

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE
MEMOIRE DE MASTER
SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

“Elaboration et caractérisation microstructurale d'un CMMp
à matrice (Cu-Ni) et particules Ti_3SiC_2 ”

Présenté par : *Melle. KACI Salima*

Soutenu publiquement le 30 / 06 /2024 devant le Jury composé de :

Mr. CHAOUCHI	Ahcène	Professeur	UMMTO	PRESIDENT
Mme. SERKHANE	Nadia	Maitre de conférences	UMMTO	ENCADRANTE
Mr. NECHICHE	Mustapha	Maitre de conférences	UMMTO	CO-ENCADRANT
Mme. SAIDI	Malika	Maitre de conférences	UMMTO	EXAMINATRICE

Remerciement :

Nous remercions dieux, le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté, l'amour du savoir et surtout la patience pour pouvoir réaliser ce modeste travail

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements et nos profondes considérations à :

Nous exprimons notre plus vif remerciement à notre promoteur Madame ouabadi Nadia de nous avoir guidé et accepté de diriger ce travail. Nous lui exprimons notre gratitude pour sa grande disponibilité ainsi que pour sa compréhension et les encouragements quelle nous a apportés ...

Nos sincères remerciement à notre co-encadreure Mr. Nechiche qui nous avoir apporté une aide précieuse.

Nos très chers parents, que dieux les protège et leur accorde une longue vie pleine de bonheur et de santé ;

A toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail et à tous ceux; qui nous ont apporté leur aide.

Merci a tous

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

- ✿ Mes très chers parents.
- ✿ Tous mes amis sans exception.
- ✿ Mes sœurs.
- ✿ Tous ceux et celles que j'aime et qui me sont chers.

SOMMAIRE

Introduction

Chapitre I : Recherches bibliographiques

I-1 / Généralités sur les alliages.....	Page 1
I-2 / Généralités sur les phases MAX.....	Page 2
I-2-1 / Composition chimique des phases MAX.....	Page 2
I-2-2 / Structure cristallographique.....	Page 3
I-3 / Généralités sur les composites.....	Page 4
I-3-1 / Constituants des composites.....	Page 5
I-3-2 / Matériaux composites à renfort de phase MAX.....	Page 6
I-4 / Généralités sur le frittage.....	Page 7
I-4-1 / Frittage sous charge.....	Page 8
I-4-2 / Frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS).....	Page 9

Chapitre II : Matières premières et techniques expériment

II-1 / Les poudres utilisées.....	Page 11
II-2 / préparation de l'alliage de Cu-25%Ni.....	Page 12
II-3 / Préparation du composite Cu-25%Ni + phase MAX.....	Page 12
II-4 / Opération de co-broyage.....	Page 12
II-5 / Mise en forme des échantillons.....	Page 14
II-6 / Traitement thermique par frittage.....	Page 14
II-7 / Techniques de caractérisation.....	Page 17
II-7-1 / Analyse par diffraction des rayons-X (DRX).....	Page 17
II-7-2 / Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par dispersion d'énergie (EDS)	Page 18

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion

III-1 / Analyse par diffraction des rayons-X (DRX) du mélange Cu-Ni-Ti ₃ SiC ₂	Page 20
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------

III-1-1 / Interprétation des pics de l'alliage Cu-Ni - Ti_3SiC_2 après traitement thermique à 900°C.....	Page 22
III-1-2 / Interprétation des pics des deux échantillons en superposition.....	Page 23
III-2 / Observation au MEB de la poudre du mélange broyée Cu-Ni- Ti_3SiC_2	Page 25
III-2-1 / Microanalyse par dispersion d'énergie des rayons-X caractéristiques EDX-S.....	Page 26
III-3 / Observation au MEB du composite Cu-Ni- Ti_3SiC_2 fritté à 900°C pendant 2 heures.....	Page 27
III-4- Composites (Cu-Ni)- Ti_3SiC_2 frittés à 1000 et à 1100°C pendant 2 heures.....	Page 31
III-4-1 Composite (Cu-Ni)- Ti_3SiC_2 fritté à 1000	Page 32
III-4-2 Composite (Cu-Ni)- Ti_3SiC_2 fritté à 1100°C	Page 33
III-4-3 Observations MEB des composites (Cu-Ni)- Ti_3SiC_2 frittés à 1000 et à 1100°C.....	Page 33
Conclusion générale	
Références bibliographiques	
Fiches JCPDS des métaux Ni, Cu et de la phase MAX Ti_3SiC_2	

Liste des figures

Chapitre I : Recherche bibliographique

Figure I-1 / Extrait du tableau périodique des éléments M, A et X des phases MAX.....	Page 3
Figure I-2 : Représentation des mailles des phases MAX (211), (312) et (413).....	Page 3
Figure I-3 : Image METHR de Ti_3SiC_2	Page 4
Figure I-4 : Schéma illustratif d'un matériau composite	Page 5
Figure I-5 : Principe du frittage en phase solide.....	Page 7
Figure (I-6 a) : Frittage sous charge (HP).....	Page 9
Figure (I-6 b) : Frittage par compression isostatique à chaud (HIP).....	Page 9
Figure I-7 : Schéma illustratif de procédé SPS	Page 10

Chapitre II : Matières premières et techniques expérimentales

Figure II-1 : Balance électronique	Page 12
Figure II-2 : Broyeur planétaire de type FRITSCH.....	Page 13
Figure II-3a : Conteneur du broyeur.....	Page 13
Figure II-3b : Billes de broyage en agate	Page 13
Figure II-4 / Presse à compactage de type Oehlgass.....	Page 14
Figure II-5 : Echantillon disposé sur la nacelle du porte échantillon	Page 15
Figure II-6 : Four de frittage sous atmosphère contrôlée	Page 15
Figure II-7 : tableau de commande du four.....	Page 16
Figure II-8 : Cycle de température du frittage	Page 17

Figure II-9 : Diffractomètre des Rayons X de Type Bruker D2 phaser.....	Page 18
Figure II-10 : Microscope électronique à balayage (MEB).....	Page 19

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion

Figure III-1 : Diffractogramme des rayons X de la poudre (Cu-Ni) +phase MAX(Ti_3SiC_2)	Page 20
Figure III-2 :Diffractogramme des rayons X du composite (Cu-Ni) - Ti_3SiC_2 Fritté à 900°C	Page 21
Figure III-3 :Agrandissement d'une partie du diffractogramme DRX du composite (Cu-Ni) - Ti_3SiC_2	Page 22
Figure III-4 : Diffractogramme superposés des deux échantillons : (a) la poudre (Cu-Ni) + Ti_3SiC_2 et (b) celui du composite fritté à 900°C	Page 23
Figure III-5 : Agrandissements des pics de diffraction des deux échantillons : (a) la poudre (Cu-Ni) + Ti_3SiC_2 et (b) celui du composite fritté à 900°C	Page 24
Figure III-6 : Superposition des pics théoriques de Cu, Ni et $Cu_{0.81}Ni_{0.19}$	Page 25
Figure-III-7 : Micrographie MEB à différents grandissements du mélange broyé (Cu-Ni) phase MAX Ti_3SiC_2	Page 26
Figure III-8 : Micro-analyse chimique EDX au niveau de la particule de la figure III-7.c.....	Page 27
Figure III-9 : Observations au MEB, en mode électrons secondaires du composite fritté à 900°C.	Page 28
Figure III-10 : Micrographie MEB et pointés d'analyse EDX au niveau d'une zone du composite.....	Page 28
Figure III-11 : Spectre EDX-S obtenu au niveau du point 1 de la micrographie de la figure	Page 29
Figure III-12 : Spectre EDX-S obtenu au niveau du point 2.....	Page 30

Figure III-13 : Spectre EDX-S obtenu au niveau du point 3.....	Page 30
Figure III-14 : Spectre EDX-S obtenu au niveau du point 4.....	Page 31
Figure III-15 : Diffractogrammes superposés de la poudre (Cu-Ni)-Ti ₃ SiC ₂ broyée et des composites frittés à 900, 1000 et 1100°C.....	Page32
Figure III-16 : Images MEB du composite (Cu-Ni)-Ti ₃ SiC ₂ fritté à 1000°C : en haut (a) une vue globale et, en bas (b) un zoom sur la zone centrale encadrée en (a).....	Page34
Figure III-17 : Images MEB du composite (Cu-Ni)-Ti ₃ SiC ₂ fritté à 1100°C : en haut (a) une vue en mode électrons secondaires et, en bas (b) la même zone en mode composition.....	Page35

Liste des tableaux

Chapitre I Recherche bibliographiques

Tableau I-1 : Quelques propriétés des phases MAX Page 2

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion

Tableau III-1 : Pics d'énergie des transitions électroniques dans le C, Si, Ti, Ni et Cu..... Page 27

Tableau III-2 : Résultats de microanalyses EDX-S au niveau du point 1..... Page 29

Tableau III-3 : Résultats de microanalyses EDX-S au niveau du point 2..... Page 29

Tableau III-4 : Résultats de microanalyses EDX-S au niveau du point 3 Page 30

Tableau III-5 : Résultats de microanalyses EDX-S au niveau du point 4..... Page 31

Introduction générale

Les alliages permettent d'améliorer les propriétés des métaux purs de nature généralement peu résistante.

Les phases MAX, quant à elles, ont suscité un grand engouement de par leurs propriétés originales chevauchant entre celles des métaux et des céramiques. En effet, ces matériaux ont montré la particularité d'être à la fois rigides et tenaces permettant une bonne tolérance aux sollicitations mécaniques, tout en ayant une bonne conductivité thermique. Notons que malgré l'avancée des recherches sur ces phases, elles restent à ce jour, peu connues, ce qui suggère un large panel à développer. En revanche, elles possèdent un grand potentiel notamment en environnement sévère comme les hautes températures, les milieux corrosifs, ...

Réaliser un composite à matrice métallique et renfort de particules de phase MAX est une procédure qui est en essor de par le monde vue les visées technologiques spécifiques que cela pourrait engendrer.

Dans ce contexte, et suite aux travaux réalisés par d'autres chercheurs, nous nous proposons de vérifier le comportement structural d'une matrice alliage (Cu-25%Ni) massive, renforcée par des particules de phase MAX Ti_3SiC_2 à concurrence de 40% en matrice et 60% en renfort, pris respectivement en pourcentages volumiques.

Dans le cadre de la présente étude, dont l'objectif principal est l'élaboration et la caractérisation microstructurale du composite à matrice Cu-Ni et particules Ti_3SiC_2 , nous avons organisé ce manuscrit selon trois chapitres :

- Dans le premier sera exposé l'essentiel des recherches bibliographiques présentant des généralités sur les alliages, les phases MAX, les composites, ainsi que sur leurs techniques de synthèse
- Le deuxième chapitre décrira le protocole expérimental ainsi que les différentes techniques, d'analyse et de caractérisation utilisées soient, la technique de broyage, de compactage, de frittage, de microscopie électronique à balayage et de diffraction des rayons X
- Le dernier chapitre traitera des résultats obtenus lors des différentes analyses puis l'essentiel de ces résultats sera discuté

- A l'issue de ce manuscrit, une conclusion générale viendra regrouper l'ensemble des résultats obtenus et les éventuelles perspectives prévues.

Ce chapitre de notre étude consiste à réunir les informations utiles qui nous renseigneraient sur les notions d'alliage, de phase MAX et de composite. Nous y aborderons d'une façon succincte les différentes méthodes d'élaboration comme le frittage et de caractérisation des matériaux d'une manière générale et de celui de notre étude, en l'occurrence le composite formé de la matrice Cu-Ni renforcée par des particules de phase MAX Ti_3SiC_2 .

I-1 / Généralités sur les alliages

En métallurgie, un alliage est un mélange de plusieurs éléments chimiques, dont le principal constituant est un métal et dont les caractéristiques sont celles d'un matériau métallique [1] les caractéristiques mécaniques des métaux purs sont la plupart du temps relativement faibles. Le fait d'ajouter d'autres éléments permet de "durcir" le métal en augmentant ses caractéristiques mécaniques. Les alliages peuvent également être classés en fonction de leur structure cristalline, cubique à faces centrées (CFC, comme l'acier inoxydable) ou les alliages à structure cristalline hexagonale compacte (HC, comme le magnésium) [2].

La composition globale d'un alliage est décrite à l'aide des proportions des différents éléments qui le constituent. On utilise les proportions massiques ou atomiques [3]

Proportion massique : rapport du poids d'un élément sur le poids total de l'alliage (généralement exprimé en %)

Proportion atomique : rapport du nombre d'atomes d'un élément sur le nombre total d'atomes constituant l'alliage (généralement exprimé en %).

Il existe plusieurs types d'alliages, chacun ayant ses propres caractéristiques et utilisations spécifiques. Voici quelques types d'alliages courants :

Alliages de fer : composés principalement de fer et de carbone, comme l'acier, lorsque sa proportion est $< 2,1\%$ en masse et la fonte, lorsqu'elle est $> 2,1\%$ [4]

Alliages de cuivre : comme le laiton (cuivre et zinc) [4] - [5] et le bronze (cuivre et étain) [5] - [6].

Alliages d'aluminium : composés principalement d'aluminium, avec des ajouts d'autres éléments tels que le cuivre, le zinc, le magnésium, ... etc. [4]

Alliages d'or et d'argent : Ce sont des mélanges de ces métaux avec d'autres éléments plus généralement utilisés pour modifier leurs propriétés physiques comme l'or blanc, rose, l'électrum (or + argent), la porpézite (or + palladium) et la rhodite (or + rhodium) [7]

I-2 / Généralités sur les phases MAX

Dans les années 1960, le groupe de Hans Nowotny [8] à découvert plus de 30 nouvelles phases de carbures et nitrures, dénommées phase H (ou phase de Hägg). En dépit de cette réalisation impressionnante, ces phases sont restées complètement inexplorées jusque dans les années 1990, période au cours de laquelle Barsoum et El-Raghy [9] de l'université de Drexel (Philadelphie, USA) aient réussi à synthétiser sous forme massive un matériau monophasé de composition Ti_4AlN_3 . Les travaux préliminaires qu'ils réalisèrent démontrèrent que ce matériau possédait une combinaison unique de propriétés : il allie de très bonnes propriétés typiques d'un matériau métallique et celles des matériaux céramiques. Ainsi, comme les métaux, il présente des conductivités électrique et thermique élevées et est usinable à température ambiante avec des outils traditionnels. Il est par ailleurs extrêmement résistant à l'oxydation, possédant une densité faible et une forte rigidité tout comme les céramiques. Plus tard la même équipe a découvert la phase Ti_4SiC_3 [10] - [11].

Tableau I-1 : Quelques propriétés des phases MAX

<i>Propriétés métalliques</i>	<i>Propriétés céramiques</i>
Excellents conducteurs électrique et thermique	Résistance à l'oxydation
Très résistants aux chocs thermiques	Bonne résistance aux acides et aux bases
Tolérants à l'endommagement	Bonne résistance à la fatigue
Facilement usinables	Réfractaire à haute température (<1300C°)
Faible dureté	Grande rigidité et faible densité
Ténacité élevée	Conservation de l'essentiel des propriétés mécanique à haute température

I-2-1 / Composition chimique des phases MAX

Les phases MAX tirent leur nom de leur composition chimique. Elles ont pour formule générale $M_{n+1}AX_n$ (ou $n=1, 2$ et 3) [12] où :

M : est un métal de transition.

