



THESE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur en Génie mécanique

présentée par

Mustapha NECHICHE

Thème

Matériaux réalisés à partir de poudres revêtues :
élaboration, caractérisation et propriétés

dirigée par

Saïd AZEM et Sylvain DUBOIS

JURY

Arezki DJEBBAR	Professeur	Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou	Président
Saïd AZEM	Professeur	Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou	Rapporteur
Sylvain DUBOIS	Professeur	Institut Pprime-Université de Poitiers	Co-rapporteur
Mohamed AZZAZ	Professeur	Université Sciences et Technologies USTHB	Examineur
Kamel TAIBI	Professeur	Université Sciences et Technologies USTHB	Examineur
Véronique GAUTHIER-BRUNET	Maître de Conférences	Institut Pprime-Université de Poitiers	Invitée

Soutenance prévue le 12/05/2016

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	02
----------------------------	----

Première partie : Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Matériaux élaborés à partir de poudres revêtues.....	06
I.1.1. Propriétés mécaniques.....	07
I.1.2. Aptitude à la mise en forme et au frittage.....	07
I.1.3. Propriétés physiques.....	08
I.1.4. Propriétés chimiques.....	08
I.2. Méthodes d'élaboration des poudres revêtues.....	09
I.2.1. Techniques de mise en suspension des poudres.....	09
I.2.2. Traitements thermochimiques.....	11
a- La nitruration.....	12
b- La carburation.....	14
I.2.3. Les méthodes de dépôt par voie humide.....	15
I.2.4. Les méthodes de dépôt par voie sèche.....	17
a- Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	17
b- Les procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	19
I.2.5. Les méthodes de dépôt par action mécanique.....	22
a- Le procédé de mécanofusion.....	22
b- L'hybridizer.....	26
c- L'enrobage par collision magnétiquement assistée (MAIC).....	27
d- Le broyeur thêta.....	28
I.3. Les matériaux composites à matrice métallique et renforts de particules.....	29
I.3.1. Les cermets.....	29
I.3.2. Densification des poudres revêtues pour l'élaboration de cermets.....	29
I.3.3. Les cermets à matrice Ni et renforts en SiC.....	31
a- Le carbure de silicium.....	31

b- Les CMMp à matrice nickel et particules SiC	32
c- Mécanisme de formation de la microstructure à l'interface SiC-Ni	34
I.3.4. Les composites à matrice métallique et particules de phase MAX	37
a- Les phases MAX	37
b- Les propriétés des phases MAX	40
c- Les matériaux composites à base de Ti_3AlC_2 et Cu	41

Deuxième partie : Elaboration de matériaux à partir de particules revêtues et caractérisation microstructurale

Chapitre II : Procédures expérimentales

II.1. Méthodes d'élaboration des particules composites : cas de SiC/Ni et Ti_3AlC_2/Cu	43
II. 1. 1. Elaboration de particules revêtues SiC/Ni par mécanofusion	43
II. 1. 1. 1. Description de l'installation de mécanofusion	43
II. 1. 1. 2. Mise en œuvre du procédé	45
II. 1. 2. Elaboration de particules composites Ti_3AlC_2-Cu par cobroyage de poudres	47
II. 1. 2. 1. Synthèse de la phase MAX Ti_3AlC_2 par frittage naturel	47
II. 1. 2. 2. Co-broyage des poudres Ti_3AlC_2-Cu	48
II. 1. 3. Densification des poudres composites	49
II. 1. 3. 1. Frittage naturel	49
II. 1. 3. 2. Frittage sous pression par compression isostatique à chaud	50
II. 2. Techniques de caractérisation	53
II. 2. 1. La Granulométrie laser	53
II. 2. 2. La diffraction des rayons X	54
II. 2. 3. La microscopie électronique a balayage (MEB) couplée a l'analyse par spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDXS)	55
II. 2. 4. La microscopie électronique a balayage (MEB) haute résolution couplée aux analyses EDXS et WDS	56
II. 2. 4. 1. Le MEB analytique haute résolution couple a l'analyse EDXS	57
II. 2. 4. 2. La microanalyse par spectrométrie de rayons X a dispersion de longueur d'onde (WDS)	58
II. 2. 4. 3. Préparation des échantillons pour les observations au MEB et analyses EDXS et WDS	58

II. 2. 5. La microscopie électronique en transmission (MET) couplée a la spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS)	59
II. 2. 5. 1. La microscopie électronique en transmission (MET)	59
II. 2. 5. 2. La spectrométrie de pertes d'énergie des électrons (EELS)	61
II. 2. 5. 3. Préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission (MET) couplée aux spectrométries EDXS et EELS.....	62

Chapitre III : Elaboration et densification de particules de SiC revêtues de Ni

III. 1. Elaboration de particules de SiC revêtues de Ni par le procédé de mécanofusion.....	64
III. 1. 1. Caractérisation microstructurale des particules initiales.....	64
III. 1. 2. Caractérisation microstructurale des particules de SiC prétraitées.....	64
III. 1. 2. 1. Objectif et conditions du prétraitement de mécanofusion.....	66
III. 1. 2. 2. Observations MEB et analyses granulométriques des poudres pretraitees.....	66
III. 1. 3. Caractérisation microstructurale des poudres de SiC revêtues de Ni : étude de l'influence des différents paramètres de mécanofusion.....	68
III. 1. 3. 1. Influence de la durée de traitement et de la dimension de l'entrefer pour une vitesse de rotation de 1300 tr.min ⁻¹	68
III. 1. 3. 2. Influence de la vitesse de rotation de la chambre et de la dimension de l'entrefer pour une durée de 8h.....	69
III. 1. 3. 3. Influence de la duree de traitement pour une vitesse de rotation de 1700 tr.min ⁻¹ et un entrefer marteaux-paroi de 2mm.....	70
III. 1. 3. 4. Caractérisation des particules revêtues dans les conditions optimales.....	72
III. 2. Caractérisation microstructurale des composites SiC-Ni élaborées après densification de la poudre revêtue.....	75
III. 2. 1. Cas du frittage naturel des particules revêtues SiC-Ni.....	75
III. 2. 2. Frittage par compression isostatique a chaud.....	77
III. 2. 2. 1. Echantillon HIP 1.....	78
III. 2. 2. 2. Echantillon HIP 2.....	80
III. 2. 2. 3. Caractérisation de l'échantillon HIP 1 par MEB haute résolution et analyses WDS.....	81
III. 2. 2. 4. Mécanisme de formation de la microstructure dans l'échantillon.....	86
III. 2. 2. 5. Conclusion.....	90

Chapitre IV : Elaboration d'un composite à matrice Cu et particules de renfort en phase MAX Ti_3AlC_2

IV. 1. Elaboration et caractérisation d'une poudre de phase MAX Ti_3AlC_2	92
IV. 1. 1. Protocole de synthèse de la phase MAX Ti_3AlC_2	92
IV. 1. 2. Caractérisation par DRX et par MEB.....	92
IV. 1. 3. Analyse granulométrique de la poudre de Ti_3AlC_2	94
IV. 2. Elaboration et caractérisation de particules composites Ti_3AlC_2 -Cu.....	94
IV. 2. 1. Mécanofusion.....	94
IV. 2. 1. 1. La poudre de cuivre utilisée.....	94
IV. 2. 1. 2. Prétraitement des particules de Ti_3AlC_2	94
IV. 2. 1. 3. Mécanofusion des mélanges Ti_3AlC_2 -Cu.....	98
IV. 2. 2. Le broyage à haute énergie.....	101
VI.2.2.1. Protocole.....	101
VI.2.2.2. Caractérisation par MEB et par DRX.....	101
IV. 2. 3. Conclusion.....	103
IV. 1. Elaboration d'un CMMp à partir d'agrégats composites Ti_3AlC_2 -Cu obtenus par broyage à haute énergie.....	104
IV. 3. 1. Conditions de frittage du composite Ti_3AlC_2 -Cu.....	103
IV. 3. 2. Mise en évidence d'une nouvelle solution solide de phase MAX :	
$[Ti_{(1-x)}Cu_x]_{(n+1)}[Al_yCu_{(1-y)}]C_n$	104
IV. 3. 2. 1. Caractérisation par DRX et calcul du paramètre de maille par affinement Rietveld.....	105
IV. 3. 2. 2. Caractérisation par MEB-FEG et analyses par EDXS et par WDS.....	107
IV. 3. 2. 3. Caractérisation par MET et analyse chimique par EDXS.....	110
IV. 3. 2. 4. Caractérisation par Spectrométrie de pertes d'énergie des électrons (EELS).....	114
IV. 3. 2. 5. Discussion des résultats et conclusion.....	116
 Conclusion générale.....	 118
 Références bibliographique.....	 120

Introduction générale

Introduction générale

La métallurgie des poudres regroupe l'ensemble des techniques d'élaboration de matériaux massifs à partir de poudres métalliques et/ou céramiques et de synthèse de ces dernières. Elle est aussi ancienne que l'art de la poterie mais reste sans cesse en développement pour devenir, aujourd'hui, une technique de choix pour l'élaboration de matériaux aux hautes performances mécaniques et physico-chimiques.

L'amélioration de ces performances est possible en optimisant les processus d'élaboration et en modifiant l'état initial des mélanges. Ainsi, l'utilisation de particules revêtues comme matière première permet d'améliorer considérablement les propriétés du matériau élaboré en ce sens que les caractéristiques mécaniques et physico-chimiques seront combinées à l'échelle des particules. Les particules revêtues semblent donc adaptées pour le cas des composites à matrice métallique et renfort de particules céramiques, matériaux qui combinent la ductilité du métal et la grande rigidité de la céramique. Le matériau de revêtement, un métal ou alliage métallique, constitue une matrice continue dans laquelle les particules de renfort présentent une excellente distribution dans le volume. Ce qui permet une bonne distribution des contraintes lors du fonctionnement, d'où une nette amélioration des propriétés mécaniques et physico-chimiques du matériau.

Par ailleurs, le revêtement des particules céramiques facilite la densification vu l'absence de contacts céramique-céramique. De plus, dans le cas où des constituants doivent interagir pendant le frittage pour former de nouvelles phases, les mécanismes réactionnels peuvent être optimisés plus facilement.

L'élaboration de particules revêtues peut être réalisée par voie « sèche » ou par voie « humide ». Parmi les procédés en voie sèche, la mécanofusion est une technique permettant de fusionner les constituants pulvérulents en provoquant l'adhésion de l'un sur l'autre pour obtenir des particules revêtues. Issue des techniques de broyage, son principe consiste à mettre en rotation rapide les particules à revêtir et les forcer de passer à travers un entrefer étroit (et ajustable) où elles vont subir de fortes contraintes de compression et cisaillement.

L'ajout de particules de revêtement, généralement de plus faibles tailles, permet de les faire adhérer et les coller sur la surface des particules hôtes. Ce qui permet d'obtenir un revêtement dont l'adhérence, la texture et l'épaisseur dépendent de la nature des matériaux en présence et des conditions opératoires.

L'objectif de ce travail est l'élaboration de poudres composites, sous forme de particules revêtues, leur densification et leur caractérisation microstructurale. Nous avons choisi d'étudier deux types de matériaux composites à matrice métallique : le premier est à matrice nickel (Ni) et particules de carbure de silicium (SiC) tandis que le deuxième est à matrice cuivre (Cu) et particules de phase MAX Ti_3AlC_2 .

Dans le premier cas, il s'agit d'élaborer un matériau aux propriétés mécaniques élevées : le carbure de silicium étant une céramique très dure, rigide et réfractaire ; la matrice Ni ayant de bonnes propriétés mécaniques et physico-chimiques (réfractaire et bonne tenue à l'oxydation).

Pour ce matériau, la première étape du travail consiste en l'enrobage de particules commerciales de SiC par du Ni en utilisant le procédé de mécanofusion. Il est question de déterminer les paramètres optimaux de mécanofusion permettant de réaliser un revêtement total des particules SiC par le Ni. Ces particules seront ensuite densifiées par compression isostatique à chaud pour obtenir un matériau massif, lequel sera caractérisé du point de vue de la microstructure.

Dans le deuxième cas, le matériau d'étude est un composite à matrice cuivre (Cu) et particules de phase MAX Ti_3AlC_2 . Il est question d'élaborer le composite massif à partir de particules revêtues/composites obtenues par broyage mécanique.

Le manuscrit de thèse est présenté en deux parties : une revue bibliographique regroupée dans le chapitre 1 et la partie élaboration et caractérisation des matériaux Ni/SiC et Cu/ Ti_3AlC_2 à partir de particules revêtues / composites.

Dans le chapitre 1, nous dressons un état de l'art sur l'élaboration de matériaux à partir de particules revêtues, les techniques de revêtement des poudres en voie sèche et en voie humide ainsi que les principaux systèmes étudiés. Nous nous intéressons particulièrement aux cas des composites à renforts SiC et matrice Ni et aux composites à base de phase MAX Ti_3AlC_2 . Cette phase Ti_3AlC_2 , membre d'une famille de matériaux aux caractéristiques

intermédiaires entre celles des céramiques et des métaux est présentée en fin de chapitre.

Le chapitre 2 est consacré à la présentation des techniques et procédures expérimentales utilisées. En premier lieu, nous décrivons le réacteur de mécanofusion utilisé, le broyage à haute énergie, la densification par compression isostatique à chaud (CIC ou HIP pour *Hot Isostatic Pressing*) et le frittage naturel. Ensuite, les techniques de caractérisation par diffraction des rayons X (DRX), par microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que par microscopie électronique en transmission (MET) sont présentées. Les différents modes d'analyse et techniques de spectrométrie (EDXS, WDS, EELS) associées au MEB et MET sont également exposées.

Dans le chapitre 3, nous présentons les résultats relatifs à l'élaboration et la caractérisation d'un composite SiC-Ni élaboré à partir de particules revêtues. Dans une première étape, les résultats de recherche des paramètres optimaux de mécanofusion du système SiC/Ni sont présentés. La deuxième étape consiste en la densification et caractérisation du matériau. Les résultats de caractérisations microstructurales, leur interprétation et discussion en comparaison aux données de la littérature sont discutés. Un mécanisme de formation de la microstructure typique de ce matériau est exposé.

Le chapitre 4 est consacré au système Cu- Ti_3AlC_2 . Ce chapitre comprend, dans sa première partie, le résultat de la synthèse et de la caractérisation de la phase MAX Ti_3AlC_2 . Dans la deuxième étape, les résultats des traitements par mécanofusion et par broyage sont rapportés. Ensuite, les résultats des caractérisations microstructurales par DRX, MEB-EDXS-WDS et par MET-EDXS, MET-EELS du matériau fritté sont exposés et discutés.

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

Première partie :
Etude bibliographique

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Matériaux élaborés à partir de poudres revêtues

Une poudre revêtue est constituée de particules d'un matériau A enrobées d'un autre matériau B. Le revêtement peut être partiel ou total. Dans le deuxième cas, les particules A sont totalement isolées les unes des autres par la matière B. Ainsi, une poudre revêtue est un matériau composite à l'état pulvérulent.

De ce fait, l'utilisation de poudres revêtues comme matières premières permet d'élaborer des matériaux aux propriétés bien meilleures que celles des matériaux équivalents réalisés à partir de simples mélanges. En effet, l'enrobage des particules permet une meilleure homogénéité de répartition des constituants puisque le rapport massique ou volumique est réalisé, en principe, au niveau de chaque particule ; surtout si le matériau d'addition est en faible proportion. Ce qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau densifié grâce à une meilleure isotropie de distribution des contraintes réduisant ainsi la probabilité de présence de zones aux fortes concentrations de contraintes.

Etant donné que le matériau d'enrobage est souvent moins réfractaire que celui des particules hôtes, les processus de mise en forme et mécanismes diffusionnels et réactionnels au cours de la densification se trouvent favorisés. Dans certains cas, l'enrobage peut se limiter à une couche très fine dont la fonction essentielle est de provoquer une activation du frittage (cas des poudres hautement réfractaires).

Il est également possible de recourir à l'enrobage des poudres pour améliorer, combiner et optimiser les propriétés physiques et chimiques du matériau densifié. On peut ainsi envisager l'élaboration de particules à gradient de fonction.

I.1. 1. Propriétés mécaniques

Fernandes et al. [FER 09] ont élaboré des matériaux durs à partir de poudre de carbure de tungstène WC enrobée d'aciers inox (à base de Fe-Cr-Ni) par pulvérisation. Les résultats de caractérisations mécaniques ont montré que ces cermets présentent de bons compromis entre la dureté et la ténacité comparativement aux valeurs obtenues pour les matériaux équivalents élaborés par la méthode classique. Cette amélioration du comportement mécanique est attribuée à la formation et à la bonne répartition de la phase η , favorisées par l'enrobage des particules WC par l'acier inox et l'homogénéité de distribution des éléments Fe, Ni et Cr autour du WC. Les particules WC dans ce cas étant toujours séparées les unes des autres par la phase continue qui constitue la matrice. Moustafa et al. [MOU 11] ont réalisé une étude comparative de cermets à base de WC enrobé de Ni ou de Co par un procédé électrolytique et de leurs équivalents élaborés par simples mélanges des constituants. Les valeurs de la dureté (HV) et de la contrainte de rupture transverse (en N/mm²) des matériaux réalisés à partir des particules revêtues sont également supérieures à celles des matériaux équivalents obtenus par simple mélange et ce pour toutes les températures de frittage étudiées.

I.1. 2. Aptitude à la mise en forme et au frittage

Outre l'accroissement des principales propriétés mécaniques, le revêtement des particules maximise les interfaces entre les constituants A et B et peut favoriser les processus régissant la mise en forme et les mécanismes de frittage. Ainsi, Fernandes et al. [FER 03, FER 04] ont montré que les propriétés de mise en forme et de frittage, à savoir le facteur d'écoulement, la compressibilité et le taux de densification pour un mélange WC-acier est accru dans le cas où les particules WC sont enrobées d'acier. Cette amélioration des propriétés de mise en forme est également mise en évidence dans le cas d'une poudre enrobée WC-(Fe/Ni/Cr) [FER 06]. S. Bucher [BUC 07] a montré que le frittage de poudres revêtues WC-Co, W-Cu et W-Ag permet d'aboutir à des matériaux plus denses, des retraits isotropes et des microstructures plus homogènes que ce qui est observé dans le cas de simples mélanges. Dans cet ordre d'idées, Randall M. German [GER 05] souligne la possibilité de recourir à l'enrobage de particules dures par une phase constituant la matrice d'un cermet afin d'optimiser le processus de densification. Dans le cas de l'étude citée dans le paragraphe précédent [MOU 11], la densité relative des frittés atteint 98,15% et 96,30%, respectivement pour les mélanges WC-Co et WC-Ni à base de particules revêtues

frittés à 1500°C, alors qu'elles ne sont que de 92,96% et 91,06% pour les matériaux équivalents obtenus par simple mélange. D'autres caractéristiques de mise en forme, telles que la coulabilité et la compressibilité, peuvent être améliorées par revêtement qui modifie la surface extérieure des particules.

I.1. 3. Propriétés physiques

La conductivité électrique et les propriétés magnétiques (saturation magnétique B_s et la force coercitive H_c) des cermets élaborés par Moustafa et al. [MOU 11] à partir de poudres revêtues WC-Co et WC-Ni, frittés à 1450°C, sont supérieures à celles des matériaux équivalents réalisés par simple mélange des poudres. La conductivité thermique, le coefficient d'expansion thermique et la conductivité électrique de composites élaborés à partir de particules revêtues W-Cu (20% en masse de Cu) sont améliorées par rapport à celles de matériaux équivalents [CHE 16]. Ces résultats sont expliqués par la présence du Cu tout autour des particules de W favorisant ainsi le transfert électronique dans le matériau. Cette configuration favorise aussi une bonne répartition des contraintes à l'interface Cu-W, d'où une amélioration des propriétés mécaniques. La conductivité électrique est améliorée par le revêtement simultané du dioxyde de cérium CeO_2 nanométrique et du W par le Cu, suivi d'un frittage en phase liquide à 1300°C sous atmosphère réductrice [LU 15].

I.1. 4. Propriétés chimiques

Dans bien des cas, le revêtement des matériaux massifs sert à limiter leur réactivité avec le milieu extérieur. Le revêtement des particules de poudres métalliques par un matériau plus résistant à l'oxydation permettrait donc d'élaborer un matériau dense protégé à cœur puisque tous les grains seront protégés par ce revêtement. Cette idée est à la base de la thèse de F. Jay [JAY 08] qui a élaboré des particules de fer revêtues d'alumine ou d'aluminium et mené une étude comparative de leur comportement à l'oxydation à haute température. Les résultats ont montré que le revêtement en Al, surmontée d'une couche d'alumine métastable, protège les particules de fer de l'oxydation. Les matériaux massifs, densifiés par compression isostatique à chaud, présentent de meilleures tenues à l'oxydation à chaud suite à la formation de l'hercynite $FeAl_2O_4$ par transformation de l'alumine. Les matériaux massifs ayant conservé, après

frittage, des microstructures de particules revêtues sont protégés à cœur contre l'oxydation [JAY 08].

La couche de revêtement peut également jouer le rôle d'une barrière de diffusion et/ou réagir avec les particules hôtes pour en former une et protéger le matériau dense à cœur [BER15, KIM 16, HAY 04]. Il est également fait appel à l'enrobage des particules pour obtenir des composites à multi-phases en réalisant des revêtements en multicouches sur les particules [TAN 94, PFE 01]. Une fonctionnalisation des revêtements des particules et le contrôle de leur réactivité sont également possibles [HUA 15, WAN 15]. Ce type de traitement des poudres est très répandu dans les industries agroalimentaire et pharmaceutique [MUL 11].

1.2. Méthodes d'élaboration des poudres revêtues

Les méthodes de revêtement des poudres sont nombreuses et variées. On peut les classer en deux grandes catégories : les méthodes par modifications de surface et les méthodes par dépôt.

La première catégorie englobe tous les procédés permettant de modifier la composition chimique à la surface des particules sur une épaisseur plus ou moins élevée. Ces procédés sont désignés par traitements thermochimiques. Leur principe est le même que celui des traitements des matériaux massifs. La seule différence réside dans la mise en suspension des particules afin que la totalité de leur surface soit accessible au traitement.

La deuxième catégorie regroupe les techniques permettant de réaliser une ou plusieurs couches de matériaux de revêtement sur les surfaces des particules. Ces procédés sont réalisés de trois manières : par voie humide, par voie sèche ou par action mécanique. Dans le cas de l'enrobage par voie humide ou par voie sèche, les particules sont nécessairement mises en suspension par diverses techniques [JAY 08].

1.2.1. Techniques de mise en suspension des poudres

Pour que le revêtement soit optimal, les surfaces des particules doivent rester accessibles au matériau de revêtement pendant le traitement. En plus du

système d'enrobage, un système synchronisé pour la mise en suspension est donc nécessaire.

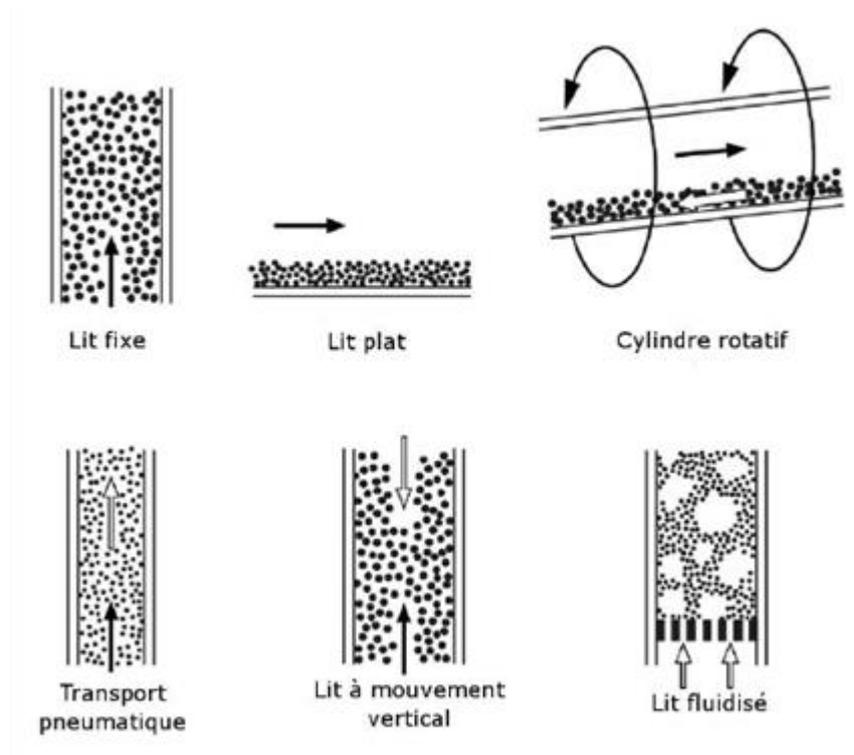
Dans le cas de l'enrobage par voie humide, la mise en suspension des particules solides dans le liquide est assurée par agitation mécanique du mélange média liquide-particules solides, soit au moyen d'un agitateur magnétique ou par brassage à l'aide de pales mises en rotation par un moteur.

Dans le cas de l'enrobage par voie sèche, les particules de poudre sont mises en mouvement aléatoire permanent dans un milieu gazeux, souvent porteur de l'agent permettant la réalisation du revêtement. L'espace entre les particules doit rester suffisant pour que leurs surfaces soient accessibles à l'agent de revêtement.

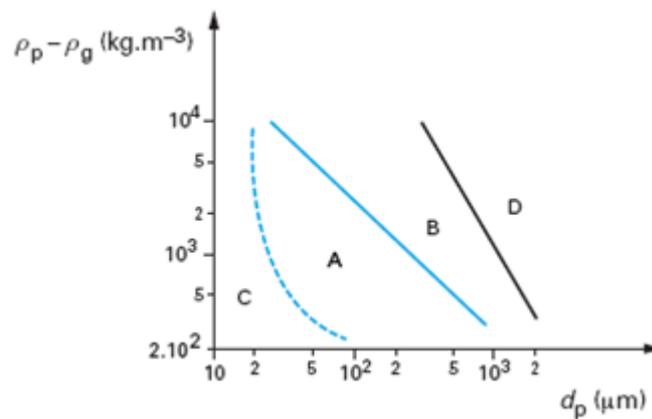
Les techniques les plus répandues sont au nombre de six, schématisées sur la figure I.1 :

- Le lit fixe
- Le lit plat
- Le cylindre rotatif
- Le transport pneumatique
- Le lit à mouvement vertical
- Le lit fluidisé.

Pour son efficacité, la technique du lit fluidisé est la plus utilisée. Elle consiste en la mise en suspension des particules solide par un flux gazeux de débit suffisant. Les caractéristiques des particules (tailles, densité, morphologie et propension à l'agrégation, etc.), la nature et le débit du flux gazeux sont les paramètres déterminants pour le fonctionnement de ce procédé [AIC 09, JAY 08]. Il est toutefois difficile de déterminer toutes les conditions pour lesquelles les particules seront parfaitement fluidisées. Geldart [GEL 73] classe les particules selon leur taille et la différence de densité entre particules et gaz porteur (Fig. I.2). Quatre catégories de particules sont recensées : les particules des groupes A et B, proches de la droite représentée en bleu sont facilement fluidisables tandis que celles des groupes C et D le sont difficilement. Pour le groupe C, la faible taille des particules fait que les forces électrostatiques entre particules favorisent leur agglomération. Pour les particules du groupe D, c'est plutôt leur volume élevée et /ou leur importante densité qui les rend difficiles à fluidiser.



- Figure I.1 : Procédés de mise en suspension des poudres pour opérations de revêtement [VAH 06].



- Figure I.2 : Classification des particules selon Geldart [GEL 73].

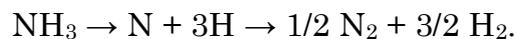
I.2.2. Traitements thermochimiques

Les traitements thermochimiques consistent en des traitements thermiques permettant l'enrichissement de la surface des matériaux, à une profondeur plus ou moins élevée, essentiellement en azote ou en carbone. Dans le cas où l'élément introduit à la surface du matériau est l'azote, ces traitements sont dits de nitruration. Pour le carbone, on parle de carburation ou cémentation

vu que ces traitements sont souvent effectués sur les aciers qui voient leur surface s'enrichir en cémentite Fe_3C . La carbonituration désigne le traitement mettant en jeu les deux éléments, également utilisée dans l'élaboration des aciers frittés [EUD 01].

a- La nitruration

La nitruration se produit par diffusion de l'azote à l'état atomique obtenu par dissociation d'un gaz porteur, généralement l'ammoniac NH_3 . Cette opération doit être menée à des températures permettant une dissociation optimale de l'ammoniac qui dégage l'azote atomique à partir de $500^\circ C$ mais qui se recombine rapidement en azote moléculaire N_2 selon la réaction suivante si la température est élevée :



L'azote atomique généré s'adsorbe d'abord à la surface du matériau puis diffuse. L'azote moléculaire ne participe pas au processus tandis que l'hydrogène participe et favorise le mécanisme de nitruration en rendant le métal plus réactif. Ainsi, l'efficacité du traitement dépend du taux de dissociation de l'ammoniac qui est fonction de la température de traitement. Dans le cas des aciers, les traitements sont efficaces pour des températures de $550^\circ C$ à $600^\circ C$ pour quelques dizaines d'heures [JAY 08].

Dans le cas des aciers, la nitruration provoque des transformations de phases dues au développement de couches de nitrure de fer, appelées couches de combinaison, formées à la surface et qui constituent le point de départ à la diffusion de l'azote dans le fer.

Les phases ainsi formées confèrent au matériau traité un gradient de dureté en surface et autres propriétés associées (comportement à l'usure et au grippage) et une meilleure résistance à la corrosion par modification de la composition chimique en surface.

La nitruration présente des avantages tels que :

- Températures de traitement relativement basses ($500-700^\circ C$),
- Profondeur de la couche traitée variable et contrôlable,
- Couches traitées fortement adhérentes au substrat
- Conditions applicables même aux matériaux pulvérulents

Les inconvénients des procédés de nitruration sont essentiellement liés à :

- Temps de traitement parfois longs,
- Faible résistance au choc de la couche traitée et possible fissuration de la couche de nitrure,
- Coût élevé des installations de traitement.

Le procédé de nitruration a été utilisé pour la synthèse de plusieurs types de particules nitrurées.

Dans le but de mieux cerner l'interaction entre l'azote et le titane Ti- α à haute température, Bars et al. [BAR 77] ont étudié la nitruration du titane à différentes températures. Les résultats de cette étude montrent que, pour une température T comprise entre 1230 °C et 1500 °C, le gain en masse Δm des échantillons de Ti, caractéristique de l'avancement de la réaction de nitruration, varie avec le temps selon l'expression

$$(\Delta m)^2 = K t$$

Où K est une constante de vitesse et t le temps. Le coefficient K suit une loi de variation en fonction de la température du type loi d'Arrhénius dont l'expression est :

$$K = 1,15 \cdot 10^6 \exp(-66000/RT)$$

Où R est la constante des gaz parfaits et T la température absolue. Cette étude a précisé davantage les domaines d'existence des différents nitrures de titane et permis le calcul des coefficients de diffusion à différentes températures.

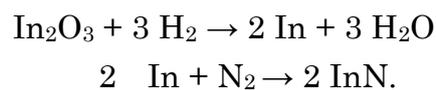
Des particules de fer nitrurées ont été élaborées par l'entreprise LIFCO Industries par traitement en lit fluidisé à 550°C pendant 6 heures en utilisant l'ammoniac comme agent réactif et l'azote comme gaz porteur [IAC 02]. Au cours du traitement, deux nitrures ont été formés : Fe_{2,3}N et Fe₄N. Ces particules ont été densifiées par compression isostatique à chaud à 1200°C, pendant 1 heure, sous une pression de 2000 bars. Le matériau obtenu présente une limite élastique de 150 MPa alors qu'elle n'est que de 80 MPa pour un matériau élaboré à base de particules de fer pur.

Mishra et al. [MIS 01] ont montré que la nitruration de particules d'acier à faible teneur en carbone permet d'augmenter leur microdureté de trois fois par

formation de nitrures de fer. Dans le cas des aciers austénitiques, ce durcissement est associé à la précipitation de nitrures de chrome. Ce qui peut affecter légèrement la tenue de l'acier à l'oxydation suite à l'appauvrissement en Cr près de la surface. L'utilisation d'autres procédés de nitruration tels que la nitruration par plasma, la nitruration par laser et par les méthodes d'implantation à haute température permet de limiter les phénomènes de précipitation [SUN 99, STR 01, SCH 02]. La nitruration par plasma a été étudiée dans le cas d'un acier inox de type 316L par Stinville [STI 06] qui a dressé un diagramme de courbes du paramètre de maille, des concentrations en azote en surface et de l'évolution du comportement en fatigue en fonction de la durée de traitement. Les résultats ont montré que le processus de nitruration, accru pour de longs temps de traitement, favorise la plasticité et augmente le taux de contraintes résiduelles de compression à la surface du matériau. Ce qui augmente sa dureté, améliore son comportement en fatigue mais le rend fragile en surface.

Cao et al. [CAO 01] ont mis au point un traitement thermochimique permettant l'élaboration de particules de γ' -Fe₄N à partir de chlorure de fer. Ces dernières sont d'abord traitées, en lit fluidisé, dans une atmosphère d'ammoniac entre 900°C et 950°C. Les particules obtenues sont ensuite soumises à un traitement entre 350 °C et 450 °C sous une atmosphère composée d'ammoniac et d'hydrogène (NH₃ + H₂) pendant 30 à 50 min. La poudre obtenue est composée de γ' -Fe₄N.

Pour des applications en optoélectronique, Gao et al. [GAO 03] ont synthétisé des particules de nitrure d'indium à partir d'une poudre d'oxyde d'indium. Le mode opératoire adopté consiste à faire circuler l'ammoniac dans une enceinte contenant les particules d'oxyde d'indium et maintenue à 600°C. La formation du nitrure d'indium se fait selon les équations suivantes :

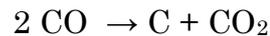


b- La carburation

La carburation ou cémentation est utilisée pour les aciers et se fait à haute température, généralement entre 900°C et 1000°C. Comme pour la nitruration, mais typiquement pratiquée sur les aciers dont la teneur en carbone varie de 0,1 à 0,3%, la cémentation permet d'obtenir un gradient de dureté à la surface du métal et les propriétés associées tout en gardant une ductilité à cœur. De ce fait,

elle permet d'améliorer la résistance à l'usure et en fatigue ainsi que le comportement à l'oxydation.

Dans ce cas, le traitement se fait par diffusion du carbone contenu dans un gaz (ou mélange de gaz) en contact avec la surface du métal. Ce gaz, généralement du monoxyde de carbone (CO), est mis avec une légère surpression dans un four à haute température. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour produire le CO. Le craquage du méthane CH₄ en présence d'air à haute température et la décomposition thermique de composés organiques tels que les alcools lourds sont les plus utilisés. A haute température, la décomposition du monoxyde de carbone CO en dioxyde CO₂, suivant la réaction ci-dessous, permet la libération d'atomes de C qui s'adsorbent à la surface du métal.



La décomposition thermique des composés organiques permet également de libérer de l'hydrogène gazeux H₂ qui réagit avec le CO₂ et le réduit pour favoriser la formation du carbone et accroître sa quantité à la surface du métal.

La carburation des poudres métalliques est très utilisée dans l'industrie, notamment dans le frittage des produits ferreux.

1.2.3. Les méthodes de dépôt par voie humide

Ces méthodes désignent les techniques chimiques et électrochimiques permettant de réaliser un dépôt sur la surface du matériau. Elles englobent les procédés basés sur l'électrolyse, les bains chimiques, les conversions, la précipitation en phase hétérogène et la décomposition métallo-organique.

Dans l'électrolyse, le métal à déposer sur la surface du substrat est dissous dans la solution et se trouve à l'état ionique. Une réaction électrochimique de réduction permet le dépôt du métal d'apport sur la surface du substrat. Le métal de dépôt peut provenir de l'oxydation de l'anode (dite soluble) ou du bain électrolytique. La réaction électrochimique peut être assurée par un apport externe en électrons (alimentation en courant électrique). Pour les matériaux pulvérulents, ce procédé est associé à une agitation continue du liquide média afin de maintenir les particules en suspension dans le liquide.

Dans le cas des bains chimiques ne nécessitant pas de source extérieure de courant, les électrons nécessaires pour la réduction des cations métalliques sont produits par l'ionisation du substrat (méthode par déplacement) ou par l'oxydation d'un réducteur en solution (méthode par réduction chimique).

Les travaux portant sur le revêtement des particules par voie humide sont nombreux et concernent surtout les couples céramique/métal. Dans le cas des couples métal-métal, Peng [PEN 99] a enrobé des particules de tungstène par du nickel et par du cuivre en utilisant, respectivement, des solutions ioniques de Ni^{2+} ($\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$) et $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ dans un autoclave sous pression d'hydrogène. Récemment, Zhou et Chen [ZHO 16] ont élaboré des particules revêtues W-Cu par voie électrolytique en utilisant une solution Cu^{2+} (solution de sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 - 5 \text{H}_2\text{O}$) avec un agent complexant ($\text{KNaC}_4\text{O}_6\text{H}_4 - 4 \text{H}_2\text{O}$) et un autre stabilisant ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 - 2 \text{H}_2\text{O}$). Supicova et al. [SUP 05] ont réussi à enrober des particules poreuses de Fe avec du Cu, du Ni et un alliage Cu-Ni en utilisant des bains de sels métalliques qui jouent essentiellement un rôle d'activation. L'intérêt majeur de cette étude réside dans le fait que l'enrobage de particules poreuses permet d'élaborer des matériaux à faible densité, bonne rigidité et perméabilité aux gaz tout en améliorant par exemple leur comportement à l'oxydation [BAN 01].

Pour les particules céramiques revêtues de métal, citons le cas de SiC/Ni ou Co, du WC/Ni ou Co. Ainsi, Rudnik et al. [RUD 10] ont élaboré des particules de SiC enrobées de Ni par électrodéposition en utilisant un sel métallique, le NiCl_2 , dans une solution cationique Ni^{2+} ($\text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$) et H_3BO_3 . Auparavant, Shi et al. [SHI 06] ont utilisé une méthode comparable mais en co-déposition (avec NiCl_2 , NiSO_4 , H_3BO_3 , CoSO_4 et $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) pour élaborer des nanoparticules composites SiC/Ni-Co. Dans le cas du WC, Moustafa et al. [MOU 11] ont enrobé le WC de Co et de Ni en utilisant, d'abord les sels SnCl_2 et PdCl_2 pour l'activation des surfaces de particules, et ensuite les mélanges respectifs $\text{CoCl}_2\text{-6H}_2\text{O}$ -Citrates de sodium- NH_4Cl -hydrazine et $\text{NiCl}_2\text{-6H}_2\text{O}$ -EDTA-Acide glycolique- NaOH -hydrazine.

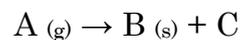
I.2.4. Les méthodes de dépôt par voie sèche

Les méthodes de dépôt par voie sèche englobent les procédés de dépôt en phase vapeur et qui sont de deux types : chimique (CVD) et physique (PVD).

a- Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *Chemical Vapor Deposition*) est aussi bien utilisé pour la synthèse de matériaux pulvérulents (poudres, fibres, monolithes) que pour le revêtement de différents types de substrats. Il permet de réaliser des revêtements en éléments métalliques, en céramiques (carbures, nitrures, de borures et oxydes) et en intermétalliques.

Le CVD consiste en l'obtention d'un composé (ou constituant) solide formé par une réaction chimique en phase vapeur sur une surface de substrat chauffée. Les éléments chimiques constituant le revêtement sont apportés par un gaz (agent précurseur) qui réagit au voisinage de la surface du substrat pour former une phase solide selon l'équation :



Où $A_{(g)}$ est le précurseur gazeux, $B_{(s)}$ le matériau de dépôt et C un autre produit de la réaction, non déposé sur le substrat. Dans l'enceinte du réacteur CVD et loin du substrat, la pression du précurseur gazeux $A_{(g)}$ ne varie pas. Au voisinage immédiat de la surface du substrat, cette pression diminue à cause de la consommation du réactif $A_{(g)}$. Cette zone proche du substrat est dite couche de liaison [JAY 08].

Choy [CHO 03] décrit les étapes de formation du dépôt comme suit (Fig. I.3) :

- 1- Génération d'une phase gazeuse réactive.
- 2- Transport de l'espèce gazeuse dans l'enceinte du réacteur.
- 3- Réaction en phase gazeuse des précurseurs avec formation d'espèces intermédiaires : (a) A des températures supérieures à la température de décomposition thermique de précurseurs, la décomposition en phase homogène ou une réaction chimique spontanée de l'espèce gazeuse peut produire des particules solides (poudre) peu adhérentes à la surface du substrat. Ces réactions sont utilisées pour la production de poudres.
(b) Pour les températures inférieures à la température de décomposition thermique du précurseur, des phénomènes de diffusion-convection ont lieu

à travers la couche de liaison et le processus évolue comme suit (étapes 4 à 7).

- 4- Adsorption des réactifs gazeux sur la surface chauffée et réaction hétérogène à l'interface solide-gaz avec début de formation d'un dépôt et de sous-produits de réaction.
- 5- Diffusion des produits déposés sur la surface dans celle-ci pour former des germes stables et assurer leur croissance jusqu'à la formation du dépôt.
- 6- Elimination des sous-produits de la couche de liaison par diffusion ou par convection.
- 7- Extraction des produits de réaction de l'enceinte du réacteur.

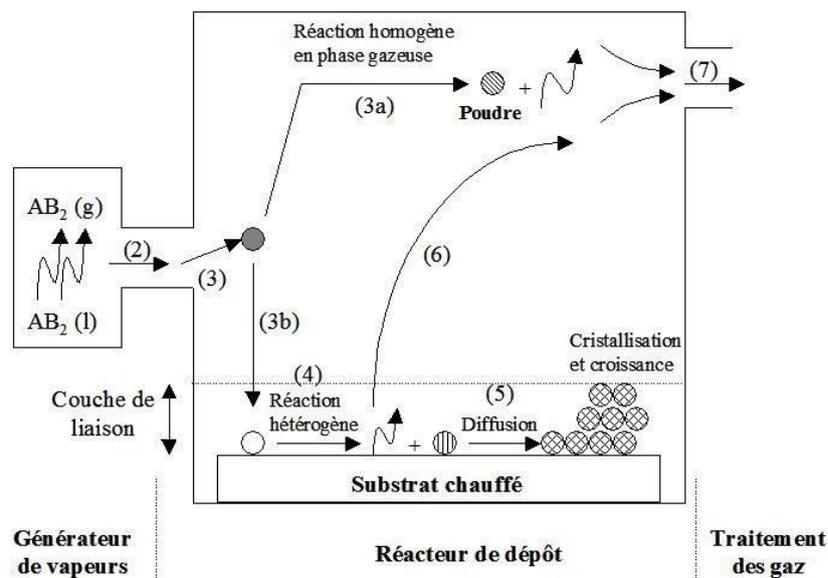


Figure I.3 : Schématisation des différentes étapes du procédé CVD [CHO 03].

