



UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE MECANIQUE

Laboratoire de SDM

Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du Diplôme de Master en
Genie mecanique opation Ingenierie des Materiaux et des Surface

L'oxydation des phases

MAX et MAB

Proposé et encadré par :

YOUCEF HADJI

Réalisé par :

HAMDI ZAKARIA

Année universitaire 2019/2020

Remerciements

Je remercier avant tout le Dieu tout puissant de m'avoir prêté sante et volonté durant tous ces années d'étude pour mener à terme cette mémoire.

Ce mémoire a été effectué au niveau de l'université de Blida 1.

Nous tenons à remercier le chef de département de génie mécanique Mr Mostapha TEMMAR.

Je suis très reconnaissant à mon promoteur Monsieur HADJI Youcef d'avoir accepté de diriger ce modeste travail, pour son aide et ses encouragements durant toute la période de préparation de ce travail et qui m'a fait l'honneur d'être mon encadreur

Je remercie également mon Co-promoteur monsieur AKHMOUM Ahmedpour son aide et ses encouragements durant toute la période de préparation de ce travail

Je vous remercier tous les enseignants de département de génie mécanique pour leur professionnalisme et leur bonne humeur qui nous ont toujours touchés.

Je salue les membres du jury pour l'intérêt porté aux travaux de ce mémoire.

Sommaires

Introduction Générale	1
Chapitre I : recherche bibliographique sur les phases MAX et MAB	
I. Introduction.....	
I.Structure des phase MAX et MAB.....	
I.1.Structure cristallographique phase MAX.....	
I.1.1.Structureélectronique de phase MAX.....	
II.2.1.Structurecristallographique phase MAB	
III Les propriétés des phases max et mab.....	
III.1.Principales propriétés des phasesMAX et MAB.....	
III.1.2.Propriétés mécanique des phase MAX.....	
III.1.3. Propriétés électrique phase MAX	
III.1.4.Propriétés thermique phase MAX.....	
III.1.5.Caractéristiques microstructurales des phases MAX.....	
III.2.Propriétés des phasesMAB.....	
III.2.1 .Transport électronique.....	
III.2.2.Transport thermique.....	
III.2.3.Propriétés élastiques.....	
Chapitre II : élaboration des phases MAX et MAB	
II.1.Techniques d'élaboration.....	
II.1.1. Le frittage naturel.....	
II.1.1.1.Le frittage en phase solide.....	
II.1.1.2.Les différentes étapes de frittage en phase solide	
II.1.1.3.Le frittage en phase liquide	
II.1.1.4. Le frittage réactif.....	
II.1.1.5. Les paramètres influençant sur le frittage.....	
II.1.2. Le Pressage à chaud HIP et HP	

II.2.Équipements et atmosphères utilisés.....	
II.2.1Fours discontinus et continus.....	
II.2.1.1.Fours continus.....	
II.2.1.2.Fours discontinus.....	
II.2.2.Hot isostatic pressing	
II.3.1. Elaboration Ti_3AlC_2	
III. 3.2. Elaboration de Ti_3SiC_2	
III.3.3 Elaboration de phas $MoAlB$	

Chapitre III : Oxydation phase MAX & MAB

III.1. Oxydation :.....	
III.1.1.Oxydation isotherme :	
III.1.2.Oxydation cyclique :.....	
III.2.Lois cinétiques :.....	
III.2.1Cinétiqueparabolique :.....	
III.2.2.Cinétiquecubique :.....	
III.2.3.Cinétiquelinéaire :.....	
III.3.L'oxydation de Ti_3SiC_2 :.....	
III.4.L'oxydation de Ti_2AlC :.....	
III.4.L'oxydation de $MoAlB$:.....	

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation schématique des mailles des phases MAX (211), (312) et (413).

Figure I.2 : Structures cristallines de diverses phases MAB et borures binaires structurellement apparentés: (a) de type 212 [Cmmm], (b) de type 314[Pmmm], (c) de type 416 [Cmmm], (d) 222- type [Cmcm], (e) type 414 [Immm], (f) CrB / β -MoB [Cmcm], (g) Cr₃B₄ [Immm] et (h) Cr₄B₆ [Cmcm]. Les atomes M, Al et B sont représentés respectivement en rouge, bleu clair et vert. Des lignes bleues pointillées décrivent les cellules unitaires individuelles. Notez que plusieurs cellules unitaires sont affichées pour plus de clarté.

Figure I.3 : Courbes déformation-contrainte de Ti₃SiC₂ à différentes températures pour différentes tailles de grains. On remarquera ici l'apparition de 3 régimes en compression [20].

Figure I.4 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température des phases MAX. A l'exception de Ti₄AlN₃, les résistivités des composés contenant du Ti sont moins élevées que celles du titane pur et de TiC

Figure I.5 : Formes des grains dans les phases MAX, a. micrographie de la surface du Ti₂AlN réalisée avec un microscope électronique à balayage [22], b. vue schématique de la forme en latte d'un grain.

Figure II.1 : Les mécanismes de frittage : Croissance de grains et frittage.

Figure II. 2: Evolution de la densité au cours du frittage.

Figure II.3 : Empilement de cuboctaèdres tronqués pour représenter l'empilement des grains lors de l'élimination de porosité.

Figure II.4 : Différents stades d'évolution de la microstructure au cours du frittage.

Figure II.5 : Représentation schématique des contributions respectives des trois grandes étapes du frittage en phase liquide.

Figure II.6 : Représentation schématique de microstructures envisageables après réarrangement des grains sous l'effet des forces capillaires.

Figure II.7 : Représentation schématique des transferts chimiques intervenant après l'étape de réarrangement dans un pont liquide entre deux grains.

Figure II.8 : Schéma d'un four continu de type poussoir d'après

Figure II.9 : Schéma d'un four discontinue (« four batch »)

Figure II.10 : schéma d'une hot isostaic press.

Figure II.11 : Micrographies SEM des échantillons pressés à chaud en utilisant TiC et le mélange de poudre de Al à des températures différentes (a) 800°C, (b) 1000°C, (c) 1300°C, (d) 1400°C, (e) 1500°C, et (f) 1600°C pendant 60min sous 25MPa

Figure II.12 : Micrographies SEM des échantillons pressés à chaud en utilisant TiC et le mélange de poudre de Al à 1250°C pendant (a) 0 min, (b) 15min, (c) 60 min, et (d) 240 min sous 25MPa

Figure II.13 : Micrographie illustrant la structure lamellaire de Ti_3SiC_2 correspondant à l'alliage fritté par SPS durant 20 min à 1400 °C à partir de Ti/SiC

Figure II.14 : Image d'électrons rétrodiffusés SEM d'un échantillon MoAlB vierge fabriqué par SPS.

Figure II.15 : Diffractogrammes aux rayons X d'un échantillon de MoAlB ablaté après avoir été exposé à une flamme d'oxyacétylène pendant: (a) 30, (b) 60, (c) 120 et (d) 180

Figure III.1. : Cycle thermique simple.

Figure III.2. : Observations MEB en électrons rétrodiffusés, au même grandissement, d'échantillons de Ti_3SiC_2 oxydés à 1125°C pendant 9 h sous air comportant a) du SiC – sous forme d'inclusions noires dans Ti_3SiC_2 – b) du TiC dans Ti_3SiC_2 (d'après (BARSOUM ET AL. 2003)).

Figure III.3. : Couches d'oxydes généralement formées en surface de Ti_3SiC_2 après oxydation sous air a) entre 500 et 800°C, b) à 900 et 1000°C, c) à 1100 et 1200°C – les trois types de flèches utilisés indiquent une oxydation favorisée par la présence de joints de grains ou de fissures à travers la couche d'oxyde – on note la présence de pores au sein des couches d'oxydes illustrée en b) et c)

Figure III.4 : Oxydation catastrophique d'échantillons de Ti_3AlC_2 oxydés sous air - a) et b) Figure) durant 4000 h à 1100°C d'après (X. LI ET AL. 2016) - c) durant 64 h à 1100°C d'après (BARSOUM ET AL. 2001)

Figure III.5 : Cartographies d'identification de phases par analyse de diffraction d'électrons rétrodiffusés d'échantillons de Ti_2AlC en coupe oxydés sous air sec synthétique à 1200°C pendant (a) 1h et (b) 16h (SONG ET AL. 2012)

Figure III.6 : Couches d'oxydes généralement formées en surface de Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 après oxydation a) entre 500 et 700°C,

b) entre 800 et 1100°C (scenario 1), c) entre 800 et 1100°C (scenario 2), d) au-delà de 1200°C (illustré à partir du scenario 1) – les trois types de flèches utilisés indiquent une oxydation favorisée par la présence de joints de grains ou de fissures à

travers la couche d'oxyde - on notera la présence de pores au sein des couches d'oxydes illustrées en b) et d)

Figure III.7. : (a) Modèles XRD du produit de réaction obtenu en chauffant des poudres de MoAlB dans l'air à 1100 °C pendant 1 h (en bas) et 100 h (en haut), et (b) micrographie des produits de réaction après 100 h

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Résumé des principales propriétés des phases MAX.

Tableau I.2 : Différentes propriétés de céramique ordinaire .MAB et MoAlB

Tableau II.1 : le tableau suivant exprimer les avantages et inconvénients de fours continus et discontinus

Tableau III.1.: Coefficients de dilatation thermique (CDT) des phases MAX étudiées et des oxydes formés

Introduction Générale

Introduction Générale :

La famille des phases dites MAX est constituée de céramiques nano lamellaires découvertes à l'origine par Jeitschko et Nowotny dans les années soixante, et peu étudiées depuis. Leur redécouverte il y a quelques années, notamment par l'équipe du professeur Barsoum de l'université Drexel de Philadelphie, a amorcé leur étude intensive. Ces céramiques possèdent des propriétés intéressantes, intermédiaires entre les métaux et les céramiques.

Dans le cadre de la présente étude, les phases MAX, connus pour leurs excellentes propriétés, ont été choisis comme matériaux les mieux représentatifs des céramiques.

La particularité des phases MAX réside dans leurs propriétés exceptionnelles qui résultent de leur structure nano lamellaire et peuvent être résumées comme la combinaison des propriétés des métaux et des céramiques. Les phases MAX sont généralement rigides, légères et plastiques à haute température, Stables chimiquement, et ils ont une très bonne résistance contre l'oxydation, Elles sont de bons conducteurs électriques et thermiques et sont résistantes à la corrosion et à l'usure.

Les phases MAX possèdent aussi des propriétés mécaniques uniques : tolérantes à l'endommagement, résistantes aux chocs thermiques et usinables. Ce qui leur permet d'être des candidats favorables pour leur utilisation dans la fabrication des différentes pièces mécaniques dans des domaines de grand potentiel tels que, l'aéronautique, l'énergie,...etc.

Après des études approfondies sur les phases max, les chercheurs ont abouti à la découverte des phases MAB

Les phases MAB sont une classe de borures de métaux de transition (M) ternaires stratifiés atomiquement, dans lequel les couches de borure métallique (M-B), composées de prismes trigonaux BM_6 partageant la face, sont séparées par une monocouche ou des bicouches d'atomes d'Al. Les atomes B sont séparés par de courtes distances et forment des chaînes «zig-zag» liées par covalence. Dans les phases M_2AlB_2 ($M = Cr, Mn, Fe$), Cr_3AlB_4 , Cr_4AlB_6 , et les Cr_4AlB_4 récemment synthétisés, les monocouches d'Al séparent les couches M-B, mais les bicouches d'Al sont plutôt présentes dans les composés MA_2B ($M = Mo, W$). Parmi ceux-ci, Cr_2AlB_2 , Cr_3AlB_4 et Cr_4AlB_6 constituent la série $(CrB_2)_nCrAl$ et contiennent des couches M-B avec 2, 3 et 4 plans d'atomes M, respectivement.

Ce mémoire est organisé selon trois chapitres :

- Le premier chapitre une recherche bibliographique sur les phases MAX et MAB, il dresse l'état de l'art et les principales propriétés et structure des phase MAX et MAB
- Le deuxième chapitre l'élaboration des phases MAX et MAB et les différentes techniques de synthèse utilisées.
- Le troisième chapitre portera sur l'oxydation de des phases MAX et MAB

Chapitre I

Recherche Bibliographique

Introduction :

Les phases MAX et MAB sont des matériaux aux caractéristiques étonnantes, combinant certaines propriétés des métaux et des céramiques. Comme les métaux, elles sont relativement faciles à usiner, bonnes conductrices de la chaleur et de l'électricité et comme les céramiques, elles sont réfractaires, rigides, résistantes aux chocs thermiques et à l'oxydation. Ces propriétés combinées sont à l'origine de leur utilité potentielle dans les applications structurelles à haute température, les revêtements protecteurs, les surfaces à coefficient de frottement faible, les contacts électriques, les systèmes micro-électromécaniques. Cependant, leur application est encore limitée en particulier par une transition fragile-ductile observée aux alentours de 900°C

I. Structure des phases MAX et MAB :

I.1. Structure cristallographique phase MAX :

Les phases MAX présentent une structure hexagonale et sont représentées par le groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les mailles hexagonales des phases MAX 211, 312 et 413 sont formées d'octaèdres M_6X organisés en couches entre lesquelles sont intercalées des couches de l'élément A.

Les trois mailles se différencient par le nombre de couches d'octaèdres M_6X séparant ses couches d'élément A : on a deux couches d'octaèdres M_6X pour les phases 211, trois pour les phases 312, et quatre pour les phases 413.

