

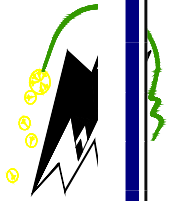
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou

Faculté de génie de la construction

Département de génie mécanique



# Mémoire de fin d'étude

En vue d'obtention du diplôme de master académique en génie mécanique

Option : Sciences Des Matériaux

## Thème

**Elaboration et caractérisation microstructurale d'un CMMp  
à matrice de fer et particules de phase MAX**

Proposé et dirigé par :

M<sup>elle</sup> Mendil Sabrina

Réalisé par :

M<sup>r</sup> Si mahfoud Ismail

M<sup>r</sup> Rahmani Sofiane

2016/2017

## *Remerciements*

*À l'issue de ce travail*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à notre promotrice*

*M<sup>me</sup> Mendil Pour avoir accepté de nous encadrer Nous ne saurons jamais oublier sa disponibilité, son assistance et ses conseils judicieux pour nous.*

*Nous remercions vivement M<sup>c</sup> Zazi qui nous a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Nos remerciements vont aussi à M<sup>c</sup> Nechiche pour avoir bien voulu examiner ce travail.*

*Nos remerciements les plus respectueux*

*À l'ensemble du personnel de laboratoire pour avoir suivi et guidé d'une manière permanente et attentive les essais de notre expérimentation.*

*Comme nous tenons à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail pour leurs précieux conseils.*

*Merci*

# DEDICACE

*Avec l'aide de Dieu le tout puissant, nous avons pu achever ce travail que je dédie :*

*A mes très chers parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

- *A mes chères sœur : Djedjiga, Fatma, Hassiba et Karima*
- *A mes frères Abdellah, Menouar, Hadi et Brahim*
- *A ma chère fiancée Dyhia*
- *A mon binôme Sofiane et sa famille*
- *A tous mes proches.*
- *A toute mes amis(es).*
- *A Tous mes professeurs.*

*A toute la promotion Master SDM 2016|2017, à qui je souhaite le bonheur et la réussite.*

*A toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.*

*SMAL*

# DEDICACE

*Avec l'aide de Dieu le tout puissant, nous avons pu achever ce travail que je dédie :*

*A mes très chers parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

- *A mon cousin Mezian et sa femme Taous .*
- *A mes chères sœur : Melissa , Louiz et chahira*
- *A mes frères Sihmed et Salim et Amine et Gaya.*
- *A mes grands parents et à mon oncle Hakim et sa femme et mes tantes.*
- *A ma copine Lynda.*
- *A mon collègue Smail et sa famille.*
- *A tous mes proches.*
- *A toute mes amis(es).*
- *A Tous mes professeurs.*

*A toute la promotion Master SDM 2016|2017, à qui je souhaite le bonheur et la réussite.*

*A toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.*

*SOFIANE*

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Quelques applications des CMO "haute performance" : (a) un catamaran, (b) le support de la charge utile d'Ariane, (c) des skis de compétition.....	8
<b>Figure I.2</b> : Quelques applications des CMC : (a) la tuyère d'un moteur spatial (b) le disque à aubes d'une turbine (c) un disque de frein haut de gamme.....	9
<b>Figure I.3</b> : Exemples d'applications des composites à matrice métallique .....	11
<b>Figure II.1.</b> Tableau périodique représentant les différents éléments pouvant constituer les phases MAX.....	14
<b>Figure II.2.</b> Les trois mailles élémentaires (211, 312 et 413) des phases MAX.....	15
<b>Figure II.4.</b> Mode de glissement des dislocations dans les phases MAX : théories des KIND-band.....	20
<b>Figure II.5.</b> Déplacement de lignes de dislocations dans les nano lamelles .....	20
de phases MAX.....	20
<b>Figure II.6.</b> Maille élémentaire de $Ti_3SiC_2$ et enchainement de plans.....	24
<b>Figure II.7.</b> Courbe de Déformation-contrainte pour la phase MAX $Ti_3SiC_2$ à 1300°C .....	25
<b>Figure II.8.</b> Empreinte de la Microdureté Vickers montrant la structure lamellaire de la phase MAX $Ti_3SiC_2$ .....	25
<b>Figure II.9.</b> Maille élémentaire du $Ti_3AlC_2$ .....	27
<b>Figure II.10.</b> Maille élémentaire du $Ti_2AlC$ .....	28
<b>Figure II.11.</b> Masse acquise durant l'oxydation pour $Ti_2AlC$ à 1100°C, 1200°C et 1300°C, pendant 8h pour chaque température montrant une croissance parabolique .....	29
<b>Figure II.12.</b> Micrographie MEB montrant la couche d'oxyde de 5µm après oxydation à 1100°C, 1200°C et 1300°C pendant 8h à chaque température .....	30
<b>Figure III.1</b> Les différents types de frittage.....	33
<b>Figure III.2.</b> Représentation schématique des trois grandes étapes du frittage en phase liquide.....	36
<b>Figure.III.3.</b> Schéma d'une coupe d'un montage classique d'une machine SPS.....	38
<b>Figure IV.1.</b> Schéma du dispositif de compression uniaxiale.....	43
<b>Figure IV.2.</b> Principaux constituants d'un microscope électronique à balayage (MEB).....	45
<b>Figure IV.3.</b> Schématisation des interactions possibles d'un électron incident avec un atome	46
<b>Figure IV.4.</b> Diffractomètre des rayons X.....	49
<b>Figure IV.5.</b> Schéma de la diffraction de Bragg.....	50

<b>Figure V.1.</b> Diffractogramme de la phase MAX $Ti_3AlC_2$ .....	51
<b>Figure V.2.</b> Micrographies MEB en mode SE de la phase MAX $Ti_3AlC_2$ (a) 50 $\mu m$ : vue globale, avec différents grossissements (b) 10 $\mu m$ et (c) 5 $\mu m$ .....	53
<b>Figure V.3.</b> Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés du mélange $Ti_3AlC_2$ -40%Fe ..	54
<b>Figure V.4.</b> Spectres d'énergie dispersive du $Ti_3AlC_2$ -40%Fe par analyse EDS-X.....	54
<b>Figure V.5.</b> Diffractogramme de la phase MAX $Ti_2AlC$ .....	55
<b>Figure V.6.</b> Micrographies MEB en mode BSE et SE de la phase MAX $Ti_2AlC$ . (a) vue globale. (b) grossissement 100 $\mu m$ . (c) grossissement 5 $\mu m$ .....	56
<b>Figure V.7.</b> Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés de $Ti_2AlC$ -40%Fe .....	57
<b>Figure V.8.</b> Spectres d'énergie dispersive du $Ti_2AlC$ -40%Fe par analyse EDS-X.....	58
<b>Figure V.9.</b> Diffractogramme de la phase MAX $Ti_3SiC_2$ .....	59
<b>Figure V.10.</b> Micrographies MEB de la phase MAX $Ti_3SiC_2$ . (a) vue globale en mode BSE. (b) en mode SE avec un grossissement de 100 $\mu m$ et (c) en mode SE avec un grossissement de 5 $\mu m$ .....	60
<b>Figure V.11.</b> Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés de $Ti_3SiC_2$ -40%Fe .....	61
<b>Figure V.12.</b> Spectres d'énergie dispersive du $Ti_3SiC_2$ -40%Fe par analyse EDS-X .....	62

## Liste des tableaux

<b>Tableau II.1.</b> Valeurs des paramètres de maille de quelques phases MAX.....	17
<b>Tableau II.2.</b> Les différentes catégories des phases MAX synthétisée .....	17
<b>Tableau II.3.</b> Conductivité thermique de quelques composés binaires et ternaires .....	23
<b>Tableau II.4.</b> Quelques propriétés physiques de la phase MAX Ti <sub>2</sub> AlC, 211.....	29
<b>Tableau IV.1.</b> La pureté et la taille moyenne des grains de ces poudres utilisées.....	40
<b>Tableau IV.2.</b> différentes masses des constituants des mélanges utilisés.....	42

# Sommaire

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

## **Chapitre I. Généralités sur les matériaux composites**

I.1. Introduction .....	3
I.2. Définition d'un matériau composite .....	4
I.3. Les constituants d'un matériau composite .....	4
I.3.1. Renfort.....	4
I.3.2. La matrice.....	5
I.3.3. L'interface .....	5
I.3.4. Les charges.....	5
I.3.5. Les additifs .....	5
I.4. Familles des composites.....	6
I.4.1. Matériaux composites à grande diffusions .....	6
I.4.2. Matériaux composites à haute performances.....	6
I.4.3. Papiers cartons.....	6
I.5. Type des matériaux composites.....	6
I.5.1. Classification suivant la forme des constituants .....	6
I.5.1.1. Composites à fibres.....	7
I.5.1.2. Composites à particules.....	7
I.5.2. Classification suivant la nature des constituants .....	7
I.5.2.1. Composite à matrice organique(CMO).....	8
I.5.2.2. Composite à matrice céramique(CMC) .....	9
I.5.2.3. Composite à matrice métallique(CMM) .....	10

## Chapitre II. Généralités sur les phases MAX

II.1. Historique.....	13
II.2. Structure des phases MAX.....	14
II.3. Familles des phases MAX.....	16
II.4. Elaboration des phases MAX.....	17
II.4.1. Synthèse par des films minces.....	17
II.4.2. Synthèse d'échantillons massifs.....	18
II.5. Propriétés des phases MAX.....	18
II.5.1. Propriétés mécaniques.....	18
II.5.2. Propriétés physiques.....	20
II.5.3. Propriétés chimiques.....	21
II.5.4. Propriétés thermiques.....	21
II.5.5. Propriétés électriques.....	22
II.6. Exemples sur les différents types des phases MAX.....	23
II.6.1. Phases MAX $Ti_3SiC_2$ .....	23
II.6.1.1. Structure cristalline de $Ti_3SiC_2$ .....	23
II.6.1.2. Propriétés de la Phase $Ti_3SiC_2$ .....	24
II.6.2. Phase MAX $Ti_3AlC_2$ .....	26
II.6.2.1. Structure cristalline de $Ti_3AlC_2$ .....	26
II.6.2.2. Propriétés de la Phase $Ti_3AlC_2$ .....	27
II.6.3. Phase MAX $Ti_2AlC$ .....	27
II.6.3.1. Structure cristalline de la phase $Ti_2AlC$ .....	27
II.6.3.2. Propriétés de la Phase $Ti_2AlC$ .....	27
II.7. Domaine d'application des phases MAX.....	30

## **Chapitre III. Notions sur le frittage**

III.1. Introduction.....	31
III.2. Définition du frittage.....	31
III.3. Techniques de frittage.....	33
III.3.1. Frittage naturel.....	33
III.3.1.1. Frittage en phase solide.....	33
III.3.1.2. Frittage en phase liquide.....	35
III.3.2. Frittage sous-charge.....	37
III.3.3. Compaction isostatique à chaud (CIC) ou HIP.....	37
III.3.4. Le frittage flash par la technologie (SPS).....	38
III.3.4.1. Principe de la technologie SPS.....	38

## **Chapitre IV. Matériaux de l'étude et techniques expérimentales**

IV.1. Introduction.....	40
IV.2. Matériaux d'étude.....	40
IV.3. Synthèse des phases MAX.....	40
IV.4. Procédure expérimentale.....	41
IV.4.1. Préparation des mélanges de poudre.....	41
IV.4.2. Broyage des mélanges (30min).....	42
IV.4.3. Compactage.....	43
IV.4.4. Frittage des mélanges (760°C).....	43
IV.4.5. Polissage mécanique.....	44
IV.5. Techniques expérimentales.....	44
IV.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	44
IV.5.1.1. Définition.....	44
IV.5.1.2. Principe de fonctionnement de microscope électronique à balayage (MEB).....	45
IV.5.1.3. Interaction électron – matière.....	46

IV.5.1.4. Imagerie par électrons secondaires .....	47
IV.5.1.5. Imagerie par électrons rétrodiffusés.....	47
IV.5.1.6. Microanalyse X.....	48
IV.5.1.7. Cartographie X .....	48
IV.5.1.8. Profil de concentration .....	48
IV.5.2. Diffraction des rayons X (DRX) .....	48
IV.5.2.1. Définition .....	48
IV.5.2.2. Les constituants du DRX .....	48
IV.5.2.3. Principe .....	49

## **Chapitre V. Caractérisation des mélanges étudiés**

V. Caractérisation des mélanges étudiés .....	51
V.1. Mélange $Ti_3AlC_2$ -40%Fe fritté à 760°C pendant 2h.....	51
V.1.1. Caractérisation microstructurale de la phase $Ti_3AlC_2$ .....	51
V.1.2. Caractérisation par MEB du mélange $Ti_3AlC_2$ -40%Fe .....	53
V.2. Mélange $Ti_2AlC$ -40%Fe .....	54
V.2.1. Caractérisation microstructurale de la phase $Ti_2AlC$ .....	54
V.2.2. Caractérisation du mélange $Ti_2AlC$ -40%Fe .....	56
V.3. Mélange $Ti_3SiC_2$ -40%Fe .....	58
V.3.1. Caractérisation microstructurale de la phase $Ti_3SiC_2$ .....	58
V3.2. Caractérisation du mélange $Ti_3SiC_2$ -40%Fe .....	60
Conclusion .....	61
Conclusion générale .....	61

## Introduction générale

Les exigences du monde industriel ont poussé les chercheurs à élaborer des matériaux plus performants, ayant des propriétés physiques et mécaniques qui répondent aux différentes nouvelles applications.

Avec la demande, dans les secteurs de la défense et de l'aérospatiale, des matériaux présentant un rapport élevé résistance/densité, la fabrication des composites à matrice métallique (CMM) basés sur des matrices de Mg, Al, Fe, Ti et leurs alliages avec des renforts tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, TiN, phases MAX et d'autres particules dures, devient très importante grâce à leurs excellentes propriétés physiques et chimiques. Les CMMp peuvent être produits par diverses méthodes telles que la fusion, le moulage, le frittage, la projection thermique etc. Les CMM renforcés par des particules (CMMp) notamment par les particules de phases MAX sont largement utilisés parmi les matériaux composites.

Durant les années 90, Barsoum et Al-Raghy ont été amenés à élaborer une nouvelle classe de matériaux de structure nanolamellaire<sup>[1]</sup>, appelés les phases MAX, ces dernières possèdent des propriétés mécaniques, thermiques, élastiques, chimiques et électriques assez particulière.

Ces nouveaux matériaux peuvent remplacer largement les céramiques traditionnelles et les alliages selon les exigences industrielles comme les applications aux températures très élevées. Les métaux comme le Fe, Co et le Ni présentent des propriétés ferromagnétiques intéressantes, c'est dans cet ordre d'idées, que nous avons procédé à l'élaboration d'un composite à matrice métallique et renfort de particules de phases MAX.

L'objectif de ce travail consiste à une élaboration d'un composite à matrice métallique de fer avec des particules de phases MAX par la technique du frittage. A ce titre, nous avons choisi une poudre de fer comme matrice et trois types de phases MAX en poudres comme renfort qui sont :  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  et  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .

Ainsi, on va citer les différentes parties de notre mémoire qui sont comme suit :

Une première partie bibliographique composée de trois chapitres. Le premier chapitre porte sur des généralités sur les matériaux composites, plus précisément les composites à matrice métalliques et leur intérêt qu'il porte sur le plan industriel.

Le deuxième chapitre décrit les généralités sur les phases MAX : historique, structure chimique et cristallographique et familles des phases MAX et leurs différentes propriétés ainsi que les récents travaux réalisés dans ce domaine.

Le troisième chapitre porte sur le frittage : sa définition ainsi que les différentes techniques de frittage.

Une deuxième partie expose les matériaux qu'on a choisi pour cette étude, en abordant les procédures d'élaboration des composites (préparation des mélanges, leur broyage, compactage et frittage) et les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation (MEB et DRX).

La troisième partie est dédiée aux résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette étude et à leur discussion et interprétation.

Une conclusion porte sur la récapitulation des résultats obtenus et des perspectives.

# Chapitre I. Généralités sur les Matériaux Composites

## I.1. Introduction

Le bois fut le premier matériau composite naturel utilisé. Plus tard, le torchis a été utilisé en construction pour ses propriétés d'isolation et son faible coût. Parmi les premiers composites fabriqués par l'Homme, on trouve également les arcs mongols (2 000 ans av. J.-C.) ; leur âme en bois était contrecollée de tendon au dos et de corne sur sa face interne.

En 1957, la conquête de l'espace a provoqué une course entre les États-Unis et la Russie en matière de fabriquer des véhicules spatiaux, capables de résister à des conditions extrêmes, c'est dans cette problématique, que les scientifiques ont effectué des recherches sur des matériaux résistants à de hautes températures. Ceci permettra de découvrir des composites à matrice métallique et céramique qui sont des matériaux hautement technologiques, plus légers, plus résistants et avec un coefficient d'expansion thermique plus faible.

Les composites à matrice métallique et céramique sont des matériaux hautement technologiques avec des applications très spécifiques. Malgré leur coût et leur complexité de mise en forme, ils sont modérément utilisés dans l'industrie automobile et aéronautique.

Depuis quelques décennies, les matériaux composites sont reconnus pour leurs excellentes propriétés. Les plus populaires sont les composites à matrice polymères pour leur rapport poids-résistance et leurs procédés qui commencent à être bien maîtrisés. Le problème avec ce composite est que la matrice de polymère est limitée, par exemple, par leur résistance à la chaleur ou encore leur résistance aux impacts. Par ce fait, les composites à d'autres types de matrices sont utilisés à des usages spécifiques tout en ayant des avantages, comme le poids, par rapport à des matériaux non composites. Ce rapport

permettra de répondre à la question sur ce que sont les composites à matrice métallique et céramique.

## I.2. Définition d'un matériau composite

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux de natures différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément.

Un matériau composite consiste dans le cas le plus général d'une ou plusieurs phases discontinues appelés renforts répartie dans une phase continue appelée matrice , cette dernière sert à maintenir la cohésion du matériau et une bonne répartition des contraintes dans son volume, et elle présente des caractéristiques mécaniques plus faibles que celles des renforts, les renforts se présentent sous forme de particules, de filaments ou de fibres (courtes ou continues), ils sont de nature chimique différente de celle de la matrice avec des propriétés mécaniques plus élevées.

## I.3. Les constituants d'un matériau composite

**I.3.1. Renfort :** c'est la deuxième face ou le deuxième matériau après la matrice, généralement sont des fibres dans une optique d'obtenir de meilleures propriétés et caractéristiques. On peut citer quelques exemples de fibres utilisés comme renforts :

✚ **Les fibres de verre :** qui sont utilisées dans le bâtiment, le nautisme et diverses applications structurelles peu chargées. Le coût de production de ces fibres est peu élevé ce qui en fait l'une des fibres les plus utilisées à l'heure actuelle.

✚ **Les fibres de carbone :** utilisées pour des applications structurelles visant à obtenir une plus grande légèreté et une meilleure rigidité qu'avec la fibre de verre. Elles sont obtenues par la pyrolyse d'un précurseur organique ou non sous atmosphère contrôlée. Le plus utilisé de ces précurseurs est le polyacrylonitrile (PAN). Le prix de ces fibres reste relativement élevé mais il n'a cessé de diminuer avec l'augmentation des volumes de production. On les

retrouve dans de nombreuses applications dans l'aéronautique, le spatial ainsi que les sports et loisirs de compétitions (Formule 1, mâts de bateaux) ;

✚ **Les fibres d'aramide** : (ou Kevlar qui est une dénomination commerciale) utilisées dans les protections balistiques comme les gilets pare-balles ainsi que dans les réservoirs souples de carburant en Formule 1.

✚ **Les fibres de carbure de silicium** : ont une bonne réponse à l'oxydation du carbone dès 500°C. Elles sont utilisées dans des applications très spécifiques travaillant à haute température et sous atmosphère oxydante (spatial et nucléaire). Leur coût de production est très élevé ce qui limite donc leur utilisation.

✚ **Les fibres végétales** : pour les composites d'entrée de gamme, un intérêt croissant est porté aux fibres végétales, comme le chanvre ou le lin (lin textile). Ces fibres ont de bonnes propriétés mécaniques pour un prix modeste, et sont particulièrement écologiques. On rencontre aussi des fibres de polyester, telles que le Textilène.