Ainsi, pour l'enrobage, les paramètres sont ajustés de manière à favoriser une réaction hétérogène permettant d'aboutir à des revêtements denses. Le substrat est chauffé (typiquement entre 800°C et 1100°C) pour activer la réaction chimique. Choy [CHO 03] classe les procédés CVD selon le type de réaction chimique mise en œuvre et qui est de sept types : la décomposition thermique (ou pyrolyse), la réduction, l'oxydation, l'hydrolyse, la nitruration, la dismutation et la synthèse. Il recense quelques exemples de dépôt formés en décrivant leurs caractéristiques. Les précurseurs sont, quant à eux, de quatre sortes : les organo-métalliques, les carbonyles, les hydrures et les halogénures.

Pour les matériaux pulvérulents, ce procédé est nécessairement associé à un dispositif de lit fluidisé permettant l'enrobage de toute la surface des particules.

Un grand nombre de travaux portant sur l'enrobage des particules par CVD associé à un système de lit fluidisé est rapporté par Vahlas et al. [VAH 06].

Le procédé de dépôt CVD assisté par lit fluidisé FBCVD (pour Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition) est l'un des plus efficaces pour enrober les particules de poudres, qu'elles soient micrométriques ou nanométriques. Etant donné que la mise en suspension optimale par lit fluidisé est conditionnée les particules de ev A titre d'exemple, Yen et al. [YEN 00] ont enrobé des particules d'alumine (Al_2O_3) par du nickel (Ni) et par du cuivre (Cu) en utilisant des chlorures de ces métaux comme agents précurseurs. Les traitements ont été effectués à des températures comprises entre 675°C et 800°C pour des durées de 3 heures.

b- Les procédés de dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Ces techniques permettent l'obtention de films minces ou de revêtements par condensation d'un gaz issu de la vaporisation du matériau d'enrobage. Les techniques de pulvérisation d'atomes d'une cible (matériau d'enrobage) sont également de la catégorie des procédés PVD.

Les procédés PVD mettent en jeu uniquement des processus physiques tels que l'évaporation, l'évaporation assistée par plasma ou dépôt ionique et les différents modes de pulvérisation. La figure I.4 regroupe les schémas de principe de ces méthodes.

- Dans le cas de l'évaporation (Fig. I. 4. a), le matériau d'enrobage, mis dans un creuset, est d'abord chauffé jusqu'à sa transformation en phase vapeur. Cette vapeur est amenée à se déposer sur le substrat puis condensée pour constituer le film de revêtement. L'efficacité du procédé dépend de la température de traitement et de la pression dans l'enceinte : plus le vide est poussé, plus le matériau s'évapore rapidement et donc la tension de vapeur augmente.
- Dans le cas de l'évaporation assistée par plasma (Fig. I. 4. b), il est fait appel, outre l'évaporation classique sous vide, à un plasma qui peut se présenter sous deux formes différentes.
- La première concerne un gaz neutre qui fait que le plasma soit le siège d'échanges de charges entre le métal issu du creuset non chargé et le gaz ionisé ; d'où un dépôt ionique en atmosphère non réactive.

- La deuxième porte sur les cas de gaz réactifs faisant du plasma le siège de réactions chimiques entre le métal issu du creuset et le gaz ; d'où un dépôt ionique en atmosphère réactive (évaporation réactive).

Cette technique est souvent réalisée en deux étapes : chauffage du creuset puis ionisation par le plasma qui peut aussi être utilisé pour le chauffage.

Pointu et al. [POI 96] classent les diverses techniques de dépôt associées à un plasma, aussi bien PVD que CVD, selon la configuration du réacteur et le milieu gazeux comme indiqué dans le tableau I. 1.

- La pulvérisation permet l'obtention de revêtement dans une enceinte sous vide grâce à des ions qui pulvérisent les atomes d'une cible (matériau de revêtement) pour qu'ils se déposent sur la surface du substrat, placée face à cette cible (Fig. I. 4. c). La pulvérisation est dite simple ou réactive selon que les ions sont issus d'un gaz inerte ou réactif. Une assistance ionique peut être utilisée pour densifier le revêtement par impact pendant sa croissance.

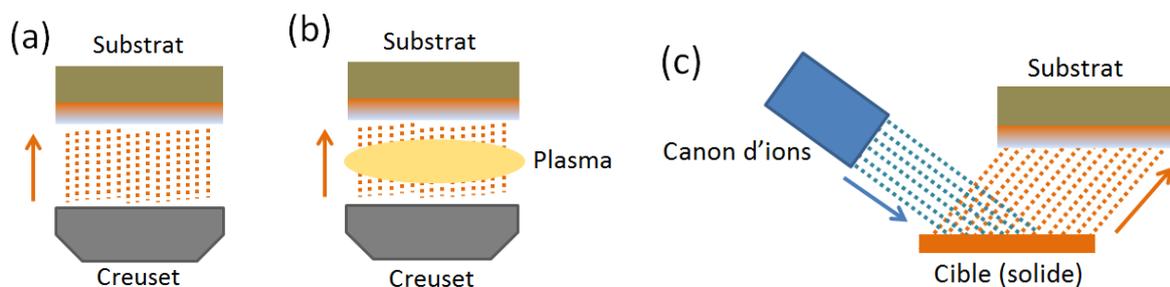


Figure I.4 : Schémas de principe des procédés PVD : (a) évaporation, (b) évaporation assistée par plasma et (c) pulvérisation [JAY 08].

Pour les matériaux pulvérulents, ces techniques sont associées à des systèmes mécaniques, tels que les plateaux vibrants et/ou rotatifs comme porte-échantillons, afin d'assurer l'exposition permanente des surfaces de particules au système PVD. A titre d'exemple, le procédé FACET consiste en un système PVD avec cathode magnétron placée dans un tonneau dont la surface interne présente une gorge hélicoïdale dans laquelle les particules s'exposent constamment au flux magnétron. Ce procédé permet le revêtement des poudres en continu grâce à un système d'alimentation en particules nues et d'extraction des particules revêtues.

Tableau I.1 : Procédés de dépôt par plasma [POI 96].

Procédé	Configuration du réacteur	Milieux gazeux
Dépôt ionique (Ion plating : IP) et dépôt ionique réactif (reactive ion plating : RIP) (*)	Source d'évaporation et décharge continue ; substrats conducteurs sur la cathode, dépôt sous bombardement ionique	Ar + atomes évaporés + gaz réactif
Evaporation réactive activée (Activated reactive evaporation : ARE) (*)	Source d'évaporation et décharge RF (radiofréquence)	Ar + atomes évaporés + gaz réactif
Pulvérisation cathodique ou ionique (Ion sputtering) et pulvérisation cathodique réactive (Reactive ion sputtering) (*)	Décharge continue (conducteurs) ou RF (isolants) ; substrat sur l'anode ; cible sur la cathode, avec ou sans structure magnétron.	Ar + atomes pulvérisés + gaz réactif
Projection plasma (*)	Arc ou torche haute pression en expansion	Ar + particules ou atomes évaporés
Dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (plasma enhanced chemical vapor deposition PECVD)	Décharge basse fréquence, RF ou micro-onde ou plasmas délocalisés	Hydrures, halogénures organométalliques
Polymerisation plasma (plasma polymersiation)	Décharge RF	Hydrocarbures
(*) : par rapport aux procédés chimiques PECVD ou polymérisation plasma), ces procédés sont aussi qualifiés de dépôt physique en phase vapeur (PVD).		

Makita et al. [MAK 97] ont utilisé un dispositif semi-statique consistant en un creuset légèrement secoué par intermittence. Le système de pulvérisation est constitué d'une plaque métallique (le zinc) disposé à l'intérieur des spires d'une résistance chauffante en tungstène. Les auteurs ont élaboré des particules de fer-samarium nitruré ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$). Plus tard, Fernandes et al. [FER 03] ont mis au point une enceinte de pulvérisation mise en rotation et en vibration simultanées (Fig. I. 5) et au moyen de laquelle ils ont pu enrober des particules de carbure de tungstène WC par de l'acier inoxydable [FER 08, FER 09].

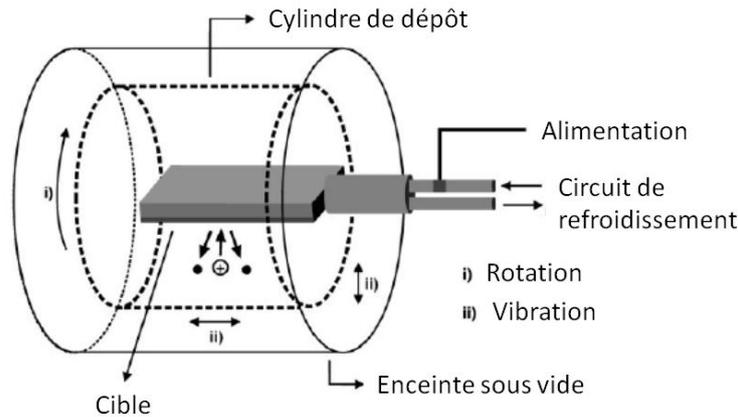


Figure I.5 : Schéma de principe de l'enceinte de pulvérisation d'après [FER 03].

I.2.5. Les méthodes de dépôt par action mécanique

a- Le procédé de mécanofusion

Le procédé de mécanofusion est issu des techniques spécifiques de broyage centrifuge mises au point, au début des années 1980, pour l'élaboration de poudres ultra-fines. Des résultats de ces travaux ont montré que, sous certaines conditions opératoires, cette technique permet de modifier l'état de surface des particules [YOK 87, JAY 08].

Le principe de la mécanofusion consiste à provoquer l'adhésion de fines particules (particules d'enrobage) sur la surface de particules plus grosses (particules hôtes) par l'application d'une combinaison de contraintes de compression-cisaillement à grande fréquence [ALO 89]. Ainsi, les particules hôtes et d'enrobage sont mises dans une chambre cylindrique tournant à grande vitesse et dans laquelle on dispose d'un jeu de pièces fixes, constitué de marteaux de compression de forme arrondie et de racloirs, augmentent l'effet Angmill et provoquer l'enrobage des particules (Fig. I. 6). Lors de la rotation de la chambre, les particules hôtes et d'enrobage sont amenées par la force centrifuge à passer à travers l'entrefer existant entre les marteaux de compression et la paroi de la chambre. Dans cette zone, les forces de compression et de cisaillement (attrition) s'exerçant sur les particules sont très importantes et provoquent l'adhésion des fines particules sur les particules hôtes. Le rôle des racloirs est alors de dégager la paroi en détachant la poudre -qui a tendance à se coller et se compacter sur elle- et de la réintroduire dans le circuit de mécanofusion.

Les forces de compression-cisaillement à grande fréquence, induisant d'importants effets de laminage-frottement, s'accompagnent d'une augmentation de la température dans l'enceinte et de la modification de l'état de surface des particules. Il résulte une sphéroïdisation des particules initialement anguleuses par déformations ou par fragmentations. Dans le cas où les particules traitées sont différentes par leur nature chimique et par leur taille, on peut aboutir à la formation d'une couche d'enrobage continue par l'ancrage progressif des fines particules sur les particules hôtes ou des plus ductiles sur les plus dures.

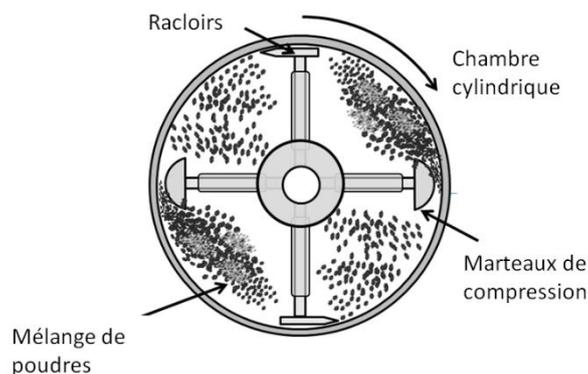


Figure I.6 : Schéma de principe du procédé de mécanofusion.

L'un des travaux précurseurs de ce procédé est attribué à Yokoyama et al. [YOK 87] qui ont réussi à élaborer plusieurs types de particules revêtues. Le premier cas concerne des particules de polyméthylmétacrylate (PMMA, 5 μm) revêtues par du dioxyde de titane (TiO_2 , 0,015 μm) augmentant ainsi leur coulabilité. Le second concerne des particules de polystyrène (PS, 10 μm) mécanofusées avec du carbone-graphite modifiant ainsi la forme des particules et leurs propriétés. Le troisième se rapporte aux particules de PS (10 μm) mais enrobées de PMMA (0,5 μm) ayant une température de fusion plus élevée que le PS. Le quatrième cas concerne des particules de PMMA (5 μm) enrobées de polytétrafluorethylène (PTFE, 0,1 μm) permettant ainsi de charger négativement les particules de PMMA, normalement neutres. Un autre couple de matériaux se rapporte aux particules de silice (SiO_2 , 1 μm) enrobées par du TiO_2 (0,015 μm). Dans cette même étude, les auteurs ont réalisé un revêtement en deux couche : du PMMA et du carbone sur des particules de polymère. Enfin, les auteurs ont mis en évidence un autre effet intéressant du procédé : la sphéroïdisation des particules mécanofusées.

Depuis, plusieurs travaux ont porté aussi bien sur l'élaboration de particules revêtues par ce procédé que sur la compréhension des mécanismes mis en jeu et leur modélisation.

L'élaboration de poudres composites sous forme de particules revêtues fût le principal champ d'application du procédé. Ainsi, Alonso et al. [ALO 89] a élaboré des particules de PMMA (50 μm) revêtues de magnétite (0,17 μm) par traitement en deux étapes : mélange dans un mixeur rapide et mécanofusion dans un réacteur modèle Angmill®. Dans cette étude, le mécanisme de formation du revêtement est exposé. Ce mécanisme est en quatre étapes : (i) collage de gros agglomérats de particules de revêtement sur la surface des particules hôtes, (ii) séparation des particules agglomérées et transfert sur les surfaces non recouvertes, (iii) cassures de petits agglomérats restants et recouvrement de l'ensemble des surfaces et enfin (iv) la mécanofusion.

Le tableau I. 2 regroupe quelques travaux sur le revêtement des particules par mécanofusion en nous limitant au domaine de la métallurgie. Ceci vu le nombre élevé d'exemples dans le domaine de l'industrie pharmaceutique, agro-alimentaire et cosmétique.

La simulation du procédé est également abordée, notamment par Pferfer et al. [PFE 01], Dave et al. [DAV 03] et Chen et al. [CHE 04]. Ces derniers ont réalisé des simulations numériques par éléments finis en considérant divers paramètres du procédé. Les principaux résultats montrent que les efforts sur les pièces fixes sont liés au carré de la vitesse de rotation de la chambre et que les contraintes normales et tangentielles sur les particules sont quasiment comparables (sous certaines conditions). Dans ce cas, les particules fines de revêtement peuvent se dégager facilement de sorte que seules les particules fortement adhérentes puissent participer au revêtement, d'où une meilleure adhérence et compacité de l'enrobage.

Tableau I.2 : Quelques travaux sur l'enrobage de particules par le procédé de mécanofusion.

Particules de cœur (hôtes)	Particules de revêtement	Résultat principal	Réf.
Polyméthylmétaacrylate PMMA, 5 μm	Oxyde de titane TiO_2 , 0,015 μm	Augmentation de la coulabilité des particules	[YOK 87]
Polystyrène (PS, 10 μm)	Carbone-graphite (C)	Sphéroïdisation des particules, nouvelles propriétés électrostatiques	[YOK 87]
PS, 10 μm	PMMA, 0,5 μm	Fixation du PMMA	[YOK 87]
SiO_2 , 1 μm	TiO_2 , 0,015 μm	Forte adhérence du TiO_2 sur le SiO_2	[YOK 87]
Polymère	PMMA + graphite	Réalisation d'une double couche de revêtement	[YOK 87]
PMMA, 50 μm	Fe_3O_4 , 0,17 μm	Compréhension du mécanisme de la mécanofusion	[ALO 89]
Ni, 40 μm	Al, 3 μm	Bonnes caractéristiques pour l'utilisation des particules revêtues dans pour la projection plasma	[ITO 91]
Al_2O_3	Cu	Influence de l'atmosphère (Argon, air, vide) de traitement et estimation de la température dans l'enceinte	[KAG 92]
Acier inox 316 L	Zr, 0,5 μm et Cu, 44 μm	Elaboration de particules à revêtement en double couche (Cu-Zr)	[TAN 94]
Acier inox	Al_2O_3 , < 2 μm	Revêtement composite Inox/Alumine à meilleure cohésion et dureté	[AGE 00]
PMMA	SiC et Al_2O_3	Etude comparative des procédés de mécanofusion, l'hybridizer et par MAIC(voir les paragraphes suivants)	[RAM 01]
WC	Co et Al_2O_3	Elaboration d'un enrobage en double couche (Co- Al_2O_3)	[KAN 01]
NiAl	ZrO_2	Augmentation des propriétés mécaniques	[OUC 03]
Mg, 75 μm	Cire, 15 μm Silice, 0,7 μm	Etude comparative des procédés de mécanofusion, l'hybridizer et par MAIC(voir les paragraphes suivants)	[MUJ 04]
Fe, 150 μm	Al_2O_3 , 9 μm	Amélioration du comportement à l'oxydation	[JAY 06]
Ag,	Composés LSCF ((La-Sr) _{0,98} Fe _{0,8} Co _{0,2} O ₃) et SSCo (Sm _{0,5} Sr _{0,5} CoO ₃)	Augmentation des performances des cathodes (pour les batteries électriques)	[SIM 07]
C (graphite MGP) 15-33 μm	NiO, 20 nm Fe_2O_3	Bonnes performances pour les batteries au lithium	[CHO 08]

b- L'hybridizer

L'hybridizer, schématisé sur la figure I. 7, est un système mécanique constitué d'une chambre cylindrique tournant à des vitesses de 5000 à 16000 tr.min⁻¹. A l'intérieur de cette chambre, dite rotor, des couteaux fixes augmentent la fréquence de collision entre les particules. Ce qui favorise l'ancrage progressif des particules de revêtement sur les particules hôtes. Ce procédé, particulièrement efficace pour certains types de poudres, permet de réduire les temps de traitement vu la fréquence élevée des chocs. De plus, tout comme la mécanofusion, la grande fréquence des chocs fait augmenter considérablement la température dans l'enceinte favorisant ainsi les modifications de l'état de surface et de la morphologie des particules.

Ainsi, Mujumdar et al. [MUJ 04] ont obtenu un taux de recouvrement des particules équivalent à celui réalisé par mécanofusion et par le procédé d'enrobage par collisions magnétiquement assistée (voir paragraphe suivant) mais pour un temps de traitement 5 fois plus court (2 mn de traitement à une vitesse de 10 000 tr.min⁻¹).

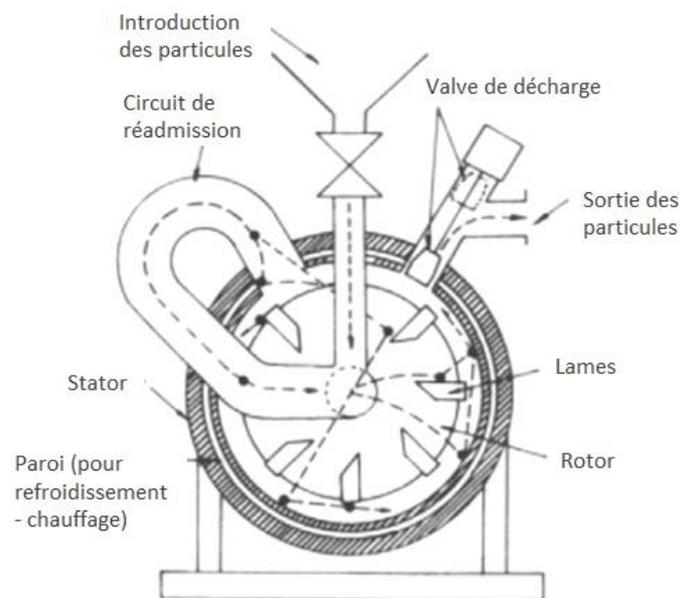


Figure I.7 : Schéma de l'hybridizer [PFE 01].

c- L'enrobage par collision magnétiquement assistée (MAIC)

Le procédé d'enrobage par collision magnétiquement assistée (MAIC pour *Magnetically Assisted Impact Coating*) consiste à provoquer les impacts entre particules au moyen d'un champ magnétique oscillant exercé sur le mélange contenant des particules magnétiques (Fig. I. 8). Sous l'effet du champ magnétique oscillant, produit par une série d'électro-aimant entourant l'enceinte, les particules magnétiques subissent des rotations-translations à grande vitesse et à fréquence élevée et entrent en collision avec les particules hôtes et d'enrobage. Ces collisions répétées permettent alors l'enrobage progressif des particules. Les principaux avantages de ce procédé résident dans le fait que la modification de la morphologie des particules est moindre que pour les procédés de mécanofusion et l'hybridizer. Ajoutée à cela une plus faible élévation de la température, permettant ainsi le traitement, sans risque de dégradation thermique, de poudres polymères [PFE 01].

Parmi les exemples d'utilisation du procédé MAIC, citons ceux de Mujumdar et al. [MUJ 04] et Yang et al. [YAN 05]. Pour des traitements d'une dizaine de minutes au plus, ces chercheurs ont obtenus des résultats comparables, en termes de taux de recouvrement, à ceux obtenus avec l'hybridizer. Une étude réalisée par Ramlakhan et al. [RAM 00] a porté sur l'influence des différents paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé. Les résultats ont montré que l'enrobage est favorisé par l'utilisation de particules magnétiques de diamètre élevé et que les particules hôtes de faible tailles sont difficiles à enrober par cette technique.

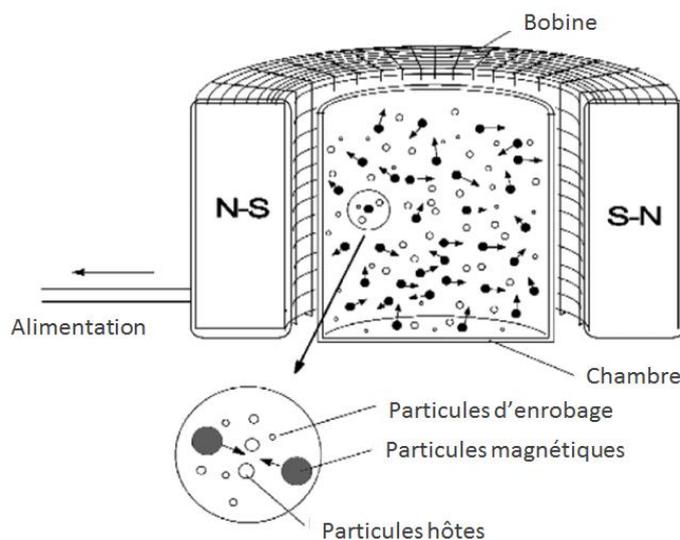


Figure I.8 : Schéma de principe du procédé d'enrobage par collision magnétiquement assistée [PFE 01].

d- Le broyeur thêta

Le broyeur thêta (Fig. I. 9) est un dispositif mécanique constitué d'une chambre elliptique tournant, autour de son axe horizontal, à faible vitesse (de l'ordre de 30 tr.min^{-1}) dans laquelle tourne un rotor, également elliptique, mais à grande vitesse (entre 500 et 3000 tr.min^{-1}). Comme le procédé de mécanofusion, les particules d'enrobage adhèrent à la surface des particules hôtes par l'effet des contraintes de compression-cisaillement qu'elles subissent lors de leur passage dans l'entrefer étroit existant entre la paroi et le rotor. La principale différence entre le broyeur thêta et la mécanofusion réside dans le fait que le revêtement est obtenu dans des conditions plus douces vu que les contraintes de compression sont moins élevées.

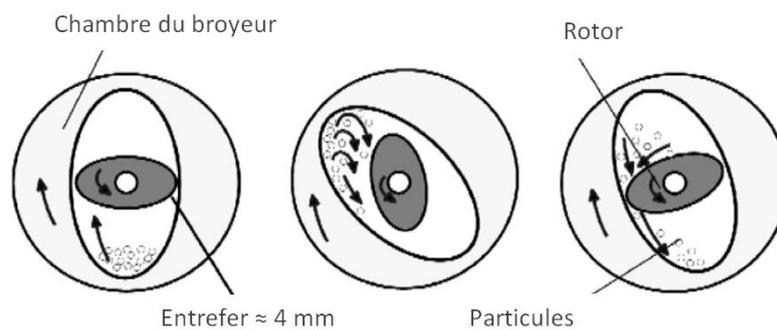


Figure I.8 : Schéma de principe du broyeur thêta [PFE 01].

Dans le cas où les particules de revêtement sont largement plus ductiles que les particules hôtes, d'autres types de broyage peuvent permettre de réaliser l'enrobage. En effet, les contraintes de compression-cisaillement à grande fréquence peuvent être obtenues en utilisant, par exemple, un broyeur planétaire ou un vibro-broyeur.

1.3. Les matériaux composites à matrice métallique et renforts de particules

L'idée d'élaborer des matériaux composites remonte aux temps où l'homme construisait ses abris avec de la terre mélangée à de la paille. Après séchage au soleil ou au feu, le nouveau matériau présente des propriétés que les constituants de départ ne possèdent pas séparément. Au cours des siècles, l'homme a su fabriquer un grand nombre de matériaux composites à partir de mélanges de deux ou plusieurs matériaux conjuguant les propriétés des constituants de départ.

Un matériau composite est constitué d'une matrice et de renforts. La matrice est une phase continue ou interconnectée. Elle présente souvent des caractéristiques mécaniques plus faibles que celles des renforts et sert à maintenir la cohésion du matériau et la redistribution des contraintes dans son volume. Les renforts sont discontinus, de nature chimique différente de celle de la matrice et possèdent des propriétés mécaniques plus élevées.

Les matériaux composites sont souvent classés selon le type de matrice et de renfort qui les composent. Nous nous limiterons dans ce qui suit aux composites à matrice métallique et renfort de particules (CMMp) de type cermets et particulièrement aux composites à matrice Ni et renforts SiC (Ni/SiC) et à matrice Cu et particules de phase MAX Ti_3AlC_2 .

1.3.1. Les cermets

Comme leur nom le suggère, les cermets sont des composites à matrice métallique et renforts en céramique, souvent sous forme de particules. Leur intérêt réside essentiellement dans la combinaison des propriétés d'une matrice ductile, souvent légère, et celles des renforts rigides et réfractaires (carbures, nitrures, borures et oxydes). Les cermets sont dédiés à un large domaine d'applications. Citons les applications sous contraintes mécaniques élevées et à température telles que les outils de coupe, les pièces travaillant à l'usure, les outils de forage, pièces pour moteurs (industries du transport : automobile, aéronautique et ferroviaire) et pour le nucléaire. Les cermets les plus industrialisés sont à matrice Al et renforts en SiC ou Al_2O_3 (désignés par CMAI) très utilisés dans l'industrie automobile ; à matrices Mo, Co et leurs alliages et renforts en WC, TiC, Al_2O_3 , borures et nitrures utilisés pour les outils de coupe et de forage [EVA 03].

Les techniques d'élaboration des cermets relèvent essentiellement de la métallurgie des poudres [DER 01, CHA 05]. Comme nous l'avons mentionné auparavant, l'utilisation de poudres composites matrice/renforts comme matières premières a permis l'élaboration d'une vaste gamme de cermets aux propriétés meilleures que celles des matériaux équivalents réalisés à partir de simples mélanges [MOU 11, GER 05].

1.3.2. Densification des poudres revêtues pour l'élaboration de cermets

Le caractère réfractaire des renforts utilisés pour l'élaboration des cermets fait que la densification des mélanges est souvent difficile. Au cours du frittage naturel, une faible adhésion interfaciale entre les particules céramiques et la matrice métallique est souvent constatée. Cette mauvaise adhésion est due à des contraintes mécaniques d'origine thermique qui se développent à l'interface métal-céramique. Ceci à cause de l'importante différence entre les coefficients de dilatation thermique de la céramique et du métal. Ajouté à cela les réactions chimiques parasites susceptibles de former de nouvelles phases solides aux volumes molaires différents ou une phase gazeuse et une porosité aux interfaces [DEZ 10, COU 09].

Pour atténuer cet effet, l'application simultanée d'une pression isostatique pendant le traitement thermique (compression isostatique à chaud ou CIC, voir section II.1.3.2.) est le procédé le mieux indiqué pour densifier un grand nombre de cermets. Dans le cas des particules céramiques revêtues de métal (ou alliage), plusieurs travaux ont porté sur l'enrobage des poudres de céramique par un métal et leur densification par CIC. Le tableau I. 3, repris en grande partie de la référence [GER 05], porte sur les paramètres de densification de certains cermets élaborés à partir de particules revêtues.

Tableau I.3 : Quelques travaux sur l'élaboration de matériaux à partir de particules revêtues.

Matériau de cœur	Taille des particules (μm)	Matériau d'enrobage	% vol. de l'enrobage	Paramètres de frittage	Densité (%)	Référence
WC	2-10	Fe-Cr-Ni		30 MPa, 1550°C, 2h	97	[FER 08]
Si ₃ N ₄	0,5	Al ₂ O ₃		52 MPa, 1650°C, 1 h	97	[GHO 99]
Al ₂ O ₃	0,6	Verre (SiO ₂)	50	900°C, 5 h	95	[HAR 96]
Al ₂ O ₃	250	Ni	40	1400 °C, 4 h	82	[HOJ 94]
TiC	2	Ni	30	1310°C, 2 h	99	[HOU 94]
ZrO ₂	3	ZnO	80	1600° C	100	[HU 92]
Al ₂ TiO ₅	4	3Al ₂ O ₃ -SiO ₂	25	1450 °C, 4 h	96	[HUA 97]
WC	6	Co-TiC- Al ₂ O ₃	65	50 MPa, 1680 °C, 5 min	100	[KAN 02]
Diamant	6	TiN-Al ₂ O ₃	60	800 MPa, 1100 °C, 6 h	97	[KUM 01]
Al ₂ O ₃	0,3	Ni-P	23	1500°C, 4 h	93	[LIN 98]
Al ₂ O ₃	1	Ni	3	30 MPa, 1350°C, 1h	96	[LU 00]
SiC	25	Al ₂ O ₃	55	35 MPa, 1650°C, 1 h	100	[MIT 95]
Diamant	3000	SiC	80	30 MPa, 1200 °C, 5 min	100	[MIY 03]
WC	0,3-1	Co ou Ni	10-15	1500°C, 1 h	98 - 96	[MOU 11]
Al ₂ O ₃	0.2	MgO-SiO ₂	9	1460 °C, 100 min	98	[NAK 98]
Si ₃ N ₄	0.2	SiO ₂	60	1300°C, 2 h	96	[SAC 91]
WC	8	Co	12	30 MPa, 1500 °C, 3 min	100	[SAM 02]
WC	1	Ni-B	15	1200 °C, 5 min	93	[VEL 99]

I.3.3. Les cermets à matrice Ni et renforts en SiC

a- Le carbure de silicium

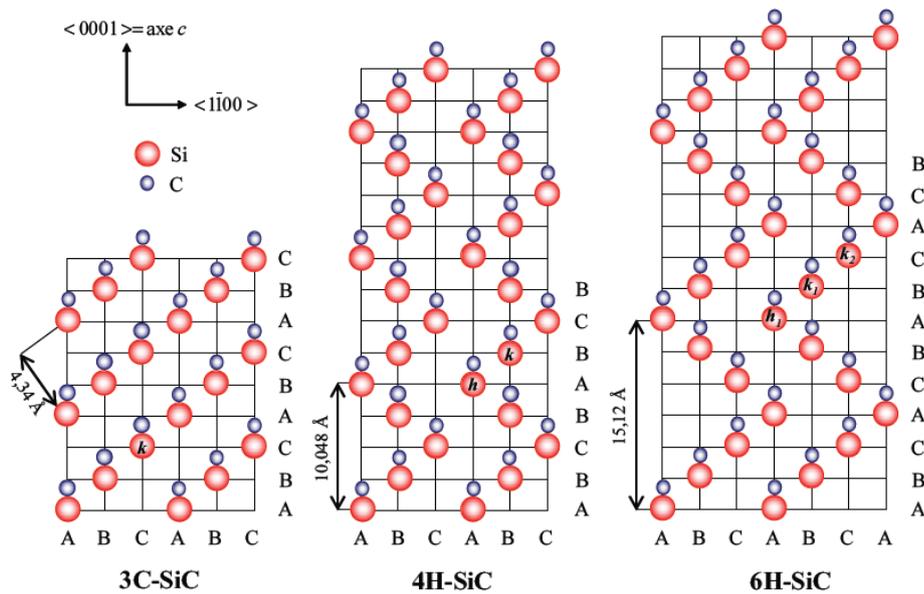
Le carbure de silicium est un carbure quasi-inexistant sur terre. Obtenu artificiellement par Brezelius en 1824 alors qu'il essayait d'élaborer du diamant artificiel, ce matériau est découvert à l'état naturel par Moissan en 1905 en examinant des fragments de météorite.

Le SiC existe sous différents polytypes qui partagent certaines propriétés physiques. Il existe près de 200 polytypes de structures cristallographiques cubiques, hexagonales et rhomboédriques [LEF 08]. Les liaisons chimiques dans le SiC ont essentiellement un caractère covalent que ionique. Les atomes de Si sont disposés aux sommets d'un tétraèdre dont le centre est occupé par l'atome de carbone. Les tétraèdres sont arrangés de telle sorte que les atomes se situent dans des plans parallèles contenant des nœuds d'hexagones réguliers. Les polytypes diffèrent alors seulement par une séquence et une période d'empilement de ces plans ou bicouches silicium-carbone.

La classification des polytypes de SiC obéit à une notation proposée par Ramsdell [RAM 47]. Dans cette notation, un cristal SiC donné est désigné par nX -SiC où n est la période élémentaire du cristal et X le type de structure cristallographique : C pour cubique, H pour hexagonale et R pour rhomboédrique. La forme cubique existant est à faces centrées ; elle est unique et est désignée par β . Les autres structures sont désignées par le nom générique α . Le tableau I.4. donne la configuration des structures de SiC et les notations correspondantes. La figure I.9 montre, pour les 3 types de structures, une représentation des motifs dans le plan $(11\bar{2}0)$.

Tableau I.4 : Notation et hexagonalité des polytypes de SiC [LEF 08].

Notation de Ramsdell	Notation ABC	Hexagonalité
3C	ABC	0
2H	AB	100
4H	ABCB	50
6H	ABCACB	33



- Figure I.9 : Représentation dans le plan $(11\bar{2}0)$ du motif de base de SiC-3C, SiC-4H et SiC-6H [LEF 08].

Le carbure de silicium est une céramique très dure ; seul le diamant et le nitrure de bore ont des duretés plus élevées. Son module de Young est également très élevé puisque sa valeur est de 402 GN/m² pour le SiC-6H. Le SiC présente une bonne résistance à l'oxydation et aux attaques corrosives à haute température (notamment le polytype 3C). Il peut être utilisé aux températures

élevées, de 500°C jusqu'à 800°C, température à laquelle sa surface s'enrichit en carbone. Pour le cristal de SiC-4H, c'est à 993°C que le mécanisme de sa déformation se modifie et qu'intervient la déformation plastique [LAR 12].

Pour ces raisons, le SiC est très utilisé comme renfort pour les outils de coupe et autres matériaux développés pour travailler à l'abrasion, notamment les CMMp à matrice Al et Ag [DER 01].

b- Les CMMp à matrice nickel et particules SiC

Outre la large gamme de composites à matrice aluminium et renforts en SiC (CMAI) traitées dans les références [DER 01, EVA 03 et CHA 05], des CMMp à matrice Ni sont développés pour des applications dans des pièces travaillant à l'usure à température et résistant aux attaques corrosives. Ces matériaux sont essentiellement élaborés par dépôts électrolytiques.

Garia-Lecina et al. [GAR 09] ont élaboré un matériau Ni-SiC par dépôt électrolytique en utilisant un bain contenant des particules de SiC de taille moyenne 2 μm , le sel NiCl_2 , H_3BO_3 dans une solution de Ni^{2+} ($\text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$). Le matériau obtenu présente 3 couches différentes par leurs proportions en particules de SiC. Ces proportions évoluent graduellement comme le montre la micrographie de la figure I.10. La taille et la proportion des particules de SiC incorporées dans le Ni modifient la texture du matériau et permettent d'améliorer le comportement à l'usure. La dureté moyenne mesurée dans les trois couches varie de 550 à 800 HV. Dans le cas d'un CMMp élaboré suivant une méthode comparable, mais contenant du Ni et Co, le comportement tribologique des composites à base de Ni-Co/SiC est meilleur que celui des composites Ni/SiC [BAG 12]. Pour d'autres composites élaborés dans des conditions opératoires quasi-similaires mais contenant du graphite et du sulfure de molybdène MoS_2 , la tenue à l'usure est bien meilleure et que le graphite joue le rôle de lubrifiant solide dont le rôle est essentiel à haute température [FAZ 14].

L'étude de réactions à l'état solide entre le SiC et le Ni a montré que les siliciures de nickel tels que $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et Ni_3Si_2 commencent à se former dès que la température de l'échantillon SiC-Ni atteint les 800°C environ comme le montre le diagramme binaire Si-Ni (Fig. I. 10).

Ohdomari et al. [OHD 87] ont élaboré une plaque de SiC-6H revêtue d'un film de Ni et ont réalisé un traitement thermique à 600°C pendant 10 mn. Ces auteurs ont constaté la formation du siliciure de nickel Ni_2Si à la surface en

absence de tout autre composé ou de carbone. Backhaus-Ricoult [BAC 92] a étudié les réactions à l'état solide entre le SiC et les métaux Fe, Cr et Ni. Dans le cas du système SiC-Ni traité à 950°C pendant 1 h 30 mn, la microstructure à l'interface (Fig. I. 11) est faite d'une alternance de bandes de siliciures pur et d'autres bandes de siliciures contenant un grand nombre de précipités de graphite. Le long de l'interface, ces siliciures évoluent en stœchiométrie : au contact avec le SiC, c'est le Ni₂Si qui se forme en bandes alternées, différentes par leur teneur en graphite, suivie du Ni₅Si₂ et du Ni₃Si qui se trouve en contact avec le Ni. Ceci contrairement au cas du SiC-Fe où la microstructure présente un large domaine de phase Fe-α contenant des précipités de graphite distribués de façon aléatoire. Pour une durée de traitement de 40 h à 900°C, Park et al. [PAR 99] constatent la formation d'une microstructure constituée de couches de Ni₂Si+C – Ni₅Si₂+C – Ni₃Si – Ni d'épaisseurs comprises entre 5 et 10 μm (le Ni₂Si+C étant en contact avec le SiC).

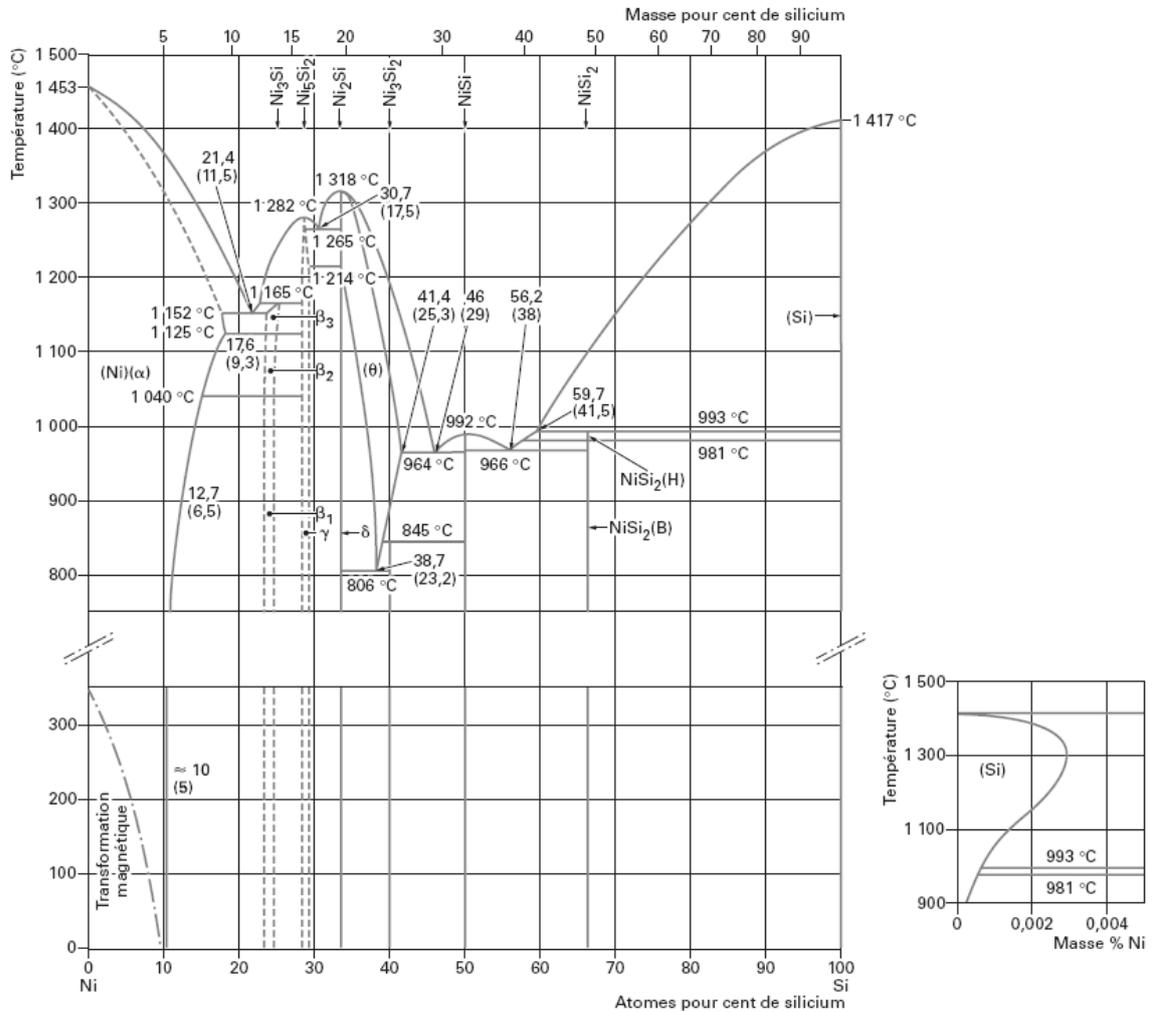
Les énergies libres de formation ΔG_T des siliciures de nickel ont été déterminées par Lim et al. [LIM 97] et reprises dans le tableau I.5. Notons que le NiSi₂ n'apparaît pas dans les microstructures obtenues par Backhaus-Ricoult et Park vu que la variation de son énergie libre de formation est positive aux températures étudiées (900 et 950°C).