A : est un élément des groupes A du tableau périodique

X : est le carbone C ou l'azote N

Suivant la valeur de n , les phases MAX sont dénommées phase 211 ($n=1$), 312 ($n=2$) et 413 ($n=3$). La figure I-1 rappelle les différents éléments constituant les phases MAX.

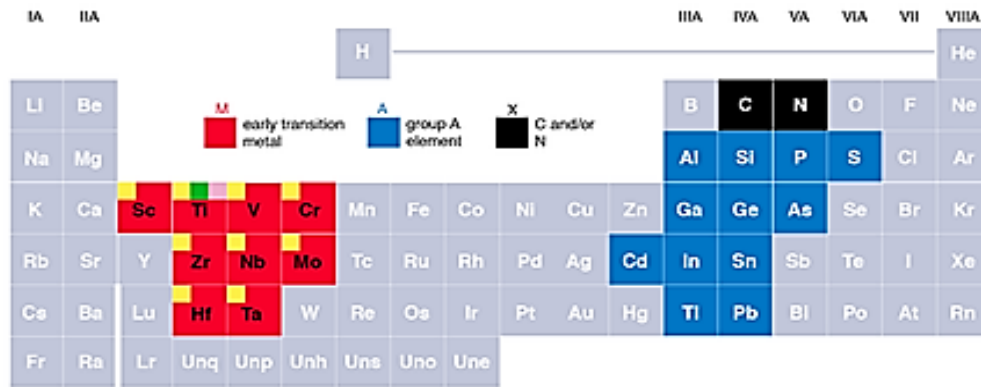


Figure I-1 : Extrait du tableau périodique des éléments M, A et X des phases MAX

I-2-2 / Structure cristallographique

Les phases MAX présentent une structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les mailles hexagonales des phases MAX 211, 312 et 413 sont formées d'octaèdres M_6X organisés en couches entre lesquelles sont intercalées des couches de l'élément A. Les trois mailles se différencient par le nombre de couches d'octaèdres M_6X séparant ces couches d'élément A : on a deux couches d'octaèdres pour la phase 211, trois pour la phase 312 et quatre pour la phase 413 [12].

Les phases MAX, $M_{n+1}AX_n$, seront désignées comme suit :

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

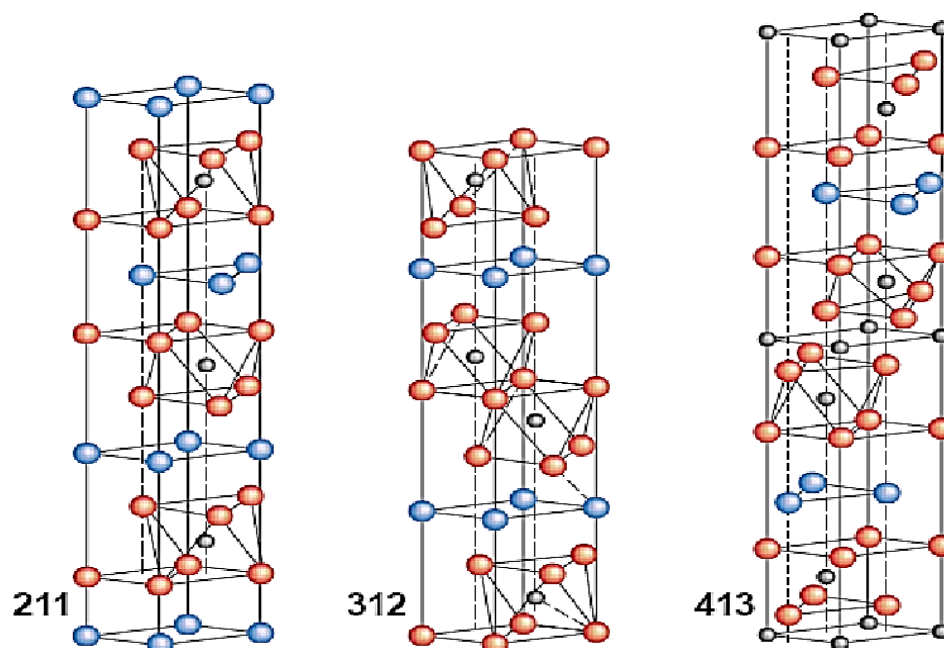


Figure I-2 : Représentation des mailles des phases MAX (211), (312) et (413). [12]

Cette structure particulière fait que les phases MAX peuvent être qualifiées comme étant des matériaux nanolamellaires ce qui est clairement mis en évidence sur les images de microscopie électronique haute résolution (METHR) de la figure ci-contre I-3.

A titre d'exemple on observe nettement sur la figure suivante un contraste chimique montrant l'alternance des unités Ti_3C_2 et des plans purs de silicium caractéristiques de la structure 312 de Ti_3SiC_2 [10].

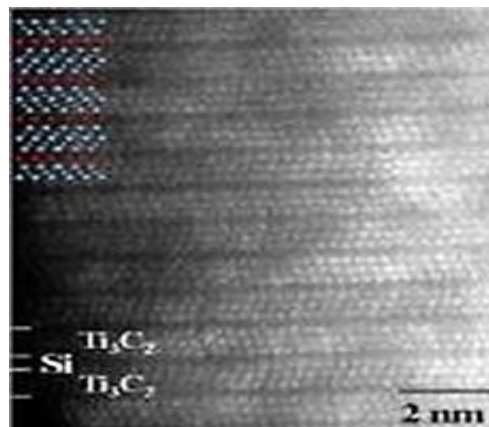


Figure I-3 : Image METHR de Ti_3SiC_2 [10]

I-3 / Généralités sur les composites : [13]

Un matériau composite est l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux de natures différentes, leur association est complémentaire et permet d'aboutir à un matériau dont les performances diffèrent de celles des composants pris séparément. Le principal intérêt de l'utilisation des matériaux composites provient de ses excellentes caractéristiques. Ils disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels.

Les composites apportent de nombreux avantages : [13]

- Légèreté
- Grande résistance à la fatigue
- Liberté de formes
- Maintenance réduite
- Faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur, de la corrosion (sauf alu carbone)
- Insensibles aux produits chimiques sauf décapants de peinture qui attaquent les résines
- Une bonne isolation électrique

I-3-1 / Constituants des composites :

Un matériau composite est constitué, dans le cas le plus général, d'une ou plusieurs phases discontinues appelées "renfort" qui est habituellement plus dur avec des propriétés mécaniques supérieures à celle de la phase continue appelée "matrice". La figure ci- conte donne un aperçu structural, microscopique et macroscopique d'un composite.

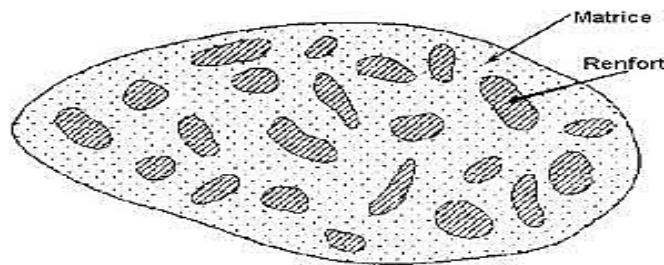


Figure I-4 : Schéma illustratif d'un matériau composite

En fait, les propriétés des matériaux composites dépendent de beaucoup de facteurs et seront différents selon les associations réalisées entre matrice et renfort. Ces propriétés résultent généralement :

- ✓ Des propriétés de la nature et de la quantité des matériaux constitutifs
- ✓ Des constituants eux-mêmes de la géométrie et de la distribution de renfort
- ✓ Des interactions et de la nature de l'interface matrice-renfort, ...

La matrice

La matrice est la phase continue qui lie et maintient les fibres, transmet et répartie les efforts extérieurs vers le renfort. D'un autre coté elle donne la forme à la pièce et garantit ses caractéristiques géométriques. Les différents types de matrice : Les matrices céramiques Les matrices métalliques, Les matrices organiques. [13]

Le renfort

Le renfort est le squelette ou l'armature du composite, il confère aux composition leurs caractéristique mécanique, il permet aussi d'améliorer certaines des propriétés physiques. Les caractéristiques recherchées pour les renforts sont : des caractéristiques mécanique, élevées, une masse volumique faible, une bonne facilitée de mise en œuvre...etc. [13]

Autrement dit, le composite est une combinaison au sein de laquelle sont associés des matériaux élémentaires aux caractéristiques complémentaires, en vue de lui conférer, à l'échelle macroscopique et/ou au moins dans certaines directions, un ensemble original de propriétés que les constituants pris isolément ne permettent pas d'atteindre. On peut ainsi associer légèreté et résistance mécanique ou fragilité et ténacité.

Autrement dit, les matériaux composites à matrice métallique sont des matériaux constitués de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles de natures différentes (une matrice métallique et un renfort métallique CMM ou céramique CMC) ; ces matériaux sont complémentaires et permettent d'aboutir à un matériau dont les performances sont supérieures à celles des composants pris séparément.

Ces matériaux ont sensiblement évolué depuis leur apparition dans les années soixante. Leur coût relativement élevé imposait des applications essentiellement orientées vers l'aérospatiale. Ce n'est que dans les années quatre-vingt que d'autres applications ont été envisagées avec l'utilisation de renforts économiquement intéressants et de meilleure qualité. Le défi de ces dernières années est de vérifier le comportement des éléments engagés dans les composites à matrice métallique, lorsque le renfort est une phase MAX. Il est de ce fait, intéressant de comprendre lequel d'entre la matrice ou du renfort de la MAX par ses constituants, migrera ou accueillera l'autre [14].

I-3-2 / Matériaux composites à renfort de phase MAX

En ce qui concerne les composites à matrice métallique et renfort de phase MAX, les travaux, entre autres, M. Nechiche et ses collaborateurs en 2016 [15] qui ont synthétisé une nouvelle solution solide de phase MAX $(\text{Ti}_{1-\epsilon}\text{-Cu}_\epsilon)_3(\text{Al}, \text{Cu})\text{C}_2$ avec une sélectivité de site presque complète. La preuve expérimentale de l'insertion de Cu dans la structure cristallographique de Ti_3AlC_2 est donnée à la fois par les analyses DRX et TEM-EDXS. Une attaque chimique sélective a été effectuée sur le composite $(\text{Ti}, \text{Cu})_3(\text{Al}, \text{Cu})\text{C}_2$ et $\text{Cu}(\text{Al}, \text{Ti})$ obtenu après traitement pour dissoudre la matrice $\text{Cu}(\text{Al}, \text{Ti})$ afin de mesurer la composition de la solution solide uniquement. Donc ils ont démontré que le métal de transition Cu est principalement situé sur le site A de la nouvelle solution solide phase MAX $(\text{Ti}_{1-\epsilon}\text{-Cu}_\epsilon)_3(\text{Al}, \text{Cu})\text{C}_2$.

I-4 / Généralités sur le frittage

Le frittage est le processus de formation de matériaux à partir d'une ou d'un mélange de poudres sous l'action de l'énergie thermique. La plupart des matériaux céramiques et de nombreux produits spécialisés destinés à être utilisés dans des industries telles que l'électronique, l'automobile et l'aérospatiale sont formés de cette façon [16].

Il existe trois types de frittage :

Frittage en phase solide : Tous les constituants restent à l'état solide tout au long du frittage. La densification passe par un changement de forme des grains, le transport de matière se produisant principalement par diffusion aux joints de grains. [17]

Frittage en phase liquide : Lorsqu'une phase liquide se forme lors du chauffage d'un mélange de poudres compactes, on est en présence d'un frittage avec phase liquide. La phase liquide peut être permanente ou transitoire. Les particules solides sont redistribuées par le flux liquide et dans les modèles de frittage en phase liquide, ce phénomène est appelé réarrangement des particules. [16]

Frittage réactif : Deux ou plusieurs constituants réagissent ensemble lors du frittage, la densification donne naissance à un nouveau composé [17].

Le principe du frittage est l'utilisation de l'énergie de surface disponible lorsque le matériau est sous forme de poudre afin d'obtenir une structure dense. Deux phénomènes entrent en compétition pour minimiser l'énergie du système en minimisant cette énergie de surface.

Un phénomène d'augmentation de la taille des particules de la poudre préalablement compactée, les tailles des grains et des pores augmentent alors ensemble dans la structure,

Un phénomène de création et extension de joints de grains, suivi d'un grossissement des grains, qui permettent à la structure de se densifier c'est le frittage [17].

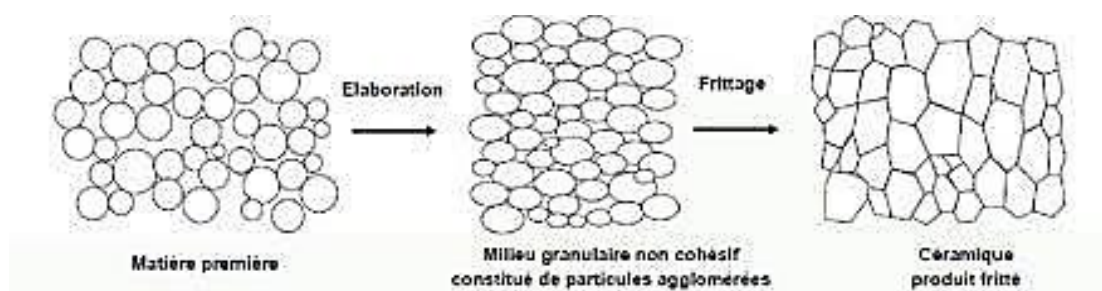


Figure 1-5 : Principe du frittage en phase solide

I-4-1 / Frittage sous charge

Généralement, quand le frittage est réalisé sans atmosphère contrôlée (sous air) et sans charge, on parle de frittage naturel.

Lorsqu'en plus du cycle thermique, une pression extérieure est appliquée au matériau, on parle alors de frittage sous charge. Dans ce cas, les grains sont sollicités mécaniquement et par des phénomènes de diffusion ou de déformation plastique, le taux de densification est alors fortement accéléré. Aussi, et comme c'est le cas pour le frittage classique, la pression est appliquée par l'intermédiaire d'un gaz inerte vis-à-vis du matériau de l'enceinte (argon ou azote).

Il existe deux grands modes de compression pour le frittage sous charge :

- ✓ La compression uniaxiale ou Hot Pressure (HP) en matrice où la pression est appliquée par deux pistons (Figure ; I-6 a) dans un moule, selon une seule direction, et
- ✓ La compression isostatique à chaud (CIC) ou Hot Isostatic Pressure (HIP), lors de laquelle une pression uniforme est appliquée sur toutes les surfaces extérieures de l'échantillon à densifier, selon toutes les directions de l'espace (Figure ; I-6 b). La compaction isostatique à chaud (CIC) permet de produire des pièces céramiques de forte densité avec des microstructures homogènes.

