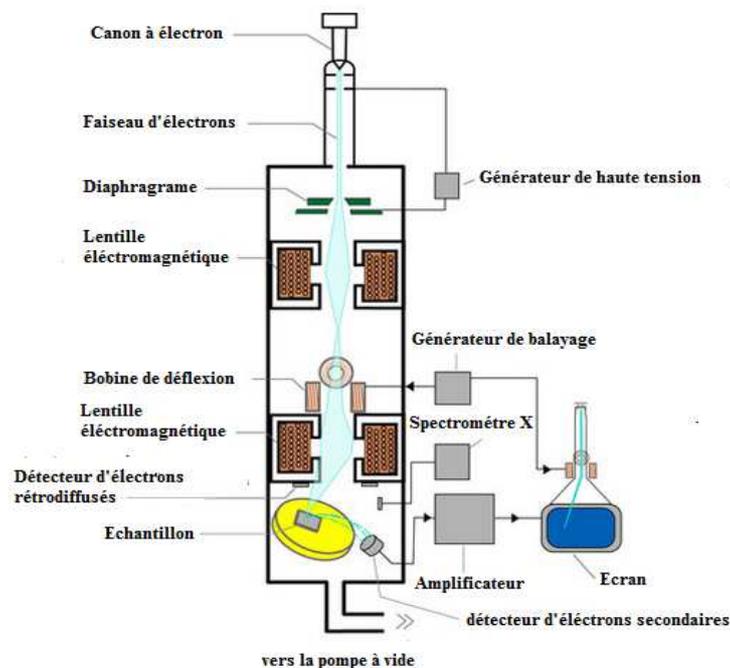
### III.4. Techniques expérimentales de caractérisation

#### III.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

##### III.4.1.1. définition

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil de technologie utilisé dans le cadre d'analyse de surface de pratiquement tous les matériaux solides, il permet d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus) en utilisant le principe des interactions électrons-matière[31]

La figure ci-dessous montre le schéma des principaux constituants d'un microscope électronique à balayage. Il est constitué d'un canon d'électrons source d'électrons, d'une colonne électronique composée de plusieurs lentilles électromagnétiques, d'un dispositif de balayage et de différents détecteurs associés aux diverses émissions électroniques et électromagnétiques issues des interactions entre les électrons et les atomes de la cible.



**Figure III.2:** Principaux constituants d'un microscope électronique à balayage (MEB)

### III.4.1.2.Principe de fonctionnement de microscope électronique à balayage(MEB)

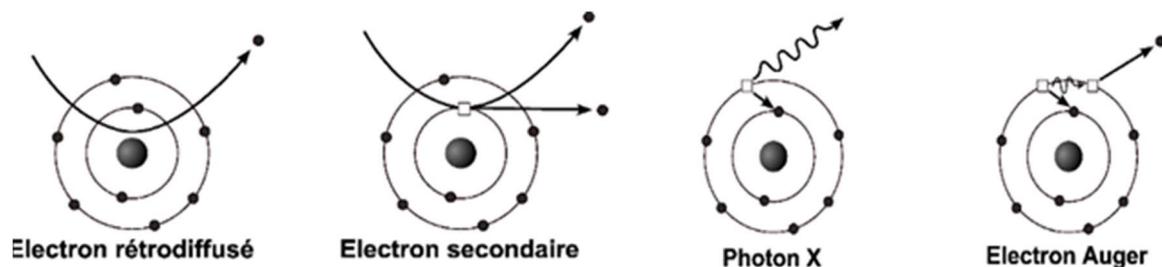
Le principe d'un MEB est le suivant : une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser. Le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde, celui-ci peut servir à former une image provienne d'un mélange en proportion variable d'électrons, proportion dépendante de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire, du matériau observé.

Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a essentiellement :

- Emission d'électrons secondaires de faible énergie (environ 50 eV), provenant des couches externes des atomes de l'échantillon. Ces électrons permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon
- Emission d'électrons rétrodiffusés avec une énergie relativement élevée (environ 30 KeV) plus ou moins de perte d'énergie, ces électrons permettent d'avoir le contraste de phase. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres. Cette méthode pourra permettre de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative.
- Emission de rayons X et des électrons Auger : Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire à haute énergie, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire de deux façons différentes : en émettant un photon X (transition radiative), ou en émettant un électron Auger (effet Auger).

Les rayons X permettent d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.

Les électrons Auger permettent d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique



**Figure III.3** : différentes interactions électron-matière.[32]

### III.4.1.3. Description de l'appareil utilisé

L'appareil utilisé est de type Philips XL30, doté d'un système de microanalyse par dispersion d'énergie EDS-X (Energy of X - Ray).

### III.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

#### III.4.2.1 Définition

La cristallographie aux rayons X ou diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse fondée sur la diffraction de rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline complètement indispensable de l'analyse chimique élémentaire dans le cadre de l'identification des composés, la diffraction X permet la caractérisation fine des matériaux cristallisés massifs ou sous forme de poudre: métaux, minéraux, céramiques, composés pharmaceutiques, complexes organométalliques, matériaux métallo-organiques...

#### III.4.2.2 Appareillage

Le diffractomètre des rayons X est constitué d'un tube produisant des rayons X, un porte échantillon et un détecteur figure III.4



**Figure III.4 : Diffractomètre des rayons X**

### III.4.2.3. Principe

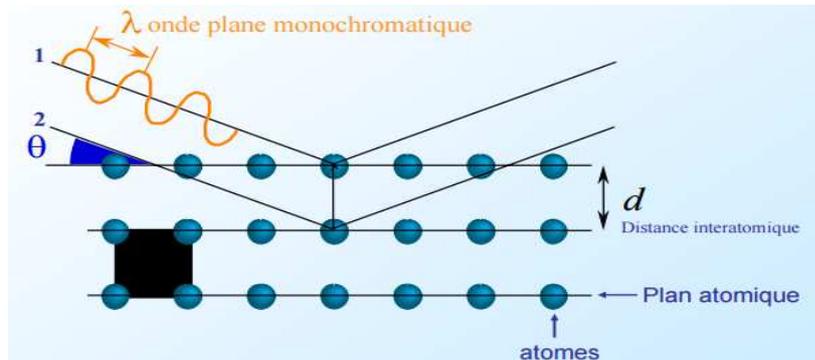
La structure cristalline d'une couche se caractérise par une maille élémentaire donnant des familles de plans parallèles et équidistants qu'on nomme les plans réticulaires (hkl). La distance entre les plans d'une même famille est appelée la distance interréticulaire  $d_{hkl}$ . Les distances de chaque famille de plans (hkl) sont la signature d'une phase et elles peuvent être mesurées par diffraction de rayon X.

Lorsque un faisceau de rayons X monochromatique arrive en incidence  $\theta$  sur les plans cristallins, il est diffracté par une famille de plans réticulaires à certains angles spécifiques, suivant la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad [33] \text{ avec :}$$

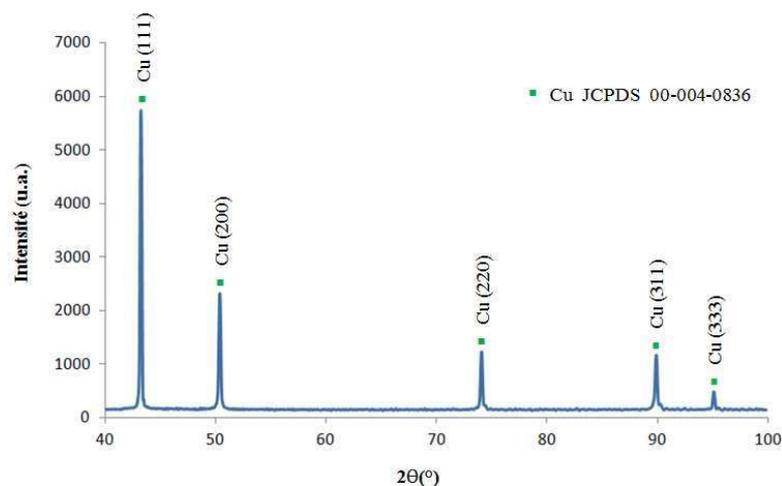
- $d$  = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

- $\theta$  = angle de déviation (souvent moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- $n$  = ordre de réflexion (nombre entier) ;
- $\lambda$  = longueur d'onde des rayons X.



**Figure III.5** : Schéma de la diffraction de Bragg

L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et intensités des pics de diffraction obtenus. La connaissance des angles  $\theta$  et l'intensité des pics nous permettent alors d'obtenir une série de valeur  $d$  qui constitue la signature d'un solide cristallisé. Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller, on peut donc indexer les pics de diffraction selon ces indices. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide de bases de données spécifiques permettant l'identification du (ou des) composé(s) en présence. [33]



**Figure III.6** : Exemple d'un diffractogramme des rayons X indexé la poudre de cuivre

### III.4.2.4 .L'appareil utilisé

L'appareil utilisé est un diffractomètre de poudres type BRUKER D8, contient quatre parties essentielles à savoir : un tube de production des RX, porte échantillon, détecteur des rayons x diffractés et un goniomètre, relié à un ordinateur qui est équipé d'un logiciel d'exploitation DIFFRACT PLUS et logiciel EVA

### III.4.3 L'absorption atomique par flamme (SAA)

#### III.4.3.1 .Définition

L'absorption atomique est une technique de caractérisation élémentaire, C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique, elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

**Tableau. III.2:** Tableau périodique des éléments chimiques, dans ce tableau périodique les éléments en rouge sont ceux qui ne peuvent pas être dosés par absorption atomique