**I.3.2. La matrice** : elle lie les fibres entre elles et répartie les efforts dans le composite. Elle peut être un métal, une céramique ou un polymère organique. La matrice organique est la plus utilisée on la trouve sous forme de polymère thermodurcissable ou thermoplastique. Elle assure aussi la protection du renfort vis-à-vis des diverses conditions environnementales. Elle permet en outre de donner la forme voulue au produit réalisé.

**I.3.3. L'interface** : elle assure la cohésion entre la matrice et le renfort.

**I.3.4. Les charges** : contrairement aux renforts, les charges ne sont pas filamenteuses, elles se présentent sous forme de particules, elles apportent des propriétés particulières ou complémentaires, elles permettent un abaissement du prix de revient et elles peuvent remplir différentes fonctions.

**I.3.5. Les additifs** : ils désignent toute substance incorporée généralement en faible concentration aux résines, parmi ces additifs : durcisseurs, accélérateurs, lubrifiants,

stabilisants, plastifiants, agents anti retrait, agents de démoulage, colorants, et les pigments.

#### **I.4. Familles des composites**

Il existe trois familles de matériaux composites

##### **I.4.1. Matériaux composites à grande diffusion**

Ce sont les matériaux composites plastiques renforcés. 95% de ces matériaux sont en renforts en fibres de verre, 90% de ces matériaux sont thermodurcissables (90% sont à base polyester, 4% oxydes).

##### **I.4.2. Matériaux composites à haute performances**

Ce sont les composites à matrice métallique, leur utilisation est à haute température, exemple : Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al-SiC, Ti-SiC. Ces composites sont utilisés généralement en aéronautique.

##### **I.4.3. Papiers cartons**

Ce sont des composites naturelles, le papier est une feuille ou un tissu de fibres végétales. Les diverses matières non fibreuses peuvent être fixées sur les fibres ou en surface, les fibres viennent du bois.

#### **I.5. Type des matériaux composites**

Les matériaux composites peuvent être classés suivant la forme des composants ou suivant la nature de ces composants.

##### **I.5.1. Classification suivant la forme des constituants**

En fonction de la forme des constituants, les composites sont classés en deux grandes classes : les matériaux composites à particules et les matériaux composites à fibres.

###### **I.5.1.1. Composites à fibres**

Un matériau composite est un composite à fibres si le renfort se trouve sous forme de fibre. Les fibres utilisées se présentent soit sous forme de fibres continues ou de fibres discontinues : fibres coupées, fibres courtes, etc.

L'arrangement des fibres et leurs orientations permettent de moduler à la carte les propriétés mécaniques des matériaux composites, pour obtenir des matériaux allant de

matériaux fortement anisotropes à des matériaux isotropes dans un plan. Le concepteur possède donc là un type de matériaux dont il peut modifier et moduler à volonté le comportement mécanique et physique en jouant sur : la nature des constituants, la proportion des constituants et l'orientation des fibres.

### **I.5.1.2. Composites à particules**




Un matériau composite est un composite à particules lorsque le renfort se trouve sous forme de particule. Une particule, par opposition aux fibres ne possède pas de dimension privilégiée.

Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion et la diminution du retrait. Dans de nombreux cas, les particules sont simplement utilisées comme charge pour réduire le coût du matériau, sans en diminuer les caractéristiques.

Le choix de l'association matrice-particule dépend des propriétés souhaitées. Par exemple, des inclusions de plomb dans des alliages de cuivre augmenteront leur facilité d'usinage. Des particules de métaux fragiles tel le tungstène, le chrome et le molybdène incorporé dans des métaux ductiles augmenteront leurs propriétés à température élevée, tout en conservant les caractères ductile à température ambiante.

### **I.5.2. Classification suivant la nature des constituants**

Selon la nature de la matrice, les matériaux composites sont classés comme suit :

-  Composites à matrice organique.
-  Composite à matrice minérale.
-  Composite à matrice métallique.

Divers renforts sont associés à ces matrices, seul certaines couples d'association ont actuellement un usage industrielle, d'autres faisant objet d'un développement dans les laboratoires de recherches.

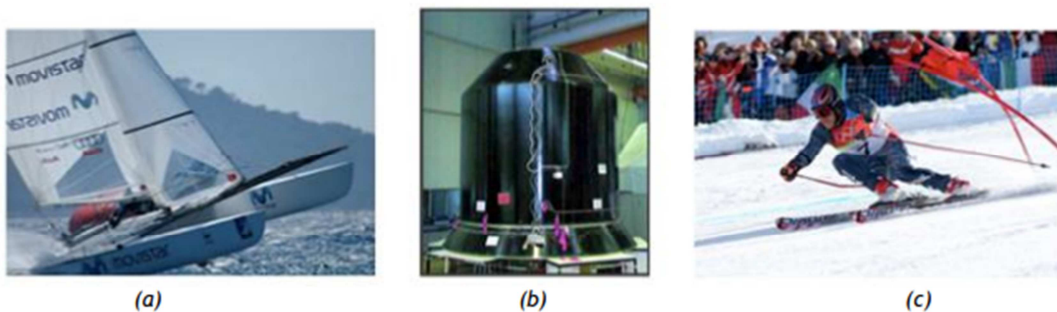
#### **I.5.2.1. Composite à matrice organique (CMO)**

Il s'agit, de loin, des composites les plus répandus : ce sont en effet les seuls composites ayant, pour beaucoup d'entre eux, des coûts unitaires suffisamment réduits pour pouvoir

être produits en grandes séries. Plus précisément, on distingue généralement deux types de CMO :

- **Les composites à grande diffusion** : peu coûteux et représentant près de 95% des CMO fabriqués, utilisés pour toutes sortes de pièces faiblement sollicitées.

- **Les composites à haute performance** : plus onéreux mais présentant des qualités mécaniques supérieures, notamment employés dans l'aéronautique, le nautisme, les sports et loisirs ou encore la construction industrielle (figure I.1).



**Figure I.1** : Quelques applications des CMO "haute performance" : (a) un catamaran, (b) le support de la charge utile d'Ariane, (c) des skis de compétition.

Cette famille est donc très vaste et regroupe des gammes de prix et de performances très étendues.

Les matrices employées pour ces composites sont des résines polymères. Il en existe deux types, qui possèdent des propriétés foncièrement différentes et sont employées dans des filières distinctes :

- **Les thermoplastiques** : qui se présentent sous forme solide (granulés, plaques...) et que l'on met en forme en les ramollissant par chauffage, puis en les solidifiant par refroidissement.

- **Les thermodurcissables** : qui se présentent sous forme liquide visqueux et que l'on met en forme en déclenchant une réaction chimique de polymérisation par ajout d'un

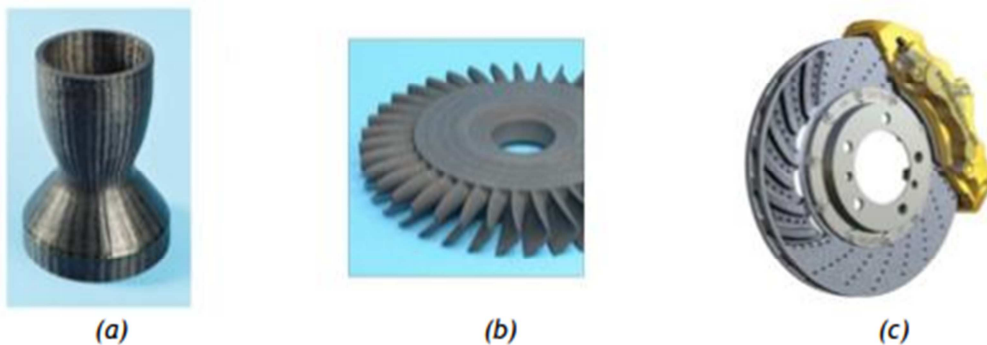
durcisseur, ce qui entraîne une solidification. La différence essentielle entre ces deux différentes fibres peuvent être employées avec ces matrices. Les plus courantes sont :

- *Les fibres de verre :*
- *Les fibres de carbone :*
- *Les fibres d'aramide (Kevlar) ou de polypropylène*
- *Les fibres végétales*

Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés à des températures ne dépassant pas 200 à 300°C.

### **I.5.2.2. Composite à matrice céramique(CMC)**

Beaucoup moins répandus que leurs homologues à matrice organique en raison d'un coût élevé, les CMC s'adressent aux applications à très haute température. Ils sont principalement utilisés dans l'industrie spatiale et l'aéronautique militaire, ainsi que pour la conception d'organes haut de gamme comme des disques ou plaquettes de freins (figure I.2).



**Figure I.2 :** Quelques applications des CMC : (a) la tuyère d'un moteur spatial (b) le disque à aubes d'une turbine (c) un disque de frein haut de gamme.

Les céramiques possèdent de nombreux atouts pour de telles applications : elles peuvent résister à des températures très élevées, sont plus légères que de nombreux métaux, et présentent une bonne stabilité chimique. Malheureusement, leur grande fragilité limite

fortement leur domaine d'utilisation. Le principe des CMC est donc de rendre les céramiques moins cassantes en leur donnant une structure composite, c'est-à-dire en les façonnant sous forme de renforts et d'une matrice, cela conduit à une meilleure résistance à la rupture, pour deux raisons :

- Les fibres ayant un diamètre microscopique, il est possible de les fabriquer avec très peu de défauts, ce qui conduit à des contraintes de rupture plus élevées.

- Lorsque le composite se dégrade, les fissures ont tendance à suivre les interfaces situées entre les fibres et la matrice au lieu de se propager dans les fibres ; au lieu de rompre brutalement, le matériau se « désassemble » donc progressivement.

Les CMC comptent ainsi parmi les matériaux les plus performants pour les applications thermomécaniques exigeantes. Malheureusement, leur coût de revient est très élevé à cause des procédés de fabrication employés : il s'agit de mettre en place un tissu de fibres, puis d'y infiltrer des précurseurs gazeux ou liquides qui vont réagir chimiquement pour former la matrice, couche après couche. Cette réaction s'effectue à des températures assez élevées, est parfois très lente, et demande des équipements lourds. Sa mise en œuvre a donc un coût très élevé, ce qui explique la faible diffusion de ces matériaux.

### **I.5.2.3. Composite à matrice métallique(CMM)**

Enfin, les composites à matrice métallique sur lesquels nous nous concentrons dans notre étude, représentent une nouvelle classe des matériaux qui tend à se développer de plus en plus <sup>[2]</sup>.

Les premières études de ces matériaux ont débuté il y a près de 40 ans, leurs propriétés sont attirantes : module d'élasticité, résistance mécanique et tenue en température nettement améliorés. Ils sont surtout recherchés pour leurs performances en frottement et en usure.

Les composites à matrice métalliques ont été élaborés pour tenter de concilier les qualités des métaux (ductilité, bonne tenue face au vieillissement et au feu...) avec la légèreté et les bonnes caractéristiques mécaniques propres aux structures composites. Ce sont des matériaux performants, mais pénalisés par un coût de revient encore élevé et réservés à des applications relativement exigeantes, dans divers domaines (*figure I.3*).



**Figure I.3** : Exemples d'applications des composites à matrice métallique.

Les CMM comportent une matrice en métal léger (aluminium et ses alliages, magnésium, titane...) et un renfort pouvant être, comme pour les CMO ou CMC, de deux types :

•***Des particules ou des fibres courtes céramiques :***

Les propriétés mécaniques sont alors légèrement supérieures à celle du métal formant la matrice, et les procédés traditionnels de mise en forme des métaux peuvent généralement être employés.

•***Des fibres longues céramiques ou métalliques :***

Les propriétés sont alors bien supérieures à celles de la matrice, et les procédés de mise en forme sont plus coûteux (il s'agit typiquement d'infiltrer du métal fondu autour d'un tissu de fibres). Un avantage de ces composites est que la matrice étant métallique, ses caractéristiques mécaniques intrinsèques sont généralement bonnes. Il est donc possible de s'appuyer sur le comportement matriciel et de ne renforcer que certaines zones, ou encore de se contenter de 8 renforts unidirectionnels ; cela est généralement impossible avec les matrices polymères (en raison de leur faible résistance) ou céramiques (en raison de leur fragilité). Un inconvénient est la grande réactivité chimique des métaux : lors de la

mise au point du composite, il faut s'assurer que la matrice et le renfort ne peuvent pas réagir entre eux, faute de quoi les conséquences sur les propriétés mécaniques peuvent être catastrophiques.

D'après des travaux récents, Mr NECHICHE Mustapha dans sa thèse de doctorat <sup>[3]</sup> a réalisé une élaboration et une caractérisation d'un composite à matrice de Cu et renforts de particules de phase MAX  $Ti_3AlC_2$ . Dans l'idée d'ajuster certaines propriétés physiques du matériau final, pour cela, il a choisi le Cu comme matrice afin d'avoir un composite ayant une conductivité électrique et thermique élevée associé avec les propriétés de la phase MAX qui sont déjà connues. Après la procédure expérimentale et les différentes techniques de caractérisation, il a conclu que le Cu a diffusé dans la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  sans que le réseau cristallin de cette dernière ne soit détérioré.

C'est dans cet ordre de travail, que nous nous sommes emmené à utiliser la poudre de Fer comme matrice, ce dernier qui est fortement magnétique, dans le but d'augmenter cette propriété physique, en gardant les propriétés des renforts qui sont les particules de phases MAX.

# Chapitre II

## Généralités sur les phases MAX

### II.1. Historique

Pour la première fois, dans les années 1960-70, Nowotny et son équipe ont synthétisé des phases de type H, de composition chimique  $M_2AX$  ou :

**M** est un métal de transition appartenant aux groupes 3 (Sc), 4 (Ti, Zr, Hf), 5 (V, Nb, Ta) ou 6 (Cr, Mo).

**A** un élément des groupes 12 (Cd), 13 (Al, Ga, In, Tl), 14 (Si, Ge, Sn, Pb), 15 (P, As) ou 16 (S)

**X** du carbone C ou de l'azote N.

Après la découverte d'autre ternaire en savoir le  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_3AlC_2$ , la formule chimique devient alors  $M_{n+1}AX_n$ . L'indice  $n$  varie de 1 à 3 par valeurs entières et les structures  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  et  $M_4AX_3$  sont nommées respectivement 211, 312 et 413. Plus récemment, une étude mentionne l'existence de la famille 615 par l'analyse du  $Ta_6AlC_5$  <sup>[4]</sup>.

Ce n'est qu'en 1996, que la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  a été synthétisée et étudiée dans le cadre d'un programme de recherche mené par le professeur M.W.Barsoum <sup>[4]</sup>, grâce à la technique de compression isostatique à haute température (HIP), depuis, les chercheurs ont confirmé que les propriétés des phases MAX sont voisines de celles des céramiques (dureté élevée, très haute température de décomposition, rigidité à température élevée), tout en ayant les caractéristiques des métaux (bonne conductivité électrique et thermique, usinabilité, ductilité et tolérance à l'endommagement) <sup>[4]</sup>.

Les phases MAX tiennent leur nom de leur composition chimique  $M_{n+1}AX_n$  ou 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. *La figure II.1. Donne un aperçu des éléments constitutifs des phases MAX.*

Figure II.1. Tableau périodique représentant les différents éléments pouvant constituer les phases MAX. Les éléments sont classés en groupes IA, IIA, IIIA-VIIIA. Les éléments sont colorés en fonction de leur rôle : M (early transition metal) en rouge, A (group A element) en bleu, et X (C and/or N) en noir.

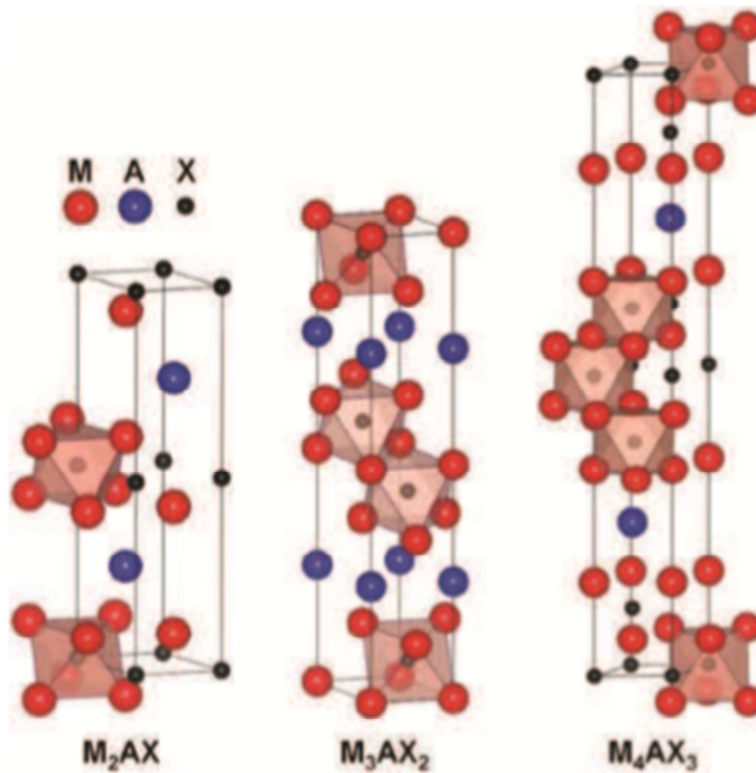
IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VII	VIIIA
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une									

**Figure II.1.** Tableau périodique représentant les différents éléments pouvant constituer les phases MAX.

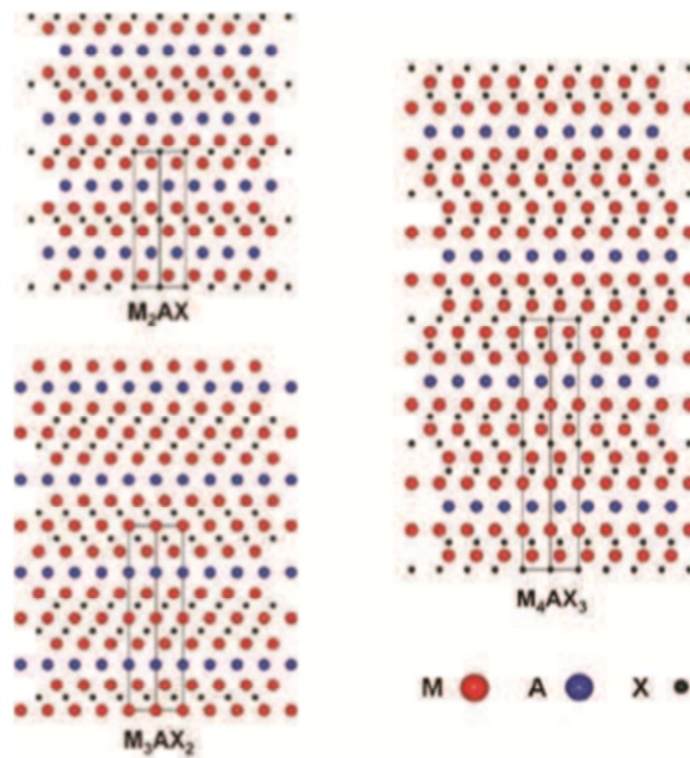
## II.2. Structure des phases MAX

Les phases MAX présentent une structure lamellaire à maille hexagonale dont le groupe d'espace est P63/mmc. Leur maille élémentaire est schématisée sur *la figure II.2*. La notation cristallographique utilisée est celle de Bravais-Miller. La maille élémentaire peut être simplement décrite par des empilements successifs de n couches d'octaèdres M6X et d'une couche d'élément.

Sur *la figure II.3* Les trois structures se différencient par leur nombre de couches d'octaèdres séparant les couches A : on compte 1 octaèdre (2 couches de M) pour la 211, 2 octaèdres (3 couches de M) pour le 312 et 3 octaèdre (4 couches de M) pour la 413.



**Figure II.2.** Les trois mailles élémentaires (211, 312 et 413) des phases MAX



**Figure II.3.** Enchainements des plans pour les structures 211, 312 et 413 orientés suivant l'axe  $[1120]$ . Une maille élémentaire est dessinée dans chaque schéma.

