

FACULTE des SCIENCES  
DEPARTEMENT de CHIMIE

## Thèse de DOCTORAT

*Spécialité* : Chimie des Matériaux

*Présentée par* :

**Nadia SERKHANE ép. OUABADI**

*Sur le thème* :

*" Synthèse, caractérisation microstructurale et propriétés mécaniques de composés nanolamellaires de type MAX "*

*Devant le Jury composé de* :

Professeur Omar LAMROUS...	Université de Tizi Ouzou....	Président
Professeur Mohamed AZZAZ..	Université de Bab Ezzouar...	Directeur
Professeur Sylvain DUBOIS ...	Université de Poitiers.....	Co-directeur
Professeur Kamel TAIBI.....	Université de Bab Ezzouar...	Examineur
Professeur Said AZEM.....	Université de Tizi Ouzou.....	Examineur
Professeur Nacer HALEM.....	Université de Tizi Ouzou.....	Examineur

*Soutenue le* : 18 / 12 / 2014



## *Remerciements à*

### *Messieurs les membres du jury*

- *Mr. Omar LAMROUS m'a honoré en acceptant de présider ce jury.*
- *Mrs. Kamel TAIBI, Nacer HALEM et Saïd AZEM ont pris de leur temps pour examiner, étudier, juger et commenter les résultats de ce travail.*
- *Mr. Mohammed AZZAZ s'est investi et a fait preuve d'une grande disponibilité à mon égard.*
- *Mr. Sylvain DUBOIS a eu la grande amabilité de m'accompagner pour l'accomplissement de ce long périple.*

*Que Messieurs les membres du jury veuillent trouver dans ces quelques mots, l'expression de ma profonde reconnaissance.*

# **AVANT-PROPOS**

## Avant-propos

C'est en juin 2003 que j'ai commencé à travailler en collaboration avec le laboratoire de métallurgie des poudres (LMP) à l'époque, puis physique des matériaux (PHYMAT) et actuellement P PRIME car il fait partie d'un groupe plus large de laboratoires du CNRS basé non loin du Futuroscope, au SP2MI.

A cette époque, j'ai travaillé sur le DRX du laboratoire de Chimie du campus et, à titre posthume, je voudrais remercier Monsieur François GIRARD, responsable de cet équipement. En 2007, j'ai effectué au laboratoire PPRIME (ex-LMP, ex-PHYMAT), un stage de 18 mois, inscrit dans le cadre d'un programme national exceptionnel décerné par le ministère algérien de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique.

Le professeur Sylvain DUBOIS, mon actuel directeur de thèse et responsable de l'équipe scientifique du groupe, m'a apporté son appui moral, scientifique et technique car il fallait gérer au quotidien les aléas de ma nouvelle vie au sein du laboratoire et loin des miens, je voudrais donc lui réitérer ma profonde reconnaissance pour ce qu'il m'a prodigué et que cet espace ne peut permettre d'exposer.

Si j'ai pu avoir un laboratoire d'attache en France, c'est bien par le seul mérite du Professeur Said AZEM, de la faculté de Génie de la Construction, Département Génie mécanique de l'U.M.M.T.O. qui m'a présenté en 2003 au professeur Michel GROSBRAS, responsable de l'équipe scientifique de l'époque et actuellement en retraite. Je remercie ces deux grands messieurs pour leur disponibilité et leur grandeur d'âme.

Durant mon stage, madame Véronique GAUTHIER-BRUNET, Maître de conférence à l'université de Poitiers, a guidé mes pas au jour le jour et son bureau était le passage matinal quotidien, je lui exprime toute ma gratitude et ma sympathie.

Je remercie également les Professeurs de l'équipe, messieurs Thierry CABIOC'H et Michel JAOUEN, pour leur contribution à la réalisation scientifique de ce travail.

J'ai une sympathie particulière pour monsieur Patrick CHARTIER, Maître de conférence à l'université de Poitiers et membre de l'équipe, pour sa générosité et sa sensibilité.

Monsieur André BAUDET, ingénieur et membre de l'équipe, m'a secondé dans mes travaux et m'a aidé à persévérer tout au long de mon stage, il s'est chargé aussi, entre autres, de la maintenance des appareils tels que le four de frittage sous charge(HIP), la presse à compaction,...

Au laboratoire, toutes les portes m'étaient ouvertes et j'y avais accès même les week ends et les jours fériés, au même titre que tous les chercheurs de ce laboratoire. Pour cela, ma profonde reconnaissance va vers les responsables du laboratoire ainsi que les responsables des équipements, que je cite :

- Professeur Rolly GABORIAUD, directeur du laboratoire à cette période
- Madame Marie-Françoise DENANOT, ingénieur et responsable du MEB
- Monsieur Dominique EYIDI, ingénieur et responsable du MEB et du DRX
- Monsieur Dominique MOUSSERION, responsable du dilatomètre
- Messieurs Patrick TANGUY et Yannick DIOT, responsables de l'atelier mécanique
- Monsieur Marc MARTEAU, responsable de l'atelier des traitements mécaniques et thermiques
- Monsieur Jean Jacques FAIX, responsable de l'atelier d'essais mécaniques et de caractérisation numérique.
- Les membres de la bibliothèque du laboratoire.

Que ceux que je n'ai pas cité, par oubli, veuillent bien m'excuser et, puissent-ils trouver ici l'expression de mes remerciements les plus sincères.

Nombreux sont ceux qui ont été sensibles à ma situation, je l'ai senti et je leur transmets toute ma gratitude à travers cet espace.

Je pense aussi à ceux qui me soutiennent au quotidien, qui ont souhaité mais n'ont pas pu me propulser vers la sortie de ce long tunnel. Je leur dis qu'au final :

*“Tout arrive à point à qui sait attendre !”*

♣ *Merci à tous* ♣ !!!

# SOMMAIRE

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

## CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

I. 1. Généralités sur les phases $M_{n+1}AX_n$ .....	Page 7
I. 2. Synthèse des phases $M_{n+1}AX_n$ , avec $M=Ti$ , $A=Si$ , $Al$ ou $Sn$ .....	Page 16
I. 3. Découverte de la phase $Ti_3SnC_2$ en 2006 .....	Page 24
I. 3. 1. Mode opératoire, élaboration et caractérisation.....	Page 25
I. 3. 2. Discussion des résultats obtenus.....	Page 27
I. 3. 2.1. Pour la phase 211 $Ti_2SnC$ .....	Page 30
I. 3. 2.2. Pour la phase 312 $Ti_3SnC_2$ .....	Page 30

## CHAPITRE II : DETAILS EXPERIMENTAUX

II.1. Techniques d'élaboration .....	Page 35
II. 1. 1. Préparation des échantillons.....	Page 35
II. 1. 1.1. Homogénéisation des poudres au Turbula.....	Page 35
II. 1. 1.2. Broyage à haute énergie .....	Page 36
II. 1. 2. Elaboration du matériau.....	Page 41
II. 1. 2.1. Compression uniaxiale à froid.....	Page 41
II. 1. 2.2. Compression isostatique à chaud.....	Page 41
II. 1. 2.3. Dilatométrie anisotherme.....	Page 47
II. 2. Techniques de caractérisation.....	Page 51
II. 2. 1. Préparation des échantillons.....	Page 52
II. 2. 2. Diffraction des rayons-X.....	Page 52
II. 2. 2.1. Appareil utilisé et mode opératoire.....	Page 54
II. 2. 3. Microscopie électronique à balayage.....	Page 55
II. 2. 3.1. Appareil utilisé et mode opératoire.....	Page 56
II. 2. 4. Pycnométrie à mercure.....	Page 56

II. 2. 5. Nano indentation.....	Page 58
II. 2. 5.1. Principe et appareillage.....	Page 59
II. 2. 5.2. Exploitation mathématique de la méthode.....	Page 61
II. 2. 5.3. Appareil utilisé et mode opératoire.....	Page 66

### CHAPITRE III : SYNTHÈSE DE $Ti_3SnC_2$

III.1. Caractérisation des poudres cobroyées.....	Page 69
III. 1. 1. Matières premières.....	Page 70
III. 1. 1.1. Caractérisation des mélanges (3Ti + Sn + 2C).....	Page 72
III. 1. 1.2. Caractérisation des mélanges (3Ti + Sn + 2C + 10%Fe).....	Page 72
III. 2. Elaboration des phases MAX $Ti_2SnC$ et $Ti_3SnC_2$ .....	Page 75
III. 2. 1. Cas des mélanges sans fer 3Ti + Sn + 2C.....	Page 75
III. 2. 2. Cas des mélanges avec fer 3Ti + Sn + 2C+10%Fe.....	Page 81
III. 3. Optimisation de la phase MAX $Ti_3SnC_2$ .....	Page 90
III. 3. 1. Caractérisation de l'échantillon de plus haute teneur volumique.....	Page 93
III. 3. 1. 1. Au point (9%Fe ; 80% $Ti_3SnC_2$ ).....	Page 93

### CHAPITRE IV : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE $Ti_3SnC_2$

IV. 1. Introduction.....	Page 97
IV. 2. Problématique.....	Page 98
IV. 3. Résultats et discussion.....	Page 100
- Conclusion générale.....	Page 109
- Liste des figures.....	Page 113
- Liste des tableaux.....	Page 117
- Références bibliographiques.....	Pages <u>I</u> à <u>XI</u>
Annexe A : Fiches J.C.P.D.S.....	Pages <u>a</u> à <u>d</u>
Annexe B : Technique de diffraction des rayons-X.....	Pages <u>a</u> à <u>p</u>
Annexe C : Technique de microscopie électronique à balayage.....	Pages <u>a</u> à <u>k</u>
Diagrammes de phases Ti-Sn et Fe-Sn.....	Pages <u>a</u> et <u>b</u>

# **INTRODUCTION GENERALE**

# Introduction générale

Durant les années soixante, Nowotny et al.<sup>[1]</sup> ont synthétisé un grand nombre de carbures et de nitrures, environ une centaine de nouvelles phases respectivement à base de carbone et d'azote, éléments légers des groupes III<sub>A</sub> et IV<sub>A</sub>. Parmi cet éventail de carbures et de nitrures, une trentaine, catégorie appelées "phases de Hägg" ou "phases H" retiennent l'attention car elles présentent des qualités originales qui les placent à mi chemin entre le métal et la céramique.

Ces phases ont suscité un vif intérêt pour certains chercheurs tels que Jeitschko et Nowotny<sup>[2]- [3]</sup> dans les années 60-70 et ce n'est que 30 ans après qu'un regain d'intérêt sera ressenti en 1996 avec la parution d'un premier article édité par Barsoum<sup>[4]</sup>. Celui-ci explorera un grand nombre de ces phases qu'il nommera par la suite "phases MAX"<sup>[5]</sup>. En fait, il est le premier à avoir compris que ce type de matériaux a des spécificités intéressantes. En effet, ils ont la particularité d'être à la fois rigide et tenace (bonne tolérance aux sollicitations mécaniques) tout en ayant une bonne conductivité thermique.

La formule chimique générale des phases MAX est  $M_{n+1}AX_n$  avec  $n \in \mathbb{N}^*$ , où M est un métal de transition, A est un élément du groupe III<sub>A</sub> ou IV<sub>A</sub> et où X représente soit l'azote et on aura un nitrure, soit le carbone et dans ce cas, on aura un carbure.

Une étude complémentaire sur la découverte et les propriétés des phases MAX sera présentée au chapitre 1 de ce manuscrit.

## Point de départ de la thématique

En 2006, au laboratoire CNRS de métallurgie des poudres (ex-LMP puis PHYMAT et actuellement PPRIME), de l'université de Poitiers, le professeur Dubois et ses collaborateurs ont, en plus du composé  $Ti_2SnC$ <sup>[6]</sup> déjà connu depuis 1997, fortuitement synthétisé une nouvelle phase MAX 312 à base de titane, d'étain et de carbone, en l'occurrence  $Ti_3SnC_2$ <sup>[7]</sup>.

Ses paramètres, dont la maille est hexagonale, déduits de l'analyse de Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons-X, sont respectivement  $a = 3,1366 \text{ \AA}$  et  $c = 18,6500 \text{ \AA}$ .

En fait, les membres de cette équipe<sup>[7]</sup> avaient entrepris de reprendre les travaux effectués en 1963 par Jeitschko<sup>[2]</sup> sur les phases nouvellement nommées phases MAX.

Au départ, le but était de synthétiser du  $Ti_2SnC$  massif en partant d'un mélange stoechiométrique de 50% en titane, 25% en étain et 25% en carbone pris en pourcentage atomique. Cette synthèse serait pratiquée par compaction isostatique à chaud (CIC) ou high isostatic pressing (H. I. P.).

A l'issue de ladite synthèse, les différentes techniques de caractérisation ont montré, outre la phase MAX  $Ti_2SnC$ , la présence inattendue de la phase alors inconnue  $Ti_3SnC_2$  accompagnée de phases secondaires sous forme d'impuretés  $Fe_3Sn_2$  et  $Fe_2Sn$  alors que les mélanges natifs ne contenaient pas de fer.

Dès lors, le problème posé était le suivant :

*Serait-ce le fer du conteneur en acier qui aurait diffusé dans l'échantillon, favorisant ainsi l'apparition de la phase 312, inconnue jusqu'alors ?*

*Plus encore, le fer favorise-t-il la croissance des phases MAX ?*

Eu égard au fait qu'il est surprenant de constater qu'une quantité aussi importante de fer (près de 10%Fe observée par EDS-X) n'inhibe en rien la croissance de ces phases MAX.

## Position de la situation en 2007 et objectifs tracés

A mon arrivée au laboratoire en janvier 2007, l'intérêt de l'équipe du Professeur Dubois portait essentiellement sur le système  $Ti_{n+1}AX_n$  (où  $n = 2$  et  $A = Si, Al$  ou  $Sn$ ), j'ai apporté ma contribution dans cet axe là, l'objectif de notre collaboration étant dès lors de tenter de lever les interrogations suivantes concernant la synthèse de la phase  $Ti_3SnC_2$  :

- Le fer du conteneur est-il responsable de la formation de la nouvelle phase  $Ti_3SnC_2$  ?
- La quantité de fer est-elle proportionnelle à la quantité de  $Ti_3SnC_2$  formée ?

Pour ce faire, nous allons tenter de synthétiser la phase MAX 312 puis d'en optimiser la quantité volumique. Plusieurs mécanismes différents pourraient être entrepris pour former la phase MAX :

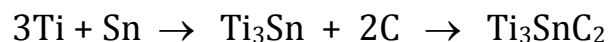
1<sup>er</sup> mécanisme / Avec et sans fer, en utilisant des rapports stoechiométriques, pris en pourcentage atomique, tenter de former la phase MAX 312, selon la réaction :



2<sup>ème</sup> mécanisme / En utilisant des rapports stoechiométriques, pris en pourcentage atomique, tenter de former la phase MAX 211 puis introduire TiC lequel diffuserait dans la phase par dissolution, selon :



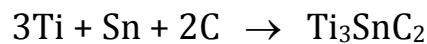
3<sup>ème</sup> mécanisme / En partant d'un mélange  $3Ti + Sn$ , réalisé au turbula, excédentaire en étain, puis en y dissolvant du carbone graphite, selon :



Dans notre investigation, présentée dans le chapitre 3 se rapportant à la synthèse de  $Ti_3SnC_2$ , afin de limiter la formation de phases parasites, une étude des mécanismes réactionnels portant donc sur la formation et l'optimisation du composé  $Ti_3SnC_2$  sera mise en œuvre en couplant les observations obtenues à l'aide de la dilatométrie à celles obtenues par la diffraction des rayons-X et la microscopie électronique à balayage.

Notre objectif premier étant de découvrir la relation entre la présence de fer et l'apparition de la phase inconnue, il nous faut reproduire les mêmes conditions de travail qu'en 2006, ce qui justifie le choix du premier mécanisme réactionnel, en l'occurrence :

*Avec et sans fer, en utilisant des rapports stoechiométriques, pris en pourcentage atomique, tenter de former la phase MAX 312, selon la réaction :*

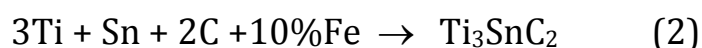


Les mélanges de poudres natives seront pris dans des rapports stoechiométriques calculés en pourcentage atomique :

En absence de fer :  $3Ti + Sn + 2C$

En présence de fer :  $3Ti + Sn + 2C + 10\%Fe$

Nous tenterons donc d'accéder à l'élaboration de la phase MAX  $Ti_3SnC_2$  selon les chemins suivants :



En outre, une optimisation de la concentration de la phase MAX obtenue  $Ti_3SnC_2$  sera étudiée à l'issue du chapitre 3.

L'objectif de cette recherche est de tenter de répondre à la problématique posée ci-dessus.

Exposé en quatre(04) chapitres, ce travail sera présenté comme suit :

Le chapitre 1 sera dédié à l'état de l'art sur les phases MAX.

Le chapitre 2 s'intéressera aux détails expérimentaux d'élaboration de la phase MAX  $Ti_3SnC_2$  et aux différentes techniques utilisées.

Le chapitre 3 traitera de la synthèse proprement dite de la phase recherchée et de sa caractérisation. Une étude de l'optimisation de cette phase complètera ce chapitre.

Le chapitre 4 sera réservé aux propriétés mécaniques de la phase MAX  $Ti_3SnC_2$ .

A l'issue de ce manuscrit, des annexes portant sur les grandes techniques de caractérisation que sont la diffraction des rayons-X et la microscopie électronique à balayage, seront présentées, entre autres.

# **CHAPITRE I**

## **Bibliographie**

## I. 1. GENERALITES SUR LES PHASES $M_{n+1}AX_n$

Ainsi qu'il a été cité au début de ce mémoire en introduction générale, les phases MAX proviennent des phases de Hägg, appelées phases H, connues depuis les années soixante et dont la composition chimique est  $M_2AX$ , où M est un métal de transition, A un élément des groupes IIIA et/ou IVA et X représente C et/ou N. De plus, les phases de Hägg sont des céramiques conductrices électrique et thermique.

Le cristallographe G. Hägg<sup>[8]</sup> a établi une règle empirique qui renseigne sur la structure adoptée par la phase donnée  $M_2AX$ . Cette règle concerne le rapport des rayons des atomes X et M qui doit être tel que  $\frac{r(X)}{r(M)} < 0.59$ , auquel cas, le métalloïde X occupera les sites octaédriques d'insertion : ceci confère au carbone (ou à l'azote) sa position dans une cavité octaédrique du métal M.

Malgré leur découverte relativement ancienne, les propriétés physiques de ces phases n'ont été que peu étudiées et ce n'est que depuis quelques années que des travaux systématiques de synthèse et de caractérisation ont été entrepris par une équipe américaine de l'université de Drexel, à Philadelphie, dirigée par le professeur Michel Barsoum.

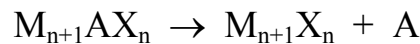
Ces matériaux ont la particularité de conjuguer certaines propriétés des métaux aux propriétés caractéristiques des céramiques. Ainsi, ils sont rigides tout en présentant une faible dureté et en étant étonnamment tolérants aux endommagements, réfractaires et résistants aux chocs thermiques, conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Ils sont usinables, à température ambiante tout comme les métaux, avec les outils traditionnellement utilisés pour les aciers (scies, perceuses, etc.) et sans apport de lubrifiant<sup>[9]</sup>.

Les phases MAX possèdent des propriétés mécaniques intéressantes (faible dureté mais grande rigidité) et des systèmes de glissement de dislocation particulièrement simples et actifs dès la température ambiante<sup>[9]</sup>. Par ailleurs, les phases MAX présentent, comme les céramiques, une résistance aux acides et aux bases, de bonnes propriétés mécaniques à haute température, une résistance à l'oxydation à haute température, une faible masse volumique, un module d'Young élevé et un caractère réfractaire<sup>[9]</sup>.

En effet, comme les carbures et les nitrures, le module de Young des phases MAX est élevé et elles présentent de bonnes conceptions électrique et thermique. En outre, les propriétés mécaniques des phases MAX sont meilleures que celles des carbures et des nitrures dont elles proviennent, aussi bien du point de vue de la résistance aux chocs thermiques que de celui de la résistance à l'usure et à l'endommagement. De plus, elles sont usinables, leur résistance à la présence des défauts est accrue et leur dureté est plus faible<sup>[9]</sup>.

Les phases MAX sont des matériaux céramiques nano lamellaires redécouverts il y a quelques années et abondamment étudiés depuis par un certain nombre de laboratoires de recherche dans le monde. Cependant, les études sur leur comportement tribologique sont à ce jour très peu nombreuses.

Comme la majorité des céramiques techniques, les phases MAX sont de très bons conducteurs de la chaleur, leur conductivité thermique se situe autour de  $30 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Les phases MAX ne fondent pas, mais se décomposent à haute température. Cette décomposition produit le carbure ou le nitrure du métal de transition et l'élément du groupe A selon la réaction suivante :



La température de début de décomposition varie de  $850^\circ\text{C}$  pour le  $\text{Cr}_2\text{GaN}$ <sup>[10]</sup> à plus de  $2300^\circ\text{C}$  pour le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  qui est particulièrement réfractaire<sup>[11]</sup>.

Dans l'intervalle de températures  $25^\circ\text{C}$  à  $1000^\circ\text{C}$ , le coefficient de dilatation thermique des phases MAX se situe dans l'intervalle compris entre  $7,5 \cdot 10^{-6}$  et  $10,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ .

Ce coefficient est toujours un peu plus fort que celui de la phase MX correspondante, mais lorsque M et X varient pour un même élément A, le même écart est conservé entre le coefficient de la structure  $M_{n+1}AX_n$  et celui de la structure MX<sup>[5]</sup>.

Dans la gamme de températures variant de  $25$  à  $1000^\circ\text{C}$ , les coefficients de dilatation thermique du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  dans les directions a et c sont relativement faibles<sup>[12]</sup>.

Les céramiques MAX sont de bons conducteurs électriques : leurs conductivités électriques se situent dans la gamme entre  $0,37 \cdot 10^{+6}$  et  $14,3 \cdot 10^{+6} \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  correspondant

à des valeurs de résistivité  $\rho$  comprises entre  $0,07 \cdot 10^{-6}$  et  $2,7 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$  ce qui les place dans le domaine de la conduction métallique.<sup>[13]-[14]</sup>

Le module d'Young d'une céramique est généralement plus fort que celui d'un métal (entre 250 et 500 GPa pour la plupart des céramiques techniques) du fait de la grande rigidité des liaisons mises en jeu. Les phases MAX ne font pas exception à cette règle, avec un module d'Young autour de 300 GPa pour les phases pour lesquelles  $n > 1$ , bien que cette valeur soit intermédiaire par rapport aux carbures.<sup>[13]-[14]</sup>

Les phases 211, comportant moins de liaisons M–X que les autres, sont un peu moins rigides ( $E_{211} \approx 200$  GPa).

Le  $Ti_3SiC_2$  a un module d'Young d'environ 320 GPa<sup>[15]</sup> et un module de cisaillement de 140 GPa<sup>[15]</sup> qui, comme pour la majorité des solides, décroissent linéairement avec la température.

Le coefficient de Poisson est de l'ordre de 0,2 pour toutes les phases MAX. En effet, il est de 0,2 pour  $Ti_4AlN_3$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_3SiC_2$  ainsi que  $Cr_2AlC$ . En revanche, il passe à 0,19 pour  $Ti_2AlC$ , selon M. W. Barsoum, lors de ses travaux avec M. Ali et T. El-Raghy en 2000<sup>[13]</sup>

En 2006, avec M. Radovic<sup>[14]</sup>, Barsoum a évalué ce coefficient à 0,169 pour la même phase MAX.

Les phases MAX sont moins dures que la plupart des céramiques, et notamment que les phases MX correspondantes. A cause de leur structure lamellaire, leur dureté est également très anisotrope<sup>[16]-[17]</sup>.

La famille des phases MAX offre un ensemble de céramiques nano lamellaires aux propriétés mécaniques intéressantes et conservées jusqu'à de très hautes températures.

Le tableau I.1. regroupe quelques propriétés des phases MAX, recensées à ce jour, dans la littérature.

Tableau I. 1. : Récapitulatif de quelques propriétés des phases MAX<sup>[13]</sup>-<sup>[14]</sup>

Coefficient de dilatation thermique ( K <sup>-1</sup> ) entre 250°C et 1000°C	[7,5.10 <sup>-6</sup> - 10,5.10 <sup>-6</sup> ]
Conductivité thermique (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	≅ 30
Conductivité électrique (Ω <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	[0,37.10 <sup>+6</sup> - 14,3.10 <sup>+6</sup> ]
Résistivité (Ω m)	[0,07.10 <sup>-6</sup> - 2,7.10 <sup>-6</sup> ]
Coefficient de Poisson (0 < ν < 0,5)	≅ 0,2
Module d'Young (G Pa)	≅ 300, pour les phases / n>1

Ces propriétés peuvent déjà permettre d'envisager ces matériaux pour un certain nombre d'applications dès le stade de massif. Par exemple,

- comme éléments chauffants sous diverses atmosphères (avec l'atout de leur usinabilité),
- comme outils de pressage (usinabilité, haut module d'Young, tenue en température sous diverses atmosphères et bonne conductivité thermique justifient cette hypothèse),
- ou comme matériaux de structure à haute température (du fait que leur densité est à peu près la moitié et leur raideur à peu près le double de celles des superalliages de nickel, et leur usinabilité meilleure)<sup>[12]</sup>.

Certaines de ces applications sont actuellement en cours d'étude par la société *3one2*, créée par T. El-Raghy et M.W. Barsoum, en partenariat avec des entreprises américaines.

Ils envisagent par exemple l'utilisation d'une phase MAX comme élément chauffant ou bien pour remplacer les céramiques utilisées traditionnellement comme moules pour gants en latex comme le montre l'image de la figure I. 1.



Figure I. 1. : *Gant réalisé par coulée en barbotine et frittage. Outre ses bonnes propriétés thermiques et mécaniques, cette phase assure un bon mouillage puis démoulage du polymère, et résiste parfaitement aux acides utilisés*

Ces propriétés intéressantes proviennent de la structure géométrique des différents éléments constitutifs de ces phases, de leur contribution spatiale et de leur répartition dans la phase MAX elle-même hexagonale<sup>[15]</sup>. En outre, il est à noter aussi qu'une phase  $M_{n+1}AX_n$  a des propriétés qui présentent souvent des similitudes avec la phase MX correspondante<sup>[15]</sup>.

Les phases MAX tiennent leur nom de leur composition chimique  $M_{n+1}AX_n$  où l'indice n varie de 1 à 3 et les structures  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  et  $M_4AX_3$  correspondantes sont nommées respectivement phases MAX 211, 312 et 413<sup>[15]</sup>. La figure I. 2. Donne un aperçu de la localisation des éléments constitutifs des phases MAX.

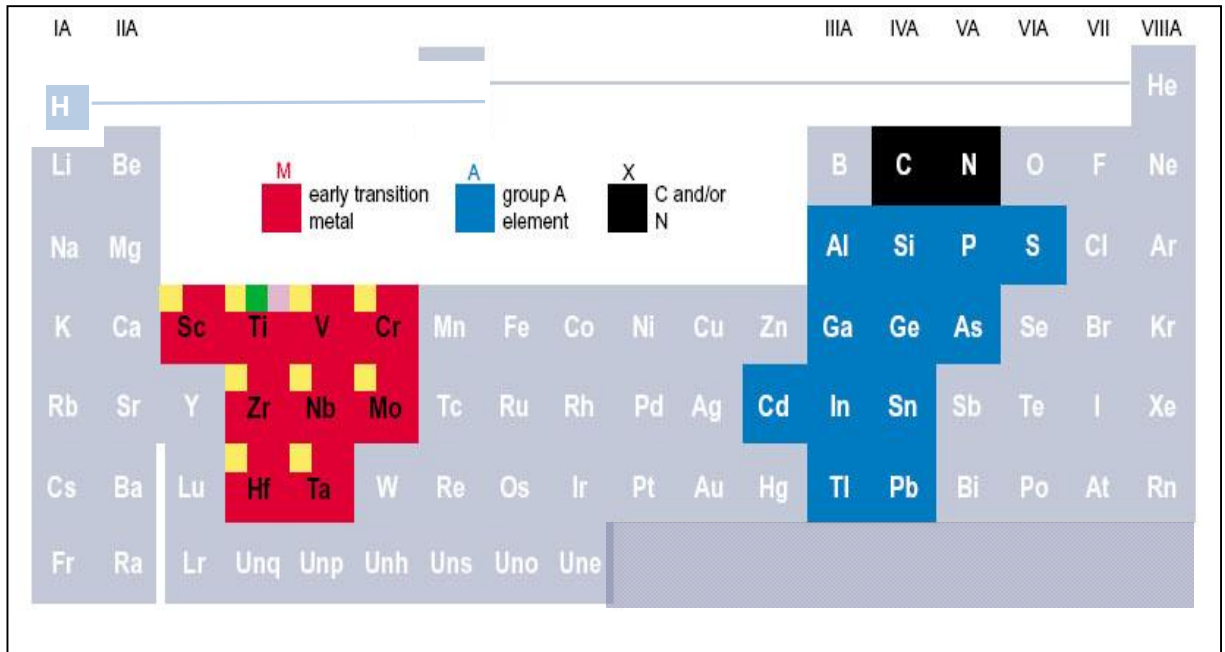


Figure I. 2. : *Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX*

Les phases répertoriées jusqu'en 2001 et stables sont consignées au tableau I. 2. et sont au nombre exact de cinquante deux(52) dont quarante huit(48) de type 211, trois(03) de type 312 et une(01) de type 413.

Parmi les phases MAX 211, treize(13) sont à base de titane(Ti), huit(08) à base de niobium(Nb), sept(07) à base de hafnium(Hf), sept(07) à base de zirconium(Zr), six(06) à base de vanadium(V), trois(03) à base de chrome(Cr), deux(02) à base de tantale(Ta), une(01) à base de molybdène(Mo) et une(01) phase 211 à base de scandium(Sc).

Les trois phases de type 312 sont à base de titane et la phase 413 est un nitrure de titane et d'aluminium, le  $Ti_4AlN_3$ .

Ces phases ont été répertoriées par Barsoum en 2001 et celles affectées d'une astérisque, dans la liste du tableau I.2., ont été synthétisées par lui-même et son équipe<sup>[18]</sup>.

Tableau I. 2. : Liste des différentes phases MAX répertoriées en 2001, par Barsoum et thermodynamiquement stables<sup>[18]</sup>

<b>Phases 211</b>	Ti <sub>2</sub> SnC*, Ti <sub>2</sub> AlC*, Ti <sub>2</sub> AlN*, Ti <sub>2</sub> GeC*, Ti <sub>2</sub> AlN <sub>0.5</sub> C <sub>0.5</sub> *, Ti <sub>2</sub> PbC*, Ti <sub>2</sub> TiC, Ti <sub>2</sub> GaC, Ti <sub>2</sub> GaC, Ti <sub>2</sub> CdC, Ti <sub>2</sub> InC, Ti <sub>2</sub> InN, Ti <sub>2</sub> SC
	Nb <sub>2</sub> SnC*, Nb <sub>2</sub> AlC*, (Nb,Ti) <sub>2</sub> AlC*, Nb <sub>2</sub> PC, Nb <sub>2</sub> SC, Nb <sub>2</sub> GaC, Nb <sub>2</sub> AsC, Nb <sub>2</sub> InC
	Hf <sub>2</sub> SnC*, Hf <sub>2</sub> PbC*, Hf <sub>2</sub> SnN, Hf <sub>2</sub> SC, Hf <sub>2</sub> TiC, Hf <sub>2</sub> InC, Hf <sub>2</sub> InN
	Zr <sub>2</sub> SnC*, Zr <sub>2</sub> PbC*, Zr <sub>2</sub> SC, Zr <sub>2</sub> InC, Zr <sub>2</sub> InN, Zr <sub>2</sub> TiC, Zr <sub>2</sub> TiN
	V <sub>2</sub> AlC, V <sub>2</sub> PC, V <sub>2</sub> GaC, V <sub>2</sub> GaN, V <sub>2</sub> GeC, V <sub>2</sub> AsC
	Cr <sub>2</sub> AlC, Cr <sub>2</sub> GaC, Cr <sub>2</sub> GaN
	Ta <sub>2</sub> GaC*, Ta <sub>2</sub> AlC
	Mo <sub>2</sub> GaC
	Sc <sub>2</sub> InC
<b>Phases 312</b>	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> *, Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> *, Ti <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub> *,
<b>Phases 413</b>	Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub> *

Ce n'est que par la suite que d'autres phases 312 et 413 ont été découvertes par les chercheurs qui ont continuellement tenté et durant plusieurs années d'élaborer des nouvelles phases en utilisant des méthodes de synthèse différentes.

C'est ainsi que les phases Ta<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub><sup>[19]-[20]</sup>, Ti<sub>3</sub>GaC<sub>2</sub><sup>[21]</sup> et Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub><sup>[7]</sup> ont été synthétisées avec succès pour étendre la famille 312.

D'autre part, Ta<sub>4</sub>AlC<sub>3</sub><sup>[19]-[20]-[22]-[23]-[24]</sup>, Nb<sub>4</sub>AlC<sub>3</sub><sup>[25]</sup>, Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub><sup>[26]</sup>, Ti<sub>4</sub>GeC<sub>3</sub><sup>[27]-[28]</sup>, Ti<sub>4</sub>GaC<sub>3</sub><sup>[28]</sup> et V<sub>4</sub>AlC<sub>3</sub><sup>[29]</sup> sont venues en complément à la classe des phases 413.

Le tableau I. 3. regroupe les phases nouvellement synthétisées par les chercheurs après 2001.

En fait, entre 2005 et 2009, douze(12) nouvelles phases MAX ont été synthétisées dont six(06) de type 312 et les six(06) autres de type 413.

Tableau I. 3. : *Liste des phases MAX synthétisées après 2001*

<b>Phases 312</b>	2005	$Ti_3GeC_2$
	2006	$Ta_3AlC_2$
	2007	$Ti_3SnC_2$
	2009	$Ti_3AlC_2, Ti_3SiC_2, Ti_3GaC_2$
<b>Phases 413</b>	2005	$Ti_4GeC_3$
	2006	$Ta_4AlC_3$
	2007	$Nb_4AlC_3$
	2008	$V_4AlC_3$
	2009	$Ti_4SiC_3, Ti_4GaC_3$

Parmi les phases 312, cinq(05) sont à base de titane et une(01) à base de tantale. En outre, pour les phases MAX 413 découvertes, trois(03) sont à base de titane, une(01) à base de tantale, une(01) à base de niobium et une(01) à base de vanadium.

En somme, à ce jour, le nombre de phases MAX répertoriées et stables thermodynamiquement s'élève au total à soixante quatre(64).

A l'heure actuelle, les pôles d'intérêt s'orientent vers la synthèse de nouvelles phases MAX du fait que beaucoup d'éléments peuvent être combinés entre eux.

La figure I. 3. présente la géométrie des trois types de phases MAX, soient  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  et  $M_4AX_3$ .

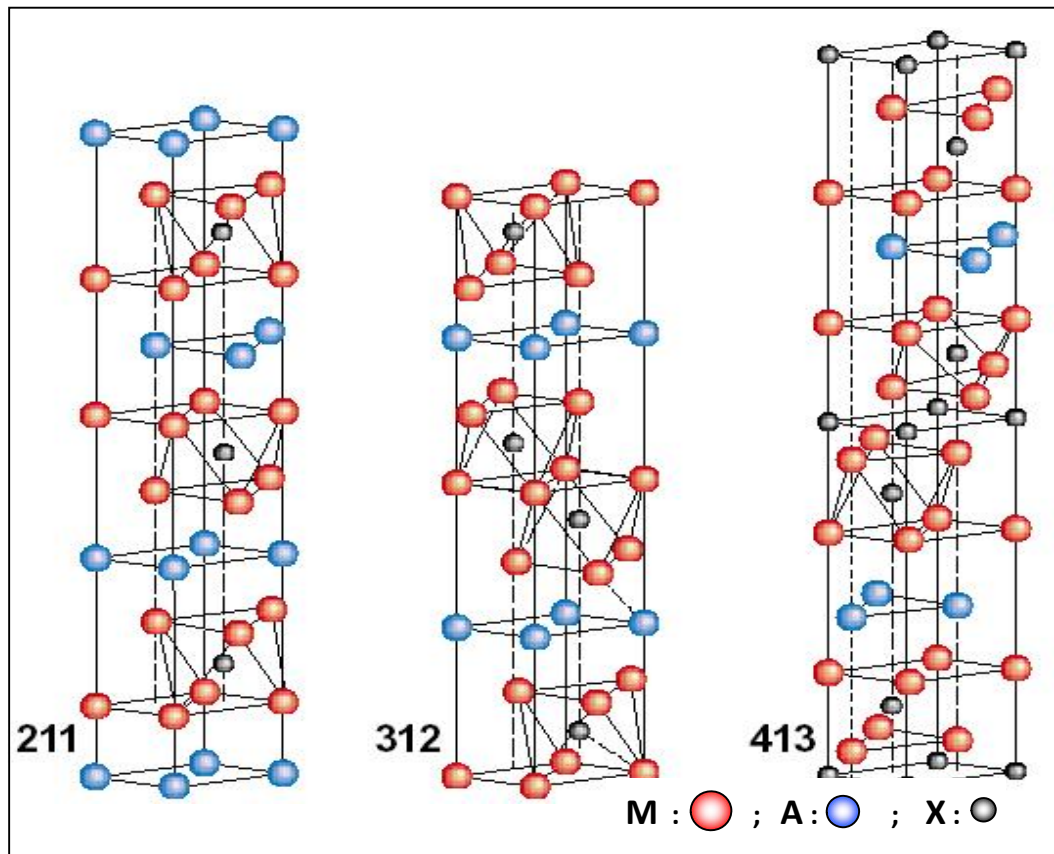


Figure I. 3. : Géométrie des phases MAX<sup>[11]</sup>

La formule générale des phases MAX étant  $M_{n+1}AX_n$  avec  $n \geq 1$ ,  $n \in \mathbb{N}$

- ✓ M est un métal de transition des groupes III<sub>B</sub> à VI<sub>B</sub> (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Hf, Ta,...)
- ✓ A est un élément des groupes III<sub>A</sub> à VI<sub>A</sub>, (Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, In, Sn,...)
- ✓ X est soit l'azote, et on aura un nitrure, soit le carbone et on aura un carbure. Il peut aussi être une combinaison des deux.

Ces phases MAX, à symétrie hexagonale, présentent une alternance (cf. figure I. 3.) :

- ✓ de couches  $M_2X$  et de couches A pur, pour  $n = 1$
- ✓ de couches  $M_3X_2$  et de couches A pur, pour  $n = 2$
- ✓ de couches  $M_4X_3$  et de couches A pur, pour  $n = 3$

De structure hexagonale, de groupe d'espace  $P6_3/mmc$ , les phases MAX sont un empilement de couches pures d'atomes M (*en rouge*) alternées de couches d'atomes A (*en bleu*) tandis que l'atome X (*en noir*) occupe les sites octaédriques entre les couches M, formant ainsi des octaèdres  $XM_6$ .

La figure I. 4. montre, la projection dans le plan (110), obtenue par Microscopie Haute Résolution Electronique en Transmission (HRTEM), des éléments constitutifs de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$ .

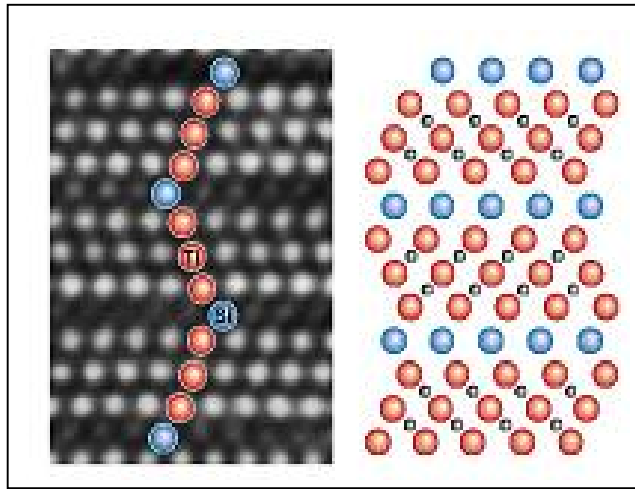


Figure I. 4. : *Projection sur le plan (110) des éléments M, A et X d'une phase MAX* [11]

Passer de la structure 211, 312 puis 413, revient à augmenter le nombre de couches M et donc le nombre de sites d'accueil pour l'atome X, comme suit :

- Pour la structure 211, on aura 2 couches d'atomes de type M développant 1 seul site octaédrique pour accueillir donc 1 seul atome de type X
- Pour la structure 312, on aura 3 couches d'atomes de type M développant 2 sites octaédriques pour accueillir donc 2 atomes de type X
- Pour la structure 413, on aura 4 couches d'atomes de type M développant 3 sites octaédriques pour accueillir 3 atomes de type X.

Les phases MAX présentent la particularité de pouvoir former des solutions solides très étendues où les différents éléments M, A ou X restent confinés sur leurs sites. Elles possèdent donc une certaine flexibilité permettant d'envisager une adaptation de leurs propriétés à des besoins spécifiques<sup>[30]</sup>.

## I. 2. SYNTHÈSE DE PHASES $M_{n+1}AX_n$ , AVEC $M=Ti$ , $A=Si$ , $Al$ OU $Sn$

Le ternaire  $Ti_3SiC_2$  fut synthétisé pour la première fois en 1967 par Jeitschko et Nowotny<sup>[31]</sup> à l'université de Vienne. Peu de temps après, Nickl et al.<sup>[32]</sup> ont montré que leurs échantillons de  $Ti_3SiC_2$  obtenus par Déposition Chimique par Vaporisation (CVD pour Chemical Vapor Deposition) étaient “anormalement mous” par rapport aux autres carbures. Ils ont également révélé une anisotropie de la dureté : mesurée normalement aux plans compacts elle serait trois fois supérieure à la dureté mesurée parallèlement à ces plans. De par sa structure particulière, cette céramique est isotrope thermiquement et anisotrope mécaniquement<sup>[5]</sup>.

Néanmoins, peu d'études furent menées sur ce matériau avant le début des années 90. A cette période, de nombreuses équipes tentèrent de synthétiser des échantillons de  $Ti_3SiC_2$  denses et monophasés<sup>[33]-[34]</sup>, sans succès : une proportion non négligeable de  $TiC_x$  voire de  $SiC$  était toujours présente.

Tout en essayant d'élaborer du  $Ti_3SiC_2$  pur, Pampuch et al.<sup>[17]</sup> ont montré que malgré sa faible dureté ( $H_v = 6$  GPa), cette céramique est plutôt rigide ( $E = 326$  GPa et  $G = 135$  GPa). De plus, tout comme Goto et Hirai<sup>[16]</sup> quelques années auparavant, Pampuch et al. ont remarqué que la dureté mesurée sur leur carbure décroissait lorsque la force appliquée augmentait : cette propriété les a amené à qualifier  $Ti_3SiC_2$  de “céramique ductile”.

En fait, la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  a été élaborée et synthétisée entre les années 1989–1995 par SHS (Self propagating High temperature Sintering) ou synthèse par combustion auto propagée, puis vers 1995, la même phase a été obtenue aussi par fusion par arc. Ce n'est qu'en 1996, que Barsoum et El-Raghy<sup>[4]</sup> ont synthétisé cette même phase, mais cette fois ci par HIP. Ils ont débuté une étude intensive de ce matériau et ont constaté que ses propriétés étaient proches de celles relatives à d'autres céramiques ternaires telles que  $Ti_3GeC_2$  et  $Ti_2GeC$ <sup>[9]-[35]</sup> ou  $M_2SnC$  où  $M$  est  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Hf$  ou  $Nb$ <sup>[6]</sup>, ou  $Ti_4AlN_3$ <sup>[36]</sup>. C'est ainsi qu'ils ont regroupé tous ces composés dans une nouvelle famille, aux propriétés similaires, de céramiques nanolamellaires : les phases MAX<sup>[5]-[18]</sup>.

Si la phase  $Ti_3SiC_2$  de Jeitschko et Nowotny<sup>[31]</sup> a été obtenue accidentellement en tant qu'impureté mineure dans un matériau principalement composé de  $TiC_x$  et  $Ti_5Si_3C_x$ ,

synthétisé par réaction entre  $TiH_2$ , Si et C, à  $2000^\circ C$ , celle de Nickl et al.<sup>[32]</sup> puis celle de Goto et Hirai<sup>[16]</sup> ont été obtenues volontairement par CVD.