Backhaus-Ricoult [BAC 92] note aussi que l'épaisseur de la couche de Ni₂Si formée obéit à une loi parabolique de type $d = kt^{1/2}$ où d est l'épaisseur de la couche, k une constante ($k \approx 6,27 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 950°C) et t le temps (s). Il apparaît que l'évolution de la réaction dépend essentiellement de coefficients de diffusion des différentes espèces C, Si et Ni. Ce dernier diffuse à travers la couche de Ni₂Si en formation tandis que le Si et le C, dont la direction de diffusion est contraire, diffusent moins ; le C étant l'espèce qui diffuse le moins [BHA 01, PAR 99].

c- Mécanisme de formation de la microstructure à l'interface SiC-Ni

Comme le note Cao et al. [CAO 11] en 2011, le mécanisme de formation des bandes alternées de siliciures n'est pas très clair. Il est toutefois admis que ce mécanisme est gouverné essentiellement par les coefficients de diffusion des éléments en réaction. Yuryeva et al. [YUR 02] attribuent la dissolution du SiC en présence de Ni à une diminution du caractère covalent du SiC. Les atomes de Si réagissent alors avec ceux de Ni et forment le siliciure. Une fois le siliciure formé, la teneur en Ni à l'interface SiC-Ni diminue [CHO 90]. Mais pour que le SiC

continue de se décomposer à l'interface, il faut que la concentration en Ni reste supérieure à sa valeur critique. En même temps, le C dégagé forme de petits agrégats à l'interface de sorte à minimiser leur énergie de surface [KUR 02].



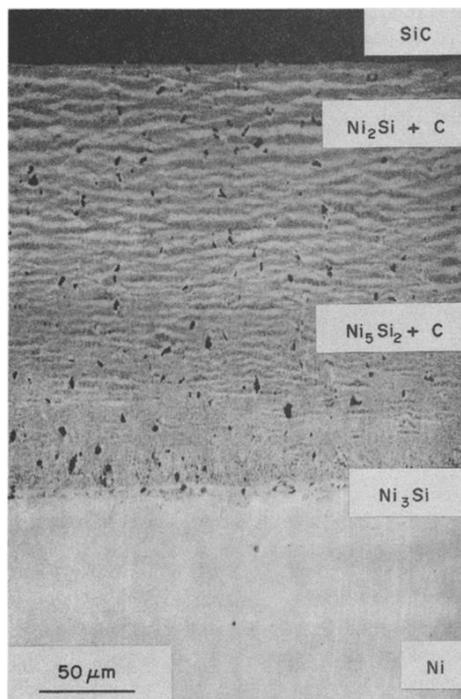


Figure I. 11 : Microstructure de l'interface SiC-Ni [BAC 92].

Tableau I.5 : Réactions possibles entre le SiC et le Ni et expressions de leur énergie libre de formation ΔG_T .

Réaction	Expression de l'énergie libre de formation ΔG_T en fonction de T (kJ/mol Ni)
$Ni + 1/3 SiC \rightarrow 1/3 Ni_3C + 1/3 Si$	$30,793 + 0.0018 T \log T - 0.0103 T$
$Ni + 2 SiC \rightarrow NiSi_2 + 2C$	$22,990 + 0,0108 T \log T - 0,0454 T$
$Ni + SiC \rightarrow NiSi + C$	$-30,932 + 0,0054 T \log T - 0,0195 T$
$Ni + 2/3 SiC \rightarrow 1/3 Ni_3Si + 2/3 C$	$-38,317 + 0,0036 T \log T - 0,0158 T$
$Ni + 1/2 SiC \rightarrow 1/2 Ni_2Si + 1/2 C$	$-41,8 + 0,0027 T \log T - 0,0119 T$

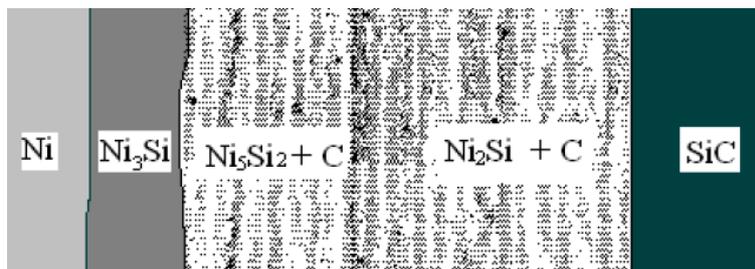


Figure I. 12 : Microstructure de l'interface SiC-Ni [PAR 99].

I.3.4. Les composites à matrice métalliques et particules de phase MAX

a- Les phases MAX

Les phases MAX constituent une famille de carbures et nitrures ternaires de formule chimique $M_{n+1}AX_n$, où M est un métal de transition, A un métal des groupes IIIA à IVA du tableau périodique et X du carbone ou/et de l'azote (Fig. I. 13). Les phases MAX sont apparues pour la première fois dans les années 1960-1970 suite aux travaux de Nowotony et son équipe sur phases de Hägg. Il s'en suivra la synthèse d'une quarantaine de phases de catégorie 211 ainsi que les premières apparitions des composés de catégorie 312 comme Ti_3SiC_2 et Ti_3GeC_2 . Ces nouvelles phases n'ont pas suscité l'engouement des chercheurs à cette époque à cause de leur stabilité en température, estimée faible.

Ce n'est qu'à partir de 1996, suite à la publication des travaux de Barsoum et El-Raghy sur la synthèse et les propriétés du Ti_3SiC_2 massif [BAR 96] qu'un grand intérêt est porté sur ces matériaux. Ces auteurs ont remarqué que cette nouvelle phase présente des propriétés intermédiaires entre celles des céramiques et celles des métaux et qu'elle ne se décompose qu'à haute température. Dans la foulée, cette même équipe remarqua que la phase Ti_4AlN_3 qu'elle venait de synthétiser présente la même conjugaison de propriétés [BAR 99, PRO 00]. Depuis, une importante activité de recherche est menée pour synthétiser des phases $M_{n+1}AX_n$ pures, les caractériser et cerner leurs propriétés mécaniques, physiques et chimiques. Le tableau I. 6 regroupe les formules chimiques de phases MAX déjà synthétisées.

Tableau périodique illustrant les éléments constituant les phases MAX. Les éléments sont classés par groupes (IA à VIIIA) et périodes. Les éléments constituant les phases MAX sont colorés :

- Métaux de transition (M) :** Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, In, Sn, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn.
- Éléments groupe A (A) :** Al, Si, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Sb, Te, I, Xe.
- Carbone (C) et Azote (N) :** C, N.

Figure II.6 : Tableau périodique représentant les différents éléments pouvant constituer les phases MAX.

Outre les phases MAX pures, un grand nombre de leurs solutions sont synthétisées. Ces solutions solides présentent l'avantage de pouvoir modifier, voire ajuster certaines propriétés. Les solutions solides synthétisées récemment sont mentionnées dans le tableau I. 6.

Tableau I. 6 : Liste des phases MAX synthétisées [BAR 01, EKL 10, HU 13]

Catégorie 211	Catégorie 312	Catégorie 413
Ti_2CdC , Sc_2InC , Ti_2AlC , Ti_2GaC , Ti_2InC , Ti_2TiC , V_2AlC , V_2GaC , Cr_2GaC , Ti_2AlN , Ti_2GaN , Ti_2InN , V_2GaN , Cr_2GaN , Ti_2GeC , Ti_2SnC , Ti_2PbC , V_2GeC , Cr_2AlC , Cr_2GeC , V_2PC , V_2AsC , Ti_2SC , Zr_2InC , Zr_2TiC , Nb_2AlC , Nb_2GaC , Nb_2InC , Mo_2GaC , Zr_2InN , Zr_2TiN , Zr_2SnC , Zr_2PbC , Nb_2SnC , Nb_2PC , Nb_2AsC , Zr_2SC , Nb_2SC , Hf_2InC , Hf_2TiC , Ta_2AlC , Ta_2GaC , Hf_2SnC , Hf_2PbC , Hf_2SnN , Hf_2SC	Ti_3AlC_2 V_3AlC_2 Ti_3SiC_2 Ti_3GeC_2 Ti_3SnC_2 Ta_3AlC_2	Ti_4AlN_3 V_4AlC_3 Ti_4GaC_3 Ti_4SiC_3 Ti_4GeC_3 Nb_4AlC_3 Ta_4AlC_3
Autres phases classées MAX [HU 13]	Solutions solides 312 [HU 13]	Solutions solides 413 [HU 13]
$Ti_5Si_2C_2$, $Ti_7Si_2C_5$, $Ti_5Al_2C_3$, $Ti_5Ge_2C_3$, $Ti_7Ge_2C_5$, $(V_{0,5}Cr_{0,5})_5Al_2C_3$, $\beta-Ta_6AlC_5$	$(V_{0,5}Cr_{0,5})_3AlC_2$ $Ta_3Al_{0,6}Sn_{0,4}C_2$	$\alpha-Ti_4GaC_3$ $\beta-Ti_4GaC_3$ $\alpha-Ta_4AlC_3$ $\beta-Ta_4AlC_3$

Les phases MAX sont des matériaux nanolamellaires de structure cristallographique hexagonale dont le groupe d'espace est $P6_3/mmc$. La maille élémentaire, selon la stœchiométrie des phases (211, 312 et 413), est représentée sur la figure I.13 qui montre également les positions des atomes de Ti et Si dans un cristal de Ti_3SiC_2 observé au microscope électronique en transmission haute résolution (HRTEM).

Ces structures peuvent être décrites comme la superposition de plans monoatomiques de l'élément A et de plans plus complexes formés par les éléments M et X. Les plans complexes sont des octaèdres compacts du métal de transition M pour lesquels X occupe les sites interstitiels (sites octaédriques).

Notons que les plans métalliques A sont séparés d'une couche d'octaèdres dans une phase M_2AX (ou 211), deux couches dans une phase M_3AX_2 (ou 312) et trois couches dans une phase M_4AX_3 (ou 413). Les paramètres de maille des phases MAX (voir Tab. I.7) montrent une importante anisotropie cristalline puisque le rapport $c/a > 3$.

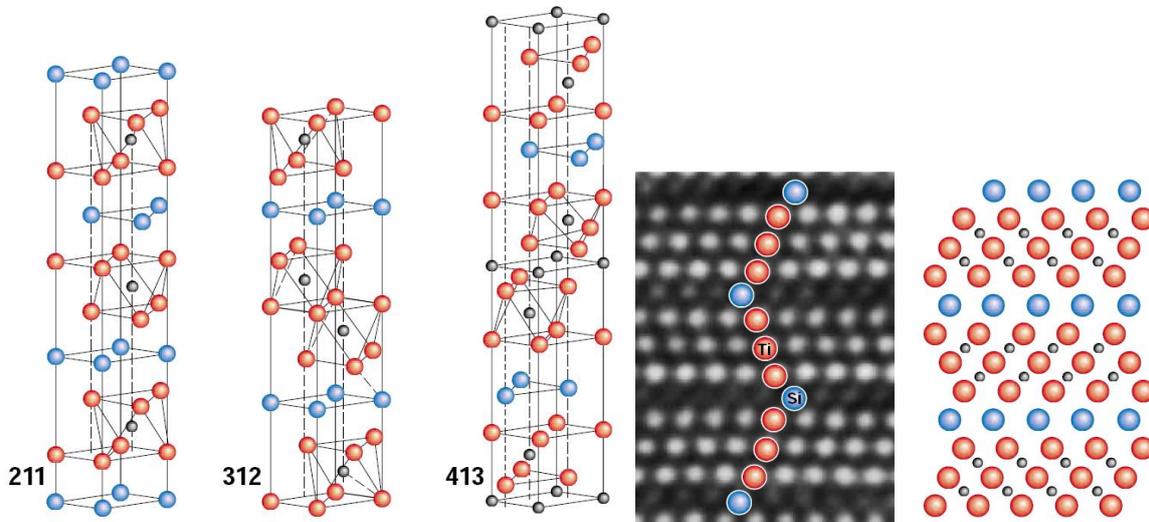


Figure I. 13 : Représentation de la maille cristalline des phases MAX et image au HRTEM montrant les positions de Ti et Si dans le Ti_3SiC_2 [BAR 01].

Tableau I. 7 : Paramètres de maille de quelques phases MAX [BAR 11, HU 13]

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

b- Les propriétés des phases MAX

Les phases MAX se caractérisent par la dualité de leurs propriétés : elles sont intermédiaires entre celles des céramiques et celles des métaux.

Globalement, comme les métaux, les phases MAX sont facilement usinables. L'enlèvement de matière dans les phases MAX ne se produit pas avec déformation plastique préalable au voisinage du volume enlevé –comme c'est le cas pour les métaux– mais pas cassure et enlèvement de particules microscopiques en forme de paillettes. Comme les céramiques, les phases MAX, notamment les familles 312 et 413 présentent des modules de Young élevés. Pour Ti_3SiC_2 , le module de Young est de l'ordre de 320 GPa et le module de cisaillement de 140 GPa [BUG 11]. Du fait de l'anisotropie de leur structure cristalline, les phases MAX présentent une anisotropie de leur dureté. Dans le cas de Ti_3SiC_2 , les résultats de la nanoindentation obtenus par Kooi et al. [KOO 03] montrent que la dureté mesurée parallèlement aux plans de base est de 5 GPa alors qu'elle est de 7,9 GPa lorsque l'indentation est réalisée perpendiculairement à ces plans. Les phases MAX résistent à l'endommagement et à la fatigue. De plus, elles présentent une très bonne résistance au choc mécanique et à la propagation des fissures. Pour la plupart des phases 211 et 213, la densité est faible et varie entre 4 et 6.

Comme les céramiques, les phases MAX sont réfractaires puisque la température de décomposition dépasse 1300°C [BUG 11]. De plus, ces matériaux résistent bien aux chocs thermiques et conservent leurs structures cristallines et l'essentiel de leurs propriétés à haute température. Du point de vue propriétés physiques, les phases MAX sont de bons conducteurs électriques et thermiques (comme les métaux). Elles ont un pouvoir thermoélectrique relativement faible. Concernant leur résistance aux attaques chimiques, les phases MAX résistent très bien à l'oxydation atmosphérique et à la corrosion. Le tableau I.8 regroupe les principales propriétés de la phase MAX étudiée dans le cadre de cette thèse : le Ti_3AlC_2 .

Tableau I. 8 : Principales propriétés de la phase MAX Ti_3AlC_2 [BAR 11, XU 15]

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

c- Les matériaux composites à base de Ti_3AlC_2 et Cu

L'élaboration de composites à matrice métallique et renforts de phase MAX pourrait répondre à la possibilité d'ajuster certaines propriétés physiques du matériau final. A titre d'exemple, l'utilisation du cuivre comme matrice peut augmenter la conductivité électrique et thermique du matériau tout en tirant profit des propriétés de la phase MAX : rigidité à température, résistance à la corrosion et à l'oxydation à haute température et ses bonnes propriétés tribologiques. L'étude de l'interaction entre les deux phases (Cu et Ti_3AlC_2) lors de l'élaboration est donc nécessaire.

Zhang et al. [ZHA 07] se sont intéressés à l'interaction entre le Cu et Ti_3AlC_2 au cours d'un traitement thermique à différentes températures. Pour cela ils ont densifié des mélanges de Ti_3AlC_2 -50%Cu (% vol.) par compression isostatique à chaud à 800, 850, 900, 950, 100 et 1050°C sous une pression de 40 MPa pendant 30 mn. Les résultats obtenus (Fig. I.14) montrent que la phase MAX Ti_3AlC_2 conserve sa structure à 850°C et commence à se décomposer pour former du TiC dès 950°C. Les résultats d'observations au microscope électronique en transmission MET de l'échantillon fritté à 850°C suggère toutefois l'existence d'une couche de 10 nm d'épaisseur à l'interface Ti_3AlC_2 -Cu. Pour les températures supérieures ; dès 950°C, la phase Ti_3AlC_2 perd des atomes d'Al tout en conservant sa structure cristalline. Au-delà de 1000°C, la phase MAX se décompose et produit du TiC.

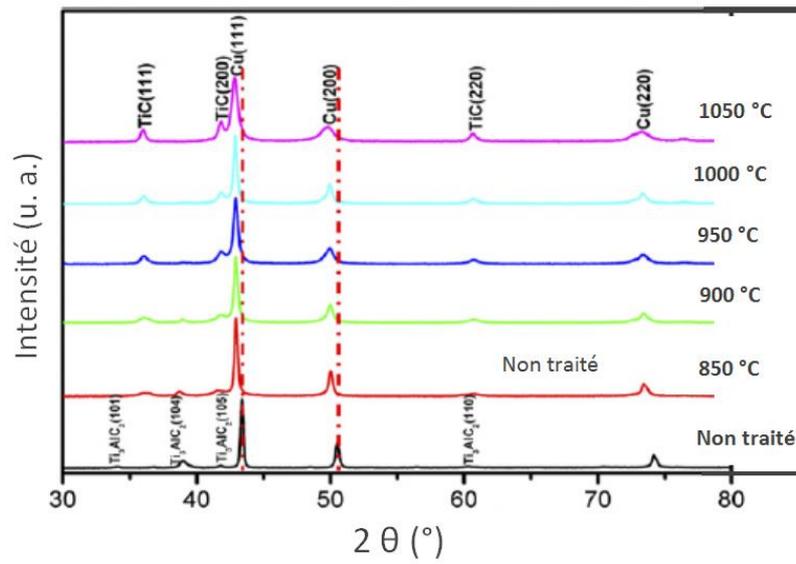


Figure I. 14 : Résultats d'analyses DRX d'échantillons Ti_3AlC_2 -50%Cu (% vol.) densifiés à différentes

Première partie :
Etude bibliographique

Chapitre II

Procédures expérimentales

II. 1. Méthodes d'élaboration des particules composites : cas de SiC/Ni et Ti₃AlC₂/Cu

II. 1. 1. Elaboration de particules revêtues SiC/Ni par mécanofusion

Le procédé de mécanofusion est une technique d'enrobage des particules de poudre en voie sèche par action mécanique. Son principe consiste à faire adhérer de fines particules (les particules d'enrobage) sur les particules hôtes par l'action d'une combinaison de forces de compression et de cisaillement.

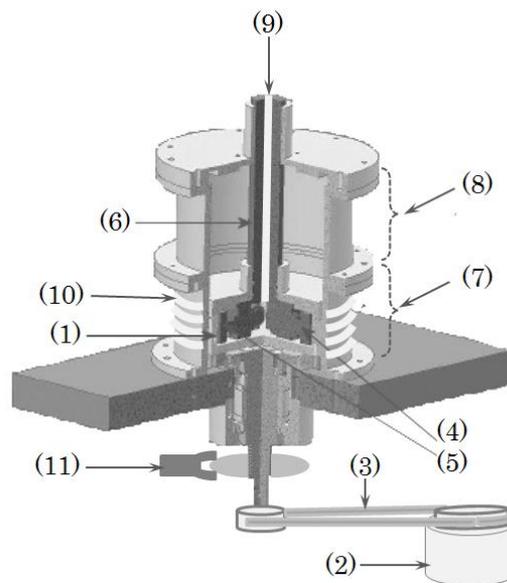
II. 1. 1. 1. Description de l'installation de mécanofusion

Le réacteur de mécanofusion utilisé au cours de ce travail a été entièrement conçu et réalisé au département de Physique et Mécanique des Matériaux (DPMM, ex-laboratoire Phymat) de l'Institut P'. La figure II.1 présente une vue schématique en coupe de ce réacteur tandis que les photographies de la figure II.2 montrent une vue globale du réacteur ainsi qu'une vue de la chambre.

Ce réacteur est constitué d'une chambre cylindrique (1) de diamètre intérieur 150 mm reliée à un moteur électrique asynchrone (2) au moyen d'une courroie (3). Quatre pièces fixes, deux marteaux de compression en forme de demi-cylindres (4) et deux racloirs (5) intercalés solidaires d'un axe fixe (6), sont disposées à l'intérieur de la chambre de manière à pouvoir ajuster avec précision les entrefers avec la paroi de la chambre. Lors de la rotation de celle-ci, les particules de

poudre sont animées d'une force centrifuge qui les fait projeter sur la surface latérale de la chambre. Les particules hôtes et de revêtement sont donc forcées de passer à travers l'enterfer entre la paroi et les marteaux de compression. Ce qui génère des efforts de friction-compression-cisaillement qui font que les particules d'enrobage adhèrent à la surface des particules hôtes. Les racloirs permettent d'arracher les particules collées à la paroi et de les remettre dans le circuit. La chambre et l'ensemble des pièces fixes sont montés avec coaxialité, respectivement, sur la partie inférieure du corps du réacteur (7) et sur sa partie supérieure (8) qui lui est solidaire mais aisément démontable. La liaison mécanique chambre-bâti est une liaison pivot ne permettant que la libre rotation de la chambre autour de l'axe du réacteur.

Un trou débouchant (9) réalisé dans l'axe fixe (6) sert de conduite pour l'introduction des particules dans l'enceinte du réacteur. Toutes les pièces du réacteur sont en acier inoxydable. Pour minimiser les élévations de température dans l'enceinte du réacteur, un serpentin en cuivre (10) disposé autour du corps fixe du réacteur assure la circulation d'eau de refroidissement. Un variateur de fréquence (11) permet le réglage de la vitesse de rotation de la chambre ; vitesse mesurée au moyen d'un compteur à phot cellule (11).



(1) Chambre du réacteur, (2) Moteur électrique asynchrone 380 V, 1,1 kW, (3) Courroie, (4) Marteaux de compression, (5) Racloirs, (6) Axe fixe, (7) Partie inférieure du corps du réacteur, (8) Partie supérieure du corps du réacteur, (9) Conduite d'introduction des particules, (10) Serpentin en cuivre, (11) Capteur de la vitesse de rotation.

Figure II.1 : Vue en coupe du réacteur de mécanofusion utilisé.

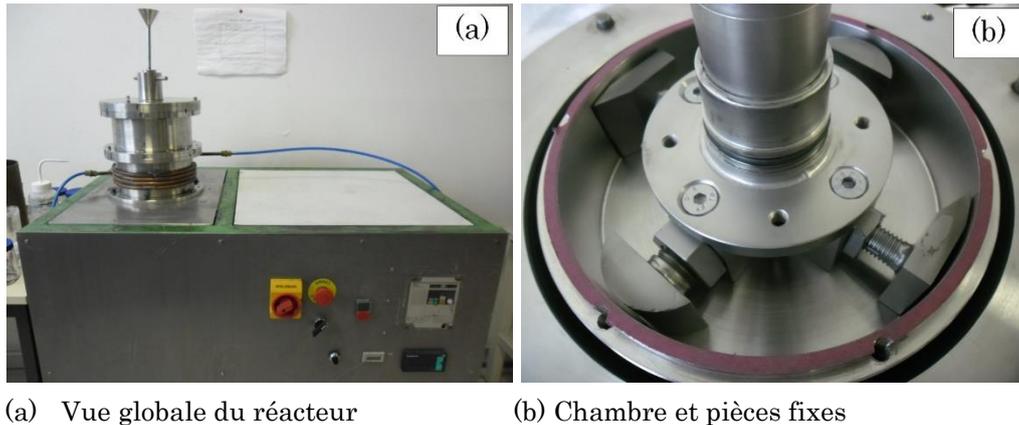


Figure II.2 : Photographies du réacteur de mécanofusion.

Ce réacteur est conçu de manière à pouvoir ajuster les paramètres suivants :

- l'entrefer entre les marteaux et la paroi de la chambre,
- l'entrefer entre les racloirs et la paroi de la chambre,
- la vitesse de rotation de la chambre (entre 500 et 2000 tr/min),
- les durées du pré-traitement et de traitement.

En fonction de la granulométrie des particules hôtes et d'enrobage, de leur morphologie et de leur nature chimique, il est ainsi possible d'ajuster ces paramètres et de les optimiser afin d'aboutir à des enrobages satisfaisants. Même si l'acier inoxydable semble être le matériau de compromis pour la fabrication de la chambre et des pièces fixes notamment, il est également possible de réaliser ces pièces en matériaux plus durs. Pour notre étude qui porte sur l'élaboration de particules de carbure de silicium (SiC) revêtues de nickel (Ni) par mécanofusion, les expériences préliminaires ont montré qu'il n'y a pas de contamination sensible des particules par les éléments chimiques de l'acier inox.

II. 1. 1. 2. Mise en œuvre du procédé

L'élaboration des particules revêtues SiC-Ni a été réalisée dans le réacteur de mécanofusion, sous air, en deux étapes successives :

- Pré-traitement des particules de SiC seules, initialement de morphologie polyédrique (voir en III.1.), dans le but d'arrondir leurs bords vifs et de permettre ainsi l'obtention de revêtements continus.
- Traitement de mécanofusion du mélange SiC-Ni dans le but de réaliser l'enrobage des particules de SiC par celles de Ni.

Les particules de carbure de silicium ont des tailles de l'ordre de 140 μm tandis que celles de Ni sont sous forme de filaments enchevêtrés d'épaisseurs comprises entre 400 et 700 nm (voir en III.1). Pour avoir une quantité suffisante de Ni qui servira de matrice du matériau, nous avons fixé la proportion volumique particules hôtes/particules de revêtement à 1,7 ; valeur pour laquelle des matériaux denses ont été élaborés à partir de particules de fer revêtues d'aluminium ou d'alumine [JAY 08]. Pour chaque traitement, les entrefers marteaux de compression/paroi de la chambre et racloirs/paroi ont été préalablement ajustés selon les valeurs rapportées dans le tableau II.1.

Après montage du réacteur et ouverture du circuit de refroidissement, le moteur est mis en marche en augmentant progressivement la vitesse de rotation pour atteindre la vitesse désirée. Une fois cette vitesse stabilisée, 41 g de particules de SiC sont introduits dans le réacteur par le conduit aménagée à cet effet. La poudre est ainsi pré-traitée pendant 2, 4 et 8 heures. A la fin de chaque pré-traitement, un prélèvement est effectué pour observation de la morphologie des particules par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse de la distribution granulométrique.

Une fois l'opération de pré-traitement du SiC achevée, le réacteur est réglé aux paramètres choisis pour la mécanofusion du mélange SiC-Ni. Les particules de SiC pré-traitées sont réintroduites dans la chambre en rotation. Ensuite, 67 g de particules de Ni sont introduits de manière progressive.

La recherche des paramètres optimaux a été menée en modifiant alternativement l'entrefer marteaux/paroi de la chambre, la vitesse de rotation de la chambre et/ou le temps de séjour des particules suivant les conditions rapportées dans le tableau II.1. Après chaque traitement de mécanofusion, les particules sont observées au MEB pour évaluer la qualité du revêtement réalisé.

Tableau II.1 : Paramètres de prétraitement et de traitement de mécanofusion utilisés pour le système SiC-Ni.

Opération	Désignation de l'échantillon	Entrefers marteaux-paroi (mm)	Entrefer racloirs-paroi (mm)	Vitesse de rotation de la chambre (tr/min)	Temps de séjour des particules (h)
Pré-traitement de la poudre de SiC	SiC 2h	2	1	1300	2
	SiC 4h				4
	SiC 8h				8
Mécanofusion du mélange SiC-Ni	SiC-Ni-8-1300-2	2	1	1300	8
	SiC-Ni-16-1300-2	2		1300	16
	SiC-Ni-8-1300-1,5	1,5		1300	8
	SiC-Ni-8-1700-2	2		1700	8
	SiC-Ni-8-1700-1,5	1,5		1700	8
	SiC-Ni-12-1300-1,5	1,5		1300	12
	SiC-Ni-12-1700-2	2		1700	12
	SiC-Ni-10-1700-2	2		1700	10

II. 1. 2. *Elaboration de particules composites Ti_3AlC_2 -Cu par co-broyage de poudres*

II. 1. 2. 1. *Synthèse de la phase MAX Ti_3AlC_2 par frittage naturel*

La poudre de phase MAX Ti_3AlC_2 utilisée au cours de ce travail a été élaborée en suivant un protocole optimisé au laboratoire [BEI 18]. Les matières premières utilisées sont des poudres commerciales de titane (Ti pur à 99,5%, <45 μm), d'aluminium (Al pur à 99,5%, 45-150 μm) et de carbure de titane (TiC pur à 99,5%, taille moyenne 2 μm), toutes fournies par Alfa Aesar.

Un mélange de poudres aux proportions molaires 1,9 TiC + 1,05 Al + Ti a été réalisé. Après homogénéisation au Turbula pendant 30 mn, le mélange est tassé dans des tubes en verre, ceux-ci étant scellés sous vide primaire. Cette opération permet d'éviter toute perte d'aluminium par évaporation au cours du traitement thermique, et également de minimiser les phénomènes d'oxydation parasites. Les tubes scellés sont ensuite enveloppés dans des feuilles de papyex recouvertes de nitrure de bore (BN) puis mis dans des creusets en graphite ; ceci afin d'éviter que les tubes en pyrex ne collent aux parois du creuset.

Les échantillons sont alors frittés, sous argon, à 1450°C pendant 2 heures dans le four à chambre Nabertherm VHT8/22GR (voir en II.1.3.1) avec des vitesses de chauffe et de refroidissement de l'ordre de 10°C/min. Après traitement thermique et enlèvement du verre collé à la surface de l'échantillon, ce dernier

est réduit en poudre par limage. Dans le but de sélectionner une poudre de granulométrie moyenne d'une centaine de μm (entre 80 et 200 μm), un tamisage a été effectué à l'aide de tamis d'ouvertures 80 et 200 μm .

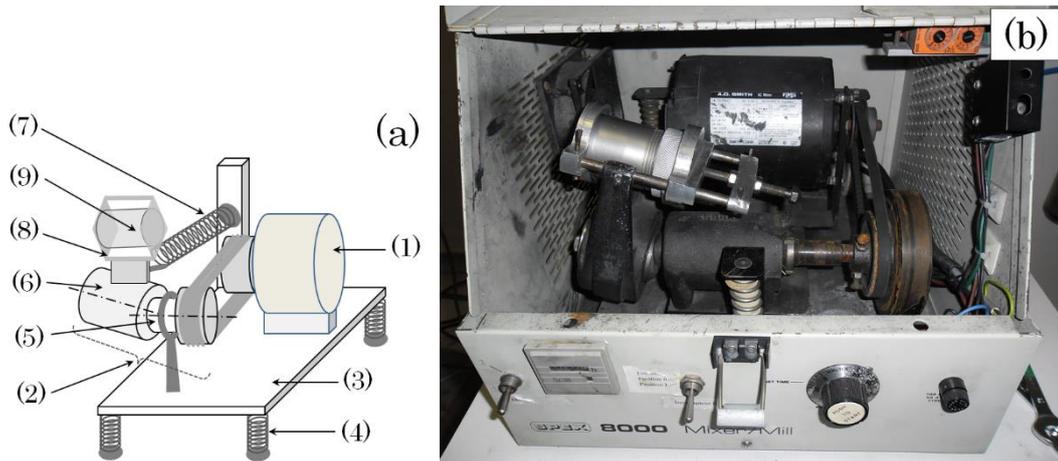
Pour élaborer des particules composites $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{-Cu}$ et compte tenu de la morphologie des agglomérats de phase MAX synthétisés, nous avons choisi d'utiliser une poudre de Cu à particules relativement petites. Ce qui permettrait un mélange plus intime. Une poudre Cu, pure à 99,9%, dont les particules ont des tailles 3,25-4,75 μm (fournie par Alfa Aesar) a été choisie.

II. 1. 2. 2. Co-broyage des poudres $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{-Cu}$.

Les particules composites $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{-Cu}$ ont été préparées par broyage à haute énergie d'un mélange à 40% en volume de Cu. Cette opération a été effectuée au moyen d'un broyeur vibratoire de type Spex 8000 (Fig. II.3) en utilisant une jarre et des billes en acier inoxydable.

Ce broyeur, schématisé sur la figure II.3.a, est constitué d'un moteur électrique (1) et d'un système mécanique de liaison en rotation (2) solidaires d'une plaque métallique (3) fixée sur des ressorts (4). La liaison en rotation est réalisée entre l'arbre de la poulie (5) et un moyeu (6) dont l'alésage est désaxé de sorte qu'il décrive un cône de révolution lors du mouvement de rotation. La liberté de rotation combinée à l'effet du ressort horizontal (7), lié au porte jarre (8) au moyen d'une rotule, permet de transformer ce mouvement en des allers-retours décrivant une portion de surface conique. La combinaison des effets de l'ensemble des ressorts et la disposition de la jarre (9) confère à cette dernière un mouvement tridimensionnel de fréquence proportionnelle à la vitesse du moteur. La fréquence de vibration du broyeur est de l'ordre de 14 Hz tandis que les vitesses de chocs des billes sont de 3 à 4 m/s.

Le broyage a été effectué sous argon en utilisant une jarre (conteneur) et cinq billes en acier inox. Le rapport masse de bille/masse de poudre a été fixé à 5 tandis que le rapport volume des billes/volume de la jarre est de 1/20. La désignation des échantillons selon la durée de broyage et les paramètres de cycles thermique est donnée dans le tableau II.2.



- (1) Moteur électrique, (2) Système de liaison en rotation, (3) Plaque-support, (4) Ressorts, (5) Arbre de poulie, (6) Moyeu désaxé, (7) Ressort horizontal, (8) Porte jarre, (9) Jarre de broyage.

Figure II.3 : (a) Schéma de principe et (b) photographie du broyeur vibratoire utilisé.

II. 1. 3. *Densification des poudres composites*

II. 1. 3. 1. *Frittage naturel*

Les particules composites élaborées (SiC revêtues de Ni et Ti_3AlC_2-Cu) sont densifiées par frittage naturel en utilisant un four à chambre de type Nabertherm VHT8/22GR. Ce four permet de réaliser des cycles thermiques sous atmosphère contrôlée (gaz inerte ou vide) à des températures pouvant atteindre $2400^{\circ}C$. Il est équipé d'un résistor en graphite comme élément chauffant. La mesure de la température se fait au moyen de thermocouples S et d'un pyromètre pour la mesure de la température. La chambre est isolée thermiquement au moyen de plaques en feutre de graphite. La coque extérieure de la chambre et les divers éléments soumis à la chaleur sont constamment refroidis au moyen de circuits d'eau réglables. La régulation du four est assurée par un régulateur électronique de type Siemens API H 700. Ce dernier permet la saisie du cycle thermique à plusieurs segments et son exécution automatique.

Dans le cas des particules revêtues SiC-Ni, celles-ci ont été compactées par compression uniaxiale à froid à 450 MPa puis frittées sous argon à $1000^{\circ}C$ pendant 1 heure.

Les particules composites Ti_3AlC_2-Cu résultant du co-broyage sont compactées à 300 MPa puis frittées, sous argon, à $760^{\circ}C$ pendant 2 heures. Le

tableau II.2 regroupe la désignation des échantillons et les paramètres du cycle thermique utilisé.

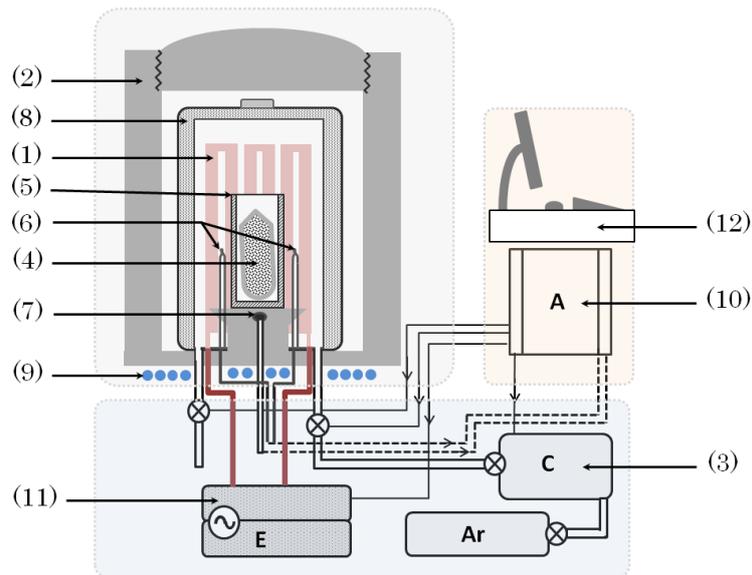
Tableau II.2 : Paramètres de frittage naturel utilisés pour le système Ti_3AlC_2 -Cu.

Désignation du mélange broyé	Durée de broyage (mn)	Désignation de l'échantillon fritté	Paramètres du cycle thermique		
			Durée de la rampe de chauffage (mn)	Palier en température	Durée de la rampe de refroidissement (mn)
P202	20	C202F	60	760°C, 120 mn	90

II. 1. 3. 2. Frittage sous pression par compression isostatique à chaud

La compression isostatique à chaud (CIC ou HIP pour *Hot Isostatic Pressing*) est une technique d'élaboration qui consiste à faire subir aux échantillons des cycles de température (T) et de pression isostatique (P) afin de les densifier. Les poudres, préalablement compactées ou simplement tassées, sont scellées sous vide dans une capsule en matériau déformable à la température de traitement. Ainsi, la pression isostatique appliquée sur la capsule se traduit par des efforts de compression au niveau des particules de poudre. Ce qui, combiné à l'effet de la chaleur, favorise les mécanismes de frittage et permet d'éliminer toute porosité, qu'elle soit ouverte ou fermée.

La presse isostatique à chaud utilisée au cours de ce travail (ACB-Gec Alsthom) permet de réaliser des cycles pouvant atteindre 2000°C et 200 MPa. La figure II.4 présente le schéma de principe de cette machine. Le chauffage est assuré au moyen d'un résistor en graphite (1) disposé au milieu d'une enceinte de confinement (2) dans laquelle un compresseur (3) injecte le gaz de pressurisation (de l'argon). L'échantillon (4), déposé dans un creuset en graphite (5) est placé au milieu du résistor près de deux thermocouples (6) et d'un capteur de pression (7). Pour minimiser les pertes de chaleur, une cloche métallique (8) chargée de feutre de graphite recouvre le four et sert d'isolant thermique à l'ensemble. Des serpentins assurent la circulation d'eau froide (9) afin de refroidir les zones soumises aux températures élevées, notamment au niveau des connexions électriques et joints d'étanchéité. Un automate (10) compare les valeurs de T et de P aux valeurs de consignes instantanées et agit sur le générateur de courant (11) et sur le compresseur (3) pour l'exécution des cycles de T et de P. Le pilotage est assuré au moyen d'un ordinateur (12) qui contrôle la machine via un régulateur de type Eurotherm Invensys.



(1) Résistor en graphite, (2) Enceinte de la HIP, (3) Compresseur, (4) Echantillon encapsulé, (5) Creuset en graphite ou céramique, (6) Thermocouples, (7) Capteur de pression, (8) Cloche d'isolation thermique, (9) Circuits de refroidissement, (10) Automate programmable, (11) Générateur haute tension, (12) Ordinateur.

Figure II.4 : Schéma de principe de la presse isostatique à chaud utilisée.

Les particules de SiC revêtues de Ni ont été encapsulées dans des tubes en cuivre et scellées sous vide primaire. L'encapsulation a été réalisée en cinq étapes. La première consiste à faire subir aux tubes de cuivre un traitement thermique de recuit afin de relaxer les contraintes et ainsi de permettre une bonne déformabilité à froid. La seconde étape consiste à couper le tube par écrasement au moyen d'un dispositif constitué de deux cylindres pleins, en acier traité, poussés par les pistons d'une machine de compression. Lors de la compression du tube, dont l'axe est perpendiculaire à celui des cylindres d'acier, ses deux surfaces internes se rejoignent et se soudent à froid par écoulement plastique de matière. Avec l'augmentation de l'effort de compression, ces deux surfaces se soudent davantage et ce sur une plus grande surface de contact. Ceci jusqu'au sectionnement total du tube et l'obtention d'une parfaite étanchéité. Dans la troisième étape, la poudre SiC-Ni est versée dans le tube de cuivre, dont la surface interne est préalablement (ou non, selon les cas) recouverte de nitrure de bore afin d'éviter toute réaction entre le Cu et le Ni et/ou le SiC. Lors d'une quatrième étape, la poudre est tassée et mise sous vide pendant 12 heures. La cinquième étape consiste à couper le tube rempli de poudre comme décrit plus haut (2^{ème} étape) tout en prenant soin de surveiller le niveau de vide réalisé.

Lors du chauffage de l'échantillon, le tube en cuivre se ramollit et devient ainsi une enveloppe étanche et déformable. Le choix du cuivre pour constituer la capsule de l'échantillon est motivé par sa déformabilité à froid, sa température de fusion (1083°C) supérieure à celles de traitement (950 et 1000°C) et l'absence d'eutectique dans le diagramme Cu-Ni en dessous des températures de frittage. Le tableau II.3 regroupe les paramètres de traitement HIP des échantillons SiC-Ni.

Tableau II.3 : Paramètres des cycles HIP des échantillons SiC-Ni frittés.

Echantillon	Rampes de chauffage (T) et de pressurisation (P)	Palier en température et pression	Refroidissement (T) et dépressurisation (P)
HIP 1	T : 60 mn, P : 90 mn	1000°C/150 mn 1800 bars/120 mn	T : 90 mn, P : 90 mn
HIP 2	T : 60 mn, P : 90 mn	950°C/150 mn 1800 bars/120 mn	T : 90 mn, P : 90 mn

II. 2. Techniques de caractérisation

II. 2. 1. La Granulométrie laser

La granulométrie laser est utilisée pour déterminer la distribution statistique volumique des tailles de particules de poudre. Le principe de cette technique est basé sur la théorie de diffraction de la lumière par les particules (théories de Fraunhofer et de Mie). Lorsque des particules dispersées, supposées sphériques, sont éclairées par un faisceau de lumière laser cohérente, des franges de diffraction apparaissent avec des intensités et des angles de diffraction proportionnels à leurs tailles. Les particules de petites tailles diffusent une lumière peu intense mais sur de larges zones angulaires tandis que les particules de tailles élevées produisent l'effet inverse. Ainsi, selon la longueur d'onde λ de la lumière laser utilisée et la taille des particules, deux cas peuvent se présenter :

- Lorsque les particules ont des tailles supérieures à la longueur d'onde λ , la théorie de Fraunhofer s'applique. Cette théorie stipule que l'angle de diffraction est inversement proportionnel au diamètre de la particule et que l'intensité est proportionnelle au volume diffusant total représenté par toutes les particules d'un même diamètre.
- Lorsque les particules sont de très faibles tailles (inférieures à λ), la lumière est diffractée, diffusée et réfléchi et c'est la théorie de Mie qui s'applique. La lumière va se propager dans le milieu jusqu'à ce qu'il y ait variation de l'indice de réfraction de ce dernier. Par conséquent, la théorie de Mie nécessite la connaissance de l'indice de réfraction du milieu de propagation et de celui des particules pour remonter à la taille de ces dernières.