En fait, entre le HP et le HIP, la pression est appliquée différemment. Dans une seule direction pour l'un et dans toutes directions de l'espace pour le second. En outre et contrairement au frittage ordinaire, l'intervention de la pression minimise les cycles de frittage qui ne sont que de quelques heures [18] de même qu'elle permet aussi une densification à plus basse température limitant ainsi le grossissement de grain. [18]. Ci-contre, les schémas succincts des échantillons placés dans les deux cas de figures.

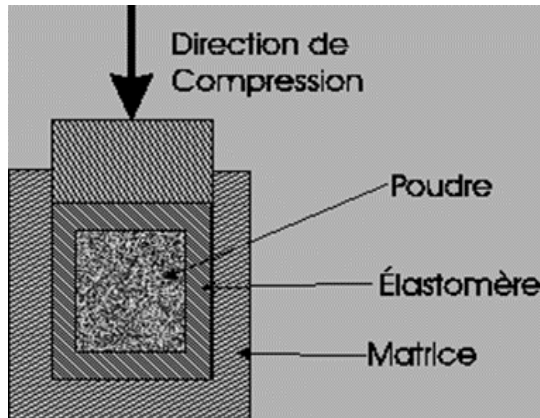


Figure (I-6 a) : Frittage sous charge (HP)

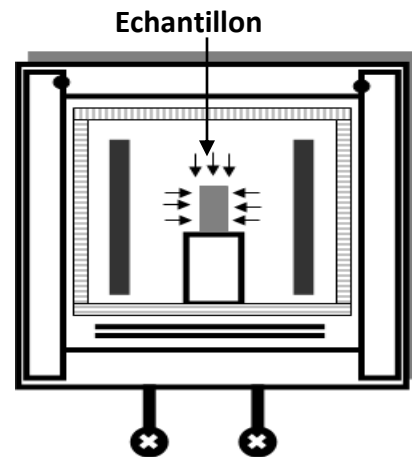


Figure (I-6 b) : Frittage par compression isostatique à chaud (HIP)

I-4-2 / Frittage flash ou spark plasma sintering (SPS)

Le procédé Spark plasma sintering (SPS, Figure 1.7) utilise conjointement les principes du "hot pressing" (HP) et du frittage réactif. Dans ce procédé, le chauffage n'est pas extérieur comme dans le "hot pressing", mais est généré par effet joule sur l'ensemble moule – pistons – échantillon. En fonction de l'intensité du courant pulsé injecté, il est possible de faire des cycles thermiques très courts de l'ordre de quelques minutes. Par ailleurs, l'application simultanée de pressions pouvant aller jusqu'à 100MPa (outils en graphite) permet de diminuer les températures de frittage ce qui conjointement à des cycles thermiques courts permet de diminuer considérablement le phénomène de croissance granulaire et infinie et de conserver des tailles de grains nanométriques. [18]

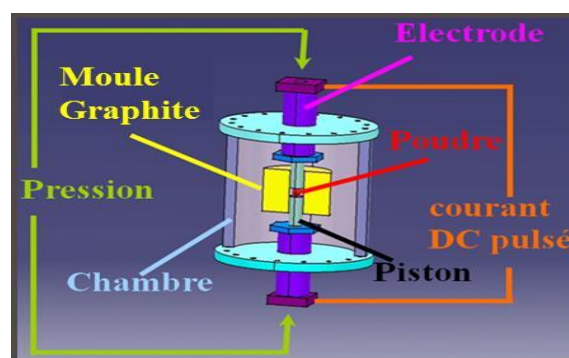


Figure I-7 : Schéma illustratif de procédé SPS

En fonction de la conductivité électrique de l'échantillon, la répartition du courant et de la température peut être très différente. En effet, un échantillon isolant électrique est

principalement chauffé par les éléments extérieurs en contact, alors qu'un échantillon conducteur est chauffé à la fois de l'intérieur et de l'extérieur.

La densification homogène de formes complexes présente également un grand défi qu'il s'agisse du procédé SPS ou HP étant donné la difficulté à densifier des zones d'une même pièce possédant des épaisseurs de compaction très différentes

Actuellement, l'application industrielle du traitement SPS est principalement envisagée dans les domaines où il est difficile voire même extrêmement difficile d'obtenir des matériaux à hautes performances et où sont normalement appliqués les procédés HP ou Hipping [19].

La phase MAX Ti_3SiC_2 a initialement été synthétisée dans les années 90 par Barsoum et El-Raghy de l'Université de Drexel [20].

En ce qui concerne la phase que nous avons utilisé comme renfort de notre composite, elle a été synthétisée sous air, à 1600 °C et maintenue en palier pendant 2 heures.

Cette partie du travail consiste en l'élaboration du composite à matrice Cu-Ni et particules de phase MAX Ti_3SiC_2 . Après une opération de broyage et de compactage uni axial, un traitement thermique est réalisé. Suite à cela, pour identifier les phases obtenues, les techniques mises en œuvre, sont la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB), ...

A l'alliage Cu-25%Ni pris en pourcentage massique, représentant la matrice, nous avons inséré une phase MAX Ti_3SiC_2 comme renfort. Les proportions utilisées sont, cette fois-ci, à concurrence de 60% d'alliage (Cu-25%Ni) et 40% Ti_3SiC_2 en pourcentage volumique.

II-1 / Les poudres utilisées

Pour notre travail, nous avons utilisé un composite réalisé à partir d'un alliage de poudres métalliques (Cu-Ni) pour former la matrice et comme renfort, une poudre de type phase MAX (Ti_3SiC_2).

- ✓ 1/ La poudre de cuivre est métallique de couleur cuivrée. Ce métal possède de bonnes conductivités thermique et électrique. Très pur, il est résistant à la corrosion. Ses caractéristiques physico-chimiques sont :

Point de fusion : 1085°C

Point de d'ébullition : 2562°C

Densité : 8,940

- ✓ 2/ La poudre de nickel pure (99,99%) est un métal de transition, ductile, ferromagnétique et résistant à la corrosion. Le nickel est magnétique jusqu'à 353°C.
- ✓ Le noyau de la plus grande teneur en nickel est un alliage de ferro-nickel naturel. Les caractéristiques physico-chimiques de la poudre de nickel :

Point de fusion : 1455°C

Point d'ébullition : 2730°C

Densité : 8,908

- ✓ 3/ La poudre de phase Ti_3SiC_2 ,

Cette phase est nanolamellaire, de structure hexagonale avec des plans de Si entre les couches d'octaèdres de TiC. Elle est synthétisée, avec un degré de pureté élevé par Barsoum en 1996 (Université de Drexel, Etats Unis) et présente des propriétés de métaux et de céramiques à la fois. Comme les métaux, elle est usinable, résistante aux chocs thermiques, encaisse les chocs mécaniques avec des déformations très localisées et présente une bonne conductivité électrique et thermique. Comme les céramiques, elle a un point de fusion très élevé, résiste à

l'oxydation et à la corrosion et possède des résistances mécaniques très élevées. Elle a une masse volumique de l'ordre de $4,520 \text{ g/cm}^3$.

II-2 / Préparation de l'alliage de (Cu-25%Ni)

Le mélange de poudres Cu-25%Ni est préparé dans des proportions massiques. Les différentes pesées ont été réalisées à l'aide de la balance électronique (cf. figure II-1) du département de génie mécanique (laboratoire pédagogique)



Figure II-1 : Balance électronique

L'alliage (Cu-25% Ni) accompagné de 2 à 3 billes de roulement, est alors intimement mélangé dans un flacon introduit dans l'enceinte d'un broyeur de type Turbula pendant 20 minutes. Cette opération sert à améliorer la fragmentation des particules du matériau et homogénéiser le mélange de poudres.

II-3 / Préparation du composite (Cu-25% Ni) + phase MAX

Les matériaux utilisés pour l'élaboration de nos composites sont l'alliage (Cu-25%Ni), matrice du composite, pris dans une proportion de 40% et le renfort représentant la phase MAX notée Ti_3SiC_2 avec une proportion de 60%. Ces proportions étant prises respectivement en pourcentage volumique.

Les quantités nécessaires pour préparer chaque échantillon sont dûment calculées

II-4 / Opération de co-broyage

Suite à la pesée et au mélange des poudres, vient l'opération de co-broyage dans l'enceinte d'un broyeur planétaire, type Fritsch (cf. figure II-2), se trouvant au niveau du laboratoire de chimie physique du département de chimie.

Le broyage permet de réduire la taille des grains ce qui augmentera les points de contact grâce à l'augmentation de la surface spécifique du matériau. L'échantillon est fragmenté surtout par l'impact des billes de broyage. A partir d'une certaine vitesse, la force centrifuge décroche l'échantillon (les particules) et les billes des parois intérieures du bol de broyage.

Le conteneur en acier chromé, d'une contenance de 2,5 mL est fixé sur un plateau principal articulé au système par un axe de rotation qui permet le mouvement direct et en sens inverse de l'ensemble. La vitesse de rotation du plateau principal peut atteindre une limite maximale de 300 tr/min.



Figure II-2 : Broyeur planétaire de type FRITSCH

Les opérations de co-broyage sont réalisées en deux étapes, la première étant d'apprêter le broyeur à une action de broyage.

Pour ce faire et avant toute nouvelle utilisation, le nettoyage du conteneur du broyeur, représenté sur la figure II-3a ci-dessous, est réalisé avec de l'acétone. Suite à cela, et pour éviter les contaminations par d'éventuels résidus étrangers qui pourraient être mélangés avec nos matériaux, il est judicieux de réaliser une première opération de broyage de 5 mn avec les poudres de Ni, Cu et Ti_3SiC_2 afin d'en tapisser les parois de broyeur ainsi que les billes (cf. figure II-3b).

Le broyeur est alors prêt à l'emploi.



Figure II-3a : Conteneur du broyeur



Figure II-3b : Billes de broyage en agate

La seconde étape consiste à calculer les masses de poudre et de billes à co-broyer.

Le rapport entre la masse des billes et celle de la poudre est explicitement relié à la fréquence de choc dans l'enceinte du conteneur. La masse des billes est un paramètre influençant la puissance des chocs.

Cette opération de broyage a pour effet de réduire les agglomérats tout en augmentant les surfaces de contact entre les grains.

Pour notre cas, le rapport utilisé étant de 2÷10, la masse des billes de 35,74 g, ce qui suggère une masse de poudre de 7,148 g.

Dans un premier temps, le broyage se fera sur la matrice alliage pendant 2 heures puis nous introduirons les particules de phases MAX et relancerons le broyage encore 20 minutes.

II-5 / Mise en forme des échantillons

La presse utilisée au laboratoire de génie mécanique (SDM) est de type Oehlgass (cf. figure II-4).



Figure II-4 / Presse à compactage de type Oehlgass

Avant de procéder à l'application de la pression à l'aide de la presse hydraulique, il faut mouler nos échantillons pour en obtenir des pastilles cylindriques. Pour ce faire, nous avons utilisé une pastilleuse en acier très dur, composée d'une matrice et de 2 contre pistons. Les différents éléments de la pastilleuse sont préalablement nettoyés à l'acétone et séchés.

Des pastilles de 13 mm de diamètre sont simultanément formées et pressées entre les pannes de la pastilleuse. La force maximale de la presse avoisine les 100 kN et nos échantillons ont subi une force de 45 kN qui correspond à une pression de 350 MPa

II-6 / Traitement thermique par Frittage :

On a placé la pastille obtenue par compactage sur un porte échantillon en alumine (cf. figure II-5) afin de l'introduire dans le four de frittage (Figure II.6).



Figure II-5 : Echantillon disposé sur la nacelle du porte échantillon

Le traitement thermique (frittage) a été réalisé sous atmosphère d'argon pour éviter l'oxydation des échantillons. Le four utilisé, conçu et fabriqué par notre équipe de recherches, est constitué d'une enceinte chauffée par des résistances en MoSi_2 dans laquelle on plonge, depuis le bas, un tube borgne en alumine. A l'extrémité inférieure du tube, c'est à dire au niveau de l'ouverture du tube, un dispositif d'introduction de l'échantillon, de fermeture à l'aide d'une bride étanche avec un thermocouple à l'intérieur du tube porte échantillon (Fig. II-5). En effet, l'échantillon étant placé au dessus de la nacelle porte échantillon (Fig. II.6), laquelle est disposée au bout du tube porte échantillon, sera soumis à la température indiquée par le thermocouple situé juste au dessous de la nacelle et qui sert aussi pour la régulation du four. Cette disposition permet une meilleure précision de la température de traitement thermique.



Figure II-6 : Four de frittage sous atmosphère contrôlée

La régulation de la température est assurée au moyen d'un régulateur de température de type Eurotherm 818 (Fig. II-7) auquel est branché le thermocouple placé en dessous de l'échantillon. Le régulateur agit sur un gradateur qui ouvre ou ferme le circuit électrique alimenant les résistances chauffantes de sorte à exécuter le programme de chauffe correspondant au cycle thermique.

Le contrôle de l'atmosphère de frittage est réalisé grâce à un système de gestion de l'atmosphère constitué d'une pompe à vide, une bouteille de gaz inerte (Argon ou Azote), un système d'échappement de gaz en surpression connectés au tube du four et un manomètre indiquant la pression dans le tube. Ainsi, pour un traitement sous argon dynamique, après avoir fait le vide dans le tube, on le remplit d'argon et une fois la pression atmosphérique atteinte, on ouvre le système d'échappement pour éviter que la pression d'argon dépasse le seuil admis et fasse décoller le tube de sa bride de fixation. Pour rappel, un traitement thermique sous atmosphère d'argon permet d'éviter l'oxydation des échantillons.



Figure II-7 : Tableau de comande du four

Le cycle de chauffe pour un traitement de frittage, comme le nôtre, est représenté sur la figure II-8. La rampe de chauffage est caractérisée par une vitesse de chauffe, de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour nos traitements, tandis que le palier de maintien est à la température 900°C . Ce cycle est exécuté automatiquement par le four sous atmosphère d'argon dynamique.

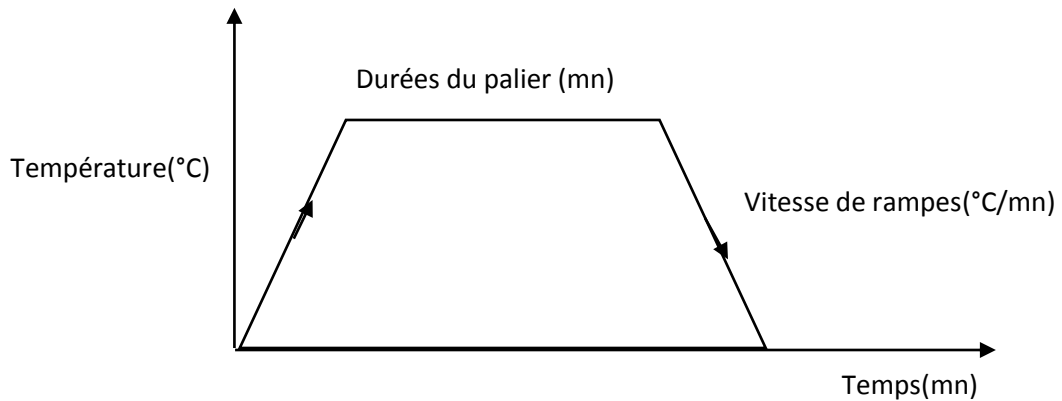


Figure II-8 : Cycle de températures du frittage

II-7 / Techniques de caractérisation

II-7-1 / Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée en utilisant un diffractomètre de type Bruker D2 phaser au sein du centre de recherche en technologie industrielles (CRTI, Chéraga). La technique d'analyse par diffraction des rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de rayons-X avec la matière cristallisée. La source des rayons X est constituée d'un tube à anticathode en cuivre ($\lambda=1,5406 \text{ nm}$). Le diffractomètre est piloté grâce à un microordinateur comprenant les logiciels de commande, d'enregistrement et de traitement des résultats.