<b>H</b> Hydrogène																	<b>He</b> Hélium
<b>Li</b> Lithium	<b>Be</b> Béryllium											<b>B</b> Bore	<b>C</b> Carbone	<b>N</b> Azote	<b>O</b> Oxygène	<b>F</b> Fluor	<b>Ne</b> Néon
<b>Na</b> Sodium	<b>Mg</b> Magnésium											<b>Al</b> Aluminium	<b>Si</b> Silicium	<b>P</b> Phosphore	<b>S</b> Soufre	<b>Cl</b> Chlore	<b>Ar</b> Argon
<b>K</b> Potassium	<b>Ca</b> Calcium	<b>Sc</b> Scandium	<b>Ti</b> Titane	<b>V</b> Vanadium	<b>Cr</b> Chrome	<b>Mn</b> Manganèse	<b>Fe</b> Fer	<b>Co</b> Cobalt	<b>Ni</b> Nickel	<b>Cu</b> Cuivre	<b>Zn</b> Zinc	<b>Ga</b> Gallium	<b>Ge</b> Germanium	<b>As</b> Arsenic	<b>Se</b> Sélénium	<b>Br</b> Brome	<b>Kr</b> Krypton
<b>Rb</b> Rubidium	<b>Sr</b> Strontium	<b>Y</b> Yttrium	<b>Zr</b> Zirconium	<b>Nb</b> Niobium	<b>Mo</b> Molybdène	<b>Tc</b> Technétium	<b>Ru</b> Ruthénium	<b>Rh</b> Rhodium	<b>Pd</b> Paladium	<b>Ag</b> Argent	<b>Cd</b> Cadmium	<b>In</b> Indium	<b>Sn</b> Étain	<b>Sb</b> Antimoine	<b>Te</b> Tellure	<b>I</b> Iode	<b>Xe</b> Xénon
<b>Cs</b> Césium	<b>Ba</b> Baryum	<b>La</b> Lanthane	<b>Hf</b> Hafnium	<b>Ta</b> Tungstène	<b>W</b> Wolfram	<b>Re</b> Rhenium	<b>Os</b> Osmium	<b>Ir</b> Iridium	<b>Pt</b> Platine	<b>Au</b> Or	<b>Hg</b> Mercure	<b>Tl</b> Thallium	<b>Pb</b> Plomb	<b>Bi</b> Bismuth	<b>Po</b> Polonium	<b>At</b> Astatine	<b>Rn</b> Radon
<b>Fr</b> Francium	<b>Ra</b> Radium	<b>Ac</b> Actinium															
Lanthanides			<b>Ce</b> Cérium	<b>Pr</b> Praseodyme	<b>Nd</b> Néodyme	<b>Pm</b> Prométhée	<b>Sm</b> Samarium	<b>Eu</b> Europium	<b>Gd</b> Gadolinium	<b>Tb</b> Terbium	<b>Dy</b> Dysprosium	<b>Ho</b> Holmium	<b>Er</b> Erbium	<b>Tm</b> Thulium	<b>Yb</b> Ytterbium	<b>Lu</b> Lutécium	
Actinides			<b>Th</b> Thorium	<b>Pa</b> Protactinium	<b>U</b> Uranium	<b>Np</b> Neptunium	<b>Pu</b> Plutonium	<b>Am</b> Americium	<b>Cm</b> Curium	<b>Bk</b> Berkélium	<b>Cf</b> Californium	<b>Es</b> Einsteinium	<b>Fm</b> Fermium	<b>Md</b> Mendelevium	<b>No</b> Nébulium	<b>Lw</b> Lawrencium	

### III.4.3.2. Principe de fonctionnement

La spectrométrie d'absorption atomique permet de quantifier les éléments métalliques en solutions. Chaque élément a un nombre spécifique d'électrons associés à son noyau.

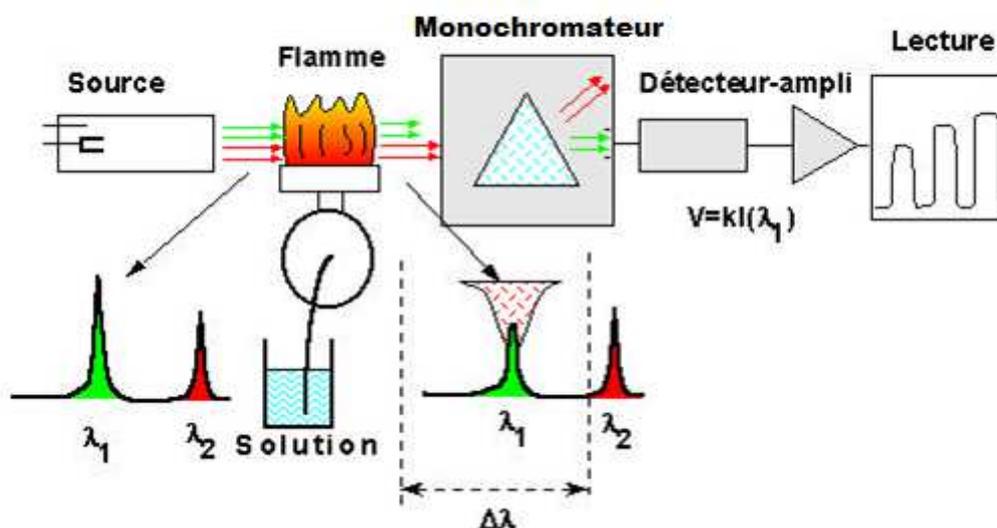
Lors du procédé d'absorption atomique, l'énergie fournie à l'atome provient d'une source lumineuse appelée lampe à cathode creuse. Celle-ci émet un spectre lumineux spécifique à l'élément analysé. L'atome dans son état de base absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation.

Le contact entre les atomes et la source lumineuse est assuré par la cellule d'absorption. La cellule d'absorption est en fait une flamme de température de 2000 à 3000 degrés générée par la combustion d'acétylène en présence d'oxygène ou bien d'acétylène en présence protoxyde d'azote. L'échantillon à analyser est aspiré par l'appareil qui le transforme en aérosol. La flamme atomise ensuite les éléments contenus dans l'aérosol et les places en travers du faisceau de la lampe à cathode creuse.

Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse. Ce signal est traité et la quantité d'analyte dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée. La concentration en élément est déduite de la mesure de l'absorbance de la lumière par les atomes.



Figure III.7 : Lampe à cathode creuse



**Figure III.8 :** Schéma principal de fonctionnement de l'absorption atomique

### III.4.3.3.Appareil utilisé

L'appareil utilisé durant notre étude est un spectromètre à absorption atomique (SAA) de type AA-6200 de marque SHIMADZU, programmé par un logiciel basé sur MS Windows <sup>TM</sup> et ayant les caractéristiques suivantes :

- Faisceau optique double
- Gamme de longueur d'onde est de 190-900 nm ;
- Tourelle manuelle qui peut contenir deux lampes simultanément ;
- Une source d'atomisation constituant la cellule d'absorption (aspirateur d'échantillon, nébuliseur, une flamme) ;
- Fente de 0,2nm et 0,7 nm
- Correction par méthode D2 lampe ;
- Monochromateur de résolution de 1600 lignes / mm



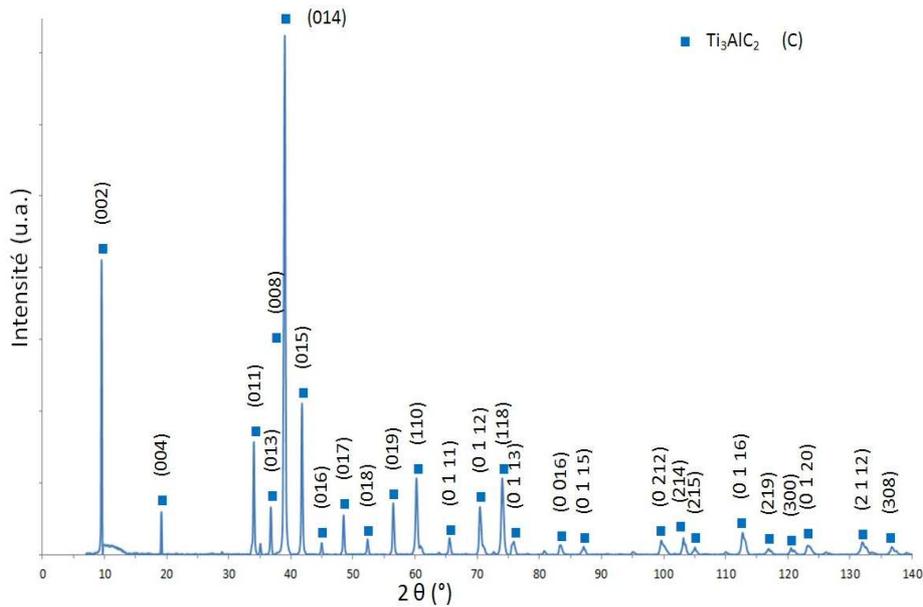
**Figure III.9 :** Spectromètre d'absorption atomique de type AA6200