Le granulomètre laser Beckman Coulter LS 100 Q utilisé au cours de ce travail permet d'analyser les particules de tailles comprises entre 0,4 et 900 μm . Il est constitué d'une cellule d'analyse, contenant de l'eau pour la dispersion des particules, d'une source de faisceau laser monochromatique de longueur d'onde 750 nm, d'une série de détecteurs disposés de manière à couvrir un large domaine angulaire et d'un système électronique pour le pilotage et l'acquisition des données. Le logiciel Coulter LS Control, installé sur le PC de commande, enregistre et traite les résultats. En fin d'analyse, la distribution granulométrique de la poudre est présentée sous forme de série statistique

donnant pour chaque classe de tailles le volume relatif correspondant ainsi que certaines caractéristiques de tendance (Moyenne, mode et écart-type).

II. 2. 2. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour l'identification et la caractérisation structurale des phases cristallines présentes dans les différents échantillons, que ce soit à l'état de poudre ou à l'état massif. Le principe de cette méthode est basé sur l'interaction élastique d'une onde plane de rayons X (RX) avec la matière cristallisée. La technique consiste donc à envoyer un rayonnement X sur la surface de l'échantillon suivant une direction connue et à récolter les rayonnements diffractés.

En considérant θ l'angle entre la direction du rayonnement X et la surface de l'échantillon, la condition de diffraction par une famille de plans d'indices de Miller (hkl) s'exprime par la loi de Bragg :

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

où λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé, $d_{(hkl)}$ la distance interréticulaire entre les plans de la famille (hkl) et n l'ordre de diffraction.

Les analyses par DRX de nos échantillons ont été effectuées en utilisant deux diffractomètres :

- le Bruker D8 à goniomètre θ - 2θ équipé d'un tube à anticathode de cuivre ($\lambda = 1,540059 \text{ \AA}$) et d'un détecteur, soit ponctuel (scintillateur) ou linéaire rapide (de type LynxEye).
- le Siemens D500 à goniomètre θ - 2θ , à anticathode de cuivre et détecteur ponctuel à diode Si-Li (Sol'X) permettant d'éliminer la fluorescence.

L'exploitation des diffractogrammes est réalisée à l'aide du logiciel EVA. Le bruit de fond et la raie $K\alpha_2$ du cuivre ont été supprimés pour tous les diffractogrammes.

II. 2. 3. La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse par spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDXS)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour observer la microstructure des échantillons, particules de poudres ou massifs à surface soigneusement préparées. Cette technique est principalement basée sur la détection des réémissions électroniques des surfaces des échantillons balayées par un fin faisceau d'électrons incidents. Elle permet d'obtenir des micrographies des surfaces examinées avec un pouvoir de résolution souvent inférieur à 10 nm.

Souvent couplée à des techniques mettant à profit les émissions électromagnétiques (rayonnements X) dues aux interactions électrons-matière, la microscopie électronique à balayage constitue un des outils puissants de la caractérisation microstructurale des matériaux. Les émissions électroniques et électromagnétiques utilisées pour nos caractérisations sont :

- *Les électrons rétrodiffusés* : ce sont des électrons du faisceau primaire réémis par les atomes de l'échantillon suite à des collisions élastiques ou quasi-élastiques avec ces derniers. Ces électrons sont renvoyés dans toutes les directions avec de faibles pertes d'énergie. De ce fait, les électrons rétrodiffusés ont des énergies E_r proches de l'énergie E_0 des électrons primaires (incidents). En outre, les zones contenant des atomes lourds (de numéro atomique élevé) réémettent davantage d'électrons rétrodiffusés que les atomes plus légers et, de ce fait, apparaissent plus brillantes. Ceci permet d'obtenir des micrographies à contraste de couleur relatif au contraste de composition chimique des phases.
- *Les électrons secondaires* : ce sont des électrons arrachés des atomes de l'échantillon suite aux collisions inélastiques et le transfert d'énergie qui s'y produit. Les électrons primaires, d'énergie E_0 , cèdent de l'énergie aux électrons faiblement liés des atomes de la cible et les font éjecter de l'atome. Ces électrons acquièrent une énergie ne dépassant pas 50 eV. De ce fait, seuls les électrons secondaires émis par les couches atomiques superficielles de l'échantillon parviennent à émerger. Leur faible énergie fait qu'ils sont déviés vers un détecteur sous l'action d'un faible champ électrique extérieur. Le mode électrons secondaires permet d'obtenir des micrographies de la topographie de la surface avec une grande résolution.

- *Les rayons X caractéristiques (photons X)* : lors de la collision inélastique, un électron d'une couche interne peut être éjecté hors de l'atome (électron secondaire). La lacune électronique ainsi créée est alors comblée par un électron provenant d'une couche supérieure et la différence d'énergie entre les deux niveaux d'énergie se traduit par l'émission d'un photon X ou d'un électron Auger. Les photons X émis ont des énergies caractéristiques de chaque élément chimique et de chaque transition électronique. La mise à profit des émissions de photons X peut se faire de deux manières différentes : soit par dispersion en énergie des photons X (principe des spectromètres EDXS pour *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), soit par dispersion de longueur d'onde (principe de la sonde WDS pour *Wavelength Dispersive Spectroscopy*).

Au cours de ce travail, nous avons utilisé deux microscopes électroniques à balayage :

- Le Jeol 5600LV à filament de tungstène, chauffé sous une tension de 20 kV. Ce microscope est équipé d'un dispositif d'analyse EDXS de type Oxford Isis 300.
- Le microscope électronique à balayage haute résolution Jeol 7001F-TTLS, équipé d'un canon à effet de champ et de spectromètres EDXS et WDS.

II. 2. 4. La microscopie électronique à balayage (MEB) haute résolution couplée aux analyses EDXS et WDS

II. 2. 4. 1. Le MEB analytique haute résolution couplé à l'analyse EDXS

Pour une caractérisation microstructurale de haute résolution, la microscopie électronique à balayage à émission par effet de champ (MEB-FEG pour *Field Emission Gun*) a été utilisée. Comme le MEB à source thermoélectrique (filament W ou LaB₆), le MEB-FEG met à profit les émissions produites par l'interaction électrons-matière.

L'appareil utilisé (Jeol 7001F-TTLS) est équipé d'un canon à électrons de type Schottky à pointe en tungstène revêtue d'un film d'oxyde de zirconium ZrO. Cette source procède par amplification à l'extraction des électrons par l'application d'un champ électrique intense en pointe de cathode. Le canon peut fonctionner entre 0,2 et 30 kV et jusqu'à 0,01 kV pour l'échantillon. Ce qui

permet d'atteindre une résolution de 1,2 nm à 30 kV en mode électrons secondaires.

Le microscope est équipé d'un détecteur latéral de type Everhart-Thornley pour les électrons secondaires et d'un détecteur rétractable à semi-conducteur pour les électrons rétrodiffusés.

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

II. 2. 4. 2. La microanalyse par spectrométrie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDS)

Pour des analyses quantitatives haute résolution et un dosage des éléments de numéro atomique $Z \leq 11$, un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS pour *Wavelength Dispersive Spectrometer*) de type Oxford Wave, couplé au MEB-FEG Jeol 7001F-TTLS, a été utilisé. Ce spectromètre permet la quantification des éléments de numéro atomique $Z \geq 4$ avec une précision pouvant atteindre 0,01% en masse. Comme le montre la figure II .5, ce spectromètre, solidaire à la colonne du MEB-FEG, est constitué de deux parties :

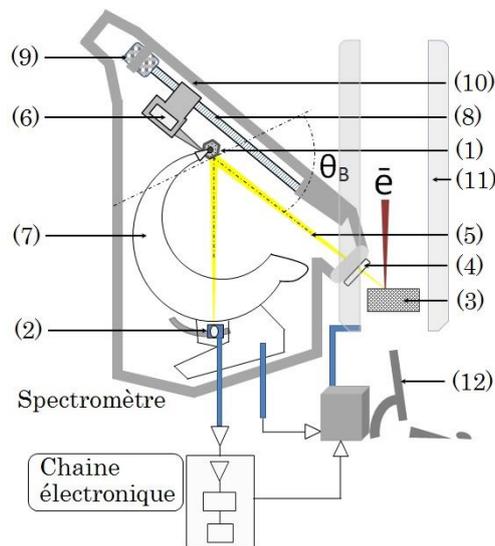
- Une partie mécanique comprenant un cristal monochromateur et un compteur proportionnel à gaz.
- Une chaîne électronique pour le traitement du signal recueilli.

Le cristal monochromateur (1) est en forme de tourelle constituée de six cristaux de différentes natures. Il détecte les rayonnements X émis par l'échantillon (3) suite à l'interaction avec le faisceau électronique primaire (\bar{e}). Le faisceau X (5) étant polychromatique, il est filtré pour en extraire les rayonnements X caractéristiques relatifs à chaque élément chimique. Cette sélection est obtenue par dispersion de longueur d'onde. Selon la longueur d'onde λ^* du rayonnement X caractéristique relatif à l'élément chimique à quantifier, le cristal monochromateur se met en position de diffraction (angle de Bragg θ_B) en exposant le cristal et la famille de plans (hkl) correspondants à θ_B et à λ^* associés.

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

$$2 d_{(hkl)}^* \sin \theta_B = n \lambda^*$$

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



(1) Cristal monochromateur, (2) Compteur proportionnel, (3) Echantillon, (4) Fenêtre transparente aux RX, (5) Faisceau du rayonnement X, (6) Encodeur optique, (7) Mécanisme de déplacement, (8) Tige filetée, (9) Moteur, (10) Coque du spectromètre, (11) Colonne du MEB, (12) Ordinateur de commande et d'acquisition.

Figure II.5 : Schéma de principe du spectromètre WDS.

II. 2. 4. 3. Préparation des échantillons pour les observations au MEB et analyses EDXS et WDS

Pour observer la morphologie des particules de poudre au MEB, les particules sont collées sur une pastille conductrice en carbone, elle-même collée sur le porte échantillon.

Pour les observations des particules en coupe, celles-ci sont incorporées, par enrobage à chaud, dans une résine conductrice en carbone ou à base de cuivre. L'enrobage à chaud, également utilisé pour les échantillons massifs, a été réalisé au moyen d'une enrobeuse de type Struers ; la résine est chauffée à 180°C

sous un effort de compression de 15 kN. Les échantillons sont ensuite polis mécaniquement au moyen d'un disque en feutre en utilisant successivement des suspensions de particules de diamant de tailles 15, 9, 6, 3, 1, 1/4 μm et une solution d'alumine colloïdale neutre (≈ 40 nm) pour la finition. Ils sont ensuite rincés à l'eau déminéralisée dans une cuve à ultrasons.

II. 2. 5. La microscopie électronique en transmission (MET) couplée à la spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS)

II. 2. 5. 1. La microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET ou *TEM* pour *Transmission Electron Microscopy*) permet d'examiner la structure du matériau à l'échelle nanométrique. Cette technique, couplée aux analyses EDXS et EELS, a été utilisée pour la caractérisation de la structure du composite $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{-Cu}$ à une plus haute résolution en complément des observations et analyses au MEB-FEG et DRX. En MET, le faisceau électronique est transmis à travers une lame de l'échantillon, suffisamment mince pour être transparente aux électrons. L'interaction entre ces derniers et la matière entraîne une distribution non uniforme de l'intensité du faisceau sur la face de sortie de la lame. La sélection d'une partie du faisceau transmis, au moyen de diaphragmes, ouverture du faisceau et orientations géométriques de l'échantillon, permet l'exploitation d'un ou plusieurs types d'interactions et l'obtention d'images contrastées de la zone sondée. Les contrastes les plus utilisés sont :

- *Le contraste massique* : simple à obtenir, ce contraste est dû aux différences de la diffusion élastique incohérente des électrons et dépend fortement du numéro atomique Z . Les zones à numéro atomique Z élevé diffusent davantage les électrons hors de l'axe optique. L'interception de ces électrons par le diaphragme de contraste entraîne une variation d'intensité sur l'écran fluorescent. En champ clair, ceci produit une image où les zones à numéros atomiques élevés apparaissent plus sombres.
- *Le contraste de diffraction* : ce contraste est dû aux variations locales d'intensité des faisceaux diffractés par l'échantillon. Il dépend donc de l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau incident. L'observation, en champ clair, dans une position très proche de l'angle de

Bragg produit une image sombre vu que l'intensité des faisceaux diffractés est élevée. Pour une réflexion donnée, les diverses interactions entre les faisceaux excités à l'intérieur de l'échantillon compliquent davantage l'interprétation des images MET.

- *Le contraste de phase*: il s'agit des effets dus aux interférences des faisceaux transmis. En utilisant un grand diaphragme de contraste, plusieurs faisceaux électroniques sont transmis et leur interférence, combinée à une défocalisation de l'objectif, forme une image en 3 dimensions reproduisant celle de la zone explorée. Ce contraste est à la base de la formation des micrographies tridimensionnelles de résolution atomique.
- *Le contraste en Z*: relatif au numéro atomique des éléments, ce contraste permet d'obtenir des cartes du pouvoir diffusant des éléments chimiques constituant l'échantillon. Cette méthode d'imagerie incohérente est souvent associée à un dispositif de balayage (module STEM pour *Scanning Transmission Electron Microscopy*) et d'un détecteur d'électrons au-dessous de l'échantillon. Elle permet d'obtenir des images de résolution atomique facilement exploitables.

Deux microscopes électroniques en transmission ont été utilisés au cours de ce travail :

- Le Jeol-2200FS, équipé d'un canon à émission de champ (FEG) de type Schottky et d'un filtre Ω intégré dans la colonne. La tension d'accélération des électrons peut atteindre 200 kV. Ce microscope est équipé, entre autres dispositifs, d'un module STEM et d'une caméra CDD (pour *Charge Coupled Device*) de type Gatan pilotée par le logiciel Digital Micrograph.
- Le Philips CM20 à filament en LaB₆ pouvant fonctionner entre 20 et 200 kV couplé à une sonde EDXS de Bruker pour l'analyse chimique locale.

Aux modes d'imagerie et diffraction électronique en mode aire sélectionnée (SAED pour *Selected Area Electron Diffraction*), deux techniques d'analyse chimique locale ont été associées : la spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS pour *Electron Energy Loss Spectrometry*) et la spectrométrie X à dispersion d'énergie (EDXS).

II. 2. 5. 2. La spectrométrie de pertes d'énergie des électrons (EELS)

Dans le but d'explorer la structure du composite Cu-Ti₃AlC₂, notamment du point de vue liaisons chimiques dans la phase MAX, nous avons utilisé la spectrométrie de pertes d'énergie des électrons (*EELS* pour *Electron Energy Loss Spectrometry*). Cette technique permet de sonder localement la structure du matériau en exploitant le spectre des pertes d'énergie des électrons transmis (ou éventuellement rétrodiffusés) dans un MET.

Ces pertes d'énergie sont dues à l'interaction inélastique entre le faisceau primaire et les électrons des atomes de l'échantillon. Ainsi, les spectres EELS révèlent des structures caractéristiques liées à l'excitation de phénomènes collectifs ou individuels. Les excitations collectives sont des vibrations du réseau des ions (phonons) ou des oscillations des électrons de valence (plasmons). Les excitations individuelles sont des vibrations de molécules (ou groupements moléculaires) et des excitations des électrons du solide.

Comme le montre la figure II.6, un spectre EELS est constitué de deux parties : la zone des pertes faibles (*Low Loss*, généralement $E < 100$ eV) et la zone des pertes de cœur (*High Loss*, $E > 100$ eV). La limite qui sépare ces deux régions est arbitraire et les informations qu'elles contiennent sont complémentaires.

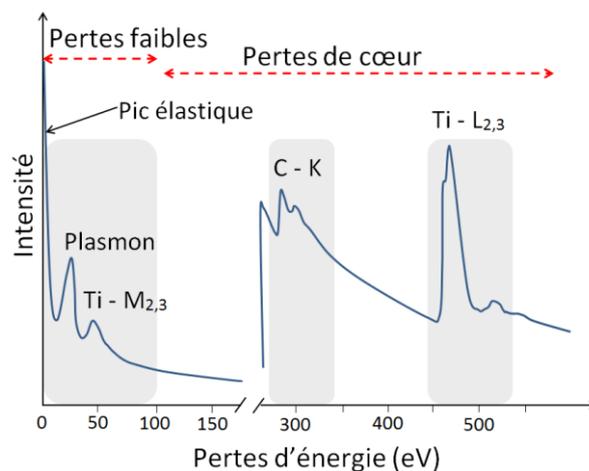


Figure II.6 : Exemple de spectre EELS obtenu sur du TiC.

Les pertes faibles englobent le pic élastique, les plasmons (excitations collectives des électrons de valence), les transitions entre bandes de valence et de conduction et l'excitation d'états de semi-cœur (seuils M des métaux de transition). Ces pertes donnent accès aux valeurs de gap (semi-conducteurs et isolants) et à la fonction diélectrique complexe du matériau.

Les pertes de cœur regroupent les excitations des électrons de cœur des atomes de l'échantillon. L'énergie des pics de seuils est donc caractéristique de l'élément chimique et du moment orbital de l'état excité. L'étude du spectre dans cette région donne accès à la composition chimique et permet de sonder les liaisons chimiques des atomes considérés à partir des structures fines au voisinage immédiat du seuil (*ELNES* pour *Energy Loss Near Edge Structures*). La structure cristallographique locale autour de l'atome considéré peut être caractérisée à partir des oscillations EXELFS (pour *Extended Energy Loss Fine Structures*) situées au-delà de 30 eV du seuil.

Les spectres EELS ont été enregistrés sur le MET Jeol 2200FS (voir le paragraphe II.2.5.1.). L'option principale de ce microscope est le filtre Ω disposé dans la colonne. Ce filtre permet de s'affranchir des effets de diffusion inélastique en sélectionnant seulement les électrons transmis sans pertes d'énergie pour l'acquisition d'images et des clichés de diffraction filtrés en énergie. L'acquisition des images et des spectres EELS est réalisée au moyen d'une caméra CDD de type Gatan de 2048 X 2048 canaux.

Le traitement des spectres a été réalisé au moyen du logiciel Gatan Digital Micrograph™. Après correction du gain et du bruit de la caméra, le fond continu a été modélisé avec une loi de puissance pour extraire le seuil considéré. Les spectres sont ensuite déconvolués des pertes multiples et de la fonction de l'appareil.

II. 2. 5. 3. Préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission (MET) couplée aux spectrométries EDXS et EELS

L'utilisation du MET requiert la préparation d'un échantillon suffisamment mince pour qu'il soit transparent aux électrons. La difficulté inhérente à cette préparation est accrue par la mauvaise densification et la structure lamellaire de notre matériau (matériau fritté à base de particules composites $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{-Cu}$).

Dans le cas de la caractérisation au MET couplée à l'analyse EDXS, une lame mince a été préparée comme suit :

- Infiltration de l'échantillon fritté par une résine de type Araldite®2000 dans le but de minimiser les éventuels déchaussements de petites particules lors de l'amincissement mécanique,
- Découpe d'une tranche d'épaisseur comprise entre 200 et 300 μm à partir de l'échantillon en utilisant une scie à fil diamanté,
- Amincissement mécanique au tripode en utilisant des disques diamantés à rugosités décroissantes (de 15 à 1 μm) jusqu'à ce que la lame ait une épaisseur de 15 μm environ,
- Collage de la lame sur une grille en molybdène pour éviter de fausser les résultats des analyses en EDXS,
- Amincissement final au PIPS (pour *Precision Ion Polishing System*) sur un appareil de type Gatan™. Le faisceau d'ions Ar^+ est focalisé sur la lame mince avec un angle d'incidence de $\pm 8^\circ$, diminué à $\pm 5^\circ$ pour l'étape finale.

Pour la caractérisation au MET-EELS, l'échantillon a été préparé comme suit :

- Arrachement de très petites particules (tailles micrométriques) par grattage fin à l'aide d'une fine pointe en diamant,
- Fragmentation des particules en exerçant de légers efforts de compression dans un mortier d'agate,
- Suspension des particules dans de l'éthanol,
- Récupération et dépôt des particules nanométriques (celles flottant dans l'éthanol au bout de quelques minutes) sur une grille MET. Cette dernière est à tissu très fin en carbone permettant le dépôt de très fines particules d'échantillons,
- Observation des particules au microscope optique. Les particules transparentes à la lumière présentent de fortes chances de constituer des échantillons faciles à caractériser par MET-EELS.

Chapitre III

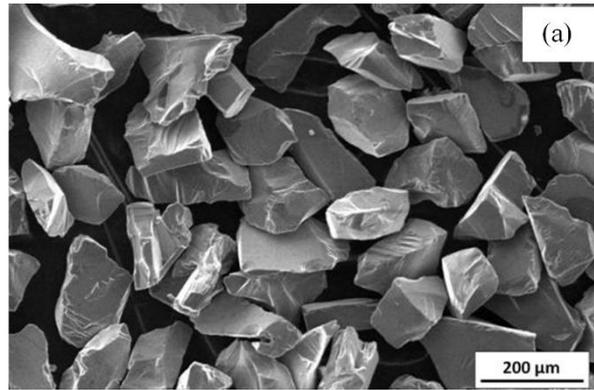
Elaboration et densification de particules de SiC revêtues de Ni

III. 1. Elaboration de particules de SiC revêtues de Ni par le procédé de mécanofusion

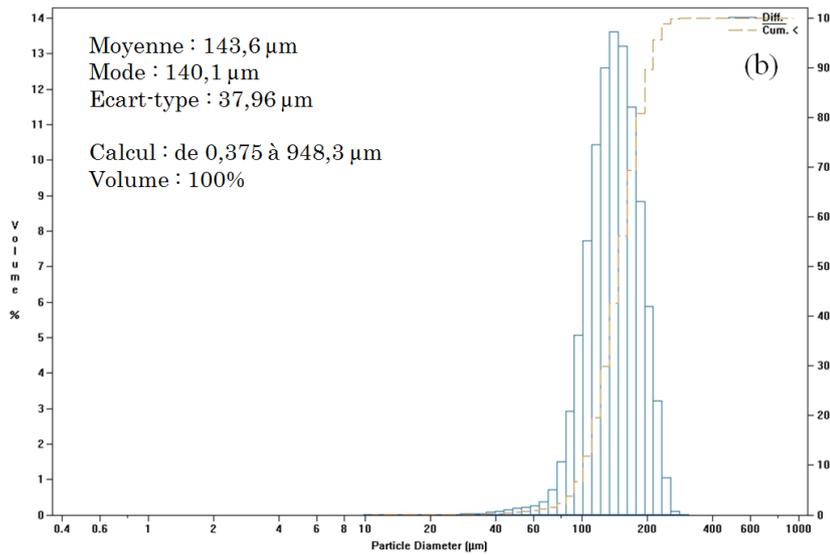
III. 1. 1. Caractérisation microstructurale des particules initiales

La poudre de SiC utilisée est de type Carborundum, pure à 99 %, fournie par Prolabo. Comme le montre la micrographie MEB obtenue en mode électrons secondaires (Fig. III.1. a), cette poudre est constituée de particules de forme polyédrique. La courbe de distribution granulométrique (Fig. III.1.b), obtenue par analyse au granulomètre laser, met en évidence une répartition unimodale. La taille des grains correspondant à la fréquence la plus élevée (i.e. mode) est de 140,1 μ m, la moyenne des tailles étant de 143,6 μ m.

La poudre de Ni utilisée est filamentaire, pure à 99%, fournie par la société Inco Europe Ltd. Le diamètre des filaments, mesuré par MEB, est compris entre 400 et 750 nm. Comme le montrent les micrographies MEB de cette poudre (Fig. III.2), les filaments sont enchevêtrés et constituent une sorte d'agglomérats cotonneux.

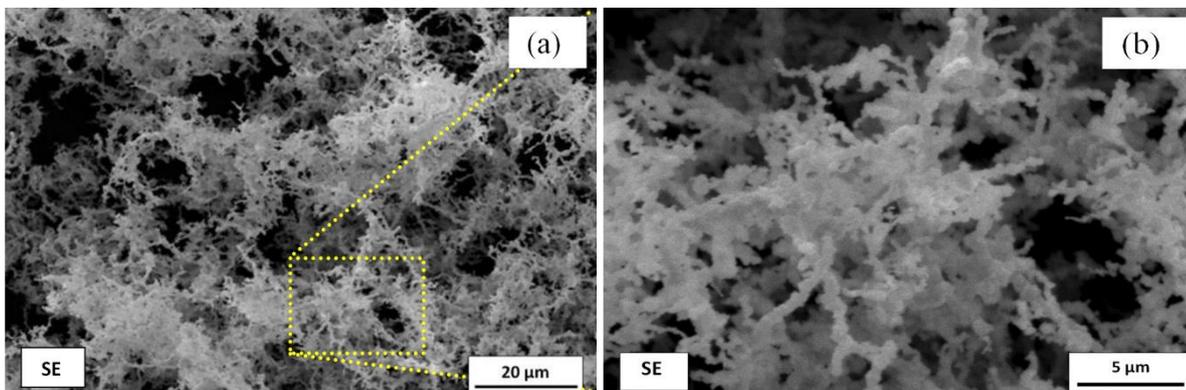


(a) Micrographie MEB des particules de SiC initiales



(b) Courbe de distribution granulométrique des particules de SiC initiales

Figure III.1 : Micrographie MEB (a) et courbe de distribution granulométrique (b) des particules de SiC initiales.



(a) Micrographie MEB des particules de Ni (b) Agrandissement de la zone encadrée en (a)

Figure III.2 : Micrographies MEB de la poudre de Ni initiale.

III. 1. 2. Caractérisation microstructurale des particules de SiC prétraitées

III. 1. 2. 1. Objectif et conditions du prétraitement de mécanofusion

Dans le but d'arrondir les bords vifs des particules de SiC, des prétraitements de mécanofusion de la poudre de SiC commerciale ont été réalisés. Il a été démontré en effet que la sphéroïdisation des particules hôtes permet de réaliser des revêtements plus couvrants et uniformes [JAY 08, ALO 89].

La poudre de SiC a été prétraitée pendant 2, 4 et 8 heures sous air en utilisant les paramètres suivants : vitesse de rotation de la chambre fixée à 1300 tr.min⁻¹ ; entrefers marteaux de compression-paroi de la chambre et racloirs-paroi respectivement ajustés à 2 et à 1 mm (Tab. II.1).

III. 1. 2. 2. Observations MEB et analyses granulométriques des poudres prétraitées

Les micrographies MEB des poudres prétraitées (Fig. III.3) comparées à celle de la poudre initiale (Fig. III. 1) montrent une évolution de la morphologie des particules : celles-ci sont moins anguleuses, en d'autres termes, les bords vifs se sont arrondis. Cette tendance à la sphéroïdisation des particules semble maximale pour un prétraitement de 8 heures (Fig. III. 3. c) ; cas pour lequel la rugosité des surfaces des grains augmente et s'accompagne de l'apparition de particules de très faible taille (de l'ordre d'une dizaine de μm).

La figure III.4 montre les courbes superposées des distributions granulométriques des particules de SiC initiales et prétraitées pendant 8 h. On remarque une diminution des valeurs caractéristiques de la statistique des tailles après prétraitement. La taille moyenne des particules passe de 143,6 μm pour les particules initiales à 114,8 μm pour les particules prétraitées pendant 8 heures. Pour ces particules, la courbe met en évidence l'apparition d'une population de faible tailles (de l'ordre de quelques dizaines de μm).

Ces résultats laissent penser que la sphéroïdisation des particules se fait par arrachements de petits fragments de matière au niveau des bords vifs. Ces arrachements font suite aux importants efforts mécaniques mis en jeu entre particules, et entre particules et pièces fixes du réacteur.

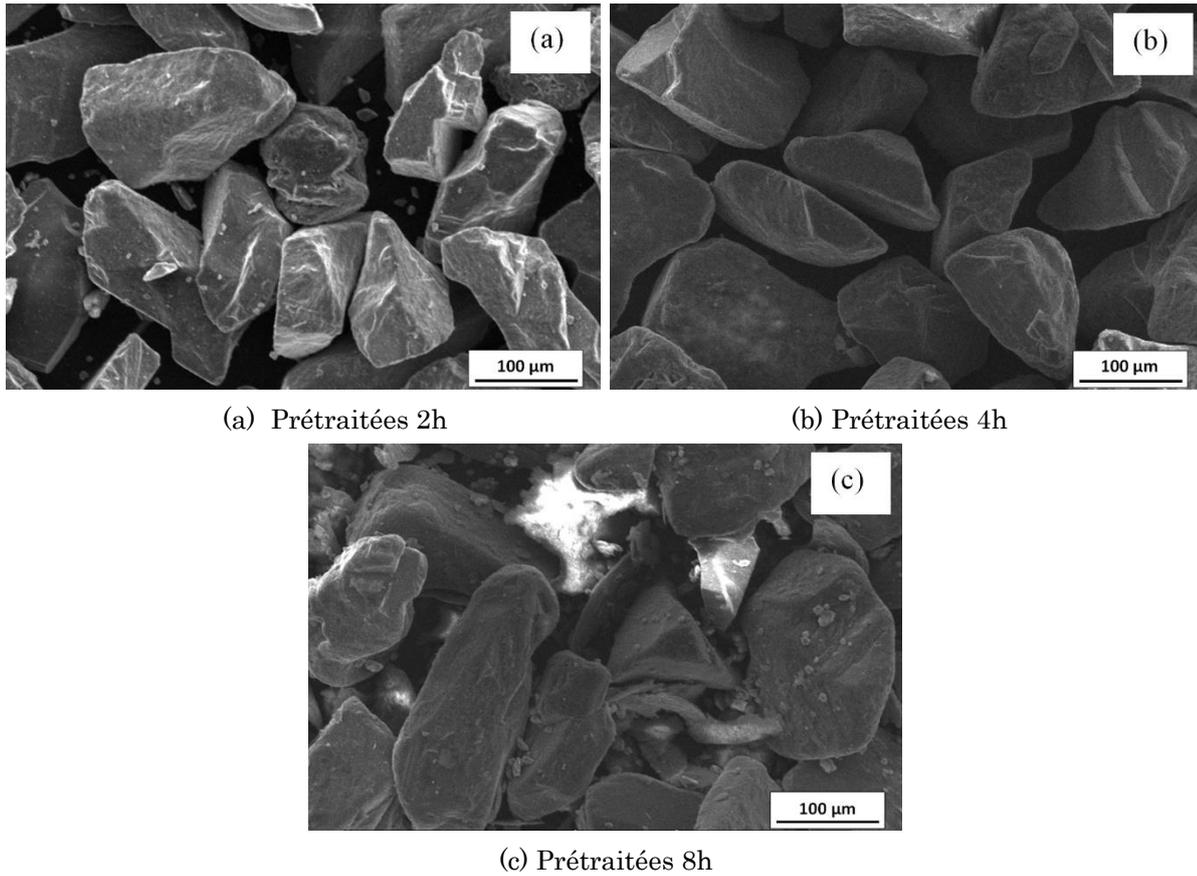


Figure III.3 : Micrographies MEB des particules de SiC prétraitées dans le réacteur de mécanofusion pendant 2 (a), 4 (b) et 8 heures (c).

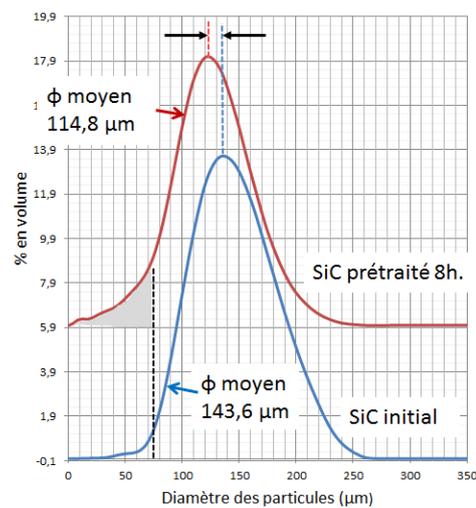


Figure III.4 : Courbes superposées des distributions granulométriques des particules de SiC initiales (bleu) et prétraitées pendant 8 heures (rouge).

Les particules de SiC prétraitées pendant 8 h étant suffisamment arrondies et leurs surfaces assez rugueuses, l'opération d'enrobage par le Ni devrait pouvoir se faire sans grande difficulté au moyen de la mécanofusion. Dans la suite de ce chapitre, la durée de prétraitement a donc été fixée à 8h.

III. 1. 3. Caractérisation microstructurale des poudres de SiC revêtues de Ni : étude de l'influence des différents paramètres de mécanofusion

Dans le but de réaliser un revêtement de Ni recouvrant totalement les particules de SiC, les paramètres optimaux de mécanofusion ont été recherchés en modifiant alternativement l'entrefer marteaux-paroi de la chambre (2 et 1,5 mm), la vitesse de rotation de la chambre (1300 et 1700 tr.min⁻¹) et la durée du traitement (8, 10, 12 et 16 h) comme indiqué dans le tableau II.1. Après chaque traitement, les particules « mécanofusées » sont examinées au MEB pour évaluer la qualité du revêtement réalisé.

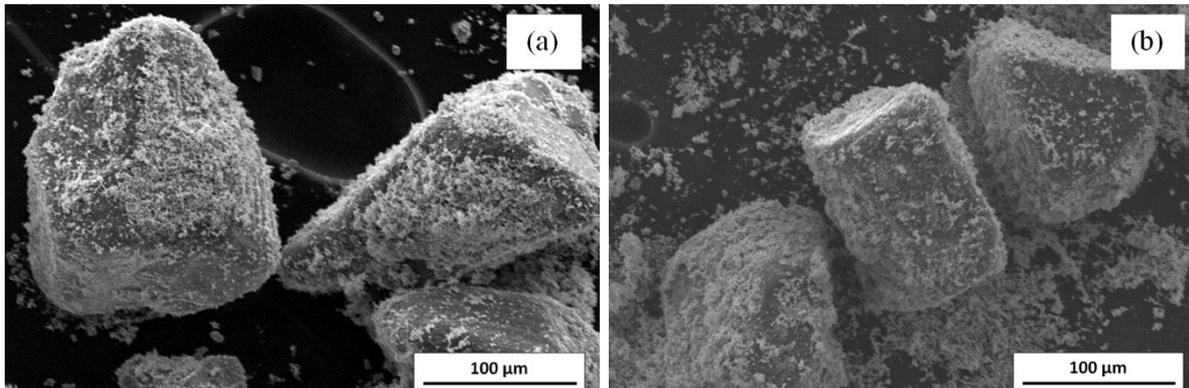
III. 1. 3. 1. Influence de la durée de traitement et de la dimension de l'entrefer pour une vitesse de rotation de 1300 tr.min⁻¹

Dans un premier temps, nous avons tenté de revêtir les particules de SiC par celles de Ni en utilisant les paramètres du prétraitement de la poudre SiC (vitesse : 1300 tr.min⁻¹ ; entrefer marteaux-paroi de la chambre : 2mm et durée du traitement : 8 h). La micrographie MEB des particules « mécanofusées » (SiC-Ni-8-8-1300-2 ; cf. Tab. II. 1), présentée sur la figure III. 5. a, montre les particules de Ni se déposant sous forme de petits flocons sur celles de SiC. Il apparaît que le revêtement n'est pas uniforme puisque toute la surface des particules de SiC n'est pas recouverte.

En augmentant la durée du traitement à 16 h, la micrographie des particules SiC-Ni-8-16-1300-2 (Fig. III. 5. b) montre que le revêtement demeure non totalement couvrant.

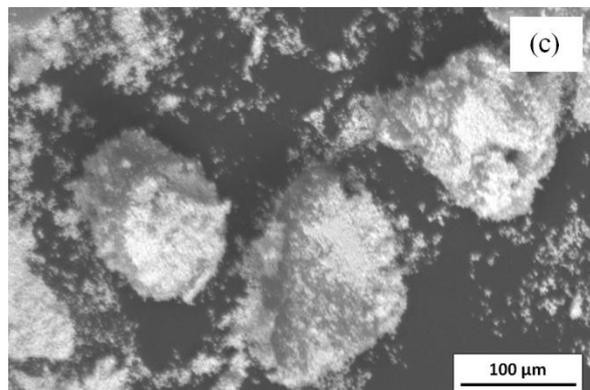
Compte-tenu de l'aspect filamentaire des particules de Ni, il semble qu'une diminution de la dimension de l'entrefer marteaux-paroi de la chambre, zone où les particules subissent les efforts de friction-compression, favoriserait la formation d'un revêtement davantage couvrant. Ainsi, nous avons réduit cet entrefer à 1,5 mm pour la durée initiale (8 h). L'image MEB des particules SiC-

Ni-8-8-1300-1,5 ainsi traitées (Fig. III. 5. c) montre que le Ni a tendance à se regrouper en amas sans enrober la totalité de la surfaces des particules.



(a) SiC-Ni-8-8-1300-2

(b) SiC-Ni-8-16-1300-2



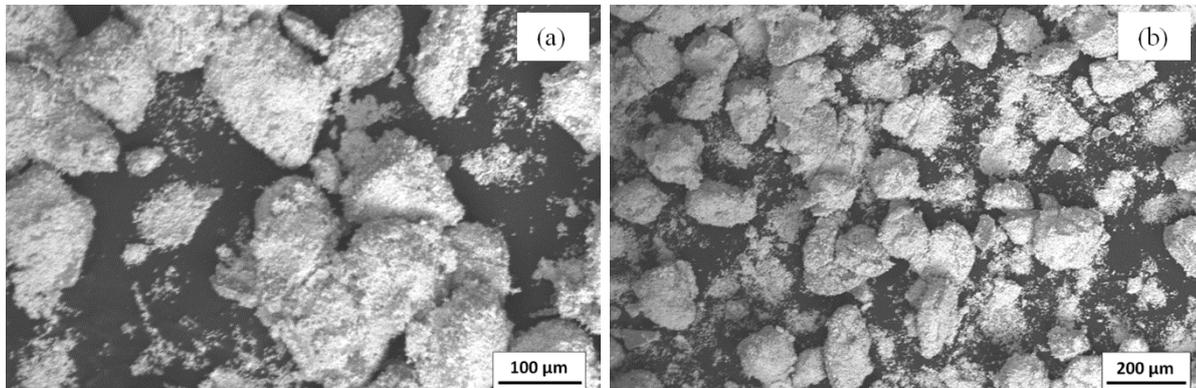
(c) SiC-Ni-8-8-1300-1,5

Figure III.5 : Micrographies MEB des poudres SiC-Ni « mécanofusées » avec une vitesse de rotation de 1300 tr.min⁻¹.

III. 1. 3. 2. Influence de la vitesse de rotation de la chambre et de la dimension de l'entrefer pour une durée de 8h

Pour augmenter la fréquence des efforts de compression-friction sur les particules hôtes et de revêtement, la vitesse de rotation de la chambre est augmentée à 1700 tr.min⁻¹ en réajustant la dimension de l'entrefer marteaux-paroi de la chambre à 2 mm. L'image MEB des particules SiC-Ni-8-8-1700-2 ainsi « mécanofusées » (Fig. III.6. a) montre le Ni aggloméré sous forme de flocons plus denses recouvrant de plus larges surfaces de SiC. Néanmoins, le revêtement est non uniforme et pas totalement couvrant et une augmentation des efforts de compression-friction semble donc nécessaire.

Tout en maintenant la vitesse de rotation à 1700 tr.min^{-1} , la dimension de l'entrefer marteaux-paroi de la chambre a été réduite à 1,5 mm. La micrographie MEB des particules SiC-Ni-8-8-1700-1,5 (Fig. III.6. b) montre des flocons de Ni plus denses et davantage couvrants par rapport aux paramètres utilisés précédemment. Toutefois, la surface des particules de SiC n'est pas totalement revêtues de Ni ; ceci résulte sans aucun doute d'événements de fragmentation ayant eu lieu lors de la mécanofusion.



(a) SiC-Ni-8-8-1700-2

(b) SiC-Ni-8-8-1700-1,5

Figure III.6 : Images MEB des poudres SiC-Ni « mécanofusées » avec une vitesse de rotation de 1700 tr.min^{-1}

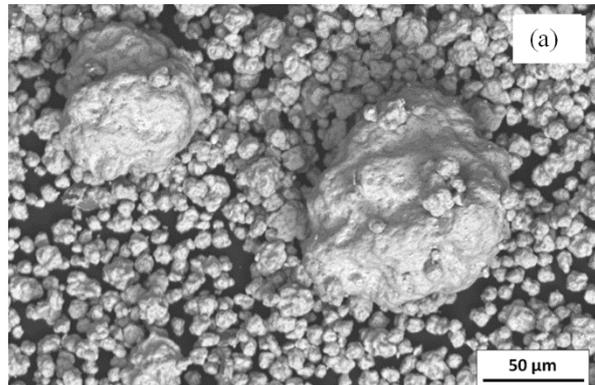
III. 1. 3. 3. Influence de la durée de traitement pour une vitesse de rotation de 1700 tr.min^{-1} et un entrefer marteaux-paroi de 2mm

Pour palier à la fragmentation des particules de SiC au cours du traitement de mécanofusion réalisé avec un entrefer de 1,5mm, nous avons choisi de revenir à un entrefer marteaux-paroi de 2 mm. Afin d'accroître le taux de recouvrement du revêtement, la durée de mécanofusion est désormais fixée à 12 h, la vitesse de rotation de la chambre étant maintenue à 1700 tr.min^{-1} .

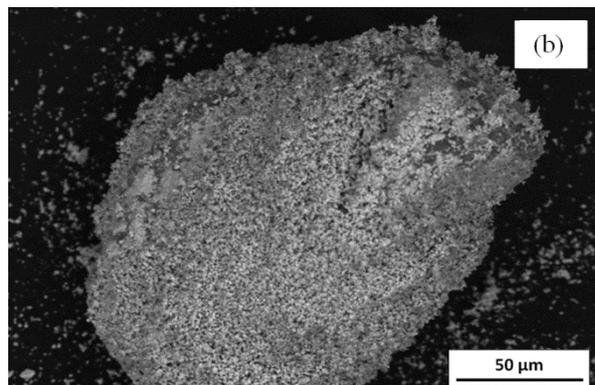
La micrographie de la poudre SiC-8-12-1700-2 ainsi traitée (Fig. III. 7. a) montre un revêtement de Ni couvrant totalement les particules de SiC. En outre, le Ni change de morphologie et se présente sous forme de couche continue. Ceci contrairement aux cas précédents où le Ni se présente sous forme de flocons agglomérés ou « collés » sur les particules de SiC.