Les structures cristallographiques caractérisant les phases MAX sont présentées sur la figure (I.1). On remarque la forte anisotropie de la structure tandis que le paramètre de maille a est généralement très proche de $3\text{\AA}$, le paramètre de maille c est très grand ($c \sim 13\text{\AA}$ (pour une phase 211), $c \sim 18\text{\AA}$ (pour une phase 312) et $c \sim 23-24\text{\AA}$ (pour une phase 413)). [01]

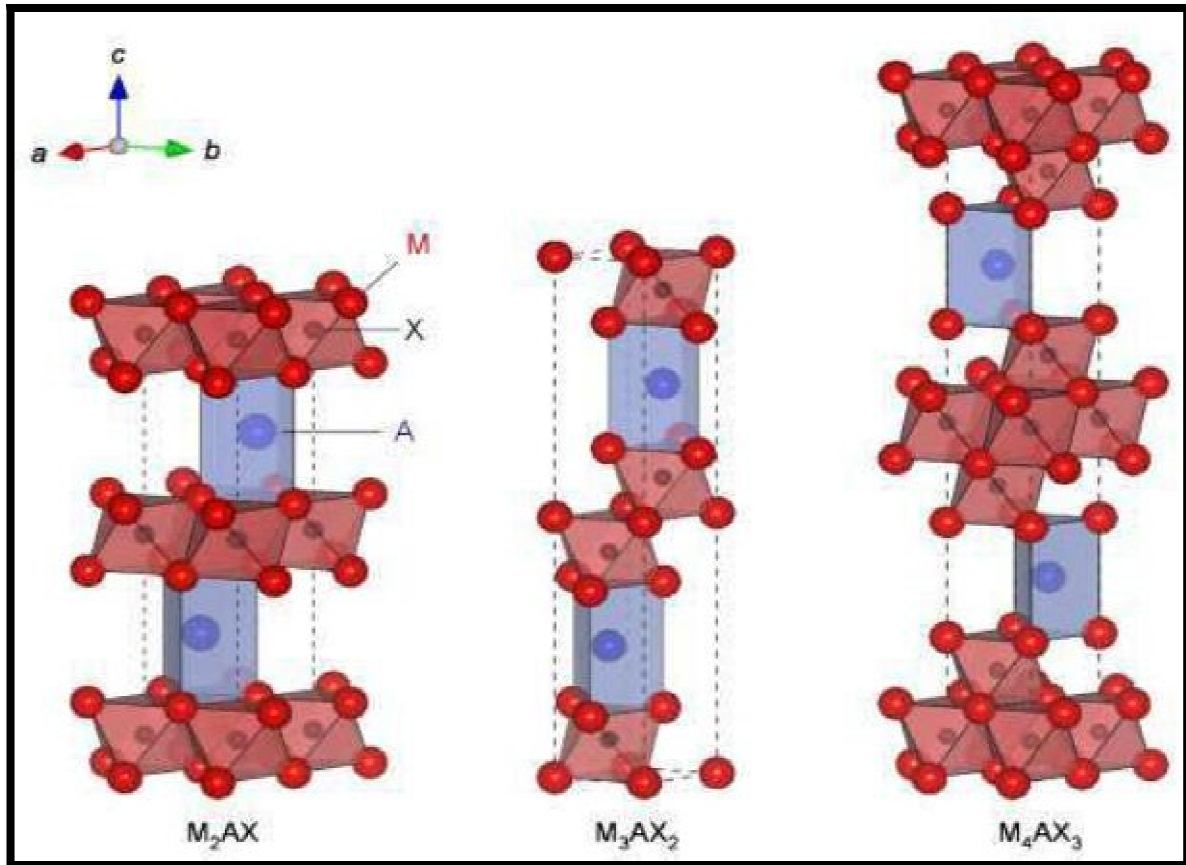


Figure I.1 : Représentation schématique des mailles des phases MAX (211), (312) et (413).

I.1.1. Structure électronique de phase MAX :

Il est maintenant établi que trois types de liaison, métallique, covalente et ionique coexistent dans les composés binaires TiC et TiN [15]. Les phases MAX présentant des points communs avec ces composés stoechiométriques, on peut tout naturellement supposer que ces 3 types de liaisons existent aussi dans les phases MAX.

De manière générale, on retiendra que les principales liaisons interatomiques dans les phases MAX sont les suivantes :

- a- les atomes M et X forment une liaison covalente forte dans les couches M-X ce qui contribue à la grande rigidité des phases MAX,
- b- la liaison M-A est généralement moins forte que la liaison M-X,
- c- la liaison métallique Md-Md domine la densité d'état au niveau de Fermi.

Cette dernière liaison est généralement la responsable de la bonne conductivité électrique, de type métallique, affichée par les phases MAX. [01]

II.2.1. Structure cristallographique phase MAB :

Les phases MAB cristallisent typiquement avec des structures cristallines orthorhombiques qui dépendent du rapport M: B et du nombre de plans d'atomes d'Al entrelacés. Par souci de concision, les prototypes MAIB, M₂AlB₂, M₃AlB₄, M₄AlB₆ et M₄AlB₄ seront dorénavant appelés respectivement 222, 212, 314, 416 et 414-types. Toutes les structures sont constituées de blocs M – B, composés de prismes trigonaux à partage de visage (BM₆), séparés par des monocouches ou bicouches d'Al. Au centre des prismes trigonaux BM₆ se trouvent des atomes B, qui sont séparés par des distances relativement courtes les uns des autres, formant des «chaînes» liées par liaison. Ici, (MB) 2zAx (MB₂) y (z = 1–2; x = 1–2; y = 0–2) est la formule chimique généralisée pour décrire toutes ces structures [03]. Les aspects spécifiques de chaque type de structure sont discutés ci-dessous

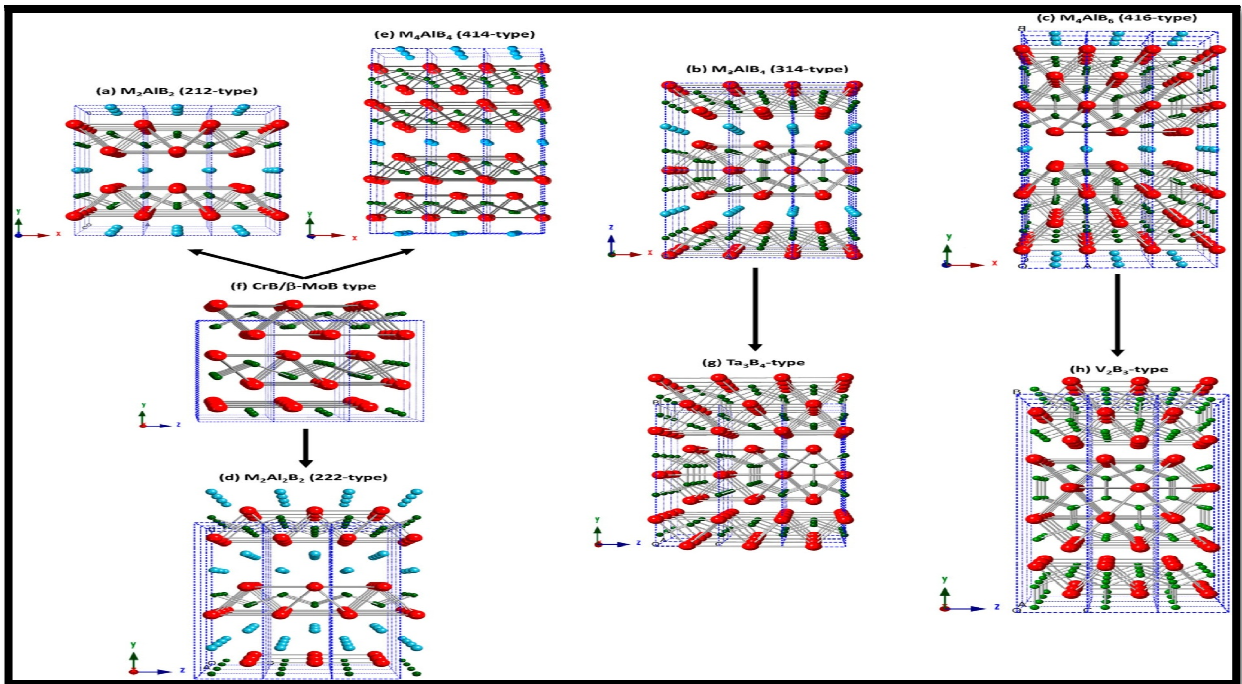


Figure I.2. Structures cristallines de diverses phases MAB et borures binaires structurellement apparentés: (a) de type 212 [Cmmm], (b) de type 314 [Pmmm], (c) de type 416 [Cmmm], (d) 222- type [Cmcm], (e) type 414 [Immm], (f) CrB / β-MoB [Cmcm], (g) Cr₃B₄ [Immm] et (h) Cr₄B₆ [Cmcm]. Les atomes M, Al et B sont représentés respectivement en rouge, bleu clair et vert. Des lignes bleues pointillées décrivent les cellules unitaires individuelles. Notez que plusieurs cellules unitaires sont affichées pour plus de clarté.

III Les propriétés des phases MAX et MAB :

III.1.Principales propriétés des phasesMAX et MAB :

La particularité des phases MAX et MAB est qu'elles combinent des propriétés caractéristiques des céramiques et certaines propriétés usuelles des métaux. Les propriétés d'une phase $M_{n+1}AX_n$ présentent également souvent des similitudes avec la phase MX correspondante.

III.1.2.Propriétés mécanique des phases MAX :

Les propriétés mécaniques des phases MAX sont étonnantes. La majorité des études effectuées sur la phase Ti_3SiC_2 . Comme la plupart des matériaux, les propriétés mécaniques de Ti_3SiC_2 dépendent de la taille des grains. Dans les prochains paragraphes, on fera a deux types demicrostructures différentes : microstructures `a petits grains (FG : fine grains) et gros grains (CG : Coarse Grains).

Les courbes déformation-contrainte typiques à la phase Ti_3SiC_2 (déformation par compression) à différentes températures sont reproduites sur la (Figure I.9) [03]. A température ambiante et pour une vitesse de déformation de $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, la rupture est fragile.

La contrainte à la rupture est fonction de la taille de grains : pour les microstructures à petits grains elle a lieu `a environ 1 GPa et pour celles à gros grains à environ 700 MPa.

A 1200 C° il apparait une zone non linéaire dans la courbe déformation-contrainte suivie d'une région de durcissement. A 1300 C° , la réponse déformation-contrainte en compression, présente trois étapes, dénotées respectivement A, B, C dont (Figure I.9) (A) un régime élastique (B) une étape de déformation inélastique, ou régime de durcissement apparent, et (C), un adoucissement avant rupture. A plus hautes températures, l'étendue du régime d'adoucissement est plus importante que celui du régime de durcissement. Les allongements à la rupture sont alors supérieurs à 15 %.

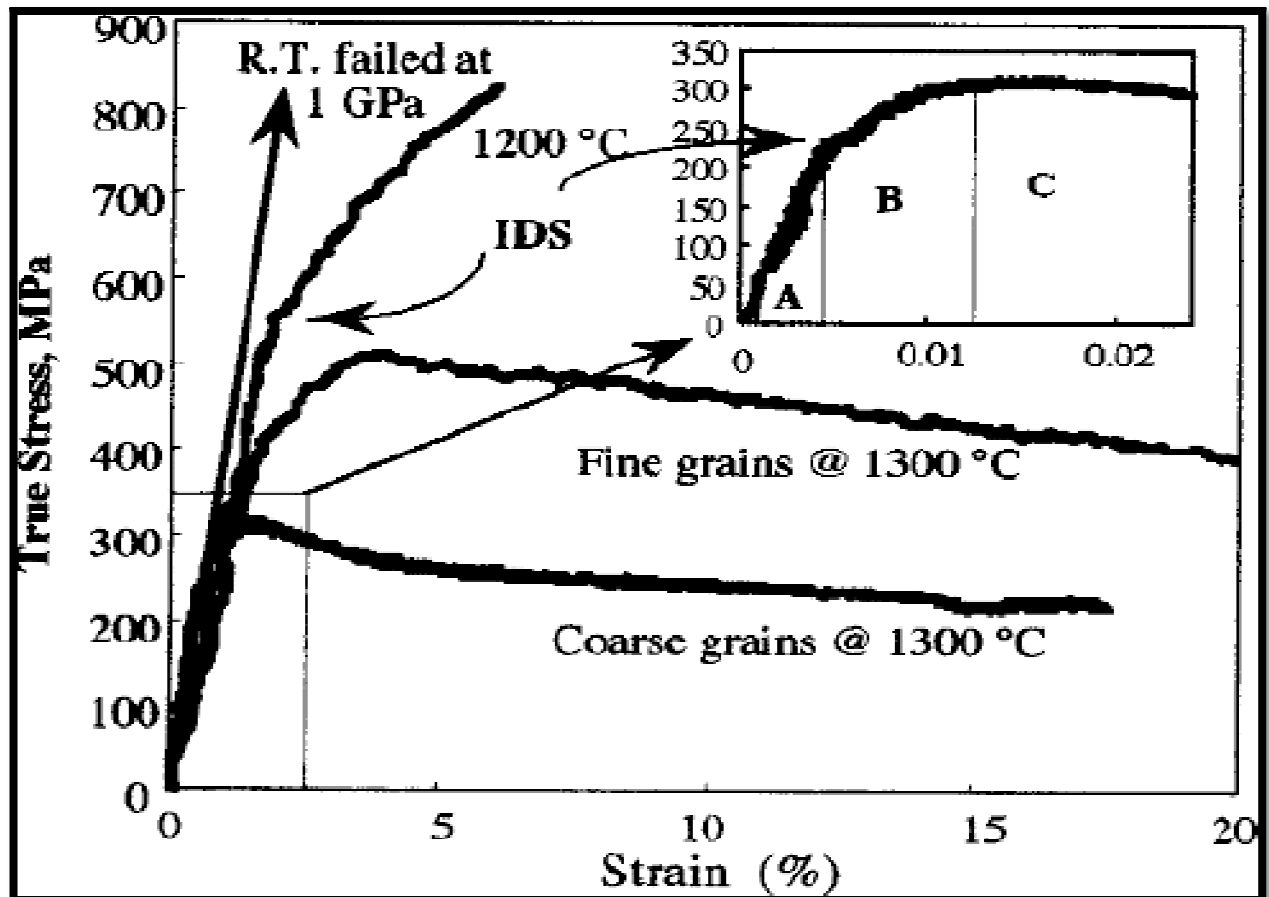


Figure I.3 : Courbes déformation-contrainte de Ti_3SiC_2 à différentes températures pour différentes tailles de grains. On remarquera ici l'apparition de 3 régimes en compression.