# Chapitre IV

## Synthèse et étude du comportement à la corrosion de la phase $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$

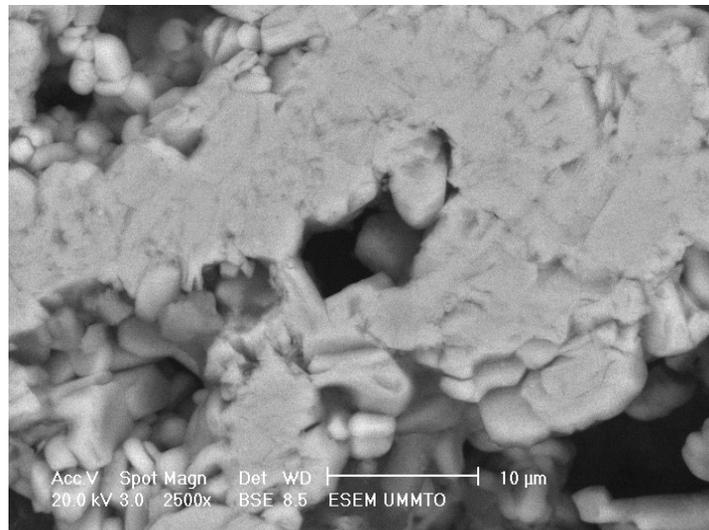
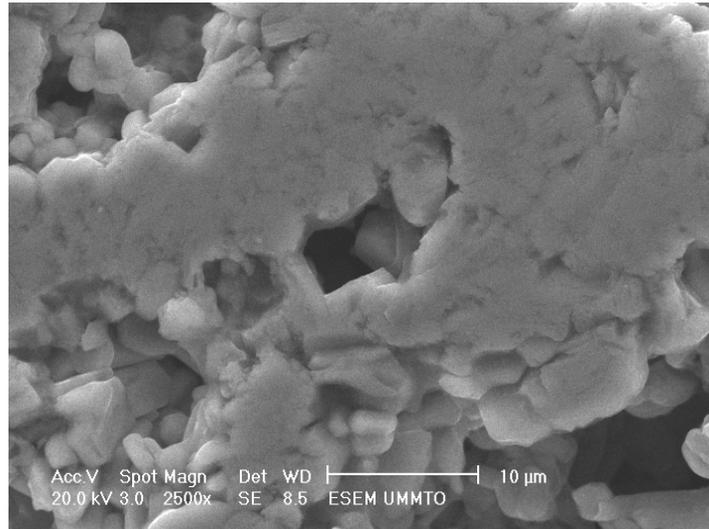
### IV.1. Synthèse et caractérisation microstructurale de la phase $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$

Nous avons synthétisé la phase MAX  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  à partir d'un mélange  $\text{Ti}+2\text{TiC}+1,05\text{Al}$  encapsulé sous vide et fritté à  $1450^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Après élaboration de cette phase, des échantillons ont été polis pour analyse DRX et observations au MEB. La figure IV.2 présente le diffractogramme de cette phase. L'indexation révèle la présence des seuls pics caractéristiques de la phase  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . Aucun autre pic de diffraction propre à d'autres phases n'apparaît. Vu que la DRX ne permet pas de révéler les impuretés de proportions inférieures à 0,5%, nous avons réalisé plusieurs observations au MEB sur plusieurs zones de nos échantillons. Les résultats (non rapportés ici) montrent qu'il n'y a pas d'impuretés ou phases secondaires dans le matériau synthétisé.



**Figure IV.1:** Diffractogramme de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$

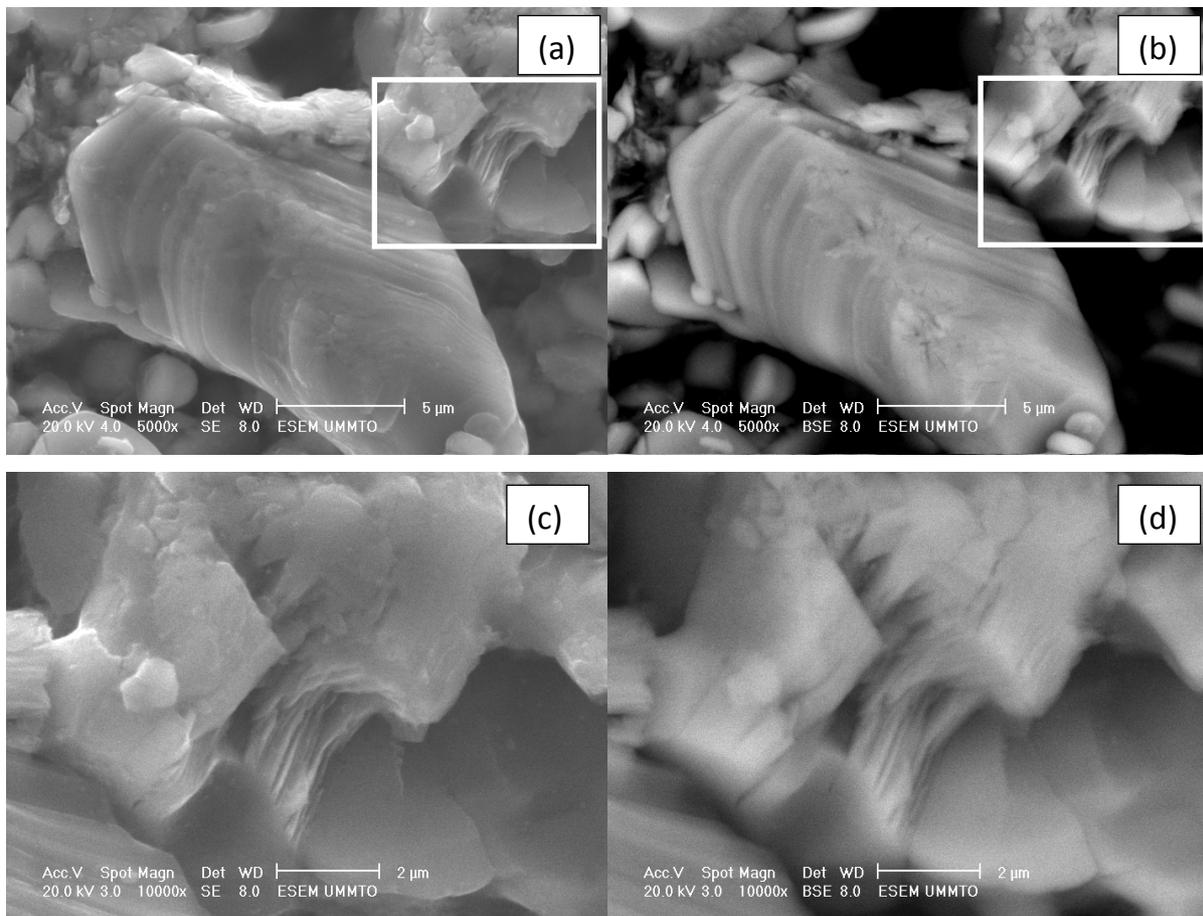
La figure IV.2 montre deux micrographies MEB, la première (en haut) en mode électrons secondaires (SE) et la deuxième en mode électrons rétrodiffusés (BSE). La micrographie en mode SE met en évidence la présence de pores de taille dépassant quelques  $\mu m$ . Dans les zones peu profondes des pores (zones à gauche en bas), cette image met en évidence l'accolement de grains de phase MAX lesquels semblent homogènes et réguliers en ce qui concerne la forme. Sur l'image en mode BSE, enregistrée sur la même zone que la 1<sup>ère</sup>, nous observons une phase sans contraste de couleur (une seule couleur) ; tout autre contraste étant dû à la morphologie dans la zone observée. Ce qui traduit une homogénéité de distribution des éléments Ti, Al et C et une homogénéité de la phase  $Ti_3AlC_2$  synthétisée.



**Figure IV.2 :** Micrographies MEB de la phase  $Ti_3AlC_2$  en mode SE et BSE.

La figure IV.3 montre des micrographies obtenues sur un grain de phase MAX  $Ti_3AlC_2$  observé à forts grossissements en modes BSE et SE. Sur la figure IV.3.a. (en mode SE), nous observons l'aspect en feuillets de tailles submicroniques de la phase  $Ti_3AlC_2$ . En mode BSE (Fig. I.3.b), ce grain ainsi que le reste de la zone observée présente une uniformité de couleur synonyme d'homogénéité chimique de la phase. Le zoom de la zone encadrée en I.3.a et I.3.b. en modes SE et BSE montre très bien l'aspect feuilleté de la phase  $Ti_3AlC_2$  synthétisée et permet de constater que ces feuillets ont des épaisseurs de l'ordre de quelques dizaines de

nanomètres. A cette échelle (grandissement 10000X), l'image en BSE permet de confirmer l'homogénéité chimique de la phase  $Ti_3AlC_2$  synthétisée.



**Figure IV.3** : Micrographies MEB de la phase  $Ti_3AlC_2$

## IV.2. Etude de la dissolution de la phase $Ti_3AlC_2$ dans différents acides

### IV.2.1. Procédure expérimentale

Dans le but d'étudier la dissolution de cette phase dans les acides, nous avons immergé deux échantillons massifs de  $Ti_3AlC_2$  dans des solutions d'acides HCOOH et  $H_2SO_4$  à 10% chacun. La forme et les dimensions des échantillons sont données dans le chapitre III. Les données relatives aux solutions acides utilisées, notamment leur densité  $d$  et masse molaire  $M$ , sont données dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1 : Données relatives aux solutions acides utilisées**

Les solutions d'acide avec une concentration de 10%	Acide formique HCOOH	d=1.22g/cm <sup>3</sup> M=46.02 g/mole
	Acide sulfurique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CALO-ERBA M = 98.07 g/mole 96%

Après des durées d'immersion de 2, 4, 28 et 52 heures, on procède à des prélèvements d'un volume de 5ml de la solution obtenue. Ces prélèvements sont utilisés pour doser les éléments Ti et Al par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) afin de déterminer les masses de ces éléments passés en solution et appréhender le comportement de la phase Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> dans ces solutions.