Cette technique permet d'obtenir des matériaux de grande pureté, toutefois elle ne mène aucunement à une production à l'échelle industrielle comme il aurait été le cas d'une élaboration de massifs : c'est pourquoi d'autres méthodes ont dû être envisagées dans les années 90.

Lors de leur étude sur  $Ti_3SiC_2$  élaboré par synthèse via un frittage par combustion auto propagée (ou SHS), Morgiel et al.<sup>[33]</sup> ont caractérisé la forme des grains des phases secondaires et ont trouvé que leur matériau contenait  $TiC_x$ , SiC et  $TiSi_2$ . Ils ont alors remarqué que les grains de  $TiC_x$  avaient une forme plutôt arrondie alors que ceux de SiC avaient une structure plutôt angulaire.

Enfin, ils ont remarqué et conclu que  $TiSi_2$ , qui est une phase prédite thermodynamiquement dans la synthèse de  $Ti_3SiC_2$ <sup>[37]</sup>, se trouve à l'interface des grains et semble jouer un rôle de phase mouillante lors de l'élaboration du ternaire.

Certains auteurs ont remarqué que des propriétés thermodynamiques du ternaire peuvent être déterminées approximativement grâce à celles de TiC stœchiométrique.

Nappé<sup>[38]</sup> montre qu'une similitude a été mise en évidence lors de la détermination de la capacité calorifique de  $Ti_3SiC_2$ .

Aussi, dans ses articles regroupant les connaissances sur les phases MAX en 2000 et 2001<sup>[11]-[12]</sup>, Barsoum ajoute que cette caractéristique observée sur  $Ti_3SiC_2$  et TiC peut être généralisée aux phases MAX par la formule :

$$c_p (M_{n+1} AX_n) \# (n+1) \times c_p (MX) \quad (1)$$

Ce qui se traduirait par le fait que la capacité calorifique de toute phase MAX équivaldrait au triple de celle de la phase de base MX.

De plus, il indique que cette approximation est également valable pour l'enthalpie libre de formation :

$$\Delta G^\circ_{f (M_{n+1} AX_n)} \# (n+1) \times \Delta G^\circ_{f (MX)} \quad (2)$$

Il appuie son approximation grâce aux résultats des travaux réalisés par Du et al.<sup>[39]</sup> sur les propriétés thermodynamiques de  $Ti_3SiC_2$ . Ces derniers indiquent que l'enthalpie libre de formation  $\Delta G^\circ_f$  du ternaire en fonction de la température varie selon l'expression :

$$\Delta G^\circ_f (Ti_3SiC_2) = - 547.154 + 24.84 \times T$$

où  $\Delta G^\circ_f$  est exprimé en  $kJmol^{-1}$  et T en Kelvin

Ainsi, entre son approximation et l'expression déterminée par Du et al., Barsoum<sup>[11]</sup> calcule une différence, quasiment nulle à température ambiante, et qui augmente avec la température pour atteindre un écart d'environ 2,5 % à 1500 K.

A ce jour, les études réalisées sur  $Ti_3SiC_2$  ont porté aussi et notamment sur la corrosion du ternaire dans le plomb liquide, visant ainsi une application comme gaine dans le LFR (*Lead cooled Fast Reactor*)<sup>[40]</sup> ainsi que deux autres études ayant porté sur une application aux réacteurs nucléaires <sup>[41]-[42]-[43]</sup>. Les auteurs signalent que parmi l'ensemble des matériaux qu'ils ont étudié, seuls SiC et  $Ti_3SiC_2$  semblent inertes vis-à-vis du plomb liquide.

$Ti_3SiC_2$  peut ainsi être envisagé en tant que céramique monolithique, auquel cas il sera nécessaire d'acquérir le savoir-faire pour la fabrication de matériaux monophasés, ou en tant que matrice renforcée dans un composite céramique/céramique (*cer/cer*) ou bien aussi en constituant d'un composite à matrice céramique.

La synthèse de  $Ti_3SiC_2$  massif par broyage mécanique et combustion auto-propagée (SHS) a été réalisée en 2006 au laboratoire PHYMAT par l'équipe du Pr. Dubois<sup>[44]</sup>. A partir des techniques de diffraction des rayons X et de thermographie infrarouge en temps réel, in situ, au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE), les caractéristiques microstructurales et thermiques pendant la formation de  $Ti_3SiC_2$  ont été suivies et, notamment le processus réactionnel conduisant à la formation de  $Ti_3SiC_2$  a été déterminé. La figure I. 5. représente le suivi, à des températures allant de 300 à 2700K, des pics de diffraction réalisés à partir du mélange co-broyé  $3Ti+Si+2C$  et mis en forme à froid, enregistrés en temps réel durant la réaction SHS (vitesse onde thermique = 22,6 mm/s).

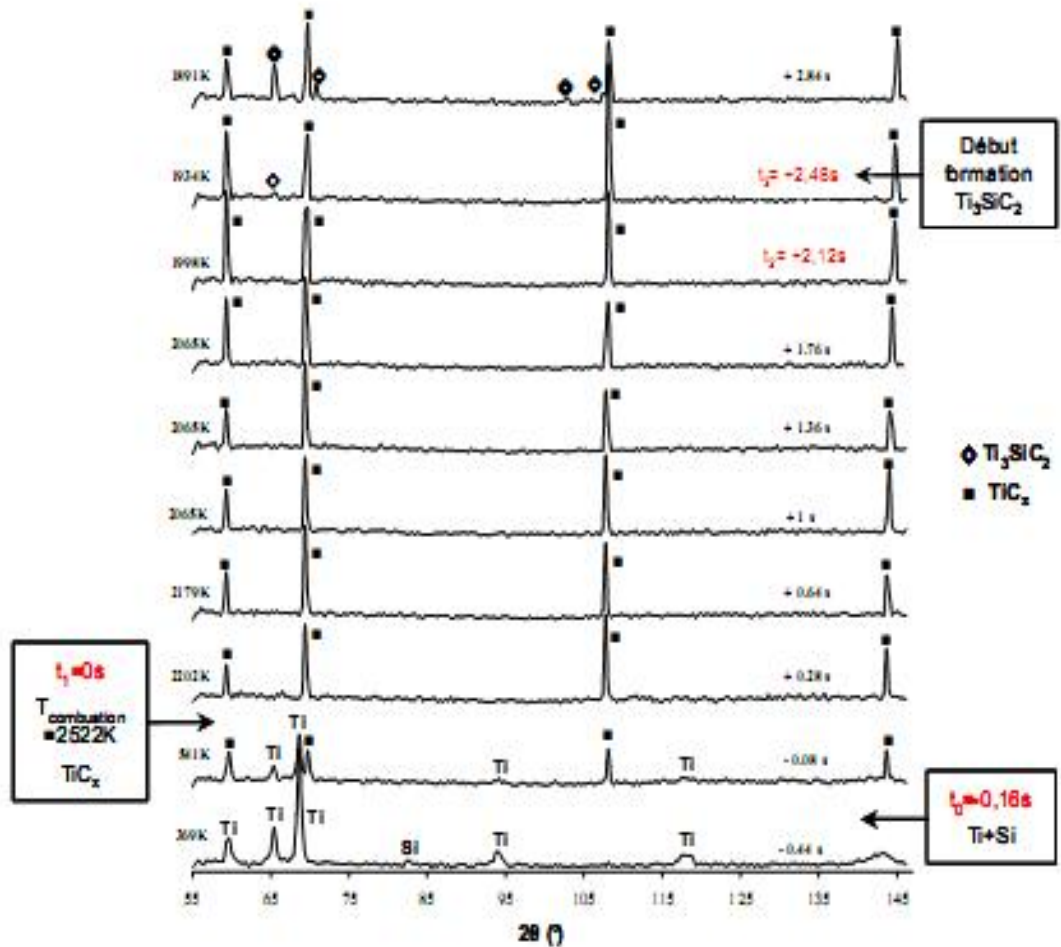


Figure I. 5. : Diffractogrammes enregistrés en temps réel (LURE H10) durant la réaction SHS (vitesse onde thermique = 22,6 mm/s) réalisée à partir du mélange co-broyé  $3Ti+Si+2C$  mis en forme à froid<sup>[44]</sup>.

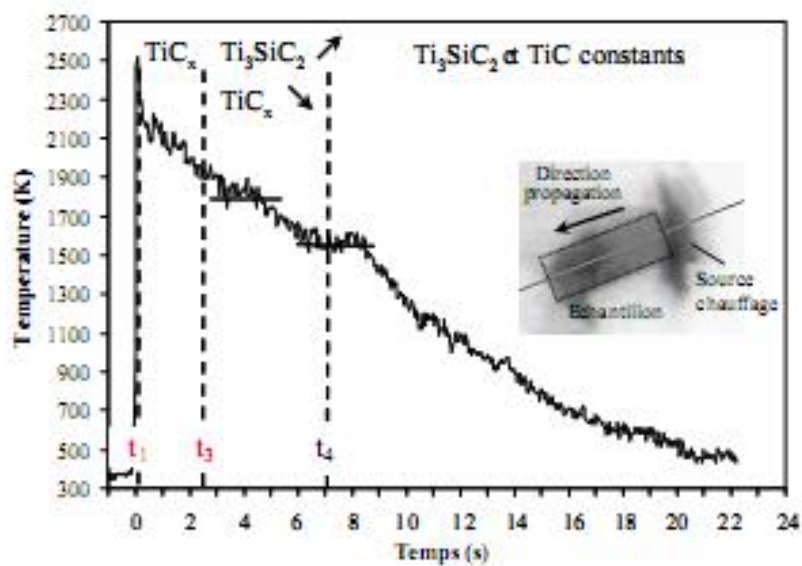


Figure I. 6. : Profil de températures enregistré au moyen d'une caméra infrarouge sur un pixel de la zone analysée par DRX<sup>[44]</sup>.

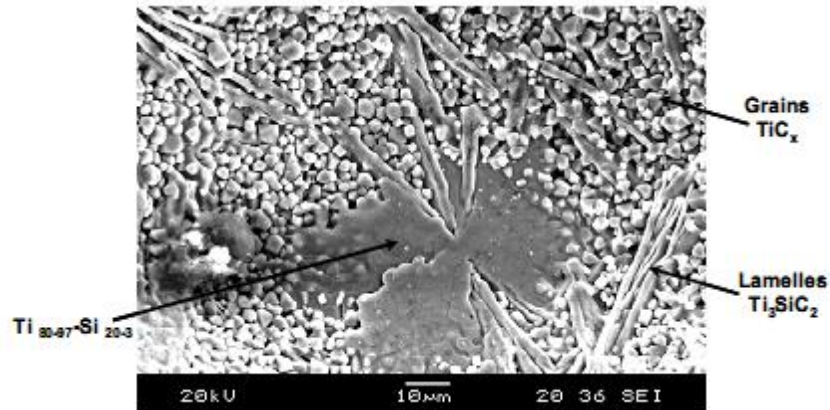


Figure I. 7. : *Image MEB d'une porosité de l'échantillon élaboré par SHS à partir du mélange co-broyé 3Ti+Si+2C mis en forme à froid*<sup>[44]</sup>.

Les figures I. 7. et I. 8. montrent bien la forme en lamelles de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  tandis que les grains de  $TiC_x$  sont plutôt de forme arrondie.

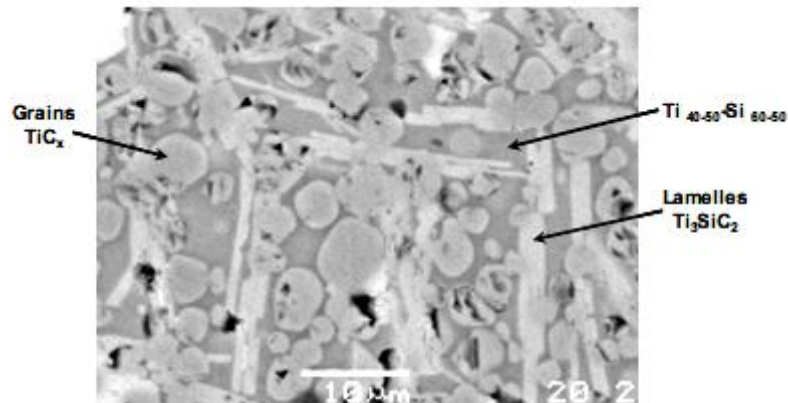


Figure I. 8. : *Image MEB en coupe transversale de l'échantillon élaboré par SHS à partir du mélange co-broyé 3Ti+Si+2C mis en forme à froid*<sup>[44]</sup>.

Enfin, ces groupes de chercheurs<sup>[7]</sup> travaillent en vue d'élaborer les phases MAX, à travers quelques uns de leurs représentants du type 312 ( $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$ ) et 211 ( $Ti_2AlC$ ,  $Ti_2AlN$ ) en vue d'évaluer leur potentialité à remplacer des métaux dans le domaine des matériaux de structure. L'objectif visé, à moyen terme, est tout particulièrement la mise en œuvre de phases MAX sous la forme de matériaux massifs pour des pièces de structures (soupapes, pistons) de moteurs haute performance et pour des outils de coupe.

Des ternaires, tels que  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_3AlC_2$ , ont déjà été synthétisés à température plus basse comparativement au mélange classique des poudres, et ce, en utilisant le processus de frittage de poudres mécaniquement activées<sup>[45]</sup>. J. F. Li et coll.<sup>[45]-[46]</sup> ont, eux aussi, synthétisé  $Ti_3SiC_2$  à l'aide de poudres mécaniquement activées après broyage de 400 heures. Orthner et coll.<sup>[47]</sup> ont synthétisé  $Ti_3SiC_2$  après frittage des poudres mécaniquement activées.

Ainsi, une grande quantité de poudre  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_3AlC_2$  ont été obtenues sur des mélanges stœchiométriques  $3Ti+Si+2C$  et  $3Ti+Al+2C$ , respectivement, à une température relativement basse en utilisant le processus de MAS<sup>[48]-[49]</sup>.

Le processus de frittage activé mécaniquement (MAS) est caractérisé par la combinaison de deux processus, alliage de la poudre mélangée mécaniquement jusqu'à obtention d'une structure super fine (1<sup>ère</sup> étape) suivie du frittage (2<sup>ème</sup> étape)<sup>[50]</sup>. L'alliage préparé dans la première étape est constitué de nombreuses particules fines avec des zones délimitant de gros grains favorisant l'accumulation de défauts qui améliorent alors le frittage. Ainsi, la diminution de la température de frittage dans la deuxième étape est favorisée.

Concernant le système  $Ti_{n+1}AX_n$  (où  $n = 2$  et  $A = Sn$  et  $X = C$ ), en 1997, Barsoum et ses collaborateurs<sup>[6]-[51]</sup> ont synthétisé un polycristallin  $Ti_2SnC$  élaboré par pressage isostatique à chaud (HIP) dans l'intervalle de température de 1250 – 1325°C avec un palier de 4 à 10 heures sous une pression de 50 – 70 MPa, en partant d'un mélange stœchiométrique de poudres ( $2Ti + Sn + C$ ). Vincent et coll.<sup>[52]</sup> ont synthétisé une poudre  $Ti_2SnC$  par un frittage de 1 à 6 heures à 1200°C. Cependant, la température de frittage est plus élevée et le temps de frittage est plus long pour la synthèse de  $Ti_2SnC$  utilisant les approches susmentionnées. Zhou et al.<sup>[53]</sup> ont synthétisé en 2002, la même phase à 1250°C pendant 2 heures sous 30 MPa.

C'est ainsi que, H. Y. Dong et al.<sup>[54]</sup> ont travaillé en 2001 sur une nouvelle méthode basée sur la réaction solide – liquide dans le système  $Ti-Sn-C$ , méthode développée pour la synthèse des poudres  $Ti_2SnC$ . Dans ce processus, Sn fond à 230°C et fournit une phase liquide assurant le transfert de chaleur qui favorise les réactions dans le système

Ti–Sn–C. Ti réagit avec Sn liquide pour former des composés Ti–Sn et ceux-ci réagissent ensuite avec le carbone pour former la poudre  $Ti_2SnC$ .

Les avantages de cette méthode basée sur la réaction solide – liquide seraient :

- une synthèse à faible température,
- un temps de réaction court
- moins d'impuretés dans les poudres ainsi préparées.

Les investigations quant à la stabilité thermique des poudres  $Ti_2SnC$  ainsi élaborées démontrent qu'elles conservent leur stabilité en atmosphère d'argon jusqu'à des températures avoisinant les  $1200^\circ C$  mais subissent un processus complexe d'oxydation – décomposition – oxydation, sous air.

Récemment, Y. S. B. Li et coll.<sup>[55]</sup> ont obtenu une grande pureté de la poudre  $Ti_2SnC$  par frittage, à  $1200^\circ C$  en 15 à 60 minutes, en partant des mélanges stœchiométriques  $2Ti + Sn + C$  et  $Ti + Sn + TiC$ . Bien que le temps de frittage ait été réduit, sa température reste toujours aussi élevée. Une microstructure bimodale de  $Ti_2SnC$  avec des formes semblables à des bâtonnets a été observée pour la première composition, qui est déterminée par le taux de croissance des grains dans des plans différents, la taille de la particule de carbone et le milieu de croissance<sup>[55]</sup>. Basé sur l'observation microstructurale, un modèle de réaction a été proposé afin de comprendre le mécanisme de réaction menant à la formation de  $Ti_2SnC$ .

Une étude plus approfondie de la stabilité thermique de  $Ti_2SnC$  démontre que celui-ci se décompose en  $TiC$  et Sn dans une atmosphère sous vide à  $1250^\circ C$ .

Le carbure d'étain et de titane  $Ti_2SnC$  a suscité un grand intérêt dans le monde entier, car il présente d'excellentes propriétés. Il a une dureté faible ( $\sim 3,5$  GPa), une conductivité électrique élevée ( $\sim 14 \times 10^6 \Omega^{-1} m^{-1}$ ), une bonne usinabilité, une grande capacité de tolérance à l'endommagement, une résistance à la corrosion, ...

De pareilles propriétés font de ce matériau un candidat prometteur pour des applications diverses comme, par exemple, les renforts pour les composés électriques, les roulements

et d'autres composants aussi dans les domaines des industries chimique et pétrochimique.

De ce fait et en vue d'une utilisation industrielle, il est donc nécessaire de développer une nouvelle méthode pour fabriquer  $Ti_2SnC$  en relativement peu de temps et plus basse température.

En 2006, Shi-Bo Li et al.<sup>[56]</sup> ont synthétisé  $Ti_2SnC$  à basse température à l'aide du même procédé de frittage activé mécaniquement.

La synthèse a eu lieu à la température relativement basse de  $650^{\circ}C$  pendant 1 heure sur le mélange stœchiométrique ( $2Ti + Sn + C$ ). En revanche, après une demi heure de frittage activé mécaniquement et à une température de  $950^{\circ}C$ , une plus grande quantité de poudre de  $Ti_2SnC$  a été obtenue<sup>[56]</sup>.

Les mêmes résultats ont également été atteints après frittage, sur le mélange ( $2Ti + Sn$ ) activé mécaniquement auquel on a rajouté par la suite le carbone C sous stœchiométrique.

Dans les deux cas ci-dessus, il a été constaté que  $TiC$  et  $Sn$  subsistent toujours comme impuretés accompagnant  $Ti_2SnC$ . En revanche, le déficit en carbone améliore la quantité de phase MAX produite et minimise le taux de  $TiC$  et  $Sn$  résiduels sans pour cela l'éliminer.

Aussi, le choix judicieux de la composition et de la procédure de synthèse restent toujours des paramètres à gérer afin de diminuer la teneur en  $TiC$  et  $Sn$  résiduels et d'augmenter celle de  $Ti_2SnC$  formée.

### **I. 3. DECOUVERTE DE LA PHASE $Ti_3SnC_2$ EN 2006**

Comme mentionné en introduction de ce mémoire, les travaux ayant mené à la découverte de la phase MAX  $Ti_3SnC_2$  avaient pour objectif de départ la synthèse de la phase MAX  $Ti_2SnC$ .

### I. 3. 1. Mode opératoire, élaboration et caractérisation

Le protocole expérimental de l'étude menée a commencé par la pesée des poudres, prises dans les proportions stœchiométriques  $2\text{Ti}+\text{Sn}+\text{C}$ . Le mélange est réalisé au turbula pendant 1heure afin d'homogénéiser la répartition des grains de ces poudres et d'empêcher les agrégats. Les valeurs de la granulométrie, de la pureté ainsi que la stœchiométrie, des différentes poudres du mélange ainsi utilisé par Dubois et coll., sont consignées au tableau I. 4.

Tableau I. 4. : *Granulométrie, pureté et stœchiométrie des réactifs*

	Granulométrie ( $\mu\text{m}$ )	Pureté (%)	Stœchiométrie (% atomique)
Titane (Ti)	150 - 250	99,5	50
Etain (Sn)	2 - 20	99	25
Carbone (C)	10 - 40	99,8	25

Le mélange co-broyé est enfermé dans un conteneur cylindrique en acier dont l'extrémité est préalablement scellée sous vide poussé en utilisant un faisceau d'électrons.

Le conteneur est introduit dans l'enceinte du four HIP afin d'y subir l'action simultanée de la pression et de la température.

- ✓ Dans un premier temps une montée en température de  $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  de 20 à  $850^{\circ}\text{C}$ , sous balayage d'argon (Ar. 16) en pression atmosphérique, est programmée

Un maintien en palier pendant 1h à  $850^{\circ}\text{C}$  avec l'élévation de la pression qui atteindra la valeur de 120 MPa

- ✓ Dès que la pression voulue est atteinte, l'élévation de température est reprise jusqu'à  $1315^{\circ}\text{C}$  à la vitesse de  $25^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  <sup>[6]</sup>
- ✓ Un maintien en palier de 4h à  $1315^{\circ}\text{C}$  sous une pression de 120 MPa est enfin entrepris dans le but de former la nouvelle phase.

La figure I. 9. schématise le cycle des températures programmées pour le four HIP et la figure I. 10., le cycle des pressions.

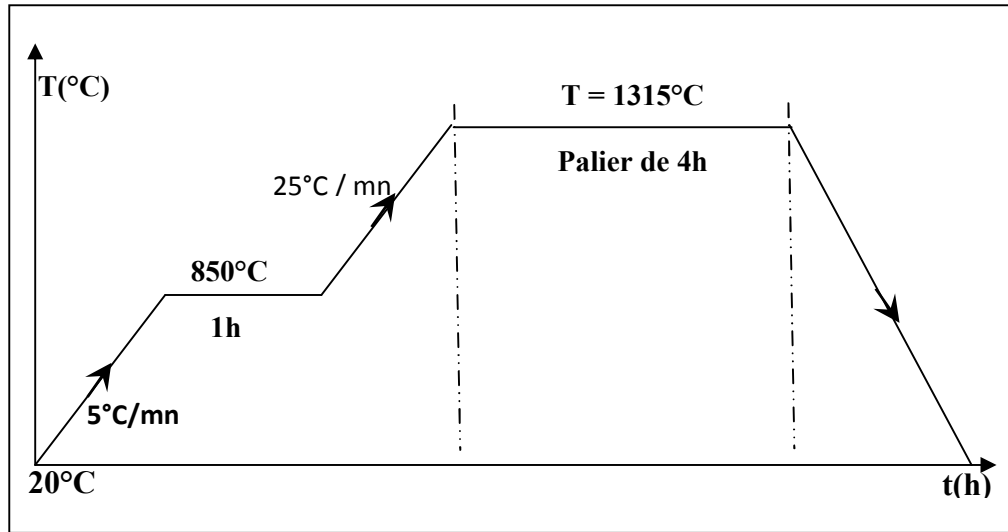


Figure I. 9. : Cycle de températures

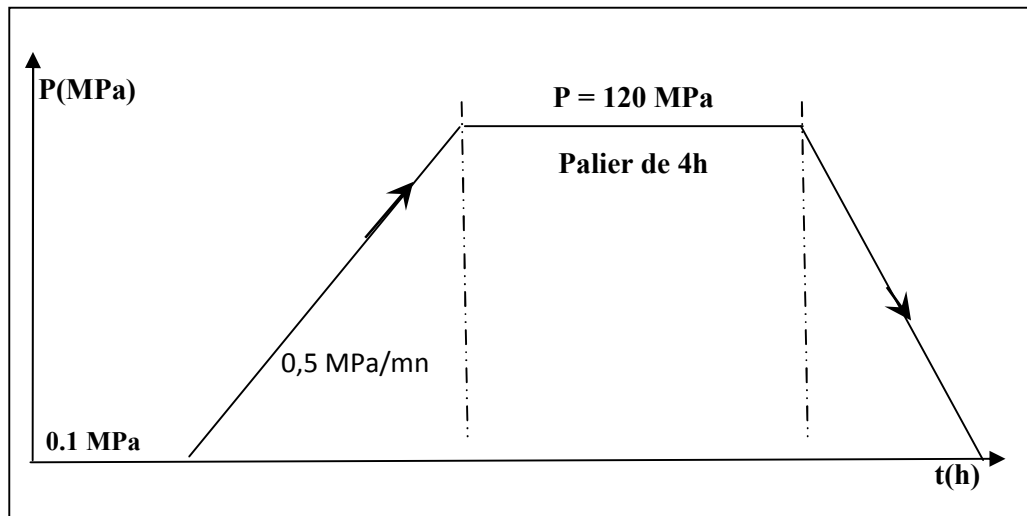


Figure I. 10. : Cycle de pressions

Au terme de l'expérience, la dépressurisation et le refroidissement jusqu'à la pression atmosphérique et la température ambiante sont enclenchés.

Suite à la compaction isostatique à chaud, l'échantillon sorti du conteneur est préalablement coupé à la scie diamantée.

La surface de l'échantillon est poli au papier abrasif SiC puis à l'aide d'une suspension diamantée pour la finition afin d'observer sa morphologie au microscope électronique à balayage (M. E. B., de type JEOL 5600 LV).

Ce microscope électronique à balayage est équipé d'un système d'analyse chimique susceptible de donner les différentes compositions présentes dans le matériau, par dispersion d'énergie (E. D. S. X., Oxford Isis 300).

La recherche des phases par identification des pics a été réalisée par diffraction des rayons X (D. R. X.) à l'aide d'un diffractomètre Siemens D-5000 utilisant la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre, et un goniomètre  $\theta$ - $2\theta$ , de type Bragg-Brentano.

### I. 3. 2. Discussion des résultats obtenus

L'image MEB de la figure I. 11. montre que le matériau n'est pas entièrement dense et présente de nombreuses piqûres et des trous. En outre, un contraste marqué peut être observé entre le cœur de l'échantillon (région 1 de la figure I. 11.) et sa partie externe (région 2 de la figure I. 11.), laquelle semble plus foncée.

Les deux régions citées sont séparées par une ligne représentée en pointillée. La région périphérique ou externe (région 2 de la figure I. 11.) s'étend entre 200 et 800  $\mu\text{m}$ .

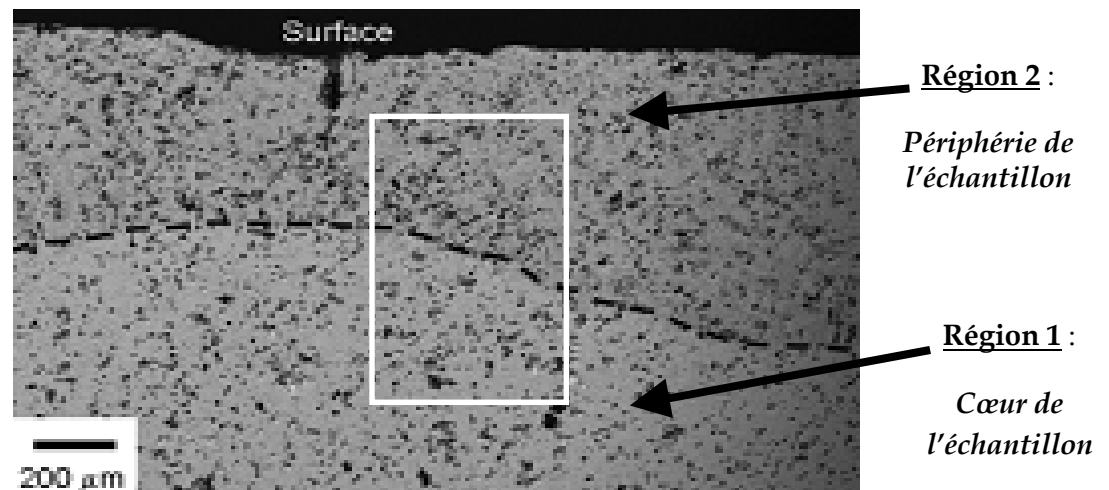


Figure I. 11. : *Image MEB de l'échantillon 2Ti+Sn+C traité par HIP à 1315 °C / 120 MPa / palier de 4h (200µm)*

A plus fort grandissement (cf. figure I. 12.), on observe des précipités noirs ainsi que des plaques allongées (gris clair) noyées dans une matrice plus uniforme (gris foncé).

La figure I. 12. représente un agrandissement de l'encadré blanc de la figure I. 11. On y observe les phases attribuées aux différents contrastes décrits précédemment en se déplaçant du cœur de l'échantillon vers sa surface, soit, de la région 1 vers la région 2 de l'échantillon.

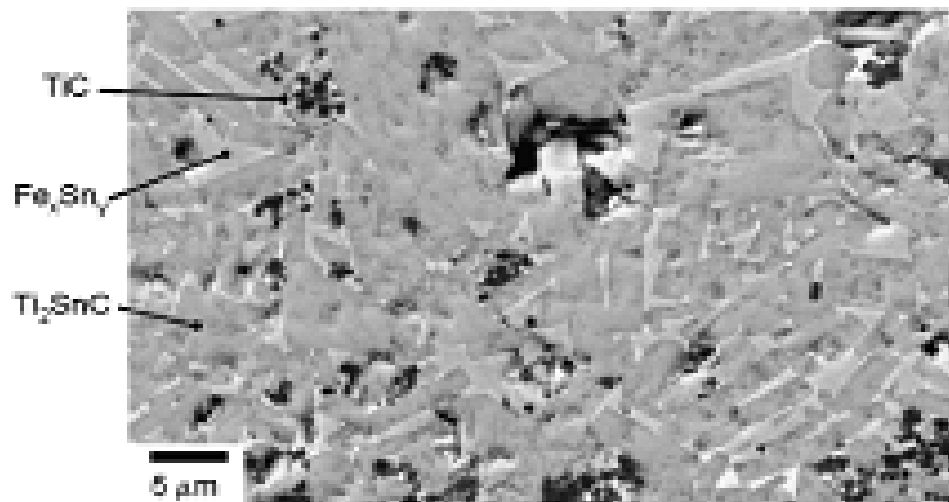


Figure I. 12. : *Image MEB de l'échantillon 2Ti+Sn+C traité par HIP à 1315 °C / 120 MPa / palier de 4h (5µm)*

A partir des analyses EDSX, les précipités noirs sont affectés à TiC, les plaques allongées tout en gris clair sont enrichies en fer (principalement  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$ ). En revanche, la composition des zones gris foncé varie selon que l'on se déplace du cœur de l'échantillon à sa périphérie : Le rapport Ti/Sn est proche de 2 dans la première région soit au cœur de l'échantillon et avoisine 3 dans la seconde, en périphérie.

Le diagramme de diffraction des rayons-X représenté à la figure I.13. montre que le point le plus frappant est d'observer que les pics de diffraction définis dans le domaine des angles tels que  $2\theta \in [9.6^\circ - 19.12^\circ]$  correspondent aux réflexions des plans (0002) et (0004) correspondant à la phase  $\text{Ti}_2\text{SnC}$  (cf. pics non indexés de la figure I.13.).

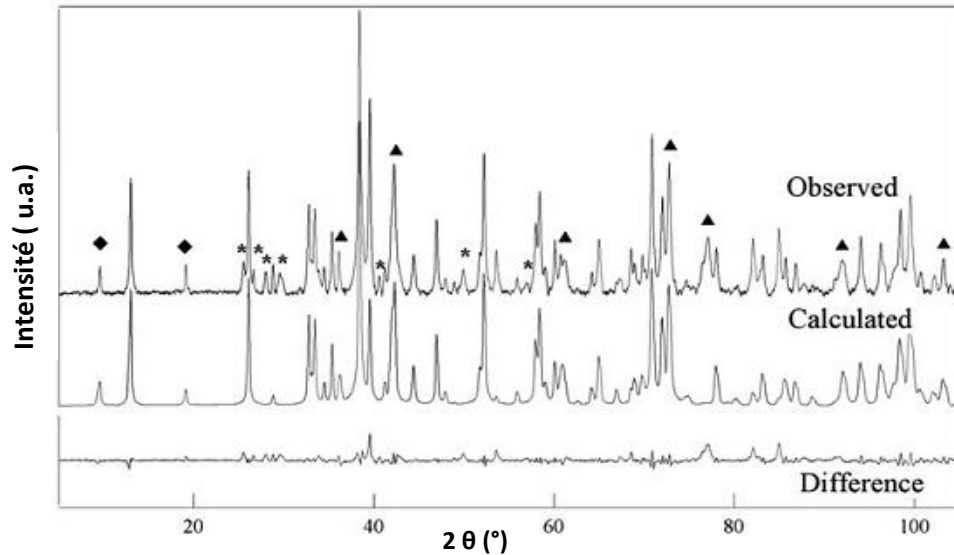


Figure I. 13. : *Pics de DRX observé/ calculé, du mélange 2Ti+Sn+C traité par HIP dans le conteneur en acier. Présence de  $Ti_2SnC$  (non indexée),  $Ti_3SnC_2$  (◆),  $TiC$  (▲) impuretés [ $Fe_3Sn_2$ ,  $Fe_2Sn$  (\*)]. (Région 1 : Coeur de l'échantillon)*

A partir des analyses EDSX, il a été supposé qu'il existe une phase inconnue qui correspondrait à la phase MAX 312 et dont les pics de diffraction existeraient dans ce diagramme de DRX. Pour évaluer cette hypothèse, les pics de DRX ont été affinés en utilisant le logiciel MAUD<sup>[57]</sup> en supposant la présence d'un mélange de  $Ti_2SnC$ ,  $TiC$  et d'une hypothétique phase MAX  $Ti_3SnC_2$  dont le groupe d'espace serait  $P6_3/mmc$ .

Malgré le fait que les conditions réelles ne soient pas remplies pour effectuer une analyse de Rietveld, l'échantillon n'étant pas broyé pour obtenir une poudre, le modèle calculé dans ces conditions est en assez bon accord avec l'expérience. [L'échantillon a été délibérément maintenu dans son aspect compact afin de l'utiliser ultérieurement pour effectuer des observations par microscopie électronique à transmission (MET)],

En effet, pour le volume sondé, l'analyse donne une composition d'environ :

- ✓ 92% de  $Ti_2SnC$ ,
- ✓ 5% de  $Ti_3SnC_2$  et
- ✓ 3% de  $TiC$ .

Les paramètres de maille trouvés pour la phase  $Ti_2SnC$  et pour la nouvelle phase  $Ti_3SnC_2$  sont comme suit.

### ***1.3.2.1. Pour la phase 211 Ti<sub>2</sub>SnC***

✓  $a = 3,16650\text{Å}$ ,  $c = 13,71230\text{Å}$ , valeurs légèrement différentes de celles obtenues par Jeitschko et Nowotny<sup>[31]</sup> en 1967 et qui sont :

✓  $a = 3,18600\text{Å}$ ,  $c = 13,63000\text{Å}$

et obtenues plus récemment en 1998, par Vincent et al.<sup>[52]</sup>, qui ont trouvé :

✓  $a = 3,16265\text{Å}$ ,  $c = 13,67890\text{Å}$

En outre, Barsoum et ses collaborateurs.<sup>[6]-[51]</sup> trouvent, quant à eux en 1997 puis en 2000, les valeurs de paramètres suivants pour Ti<sub>2</sub>SnC :

✓  $a = 3,16350\text{Å}$ ,  $c = 13,67500\text{Å}$

### ***1.3.2.2. Pour la phase 312 Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub>***

Pour la phase MAX 312 nouvellement synthétisée<sup>[7]</sup> et pour laquelle l'analyse de Rietveld trouvait une quantité de 5% dans le volume sondé, les paramètres sont :

✓  $a = 3,136 \pm 0,001 \text{ Å}$  et  $c = 18,66 \pm 0,01 \text{ Å}$ .

Il conviendrait de souligner que les pics de diffraction attribués aux phases indésirables ont été exclus de l'ajustement de Rietveld, les pics de ces phases manquantes appartiennent au système Fe<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>, principalement Fe<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> et Fe<sub>2</sub>Sn.

Pour une meilleure détermination des paramètres de maille de la phase MAX 312, la partie externe de l'échantillon, (cf. figure I. 11.) donnant un rapport Ti/Sn proche de 3, a été exploitée par diffraction de rayons-X. En effet, les observations MEB et analyses EDSX ont montré que cette région (région 2, sur la figure I. 11.) ne contient pratiquement aucune trace de la phase MAX 211.

Le diagramme de diffraction des rayons-X relatif à cette région ainsi que son ajustement Rietveld est représenté ci-dessous, sur la figure I. 14.

La surface de l'échantillon n'étant pas plane, le spectre de DRX n'est pas parfaitement plat, le bruit de fond est donc plus important que celui du diagramme de la figure I. 13.

En revanche, il semblerait que les modèles, expérimental et calculé, des deux figures I. 13. et I. 14. donnant le dépouillement des analyses Rietveld dans les deux régions, sont en bon accord.

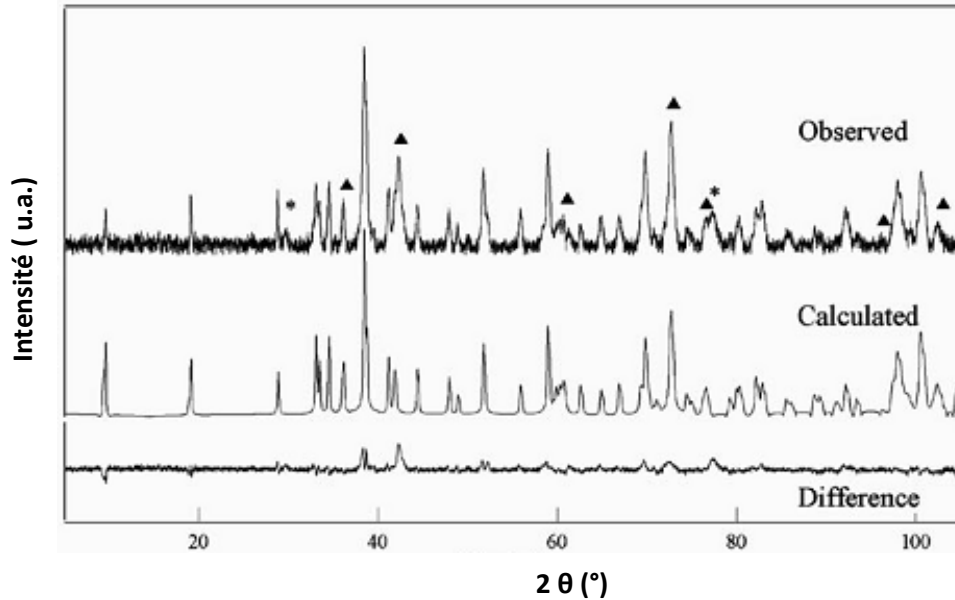


Figure I. 14. : *Pics de DRX observé/ calculé, du mélange 2Ti+Sn+C traité par HIP dans le conteneur en acier. Présence de  $Ti_3SnC_2$  (non indexée), TiC (▲), impuretés [ $Fe_3Sn_2$ ,  $Fe_2Sn$  (\*)]. (Région 2 : Périphérie de l'échantillon)*

De même que précédemment, les impuretés qui sont en quantité infime sont exclues de l'ajustement Rietveld. En négligeant donc ces phases minoritaires, le volume sondé est composé de :

- ✓ 78% de  $Ti_3SnC_2$  et
- ✓ 22% de TiC.

Les paramètres de maille de la phase MAX 312 sont évalués à :

- ✓  $a = 3,1366 \pm 0,0002 \text{ \AA}$  et  $c = 18,6500 \pm 0,0020 \text{ \AA}$

Ces valeurs, aux erreurs près, sont en accord avec celles citées ci-dessus et trouvées dans la région 1, soit au cœur de l'échantillon.

Dans les notations Wyckoff, il existe quatre sites non équivalents dans le système hexagonal de groupe d'espace  $P6_3/mmc$  pour les phases MAX 312 :

le premier site est :  $M_I$  en 2a,

le deuxième site est :  $M_{II}$  en 4f,

le troisième site est : A en 2b et

le quatrième site est : X en 4f.

Pour les atomes  $M_{II}$  et X, en position 4f, les valeurs idéales des deux paramètres internes  $z/c$  sont respectivement :

- ✓  $z/c = 1/8 = 0,125$  pour l'atome  $M_{II}$  et
- ✓  $z/c = 1/16 = 0,0625$  pour l'atome X.

En ce qui concerne l'analyse effectuée par Dubois et coll<sup>[7]</sup>, les atomes de la maille  $Ti_3SnC_2$  s'écartent de l'empilement idéal car il a été obtenu des rapports de paramètres  $z/c$  des atomes en positions 4f soient, les atomes Ti et C, qui diffèrent des valeurs idéales ci-dessus :

- ✓ Pour  $Ti_{II}$ ,  $z/c = 0,1204 \pm 0,0003$  et
- ✓ Pour C,  $z/c = 0,072 \pm 0,001$ .

Ce même comportement a déjà été observé dans les phases MAX<sup>[59]-[60]</sup>.

Les résultats de ce travail ont été acceptés et publiés au Journal of American Ceramic Society (JACE) en mars 2007<sup>[7]</sup>.

## **CHAPITRE II**

### **Détails Expérimentaux**

Ce chapitre portera sur le protocole expérimental ainsi que sur les techniques d'élaboration, d'analyse et de caractérisation, entrepris sur les poudres utilisées et les matériaux synthétisés dans notre investigation.

L'élaboration des phases MAX est généralement réalisée soit sous forme massive par des techniques de métallurgie des poudres comme dans le cas de notre présente étude ou sous forme de couches minces déposées dans des enceintes de dépôts physiques en phase vapeur.

Elle se poursuit par la caractérisation de la structure des matériaux élaborés à l'aide de la diffraction des rayons X, de la microscopie électronique en transmission (M. E. T.) et / ou à balayage (M. E. B. ), de la spectroscopie par dispersion en énergie des rayons-X (E. D. S. X. ) ou encore de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons.

Enfin, des études, aussi bien expérimentale que théorique, portant sur les propriétés mécaniques et électroniques des phases MAX sont réalisées.

De nos jours, l'industrie liée à la métallurgie des poudres métalliques et céramiques est en pleine expansion et ses domaines d'application sont de plus en plus nombreux, entre autres l'industrie automobile, biomédicale et aérospatiale. En effet, et dès le 20<sup>ème</sup> siècle, la métallurgie des poudres devait s'avérer être une technologie compétitive pour la production de pièces en grande série et à moindre coût du fait qu'elle consiste à travailler le métal sous forme pulvérulente au lieu de le fondre. En métallurgie classique, la fabrication d'une pièce se déroule en trois temps :

- ✓ La coulée du métal en fusion dans un moule
- ✓ Le refroidissement de la pièce obtenue
- ✓ La réalisation de la forme finale par usinage

Ce procédé utilise des températures dépassant parfois 1500°C. Cet inconvénient est ajouté à celui de l'hétérogénéité de la composition, de la taille trop grande des grains,....

En métallurgie des poudres, la procédure est toute autre. Elle consiste à :

- ✓ préparer la poudre ou le mélange dans les rapports stœchiométriques
- ✓ comprimer la poudre pure ou alliée
- ✓ procéder au traitement thermique (frittage) pour aboutir à la consolidation de la pièce

Les températures de frittage préconisées peuvent être de l'ordre de 3/4 de la température de fusion :

- ✓ du métal utilisé ou
- ✓ du métal le moins fusible dans le cas d'un alliage

En outre, les caractéristiques finales (phase, taille des grains,... ) de la pièce frittée, qui dépendent de celles de la poudre de départ, sont de mieux en mieux gérées par les techniques modernes.

L'une de ces techniques modernes, développée dans les années 80, est l'activation de la poudre par broyage mécanique ou à haute énergie (B. H. E.). En fait deux terminologies sont employées pour définir le broyage à haute énergie :

- On parle de "mécanosynthèse" (pour mechanical alloying), quand les poudres initiales sont de composition différente de celles d'arrivée
- On parle de mechanical milling dans le cas contraire où le broyage n'engendre pas de produits différents des réactifs.

Le broyage à haute énergie, qui consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30 microns) de plusieurs alliages afin de les incorporer, a été développée par J. S. Benjamin<sup>[61]</sup> de la société INCO Alloys International pour fabriquer des alliages dont la composition serait homogène.