III.1.3. Propriétés électrique phase MAX :

Les céramiques MAX sont des bons conducteurs électriques : comme Ti_3SiC_2 et Ti_3AlC_2 , sont meilleurs conducteurs que le métal de Ti lui-même. La résistivité électrique des phases MAX (ρ) ressemble à celles des métaux, elle est comme les conducteurs métalliques la résistivité augmente linéairement avec l'augmentation de la température, on remarque sur la (Figure I.4) que la résistivité du Ti_3SiC_2 présente une meilleure conductivité électrique par rapport au Ti_3AlC_2 , ces derniers sont de bons conducteurs électriques par rapport au Titane (Ti). [04]

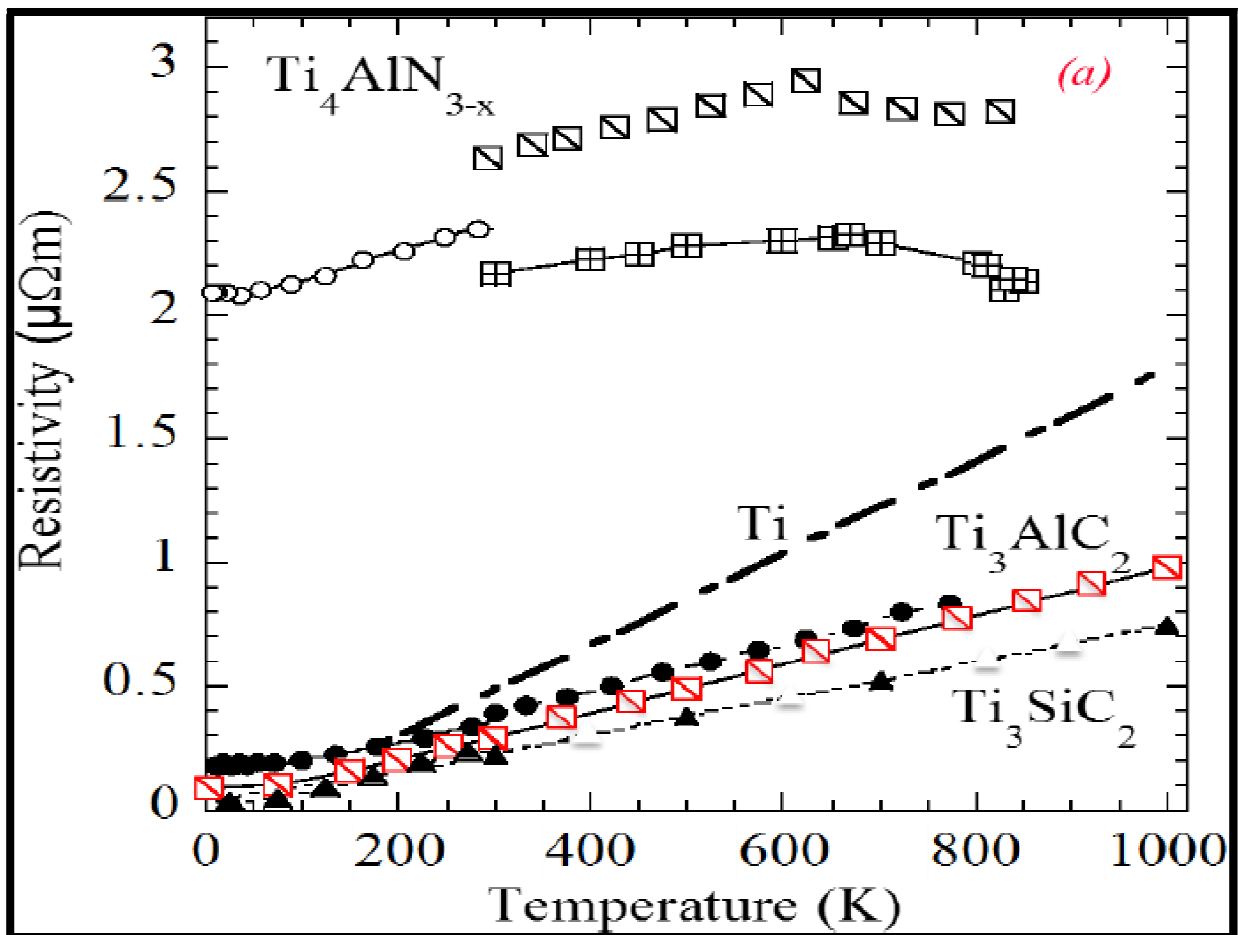
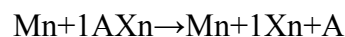


Figure I.4 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température des phases MAX. A l'exception de Ti_4AlN_3 , les résistivités des composés contenant du Ti sont moins élevées que celles du titane pur et de TiC [04]

III.1.4. Propriétés thermique phase MAX

Comme la majorité des céramiques techniques, les phases MAX sont des bons conducteurs de la chaleur : leur conductivité thermique k se situe autour de ($30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) cette valeur est comparable à celle du nitrure de silicium ($k \text{ Si}_3\text{N}_4 = 25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ou de l'alumine ($k \text{ Al}_2\text{O}_3 = 32 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Avec une conductivité thermique à température ambiante de ($34 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) le Ti_3SiC_2 est un conducteur thermique comparable au titane métallique ($k_{\text{Ti}} = 31 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Les phases MAX ne fondent pas, mais se décomposent à haute température. Cette décomposition produit le carbure ou le nitrure du métal de transition et l'élément du groupe A selon la réaction:



La température de début de décomposition varie de 850°C pour le Cr_2GaN à plus de 2300°C pour le Ti_3SiC_2 qui est particulièrement réfractaire.

III.1.5. Caractéristiques microstructurales des phases MAX :

Une bonne connaissance des caractéristiques microstructurales des phases MAX est essentielle dans l'étude de leurs propriétés.

Les phases MAX synthétisées par métallurgie des poudres sont des échantillons massifs poly cristallins avec des grains orientés aléatoirement. Il est généralement observé que, durant la synthèse par CIC, les grains de phases MAX croissent en forme de lattes. Grâce à la forte anisotropie de la maille cristalline.

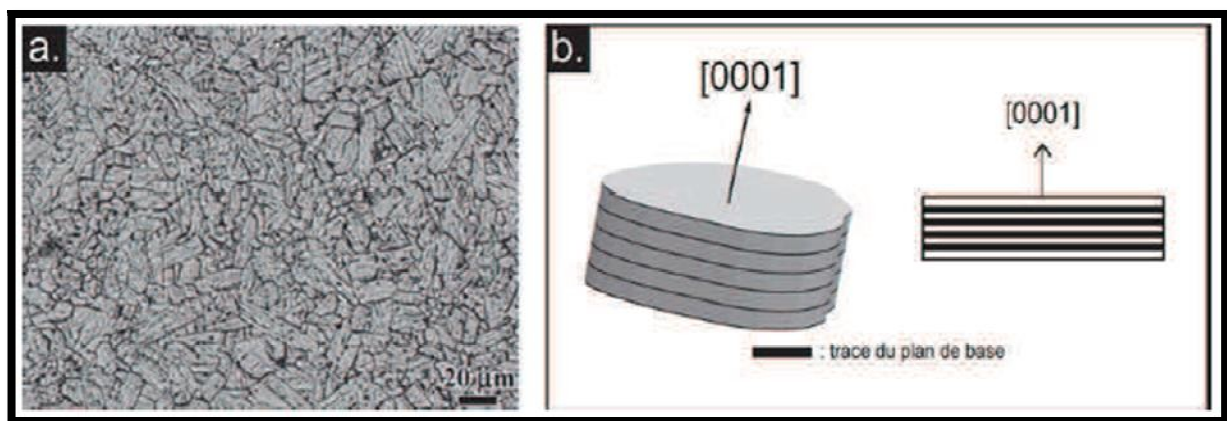


Figure I.5: Forme des grains dans les phases MAX, a. micrographie de la surface du Ti_2AlN réalisée avec un microscope électronique à balayage [05], b. vue schématique de la forme en latte d'un grain.

Le **tableau I.1** résume les propriétés des phases MAX : une combinaison exceptionnelle des propriétés des matériaux métalliques et céramiques.

Propriétés métalliques	Propriétés céramiques
Excellents conducteurs électriques et thermiques Très résistants aux chocs thermiques Tolérants à l'endommagement Facilement usinables Faible dureté Ténacité élevée	Résistance à l'oxydation Bonne résistance aux acides et aux bases Bonne résistance à la fatigue Refractaires à haute température ($>1300^\circ\text{C}$) Conservation de l'essentiel des propriétés mécaniques à haute température Grande rigidité et faible densité

III.2. Propriétés des phases MAB :

Les phases MAB sont des borures de métaux de transition (M) ternaires ou quaternaires à couches atomiques (TMB), de formule générale $(MB)_2 A_x (MB)_y$ ($z = 1-2$; $x = 1-2$; $y = 0-2$), dont les structures sont composées d'une transition MB de sous-réseaux entrelacés par des monocouches ou bicouches d'atomes A ($A = Al, Zn$).

La plupart des phases MAB ont été découvertes avant les années 1990, mais des découvertes récentes de propriétés magnétocaloriques intrigantes, de comportement de déformation mécanique, de propriétés catalytiques et de résistance à l'oxydation à haute température.

Le tableau suivant représente la liste de différentes propriétés entre la céramique ordinaire, le métal de transition binaire et le borure et le borure de métal de transition ternaire.

Tableau I.2 : différentes propriétés de céramique ordinaire

	Commun Propriétés	Électrique et thermique Conductivité	Endommage- ment De Tolérance	Oxydation Résistance à haute Température
Ordinaire Céramique	Haute dureté, haute compressive force, haute point de fusion, haut module d'élasticité, bonne résistance à l'abrasion	Faible	Faible	Faible
Binaire Transition Métal Boride (MAB)		Bien	Faible	Faible
le borure de métal de Transition ternaire. (MoAlB)		Bien	Bien	Bien

III.2.1. Propriétés électroniques :

Comme leurs homologues TMB binaires, les résistivités électriques RT (ρ_{RT}) des phases MAB sont relativement faibles et couvrent la même gamme de métaux de transition typiques.

les valeurs de ρ_{RT} vont d'un minimum de 0,06–0,67 $\mu\Omega\text{m}$ pour les monocristaux MoAlB [06,07] et les échantillons polycristallins [08] à un maximum de 5 $\mu\Omega\text{m}$ pour la ligne polycristalline dense Mn₂AlB₂ échantillons [09]. Comme les métaux typiques, les résistivités électriques (ρ) du MoAlB polycristallin Les échantillons [08] et Mn₂AlB₂ [09] diminuent linéairement avec la diminution de T jusqu'à environ 50–75 K. [10] les plans basaux de monocristaux (carrés marrons pleins sur La figure I.6 (a)), montrent des ρ non linéaires, mais croissants avec augmentation de T au-dessous de RT [11].

Compte tenu des grandes différences de $d\rho / dT$ pour les deux gammes de température, différents transports électroniques dans les états PM ($T > 300$ K) et FM de Fe₂AlB₂ sont évidents.

La figure I.6 (a) montre que ρ et sa dépendance à la température dépendent fortement de la TM de la phase MAB.

Ces résultats suggèrent que les solutions solides sur les sites TM sont une avenue prometteuse pour régler ρ et d'autres propriétés électroniques des phases MAB

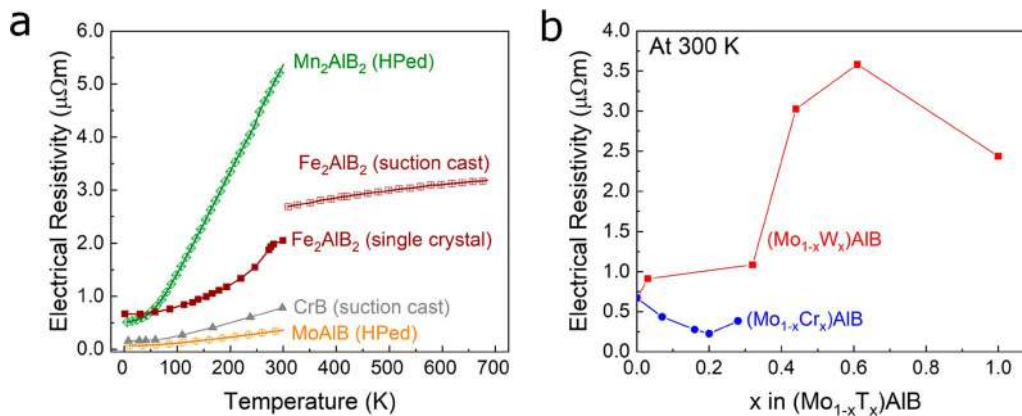


Figure I.6. (a) Résistivité électrique de diverses phases MAB à 700 K et CrB jusqu'à 300 K]. HP et SC représentent respectivement des échantillons pressés à chaud et monocristallins. (b) Effet de la solution solide substitution sur ρ_{RT} de monocristaux (Mo_{1-x}Cr_x) AlB et (Mo_{1-x}W_x) AlB [06].

III.2.2. propriétés thermique :

Les seules phases MAB pour lesquelles la conductivité thermique (κ) a été mesurée sont MoAlB et $\text{Fe}_2\text{-AlB}_2$. Pour les échantillons MoAlB entièrement denses, κ est $\sim 29 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à RT et diminué d'un simple 23% à 1300°C [14,13].

De plus, Kota et al a utilisé la relation Wiedemann – Franz pour démontrer que la contribution électronique à la conductivité thermique passe de 76% à TA à 96% à 1300°C , ce qui est similaire à la contribution électronique dominante dans les phases MAX contenant des métaux réfractaires [12].

En résumé les phases MAB sont des très bon conducteur thermique même à haute température

L'ensemble des travaux consacrés aux phases MAX et MAB, il ressort que ces matériaux combinent les meilleures propriétés des métaux :

- excellents conducteurs électriques et thermiques,
- tolérants à l'endommagement,
- ténacité élevée,
- remarquablement usinables, et ceci indépendamment de leurs propriétés mécaniques,
- très résistants aux chocs thermiques,
- plastiques à haute température avec des propriétés très respectables, et des céramiques :
- résistants à l'oxydation, aux acides et aux bases,
- réfractaires,
- cinétiques de croissance de grain lentes,
- conservation des propriétés mécaniques à haute température,
- faible densité et grande rigidité,
- bonne résistance en fatigue.

Conclusion :

Ce chapitre a été consacré d'une manière globale aux recherche bibliographique sur les phases MAX et MAB. out en présentant leurs historique, la structure cristallographique , électrique, la composition chimique, propriétés mécaniques, pour faire une comparaison globale entre les deux phases .

Chapitre II

Elaboration des phases MAX et MAB

I.1.Introduction :

Divers chercheurs ont essayé de synthétiser des phases MAX en employant différentes méthodes de synthèses. Il est possible aujourd'hui d'élaborer des phases MAX sous plusieurs formes distinctes, sous forme de matériaux massif poly cristallins ou monocristallins ou bien sous forme de films minces.

Les échantillons massifs poly cristallins sont obtenus à partir de la métallurgie des poudres, principalement par de nombreuses techniques parmi lesquelles on cite :

- La technique HP « Hot pressing »
- La technique HIP « Hot Isostatic Pressing »

Ces techniques donnent des matériaux très denses de faible porosité et avec des tailles de grains de l'ordre du micron.

II.2.Techniques d'élaboration :

Contrairement aux métaux et aux polymères qui peuvent être moulés, forgés ou usinés, les céramiques sont en général difficiles à mettre en forme. Seul le verre peut être fondu, ayant une température de fusion relativement faible. Les matériaux comme l'argile peuvent également être facilement travaillés après un ajout d'eau qui les rend malléables.

Cependant, étant donné leur caractère réfractaire et leur grande fragilité, la plupart des céramiques techniques ne sont pas si facilement mises en forme : cette étape se fait donc en même temps que la synthèse du matériau dense, basée sur le principe de frittage. Ce principe consiste en l'utilisation de poudres de base concassées, mélangées, puis pressées dans la forme désirée et cuites selon différents procédés jusqu'à obtenir la pièce finale.

II.1.1. Le frittage naturel:

Définition :

Le frittage est un processus physico-chimique qui consiste en une consolidation d'un compact pulvérulent en un matériau cohérent sous l'effet de la chaleur, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants.

On distingue trois types de frittages, suivant les réactions qui se produisent pendant la consolidation:

Le frittage en phase solide (tous les constituants restent solides).

La vitrification (apparition d'une phase vitreuse).

Le frittage en phase

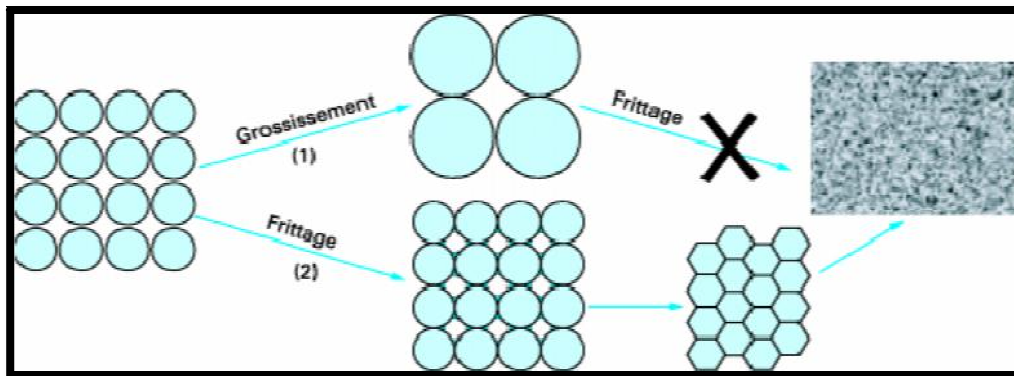


Figure II.1: Les mécanismes de frittage : Croissance de grains et frittage.