Pour mieux approcher la durée de traitement optimale permettant d'obtenir un revêtement couvrant et uniforme, nous l'avons réduite à 10 h tout en maintenant les autres paramètres constants. La micrographie de la poudre SiC-

Ni-8-10-1700-2 (Fig. III. 7. b) montre que le revêtement est moins compact que celui obtenu pour la poudre SiC-Ni-8-12-1700-2 (Fig. III. 7. a).



(a) SiC-Ni-8-12-1700-2



(b) SiC-Ni-8-10-1700-2

Figure III.7 : Micrographies MEB des poudres SiC-Ni « mécanofusées » en combinant les différents paramètres de mécanofusion.

Il apparaît, à la lumière des résultats obtenus, que les particules de SiC sont entièrement revêtues de Ni lorsque le traitement de mécanofusion est fait pendant 12 h avec une vitesse de rotation de la chambre fixée à 1700 tr.min^{-1} et un entrefer marteaux-paroi de la chambre ajusté à 2 mm. Ces paramètres (SiC-Ni-8-12-1700-2) correspondent donc aux conditions optimales définies dans le paragraphe suivant. Le revêtement se forme par adhérence de Ni en flocons sur la surface des particules de SiC.

III. 1. 3. 4. Caractérisation des particules revêtues dans les conditions optimales

La poudre revêtue dans les conditions optimales (SiC-Ni-8-12-1700-2) a été analysée par DRX. Le diffractogramme obtenu, superposé à celui de la poudre « mécanofusée » selon les conditions de prétraitement (SiC-Ni-8-8-1300-2 ; cf. III. 1.3.1 (a)) est représenté sur la figure III. 8.

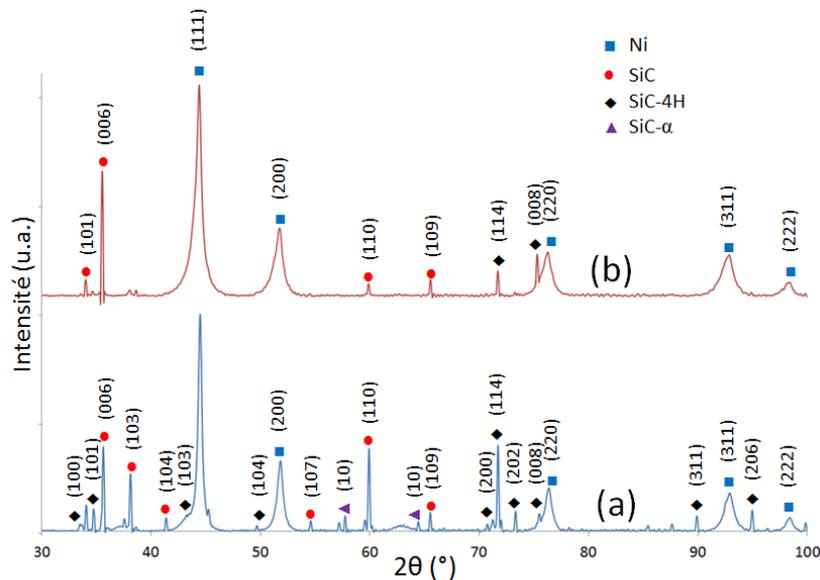


Figure III.8 : Diffractogrammes des poudres « mécanofusées » en utilisant (a) : les paramètres de prétraitement et (b) : les paramètres optimaux.

Sur le diffractogramme de la poudre mécanofusée dans les conditions optimales (Fig. III. 8. b), nous constatons la disparition des pics du SiC- α (hexagonal) ainsi que la disparition de certains pics de faible intensité correspondant au SiC-4H (hexagonal). Les conditions de mécanofusion étant modifiées pour obtenir des contraintes de frottement plus élevées et de plus grande fréquence, ces dernières induisent des contraintes résiduelles plus importantes à la surface des particules de SiC ; ces contraintes résiduelles conduisent à une diminution de l'intensité des pics de diffraction et à un élargissement de ces pics. Ce résultat est par ailleurs en bon accord avec ceux obtenus par Ni et al. [NI 12] qui ont constaté des variations de l'intensité et de la largeur des pics de diffraction de SiC-4H, SiC-6H (SiC- α) et SiC-3C (SiC- β) après abrasion de ces carbures sur un disque de SiC à différentes vitesses. Par ailleurs, le nickel recouvrant uniformément les particules de SiC dans le cas du

traitement optimisé de mécanofusion doit absorber partiellement les rayons X diffractés par les plans atomiques de SiC- α et SiC-4H.

Les pics de diffraction du Ni sont élargis dans le cas du mélange « mécanofusé » dans les conditions optimales par rapport à ceux du mélange « mécanofusé » dans les conditions du prétraitement (Fig. III. 8. a). Cet élargissement des pics de Ni témoigne d'un fort taux de microdéformations et probablement d'une diminution de la taille des cristallites.

Dans le but d'observer les particules revêtues, et plus particulièrement l'interface entre particule et revêtement, celles-ci ont été enrobées dans une résine conductrices puis polies. Les micrographies MEB-FEG d'une particule en coupe transverse (Fig. III. 9. a et b) montrent que le revêtement d'épaisseur non uniforme et est endommagé à certains endroits du fait de l'arrachement du Ni (phase ductile) au cours du polissage. La micrographie en électrons rétrodiffusés de la figure III. 9. b. qui montre le grandissement de la zone encadrée sur la la figure III. 9. a. met en évidence la présence petites particules au contraste gris foncé au sein du revêtement de couleur blanchâtre.

Les analyses réalisées par WDS dans le revêtement montrent que celui-ci est majoritairement constitué de Ni (45 à 55%at. selon les points analysés). Le revêtement contient également une quantité équivalente de Si et C (de l'ordre de 10 à 15%at. selon les points analysés) et présente une teneur élevées en O (20 à 25%at. selon les points analysés). Le Ni initial se présente sous forme de filaments de diamètre compris entre 400 et 750 nm. Il développe donc une grande surface spécifique et réagit rapidement avec l'oxygène pour partiellement s'oxyder, à la fois lors de son stockage et lors du traitement de mécanofusion réalisé sous air. Ceci pourrait expliquer l'existence d'une teneur élevée en oxygène dans le revêtement.

Les cartographies X de la figure III. 10 montrent la répartition des différents éléments (Si, Ni, C et O) au seil du revêtement. Nous constatons que le carbone (raie $K\alpha$ en rose-violet) est essentiellement concentré dans les petites particules au contaste gris foncé en électrons rétrodiffusés (il existe du carbone de contamination dans les autres zones). Le Si (raie $K\alpha$ en bleu) n'est présent que dans ces mêmes petites particules. Le (raies L en rouge) et l'O (raie K en vert) constituent la couche de revêtement de couleur blanchâtre en électrons rétrodiffusés. Cette cartographie démontre donc que de petites particules de SiC se trouvent emprisonnées dans le revêtement constitué à la fois de Ni et d'O. Cette cartographie démontre par ailleurs qu'il n'y a pas eu de réaction à l'interface SiC-Ni lors de la mécanofusion.

Les petites particules de SiC piégées (tailles < 300 nm) au sein du revêtement de Ni résultent du prétraitement de mécanofusion réalisé sur la poudre de SiC commerciale. Ce prétraitement a conduit à sphéroïdisation des particules de SiC par arrachements de petits fragments de matière au niveau des bords vifs. En effet, la courbe de distribution granulométrique (cf. Fig. III.4) a mis en évidence l'apparition d'une population de faibles tailles (de l'ordre de quelques dizaines de μm) correspondant aux petites particules de SiC observées au sein du revêtement. A cours du processus de mécanofusion, le Ni va venir adhérer à la surface des particules et du fait de sa microstructure filamentaire, il va piéger et emprisonner les petites particules de SiC résultant du prétraitement.

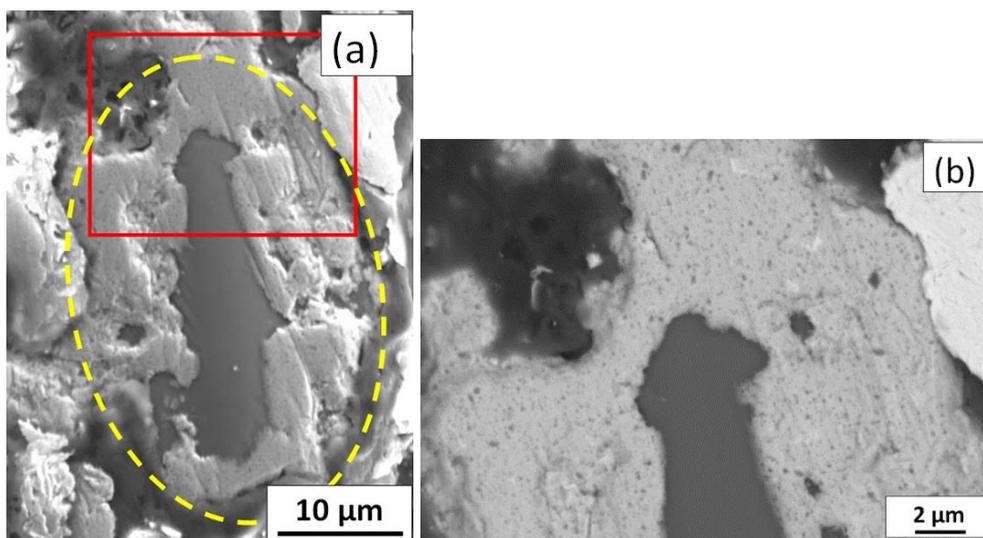


Figure III.9 : Image en électrons rétrodiffusés d'une particule revêtue dans les conditions optimales : (a) vue globale en électrons rétrodiffusés et (b) zoom sur l'interface SiC/Ni en électrons rétrodiffusés.

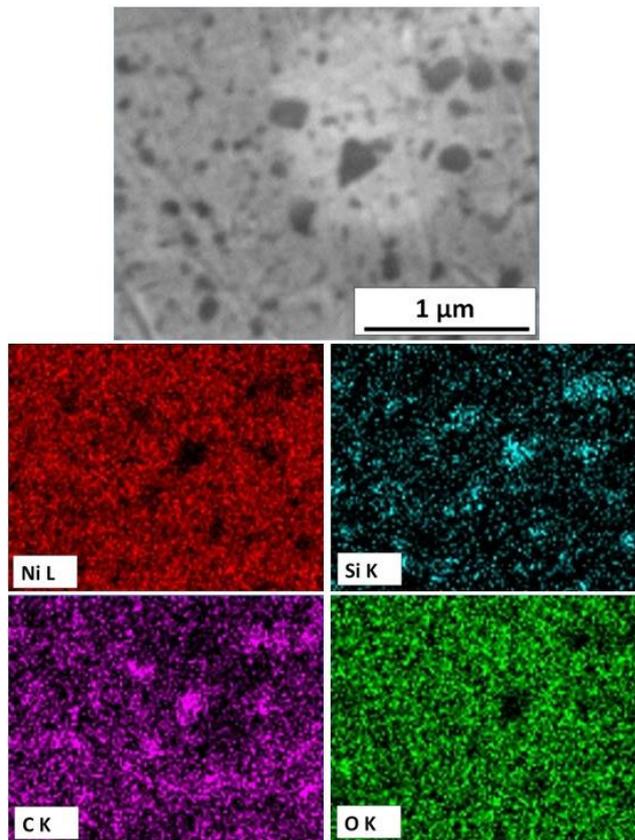


Figure III.10 : Image en électrons rétrodiffusés du revêtement et cartographies X de la répartition des éléments Ni (raie L), O (raie K), C (raie K) et Si (raie K).

III. 2. Caractérisation microstructurale des composites SiC-Ni élaborés après densification de la poudre revêtue

III. 2. 1. Cas du frittage naturel des particules revêtues SiC-Ni

La poudre revêtue SiC-Ni a dans un premier temps été compactée par pressage uniaxial à froid sous 450 MPa. Le frittage naturel à 1000°C pendant 1h sous argon de cet échantillon a produit un matériau friable. La figure III. 11. présente une micrographie MEB, en mode électrons rétrodiffusés, de la surface d'une particule ainsi frittée. Cette micrographie met en évidence un changement de morphologie du Ni : celui-ci se présente sous forme d'une structure spongieuse à gros pores (zone 1) loin de l'interface SiC-Ni, cette structure devient plus fine au voisinage de l'interface (zone 2). On observe aussi, au voisinage de l'interface, la présence d'un « bourrelet » au contact du Ni (zone 3), et la présence d'un liseré blanchâtre (zone 4) au contact de la particule de SiC. L'aspect des zones 3 et 4

suggère l'existence d'une réaction chimique au niveau de l'interface, comme rapporté dans la littérature [CAC 05, DEZ 00].

En effet, plusieurs travaux portant sur les réactions à l'état solide à l'interface SiC-Ni ont montré la formation de siliciures de type δ -Ni₂Si, Ni₅Si₂ et Ni₃Si et la précipitation du carbone sous forme d'amas de graphite répartis dans ces phases et dans le Ni [BAC 92, HAT 09, CAO 11, OHI 02]. Compte tenu de la taille de la poire d'interaction et du fait que l'échantillon n'est pas poli, les analyses EDXS ne permettent pas d'identifier les différentes phases présentes dans les zones 3 et 4.

L'analyse de cet échantillon par DRX (Fig. III.12) révèle la présence du siliciure de nickel δ -Ni₂Si, du Ni métal et deux principaux polytypes de SiC détectés après mécanofusion. Ces deux polytypes ont des structures hexagonales, l'un désigné SiC et l'autre SiC-4H. Notons également l'apparition d'un pic de diffraction correspondant au pic intense de SiC-2H, de structure hexagonale. Sachant que le SiC-2H ne diffère des autres polytypes hexagonaux que par l'ordre d'empilement des tétraèdres (cf. chapitre I, section I.3.3) et vu les faibles différences d'énergie entre ces polytypes hexagonaux [FER 06, ITO 13], on peut penser que l'apparition du SiC-2H est due, en partie, à une relaxation de contraintes résiduelles lors du traitement thermique. Enfin, compte-tenu des limites de détection de la DRX, nous ne pouvons pas exclure l'existence d'autres siliciures tels que NiSi, Ni₃Si ou Ni₅Si₂, comme rapporté dans la littérature [CAO 11].

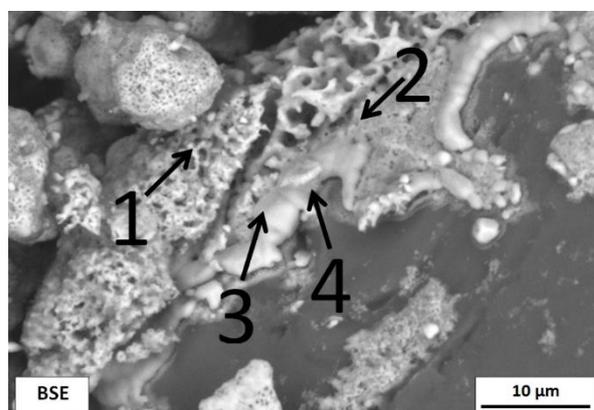


Figure III.11 : Micrographie MEB de l'interface d'une particule revêtue après frittage naturel à 1000°C/1h/argon.

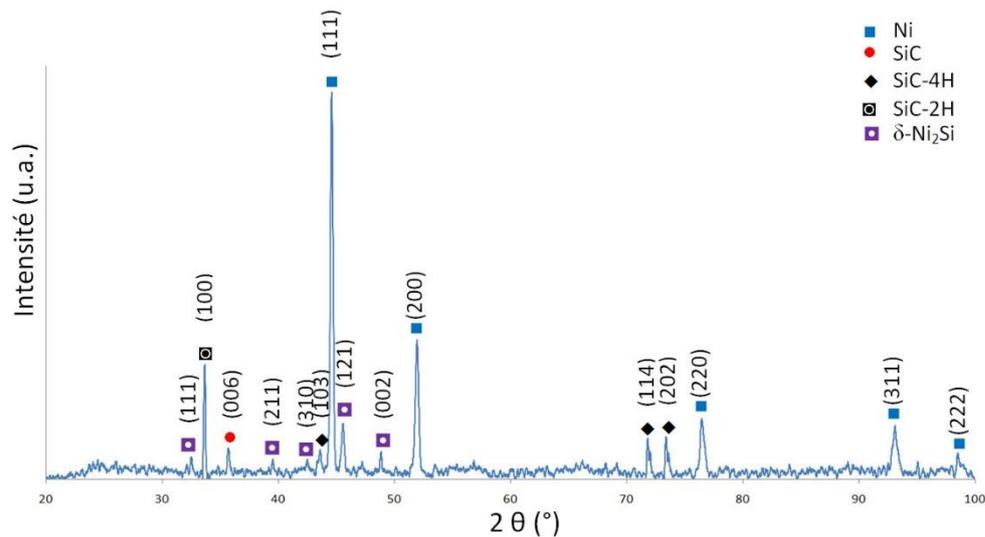


Figure III.12 : Diffractogramme de l'échantillon fritté à 1000°C/1h/argon.

Ainsi, la mauvaise densification du matériau est due à la réactivité entre SiC et le Ni qui a pour conséquence la formation des siliciures Ni_xSi_y . En effet, le faible mouillage SiC-siliciure et la forte différence des coefficients de dilatation thermique de ces phases empêchent un frittage efficace du milieu.

L'influence de ces phénomènes est accrue par l'aspect cotonneux du Ni et la porosité de l'échantillon à vert qui favorisent la formation de la structure spongieuse (zones 1 et 2 de la Fig. III.11). De ce fait, l'application d'une pression isostatique pendant le traitement thermique de frittage permettrait de réaliser une liaison SiC-Ni « uniforme » autour des particules de SiC, comme c'est le cas pour la liaison SiC-alliage base nickel réalisée par le procédé de thermo-compression [HAT 09]. Une densification du matériau par un réarrangement optimal des particules SiC et une densification du siliciure et de la structure spongieuse du Ni pourront également avoir lieu au cours du traitement de compression isostatique à chaud.

III. 2. 2. Frittage par compression isostatique à chaud

La densification par compression isostatique à chaud (CIC ou HIP pour Hot Isostatic Pressing) a été réalisée selon la procédure décrite dans le chapitre précédent (cf. II. 1. 3. 2).

III. 2. 2. 1. Echantillon HIP 1

Le frittage de l'échantillon HIP1 (à 1000°C sous une pression de 1800 bars) a permis d'élaborer un matériau relativement dense. En effet, la surface du tube de cuivre constituant l'enveloppe de l'échantillon présente une rugosité due aux déformations produites sous l'effet de l'application d'une pression isostatique de gaz sur l'enveloppe. Lors de l'extraction de l'échantillon de son enveloppe, il est resté intact malgré les importants efforts mécaniques de compression et de cisaillement appliqués pour l'extraire.

Les observations MEB en coupe transverse de l'échantillon poli (Fig. III.13. a) montrent les particules de SiC incrustées dans la matrice de Ni une couche de surface, continue et adhérente, entoure la totalité des particules de SiC. La figure III.13.b. met en évidence la formation de nouvelles phases à l'interface SiC/Ni. en effet, cette figure montre que l'interface est constituée de deux couches distinctes : celle se trouvant au contact du SiC (point 1) apparaît en gris (point 2) tandis que l'autre, se trouvant au contact de la matrice de Ni apparaît en gris plus clair (point 3). Ce contraste traduit une différence de composition chimique. Un réseau de porosités semble exister à l'interface entre cette bi-couche et la matrice de Ni. Ceci est la conséquence d'une interdiffusion des atomes de nickel et de silicium au niveau de l'interface Ni₂Si/Ni. Une porosité de type Kirkendall se forme alors à l'interface du côté de la matrice en raison d'une diffusion relativement rapide de Ni par rapport à celle de Si [GÜL 95].

Les analyses ponctuelles par EDXS démontrent que les phases constituant la bi-couche formée à l'interface SiC/Ni sont composées de 65 à 68% at. de Ni, de 35 à 31% at. de Si et d'une faible quantité de carbone (points 2 et 3, moyenne réalisée sur une dizaine de pointés). Ainsi, les teneurs respectives en Si et en Ni enregistrées dans ces deux zones sont proches et correspondent à la composition de la phase Ni₂Si. De ce fait, le contraste observé entre les zones 2 et 3 proviendrait d'une différence de teneur en carbone dans les deux couches. Au point 1, seuls le silicium et le carbone sont détectés. En revanche, du silicium et du carbone sont détectés dans la matrice Ni (zone 4) car compte tenu de la tension utilisée (20 kV), la poire d'interaction englobe très probablement des particules de SiC revêtues mais non mises à nu au cours du polissage. Le carbone se présente sous forme de petits précipités de graphite à côté de micropores, et il est essentiellement concentré au voisinage de l'interface Ni₂Si/Ni.

Le diffractogramme de cet échantillon (Fig. III.14) montre les pics caractéristiques du Ni, ceux du SiC (structure hexagonale) et ceux du siliciure de nickel δ -Ni₂Si. Nous constatons également l'apparition d'un pic de faible intensité correspondant au graphite et la disparition quasi-totale des pics correspondant au polytype SiC-4H. Ce résultat montre que la réaction entre le SiC et le Ni produit la phase δ -Ni₂Si et du carbone libre. La disparition des pics de diffraction du SiC-4H est probablement dû à une relaxation des contraintes résiduelles dans le SiC au cours du traitement thermique et le recouvrement total des particules par la phase siliciure. Ces résultats sont en bon accord avec les observations MEB couplées aux analyses EDXS.

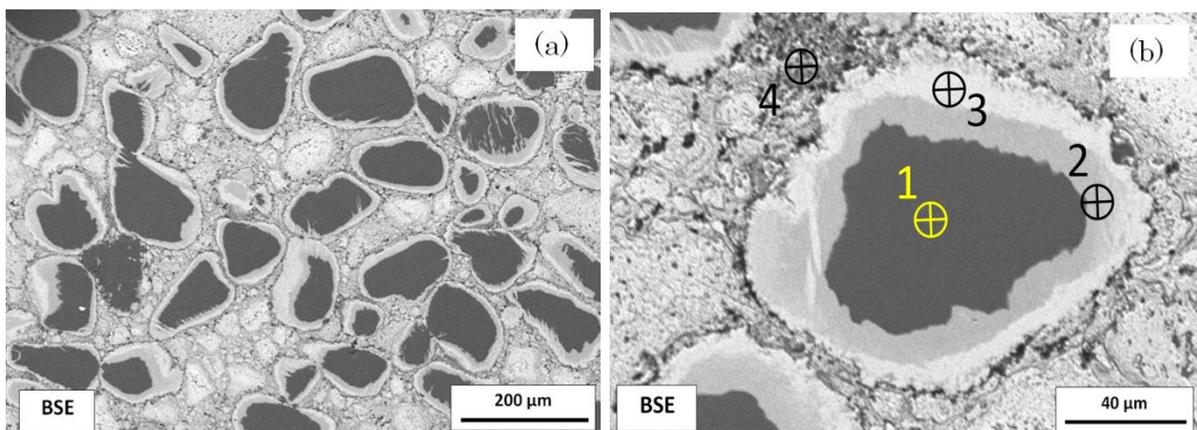


Figure III.13 : Micrographies MEB de l'échantillon HIP 1 : (a) vue globale et (b) zoom sur une particule et position des analyses ponctuelles en EDXS.

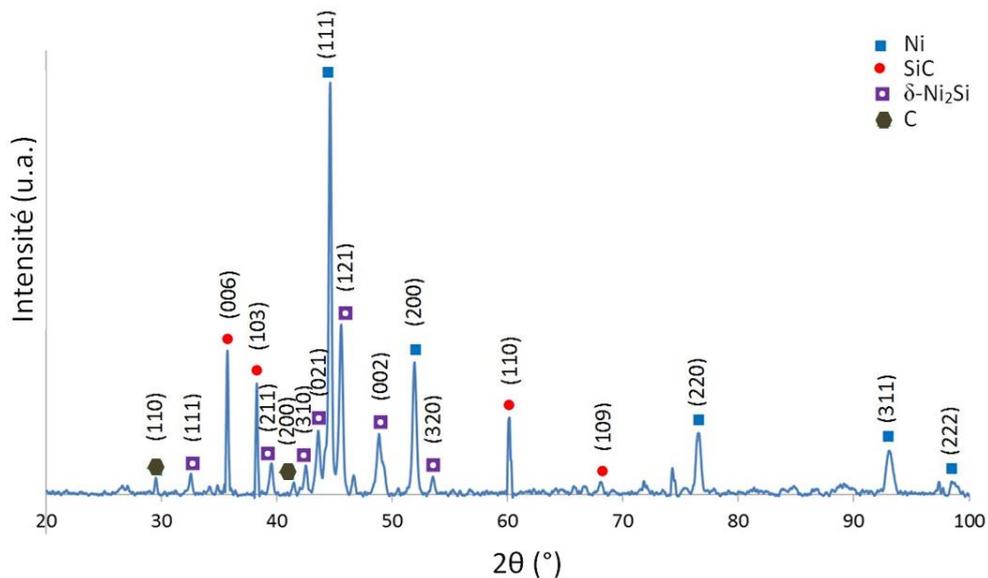


Figure III.14 : Diffractogramme de l'échantillon HIP 1.

III. 2. 2. 2. Echantillon HIP 2

Pour étudier l'influence de la température de frittage sur la nature et la morphologie du siliciure formé, ainsi que sur la densité finale du matériau, la poudre revêtue a été densifiée en utilisant un cycle qui ne diffère du premier que par la température de frittage ; cette dernière ayant été abaissée à 950°C. L'échantillon obtenu est relativement moins dense que le HIP 1. A la fin du cycle HIP, la surface du tube de cuivre dans lequel l'échantillon HIP 2 est scellé ne présente pas assez de rugosité contrairement à l'échantillon HIP 1. De plus, en l'extrayant du tube, les efforts mécaniques appliqués ont provoqué des fissures ; ceci contrairement à l'échantillon HIP 1 qui est resté intact.

La micrographie MEB de l'échantillon HIP 2 (Fig. III.15) montre les particules de SiC autour desquelles se forme la phase siliciure non totalement couvrante. Ainsi, plus la température de traitement est élevée (HIP2 950°C < HIP1 1000°C), plus la dissociation du SiC en présence du Ni est favorisée ; par ailleurs, les coefficients de diffusion sont plus importants à 1000°C. Les deux effets combinés favorisent la formation du siliciure, qui plus est, sous forme d'une couche couvrante à 1000°C.

Comme dans le cas de HIP 1, cette phase se présente sous forme de deux couches contrastées (points 2 et 3) dont les compositions chimiques en Ni et Si correspondent à la stœchiométrie 2 : 1. Dans la matrice, de petits précipités de carbone apparaissent non loin de la couche de siliciure (point 4). Le diffractogramme de cet échantillon (Fig. III.16) présente les pics caractéristiques de δ -Ni₂Si, Ni et SiC (hexagonal) et SiC-4H. Comme dans les cas précédents, l'absence de transformation allotropique du SiC dans cet intervalle de température laisse penser que la relaxation des contraintes résiduelles et la disposition des phases formées à l'interface SiC-Ni est à l'origine de l'apparition et/ou de la disparition des pics de diffraction correspondant à certains polytypes du SiC.

Ces résultats permettent de conclure que le cycle optimal permettant de densifier le matériau en ayant une microstructure homogène est le cycle HIP 1.

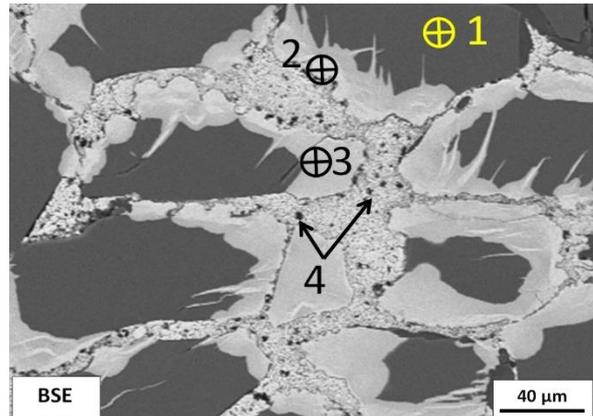


Figure III.15 : Micrographie MEB et positions des analyses ponctuelles en EDXS de l'échantillon HIP 2.

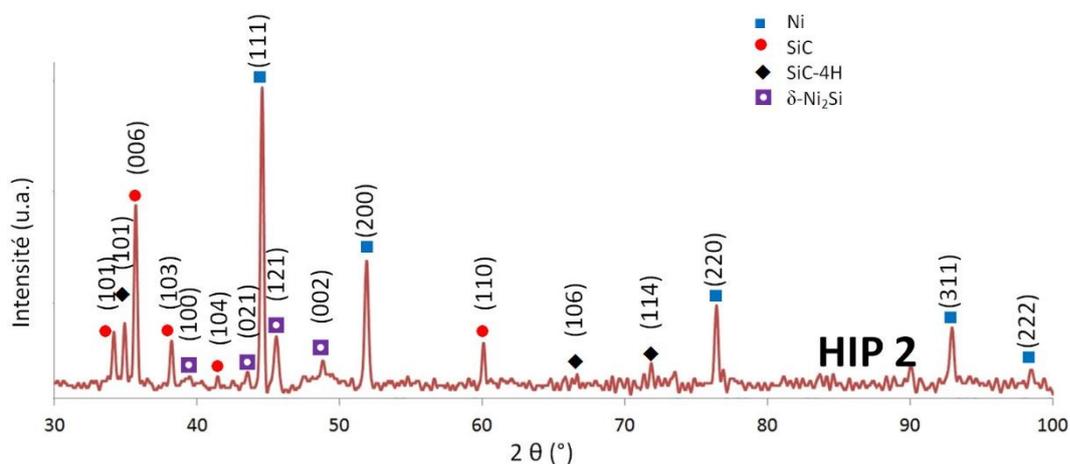


Figure III.16 : Diffractogramme de l'échantillon HIP 2.

III. 2. 2. 3. Caractérisation de l'échantillon HIP 1 par MEB haute résolution et analyses WDS

Dans le but d'affiner davantage la caractérisation microstructurale de l'échantillon HIP 1, celui-ci a été observé au MEB-FEG couplé aux analyses EDXS et WDS. Comme mentionné dans le chapitre précédent (cf. II. 2. 4.), ce microscope analytique permet des observations en haute résolution tandis que le spectromètre WDS -qui lui est associé- permet des quantifications précises (jusqu'à 0,01%) des éléments chimiques, y compris des éléments légers comme le carbone et l'azote. Plusieurs zones ont été explorées en utilisant de faibles tensions d'accélération des électrons (5 et 10 kV). Ceci dans le but de réduire la taille de la poire d'interaction à moins de 500 nm pour ne pas interférer sur plusieurs zones contrastées et donc fausser les analyses chimiques.

La figure III. 17 regroupe des micrographies haute résolution de l'échantillon HIP 1 ainsi que des résultats d'analyses WDS. Toutes les micrographies ont été obtenues en mode électrons rétrodiffusés. La micrographie de la figure III. 17. a. montre une particule de SiC (1) entourée de la bi-couche (2) constituant l'interface entre le SiC et la matrice Ni (3). Cette image MEB met en évidence le contraste de composition chimique dans la bi-couche (2) évoqué précédemment lors de nos observations au MEB conventionnel.

Le MEB-FEG nous a permis d'observer la bi-couche avec une haute résolution, et ainsi de bien caractériser la microstructure de chacune des couches la constituant. Un zoom de cette partie (zone 2 repérée en (a)) est présenté sur la micrographie de la figure III. 17. b.. Il apparaît que la couche grise en contact avec le SiC, repérée zone A sur la micrographie III. 17. b., consiste en une structure de fines lamelles, de couleur sombres, dans une zone claire. La couche claire, repérée zone B, contient quelques points et segments sombres, apparemment de même contraste que les lamelles observées dans la zone A.

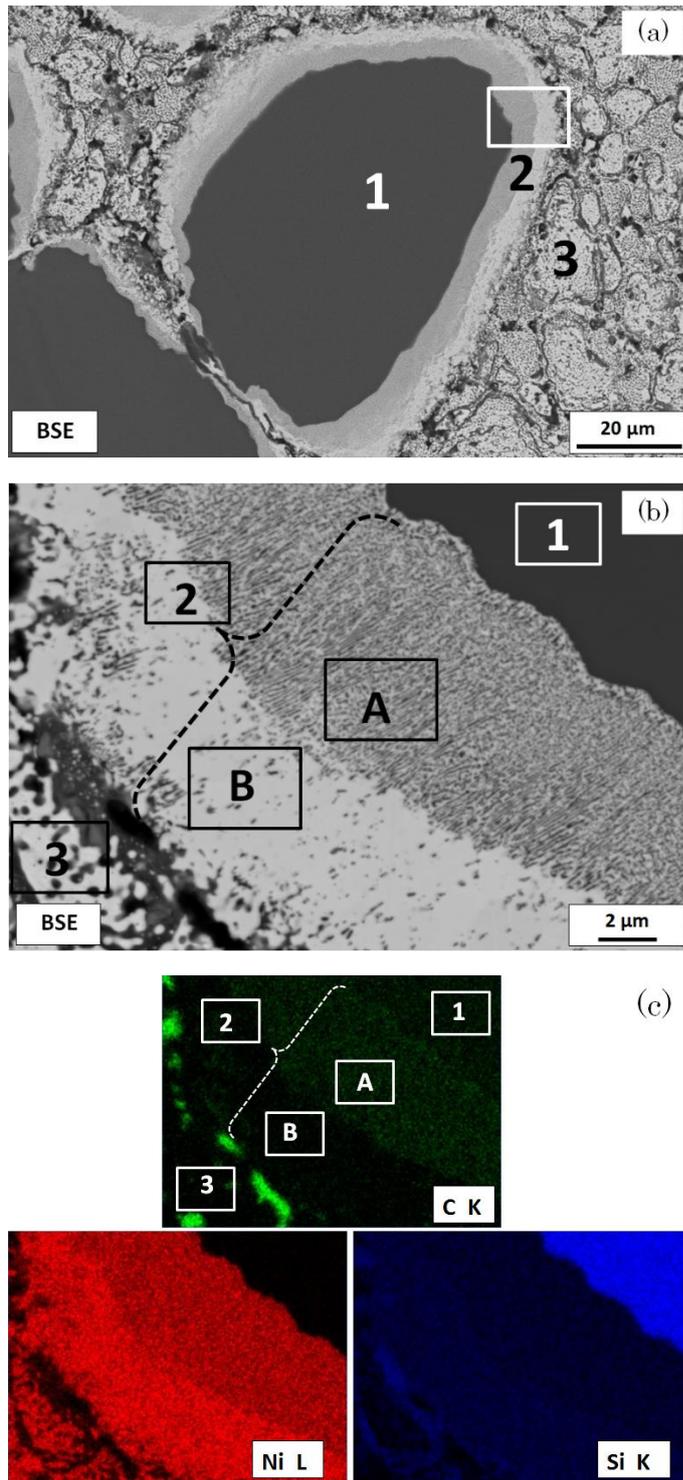
La figure III. 17. c. présente des cartographies X de la bi-couche (2) montrée sur la micrographie de la figure III. 17. b. obtenue avec une tension d'accélération de 10 kV. La cartographie X du carbone (raie K du carbone) met en évidence une différence de teneur en carbone entre les zones A et B : la zone A (couche grise) contient davantage de carbone que la zone B (couche gris clair). En outre, il apparaît que les domaines supposés être des pores à l'interface bi-couche/matrice contiennent une grande quantité de carbone. Or, étant donné que le polissage a été fait en utilisant des suspensions de diamant, il n'est pas exclu qu'une partie du carbone détecté provienne des particules abrasives (notamment les particules 1 et $\frac{1}{4}$ de μm) qui auraient pris place dans les micropores. Les cartographies X du silicium (raie K en bleu) et du nickel (raie L en rouge) montrent que la bi-couche contient à la fois les deux éléments. Pour un tel grandissement, la zone B de la bi-couche paraît enrichie en Ni et Si comparativement à la zone A.

La figure II.18 présente une micrographie en mode électrons rétrodiffusés à plus fort grandissement de la bi-couche et les cartographies X correspondantes (réalisées à 3kV) ; ceci afin de discriminer les éléments présents dans les lamelles de couleurs sombres et dans la zone plus claire contenant les lamelles. La confrontation des cartographies X des éléments C, Ni et Si montre que les fines lamelles sombres de la zone A, et les points et segments sombres de la zone B sont uniquement constitués de carbone. Le reste de la bi-couche est exclusivement constitué de Ni et Si avec des contrastes similaires dans les zones

A et B. Ainsi, les différences de contrastes observées pour les éléments Ni et Si dans les zones A et B seraient essentiellement liées à la présence de précipités de carbone au sein du siliciure ; carbone en quantité plus importante dans la zone A comparativement à la zone B.

Pour pouvoir quantifier les éléments en présence, y compris le carbone, des analyses ponctuelles ont été réalisées par spectrométrie WDS dans chacune des zones 1, A et B. Des pointés ont été réalisés à intervalles réguliers depuis le cœur de la particule de SiC jusqu'à la matrice de Ni. Ceci afin de détecter d'éventuels gradients de concentration en éléments et de mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours du frittage par compression isostatique à chaud. La particule de SiC présente une composition homogène et contient 55%at. Si et 45%at. C. La couche gris foncée (zone A) contient une teneur en C comprise entre 40 et 43%at. et présente un rapport Ni/Si compris entre 1,8 et 1,9. La couche gris claire (zone B) contient une teneur en C comprise entre 11 et 18%at. et présente également un rapport Ni/Si compris entre 1,8 et 1,9.

Ces résultats permettent de confirmer que la particule de SiC ne contient pas de Ni. Par ailleurs, ces analyses WDS confortent le résultat obtenu en DRX qui révèle la formation de la phase δ -Ni₂Si. La teneur en carbone de la couche en gris foncé (zone A) varie peu en fonction de la zone analysée car les lamelles de carbone sont réparties de manière uniforme. Au contraire, dans la couche gris clair (zone B), la teneur en carbone peut varier de manière non négligeable selon que l'on se trouve sur une zone dépourvue en carbone ou sur un petit fragment de carbone. Enfin, quel que soit l'élément analysé, nous n'avons pas mis en évidence de gradient de concentration au sein de la bi-couche.



Zone	Ni (at.%)	Si (at.%)	C (at.%)	Ratio Ni/Si
1	-	55	45	-
A	40	22	38	1,8
B	56	29	15	1,9

Figure III. 17 : Micrographies MEB haute résolution et résultats d'analyses par WDS pour l'échantillon HIP 1. (a) : vue de l'interface SiC-Ni, (b) et (c), respectivement, zoom et cartographies X de la partie encadrée en (a).

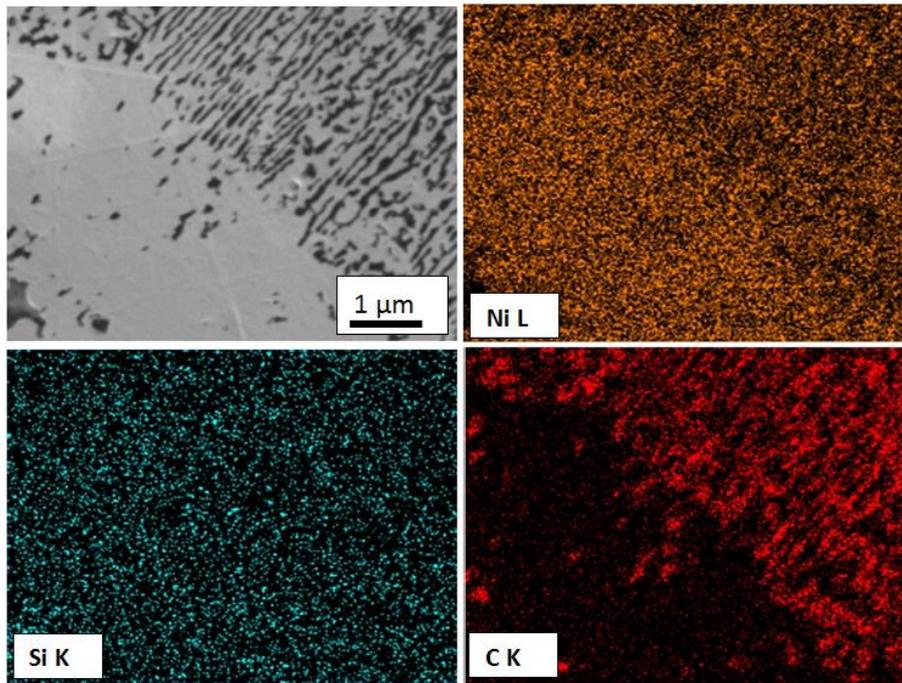
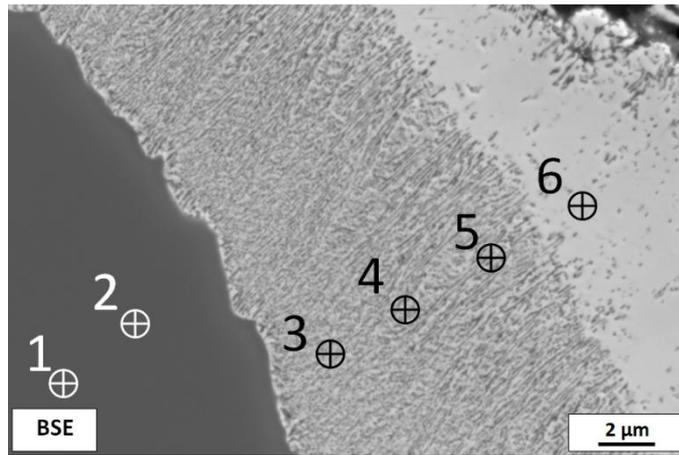


Figure III. 18 : Image MEB haute résolution de la zone commune A-B repérée sur la figure III.17.b. et cartographie X des éléments Ni, Si et C.

Au niveau d'une autre particule (Fig. III. 19), les analyses WDS réalisées le long de la bi-couche montrent que le rapport Ni/Si varie de 3 à 3,2. Ce résultat suggère la présence d'un autre siliciure, le Ni_3Si , non détecté par DRX, car présent en quantité minoritaire par rapport au Ni_2Si . En comparant ces résultats à ceux obtenus au niveau de la particule précédente (Fig. III. 18), nous constatons une différence de teneur en carbone. Dans la zone grise de la particule précédente (zone A sur la Fig. III. 18), c'est-à-dire dans Ni_2Si , au contact de SiC la teneur en C est comprise entre 40 et 43%at. alors qu'elle varie de 23 à 30%at. pour une zone équivalente dans Ni_3Si (points 3, 4 et 5, Fig. III.19). De plus, dans la couche gris clair de Ni_2Si en contact avec la matrice (zone B sur la Fig. III. 18), la teneur en C varie de 11 à 18%at. alors qu'elle n'est que de 3 %at. pour une zone équivalente dans le Ni_3Si (point 6, Fig. III.19). Il semble donc que la phase Ni_2Si renferme davantage de carbone que la phase Ni_3Si .