Il ne s'agissait pas alors de nanomatériaux mais on a rapidement constaté que cette technique conviendrait parfaitement à leur production. Nous nous sommes donc orientés vers ce type de procédé visant à réduire la taille des grains tout en multipliant les surfaces réactives des poudres par le simple fait du co-broyage ou broyage mécanique.

Pour ce faire, le mélange des poudres natives utilisées sera homogénéisé, co-broyé puis, façonné par une presse de telle sorte à former des échantillons qui subiront ultérieurement les traitements thermiques par dilatométrie et par compression isostatique à chaud.

Dans le premier cas, il nous faudra des pastilles compactées aux dimensions du porte-échantillon du dilatomètre et dans le second, les poudres resteront pulvérulentes et seront compactées dans des conteneurs en acier ou en pyrex selon la nature des poudres utilisées, sous l'action d'une pression isostatique à chaud.

Les échantillons traités thermiquement seront préalablement préparés à subir des analyses telles que la diffraction des rayons – X, la microscopie électronique à balayage et les essais de nano dureté.

Pour cela, ils seront coupés à la scie diamantée, enrobés, polis et attaqués chimiquement si nécessaire.

## **II. 1. TECHNIQUES D'ELABORATION**

Les poudres de travail sont homogénéisées dans un Turbula, co-broyées dans l'enceinte d'un broyeur de type vibratoire, SPEX 8000.

Les poudres une fois co-broyées sont mises en forme par compaction :

- à froid dans une presse uniaxiale ou
- à chaud dans un four à pression isostatique

Les compacts produits à froid sont des pastilles de 1 à 2,5 mm de hauteur et un diamètre de 10 à 12 mm. Ces pastilles sont ensuite frittées dans un four par dilatométrie afin d'obtenir des renseignements tels que la température du début de frittage, les mécanismes réactionnels, ...

Les compacts obtenus à chaud sont déjà densifiés dans l'enceinte du four puisqu'ils subissent les effets simultanés de la température et de la pression.

Tous les produits frittés seront soumis ultérieurement aux techniques de caractérisation.

### **II. 1. 1. Préparation des échantillons**

#### ***II. 1. 1.1. Homogénéisation des poudres au Turbula***

Le mélangeur Turbula de type T2C a été utilisé afin d'homogénéiser les mélanges de poudres. Après avoir pesé les quantités stœchiométriques voulues, les différentes poudres sont introduites dans un flacon fixé sur le mélangeur. Ce dernier confère un mouvement de turbulence à la poudre permettant d'homogénéiser sa concentration. Le degré d'homogénéité du mélange dépend de la vitesse du mouvement et du degré de remplissage du flacon.

## ***II. 1. 1.2. Broyage à haute énergie***

Le broyage à haute énergie (ou B. H. E.) permet d'élaborer des poudres à grains manométriques avec une densité importante de défauts. Ces matériaux ont des propriétés physico-chimiques originales. En particulier, le fait que leur réactivité de surface puisse être modifiée par simple effet de broyage permet d'envisager l'amélioration, entre autres, de l'activité catalytique d'un matériau par ce procédé<sup>[62]</sup>.

Le broyage agit par chocs et/ou par frottement des billes sur la poudre, suivant le type de broyeur utilisé. Dans la gamme des broyeurs, existent ceux utilisés en industrie et ceux de laboratoire.

Un broyeur de type laboratoire utilise entre 1 et 10 grammes de poudre tandis qu'un broyeur de type industriel peut en utiliser jusqu'à une tonne. Il existe plusieurs types de broyeurs dont trois sont principalement utilisés en laboratoire :

### ***- Les broyeurs planétaires :***

Il en existe une large gamme dont celle de type FRITSCH pulvérisette P5 et P7, doté de jarres, pouvant contenir jusqu'à 10 billes de roulement de 1 à 2 cm de diamètre. Chaque jarre est en rotation sur son axe et fixée sur un plateau, lui-même en rotation inverse. Jarres et billes peuvent être en acier chromé, en agate,.... La vitesse de rotation du plateau peut varier de 50 à 360 tours / minute. L'énergie cinétique transmise à la poudre, suite à chaque collision, peut varier entre  $10 \times 10^{-3}$  et  $400 \times 10^{-3}$  J<sup>[63]</sup>. Pour éviter que l'échauffement ne soit trop important, les cycles de broyage sont interrompus par des périodes de repos. Le broyage peut durer de 24 à 100 heures.

### ***- Les broyeurs attriteurs :***

Ils utilisent jusqu'à 1000 billes de 0.2 à 1 cm de diamètre enfermées avec la poudre dans un caisson vertical. L'attrition est assurée par le mouvement rotatoire d'un tronc vertical fixé à l'axe et portant trois articulations transversales. Tronc et articulations sont des barres dont la matière est généralement en acier. Le broyage agit uniquement par frottements des billes sur la poudre et peut durer quelques heures.

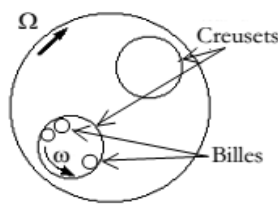
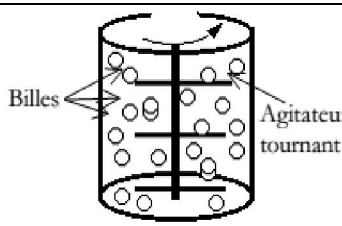
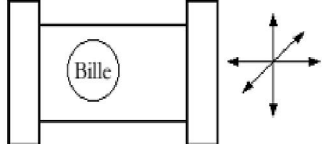
**- Les broyeurs vibratoires :**

✓ L'un d'eux, appelé broyeur à vibrations verticales, fournit des vibrations grâce à une bille unique de 2 à 7 cm de diamètre qui vient frapper la poudre. Ce mouvement oscillatoire est assuré par un électroaimant du socle du broyeur. La durée moyenne des broyages est de l'ordre d'une semaine.

✓ L'autre broyeur vibratoire, celui même utilisé dans notre étude, est un SPEX 8000, de type Mixer / mill, son enceinte, de capacité d'environ 10 cm<sup>3</sup>, ainsi que les billes de roulement sont en acier chromé. Le spex 8000 confère à la poudre des mouvements oscillatoires dans les trois directions de l'espace. L'énergie cinétique transmise à la poudre, suite à chaque collision, est inférieure à 120 x 10<sup>-3</sup> J. L'enceinte du broyeur peut atteindre une température de 60°C pendant l'opération de broyage sachant que l'élévation locale de la température est inférieure à 200°C.

La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de 24 heures<sup>[63]</sup>. Le tableau II. 1. présente quelques données comparatives entre les trois types de broyeurs de laboratoire.

Tableau II. 1. : *Grandeurs caractéristiques des trois broyeurs de laboratoire* [64]

Types de broyeurs	Vitesse de collision des billes et de la poudre $V_{max}$ (m/s)	Fréquence de collision pour une bille $f$ (Hz)	Température moyenne du broyeur (°C)	Elévation locale de température calculée par Y. Chen <sup>[67]</sup> (°C)	Schémas des différents types de broyeurs
Planétaire P5	0.28 à 11.24	4.5 à 90.7	50 à 120	60 à 290	
Attriteur	0.01 à 0.8	/	150	< 1 pour 1 bille	
Spex 8000	≤ 3.9	200	60	< 200	

Les billes ainsi que les enceintes de ces broyeurs de laboratoire sont généralement en acier. Il est à noter que lors de toute opération de broyage, la contamination des poudres par des arrachements de billes ne peut être évitée. C'est ainsi que A. Y. Yermakov et al.<sup>[65]</sup>, en broyant un mélange de cuivre et de cobalt, ont détecté près de 11% de fer atomique après 16 heures de broyage dans un broyeur planétaire. En revanche, Y. Chen<sup>[67]</sup> en a détecté moins de 1% après 200 heures de broyage d'un mélange de nickel et de zirconium, dans un broyeur vibratoire.

Les matériaux issus du broyage peuvent échapper au champ des diagrammes d'équilibre habituels qui sont modifiés lorsque les grains sont de taille nanométrique ou inférieure. De plus, les cristallites obtenues présentent des joints de grains de dimension transversale importante soit, plusieurs distances inter atomiques, de densité faible et de module d'élasticité fortement abaissé<sup>[62]</sup>.

Lorsqu'on atteint la taille nanométrique, les propriétés mécaniques sont gérées par les déformations aux joints de grains entraînant un comportement superplastique empêchant les dislocations contenues à l'intérieur des grains de jouer leur rôle habituel.

La caractéristique essentielle du broyage à haute énergie est de permettre l'obtention de solutions solides hors - équilibre directement à l'état cristallin.

En revanche, l'une des limitations de cette technique réside dans la contamination des poudres :

- ✓ par l'atmosphère présente au sein du broyeur et / ou
- ✓ par les arrachements des particules de la matière constitutive des billes ainsi que des parois du conteneur.

Pour restreindre la contamination par l'atmosphère, il est conseillé de procéder à la fermeture du broyeur en boîte à gants, sous atmosphère non réactive, l'argon est généralement utilisé.

Dès le premier broyage, les billes ainsi que les parois du conteneur se tapissent de la poudre de travail. Pour pallier à la contamination de celle-ci par la matière constitutive des billes et du conteneur, il suffit de prévoir une première opération de broyage qui servira à enrober les billes et les parois du broyeur de la poudre de travail.

Le broyage agit par chocs et / ou par frottements des billes lors du contact de celles-ci avec la poudre. La majeure partie de l'énergie cinétique des billes, transmise alors à la poudre, se transforme aussitôt en chaleur.

Le broyage des matériaux correspond à un mécanisme de déformation à grande vitesse, environ  $10^3$  à  $10^4$  m s<sup>-1</sup>. Ceci entraîne un processus répété de fracture et de soudure qui engendre dans un premier temps, la naissance d'une structure lamellaire puis dans un deuxième temps, l'apparition de grains nanométriques<sup>[62]</sup>.

Ce processus se développe en trois phases :

- Lors de la première étape, le diamètre moyen des grains est supérieur à 25 nm, la structure présente une déformation inhomogène formée de bandes de déformation à forte densité de dislocation, intercalées de bandes peu affectées. Un palier est atteint dès lors que la densité des dislocations est suffisamment élevée pour entraîner une annihilation mutuelle.
- A ce stade, qui correspond à un diamètre moyen des grains inférieur à 25nm, les dislocations se sont réorganisées en parois, séparant les sous - grains faiblement désorientés : cette sous - structure est déjà à l'échelle nanométrique<sup>[63]</sup>.
- A ce stade, la taille de la structure est suffisamment faible ce qui augmente les glissements aux joints de grains. Au niveau de ces derniers apparaissent des vides de dimension nanométrique amorçant des ruptures suivies de soudures sur les surfaces vierges ainsi libérées.

Depuis les années 80, on a bien réalisé que le broyage à haute énergie (B. H. E.) contribuerait à l'élaboration de nouveaux matériaux par voie mécano chimique dite mécano synthèse<sup>[66]</sup> offrant de multiples possibilités telles que :

- allier les métaux en dessous de leur limite de solubilité mutuelle sans avoir à les fondre.
- élaborer des structures hors - équilibre
- élaborer des matériaux nano structurés (alliages, intermétalliques, céramiques,...)
- former des quasi -cristaux<sup>[68]</sup>
- former des composés amorphes

Ainsi, si la technique de B. H. E. permet d'élaborer un éventail de matériaux dont la complexité contraste avec la simplicité et la rapidité de mise en œuvre de la technique, il est à noter que les rendements demeurent relativement faibles du fait que l'ensemble des paramètres mis en jeu ne sont toujours pas parfaitement maîtrisés<sup>[69]</sup>. Certains de ces paramètres sont relatifs aux poudres à broyer, d'autres au broyeur lui-même.

En ce qui concerne l'enceinte du broyeur, nous pouvons constater que :

- La dureté du matériau constitutif du conteneur affecte la puissance de choc par un facteur d'efficacité. Plus le matériau est dur, plus le transfert de choc est efficace. Toutefois il arrive que les parois s'abrasent ce qui entraîne une contamination des poudres.
- Le rapport nombre de billes / masse de poudre est un paramètre explicitement relié à la fréquence de choc
- La masse des billes est un paramètre influençant la puissance des chocs.

Pour ce qui est de la nature de la poudre à broyer, sa dureté relative par rapport à celle des billes et des parois du conteneur va affecter la taille finale des cristallites.

Un paramètre à ne pas négliger aussi est la nature des gaz sur le produit final même si ces gaz sont réputés neutres par rapport aux poudres broyées.

Pour le broyeur utilisé dans notre investigation, un programmeur permet de régler les cycles de broyage avec des séquences de pause et de reprise, automatiques.

L'échantillon est principalement broyé grâce aux chocs répétés à haute énergie des billes entre elles et également par frictions ou par collisions entre les billes et les parois de la jarre, quand la vitesse est suffisamment élevée : c'est le broyage par effet de choc. Cette opération de broyage a pour effet de réduire les agglomérats tout en augmentant les surfaces de contact entre les grains.

Le rapport de la masse des billes sur celle de la poudre doit être respecté tout au long de l'expérimentation sur un mélange donné car travailler dans des conditions reproductibles permet des résultats comparatifs.

Pour notre étude, nous avons utilisé des poudres de titane, d'étain et de carbone dans les rapports stœchiométriques respectifs pris en pourcentage atomique :

- 3Ti:1Sn:2C pour le mélange sans fer et
- 3Ti:1Sn:2C:10%Fe

Le broyage des mélanges est réalisé dans un rapport de masse de billes et masse de poudre de 8:1.

## **II. 1. 2. Elaboration du matériau**

### ***II. 1. 2.1. Compression uniaxiale à froid***

Avant de procéder aux différents traitements thermiques, les poudres sont mises en forme par compression. La compression peut être réalisée à froid ou à chaud, à sec ou par voie humide, d'une façon uniaxiale, la pression est alors appliquée dans une seule direction, ou isostatique et dans ce cas la pression agit sur la poudre selon toutes les directions de l'espace.

Nous avons utilisé une presse hydraulique uniaxiale de type Material Test System (MTS-810), capable de développer une force de compression maximale d'une valeur de 100 kN et piloté par ordinateur. La poudre est introduite dans une matrice de 12 mm de diamètre et enfermée entre piston et contre piston. Le dispositif est placé entre les pannes de la presse. Sous l'action de la pression, les deux poinçons avancent l'un vers l'autre en comprimant la poudre.

Cette presse est également utilisée pour la réalisation des pastilles qui seront traitées dans le dilatomètre. A cet effet, les mélanges de poudre par prises de 1 à 1.5 g, sont compactés avec une vitesse de compaction de  $0.5 \text{ mm s}^{-1}$  et une force de compaction de 70 à 90 kN. Les pastilles cylindriques obtenues ont 12 mm de diamètre et une fourchette d'épaisseur allant de 1 à 2.5 mm.

Les pastilles seront traitées thermiquement afin d'étudier l'effet de la température sur la densification et d'aboutir à la formation éventuelle de phases.

### ***II. 1. 2.2. Compression isostatique à chaud***

La compression isostatique à chaud (C.I.C.) ou high isostatic pressing (H.I.P.) est utilisée pour densifier des poudres pulvérulentes ou préalablement compactées. L'échantillon est enfermé dans une capsule étanche scellée sous vide ou sous atmosphère inerte selon le cas. L'ensemble est introduit dans l'enceinte du four où il y

est soumis à l'action simultanée de la pression et de la température. La pression est dite isostatique car elle est développée par la pressurisation d'un gaz qui peut être de l'argon ou de l'azote et agit sur l'échantillon selon les trois directions de l'espace.

La pression et la température peuvent y atteindre respectivement 2000 bars et 2000°C.

Pendant que la température est produite par un résistor en graphite, alimenté par un courant maximal de 140A, un compresseur comprime l'argon injecté dans l'enceinte de la presse isostatique.

La figure II.1. représente le schéma de principe du four isostatique à chaud.

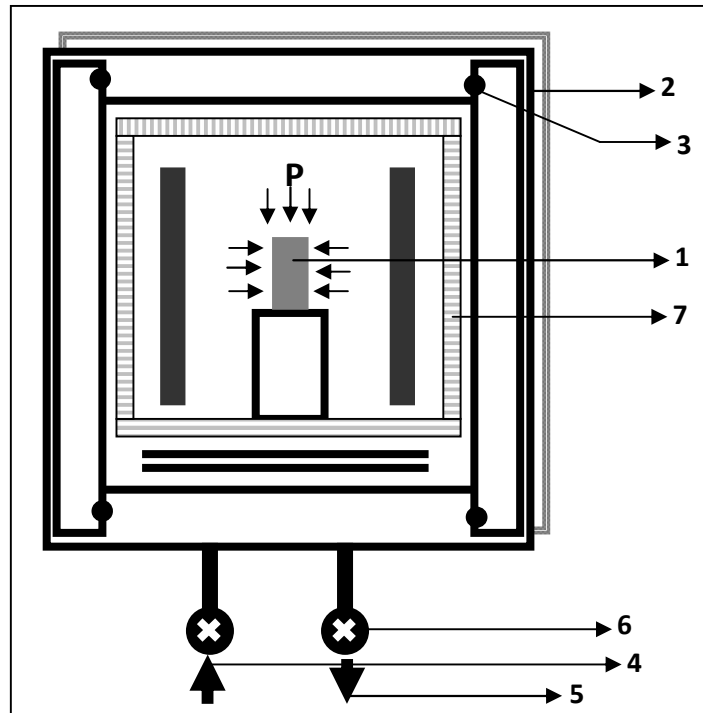


Figure II. 1. : Schéma de l'enceinte du four HIP

- ✓ L'échantillon est enfermé dans une capsule (1) scellée sous vide et placée dans l'enceinte au centre du résistor.
- ✓ Le tout est enfermé à l'intérieur du four (2). Dans la zone chaude du four, deux thermocouples Tungstène/Tungstène-Rhénium sont utilisés pour la régulation et l'enregistrement instantanés de la température.
- ✓ L'étanchéité est assurée par des joints (3) pour haute pression

- ✓ L'arrivée (4) et la sortie (5) d'argon sont assurées par deux électrovannes situées sous le four (6).
- ✓ Le refroidissement du système est géré par un serpentin d'eau
- ✓ Trois thermocouples contrôlant les températures des deux obturateurs et de la paroi du four sont reliés au circuit d'alarme dont les seuils sont gérés par trois programmeurs de type Eurotherm 94.
- ✓ L'isolation thermique est maintenue par des membranes fibreuses empilées et retenues par une cloche métallique amovible (7).
- ✓ Les cycles de pression et de température sont contrôlés par deux programmeurs de type Eurotherm 902 P.

Le tout est piloté par un automate veillant au bon déroulement des opérations. En cas de défaillance d'une étape ou d'un mauvais fonctionnement le système d'alarme, signalant l'erreur survenue, est déclenché par l'automate et l'arrêt immédiat de la machine est actionné en cas de danger.

Contrairement au frittage, la compression isostatique à chaud permet de densifier à plus basse température limitant ainsi le grossissement des grains, d'où son intérêt pour élaborer des matériaux nanocristallins<sup>[70]</sup>.

La technique de pressage isostatique, en comprimant une poudre dans toutes les directions, évite l'hétérogénéité de compacité observée dans le pressage uniaxial et procure ainsi une meilleure densification.

Cette technique compacte et fritte simultanément. Il en résulte une accélération de la densification et/ou une température de frittage plus basse. Aussi, permet-elle de fritter des matériaux durs difficiles à compacter. Cette technique permet d'obtenir en une seule opération des pièces à la cote définitive. Elle permet aussi d'améliorer la densification des échantillons en facilitant la fermeture des pores entre les grains. La poudre de départ doit être fine et avoir subi un dégazage préalable poussé.

A l'origine, cette technique était utilisée en fonderie pour assembler des pièces par soudage – diffusion. Actuellement, elle est utilisée pour la réalisation de pièces à partir de poudres introduites dans des capsules, des moules ou dans des conteneurs

étanches. L'enceinte HIP peut servir aussi à tout procédé nécessitant l'action simultanée d'une pression et d'une température, on peut citer entre autres applications :

- ✓ Le retraitement des pièces endommagées par fluage - fatigue
- ✓ La nitruration de pièces massives ou pulvérulentes
- ✓ La synthèse par combustion auto propagée ou Self High Synthesis (SHS)
- ✓ L'assemblage par brasage – diffusion

Cette technique permet une densification très rapide du matériau et minimise la croissance des grains. Cependant elle est difficilement utilisable à l'échelle industrielle vu les coûts élevés des fours ainsi que leur mauvaise adaptation à une production en continu, le pressage devant s'effectuer sous vide ou bien sous atmosphère inerte. En revanche, la compression isostatique à chaud ou HIP est une technique abondamment utilisée pour le frittage des phases MAX<sup>[71]-[72]</sup>.

L'échantillon à traiter se présentant sous forme de poudre, il est évident que cette dernière doit être enfermée dans une capsule avant son introduction dans l'enceinte du four à HIP. Pour cela, le choix du matériau constituant la capsule ainsi que la procédure de remplissage et de fermeture de celle-ci est primordiale pour l'obtention de la pièce finale.

La nature et les caractéristiques physico-chimiques de la capsule doivent permettre :

- ✓ la transmission isotrope de la pression à la poudre
- ✓ la répartition uniforme de la température au sein de la poudre

La préparation de la capsule comporte deux étapes principales qui sont :

- ✓ le remplissage
- ✓ le pompage.

Le remplissage de la capsule est une étape déterminante car s'il est mauvais, il entraînerait une densification non - uniforme. Afin d'y remédier, l'opération de remplissage pourrait être accompagnée d'un mouvement de vibration permettant le glissement des particules de poudre les unes par rapport aux autres pour conférer un empilement le plus compact possible à la poudre.

De plus, la matière constitutive de la capsule ne doit ni diffuser dans la poudre ni réagir chimiquement avec elle faute de quoi les résultats seraient erronés. Le mélange de poudre initiale peut être introduit dans un tube en pyrex scellé sous vide par exemple, le tube serait placé alors dans le four à une température telle que le pyrex s'écoule, sans pour autant fondre. Le vide à l'intérieur le ferait se rétracter : une poche de pyrex envelopperait parfaitement le volume de poudre initiale<sup>[15]</sup>.

**- Mode opératoire :**

Pour la technique de compression isostatique à chaud (HIP), utilisée dans le cadre de notre étude, les échantillons sont d'abord préalablement introduits puis scellés sous vide dans une capsule en verre pyrex. En dessous et au dessus de l'échantillon, est introduit du verre pyrex en poudre. Le tout est enroulé dans une feuille de graphite préalablement aspergée de nitrure de bore BN. Le spray de BN faciliterait le démoulage après traitement thermique. L'ensemble capsule + feuille de graphite est introduit dans un conteneur lui-même en graphite selon la figure II. 2.

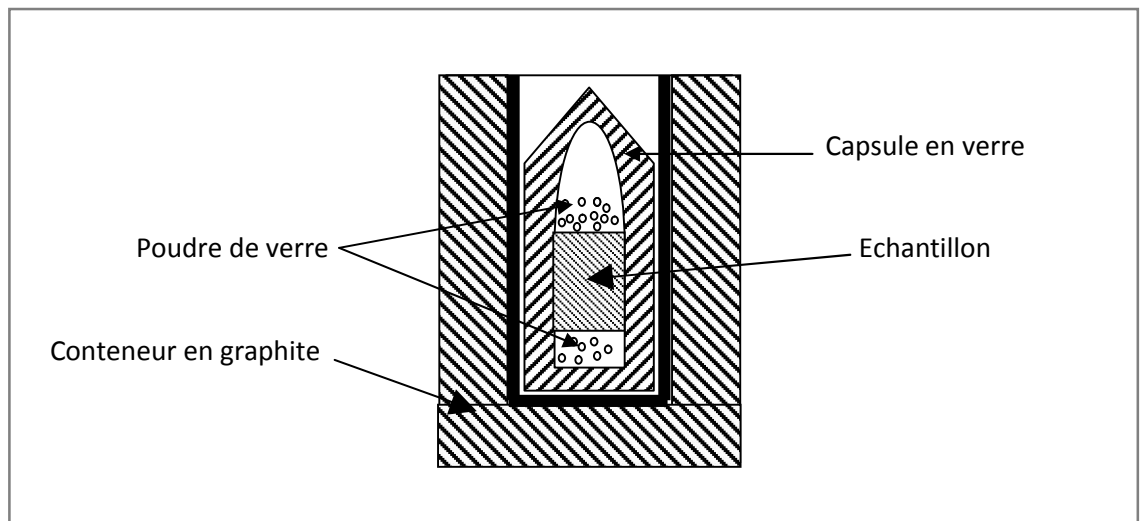


Figure II. 2. : Schéma de l'échantillon encapsulé

Les cycles de pression et température utilisés dans l'enceinte du four HIP sont comme suit pour la synthèse des phases MAX  $Ti_2SnC$  et  $Ti_3SnC_2$ .

- Chauffage à 850°C avec une vitesse de chauffage de 5°C / min sous une pression atmosphérique d'argon pur,
- Maintien à 850°C pendant 1 heure en augmentant la pression d'argon de 0,5 MPa / min, jusqu'à 50 MPa,

- Une fois mis sous pression, le chauffage se poursuit jusqu'à 1150°C avec une vitesse de chauffage de 25°C / mn, la pressurisation continue jusqu'à 50 MPa,
- Maintien à 1150°C et sous la pression de 50 MPa<sup>[6]</sup> pendant 4 heures.
- Refroidissement à la température ambiante et à la pression atmosphérique

Les cycles de température et de pression sont respectivement représentés sur les figures II. 3. et II. 4. ci-dessous.

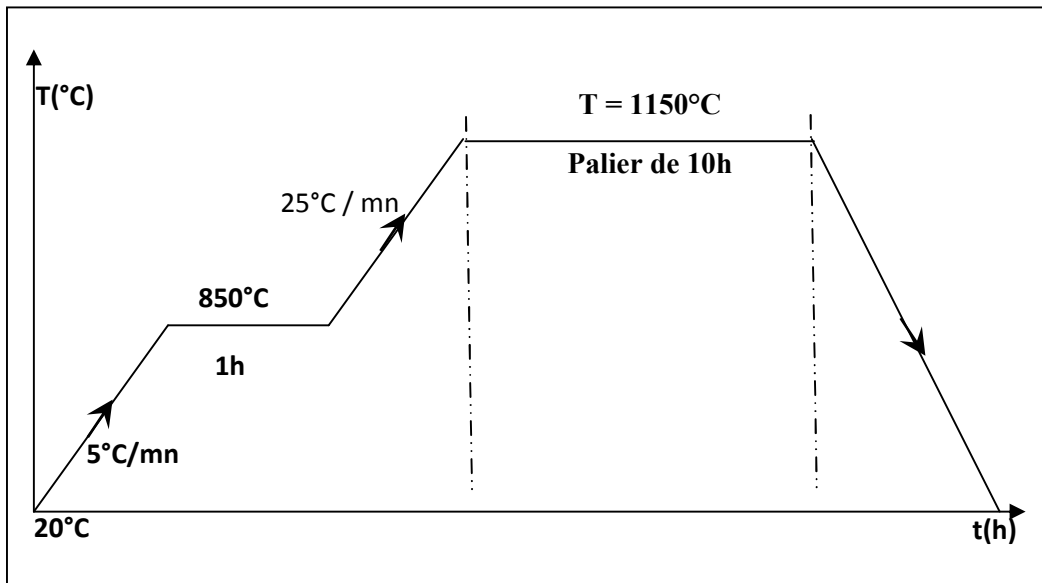


Figure II. 3. : Schéma du cycle de température pour le four HIP

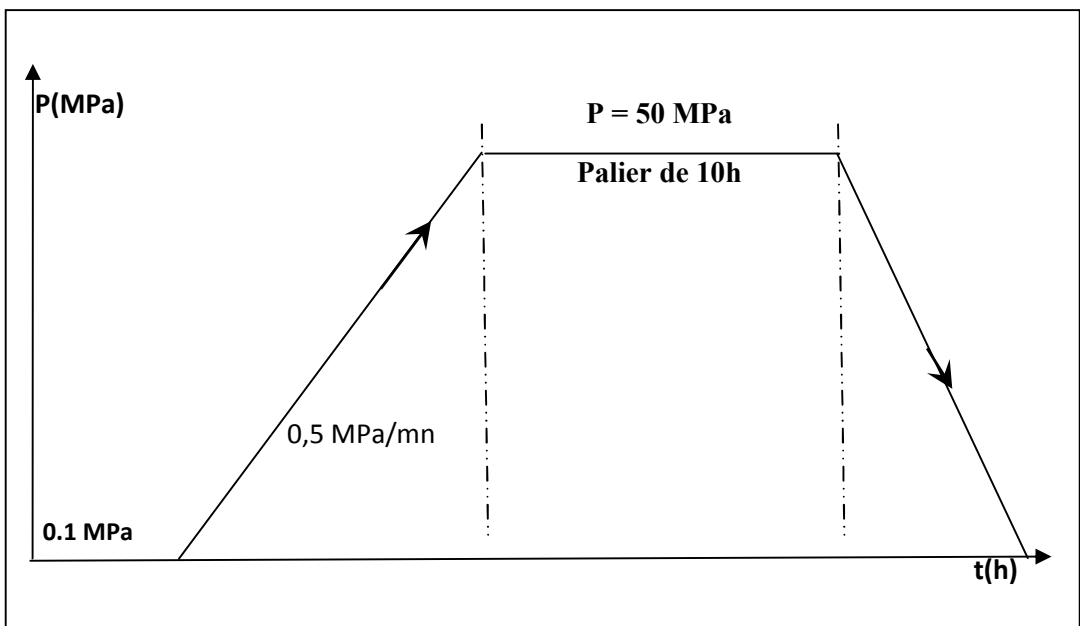


Figure II. 4. : Schéma du cycle de pression pour le four HIP

Les poudres préalablement broyées et compactées sont traitées thermiquement afin d'étudier l'effet de la température sur la densification et d'aboutir à la formation éventuelle de phases.

### ***II. 1. 2.3. Dilatométrie***

Le dilatomètre différentiel vertical SETERAM utilisé est muni d'un four à résistor en graphite allant de 20 à 1700°C, d'un circuit de refroidissement à eau et d'un circuit de gaz neutre (argon ou azote) pour éviter toute oxydation du résistor et de l'échantillon. Un système de pompage est assuré avant l'entrée des gaz neutres, ce qui a pour effet d'évacuer toutes les impuretés éventuelles en effectuant un vide d'environ  $2 \times 10^{-2}$  atmosphère.

Un thermocouple se trouvant dans l'enceinte du four permet de réguler la température. Un micro-ordinateur couplé au four, pilote celui-ci et permet de programmer les séquences du cycle de traitement thermique voulu.

Un programme de traitement des données enregistre les différentes variations dimensionnelles de l'échantillon, retrait ou dilatation, en suivant les mouvements du palpeur qui se présente sous la forme d'une tige verticale en alumine en contact avec l'échantillon.

Ces signaux, dérivés de la dilatation, ainsi que les températures leur correspondant sont enregistrés au cours du temps, permettant alors l'exploitation et le tracé des différentes courbes  $\Delta l = f(T)$  ou  $\Delta l = f(t)$ .

Notons que la température lue sur le thermo gramme est relative au thermocouple placé à proximité de l'échantillon et pourrait présenter un écart avec la température réelle de ce dernier, pour cela une correction fonction de la vitesse, de la forme

$$dT = b_0 + b_1 T + b_2 V + b_3 V^2,$$

avec les paramètres  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$ , calculés automatiquement par le programme Setsys-1750-TMA, est préconisée.

Il est essentiel de procéder à un "blanc" que l'on effectue sur les plaquettes d'alumine dans les mêmes conditions de cycle thermique qu'en présence de l'échantillon. Le logiciel fera la correction TMA en soustrayant la dilatation due à l'ensemble (plaquettes

+ porte échantillon). Ainsi, il restera la dilatation effective de l'échantillon. L'étude dilatométrique doit être conduite en assurant un débit permanent d'argon U afin de protéger les échantillons d'une éventuelle oxydation. Suite à une opération de vide primaire, l'ensemble (échantillon + palpeur) est porté à la température de consigne.

Une pastille, de 10 mm de diamètre et d'épaisseur initiale  $l_0$ , est placée entre deux plaquettes d'alumine, sur le porte échantillon du four. Après avoir baissé manuellement le palpeur lui-même en alumine au contact de l'ensemble (échantillon + plaquettes), une charge n'excédant pas les 50g est appliquée au palpeur. Cette charge aura pour effet de maintenir la stabilité de l'ensemble lors de son enfournement et sera annulée au déclenchement du cycle de température. Le dilatomètre permet d'effectuer des études à températures variable et / ou isotherme.

Pour la première, il s'agit de programmer le retour à la température ambiante juste après avoir atteint la température de consigne. Ceci dans le but de connaître les différents comportements du matériau à la montée en température, par exemple, repérer la température du début de retrait, les dilatations éventuelles,...

En revanche, dans la dilatométrie à température isotherme, un palier est maintenu une fois la température de consigne obtenue, ceci permettra l'étude des mécanismes réactionnels, la formation éventuelle de phases secondaires, ...

L'exploitation des résultats de cette technique est transmise au logiciel EXCELL qui traduira tous les événements, notamment la formation de phases, en permettant le tracé d'une courbe donnant les variations dimensionnelles des échantillons en fonction de la température  $\Delta l/l_0 (\%) = f(T^\circ\text{C})$ .

**- Mode opératoire :**

Pour être introduite dans le porte échantillon de l'enceinte du dilatomètre, chaque pastille est ajustée à 10 mm de diamètre, pesée, son épaisseur soigneusement mesurée et notée  $l_0$ .

L'étude dilatométrique a été conduite avec un débit de 4,5 litres/heure d'argon U. Après l'opération de vide primaire, les échantillons sont portés à la température de 180°C

maintenus en palier de 15 mn. Durant ce palier la procédure de pompage est relancée et le vide à  $2 \times 10^{-2}$  atmosphère refait, ceci afin de mieux dégazer l'échantillon.

A ce stade, le cycle de consigne concernant nos échantillons peut être lancé. Une étude isotherme pour des températures allant de 510°C à 1200°C a été conduite, avec un palier d'une heure de façon à pouvoir déterminer les mécanismes de frittage. Les vitesses de montée et de descente étant fixées à 10°C / mn.

Les différentes températures sont 510, 670, 780, 1100 et 1200°C et le cycle établi pour toutes ces températures représenté sur la figure II. 5.

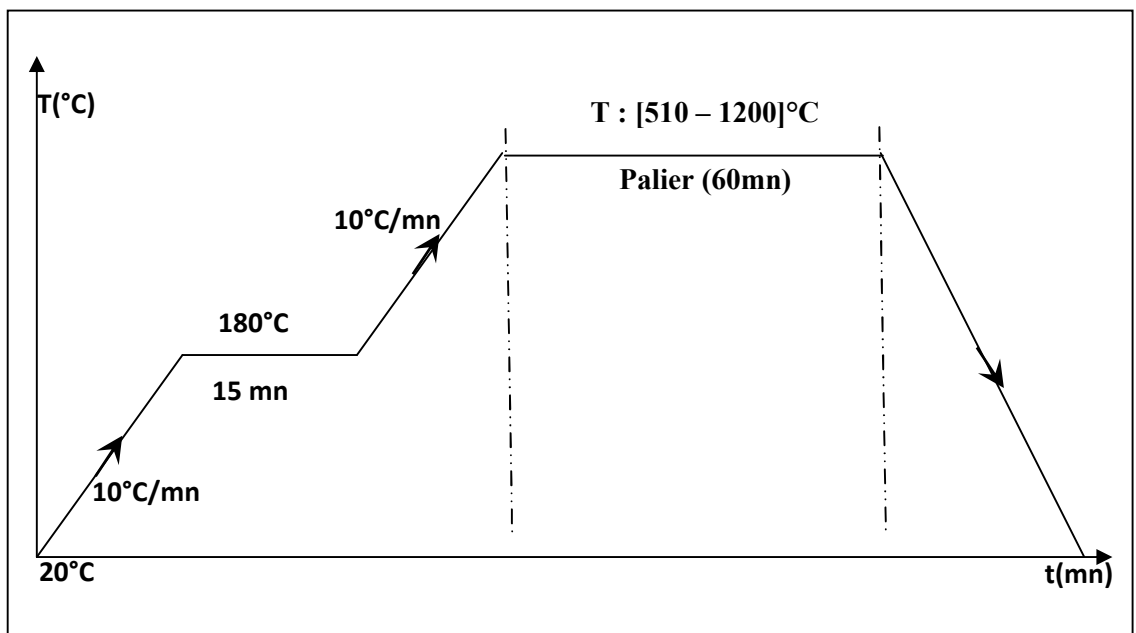


Figure II. 5. : *Schéma du cycle de traitement par dilatométrie*

Les données, pour chaque température étudiée, permettent le tracé des variations dimensionnelles en fonction de la température; au cours de la formation des phases MAX.

Généralement, la température de frittage préconisée est de l'ordre des 2/3 ou 3/4 de la température de fusion<sup>[73]</sup> :

- du matériau à fritter;
- ou de l'espèce la moins fusible si on est en présence d'un binaire

Néanmoins, le choix des cycles de température doit être adapté à la microstructure que l'on désire obtenir. Ainsi, pour avoir une pièce poreuse, on doit passer par des cycles lents à basse température. En revanche, l'obtention d'une pièce très dense passerait par des cycles rapides<sup>[74]</sup>. La température et le temps de frittage ont un effet similaire sur le frittage en ce sens que, plus la température est supérieure à celle de formation de la phase liquide, plus le matériau sera dense en un temps plus court<sup>[74]</sup>.

L'atmosphère de frittage a une influence considérable sur les métaux et les non-oxydes. Son but essentiel est de préserver les échantillons contre toute réaction chimique avec l'oxygène et la vapeur d'eau résiduels<sup>[75]</sup>. L'utilisation de l'Argon pur ne réduit pas les films d'oxydes existants mais procure une protection passive empêchant ainsi les agents oxydants tels que la vapeur d'eau et l'oxygène de créer une autre pellicule d'oxyde autour des grains<sup>[75]</sup>.

Les grains de poudre des métaux courants sont généralement couverts d'une couche, au moins mono moléculaire, d'oxyde. Pour faciliter et permettre les mouvements d'atomes qui vont créer des liaisons entre les grains, il faut décomposer ces oxydes. Pour ce faire, il suffit d'opérer en atmosphère réductrice ou alors dans un très bon vide.

Récemment, pour compenser la vapeur d'eau et le gaz carbonique produits dans les pièces, des mélanges d'azote et d'hydrogène avec de légères additions de méthane ont été employées<sup>[15]</sup>.

La granulométrie et la forme des grains sont aussi des paramètres à ne pas négliger. Si une poudre est constituée de grains sphériques de mêmes dimensions, la porosité serait élevée. Par contre, l'emploi d'une granulométrie large entraînerait moins de "vides", mais encore faut il que les grains soient bien en contact.

L'emploi d'une répartition granulométrique convenable<sup>[76]</sup> permet d'améliorer la densité en cru et d'augmenter le nombre de points de contact entre grains. Par ailleurs, la finesse de la poudre permet de densifier le produit à plus basse température et plus fortement. La porosité totale minimale, après frittage, est de 25% pour une poudre grossière et de 10% pour une poudre fine, selon Dawihi, Kieffer et Goetzel<sup>[77]-[78]-[79]</sup>.

Cependant, une conséquence pratique immédiate est que, pour obtenir un retrait donné en un temps fixé, la température dite "de frittage" nécessaire variera en sens inverse du diamètre des grains de poudre puisqu'une poudre fine présente une surface très élevée

donc une énergie de surface beaucoup plus importante, à volume égal<sup>[76]</sup>. Pour un diamètre moyen de 20nm (soit  $200\text{Å}^\circ$ ), on obtient à  $150^\circ\text{C}$ , des retraits voisins de ceux que l'on peut obtenir à  $1000^\circ\text{C}$  avec une poudre ordinaire de taille de grains de l'ordre de 0.1mm (soit  $10^{+6}\text{Å}^\circ$ )<sup>[76]</sup>.

## II. 2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Tous les mélanges des poudres de départ ont été analysés par diffraction de rayons-X afin de vérifier si les poudres utilisées sont pures (en tenant compte du seuil de détection de l'appareil utilisé) et si aucune réaction ne s'est produite lors du co-broyage (cf. **Annexe A**). En outre, la diffraction des rayons X nous permet aussi de mesurer la taille des cristallites et le taux des microdéformations occasionnés par le cobroyage.

La diffraction des rayons-X (cf. **Annexe B**) est effectuée aussi sur les échantillons après traitement thermique cette fois, pour constater l'apparition ou pas de phases nouvelles ainsi que la disparition ou pas des pics des poudres natives.

La microscopie électronique à balayage (cf. **Annexe C**) conforte la technique de diffraction de rayons-X en ce sens qu'elle donne des images de microstructures et montrent la morphologie des échantillons, la forme et les contours des particules.

Des analyses locales par dispersion d'énergie (EDS-X) sont également possibles et donne une estimation numérique (pourcentage) ou graphique (cartographie), de la composition des différents éléments contenus dans la zone sondée, ainsi qu'une composition globale de la région considérée.

La densimétrie permet d'estimer le taux de porosité totale (fermée + ouverte) dans l'échantillon et ainsi d'accéder au taux de densification. La pycnométrie à mercure obéit au principe d'Archimède.

La technique de nano indentation est utilisée pour la détermination de la dureté intrinsèque et du module d'élasticité des différentes phases constitutives du matériau à tester, comme il est le cas dans notre échantillon multi phasé.

## II. 2. 1. Préparation des échantillons

Afin de procéder aux différentes techniques de caractérisation de nos échantillons avant et après les traitements thermiques, une préparation de ceux-ci est nécessaire.

Après les traitements thermiques, les échantillons ont été analysés par diffraction de rayons-X pour détecter les pics des phases (DRX) éventuellement formées. Ces échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage (MEB) et les phases éventuelles quantifiées par EDSX.

Ces analyses ont été réalisées sur des surfaces préalablement propres et planes. Pour ce faire, les matériaux traités sont préparés à leur sortie de l'enceinte du four à CIC, selon le protocole suivant.

Tout d'abord, les échantillons ont été usinés afin de retirer la capsule en verre pyrex à l'intérieur de laquelle ils étaient enfermés. Suite à cela, ils ont été coupés en tranches à l'aide d'une meule diamantée.

Les échantillons ont ensuite été enrobés dans une résine conductrice afin de permettre les observations au MEB ainsi que les analyses EDSX.

Une opération de polissage a été entreprise, utilisant des papiers de carbure de silicium puis une finition avec une suspension diamantée de granulométrie 0.25 $\mu$ m.

Afin de produire une surface très plane et éviter tout écrouissage à l'échelle du grain qui serait du aux efforts mécaniques lors de l'abrasion, un polissage chimio-mécanique a été réalisé à l'aide d'une suspension neutre d'alumine de granulométrie nanométrique. Enfin, les échantillons sont lavés avec de l'acétone ou de l'éthanol puis séchés à l'azote.

## II. 2. 2. Diffraction des rayons-X

Cette technique<sup>[80]</sup> basée sur la relation de Bragg, permet notamment de comprendre comment sont organisés les atomes dans la matière.

Si on soumet un atome à un rayonnement électromagnétique, les électrons de l'atome peuvent diffuser élastiquement tout ou une partie du rayonnement, à la fréquence du rayonnement incident. La diffusion du rayonnement des électrons d'un seul atome conduit à des ondes d'amplitudes faibles, par contre la diffusion d'un ensemble

d'atomes entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. L'angle sous lequel une onde est diffractée par un cristal dépend de la structure cristalline et de la longueur d'onde de la radiation incidente<sup>[81],[82]</sup>.

L'échantillon est bombardé par un faisceau de rayons-X incident monochromatique ( $\lambda$ ), pour certaines valeurs de  $d_{hkl}$ , les intensités diffractées (ou les pics de diffraction) ne peuvent être observées que sous des angles de déviation bien définis : ce sont les pics du diffractogramme caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline.

La théorie de la diffraction de Bragg, s'appuyant sur la loi :

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

Avec

$n$  : ordre de diffraction,  $n \in \mathbb{N}^*$  ;

$h, k, l$  : indices de Miller, 1<sup>er</sup> entre eux ;

$d_{hkl}$  : distance interréticulaire entre les plans de la famille  $\{hkl\}$  ;

$\theta$  : angle de diffraction.