II.1.1.1.Le frittage en phase solide :

Au cours duquel tous les constituants restent solides. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Ce frittage peut donc être monophasé à un constituant ou polyphasé.

On peut, de façon ponctuelle, ajouter des additifs qui permettent, sans créer de phase liquide, d'accélérer la densification. Ce mode de frittage est particulièrement utilisé pour les céramiques techniques dont la pureté des joints de grains est importante pour les propriétés d'usage : thermomécaniques (outils de coupe, barrières thermiques, combustible nucléaire), électriques, optiques, voire biologiques.

II.1.1.2.Les différentes étapes de frittage en phase solide :

Le frittage en phase solide se déroule en trois étapes : le stade initial, le stade intermédiaire et le stade final. La densité relative ρ évolue au cours de ces étapes (Figure II.2).

Stade initial : $0,5 < \rho < 0,65$

Il y a d'abord formation rapide des ponts entre les particules par transport de matière, diffusion en surface, en volume, aux joints de grains ou en phase vapeur

La courbure convexe des surfaces des grains et la courbure concave des cous se rapprochent. On considère le stade initial terminé lorsque le rayon des ponts ou des cous atteint 40 à 50 % du rayon des particules.

Stade intermédiaire : $0,65 < \rho < 0,92$

Au cours de cette étape, la porosité ouverte est éliminée et on observe une densification importante.

Stade final : $\rho > 0,92$

Le stade final conduit à l'élimination de la porosité fermée. La microstructure peut évoluer avec des phénomènes plus ou moins marqués de croissance granulaire. Si toute la porosité disparaît, on atteint la densité théorique du matériau. Cette densité est difficile à atteindre.

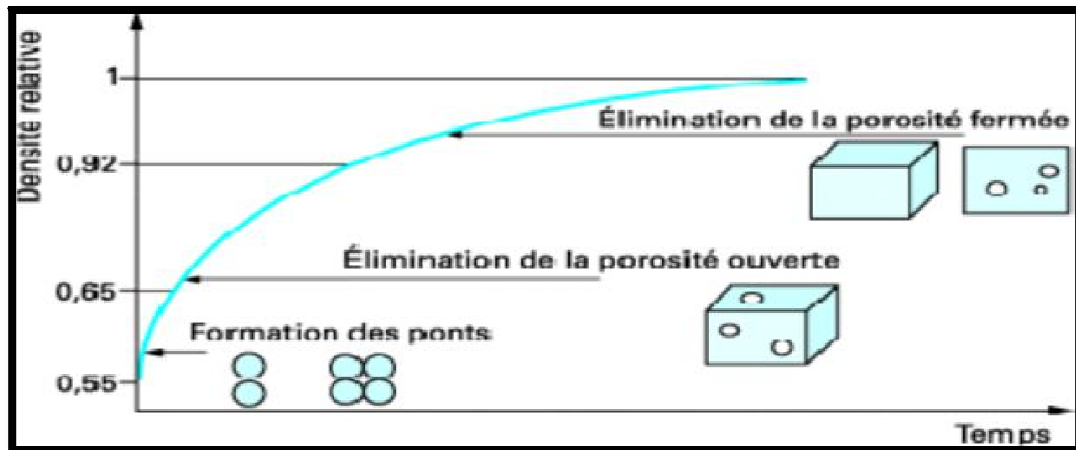


Figure II.2: Evolution de la densité au cours du frittage.

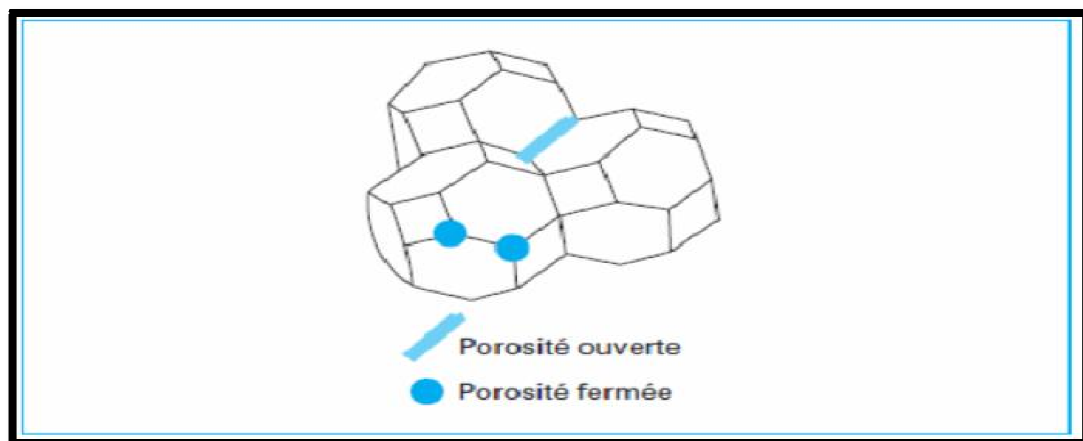


Figure II.3: Empilement de cuboctaèdres tronqués pour représenter l'empilement des grains lors de l'élimination de porosité

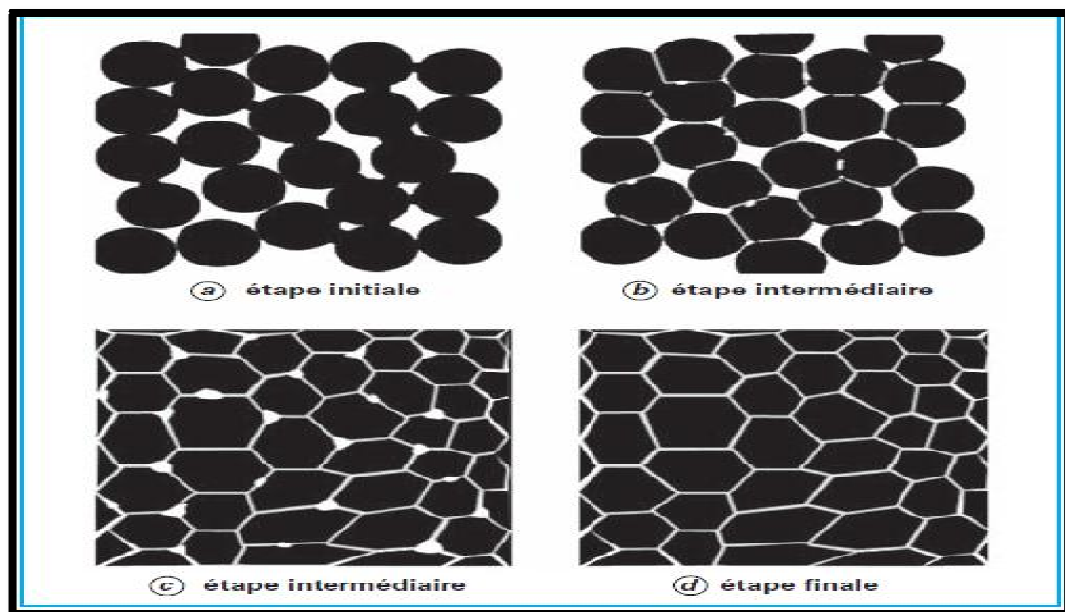


Figure II.4: Différents stades d'évolution de la microstructure au cours du frittage.

II.1.1.3. Le frittage en phase liquide :

On distingue habituellement trois étapes principales lors du frittage en présence d'une phase liquide, correspondant [successivement4] au réarrangement, à la dissolution-précipitation et à la coalescence des grains.

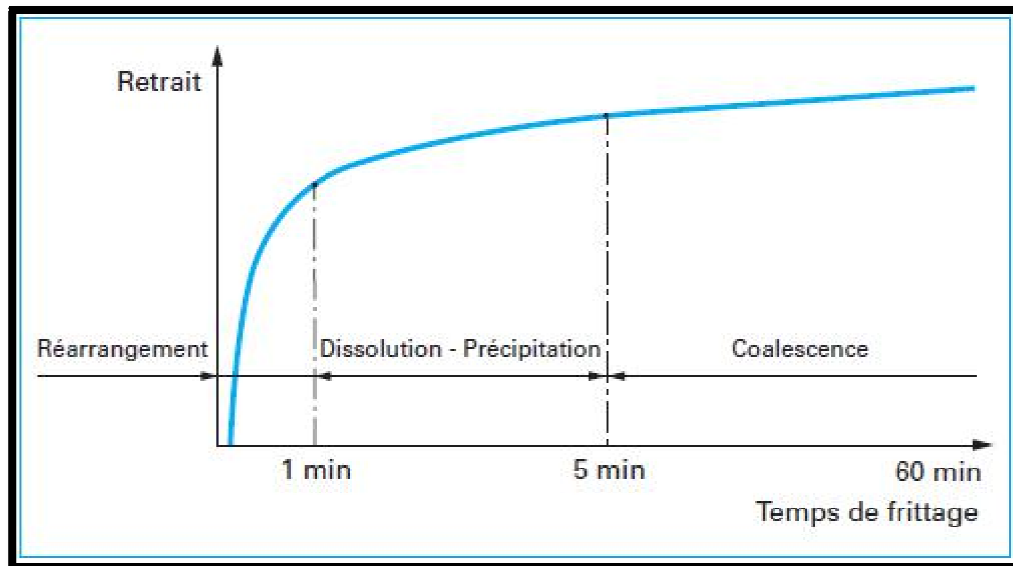


Figure II.5: Représentation schématisée des contributions respectives des trois grandes étapes du frittage en phase liquide.

Dans ce cas, l'aggloméré de départ est en réalité un mélange d'une poudre à haut point de fusion et d'assez fine granulométrie avec une poudre à plus bas point de fusion et de granulométrie quelconque. De nombreux phénomènes interviennent : diffusion en phase liquide, mouillage, [5remplissage] des pores par la phase liquide, frittage entre particules solides en contact mutuel .

Si l'on suppose que le mouillage est parfait, lorsqu'on arrive à la température où l'un des deux éléments du système commence à fondre, les interfaces solide-gaz disparaissent. Ou bien les gaz enfermés primitivement dans les pores lors de la compression sont chassés vers l'extérieur, et il ne reste plus de pores à l'intérieur du compact, ou bien, et c'est le cas le plus probable, les gaz occlus constituent des bulles qui persistent plus ou moins longtemps dans le liquide. La pression interne qui règne dans ces bulles atteint une valeur considérable et crée une pression hydrostatique dans l'ensemble, permettant un déplacement des particules solide dans un liquide .

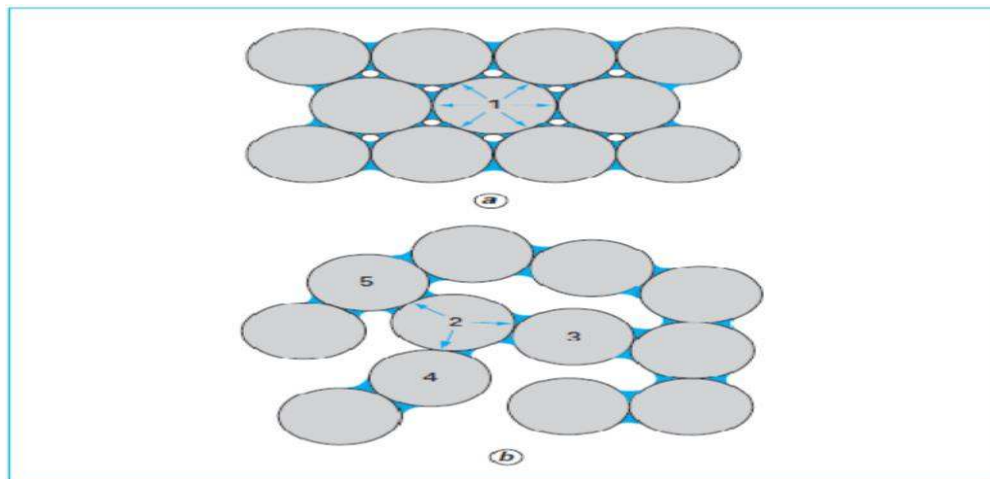


Figure II.6: Représentation schématisée de microstructures envisageables après réarrangement des grains sous l'effet des forces capillaires.

Lorsque le réarrangement des particules solides est terminé, ces dernières arrivent à être localement en contact les unes avec les autres, le liquide créant au voisinage des points de contact des « veines » liquides capables d'engendrer une pression capillaire

Cette pression a pour conséquence d'augmenter la solubilité du solide aux points de contact.

Cette dissolution est complétée par une [précipitation5] en des zones plus éloignées : c'est le mécanisme de dissolution-précipitation .

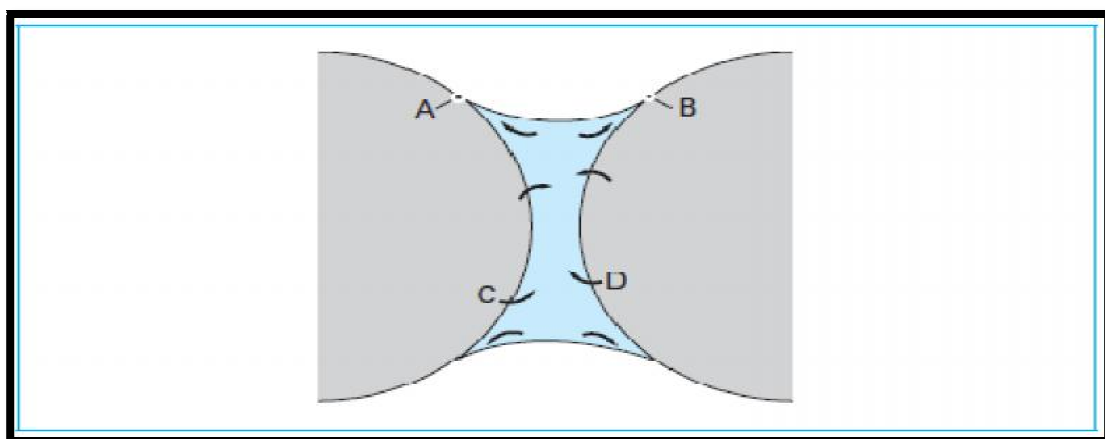


Figure II.7: Représentation schématisée des transferts chimiques intervenant après l'étape de réarrangement dans un pont liquide entre deux grains.

Le frittage en phase liquide s'accompagne d'un grossissement des grains dû à la dissolution des petites particules et à leur précipitation sur les plus grosses.

En fin de densification, quand l'essentiel de la porosité a disparu, la microstructure de la céramique peut encore subir une évolution importante du fait de l'intervention de cette coalescence. Lorsque la solubilité du liquide dans le solide qui précipite est suffisamment importante pour que la phase liquide disparaisse totalement au cours du frittage, le grossissement des grains (et éventuellement la fin de la densification) est alors régi par les mêmes mécanismes que le frittage en phase solide.