Pour nos analyses, l'intervalle de balayage de l'angle de diffraction 2Θ choisi est 5 à 100° avec un pas de $0,02^{\circ}$.



Figure II-9 : Diffractomètre des Rayons X de Type Bruker D2 phaser

II-7-2 / Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par dispersion d'énergie (EDX)

Pour la microscopie électronique à balayage (MEB), les échantillons ont été examinés par un microscope électronique de type Thermoscientific axia, équipé d'un système de microanalyse par dispersion d'énergie (EDX-S).

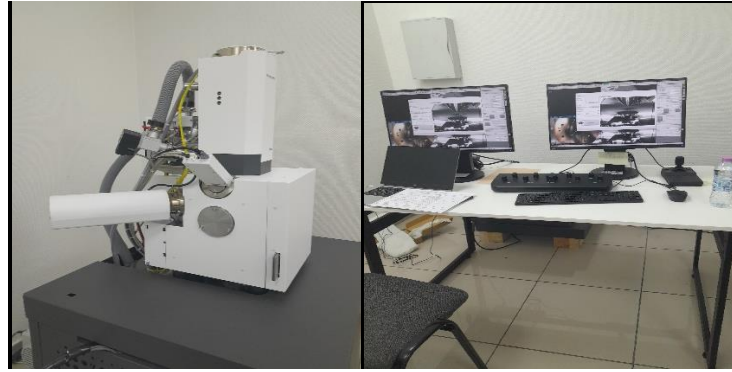
L'analyse a été faite au sein de plateau technique d'analyse physico-chimiques, Université houari boumadyen bab alzouar

Les images obtenues suite à la détection des électrons rétrodiffusés permettent d'avoir des contrastes de couleur traduisant la répartition des éléments chimiques dans les phases. En effet, les éléments lourds renvoient davantage d'électrons rétrodiffusés du fait de leur numéro atomique élevé, ce qui produit des zones claires sur la micrographie, contrairement aux éléments légers qui produisent des zones sombres.

Le système EDX-S enregistre le rayonnement X produit lorsqu'un point, une ligne ou une surface de l'échantillon est bombardée par les électrons. La détection et le traitement des rayonnements diffusés permettent d'accéder aux teneurs des éléments dans la zone ciblée.

Aussi, le logiciel est capable d'identifier les rayonnements X caractéristiques émis par une surface de l'échantillon pour en distinguer les différents éléments chimiques correspondants. Ce qui permet d'obtenir une cartographie X où chaque élément est repéré par une couleur.

Le microscope est piloté au moyen de deux microordinateurs sur lesquels sont installés les logiciels de commande du microscope, d'acquisition et de traitement des résultats.



Figur II-10 : Microscope électronique à balayage (MEB)

Après avoir décrit les différentes techniques expérimentales utilisées dans notre étude, ce chapitre regroupe les résultats expérimentaux obtenus. Ceux-ci portent sur l'élaboration et la caractérisation microstructurale des composites à matrice Cu-Ni et particules de phase MAX Ti_3SiC_2 .

Pour rappel, la matrice Cu-Ni est constituée d'un mélange de poudres Cu-25%Ni (% en masse) co-broyé pendant 2h au moyen d'un broyeur planétaire Pulverisette 5. A cette poudre broyée, c'est-à-dire le mélange Cu-Ni, nous avons ajouté les particules de phase MAX à concurrence de 40% en volume et homogénéisée grâce à un mélangeur tridimensionnel de type Turbula.

Le mélange est ensuite compacté à froid sous 350 MPa et les pastilles obtenues ont été frittées à 900, 1000 et 1100°C sous atmosphère protectrice d'argon dynamique.

III-1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) du mélange Cu-Ni- Ti_3SiC_2

La figure III-1 montre le diffractogramme des rayons X du mélange Cu-Ni- Ti_3SiC_2 compacté avant traitement de frittage.

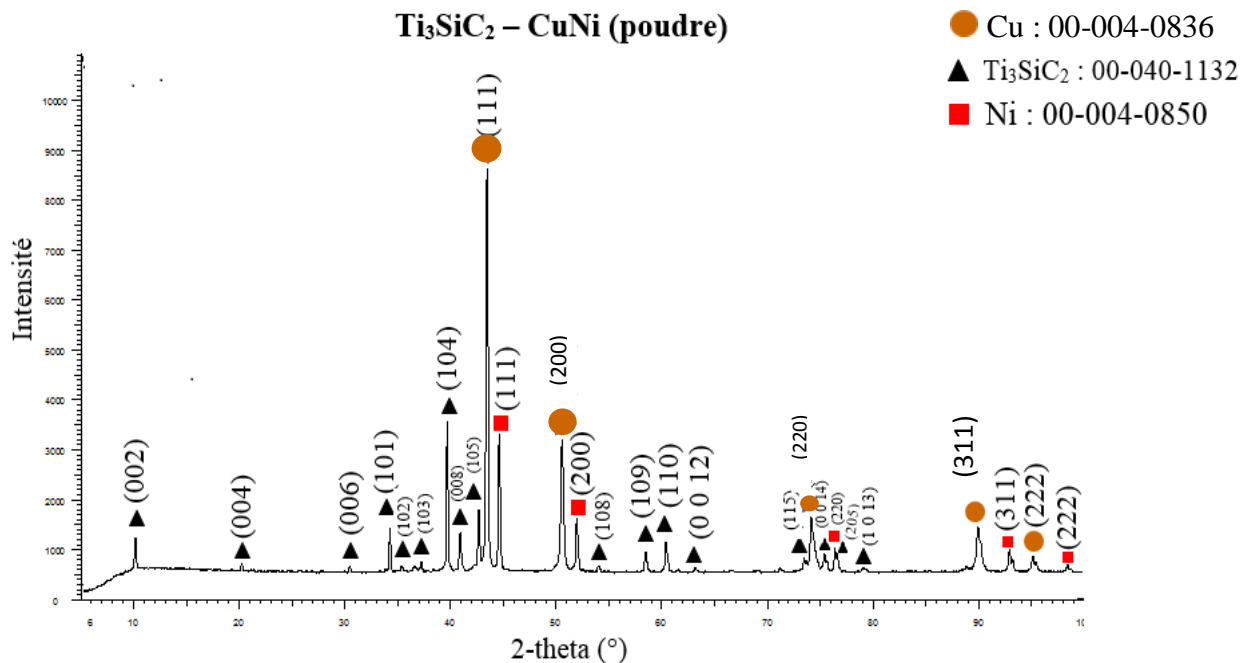


Figure III-1/Diffractogramme des rayons X de la poudre (Cu-Ni)-phase MAX(Ti_3SiC_2)

Nous constatons la présence des pics de diffraction de la phase MAX Ti_3SiC_2 (triangles noirs), ainsi que ceux du cuivre (petits disques rouge-brique) et le nickel (carrés rouges). Les intensités relatives des pics de diffraction traduisent les différences de proportions des phases en

présence : le Ti_3SiC_2 en plus grande quantité suivi du Cu. Le Ni, en plus faible quantité, à savoir 25% en masse du mélange Cu-Ni, présente donc des pics moins intenses.

Après traitement de frittage à 900°C , l'échantillon est analysé par DRX. La figure III-2 montre le diffractogramme de l'échantillon fritté.

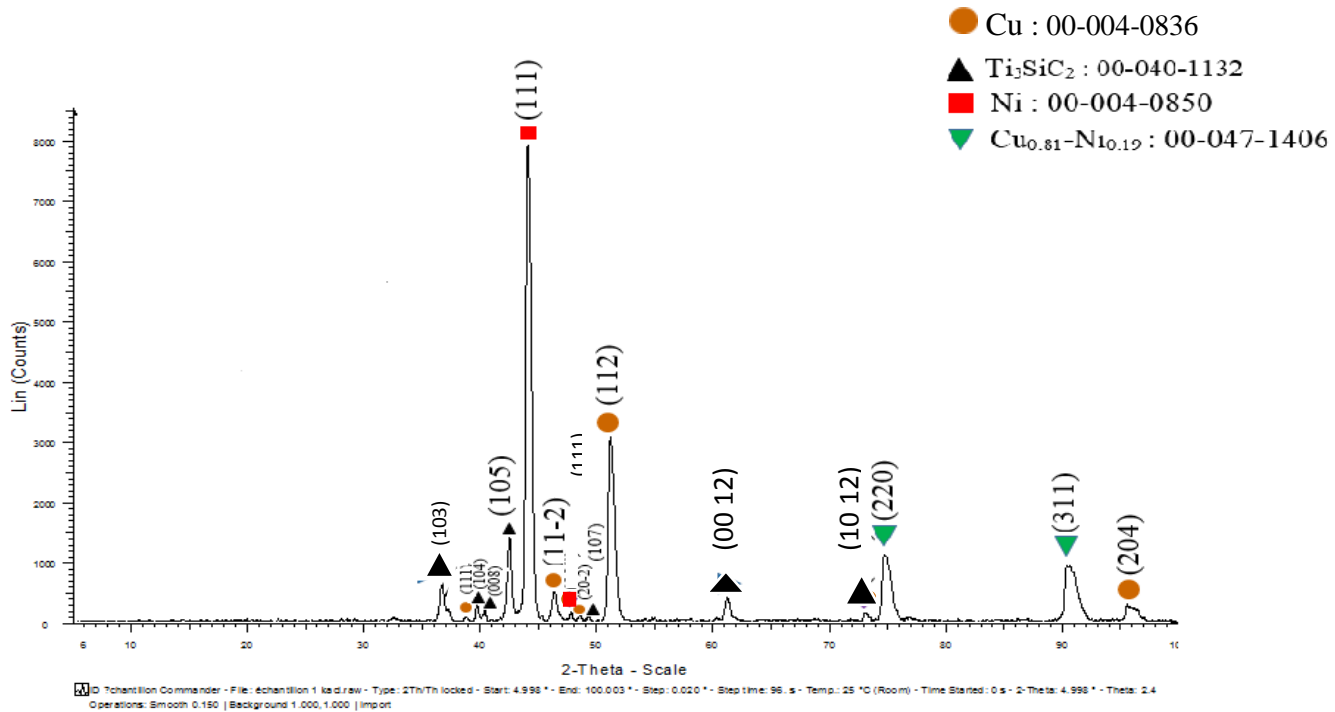


Figure III-2/Diffractogramme des rayons X du composite (Cu-Ni)- Ti_3SiC_2 fritté à 900°C

III-1-2/Interprétation du DRX du composite (Cu-Ni)- Ti_3SiC_2 fritté à 900°C

Sur ce diffractogramme, nous constatons la présence des pics de diffraction de la phase MAX Ti_3SiC_2 (triangles noirs), ceux du cuivre (cercle rouge-brique), ceux du nickel (carré rouge) ainsi que des pics d'un alliage Cu-Ni. En effet, en agrandissant les pics de diffraction comme le montre la figure III-3, nous constatons que les pics de diffraction du Cu, par ailleurs voisins de ceux du Ni (tous deux cristallisent dans le CFC avec des paramètres de maille très voisins), sont décalés pour approcher ceux de la solution solide $\text{Cu}_{0.81}\text{Ni}_{0.19}$. Hormis une légère diminution de leurs intensités, les pics de diffraction de la phase MAX se situent à peu près aux angles initialement enregistrés.

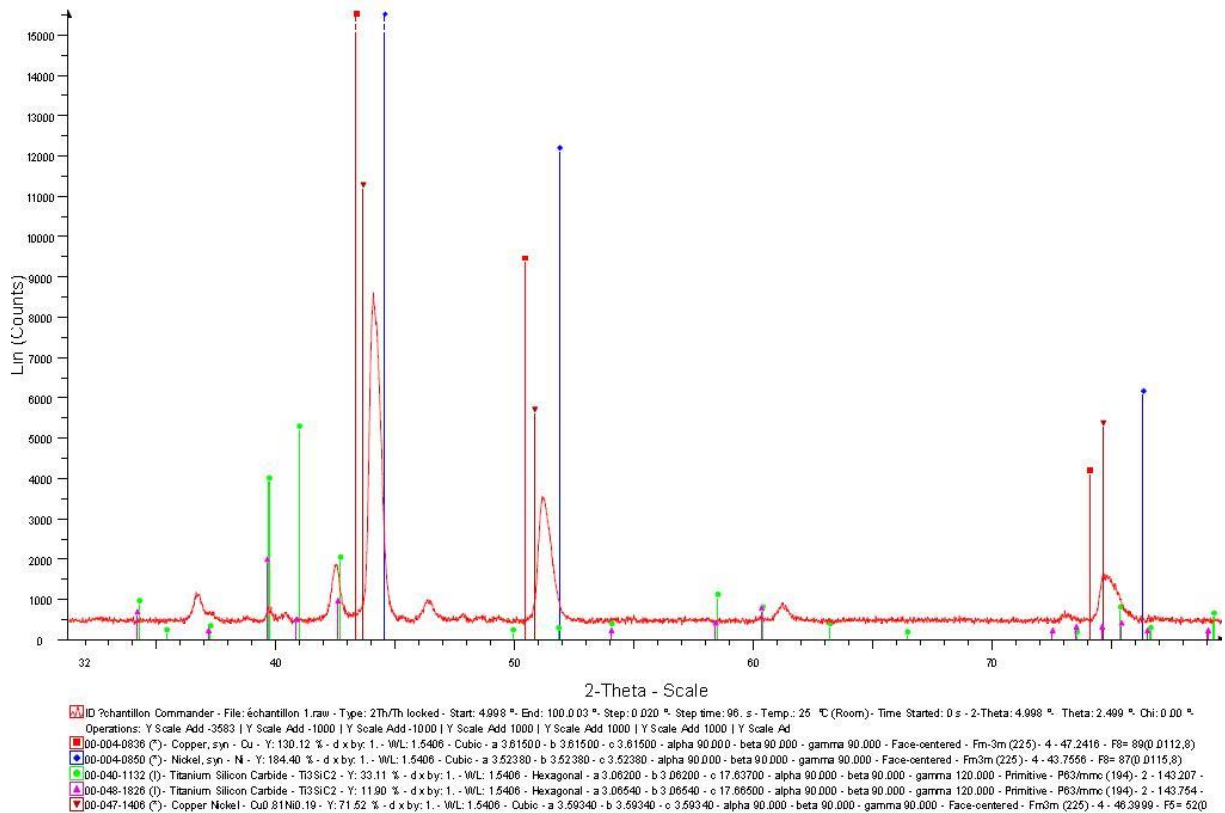


Figure III-3/Aggrandissement d'une partie du diffractogramme DRX du composite (Cu-Ni)-Ti₃SiC₂

Nous constatons par ailleurs que cette diminution des intensités des pics de Ti₃SiC₂ est telle que le premier pic ($2\theta \sim 10,3^\circ$) a pratiquement disparu après traitement thermique. Sachant que la décomposition de la phase MAX Ti₃SiC₂ dans une atmosphère inerte ne peut intervenir qu'à près de 1600°C [8], et vu que les autres pics de diffraction de Ti₃SiC₂ demeurent dans leurs positions initiales, la structure cristalline semble avoir été conservée après frittage. Cependant, la phase étant nanolamellaire hexagonale, avec des plans de Si entre les octaèdres de TiC, il est fort probable que les atomes de Si se soient partiellement dégagés (phénomène d'exfoliation), créant ainsi davantage de défauts cristallins.