Le dépouillement du spectre expérimental en vue de la reconnaissance des phases en présence se fait par superposition des pics de ce spectre avec ceux répertoriés dans les tables de référence JCPDS. Les pics non indexés seront attribués à l'apparition de phases nouvelles inconnues. **(cf. Annexe B)**

L'identification des phases est sans conteste l'application la plus importante en diffraction des rayons X. Comme indiqué précédemment (cf. Loi de Bragg), il est possible d'identifier une phase grâce à la position des raies de son diffractogramme. En effet, sauf exception très rare, deux phases distinctes possèdent des diffractogrammes différents. L'identification de phases consiste alors à comparer le diffractogramme d'un échantillon d'origine inconnue (notamment la position des raies et leur intensité relative) à ceux des matériaux de référence du fichier JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Cette base de référence existant depuis 1968 a pris le nom de "International Center for Diffraction Data" (ICDD) en 1977 et gère un fichier (PDF pour Powder diffraction File) et contient environ 70 000 fiches en ce qui concerne les phases inorganiques.

### II. 2. 2.1. Appareil utilisé et mode opératoire

L'identification des phases par analyse radiocristallographique de nos poudres broyées ou de nos compacts traités, est effectuée grâce à un diffractomètre linéaire BRUKER D501-AXS GmbH advanced X-ray Solutions, à anticathode de Cuivre, couplé à un monochromateur arrière qui filtre la fluorescence et piloté par un ordinateur. La tension du générateur est fixée à 20 kV et le courant du filament à 40 mA.

Le goniomètre comporte un porte échantillon, un détecteur de rayons-X et un tube à rayons-X. Comme ce dernier est la partie la plus lourde, il est plus aisé de le garder fixe en ne faisant pivoter que le porte échantillon et le détecteur.

Le porte échantillon peut recevoir un matériau massif ou une poudre, il suffit que la face exposée au faisceau incident soit bien plane. Le porte échantillon peut prendre un mouvement de rotation ou rester fixe tout au long de l'analyse.

Le montage du goniomètre le plus utilisé est celui de Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ), pour satisfaire au principe de sa diffraction, l'échantillon tourne sur lui même avec une vitesse  $\theta$  tandis que le détecteur se déplace avec une vitesse  $2\theta$  sur un cercle centré sur l'échantillon. Le schéma d'un montage Bragg-Brentano est présenté sur la figure II. 6.

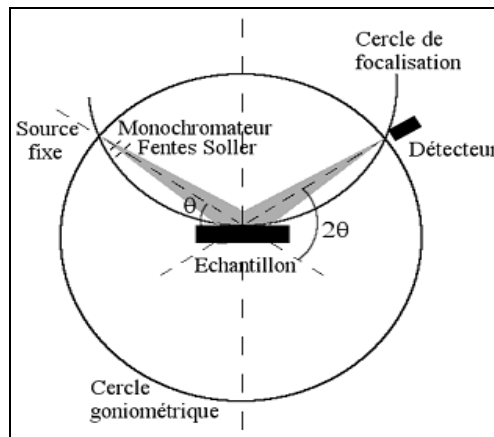


Figure II. 6. : *Montage Bragg – Brentano “ $\theta$ –  $2\theta$ ”*

Par ailleurs, la diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation, la valeur des paramètres de maille, .... (cf. **Annexe B**)

L'exploitation des profils de pics du diffractogramme conduit à l'évaluation de la taille des cristallites d'une poudre ainsi qu'aux microdéformations dues au mode de préparation de cette poudre ou aux différents traitements qu'elle aurait reçue, une opération de co-broyage par exemple. L'évaluation a lieu par simulation, en utilisant des fonctions mathématiques telles que Voigt ou pseudo-Voigt ou par la méthode intégrale.

Le dépouillement des spectres  $I = f(2\theta)$  donne l'intensité de chaque pic en fonction de chaque angle incident, avec :

$I$  : coups/seconde ou unité arbitraire (ua)

$2\theta$  : degrés ( $^{\circ}$ )

L'enregistrement du diffractogramme ne peut être correctement exploité qu'après un traitement réalisé à l'aide des logiciels tels que EVA, Ce traitement consiste à faire une extraction du fond continu (ou "background") et de l'influence de la raie  $K_{\alpha 2}$  du cuivre, sur la courbe expérimentale. Aussi, et afin de pouvoir mieux comparer les pics entre eux, une normalisation de leur intensité est réalisée. La normalisation se fait par rapport à l'intensité du pic le plus intense (**cf. Annexe B**).

Les paramètres d'analyse utilisés dans notre étude sont les suivants :

- Intervalle de  $2\theta = 5^{\circ}$  à  $2\theta = 90^{\circ}$ ,
- pas de  $0,02^{\circ}$  et,
- un temps d'exposition de 5 s / pas.

### II. 2. 3. Microscopie électronique à balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie de la surface des échantillons massifs. Cette observation donne l'impression d'une vision en relief avec, entre autres :

- ✓ un pouvoir de résolution latérale de l'ordre de 3 à 10 nm
- ✓ un grandissement efficace de 10 000 à 40 000

- ✓ une profondeur de champ allant de plusieurs centimètres à faible grandissement à quelques micromètres au grandissement maximal.

La Microscopie Electronique à Balayage est une technique <sup>[83]</sup> fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergeant de la surface de l'échantillon sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires, provenant du filament du MEB, qui balaie la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieure à 5 nm et une grande profondeur de champ.

L'interaction entre les électrons incidents du filament et l'échantillon entraîne l'émission d'électrons (secondaires, rétrodiffusés et Auger) ou de photons (cf. **Annexe C**).

Par couplage du MEB à un système d'analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDSX), il est également possible, partant d'autres types de contrastes issus des interactions électrons-matière, d'obtenir des observations complémentaires (analytiques, cristallographiques,...) sur la surface observée.

Par EDSX (Energy Dispersion of X-rays Spectroscopy), une estimation de la répartition des éléments contenus dans un échantillon peut être obtenue sous forme de cartographie.

### ***II. 2. 3.1. Appareil utilisé et mode opératoire***

L'appareil utilisé pour les observations ainsi que les quantifications est de type JEOL-5600 LV, à filament de tungstène, piloté par un micro ordinateur et équipé d'un dispositif d'analyse de spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDXS : Energy Dispersion of X-rays Spectroscopy) OXFORD Link Isis 300.

Des observations topographiques et chimiques ont été effectuées au cours de cette étude. Pour l'observation en coupe, les échantillons pulvérulents ont été enrobés dans une résine phénolique conductrice à base de cuivre, puis polis à l'aide de disques abrasifs en carbure de silicium (SiC).

Les microstructures de nos échantillons ont été observées par MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés sous une tension d'accélération de 20kV. Des analyses ponctuelles ont été effectuées par dispersion d'énergie (EDSX).

## II. 2. 4. Pycnométrie à mercure

Cette technique est très délicate à réaliser vu la toxicité du mercure, l'expérience doit se dérouler sous une hotte aspirante avec une tenue appropriée. Il est nécessaire de contrôler la température de la salle car la masse volumique du mercure est très sensible aux variations de la température ambiante. Une balance donnant une précision de 0.1mg est utilisée pour cette expérience. Par pesée, il s'agit de déterminer successivement et selon le schéma de la figure II. 7.

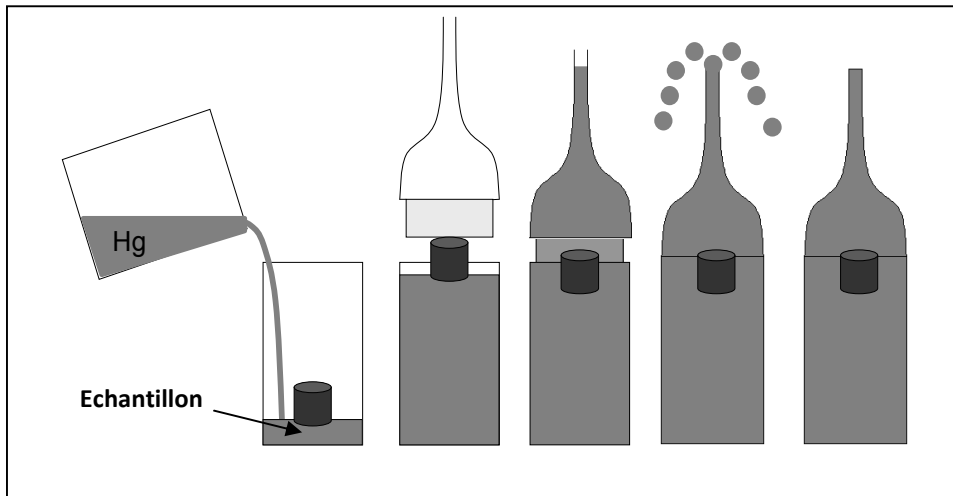


Figure II. 7. : Schéma principe de la pycnométrie à mercure

La formule suivante donnera la masse volumique apparente de l'échantillon concerné.

$$\rho_{\text{échantillon}} = \frac{\rho_{\text{Hg}} \times (M_s - M_o)}{(M_l - M_o) - (M_{sl} - M_s)}$$

où:

$M_o$  : masse du pycnomètre à vide

$M_s$  : masse du (pycnomètre + échantillon)

$M_l$  : masse du (pycnomètre + mercure)

$M_{sl}$  : masse du (pycnomètre + mercure + échantillon)

La pycnométrie à mercure obéit au principe d'Archimède et le rapport entre la masse volumique apparente calculée par pycnométrie à mercure ( $\rho_{\text{échantillon}}$ ) et la masse volumique théorique de l'échantillon n'est autre que la densité relative de l'échantillon renfermant la porosité totale.

## II. 2. 5. Nano indentation

Un des moyens, le plus ancien et le moins difficile à mettre en œuvre pour caractériser mécaniquement un matériau, est l'indentation. Elle consiste à mesurer la capacité d'un matériau à s'opposer à la déformation créée par un poinçon (indenteur) qui vient s'appuyer à force constante sur sa surface. On parle aussi d'essai de dureté. Cet essai permet d'apprécier, dans une certaine mesure, la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion, la conservation du poli, la difficulté d'usinage, .... Il permet aussi d'apprécier la résistance des corps fragiles (carbures, composés intermétalliques, ...).

Des couplages multi physiques sont parfois mis en œuvre pour affiner la représentation et la compréhension du comportement des premières couches de surface des solides.

De nombreux progrès ont été faits au cours de ces dernières années, toutefois la demande de plus en plus élevée en termes d'élaboration et d'utilisation passe par une description de plus en plus fine et complète des propriétés de la matière.

Vers le milieu des années 1970, est apparue l'indentation à l'échelle nanométrique, ou nano-indentation, qui permet notamment de réaliser des mesures de dureté sur de plus faibles volumes de matière. En fait, en fonction de la charge utilisée, on peut distinguer trois techniques : la macro, la micro et la nano-indentation.

La gamme d'effort pour la macro-indentation est supérieure à quelques dizaines de newtons, pour la micro-indentation l'effort appliqué est compris entre 0,1 et une dizaine de newtons et pour la nano-indentation l'effort ou la charge est inférieure à 1N<sup>[84]</sup>.

En revanche, à une telle échelle, l'empreinte résiduelle n'est pas visible au microscope optique : il faut donc employer d'autres méthodes d'imagerie.

Les techniques classiques utilisent un microscope électronique à balayage (MEB) mais la méthode présente quelques inconvénients au niveau de sa mise en œuvre. Si le matériau étudié n'est pas un conducteur électrique, il faut auparavant déposer à la surface de l'échantillon une fine couche conductrice (généralement une couche d'or). L'échantillon est ensuite placé dans une enceinte où l'on fait le vide. La recherche de la zone d'indentation est donc souvent longue et fastidieuse.

Pour pallier à ces inconvénients, la société suisse CSEM Instruments<sup>[85]</sup> a cherché à associer la nano-indentation à une autre méthode d'imagerie. L'instrument qu'elle a développé, le Nano Hardness Tester (NHT), combine la tête de mesure de nano-

indentation avec un microscope à force atomique (AFM). Monté sur l'appareil comme un objectif standard, l'AFM est utilisable sur tout type de matériau, sans préparation préalable de l'échantillon. Le principe de la mesure est similaire à celui de l'indentation conventionnelle.

### ***II. 2. 5.1. Principe et appareillage***

La nano-indentation est une technique d'indentation instrumentée permettant la détermination des propriétés mécaniques locales des matériaux. Elle peut aussi bien être appliquée aux matériaux massifs qu'aux revêtements ou couches minces<sup>[84]-[86]</sup>.

La mesure par nano-indentation nécessite un appareillage très sensible et précis. En effet, elle consiste à appliquer et à contrôler des charges aussi faibles que quelques dizaines de micro-newtons ( $\mu\text{N}$ ) et jusqu'à quelques centaines de milli-newtons (mN) avec une précision au micro newton.

L'avantage de l'instrument de nano-indentation est sa capacité aussi à mesurer avec une résolution nanométrique, la profondeur de pénétration allant jusqu'à quelques dizaines de nanomètres avec une précision inférieure au nanomètre. Les indentations, à cette échelle permettent généralement d'évaluer les propriétés mécaniques des films minces, sans influence du support.

L'instrument peut être utilisé pour l'analyse d'une majorité de matériaux, notamment pour évaluer les procédés d'élaboration par CVD, PVD, ..., mais aussi des applications touchant le domaine des peintures, laques, vernis, couches ophtalmiques (sol-gel), microélectroniques, films cosmétiques, ...

Les substrats testés peuvent être durs ou mous : métaux, alliages métalliques, semi-conducteurs, verres, céramiques, revêtements réfractaires et polymères ou matériaux organiques<sup>[87]</sup>.

Le principe de la technique de nano indentation consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'une pointe appelée "indenteur" de géométrie connue dans un matériau dans le but d'obtenir ses propriétés élasto plastiques. Les mesures de nano indentation se font sur une très petite surface du matériau à tester.

Il s'agit d'appliquer sur cette surface un cycle de charge - décharge (loading - unloading) localisé et d'observer sa réponse, à la fois plastique et élastique.

En fait, lors d'une indentation, deux réponses sont attendues :

- La première, lors de laquelle la pointe enfoncée remonte, nous donne le module d'élasticité E ou module de Young
- La deuxième est rémanente et donne la dureté H du matériau

Les deux principales propriétés mesurées sont donc, la dureté "H" et le module élastique "E". Le modèle utilisé pour le calcul de ces grandeurs est celui développé par Oliver et Pharr<sup>[88]</sup>. Il s'agit du modèle le plus largement utilisé dans le domaine de la nano-indentation car il permet la mesure à l'échelle nanométrique locale. Ce modèle s'appuie sur la formule de Sneddon<sup>[89]</sup> (selon la norme NF notation ISO 14577-1).

Les indenteurs présentent des géométries différentes. Dans notre étude, nous nous intéressons à ceux, dont la pointe est de type "cône pyramidal" possédant trois ou quatre faces :

- pyramide à trois faces : Berkovich et Coin-cube,
- pyramide à quatre faces : Vickers et Knoop

L'indenteur utilisé pour notre étude est de type Berkovich de géométrie pyramidale à base triangulaire et dont la pointe possède un angle de  $115^{\circ}12'$  avec une variation possible de 7% (cf. figure II. 8.).

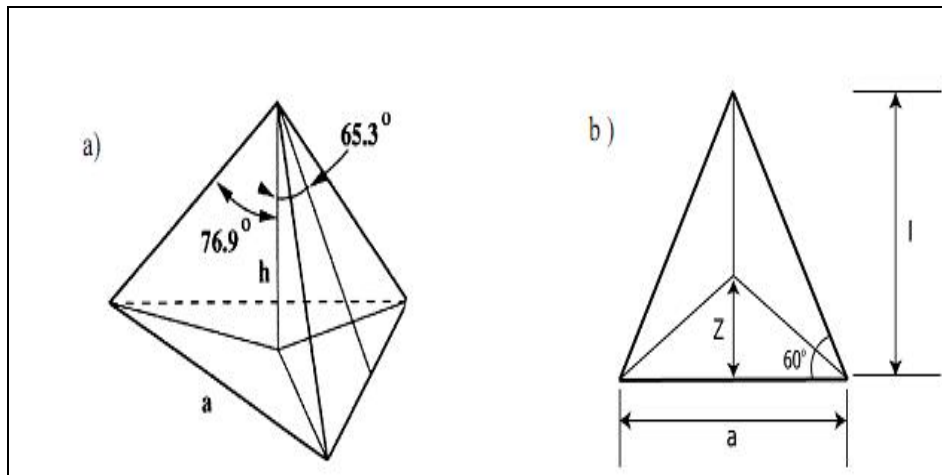


Figure II. 8. : *L'indenteur Berkovich*

*a) Image en 3D - b) L'aire projetée.*

La nature de l'indenteur est, dans la majorité des cas, en diamant, mais d'autres matériaux tels que le saphir peuvent être utilisés.

Le schéma suivant (cf. figure II. 9) donne un aperçu des composants de l'appareil nano hardness tester instrument, NHT - C.S.M. utilisé pour notre étude.

L'échantillon à caractériser est fixé avec une colle ou par bridage sur un porte-échantillon. L'indenteur servant à la caractérisation mécanique est fixé sur une colonne.

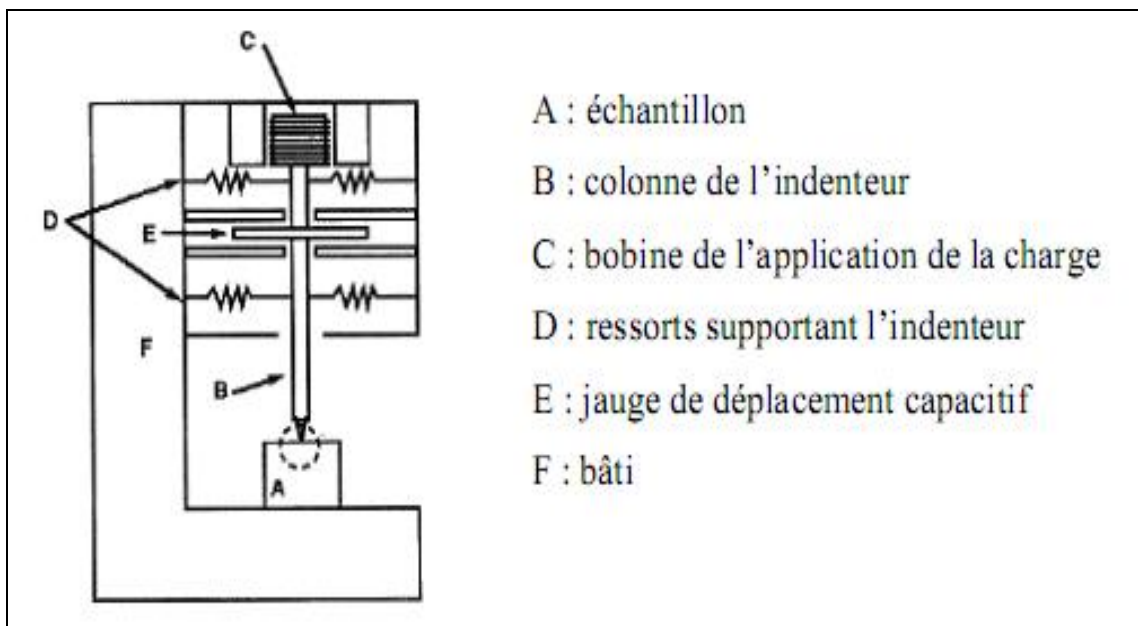


Figure II. 9. : Composants de l'appareil nano hardness instrument, CSM

### II. 2. 5.2. Exploitation mathématique de la méthode

L'augmentation de la charge appliquée entraîne la pénétration de l'indenteur dans le matériau qui subit des déformations.

Généralement, si "P" (ou F) est la charge appliquée sur une surface "A" du matériau, la dureté "H" sera obtenue par le quotient de ces deux grandeurs selon l'équation (1) :

$$H = \frac{P}{A} \dots\dots\dots (1)$$

Avec

P : charge appliquée

A : surface de contact projetée par la charge

La partie *a* de la figure II. 10. montre l'évolution de la surface lors des différentes étapes d'indentation et la partie *b* de la même figure en explique les variations de la courbe donnant la charge "P" (ou F) en fonction du déplacement "h" lors de ces différentes étapes.

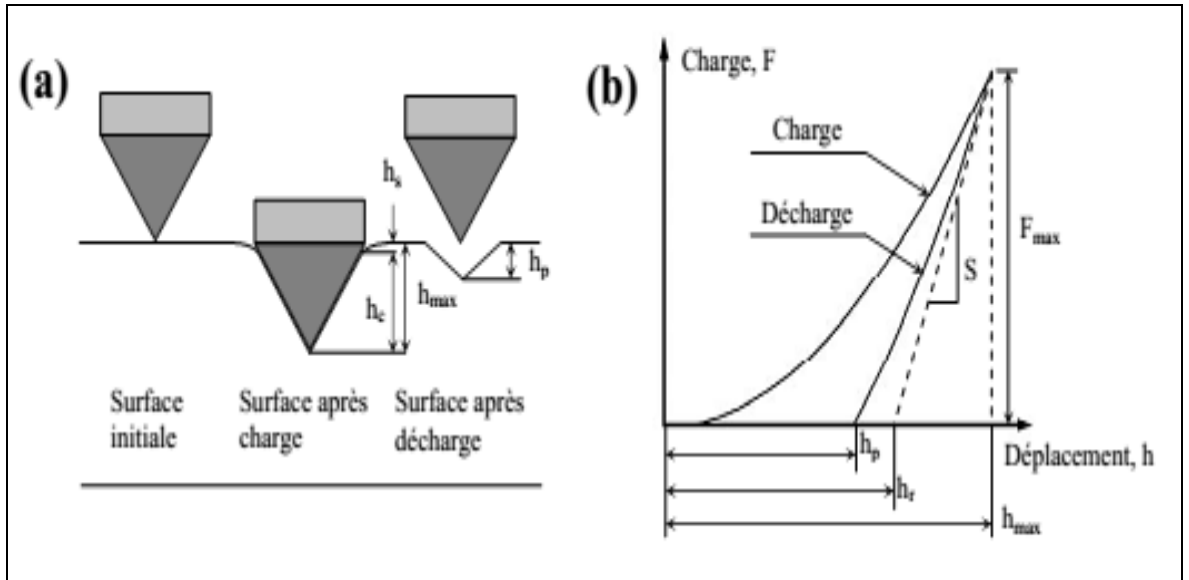


Figure II. 10. : Représentation schématique :  
 (a) : des étapes charge - décharge lors d'un essai d'indentation ;  
 (b) : d'une courbe effort - pénétration.

La figure II. 11. montre la forme générale d'une courbe charge (P) en fonction du déplacement (h) lors d'un cycle chargement - déchargement

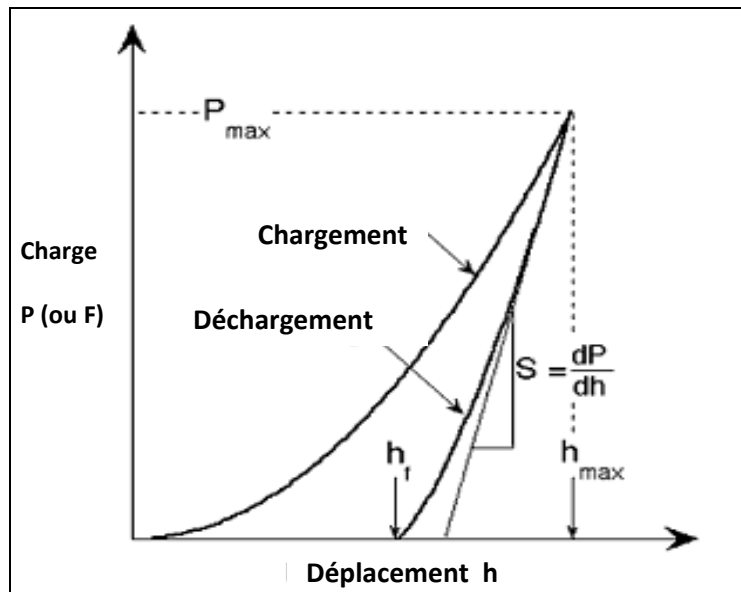


Figure II. 11. : Exemple d'une courbe charge P (ou F) en fonction du déplacement (h) d'un cycle chargement - déchargement.

La pente de la courbe initiale de déchargement représente la rigidité “S”(ou la raideur) et la courbe de chargement suit la loi donnée par l'équation (2)

$$P = \alpha (h - h_f)^m \dots\dots\dots(2)$$

Avec

$h_f$  : Déplacement ou profondeur finale

$\alpha, m$  : constantes ajustées à la loi de puissance de l'équation (2).

La profondeur de contact ( $h_c$ , cf. figures II. 10. et II. 12.) est calculée en fonction de la profondeur maximale ( $h_{max}$ ), de la charge maximale ( $P_{max}$ ), de la rigidité (S) et d'une constante ( $\epsilon$ ) laquelle, pour l'indenteur Berkovich, vaut  $0,75^{[83]}$ .

La profondeur de contact ( $h_c$ ) est donnée par l'équation (3) :

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S} \dots\dots\dots(3)$$

On accède alors à l'aire “A” (cf. équation 1) projetée par l'indenteur Berkovich parfait, qui est calculée en fonction de la profondeur de contact “ $h_c$ ” selon l'équation (4) :

$$A = 3\sqrt{3} h_c^2 \tan^2 65,3 = 24,5 h_c^2 \dots\dots\dots(4)$$

Par identification entre les équations 1 et 4, l'expression de l'aire est le produit du carré de la profondeur de contact  $h_c$  et d'un coefficient 24,5 pour l'indenteur de Berkovich, la dureté se précise alors selon l'équation (5)

$$H = \frac{P_{max}}{24,5 h_c^2} \dots\dots\dots(5)$$

Avec

$P_{max}$  : charge maximale appliquée

$A = 24,5 h_c^2$  : surface de contact projetée par la charge maximale

Le module d'élasticité effectif  $E_{eff}$  est calculé par la formule donnée par l'équation (6) :

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu'^2}{E'} \dots\dots\dots(6)$$

Avec

$E$  : module d'élasticité de l'échantillon

$E'$  : module d'élasticité de l'indenteur

$\nu$  : coefficient de Poisson de l'échantillon et

$\nu'$  : coefficient de Poisson de l'indenteur

Par identification entre les équations 3, 4 et 6, donnant l'aire " $A$ ", le module élastique effectif " $E_{eff}$ ", on peut atteindre la rigidité ou raideur " $S$ ", appelée aussi stiffness à partir de la formule de Sneddon<sup>[89]</sup> donnée par l'équation (7)

$$S = \beta \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot E_{eff} \cdot \sqrt{A} \dots\dots\dots(7)$$

Avec

$A$  : aire projetée par l'indenteur

$E$  : module d'élasticité et,

$\beta=1,034$  (facteur de correction de l'indenteur).

La figure II. 12. montre les profils de surfaces, sous charge puis après déchargement.

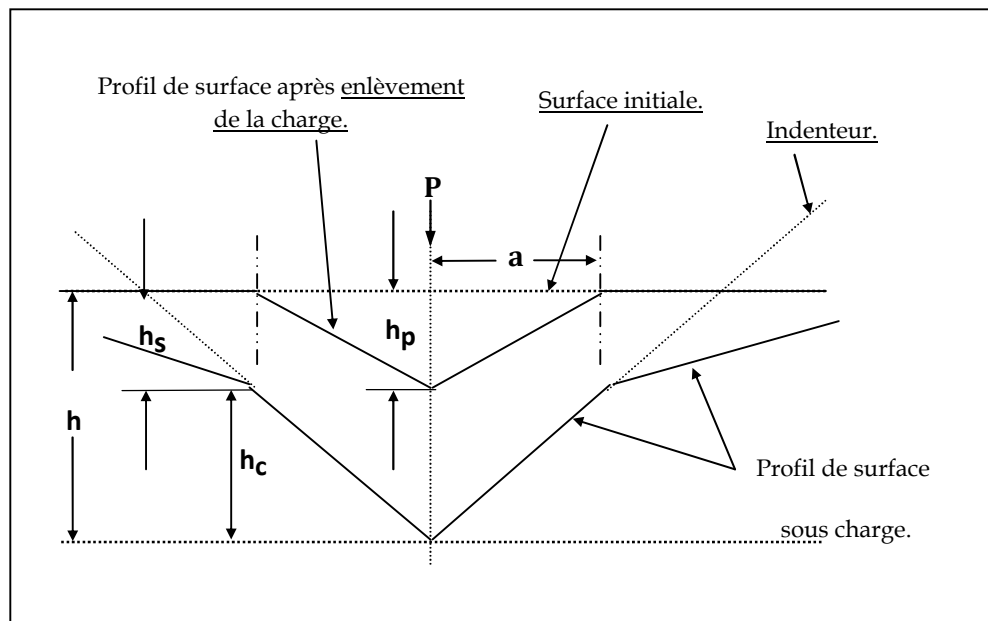


Figure II. 12. : Schéma explicatif du processus chargement-déchargement lors d'un test de nano indentation <sup>[89]</sup>

Avec

$$h = h_c + h_s$$

$h_c$  : distance verticale le long de laquelle le contact est établi (contacter profondeur)

$h_s$  : déplacement de la surface au niveau du périmètre du contact

$P_{max}$  et  $h_{max}$  seront respectivement la charge et le déplacement maximaux, au pic de charge maximale et  $a$  : rayon du cercle de contact

La méthode la plus utilisée pour la détermination de  $h_c$  est celle d'Oliver et Pharr<sup>[88]</sup>.

Son principe consiste à considérer que la surface de contact élastique (empreinte équivalente) d'un pénétrateur de forme conique est équivalente à celle d'un parabololoïde avec une surface plane comme le montre la figure II. 13.

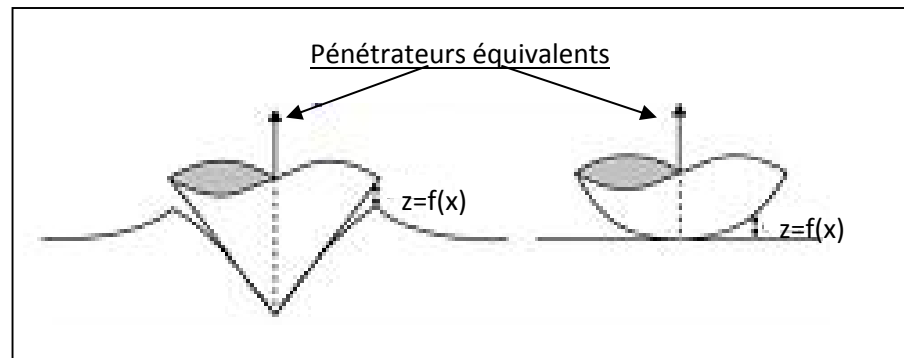


Figure II. 13. : Pénétrateurs équivalents<sup>[88]</sup>

Plus récemment, Woïgard et Dargent<sup>[90]</sup> ont proposé de déterminer la forme exacte de l'empreinte équivalente à partir de la courbe de décharge. De cette façon, la profondeur de pénétration vraie reste encore déterminée par l'équation 3, mais la valeur du coefficient "ε" est déterminée pour chaque point de la courbe de déchargement.

Pour la plupart des matériaux, la courbe de déchargement peut être ajustée par la loi de puissance<sup>[91]- [92]</sup> de l'équation 2 où l'exposant "m" prend des valeurs comprises entre 1,2 et 1,7.

La raideur S (force de retour, ie de déplacement rémanent, par unité de hauteur) est donnée alors par l'équation 8 suivante.

$$S = \frac{dF}{dh} = \frac{m F_{max}}{h_{max} - h_p} \dots\dots\dots (8)$$

Il est important de noter que l'échantillon à tester doit être préalablement préparé. Aussi et afin de produire une surface très plane et d'éviter toute écoulement dû à un broyage classique, un polissage chimio mécanique (CMP) a été effectué en utilisant une suspension de particules d'alumine neutre de granulométrie 20 nm.

### ***II. 2. 5.3. Appareil utilisé et mode opératoire***

Dans notre étude, l'appareil nano hardness tester (N. H. T.), Continuous Multi Cycles (C. S. M.) utilisé possède une pointe Berkovich qui nous permet d'appliquer des forces normales comprises entre 0,1 et 500 milli Newton.

Par ailleurs, pour une bonne statistique, plusieurs charges ont été appliquées pour chaque échantillon et plus de 15 mesures ont été effectuées pour chaque charge. Notons qu'un temps de maintien de quelques secondes est observé pour chaque essai afin de laisser le système se stabiliser.

Les types d'essais sont obtenus par charge simple ou courbes multi cycles. On suit (de façon discrète) la réponse du matériau en fonction de la profondeur d'indentation. Pour chaque profondeur, les mesures sont moyennées sur une dizaine d'indentations différentes.

Un appareil AFM (Microscope à Force Atomique) est couplé au système de façon à visualiser les empreintes ainsi formées. L'appareil utilisé est un AFM, Dimension 3100, Veeco et toutes les images AFM ont été traitées avec le logiciel WSxM.

Le microscope à force atomique fait partie de la famille des microscopes à champ proche (ou à sonde locale). Son utilisation repose sur l'interaction (forces de répulsion ionique, forces de Van der Waals, forces électrostatiques, forces magnétiques,.....) entre une sonde de taille nanométrique et la surface à observer.

Généralement, la sonde utilisée est une pointe pyramidale très fine ou une sphère, fixée à l'extrémité d'une lame ressort ou micro levier de constante de raideur kC.

Lorsque la pointe est approchée d'une surface, des forces d'interaction provoquent la déflexion du micro levier. Cette déviation est enregistrée sur un système de détection optique grâce au déplacement d'un faisceau laser. Ce faisceau est focalisé à l'extrémité du levier sur sa face supérieure recouverte d'or, puis est réfléchi vers un système de détection optique constitué de photodiodes. Depuis son invention pour l'imagerie des

surfaces à l'échelle nanométrique, l'AFM s'est imposé comme un instrument de mesure de forces.

En outre, elle se décline sous trois modes principaux que sont :

- Le mode contact
- le mode non contact
- le mode contact intermittent ou mode "Tapping"

Parmi ces différents modes d'utilisation, le mode Tapping est de loin le plus utilisé. Il consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance qui est de l'ordre de la centaine de kHz, avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

Dans les échantillons multi-phasés étudiés, une cartographie de dureté a été établie pour mettre en corrélation la dureté et les valeurs du module d'élasticité en utilisant une méthode de déconvolution.

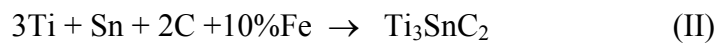
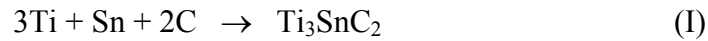
Les empreintes n'ayant pas été réalisées sur des grains de  $Ti_3SnC_2$  ont été identifiées et supprimées au fur et à mesure des analyses.

## **CHAPITRE III**

### **Synthèse de $\text{Ti}_3\text{SnC}_2$**

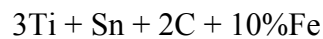
Comme il a été cité en introduction de ce mémoire, notre objectif réside dans la détermination de la relation entre la présence de fer et l'apparition de la phase MAX  $Ti_3SnC_2$ . Pour ce faire, il nous faut reproduire les mêmes conditions de travail ayant permis son apparition en 2006<sup>[7]</sup>.

Nous tenterons donc d'accéder par les deux mécanismes suivants, à l'élaboration de la phase MAX  $Ti_3SnC_2$ , en l'occurrence, sans fer et avec fer :



En outre une optimisation de la concentration de la phase MAX obtenue  $Ti_3SnC_2$  sera étudiée à l'issue du chapitre.

Dans notre investigation, nous avons travaillé sur des mélanges de poudres dont les rapports stœchiométriques sont pris en pourcentage atomique :



Une partie de chacun des mélanges a été brassée au turbula pendant une heure. L'autre partie a été brassée au broyeur vibratoire Spex 8000 pendant une durée d'une heure aussi dans une jarre et des billes en agate en travaillant avec un rapport de masse de billes / masse de poudre de 8 / 1.

Les poudres mélangées au turbula ont été abandonnées car elles ne présentent pas de pics de DRX autres que ceux existant dans les poudres co broyées, de plus elles n'ont pas de tenue à la compaction.

Le co broyage des poudres permettrait aux grains de celles-ci de mieux se rapprocher et ainsi de multiplier les points de contact entre eux pour que la surface réactive soit plus importante. Ceci aurait pour conséquence de favoriser l'activation mécanique des poudres, ce qui pourrait éventuellement être l'un des paramètres facilitant la diffusion des entités entre elles.

Les poudres ainsi cobroyées sont analysées par DRX, MEB et EDS-X. Leurs caractéristiques physico chimiques ainsi que les résultats obtenus de leurs analyses suite au cobroyage sont donnés ci contre.

### III. 1. CARACTERISATION DES POUDRES COBROYEES

#### III. 1. 1. Matières premières

Les poudres de départ Ti, Sn, C et Fe utilisées ont les caractéristiques consignées dans le tableau III. 1.

Tableau III. 1. : *Caractéristiques physico chimiques de Ti, Sn, C et Fe*

<i>Matériau</i>	<b>Ti</b> <sup>[92]</sup>	<b>Sn</b> <sup>[93]</sup>	<b>C</b> <sup>[94]</sup>	<b>Fe</b> <sup>[95]</sup>
Numéro atomique (Z)	48	50	6	26
Masse atomique (m, g)	47,87	118,71	12,01	55,84
Masse volumique à 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	4,51	7,31	2,20	7,87
Point de fusion (T <sub>f</sub> , °C)	1670	232	3652	1537
Point d'ébullition (T <sub>e</sub> , °C)	3260	2450	4827	3070
Point de Curie (θ, °C)	352		—	
Pureté (% massique)	99,50	99,00	99,80	99,00
Diamètre moyen (micro mètre)	100-250	2 - 20	< 20	< 150

La poudre de Titane est commercialisée par Alfa Easer. Elle présente à température ambiante, la forme allotropique  $\alpha$  de structure cristalline hexagonale pseudo compacte ( $c/a = 1,587$ ), de paramètres de maille  $a = 2.95 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.68 \text{ \AA}$  et de volume molaire  $V_M = 10.63 \text{ cm}^3/\text{mole}$  (cf. fiche J.C.P.D.S. n°44-1294 en annexe A).

La poudre d'Etain est commercialisée par Alfa Easer. Elle présente une structure cristalline quadratique centrée, de paramètres de maille  $a = 5.83 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.18 \text{ \AA}$  et de volume molaire  $V_M = 16.29 \text{ cm}^3/\text{mole}$  (cf. fiche J.C.P.D.S. n°86-2265 en annexe A).

La poudre de Carbone est commercialisée par Alfa Easer. Elle présente une structure cristalline hexagonale compacte, de paramètres de maille  $a = 2.46 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.35 \text{ \AA}$  et de volume molaire  $V_M = 5.29 \text{ cm}^3/\text{mole}$  (cf. fiche J.C.P.D.S. n°026-1076 en annexe A).

La poudre de Fer est commercialisée par Riede de Haën. Elle présente une structure cristalline cubique centrée, de paramètre de maille  $a = 2,886 \text{ \AA}$  et de volume molaire  $V_M = 7.24 \text{ cm}^3/\text{mole}$  (cf. fiche J.C.P.D.S. n°85-1410 en annexe A).

Les analyses par diffraction de rayons-X (DRX) des mélanges broyés sans fer ont révélé que seuls, les pics relatifs aux éléments natifs Ti et Sn sont présents. En revanche, en ce qui concerne les mélanges contenant du fer, les pics relatifs à Ti et Sn sont décalés vers les grands angles car le fer s'est dissous dans le mélange sous l'action du cobroyage. Néanmoins, dans les deux mélanges, les pics relatifs à C ne sont pas détectés car l'opération de cobroyage a rendu le carbone nano structuré donc amorphe<sup>[96]</sup>.

Les diffractogrammes montrent aussi qu'aucune réaction n'a eu lieu suite au cobroyage des mélanges avec et sans fer de même qu'aucun oxyde ne s'est formé.

Les mélanges broyés avec et sans fer ont été observés au microscope électronique à balayage ou MEB.

Des analyses ponctuelles par dispersion d'énergie (EDS-X) ont été réalisées sur différentes plages choisies sur les microstructures, avec et sans fer.

### III. 1. 1.1. Caractérisation des mélanges ( $3Ti + Sn + 2C$ )

Comme le montre le diffractogramme de l'échantillon sans fer (cf. figure III. 1.), les pics coïncident avec ceux des fiches JCPDS relatives aux différents éléments en présence à l'exception du carbone.

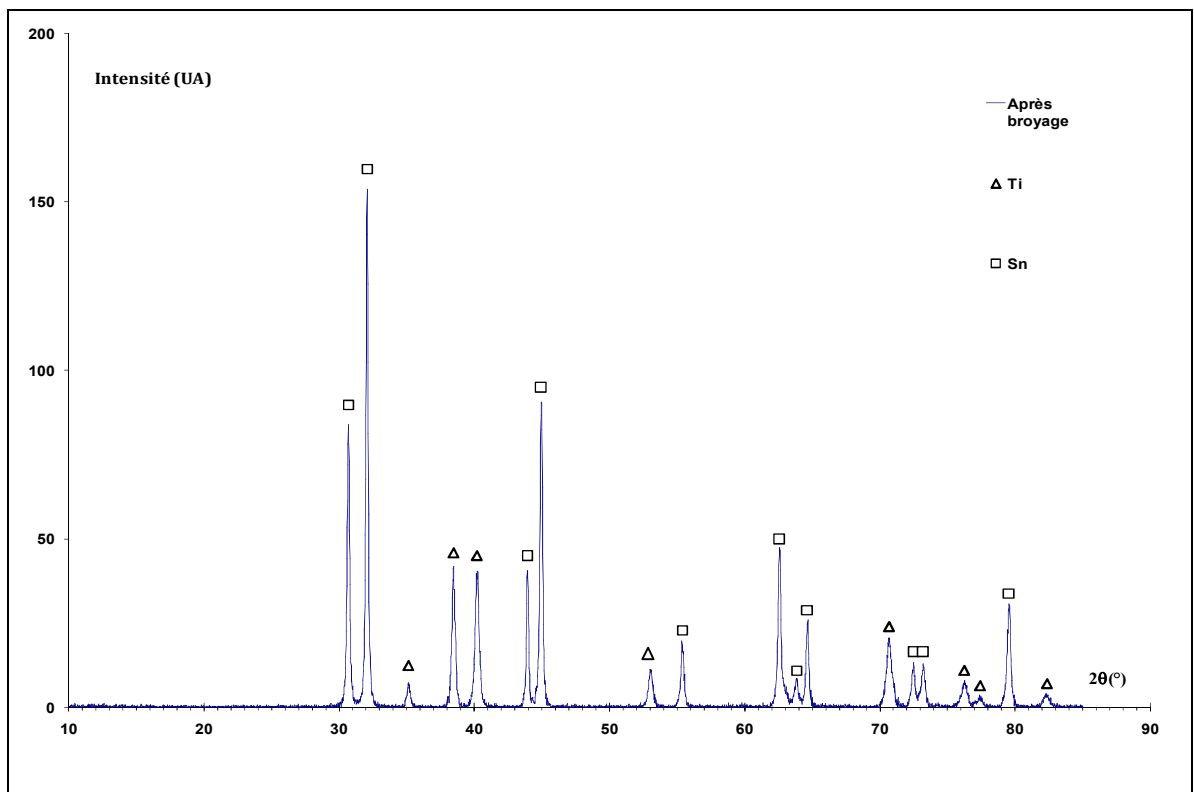


Figure III. 1. : Pics de DRX des mélanges de poudres natives  $3Ti+Sn+2C$

Les microstructures observées au MEB montrent que l'aspect général des deux échantillons, soit avec ou sans fer, est conservé. Toutefois, l'échantillon sans fer (cf. figure III. 2.), présente une morphologie composée essentiellement de grosses particules (ou cristallites) riches en titane dont la taille avoisine 20 nm. Ces particules sont revêtues d'un mélange plus riche en étain et en carbone : Ce revêtement d'étain ductile favoriserait la cohésion des particules entre elles, ce qui serait à l'origine de la bonne tenue de ces échantillons à la compaction.