Les paramètres de maille mesurés par différentes méthodes montrent une anisotropie cristalline très importante ( $c/a > 3$ ), *tableau II.1*. La combinaison de cette dernière avec l'aspect lamellaire lié aux différents types de liaisons inter-planaires, suggère que les mécanismes de déformation des phases MAX sont proches de ceux des matériaux lamellaires comme le graphite <sup>[5]</sup>. Ces mécanismes sont détaillés plus loin.

**Tableau II.1.** Valeurs des paramètres de maille de quelques phases MAX

Phase	Paramètre $a$ (Å)	Paramètre $c$ (Å)	Rapport $a/c$
Ti <sub>2</sub> AlN	2,99	13,61	4,55
Ti <sub>2</sub> AlC	3,04	13,60	4,47
Cr <sub>2</sub> AlC	2,86	12,80	4,47
Ti <sub>2</sub> SC	3,22	11,20	3,47
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	3,07	17,67	5,75
Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	3,08	18,58	6,03
Ti <sub>3</sub> SnC <sub>2</sub>	3,14	18,65	5,93
(V <sub>0,5</sub> Cr <sub>0,5</sub> ) <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	2,89	17,73	6,13
Ta <sub>3</sub> Al <sub>0,6</sub> Sn <sub>0,4</sub> C <sub>2</sub>	3,09	19,13	6,19
Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub>	2,99	23,27	7,78
Ti <sub>4</sub> SiC <sub>3</sub>	3,05	22,67	7,43
Ti <sub>4</sub> GaC <sub>3</sub>	3,05	23,37	7,66
Ti <sub>4</sub> GeC <sub>3</sub>	3,08	22,85	7,41
$\alpha$ -Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	3,11	24,12	7,75
$\beta$ -Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	3,09	23,70	7,66
Nb <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	3,13	24,12	7,70
V <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	2,92	22,69	7,77

### II.3. Familles des phases MAX

En somme, à ce jour, le nombre de phases MAX répertorié et stables thermodynamiquement dépasse les soixante (60). Et à 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.

**Tableau II.2.** Les différentes catégories des phases MAX synthétisées

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

## II.4. Elaboration des phases MAX

Les phases MAX sont synthétisées par plusieurs méthodes à savoir par la fabrication des films minces ainsi que les méthodes de production des échantillons massifs comme la compression isostatique à chaud (CIC).

### II.4.1. Synthèse par des films minces

La synthèse des films minces de phases MAX se réalise par trois méthodes, on peut citer les dépôts physiques en phase vapeur (PVD : Physical vapor deposition), dépôts chimiques en phase vapeur (CVD : Chemical vapor deposition) ainsi que les réactions de synthèse à l'état solide. Le principe du procédé CVD consiste à réaliser un dépôt à l'aide de composés volatils du revêtement à former. La réaction chimique des composés au niveau de la surface à revêtir génère le produit solide qui se fait en présence d'un apport de chaleur du substrat qui peut être chauffé par effet joule, induction, radiation thermique, ou laser.

### II.4.2. Synthèse d'échantillons massifs

La synthèse des échantillons massifs de phases MAX se fait par métallurgie des poudres. Le Spark Plasma Sintering (SPS) et la Compression Isostatique à Chaud

(CIC) ou HIP : Hot Isostatic Pressing sont les deux principales techniques utilisées pour l'élaboration de phases MAX. Dans notre travail, la synthèse des phases MAX utilisées sont élaborées par HIP.

Le principe de cette technique consiste à placer le mélange de poudre initial dans une enceinte. La réaction de synthèse de phases MAX s'actionne par application à l'ensemble une pression gazeuse (sous argon généralement ; 2000 bars) isostatique avec une température élevée (jusqu'à 2000°C) [6].

La technique CIC possède l'avantage de réduire la porosité et d'accroître la densité de nombreux matériaux. Des précipités ou phases secondaires sont habituellement rencontrés dans les proportions généralement en trop faibles quantités pour être détectables au DRX. Par conséquent, c'est une technique qui permet d'obtenir des échantillons purs à plus de 95% [7].

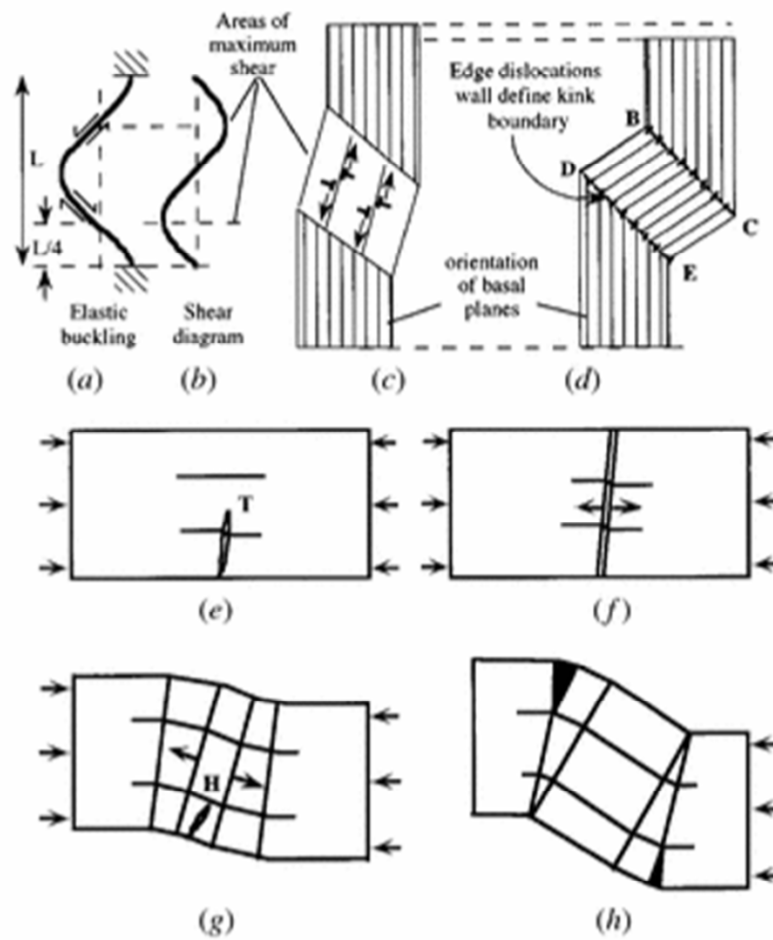
## II.5. Propriétés des phases MAX

Pour bien comprendre le comportement des phases MAX, et cerner leurs propriétés mécaniques, physiques et thermiques, de nombreuses recherches ont été menées à ce sujet, depuis leur découverte par le professeur Barsoum.

### II.5.1. Propriétés mécaniques

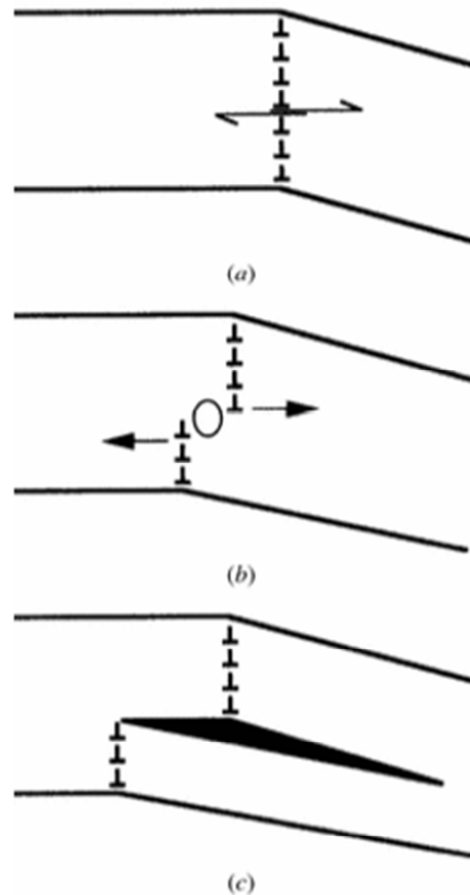
Une faible dureté, elle est généralement comprise entre 2 et 5GPa. Grande rigidité, un module de Young qui est proportionnel avec  $n$  ; autour de 300GPa pour les phases avec  $n > 1$ , bien que cette valeur soit intermédiaire aux carbures.

Les phases MAX sont polycristallines et très anisotrope. La déformation se fait essentiellement par glissement dans les plans de base [8]. Des systèmes de glissement de dislocation particulièrement simples et actifs dès la température ambiante, ils sont très favorisés et engendrent des déformations au niveau des plans pouvant être assimilées à des déformations de feuilles, comme le montre la *figure II.4 (Partie a. et b.)*. Les parties *c. et d.* illustrent l'effet des déformations de plan sur le grain, en forme de palette, de la phase MAX. *Les parties c. et f.* schématisent l'évolution de la déformation dans le cas d'un effort de compression sur un grain de phases MAX. *Les parties g. et h.* montrent le mode de déformation induit par les sollicitations composées (compression-flexion).



**Figure II.4.** Mode de glissement des dislocations dans les phases MAX : théories des KIND-band <sup>[8]</sup>

Le glissement suivant les plans de base fait déplacer les autres plans de base comme le montre *la figure II.5*. Ce mode de déformation procure aux phases MAX une résistance aux chocs et à la propagation des fissures très remarquables.



**Figure II.5.** Déplacement de lignes de dislocations dans les nano lamelles de phases MAX <sup>[8]</sup>

L'une des propriétés désavantageuses des céramiques traditionnelles est leur mauvaise usinabilité. Par contre les phases MAX se distinguent par leur très grande usinabilité. L'usinage de ces matériaux ne se fait pas avec déformation plastique préalable, comme le cas des métaux, mais par cassure et enlèvement de particules microscopiques en forme de paillettes <sup>[9]</sup>.

### II.5.2. Propriétés physiques

Tandis que les phases MAX sont rigides, elles peuvent être usinées aussi facilement que les métaux, elles peuvent toutes être usinées à l'aide d'une scie à métaux manuelle. Bien que certaines d'entre elles soient trois fois plus rigides que le titane métallique, avec la même densité que le titane. Elles peuvent également être polies à un lustre (disque) métallique en raison de leur excellente conductivité électrique. Aussi, les phases MAX sont pas sensibles au choc thermique et exceptionnellement

tolérants aux dommages, elles sont identiques à ceux de l'oxydation et de la corrosion. Le poly cristallin  $Ti_3SiC_2$  a une thermopompe nulle qui est corrélée à la structure électronique anisotrope.

Les phases MAX sont de bons conducteurs électriques ; leurs conductivités électriques se situent entre  $0,37.10^{+6}$  et  $14,3.10^{+6} \Omega^{-1}.m^{-1}$  correspondants à des valeurs de résistivité comprise entre  $0,07.10^{-6}$  et  $2,7.10^{-6} \Omega.m$  ce qui les place dans le domaine de la conduction métallique.

### II.5.3. Propriétés chimiques

La résistance à l'oxydation est indispensable pour un matériau destiné à des applications sous air et à haute température. Cette propriété est connue chez les oxydes et, dans une moindre mesure, les céramiques (carbures, nitrures) mais, qui présentent de faibles résistances aux chocs thermiques. Aussi, la capacité du matériau à développer une couche d'oxyde protectrice, telle que l'alumine  $Al_2O_3$  et la chromite  $Cr_2O_3$ , qui sert de barrière contre la diffusion de l'oxygène. Ainsi, les phases MAX, celles contenant de l'Al et du Cr (système Ti-Al-C, Cr-Al-C, V-Al-C) présentent une bonne résistance à l'oxydation dans les gammes de température 500-1300°C, et une bonne tenue à la corrosion dans des milieux acides et basiques est également révélée. Contrairement aux matériaux métalliques et céramiques, le nombre d'études menées sur la résistance de ces matériaux à la corrosion en milieu aqueux, du moins celles dont nous avons connaissance est relativement faible.

### II.5.4. Propriétés thermiques

D'une manière générale, les phases MAX sont connues étant de bons conducteurs thermiques. Leur comportement thermique dépend de l'énergie de liaisons des atomes A dans la structure ; s'ils sont faiblement liés, les couches de A peuvent constituer de puissants centres de diffusion des phonons. De plus, comme dans le cas des carbures ou nitrures binaires, il existe de fortes interactions phonons-défauts ponctuels [8].

*Le tableau II.3. Donne les valeurs de la conductivité totale et les contributions de quelques phases MAX comparées à celles des carbures- nitrures de base à titre de comparaison. Il est bien connu, dans les matériaux binaires, que la conductivité dépend très fortement de la concentration en défauts ponctuels (lacunes pour TiC par exemple) qui sont des centres de diffusion très efficaces pour les phonons. La contribution de phonons à la conductivité totale est élevée. Dans les phases MAX,*

existent deux sources de défauts ponctuels : les lacunes et la faiblesse des liaisons dans les plans A. Finalement, leur bonne aptitude à conduire est la principale raison pour leur bonne conductivité thermique.

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

Composé	$K_t$ (W/m·K)		300 K		1300 K	
	300 K	1300 K	$K_e$	$K_{ph}$	$K_e$	$K_{ph}$
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	34	33	33 (97%)	1 (3%)	32 (97%)	1 (3%)
Nb <sub>2</sub> SnC	17.5	30.5	12.5 (72%)	5 (28%)	25 (82%)	5 (18%)
Ti <sub>4</sub> AlN <sub>2.9</sub>	12	20	2.8 (23%)	9.2 (77%)	10 (50%)	10 (50%)
Ti <sub>2</sub> AlC	46	36	20 (43%)	26 (57%)		
TiC <sub>x</sub>	33.5	39	12 (36%)	21.5 (64%)	24 (66%)	15 (38%)
TiC <sub>0.96</sub>	14.4	33.4	7.35 (50%)	7.05 (50%)		
TiN <sub>0.99</sub>	27.4	45.3	29.4			

### II.5.5. Propriétés électriques

Les phases MAX sont de bons conducteurs de l'électricité, à l'exception de Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub> qui présente la plus grande résistivité mesurée pour les phases MAX (2.6 μΩm). La résistivité des phases Ti<sub>2</sub>AX est presque deux à trois fois inférieure à celle des binaires TiX, la plus faible résistivité pour les M<sub>2</sub>AX est 0.07 (μΩm) mesurée pour Hf<sub>2</sub>PbC, et la plus grande 0.74 (μΩm) pour le Cr<sub>2</sub>AlC. On note parfois, une grande différence entre les résistivités mesurées pour le même composé ; cela peut être expliqué par la grande sensibilité des céramiques aux procédures de fabrications ainsi qu'aux caractéristiques macroscopiques des phases étudiées <sup>[10]</sup>. Les mesures basées sur l'effet *Hall*, l'effet *Seebeck* et la magnéto-résistance, montrent que les phases MAX sont des conducteurs compensés, dont la conductivité électrique est assurée par les deux types de porteurs de charge <sup>[11]</sup>. La contribution des méthodes de calculs *ab-initio*, dans la caractérisation des phases MAX est importante, la structure de bande calculée pour les phases MAX montre le comportement d'un conducteur. La conduction est généralement assurée par les électrons du métal de transition <sup>[12]</sup>.

## II.6. Exemples sur les différents types des phases MAX

Les phases MAX sont des matériaux avec une combinaison étonnante de propriétés céramiques et métalliques. Leur élaboration se fait par plusieurs méthodes à savoir le frittage naturel, SPS ainsi que par HIP. La meilleure technique est choisie dans le but à obtenir une pureté maximale de phases MAX. on cite dans ce cas la quelques phases MAX synthétisés à partir de ces différentes méthodes

### II.6.1. Phases MAX $Ti_3SiC_2$

#### II.6.1.1. Structure cristalline de $Ti_3SiC_2$

La phase MAX  $Ti_3SiC_2$  appartient à la catégorie 312 avec des paramètres de maille  $a$  et  $c$  valant de  $3,07 \text{ \AA}$  /  $17,67 \text{ \AA}$  <sup>[13]</sup>. Tout comme la structure des autres phases 312 montrées sur les figures II.2 et II.3, la maille élémentaire de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  se présente comme un stratifié d'octaèdres de TiC séparés par des plans du Si, comme le montre la figure II.6.

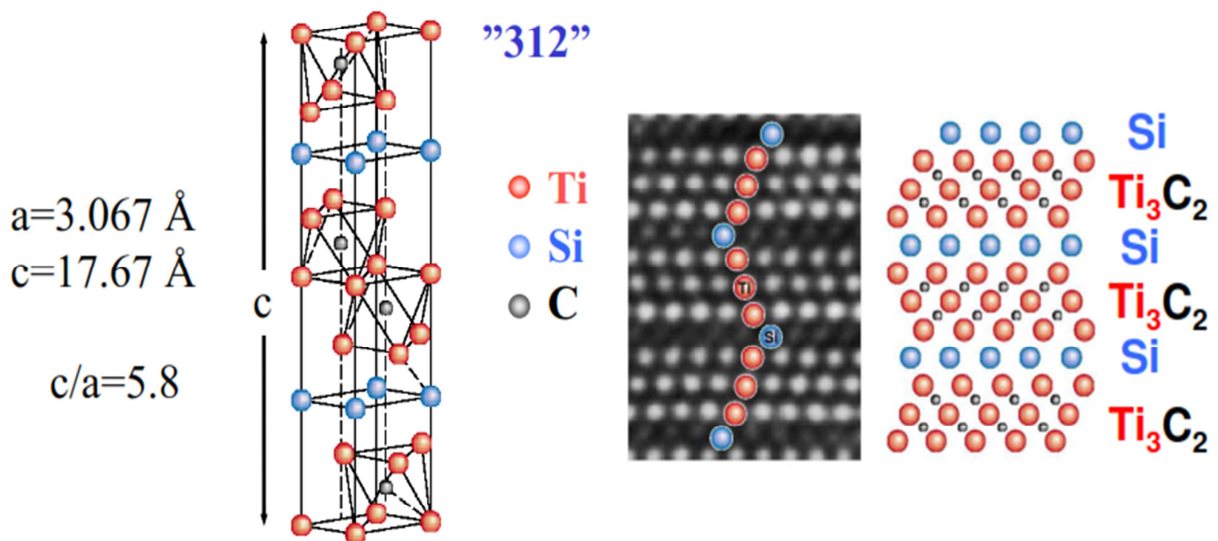
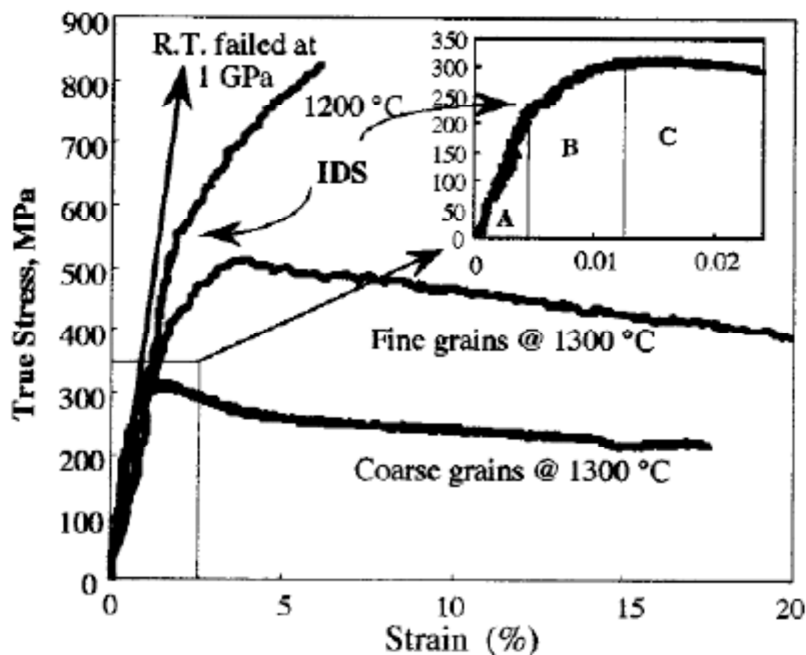


Figure II.6. Maille élémentaire de  $Ti_3SiC_2$  et enchainement de plans.