Zone	Ni (at.%)	Si (at.%)	C (at.%)	Ratio Ni/Si
1 & 2	-	55	45	-
3	58	19	23	3
4	55	17	28	3,2
5	53	17	30	3,1
6	74	23	3	3,2

Figure III. 19 : Micrographie MEB haute résolution de l'interface SiC-Ni sur une autre particule et résultats d'analyses par WDS.

III. 2. 2. 4. Mécanisme de formation de la microstructure dans l'échantillon HIP 1

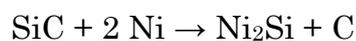
L'ensemble des résultats obtenus, confrontés à ceux de la littérature, nous permet de proposer un mécanisme ayant conduit à la formation de la microstructure finale. Ce mécanisme est schématisé sur la figure III. 20.

Lors de l'étape de prétraitement des particules de SiC commerciales dans le réacteur de mécanofusion, de petits fragments de matière sont arrachés au niveau des bords vifs des particules sous l'effet des efforts mécaniques subis par celles-ci lors de leur passage dans l'entrefer pièce de compression-paroi du réacteur. La tendance à la sphéroïdisation des particules commerciales de SiC implique donc l'apparition de petites particules, comme en témoigne la micrographie MEB de la figure III.3.c. Les analyses granulométriques (Fig III.4.) confirment bien une diminution des valeurs caractéristiques de la statistique des tailles après prétraitement des particules commerciales de SiC, ainsi que l'apparition d'une population de particules de faible taille (de l'ordre de quelques dizaines de μm).

Lors de l'étape ultérieure de mécanofusion, le Ni vient s'agglomérer à la surface des particules de SiC et du fait de sa microstructure filamentaire, il va piéger et emprisonner les petites particules de SiC résultant du pré-traitement. Le revêtement de Ni va donc contenir de petites particules de SiC (étape (a), Fig. III. 20). Ceci a été mis en évidence à partir des observations en mode électrons rétrodiffusés au MEB-FEG (Fig. III.9) et des cartographies X au sein du revêtement (Fig. III.10).

Lors du chauffage et du maintien en température de l'échantillon, qui plus est, sous pression isostatique de gaz, les particules de SiC emprisonnées au sein du revêtement de Ni, vont réagir avec le Ni. La réaction peut produire des siliciures de nickel tels que Ni₂Si, Ni₃Si, NiSi₂ et Ni₅Si₂ [CAO 11]. Le calcul des énergies libres de formation des différentes phases, pour les températures comprises entre 700 °C et 1100°C, a été réalisé en utilisant les formules de l'enthalpie libre ΔG_T proposées par Lim et al. [LIM 97]. Le diagramme d'Ellingham, représenté sur la figure III. 21, montre que la phase Ni₂Si est la plus stable dans ce domaine de températures ; ce résultat est conforme à nos observations MEB-FEG et aux analyses DRX correspondantes. Le résultat de l'analyse WDS qui révèle la présence minoritaire de zones où le rapport Ni/Si \approx 3 peut s'expliquer par la présence de la phase Ni₃Si qui possède, entre 700 et 1000°C, une enthalpie libre négative et proche de celle de la phase Ni₂Si.

Ainsi, les petites particules de SiC résultant du pré-traitement et emprisonnées au sein du revêtement de Ni vont réagir avec le Ni pour former Ni₂Si selon la réaction suivante :



Cette réaction s'accompagne de la libération de carbone graphite. Les particules de SiC étant présentes en faible quantité au sein du revêtement de Ni, elles constituent le réactif limitant. Ainsi, le revêtement est par conséquent « temporairement » constitué de Ni₂Si, de Ni et d'une faible quantité de C graphite. Dans le même temps, le Ni métallique résiduel en contact avec la particule de SiC réagit pour former l'intermétallique Ni₂Si et libérer du C graphite. Dans ce cas, le Ni métallique constitue le réactif limitant et il va devoir diffuser à travers une couche de Ni₂Si de plus en plus épaisse pour réagir avec le SiC. La composition de la zone A de la figure Y (environ : Ni 40% at., Si 20% at. et C 40% at.), correspondant à la couche de Ni₂Si sombre en contact avec la

particule de SiC, impose aussi qu'une partie du Si diffuse vers la matrice. Il apparait également que cette couche de Ni₂Si en contact avec SiC est riche en carbone ; cet élément diffusant probablement plus lentement que le silicium en direction la matrice.

L'interface initiale particule SiC/revêtement Ni constitue donc l'interface entre la couche de Ni₂Si riche en carbone (zone A de la figure III. 17. b, 40 à 43 %at. de carbone d'après les analyses WDS) et la couche de Ni₂Si pauvre en carbone (zone B de la figure III. 17. b, 11 à 18 %at. de carbone d'après les analyses WDS). La couche de Ni₂Si riche en carbone croît par diffusion du Ni à travers la couche de Ni₂Si tandis que la couche de Ni₂Si pauvre en carbone croît par diffusion du Si à travers la couche de Ni₂Si. Il est probable aussi qu'une faible fraction du carbone libérée dans la zone A diffuse vers la zone B. Le traitement thermique par compression isostatique à chaud ne durant que deux heures, et compte tenu de la faible proportion de Ni (proportion volumique particules hôtes/particules de revêtement = 1,7) introduite pour réaliser le revêtement par mécanofusion, la particule de SiC n'est pas entièrement consommée.

Les fines lamelles de carbone présentes dans la couche de Ni₂Si riche en carbone et orientées selon le rayon de la particule de SiC (Fig. III. 17. b. et III. 19) sont très probablement localisées à l'emplacement des chemins de diffusion du Ni. Il est fort probable que cette orientation des lamelles de graphite soit la conséquence d'une croissance des germes suivant une orientation préférentielle imposée par le sens de la diffusion.

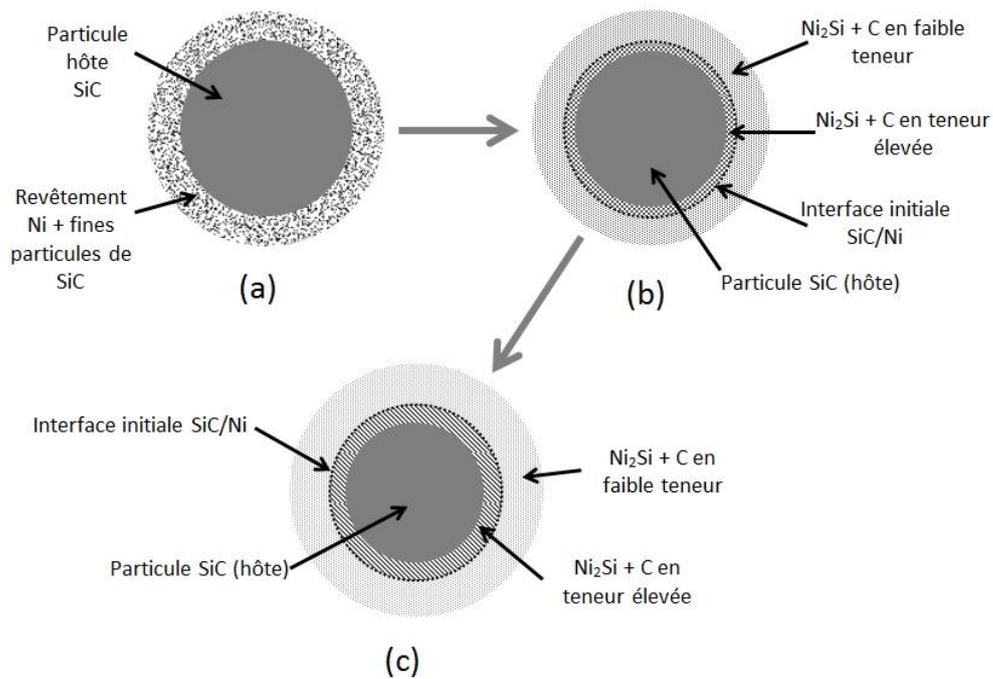


Figure III. 20 : Principales étapes du mécanisme de formation de la microstructure finale de l'échantillon HIP 1.

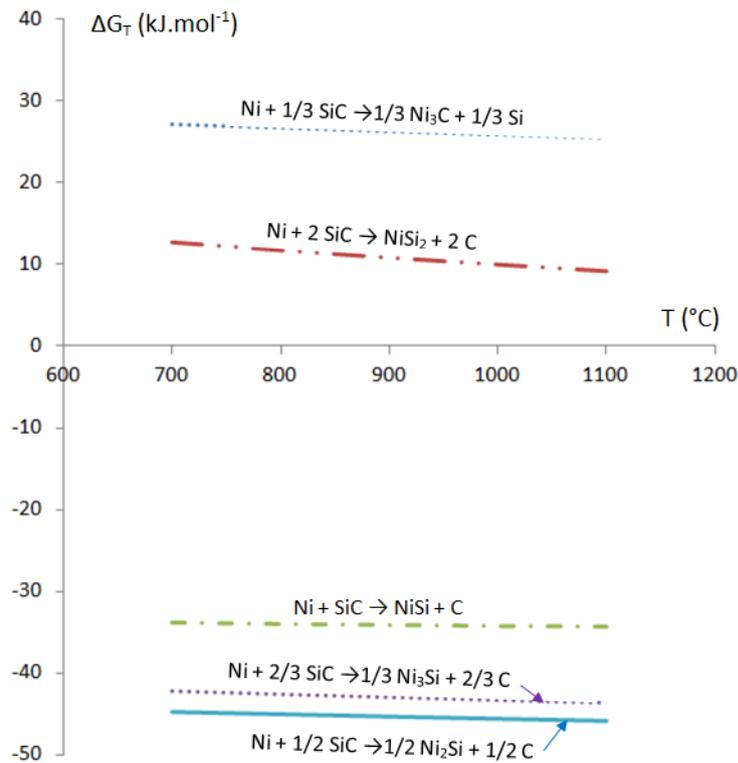


Figure III. 21 : Energies libres de formation des principaux produits dans le système SiC-Ni pour les températures de 700 à 1000°C. D'après [LIM 97].

III. 2. 2. 5. Conclusion

L'élaboration d'un matériau composite SiC-Ni à partir de particules de SiC revêtues de Ni a été menée en deux étapes.

La première consiste à revêtir, au moyen du procédé de mécanofusion, des particules de SiC par des particules de Ni de type filamenteuses de taille nanométrique. Les particules de SiC ont été « mécanofusées » seules dans le but d'arrondir leurs bords vifs et de favoriser l'ancrage d'un revêtement couvrant et uniforme. Ce prétraitement a été effectué pendant 8h avec une vitesse de rotation de la chambre fixée à 1300 tr.min^{-1} et un entrefer marteaux-paroi ajusté à 2 mm. Il a permis une sphéroïdisation par arrachement de petits fragments de SiC au niveau des bords vifs. Les paramètres de mécanofusion du mélange SiC-Ni ont été ensuite optimisés en faisant varier alternativement la vitesse de rotation de la chambre, la durée du traitement et l'entrefer marteaux-paroi de la chambre. Ainsi, nous avons pu obtenir un revêtement de Ni couvrant pour un traitement de 12h avec une vitesse de rotation fixée à 1700 tr.min^{-1} et un entrefer ajusté à 2 mm.

La caractérisation par MEB-FEG des particules revêtues nous a permis de constater la présence de fines particules de SiC dans le revêtement. Ces particules ayant été produites lors du pré-traitement de mécanofusion, opération visant la sphéroïdisation des particules hôtes (de SiC), elles sont piégées et réparties dans la couche de revêtement lors de la mécanofusion.

La deuxième étape est la densification de la poudre revêtue SiC/Ni. Le frittage naturel de cette poudre pré-compactée à froid a produit un échantillon dont la microstructure se caractérise par une mauvaise adhérence entre la matrice Ni et les particules de SiC. Cette faible densification est reliée à un mauvais mouillage entre le Ni et le SiC et à une forte différence entre les coefficients de dilatation thermique du SiC, du siliciure et du Ni.

Des traitements par compression isostatique à chaud ont été effectués en utilisant deux cycles différents : l'un à 950°C (HIP 2), l'autre à 1000°C (HIP 1). On a pu montrer qu'un traitement à $1000^\circ\text{C}/1800 \text{ bars}$ (cycle HIP 1) permet d'obtenir un matériau dense. De plus, la caractérisation microstructurale de cet échantillon nous a permis de constater la formation d'une couche couvrante de phase $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ à l'interface SiC/Ni. Il est à noter aussi que la couche de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$

formée au cours du traitement à 950°C/1800 bars (cycle HIP 2) n'est pas totalement couvrante. Cette phase, observée au MEB, analysée par WDS et détectée par DRX, se présente sous forme d'une bi-couche contrastée à cause d'une différence de teneur en carbone. La première couche, en contact avec le SiC contient de fines lamelles nanométriques de carbone. La seconde en contact avec la matrice de Ni présente une teneur en carbone plus faible et les lamelles évoquées précédemment ne sont plus décelables.

Une analyse des résultats, appuyée par les données de la littérature, nous a permis de proposer un mécanisme de formation pour une telle microstructure.

Les fines particules de SiC contenues dans le revêtement de Ni après mécanofusion réagissent avec le Ni pendant le traitement thermique et produisent alors le Ni₂Si et du carbone. Ces particules étant en faible quantité, elles constituent alors le réactif limitant. La teneur en carbone dans la couche de siliciure formée est alors faible.

En même temps, cette réaction entre le Ni et le SiC a lieu à l'interface particule hôte/revêtement et le Ni est, dans ce cas, le réactif limitant de la réaction. Le Ni diffuse alors de la matrice vers l'interface tandis que le Si diffuse en sens inverse. Le carbone, espèce moins diffusible à travers la couche de siliciure forme alors des amas de graphite dans cette couche à l'interface SiC/siliciure. L'interface initiale particule SiC/revêtement Ni constitue donc l'interface entre la couche de Ni₂Si riche en carbone et la couche de Ni₂Si pauvre en carbone. Ce dernier forme des lamelles orientées dans le sens de la diffusion des éléments.

Chapitre IV

Elaboration d'un composite à matrice Cu et particules de renfort en phase MAX Ti_3AlC_2

IV. 1. Elaboration et caractérisation d'une poudre de phase MAX Ti_3AlC_2

IV. 1. 1. Protocole de synthèse de la phase MAX Ti_3AlC_2

La phase MAX Ti_3AlC_2 a été synthétisée par frittage naturel suivant le protocole détaillé dans la section II.1.2.1. Un mélange de poudre 1,9 TiC + 1,05 Al + Ti (proportions molaires) a été tassé dans des tubes en pyrex scellés sous vide primaire. Après traitement thermique à 1450°C pendant 2 heures, l'échantillon fritté est récupéré et débarrassé du verre collé à sa surface. Il est ensuite réduit en poudre par limage. Seule la population de la poudre dont la granulométrie est comprise entre 80 et 200 μm est conservée après tamisage pour la suite de l'étude.

IV. 1. 2. Caractérisation par DRX et par MEB

Le diffractogramme de la poudre synthétisée (Fig. IV. 1.) présente les pics caractéristiques de la phase MAX Ti_3AlC_2 . Aucune autre phase, ni réactif de départ, n'a été détecté par DRX. Un calcul des paramètres de maille, effectués en utilisant un affinement Rietveld sur ce diffractogramme, a montré que les paramètres a et c valent respectivement 3,0746(9) et 18,5765 Å. Ces valeurs sont très proches des paramètres théoriques, respectivement, 3,0740 et 18,5670 Å. L'observation au MEB d'un échantillon fritté poli n'a pas révélé la présence de phases secondaires ou d'impuretés.

Les images MEB de la poudre de Ti_3AlC_2 (Fig. IV. 2.) mettent en évidence la présence d'agrégats constitués en majeure partie de particules polygonales. La figure IV.2.b présente une vue à plus fort grandissement de l'agrégat encadré sur la figure IV.2.a. Celui-ci est constitué de lamelles de phase MAX agglomérées. Ce résultat est assez typique des poudres de phases MAX dont les grains croissent beaucoup plus vite ~~dans~~ ~~suivant~~ les plans de base que dans la direction de l'axe c.

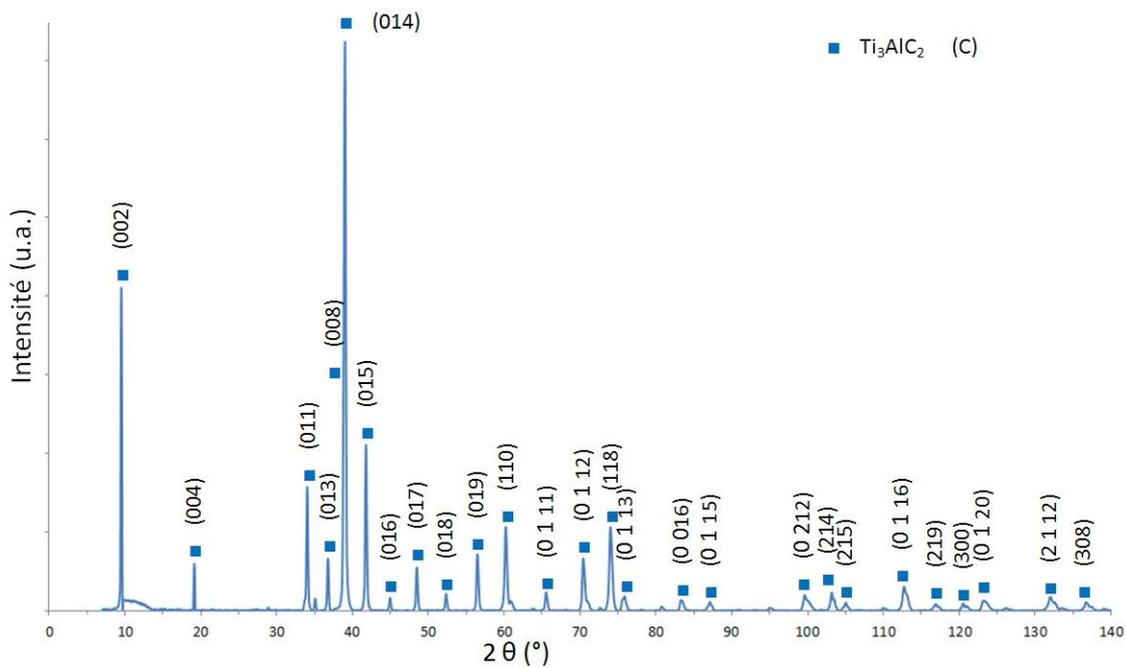


Figure IV.1 : Diffractogramme de la poudre de Ti_3AlC_2 synthétisée par frittage naturel[E1].

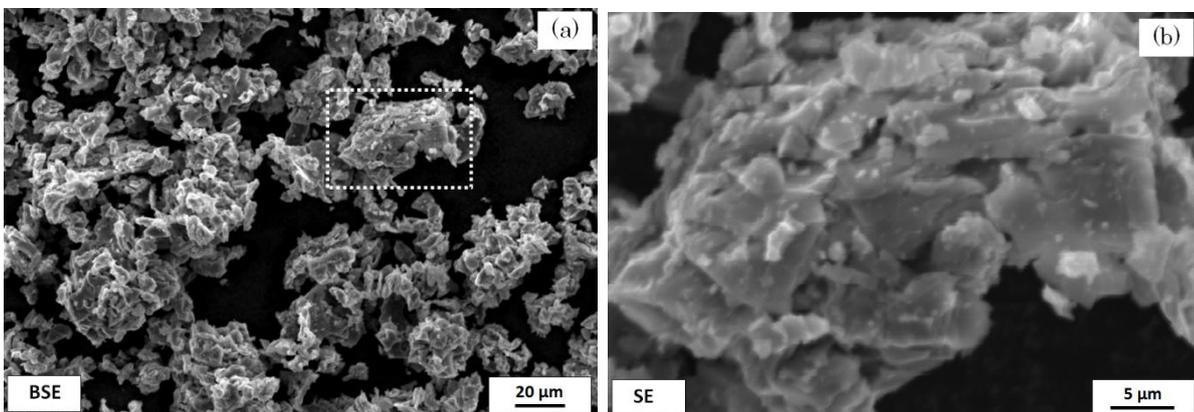


Figure IV.2 : Micrographies MEB de la poudre de Ti_3AlC_2 . (a) : vue globale et (b) : ~~zoom~~ ~~agrandissement~~ sur l'agrégat encadré en (a)[E2].

IV. 1. 3. Analyse granulométrique de la poudre de Ti_3AlC_2

Comme mentionné auparavant, et dans le but de synthétiser un composite à matrice métallique présentant des particules de renfort avec une distribution en taille « relativement ~~resserrée-homogène~~ », la poudre de Ti_3AlC_2 a été tamisée entre 80 et 200 μm . L'analyse granulométrique de la poudre obtenue (Fig. IV. 3.) montre une répartition présentant une taille moyenne de 42,20 μm . L'analyse révèle que 50% du volume de poudre est constitué de particules de tailles comprises entre 12 et 62 μm . La présence d'un important volume de particules de faibles tailles s'explique par la fragmentation des agrégats lors de l'opération de mise en solution pour l'analyse granulométrique.

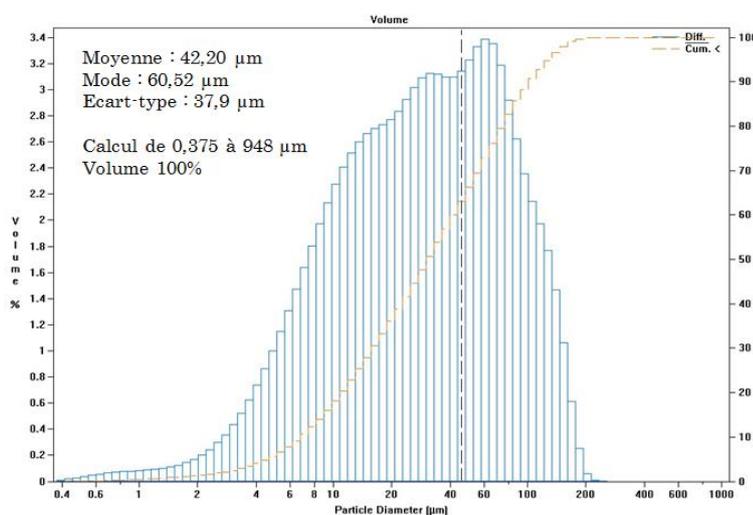


Figure IV.3 : Courbe de distribution granulométrique de la poudre de Ti_3AlC_2 [E3].

IV. 2. Elaboration et caractérisation de particules composites Ti_3AlC_2 -Cu

IV. 2. 1. Mécanofusion

IV. 2. 1. 1. La poudre de cuivre utilisée

Comme nous l'avons mentionné au Chapitre II (cf. II.1.2.1.), la poudre de cuivre commerciale utilisée est constituée de particules de tailles comprises entre 3,25 et 4,75 μm . La micrographie MEB de ses particules (Fig. IV. 4. a) montre que les particules de forme sphérique s'agglomèrent sous forme de « grappes ».

Les valeurs statistiques obtenues par analyse granulométrique (Fig. IV. 4. b) indiquent que la taille moyenne est de l'ordre de 10 μm avec un mode principal à environ 9 μm . Cet écart entre la granulométrie indiquée par le fournisseur et la statistique obtenue après analyse granulométrique s'explique par le fait que les agglomérats de petites particules produisent des anneaux de diffraction traduisant les tailles des agglomérats et non celles des particules qui les constituent.

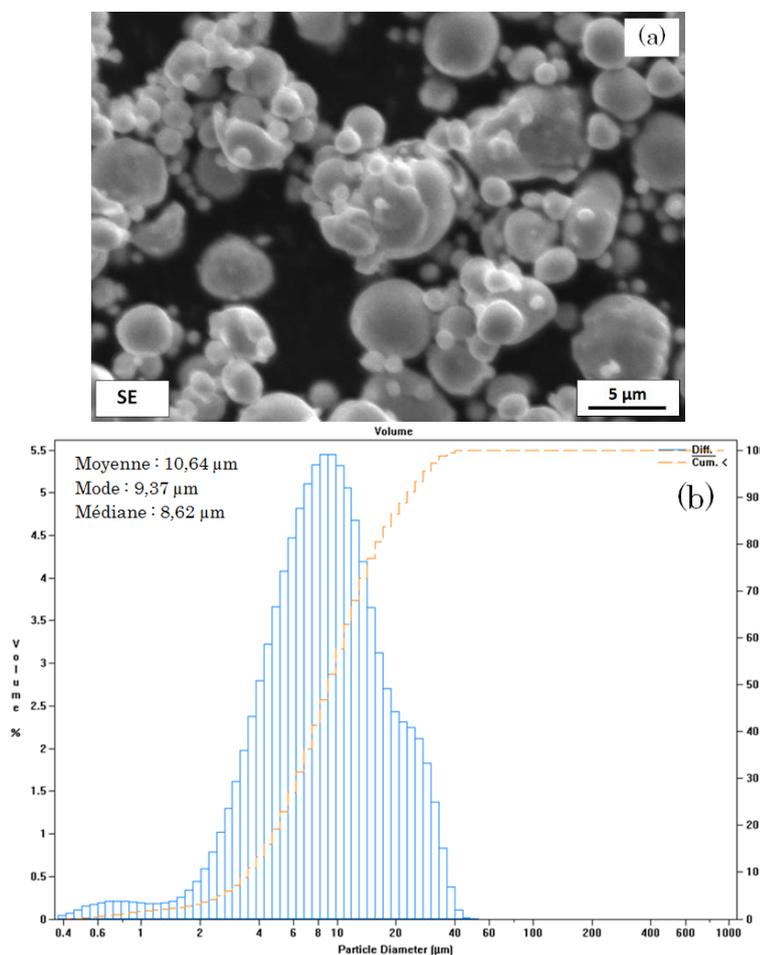


Figure IV.4 : Micrographie MEB (a)^[E4] et courbe de distribution granulométrique (b) de la poudre de cuivre commerciale utilisée.

IV. 2. 1. 2. Prétraitement des particules de Ti_3AlC_2

Dans le but de faciliter la réalisation de revêtement de cuivre sur les particules de Ti_3AlC_2 , nous avons réalisé des prétraitements de mécanofusion sur les agrégats de Ti_3AlC_2 afin de modifier leur morphologie. Le prétraitement a été réalisé pendant 2 et 4 h avec une vitesse de rotation fixée à 1000 $tr.min^{-1}$ et un entrefer pièce de compression-paroi réacteur de 1,5 mm. Le choix de ces paramètres est motivé par la nature de la poudre à traiter : le Ti_3AlC_2 étant sous

forme d'agrégats d'une phase nanolamellaire moins rigides que les particules de SiC (cf. chapitre III). Il serait donc judicieux de réaliser des traitements pendant des durées plus réduites, à une plus faible vitesse de rotation de la chambre et un entrefer légèrement inférieur.

Les figures IV. 5 et IV. 6 présentent les images MEB et les courbes de distribution granulométriques des particules ainsi prétraitées.

L'examen des micrographies MEB montre que la taille des agrégats de phase MAX semble diminuer. L'analyse granulométrique confirme cette observation puisque la taille moyenne passe de 42 μm pour la poudre initiale à environ 17 μm pour la poudre prétraitée pendant 2 h ; de même, le mode principal passe de 60 μm pour la poudre initiale à 10 μm pour la poudre prétraitée pendant 2 h.

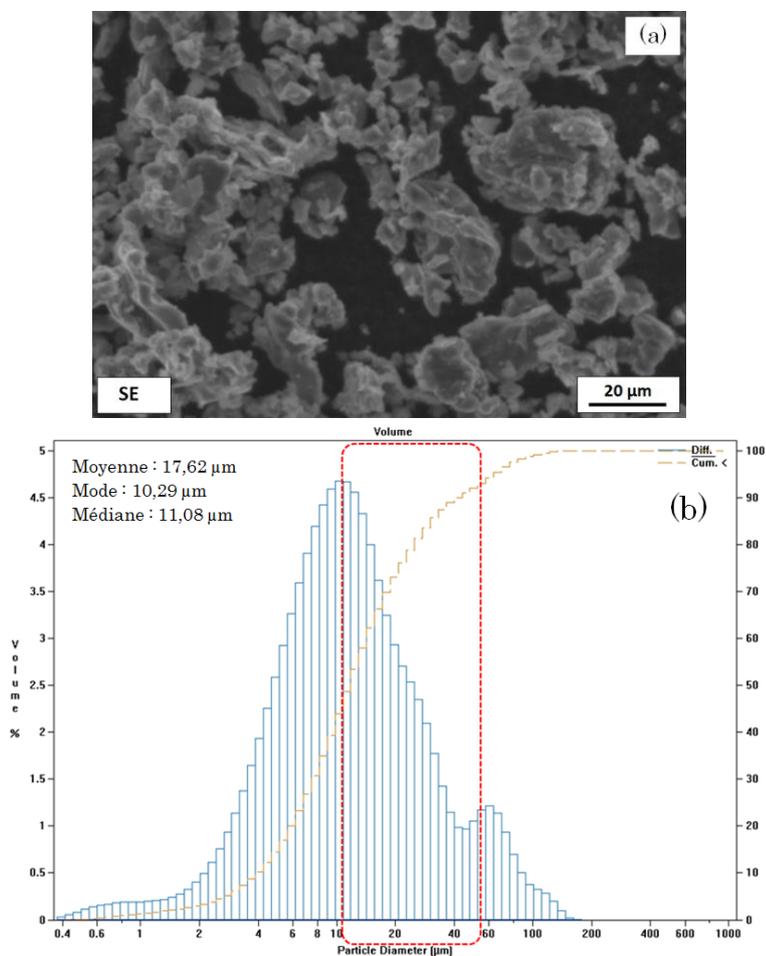


Figure IV.5 : Image MEB (a) et courbe de distribution granulométrique (b) de la poudre de Ti_3AlC_2 prétraitée pendant 2 h.

L'image MEB des particules prétraitées pendant 4 h (Fig. IV.6.a) montre des fragments de phase MAX de plus faibles tailles. Une comparaison des résultats de l'analyse granulométrique avec ceux de la poudre prétraitée pendant 2 h montre que les principales valeurs caractéristiques restent proches. Ce qui laisse penser que la fragmentation des agrégats de Ti_3AlC_2 se fait essentiellement pendant les 2 premières heures de prétraitement. La morphologie des particules, en forme de plaquettes micrométriques agglomérées, laisse penser que cette fragmentation se produit par délamination des particules suite aux contraintes de friction-cisaillement subies lors de la mécanofusion.

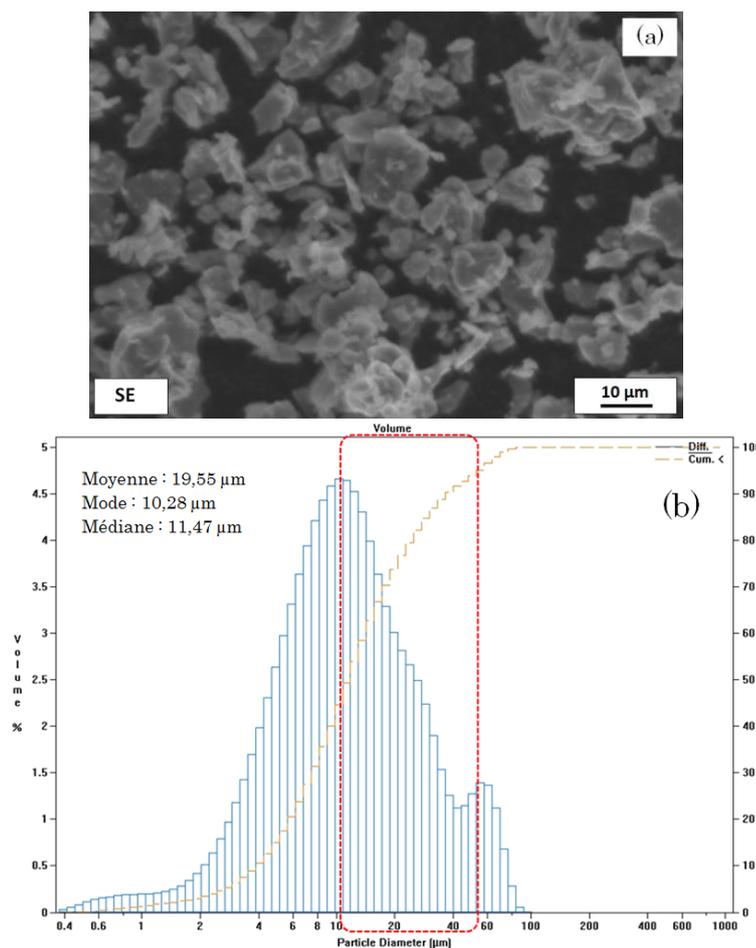


Figure IV.6 : Micrographie MEB (a) et courbe de distribution granulométrique (b) de la poudre de Ti_3AlC_2 prétraitée pendant 4 h.

Les diffractogrammes des RX des poudres prétraitées (Fig. IV.7) présentent les seuls pics caractéristiques de la phase Ti_3AlC_2 . Des mesures des intensités et des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction révèlent une

importante diminution de l'intensité des pics et une augmentation de la largeur à mi-hauteur dès les premières heures de prétraitement. Ce résultat laisse penser à une diminution de la taille des cristallites de la phase Ti_3AlC_2 par fragmentations successives des particules pendant le prétraitement.

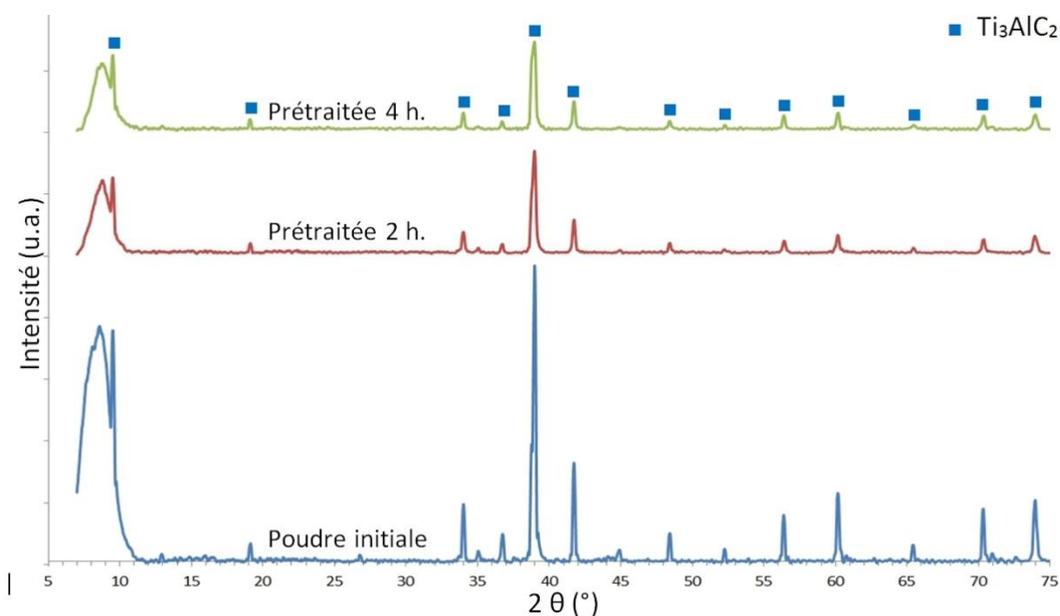


Figure IV.7 : Diffractogrammes enregistrés sur les poudres de Ti_3AlC_2 prétraitées et sur les poudres de Ti_3AlC_2 synthétisées par frittage naturel.

IV. 2. 1. 3. Mécanofusion des mélanges Ti_3AlC_2-Cu

Les mélanges de poudres Ti_3AlC_2-Cu ont été « mécanofusés » en utilisant les paramètres du prétraitement (cf. II. 1. 3). La micrographie MEB des particules « mécanofusées » pendant 2h (échantillon D1, Fig. IV.8.a) montre les particules de Ti_3AlC_2 en sombre et celles de Cu en clair. Nous constatons sur cette micrographie que les particules de Cu n'adhèrent pas à celles de la phase MAX. L'augmentation successive de la durée de mécanofusion du mélange Ti_3AlC_2-Cu , par paliers de 4h, (de 2 à 6 h, puis à 10 h et enfin à 14 h, respectivement désignés échantillons D2, D3 et D4) n'a pas permis de faire adhérer les particules de Cu sur celles de Ti_3AlC_2 comme le montrent les micrographies de la figure IV.8.

Le traitement ayant été effectué sous air, nous avons constaté une coloration violet-marron de la chambre du réacteur, au niveau de la zone subissant les efforts mécaniques élevés (zones de passage des particules à travers les couloirs

étroits du réacteur). Ce qui est attribué à une oxydation superficielle de la surface intérieure de la chambre.

La figure IV.9 présente les diffractogrammes de RX des mélanges mécanofusés. L'analyse des résultats n'a pas permis d'identifier d'éventuels produits de réaction d'oxydation.

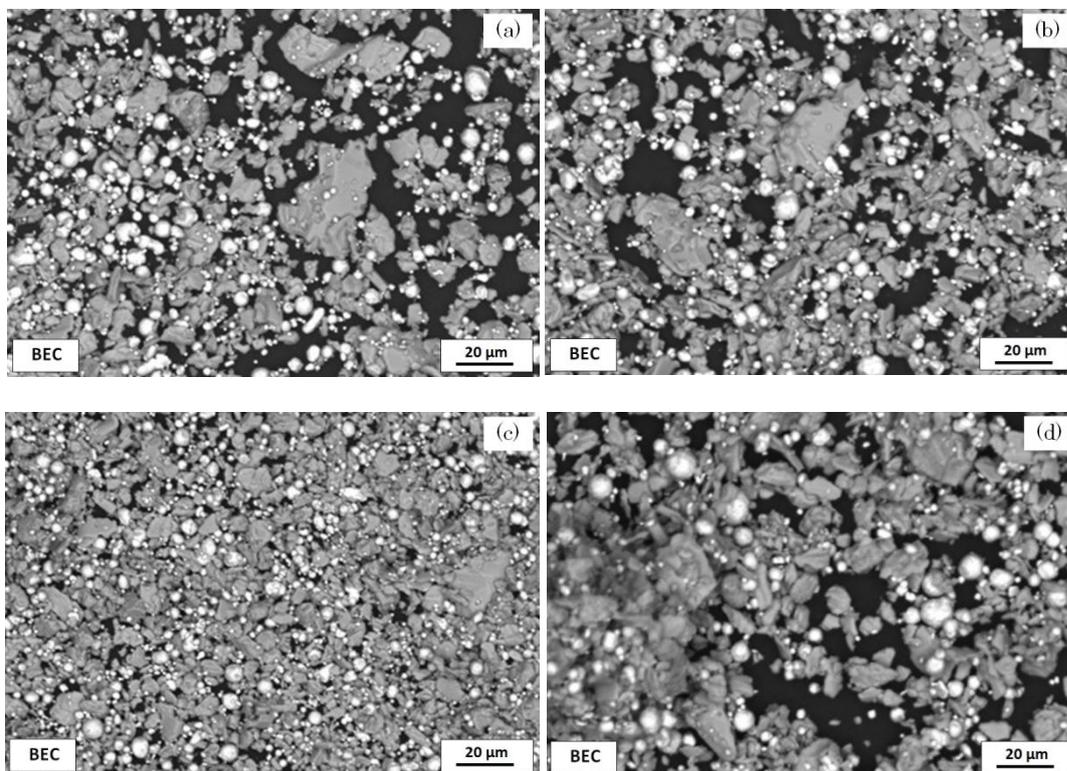


Figure IV.8 : Images MEB des particules Ti_3AlC_2 -Cu mécanofusées pendant 4 h (a), 6 h (b), 10 h (c) et 14 h (d). [E5]

Sur ces diffractogrammes, nous constatons que les familles de plan (00l) de la phase MAX sont les plus intenses. Par ailleurs, nous notons une augmentation, avec la durée du traitement, de l'intensité relative des pics de diffraction relatifs aux familles de plans (002), (004) et (008) de la phase MAX. Ces plans atomiques sont parallèles au plan de base. Ce résultat laisse penser que le phénomène de délamination de la phase MAX, qui a lieu lors du prétraitement mais également au cours du traitement de mécanofusion du mélange, se produit conséquemment aux contraintes de cisaillement que subissent les particules. Ces délaminations provoquent en effet des fragmentations produisant de petites particules en forme de plaquettes. Lors de la préparation de l'échantillon pour l'analyse DRX, ces plaquettes se positionnent parallèlement à la surface de référence du porte échantillon ce qui augmente la proportion de particules dont les familles de plans

(002), (004) et (008) sont positionnées parallèlement au plan de référence du porte échantillon ; cette proportion étant d'autant plus importante que la durée de mécanofusion augmente. Ainsi, les pics de diffraction correspondant à ces plans réticulaires sont d'intensité relative plus élevée.

L'ensemble des résultats obtenus à partir de la mécanofusion démontre la difficulté, voire l'impossibilité, dans ces conditions, d'obtenir un enrobage des particules de Ti_3AlC_2 par celles de Cu en utilisant le procédé de mécanofusion.

Vu ce qui précède, il semble qu'un procédé d'enrobage par voie chimique (dépôt chimique autocatalytique en lit fluidisé) serait plus adapté pour l'élaboration de particules revêtues Ti_3AlC_2 -Cu. Les modifications de surface des particules de Ti_3AlC_2 seraient moindres et le dépôt du Cu permettrait de recouvrir totalement les particules et agrégats sans que ces derniers ne subissent les fragmentations se produisant lors de la mécanofusion. Une autre alternative consiste en un co-broyage des particules de Ti_3AlC_2 et de Cu. Dans ce cas, les efforts mécaniques de compression étant plus élevés et de plus grande fréquence que les efforts de cisaillement, il semble envisageable de faire adhérer les particules de Cu sur celles de la phase MAX comme cela a été le cas pour le système FeAl-Cu [AZE 11].