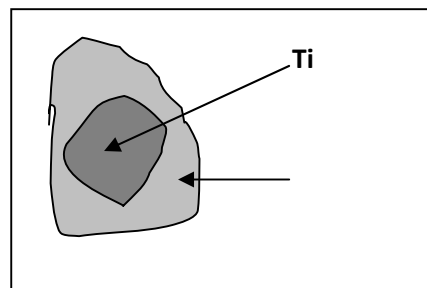
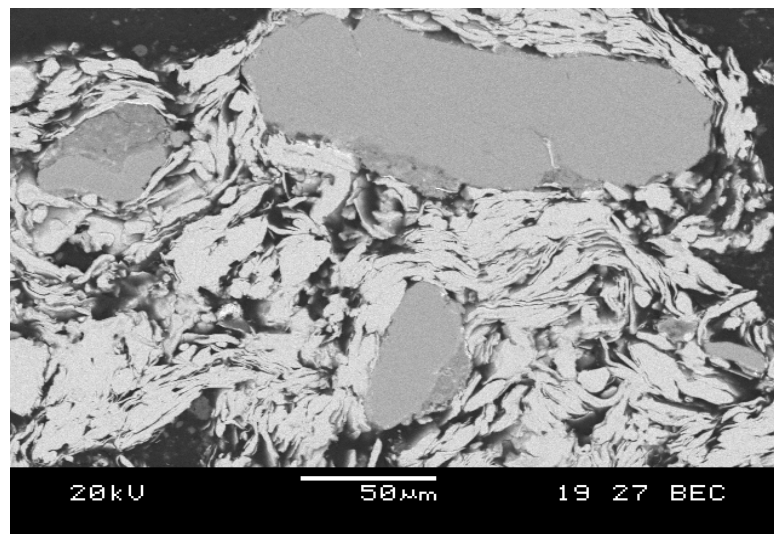


Figure III. 2. : Image MEB du mélange  $3Ti+Sn+2C$

L'analyse par microsonde EDS-X réalisée sur les poudres co-broyées révèle effectivement, en l'absence de fer (cf. figure III. 3.),

- une concentration majoritaire en titane et pauvre en étain sur les zones sombres et inversement,
- une concentration majoritaire en étain et pauvre en titane, sur les zones grises.

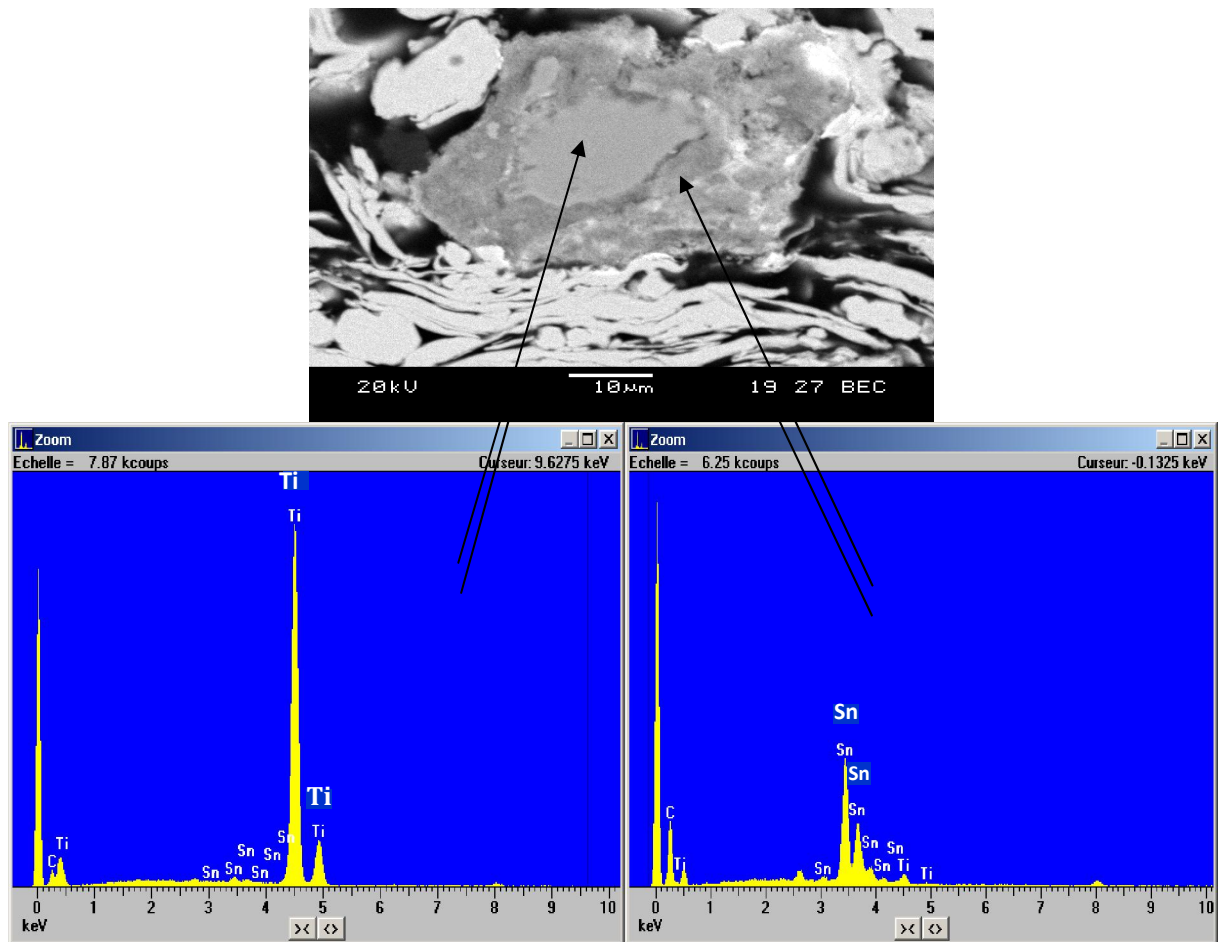


Figure III. 3. : Analyses ponctuelles EDSX dans le mélange  $3Ti+Sn+2C$

### III. 1. 1.2. Caractérisation des mélanges ( $3Ti + Sn + 2C + 10\%Fe$ )

En ce qui concerne l'échantillon renfermant du fer (cf. figure III. 4.), on constate que les pics sont décalés vers les grands angles, le fer a été donc dissout lors de l'opération de broyage.

Le carbone quant à lui, par l'opération de broyage est devenu amorphe.

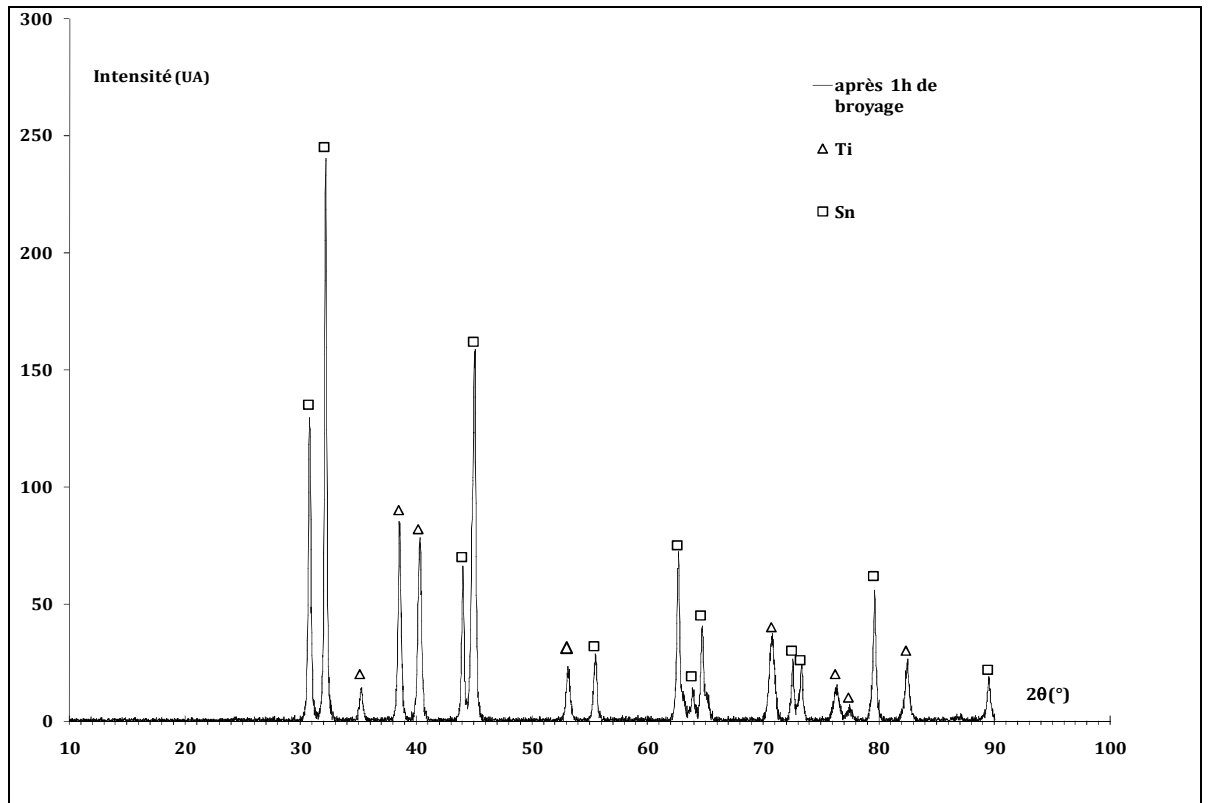


Figure III. 4.: *Pics de DRX des mélanges de poudres natives 3Ti+Sn+2C+10%Fe*

Dans les échantillons contenant 10% atomique de fer (cf. figure III. 5.), on constate deux types de populations

- ✓ La première similaire à celle de l'échantillon sans fer, présente des particules de taille moins importante baignant dans un revêtement riche en étain, en fer et en carbone.
- ✓ La seconde population montre que le titane est intimement entouré d'une gaine d'étain, le tout revêtu d'un mélange d'étain, de fer et de carbone.

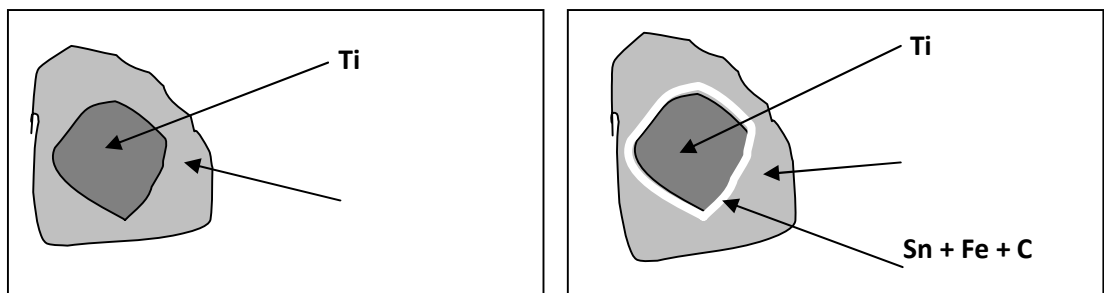
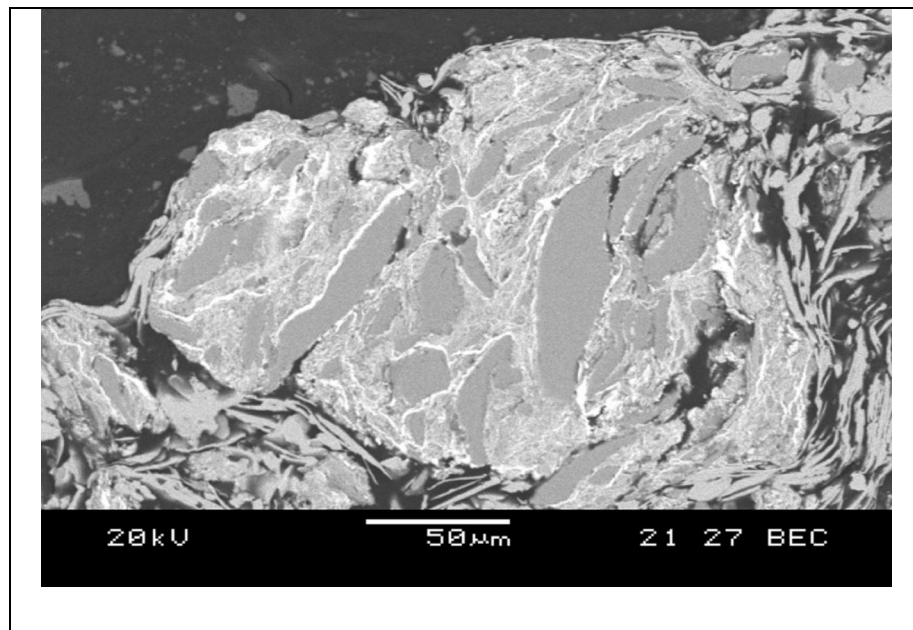


Figure III. 5. : Image MEB du mélange  $3Ti+Sn+2C+10\%Fe$

Dans l'échantillon contenant du fer (cf. figure III. 6.), on peut observer :

- dans les zones foncées, hormis les quelques traces de fer, la même composition que l'échantillon sans fer. Cependant,
- dans les zones claires, la concentration en étain a pratiquement doublé, de même que celle du fer. Le revêtement s'est enrichi en fer et en étain.

En présence de fer, on voit des particules moins grosses en titane enveloppées d'un mélange de fer, d'étain et de carbone avec des traces de titane.

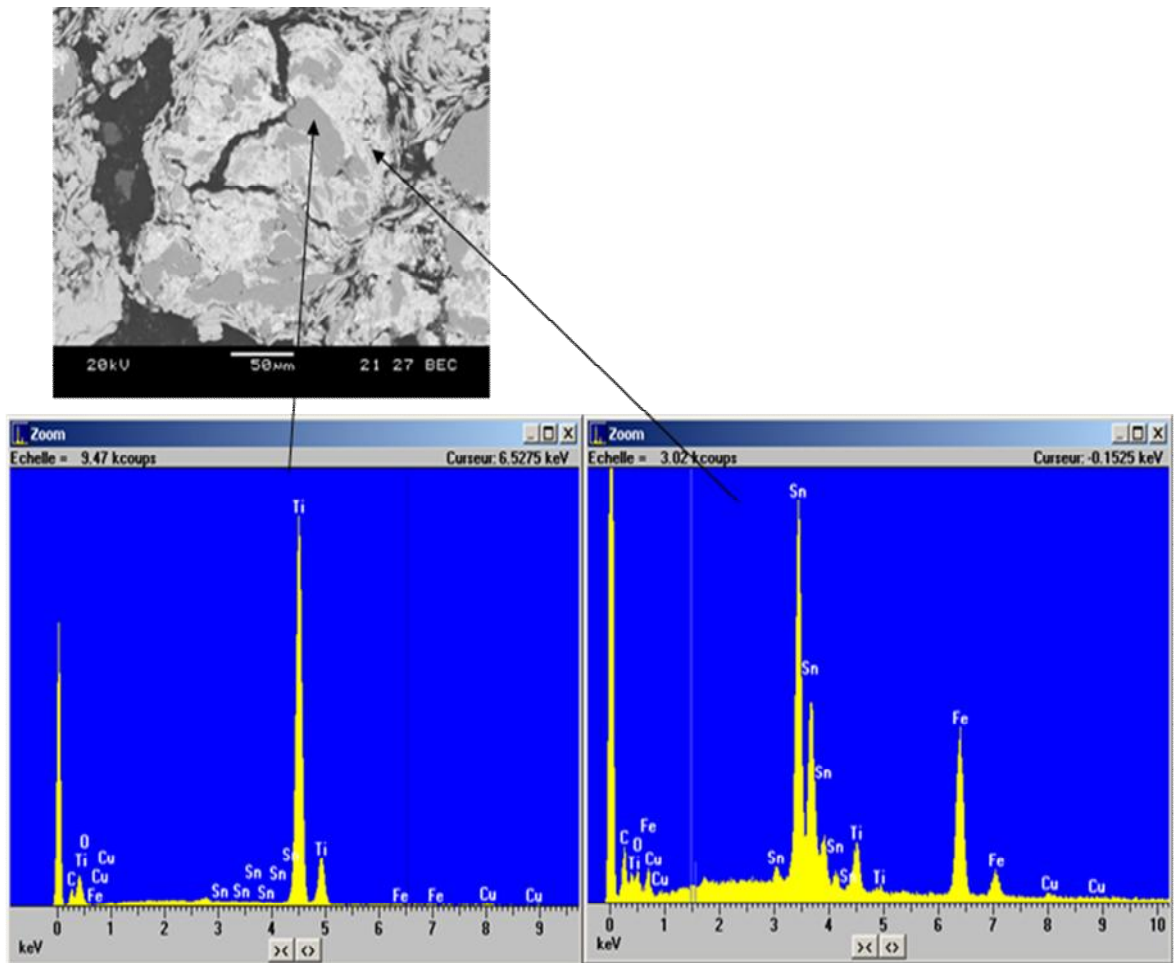


Figure III. 6. : Analyses ponctuelles EDSX dans le mélange  $3Ti+Sn+2C+10\%Fe$

Nous avons élaboré des compacts des différents mélanges soit, avec et sans fer. L'opération de compaction a été effectuée à l'aide d'une presse hydraulique uni axiale de type MTS. La force de compaction programmée étant de 90 KN, la vitesse de déplacement du piston de 0.5mm/s, le diamètre de la matrice de 12 mm.

Les compacts obtenus présentent une porosité avoisinant les 7% pour les échantillons sans fer et 20% pour les échantillons contenant 10% atomique de fer.

## III. 2. ELABORATION DES PHASES MAX $Ti_2SnC$ et $Ti_3SnC_2$

### III. 2. 1. Cas des mélanges sans fer $3Ti + Sn + 2C$

La courbe dilatométrique donne la variation relative de la hauteur  $l_0$  de l'échantillon en fonction de l'évolution de la température. Chaque dilatation correspond à la variation du

coefficient de dilatation thermique de l'échantillon et se traduit par un changement de pente qui correspond à la formation de nouvelles phases<sup>[74]</sup>.

La courbe dilatométrique, du mélange sans fer  $3Ti+Sn+2C$  (cf. figure III. 7.), obtenue à  $1200^{\circ}C$  et 1 heure de palier montre quatre accidents, le premier est relatif à la fusion de l'étain survenant dans le domaine  $[230 - 310]^{\circ}C$ <sup>[97]</sup>. La plus forte dilatation correspond au second accident qui coïncide avec l'apparition des phases Ti-Sn dont le volume molaire le plus important, évalué à  $127cm^3/mole$ , est celui de la phase  $Ti_6Sn_5$ . La troisième dilatation est attribuée à l'apparition du carbure de tungstène  $TiC$ , phase essentielle à la formation des phases MAX, lesquelles apparaissent vers des températures avoisinant les  $1000^{\circ}C$ .

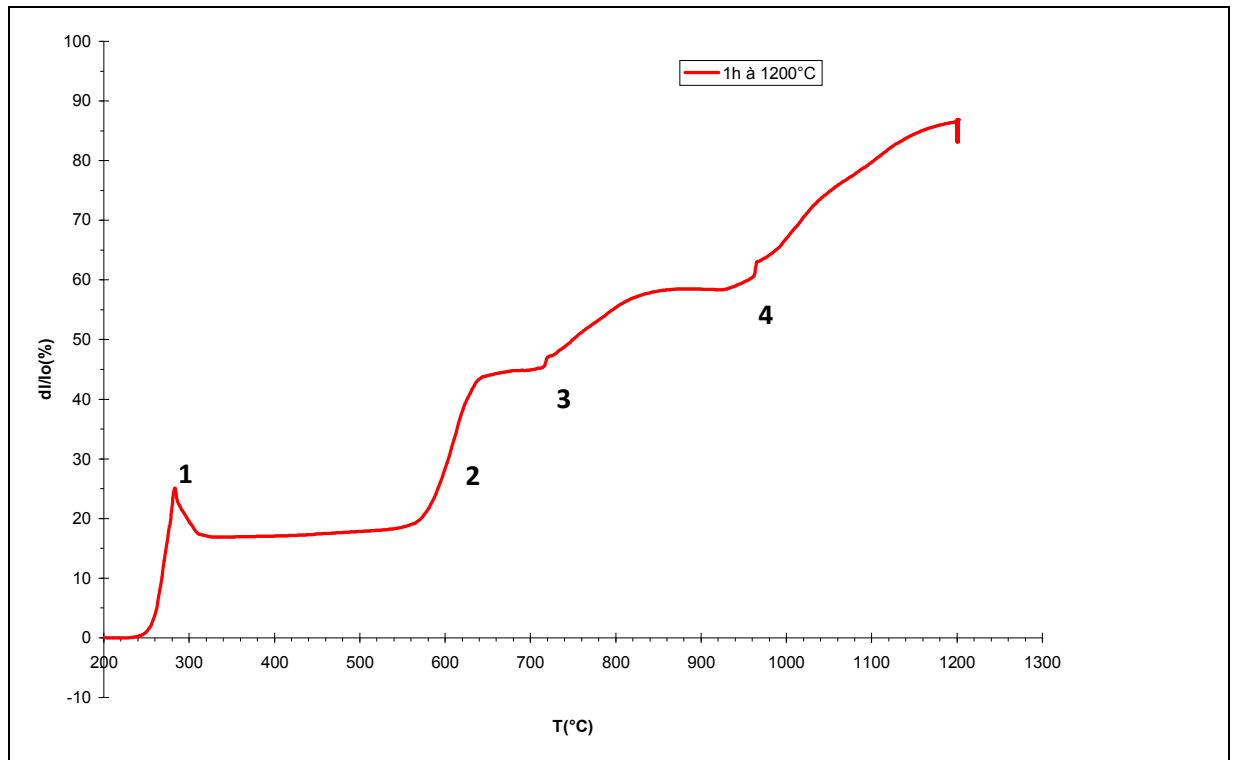


Figure III. 7. : Dilatométrie du mélange sans fer  $3Ti+Sn+2C$

Les accidents thermiques recensés sur l'échantillon sans fer sont apparus dans les domaines de températures suivants :

- ✓ Entre  $230$  et  $310^{\circ}C$ ,  $Sn_{(Solide)} \rightarrow Sn_{(Liquide)}$
- ✓ Entre  $550$  et  $660^{\circ}C$ ,  $6 Ti + 5 Sn \rightarrow Ti_6Sn_5$
- ✓ Entre  $710$  et  $730^{\circ}C$ ,  $Ti_6Sn_5 \rightarrow Ti_5Sn_3 + Ti + 2 Sn$
- ✓ Entre  $730$  et  $870^{\circ}C$ ,  $Ti + C \rightarrow TiC$

✓ A environ  $960^\circ C$ ,  $Ti_xSn_y + TiC \rightarrow Ti_2SnC$

Ce dernier accident vers  $960^\circ C$  que nous avons attribué à la formation probable de la phase MAX 211  $Ti_2SnC$ , que la DRX mettra éventuellement en évidence, est en bon accord avec les travaux de Bei et Li<sup>[55]</sup> sur la formation de  $Ti_2SnC$  en utilisant une composition initiale 2Ti : Sn : C.

Pour vérifier cette éventualité, nous avons soumis à la diffraction des rayons-X les échantillons recuits aux températures choisies dans les domaines où interviennent les dilatations reflétées par l'analyse dilatométrique. Ces températures sont, entre autres  $670$ ,  $780$ ,  $890$ ,  $1050$  et  $1200^\circ C$ .

La figure III. 8. ci-dessous montre les différents diffractogrammes des échantillons recuits. Nous avons affecté les pics de référence donnés par les tables JCPDS aux pics expérimentaux et avons ainsi révélé l'apparition progressive des toutes les phases intermédiaires prédites :  $Ti_6Sn_5$ ,  $Ti_5Sn_3$ , et  $TiC$ .

- ✓ Le recuit à  $670^\circ C$  montre la présence des phases  $Ti_6Sn_5$ ,  $Ti_5Sn_3$  ainsi que des pics de Ti et Sn résiduels.
- ✓ Le recuit à  $780^\circ C$  montre que la phase  $Ti_6Sn_5$  diminue en faveur de l'accroissement de la phase  $Ti_5Sn_3$  et l'apparition de  $TiC$ . Les pics de Ti et Sn résiduels persistent.
- ✓ Le recuit à  $890^\circ C$  montre la présence des mêmes phases qu'à  $780^\circ C$ , soient,  $Ti_6Sn_5$ ,  $Ti_5Sn_3$ ,  $TiC$  en quantité plus importante et des pics de Ti et de Sn.
- ✓ Le recuit à  $1050^\circ C$  montre qu'une évolution radicale s'est opérée entre  $890$  et  $1050^\circ C$  car, hormis les pics d'étain résiduels ainsi que  $TiC$ , apparaissent des pics naissants de la phase MAX 211  $Ti_2SnC$ .
- ✓ Enfin, vers  $1200^\circ C$ , les pics de la phase  $Ti_2SnC$  sont bien formés et on voit encore des pics de  $TiC$  ainsi que des pics d'étain résiduels.

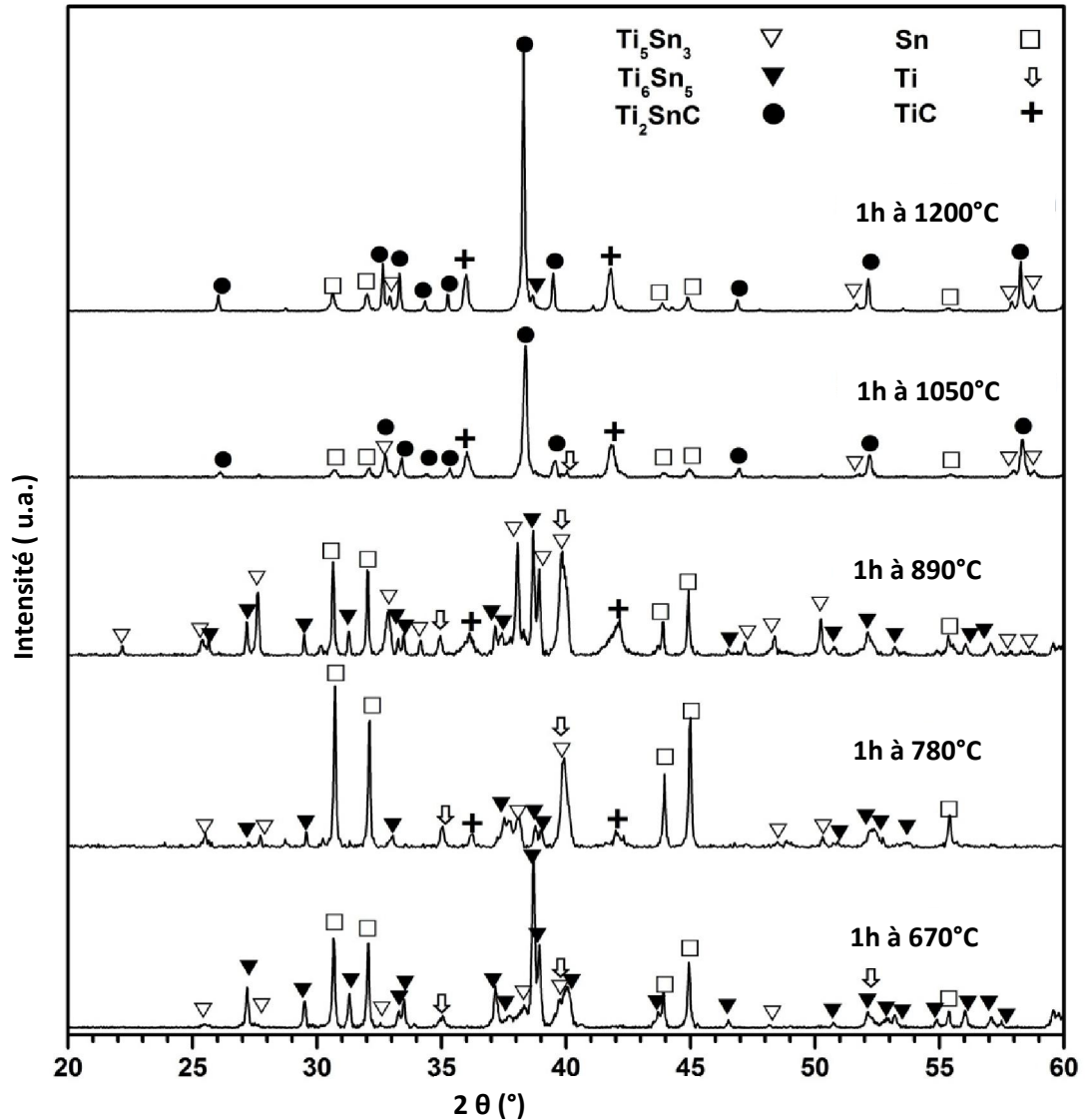


Figure III. 8. : *Pics de DRX des phases après 1h de frittage aux températures*

*670, 780, 890, 1050 et 1200 °C, des mélanges 3Ti+Sn+2C*

La diffraction des rayons-X confirme bien les événements produits lors de la dilatométrie. Dès 780°C, la phase TiC se forme et un peu avant, ce sont les Ti-Sn<sup>[97]</sup>. Toutes ces phases intermédiaires jouent un rôle essentiel dans la formation de la phase recherchée pure.

Globalement l'analyse à 960°C montre sur la plage (cf. figure III.9.) choisie, la présence

- ✓ de pics de Ti résiduel comme le montre le spectre EDSX, correspondant au point 1
- ✓ de pics de la phase secondaire  $Ti_5Sn_3$  donnant par EDSX la composition 62 % en Ti et 38% en Sn, comme le montre le point 2
- ✓ de pics naissants de la phase MAX 211 observée au point 3.

La figure III. 9. ci-dessous représentant la plage choisie dans l'échantillon traité à  $1050^\circ C$  montre une morphologie très contrastée.

En effet, les figures III. 10., III. 11. et III. 12. représentent respectivement les pointés de sonde EDSX 1, 2 et 3 de ces différents contrastes.

La phase MAX 211 est repérée au point 3, l'EDSX y donne une composition d'environ 66% en Ti et 34% en Sn, ce qui correspondrait à la combinaison  $Ti_2SnC$ , phase déjà présente à  $960^\circ C$  (cf. figures III. 7. et III. 8.).

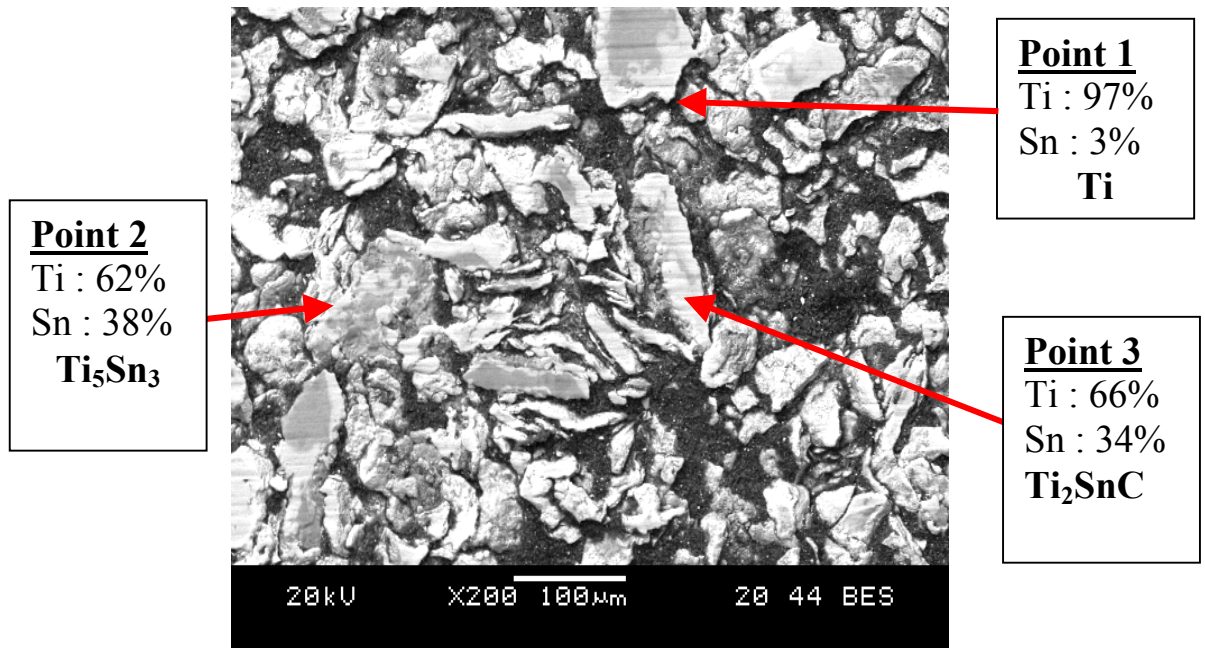


Figure III. 9. : Image MEB de  $3Ti+Sn+2C$  après traitement thermique à  $1050^\circ C$

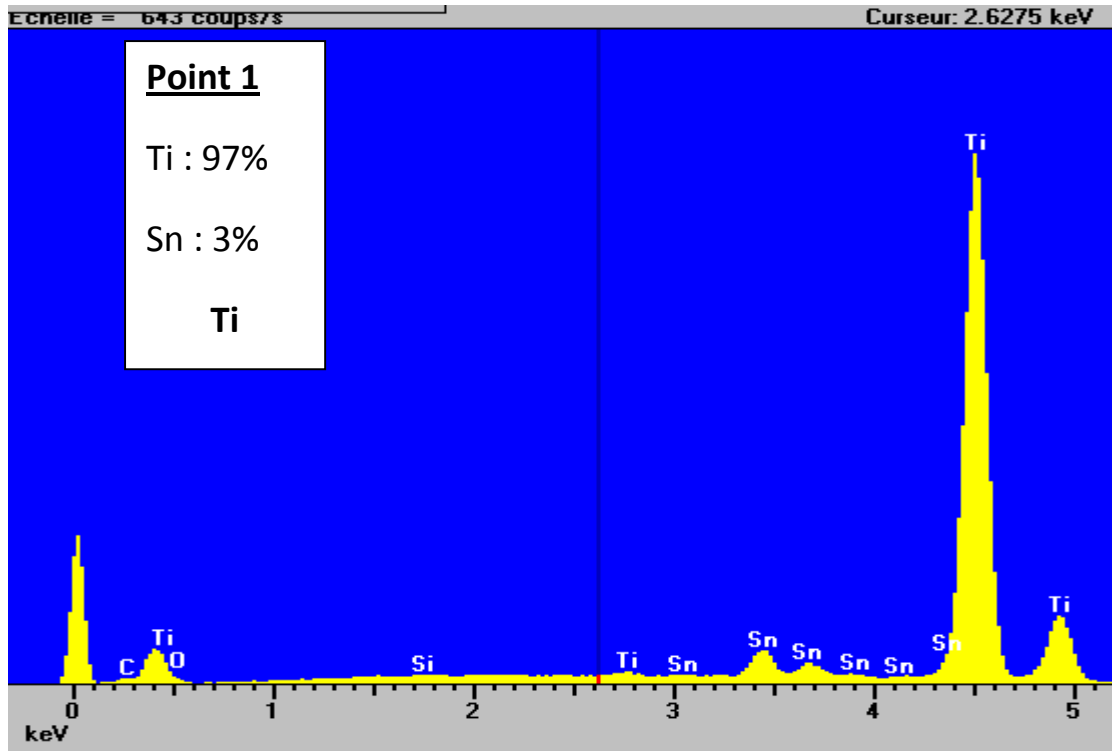


Figure III. 10. : Pointé EDSX de  $3Ti+Sn+2C$  après traitement thermique (point 1)

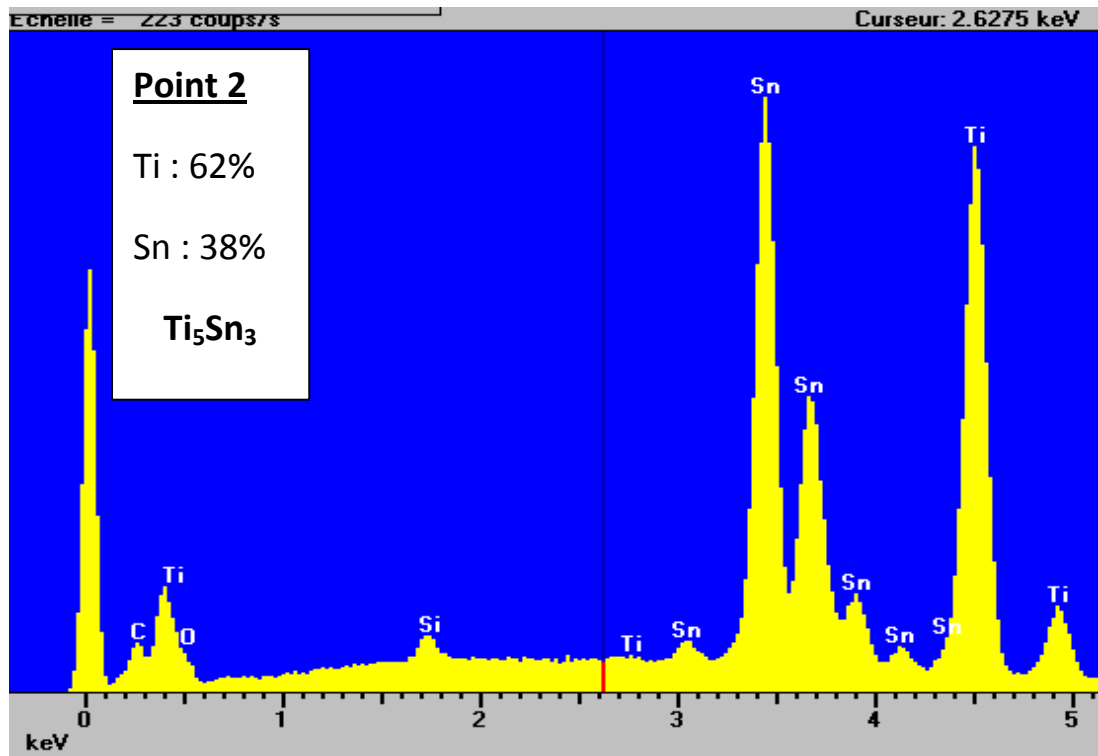


Figure III. 11. : Pointé EDSX de  $3Ti+Sn+2C$  après traitement thermique (point 2)

Au point 3 correspondant à la composition  $Ti_2SnC$  le spectre EDSX obtenu est comme suit, notons que le pic à 1,7 KeV, relatif au silicium provient du drap abrasif de carbure de silicium qui nous a servi à polir les échantillons.

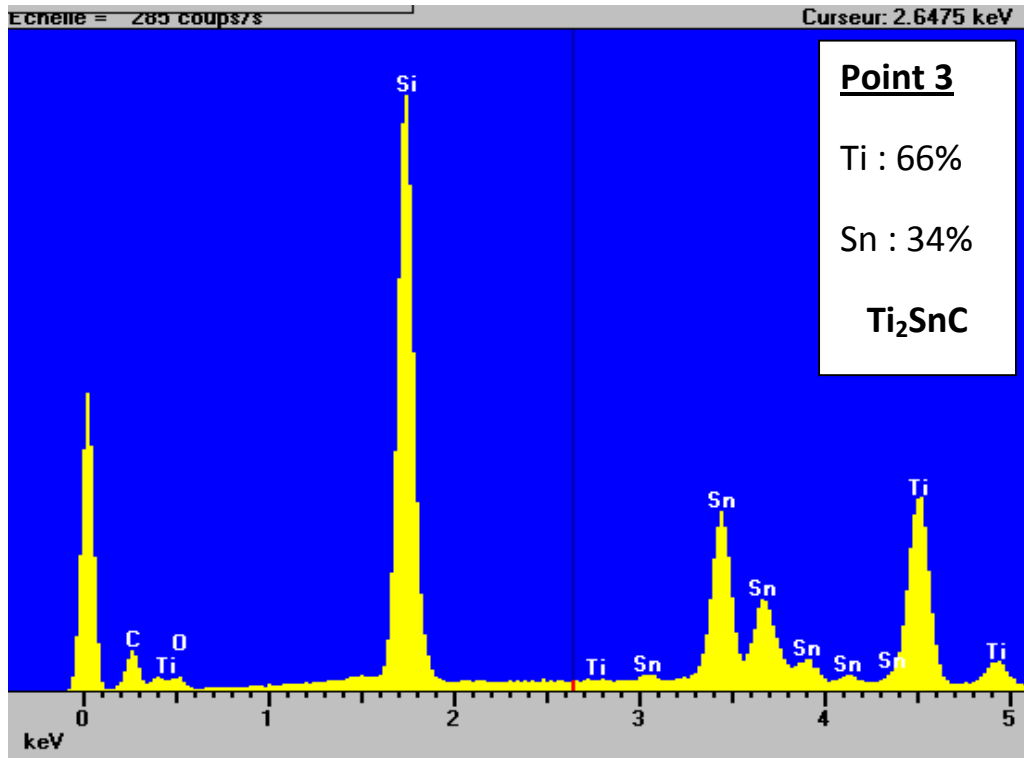


Figure III. 12. : Pointé EDSX de  $3Ti+Sn+2C$  après traitement thermique (point 3)

### III. 2. 2. Cas des mélanges avec fer $3Ti + Sn + 2C+10\%Fe$

Nous avons utilisé le même protocole expérimental que pour l'étude des mélanges sans fer. Pour celui-ci, et afin de se placer dans les mêmes conditions obtenus par le professeur Dubois<sup>[7]</sup>, nous avons utilisé un ajout de 10%Fe, en pourcentage atomique, soit une stoechiométrie de 0.6 atome de fer pour 3 atomes de titane, 1 d'étain et 2 de carbone.

La courbe dilatométrique de la figure III. 13. ci-dessous présente globalement la même allure que le mélange sans fer mais on peut constater des domaines de dilatation-retrait différents. Ces domaines de variations dimensionnelles des échantillons sont observés dans les intervalles de températures  $[200-510]^{\circ}C$  où la fusion de l'étain a lieu vers  $230^{\circ}C$ ,  $[600-900]^{\circ}C$  et  $[1000-1100]^{\circ}C$ . Les accidents thermiques recensés sur l'échantillon avec fer sont apparus dans les domaines de températures cités et ont été attribués corrélativement, comme suit :

- ✓ Entre 340 et 510°C apparaissent les phases Fe-Sn [98] - [99].
- ✓ Entre 600 et 900°C apparaissent les phases Ti-Sn ainsi que TiC
- ✓ Entre 900 et 1000°C, la phase MAX 211, en l'occurrence  $Ti_2SnC$ , apparaît
- ✓ Entre 1000 et 1100°C, domaine où a lieu la fusion des Fe-Sn
- ✓ Au-delà de 1100°C, apparaît la phase MAX 312,  $Ti_3SnC_2$ .

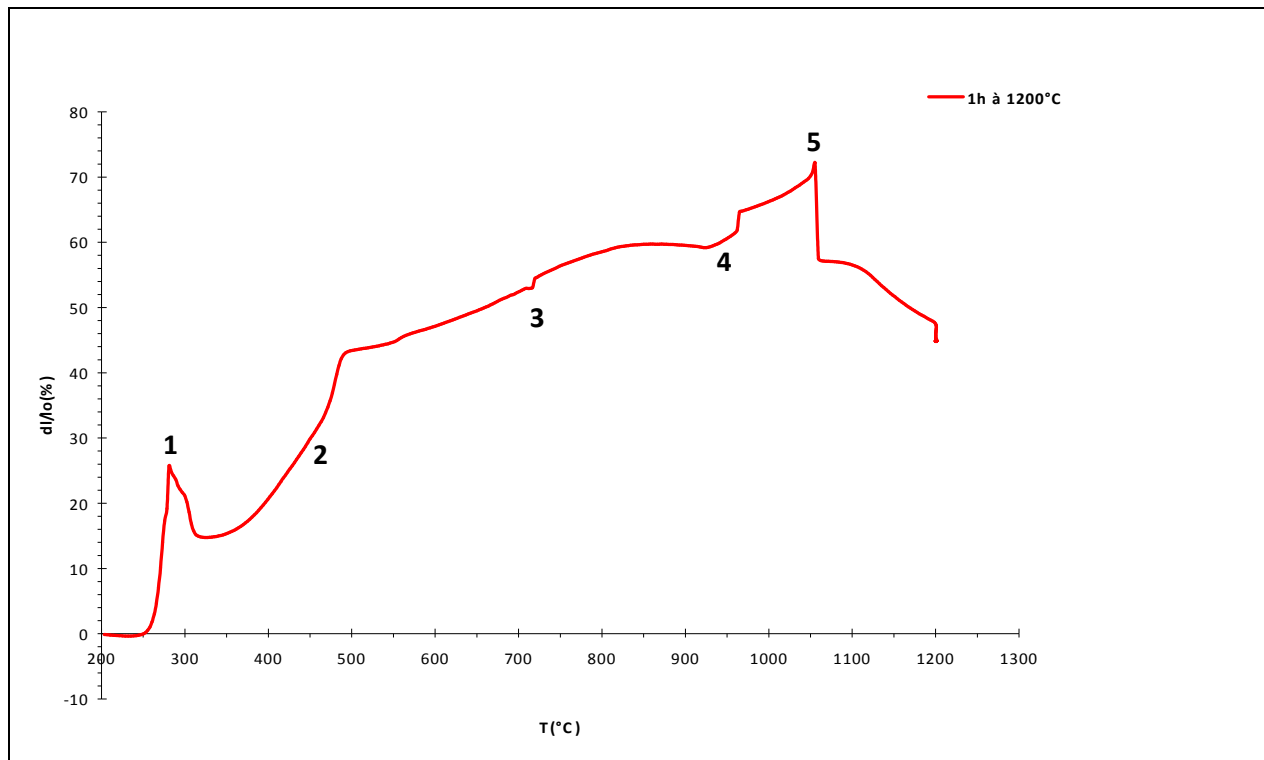


Figure III. 13. : Dilatométrie du mélange avec fer  $3Ti+Sn+2C+ 0.6Fe$

Nous avons réalisé des recuits sur les échantillons à des températures choisies dans les domaines où interviennent les dilatations reflétées par l'analyse dilatométrique.