Le frittage en phase liquide présente un certain nombre d'avantages :

- durée de l'opération en général plus courte.
- pression de mise en forme préalable des agglomérés nettement réduite.
- obtention relativement facile de densités très voisines de la densité théorique du métal

II.1.1.4. Le frittage réactif :

Le frittage est dit réactif lorsque la composition du fritté diffère de la composition de la poudre de départ. Le frittage réactif nécessite une présence de deux espèces différentes (système polyphasé) au cours du traitement thermique et c'est un processus exothermique.

Il consiste à obtenir après traitement thermique [un6] produit fritté de structure ou Composition chimique différente du ou des produits initiaux.

II.1.1.4. Les paramètres influençant sur le frittage :

- **La température:** Le frittage est un procédé de diffusion de la matière des grains de la poudre, soit en surface du grain, soit à cœur, soit par évaporation des petits grains pour aller sur les plus gros. Augmenter la température favorisera la densification en permettant les diffusions à cœur et donc le rapprochement des centres des grains.

- **La densité du compact initial:** Plus cette densité est grande, plus le volume de pores à éliminer sera faible

- **L'uniformité de la microstructure du compact initial:** Il est important qu'il n'y ait pas d'agglomérats, car ceux-ci deviennent des zones poreuses au milieu de zones frittées après chauffage. Ils peuvent également entraîner la création de fissures lors du pressage à froid effectué pour obtenir le compact initial : les propriétés élastiques de ces agglomérats sont en effet différentes de celles de la matrice qui les entoure, ce qui peut entraîner l'apparition de contraintes internes dans le compact après enlèvement de la charge de pressage à froid.

- **L'atmosphère:** Certaines atmosphères peuvent favoriser le grossissement des particules de la poudre par rapport au frittage en modifiant la pression partielle à la surface des particules de la poudre. Un exemple de ce phénomène est le comportement du Fe_2O_3 qui se fritte très bien dans l'air mais pas sous une atmosphère contenant de l'acide chlorhydrique. De plus le gaz sous lequel on travaille doit être soluble dans le solide afin de ne pas rester piégé dans les pores et empêcher leur disparition.

- **Les impuretés:** Ajoutées délibérément (même en très faibles concentrations), elles facilitent le frittage en permettant de le réaliser en phase liquide. Elles empêchent le phénomène de grossissement de particules en diminuant la diffusion de surface et l'évaporation (par exemple, l'ajout de bore est obligatoire pour densifier le SiC).

Elles diminuent ou suppriment le grossissement de grains dans la structure finale et la mobilité des joints de grains.

-**La distribution de taille:** Une distribution homogène évitera un grossissement anormal de certains grains de la structure pouvant aboutir à une microstructure intermédiaire avec de gros grains dans une matrice de grains fins.

-**La taille des particules :** La force pilotant la densification de la structure est la diminution de l'énergie de surface, donc plus les particules seront petites, plus la surface disponible sera grande, plus cette force sera importante. Cependant, la taille des particules est limitée car en dessous d'une certaine valeur les particules ont tendance à s'agglomérer sous l'action notamment de forces électrostatiques,[7] et les agglomérats sont à proscrire comme on l'a vu plus haut .

II.1.2. Le Pressage à chaud : HIP et HP

Les techniques de pressage à chaud permettent d'améliorer la densification de la céramique en facilitant la fermeture des pores entre les grains. La pression et la température sont appliquées simultanément à la poudre de base, ce qui augmente leur efficacité par rapport à un frittage naturel. Ces techniques présentent l'avantage de permettre une densification très rapide du matériau, et donc d'éviter une croissance de grains trop importante si nécessaire. Cependant, ces techniques sont difficilement utilisables dans le milieu industriel à cause des coûts élevés des fours et outils, ainsi que leur difficile adaptation à une production en continu, le pressage étant effectué soit sous vide, soit sous atmosphère inerte.

HIP. La technique de pressage isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing - HIP) permet d'appliquer la même pression dans toutes les directions pour le frittage de la céramique. Cette technique est abondamment utilisée pour le frittage réactif de phases MAX

La poudre initiale est constituée d'un mélange des différentes poudres des éléments de départ (par exemple Ti, Si et C, ou bien Ti, SiC et C), dans les proportions stœchiométriques du matériau final. Ces poudres sont mélangées pendant quelques heures à l'aide de billes d'alumine dans un mélangeur rotatif. Le mélange est ensuite transvasé dans un tube en pyrex que l'on scelle sous vide. Ce tube est placé dans un four à une température telle que

le pyrex s'écoule, sans pour autant fondre. Le vide à l'intérieur du tube le fait se rétracter une poche de pyrex enveloppe alors parfaitement le volume de poudre initial. Cette poche

est placée dans l'enceinte de la presse isostatique, souvent avec plusieurs autres, et le tout est entouré de verre broyé. Ce verre assure l'application isostatique de la pression sur les poches, en fondant sous l'action de la température et de la pression.

Le cycle commence par la mise en température du système, dont la vitesse et la valeur stabilisée dépendent du composé que l'on veut obtenir. Une fois la température atteinte (aux alentours de 850 °C pour le Ti_3SiC_2), de l'argon est introduit dans la chambre, jusqu'à une pression d'environ 40MPa. La montée en température est ensuite poursuivie jusqu'à la température finale (autour de 1600 °C pour le Ti_3SiC_2). Le système est maintenu à cette température pendant un certain temps, pouvant aller de 0 min à 24 h selon la microstructure désirée. Une fois le système refroidi, les échantillons sont extraits du bloc de verre formé.

HP. Le pressage à chaud unidirectionnel (Hot Press - HP) peut également être utilisé et est moins lourd à mettre en œuvre. La poudre, après avoir été mélangée, est préalablement moule rectangulaire fermé par un piston. Comme dans le cas du pressage isostatique, la montée en température se fait à une vitesse définie par l'opérateur. La charge de pressage est appliquée mécaniquement sur le piston à une vitesse et jusqu'à une valeur choisies. Elle est maintenue le temps voulu, puis enlevée à [une] certaine vitesse. Le refroidissement après enlèvement de la charge se fait naturellement .

II.2.Équipements et atmosphères utilisés :

Les fours de frittage sont des systèmes relativement complexes.

Ils fournissent la chaleur nécessaire pour permettre la densification des pièces, mais leurs éléments constitutifs vont aussi jouer un rôle important.

Ainsi, de nombreux paramètres internes, tels que l'atmosphère, la pression, le matériau support, le type et la nature de l'enceinte, ou encore les éléments chauffants sont primordiaux pour une étape de densification optimale

Avant de détailler l'influence de quelques-uns de ces facteurs,[2].

intéressons-nous brièvement aux différents types de four rencontrés industriellement

II.2.1.Fours discontinus et continus :

Le frittage peut être effectué en discontinu (par batch), ou en continu.

Dans le premier cas, le four présente une enceinte fermée dans laquelle sont appliqués un cycle de température prédéterminé et une atmosphère contrôlée. Ces fours, adaptés aux séries plus faibles, présentent aussi l'avantage d'être plus polyvalents même si, au niveau productivité, ils sont moins performants que les fours de frittage en continu.

Dans le cas des fours en continu, les pièces se déplacent sur un tapis roulant et traversent des zones à températures et sous diverses atmosphères. Le profil de température est alors défini par la longueur du four et la vitesse à laquelle la charge se déplace.

II.2.1.1.Fours continus :

Les fours à poussoirs, les fours à tapis ou encore les fours à longerons mobiles (appelés aussi « fours à poutres oscillantes ») sont les systèmes continus les plus couramment rencontrés et reposent sur le même principe. Ils se décomposent en trois zones :

- préchauffe (où le liant résiduel est aussi dégradé).
- frittage.
- refroidissement.

La principale différence entre ces trois fours se situe au niveau du transport des pièces le long de ces zones.

_ Pour les fours à poussoirs (figure II.8), les pièces sont placées sur des plateaux (typiquement en céramique ou en molybdène) et sont poussées par un vérin (pneumatique ou hydraulique).

_ Dans les fours à tapis, les pièces sont déposées sur des plaques qui, elles-mêmes, reposent sur une courroie entraînée par des rouleaux mécaniques.

_ Enfin, dans les fours à longerons mobiles, les pièces déposées dans des bacs se déplacent par répétition de mouvements séquentiels (déplacement par pas). Les bacs sont ainsi successivement soulevés par des systèmes supports appelés « longerons », déplacés sur une petite distance (correspondant en général à la longueur des bacs), puis redéposés sur une partie fixe (généralement en céramique). Les longerons mobiles descendent en dessous du niveau des parties fixes pour recommencer un nouveau cycle.

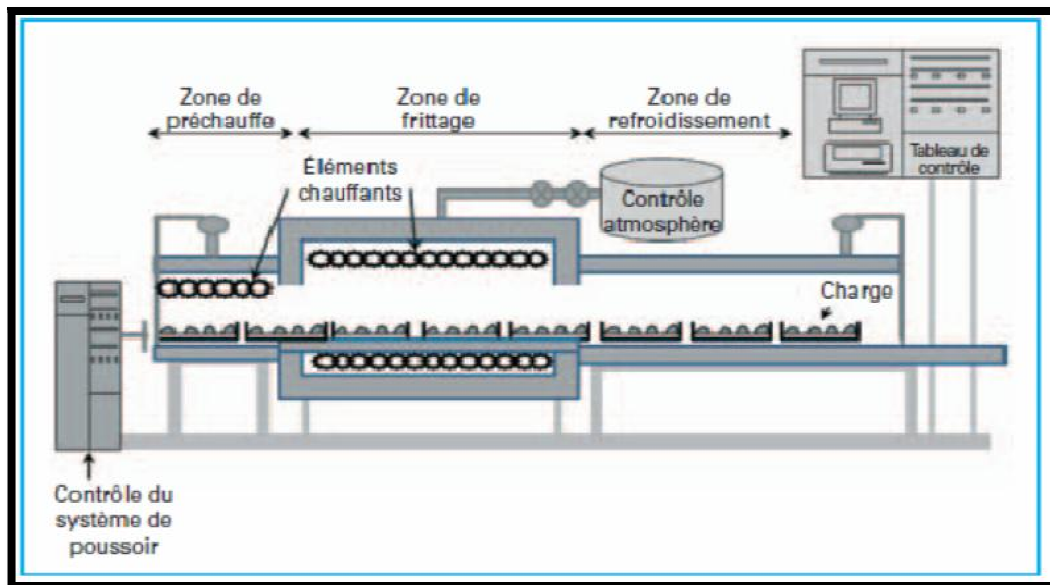


Figure II.8: Schéma d'un four continu de type poussoir.

II.2.1.2. Fours discontinus :

On trouve 3 types de fours (figure II.9) :

- à moufle.
- à cloche.
- à chambre à axe horizontal

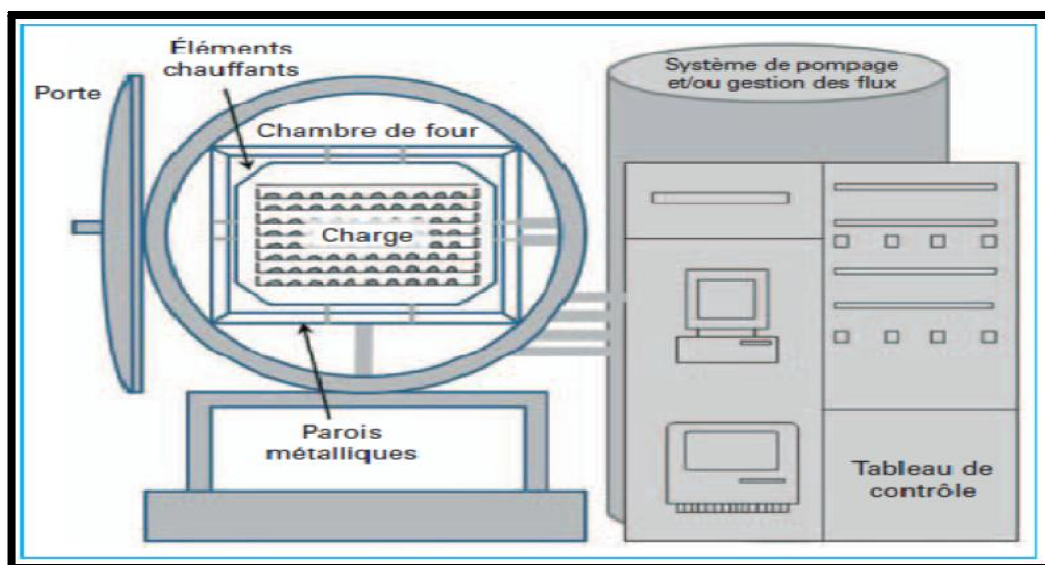


Figure II.9: Schema d'un four discontinu (« four batch »)

Tableau II.1: le tableau suivant exprimer les avantages et inconvénients de fours continus et discontinus

	Four continu	Four discontinu (batch)
Principaux Avantages	•Productivité élevée •Cout final de la pièce	• Adapte' aux petites se' ries • Polyvalents • Pas de vibration
inconvénients	•encombrement •installation couteuse •mauvaise contrôle de la température l'entre'e et a` la sortie du four	• Capacité faible, donc répercussion sur le coût de la pièce
Quelque type de fours	• À poussoir • À tapis • À longerons mobiles	• À moufle •À cloche • À chambre a` axe horizontal

II.2.2.Hot isostatic pressing :

Pressage isostatique à chaud (HIP), une méthode assistée pression pour le frittage de pièces en céramique de pointe. Une pièce en céramique est insérée dans le compartiment de chauffage d'un récipient sous pression, qui est évacué de l'air au moyen d'une pompe à vide. Un thermocouple placé entre la pièce et les serpentins de chauffage surveille la température du processus, qui est régulée par un contrôleur de la température extérieure. Des commandes électriques sont surveillées par un contrôleur de puissance informatisée. Un gaz inerte est introduit sous pression dans le récipient; à la fin du cycle de CIC, le gaz est évacué à travers une soupape d'échappement. la température est réduite par l'eau froide pompée à travers une chemise de refroidissement

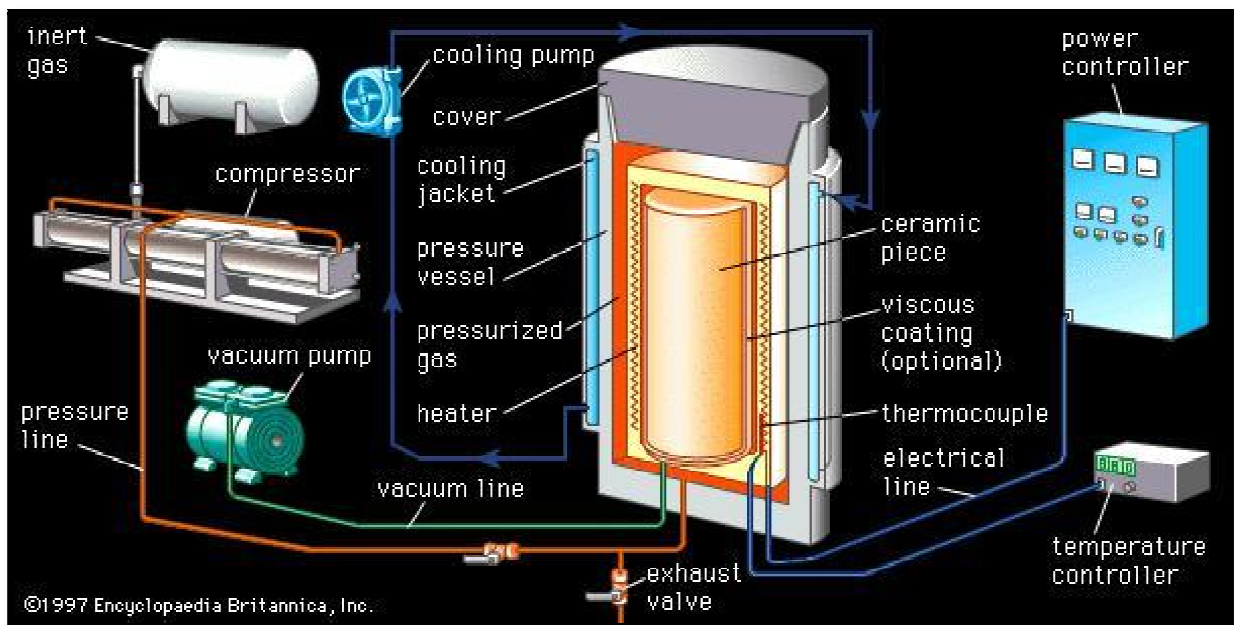


Figure II.10: schéma d'une hot isostaic press.