#### IV.2.2. Calcul des quantités dissoutes à partir des dosages effectués

##### *1/Calcul du pourcentage molaire de Ti, Al et de C dans la phase Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>*

A partir de la masse molaire de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> qui est de 194,604 g/mole

$$M [\text{Ti}_3\text{AlC}_2] \rightarrow 100\%$$

$$M [3\text{Ti}] \rightarrow \% \text{Ti}$$

$$\left. \begin{array}{l} 194,602 \text{ g/mole} \rightarrow 100\% \\ 3 \times 47,867 \text{ g/mole} \rightarrow \% \text{Ti} \end{array} \right\} \text{ molaire de Ti} = 73,79\% \text{ dans la phase MAX}$$

$$M [\text{Ti}_3\text{AlC}_2] \rightarrow 100\%$$

$$M [\text{Al}] \rightarrow \% \text{Al}$$

$$\left. \begin{array}{l} 194,60 \text{ g/mole} \rightarrow 100\% \\ 26,98 \text{ g/mole} \rightarrow \% \text{Al} \end{array} \right\} \% \text{ molaire de Al} = 13,86\%$$

M [Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>] → 100%

M [2C] → %C

194,602 g/mole → 100%  
2x12,0101 g/mole → %C } % molaire de C = 12,36%

### *2/ Masse du Ti et d'Al dans chaque solution dosée*

C (mg/L) → 1000ml

m (mg) → V(volume de chaque solution ml)

$$m = (C.V)/1000 \dots\dots\dots IV.1$$

## **IV.3. Résultats des dosages de l'Al et du Ti par SAA**

### **a/ Dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Les échantillons de phase MAX ont été immergés dans l'acide sulfurique à 10% pendant différentes durées. Après chaque temps de maintien en immersion, des prélèvements de 5 ml ont été effectués. Les solutions ainsi obtenues ont été, selon le cas, diluées ou pas afin de ramener la concentration en l'élément recherché dans l'intervalle optimal des courbes d'étalonnage. Après calcul, nous rapportons, pour chaque durée d'immersion, la masse dissoute en l'élément considéré dans la solution. Le tableau IV.2 regroupe les résultats obtenus dans le cas de l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pour l'acide formique HCOOH, les résultats obtenus par calcul similaire sont reportés dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.2** : Les masses de Ti et d'Al dans la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> après différentes durées d'immersion.

Durée d'immersion (h)	Volume (ml)	C° Ti (mg/l)	Masse de Ti (mg)	C° Al (mg/l)	Masse de l'Al (mg)
2	50	1.1000	0,055	10.000	0,5
4	45	7.1000	0,3195	29.3548	1,321
28	40	46.1000	1,844	264.8387	10,593
52	35	71.1000	2.4885	489.0322	17 ,116

**b/ dans HCOOH**

**Tableau IV.3** : Les masses de Ti et d'Al dans la solution HCOOH après différentes durées d'immersion.

Durée d'immersion (h)	Volume (ml)	C° Ti (mg/l)	Masse de Ti (mg)	C° Al (mg/l)	Masse de l'Al (mg)
2	50	0,0000	0,000	6.7741	0,3387
4	45	0,0000	0,000	10.000	0.45
28	40	5,1000	0,164	30.9677	1,2387
52	35	11,1000	0,3885	60.000	2,1

Dans le but d'approcher le mécanisme suivant lequel s'effectue la dissolution de la phase MAX, nous avons calculé, à partir des résultats des dosages, le nombre de moles de chaque élément métallique (Ti et Al) dissous dans la solution. Pour cela, le calcul s'est fait comme suit :

***Nombre de mole de chaque élément***

$$\begin{array}{l}
 M \text{ (masse molaire de (Ti) (g)} \rightarrow 1 \text{ mole} \\
 m(g) \rightarrow n \text{ (mole)}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} M \\ m \end{array}} \right\} n = m/M \dots \dots \dots \text{IV.2}$$

Le tableau IV.4 regroupe les résultats en termes de nombre de moles de Ti dissous en solution après immersion dans l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pour l'acide formique HCOOH, les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.4** : Nombre de moles de Ti dans la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> après différentes durées d'immersion.

Durée d'immersion (h)	Masse Ti (g)	M <sub>Ti</sub> (g/mole)	n(mole)
2	0,000	47,867	1,14902. 10 <sup>-6</sup>
4	0,000	47,867	6,67474. 10 <sup>-6</sup>
28	0,164	47,867	3,85234. 10 <sup>-5</sup>
52	0,3885	47,867	5,19878. 10 <sup>-5</sup>

**Tableau IV.5** : Nombre de moles d'Al dans la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> après différentes durées d'immersion.

Durée d'immersion (h)	Masse Al (g)	M <sub>Al</sub> (g/mole)	n (mole)
2	0,0005	26,98	1,85322. 10 <sup>-5</sup>
4	0,001320966	26,98	4,89609. 10 <sup>-5</sup>
28	0,010593548	26,98	3,92644. 10 <sup>-4</sup>
52	0,017116127	26,98	6,34401. 10 <sup>-4</sup>

La même procédure a été appliquée pour le cas de l'acide HCOOH. Les résultats obtenus concernant le Ti sont regroupés dans le tableau IV.6. Le tableau IV.7 regroupe les résultats relatifs à l'élément Al.

**Tableau IV.6 :** Nombre de moles de Ti dans la solution HCOOH après immersion pendant différentes durées.

Durée d'immersion (h)	Masse Ti (g)	M <sub>Ti</sub> (g/mole)	n (mole)
2	0	47,867	0
4	0	47,867	0
28	0,000204	47,867	4,26181. 10 <sup>-6</sup>
52	0,0003885	47,867	8,11624. 10 <sup>-6</sup>

**Tableau IV.7:** Nombre de moles d'Al dans la solution HCOOH après immersion pendant différentes durées.

Durée d'immersion (h)	Masse Al (g)	M <sub>Al</sub> (g/mole)	n (mole)
2	0,000338705	26,98	1,25539. 10 <sup>-5</sup>
4	0,00045	26,98	1,6679. 10 <sup>-5</sup>
28	0,001238708	26,98	4,59121. 10 <sup>-5</sup>
52	0,0021	26,98	7,78354. 10 <sup>-5</sup>

***Variation relative de la masse de chaque élément après dissolution :***

La variation relative de la masse de chaque élément chimique composant la phase MAX  $\Delta m/m_0$  est évaluée comme suit :

$$\Delta m/m_0 = (m_0 - m)/m_0$$

Où : m est la masse de Ti (respectivement Al) obtenues par dosage par SAA.

$m_0$  est la masse initiale de l'élément considéré ; pour t donné,  $m_0$  est la masse initiale de l'élément avant toute dissolution moins la somme des masses de cet élément détectées après chaque durée d'immersion.

Pour calculer la masse initiale de l'élément à  $t=0$  ; pour chaque échantillon de  $Ti_3AlC_2$ , la masse de l'élément considéré correspond au produit de la masse de l'échantillon de  $Ti_3AlC_2$  et de la teneur massique de cet élément. Par exemple, pour un échantillon de la phase MAX de masse égale à 0,8122g, la masse de Ti vaut 0,8122 multiplié 73,79% (g).

#### a/Variation relative de la masse de Ti et d'Al après immersion dans $H_2SO_4$

Le tableau IV.8 regroupe les résultats de dosages et les variations relatives de la masse de Ti après chaque durée d'immersion dans  $H_2SO_4$ . Pour Al, les résultats sont rapportés dans le tableau IV.9.

**Tableau IV.8 :** Variation relative de la masse de Ti dans  $H_2SO_4$

Temps(h)	$m_0Ti$ (g)	mTi(g)	$\Delta m/m_0$
0	0,59932238	0	1
2	0,59932238	0,000055	0,99990823
4	0,59926738	0,0003195	0,999466849
28	0,59894788	0,001844	0,996921268
52	0,59710388	0,0024885	0,995832383

**Tableau IV.9 :** Variation relative de la masse d'Al dans  $H_2SO_4$

Temps(h)	$m_0Al$ (g)	mAl(g)	$\Delta m/m_0$
0	0,11257092	0	1
2	0,11257092	0,0005	0,995558356
4	0,11207092	0,001321	0,988213124
28	0,11074995	0,0105935	0,904347157
52	0,10015641	0,0171161	0,829106018

## b/ Variation relative de la masse de Ti et d'Al après immersion dans HCOOH

Les variations relatives de masse de Ti et d'Al après chaque durée d'immersion dans l'acide formique HCOOH sont regroupées dans les tableaux IV.10 et IV.11.

**Tableau IV.10 :** Variation relative de la masse de Ti dans HCOOH

Tempsh(h)	m <sub>0</sub> Ti(g)	mTi(g)	Δm/m <sub>0</sub>
0	0,53918353	0	1
2	0,53918353	0	1
4	0,53918353	0	1
28	0,53918353	0,000204	0,99962165
52	0,53897953	0,0003885	0,99927919

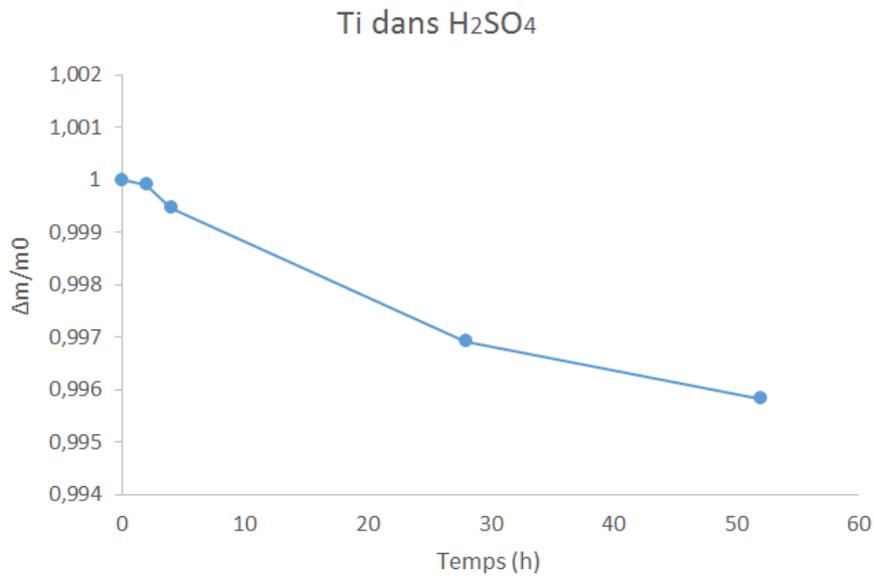
**Tableau IV.11 :** Variation relative de la masse d'Al dans HCOOH