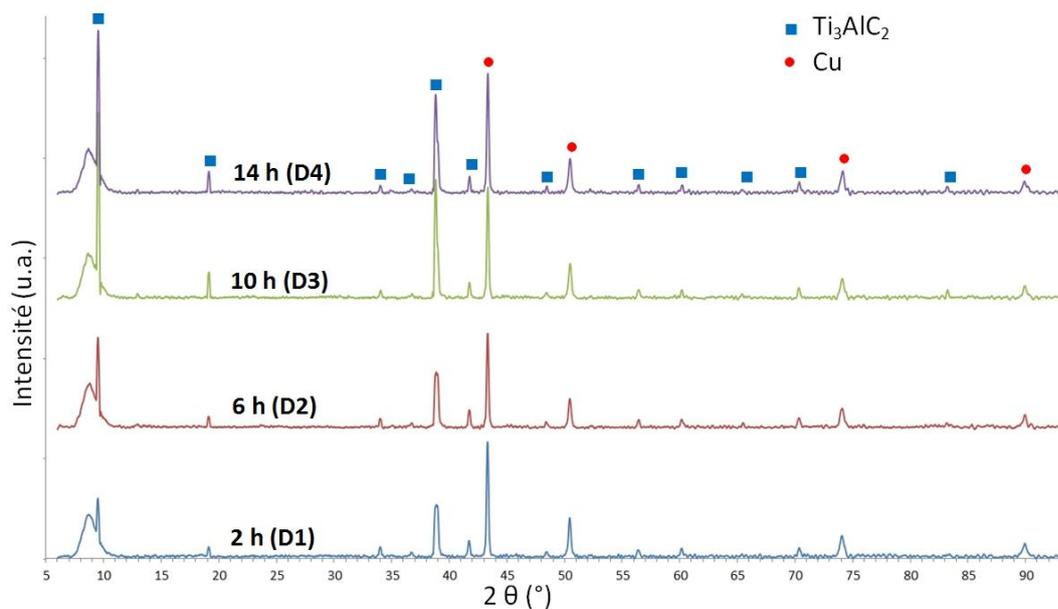


Figure IV.9 : Diffractogrammes des mélanges mécanofusés Ti_3AlC_2 -Cu.

IV. 2. 2. Broyage à haute énergie

IV. 2. 2. 1. Protocole

Comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre II (cf. II.1.2.3), les particules composites Ti_3AlC_2 -Cu ont été préparées par broyage à haute énergie à partir d'un mélange à 40% volumique de Cu. Le broyage a été réalisé dans une jarre en acier inox contenant 5 billes représentant un rapport "masse bille sur masse de poudre" de 5. Pour minimiser l'oxydation des particules, la jarre a été préalablement remplie d'argon. La durée de broyage a été fixée, dans un premier temps, à 20 mn.

IV. 2. 2. 2. Caractérisation par MEB et par DRX

La figure IV.10 présente des micrographies MEB des particules Ti_3AlC_2 -Cu broyées pendant 20 mn. L'image à faible grandissement (Fig. IV.10.a) montre des agrégats de différentes tailles : certains ont une taille caractéristique supérieure à 200 μm et d'autres ayant une taille caractéristique inférieure à 50 μm . La figure IV.10.b. présente une vue à plus fort grandissement de la zone encadrée en (a). Les évènements successifs de fracture-déformation-soudure ayant lieu au cours du broyage induisent la formation d'agrégats contenant des lamelles alternées de phase MAX (en gris en électrons rétrodiffusés) et de cuivre (en blanc en électrons rétrodiffusés), comme schématisé sur la Figure IV.12. Cette description concorde bien avec le schéma classique expliquant le phénomène de l'activation mécanique [GAF 98].

Le diffractogramme de cette poudre, superposé à celui du mélange non broyé, est présenté sur la figure IV.11. Quelles que soient les conditions (avec ou sans broyage), les pics caractéristiques de la phase MAX Ti_3AlC_2 et ceux du Cu sont détectés. La position des pics est fixe mais nous pouvons toutefois noter une diminution de l'intensité et un élargissement de la largeur à mi-hauteur des pics des deux phases en présence après broyage. Ce résultat, confronté aux observations au MEB, laisse penser que la diminution des intensités des pics est principalement due à la diminution de la taille des domaines cohérents de diffraction et à l'introduction de microdéformations.

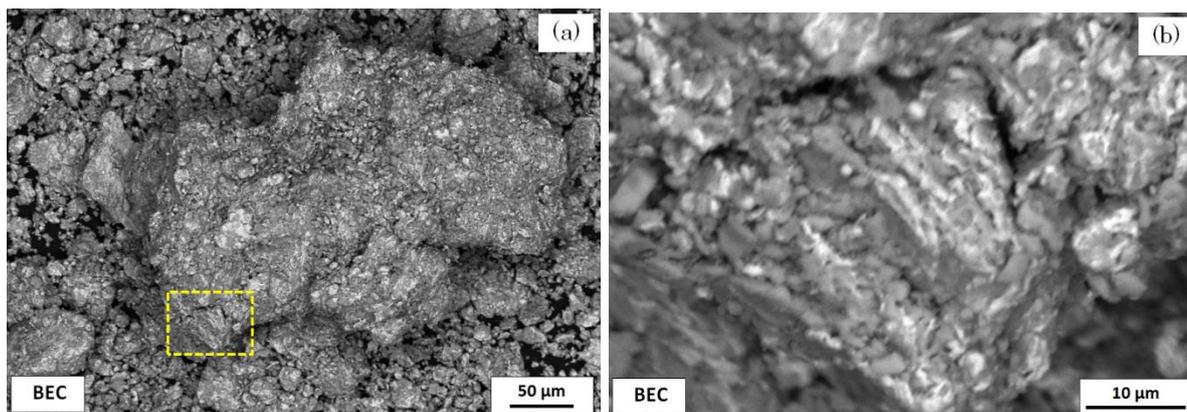


Figure IV.10 : Images MEB des particules composites Ti_3AlC_2 -Cu élaborées par broyage pendant 20 mn : (a) vue d'un agrégat et (b) zoom sur la zone encadrée en (a).

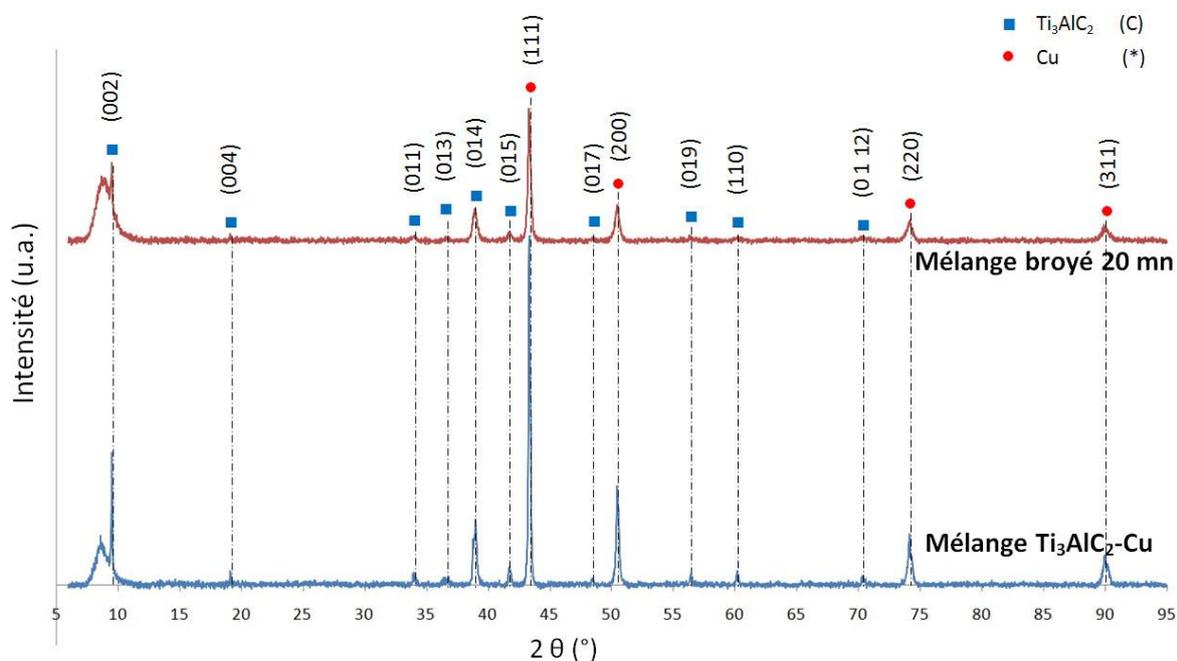


Figure IV.11 : Diffractogrammes du mélange de poudres Ti_3AlC_2 -Cu et des composites obtenus après broyage à haute énergie.

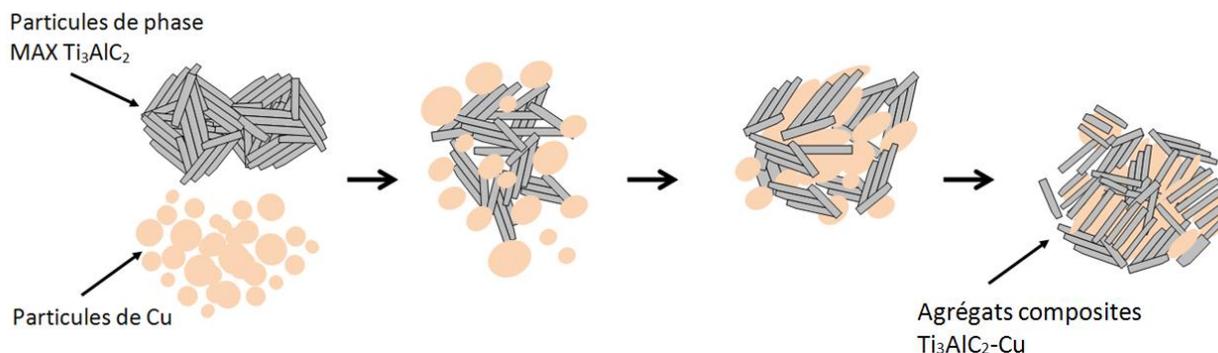


Figure IV.12 : Représentation schématique du mécanisme de formation des agrégats composites Ti_3AlC_2 -Cu par broyage à haute énergie.

IV. 2. 3. Conclusion

L'étude de la mécanofusion des particules Ti_3AlC_2 -Cu a permis de démontrer que ce procédé n'est pas adapté pour réaliser un revêtement de Cu sur les particules de phase MAX. En effet, lors du prétraitement des particules de Ti_3AlC_2 , opération visant à conférer aux particules hôtes une forme sphérique, celles-ci se fragmentent par délamination des plaquettes suivant le plan de base. Ainsi, le procédé conduit à la formation de particules de faibles tailles qu'il est ensuite très difficile de revêtir. La mécanofusion du mélange Ti_3AlC_2 -Cu n'a ensuite pas permis de faire adhérer les particules de Cu sur celles de la phase MAX. Une augmentation de la durée du traitement favorise la fragmentation des particules de Ti_3AlC_2 (comme évoqué dans le cadre du prétraitement) et provoque une oxydation de l'acier constituant la chambre du réacteur. Ces deux phénomènes sont la conséquence des efforts mécaniques de cisaillement-friction subis par les particules au niveau de l'entrefer pièce de compression-paroi réacteur, et du dégagement de chaleur associé. Ces résultats nous ont poussés à envisager une alternative pouvant permettre d'aboutir à une adhérence entre les particules de Ti_3AlC_2 et celles de Cu : le broyage à haute énergie.

Le broyage du mélange de poudres de Ti_3AlC_2 et de Cu a permis l'obtention d'agrégats composites formés de lamelles alternées de phase MAX et de Cu intimement liées. Nous suggérons que la formation de ces agrégats composites, de taille allant d'une dizaine de μm à plus de $200 \mu m$, s'effectue par fragmentation des particules de la phase MAX (délamination le long des plans de base) suivie d'une agglomération de ces fragments avec les particules de Cu.

IV. 3. Elaboration d'un CMMp à partir d'agrégats composites Ti_3AlC_2 -Cu obtenus par broyage à haute énergie

IV. 3. 1. Conditions de frittage du composite Ti_3AlC_2 -Cu

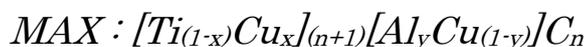
Les agrégats composites Ti_3AlC_2 -Cu obtenus par broyage ont été compactés à froid et frittés à 760°C pendant 2h sous atmosphère d'argon (échantillon C202, cf. II.1.3.1).

Le choix de cette température est justifié par le fait :

- Que lors du frittage de cuivre en phase solide, la température optimale de traitement doit être de l'ordre de 70% de la température de fusion du cuivre
- Qu'il existe des phénomènes d'interdiffusion des éléments chimiques à l'interface Cu- Ti_3AlC_2 lors d'un frittage réalisé à des températures supérieures à 850°C [ZHA 07].

Dans le but de comparer la microstructure du composite ainsi élaboré à celle d'un composite élaboré à partir d'un simple mélange des poudres de Ti_3AlC_2 et de Cu, un échantillon de référence (C200) a été fritté dans les mêmes conditions.

IV. 3. 2. Mise en évidence d'une nouvelle solution solide de phase



La figure IV.13 présente les micrographies MEB des composites Ti_3AlC_2 -Cu élaborés à partir d'un simple mélange de poudres (a) et à partir des agrégats composites Ti_3AlC_2 -Cu (b).

La micrographie (a), obtenue en mode électrons secondaires, montre la phase Cu en clair et les particules de Ti_3AlC_2 en sombre. Ces dernières présentent des micropores dans leur volume et à l'interface avec le cuivre. Ce dernier apparaît suffisamment fritté puisqu'il ne comporte pas de porosité apparente. Des microanalyses ponctuelles par EDXS, effectuées sur plusieurs zones de la phase MAX et du Cu, montrent qu'il n'y a pas eu d'interdiffusion

entre des éléments de Ti_3AlC_2 et le Cu. Ce résultat concorde avec ceux obtenus par Zhang et al. qui montrent l'inexistence de réaction apparente entre la phase MAX Ti_3AlC_2 et le Cu pour des traitement à une température inférieure à $850^\circ C$ [ZHA 07].

La micrographie de l'échantillon réalisé à partir des particules composites (Fig. IV. 13. b) montre une microstructure constituée de lamelles alternées de phase MAX et de Cu.

Les microanalyses ponctuelles, réalisées au spectromètre Isis Oxford 300 couplé au MEB JEOL 5600LV (cf. II.2.3) révèlent la présence de quantités de Cu dans toutes les zones analysées de la phase MAX. Compte tenu de la taille de la poire d'interaction (pénétration estimée au moins à 700 nm pour une tension 20 kV) et de la finesse des lamelles ($< 1 \mu m$ dans la plupart des cas), ce résultat demande à être confirmé par des techniques d'analyse plus locales.

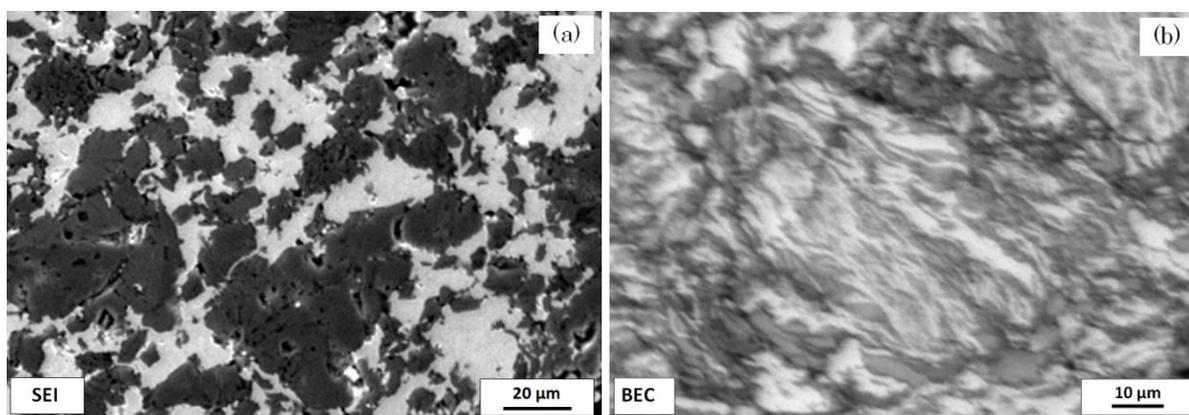


Figure IV.13 : Micrographies MEB des composites Ti_3AlC_2 -Cu réalisés à partir d'un simple mélange de poudres (a) et d'agrégats composites (b).

IV. 3. 2. 1. Caractérisation par DRX et calcul du paramètre de maille par affinement Rietveld

La figure IV.14 montre le diffractogramme enregistré sur l'échantillon fritté et celui enregistré sur les agrégats composites Ti_3AlC_2 -Cu obtenus par broyage. Les pics caractéristiques du Cu et ceux de la phase Ti_3AlC_2 , à l'exception des pics correspondants aux familles de plans (002) et (004) notamment, sont observés après frittage. Nous constatons également un décalage des pics du Cu vers les petits angles après frittage. Ce décalage peut-être attribué à une augmentation du paramètre de maille de Cu suite à la dissolution d'éléments de

la phase MAX dans son réseau cristallin. La disparition des pics (002) et (004) de la phase Ti_3AlC_2 et la présence éventuelle de Cu (à confirmer) dans ses grains suggère une modification de sa structure cristalline par insertion du Cu dans le réseau.

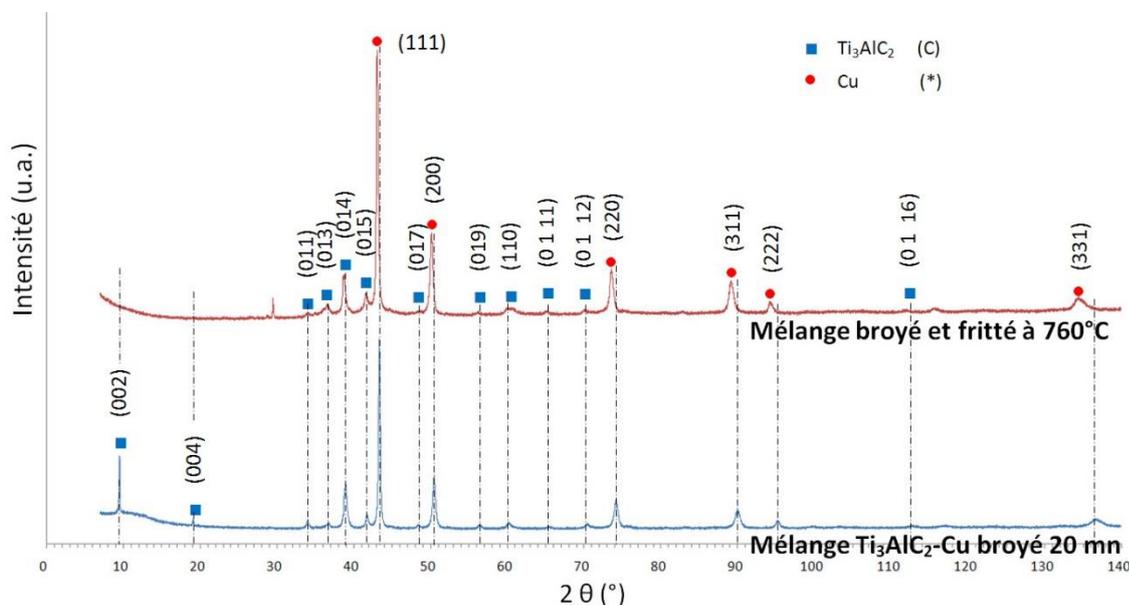


Figure IV.14 : Diffractogramme enregistré sur les agrégats composites Ti_3AlC_2 -Cu et sur l'échantillon fritté à $760^\circ C$.

Les paramètres de maille de Ti_3AlC_2 ont été calculés, pour les différents échantillons, par la méthode de Rietveld ; les résultats sont présentés dans le tableau IV. 1. Nous constatons une légère diminution des paramètres de maille après le broyage à haute énergie. Cette diminution, de l'ordre de $0,016 \text{ \AA}$ (0,08%) pour le paramètre c et de $0,09 \text{ \AA}$ (0,029) pour le paramètre a , est à relier à une compression du réseau cristallin de la phase MAX suite aux efforts mécaniques subis lors du broyage. Après frittage, le paramètre a augmente pour approcher sa valeur initiale tandis que c continue de diminuer.

Tableau IV.1 : Paramètres de maille de la phase MAX pour les différents échantillons.

Echantillon	Paramètre c (Å)	Paramètre a (Å)
Ti_3AlC_2 initiale	18,576	3,0746
Agrégats composites Ti_3AlC_2 -Cu après broyage	18,560	3,0737
Composite fritté à $760^\circ C$	18,544	3,0742

IV. 3. 2. 2. Caractérisation par MEB-FEG et analyses par EDXS et par WDS

Pour accéder aux compositions chimiques de la phase MAX et de la matrice Cu, nous avons analysé l'échantillon C202 au MEB haute résolution couplé aux spectromètres EDXS et WDS. La tension d'accélération des électrons et le courant de sonde sont choisis de manière à assurer le meilleur compromis résolution de l'image-précision des microanalyses EDXS et WDS. La figure IV.15 montre des micrographies MEB obtenues en utilisant une tension d'accélération de 10 kV et un courant de sonde de 20 nA. L'image IV.15.a montre un agrégat composite fritté dans lequel les grains de phase MAX sont dispersés dans la matrice Cu.

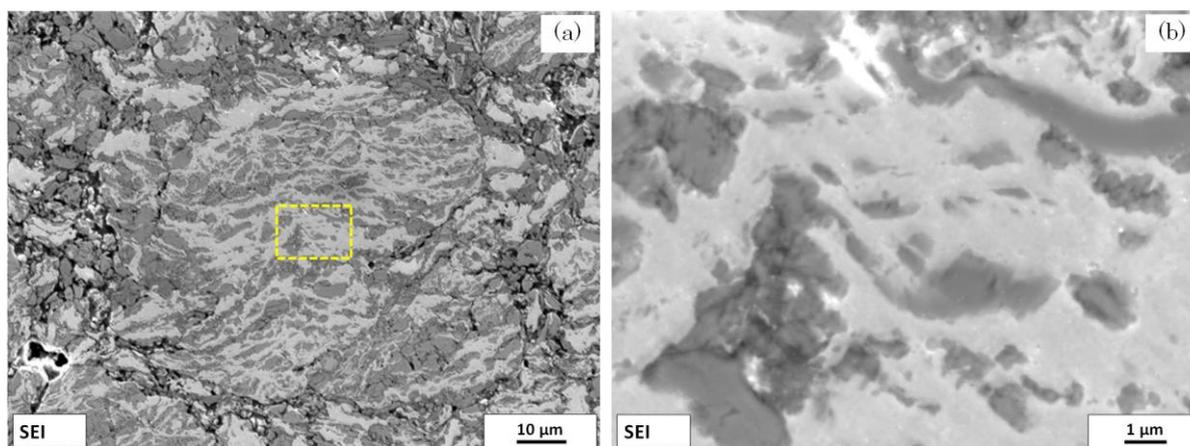


Figure IV.15 : Images MEB de l'échantillon C202 fritté : (a) un agrégat composite fritté et (b) zoom sur la zone encadrée en (a).

La figure IV.16 présente une micrographie MEB de l'échantillon fritté et les cartographies chimiques obtenues par analyse EDXS. Nous constatons que les zones correspondant à la phase MAX apparaissent avec une couleur sombre légèrement jaunâtre (Fig. IV.16). Cette coloration suggère la présence de Cu dans la phase MAX. Il apparaît que le titane, et dans une moindre mesure le carbone, est essentiellement localisé dans la phase MAX contrairement à l'aluminium qui présente une distribution quasi-uniforme dans la phase MAX et dans la matrice Cu.

La figure IV.17 présente les profils de concentration des différents éléments en présence enregistrés le long d'une ligne traversant des grains de phase MAX et la matrice Cu. Nous constatons la présence de Cu (profil en bleu), en quantité variable, dans les grains de la phase MAX.

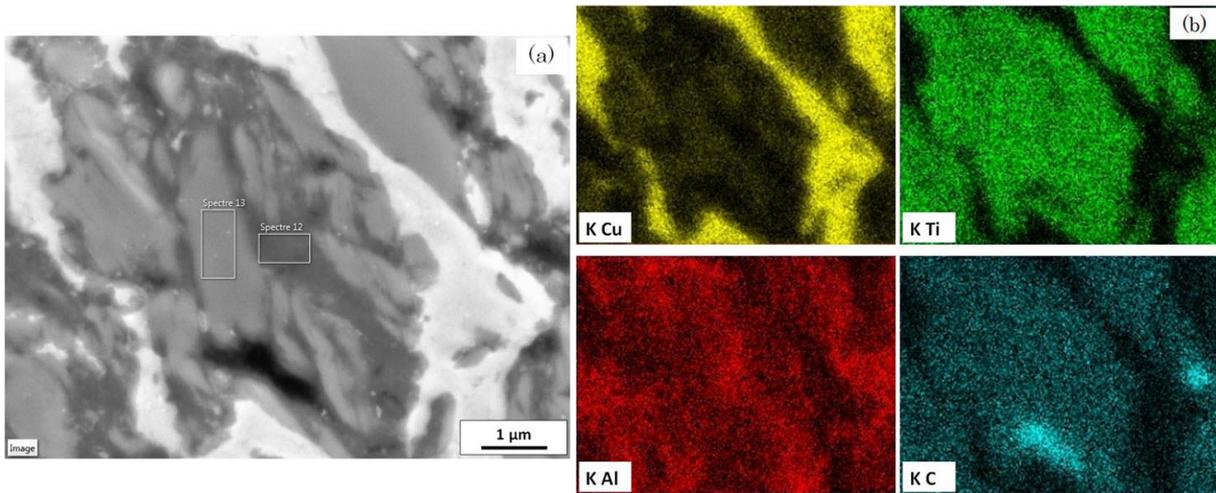


Figure IV.16 : Image MEB à fort grandissement (a) et cartographie EDXS correspondante (b).

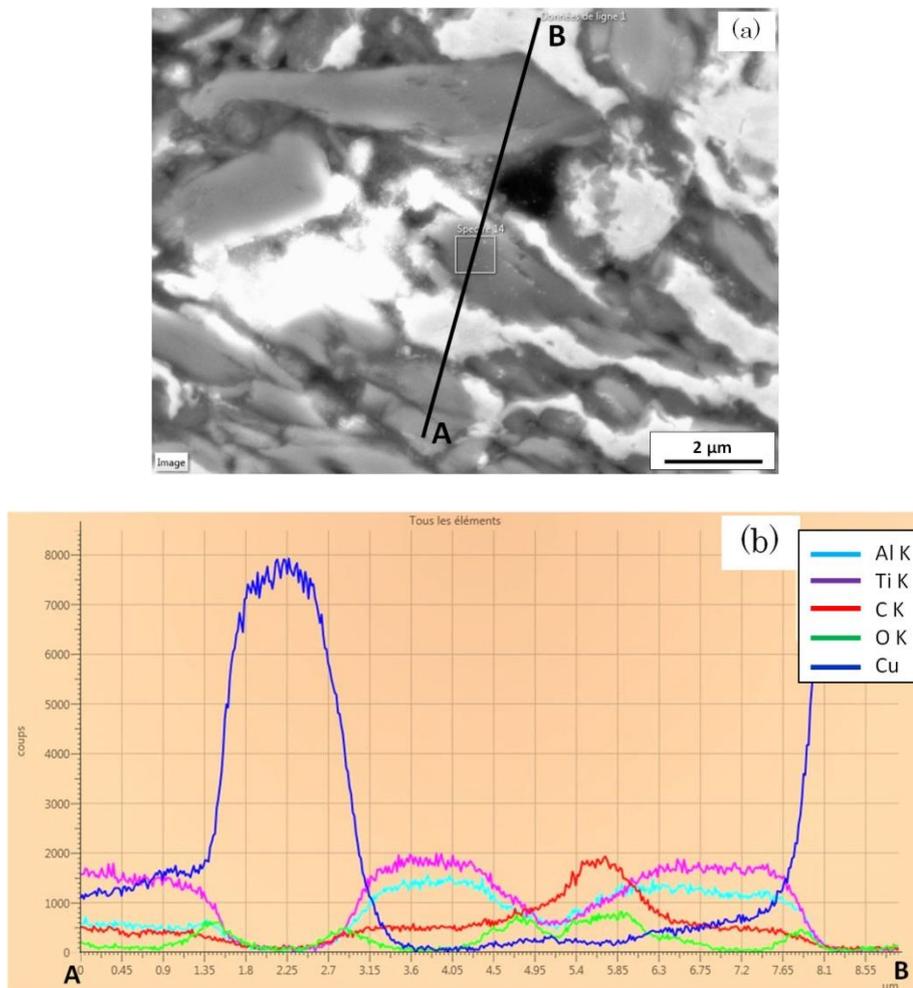


Figure IV.17 : Image MEB (a) et profil de concentration par analyse EDXS le long de la ligne AB (b).

Les profils de l'Al (en bleu clair), du Ti (en violet) et du C (en rouge) enregistrés au niveau des zones correspondant à la matrice Cu montrent que ces éléments sont présents en très faibles quantités. Le profil de l'oxygène (en vert) montre que cet élément est essentiellement localisé à l'interface phase MAX-Cu. La statistique des résultats de microanalyses par EDXS, effectuées au niveau d'une vingtaine de zones, montre que la teneur en Cu de la phase MAX est comprise entre 22 et 28% atomique. 2 à 5 %atomique de Ti et 4 à 8% atomique d'Al sont détectés dans la matrice Cu.

Pour une quantification de tous les éléments, y compris les éléments légers comme le carbone, des analyses WDS ont été réalisées en utilisant une tension d'accélération de 10 kV et un courant de sonde de 20 nA. Le tableau IV.2 présente les valeurs moyennes obtenues à partir des résultats de 7 analyses effectuées sur les grains de phase MAX et de 2 analyses réalisées dans la matrice Cu.

Nous constatons que la teneur en Cu dans les grains de phase MAX est de $15,7 \pm 0,7\%$ atomique. Ce résultat est en assez bon accord avec les résultats d'analyse EDXS, en excluant les éléments légers (C et O). Le rapport Ti/Al n'est plus de 3, comme c'était le cas initialement dans la phase MAX, mais de 6,7. Ce résultat laisse penser qu'une partie de l'Al constituant la phase MAX a diffusé dans la matrice Cu ce qui est conforme aux analyses WDS puisque 10,3% atomique d'Al est présent dans la matrice de Cu. Une partie au moins de l'Al ayant diffusé dans la matrice Cu est remplacée par le Cu que nous retrouvons en excès. Dans le cas où seule la substitution de l'Al par le Cu a lieu dans les grains de phase MAX Ti_3AlC_2 , le rapport Ti/(Al+Cu) devrait être de 3. Or, ce rapport vaut 2,13 et le rapport Ti/C -qui devrait être de 1,5- vaut 1,87. Les valeurs de ces rapports laissent penser à une modification de la stœchiométrie de la phase MAX : la phase Ti_3AlC_2 ce serait transformée en une phase substituée de formule générale $Ti_2(Al-Cu)C$. Cette hypothèse est toutefois en désaccord avec les analyses par DRX qui démontrent que la phase MAX correspond bien à une phase 312. Pour avoir une idée plus précise sur la nature et la composition chimique de la phase MAX contenant le Cu, des caractérisations au MET couplées à l'analyse EDXS ont été réalisées.

Tableau IV.2 : Résultats des microanalyses par WDS de l'échantillon C202 fritté.

Zone analysée	Ti (% at.)	Al (% at.)	C (% at.)	Cu (% at.)	O (% at.)
Phase MAX	49,1(± 0,6%)	7,3 (± 0,4%)	26,2 (± 0,6%)	15,7 (± 0,7%)	1,7 (± 0,8%)
Cu	1 (± 0,2%)	10,3 (± 0,2%)	1,6 (± 0,1%)	85,4 (± 0,2%)	1,7 (± 0,3%)

IV. 3. 2. 3. Caractérisation par MET et analyse chimique par EDXS

La microscopie électronique en transmission permet de lier, à l'échelle du grain, l'information sur la structure cristallographique obtenue par les clichés de diffraction aux informations chimiques locales obtenues par analyse EDXS. ~~Il s'agit de réaliser des observations, d'identifier les phases à partir des clichés de diffraction électronique en mode aire sélectionnée et d'effectuer des analyses chimiques locales par EDXS.~~

La figure IV.18 présente des micrographies MET **caractéristiques** et les clichés de diffraction électronique correspondants obtenus sur la matrice Cu et sur la phase MAX. La figure IV. 18. a. montre **un grain micrométrique de matrice la matrice** Cu identifiée à partir du cliché de diffraction électronique. **On peut noter que dans l'orientation choisie, le contraste du grain est très sombre, le grain étant en axe de zone.** Sur la figure IV. 18. b, nous constatons la présence, dans la matrice Cu, de précipités d'une vingtaine de nanomètres au plus. Les analyses chimiques réalisées sur la matrice Cu (~~cf. par EDXS et par WDS sur le MEB-FEG (cf. Tableau IV. 2) IV.3.2.2.)~~) laissent penser qu'ils contiennent du Cu et de l'Al.

~~La figure IV.19.c. montre une zone dont le cliché de diffraction est constitué d'anneaux concentriques discontinus. L'aspect de la phase observée sur la micrographie et la forme du diagramme de diffraction montrent qu'il s'agit de la phase MAX 312 constituée de très petits cristaux. Les discontinuités des anneaux de diffraction et l'illumination excessive de certaines tâches de diffraction suggère l'existence de nombreuses fautes d'empilements dans le réseau de la phase MAX. Sur une autre zone (cf Fig. IV.19.d), la phase MAX apparaît sous forme de lamelles accolées les unes aux autres pour former des lattes allongées (Véro : je n'arrive pas à distinguer les lamelles accolées ! Pourrait-on éventuellement revoir le contraste ?). Le cliché de diffraction est en forme de pointillés orientés suivant une ligne qui correspond à l'axe c de la maille hexagonale de la phase MAX. La distance, dans l'espace réciproque, entre deux~~

tâches de diffraction correspond au paramètre c dans l'espace réel. Le calcul de ce paramètre aboutit au résultat $c = 18,57 \text{ \AA}$; une valeur très proche du paramètre c de la maille de Ti_3AlC_2 .

Des analyses chimiques locales par EDXS ont été effectuées sur différentes zones de l'échantillon.

La figure IV.20 présente un assemblage d'images MET avec localisation des zones analysées, les clichés de diffraction électronique correspondants ainsi que les spectres EDXS recueillis. Le spectre EDXS acquis dans une zone constituée de la matrice Cu comporte des pics caractéristiques de la présence d'Al et de Ti dans la matrice Cu. Ce résultat démontre que le Ti et l'Al de la phase MAX diffusent dans la matrice Cu lors du traitement thermique à 760°C . Pour rappel, 1% at. de Ti et 10,3% at. d'Al ont été détectés dans la matrice cuivre par analyse WDS.

La figure IV. 18. c. montre une zone dont le cliché de diffraction est constitué d'anneaux « de points » caractéristiques d'une structure nanocristalline. Ce qui est cohérent avec la figure IV. 18. d. pour laquelle l'analyse des distances sur le cliché de diffraction permet de déterminer qu'il s'agit bien de la phase MAX 312. Sur cette image (Fig. IV. 18. d), la phase MAX apparaît sous forme de lamelles accolées les unes aux autres pour former des lattes allongées. En dépit du fait que le grain n'est pas parfaitement en axe de zone, le cliché de diffraction permet cependant d'identifier sans ambiguïté l'axe c de la maille hexagonale de la phase MAX. La distance, dans l'espace réciproque, entre deux tâches de diffraction correspond au paramètre c dans l'espace réel. Le calcul de ce paramètre aboutit au résultat $c = 18,57 \text{ \AA}$; une valeur équivalente à celle du paramètre c de la maille de Ti_3AlC_2 initiale qui est de $18,5765 \text{ \AA}$ (cf. IV. 1. 2).

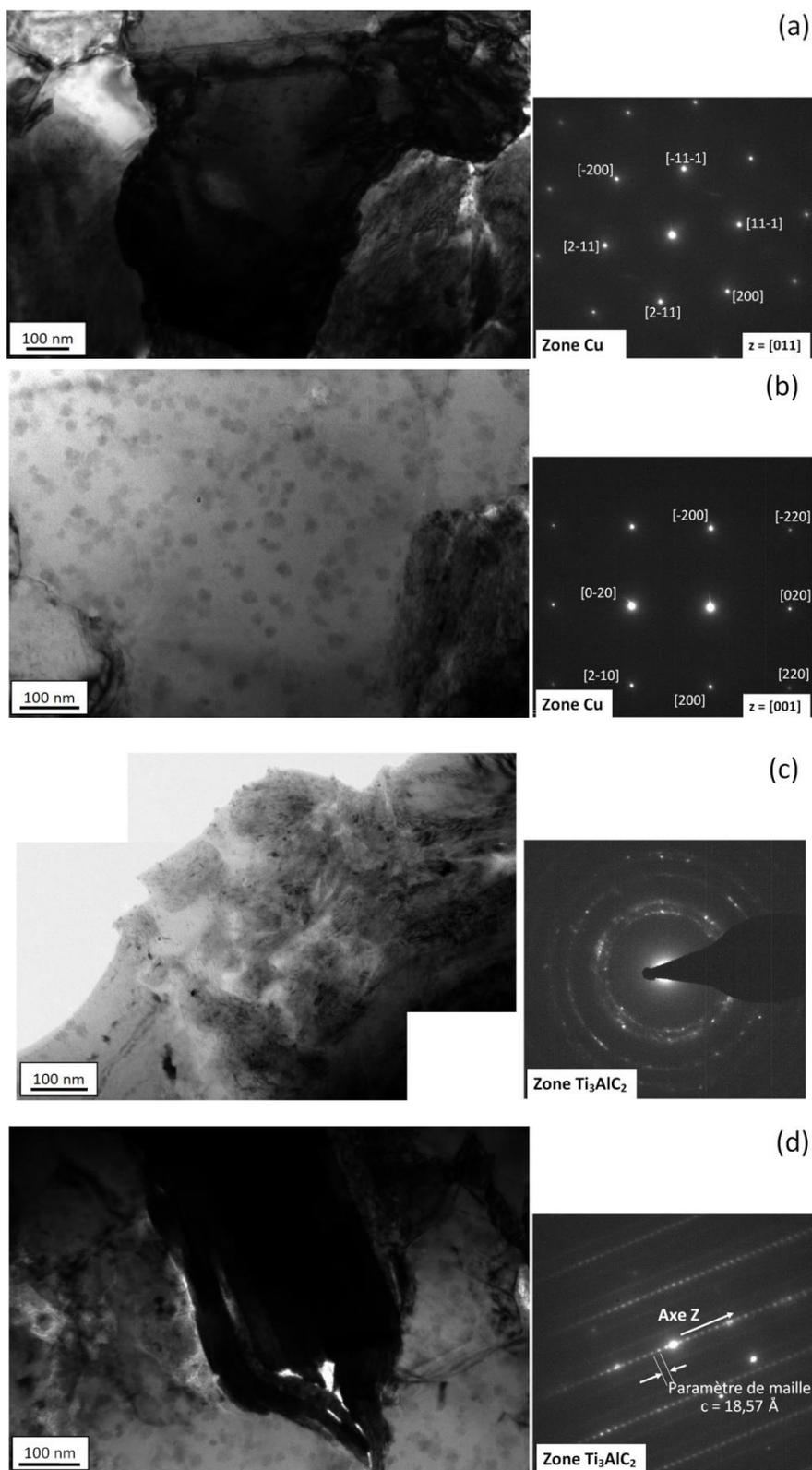


Figure IV.18 : Images MET et clichés de diffraction électronique de l'échantillon C202 fritté. (a) zone constituée de la matrice Cu, (b) observation de précipités dans la matrice Cu, (c) zone constituée de cristaux de la phase MAX 312_[E6] et (d) zone constituée de phase MAX de type 312_[E7].

Des analyses chimiques locales par EDXS ont été effectuées sur différentes zones de l'échantillon.

La figure IV.19 présente un assemblage d'images MET avec localisation des zones analysées, les clichés de diffraction électronique correspondants ainsi que les spectres EDXS recueillis. Le spectre EDXS acquis dans une zone constituée de la matrice Cu comporte des pics caractéristiques de la présence d'Al et de Ti dans la matrice Cu. Ce résultat démontre que le Ti et l'Al de la phase MAX diffusent dans la matrice Cu lors du traitement thermique à 760°C. Pour rappel, 1% at. de Ti et 10,3% at. d'Al ont été détectés dans la matrice cuivre par analyse WDS.

Les clichés de diffraction réalisés sur les différentes lamelles supposées être de la phase MAX démontrent en effet que celles-ci correspondent bien à la structure cristalline de Ti_3AlC_2 (cliché donné dans la zone MAX 1). Dans ces conditions d'orientation de la phase MAX, on observe bien la structure en lamelle déjà observée sur la figure IV. 18. d. Les analyses EDXS permettent de démontrer que des atomes de Cu sont présents en plus des éléments Ti et Al. Des résultats similaires sont obtenus au niveau des autres zones analysées : MAX 2, MAX 3 et MAX 4. Nous constatons également, sur les spectres EDXS, la présence de pics K_α du molybdène, métal constituant la grille sur laquelle l'échantillon est collé.