II. Quelques exemples d'élaboration des phase Max et Mab :

II.3.1. Elaboration Ti_3AlC_2 :

Elaboration de la phase Ti_3AlC_2 se fait par frittage HP

Les poudres de carbure de titane et les poudres d'aluminium sont mélangées en proportion stœchiométrique pendant 30 minutes dans un turbulatur dans le but d'obtenir un mélange relativement uniforme. Cette opération consiste d'abord à broyer le carbure de titane seul sous atmosphère d'argon. Un broyeur de type vibrant (SPEX8000) est utilisé pour des durées de 2 heures à une vitesse de rotation de l'ordre 1725 tr/mn. Le broyage et le co-broyage des poudres sont absolument nécessaires afin d'avoir un mélange suffisamment réactif. De plus, il serait relativement intéressant de donner au mélange une bonne homogénéité, de réduire les tailles des grains des poudres synthétisées afin d'augmenter leur surface spécifique et ainsi améliorer le frittage des compacts. L'opération est réalisée dans une jarre métallique fermée sous vide afin d'éviter l'oxydation du titane par l'oxygène de l'air. Le rapport masse de billes sur la masse de la poudre est égale à 10. Le but du broyage consiste à une activation mécanique du mélange TiC/Al pour faciliter l'obtention du carbure mixte Ti_3AlC_2 pur sans les phases secondaires

Comme le TiC , le Ti_2AlC et les intermétalliques ($TiAl$). La microstructure des échantillons a été caractérisée par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage (MEB).

Les microstructures de système Ti_3AlC_2 synthétisé par la méthode de pressage à chaud dans une plage de température de 800-1600°C pendant 60 min sous 25 MPa. La figure (a) montre la microstructure du faciès de rupture de l'échantillon synthétisé à 800°C, les particules de carbure de titane TiC sont recouvertes d'aluminium ce qui veut dire que Al est resté à la surface de TiC à cette température. [15]

La microstructure du Ti_3AlC_2 synthétisé à 1000°C est indiquée sur la fig. (b) avec des formes des particules de Ti_3AlC_2 identiques à celles des particules de TiC .

Comme on le voit sur figure (c), les structures de forme plaquettes sont visibles ainsi que la densification du Ti_3AlC_2 en vrac, en augmentant la température jusqu'à 1400°C la forme plaquettes du carbure mixte Ti_3AlC_2 a un aspect développé fig. (d). Avec la nouvelle augmentation de la température de pressage à chaud, la taille des grains de Ti_3AlC_2 a été augmentée, mais le rapport de grains de Ti_3AlC_2 a été conservé comme le montre la fig (e). [15]

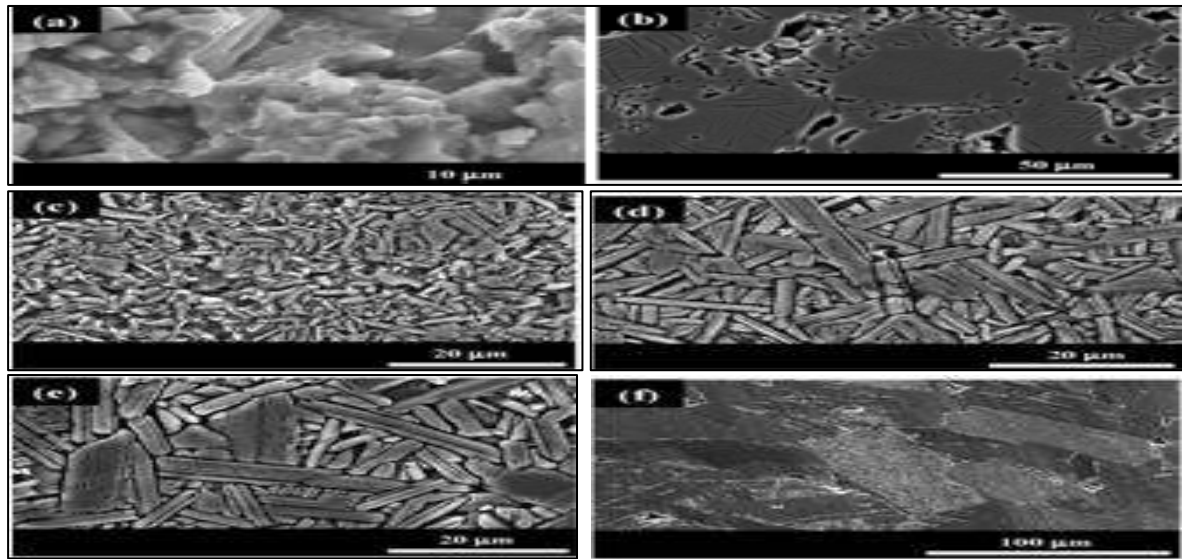
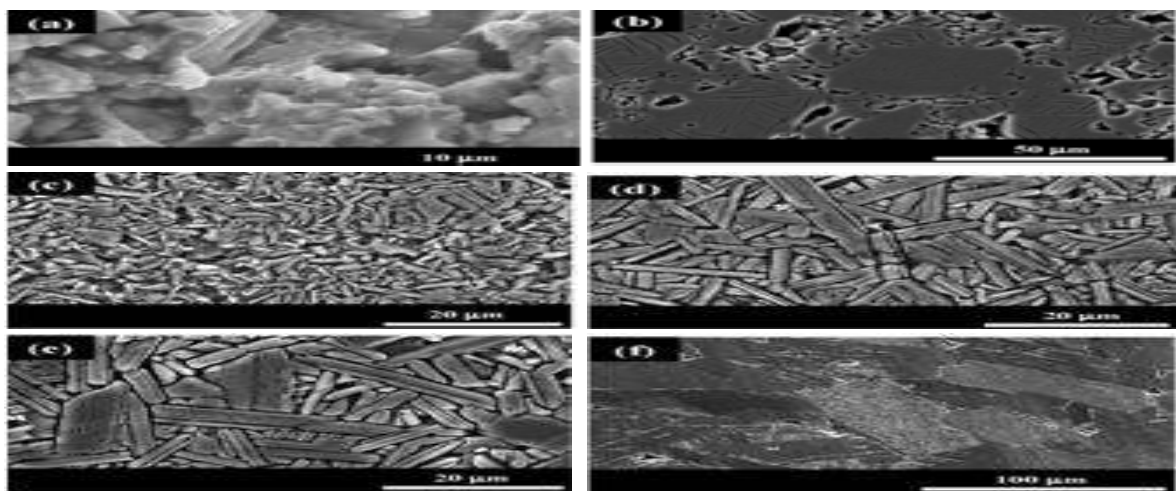


Fig.II.11 : Micrographies SEM des échantillons pressés à chaud en utilisant TiC et le mélange de poudre de Al à des températures différentes (a) 800°C, (b) 1000°C, (c) 1300°C, (d) 1400°C, (e) 1500°C, et (f) 1600°C pendant 60min sous 25MPa



La figure (II.12) suivante montre les microstructures de l'échantillon synthétisés par un pressage à chaud à 1250°C en fonction du temps de pressage à chaud de 0 à 240 min au moins de 25 MPa

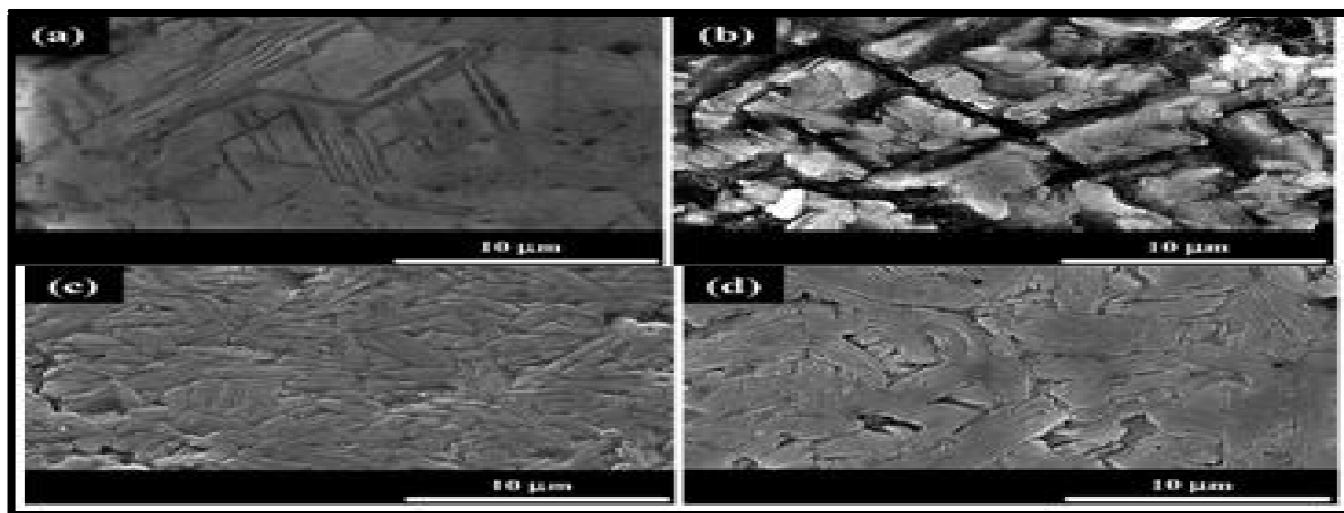


Figure II.12: Micrographies SEM des échantillons pressés à chaud en utilisant TiC et le mélange de poudre de Al à 1250°C pendant (a) 0 min, (b) 15min, (c) 60 min, et (d) 240 min sous 25MPa

III. 3.2. Elaboration de Ti₃SiC₂ :

Elaboration de la phase Ti₃SiC₂ se fait par frittage flash à partir d'un mélange de Ti/SiC.

Le mélange de départ est constitué de Ti (< 40 µm, 98%, Prolabo) et de SiC (~ 5 nm, 96%, obtenu par mécano synthèse). [16]

Pour obtenir une phase Ti₃SiC₂ pure, des proportions non stœchiométriques en SiC ont été utilisées afin d'avoir un excès de Si. En effet, étant donné que le silicium présente une température de fusion relativement basse (1414°C [19]) par rapport au titane, il présente le risque de perte par sublimation à la température de frittage. Ainsi, les proportions utilisées pour Ti/SiC sont respectivement 3:2.

Ces poudres ont été mélangées pendant 48 h dans un agitateur rotatif modèle 3040 GFL afin d'assurer une meilleure homogénéisation. Pour le frittage du mélange homogénéisé, un appareil SPS (modèle

515S de la société Syntex) installé à l'Institut de Chimie et Matériaux de Paris Est (ICMPE), a été utilisé. [16]

Les mélanges ont été remplis dans un moule en graphite. Un film en graphite a été placé préalablement dans le moule afin d'éviter un contact direct entre la poudre et le moule et par conséquent tout risque d'adhérence du matériau avec les parois de ce dernier.

Le frittage des poudres par SPS a été réalisé selon le protocole suivant : après établissement d'un vide secondaire dans l'appareil, une pression uniaxiale est appliquée sur le moule en graphite contenant la poudre. La pression a été fixée à 60 MPa et a été maintenue constante durant tout le frittage.

le carbure ternaire Ti₃SiC₂ est connu comme un carbure mou qui présente une structure lamellaire (figure II.13) et dont la dureté est égale à 4 GPa [16]

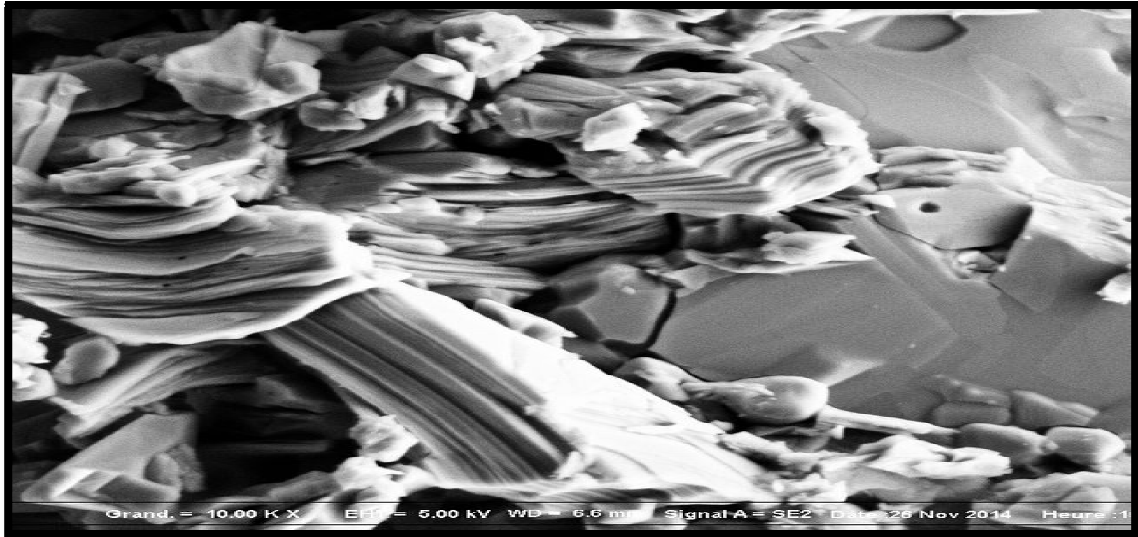


Figure II.13 : Micrographie illustrant la structure lamellaire de Ti_3SiC_2 correspondant à l'alliage fritté par SPS durant 20 min à 1400 °C à partir de Ti/SiC

III.3.3 Elaboration de phase MoAlB :

Pour fabriquer des échantillons de MoAlB denses en utilisant du SPS, de la poudre de MoAlB avec une taille moyenne de particules d'environ 38 μm , a été utilisée comme matière de départ..