#### II.6.1.2. Propriétés de la Phase $Ti_3SiC_2$

La phase MAX  $Ti_3SiC_2$  est la phase la plus caractérisée à ce jour, bien que de nombreuses questions subsistent sur les différentes facettes de son comportement. Les

propriétés mécaniques de cette phase MAX  $Ti_3SiC_2$  dépendent de la taille des grains. Les courbes déformation-contrainte des composés  $Ti_3SiC_2$  montrent qu'à température ambiante et pour une vitesse de déformation de  $5 \times 10^{-3} s^{-1}$ , la rupture est fragile. La contrainte à la rupture est en fonction de la taille des grains : pour les microstructures à petits grains elle a lieu à 1 GPa, et pour celles à gros grains à environ 700 MPa. A  $1300^\circ C$ , la réponse déformation-contrainte en compression, présente trois étapes, voir Fig. II.7. Sont respectivement A : un régime élastique, B : l'étape de déformation inélastique et C : un adoucissement avant rupture. Les allongements à la rupture dépendent de la température mais aussi de la vitesse de déformation [14].

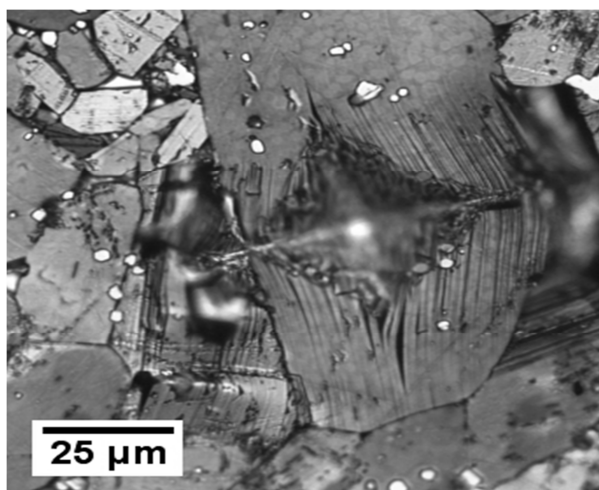


**Figure II.7.** Courbe de Déformation-contrainte pour la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  à  $1300^\circ C$  [14].

Elle possède également, semblablement aux céramiques, une remarquable résistance à haute température, un bon conducteur de chaleur et d'électricité, un point de fusion élevé ( $3000^\circ C$ ), un module de Young important (325 GPa) et une très bonne résistance à l'oxydation et aux chocs thermiques [15].

Pour une autre caractérisation mécanique de cette phase MAX  $Ti_3SiC_2$  des essais de dureté ont été réalisés [7]. La micrographie de la figure II.8, à grande échelle, montre une empreinte de microdureté Vickers effectuée sur un grain de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$ . La charge appliquée est de l'ordre de 500g pendant 10 secondes. Après

décharge, la valeur de la microdureté Vickers est de l'ordre de 378 Vickers. La structure à grains a été révélée à l'aide d'une solution d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique (HF : HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O). Les grains apparaissant en contraste clair sur la micrographie correspondent aux grains du TiC en impureté qui ne réagissent pas au révélateur <sup>[7]</sup>.



**Figure. II.8.** Empreinte de la Microdureté Vickers montrant la structure lamellaire de la phase MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> <sup>[7]</sup>

A température élevée, Les phases MAX ne fondent pas, mais se décomposent en donnant des nitrures ou carbures du métal de transition et l'élément du groupe A selon la réaction :



L'aspect réfractaire de la phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> permet de fixer la température de sa décomposition à plus de 2300°C. Sous atmosphère inerte, la phase MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> reste stable jusqu'au moins 1800°C.

D'un point de vu chimique, le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> possède une très bonne résistance à l'oxydation jusqu'à 1400°C, avec une énergie d'activation élevée (370+20Kj/mol) <sup>[7]</sup>.

Des cycles thermiques réalisés entre la température ambiante et 1100°C ont démontrés que l'épaisseur n'a pas été affectée ainsi que la cohésion de la couche d'oxyde créés en surface.

D'autres études se sont focalisées sur la résistance à la corrosion de la phase MAX  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  en jouant sur la perte de masse de cette phase. Après immersion dans de différents acides (sulfurique, nitrique et chlorhydrique) pendant 6 mois, il a été constaté que cette phase n'a subi aucune perte de masse, ce qui montre sa grande résistance à la corrosion <sup>[7]</sup>.

## II.6.2. Phase MAX $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$

### II.6.2.1. Structure cristalline de $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$

Les phases MAX  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  est de la catégorie 312 avec des paramètres de maille  $a$  et  $c$   $3,075\text{\AA} / 18,589\text{\AA}$  <sup>[13]</sup>. Tout comme la structure des autres phases 312 montrées sur les figures II.2 et II.3, la maille élémentaire des phases  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , se présente comme un stratifié d'octaèdres de  $\text{TiC}$  séparés par des plans d'Al, comme le montre la figure II.9.

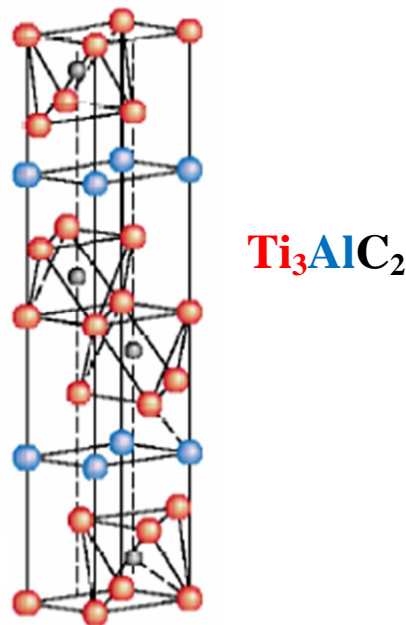


Figure. II.9. Maille élémentaire du  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$

### II.6.2.2. Propriétés de la Phase $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$

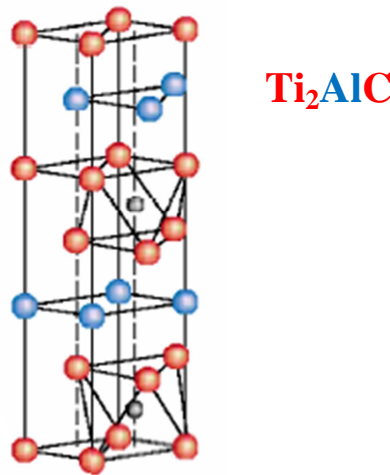
La phase MAX  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  est une phase réfractaire. Comme toutes les autres phases MAX, elle combine les propriétés des céramiques et des métaux. Elle présente une très grande résistance au choc thermique. Très bon conducteur et facilement usinable.

Elle se décompose à une température relativement élevée de l'ordre de 1450°C, Aussi, elle résiste bien à l'oxydation en formant la couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> continue adhésive à la surface <sup>[16]</sup>.

### II.6.3. Phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC

#### II.6.3.1. Structure cristalline de la phase Ti<sub>2</sub>AlC

Les octaèdres compacts du métal de transition Ti pour lequel le carbone occupe les sites interstitiel (sites octaédriques) forment des plans complexes. Comme le montre la figure II.10. Les paramètres de la maille **a** et **c** du Ti<sub>2</sub>AlC sont respectivement 3,04 Å et 13,60 Å <sup>[13]</sup>.



**Figure II.10.** Maille élémentaire du Ti<sub>2</sub>AlC.

#### II.6.3.2. Propriétés de la Phase Ti<sub>2</sub>AlC

Le Ti<sub>2</sub>AlC est la phase MAX la plus prometteuse pour les applications à haute température, un coût relativement faible des matières nécessaires pour son élaboration, elle a une faible densité, superbe résistance à l'oxydation, et elle présente une capacité de guérison des fissures.

Des études récentes rapportent sur cette phase Ti<sub>2</sub>AlC la formation d'une couche non protectrice d'oxyde et de TiO<sub>2</sub>. Cette dernière devient non protectrice contre l'oxydation au-delà de 1400°C à l'inverse de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. D'autres études ont montré que contrairement à Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>AlC forme une couche d'alumine, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, adhésive et résistante jusqu'à des températures de 1400°C faisant de ce composé un bon candidat pour son application à haute température à pression atmosphérique <sup>[14]</sup>. Nous

présentant dans le *tableau. II.4* qui suit quelques propriétés physiques du composé  $Ti_2AlC$ .

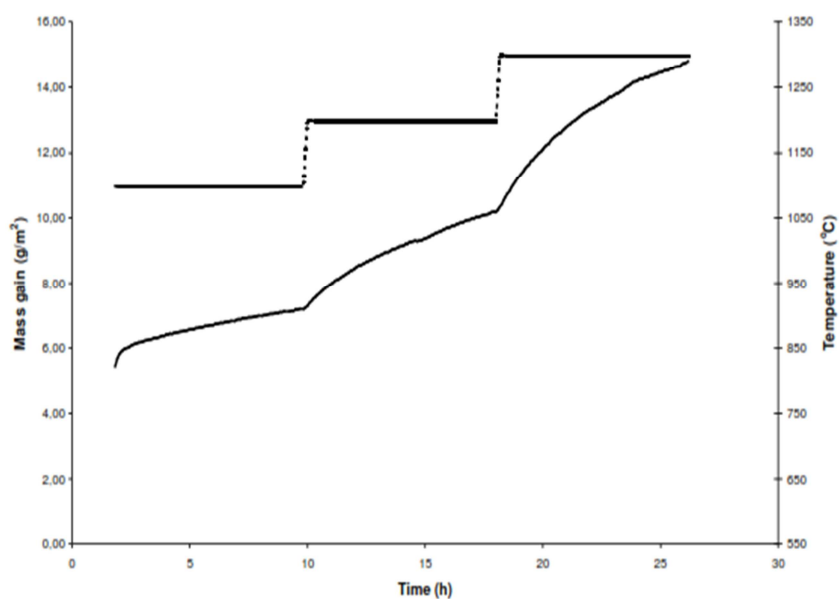
**Tableau. II.4.** Quelques propriétés physiques de la phase MAX  $Ti_2AlC$ , 211<sup>[14]</sup>.

Densité ( $g/cm^3$ )	4.1
Coefficient d'expansion thermique (CTE) ( $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	8
Résistivité électrique ( $\mu \Omega m$ ), $20^\circ\text{C}$	0.5
Résistivité électrique ( $\mu \Omega m$ ), $1500^\circ\text{C}$	1.8

Le *tableau II.4* indique que la phase  $Ti_2AlC$  est très dense et conducteur et la résistivité dépend de la température. Cette phase est particulièrement conçue pour être utilisée à haute température<sup>[14]</sup>.

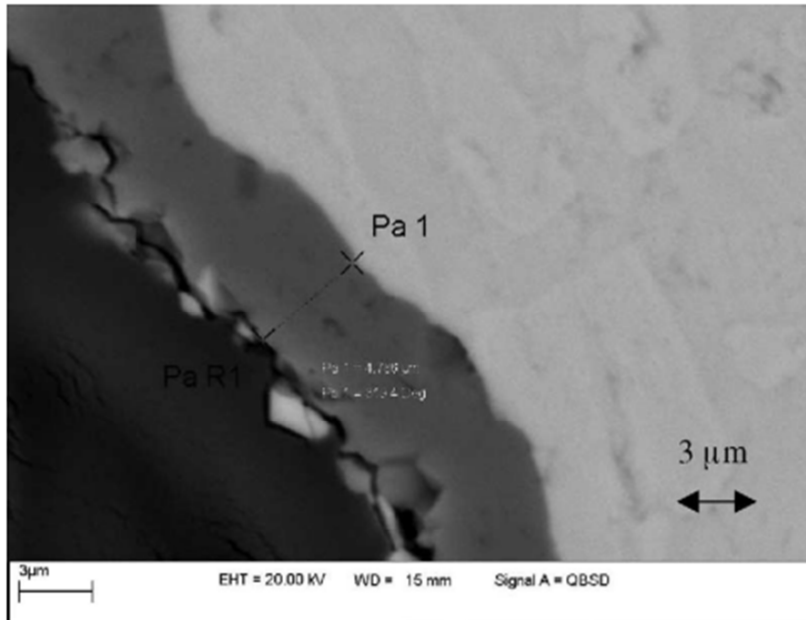
Pour vérifier cette résistance à l'oxydation, des tests d'oxydation à l'air ont été réalisés sur des échantillons de phase MAX  $Ti_2AlC$  à des températures de  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$  pendant 8h pour chaque température.

La *figure. II.11* montre la dépendance en température de la masse spécifique acquise durant l'oxydation à  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$  pendant 8h. Cette oxydation en fonction du temps montre que les courbes évoluent sous un profil parabolique jusqu'à  $1400^\circ\text{C}$  à l'air.



**Figure. II.11.** Masse acquise durant l'oxydation pour  $Ti_2AlC$  à  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$ , pendant 8h pour chaque température montrant une croissance parabolique<sup>[14]</sup>.

Après oxydation, la couche d'oxyde formée à une épaisseur environ  $5\mu\text{m}$ . elle apparait très dense et adhérente, comme le montre *la figure. II.12*.



**Figure. II.12.** Micrographie MEB montrant la couche d'oxyde de  $5\mu\text{m}$  après oxydation à  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$  pendant 8h à chaque température [14].

La stabilité de cette couche d'oxyde a été vérifiée en introduisant les échantillons au four pendant 1000h à  $1200^\circ\text{C}$  sous air. La formation de la couche d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a été observée en surface. Un autre test de 500h a été réalisé à des températures de  $1400^\circ\text{C}$  et à  $1500^\circ\text{C}$ . La couche d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) reste adhérente et imperméable, d'ailleurs le coefficient d'expansion thermique (CTE) de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont tous les deux égaux à  $8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$ . Par conséquent, il ne se développe pas de contrainte thermique durant le cycle thermique [14].

Cette adhérence de la couche d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a été vérifiée par un test de résistivité en utilisant une résistance de contact entièrement fabriquée en  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ . Après 250h de fonction à  $1350^\circ\text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reste toujours intact et adhérente. Ce qui laisse penser que la résistivité n'a que très peu variée. Les résultats illustrent le fait que  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  pourrait être utilisée pour des applications hautes températures par exemple pour faire des résistances de four [14].

**II.7. Domaine d'application des phases MAX**

Le plus grand impact potentiel de ces matériaux sera sur le secteur des transports, en gardant à l'esprit la nécessité d'augmenter l'efficacité de nos voitures et avions.

Les phases MAX remplacent les céramiques usinables, les meubles de four, les protections contre la corrosion et les échangeurs de chaleur. D'autres applications qui comprennent : les électrodes, les filtres à gaz des échappements, les biomatériaux, les revêtements de surface et les matériaux d'amortissement (haute rigidité et jusqu'à haute température) <sup>[1]</sup>.

Aussi, elles sont introduite dans les applications de défense tels que l'armure, les applications nucléaires.

## Chapitre III. Frittage

### III.1. Introduction

La science du frittage n'est pas une science nouvelle, bien au contraire, la technique de frittage est très ancienne puisqu'elle précède les procédés de métallurgie classique : les Égyptiens l'utilisaient déjà pour la fabrication d'instruments, 3 000 ans avant notre ère. Par contre, elles ne sont vraiment développées qu'au XXème siècle. En effet, depuis l'apparition de la science des céramiques, on observe de nombreuses innovations aussi bien dans le domaine des procédés que dans celui des compositions qui permet alors de nouvelles utilisations de la céramique.

Le phénomène de frittage, sachant que c'est un processus très complexe et recouvrant un important domaine d'existence, peut se définir comme « la manière de traitement thermique, avec ou sans application de pressions extérieures, au moyen duquel un système de particules individuelles ou un corps poreux modifie quelques-unes de ses propriétés dans le sens de l'évolution vers un état de compacité maximale, c'est-à-dire vers un état de porosité nulle.

Le frittage permet donc, par l'utilisation de fours à haute température, de consolider le matériau après les étapes de mise en forme et de consolidation de la pâte qui représentent les différents stades d'élaboration d'une céramique.

### III.2. Définition du frittage

Le frittage est un procédé de fabrication de pièces consistant à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce. Le cas le plus connu est celui de la cuisson des poteries.

Au XXI<sup>e</sup> siècle, le frittage est utilisé pour obtenir la densification de matériaux céramiques :

- Il permet de maîtriser la densité de la matière ; comme on part d'une poudre et que celle-ci ne fond pas, on peut maîtriser la taille des grains de poudre

(granulométrie) et la densité du matériau, selon le degré de compactage initial des poudres et/ou l'utilisation de dopants, et/ou l'adjonction de liants...

- Il permet d'obtenir des matériaux durs mais fragiles, à porosité contrôlée, inertes chimiquement (faible réactivité chimique et bonne tenue aux corrosions) et thermiquement.

Il permet de maîtriser les dimensions des pièces produites : comme il n'y a pas de changement d'état, les variations de volume, de dimensions, sont peu importantes par rapport à la fusion (absence de phénomène de retrait)

Voici deux définitions plus précises du frittage :

*« Le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Enfin, le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré. »* <sup>[17]</sup>

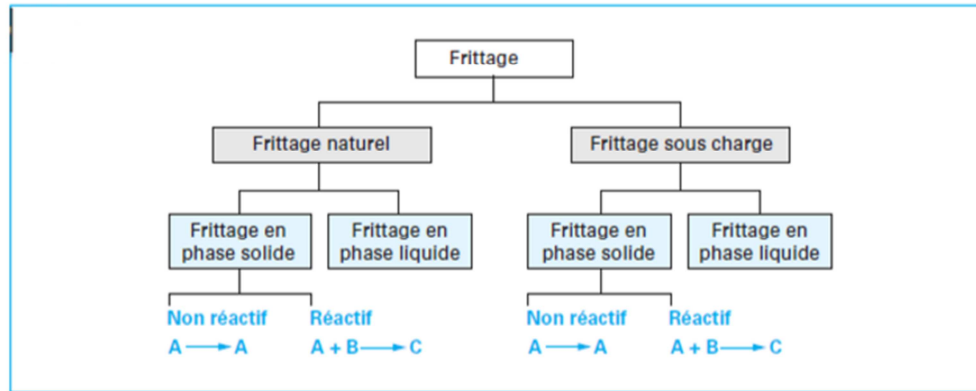
Et aussi on dit que :

*« Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants ».* <sup>[18]</sup>

Définition proposée lors d'une série de conférences prononcées en 1968 à l'Institut de Céramique Française et à l'École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Sèvres

À la lecture des différentes définitions, on remarque que deux types de frittages existent:

- le « frittage en phase solide » si tous les constituants restent en phase solide,
- le « frittage en phase liquide » si au moins l'un des constituants est en phase liquide et l'un au moins reste en phase solide.



**Figure III.1** Les différents types de frittage

### III.3. Techniques de frittage

#### III.3.1. Frittage naturel

On remplit le moule de la poudre que l'on chauffe à la température de frittage ou on chauffe la pièce moulée. C'est un procédé économique mais on observe souvent une porosité résiduelle importante. Pour diminuer cette porosité et éviter la croissance exagérée, il faut avoir recours à des ajouts et contrôler l'atmosphère de frittage. Après traitement, on peut obtenir une densité supérieure à 95% de la valeur de densité théorique. Le frittage naturel se fait sans ajout de pression, on peut citer :

##### III.3.1.1. Frittage en phase solide

Au cours du frittage en phase solide tous les constituants restent solides. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Ce frittage peut donc être monophasé. On peut, ajouter des additifs qui permettent, sans créer de phases liquides, d'accélérer la densification. Ce mode de frittage est particulièrement utilisé pour les céramiques techniques (dont la pureté des joints de coupe, barrières thermiques, combustible nucléaire), électriques ou magnétiques (diélectriques, varistances, supraconducteurs), optique, voire biologique <sup>[19]</sup>

Durant ce frittage, on distingue les stades successifs ou simultanés suivants :

- Contact initial des particules agglomérées qui facilite d'autant mieux le développement des liaisons métalliques, particulièrement par diffusion à l'état solide.
- Grossissement des points de contact, les ponts, entre particules.
- Fermeture de la porosité ouverte.
- Elimination progressive de la porosité fermée avec retrait dimensionnel corrélé à la densification du produit.