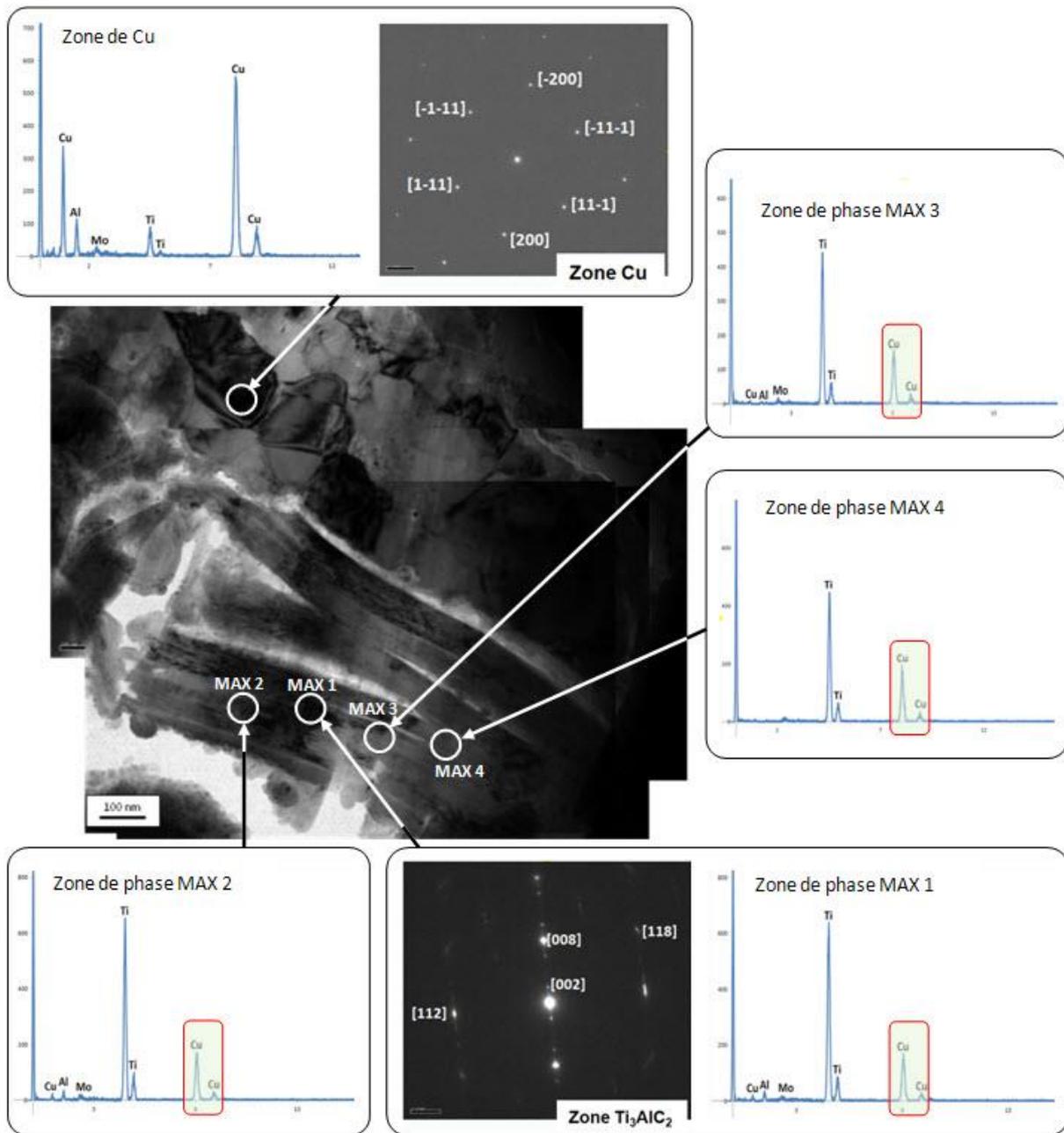


Figure IV.19 : Images MET avec localisation des zones analysées, les clichés de diffraction électronique et spectres EDXS obtenus [E8].

IV. 3. 2. 4. Caractérisation par Spectrométrie de pertes d'énergie des électrons (EELS).

Le but recherché en menant des investigations par spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS) est double : vérifier la présence de cuivre dans les grains de la phase MAX et apporter des informations sur la localisation de ces atomes dans la maille. Pour ce faire, les spectres enregistrés sur nos échantillons (Ti_3AlC_2 -Cu fritté à $760^\circ C$) ont été comparés à ceux obtenus sur un film mince et sur un massif de Ti_3AlC_2 pur (1).

Les seuils suivants ont été étudiés : seuil K du carbone (à 283 eV), seuil L2,3 du cuivre (à 936 eV), seuil L2,3 du titane (à 456 eV) et les pertes faibles (entre 0 et 30 eV) : excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

La figure IV.20 présente des micrographies MET comportant la localisation des zones analysées en EELS ainsi que les clichés de diffraction électronique correspondants. L'indexation des clichés de diffraction électronique révèle que la zone 3 est constituée de phase MAX de structure cristalline correspondant à celle de Ti_3AlC_2 . Les zones 1 et 2 correspondent également à la phase MAX de structure Ti_3AlC_2 . Ces zones présentent toutefois des défauts structuraux tels que les défauts d'empilement.

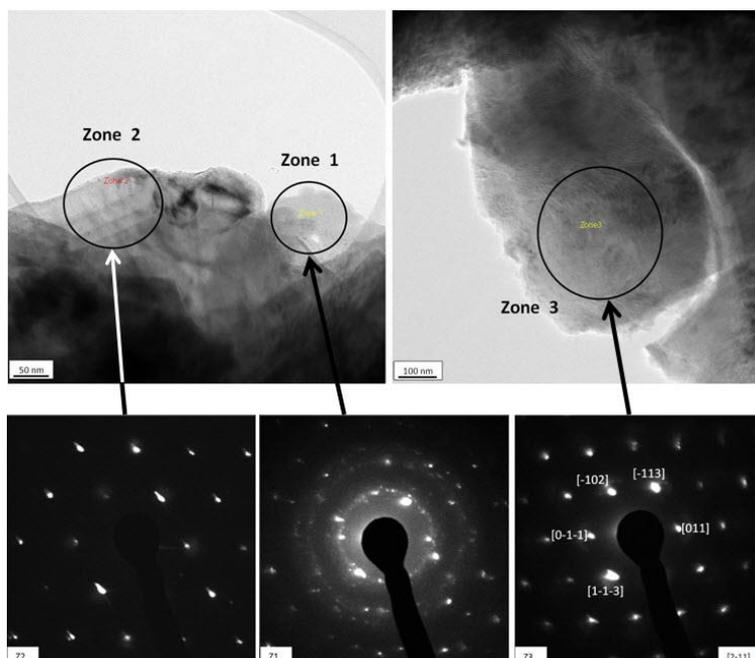


Figure IV.20 : Images MET de grains de phase MAX avec repérage et clichés de diffraction électronique des zones analysées en EELS.

La figure IV.21 montre les spectres EELS enregistrés sur les zones 1 et 3 de la figure IV.20 et correspondant au seuil $L_{2,3}$ du Cu. La seule présence d'un signal à cette énergie confirme la présence de Cu dans ces deux zones. Sur la figure IV.21, le spectre enregistré sur les zones 1 et 3 est aussi comparé à ceux obtenus dans le cas du cuivre pur (l'atome de Cu dans son propre réseau cristallin) et des oxydes CuO et Cu_2O . La grande différence dans l'allure des spectres permet de montrer que le cuivre ne se trouve pas à l'état métallique et qu'il n'est pas non plus présent sous forme d'oxydes. Par conséquent, les atomes de Cu sont nécessairement insérés, ou substitués, dans la structure cristalline de la phase MAX.

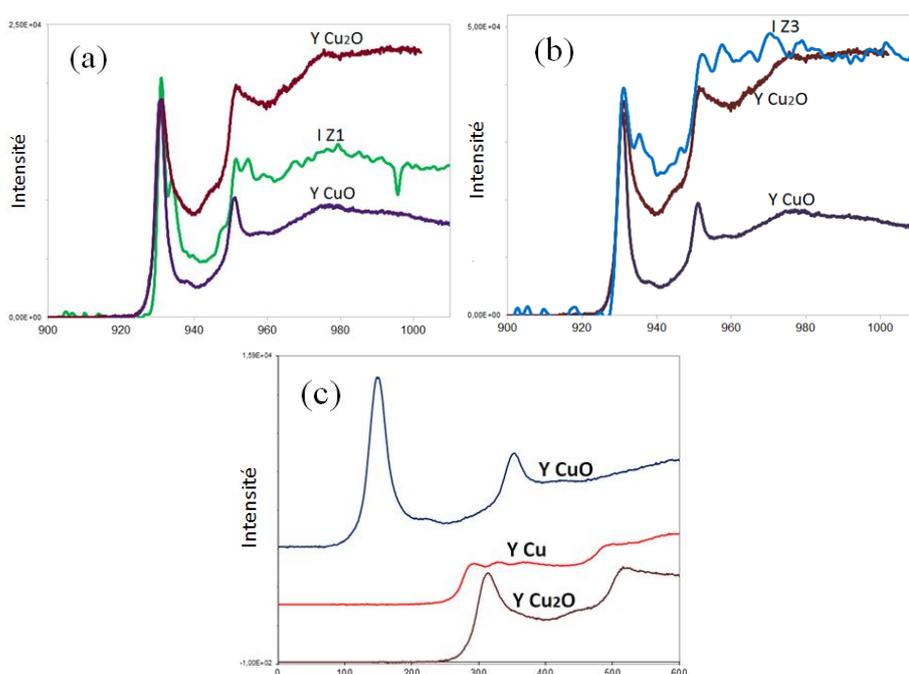


Figure IV.21 : Spectres EELS, correspondant au seuil $L_{2,3}$ du Cu, enregistrés sur les zones (a) 1 et (b) 3 de la figure IV.21 et sur (c) du Cu métallique et des oxydes CuO et Cu_2O .

La figure IV.22 présente la comparaison entre un seuil $L_{2,3}$ du Cu représentatif de ce qu'on obtient sur les grains de solution solide phase MAX et des spectres de référence correspondant à un Cu^{2+} , Cu^+ et Cu^0 [NGA 05].

En comparant le spectre de Cu enregistré dans la MAX, on constate qu'il est très proche de celui de Cu^+ . Ce seuil est également proche de celui enregistré dans un composé $Cu_{0,5}Al_{0,5}$ [SHI 93]. Ce qui permet de supposer que le Cu est présent dans les plans A de la phase MAX.

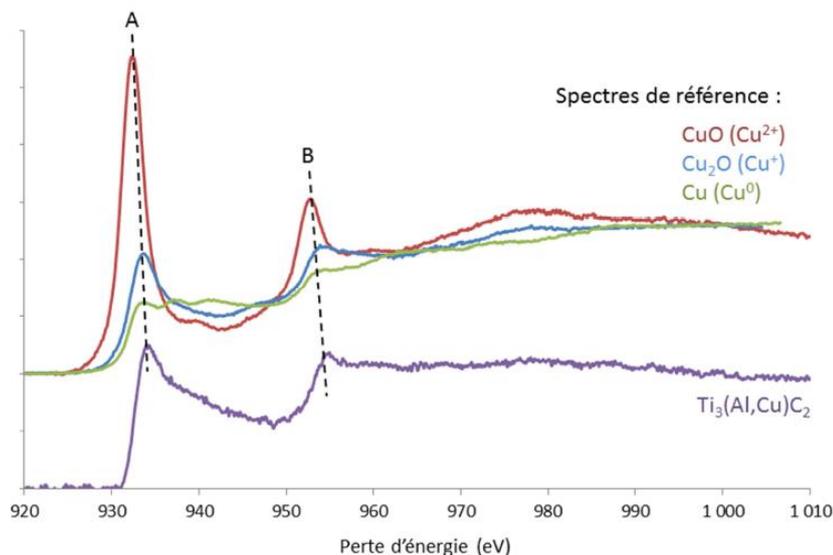


Figure IV.22 : Comparaison entre les seuils $L_{2,3}$ du Cu enregistrés sur la phase MAX contenant le Cu, le Cu métallique et les oxydes CuO et Cu_2O .

IV. 3. 2. 5. Discussion des résultats et conclusion

Les résultats des caractérisations par MEB-EDXS de l'échantillon élaboré à partir d'agrégats composites Ti_3AlC_2 -Cu nous ont permis de démontrer que le Cu diffuse dans la phase MAX lors du frittage à $760^\circ C$. Les analyses par WDS montrent que la composition chimique de la phase MAX est proche de $Ti_{0,49}Al_{0,07}Cu_{0,15}C_{0,26}$. Les analyses par DRX et par la diffraction électronique nous permettent d'affirmer que la phase MAX présente, après frittage à $760^\circ C$, reste une phase de type 312. Les paramètres de maille de cette phase sont toutefois légèrement inférieurs à ceux de la phase Ti_3AlC_2 initiale. En utilisant la méthode de Rietveld et le logiciel Maud, les simulations du diffractogramme expérimental montrent que la diminution des intensités des pics (002) et (004) est favorisée par l'insertion ou la substitution du Cu dans les plans atomiques de l'élément A (ici l'Al) Ce résultat suggère qu'une importante quantité de Cu se retrouve dans les plans A. Il apparaît également que les pics de diffraction du Cu sont légèrement décalés vers les petits angles ce qui est significatif d'une augmentation du paramètre de maille du Cu métallique suite à l'insertion, dans la structure du Cu, d'atomes de Ti, d'Al et de C provenant de Ti_3AlC_2 . Ce résultat est confirmé par les micro-analyses WDS qui révèlent la présence de Ti, d'Al et de C dans la matrice cuivre.

Des analyses ponctuelles réalisées en EDXS couplé au MET et des analyses locales réalisées en EELS confirment aussi la présence du Cu dans la

structure cristalline de la phase MAX de type 312. L'ensemble des résultats nous permet d'affirmer qu'une nouvelle solution solide s'est formée. Une partie des atomes d'Al de la phase Ti_3AlC_2 ont été substitués par des atomes de Cu. Compte tenu de la composition chimique de cette nouvelle solution solide ($Ti_{0,49}Al_{0,07}Cu_{0,15}C_{0,26}$) et de la structure hexagonale de type 312 de cette dernière, une substitution unique dans les plans contenant l'élément Al ne permet de recouvrer la structure de type 312. Ainsi, nous pensons qu'il y a substitution d'atomes de Cu dans les plans d'Al mais aussi sur certains sites du Ti. En adoptant une structure de type M_3AX_2 et la composition chimique élémentaire obtenue en WDS, la composition de la nouvelle solution solide doit être du type $[Ti_{0,88}Cu_{0,12}]_3[Al_{0,44}Cu_{0,56}]C_{1,5}$.

Les spectres EELS enregistrés sur la nouvelle solution solide montrent que le Cu se trouve bien dans la structure de la phase MAX. Il apparaît que le Cu se localise principalement dans les plans A de la phase MAX. Après calcul et comparaison des résultats obtenus, nous pensons que la formule de la nouvelle solution solide correspond à $[Ti_{0,88}Cu_{0,12}]_3[Al_{0,44}Cu_{0,56}]C_{1,5}$.

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

L'élaboration de matériaux composites à matrice métallique et renforts de particules à partir de poudres revêtues et leur caractérisation, objet de cette thèse, a permis de mettre en évidence, à travers les deux matériaux étudiés, certaines interactions possibles lors de l'élaboration ; interactions conditionnant les propriétés finales du matériau. Les principaux résultats sont comme suit :

- Le composite Ni/SiC :

Le revêtement des particules de SiC, de morphologie polyédrique, par du Ni filamentaire, nanolamellaire, réalisé par mécanofusion s'est concrétisé par la formation d'une couche de Ni complètement couvrante sur les surfaces de SiC. Les paramètres optimaux de mécanofusion, réalisée au moyen du réacteur de l'institut P'-Université de Poitiers décrit dans le chapitre 2, sont : 12 h de traitement à une vitesse de rotation de la chambre de 1700 tr/min, un entrefer marteaux-paroi de 2 mm après un prétraitement du SiC seul pendant 8 h à une vitesse de 1300 tr/min.

Le frittage naturel de compactés de particules revêtues SiC/Ni n'ayant pas permis la densification du matériau à cause du caractère réactif à l'interface SiC/Ni, la compression isostatique à chaud HIP s'est révélée l'unique alternative pour densifier ce matériau.

La caractérisation microstructurale du fritté obtenu par HIP, suivant différents cycles T-P, a révélé la formation d'une couche de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ à l'interface SiC/Ni. Cette interface, apparaissant, en MEB haute résolution, sous la forme d'une double couche de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$: la première, à l'interface avec le SiC, est riche en carbone qui se précipite sous forme de nanolamelles de graphite, et l'autre, du côté de la matrice, est plus pauvre en C. Par ailleurs, le C et le Si diffusent jusqu'à la matrice Ni tandis que ce dernier diffuse en sens inverse. La présence dans le revêtement de petites particules de SiC, produites lors du prétraitement de mécanofusion et révélées par observations au MEB haute résolution, a conditionné le mécanisme de formation de cette microstructure. En effet, au début de la réaction, ces particules se

« dissolvent » les premières etaturent le δ -Ni₂Si à travers lequel le C diffuse moins vite que le Si. La couche près de l'interface avec le Si étant riche en C, ce dernier se précipite en suivant un mécanisme de germination préférentielle de sorte que les plans {0001} soient parallèles au sens de la diffusion.

- Le composite Cu/Ti₃AlC₂ :

La phase MAX Ti₃AlC₂ pure a été synthétisée par traitement thermique à 1450°C d'un mélange de poudres 2TiC+1,01Al+Ti suivant une protocole mis au point au laboratoire. Cette phase, réduite à l'état de poudre, s'est révélée inadaptée pour la mécanofusion à cause de sa structure nanolamellaire. En effet, au cours des traitements de mécanofusion en présence de particules de Cu de faible taille (3 à 5 µm), les particules de Ti₃AlC₂ se fragmentent suivant les plans (002) par délamination suite aux efforts de cisaillement. Le broyage à haute énergie a permis d'obtenir des agrégats composites pour lesquels les particules de Cu se collent successivement sur celles de Ti₃AlC₂ et produisent des agrégats lamellaires.

Le frittage de la poudre composite Ti₃AlC₂-Cu à 760 °C, a permis d'élaborer CMMp Cu- Ti₃AlC₂. Les analyses EDXS et WDS ont permis de constater la présence du Cu dans les particules de phase MAX après frittage à 760°C. Les analyses quantitatives par WDS montrent que la composition chimique de la nouvelle phase MAX est Ti_{0,49}Al_{0,07}Cu_{0,15}C_{0,26}.

En dépit du fait que la composition chimique de la phase MAX laisse penser à un changement de stœchiométrie Ti₂(Al-Cu)C, les résultats DRX et de diffraction électronique en MET nous ont permis de constater que le réseau cristallin est bien de type 312 (celui de Ti₃AlC₂). Les paramètres de maille de cette phase étant légèrement inférieurs à ceux de Ti₃AlC₂ initiale, un affinement Rietveld en utilisant le logiciel Maud et simulations du diffractogramme expérimental montrent que la diminution des intensités des pics (002) et (004) est favorisée par l'insertion ou la substitution du Cu dans les plans atomiques de l'Al. Ce résultat de simulation a été vérifié par Spectrométrie de pertes d'énergie des électrons transmis (EELS). En effet, les seuils K-α du Cu montrent que cet élément est fort probablement localisé dans les plans A de la phase MAX. Ces résultats, confrontés à ceux obtenus par MET-EDXS et diffraction électronique grâce auxquels nous avons identifié la phase Ti₃AlC₂ contenant du Cu à l'état atomique ont permis de mettre en évidence la formation d'une nouvelle solution solide de phase MAX : [Ti_{0,88}Cu_{0,12}]₃[Al_{0,44}Cu_{0,56}]C_{1,5}.

Les résultats obtenus pour les deux matériaux permettent de proposer des perspectives selon le matériau étudié :

- Cas du SiC-Ni : étant donné que ce matériau a plus vocation à servir dans un environnement sévère, sous fortes sollicitations mécaniques, il serait judicieux de procéder à des caractérisations dans ce registre. Ceci par essais de compression à chaud (sur machine Paterson) et par essais à l'abrasion. Il serait également utile d'étudier les propriétés mécaniques de l'interface SiC-Ni, notamment la zone δ -Ni₂Si.
- Cas du composite Cu/Ti₃AlC₂: le fait que le Cu diffuse dans la phase Ti₃AlC₂ sans que le réseau cristallin de cette dernière ne soit détérioré, il serait utile d'élaborer des composites en utilisant un métal dont les propriétés atomiques sont voisines de celle du Cu mais aux propriétés physiques différentes ; le Ni, Co ou Fe par exemple. Ceci dans l'optique d'élaborer des phases MAX aux propriétés physiques optimisées. Par ailleurs, il serait judicieux d'isoler les particules de solution solide de phase MAX, de les densifier de nouveau pour obtenir des massifs et étudier leurs propriétés.

Références
bibliographiques

Références bibliographiques

- [AGE 00] : H. AGEORGES, P. FAUCHAIS, *Plasma sparying of stainless-steel particles coated with an alumina shell*, Thin Solid Film, 370 (2000) 213-222.
- [AIC 09] : L. AICHE BELKADI, *Modification des propriétés de surface de poudres en lit fluidisé assisté par une post-décharge d'azote/oxygène*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [ALO 89] : M. ALONSO, M. SATOH and K. MIYANAMI, *Mechanism of the Combined Coating-Mechanofusion Processing of Powders*, Powder Technology, 59 (1989) 45 – 52.
- [AZE 11] : S. AZEM, M. NECHICHE, K. TAIBI, *Development of copper matrix composite reinforced with FeAl particles produced by combustion synthesis*, Powder Technology 208 (2011) 515–520.
- [BAC 92] : M. BACKHAUSS-RICOULT, *Solid state reactions between silicon carbide and (Fe, Ni, Cr) alloys: reaction paths, kinetics and morphology*, Acta Metall. Mater. 40 (1992) 95-103.
- [BAG 12] : S.M. LARI BAGHAL, M. HEYDARZADEH SOHI, A. AMADEH, *A functionally gradient nano-Ni-Co/SiC composite coating on aluminum and its tribological properties*, Surface & Coatings Technology 206 (2012) 4032–4039.
- [BAN 01] : J. BANHART, *Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams*, Progress in Materials Science 46 (2001) 559-632.
- [BAR 77] : J.-P. BARS, E. EYCHESSAHAR, J. DEBUIGNE, *Etude cinétique, diffusionnelle et morphologique de la nitruration de titane par l'azote à haute température: propriétés mécaniques et structurales des solutions solides Ti α -Azote*, Journal of the Less-Common Metals, 52 (1977) 51-76.
- [BAR 96] : M. W. BARSOUM, T. EL-RAGHY, *Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti₃SiC₂*, Journal of the American Ceramic Society, 79-7 (1996) 1953-1956.
- [BAR 99] : M. W. BARSOUM, L. FARBER, I. LEVIN, A. PROCOPIO, T. EL-RAGHY, A. BEMER, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Ti₄AlN₃, or Ti₃Al₂N₂ Revisited*, Journal of the American Ceramic Society, 82-9 (1999) 2545-2547.
- [BAR 01] : M. W. BARSOUM, T. EL-RAGHY, *The MAX Phases : Unique New Carbide and Nitride Materials*, American Scientist, 89 (2001) 334-343.

- [BAR 11] : M. W. BARSOUM, M. RADOVIC, *Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases*, Annu. Rev. Mater. Res. 41 (2011) 195-227.
- [BER 15] : L. –M. BERGER, *Application of hardmetals as thermal spray coatings*, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 49 (2015) 350–364.
- [BHA 01] : K. BHANUMURTHY, R. SCHMID-FETZER, *Interface reactions between silicon carbide and metals (Ni, Cr, Pd, Zr)*, Composites: Part A 32 (2001) 569–574.
- [BUC 07] : S. BUCHER, *Synthèse, caractérisation et aptitude à la mise en forme de poudres revêtues. Applications aux systèmes Fe-N, Wc-Co, W-Cu et W-Ag*, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2007.
- [BUG 11] : M. BUGNET, *Synthèse, structure électronique et comportement sous irradiation aux ions de films minces de phases MAX*, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2011.
- [CAC 05] : F. CACHO, *Etude et simulation de la siliciuration du nickel*, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2005.
- [CAO 01] : M. CAO, R. WANG, X. FANG, Z. CUI, T. CHANG, H. YANG, *Preparing γ -Fe₄N ultrafine powder by twice-nitriding method*, Powder Technology 115 (2001), 96-98.
- [CAO 11] : Y. CAO, L. NYBORG, *Contact Formation on Silicon Carbide by Use of Nickel and Tantalum from a Materials Science Point of View*, Prop. and App. of Silicon Carbide (2011) 171-194.
- [CHA 05] : N. Chawla, K.K. Chawla, *Metal Matrix Composites*, Springer, New-York, 2005.
- [CHE 04] : W. Chen, R. N. Dave, R. Pfeffer, O. Walton, *Numerical simulation of Mechanofusion system*, Powder Tech. 146 (2004) 121-136.
- [CHE 16] : P. CHEN, Q. SHEN, G. LUO, C. WANG, M. LI, L. ZHANG, X. LI, B. ZHU, *Effect of interface modification by Cu-coated W powders on the microstructure evolution and properties improvement for Cu–W composites*, Surface & Coatings Technology 288 (2016) 8–14.
- [CHO 90] : T. C. CHOU, A. JOSHI, J. WADSWORTH, J. Vac. Sci. Technol, A9 (1990) 1525-1534.
- [CHO 03] : K. L. CHOY, *Chemical vapor deposition of coating*, Progress in Materials Science 48 (2003), 57-170.
- [CHO 08] : C. –S. CHOU, C. –H. TSOU, C.-I. WANG, *Preparation of Graphite/Nano-Powder Composite Particles and Applicability as Carbon Anode Material in a Lithium Ion Battery*, Advanced Powder Technology 19 (2008) 383–396.

- [COU 09] : E. COURCOT, *Protection des composites à matrice céramique (CMC) contre la corrosion à haute température dans les moteurs aéronautiques*, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2009.
- [DAV 03] : R. DAVE, W. CHEN, A. MUJUMDAR, W. WANG, R. PFEFFER, *Numerical simulation of dry particle coating processes by the discrete element method*, *Advanced Powder Technol.*, 14- 4 (2003), 449– 470.
- [DER 01] : S. DERMARKAR, *Matériaux composites à matrice métallique*, Techniques de l'ingénieur, M. 250 (1990).
- [DEZ 10] : O. DEZELLUS, *Contribution à l'étude des mécanismes de mouillage réactif*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2000.
- [DEZ 10] : O. DEZELLUS, *Elaboration, microstructure et propriétés des interfaces dans les multimatériaux métalliques et céramiques*, Mémoire HDR, Université de Lyon 1, 2010.
- [EKL 01] : P. EKLUND, M. BECKERS, U. JANSSON, H. HÖGBERG, L. HULTMAN, *The Mn+1AXn phases: Materials science and thin-film processing*, *Thin Solid Films* 518 (2010) 1851–1878.
- [EUD 01] : M. EUDIER, *Propriétés et applications des métaux frittés*, Techniques de l'ingénieur, M. 866 (1996).
- [EVA 03] : A. EVANS, C. SAN MARCHI, A. MORTENSEN, *Metal Matrix Composites in Industry: An Introduction and a Survey*, Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [FER 03] : C. FERNANDES, V. FERREIRA, A. SENOS, M. VIEIRAB, *Stainless steel coatings sputter-deposited on tungsten carbide powder particles*, *Surface and Coatings Technology* 176 (2003), 103-108.
- [FER 04] : C. M. FERNANDES, A. M. R. SENOS, M. T. VIEIRA, *Study of sintering variables of tungsten carbide particles sputter-deposited with stainless steel*. *Mater Sci Forum* (2004) 455–456.
- [FER 06] : C. M. FERNANDES, A. M. R. SENOS, M. T. VIEIRA, *Particles surface properties of stainless steel-coated tungsten carbide powders*, *Powder Technology* 164 (2006) 124-129.
- [FER 08] : C. M. FERNANDES, A. M. R. SENOS, M. T. VIEIRA, J. M. ANTUNES, *Mechanical characterization of composites prepared from WC powders coated with Ni rich binders*, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 26 (2008) 491–498.

- [FER 09] : C. M. FERNANDES, A. M. R. SENOS, M. T. VIEIRA, J. V. FERNANDES ,
Composites from WC powders sputter-deposited with iron rich binders,
Ceramics International 35 (2009) 1617–1623.
- [GAF 98] : E. GAFFET, F. BERNARD, J. C. PIEPCE, F. CHARLOT, C. GRAS, G. LE CAER,
J. L. GUICHERD, P. DELACROIX, A. MOCELLIN, O. TILLEMENT, *Some
recent developments in mechanical activation and mechano-synthesis*, Journal of
Materials Chemistry 9 (1999) 305–314.
- [GAO 03] : L. GAO, Q. ZHANG, J. LI, *Preparation of ultrafine InN powder by the nitridation
of In₂O₃ or In(OH)₃ and its thermal stability*, Journal of Materials Chemistry
13 (2003) 154-158.
- [GEL 73] : D. GELDART, *Types of gas uidization*, Powder Technology 7 (1973) 285-292.
- [GER 05] : R.M. GERMAN, I. SMID, L.G. CAMPBELL, J. KEANE, R. TOTH, *Liquid phase
sintering of tough coated hard particles*, Journal Refract. Met.&Har. Mat. 23
(2005) 267-272.
- [GHO 99] : G. GHOSH, S. VAYNMAN, ME. FINE, Microstructure and ambient properties of
a silaon composite prepared by hot pressing and reactive sintering of Beta
Si₃N₄ coated with Al₂O₃. J Mater Res.14 (1999) 881–890.
- [GÜL 95] : J. H. GÜLPEN, A. A. KODENTSOV, F. J. VAN LOO, *Growth of Silicides in
Ni-Si and Ni-SiC Bulk Diffusion Couples*, Z. Metallkd. 86 (1995) 530-539.
- [HAR 96] : MA. HARMER, H. BERGNA, M. SALTZBERG, YH HU, Preparation and
properties of borosilicate-coated alumina particles from alkoxides. J Am Ceram
Soc., 79 (1996)1546–1552.
- [HAT 09] : L. HATTALI, *Caractérisation et modélisation thermomécaniques des assemblages
métal-céramique élaborés par thermocompression*, Thèse de doctorat,
Université de Lyon, 2009.
- [HAY 04] : J. A. HAYNES, Y. ZHANG, K. M. COOLEY, L. WALKER, K. S. REEVERS, B. A.
PINT, *High-temperature diffusion barriers for protective coatings*, Surface &
Coatings Technology 188–189 (2004) 153– 157.
- [HOJ 94] : J. HOJO, O. SAGAWA, H. KIMURA. *Sintering of Ni powder-coated Al₂O₃
particles and metal infiltration into the porous sintered body*. J Jpn Soc Powder
Powder Metall. 41 (1994) 1193–1198.
- [HOU 94] : J. HOUO, F. HONGO. *Microstructure and properties of cermets obtained from
Ni-plated TiC composite particles*. J. Jpn Soc Powder Metall 41 (1994) 1215–
1219.

- [HU 92] : C. L. HU, M. N. RAHAMAN, *Factors controlling the sintering of ceramic particulate composites: II, coated inclusion particles*, J. Am. Ceram. Soc 75 (1992) 2066–2070.
- [HU 13] : C. HU, H. ZHANG, F. LI, Q. HUANG, Y. BAO, *New phases' discovery in MAX family*, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 36 (2013) 300–312.
- [HUA 97] : Y.X. HUANG, A. M. R. SENOS, J. L. BAPTISTA, *Preparation of an aluminum titanate-25 vol.% mullite composite by sintering of gel-coated powders*. J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 1239–1246.
- [HUA 15] : S. HUANG, D. SUN, W. WANG, *Microstructures and properties of Ni based composite coatings prepared by plasma spray welding with mixed powders*, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 52 (2015) 36–43.
- [IAC 02] : C. IACOB, S. BUCHER, O. THOUMIRE, *Traitements et revêtement de surface des poudres*, Actes du congrès Matériaux 2002.
- [ITO 91] : H. ITO, M. UMAKOSHI, R. NAKAMURA, T. YOKOYAMA, M. KATO, *Characterisation of Ni-Al composite powders formed by the mechanofusion process and their sprayed coatings*, Thermal Spray Coatings : Properties, Process and Application, 1991.
- [ITO 13] : T. ITO , T. AKIYAMA, K. NAKAMURA, *A simple approach to the polytypism in SiC*, Journal of Crystal Growth 362 (2013) 207–210.
- [JAY 06] : F. JAY, V. GAUTHIER, S. DUBOIS, *Iron Particles Coated with Alumina: Synthesis by a Mechanofusion Process and Study of the High-Temperature Oxidation Resistance*, J. Amer. Cer. Soc. 89 (2006) 3521-3528.
- [JAY 08] : F. JAY, *Des particules revêtues aux matériaux massifs : synthèse par mécanofusion et dépôt chimique en phase vapeur, caractérisation et étude de l'oxydation à haute température*, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2008.
- [KAG 92] : H. Kaga, *Effect of vacuum atmosphere on formation of copper-alumina composite particles by mécanofusion*, J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy, 39[12] (1992), 1124-1128.
- [KAN 02] : S. KANGWANTRAKOOL, K. SHINOHARA, *New design of microstructure of WC-Co/TiC-Al₂O₃ composite materials by mechanical coating of particles*, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall 49 (2002) 1070–1075.
- [KIM 16] : K. T. KIM, D. W. KIM, C. K. KIM, Y. J. CHOI, *A facile synthesis and efficient thermal oxidation of polytetrafluoroethylene-coated aluminum powders*, Materials Letters 167(2016)262–265.

- [KOO 03] : B. J. KOOI, R. J. POPPEN, N. J. M. CARVALHO, J. TH. M. DE HOSSON, M. W. BARSOUM. *Ti₃SiC₂ : a damage tolerant ceramic studied with nano-indentations and transmission electron microscopy*. Acta Materialia **51**[10] (2003) 2859–2872.
- [KUM 01] : S. KUME, K. SUZUKI, H. YOSHIDA, S. SAKAKAIBARA, Y. YAMADA, T. FUYUKI, Ultrahigh pressure hot isostatic pressing of TiN coated diamond/TiN/alumina composites under thermodynamically unstable condition for diamond. Int J Refract Met Hard **19** (2001)17–22.
- [KUR 02] : E. KURIMOTO, H. HARIMA, Journal of Applied Physics, **91** (2002) 10215-10217.
- [LAR 12] : A. LARA, A. MUNOZ, M. CASTILLO-RODRIGUEZ, A. DOMINGUEZ-RODRIGUEZ, *Plastic behaviour of 4H-SiC single crystals deformed at temperatures between 800 and 1300 8C*, Ceramics International **38** (2012) 1381–1390
- [LEF 08] : J. LEFEVRE, *Etude des effets d'irradiation dans le polytype cubique du carbure de silicium par les techniques spectroscopiques de photoluminescence et de résonance paramagnétique électronique*, Thèse de doctorat, Ecole polytechnique, Palaiseau, 2008.
- [LIM 97] : C. S. LIM, H. NICKEL, A. NAOUMIDIS, E. GYARMATI, *Interfacial reaction and adhesion between SiC and thin sputtered nickel films*, J. Mater. Scie., **32** (1997) 6567-6572.
- [LIN 98] : Y. J. LIN, B. F. JIANG, *Sintering and phase evolution of electroless nickel coated alumina powder*. J. Am. Ceram. Soc. **81** (1998) 2481–2484.
- [LU 00] : J. LU, L. GAO, J. SUN, L. GUI, J. GUO, *Effect of nickel content on the sintering behavior, mechanical and dielectric properties of Al₂O₃:Ni composites from coated powders*, Materials Science and Engineering A293 (2000) 223–228.
- [LU 15] Z.-L. LU, L. LUO, J. -B. CHEN, X.-M. HUANG , J. -G. CHENG, Y.-C. WU, *Fabrication of W-Cu/CeO₂ composites with excellent electric conductivity and high strength prepared from copper-coated tungsten and Ceria powders*, Mat. Sci. & Eng. A **626** (2015) 61–66.
- [MAK 97] : K. MAKITA, S. HIROSAWA, *Coercivity of Zn evaporation-coated Sm₂Fe₁₇N_x fine powder and its bonded magnets*, Journal of Alloys and Compounds **260** (1997) 236-241.
- [MIT 95] : T. D. MITCHELL, L. C. DE JOHGHE, *Processing and properties of particulate composites from coated powders*. J Am Ceram Soc. **78** (1995)199–204.
- [MIS 01] : S. C. MISHRA, B. B. NAYAK, B. C. MOHANTY, Surface Coating Technology, **145** (2001) 24.

- [MIY 03] : K. MIYAMOTO, T. KASHIWAGI, K. HIROTA, O. YAMAGUCHI, H. MORIGUCHI, K. TSUDUKI, *Fabrication of new cemented carbide containing diamond coated with nanometer sized SiC particles*, J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003)73–76.
- [MOU 11] : S. F. MOUSTAFA, Z. ABEDL-HAMID, O. G. BAHEIG, A. HUSSEIN, *Synthesis of WC hard materials using coated powders*, Adv. Powder Tech. 22 (2011) 596-601.
- [MUJ 04] : A. MUJUMDAR, D. WEI, R. DAVE, R. PFEFER, C.Y. WU, *Improvement of humidity resistance of magnesium powder using dry particle coating*, Powder Technology 140 (2004) 86-97.
- [MUL 11] : P. M. P. MULLARNEY, L. E. BEACH, R. N. DAVE, B. A. LANGDON, M. POLIZZI, D. O. BLACKWOOD, *Applying dry powder coatings to pharmaceutical powders using a comil for improving powder flow and bulk density*, Powder Technology 212 (2011) 397–402.
- [NAK 98] : A. NAKAJIMA, G. L. MESSING, *Liquid phase sintering of alumina coated with magnesium aluminosilicate glass*, J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 1163–1172.
- [NGA 05] : J. P. NGANTCHA, European Physical Journal-Applied Physics 29 (2005) 83.
- [NI 12] : J. NI, B. LI, *Phase transformation in high-speed cylindrical grinding of SiC and its effects on residual stresses*, Materials Letters 89 (2012) 150–152.
- [OHD 87] : I. OHDOMARI, S. SHA, H. AOCHI, T. CHIKYOW, S. SUZUKI, *Investigation of thin film Ni/single crystal SiC interface reaction*, Journal of Applied Physics 62 (1987) 3747-3750.
- [OHI 02] : A. OHI, J. LABIS, Y. MORIKAWA, T. FUJIKI, M. HIRAI, M. KUSAKA, M. IWAMI, *Soft X-ray emission study of thermally treated Ni(film)/4H-SiC(substrate) interface*, Applied Surface Science 190 (2002) 366–370.
- [OUC 03] : M. OUCHETTO, M. GROBRAS, A. CHOUYAKH, *Microstructure and mechanical properties of ZrO₂/NiAl matrix composites elaborated from mechanofusion-processed powders*, Journal of Material Science 38 (2003) 589-595.
- [PAR 99] : J. S. PARK, K. LANDRY, J. H. PEREPEZKO, *Kinetic control of silicon carbide/metal reactions*, Mater. Scie.and Eng. A259 (1999) 279-286.
- [PEN 99] : X.L. PENG, *Preparation of nickel and copper coated fine tungsten powder*, Materials Science and Engineering A 262 (1999) 1–8.

- [PFE 01] : R. PFEFFER, R. N. Dave, D. WEI, M. RAMLAKHAN, *Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating*, Powder Technol. 117 (2001) 40-67.
- [POI 96] : A. -M. POINTU, J. PERRIN, J. JOLLY, Plasmas froids de décharge, applications et diagnostics, Techniques de l'ingénieur, D 2 835 (1996).
- [PRO 00] : A. T. PROCOPIO, T. EL-RAGHY, M. W. BARSOUM, *Synthesis of Ti₄AlN₃ and Phase Equilibria in the Ti-Al-N System*, Metallurgical & Materials Transactions A, 31A (2000) 373-378.
- [RAM 47] : L. S. Ramsdell. *Am. Mineralogist*, 32 (1947), p. 64, cité par J. LEFEVRE [LEF 08].
- [RAM 00] : M. RAMLAKHAN, C. WU, S. WATANO, R. DAVE, R. PFEFFER, *Dry particle coating using magnetically assisted impaction coating: modification of surface properties and optimization of system and operating parameters*, Powder Technology, 112 (2000) 137-148.
- [RAM 01] : M. RAMLAKHAN, *An experimental study of dry particle coating : device, operating parameters and applications*, Thèse PhD, New Jersey Institute of Technology, 2001.
- [RUD 10] : E. RUD, L. BURZYN, Ł. DOLASINSKI, M. MISIAK, Electrodeposition of nickel/SiC composites in the presence of cetyltrimethylammonium bromide, Applied Surface Science 256 (2010) 7414–7420.
- [SAC 91] : M. D. SACKS, G. W. SCHEIFFELE, N. BOZKURT, R. RAGHUNATHAN, *Fabrication of ceramics and composites by viscous and transient viscous sintering of composite particles*. In: Messing GL, Hausner H, editors. Ceram Trans, vol. 22. Westerville: American Ceramic Society (1991) 437–455.
- [SAM 02] : A. SAMPATH, J.J. STIGLICH, T. S. SUDARSHAN, R. SINGH, K. S. CHOI. *Fast consolidation of WC-Co*. Powder Metall 45 (2002) 25–27.
- [SHI 06] : L. SHI, C. SUN, P. GAO, F. ZHOU, W. LIU, *Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co/SiC nanocomposite coating*, Applied Surface Science 252 (2006) 3591–3599.
- [SHI 93] : D. SHINDO, Journal of Electron Microscopy 42 (1993) 48.
- [SIM 07] : S. P. SIMNER, M. D. ANDERSON, J. W. TEMPLETON, J. W. STEVENSON, *Silver-perovskite composite SOFC cathodes processed via mechanofusion*, Journal of Power Sources 168 (2007) 236–239.
- [TAN 90] : K. TANNO, *Current Status of the Mechanofusion Process for Producing Composite Particles*, Kona, 8, 74–82 (1990).

- [VAH 06] : C. VAHLAS, B. CAUSSAT, P. SERPC, G. ANGELOPOULOS, *Principles and applications of CVD powder technology*, Materials Science and Engineering R 53 (2006) 1-72.
- [VEL 99] : M. VELEZ, H. QUINONES, A. R. DIGIAMPAOLO, J. LIRA, I.C. GROGORESCU, *Electroless Ni-B coated WC and VC powders as precursors for liquid phase sintering*. Int J Refract Met H 1999;17:99–102.
- [WAN 15] : Y. YANG, Y. WANG, W. TIAN, D. YAN, J. ZHANG, L. WANG, *Influence of composite powders' microstructure on the microstructure and properties of Al₂O₃-TiO₂ coatings fabricated by plasma spraying*, Materials and Design 65 (2015) 814–822
- [XU 15] : X. XU, T. L. NGAI, Y. LI, *Synthesis and characterization of quaternary Ti₃Si(1-x)Al_xC₂ MAX phase materials*, Ceramics International 41 (2015) 7626–7631.
- [YAN 05] : J. YANG, A. SILVA, A. BANERJEE, R. DAVE, R. PFEFFER, *Dry particle coating for improving the owability of cohesive powders*, Powder Technology 158 (2005) 21-33.
- [YEN 00] : Y. W. Yen, S. W. Chen, *Nickel and copper deposition on fine alumina particles by using the chemical vapor deposition circulation uidized bed reactor technique*, Journal of Materials Science 35 (2000), 1439-1444.
- [YOK 87] : T. Yokoyama, K. Urayama, M. Naito, and M. Kato, *The Angmill Mechanofusion System and Its Applications*, Kona, 5 (1987) 59–68.
- [YUR 02] : E. I. Yuryeva, A. L. Ivanovskii, *Russ. J. Coord. Chem.*, 28 (2002) 881-888.
- [ZHA 07] : J. ZHANG, J. Y. WANG, Y. C. ZHOU, *Structure stability of Ti₃AlC₂ in Cu and microstructure evolution of Cu-Ti₃AlC₂ composites*, Acta Materialia 55 (2007) 4381–4390.
- [ZHO 16] : Q. ZHOU, P. CHEN, *Fabrication of W-Cu composite by shock consolidation of Cu-coated W powders*, Journal of Alloys and Compounds 657 (2016) 215-223.

Page de fin