Temps(h)	m <sub>0</sub> Al(g)	mAl(g)	Δm/m <sub>0</sub>
0	0,10127502	0	1
2	0,10127502	0,00033871	0,99665559
4	0,10093632	0,00045	0,99554174
28	0,10048632	0,00123871	0,98767287
52	0,09924761	0,0021	0,9788408

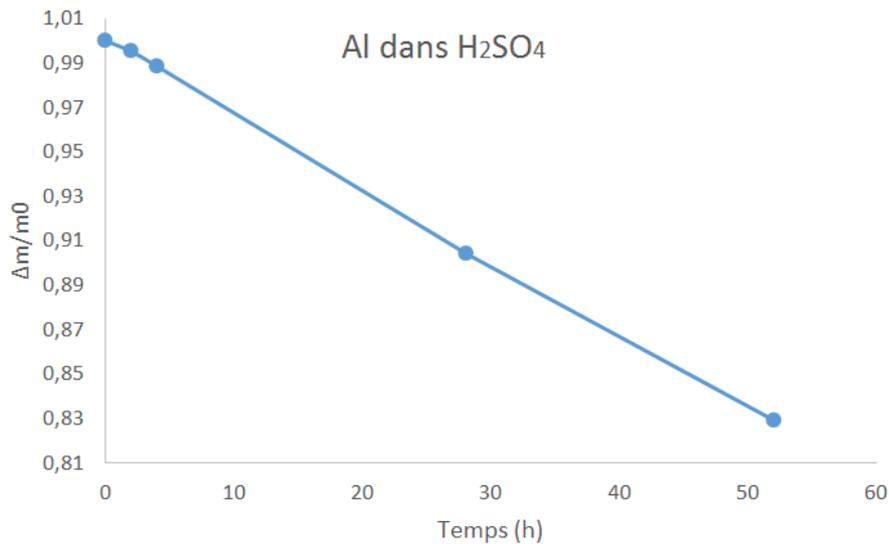
## IV.3. Evolution de la dissolution de la phase Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> dans les acides H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HCOOH : représentation graphique et interprétation des résultats

### IV.3.1. Dissolution de la phase Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> dans l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Les figures IV.4 et IV.5 représentent les courbes de variation de Δm/m<sub>0</sub> des éléments Ti et Al en fonction des durées d'immersion de la phase MAX Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> dans l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figure IV.4 :** Variation relative de la masse de Ti dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**Figure IV.5 :** Variation relative de la masse d'Al dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

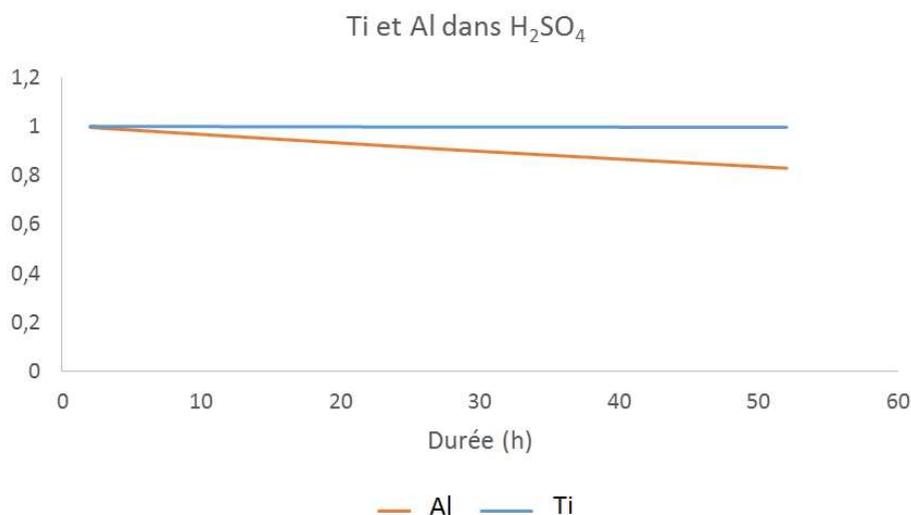
Nous remarquons, de prime abord, que l'élément Al se retrouve dans la solution avec des quantités plus élevées que celles de Ti et ce pour les durées de 28 et 52 heures. En effet, à la lecture des résultats des tableaux IV.8 et IV.9, nous constatons qu'au bout de 52 heures, 0,42% du Ti contenu dans la phase MAX passe en solution par le phénomène de corrosion. Ceci contrairement à l'Al pour lequel on obtient, au bout de 52 heures, 17% d'Al passé en solution. Ce qui représente 40 fois le taux d'arrachement d'ions de Ti de la phase MAX. Ainsi, nous constatons que la phase MAX Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> s'appauvrit en Al.

Dans de récents travaux[33], l'équipe de Barsoum a synthétisé des phases bidimensionnelles de type MXène à partir des phases MAX correspondantes. Une phase MXène est le produit de la suppression des plans A d'une phase MAX. On peut ainsi envisager de produire une même MXène à partir de phases MAX différentes par l'élément A qui rentre dans leur composition : à titre d'exemple  $Ti_3C_2$  qu'on peut obtenir à partir de  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_3SiC_2$  ou  $Ti_3SnC_2$ .

Dans notre cas, nous avons noté la présence d'Al en quantités beaucoup plus élevées que la quantité prévue si la dissolution s'effectuait de manière uniforme. En effet, pour 0,42% en masse détectés de Ti, nous devrions avoir 0,377 g d'Al. Ce qui n'est pas le cas et qui montre que la corrosion ne se fait pas de manière uniforme.

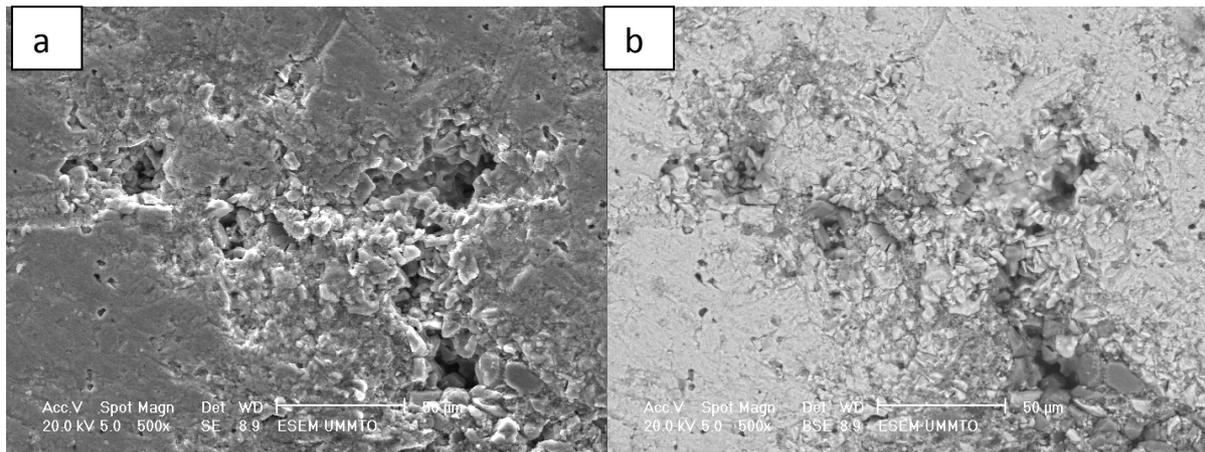
Ti

La figure IV.6 montre les courbes superposées des nombres de moles d'Al et de Ti (pour Al, multiplier par un facteur de 1 et pour Ti par un facteur de 3).



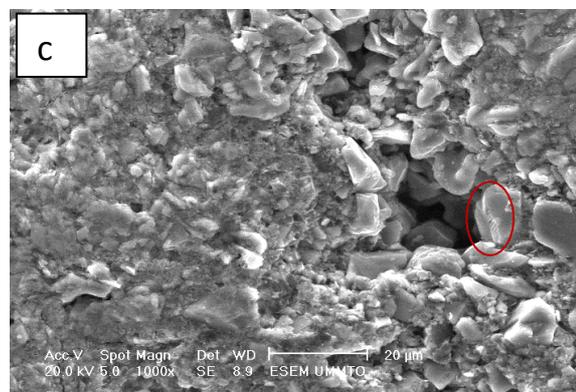
**Figure IV.6** : Superposition des courbes de variation relative de Ti et d'Al lors d'une dissolution dans  $H_2SO_4$ .

Pour mettre en évidence la morphologie des surfaces attaquées par l'acide, les échantillons ont été prélevés délicatement de la solution, ont subi un rinçage dans l'eau distillée et, après séchage sous vide, leurs surfaces observées au microscope électronique à balayage. La figure IV.7 montre les micrographies obtenues en mode électrons secondaires et en mode électrons rétrodiffusés sur les échantillons immergés dans  $H_2SO_4$  pendant 52 heures.