Plusieurs mécanismes interviennent pour expliquer le transport de matière entre les grains comprimés, à partir des surfaces de contact où s'exercent les forces de liaisons atomiques. Dans le cas du frittage de poudre d'un métal pur, on constate:

- Un transfert de matière par évaporation et condensation, ou sublimation, des parties convexes vers les parties concaves, ce qui favorise le développement des zones de contact entre grains.
- Une diffusion en volume qui constitue le mécanisme primordial du frittage, par déplacement des atomes dans l'édifice cristallin suivant les lois générales de l'autodiffusion (pour un métal pur) ou de l'hétéro diffusion (pour des métaux différents).
- Une diffusion superficielle et une diffusion plus limitée aux joints des grains.

Les conditions pratiques du frittage sont influencées par la nature même des poudres et leur teneur en impuretés. Ainsi, la présence d'oxydes gêne et retarde le processus de frittage, la couche d'oxyde en surface des poudres s'opposant au transfert des atomes métalliques par diffusion. De même, la compression initiale des poudres favorise le développement des liaisons métalliques et est contrôlée par la densité apparente du comprimé. Les deux facteurs principaux du traitement sont évidemment

La température et le temps, comme dans tout traitement thermique. Aussi, industriellement, le cuivre est fritté vers 700-800 C et le fer vers 1050-1200°C avec un maintien en température de 15 à 40 mn.

Un autre facteur important est la nature de l'atmosphère de protection qui permet de maintenir les produits à l'abri de l'oxydation de l'air ou dans une atmosphère de gaz réducteur ou encore sous vide."

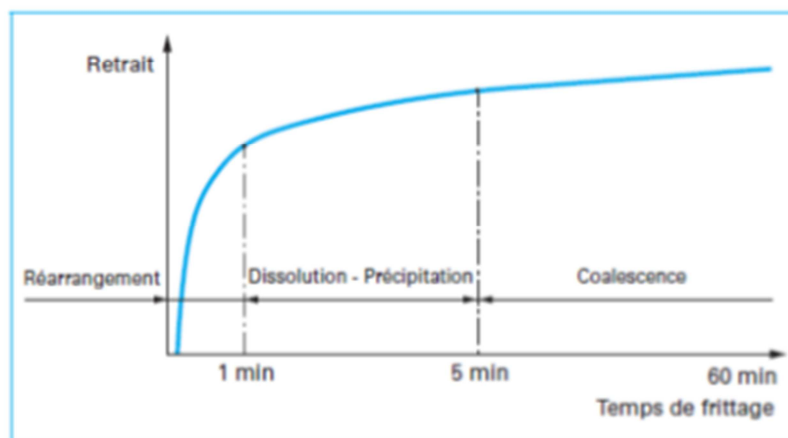
D'une manière générale, au cours du frittage, deux phénomènes sont en compétition : la **densification** et la **croissance des grains**. Trois stades sont généralement distingués au cours du frittage :

- **Le stade initial** : il y a formation de ponts entre les particules qui gardent leur identité.
- **Le stade intermédiaire** : la microstructure change d'aspect ; les grains deviennent de forme polyédrique, s'accrochent les uns aux autres et une porosité ouverte s'organise sous forme de canaux cylindriques.
- **Le stade final** : la porosité devient fermée et un grossissement des grains est souvent observé.

### III.3.1.2. Frittage en phase liquide

Procédé d'élaboration des matériaux à partir d'une poudre ayant au moins deux constituants. La température de fusion de l'un des deux doit être inférieure à la température de frittage, dans le but de permettre l'apparition de la phase liquide qui densifiera le comprimé. Les mécanismes mis en jeu font intervenir des phénomènes de fusion, de mise en solution, de diffusion, d'écoulement liquide par capillarité, de réarrangement des particules solides et l'élimination de la porosité.

Lors du frittage en présence d'une phase liquide, on distingue trois étapes principales, correspondant successivement au réarrangement, à la dissolution-précipitation et à la coalescence des grains (fig. III.2) <sup>[20]</sup>.



**Figure III.2.** Représentation schématique des trois grandes étapes du frittage en phase liquide

- **Réarrangement des particules**

La première étape du frittage en phase liquide est caractérisée par une augmentation très rapide de la densité apparente du matériau. Ce phénomène est lié à l'apparition de la phase liquide qui, jouant le rôle de lubrifiant, permet le glissement des particules les unes sur les autres sous l'effet des différentes contraintes existants au sein de l'empilement.

- **Dissolution-précipitation**

A la fin du réarrangement, les particules forment un empilement de grains liés entre eux par un film de fluide. Le système ainsi formé ne peut évoluer par simple réarrangement. La densification se fait alors par les phénomènes de dissolution-précipitation, les forces de pression créées par la capillarité augmentent la contrainte au sein des particules. Les parties en contact sont dissoutes, diffusent dans le liquide et précipitent sur les surfaces libres.

- **Grossissement des grains**

Cette étape appelée aussi « évolution microstructurale » est plus lente que les deux précédentes étapes, elle est caractérisée par :

- La formation de grains plus gros : Le rapprochement des grains au niveau des interfaces conduit à la naissance de gros grains.
- La croissance des grains par dissolution-précipitation : Les petites particules dissoutes précipitent sur les grandes particules et contribuent à leur grossissement.
- L'élimination de la porosité restante par diffusion vers la surface.

### **III.3.2. Frittage sous-charge**

On comprime le matériau dans un moule de manière uni axiale à haute température. On utilise ce procédé en métallurgie des poudres. Pour obtenir des formes complexes sur la pièce finie, il faut avoir recours à un procédé coûteux : dès l'usinage avec des outils diamantés.

Avec ce procédé, il est plus difficile d'obtenir des matériaux ayant une densité très proche de sa valeur théorique. Mais contrairement au frittage naturel, il n'est pas

nécessaire d'avoir d'ajouts. Il n'est pas rare d'observer un matériau inhomogène lors du frittage sous charge, cela est dû à la présence de silice.

Les mécanismes du frittage sous-charge sont : réarrangement des grains, diffusion dans le réseau, diffusion aux joints des grains et déformation plastique et écoulement visqueux.

L'inconvénient du frittage sous charge est de limiter la forme des pièces et l'usinage nécessaire devient très coûteux.

### **III.3.3. Compaction isostatique à chaud (CIC) ou HIP**

Au lieu d'utiliser le frittage sous charge, on peut pour améliorer la qualité des pièces utiliser le pressage isostatique à chaud ou HIP (Hot Isostatique Pressing) qui est une technique d'élaboration qui consiste à faire subir aux échantillons des cycles de températures est de pression isostatique afin de les densifier. Les poudres, préalablement compactées ou simplement tassées, sont scellées sous vide dans une capsule en matériaux déformable à la température de traitement .Ainsi, la pression isostatique appliquée sur la capsule se traduit par de efforts de compression au niveau des particules de poudre. Ceci, combiné à l'effet de la chaleur, favorise les mécanismes de frittage et permet d'éliminer toute porosité, qu'elle soit ouverte ou fermé.

### **III.3.4. Le frittage flash par la technologie (SPS)**

L'originalité de cette résulte des travaux de Taylor (Taylor, 1933) qui présentent l'utilisation d'un courant électrique continu pour l'activation des procédés de frittage, en 1966, Inoue dépose un brevet sur un concept amélioré, le Spark Sintering qui utilise un courant continu ou pulse pour fritter sous pression des métaux et des céramiques.

La société Sodic a ensuite développe en 1980 le Plasma Activated Sintering avant qu'on 1990 la société Sumitomo Coal Mining développe le Spark Plasma Sintering (SPS), depuis 2001, cette technique est utilisée en chaine de production au Japon.

#### **III.3.4.1. Principe de la technologie SPS**

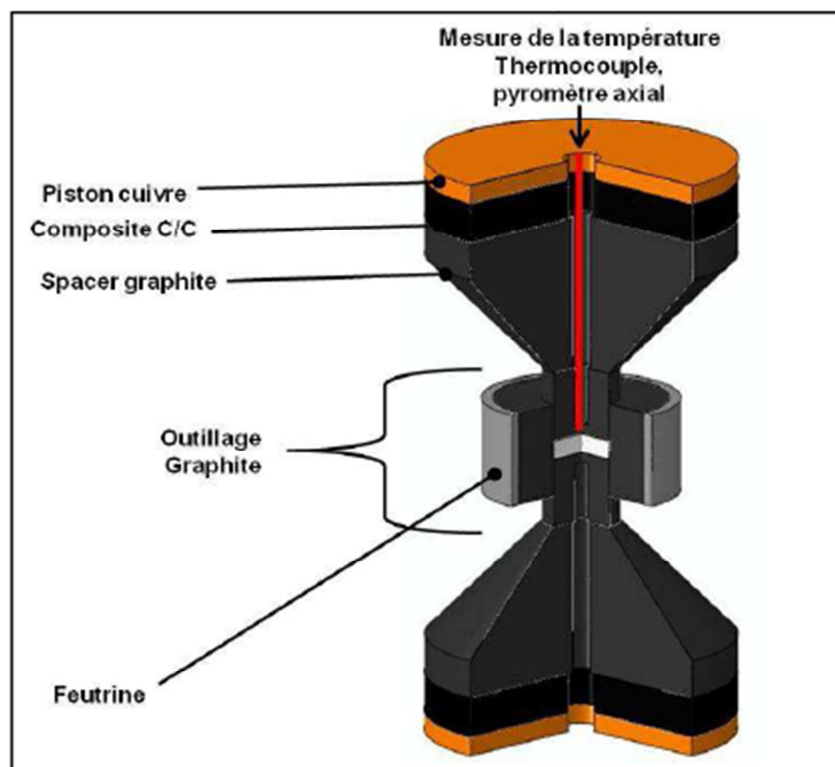
Un échantillon (en général cylindrique et sous forme de poudre mais aussi sous forme d'éléments massifs en cas d'assemblage) est confine au sein d'une matrice à l'aide de deux pistons. L'outillage constitué de la matrice et des pistons contenant l'échantillon

entre les deux pistons de compression de la machine (*figure II.3*), cette technologie permet d'appliquer à l'ensemble simultanément ou séparément un courant électrique et une contrainte uniaxiale.

Les principaux paramètres gérés par la machine et qui ont une influence sur la microstructure et de l'état de densification d'un échantillon sont

- ✚ La température,
- ✚ La contrainte appliquée.

Afin de contrôler ces deux paramètres que sont la température et la contrainte, deux systèmes de commandes PID (Proportionnelle, intégrale, dérivée) régulent en permanence l'alimentation électrique délivrée et la contrainte appliquée par un des pistons de compression (il s'agit de système de presse à simple effet) afin de respecter les consignes programmées au préalable par l'opérateur. La température générée par le passage du courant électrique est donc comparée à celle mesurée via des thermocouples ou des pyromètres.



**Figure.III.3.** Schéma d'une coupe d'un montage classique d'une machine SPS

La différence majeure par rapport aux techniques de frittage conventionnelles sous charge (compression isostatique à chaud ou pressage uni axial à chaud) est le mode de

chauffage de l'échantillon. En effet, le chauffage est assuré par le passage d'un courant électrique, de forte intensité et de basse tension, à travers les électrodes de la presse, les pistons, la matrice (généralement en graphite) et également l'échantillon lui-même lorsque celui-ci est conducteur. Lorsque la mise en température du système est assurée par une source externe de chaleur lors d'un frittage conventionnel.

Si la poudre est isolante, l'échauffement de l'échantillon se fait par la matrice, d'où l'importance de l'outillage qui doit permettre d'assurer une bonne tenue mécanique en ayant également des conductivités électriques et thermiques élevées. Pour ces raisons, le graphite est le matériau majoritairement utilisé car il permet d'allier les propriétés requises et, ce, avec un prix d'achat raisonnable.

Les phénomènes qui régissent le frittage dans une machine SPS sont toutefois encore mal connus et font l'objet de nombreuses recherches afin de mieux maîtriser ce procédé. Différents auteurs présentent des hypothèses permettant d'expliquer la différence de température de frittage entre ce nouveau procédé et les procédés conventionnels.

# Chapitre IV. Matériaux de l'étude et techniques expérimentales

## IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les matières premières utilisées qui sont les trois types de phases MAX ( $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3SiC_2$ ) utilisées comme renfort et le fer comme matrice, ainsi que les techniques expérimentales qui sont la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX) et leurs modes d'utilisation.

## IV.2. Matériaux d'étude

Dans le but d'élaborer nos trois composites à matrice métallique et renforts de phases MAX, nous avons utilisé trois types de structures de phases MAX, soit ;  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3SiC_2$  synthétisées à partir des poudres de Ti pur, SiC, TiC et Al. Ces phases MAX sont utilisées comme renfort dans nos trois composites. La poudre de fer par contre joue le rôle d'une matrice.

**Tableau IV.1.** Pureté et taille moyenne des grains de ces poudres utilisées.

Elément	Pureté	Granulométrie
Ti	99.5%	< 45 $\mu$ m
Al	99.5%	45-150 $\mu$ m
TiC	99.5%	2 $\mu$ m

## IV.3. Synthèse des phases MAX

La synthèse des phases MAX utilisées sont obtenues par frittage naturel. Le procédé de la technique est entamé par la réalisation de mélanges permettant d'obtenir la stœchiométrie des poudres de départ pour la synthèse de chaque type de phase MAX soit :

- (1 Ti + 2 TiC + Al) pour la synthèse de  $Ti_3AlC_2$
- (1 Ti + TiC + Al) pour la synthèse de  $Ti_2AlC$
- (2Ti +TiC +SiC) pour la synthèse de  $Ti_3SiC_2$

Ces mélanges seront par la suite soumis à une homogénéisation dans un Turbula pendant 30 mn puis tassés dans des tubes en verre - contenant les échantillons dans des creusets en graphite dont l'intérieur est préalablement recouvert d'une couche de nitrure de bore (BN) comme agent de démoulage - et scellés sous vide. Par la suite, les échantillons seront frittés à la température de 1450°C pendant 2h en utilisant un four de type Nabertherm VHT8/22GR avec des vitesses de chauffage et de refroidissement de l'ordre de 10°C/min. Après frittage, l'extraction des échantillons et suppression de la fine couche de verre recouvrant la phase MAX se fait par meulage. La phase ainsi synthétisée se présente alors sous forme de cylindre massif de diamètre 20 mm et de longueur 50 mm approximativement.

-

#### IV.4. Procédure expérimentale

Dans notre étude, nous avons opté pour l'utilisation des poudres de phases MAX. Ces poudres sont obtenues par limage à partir des massifs de phases MAX. Ainsi, La procédure expérimentales déroule suivant des étapes à savoir, la préparation de mélanges de poudre, leur broyage et compactage sous forme de pastilles. Ces dernières seront par la suite frittées à 760°C pendant 2h sous une atmosphère inerte (sous argon). L'opération se termine par un polissage mécanique léger avant leur caractérisation.

##### IV.4.1. Préparation des mélanges de poudre

Puisque l'étude consiste à étudier la diffusion du fer dans trois différents types de phases MAX, on a pris un pourcentage volumique de 40% de poudre de fer mélangé avec les 60% de chaque poudre des phases Max. Pour avoir les masses équivalentes aux pourcentages volumiques des poudres, on a opté pour un calcul numérique, les résultats obtenus sont dans le *tableau. IV.2* ci-dessous :

**Tableau. IV.2.** différents masses des constituants des mélanges utilisés

Mélanges	Les constituants et leurs masses	Masse totale du mélange (g)
<b>Ti<sub>2</sub>AlC-40%Fe</b>	Ti <sub>2</sub> AlC : 2.55g Fe : 3.148g	5.69
<b>Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>-40%Fe</b>	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> : 2.52g Fe : 3.148g	5.66
<b>Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>- 40%Fe</b>	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> : 2.7g Fe : 3.148g	5.84

Après la pesée des poudres (phases MAX et Fe) avec une balance électronique à haute précision, on a procédé à leur homogénéisation à l'aide d'un mélangeur mécanique pendant 20minutes.

#### IV.4.2. Broyage des mélanges (30min)

Après homogénéisation, les mélanges sont broyés mécaniquement à l'aide d'un broyeur à billes. La quantité de poudre qu'on peut introduire dans l'enceinte du broyeur est liée au rapport qu'on a choisit entre la masse des billes et la masse de la poudre, soit : la masse des billes/la masse de la poudre =5.

Le broyeur mécanique dispose de 06 billes ayant une masse totale de 22.80g. A l'aide de ce rapport entre la masse des billes et celle de la poudre, on trouve que la masse de la poudre qu'on peut broyer est de 4.56g.

On procède par la suite à la pesée d'une masse de 4.56g de chaque mélange accompagnée des 06 billes. On introduit l'ensemble dans le conteneur du broyeur. Un gaz inerte, qui est l'argon, est injecté dans le conteneur de chaque mélange avant broyage afin d'éviter l'oxydation des poudres de départ pendant le broyage. Le temps de ce dernier est fixé à 30 minutes pour chaque mélange.

### IV.4.3. Compactage

Après broyage des mélanges, ces derniers sont soumis à une compression sur un ensemble ; presse hydraulique-pastilleuse cylindrique montré sur la figure III.1

La pastilleuse est constituée d'un corps cylindrique de diamètre 13mm dans le quel coulisent deux pistons. A noter que l'ensemble des pièces en contact avec la poudre sont en acier traité.

Chaque poudre est mise entre les deux pistons de la pastilleuse après on va appliquer une pression de 40KN sur un poinçon par le biais de notre presse. Une fois la pression voulu (40KN) est atteinte, la compression est relâchée et le comprimé est éjecter de la pastilleuse.

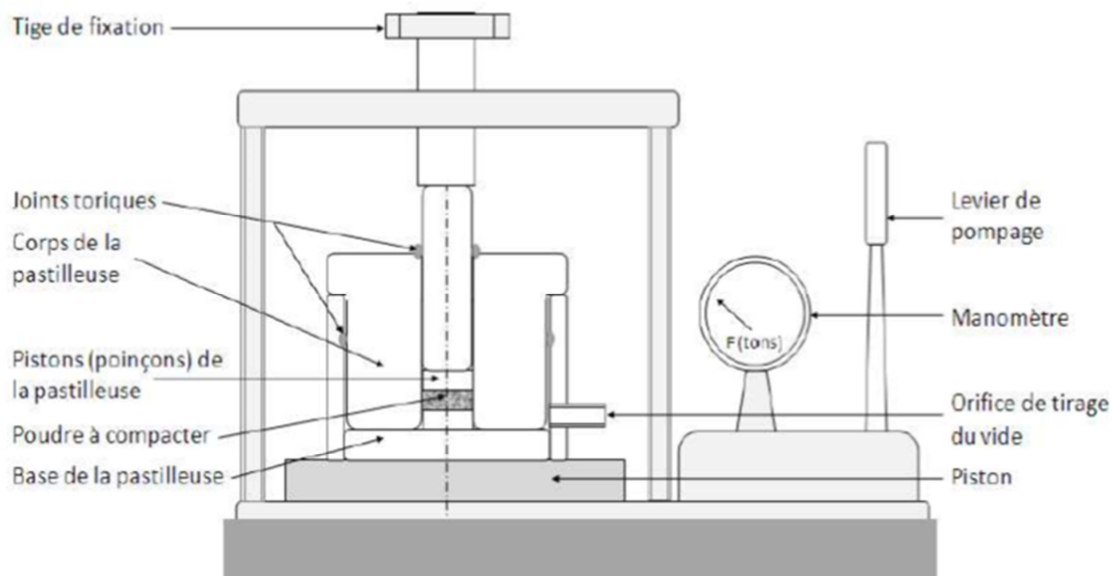


Figure IV.1. Schéma du dispositif de compression uniaxiale

### IV.4.4. Frittage des mélanges

Après l'obtention des pastilles, on procède à l'opération du frittage en phase solide. Cette technique est réalisée à l'aide d'un four de frittage qui travaille sous vide et piloté par un logiciel de type « Neytech programming ». Le déroulement de l'opération du frittage se fait comme suit ;

1. Introduction des échantillons dans des nacelles en alumine, et l'ensemble est introduit dans l'enceinte du four

2. fermeture de l'enceinte.
3. Extraction de tous les gaz à l'intérieur de l'enceinte du four (faire le vide)
4. Injection de l'argon
5. Fixer la vitesse de chauffe à 15°C/mn
6. Fixer la température de frittage à 760°C
7. Fixer le temps de maintien à 02 heures
8. On arrête l'injection de l'argon
9. Refroidissement des échantillons à l'intérieur du four

Après la programmation de ces paramètres et la validation par le logiciel, l'opération de frittage est entamée.