La figure III-4 présente le diffractogramme de rayons X du mélange (Cu-Ni)-Ti₃SiC₂ avant traitement thermique (avant frittage à 900°C), superposé au diffractogramme du composite (Cu-Ni)-Ti₃SiC₂ fritté à 900°C.

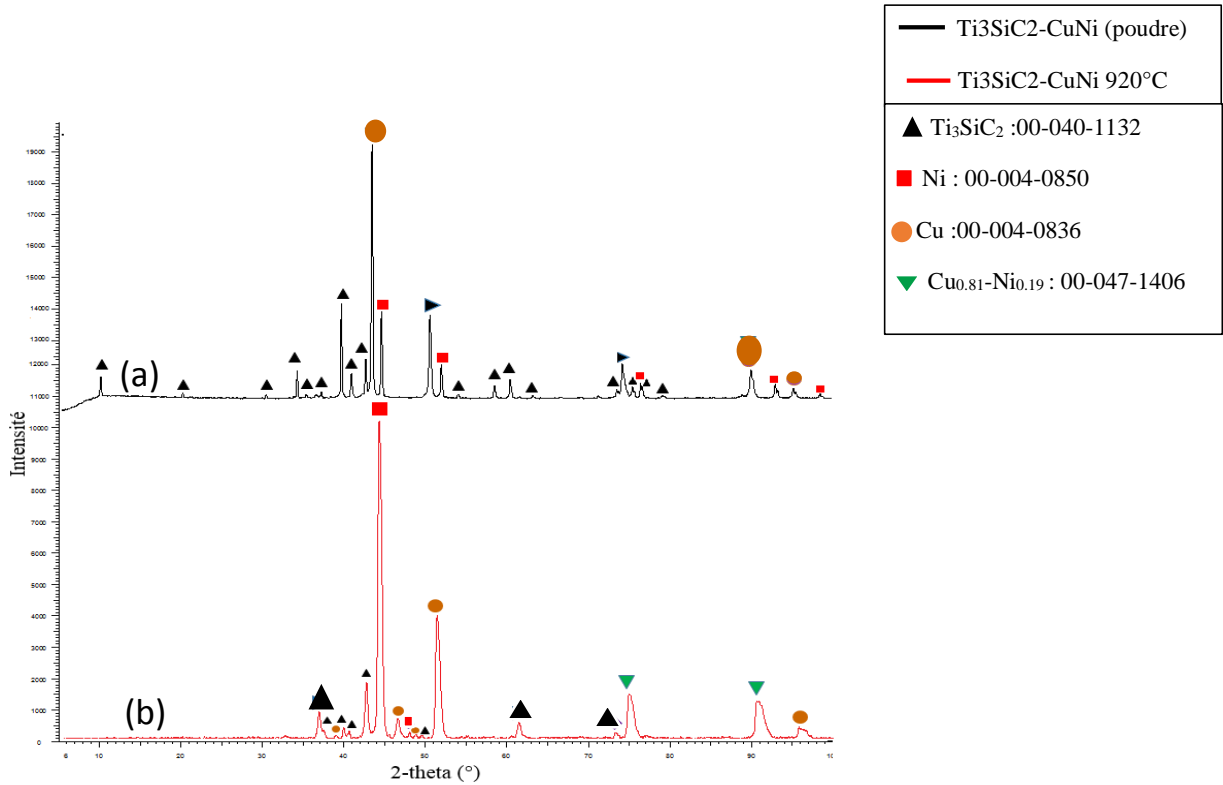


Figure III-4 : Diffractogrammes superposés des deux échantillons : (a) la poudre (Cu-Ni) + Ti₃SiC₂ et (b) celui du composite fritté à 900°C.

III-1-3/Interprétation des résultats DRX des deux échantillons

La superposition des deux diffractogrammes (poudre (Cu-Ni)-Ti₃SiC₂ et celui du composite fritté à 900°C) a permis de mettre en évidence la disparition des pics de diffraction du Cu et du Ni purs et l'apparition des pics de diffraction correspondant à l'alliage Cu_{0.81}Ni_{0.19} comme le montre la figure III.5.

En tenant compte de la formation de l'alliage Cu_{0.81}Ni_{0.19} pendant le traitement thermique en présence de la phase MAX Ti₃SiC₂ et en considérant les affinités entre les éléments Cu, Ni, Si et Ti, nous pouvons affirmer que le Ti, qui se trouve lié avec le C pour former le carbure de titane TiC (octaèdres de TiC), ne peut participer aux réactions qui ont lieu pendant le frittage. Le Si ayant une moindre affinité avec le Ni (la température minimale pour la formation de composés Ni-Si par réaction à l'état solide est à 806°C) plutôt qu'avec le Cu (réaction eutectique à 802°C), la réaction la plus probable est donc entre le Si (provenant de la phase MAX) et le Cu. Le produit de la réaction entre le Cu et le Si étant en quantité négligeable devant celle de l'alliage Cu_{0.81}Ni_{0.19} et de la phase MAX, il est donc indétectable par DRX (ce produit de la réaction Cu-Si est fort probablement restreint à l'interface MAX-Cu-Ni).

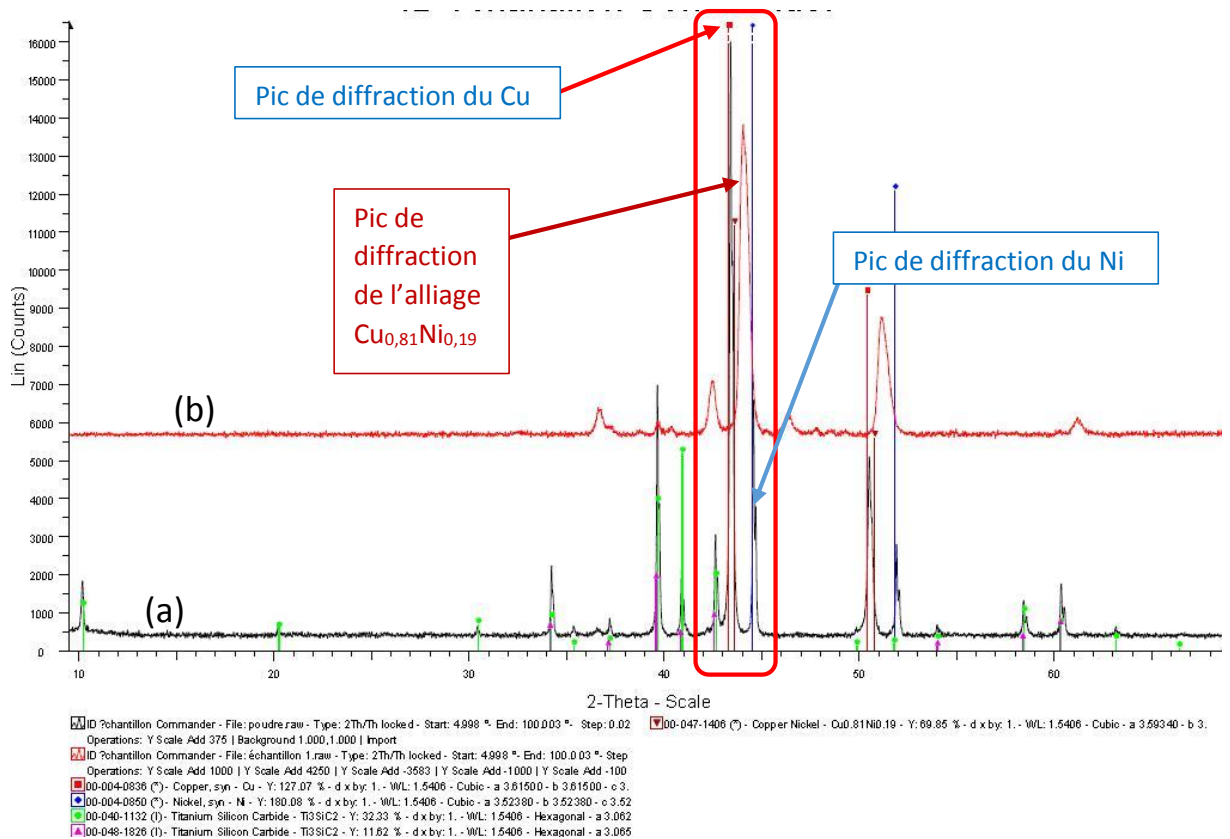
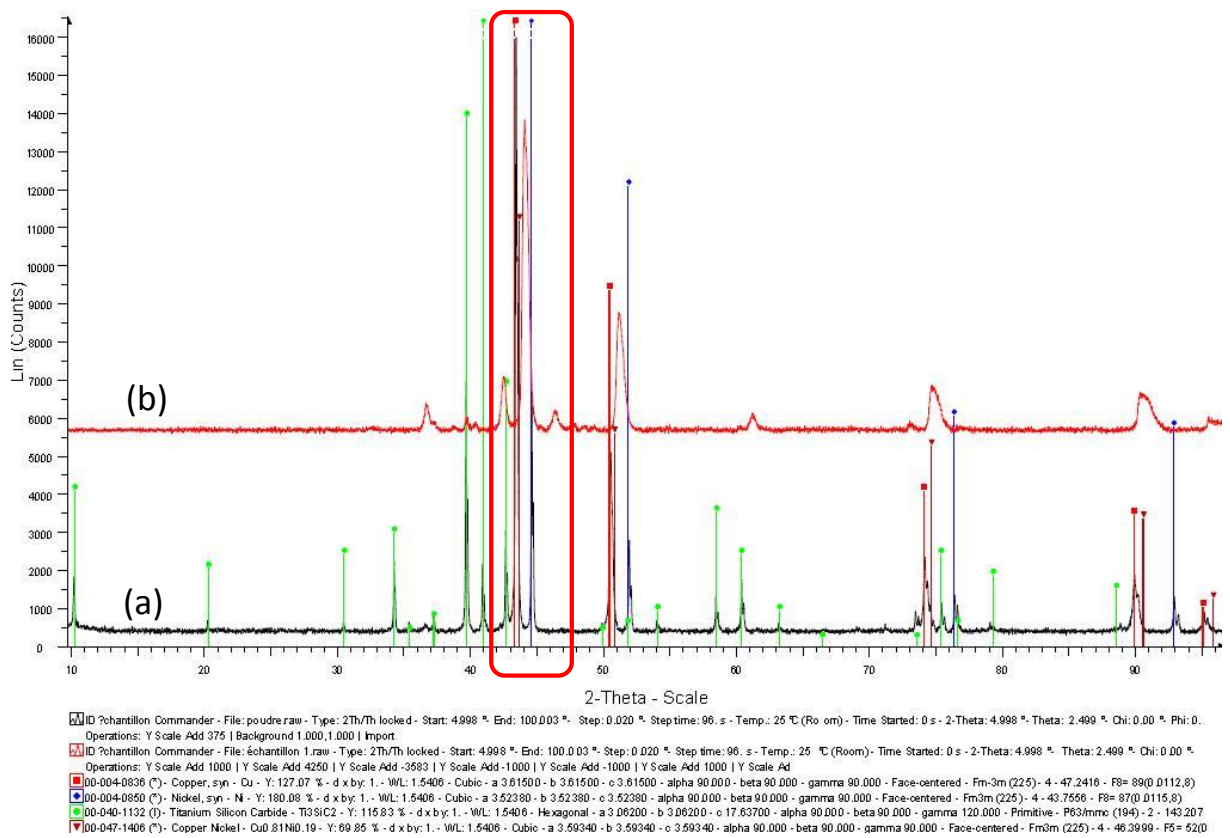


Figure III-5 : Agrandissements des pics de diffraction des deux échantillons : (a) la poudre (Cu-Ni) + Ti₃SiC₂ et (b) celui du composite fritté à 900°C.

Pour mieux mettre en évidence les pics de diffraction du composite fritté, nous avons agrandi ceux apparaissant dans l'intervalle $2\theta = 30$ et 80° . La figure III-6 montre les pics de diffraction du composite avec les positions des pics théoriques du Cu (en rouge), du Ni (en bleu) et de l'alliage $\text{Cu}_{0,81}\text{Ni}_{0,19}$ (en rouge brique). Nous constatons un décalage des pics de $\text{Cu}_{0,81}\text{Ni}_{0,19}$ vers les grands angles, significatif d'une diminution du paramètre de maille moyen et donc de la présence de lacunes dans le réseau cristallin de cet alliage. En effet, de la condition de diffraction (loi de Bragg $\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta$) et de la relation entre le paramètre de maille moyen a et la distance inter-réticulaire $d_{(hkl)}$ ($a = d_{(hkl)} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$), on déduit que le décalage vers les grands angles est significatif de diminution du paramètre de maille moyen. Ce résultat traduit la présence d'un taux de lacunes élevé, qui s'explique par le fait de la composition initiale de l'alliage, à savoir Cu-25%Ni en masse est déficitaire en Cu comparativement à la composition $\text{Cu}_{0,81}\text{Ni}_{0,19}$ et que le rayon atomique du Cu est plus élevé que celui du Ni (pour le Cu, le rayon atomique est de 127,8 pm et pour le Ni, c'est 124,6 pm).