**Zone attaquée, mode SE**

**Même zone qu'en (a), en mode BSE**



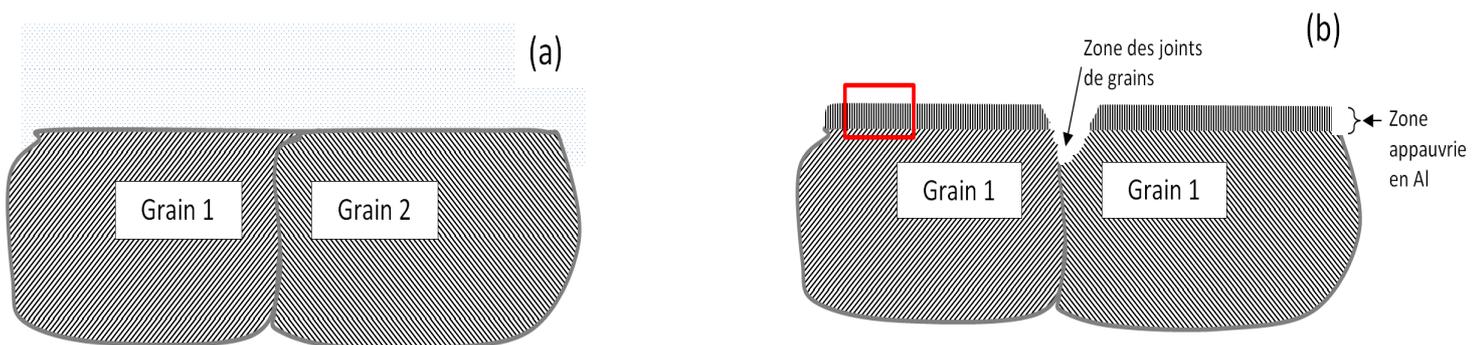
**Zone attaquée, mode SE**

**Figure IV.7:** Micrographies MEB d'une surface corrodée par l'acide  $H_2SO_4$  pendant 52 h.

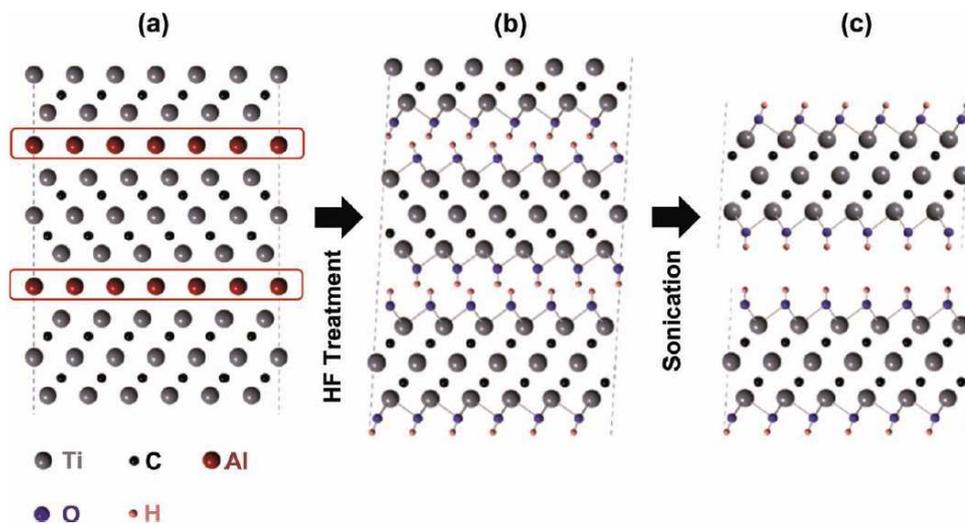
La micrographie de la figure IV.7. a. montre une zone de l'échantillon attaquée par l'acide et met en évidence des trous de grande taille (supérieure à  $10 \mu m$ ) comparativement à la taille des grains (qui semble être de l'ordre de dizaine de  $\mu m$ ). La morphologie de ces trous laisse penser qu'ils se sont formés soit par suite de l'attaque corrosive dans les pores déjà existants dans  $Ti_3AlC_2$  et mis en évidence sur la figure IV.2, soit par arrachement de grains de  $Ti_3AlC_2$ ; phénomène qui s'est produit après attaque des joints de grains d'où un phénomène de corrosion intergranulaire. Au niveau des autres zones, l'uniformité relative des surfaces suggère que la phase MAX résiste assez bien à la corrosion, comme rapporté dans la référence [34]. Par ailleurs, la bibliographie mentionne dans le cas de la corrosion intergranulaire, la possibilité d'existence de couplages galvaniques entre les grains résistants et les joints de grains facilement

corrodables [35]. Dans une telle situation, le phénomène de corrosion provoque la formation de ce genre de crevasses. Ceci d'un côté.

D'un autre côté, le dosage des solutions ayant mis en évidence un excès d'Al dans les acides, donc une quantité importante de cet élément par rapport au Ti, suggère que l'étape première du mécanisme de corrosion serait une réaction du type  $MAX \rightarrow MAX_{\text{ène}}$  ayant lieu aux surfaces de grains accessibles à la solution acide. Par ailleurs, la perte de masse est estimée à environ 0,15% pour le Ti et 5,65% pour l'Al (37 fois celle de Ti). La réaction de corrosion peut-être schématisée par la figure IV.8 ci-dessous. La figure IV.9 représente le mécanisme proposé de cette dissolution. L'acide  $H_2SO_4$  étant moins agressif que l'acide fluorhydrique HF utilisé par Barsoum et al. [13], la profondeur de la zone attaquée et ayant subi le phénomène d'arrachement de l'Al est fort probablement très faible (de l'ordre de quelques  $\mu m$  au plus) ; raison pour laquelle l'observation au MEB conventionnel ne permet pas de visualiser cet effet qui devrait apparaître (zone encadrée en rouge de la figure IV.7.c). Cette explication n'exclut pas, bien évidemment, le fait que la différence de nature chimique des deux acides  $H_2SO_4$  et HF ne permet pas d'aboutir à des résultats tels que mis en évidence dans la référence [13].

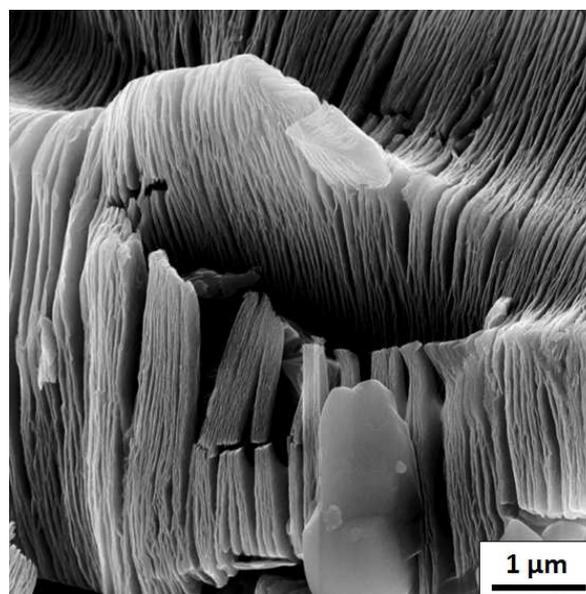


**Figure IV.8:** Schématisation du mécanisme d'attaque corrosive proposé : (a) à la surface des grains et au joint de grains



**Figure IV.9:** Schématisation du mécanisme de formation de la MAXène  $Ti_3C_2$  à partir de  $Ti_3AlC_2$  par traitement à l'acide fluorhydrique HF [33].

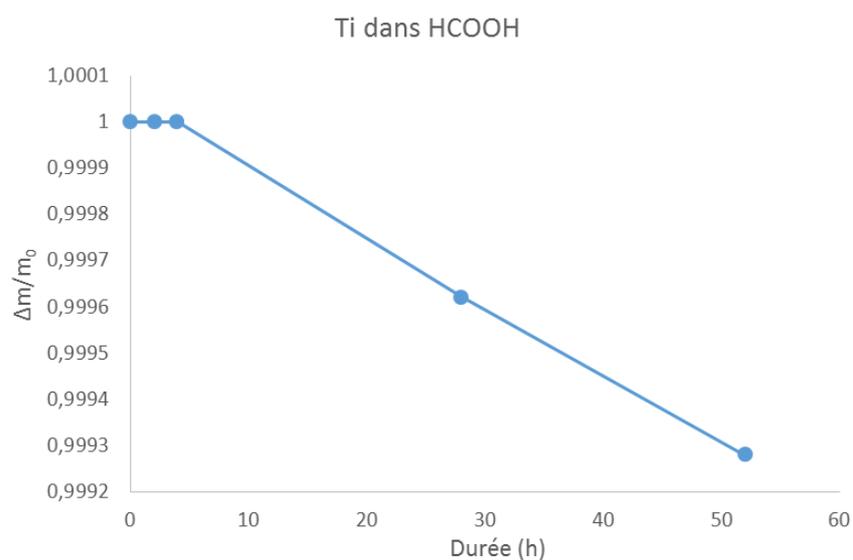
La figure IV.10 montre une micrographie haute résolution d'une zone de MAXène synthétisée par dissolution dans du HF [33]. Il apparait clairement que la structure de la MAXène est en forme de feuillets d'épaisseur nanométrique, difficile à observer au MEB conventionnel pour lequel la résolution latérale est supérieure à cet ordre de grandeurs.



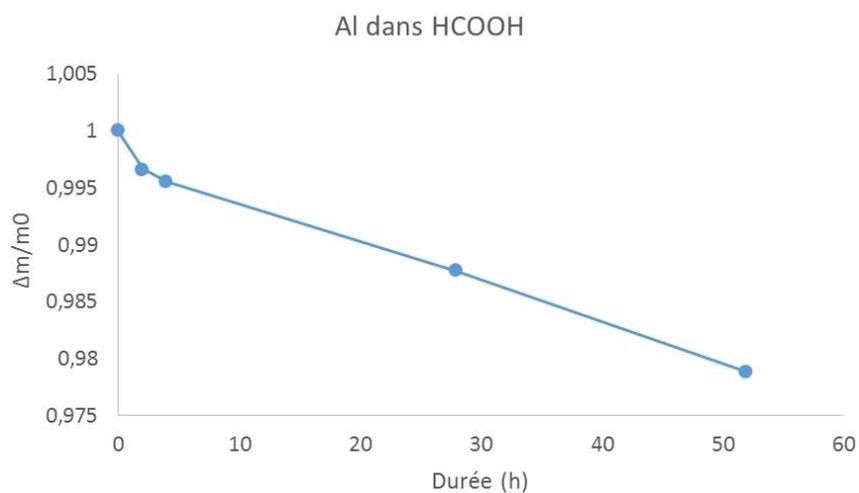
**Figure IV.10 :**Micrographie haute résolution montrant l'aspect de la MAXène  $Ti_3C_2$  [33].