#### **IV.4.5. Polissage mécanique**

Pour l'observation microstructurale, les échantillons ont subi des opérations de polissage avec une polisseuse mécanique à l'aide des papiers abrasifs sous un jet d'eau jusqu'à la disparition des impuretés et les rayures de la surface. Les échantillons sont ensuite lavés et nettoyés avec de l'alcool puis séchés. Ces échantillons sont soumis par la suite à la caractérisation et à l'analyse avec le microscope électronique à balayage (MEB) et la diffraction de rayons X (DRX).

### **IV.5. Techniques expérimentales**

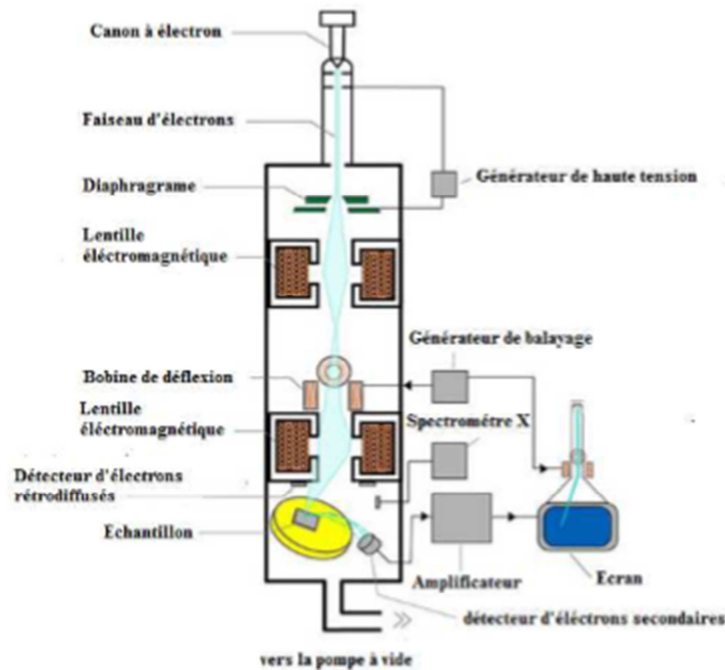
Dans notre expérience on a fait appel à deux techniques expérimentales qui sont la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction de rayons X (DRX).

#### **IV.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

##### **IV.5.1.1. Définition**

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique utilisée dans le cadre d'analyse de surface de pratiquement tous les matériaux solides, il permet d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle

du microscope électronique en transmission ( $\times 500.000$  ou plus) en utilisant le principe des interactions électrons-matière[16] La figure III.2 montre le schéma des principaux constituants d'un microscope électronique à balayage. Il est constitué d'un canon d'électron source d'électrons, d'une colonne électronique composée de plusieurs lentilles électromagnétiques, d'un dispositif de balayage et de différents détecteurs associés aux diverses émissions électroniques et électromagnétiques issues des interactions entre les électrons et les atomes de la cible.



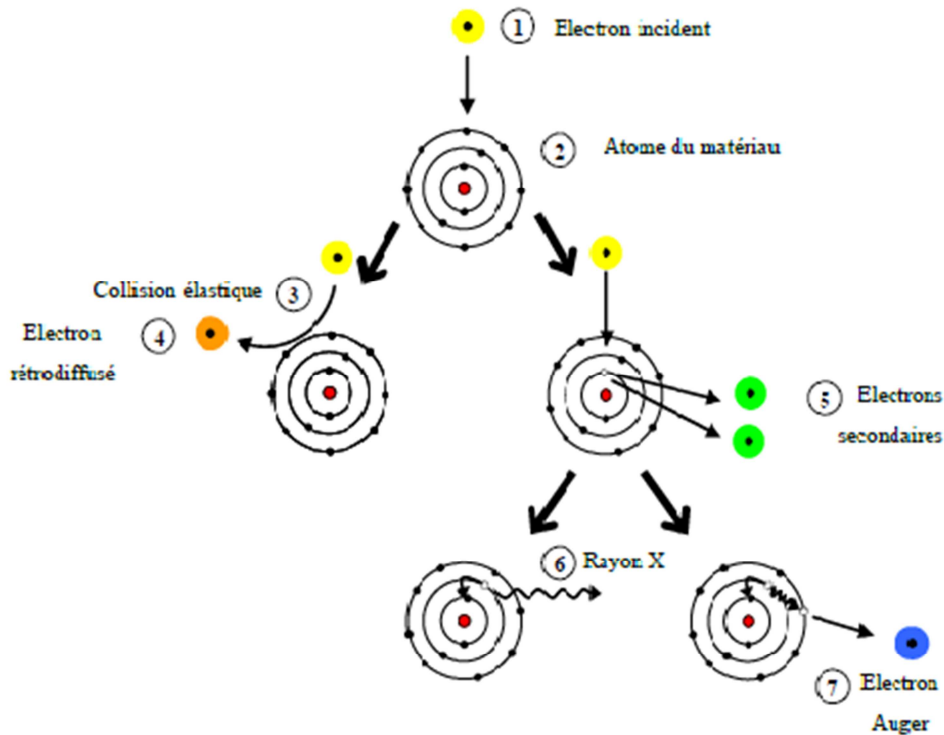
**Figure IV.2.** Principaux constituants d'un microscope électronique à balayage (MEB)

#### IV.5.1.2.Principe de fonctionnement de microscope électronique à balayage(MEB)

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

#### II.5.1.3. Interaction électron - matière

Les différents procédés d'analyse que nous allons détailler par la suite impliquent tous l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière. Nous commencerons donc par effectuer un rappel sur ces différents types d'interactions avant de détailler l'usage qui en est fait en tant que méthode d'analyse. La Figure. II.2 sert de support aux descriptions qui suivent.



**Figure. IV.3.** Schématisation des interactions possibles d'un électron incident avec un atome

Lorsqu'un électron (1) est envoyé sur un atome (2), il peut subir une collision élastique ou quasi-élastique (3). Il repart alors avec une énergie proche de son énergie incidente, et, le cas échéant, peut ressortir par la surface du matériau : il est alors appelé électron rétrodiffusé (4).

Les atomes les plus lourds émettent d'avantages d'électrons rétrodiffusés que ceux de numéros atomiques plus faibles <sup>[7]</sup>.

Il se peut également que l'électron incident (1) arrache un électron d'une des couches de l'atome rencontré, perdant ainsi de l'énergie. Deux électrons secondaires (5) sont alors émis, l'électron incident et celui de l'atome.

Suite à cela, l'atome est dans un état excité et donc instable. Si l'électron arraché provenait d'une couche interne, un électron d'une couche externe va venir le remplacer. Pour ce faire, il

doit perdre de l'énergie. Cette perte d'énergie peut être obtenue de deux façons différentes. Cela peut se faire sous forme d'un rayonnement X (6) ou photon X. Le photon émis a donc une énergie correspondant exactement à la transition électronique dont il est issu : la longueur d'onde des rayons X émis est donc caractéristique de la nature de l'atome émetteur.

La seconde possibilité pour obtenir cette perte d'énergie est le départ d'un électron d'une couche « externe » : c'est un électron Auger (7), comme indiqué sur la Figure. II.2, l'émission d'un électron Auger fait intervenir trois niveaux électroniques. Son énergie est égale à la différence entre les deux niveaux d'énergie impliqués dans le processus d'excitation et désexcitation, moins celle du niveau duquel est émis l'électron Auger. L'énergie d'un électron Auger est caractéristique de la nature de l'atome qui lui a donné naissance.

#### **IV.5.1.4. Imagerie par électrons secondaires**

##### **IV.5.1.4.1. Principe**

Les électrons secondaires ont une faible énergie. Ils ne proviennent que d'une couche superficielle, de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur. La résolution est de l'ordre de 40Å pour un échantillon à éléments lourds, elle peut monter à 100Å et plus pour des éléments légers.

Dans ce mode d'émission, un point de l'image est d'autant plus clair que le point correspondant de l'objet émet plus d'électrons. La meilleure résolution en électrons secondaires est obtenue avec des éléments lourds <sup>[7]</sup>. Ce mode nous renseigne sur la topographie de la surface des échantillons à étudier.

#### **IV.5.1.5. Imagerie par électrons rétrodiffusés**

##### **IV.5.1.5.1. Principe**

Comme nous venons de le voir, un matériau soumis à un faisceau électronique réémet entre autres des électrons rétrodiffusés dont la quantité dépend de la nature chimique de l'élément émetteur. L'usage classique qui en est fait, dans un Microscope Electronique à Balayage, ou MEB, est une image en contraste chimique : le faisceau balaye la surface de l'échantillon et l'intensité de rétrodiffusion est mesurée et représentée en échelle de gris sur une cartographie.

Un point clair montrera un endroit de forte émissivité, donc de numéro atomique « élevé », un point sombre correspondra à une zone de numéro atomique moins élevé.

#### **IV.5.1.6. Microanalyse X**

L'analyse EDS-X (spectroscopie à dispersion d'énergie) permet une caractérisation chimique des différentes phases. Le principe consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 keV. L'impact provoque l'émission de rayons X (raies K, L, M) caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. La zone d'interaction dans laquelle sont émis les électrons et les photons forme un volume, appelé poire d'interaction, dont la taille dépend de la tension d'accélération des électrons et du matériau étudié. La tension d'accélération du faisceau d'électrons incident est l'un des paramètres importants de la microanalyse.

#### **IV.5.1.7. Cartographie X**

Une cartographie X permet d'observer la répartition d'un élément chimique sur la surface analysée de l'échantillon.

#### **IV.5.1.8. Profil de concentration**

Un profil de concentration détermine la concentration en plusieurs éléments chimiques à la surface de l'échantillon le long d'une ligne choisie par l'opérateur.

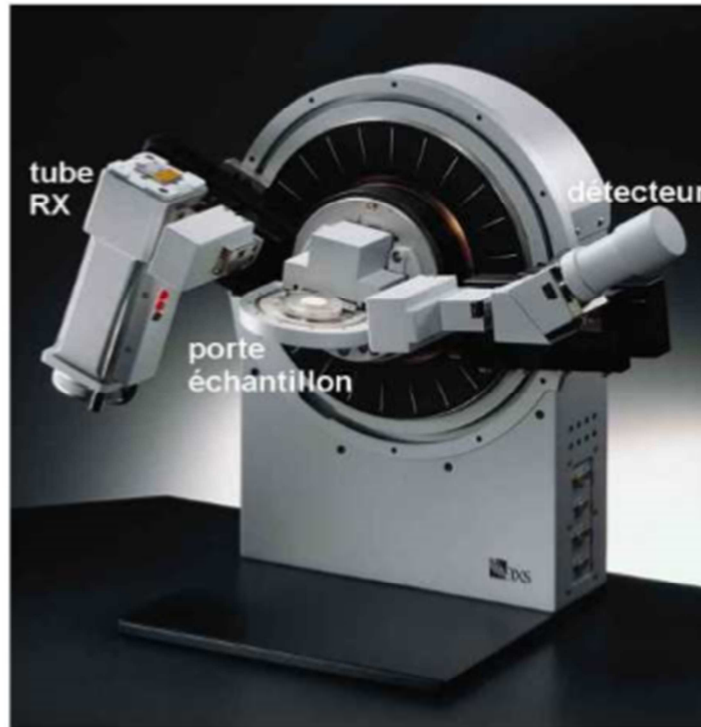
### **IV.5.2. Diffraction des rayons X (DRX)**

#### **IV.5.2.1. Définition**

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

#### **IV.5.2.2. Les constituants du DRX**

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



**Figure IV.4.** Diffractomètre des rayons X

### IV.5.2.3.Principe

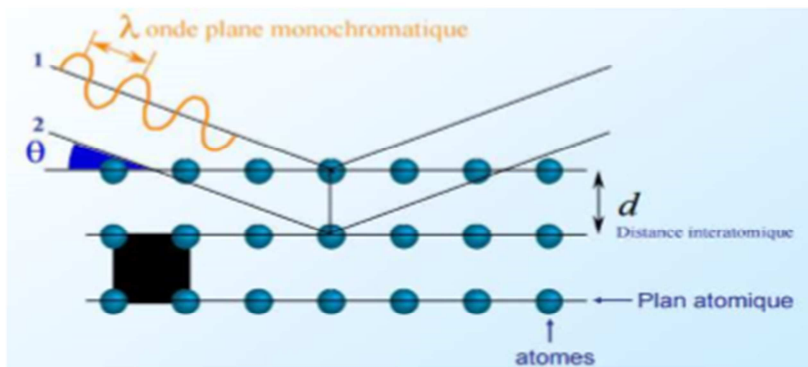
La structure cristalline d'une couche se caractérise par une maille élémentaire donnant des familles de plans parallèles et équidistants qu'on nomme les plans réticulaires (hkl). La distance entre les plans d'une même famille est appelée la distance inter réticulaire de hkl. Les distances de chaque famille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

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

$$2dhk\sin\theta = n\lambda \text{ avec :}$$

- d = distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

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



**Figure IV.5.** Schéma de la diffraction de Bragg

L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et intensités des pics de diffraction obtenus. La connaissance des angles  $\theta$  et l'intensité des pics nous permettent alors d'obtenir une série de valeurs  $d$  qui constitue la signature d'un solide cristallisé. Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller, on peut donc indexer les pics de diffraction selon ces indices. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide de bases de données spécifiques permettant l'identification des composés en présence <sup>[3]</sup>.

# Chapitre V caractérisation des mélanges étudiés

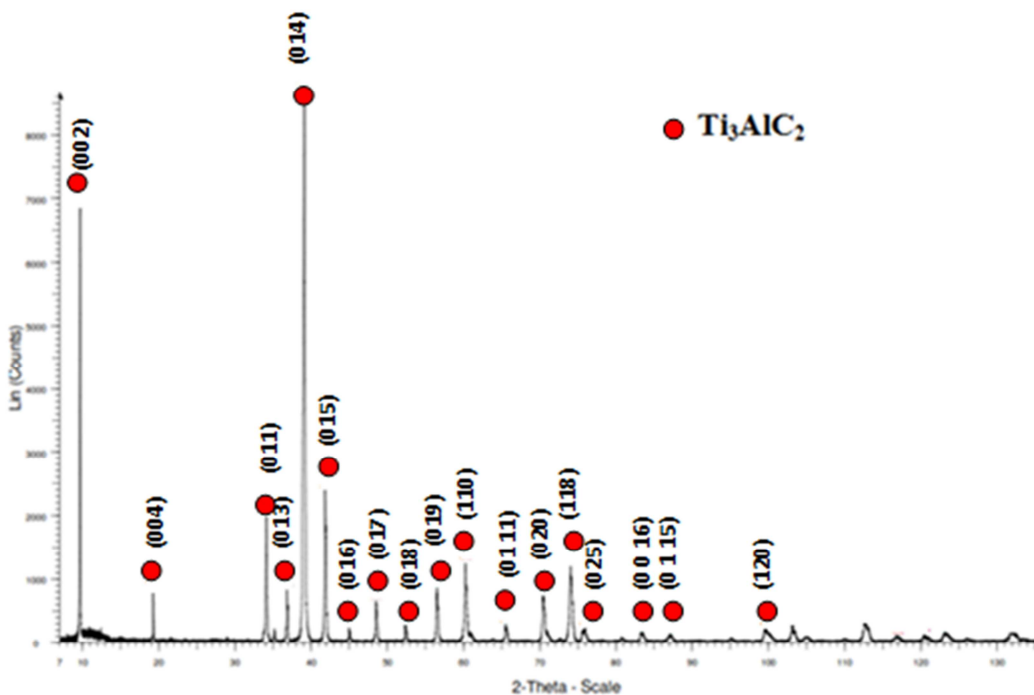
## V. Caractérisation des mélanges étudiés

Dans ce chapitre, nous allons présenter les micrographies MEB prises en mode SE et BSE des trois phases MAX en poudre et leurs diffractogrammes, aussi, les résultats de la caractérisation microstructurale obtenues des trois composites seront interprétés et discutés.

### V.1. Mélange $Ti_3AlC_2$ -40%Fe fritté à 760°C pendant 2h

#### V.1.1. Caractérisation microstructurale de la phase $Ti_3AlC_2$

La synthèse de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  a été réalisée sous vide par frittage naturel à 1450°C pendant 2h à partir d'un mélange de poudre de proportions  $Ti+2TiC+1.05Al$ . Après frittage, Les échantillons récupérés sont ensuite polis pour analyses DRX et MEB.

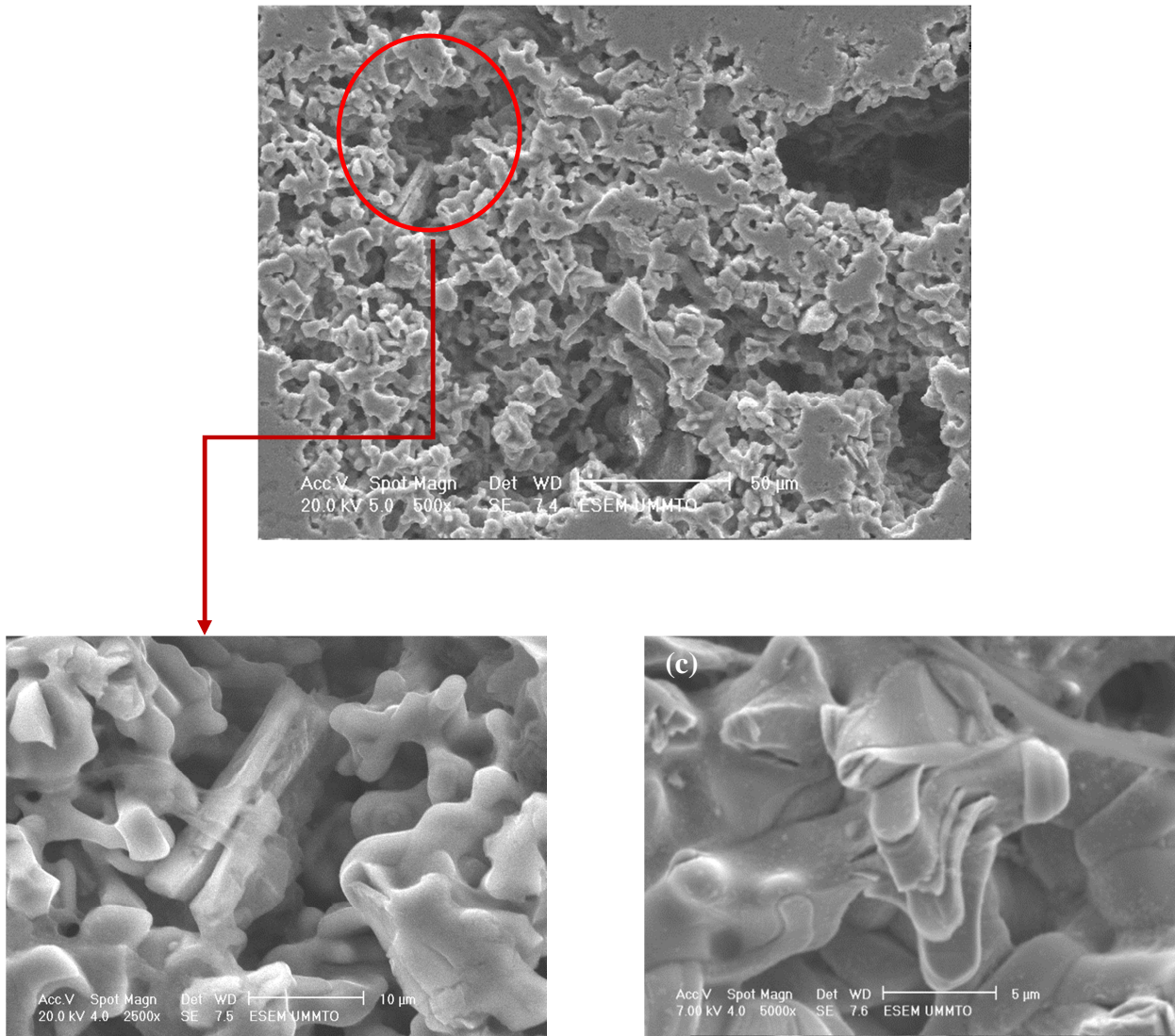


**Figure. V.1.** Diffractogramme de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$

La figure V.1 présente le diffractogramme de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$ . Il montre la présence des pics caractéristiques de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  et il n'y a aucun autre pic appartenant à d'autre phase.