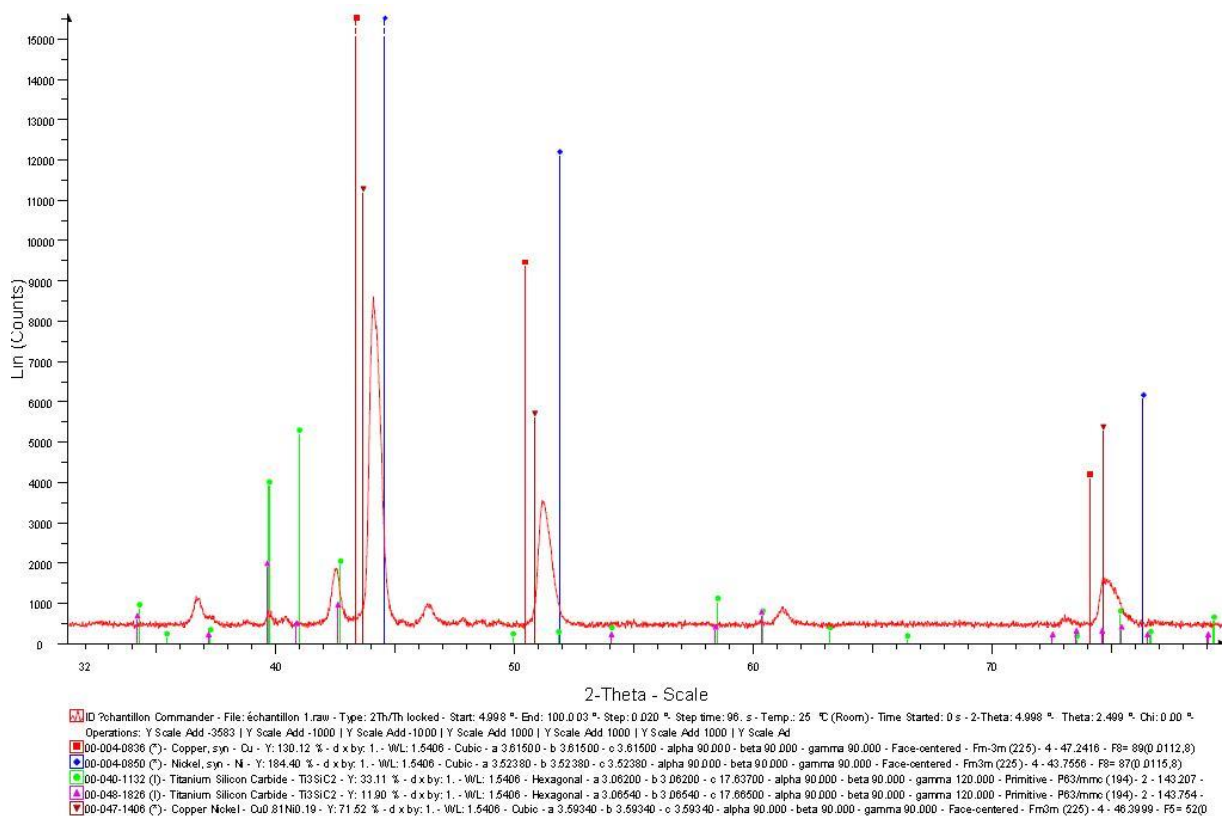


Figure III-6 : Agrandissements des pics de diffraction du composite fritté à 900°C .

III-2/ Observation au microscope électronique balayage (MEB) de la poudre du mélange broyé (Cu-Ni)-Ti₃SiC₂.

Pour mettre en évidence la morphologie des particules du mélange broyé Cu-Ni-Ti₃SiC₂, des observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées. La figure III-7/ montre les micrographies obtenues MEB avec différents grossissements.

La figure III.7.a. montre une vue globale, obtenue en mode électrons secondaires, tandis que la figure III.7.b est un agrandissement réalisé au niveau de la zone encadrée de la figure III.7.a. La figure III.7.c est un agrandissement obtenu sur la particule encadrée de la figure III.7.b.

Ces microstructures mettent en évidence la différence de morphologie des particules métalliques qui apparaissent sphériques et celles de phase MAX de forme polyédrique avec des bords légèrement arrondis. Nous constatons que la quasi-totalité des particules ont des tailles inférieures à 10µm et que les particules ne se sont pas collées les unes aux autres.

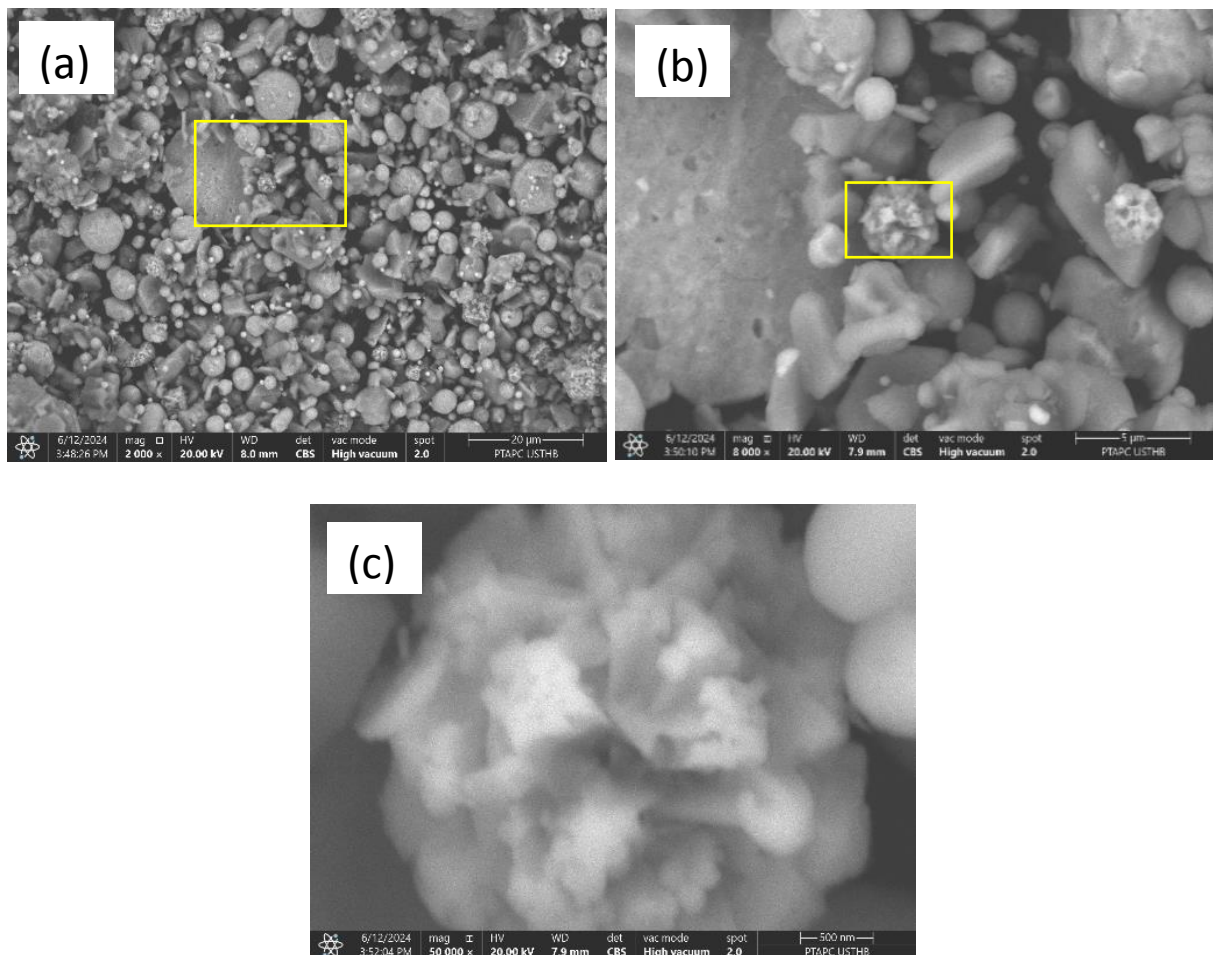


Figure-III-7 : Micrographie MEB à différents grossissements du composite (Cu-Ni) phase MAX Ti₃SiC₂

III-2-1/Microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X caractéristiques EDX-S

Le figure III-8 montre un spectre de microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X caractéristiques (EDX-S) réalisé au niveau de la particule de la figure III-7-c.

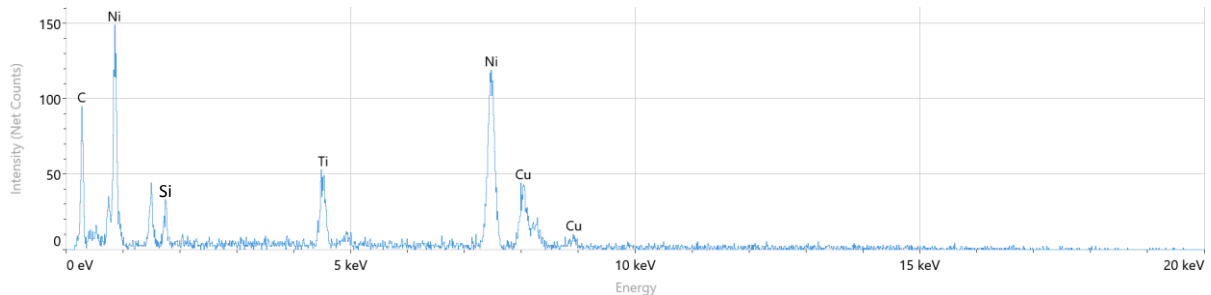


Figure III-8 : Micro-analyse chimique EDX au niveau de la particule de la figure III-7.c.

Pour pouvoir identifier tous les pics d'énergie apparaissant sur le spectre, nous avons répertorié les énergies des rayonnements caractéristiques des éléments chimiques rentrant dans la composition de notre poudre. Ces énergies sont données dans le tableau III.1 ci-dessous.

Tableau III-1 : Pics d'énergie des transitions électroniques dans le C, Si, Ti, Ni et Cu

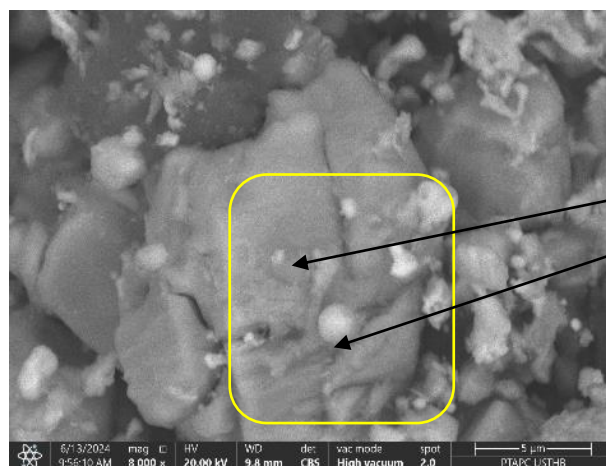
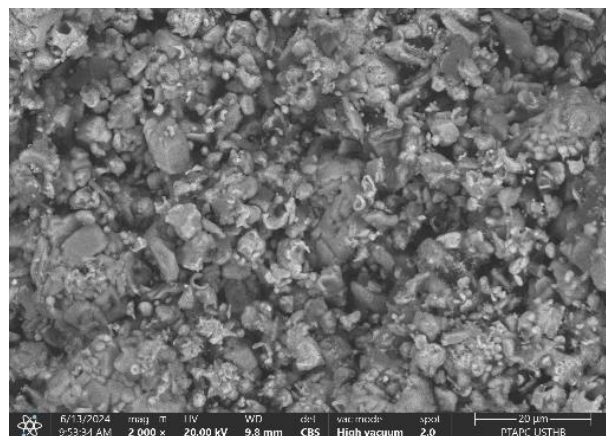
Element	Transition électronique	Energie (keV)
C	k- α	0,277
Si	k- α	1,739
Ti	k- α	4,508
	l- α	0,452
Ni	k- α	7,471
	l- α	0,851
Cu	k- α	8,04
	l- α	0,930

Le spectre EDX enregistré sur la particule met en évidence la présence des éléments C, Ni, Si, Ti et Cu. La présence d'un pic non identifié est probablement due à une contamination de l'échantillon par de l'aluminium (le pic a une énergie de près de 1,5 keV et la k- α de l'aluminium est de 1,48 keV ; nous n'avons pas trouvé dans la table des énergies une valeur plus proche que celle de la k- α de l'Al.).

III-3- Observation au microscope électronique à balayage (MEB) et analyses ponctuelles EDXS du composite (Cu-Ni)-Ti₃SiC₂ fritté à 900°C pendant 2 heures

Les micrographies MEB (Fig. III. 9) réalisées sur la surface du composite Cu-Ni-Ti₃SiC₂ fritté à 900°C pendant 2 heures montrent un aspect poreux du matériau constitué de particules apparemment peu adhérentes les unes aux autres (Fig. III. 9.a).

La figure III.9.b montre une particule de phase MAX Ti₃SiC₂ reconnaissable à sa morphologie nano lamellaire avec des surfaces latérales présentant un aspect feuilleté (voir notamment la zone encadrée).



Aspect feuilleté
des particules

Figure III-9 : Observations au MEB, en mode électrons secondaires du composite fritté à 900°C.

Des pointés d'analyse ont été réalisés au niveau des particules montrées sur la figure III-10. Les résultats obtenus (tableau III.2 et spectre de la figure III.11) rapportent les proportions relatives des éléments au niveau de chaque point. Ainsi, et comme le montrent les valeurs du tableau III.2, nous enregistrons 22,2% en atomes de Cu et 35,8% de carbone. Ce qui laisse penser que

la poire d'interaction est trop volumineuse pour englober des parties étrangères à notre échantillon (pastille carbone du porte échantillon) ou à un défaut de calibrage du spectromètre. Ces résultats confirment toutefois la présence du Ti et du Ni avec des proportions proches de celles attendues.

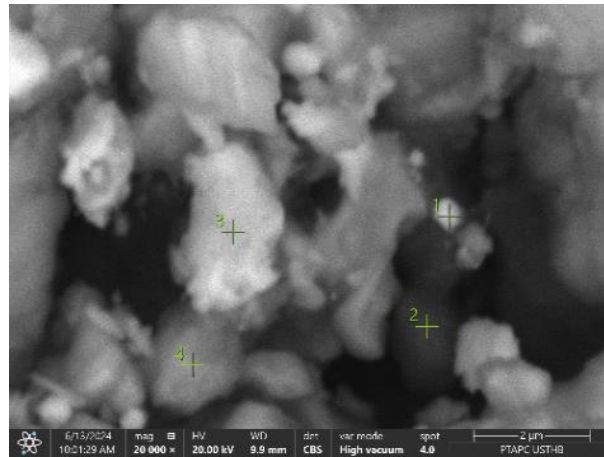


Figure III-10 : Image MEB et pointés EDX au niveau d'une zone du composite fritté à 900°C.

Tableau III-2 : Résultats de microanalyses EDX-S au niveau du point 1.