### IV.3.2. Dissolution de la phase $Ti_3AlC_2$ dans l'acide $HCOOH$

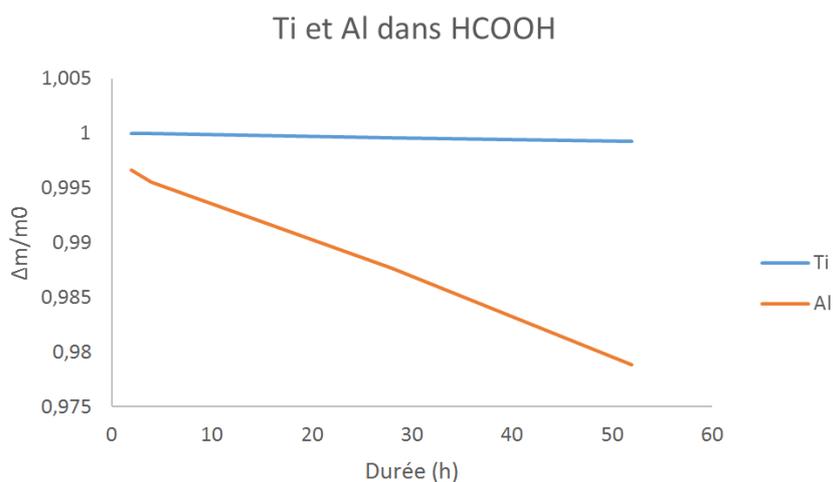
Les figures IV.11 et IV.12 montrent les courbes de variation de  $\Delta m/m_0$  de Ti et Al respectivement dans le cas de la dissolution de  $Ti_3AlC_2$  dans  $HCOOH$  tandis que la figure IV.13 présente la superposition des deux courbes précédentes.



**Figure IV.11 :** Variation relative de la masse de Ti dans  $HCOOH$



**Figure IV.12 :** Variation relative de la masse d'Al dans  $HCOOH$



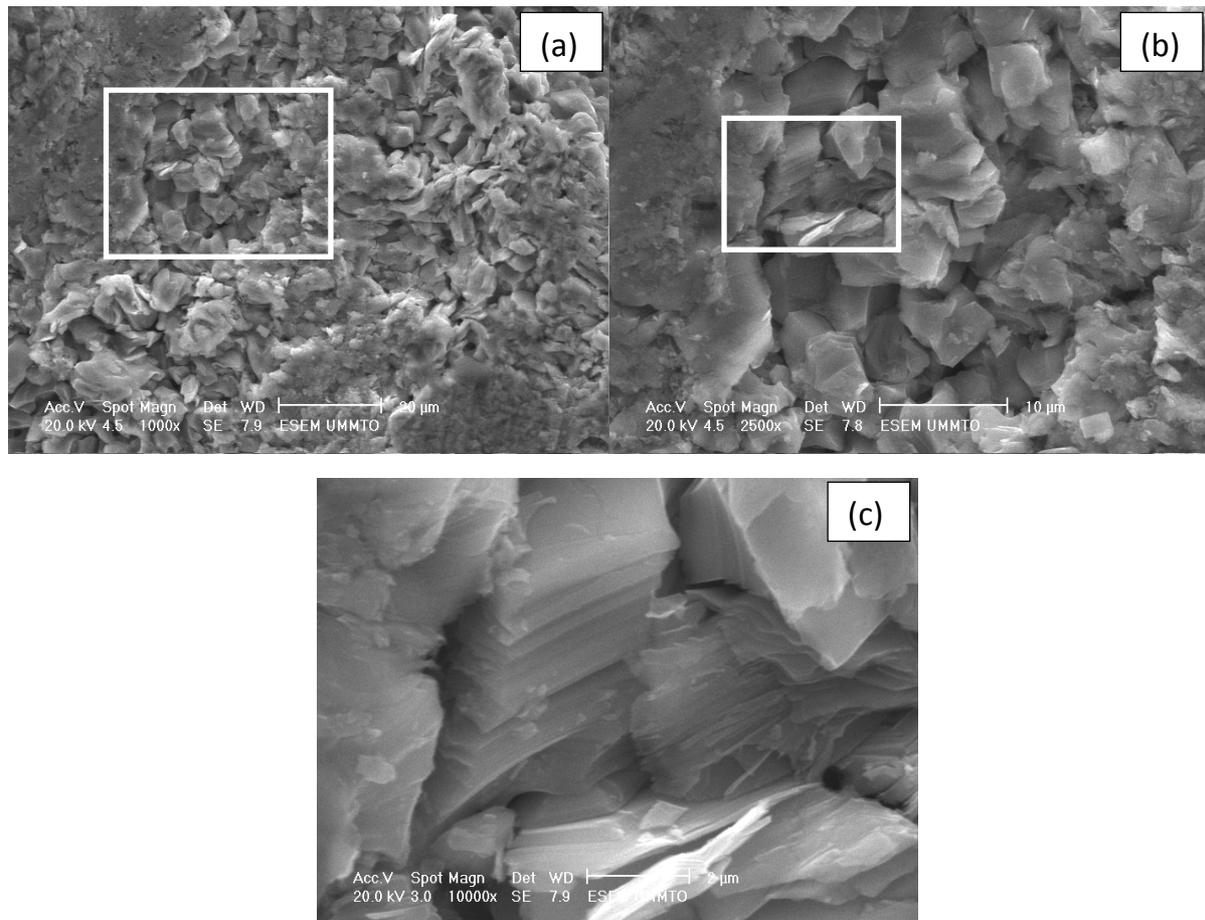
**Figure IV.13 :** Superposition des courbes de variation relative de la masse de Ti et d'Al dans HCOOH

L'analyse des résultats montre que la phase  $Ti_3AlC_2$  se dissout dans l'acide formique HCOOH et libère plus d'Al que de Ti. Ce résultat ressemble à celui obtenu dans le cas de l'acide  $H_2SO_4$ . La perte relative de masse est d'environ 2,11% pour l'Al alors que celle de Ti est de 0,07%. Ce qui fait que la quantité d'Al est 20 fois supérieure à celle de Ti.

La figure IV.14 montre les micrographies MEB de l'échantillon soumis à une attaque corrosive au HCOOH pendant 52 h. Sur la micrographie (a), nous observons l'aspect d'une zone corrodée où il semble bien que des grains se soient arrachés suite à la réaction de corrosion. Comme expliqué pour le cas de la dissolution au  $H_2SO_4$ , la corrosion semble cibler davantage les joints de grains qui se trouvent ainsi siège de la réaction. Un grandissement sur la zone encadrée de la figure IV.14.a. est montré sur la figure IV.14.b. La figure IV.14.c montre le grandissement de la zone encadrée dans IV.14.b.

La figure IV.14.c. met en évidence la morphologie de la phase  $Ti_3AlC_2$ . Cette figure montre les grains de  $Ti_3AlC_2$  formés de lamelles collées les unes sur les autres et confirme que la dissolution a lieu essentiellement dans les joints de grains.

Comme précédemment (paragraphe IV.3.1), il semble que la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  se corrode suivant un mécanisme ressemblant à celui ayant lieu lors de la synthèse de MAXène  $Ti_3C_2$  à partir de  $Ti_3AlC_2$ .



**Figure IV.14 :** Micrographies MEB d'une zone de l'échantillon de  $Ti_3AlC_2$  corrodée par l'acide  $HCOOH$  pendant 52 h.

#### IV.4. Conclusion

L'analyse des résultats obtenus dans le cadre de cette étude et qui se rapportent à la corrosion d'un massif de la phase  $Ti_3AlC_2$  dans les acides  $H_2SO_4$  et  $HCOOH$  montrent que cette phase MAX résiste assez bien à la corrosion dans ces milieux. L'évolution des quantités de Ti et d'Al détectées dans les solutions montre que la dissolution augmente avec la durée d'immersion. La quantification des ions  $Al^{3+}$  et  $Ti^{2+}$  par dosages au spectromètre par absorption atomique montrent que la phase MAX libre, dans les deux cas, plus d'Al que de Ti. Ce résultat montre que la dissolution n'est pas uniforme mais plutôt « sélective ». Une confrontation de nos résultats avec les données de la bibliographie, notamment les travaux portant sur la

synthèse des phases bidimensionnelles de type MAXène nous a permis de proposer le mécanisme de dissolution de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$ . Comme l'explique l'équipe de Barsoum dans la référence [33], la réaction se fait plutôt par arrachement d'atomes d'Al aboutissant à la suppression des plans atomiques et, par conséquent, à la formation de la MAXène  $Ti_3C_2$ . Cette phase étant sous forme d'une très fine couche à la surface de l'échantillon, sa mise en évidence par observation au MEB conventionnel n'a pas été possible vu les limites de résolution latérale du microscope utilisé.

# Conclusion générale

Depuis 1996, les chercheurs spécialisés dans le domaine des matériaux métallique et céramique s'intéressent davantage à une nouvelle famille de matériaux : les phases MAX, ces phases sont des carbures/ nitrures nanolamellaire de structure cristalline hexagonale dont la maille élémentaire est constituée d'octaèdres de carbure/nitride séparés par des plans d'atomes métallique. Le nom de phases MAX vient de leur formule chimique  $M_{n+1}A_nX_n$  M est un métal de transition, A un élément des 3 et 16 du tableau périodique et X peut être de l'azote ou/et de carbone

Cette structure confère aux matériaux des propriétés étonnantes qui allient à la fois celles des céramiques et celles des métaux.