Nous avons réalisé des observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB) de la poudre de  $Ti_3AlC_2$ , qui nous a confirmé l'absence d'impuretés ou de phases secondaire.

- Les micrographies de la figure V.2 (a) prise en mode électrons secondaires (SE) révèle la topographie de notre échantillon qui se présente sous forme de grains agglomérés ayant des différentes tailles de forme géométriques et séparés par des pores de tailles micrométriques d'une part. D'une autre part, on observe une porosité accrue et profonde de tailles importante enregistrée à la surface de l'échantillon.



**Figure V.2.** Micrographies MEB en mode SE de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  (a) 50 $\mu$ m : vue globale, avec différents grossissements (b) 10 $\mu$ m et (c) 5 $\mu$ m.

La micrographie présentée sur la figure V.2 (b) est le grossissement de (a). Elle met en évidence des grains collés entre eux avec un contraste homogène.

Le grandissement de la figure V.2 (c) met en évidence une structure lamellaire de phase MAX agglomérées. Aussi, nous remarquons la présence d'une porosité accrue à la surface de l'échantillon avec des tailles importantes.

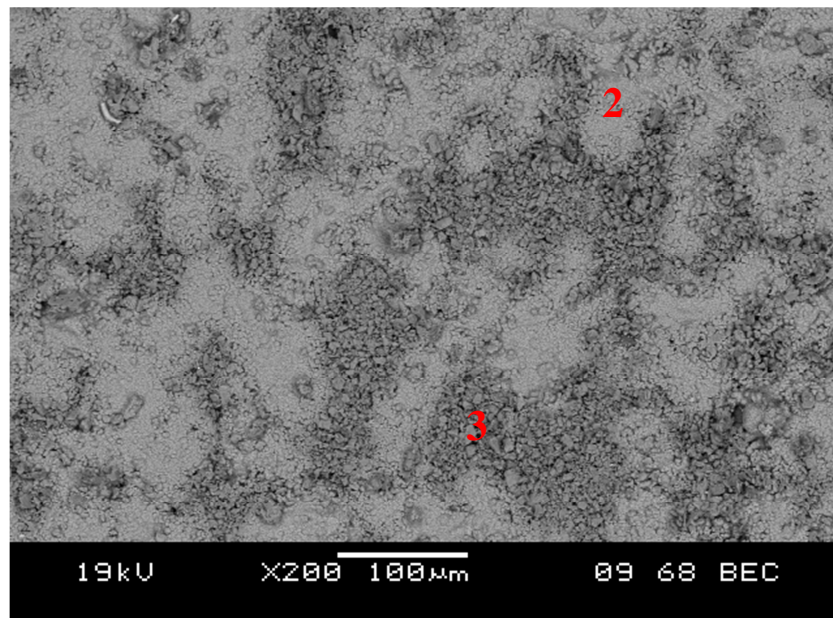
### V.1.2. Caractérisation par MEB du mélange $Ti_3AlC_2$ -40%Fe

La figure V.3 montre la micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés de la surface de l'échantillon du mélange  $Ti_3AlC_2$ -40%Fe. On observe deux contrastes différents, le contraste clair et brillant est caractéristique de la phase du fer qui est répartie d'une manière homogène, par contre le plus sombre est attribué à la phase MAX  $Ti_3AlC_2$ .

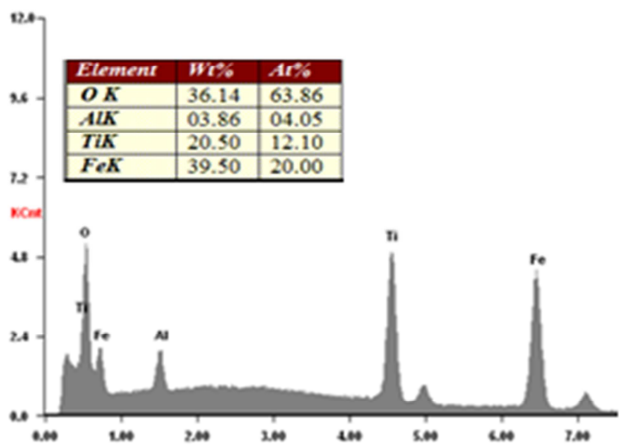
On constate que la phase du fer apparait plus compacte ce qui montre qu'elle est suffisamment frittée car on observe moins de porosité. La phase MAX  $Ti_3AlC_2$  par contre apparait plus poreuse dans ce cas là, donc moins frittée.

La pointé d'analyse EDS-X dans la zone 2 (contraste sombre) montre la présence d'une seule phase qui est le  $Ti_3AlC_2$ , avec un pourcentage élevé (60,97 At%) de l'élément Ti constaté du tableau indiquant l'énergie dispersive des différents constituants, ainsi, on remarque une absence totale du fer dans cette zone.

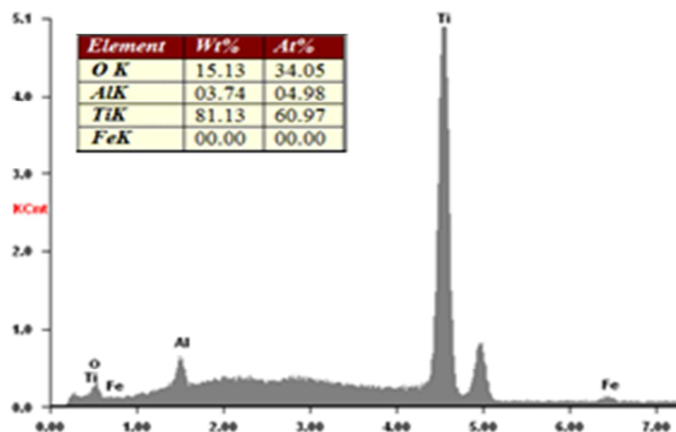
Par contre, dans la zone 3 (contraste clair) et d'après le tableau montrant la dispersion d'énergie des composants, un pourcentage élevé du fer (30,24 At%) qui traduit la présence du fer seulement, et des traces de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  (2,47 At% du Ti).



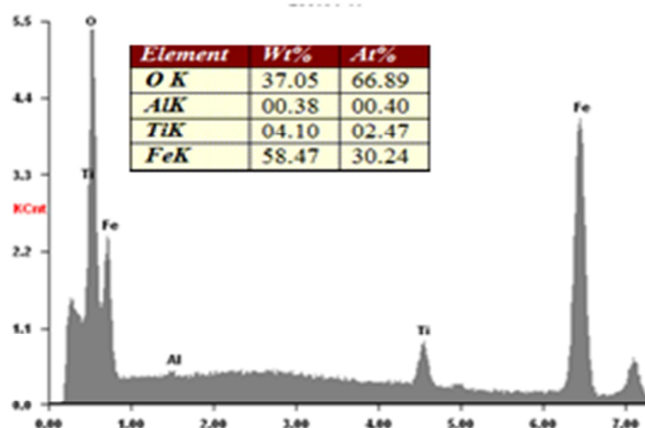
**Figure V.3.** Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés du mélange  $Ti_3AlC_2$ -40%Fe



Spectre d'énergie dispersive de  $Ti_3AlC_2-40\%Fe$  (vue globale)



Spectre d'énergie dans la zone 2



Spectre d'énergie dans la zone 3

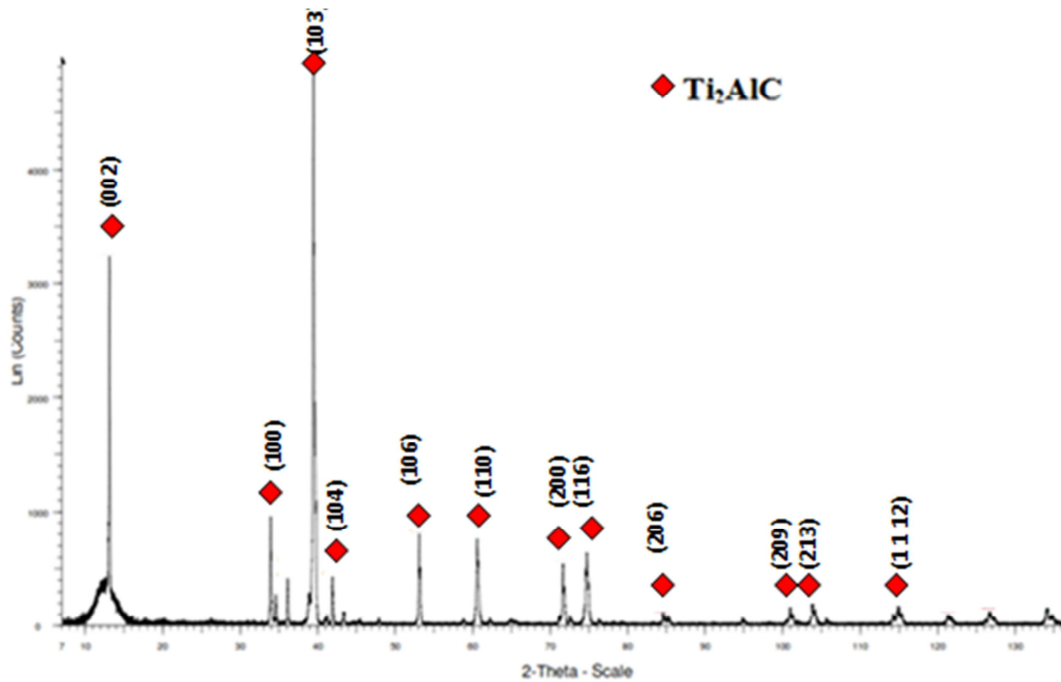
Figure V.4. Spectres d'énergie dispersive du  $Ti_3AlC_2-40\%Fe$  par analyse EDS-X

## V.2. Mélange $Ti_2AlC-40\%Fe$

### V.2.1. Caractérisation microstructurale de la phase $Ti_2AlC$

La phase MAX  $Ti_2AlC$  a été synthétisée par frittage naturel à partir d'un mélange (Ti +TiC+Al) à haute température. Le mélange de poudre est encapsulée sous vide et fritté pendant 2h.

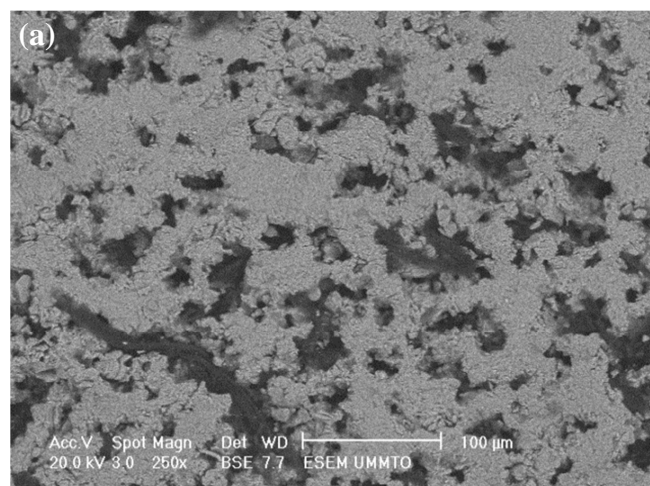
Après élaboration de cette phase, le massif est réduit en poudre par limage et analysé par diffraction de rayons X. La figure V.5 présente le spectre de diffraction de cette phase.

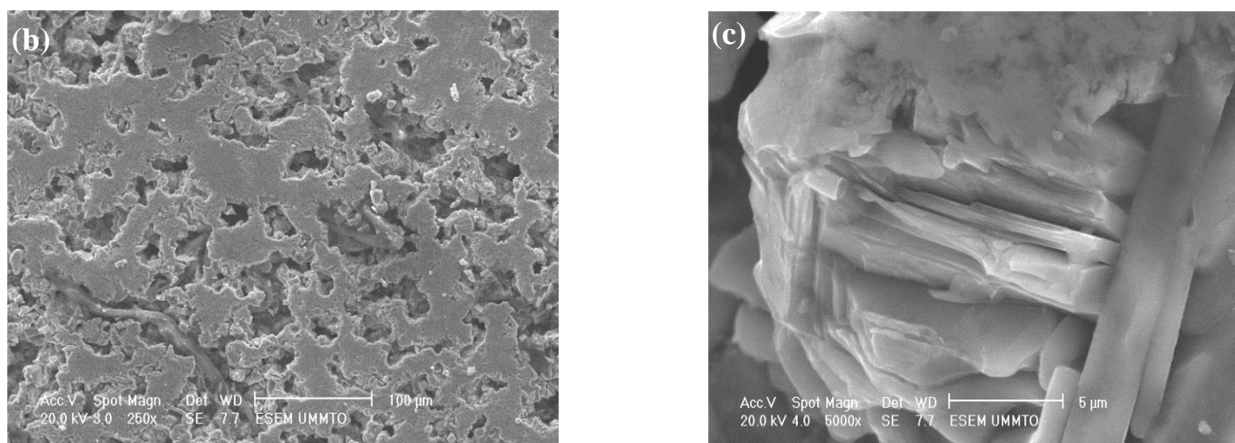


**Figure. V.5.** Diffractogramme de la phase MAX  $Ti_2AlC$

Il montre la présence que des pics propres à la phase MAX  $Ti_2AlC$  et il n'y a aucun autre pic appartenant à d'autre phase.

La micrographie MEB de la phase  $Ti_2AlC$  prise en mode BSE présentée sur la figure V.5. (a) met en évidence un seul contraste homogène correspondant à la phase MAX  $Ti_2AlC$  qui apparait sous forme d'agglomérats. Une présence de porosité considérable est enregistrée sur la surface de la phase MAX (figure V.5.b). Par contre, on constate l'absence d'impuretés et d'autre éléments externes. La figure V.5 (c) présentée avec un grandissement de  $5\mu m$  révèle la structure lamellaire de la phase MAX.





**Figure V.6.** Micrographies MEB en mode BSE et SE de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC. (a) vue globale. (b) grandissement 100µm. (c) grandissement 5µm.

### V.2.2. Caractérisation du mélange Ti<sub>2</sub>AlC-40%Fe

La microstructure MEB en mode BSE de notre échantillon (Ti<sub>2</sub>AlC-40%Fe) présentée sur la figure V.6 montre qu'il y a existence de deux contrastes différents, l'un sombre qui correspond à la phase MAX et un autre contraste clair et plus brillant qui est significatif de la phase du Fer qui se trouve bien fritté et réparti d'une manière homogène avec une quantité considérable.

Les microanalyses X couplé au MEB de la surface de l'échantillon à mis en évidence une quantité importante du Fe de l'ordre de 55.55% At. Cette quantité s'avère plus élevée en la comparant à celle trouvée dans le mélange Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>-40%Fe. Ce qui suggère que le fer s'accumule en grande proportion dans la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC que dans la phase Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>.

Le spectre d'énergies caractérisant la zone 2 montre un pourcentage un peu élevé du fer par rapport aux autres constituants de notre phase MAX ce qui reflète une zone propre au Fer.

Le spectre d'énergies caractérisant la zone 3 montre un pourcentage très élevé des constituants de la phase MAX aussi un pourcentage trop faible du Fer ce qui veut dire qu'on est dans la zone propre à la phase MAX.

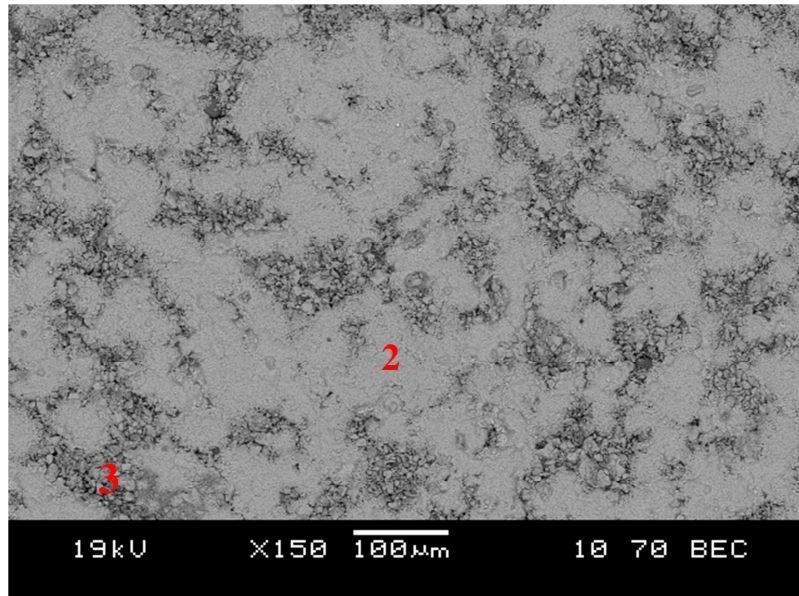
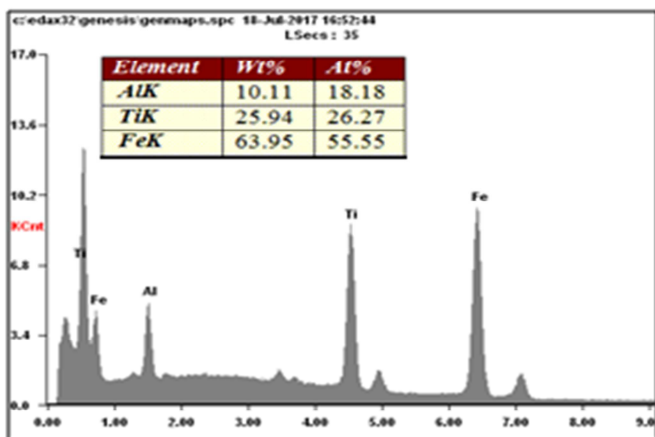
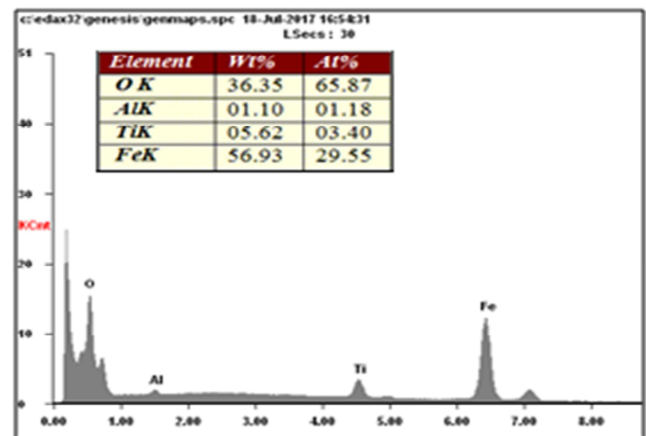


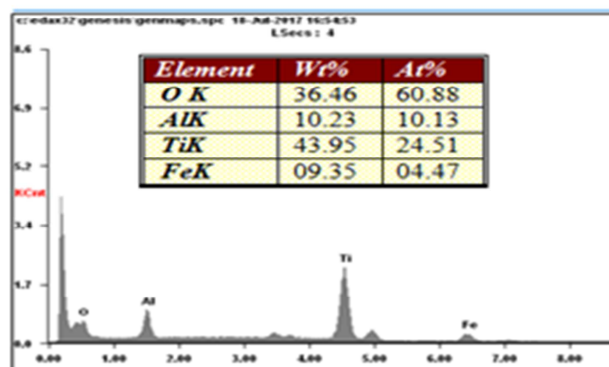
Figure V.7. Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés de  $Ti_2AlC-40\%Fe$



Spectre d'énergie de  $Ti_2AlC-40\%Fe$  (vue globale)



Spectre d'énergie de la zone 2



Spectre d'énergie de la zone 3

Figure. V.8. Spectres d'énergie dispersive du  $Ti_2AlC-40\%Fe$  par analyse EDS-X

### V.3. Mélange $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ -40%Fe

#### V.3.1. Caractérisation microstructurale de la phase $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$

La phase MAX  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  a été synthétisée par frittage naturel à partir d'un mélange de Ti et SiC à haute température. Après l'obtention de la phase MAX  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , le massif est réduit en poudre par limage et analysé par diffraction de rayons X. La figure V.9 présente le spectre de diffraction de cette phase.