Un mélange de poudre de monoborure de molybdène (MoB, 99%, Alfa Aesar, granulométrie $<44 \mu\text{m}$) et d'aluminium (Al, Alfa Aesar, 99,5%, granulométrie $<38 \mu\text{m}$) avec un rapport molaire de 1: 1,3 était mélangé de manière homogène, pressé à froid et fritté sans pression à 1000 ° C pendant 15 h sous une atmosphère d'Ar.

La poudre MoAlB a été placée entre des poinçons en graphite dans une matrice en graphite (ISO-68, ToyoTanso, Japon) avec un diamètre intérieur de 20 mm. Des feuilles de graphite (PapyrexMersen, France) ont été utilisées pour éviter d'éventuelles réactions entre la poudre et la matrice et les poinçons en graphite. De plus, ces feuilles de graphite ont été pulvérisées avec du BN des deux côtés pour faciliter le retrait de l'échantillon [17]

Le mélange de poudre a ensuite été traité dans une installation SPS (HP D 25 SD, FCT system GmbH, Allemagne) à 1250 ° C pendant 0,5 h. La pression appliquée était de 50 MPa appliquée depuis le début du cycle de chauffage. Le four a été rincé avec de l'Ar pur (5 N, Linde, Pays-Bas). Les vitesses de chauffage et de refroidissement étaient d'environ 50 ° C / min. La température de l'échantillon a été surveillée à l'aide d'un pyromètre axial. Le courant électrique a été appliqué après une séquence d'impulsions de 15/5 (marche / arrêt 3 ms). Enfin, après avoir relâché la pression, le matériau a été refroidi de la température de frittage à la température ambiante .[17]

En plus de la phase MoAlB dominante, une fraction mineure de MoAl₅ était également présente; voir la figure 1 (a). Après densification par SPS, la phase MoAlB est restée la phase dominante, tandis que des raies de diffraction plus faibles indiquent la présence de certains β -MoB; voir Fig. 1 (b). En plus de ces phases, une petite quantité d'Al₂O₃ a également été observée dans les micrographies SEM;

voir Fig.(II.15). La formation de phase de β -MoB et Al₂O₃ peut être due à une oxydation mineure de MoAlB pendant le processus SPS.

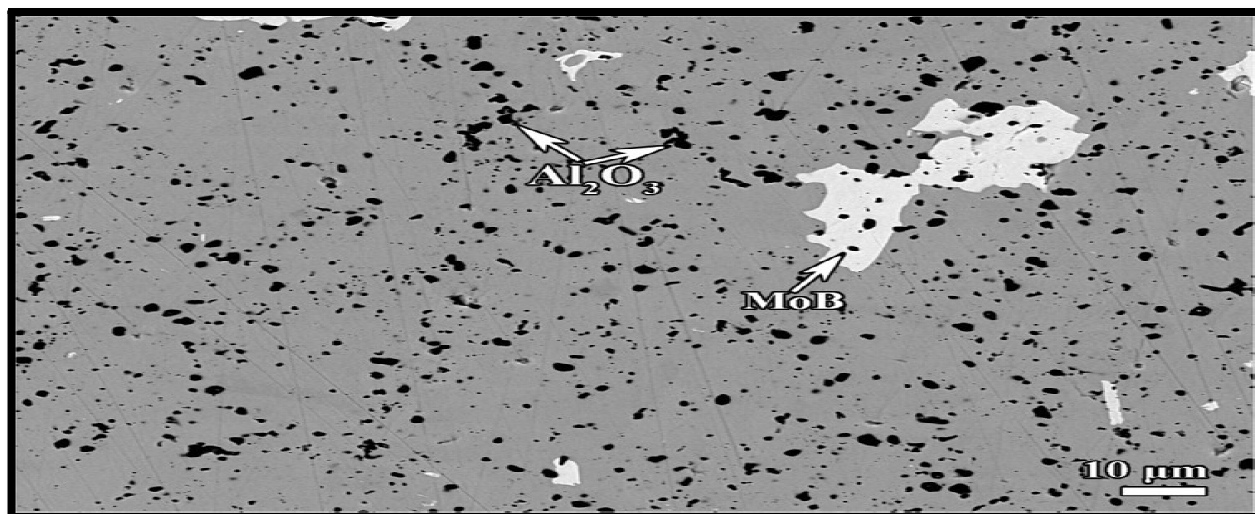


Fig. II.14. : Image d'électrons rétrodiffusés SEM d'un échantillon MoAlB vierge fabriqué par SPS.

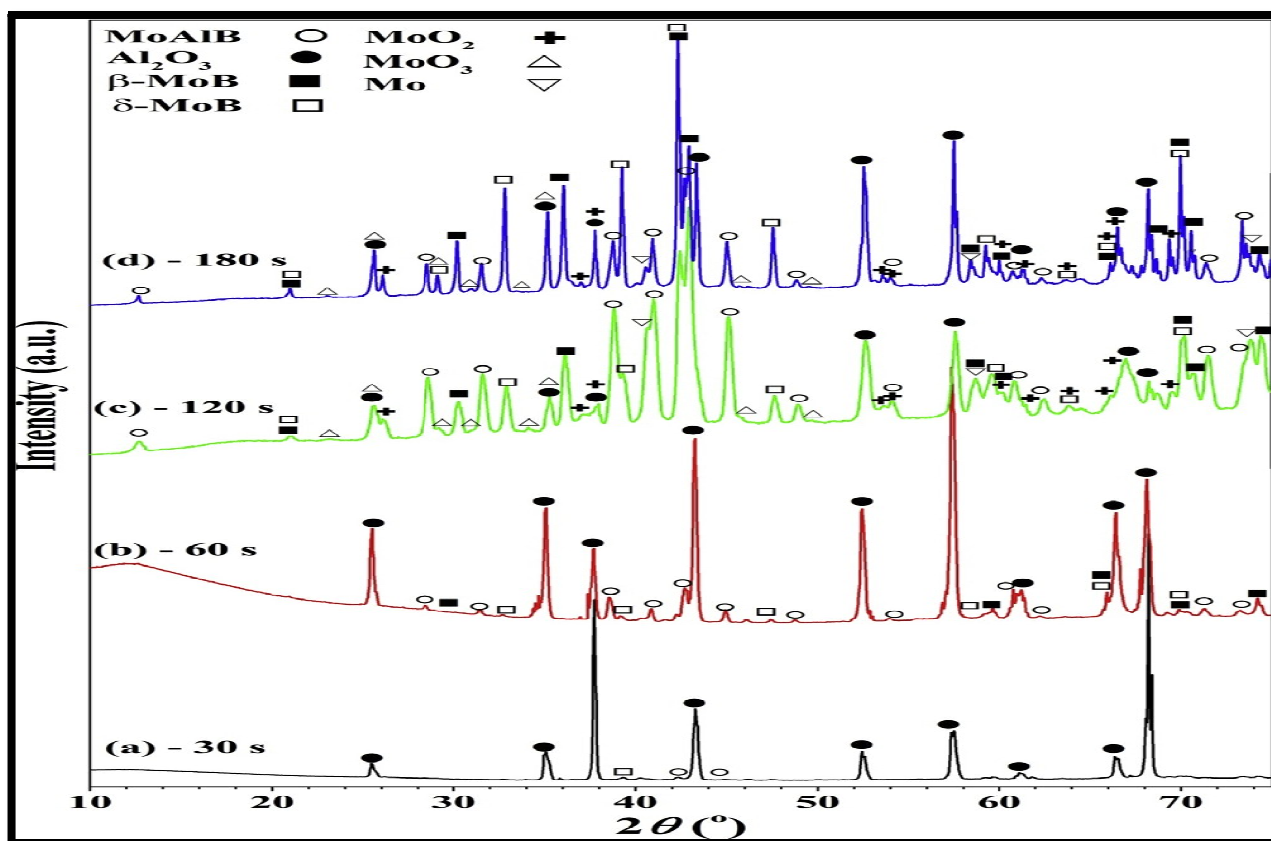


Fig.II.15. : Diffractogrammes aux rayons X d'un échantillon de MoAlB ablaté après avoir été exposé à une flamme d'oxyacétylène pendant: (a) 30, (b) 60, (c) 120 et (d) 180 s

Chapitre III

Oxydation phase MAX & MAB

III.1. Oxydation :

Souvent étudiées pour d'éventuelle application à haute température, les phases MAX et MA ont fait l'objet de nombreux travaux afin d'évaluer leur résistance à l'oxydation. S'il est communément admis que cette classe de matériaux présente des propriétés en oxydation prometteuses, des divergences ont néanmoins pu être constatées quant à la nature et à la teneur des produits d'oxydation, mais également au niveau des cinétiques d'oxydation. Les microstructures des échantillons ou encore la nature de l'atmosphère employée lors des essais d'oxydation sont susceptibles d'affecter les processus mis en jeu au cours de l'oxydation.

Il existe deux types d'essais d'oxydation : oxydation isotherme et oxydation cyclique

III.1.1. Oxydation isotherme :

Un essai d'oxydation isotherme consiste à mettre un échantillon dans un four approprié et le soumettre à une température précise et une durée souhaitée afin d'étudier le changement apporté à ces dernières et essayer d'expliquer les mécanismes provoquant ces changements.

III.1.2. Oxydation cyclique :

Un essai d'oxydation cyclique exige des arrêts (baisse de température) réguliers et périodiques dans le but de connaître le rôle de tels arrêts sur le processus en cours d'oxydation. Cela implique que la procédure d'arrêt, c'est-à-dire l'étape de refroidissement, soit correctement définie, contrôlée et par conséquent reproductible.

Un essai d'oxydation cyclique est donc la répétition d'un chargement thermique. Il faut donc définir un cycle thermique qui sera appliqué autant de fois que souhaité. Le plus souvent les cycles thermiques utilisés sont constitués de deux rampes de température et de deux paliers **figure III.1.**

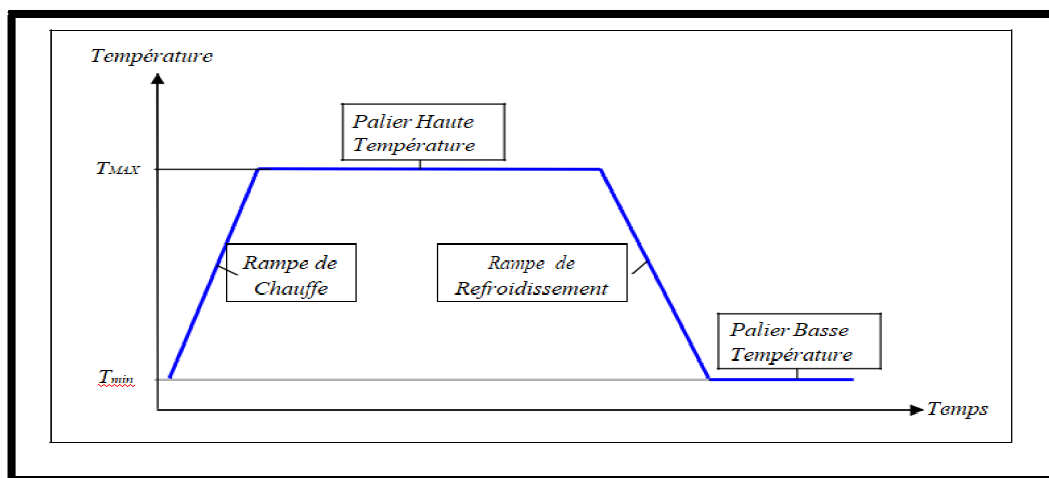


Figure III.1. : Cycle thermique simple.

Donc les paramètres à définir pour réaliser un essai d'oxydation cyclique sont les suivants :

- La vitesse de chauffe ;
- La température du palier chaud ;
- La durée du palier chaud ;
- La vitesse de refroidissement ;
- La température du palier froid ;
- La durée du palier froid ;
- Le nombre de cycles à effectuer

III.2.Lois cinétiques :

A l'image de la diversité des couches d'oxydes formées à la surface des phases MAX et MAB étudiées, les cinétiques d'oxydation font l'objet de nombreuses discussions. Celles-ci sont évaluées à partir de la mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée en surface ou encore par le gain (ou la perte) de masse en fonction du temps d'exposition.

Cette évolution de la masse traduit d'une part, la consommation d'oxygène par les éléments du matériau en cours d'oxydation (gain de masse) mais aussi, l'évaporation d'espèces gazeuses sous forme de phénomènes diffus, à l'image de l'oxydation du carbone conduisant à la formation de CO ou CO₂ gazeux diffusant au travers de la couche d'oxyde (perte de masse). Une faible adhérence de la couche d'oxyde en surface du matériau initial peut en fin de compte conduire à un écaillage qui se traduit par une perte de masse subite de l'échantillon.

Les cinétiques d'oxydation doivent être interprétées avec précaution afin de définir précisément les mécanismes régissant le phénomène d'oxydation pour être en mesure de le contrôler.

Suivant les domaines de températures, la nature des échantillons étudiés ou encore la durée d'oxydation, il existe trois cinétiques d'oxydation : cinétiques paraboliques mais aussi cubiques et linéaires

III.2.1 Cinétique parabolique

Les cinétiques d'oxydation isotherme des phases MAX sont généralement considérées comme étant paraboliques ou sub-paraboliques. Une cinétique est parabolique lorsqu'elle suit la théorie de Wagner, c'est-à-dire lorsque la vitesse de croissance de la couche d'oxyde est régie par la diffusion de cations et / ou d'anions à travers la couche d'oxyde (BIRKS, MEIER, AND PETTIT 2006). Plusieurs hypothèses doivent être vérifiées pour que la théorie de Wagner soit applicable :

La couche d'oxyde doit être compacte et parfaitement adhérente.

La migration des ions ou des électrons à travers la couche d'oxyde contrôle la cinétique d'oxydation.

L'équilibre thermodynamique est établi à l'interface phase MAX – couche d'oxyde ainsi qu'à l'interface couche d'oxyde – gaz.

La couche d'oxyde ne présente que de faibles écarts à la stœchiométrie de telle manière que les flux ioniques ne soient pas dépendants de la position dans la couche d'oxyde.

L'équilibre thermodynamique est atteint localement en tout point de la couche d'oxyde.

L'épaisseur de la couche d'oxyde est assez importante pour ne pas tenir compte des effets de charges locales aux interfaces.

L'oxygène présente une solubilité négligeable dans le métal.

Si toutes ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse d'oxydation peut être exprimée par l'équation :

$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = \frac{k_p \cdot A^2}{2 \cdot \Delta m}$$

avec Δm la prise de masse de l'échantillon, A la surface de l'échantillon et k_p la constante d'oxydation parabolique tenant compte des caractéristiques de diffusion à savoir de la charge des cations et anions, de leur coefficient d'autodiffusion ainsi que de l'activité de l'oxygène aux interfaces.

Ainsi, en considérant une prise de masse initiale nulle, on obtient l'équation de la cinétique parabolique suivante :

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p \cdot t$$

Les premiers travaux mettant en œuvre l'oxydation des phases MAX étudiées ici ont souvent mis en avant des cinétiques d'oxydation paraboliques traduisant la diffusion interne d'ions O^{2-} et la diffusion externe de cations métalliques à travers la couche d'oxyde.