Parmi ces propriétés, la résistance à la corrosion par attaque acides ou bases est l'une des caractéristiques limitant l'usage des matériaux métallique or les céramiques présentent une bonne tenue à ce genre d'agression grâce essentiellement, à la nature des liaisons chimiques dans les matériaux (liaisons ioniques).

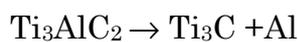
Etant donné le caractère de « céramique ductile » des phases MAX, nous nous sommes fixés comme objectif, dans le cadre de ce mémoire de fin d'études, d'étudier le comportement de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  à la corrosion en milieu acide. Pour cela, nous avons choisi deux acides/ l'un faible, l'acide formique  $HCOOH$  et l'autre, plus fort, l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ , dans lesquels nous allons immerger des échantillons de phases MAX préalablement synthétisée.

La synthèse de la phase MAX a été la première étape de notre travail.

Un traitement thermique du mélange  $Ti+2TiC+1,05 Al$  (proportion molaire) à  $1450^\circ C$  nous a permis de synthèser la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  pure. En effet les caractérisations par DRX et par MEB ont montré l'absence de toute phase résiduelle ou impureté.

La corrosion de cette phase dans les acides  $H_2SO_4$  et  $HCOOH$  pour des durées allant de 2 à 52 heures a été étudiée en faisant des dosages des éléments métalliques Ti et Al au spectromètre d'absorption atomique (SAA). Après rinçage et séchage, les échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage (MEB) en mode électron secondaire SE et en mode rétrodiffusés (BSE).

Les résultats des dosages montrent d'importantes quantités d'Al dans la solution comparativement aux quantités de Ti. Ces quantités d'Al augmentent avec la durée d'immersion dans la solution. L'analyse des résultats obtenus par SAA, que ce soit dans le cas de l'acide  $H_2SO_4$  ou  $HCOOH$ , laisse penser que le point de départ du mécanisme d'attaque corrosive est l'arrachement des atomes d'Al de phase MAX. A l'échelle microscopique, des grains de phase MAX semblent avoir été arrachés après une attaque corrosive pendant 52 heures. Ce qui laisse penser à un mode d'attaque intergranulaire favorisée par de microcouplages galvaniques entre les grains résistants à la corrosion et joint de grains non résistants. Ces deux résultats convergent vers un mode d'attaque semblable à celui observé dans le cas de la synthèse des MXènes tel que décrit dans de récents travaux de recherche. Ainsi, à la surface de la phase  $Ti_3AlC_2$ , il est possible d'obtenir une très fine couche de MXènes  $Ti_3C_2$ , Produit selon l'équation suivante



Par ailleurs, ces résultats nous ont permis de constater que la phase  $Ti_3AlC_2$  présente une très bonne résistance à la corrosion par ces acides comparativement aux métaux (moins de 1% de perte de masse au bout de 52 heures d'immersion). Cet élément de réponse étant nécessaire pour les travaux portant synthèse de solutions solides de métaux dans les phases MAX  $Ti_3AlC_2$  cette étude consiste en une contribution à la détermination des conditions opératoires pour une nouvelle suite à ce travail.

## Références bibliographiques

- [1] V. Dolique, *Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de  $Ti_2AlN$* , Thèse de doctorat de l'université de Poitiers, 2007.
- [2] N. Serkhane-Ouabadi, *Synthèse, caractérisation microstructurale et propriétés mécaniques de composés nanolamellaires de type MAX*, Thèse de doctorat de l'université de Tizi-Ouzou, 2014.
- [3] M. Magnuson et al, *Electronic structure and chemical bonding in  $Ti_2AlC$  investigated by soft x-ray emission spectroscopy*, Physical Review B 74, 195108, 2006.
- [4] M.W.Barsoum, M.Ali, T.El-Raghy, *Processing and characterization of  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_2AlN$  and  $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$* , Metallurgical and Materials transactions A, 31(7), 1857-1865, 2000.
- [5] N. Haddad, *Etude des propriétés diélectriques des phases MAX par spectroscopie de pertes d'énergies des électrons*, Thèse de doctorat de l'université Paris Sud-Paris XI, 2009.
- [6] H.Zhang, X.Wang, Y.Ma, L. Sun, L. Zheng, Y. Zhou, *Crystal structure determination of nanolaminated  $Ti_5Al_2C_3$  by combined techniques of XRPD, TEM and ab initio calculations*, Journal of Advanced Ceramics, 268-273, 2012
- [7] A.G. Zhou, C. A. Wang, Y. Huang, «*Synthesis and Mechanical Properties of  $Ti_3AlC_2$  by Spark Plasma Sintering*», journal of Materials Science 38. 3111-3115. 2003.

- [8] N. V. Tzenov, M. W. Barsoum, « *Synthesis and characterization of  $Ti_3AlC_2$* », Journal of the American Ceramic Society, 83(4), 825-832, 2000.
- [9] 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, 2008.
- [10] Y. Bao, J. Chen, X. Wang, et al., *Shear Strength and Shear Failure of Layered Machinable  $Ti_3AlC_2$* , Journal of European Ceramic Society 24,855-860, 2004.
- [11] M. Nechiche, S. Dubois, V. Gauthier-Brunet, A. Joulain, T. Cabioc'h, V. Mauchamp, X. Milhet, *Mise en évidence d'une nouvelle solution solide de phase MAX :  $[Ti_{(1-x)}Cu_x](n+1)[Al_yCu_{(1-y)}]C_n$* , Colloque Science et Technologie des poudres et matériaux frittés, Mines Nancy (France), ISBN: 978-2-910239-81-7, STPMF 08-10 avril 2015.
- [12] A. Souchet, *Comportement tribologique d'une phase MAX : Transition et effets d'échelle sur différents  $Ti_3SiC_2$* , Thèse de doctorat de l'école centrale de lyon, 2004.
- [13] M.Naguib, V.N.Mochalin, M.W.Barsoum, Y.Gogots, *MXenes: A New Family of Two – Dimensional Materials*, Advanced Materials, Volume 26, Issue 7, Pages 992-1005, 2014.
- [14] D. Sun, M.Wang, Z.Li, G.Fan, Li-Z.Fan, A. Zhou *Two-dimensional  $Ti_3C_2$  as anode material for Li-ion batteries*, Electrochemistry Communications 47, 80–83, 2014

[15] M.Dupleux, Aide-mémoire science des matériaux, 2<sup>e</sup> édition. Dunod. 2008.

[16] R.Peraldi, *Relation entre cinétique de corrosion des couches d'oxyde et leurs microstructures lors de l'oxydation à haute température du Nickel de haute pureté*», thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse ,2000.

[17] B. Baroux, La corrosion des métaux, Passivité et corrosion localisée , Edition Dunod.2014.

[18] L. Jaubert, *Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques*» thèse de doctorat d'Ecole doctorale Matériaux de Lyon Spécialité : Microstructure et comportement mécanique. 2004.

[19] I.S.I.T.V. *Corrosion et Protections* , Université du Sud Toulon-Var - Institut des Sciences de l'Ingénieur de Toulon et du Var, Aragon, 2006.

[20] P. F. Thomas « *Précis de physique- chimie*» première et deuxième année. Bréal 2006.

[21] Cours Cefracor, Matériaux Métalliques, *Phénomènes de Corrosion III : Aspects Electrochimiques de la Corrosion*, Université du Sud Toulon-Var - Institut des Sciences de l'Ingénieur de Toulon et du Var.2006

[22] F. I. Vervisch, *Sensibilité de la technique d'émission acoustique à la corrosion des armatures dans le béton* , thèse de doctorat de l'université Toulouse III.2009.

- [23] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot. « *Métallurgie générale* », Masson, 1969.
- [24] Jovic, V et al. *Corrosion behavior of select MAX phases in NaOH, HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, Corrosion science, volume 48, Issue 12, 2006.
- [25] J Ch, Nappé. *Évaluation du comportement sous irradiation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>: Étude de l'endommagement structural et microstructural*, thèse de doctorat de l'université de Nice Sophia-Antipolis, 2010.
- [26] J, Travaglini, et al, *The corrosion behavior of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> in common acids and dilute NaOH*, corrosion sciences, Volume 45, Issue 6, 2003.
- [27] Z.J. Lina, M.S. Lia, J.Y. Wanga, and Y.C. Zhoua, *High-temperature oxidation and hot corrosion of Cr<sub>2</sub>AlC*, Acta Materialia, volume 55, Issue 18, 2007.
- [28] R.F.Faleh, *Preparation of ternary carbides (V<sub>2</sub>AlC and Cr<sub>2</sub>AlC) and investigation their corrosion resistance in different media*, thèse de doctorat The Department of Materials Engineering, University of Technology in Partial Fulfillment Iraq, 2014.
- [29] W.B Zhou, B.C. Mei, and J.Q. Zhu, *On the synthesis and properties, of bulk ternary Cr<sub>2</sub>AlC ceramics*, Materials Science-Poland, volume 27, N° 4/1, 2009.
- [30] D. B. Lee, Th.D.Nguyen and S. W. Park, *Corrosion of Cr<sub>2</sub>AlC in Ar/1%SO<sub>2</sub> Gas Between 900°C and 1200°C*, Oxidation of Metals, volume 75, 2011.
- [31] K.Ladjali, *Identification de l'orientation cristallographique des gains d'une plaquette de silicium multicristallin par attaque chimique*, thèse de magistère de l'université de Tizi Ouzou, 2011

[32] T. S .Nguyen, *Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires*, thèse de doctorat , de l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) Toulouse, 2006.

[33] P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, Université Bordeaux 1, HAL Id :cel – 00671294, 2012.

[34] D.Lie, 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, 3227-3234, 2010.

[35] J-L .Crolet, G. Béranger, *Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages*, Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, M150.