Ces températures sont, entre autres 510, 850, 1020, 1100 et 1200°C. L'analyse de ces échantillons par DRX ayant pour but de préciser et d'affiner les observations faites après les traitements thermiques par dilatométrie.

Les diffractogrammes (cf. figure III. 14.) révèlent la présence des phases suivantes :

- ✓ Le recuit à 510°C montre la présence des phases FeSn,  $FeSn_2$  ainsi que des pics de Ti et de Sn, résiduels. Des traces de  $Ti_6Sn_5$  sont détectées.

- ✓ Le recuit à 850°C montre que TiC est déjà présent. Notons par ailleurs l'apparition de la phase  $Ti_5Sn_3$ , en plus de celle déjà détectée  $Ti_6Sn_5$  et des pics de Ti et de Sn non consommés encore.
- ✓ Les recuits à 1020 puis à 1100°C montrent sur les diffractogrammes de la figure III. 14. que l'intensité des pics est plus importante à 1100 qu'à 1020°C, que les pics des phases du système Ti-Sn n'existent plus ou ne sont plus détectables par l'appareil. De plus, avant la fusion de Fe-Sn, soit à 1020°C, les phases répertoriées sont TiC et la phase MAX 211  $Ti_2SnC$ . La phase  $Ti_3SnC_2$  est mieux formée à 1200°C, ses pics de DRX sont d'intensité plus importante.

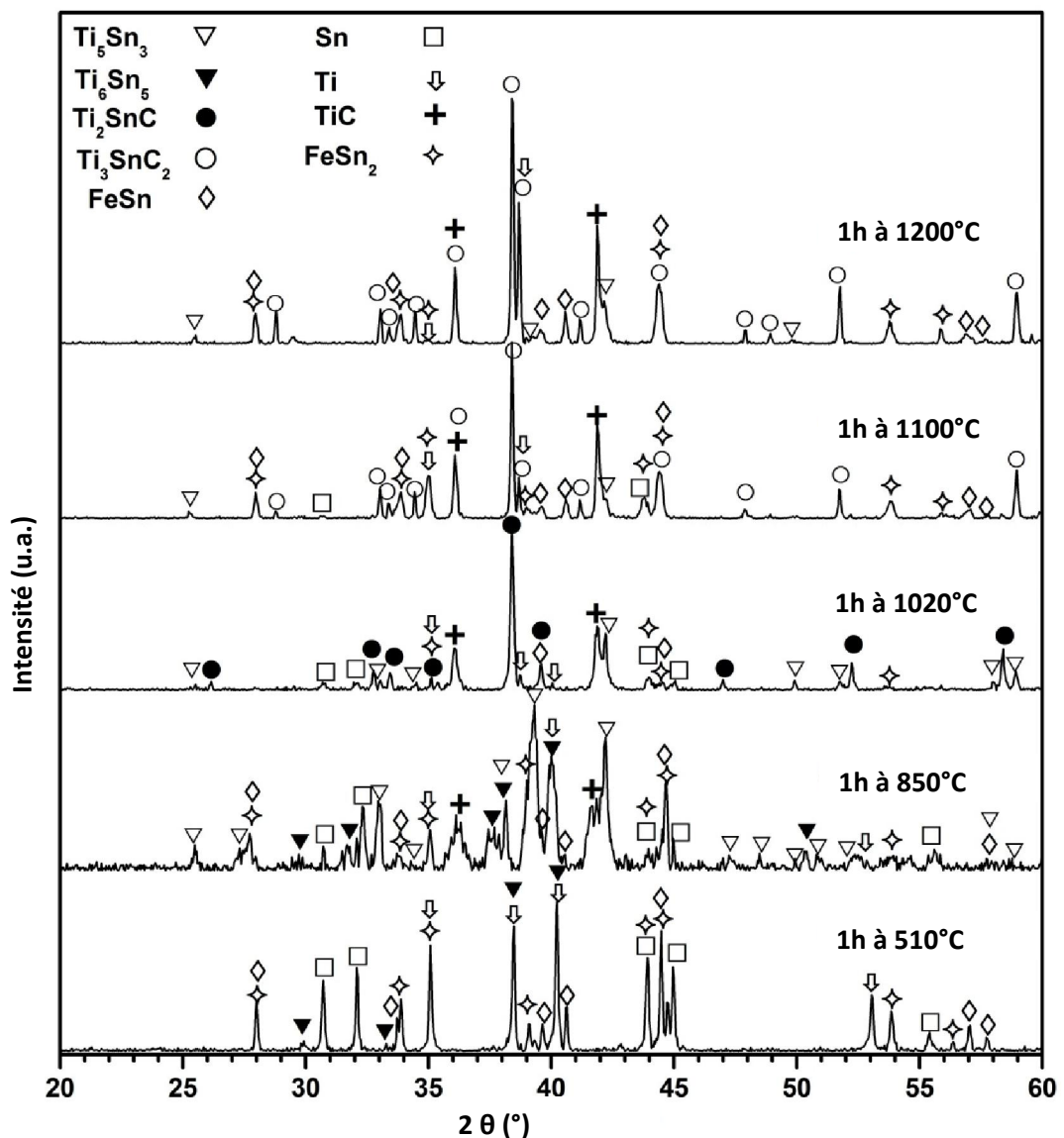


Figure III. 14. : Pics de DRX des phases après 1h de frittage des mélanges  $3Ti+Sn+2C+0.6Fe$  aux températures 510, 850, 1020, 1100 et 1200 °C

La figure III. 15. représente une plage choisie dans l'échantillon contenant du fer, traité et maintenu 1 heure à  $1200^{\circ}C$ , elle montre une morphologie très contrastée, la phase MAX 312 est repérée au point 3 par EDSX qui donne une composition d'environ 76% en Ti et 24% en Sn, ce qui correspondrait à la combinaison  $Ti_3SnC_2$ . Outre cette phase, nous avons repéré la phase qui correspondrait à la composition FeSn au point 2 et TiC au point 1.

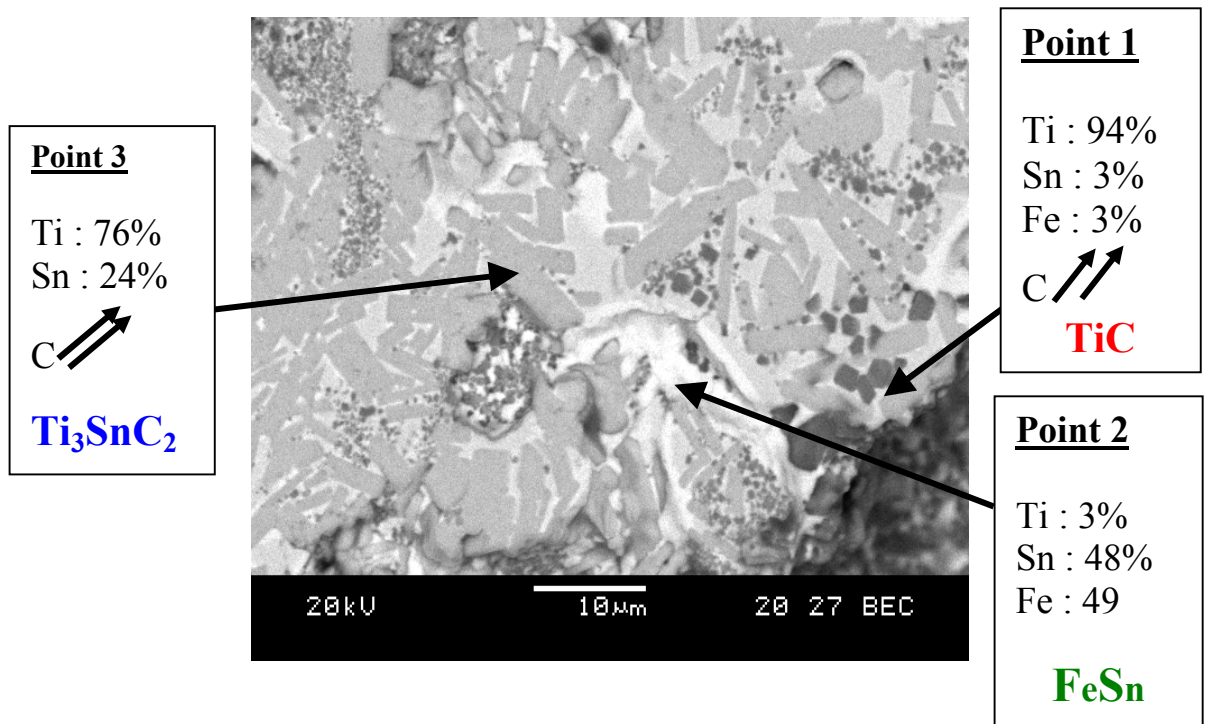


Figure III. 15. : Image MEB de  $3Ti+Sn+2C+0.6Fe$  après traitement thermique à  $1200^{\circ}C$

Au point 1 (cf. figure III. 16.), correspondant aux plages les plus sombres, l'analyse EDSX montre que la phase prédominante est le carbure de titane TiC, le spectre correspondant à ce pointé EDSX est la suivant :

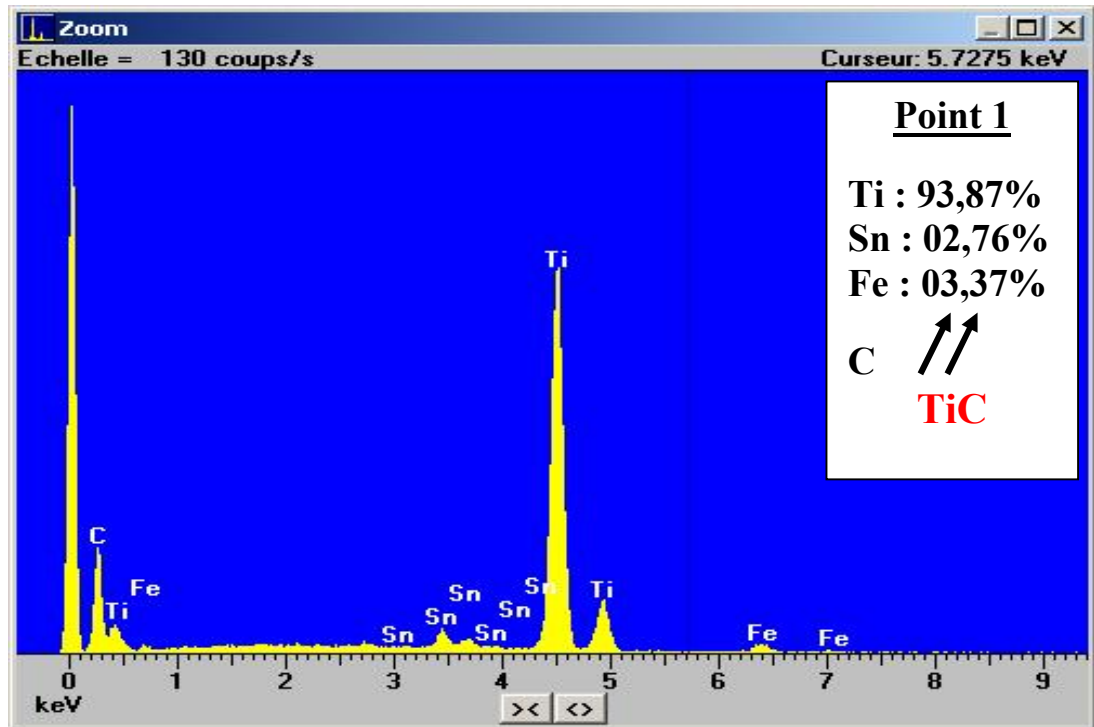


Figure III. 16. : *Pointé EDSX de 3Ti+Sn+2C+0.6Fe après traitement thermique à 1200°C (point 1)*

Au point 2 (cf. figure III. 17.), correspondant aux plages blanches, zones les plus claires, l'analyse EDSX montre que le titane est en très faible pourcentage et la phase prédominante est celle qui correspond à la composition FeSn, le spectre correspondant à ce pointé EDSX est la suivant :

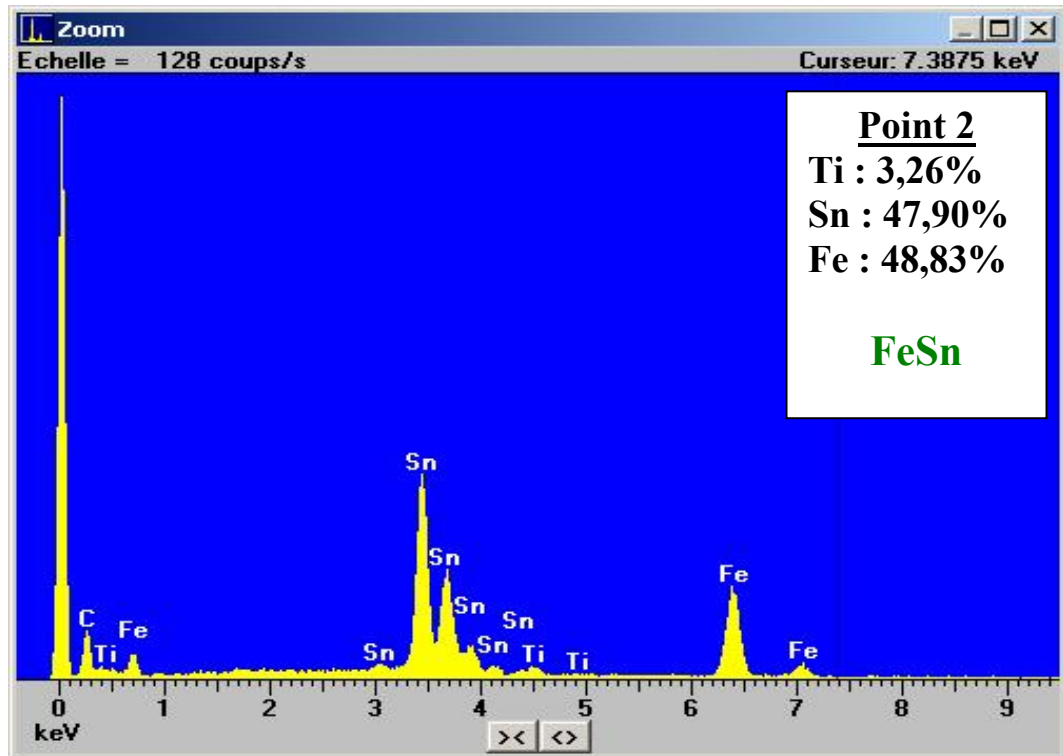


Figure III. 17. : Pointé EDSX de  $3Ti+Sn+2C+0.6Fe$  après traitement thermique à  $1200^{\circ}C$  (point 2)

Au point 3 (cf. figure III. 18.), correspondant aux plages grises en formes de bâtonnets, morphologie caractéristique des phases MAX, l'analyse EDSX montre que le titane et l'étain sont pratiquement dans un rapport  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ , donnant la phase MAX  $Ti_3SnC_2$ , comme le montre le pointé EDSX suivant :

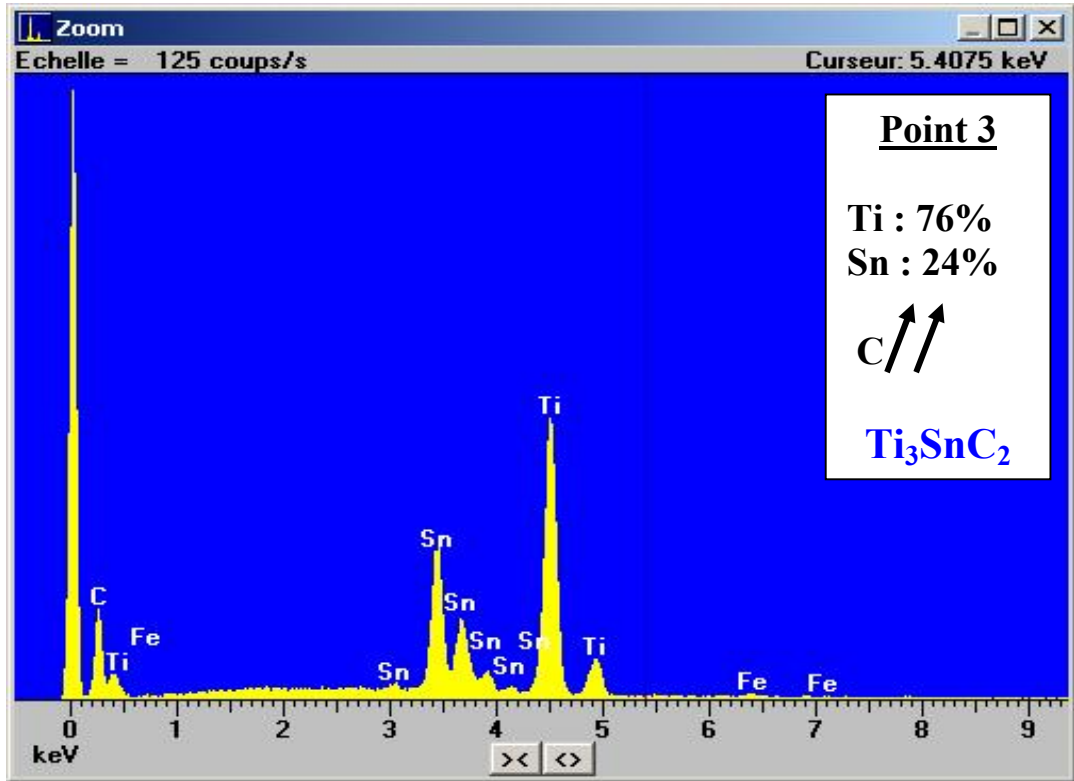
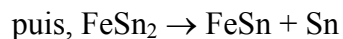
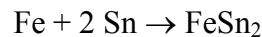


Figure III. 18. : *Pointé EDSX de  $3Ti+Sn+2C+0.6Fe$  après traitement thermique à  $1200^{\circ}C$  (point 3)*

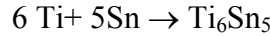
Les résultats établis par les techniques de synthèse et de caractérisation coïncident entre eux et montrent que la variation des dimensions observée sur la figure III. 13. de la dilatométrie du mélange  $3Ti+Sn+2C+0.6Fe$  dans le domaine  $340-510^{\circ}C$  est attribuée à la formation des phases  $Fe-Sn$ <sup>[98]-[99]</sup>, en l'occurrence  $FeSn_2$  et  $FeSn$ .

En fait, l'enthalpie libre de formation de Gibbs pour  $FeSn_2$  étant inférieure à celle de  $FeSn$  dans le domaine de températures allant de  $20$  à  $600^{\circ}C$ <sup>[99]</sup>, le chemin réactionnel le plus probable entre  $Fe$  et  $Sn$  serait, notamment dans le domaine  $[340-510]^{\circ}C$  le suivant :

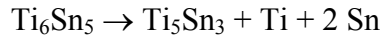


D'autre part, la présence observée des pics  $Ti_6Sn_5$  confirme les résultats précédemment obtenus dans l'échantillon sans fer. Cependant,  $Ti_6Sn_5$  semble se former à une température plus basse, vers  $510^{\circ}C$  alors qu'en absence de fer,  $Ti_6Sn_5$  apparait dans le domaine de températures  $550 - 660^{\circ}C$ .

Au dessus de 510°C, le chemin réactionnel serait donc le suivant :

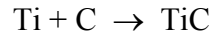


Dans le domaine 710 - 730°C, et comme cela a pu se produire dans le mélange sans fer, on peut supposer que  $Ti_5Sn_3$  se forme à partir de  $Ti_6Sn_5$  selon :



Néanmoins l'intensité des pics  $Ti_6Sn_5$  augmente en passant de la température 510 à 850°C (cf. figure III. 14.), ce qui suggère que la quantité de  $Ti_6Sn_5$  augmente, alors que d'autre part l'intensité des pics Ti et Sn diminue. Nous pouvons expliquer ces phénomènes de diminution et d'augmentation de phase par le fait qu'au même moment, la phase  $Ti_6Sn_5$  disparaît à la faveur de  $Ti_5Sn_3$ , Ti et Sn, puis elle réapparaît grâce à Ti et Sn libérés par elle ou grâce à  $Ti_5Sn_3$  combinée à Ti et Sn.

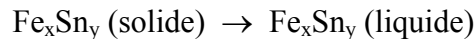
A 730°C, TiC commence à se former selon :



Aux alentours de 960°C, la phase MAX 211 se forme à partir de TiC et des Fe – Sn :



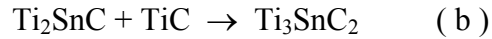
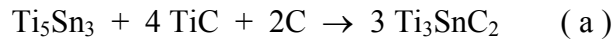
Dans l'éventail de températures [1000-1100]°C, observé par dilatométrie, a lieu la fusion des phases Fe-Sn pour les températures 1052 à 1068°C<sup>[100]</sup>, températures en adéquation avec les résultats dilatométriques :



Dans la plage de température 1100-1200°C, les pics de diffraction des rayons-X (cf. figure III. 14.) montrent qu'une grande quantité de phase  $Ti_3SnC_2$  est formée, la phase  $Ti_2SnC$  n'est plus présente à 1100°C alors que les pics de  $Ti_5Sn_3$  diminuent de 1020 à 1100°C.

Dans un tel cas, il est raisonnable de croire que la phase MAX  $Ti_3SnC_2$  s'est formée au-dessus de 1100°C, température coïncidant avec la dilatométrie (cf. figure III. 13.) où une légère diminution de la longueur de l'échantillon est observée.

$Ti_3SnC_2$  peut résulter de la réaction entre  $Ti_5Sn_3$  et TiC et / ou de la réaction entre TiC et  $Ti_2SnC$ , selon les mécanismes du chemin (a) et / ou du chemin (b), comme suit :



En conclusion, le fer est un facteur déclenchant dans la formation de la phase MAX  $Ti_3SnC_2$ . Le fer, dans le mélange de poudres de départ, favorise l'apparition de la phase  $Ti_3SnC_2$ , sans fer, la phase  $Ti_3SnC_2$  n'apparaît pas.

Tout porte à croire que c'est en fait, la fusion des Fe-Sn qui favoriserait l'apparition de  $Ti_3SnC_2$ . En effet, les résultats montrent que la présence de cette phase liquide permet probablement à la phase MAX  $Ti_3SnC_2$  de précipiter à partir de la masse fondue.

Comme il a été constaté lors de la synthèse de la phase MAX  $Ti_2SnC$  par HIP, la présence du fer de la capsule a en effet contribué à la formation de la phase  $Ti_3SnC_2$  inconnue jusqu'à lors, cette hypothèse a été confirmée lors de notre présente étude comme le montre les résultats obtenus :

- ✓ En absence de fer, la phase 211 est synthétisée dès 1050°C et TiC persiste
- ✓ En présence de fer, la phase 312 est synthétisée dès 1100°C et TiC persiste toujours.

Comme il a été constaté, la phase  $Ti_3SnC_2$  commence à se former vers 1100°C et ses pics de diffraction sont d'intensité plus importante à 1200°C.

Il a été montré qu'un long palier à 1200°C, ayant pour rôle de laisser la phase s'accroître, décompose la phase en TiC et Sn, la température devrait donc être inférieure à 1200°C si nous voulons optimiser la formation de la phase.

Aussi, le fer étant le déclencheur de l'apparition de la phase  $Ti_3SnC_2$ , la quantité de fer, ajoutée dans les mélanges natifs, pourrait avoir une incidence sur la quantité de phase formée soit sur la teneur en volume de  $Ti_3SnC_2$ .

Tel est le problème que nous tenterons d'élucider dans le paragraphe suivant de notre étude.

### III. 3. OPTIMISATION DE LA PHASE MAX $Ti_3SnC_2$

Afin d'optimiser la teneur en volume de  $Ti_3SnC_2$ , les quantités suivantes de fer, consignées au tableau III. 1. ont été respectivement ajoutées au mélange de poudres réactives 3Ti : Sn : 2C.

Tableau III. 2. : *Quantité ajoutée en % atomique de fer*

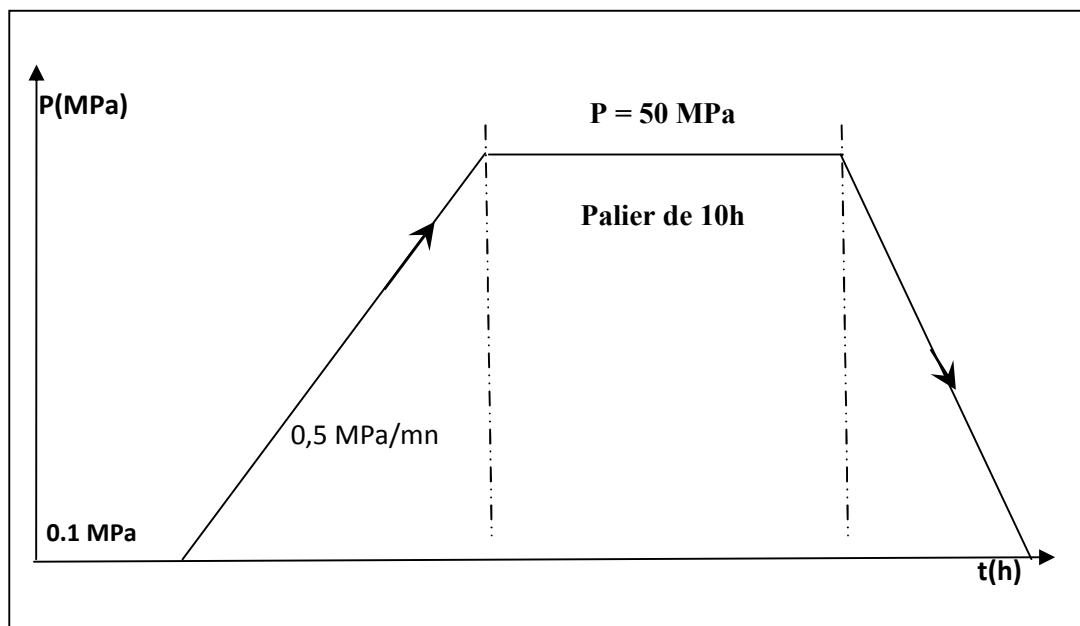
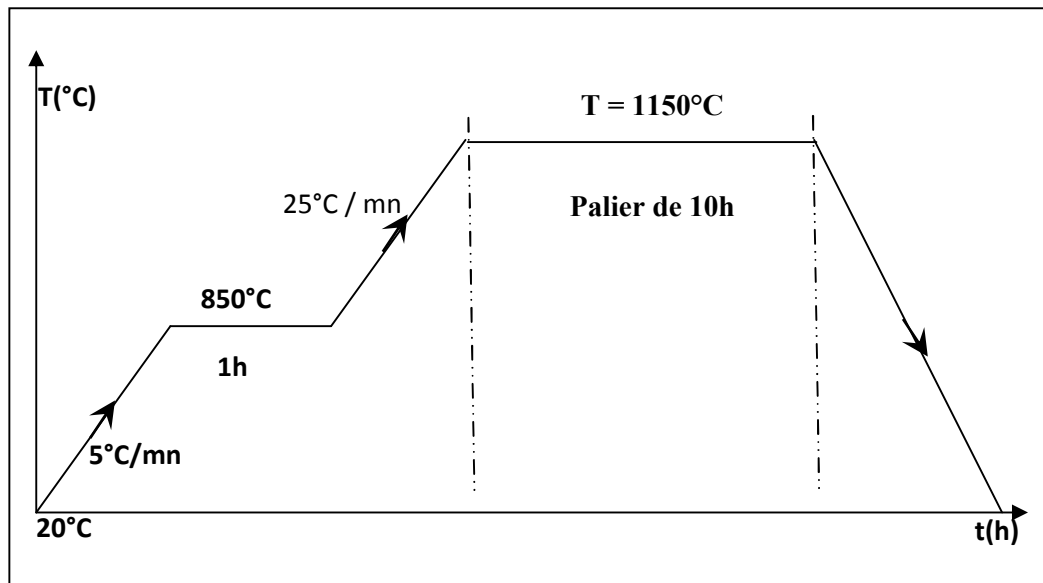
3Ti : Sn : 2C : x Fe avec x =	% atomique
0.1	1.6
0.2	3.2
<b>0.6</b>	<b>9.1</b>
1.2	16.7

Les poudres ont été soigneusement mélangées pendant 1 heure dans un turbula afin d'assurer une bonne homogénéité et de briser les éventuels agglomérats.

Les différents mélanges ont été compactés à froid sous une pression uniaxiale de 800 MPa dans une pastilleuse cylindrique en acier.

Chaque échantillon vert est ensuite scellé sous vide dans un récipient en pyrex et traité dans l'enceinte du four isostatique à chaud (HIP). Les cycles de température et de pression appliqués (cf. figure III. 19. et III. 20.) sont :

- Chauffage à 850°C avec une vitesse de 5°C / min sous une pression atmosphérique d'argon pur<sup>[6]</sup>,
- Maintien à 850°C pendant 1 heure en augmentant la pression d'argon jusqu'à 50 MPa,
- Une fois mis sous pression, chauffage jusqu'à 1150°C avec une vitesse de 25°C / min,
- Maintien à 1150°C et sous la pression de 50 MPa<sup>[6]</sup> pendant 10 heures. Notons que l'utilisation de la capsule en pyrex permet de travailler à la pression de 50 MPa.
- Refroidissement jusqu'à la température ambiante et jusqu'à la pression atmosphérique.



La température choisie est inférieure à  $1200^{\circ}C$  du fait que nous avons constaté qu'un maintien de trois (03) heures seulement à  $1200^{\circ}C$  a mené à la décomposition du composé  $Ti_3SnC_2$ .

En effet la figure III. 21 montre la réapparition des pics TiC et d'étain (Sn) à la DRX, suite à un traitement thermique avec palier de 3 heures à  $1200^{\circ}C$ .

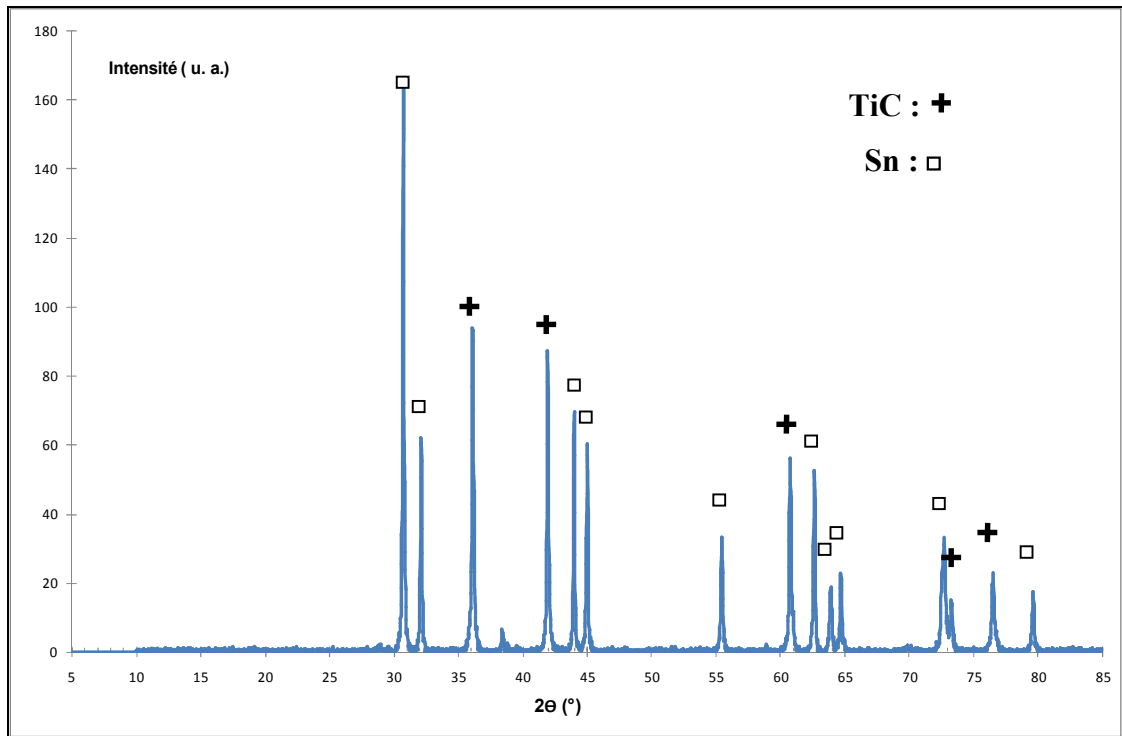


Figure III. 21. : Pics de DRX de  $3Ti+Sn+2C+0.6Fe$  traité 3h à  $1200\text{ °C}$

La figure III. 22. ci-contre, montre la variation de la teneur en volume de la phase  $Ti_3SnC_2$  en fonction de la teneur en fer atomique dans le mélange réactif initial  $3Ti+Sn+2C$ .

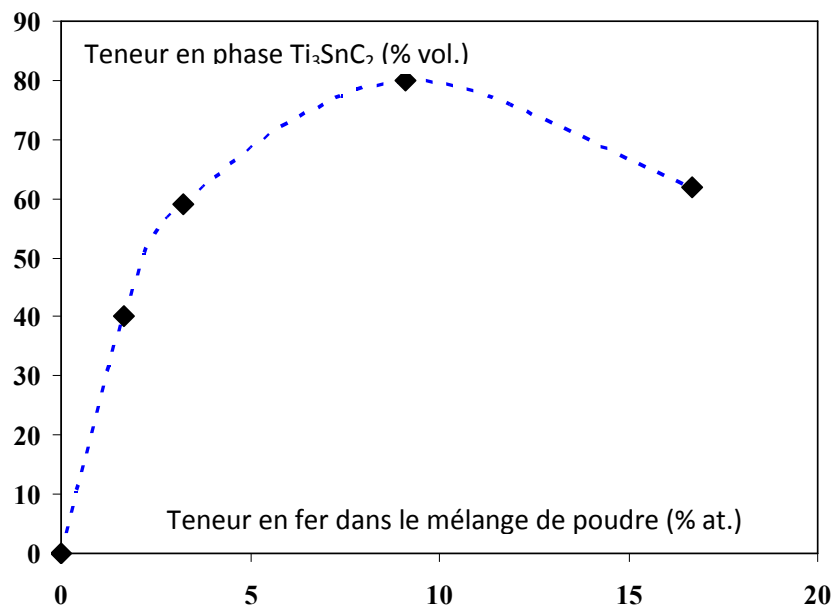


Figure III. 22. : Effet de la teneur en fer sur la teneur en volume de  $Ti_3SnC_2$

### III. 3. 1. Caractérisation de l'échantillon de plus haute teneur volumique

L'échantillon représentant la plus haute teneur en volume de phase  $Ti_3SnC_2$ , est le point de la courbe d'abscisse et d'ordonnée (9%Fe ; 80% $Ti_3SnC_2$ ) de la figure III. 22. Il y est montré qu'environ 9% at. en fer conduit à la plus haute teneur en volume de  $Ti_3SnC_2$  (80% vol.).

#### III. 3. 1. 1. Au point (9%Fe ; 80% $Ti_3SnC_2$ )

La figure III. 23. montre le diagramme de DRX du mélange réactif  $3Ti+Sn+2C+0.6Fe$  frittée sous HIP à  $1150^\circ C$  sous 50 MPa et maintenu à ces température et pression pendant 10 heures.

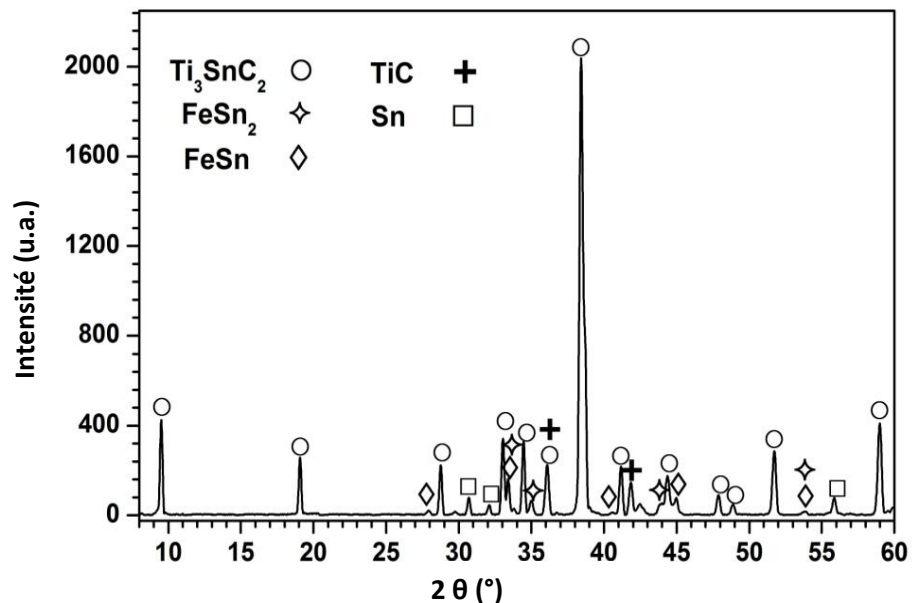


Figure III. 23. : Pics de DRX de  $3Ti+Sn+2C+0.6Fe$  fritté 10 h à  $1150^\circ C$  et 50 MPa

On peut remarquer que les principaux pics appartiennent à la phase  $Ti_3SnC_2$ . De faibles quantités de  $TiC$ , de  $Sn$ ,  $FeSn$  et  $FeSn_2$  sont également détectées. Le dépouillement du profil des raies par le logiciel MAUD<sup>[57]</sup> permet de déterminer la fraction volumique des différentes phases en présence dans les conditions de traitement données par les cycles de pression et température.

Les valeurs de ces fractions volumiques sont :

- $Ti_3SnC_2$  : (80%),
- TiC : (16,2%),
- Sn : (2,2%),
- FeSn : (0,3%)
- $FeSn_2$  : (0,8%)

Notons, et comme trouvé précédemment par le logiciel MAUD, que la fraction volumique de  $Ti_3SnC_2$ , obtenue pour 9% Fe a été évaluée à 80 %, ce qui est une valeur assez importante, voire même maximale, du fait que l'allure de la courbe teneur de la figure III. 22 décroît après ce point (9% ; 80%).

L'échantillon synthétisé dans les conditions optimales (10h à 1150°C et 50 MPa), a été observé au MEB et les microstructures obtenues à différents grossissements sont représentées par les figures III. 23. (a) et (b) suivantes.

La microstructure de la figure III. 23. (a), montre trois contrastes bien distincts, des grandes surfaces grises, des plages noires et des zones éparsees blanches.

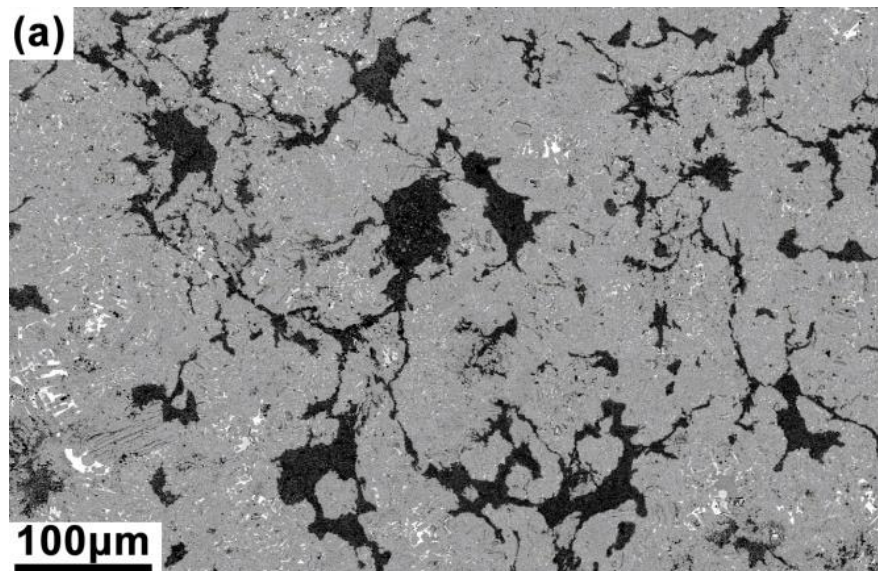


Figure III. 23. (a) : *Image MEB de 3Ti+Sn+2C+0.6Fe après HIP à 1150°C sous 50 MPa et palier de 10h*

Des informations plus détaillées sur la morphologie et la composition de l'échantillon peuvent être obtenues à partir de la figure III. 23. (b) qui est un grossissement de la (a).

En effet, les zones grises observées sur cette figure sont caractéristiques des phases MAX, à savoir en forme de lamelles (3-5  $\mu m$  de largeur et 10-15  $\mu m$  de longueur).

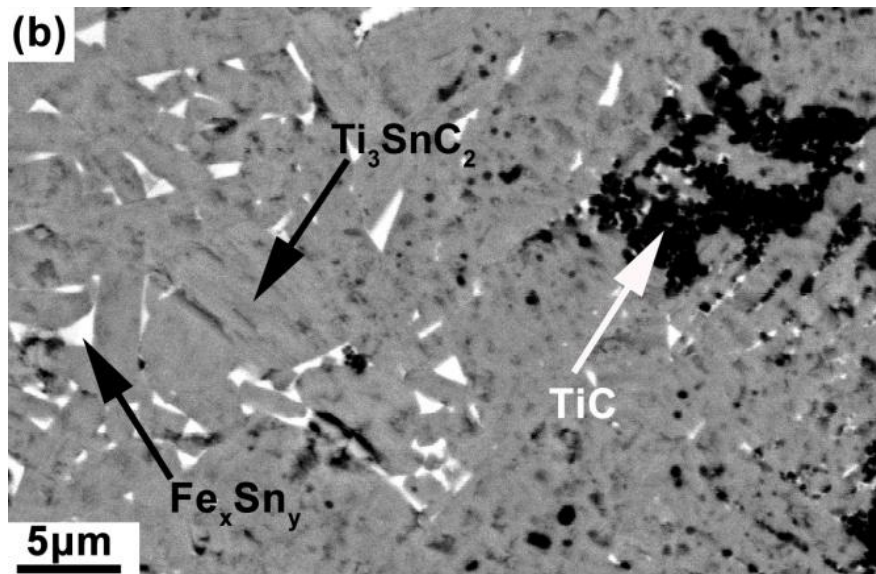


Figure III. 23. (b) : *Image MEB de  $3Ti+Sn+2C+0.6Fe$  après HIP à  $1150^{\circ}C$  sous  $50MPa$  et palier de  $10h$*

Les résultats des analyses EDSX permettent de détecter et d'affecter les éléments Ti, Sn et C dans les zones grises. De plus, le rapport atomique Ti / Sn étant proche de 3, on peut confirmer que les zones grises peuvent être attribuées à la présence de la phase MAX  $Ti_3SnC_2$ . En outre, le fer n'est pas détecté dans ces lamelles.

Les zones noires sont des assemblages de petits grains ronds, l'analyse EDSX montre qu'ils contiennent les éléments Ti et C. En conséquence, on peut en déduire que ces petits grains sont composés de TiC.

Enfin, les analyses EDSX montrent que les zones blanches, situées dans les joints de grains, contiennent principalement les éléments Sn et Fe. Par conséquent, ces zones blanches sont probablement composées d'un mélange de Sn,  $FeSn_2$  et  $FeSn$ , précédemment détectés par la diffraction des rayons-X.

L'analyse de Rietveld n'a pas été systématiquement effectuée en raison des nombreuses phases intermédiaires à exploiter au cours de la formation  $Ti_3SnC_2$ .

Afin d'apporter un complément d'information quant à la présence des phases contenues réellement dans le matériau, le prochain chapitre sera consacré aux propriétés mécaniques, notamment la caractérisation des différentes phases en présence par nano indentation<sup>[101]</sup>.