Element	At. %	Wt. %	Net Counts
C	35.8	15.0	48 358
N	9.6	4.7	14 507
O	21.9	12.2	38 402
Ti	6.4	10.7	103 350
Ni	4.1	8.3	39 050
Cu	22.2	49.1	185 452

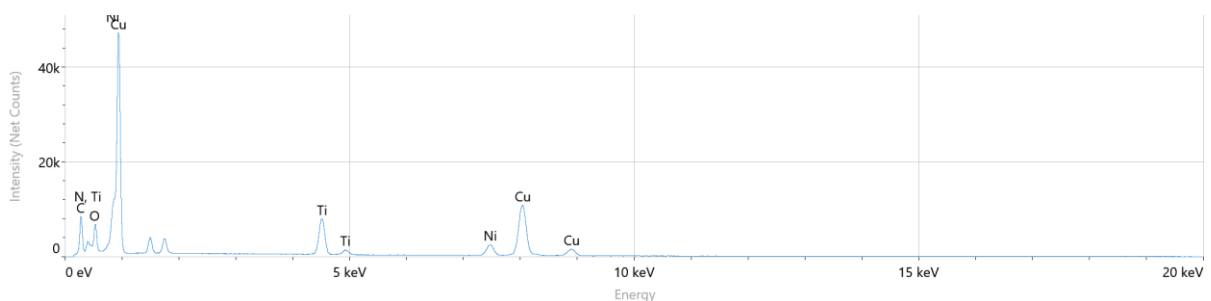
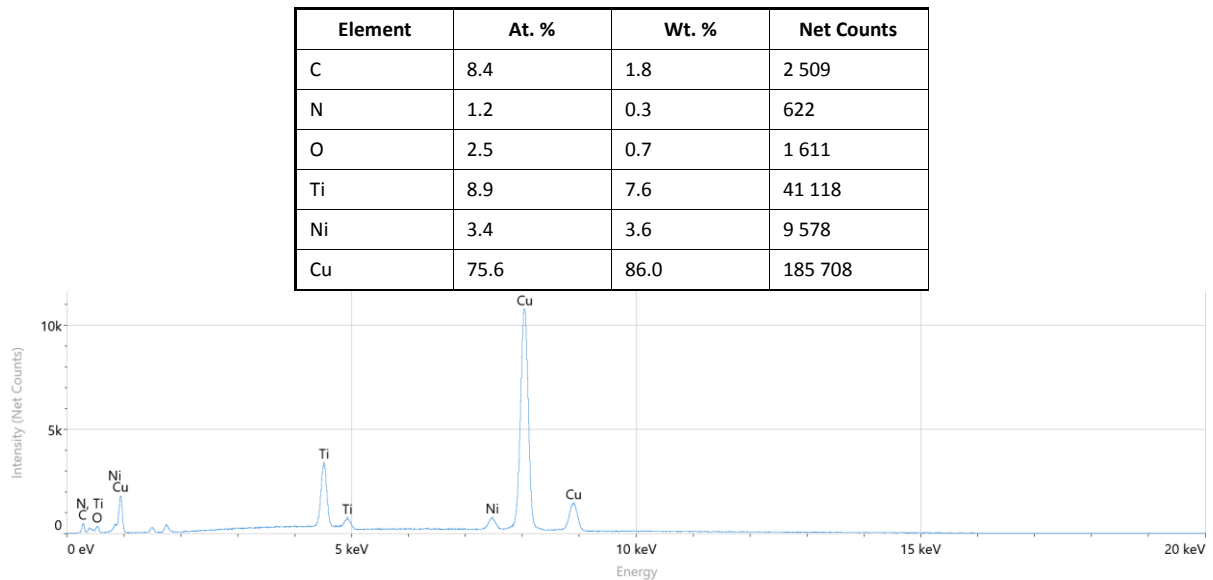
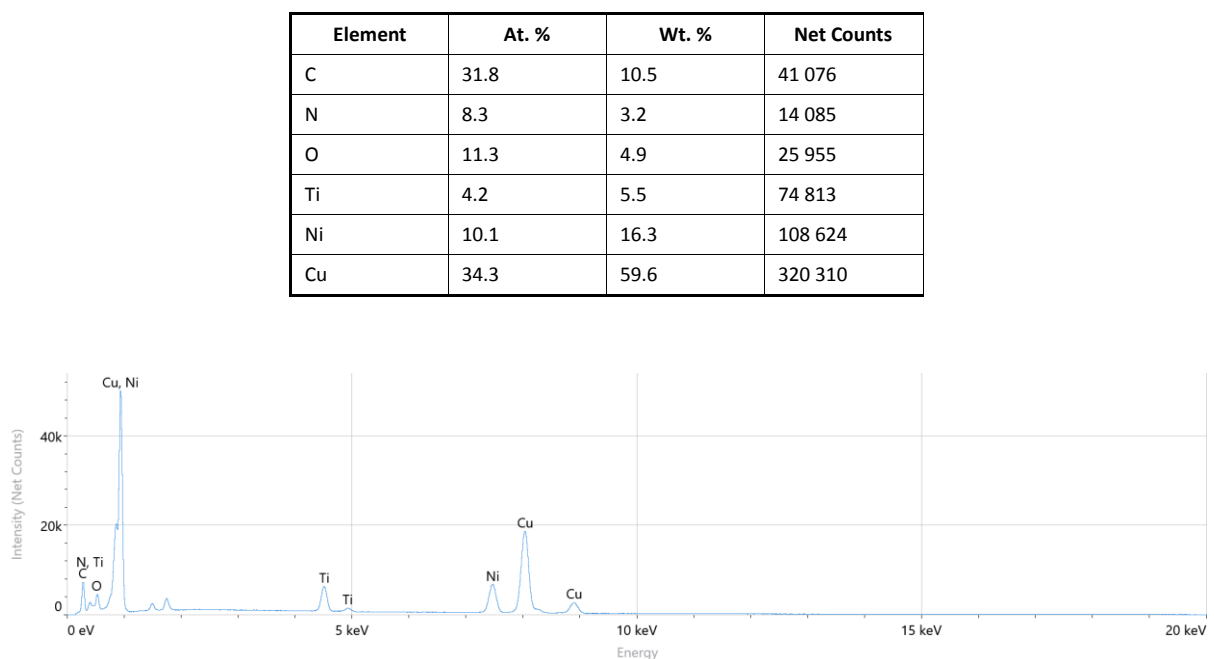


Figure III-11 : Spectre EDX-S obtenu au niveau du point 1 de la micrographie de la figure III.10.

Au niveau du point 2, les résultats (tableau III.3) montrent que c'est le Cu qui est majoritaire (à 75,6%) avec du Ni à 3,4% et la présence des autres éléments Ti, le C et le Si (voir spectre de la figure III.12). Ce qui concorde avec l'hypothèse de la formation d'un alliage Cu-Ni au cours du frittage d'autant plus qu'il est moins probable de voir se former un alliage Cu-Ti au détriment de l'alliage Cu-Ni.

Tableau III-3 : Résultats de microanalyses EDX-S au niveau du point 2.**Figure III-12 : Spectre EDX-S obtenu au niveau du point 2.**

Au point 3, les résultats (tableau III.4) montrent que le Cu et le Ni présentent des proportions de 77.25 et 22,74 % respectivement. Ces valeurs, très voisines de celles de l'alliage $\text{Cu}_{0,81}\text{Ni}_{0,19}$, l'aspect uni du niveau de gris au niveau de la particule et la taille de cette dernière (largement supérieure au volume d'une poire d'interaction dans un tel cas $\sim 1\mu\text{m}^3$) suggèrent la formation de cette solution solide dans le matériau composite

Tableau III-4 : Résultats de microanalyses EDX-S au niveau du point 3.**Figure III-13 : Spectre EDX-S obtenu au niveau du point 3.**

Au point 4, les résultats (tableau III.5) montrent que le rapport Ti/C est de 3/2 (% de Ti = 30,2 et % de C=19,4). En dépit du fait que la précision de l'EDXS pour la quantification du C est moindre, nous pouvons affirmer que ce point est situé dans la phase MAX. La présence de Cu et du Ni, à concurrence de 25,6 et de 15% respectivement traduit le fait que ces deux éléments peuvent interagir avec la phase MAX lors du traitement thermique à 900°C.

Tableau III-5 : Résultats de microanalyses EDX-S au niveau du point 4.

Element	At. %	Wt. %	Net Counts
C	19.4	5.4	6 102
O	9.8	3.6	3 279
Ti	30.2	33.3	118 549
Ni	15.0	20.3	34 606
Cu	25.6	37.4	51 746

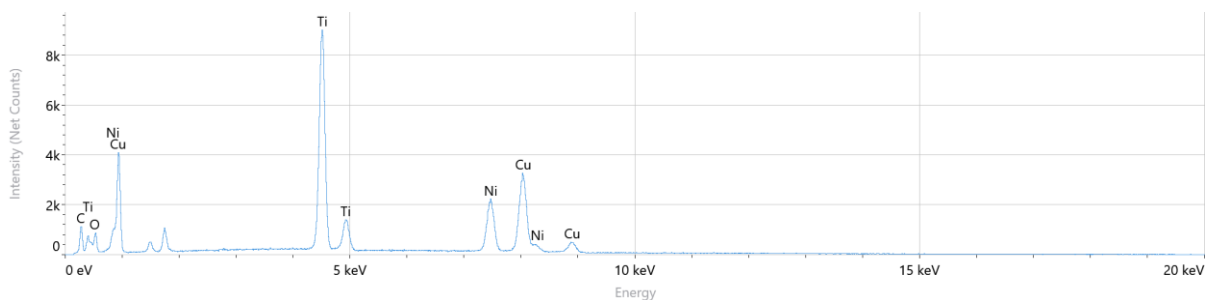


Figure III-14 : Spectre EDX-S obtenu au niveau du point 4.

III-4- Composites (Cu-Ni)-Ti₃SiC₂ frittés à 1000 et à 1100°C pendant 2 heures.

Pour mieux appréhender les interactions entre le Cu-Ni et la phase MAX Ti₃SiC₂, deux autres échantillons verts, compactés comme l'échantillon fritté à 900°C, ont été frittés à 1000°C et à 1100°C, pendant 2 heures, sous atmosphère d'argon dynamique.

Les composites obtenus ont été analysés par DRX en utilisant les mêmes paramètres d'analyse que ceux utilisés pour la poudre broyée et pour le composite fritté à 900°C. Les quatre diffractogrammes obtenus, c'est à dire celui de la poudre broyée et ceux des composites frittés à 900, 1000 et 1100°C, sont superposés à l'aide du logiciel EVA et parcourus pour mieux voir les positions des pics de diffraction. La figure III-15 montre la plage la plus importante des diffractogrammes étalés (agrandis).

Sur cette figure, les diffractogrammes sont représentés en différentes couleurs : le noir (en bas) correspond à celui de la poudre broyée (le même que le (a) de la figure III-5) ; le rouge correspond à celui du composite fritté à 900°C (le même que le (b) de la figure III-5) ; le bleu correspond à celui du composite à 1000°C et le vert (le plus haut) est le diffractogramme du composite fritté à 1100°C.

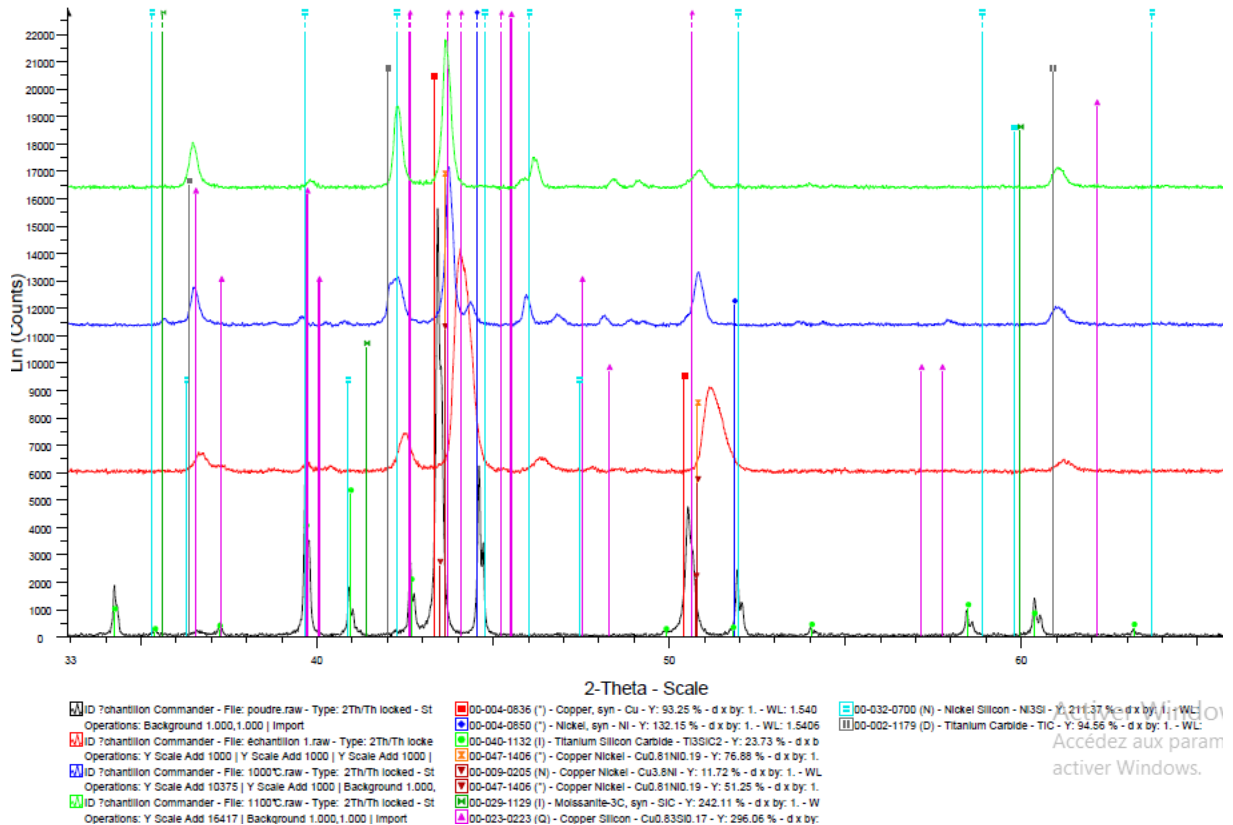


Figure III-15 : Diffractogrammes superposés de la poudre (Cu-Ni)-Ti₃SiC₂ broyée et des composites frittés à 900, 1000 et 1100°C.

Outre les résultats décrits plus haut (relatifs à la poudre broyée et au composite fritté à 900°C), nous constatons une évolution significative des pics de diffraction des échantillons frittés à 1000 et à 1100°C.

III-4-1 Composite (Cu-Ni)-Ti₃SiC₂ fritté à 1000

Ainsi, pour l'échantillon fritté à 1000°C, le premier et important pic de diffraction (à $2\theta=36,44^\circ$) correspond à celui du carbure de titane TiC (JCPDS 02-1179) mais décalé vers les grands angles (le pic théorique est à $36,34^\circ$). Ce résultat est la conséquence du départ des atomes de Si, qui forment des plans intercalés entre les octaédres de TiC pour constituer la phase MAX Ti₃SiC₂, laissant de ce fait le TiC occuper un certain volume dans le matériau. De plus, nous constatons que le 1^{er} pic (à $35,60^\circ$) coïncide avec celui du carbure de silicium SiC-Moissanite-3C (JCPDS 29-1129) laissant penser que du carbone réagit avec le silicium pour former le SiC.

Par ailleurs, le pic de diffraction qui apparaît à $42,1^\circ$ est dédoublé et correspond au siliciure de nickel Ni_3Si (JCPDS 32-0700) et au TiC . Le pic le plus intense (à $43,5^\circ$) pour ce composite (fritté à 1000°C) correspond plutôt au composé $\text{Cu}_{0,81}\text{Ni}_{0,19}$ (JCPDS 47-1406) mais légèrement décalé vers les grands angles. Résultat attribué au défaut de stœchiométrie du mélange de départ et de la différence des rayons atomiques du Ni et du Cu.

Ces résultats laissent penser que la phase MAX Ti_3SiC_2 dans l'échantillon fritté à 1000°C a subi une décomposition (présence de TiC , de Ni_3Si) et que le Cu et Ni ont réagi et formé la solution solide $\text{Cu}_{0,81}\text{Ni}_{0,19}$.