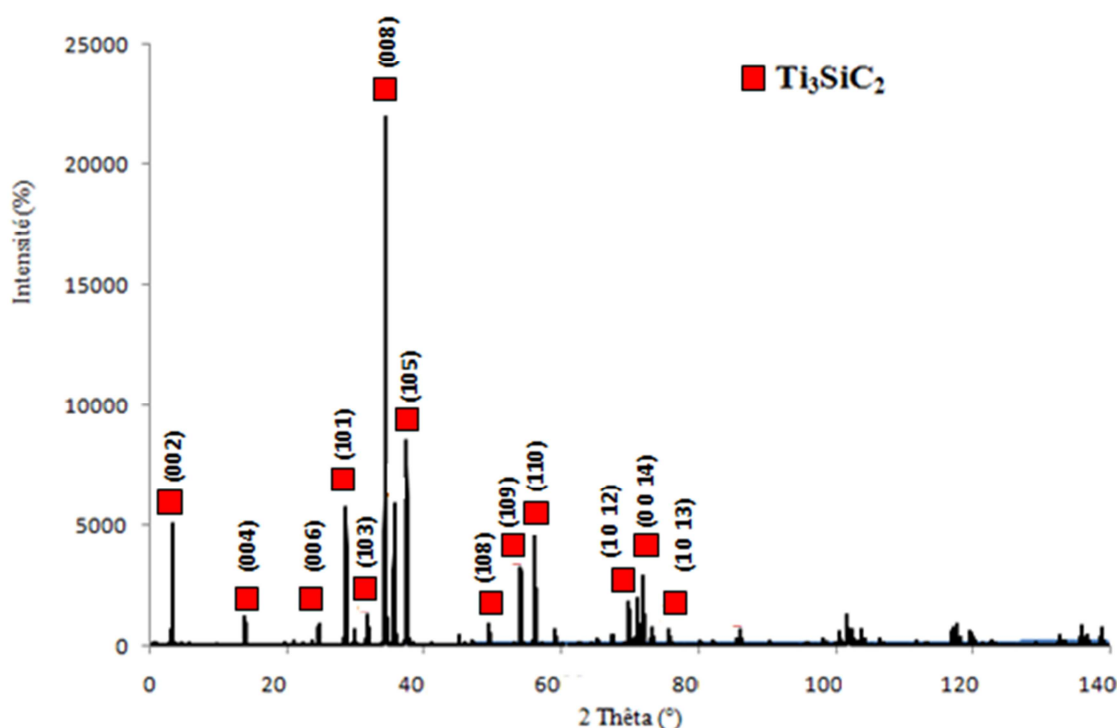


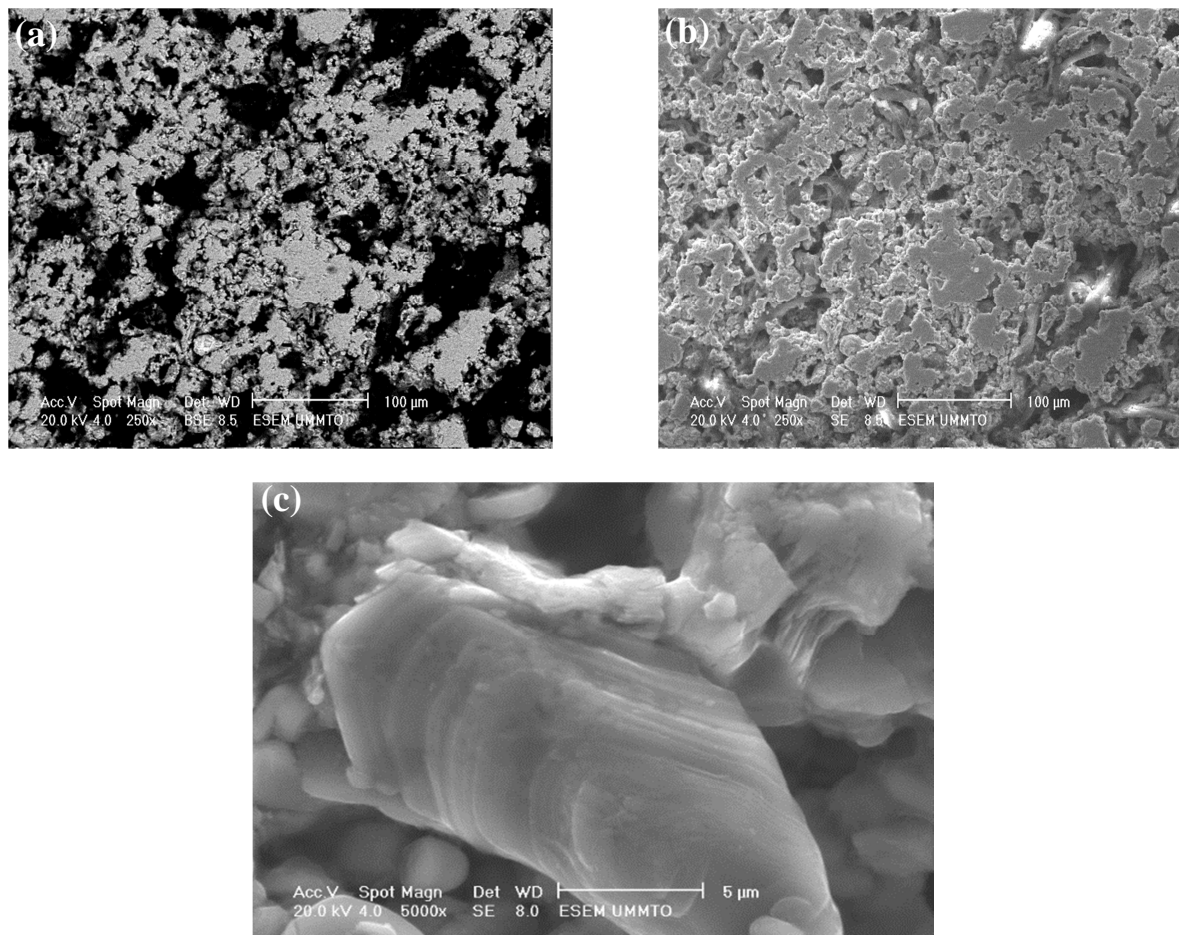
Figure. V.9. Diffractogramme de la phase MAX  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$

Il montre la présence que des pics propres à la phase MAX  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  et il n'y a aucun autre pic appartenant à d'autre phase.

La micrographie prise en mode BSE dans la figure V.10 (a) a mis en évidence un seul contraste chimique qui correspond à la phase MAX  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Cette dernière à une géométrie d'agrégats agglomérés qui se trouve répartie d'une façon homogène et unifiée.

On remarque également la présence d'une porosité considérable comme le montre la figure V.10 (b).

De plus, la micrographie prise en mode SE avec un grandissement de  $5\mu\text{m}$  (figure.V10 (c)) a mis en évidence la structure lamellaire de la phase MAX  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .



**Figure V.10.** Micrographies MEB de la phase MAX  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . (a) vue globale en mode BSE. (b) en mode SE avec un grandissement de  $100\mu\text{m}$  et (c) en mode SE avec un grandissement de  $5\mu\text{m}$

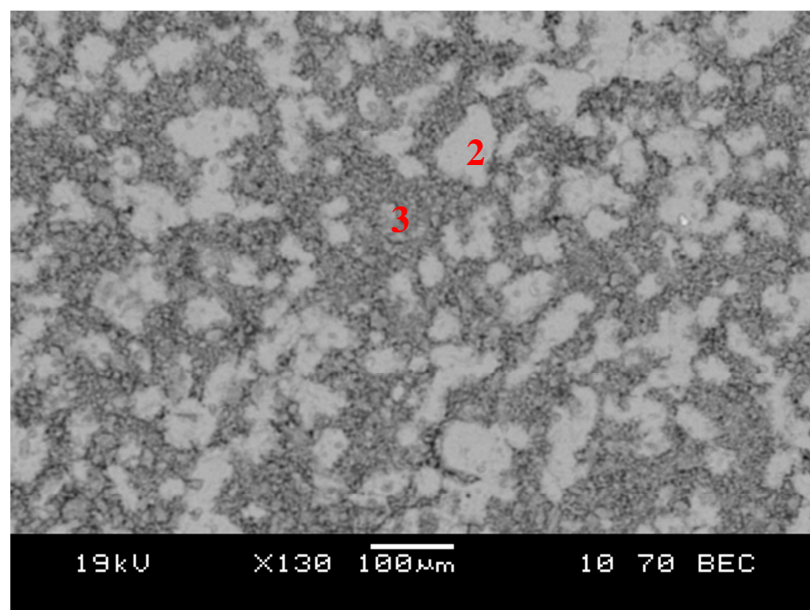
### V3.2. Caractérisation du mélange $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ -40%Fe

L'analyse MEB en mode BSE du mélange ( $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ -40%Fe) présentée sur la figure V.11 a montré l'existence de deux contrastes chimiques différents, le premier contraste sombre est caractéristique de la phase MAX et le deuxième clair et plus brillant qui est significatif de la phase du Fer. Il se trouve aggloméré avec des tailles plus réduites. De plus, le fer apparaît moins fritté, dispersé et réparti d'une manière homogène sauf qu'il se présente avec une quantité plus faible par rapport à nos deux mélanges précédant.

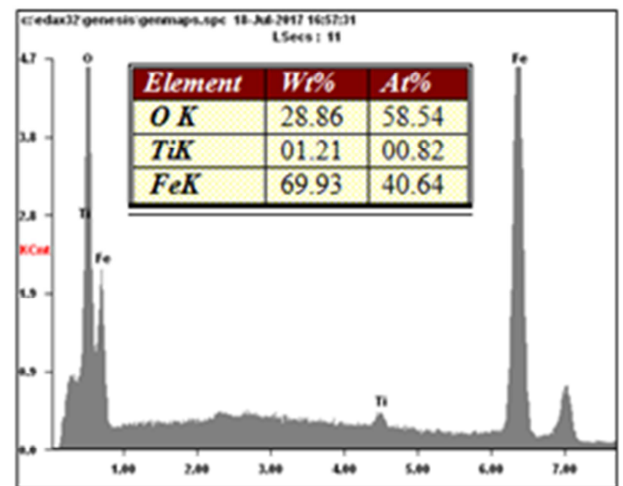
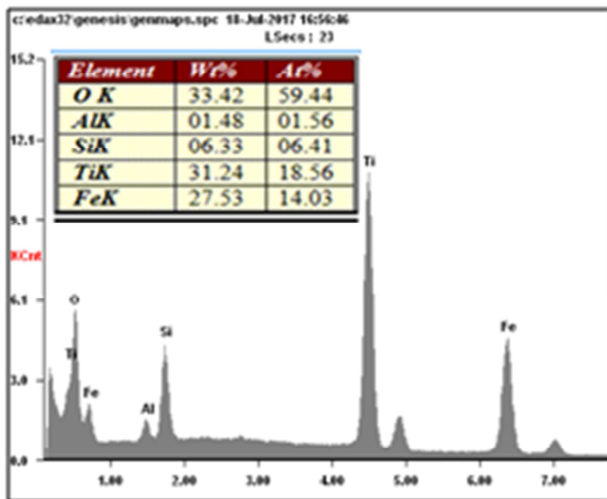
Les microanalyses ont permis de mettre en évidence la composition chimique de notre mélange, de ce fait, il est à signaler que le pourcentage du fer enregistré est très faible qui est de l'ordre de 14.03%At. Ce qui traduit que le fer se disperse et s'infiltré en faible quantité dans la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  que dans les autres phases MAX précédentes.

Le spectre d'énergies caractérisant la zone 2 montre un pourcentage très élevé du fer par rapport aux autres constituants de notre phase MAX (absence totale de Si) ce qui reflète une zone propre au Fer.

Le spectre d'énergies caractérisant la zone 3 montre un pourcentage très élevé des constituants de la phase MAX aussi un pourcentage presque nul du Fer ce qui signifie qu'on est dans la zone propre à la phase MAX.

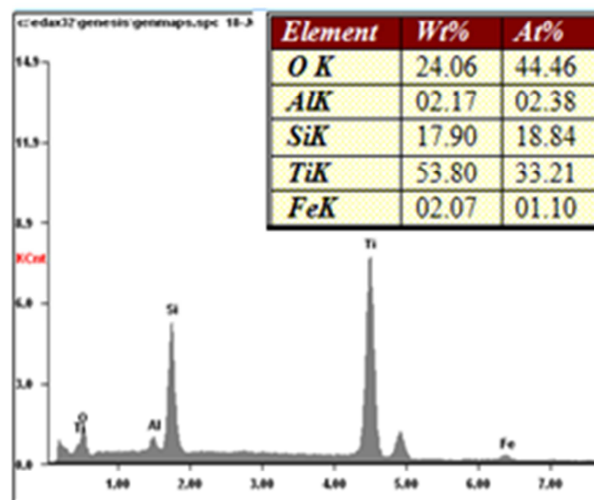


**Figure. V.11.** Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés de  $Ti_3SiC_2$ -40%Fe



Spectre d'énergie de  $Ti_3SiC_2-40\%Fe$  (vue globale)

Spectre d'énergies de la zone 2



Spectre d'énergies de la zone 3

Figure. V.12. Spectres d'énergie dispersive du  $Ti_3SiC_2-40\%Fe$  par analyse EDS-X

### Conclusion

Dans cette partie de notre mémoire, nous avons pu élaborer nos composites a matrices métalliques et renforts de phases MAX à savoir,  $Ti_3AlC_2-40\%Fe$ ,  $Ti_2AlC-40\%Fe$  et  $Ti_3SiC_2-40\%Fe$  par la technique du frittage. Ces composites ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats ont bien mis en évidence des contrastes différents, clairs et sombres, correspondant respectivement à la phase du fer et aux différentes phases MAX utilisées. Après frittage, on a constaté que la phase du fer se trouve bien fritté contrairement aux phases MAX qui prend un aspect plus poreux.



## Conclusion générale

La synthèse des composites à matrice métallique (CMMp) avec des renforts de particules dures, devient très importante et suscite actuellement un grand intérêt industriel grâce à leurs excellentes propriétés physiques, mécaniques et chimiques. Il représente, en effet, un enjeu majeur pour les applications aéronautiques.

Le choix de notre travail est porté sur l'élaboration et la caractérisation microstructurale des composites à matrice métallique (CMMp) à base du fer et renforts de particules de phase MAX de type  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3SiC_2$ . En effet, Ces phases MAX sont des carbures / nitrures d'une structure lamellaires à base hexagonale. Ce sont des matériaux avec une combinaison étonnante de propriétés céramiques et métalliques.

Dans ce travail, on a pu élaborer nos composites à matrice de fer et renforts de particules de phases MAX de type  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3SiC_2$ , par la technique du frittage à  $760^\circ C$  pendant 2h sous argon. Ces composites ont été synthétisés à partir des mélanges de poudres initialement préparés, mélangés et broyés pendant 30min. Après frittage, les échantillons obtenus sont polis et caractérisés par la microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés et secondaires.

Les résultats d'analyse au MEB en mode électron rétrodiffusés montre l'existence de deux contrastes différents, un contraste clair et brillant qui est caractéristique de la phase du fer qui se trouve répartie d'une manière homogène, par contre le plus sombre est attribué aux phases MAX pour les trois mélanges. Une porosité accrue et profonde est ainsi observée dans les mélanges étudiés.

Concernant le mélange  $Ti_3AlC_2$ -40%Fe, l'analyse au MEB a mis en évidence une répartition homogène du fer avec une quantité qui vaut 20%At. Ce dernier apparaît plus compacte ce qui montre qu'elle est suffisamment frittée car on observe moins de porosité. Contrairement à la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  qui prend un aspect plus poreux, donc moins frittée.

Dans le mélange  $Ti_2AlC-40\%Fe$ , l'analyse au MEB dans ce cas là, a montré aussi que la phase du fer suffisamment frittée et bien compactée car on observe moins de porosité, ce qui est contraire a la phase MAX  $Ti_2AlC$ . La phase du fer se trouve répartie d'une manière homogène avec une quantité considérable ce qui est confirmé par les micro-analyses EDS-X, où le fer se trouve globalement en surface à un pourcentage de l'ordre de 55.55%At.

Au niveau du mélange  $Ti_3SiC_2-40\%Fe$ , le fer apparait moins fritté, dispersé et réparti d'une manière homogène sauf qu'il se présente avec une quantité plus faible par rapport à nos deux mélanges précédant, ce qui est confirmé par les micro-analyse où le pourcentage du fer est de l'ordre de 14.03%At.

Des analyses plus poussées seront nécessaires pour vérifier la diffusion du fer dans les différentes phases MAX. Ce qu'on envisage comme une suite à ce travail.

## Références bibliographiques

- [1] M.W.Barsoum and El-Raghy .Synthesis And Characterization Of The Remarkable Ceramic  $Ti_3SiC_2$  . J.Am.Ceram. Soc.79(7) 1953-1956 (1996)
- [2] J.Mansounave, sous la dir. De B.Rigaut et J.Mansounave CETIM 1997
- [3] Mustapha Nechiche, these doctorat. Matériaux réalisés a partir de poudres reetues:elaboration, caracterisation et proprietes
- [4] N.Serkhane-Ouabadi, Synthèse, Caractérisation Microstructurale Et Propriétés Mécaniques De Composés Nanolamellaires De Type MAX De L'université De Tizi Ouzou, 2014
- [5]M.W.Barsoum .A.Murugaia , S . R.Kaldini ,T.Zhen ,and Y.Gogotsi .Kink bands , non linear elasticity and nonindentation in graphite .carbon 42 (8-9) , 1435-1445 (2004)
- [6] F. Moret,L'innovation dans le domaine des moules et outils, CEA/CEREM - DEM/Service de Génie des Matériaux 38054 Grenoble cedex 9 – France
- [7] A. SOUCHET. « Comportement tribologique d'une phase MAX : Transition et effets d'échelle sur différents  $Ti_3SiC_2$ . ». Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon. 2004.
- [8] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, Y. Gogots, MXenes : A New Family Of Two-Dimensional Materials, Advanced Materials, Volume 26, Issue 7, Pages 992-1005, 2014.
- [9] Z. M. Sun, intern mat. Rev.2011, 56.143
- [10] B. S. Mitchell, 'An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers', 2004. John Wiley & Sons, New Jersey.
- [11] T. Scabarozzi, A. Ganguly, J. D. Hettinger, S. E. Lofland, S. Amini, P. Finkel, 2008, J Appl Phys, 104, 73713.
- [12] G. Hug, Phys. Rev. B. 74, 2006, 184113
- [13] M. Nechiche, S. Dubois, V. Gauthier-Brunet, A. Joulain, T. Cabioch, V. Mauchamp, X. Milhet, Mise en évidence d'une nouvelle solution solide de phase MAX :  $[Ti(1-x)Cux]_{(n+1)}[Al_yCu_{(1-y)}]C_n$  , Colloque Science et Technologie des poudres et matériaux frittés, Mines Nancy (France), ISBN: 978-2-910239-81-7, STPMF08-10 avril 2015.
- [14] N. Haddad, Thèse de Doctorat : Etude Des Propriétés Diélectriques Des Phases  $M_{N+1}AX_N$  Par Spectroscopie De Perte D'énergie Des Electrons

- [15] M. W. Barsoum, Prog. Solid St. Chem. 2000, 28, 201
- [16] Y. Bao, J. Chen, X. Wang, et al., Shear Strength and Shear Failure of Layered Machinable  $Ti_3AlC_2$ , Journal of European Ceramic Society 24, 855-860, 2004.
- [17] Didier Bernache-Assollant et Jean-pierre Bonnet : Frittage : Aspects physico-chimique : Partie 1 : Frittage en phase solide. AF6620. Techniques de l'ingénieur
- [18] Didier Bernache-Assollant et Jean-pierre Bonnet : Frittage : Aspects physico-chimique : Partie 2 : Frittage en phase liquide. AF6621. Techniques de l'ingénieur
- [19] T. S. Nguyen, Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires, thèse de doctorat, de l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) Toulouse, 2006.
- [20] P. Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, Université Bordeaux 1, HAL Id : cel – 00671294, 2012.