En fait, chaque phase peut être repérée par la valeur de sa dureté intrinsèque "H" et de son module d'élasticité "E". Pour cela, en utilisant un nano indenteur type Berkovich<sup>[101]</sup>, l'effet des impacts produits par la pointe du nano indenteur sur chaque surface contenue dans le matériau a été étudié. Une cartographie de la dureté de notre matériau a été ainsi établie<sup>[101]</sup>.

.

## **CHAPITRE IV**

### **Etude des propriétés mécaniques**

## IV. 1. INTRODUCTION

Les composés ternaires, carbure et nitrure, <sup>[1]-[2]-[25]-[102]-[103]-[104]-[105]</sup> de type  $M_{n+1}AX_n$  pour  $n=1, 2$  et  $3$  donc respectivement 211, 312 et 413 ont maintes fois suscité l'attention<sup>[102]</sup>. En effet, il a été assez établi que ces ternaires possèdent un ensemble exceptionnel de propriétés dues à leur géométrie. Ils sont usinables, sont de bons conducteurs thermique et électrique, ils sont résistants aux chocs thermiques et tolérants à l'endommagement.

Ces matériaux sont élastiques, assez rigides et très stables jusqu'à des pressions d'au moins 50 GPa<sup>[106]-[107]</sup>. Les modules des phases  $Ti_2SnC$  et  $Ti_3SnC_2$  ont été calculés et évalués respectivement à :

- 167 GPa<sup>[108]</sup> pour  $Ti_2SnC$  et
- 190 GPa<sup>[108]-[109]</sup> pour  $Ti_3SnC_2$ .

Selon la nature des éléments M, A, X et la valeur de l'indice n de la phase  $M_{n+1}AX_n$ , les modules de Young dans la gamme de 240 à 350 GPa ont été mesurés par le procédé d'écho-impulsion<sup>[110]-[111]</sup>, de spectroscopie à résonance ultrasonore<sup>[111]</sup> ou de nano-indentation<sup>[112]</sup>. Néanmoins, on pense que les phases MAX sont des matériaux anormalement "mous". Certains auteurs<sup>[111]- [112]-[113]-[114]- [115] [100]</sup> ont montré que la dureté est fortement dépendante de l'orientation des grains, en particulier pour les essais de nano indentation. En effet, lorsque les charges d'indentation sont parallèles au plan de base, les phases MAX sont plus "molles", en revanche, lorsque les charges d'indentation sont perpendiculaires au plan de base, les phases MAX sont "plus dures".

C'est ainsi que, des valeurs de dureté Vickers, dans la plage 2 à 5 GPa, ont été mesurées sur des matériaux poly-cristallins<sup>[5]</sup>, ces mesures ont été effectuées sur des échantillons multi-phases possédant une orientation aléatoire des grains. Plus récemment, des valeurs de dureté dans la gamme de 14 à 17 GPa ont été mesurées par nano-indentation normale aux plans de base de films minces de la phase MAX considérée <sup>[5]-[113]</sup>. La dureté prévue de ces composés aurait du être parfaitement anisotrope.

D'autre part, Kooi et al.<sup>[114]</sup> ont évalué la dureté du poly-cristallin  $Ti_3SiC_2$  par nano-indentation. Elle était :

- de 5 GPa, parallèlement au plan de base et
- de 7,9 GPa, perpendiculairement au plan de base.

Dans notre investigation, la nano-indentation est utilisée pour évaluer la dureté de la phase MAX  $Ti_3SnC_2$  synthétisée au chapitre III. Comme les phases MAX obtenues par pressage isostatique à chaud (HIP) ou pressage à chaud (HP) ne sont généralement pas formées d'une phase unique, la cartographie de la dureté et la microscopie optique de la surface de l'échantillon en cours d'étude sont utilisées pour corrélérer les valeurs de dureté et les phases présentes dans l'échantillon.

## IV. 2. PROBLEMATIQUE

Dans le cadre des travaux de synthèse des composés  $Ti_{n+1}SnC_n$  par pressage isostatique à chaud menés au laboratoire PHYMAT<sup>[7]</sup>, nous avons synthétisé la nouvelle phase  $Ti_3SnC_2$ . Les paramètres de maille de cette phase, de structure hexagonale et de symétrie cristalline  $P6_3/mmc$ , calculés par affinement Rietveld, déduit des diffractogrammes expérimentaux de DRX sont respectivement :

- $a = 3,1366 \text{ \AA}$  et
- $c = 18,650 \text{ \AA}$  (cf. chapitre III)

Tel qu'il a été discuté dans le chapitre précédent, la synthèse de la phase MAX  $Ti_3SnC_2$  pure n'a pas pu être obtenue par dilatométrie ni même par compression isostatique à chaud. Dans les deux cas,  $Ti_3SnC_2$  était accompagnée de phases secondaires.

Les figures IV.1. et IV.2. suivantes montrent les phases obtenues par les deux traitements soient :

- Frittage par dilatométrie à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 1 heure sous balayage dynamique d'argon U
- Compression isostatique à  $1150^\circ\text{C}$  pendant 10 heures sous 50 MPa

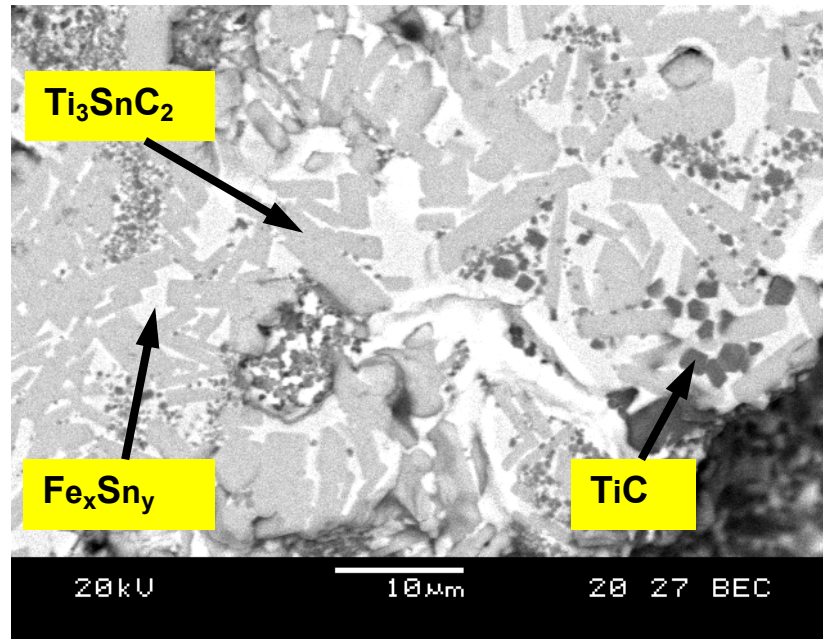


Figure IV. 1. : *Image MEB de 3Ti+Sn+2C+0.6Fe après traitement par dilatométrie à 1200°C sous argon U et palier de 1h*

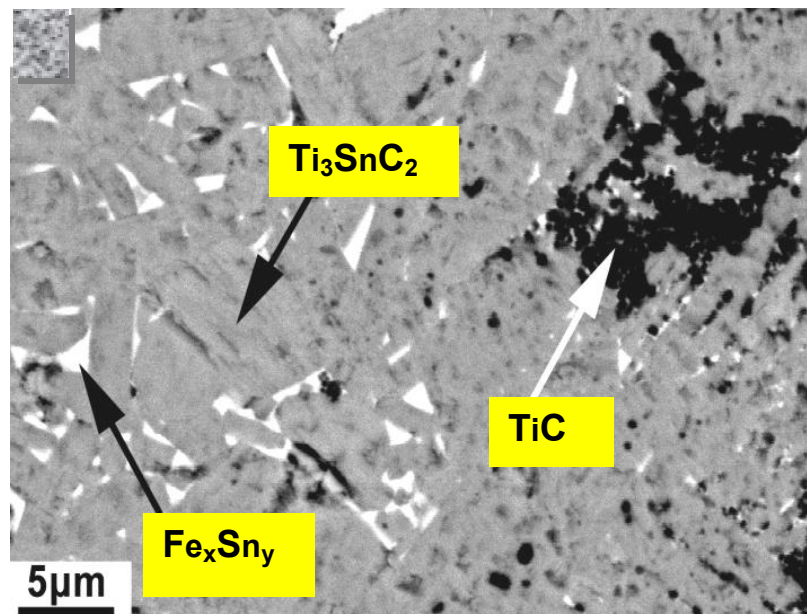


Figure IV. 2. : *Image MEB de 3Ti+Sn+2C+0.6Fe après HIP à 1150°C sous 50MPa et palier de 10h*

Les plages repérées sur les images MEB (cf. figure III. 15.) et par EDX (cf. figures III. 16., III. 17. et III. 18.) correspondent aux différentes phases présentes dans les échantillons soient  $Ti_3SnC_2$ ,  $TiC$  et des  $Fe_xSn_y$ .

Dans le but de conforter la présence de ces phases ainsi que leur nature, une cartographie de dureté couplée à la microscopie optique de l'échantillon multi-phasé est réalisée. L'association de ces deux techniques a pour but d'une part de trouver la valeur de la dureté de la phase  $Ti_3SnC_2$  synthétisée (cf. chapitre III) et d'autre part, d'affecter les autres valeurs de dureté trouvées aux phases secondaires.

Des essais de nano-indentation ont donc été réalisés. Ils ont permis d'établir une cartographie de la dureté de l'échantillon et d'établir des corrélations entre les valeurs de dureté obtenues et la nature des phases présentes dans l'échantillon (phase MAX, phases secondaires).

En outre, l'étude du comportement tribologique des matériaux nécessite la connaissance des propriétés mécaniques des surfaces en contact. En raison de sa facilité de mise en œuvre et de son caractère non destructif, l'essai de nano-indentation est donc parfaitement adapté. Il permet la mesure des propriétés élastiques, plastiques et viscoplastiques des matériaux, en surface à des échelles allant du micron au nanomètre.

Pour  $Ti_3SnC_2$  la valeur de la dureté déduite de cette étude est évaluée à 9,3 GPa.

Une telle valeur est plus élevée que la plupart des valeurs de dureté rapportées pour d'autres carbures et nitrures nano-stratifiés. Par exemple, la dureté de  $Ti_2SnC$  est de 3,5 GPa<sup>[115]</sup> et celle de  $Ti_3SiC_2$  est de 6 GPa<sup>[116]</sup>.

Il est montré aussi que la mésestimation des valeurs de dureté des carbures nano-stratifiés résulte probablement de l'effet des joints de grains.

### IV. 3. RESULTATS ET DISCUSSION

Après le traitement HIP entrepris sur les poudres  $3Ti+Sn+2C+0,6Fe$ , selon le protocole décrit au chapitre II, page 41, l'échantillon a été usiné pour le débarrasser éventuellement des débris de verre pyrex de la capsule puis coupé à l'aide d'une scie diamantée. L'échantillon ainsi obtenu a été ensuite poli par un procédé chimio-mécanique décrit au chapitre II.

Les données de diffraction des rayons X ont été affinées en utilisant le logiciel MAUD<sup>[57]</sup> en supposant la présence d'un mélange de  $Ti_3SnC_2$ ,  $TiC$ ,  $FeSn$ ,  $FeSn_2$  et  $Sn$ .

Pour le volume sondé, l'analyse donne une composition de la fraction en volume d'environ :

- 80,5% de  $Ti_3SnC_2$ ,
- 16,2% de TiC,
- 2,2% de Sn,
- 0,3 % de FeSn et
- 0,8 % de  $FeSn_2$ .

Les essais de nano-indentation ont été effectués en utilisant un appareil N. H. T. (nano hardness tester) de C. S. M. (Peseux, Suisse) équipé d'un pénétrateur de type Berkovich. Les courbes de nano-indentation ont été réalisées en utilisant la méthode de pénétrateurs équivalents<sup>[88]</sup>.

Il est à noter qu'une ou plusieurs inflexions (sorte de rupture appelée "pop-in") ont été observées sur de nombreuses courbes d'indentation.

La forme du pénétrateur a été soigneusement calibrée de façon à pouvoir exploiter une vraie profondeur de pénétration aussi petite que 20 nm à la fois par observation directe par microscopie à force atomique (A. F. M.) et par indentation des échantillons de silice fondue de module d'Young connu (72 GPa).

Afin d'étudier la variation de la dureté en fonction de la profondeur de pénétration, neuf charges (1, 2, 3, 6, 10, 15, 30, 150 et 300 mN) ont été utilisées.

Comme l'échantillon contient 19,5% de phases autres que  $Ti_3SnC_2$ , une analyse statistique a été effectuée sur 100 nano-indentations pour chaque charge utilisée selon la méthode proposée par Ulm et coll.<sup>[117]</sup>.

La topographie de la surface autour des empreintes de nano-indentation a été observée par A. F. M., en utilisant le microscope de Veeco (Santa Barbara, CA) en mode "tapping". Dans ce mode, la pointe de l'AFM frôle l'échantillon par intermittence, les images sont ensuite traitées par le logiciel d'analyse d'images WSxM software<sup>[118]</sup>.

Les résultats exploités sont détaillés pour les empreintes de nano-indentation obtenues pour l'analyse effectuée sous la charge de 3 mN.

Sur la figure IV. 3., l'histogramme du module d'élasticité, déterminé à partir de 500 indentations, présente trois pics centrés à 370, 245 et 177 GPa.

Le pic principal à 245 GPa est sans ambiguïté attribué à la phase MAX  $Ti_3SnC_2$ . Cette valeur est en bon accord avec les résultats obtenus par nano-indentation des films minces de phase MAX<sup>[112]</sup> ou par la méthode ultrasonore<sup>[111]</sup>.

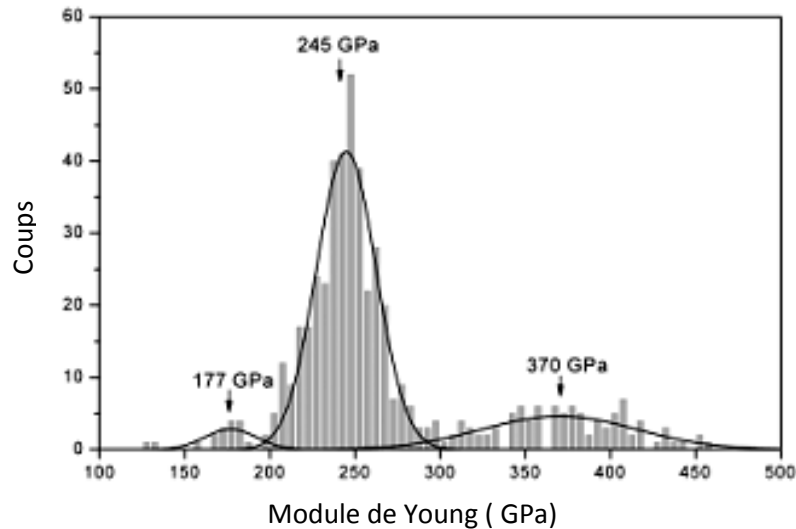


Figure IV. 3. : *Module d'élasticité produit par une charge de 3 mN suite à un essai établi pour 500 indentations.*

Le pic à 370 GPa est attribué à la phase TiC et le pic à 177 GPa résulte très probablement :

- des phases minoritaires (ie : Sn, FeSn, et FeSn<sub>2</sub>) et aussi
- des effets induits lorsque l'indentation est localisée sur un joint de grain.

Il est à noter que le pic de déconvolution gaussienne, obtenu par l'intégration de surface des courbes, donne un taux de :

- 74 % pour  $Ti_3SnC_2$ ,
- 22 % pour TiC et
- 04 % pour les phases minoritaires.

Ces valeurs sont en bon accord avec les fractions de volume calculées à partir des résultats de diffraction des rayons X et mettent ainsi l'accent sur la pertinence d'une telle analyse statistique des résultats de nano-indentation.

L'histogramme, des valeurs de dureté, obtenu sous une charge de 500 MPa est représenté sur la figure IV. 4. (a). Tout comme pour le module d'élasticité, trois pics principaux sont observés. La valeur du pic maximal centré à 15,7 GPa, est attribuée à  $Ti_3SnC_2$ .

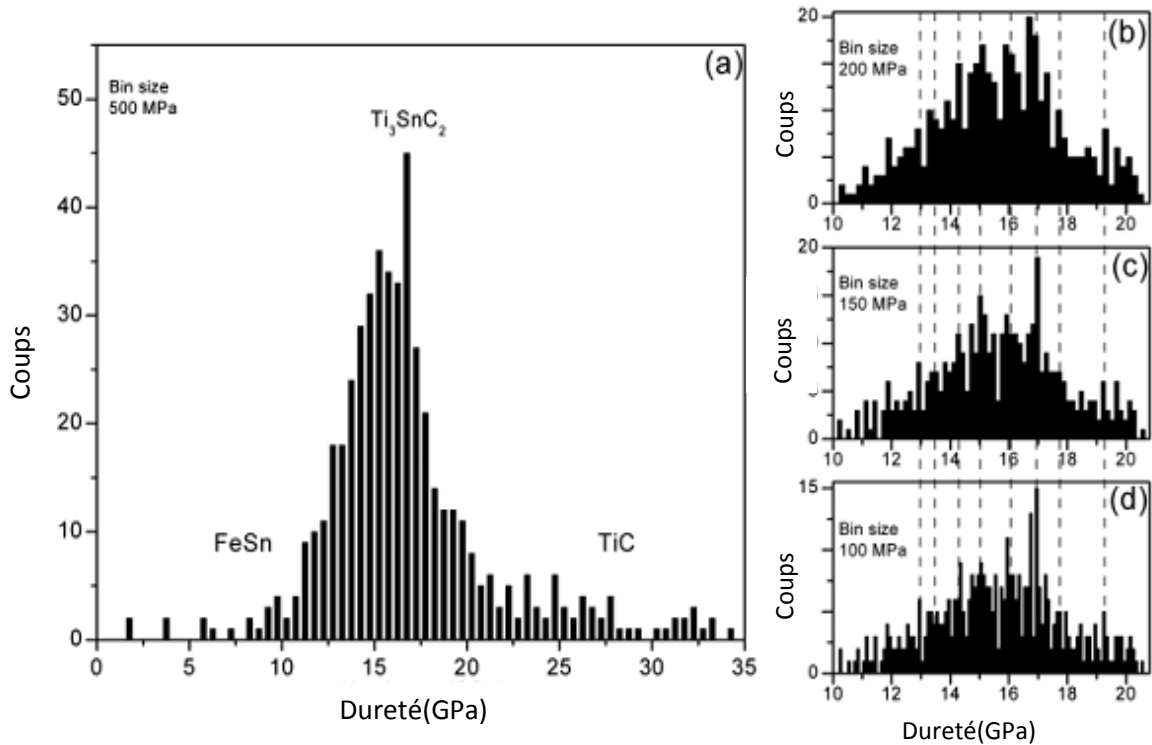


Figure IV. 4.: Dureté produite par une charge de 3 mN suite à un essai établi par 500 indentations.

Lorsque ce pic central est obtenu avec des charges inférieures à 500MPa, soient 200, 150 et 100 MPa (cf. figures IV. 4 : (b), (c) et (d)), des pics secondaires de dureté sont observés de 11 à 18 GPa. Leur position est la même pour les différentes charges appliquées. Cette sous-structure est donc pertinente et non due à la dispersion dans les mesures de dureté.

La cartographie de dureté et de module d'élasticité a été établie pour une meilleure compréhension de l'histogramme de dureté.

Quatre cent empreintes sous une charge de 3 mN ont été effectuées dans un motif de forme carrée régulière.

Chaque empreinte est séparée de l'autre par un pas de 7  $\mu\text{m}$ . Ces empreintes, ainsi que les grains de l'échantillon ont alors été identifiés par microscopie optique en utilisant une lumière polarisée, comme le montre la cartographie représentée sur la figure IV. 5.

La cartographie de dureté, obtenue à partir d'une interpolation bi-cubique entre points de mesure, représentée sur la figure IV. 5., est superposée à une image de microscopie optique de la zone étudiée.

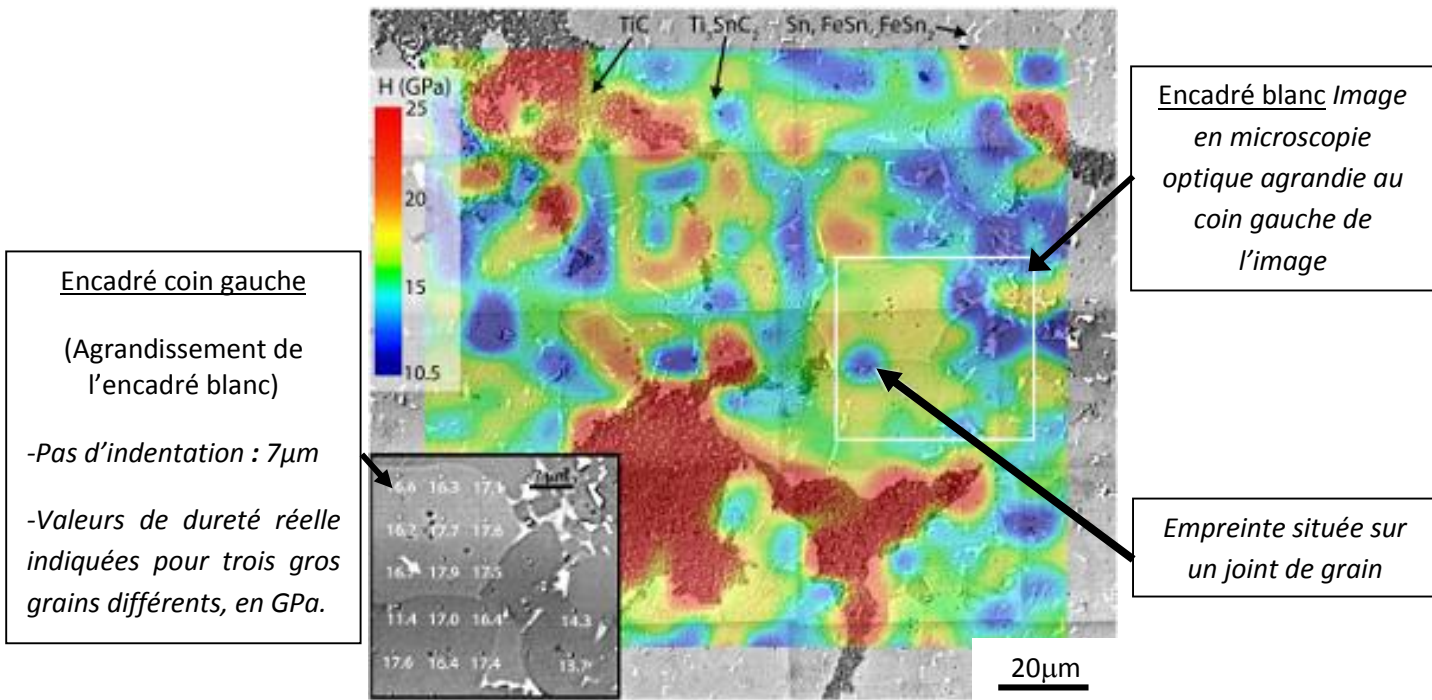


Figure IV. 5. : *Cartographie de dureté superposée à la micrographie optique de la surface de l'échantillon.*

Une corrélation claire entre la valeur de la dureté et les phases de l'échantillon est observée, en accord avec les trois pics obtenus sur les figures IV. 3. et IV. 4. (a).

Pour les grains de phase MAX, la distribution de couleur montre que les valeurs de dureté sont homogènes pour un grain donné mais changent d'un grain à l'autre.

Cet effet est accentué dans l'encadré au coin gauche de la cartographie, qui est un agrandissement de la région marquée par l'encadré blanc.

Dans ce coin gauche de l'image, les valeurs de dureté réelle ont été indiquées à côté de chaque empreinte pour trois gros grains de  $Ti_3SnC_2$ .

Deux de ces grains ont une valeur de dureté d'environ 17 GPa alors que le troisième a une valeur de dureté d'environ 14 GPa.

En effet, dans un tel matériau anisotrope, où le glissement de dislocation est censé être limité à des plans de base<sup>[119]</sup>, les mécanismes de déformation, impliqués lors de l'indentation, sont censés être fortement liés à l'orientation des grains.

Cette dépendance d'orientation des grains de la dureté explique la structure discrète observée dans les figures IV. 4. (b), (c) et (d).

Il convient de souligner que cette méthode de cartographie de nano-dureté est également du plus haut intérêt pour détecter les effets parasites dus éventuellement :

- aux empreintes localisées sur un joint de grain par exemple, ou encore,
- aux conditions expérimentales.

Les figures IV. 6. et IV. 7. ci-dessous montrent respectivement l'empreinte d'une indentation réalisée sur un joint de grain et une déformation induite par une empreinte sur un grain.

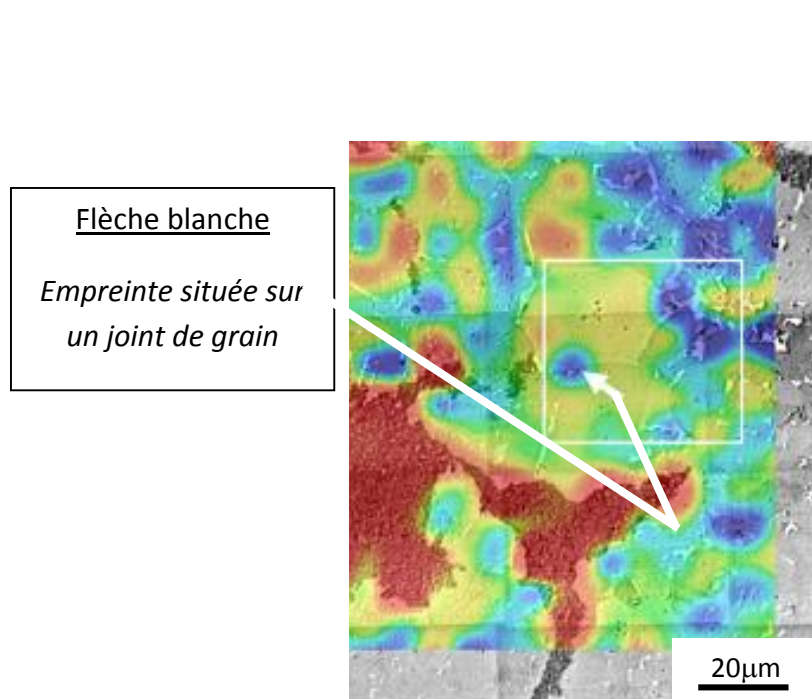


Figure IV. 6. : *Empreinte située sur un joint de grain.*

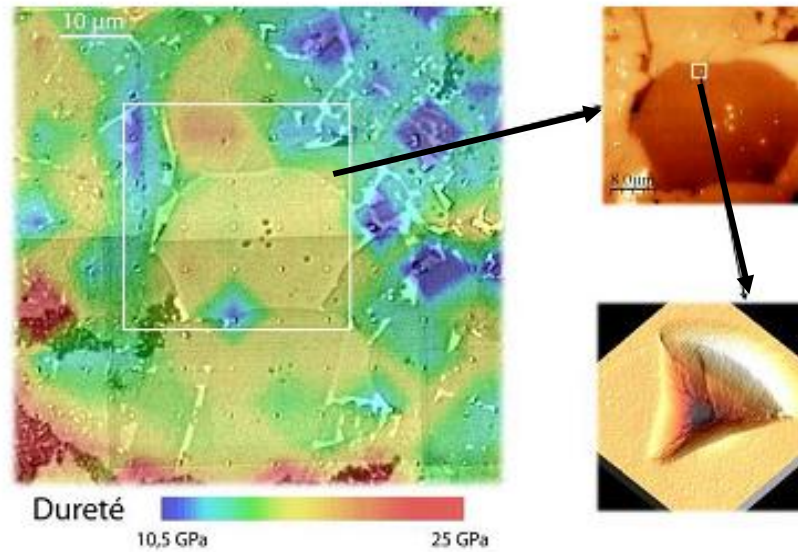


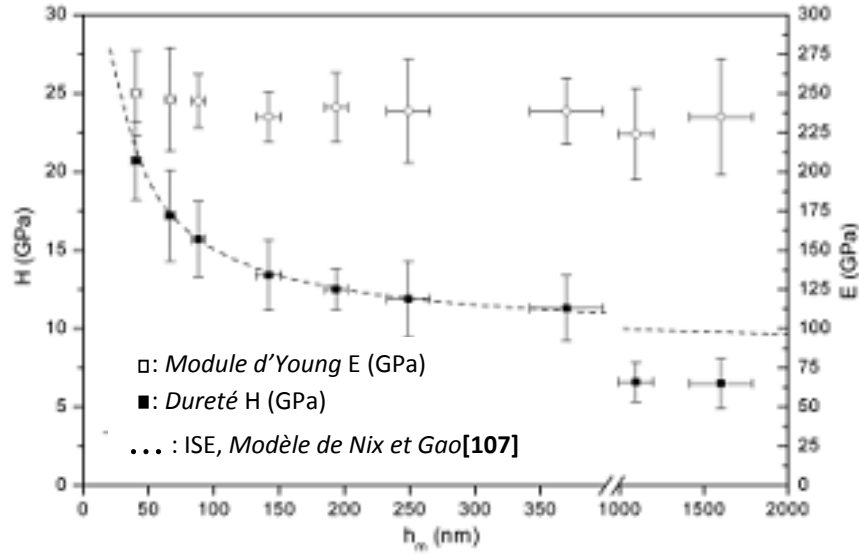
Figure IV. 7. : *Déformation autour d'une empreinte réalisée sur un grain de  $Ti_3SnC_2$ , par la pointe de Berkovich.*

Dans le but d'identifier et d'extraire une valeur moyenne de la dureté et du module de Young, relatifs au pic  $Ti_3SnC_2$ , la même analyse statistique a été effectuée.

Pour ce faire, pour chaque charge de pénétration, il a été appliqué plus de 100 indentations.

La correspondance des valeurs de dureté et du module est donnée sur la figure IV. 8. en fonction de la profondeur de pénétration.

Les écarts-types, également représentés sur le graphe, résultent d'une moyenne sur différentes orientations des empreintes.



**Figure IV. 8. :-** *Module d'élasticité E et dureté H en fonction de la profondeur de pénétration  $h_m$*   
 - *Effet de la taille d'indentation (ISE), représenté par la fonction de Nix et Gao<sup>[121]</sup>*

Un effet d'une forte taille d'empreinte (Indentation Size Effect ou ISE) est observé sur la courbe de dureté en fonction de la profondeur de pénétration, ce qui n'est autre qu'une augmentation de la dureté à de faibles profondeurs de pénétration.

Cet ISE, qui a été déjà rapporté dans la littérature, pour d'autres phases MAX<sup>[114]-[120]</sup>, est bien traité par le modèle de Nix et Gao<sup>[121]</sup> à l'exception des charges d'indentation de 150 et 300 mN.

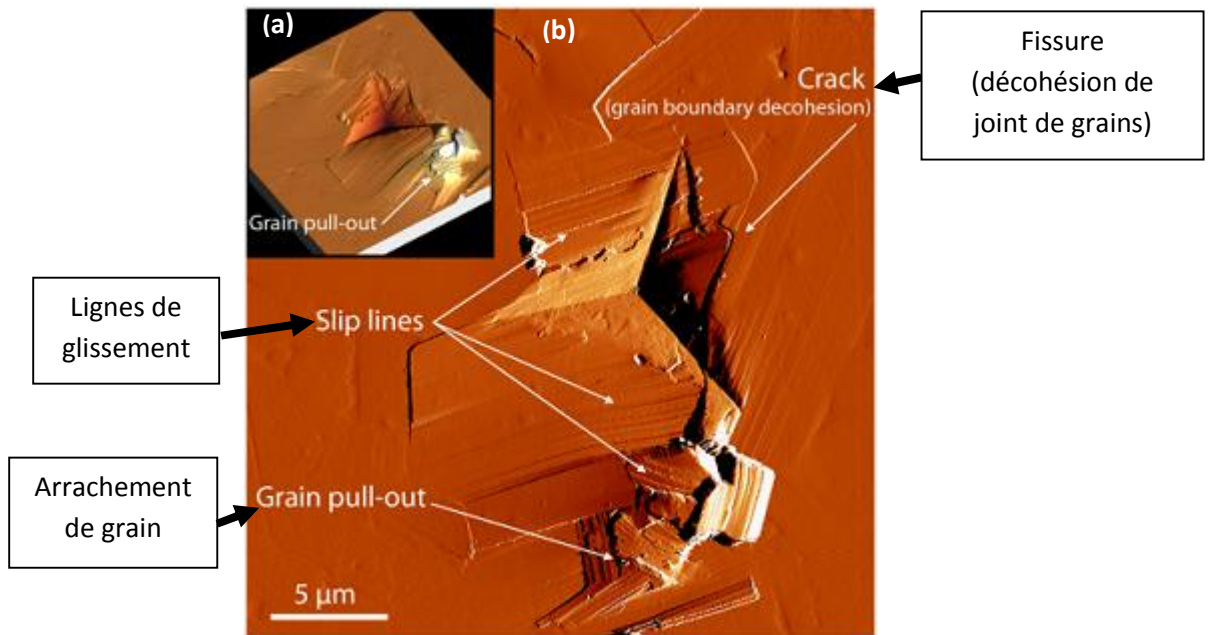
Ce modèle conduit à une dureté de 9,3 GPa pour Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub> tandis que le module de Young reste constant (245 GPa), quelle que soit la profondeur de pénétration.

La conséquence d'un tel résultat est que l'ISE n'est pas un inconvénient dû à l'étalonnage de la forme du pénétrateur.

Dans le cas des charges d'indentation 150 et 300 mN, la taille de l'entaille est de l'ordre de la taille moyenne du grain.

Comme le montre dans ce cas, la micrographie à force atomique (AFM) de la figure IV. 9. suivante, réalisée pour la charge 300 mN, plusieurs grains sont impliqués dans le processus de déformation et les joints de grains jouent un rôle important dans la déformation macroscopique. Les grains sont poussés et expulsés vers l'extérieur et la décohésion des joints de grains est observée près de l'empreinte le long de laquelle une

fissure est déclenchée. Des lignes de glissement apparaissent dans plusieurs grains par émergence et propagation des dislocations.



**Figure IV. 9. :** - (a) : Représentation en 3D de l'image obtenue par AFM de la topographie

- (b) : Lignes de glissement observées dans plusieurs grains, arrachement de grains près de l'empreinte, fissure et décohésion des joints de grains.

Il est à noter que la plupart des grains déformés ne sont pas nécessairement les plus proches de l'empreinte.

Dans un tel cas, qui s'avère être proche des conditions de test à l'échelle de la micro-indentation, il est clair que la dureté intrinsèque des phases MAX est sous-estimée.

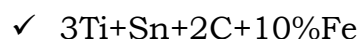
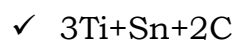
# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé le composé  $Ti_3SnC_2$  qui est une phase MAX encore mal connue. Elle fut découverte pour la première fois en 2006 lors d'une étude préliminaire au Laboratoire de Métallurgie Physique (LMP) par le professeur Dubois et son équipe. Ces chercheurs, en voulant synthétiser par pressage à chaud (HIP), la phase MAX  $Ti_2SnC$ , ont observé la présence inattendue de la phase MAX  $Ti_3SnC_2$  encore inconnue. Après avoir réalisé un pointé EDSX dans le composé, ils ont remarqué qu'il y avait diffusion du fer à la surface du matériau à hauteur de 10% atomique.

Aussi, le but de cette étude a été de vérifier si le fer avait une influence réelle sur la formation du composé  $Ti_3SnC_2$ . En effet, il s'est avéré que non seulement la présence du fer était nécessaire à la précipitation de la phase MAX  $Ti_3SnC_2$  mais encore qu'en son absence, la seule phase pouvant être synthétisée est  $Ti_2SnC$ .

Afin de réaliser nos investigations, des mélanges de poudres de titane, d'étain, de carbone et de fer ont été utilisés dans les proportions stoechiométriques atomiques :



Ces mélanges ont été co-broyés dans le but d'augmenter le nombre d'interfaces entre les réactifs et de réduire ainsi les chemins de diffusion afin d'accélérer les cinétiques réactionnelles.

Le suivi par dilatométrie et DRX des transformations de phases au cours de la synthèse a été réalisé pour plusieurs températures allant de 510 à 1200°C.

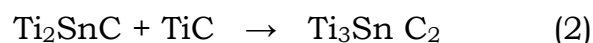
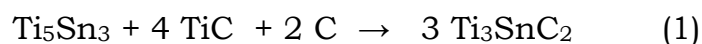
L'objectif étant aussi de comprendre les mécanismes de formation des phases, de déterminer les facteurs (effet du fer, de la température,..) influençant la formation de la phase MAX et enfin proposer un mécanisme réactionnel.

Comme il a été constaté lors de la synthèse de la phase MAX  $Ti_2SnC$  par HIP, la présence du fer de la capsule a en effet contribué à la formation de la phase  $Ti_3SnC_2$ , cette hypothèse a été confirmée lors de notre présente étude comme le montre les résultats obtenus :

- ✓ En absence de fer, la phase 211 est synthétisée dès  $1050^{\circ}C$
- ✓ En présence de fer, la phase 312 est synthétisée dès  $1100^{\circ}C$

En conclusion, le fer est un facteur déclenchant dans la formation de la phase MAX  $Ti_3SnC_2$ . Le fer, dans le mélange des poudres de départ, favorise l'apparition de la phase  $Ti_3SnC_2$ , sans lui, la phase  $Ti_3SnC_2$  n'apparaît pas. Aussi, il serait intéressant d'envisager une étude dans la perspective de comprendre si les atomes de fer s'insèrent dans le réseau de la phase  $Ti_3SnC_2$ , auquel cas, quels sites occuperaient-ils dans la maille. D'autre part, un autre type d'atome pourrait il jouer le même rôle que le fer dans la formation de cette phase MAX?

Au départ de la synthèse,  $TiC$  se forme puis les phases intermédiaires  $Ti_xSn_y$  apparaissent et vers  $960^{\circ}C$ , celles-ci se combinent à  $TiC$  pour former la phase MAX 211. Suite à cela, et en élevant la température vers  $1052-1058^{\circ}C$ , la fusion des  $Fe_xSn_y$  a lieu et la formation de  $Ti_3SnC_2$  peut résulter de la réaction entre  $Ti_5Sn_3$  et  $TiC$  et / ou de la réaction entre  $TiC$  et  $Ti_2SnC$ , selon les mécanismes du chemin (1) et / ou du chemin (2), vers  $1100^{\circ}C$ , comme suit :



Tout porte à croire que c'est en fait, la fusion des Fe-Sn qui favoriserait l'apparition de  $Ti_3SnC_2$ . En effet, les résultats montrent que la présence de cette phase liquide permet probablement à la phase MAX  $Ti_3SnC_2$  de précipiter à partir de la masse fondue.

Comme il a été constaté, la phase  $Ti_3SnC_2$  commence à se former vers  $1100^\circ C$  et ses pics de diffraction sont d'intensité plus importante à  $1200^\circ C$ .

Il a été montré qu'un long palier à  $1200^\circ C$ , ayant pour rôle de laisser la phase s'accroître, la décompose en fait, en TiC et Sn. La température devrait donc être inférieure à  $1200^\circ C$  pour optimiser la formation de la phase MAX.

Pour cela, l'étude de l'optimisation de la teneur en volume de  $Ti_3SnC_2$  a été effectuée par HIP à  $1150^\circ C$  sous 50MPa, avec un palier de 10h. Les résultats ont montré que le fer, ajouté à raison d'environ 9% at. conduit à la meilleure valeur en teneur volumique de  $Ti_3SnC_2$ , soit 80%.

Toutefois, nous avons noté la persistance des phases intermédiaires  $Ti_xSn_y$ ,  $Fe_xSn_y$  ainsi que TiC, dans les composés synthétisés.

Dans le dernier volet de notre étude, la nano-indentation a été utilisée pour caractériser les propriétés mécaniques de la phase MAX  $Ti_3SnC_2$  synthétisée. Une cartographie de dureté a été établie et comparée avec la distribution des grains dans la zone indentée.

Cette méthode a permis d'établir une corrélation entre les valeurs de dureté et les phases présentes dans l'échantillon. De même qu'elle a été d'un grand intérêt dans la détection des effets de joints de grains lors de l'essai d'indentation.

D'autre part, la dureté de  $Ti_3SnC_2$  est présentée comme étant plus élevée que toutes les valeurs de dureté mesurées précédemment sur d'autres phases MAX.

De plus, il est démontré que la valeur de dureté est sous-estimée lorsque plusieurs grains sont impliqués dans le processus de

déformation, en raison de l'arrachement des grains, des fissures et des empreintes localisées aux joints de grains.

En conséquence, les valeurs de dureté déduites des tests de micro-indentation, où un volume de matériau implique plusieurs grains pour chaque indentation, peut entraîner une sous-estimation de la dureté réelle de la phase MAX.

## Liste des figures

Figure I. 1. : Gant réalisé par coulée en barbotine et frittage. Outre ses bonnes propriétés thermiques et mécaniques, cette phase assure un bon mouillage puis démoulage du polymère, et résiste parfaitement aux acides utilisés.

Figure I. 2. : Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX.

Figure I. 3. : Géométrie des phases MAX.

Figure I. 4. : Projection sur le plan (110) des éléments M, A et X d'une phase MAX.

Figure I. 5. : Diffractogrammes enregistrés en temps réel (LURE H10) durant la réaction SHS (vitesse onde thermique = 22,6 mm/s) réalisée à partir du mélange co-broyé  $3\text{Ti}+\text{Si}+2\text{C}$  mis en forme à froid.

Figure I. 6. : Profil de températures enregistré au moyen d'une caméra infrarouge sur un pixel de la zone analysée par DRX.

Figure I. 7. : Image MEB d'une porosité de l'échantillon élaboré par SHS à partir du mélange co-broyé  $3\text{Ti}+\text{Si}+2\text{C}$  mis en forme à froid.

Figure I. 8. : Image MEB en coupe transversale de l'échantillon élaboré par SHS à partir du mélange co-broyé  $3\text{Ti}+\text{Si}+2\text{C}$  mis en forme à froid.

Figure I. 9. : Cycle de températures.

Figure I. 10. : Cycle de pressions.

I. 11. : Image MEB de l'échantillon  $2\text{Ti}+\text{Sn}+\text{C}$  traité par HIP à 1315 °C / 120 MPa / palier de 4h (200µm).

Figure I. 12. : Image MEB de l'échantillon  $2\text{Ti}+\text{Sn}+\text{C}$  traité par HIP à 1315 °C / 120 MPa / palier de 4h (5µm).

Figure I. 13. : Pics de DRX observé / calculé, du mélange  $2\text{Ti}+\text{Sn}+\text{C}$  traité par HIP dans le conteneur en acier (Région 1 : Coeur de l'échantillon).

Figure I. 14. : Pics de DRX observé / calculé, du mélange  $2\text{Ti}+\text{Sn}+\text{C}$  traité par HIP dans le conteneur en acier. (Région 2 : Périphérie de l'échantillon).

Figure II. 1. : Schéma de l'enceinte du four HIP.

Figure II. 2. : Schéma de l'échantillon encapsulé.

Figure II. 3. : Schéma du cycle de température pour le four HIP.

Figure II. 4. : Schéma du cycle de pression pour le four HIP.

Figure II. 5. : Schéma du cycle de traitement par dilatométrie.

Figure II. 6. : Montage Bragg - Brentano " $\theta - 2\theta$ ".

Figure II. 7. : Schéma principe de la pycnométrie à mercure.

Figure II. 8. : L'indenteur Berkovich a) Image en 3D - b) L'aire projetée.

Figure II. 9. : Composants de l'appareil nano hardness instrument, CSM.

Figure II. 10. : Représentation schématique :

(a) : des étapes charge - décharge lors d'un essai d'indentation ;

(b) : d'une courbe effort - pénétration.

Figure II. 11. : Exemple d'une courbe charge P (ou F) en fonction du déplacement (h) d'un cycle chargement - déchargement.

Figure II. 12. : Schéma explicatif du processus chargement-déchargement lors d'un test de nano indentation.

Figure II. 13. : Pénétrateurs équivalents.

Figure III. 1. : Pics de DRX des mélanges de poudres natives  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}$ .

Figure III. 2. : Image MEB du mélange  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}$ .

Figure III. 3. : Analyses ponctuelles EDSX dans le mélange  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}$ .

Figure III. 4.: Pics de DRX des mélanges de poudres natives  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}+10\%\text{Fe}$ .

Figure III. 5. : Image MEB du mélange  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}+10\%\text{Fe}$ .

Figure III. 6. : Analyses ponctuelles EDSX dans le mélange  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}+10\%\text{Fe}$ .