III-4-2 Composite (Cu-Ni)- Ti_3SiC_2 fritté à 1100°C

Avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à 1100°C , les phases $\text{Cu}_{0,81}\text{Ni}_{0,19}$, TiC et Ni_3Si semblent se former et demeurer stables. Un siliciure de cuivre, le $\text{Cu}_{0,83}\text{Si}_{0,17}$ est présent dans l'échantillon, apparemment en faibles quantités. Ces résultats concordent avec ceux obtenus dans le cas de l'échantillon fritté à 1000°C . On peut, de ce fait, attester que la phase MAX Ti_3SiC_2 se décompose en présence d'un mélange Cu-Ni broyé et ce pour des températures de frittage dépassant les 1000°C .

Pour mieux cerner ces résultats, des observations au MEB et analyses EDXS ont été réalisées sur ces deux échantillons.

III-4-3 Observations MEB des composites (Cu-Ni)- Ti_3SiC_2 frittés à 1000 et à 1100°C

La figure III.16 montre des micrographies MEB avec des localisations de pointés d'analyses EDXS réalisées. Sur la figure III.16.b, qui représente un zoom de la zone encadrée en III.16.a., nous constatons la présence d'une particule ayant l'aspect nanolamellaire de la phase MAX. En effet, la morphologie de cette particule laisse penser qu'elle est en forme de feuillets entassés les uns sur les autres pour constituer un bloc de forme polyédrique avec deux plans de semblables aux plans de cisaillement dans un métal. En examinant la micrographie III.16.a., une seule autre particule semble présenter cet aspect. Ce nombre réduit de particules de phase MAX conforte le résultat décrit plus haut.

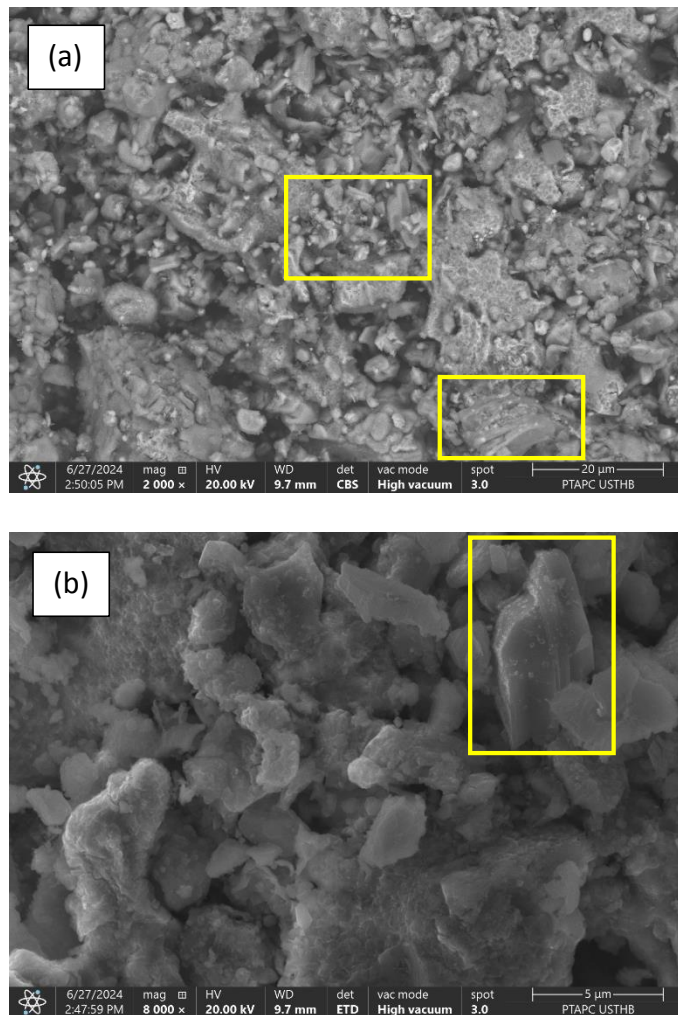


Figure III-16 : Images MEB du composite (Cu-Ni)-Ti₃SiC₂ fritté à 1000°C : en haut (a) une vue globale et, en bas (b) un zoom sur la zone centrale encadrée en (a).

La figure III.17 montre deux images MEB de l'échantillon fritté à 1100°C, la première ((a) : en haut) est obtenue en mode électrons secondaires (mise en évidence de la topographie de l'échantillon) et la deuxième ((b) : en bas) est en mode électrons rétrodiffusés (composition chimique et répartition des phases). Nous constatons que certaines particules, même de petits volumes, présentent un aspect polyédrique laissant penser que la phase MAX Ti₃SiC₂, même si elle se décompose, maintient sa structure nanolamellaire. En mode composition, la différence de contraste de couleur révèle les différentes phases présentes dans l'échantillon. Ainsi, on peut dire que la phase claire de la figure III.17.b représente la solution solide Cu_{0,81}Ni_{0,19} (nombre Z_{moyen} élevé) et que les particules qui semblent y être encastrées sont du TiC (plus sombres, donc à Z_{moyen} moins élevé).

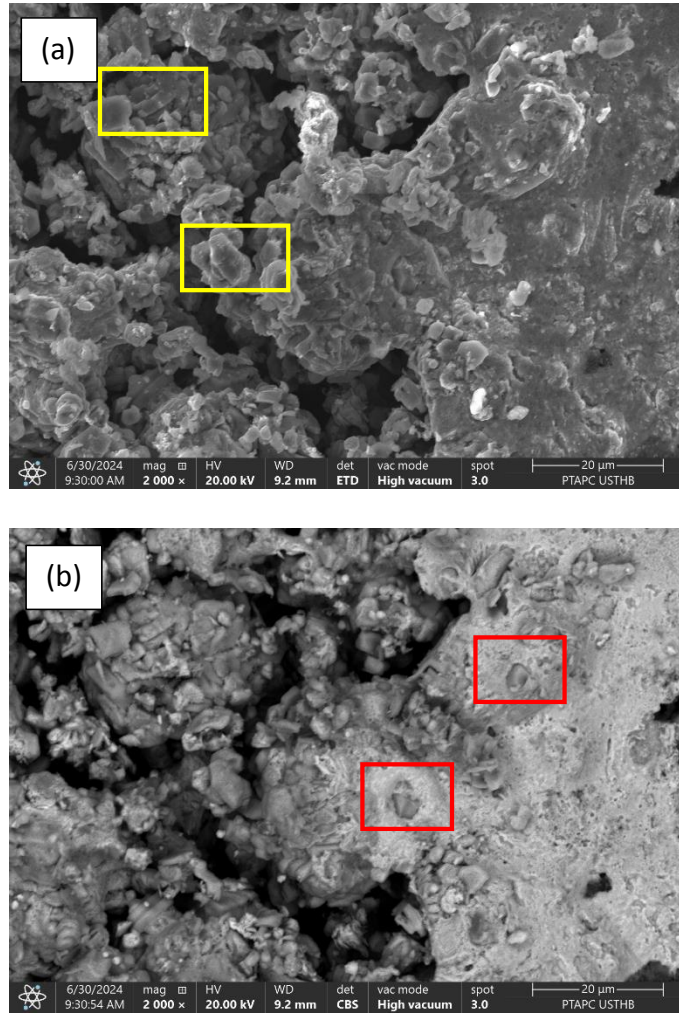


Figure III-17 : Images MEB du composite (Cu-Ni)-Ti₃SiC₂ fritté à 1100°C : en haut (a) une vue en mode électrons secondaires et, en bas (b) la même zone en mode composition.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons élaboré un matériau composite à matrice Cu-Ni et des particules de phase MAX Ti_3SiC_2 par frittage sous atmosphère d'argon et réalisé des caractérisations microstructurales du matériau de départ et du fritté. Ces caractérisations ont consisté en des analyses par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage MEB couplé à la spectrométrie de dispersion en énergie des rayons X caractéristiques EDX-S.

La phase MAX Ti_3SiC_2 , à l'état de poudre, a été ajoutée, à concurrence 60% en volume, à un mélange Cu-25%Ni (% en masse) et broyée dans un broyeur planétaire dans une atmosphère inerte. La poudre obtenue est ensuite compactée à 340MPa et frittée à 900°C sous atmosphère d'argon.

Les résultats des analyses DRX du mélange (Cu-Ni)- Ti_3SiC_2 ont montré le début de formation d'un alliage binaire $Cu_{0,81}Ni_{0,19}$ après un broyage de 2 heures, bien entendu outre la présence du Ni, du Cu et de Ti_3SiC_2 . Les observations MEB et analyses EDXS ont permis de localiser une particule ayant un rapport de composition atomique correspondant à cet alliage.

Après frittage, le Cu et le Ni ont interagit entre eux et ont formé une solution solide de substitution $Cu_{0,81}Ni_{0,19}$ identifiée par DRX et localisée par MEB. En effet, les pics de diffraction du Cu et ceux de Ni ont disparu après frittage pour donner naissance à ceux de $Cu_{0,81}Ni_{0,19}$. L'analyse de nos résultats, notamment la diminution des intensités des pics de diffraction de Ti_3SiC_2 a permis de conclure à une possible réaction entre le Cu/Ni et les particules de Ti_3SiC_2 et à un début d'exfoliation du Si, représentant les plans A de la MAX.

Ces résultats montrent également l'intérêt d'approfondir cette étude en augmentant la température de frittage et en réalisant des caractérisations microstructurales plus affinées.

En perspective, il est donc souhaitable de réaliser des traitements thermiques à 1000 et à 1100°C et/ou en augmentant la durée du traitement.

Références bibliographiques

- [1] J. Manenc “*Structural thermodynamics of alloys*”, ISBN-13 : 978-9027703460, (1973)
- [2] A. Raskin “*Rappels atomistiques, structure des métaux, des alliages et des céramiques*”, Société francophone de biomatériaux dentaires, université médicale virtuelle, (2009)
- [3] <https://www.crain-science.info/aide-memoire-metallurgie-9782100847887-page-135.htm/>
Consulté le 25/03/2024 à 15h
- [4] <https://www.metallerie-chaudronnerie.com/alliages-fer-types-caracteristiques>,
Consulté le 30/05/2024 à 12h45
- [5] <https://initube.es/fr/quest-ce-quun-alliage-concept-types-et-exemples>,
Consulté le 30/05/2024 à 12h45
- [6] <https://www.nagwa.com/fr/explainers/210181727968>,
Consulté le 30/05/2024" à 12h45
- [7] <https://www.orencash.fr/blog/les-differents-alliages-de-lor>,
Consulté le 25/06/2024" à 21h
- [8] H. Nowotony, “*Structurchemie einiger verbindungen der ubergangsmetalle mit den elementten C, Si, Ge*”, Sn, Prog. Solid. State. Chem **5**, 27-70 (1970).
- [9] T. El-Raghy A. T. Procopio and M. W. Barsoum, “*Synthesis of Ti_4AlN_3 and phase equilibria in the Ti-Al-N system*”, Metall. Mater. Trans A **31** (2), 373-378 (2000).
- [10] M.W. Barsoum, and T. El-Raghy, “*Synthesis and characterization of a remarkable ceramic : Ti_3SiC_2* ”, J. Am. Ceram.Soc **79**, 19556 (1996).
- [11] M. W. Barsoum, L. Farber, I. Levin, A. Procopio, T. El-Raghy, and A. Berner, “*High resolution transmission electron microscopy of Ti_4AlN_3 , or Ti_3AlN_2 revisited*”, J. Am. Ceram. Soc **82** (9), 2545-2547 (1999).
- [12] M. W. Barsoum, “*The $M_{n+1}AX_n$ phases : A new class of solids ; Thermodynamically stable nanolaminates*”, Prog. Solide Stata Chem 28, 201-281 (2000).
- [13] <https://fr.slideshare.net/slideshow/les-composites/173370236>,
Consulté le 25/05/2024 à 15h00
- [14] M. Chetitah, R. Addadi, “*Elaboration et caractérisation des nouveaux composites à matrice métallique renforcés avec des particules de phase MAX (Ni / MAX)*”, Mémoire de master, Université de Blida

Références bibliographiques

- [15] M. Nechiche, V. Gauthier-Brunet, V. Mauchamp, A. Joulain, T. Cabioc'h, X. Milhet, P. Chartier, S. Dubois, “*Synthesis and characterization, of a new $(Ti_{1-\epsilon}, Cu_{\epsilon})_3 (Al-Cu)_2 MAX$ phase solid solution*”, Journal of the European Ceramic Society, ECS-10855, page8, (2016)
- [16] Suk-joong L. Kang, “*Densification, grain growth and microstructure*”, e-book Sintering (1St ed.), Elsevier, Butterworth Heinemann, ISBN 0-7506-6385-5, Oxford (2004)
- [17] N. Serkhane, “*Synthèse, caractérisation microstructurale et propriétés mécaniques de composés nano lamellaires de type MA*”, Thèse, Université Tizi ouzou Algérie, (2014)
- [18] <https://Formation.insavalor.fr/module/738/frittage-et-traitements-thermiques-des-métaux-céramiques->
Consulté le 20/05/2024 à 10h30
- [19] V. Mamedov “*Spark Plasma Sintering as advanced PM sintering*”, Powder Metallurgy, 45(4), 322-328, (2002)
- [20] T. El-Raghy. P. Balu & M. W. Barsoum, “*Effect of grain size au Friction and wear behavior of Ti_3SiC_2 wear*” 238,125-130 (2000)
- [21] O. Dezellus, B. Gardiola, J. Andrieux, S. Lay, “*Experimental evidence of copper insertion in crystallographic structure of Ti_3SiC_2 MAX phase*”, Scr. Mater. 10417-20, (2015)

Résumé

Notre travail est consacré à l'élaboration des composites à matrice Cu-Ni renforcée par des nanoparticules de phase MAX Ti_3SiC_2 , la matrice Cu-Ni est constituée d'un mélange de poudres Cu-25%Ni (% en masse) co-broyé pendant 2h au moyen d'un broyeur planétaire. le mélange obtenue Cu-Ni, nous avons ajouté les particules de phase MAX à 60% en volume et homogénéisée grâce à un mélangeur tridimensionnel Le mélange est par la suite été compacté à froid sous 350 MPa. Les pastilles obtenues ont été frittées à 900, 1000 et 1100°C sous atmosphère d'argon les composites élaboré ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse (DRX, MEB).

Mots Clés : alliage, composites, phase MAX, frittage, caractérisation (DRX, MEB)

Abstract

Our work is to the development of Cu-Ni matrix composites reinforced by MAX Ti_3SiC_2 phase nanoparticles, the Cu-Ni matrix is made up of a mixture of Cu-25%Ni powders (% by mass) co-crushed for 2 hours using a planetary mill. the mixture obtained Cu-Ni, we added the MAX phase particles at 60% by volume and homogenized using a three-dimensional mixer. The mixture was subsequently cold compacted at 350 MPa. The pellets obtained were sintered at 900, 1000 and 1100°C under an argon atmosphere. The composites developed were characterized by different analysis techniques (XRD, SEM).

Key words: alloy, composites, MAX phase, sintering, characterization (XRD, SEM)^o