Figure III. 7. : Dilatométrie du mélange sans fer  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}$ .

Figure III. 8. : Pics de DRX des phases après 1h de frittage aux températures 670, 780, 890, 1050 et 1200 °C, des mélanges  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}$ .

Figure III. 9. : Image MEB de  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}$  après traitement thermique à 1050°C.

Figure III. 10. : Pointé EDSX de  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}$  après traitement thermique (point 1).

Figure III. 11. : Pointé EDSX de  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}$  après traitement thermique (point 2).

Figure III. 12. : Pointé EDSX de  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}$  après traitement thermique (point 3).

Figure III. 13. : Dilatométrie du mélange avec fer  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}+0.6\text{Fe}$ .

Figure III. 14. : Pics de DRX des phases après 1h de frittage des mélanges  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}+0.6\text{Fe}$  aux températures 510, 850, 1020, 1100 et 1200 °C.

Figure III. 15. : Image MEB de  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}+0.6\text{Fe}$  après traitement thermique à 1200°C.

Figure III. 16. : Pointé EDSX de  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}+0.6\text{Fe}$  après traitement thermique à 1200°C (point 1).

Figure III. 17. : Pointé EDSX de  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}+0.6\text{Fe}$  après traitement thermique à 1200°C (point 2).

Figure III. 18. : Pointé EDSX de  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}+0.6\text{Fe}$  après traitement thermique à 1200°C (point 3).

Figure III. 19. : Cycle de température du four HIP pour l'optimisation.

Figure III. 20. : Cycle de pression du four HIP pour l'optimisation.

Figure III. 21. : Pics de DRX de  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}+0.6\text{Fe}$  traité 3h à 1200 °C.

Figure III. 22. : Effet de la teneur en fer sur la teneur en volume de  $\text{Ti}_3\text{SnC}_2$ .

Figure III. 23. : Pics de DRX de  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}+0.6\text{Fe}$  fritté 10 h à 1150°C et 50 MPa.

Figure III. 23. (a) : Image MEB de  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}+0.6\text{Fe}$  après HIP à 1150°C sous 50 MPa et palier de 10h.

Figure III. 23. (b) : Image MEB de  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}+0.6\text{Fe}$  après HIP à 1150°C sous 50MPa et palier de 10h.

Figure IV. 1.: Image MEB de  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}+0.6\text{Fe}$  après traitement par dilatométrie à 1200°C sous argon U et palier de 1h.

Figure IV. 2. : Image MEB de  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}+0.6\text{Fe}$  après HIP à 1150°C sous 50MPa et palier de 10h.

Figure IV. 3. : Module d'élasticité produit par une charge de 3 mN suite à un essai établi pour 500 indentations.

Figure IV. 4.: Dureté produite par une charge de 3 mN suite à un essai établi par 500 indentations.

Figure IV. 5. : Cartographie de dureté superposée à la micrographie optique de la surface de l'échantillon.

Figure IV. 6. : Empreinte située sur un joint de grain.

Figure IV. 7. : Déformation autour d'une empreinte réalisée sur un grain de  $Ti_3SnC_2$ , par la pointe de Berkovich.

Figure IV. 8. : - Module d'élasticité E et dureté H en fonction de la profondeur de pénétration  $h_m$ . Effet de la taille d'indentation (ISE), représenté par la fonction de Nix et Gao.

Figure IV. 9. : - (a) : Représentation en 3D de l'image obtenue par AFM de la topographie.

- (b) : Lignes de glissement observées dans plusieurs grains, arrachement de grains près de l'empreinte, fissure et décohésion des joints de grains.

## Liste des tableaux

Tableau I. 1. : Récapitulatif de quelques propriétés des phases MAX

Tableau I. 2. : Liste des différentes phases MAX répertoriées en 2001  
par Barsoum et thermodynamiquement stables

Tableau I. 3. : Liste des phases MAX synthétisées après 2001

Tableau I. 4. : Granulométrie, pureté et stoechiométrie des réactifs

Tableau II. 1. : Grandeurs caractéristiques des trois broyeurs  
de laboratoire

Tableau III. 1. : Caractéristiques physico chimiques de Ti, Sn, C et Fe

Tableau III. 2. : Quantité ajoutée en % atomique de fer.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] : W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky, "Kohlen-Stoffhaltige Ternare Verbindungen H-Phase", *Monatsh. Chem.*, 94, 672 (1963).
- [2] : W. Jeitschko, H. Nowotny and F. Benesovsky, "Die H-Phasen  $Ti_2TiC$ ,  $Ti_2PbC$ ,  $Nb_2InC$ ,  $Nb_2SnC$  und  $Ta_2GaC$ ", *Monatsh. Chem.* 95, 435 (1964).
- [3] : W. Jeitschko, H. Nowotny et F. Benesovsky, *J. Less Common Metals* 7,133–138 (1964).
- [4] : M. W. Barsoum et T. El-Raghy, "Synthesis and characterization of a remarkable ceramic:  $Ti_3SiC_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 1953, (1996).
- [5] : M. W. Barsoum, "The  $M_{n+1}AX_n$  Phases: A New Class of Solids: Thermodynamically Stable Nanolaminates", *Progress in Solid State Chemistry*, 28(1-4),pp. 201-281, (2000).
- [6] : M. W. Barsoum, G. Yaroshuck and S. Tyagi, "Fabrication and Characterization of  $M_2SnC$  ( $M = Ti, Zr, Hf$  and  $Nb$ )", *Scripta Materialia.*, 37[10], pp.1583-1591, (1997).
- [7] : S. Dubois, T. Cabioch, P. Chartier, V. Gauthier and M. Jaouen, "A new ternary nanolaminate carbide:  $Ti_3SnC_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 90[8] p. 2642, (2007).
- [8] : G. Hägg, *Z. Physikal. Chem. B* 12, 33–56, (1931).
- [9] : M.W. Barsoum, T. El-Raghy. "A progress report on  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3GeC_2$  and the H-phases  $M_2BX$ ", *J. Mater. Synth. Process.*, 197-216, 5 (1997).
- [10] : L. Farber and M.W. Barsoum, "Isothermal sections in the CrGaN system in the 650–1000°C temperature range", *J. Mater. Res.* , 14 :2560-2566, (1999).
- [11] : Y. Du, J.C. Schuster, H. Seifert, and F. Aldinger, "Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium-silicon-carbon system", *J. Amer. Cer. Soc.*, 83, 197-203, (2000).
- [12] : M.W. Barsoum, T. El-Raghy, and M. Radovic, "  $Ti_3SiC_2$  : a layered machinable ductile carbide", *Interceram*, 49 :226233, (2000).
- [13] : M. W. Barsoum, M. Ali and 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).
- [14] : M. Radovic, M. W. Barsoum, A. Ganguly, T. Zhen, P. Finkel, S. R. Kalidindi and E. Lara-Curzio, "On the elastic properties and mechanical damping of  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3GeC_2$ ,  $Ti_3Si_{0.5}Al_{0.5}C_2$  and  $Ti_2AlC$  in the 300-1573 K temperature range", *Acta Materialia*, 54 (10), 2757-2767, (2006).

- [15] : Alexandra Souchet, "*Comportement tribologique d'une phase MAX*", Thèse de l'Ecole centrale de Lyon, (2004).
- [16] : T. Goto, T. Hirai, "*Chemically vapor-deposited  $Ti_3SiC_2$* ", Mater. Res. Bull., 1195-1201, 22, (1987).
- [17] : R. Pampuch, J. Lis, L. Stobierski, M. Tymkiewicz, "*Solid Combustion Synthesis of  $Ti_3SiC_2$* ", J. Eur. Ceram. Soc., 283-5, (1989).
- [18] : M. W. Barsoum, T. El-Raghy, "*The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials - Ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight*". American Scientist, 89, 334-343, (2001).
- [19] : Z. J. Lin, M. J. Zhuo, Y. C. Zhou, M. S. Li and J. Y. Wang, "*Microstructures and theoretical bulk modulus of layered ternary tantalum aluminum carbides*", Journal of the American Ceramic Society, 89 (12), 3765-3769, (2006).
- [20] : J. Etzkorn, M. Ade and H. Hillebrecht, " *$Ta_3AlC_2$  and  $Ta_4AlC_3$ -single crystal investigation of two new ternary carbides of tantalum synthesized by the molten metal technique*", Inorganic Chemistry, 46 (4), 1410-1418, (2007).
- [21] : H. Hillebrecht and D. Kotzott, "*Ternary Carbides  $Ti_3MC_2$  ( $M = Al, Si, Ga, Ge$ ) - Synthesis, Crystal Growth, Solid Solutions and Micro-Hardness Measurements*", Proceedings of the Materials Science and Technology Conference, Pittsburgh, USA, (2009).
- [22] : Z. J. Lin, M. J. Zhuo, Y. C. Zhou, M. S. Li and J. Y. Wang, "*Structural characterization of a new layered-ternary  $Ta_4AlC_3$  ceramic*", Journal of Materials Research, 21 (10), 2587-2592, (2006).
- [23] : P. Eklund, J.-P. Palmquist, J. Höwing, D. H. Trinh, T. El-Raghy and L. H. H. Högberg, " *$Ta_4AlC_3$ : Phase determination, polymorphism and deformation*", Acta Materialia, 55 (14), 4723-4729, (2007).
- [24] : C. Hu, Z. J. Lin, L. He, Y. Bao, J. Y. Wang, M. S. Li and Y. C. Zhou, "*Physical and mechanical properties of bulk  $Ta_4AlC_3$  ceramic prepared by an in situ reaction synthesis/hot-pressing method*", Journal of the American Ceramic Society, 90 (8), 2542-2548, (2007).
- [25] : C. Hu, F. Li, J. Zhang, J. Y. Wang and Y. C. Zhou, " *$Nb_4AlC_3$ : A new compound belonging to the MAX phases*", Scripta Materialia, 57 (10), 893-896, (2007).

- [26] : H. Högberg, L. Hultman, J. Emmerlich, T. Joelsson, P. Eklund, J. M. M. Aldareguia, J. P. Palmquist and U. Jansson, "Growth and characterization of MAX-phase thin films, *Surface and Coatings Technology*", 193 (1-3 SPEC. ISS.), 6-10, (2005).
- [27] : H. Högberg, P. Eklund, J. Emmerlich, J. Birch and L. Hultman, "Epitaxial  $Ti_2GeC$ ,  $Ti_3GeC_2$ , and  $Ti_4GeC_3$  MAX-phase thin films grown by magnetron sputtering", *Journal of Materials Research*, 20 (4), 779-782, (2005).
- [28] : J. Etzkorn, M. Ade, D. Kotzott, M. Kleczek and H. Hillebrecht, " $Ti_2GaC$ ,  $Ti_4GaC_3$  and  $Cr_2GaC$ -Synthesis, crystal growth and structure analysis of Ga-containing MAX-phases  $M_{n+1}GaC_n$  with  $M=Ti, Cr$  and  $n=1, 3$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (5), 995-1002, (2009).
- [29] : C. Hu, J. Zhang, J. Wang, F. Li, J. Wang and Y. C. Zhou, "Crystal structure of  $V_4AlC_3$ : A new layered ternary carbide", *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (2), 636-639, (2008).
- [30] : Vincent Dolique, "Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de  $Ti_2AlN$ ", Thèse de l'école doctorale sciences pour l'ingénieur et aéronautique de l'université de Poitiers, (2007).
- [31] : W. Jeitschko, H. Nowotny, "Die Kristallstruktur von  $Ti_3SiC_2$  - ein neuer Komplexcarbide-Typ", *Monatsh. Chem.*, 98 (2), 329-337, (1967).
- [32] : J. J. Nickl, K. K. Schweitzer, P. Luxenberg, "Gasphasenabscheidung im Systeme  $Ti-C-Si$ ". *J. Less-Common Metals*, 335-353, 26, (1972).
- [33] : J. Morgiel, J. Lis, R. Pampuch, "Microstructure of  $Ti_3SiC_2$ -based ceramics", *Mater. Lett.*, 85-89, 27, (1996).
- [34] : J. Lis, Y. Miyamoto, R. Pampuch, K. Tanihata, " $Ti_3SiC_2$ -based materials prepared by HIP-SHS techniques". *Mater. Lett.*, 163-168, 22, (1995).
- [35] : M.Y. Gamarnik, M.W. Barsoum, "Bond lengths in the ternary compounds  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3GeC_2$  and  $Ti_2GeC$ ", *J. Mater. Sci.*, 169-174, 34, (1999).
- [36] : A.T. Procopio, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, "Characterization of  $Ti_4AlN_3$ ", *Metall. Mater. Trans. A*, 333-337, 31, (2000).

- [37] : C. Racault, F. Langlais, C. Bernard, "*On the chemical-vapor-deposition of  $Ti_3SiC_2$  from  $TiCl_4SiCl_4-CH_4-H_2$  gas-mixtures. Part I A Thermodynamic approach*", J. Mater. Sci., 5023-5040, 29, (1994).
- [38] : Jean-Christophe Nappé, "*Evaluation du comportement sous irradiation de  $Ti_3SiC_2$  : Etude de l'endommagement structural et microstructural*", Thèse de l'Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Étienne, (2009).
- [39] : Y. Du, J.C. Schuster, H.J. Seifert, F. Aldinger, "*Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium-silicon-carbon system*", J. Am. Ceram. Soc., 197-203, 83, (2000).
- [40] : L. A. Barnes, N. L. Dietz Rago, L. Leibowitz, "*Corrosion of ternary carbides by molten lead*", J. Nucl. Mater., 424-428, 373, (2008).
- [41] : X. Liu, M. Le Flem, "*Ion irradiation on  $Ti_3(Si,Al)C_2$* ", document technique DMN (CEA). 32, (2008).
- [42] : X. Liu, " *$Ti_3(Si,Al)C_2$  for nuclear application : investigation of irradiation effects induced by charged particles*", document technique DEN (CEA). 16, (2009).
- [43] : F. Audubert, G. Abrivard, C. Tallaron, "*Characterizations of  $Ti_3SiC_2$  as candidate for the structural materials for high temperature reactors*", Proc. 30th Int. Conf. Exposition Adv. Ceram. Compos., (2006).
- [44] : V. Gauthier, B. Cochepein, D. Vrel. and S. Dubois, "*Self-propagating High-temperature synthesis of  $Ti_3SiC_2$  : study of the reaction mechanisms by time-resolved X-ray diffraction and infrared thermography*" J. Am. Ceram. Soc., 2899, 89- 9, (2006).
- [45] : J.F. Li, T. Matsuki, R. Watanabe, J. Am. Ceram. Soc., 1004-85, (2000).
- [46] : J.F. Li, T. Matsuki, R. Watanabe, J. Mater. Sci., 2661-38, (2003).
- [47] : H.R. Orthner, R. Tomasi, W.J.F. Botta, Mater. Sci. Eng., 202, A 336, (2002).
- [48] : S.B. Li, H.X. Zhai, Y. Zhou, Z.L. Zhang, Mater. Sci. Eng., 315, A 407, (2005).
- [49] : S.B. Li, H.X. Zhai, G.P. Bei, Y. Zhou, Z.L. Zhang, Ceram. Inter., 169-33, (2007).
- [50] : E. Gaffet, M. Abdellaoui, N. M. Gaffet, Mater. Trans., JIM 36-198, (1995).

- [51] : T. El-Raghy, S. Chakraborty and M. W. Barsoum, "Synthesis and Characterization of  $Hf_2PbC$ ,  $Zr_2PbC$  and  $M_2SnC$  ( $M = Ti, Hf, Nb$  or  $Zr$ )", J. Europ. Cer. Soc., 20(14-15), pp. 2619-2625, (2000).
- [52] : H. Vincent, C. Vincent, B.F. Mentzen, S. Pastor, J. Bouix, "Chemical interaction between carbon and titanium dissolved in liquid tin : crystal structure and reactivity of  $Ti_2SnC$  with Al", Materials and Science and Engineering A 256 (1-2), pp. 83-91, (1998).
- [53] : Y. Zhou, H. Dong, X. Wang, C. Yan, Mater. Res. Innovat. 6, 219, (2002).
- [54] : H. Y. Dong, C. K. Yan, S. Q. Chen and Y. C. Zhou\* , "Solid-liquid reaction synthesis and thermal stability of  $Ti_2SnC$  powders" , Ceramic and Composite Department, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 72 Wenhua Road, Shenyang 110015, P. R. China., First published as an advance article on the web (March 2001).
- [55] : Y S. B. Li, G. P. Bei, H. X. Zhai and Y. Zhou, "Bimodal microstructure and reaction mechanism of  $Ti_2SnC$  synthesized by a high-temperature reaction using  $Ti/Sn/C$  and  $Ti/Sn/TiC$  powder compacts", Journal of the American Ceramic Society, 89 (12), 3617-3623, (2006).
- [56] : Y Shi-Bo Li\*, Guo-Ping Bei, Hong-Xiang Zhai, Yang Zhou, Cui-Wei Li. "Synthesis of  $Ti_2SnC$  at low-temperature using mechanically activated sintering process", School of Mechanical and Electronic Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China. Received 1 August 2006, (accepted 25 January 2007).
- [57] : L. Lutterotti, S. Matthies, and H.-R. Wenk, "MAUD: A Friendly Java Program for Material Analysis Using Diffraction", IUCr: Newslett. CPD, 21 - 14, (1999).
- [58] : International Tables for Crystallography, "Crystallographic and noncrystallographic point groups", Vol. A, Section 10.1.2, pp. 763-795, (2006).
- [59] : G. Hug, M. Jaouen, and M. W. Barsoum, "X-Ray Absorption Spectroscopy, EELS, and Full-Potential Augmented Plane Wave Study of the Electronic Structure of  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_2AlN$ ,  $Nb_2AlC$ , and  $(Ti_{0.5}Nb_{0.5})_2AlC$ ", Phys. Rev. B, 71, 024105, (2005).
- [60] : G. Hug, "Electronic Structures of and Composition Gaps Among the Ternary Carbides  $Ti_2MC$ ", Phys. Rev. B, 74, 184113, (2006).
- [61] : J.S. Benjamin, Metall.Trans.,1,2943, (1970).
- [62] : Gaffet sur la mécanosynthèse : M. Abdellaoui, E. Gaffet, Acta Metal. Mater, 43, 1087-1098, (1995).

- [63] : M. Abdellaoui, E. Gaffet, *Acta metal. mater*, 43, 1087-1098, (1995).
- [64] : M. Abdellaoui and E. Gaffet, "*A mathematical and experimental dynamical phase diagram for ball- milled Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>*", *J. All. Comp.*, 209, 351-361, (1994).
- [65] : A. E. Yermakov, E. E. Yurchikov, V. A. Barinov, *Phys. Metall.*, 52, 50 (1981).
- [66] : G. Le Caër, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 22-341, (1997).
- [67] : Y. Chen, "*Contribution à la physique du procédé de mécanosynthèse*", Thèse de l'Université d'Orsay : rapport CEA R-5620, (1992).
- [68] : H. J. Fecht, *Nanostruct. Mater.*, 6-33, (1995).
- [69] : Koch C. C., "*Mechanical Milling and Alloying in Materials*", Sc. And Technology, édition. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, p 193, (1991).
- [70] : Techniques de l'ingénieur AF 6-620 et M1 135, (2007).
- [71] : T. El-Raghy and M.W. Barsoum, "*Processing and mechanical properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> - Part I : reaction path and microstructure evolution*". *J. Amer. Cer. Soc.*, 82(10) :2849-2854, (1999).
- [72] : N.F. Gao, Y. Miyamoto, and D. Zhang, "*Dense Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> prepared by reactive hip*". *Journal of Materials Science*, 34 :4385-4392, (1999).
- [73] : J. Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, "*Métallurgie générale*", édition Masson et cie, pp.538-553, (1969).
- [74] : D. Bernache -Assollant, "*Chimie physique du frittage*", Forceram, édition Hermès, pp.184-216, (1993).
- [75] : C. Cazaud et R. Leroux, "*Métallurgie, mise en forme et traitement*", collection aide-mémoire, édition Dunod, pp. 117-119, (1974).
- [76] : J. Peyssou, "*Procédés d'activation et de régulation durant le frittage*", industrie céramique, p44, (1968-1973).
- [77] : W. Dawihi, "*Stahl und eisen*", volume 61, (1941).
- [78] : D. R. Kieffer et D. W. Hotop, "*Métallurgie des poudres*", edition Dunod, (1947).
- [79] : C. G. Goetzl, "*Treatise on powder metallurgy*", Interscience publishers, (1949).

- [80] : A. Guinier, *“Théorie et technique de la radiocristallographie”*, édition Dunod, (1956).
- [81] : N. Broll, *Technique de l'ingénieur*, PE 1080, (1996).
- [82] : C. Kittel, *“Introduction à la physique de l'état solide”*, Dunod, Paris, (1972).
- [83] : F. Maurice, L. Meny et R. Tixier, *“Microanalyse et microscopie à balayage”*, Les Editions de Physique 1978
- [84] : Maria Gîrleanu, *“Etude de la structure de films minces de nitrure de titane et d'aluminium  $Ti_{1-x}Al_xN$ , ( $0 \leq x \leq 1$ ) et de son rôle sur l'indentation”*, Thèse de l'université de Haute Alsace, (2010).
- [85] : Nicholas Randall, CSEM Instruments SA, [www.csem.ch](http://www.csem.ch), *“Caractérisation de matériaux”*, MESURES 732 - (2001).
- [86] : O. Maciejak et P. AUBERT, *Techniques de l'ingénieur*, *“Mesures de dureté par nano indentation”*, NM 7 200], éditions T.I., (2007).
- [87] : M. Wautelet, *“Les nanotechnologies : du fondamental aux applications”*, Techniques de l'Ingénieur, éditions T.I., NM 112, (2004).
- [88] : W.C. Oliver, G. M. Pharr, *“An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments”*, J. Mater. Res. 7, pp. 1564-1583, (1992).
- [89] : I.N. Sneddon, *“The relation between load and penetration in the axi-symmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile”*. Int. J. of Eng. Sci., 3. (1965).
- [90] : J. Woïrgard et J.C.Dargent, *“An alternative method for penetration depth determination in nanoindentation measurements”*, J. Mater. Res. 12 (9), pp.2455-2458, (1997).
- [91] : D.F. Bahr et D.J.Morris, *“Nanoindentation : localized probes of mechanical behavior of materials”* Springer handbook of experimentl solid mechanics, Part. B, pp-389-408, (2008).
- [92] : J. Woïrgard, C. Tromas, J.C. Girard et V. Audurier *“Study of the mechanical properties of ceramic materials by nanoindentation technique”* Journal of the European ceramic society, 18 (15), 2297XI, (1998).
- [92] : Lenntech BV, *Traitement de l'eau et de l'air, “Titane”*, Rotterdamseweg 402 M 2629 HH Delft The Netherlands, (1998-2014)

- [93] : Lenntech BV, Traitement de l'eau et de l'air, "Étain", Rotterdamseweg 402 M 2629 HH Delft The Netherlands, (1998-2014)
- [94] : Lenntech BV, Traitement de l'eau et de l'air, "Carbone", Rotterdamseweg 402 M 2629 HH Delft The Netherlands, (1998-2014)
- [95] : Lenntech BV, Traitement de l'eau et de l'air, "Fer", Rotterdamseweg 402 M 2629 HH Delft The Netherlands, (1998-2014)
- [96] : T. Liu, H. Shao, X. Liu, "Nanotechnology" 14, N 5, 542-454, (2003).
- [97] : "Diagramme de phases Ti-Sn (titane-étain)", Techniques de l'ingénieur, traité des matériaux, M557, (2007).
- [98] : M. Singh and S. Bhan, "Contribution to the Fe-Sn system", Journal of Materials Science Letters, 5 (7), 733-735, (1986).
- [99] : "Diagramme de phases Fe-Sn (fer-étain)", Techniques de l'ingénieur, traité des matériaux, M70, (2007).
- [100] : K.C. Hari Kumar, P. Wollants and L. Delaey, "Thermodynamic evaluation of Fe-Sn phase diagram", Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 20 (2), 139-49, (1996).
- [101] : C. Tromas, N. Ouabadi, V. Gauthier-Brunet, M. Jaouen and S. Dubois, "Mechanical properties of nanolaminate  $Ti_3SnC_2$  carbide determined by nanohardness cartography", Journal of the American Ceramic Society, 93 (2), 330-333, (2010).
- [102] : H. Wolfsgruber, H. Nowotny, and F. Benesovsky, "Die Kristallstruktur von  $Ti_3GeC_2$ ", Monatsh. Chem., 98, 2403-5, (1967).
- [103] : V. H. Nowotny, "Strukturchemie einiger Verbindungen der . Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn", Prog. Solid State Chem., 5 [C] 27-70, (1971).
- [104] : M.W. Barsoum, L. Farber, I. Levin, A. Procopio, T. El-Raghy, and A. Berner, "High-Resolution Transmission Electron Microscopy of  $Ti_4AlN_3$  or  $Ti_3AlN_2$  Revisited" J. Am. Ceram. Soc., 82 [9] 2545-7, (1999).
- [105] : C. J. Rawn, M. W. Barsoum, T. El-Raghy, A. Procopio, C. M. Hoffmann, and C. R. Hubbard, "Structure of  $Ti_4AlN_3$  - A Layered  $M_{n+1}AX_n$  Nitride", Mater. Res. Bull., 35 [11] 1785-95, (2000).

- [106] : A. Onodera, H. Hirano, T. Yuasa, N. F. Gao, and Y. Miyamoto, “*Static Compression of  $Ti_3SiC_2$  to 61 GPa*”, Appl. Phys. Lett., 74[25] 3782–4, (1999).
- [107] : J. L. Jordan, T. Sekine, T. Kobayashi, X. Li, N. N. Thadhani, T. El-Raghy and M. W. Barsoum, “*High Pressure Behavior of Titanium-Silicon Carbide  $Ti_3SiC_2$* ”, J. Appl. Phys., 93[12] 9639–43, (2003).
- [108] : M. B. Kanoun and M. Jaouen, “*Structure of the Ternary Carbide  $Ti_3SnC_2$  from Ab Initio Calculations*”, J. Phys. Cond. Matter, 20[8] 085211, (2008).
- [109] : P. Finkel, M. W. Barsoum, and T. El-Raghy, “*Low Temperature Dependencies of the Elastic Properties of  $Ti_4AlN_3$ ,  $Ti_3Al_{1.1}C_{1.8}$ , and  $Ti_3SiC_2$* ”, J. Appl. Phys., 87[4] 1701–3, (2000).
- [110] : P. Finkel, B. Seaman, K. Harrell, J. Palma, J. D. Hettinger, S. E. Lofland, A. Ganguly, M. W. Barsoum, Z. Sun, S. Li, and R. Ahuja, “*Electronic, Thermal, and Elastic Properties of  $Ti_3Si_{1-x}Ge_xC_2$  Solid Solutions*”, Phys. Rev. B—Cond. Matter Mater. Phys., 70[8] 085104, (2004).
- [111] : M. Radovic, M. W. Barsoum, A. Ganguly, T. Zhen, P. Finkel, S. R. Kalidindi, and E. Lara-Curzio, “*On the Elastic Properties and Mechanical Damping of  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3GeC_2$ ,  $Ti_3Si_{0.5}Al_{0.5}C_2$  and  $Ti_2AlC$  in the 300–1573 K Temperature Range*”, Acta Mater., 54[10] 2757–67, (2006).
- [112] : O. Wilhelmsson, J. P. Palmquist, E. Lewin, J. Emmerlich, P. Eklund, P. O. A. Persson, H. Högberg, S. Li, R. Ahuja, O. Eriksson, L. Hultman, and U. Jansson, “*Deposition and Characterization of Ternary Thin Films Within the Ti–Al–C System by DC Magnetron Sputtering*”, J. Crys. Growth, 291[1] 290–300, (2006).
- [113] : J. M. Molina-Aldareguia, J. Emmerlich, J. P. Palmquist, U. Jansson, and L. Hultman, “*Kink Formation Around Indents in Laminated  $Ti_3SiC_2$  Thin Films Studied in the Nanoscale*”, Scripta Mater., 49[2] 155–60 (2003).
- [114] : B. J. Kooi, R. J. Poppen, N. J. M. Carvalho, J. T. M. De Hosson, and M. W. Barsoum, “ *$Ti_3SiC_2$ : A Damage Tolerant Ceramic Studied with Nano-Indentations and Transmission Electron Microscopy*”, Acta Mater., 51[10] 2859–72 (2003).
- [115] : L. Lutterotti, S. Matthies, and H.-R. Wenk, “*MAUD: A Friendly Java Program for Material Analysis using Diffraction*”, IUCr: Newsletter CPD, 21, 14–5 (1999).
- [116] : G. M. Pharr and A. Bolshakov, “*Understanding Nanoindentation Unloading Curves*”, J. Mater. Res., 17[10] 2660–71 (2002).

- [117] : F. J. Ulm, M. Vandamme, C. Bobko, J. Alberto Ortega, K. Tai, and C. Ortiz, "Statistical Indentation Techniques for Hydrated Nanocomposites: Concrete, Bone, and Shale," *J. Am. Ceram. Soc.*, 90[9] 2677–92 (2007).
- [118] : I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. GomezHerrero, and A. M. Baro, "WSXM: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology," *Rev. Sci. Instrum.*, 78[1] 013705, 8pp (2007).
- [119] : M. W. Barsoum, A. Murugaiah, S. R. Kalidindi, and T. Zhen, "Kinking Nonlinear Elastic Solids, Nanoindentations, and Geology," *Phys. Rev. Lett.*, 92[25 I] 255508–1 (2004).
- [120] : N. V. Tzenov and M. W. Barsoum, "Synthesis and Characterization of  $Ti_3AlC_2$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, 83[4] 825–32 (2000).
- [121] : W. D. Nix and H. Gao, "Indentation Size Effects in Crystalline Materials: A Law for Strain Gradient Plasticity," *J. Mech. Phys. Solids*, 46 [3] 411–25 (1998).
- [122] : Sylvain Dubois, Guo P. Bei, Christophe Tromas, Véronique Gauthier-Brunet and Pascal Gadaud, "Synthesis, Microstructure, and Mechanical Properties of  $Ti_3Sn_{(1-x)}Al_xC_2$  MAX Phase Solid Solutions" *Technology*, Volume 7, Issue 6, Pages 719–729, (2010).
- [123] : G. P. Bei, V. Gauthier-Brunet, C. Tromas, S. Dubois, "Synthesis, Characterization, and Intrinsic Hardness of Layered Nanolaminate  $Ti_3AlC_2$  and  $Ti_3Al_{0.8}Sn_{0.2}C_2$  Solid Solution", *Journal of the American Ceramic Society*, [Volume 95, Issue 1](#), pp. 102–107, (2012).
- [124] : Claude Moysan, "Apport de la microscopie à force atomique AFM pour la détermination des propriétés mécaniques élastiques sous charges concentrés", Thèse de l'université de Rennes, soutenue le 25 septembre 2009
- [125] : H. V. Atkinson et S. Davies, "Fundamental aspects of hot isostatic pressing : an overview", *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol 31 A, (2000).
- [126] : M.W Barsoum, private communication.
- [127] : Y.C. Zhou, F.L. Meng and J. Hang, "New MAX-phase compounds in the V-Cr-Al-C system", *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (4), 1357, (2008).
- [128] : M. Singh and S. Bhan, "Contribution to the Fe-Sn system", *J. Mater. Sci. Lett.*, 5 (7), 733, (1986).
- [129] : C. J. Rawn, E.A. Payzant, C.R. Hubbard, M.W. Barsoum, and T. El-Raghy, "Structure of  $Ti_3SiC_2$ ", EPDIC-6 – Proc. 6th Europ. Powder Diffraction Conf. [R. Delhez & E.J. Mittemeijer,

eds.], Materials Science Forum vol. 321-324, Trans Tech Pub., Zürich, Switzerland, pp. 889-892, (2000).

[130] : M. W. Barsoum and M. Radovic, "*Mechanical Properties of the MAX Phases*", Encyclopedia of Materials Science and Technology, Eds. K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, E. J. Kramer, S. Mahajan and P. Veyssiere, Elsevier Science, Amsterdam, (2004).

[131] : M. W. Barsoum, T. El-Raghy and M. Radovic, "*Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> : A Layered Machinable Ductile Ceramic*", Interceram, 49, 226-233, (2000).

[132] : Oliver, W.C., Pharr, G.M. et Brotzen, F.R., 1992a, "*On the Generality of the Relationship Among Contact Stiffness, Contact Area and Elastic Modulus During Indentation*", J. Mater. Res. 7, 613-617, (1992).

[133] : Oliver, W.C. et Pharr, G.M., 1992b, "*An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments*", J. Mater. Res. 7, 1564– 83, (1992).

[134] : Oliver, W.C. et Pharr, G.M., "*Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements of methodology*", J. Mater. Res. 19(1), 3-20, (2004).

[135] : Fischer-Cripps, A.C., "*A review of analysis methods for sub-micron indentation testing*", Vacuum, 58, 569-585, (2000).

[136] : CSM Instruments SA, "*Advanced Mechanical Surface Testing*", <http://www.csm-instruments.com>, CSM, V1, (2006).

[137] : J.C. Rivoal, C. Frétygny, "*Microscopie à force atomique (AFM)*", Techniques De l'Ingénieur (en Ligne), R1 394, 18 pp, (2009).

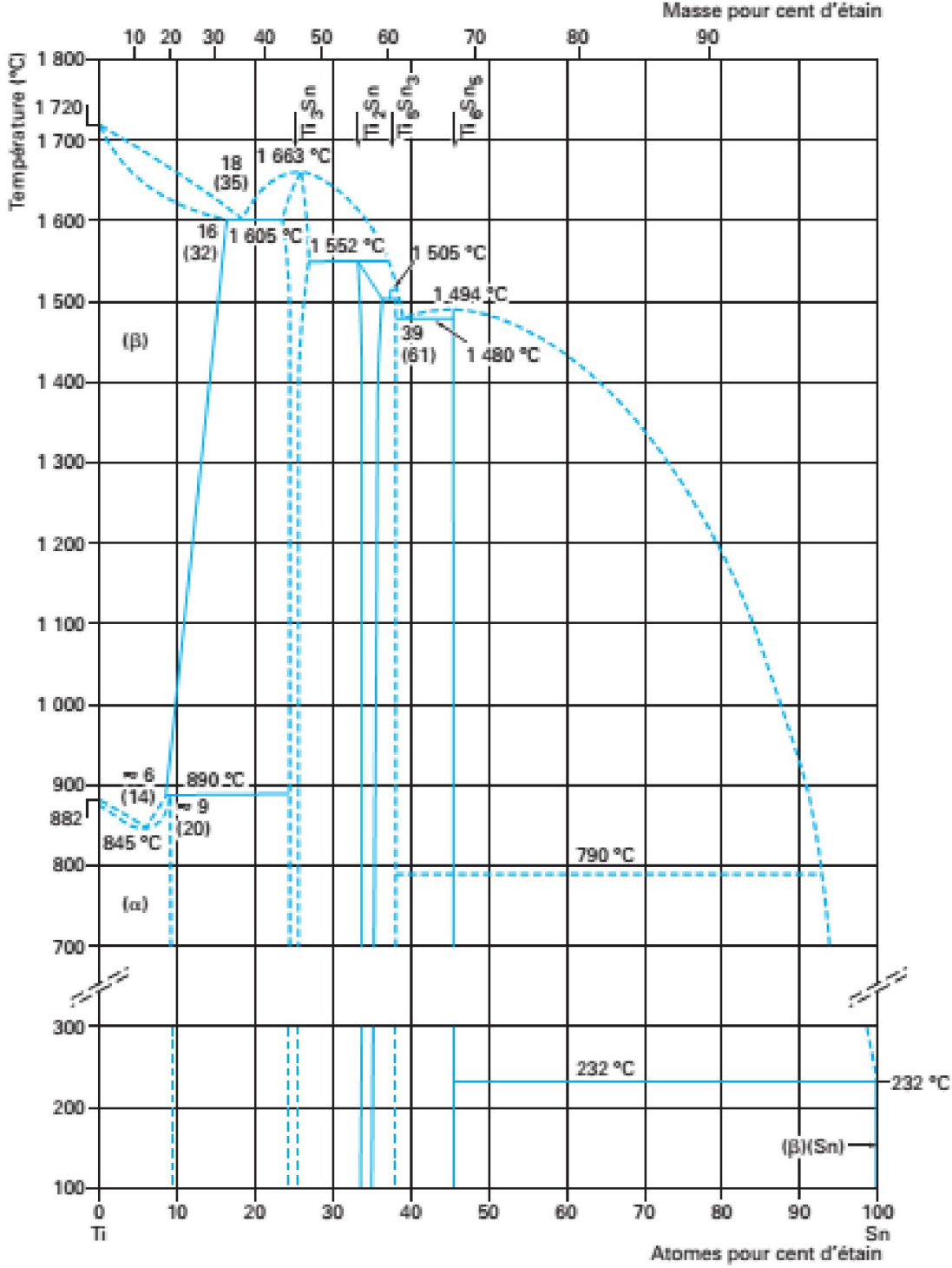
[138] : W. Pauli, "*Exclusion principle and quantum mechanics*", Nobel Lecture, (1946).

[139] : Christophe Coupeau, "*Analyse des surfaces : les techniques de Microscopie Champ Proche et leurs applications*", Cours de Master Recherche. Université de Limoges, (2005).

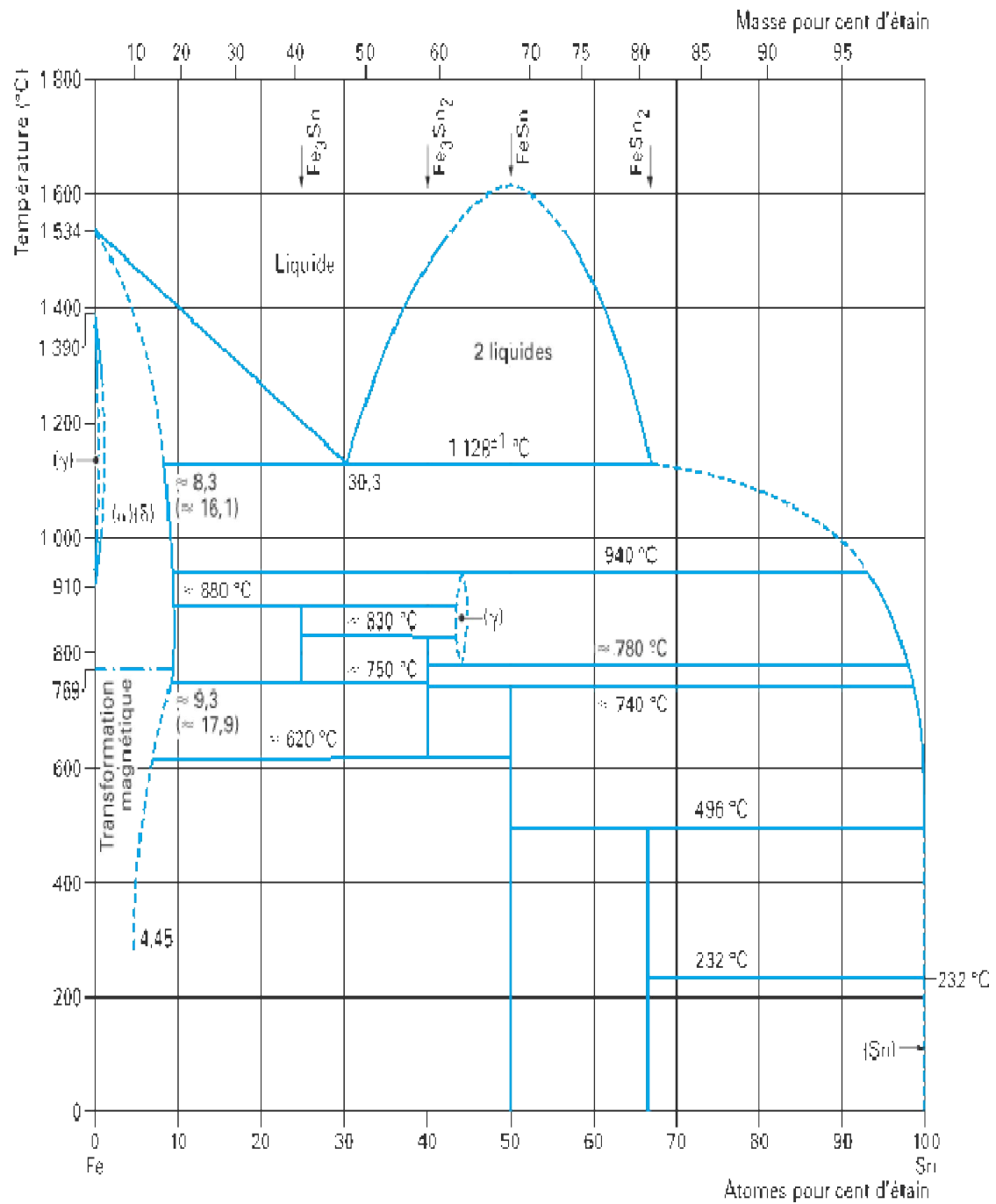
[140]: F. Salvan, F. Thibaudau, "*Microscopie à Sonde Locale*", Techniques De l'Ingénieur (en Ligne), P 895, (2009).

[141] : <http://www.jeol.com>, Energy table for EDS analysis, (1996-2014).

# Diagramme de phases Ti-Sn<sup>[97]</sup>



## Diagramme de phases Fe-Sn [99]



## Résumé :

Nos travaux ont porté sur la synthèse de composés  $Ti_{n+1}SnC_n$  de type "phases MAX", par pressage isostatique à chaud (HIP) à partir de poudres de titane, d'étain et de carbone, co broyées et enfermées dans un récipient en acier inoxydable. En plus du composé  $Ti_2SnC$  déjà connu (phase MAX 211), une nouvelle phase MAX 312,  $Ti_3SnC_2$ , est formée. Les paramètres de maille, déduits de l'analyse de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons-X, sont  $a = 0,31366$  nm et  $c = 1,8650$  nm. Un mécanisme de formation de la nouvelle phase a été étudié et a montré que  $Ti_3SnC_2$  ne peut être formée qu'en présence de fer. Après avoir confirmé cela, des mélanges de poudres 3Ti, Sn, 2C et 10%Fe ont été soigneusement utilisés afin de reproduire les conditions de synthèse par HIP. La DRX montre la présence des phases intermédiaires  $Ti_xSn_y$ ,  $Fe_xSn_y$  et TiC. En fait, il s'avère que la fusion des (Fe-Sn) à 1100°C coïncide avec la formation de  $Ti_3SnC_2$ . La phase liquide favorise donc l'apparition de la phase MAX 312. L'optimisation de la nouvelle phase  $Ti_3SnC_2$  montre qu'une teneur en volume de 80% est obtenue pour une teneur de 9%Fe atomique. Enfin, la nano indentation couplée à la microscopie à force atomique (AFM) a permis de réaliser une cartographie de la dureté. Un effet de taille d'indentation(ISE) est observé et une valeur de dureté de 9,3 GPa est déduite pour  $Ti_3SnC_2$ .

## Mots-clés :

- *Nanomatériaux - Phases MAX – Compression isostatique à chaud (HIP) – Dilatométrie – Nano indentation.*

## Abstract

Our work focused on the synthesis of compounds  $Ti_{n+1}SnC_n$  type "MAX phases " by hot isostatic pressing (HIP) from powders of titanium, tin and carbon packed down and encased in a stainless steel container. In addition to the already known compound  $Ti_2SnC$  (211 MAX phase), a new step 312 MAX,  $Ti_3SnC_2$  is formed. The lattice parameters, deduced from the Rietveld analysis of X-rays diffraction are  $a = 0.31366$  nm and  $c = 1.8650$  nm. A mechanism formation of the new layer has been studied and shows that  $Ti_3SnC_2$  can be formed only in presence of iron. Having confirmed this, powder mixtures 3Ti, Sn, 2C and 10% Fe were used to carefully reproduce the synthesis conditions by HIP. XRD shows the presence of intermediate phases  $Ti_xSn_y$ ,  $Fe_xSn_y$  and TiC. In fact, it appears that the merger of the (Fe- Sn) at 1100°C coincides with the formation of  $Ti_3SnC_2$ . Consequently, the liquid phase promotes the appearance of 312 MAX phase. Optimization of the new phase  $Ti_3SnC_2$  shows that a volume content of 80% is obtained for a grade 9% Fe atomic. Hardness cartography and optical microscopy are used to correlate hardness values and sample phases. An indentation size effect (ISE) is observed, and a bulk hardness of 9.3 GPa is deduced for  $Ti_3SnC_2$ .

## Keywords:

- *Nanomaterials - MAX Phases - Hot isostatic pressing (HIP) - Dilatometry – Nano hardness.*