III.2.2.Cinétique cubique :

Ces cinétiques sont majoritairement observées dans le cas des phases MAX alumino-formeuses (SMIALEK 2015A). Elles caractérisent la croissance des grains d'alumine α formant une couche dense et protectrice en surface au cours du traitement thermique. En effet, plusieurs études ont montré que les joints de grains d'alumine représentent un chemin de diffusion préférentiel pour la diffusion externe des cations métalliques ainsi que pour la diffusion interne de O^{2-} (H.J. YANG, PEI, AND DEHOSSON 2013; LEE, NGUYEN, AND PARK 2012; X.H. WANG ET AL. 2012; S.B. LI, CHEN, ET AL. 2013; X.H. WANG AND ZHOU 2003A).

III.2.3.Cinétique linéaire :

Les mécanismes mis en jeu dans le cas de cinétiques linéaires diffèrent de ceux précédemment mis en évidence pour les cinétiques paraboliques et cubiques. En effet, ces dernières sont contrôlées par la diffusion des ions à travers la couche d'oxyde. En revanche, pour la loi linéaire, le dernier type de

cinétique observé pour les phases MAX, la diffusion devient assez rapide pour ne plus constituer le processus limitant : la cinétique est alors contrôlée par les réactions d'interface. Ces interfaces peuvent

se manifester sous forme de pores dont les dimensions sont élevées comparées au chemin de diffusion moyen des molécules gazeuses.

Les cinétiques linéaires correspondent à un régime favorisant une oxydation rapide et parfois catastrophique du matériau.

III.3.L'oxydation de Ti_3SiC_2 :

L'oxydation de Ti_3SiC_2 pour les températures intermédiaires (jusqu'à $800^\circ C$) conduit à l'obtention d'une couche d'oxydes de surface comportant à la fois des cristaux de TiO_2 et de SiO_2 (H. B. ZHANG ET AL. 2006). Le TiO_2 se présente sous forme de rutil et d'anatase. Si la proportion anatase / rutil est relativement importante à $500^\circ C$, celle-ci tend à diminuer avec l'augmentation du temps d'exposition et de la température. Les travaux menés par Zhangetal. à partir de tests d'émission

acoustique réalisés sur des pastilles en cours d'oxydation isotherme et au cours du refroidissement ont montré la

formation de microfissures au cours du palier isotherme pour des températures d'oxydation comprises entre 500 et $800^\circ C$ et la propagation de ces fissures au refroidissement. Celles-ci sont issues du développement de contraintes au sein de la couche d'oxydes constituée de TiO_2 et SiO_2 ; contraintes générées par la transformation anatase $\rightarrow$ rutil entre 500 et $800^\circ C$ et expliquées par l'écart de coefficients de dilatation thermique entre les deux formes allotropiques de TiO_2 (Tableau III-1).

Ainsi le

nombre d'événements acoustiques diminue avec l'augmentation de la température et aucune fissuration n'est constatée à $900^\circ C$ en l'absence d'anatase. A ces températures, contrairement au TiO_2 , le SiO_2

Observé au sein de la couche de TiO_2 formée n'est pas détectable par diffraction des rayons X. En effet, Pang et al. ont mis en évidence la présence de SiO_2 sous forme amorphe (PANG, LOW, AND HANNA 2010)

valeurs étendues renseignées étant liées à l'anisotropie de ces matériaux (CUI, JAYASEELAN, AND LEE 2011; LIN ET AL. 2006; SUN, ZHOU, AND LI 2002; LIU ET AL. 2009; S. B. LI, XIAO, ET AL. 2013; KRISHNA RAO, NAGENDER NAIDU, AND IYENGAR 1970) [18]

Tableau III.1.: Coefficients de dilatation thermique (CDT) des phases MAX étudiées et des oxydes formés

	TiO ₂ anata se	TiO ₂ rutil e	SiO ₂	γ- Al ₂ O ₃	α- Al ₂ O ₃	Al ₂ Ti O ₅	Cr ₂ O ₃	Ti ₃ Si C ₂	Cr ₂ Al C	Ti ₂ Al C	Ti ₃ Al C ₂
CDT (x 10⁻⁶ K⁻¹)	3,8- 20,4	7,1- 9,2	12,3	12,6- 38,9	7,9- 8,8	-2,7- 20,5	7,5	9,1	12- 13	7,1- 10	9,0

A haute température ($T > 800^{\circ}\text{C}$), l'oxydation de Ti_3SiC_2 sous air conduit encore à la formation d'une couche comportant à la fois SiO_2 et TiO_2 au contact de la phase MAX mais aussi à la formation d'une couche externe de TiO_2 rutile (BARSOUM 1997; SUN, ZHOU, AND LI 2001; S. L. YANG ET AL. 2003). Une troisième couche riche en SiO_2 est parfois mise en évidence à l'interface entre la couche externe de TiO_2 et la couche interne $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$ (SUN, ZHOU, AND LI 2001; LEE AND PARK 2007B). Au cours des premiers stades d'oxydation, le SiO_2 observé à la surface des échantillons est présent sous forme amorphe (S. L. YANG ET AL. 2003). La nature et l'épaisseur de la couche d'oxyde sont indépendantes de la taille des grains de phase MAX (BARSOUM ET AL. 2003). En revanche, la nature et le taux de phases secondaires [18] présents à l'interface de la phase MAX influent manifestement sur l'épaisseur de la couche d'oxyde formée comme souligné dans les travaux de Barsoum et al. Des observations effectuées sur Ti_3SiC_2 comportant des inclusions de TiC ou de SiC sont présentées en Figure I-11. On notera la différence spectaculaire d'épaisseur de l'oxyde formé en surface pour les mêmes conditions d'oxydation.

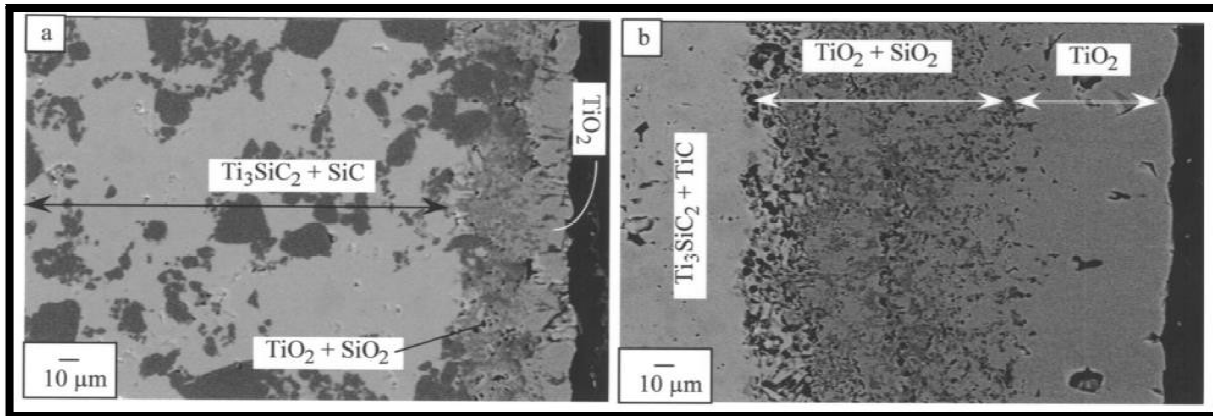


Figure III.2. : Observations MEB en électrons rétrodiffusés, au même grandissement, d'échantillons de Ti_3SiC_2 oxydés à 1125°C pendant 9 h sous air comportant a) du SiC – sous forme d'inclusions noires dans Ti_3SiC_2 – b) du TiC dans Ti_3SiC_2 (d'après (BARSOUM ET AL. 2003)) [18]

Ainsi, une phase MAX riche en TiC favorisera la formation de TiO_2 , oxyde plus favorable que SiO_2 à la diffusion d'oxygène, tandis qu'une phase MAX riche en SiC favorisera la formation d'une couche plus dense et plus protectrice de SiO_2 . L'étude des mécanismes d'oxydation en utilisant un marqueur de surface a permis de mettre en évidence une diffusion externe de titane (à l'origine de la formation de la couche de TiO_2) et une diffusion interne d'oxygène (à l'origine de la couche comportant TiO_2 et SiO_2) (S. L. YANG ET AL. 2003). De tels mécanismes diffusionnels ont été confirmés par de nombreux travaux (LEE AND PARK 2007B; S. L. YANG ET AL. 2003; BARSOUM 1997). Une hypothèse concernant la morphologie des couches consiste à considérer un gradient en oxygène au cours de l'oxydation.

Ainsi, aux premiers stades d'oxydation, aucun gradient n'existe permettant ainsi une formation conjointe d'îlots de TiO_2 et SiO_2 (S. L. YANG ET AL. 2003). Lorsque la couche s'épaissit, la diffusion externe de titane est facilitée par l'existence d'ions titane interstitiels, à l'origine de la formation de la couche externe de TiO_2 . [18]

En

parallèle, la pression partielle en oxygène tend à diminuer à l'interface oxyde/phase MAX privilégiant la formation de SiO gazeux plutôt que de précipités de SiO₂. Lors de la diffusion de SiO à travers la couche d'oxyde, la pression partielle en oxygène augmente permettant la formation d'inclusions de SiO₂ au niveau de la couche interne, comportant une forte teneur en TiO₂, et à l'interface couche externe / couche interne, où la teneur en TiO₂ est réduite (SUN, ZHOU, ANDLI2001). Par ailleurs, de nombreux pores sont formés à cause de la couche interne, pores générés par la diffusion externe et internes d'ions et par la formation d'espèces gazeuses telles que CO, CO₂ et SiO.

Un récapitulatif des différentes structures des couches d'oxydes généralement rencontrées à la surface de Ti₃SiC₂ est donné en Figure III.3. [18]

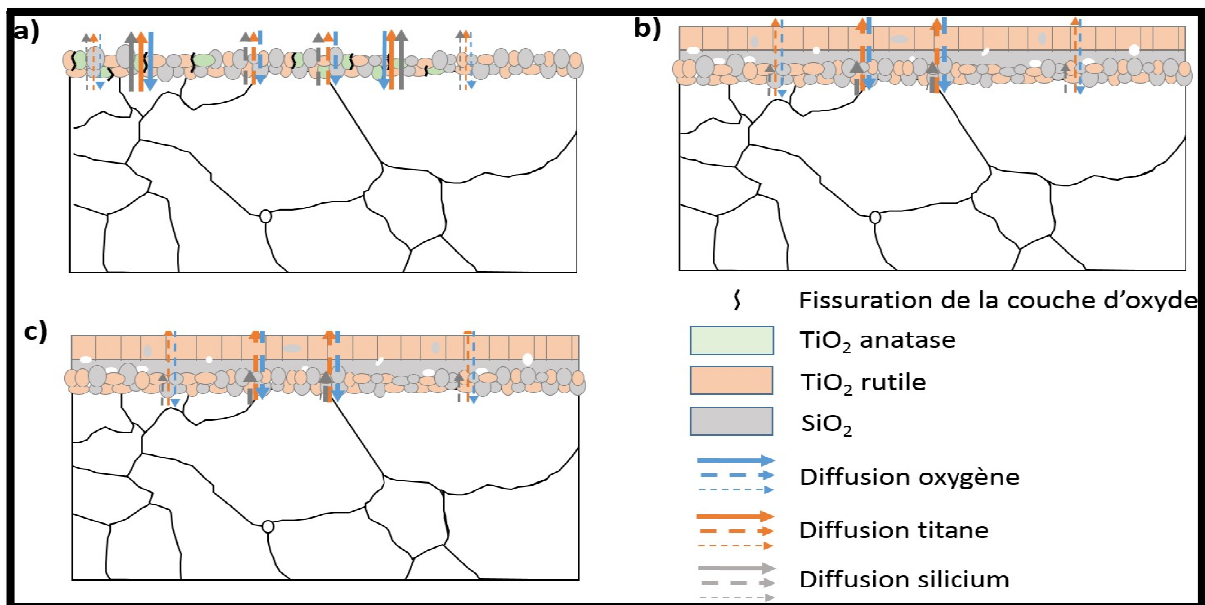


Figure III.3. : Couches d'oxydes généralement formées en surface de Ti₃SiC₂ après oxydation sous air a) entre 500 et 800°C,

b) à 900 et 1000°C, c) à 1100 et 1200°C – les trois types de flèches utilisés indiquent une oxydation favorisée par la présence de joints de grains ou de fissures à travers la couche d'oxyde – on notera la présence de pores à cause de la couche interne, pores générés par la diffusion externe et internes d'ions et par la formation d'espèces gazeuses telles que CO, CO₂ et SiO.

III.4.L'oxydation de Ti_2AlC

L'oxydation de Ti_3AlC_2 pour les températures intermédiaires (500-700°C) conduit à la formation d'une couche d'oxyde comportant à la fois de l'alumine, non observable en diffraction des rayons X mais détectable au MEB, ainsi que du TiO_2 sous forme anatase et rutile. La transformation anatase $\rightarrow$ rutile est à l'origine de la fissuration de la couche d'oxyde ((X.H. WANG AND ZHOU 2002A; H.P. ZHU ET AL. 2015; PAN ET AL. 2009; X.H. WANG AND ZHOU 2003C)) et, dans les cas les plus néfastes, à l'origine de zones d'écaillage en oxydation cyclique (X. K. QIAN ET AL. 2010) comme en oxydation isotherme (X. H. WANG AND ZHOU 2003C). [18]

A haute température ($T > 700^\circ C$), plusieurs morphologies de couches d'oxyde sont observées et deux scénarii sont proposés:

Un mécanisme d'oxydation relativement similaire à celui observé pour Ti_3SiC_2 opère: la couche d'oxyde formée comprend une couche externe de TiO_2 rutile et une couche stratifiée en contact avec la phase MAX faisant intervenir des zones riches en TiO_2 rutile et des zones riches en $\alpha-Al_2O_3$ (BAR SOU ET AL. 2001; H.P. ZHU ET AL. 2015; LEE AND PARK 2006; SONG, PEI, SLOOF, LI, DEHOSSON, AND VANDERZWAAG 2008; T. AI 2012; X.C. LI ET AL. 2016; X. LI ET AL. 2016). L'épaisseur de

Cette couche varie en fonction des conditions d'oxydation, de la microstructure et de la pureté des échantillons et peut conduire à un régime d'oxydation catastrophique. Ce type de régime d'oxydation est illustré Figure III.4. Les couches se forment par diffusion externe de titane et diffusion interne d'oxygène. Une faible diffusion externe d'aluminium est par ailleurs constatée, l'élément étant généralement oxydé au sein de la couche stratifiée. Celle-ci présente une porosité relativement importante. Ces pores sont susceptibles de s'agglomérer et de former des couches à part entière (voir Figure III.4.) localisées au-dessus des couches d' Al_2O_3 . Ces couches sont caractérisées par une concentration en oxygène importante et

limitent la diffusion d' Al^{3+} vers la couche externe. Ainsi, l'oxydation de cet élément au niveau des couches de pores forme ainsi une couche d'alumine poreuse et conduisant à l'obtention d'une structure stratifiée de la couche d'oxyde. [18]

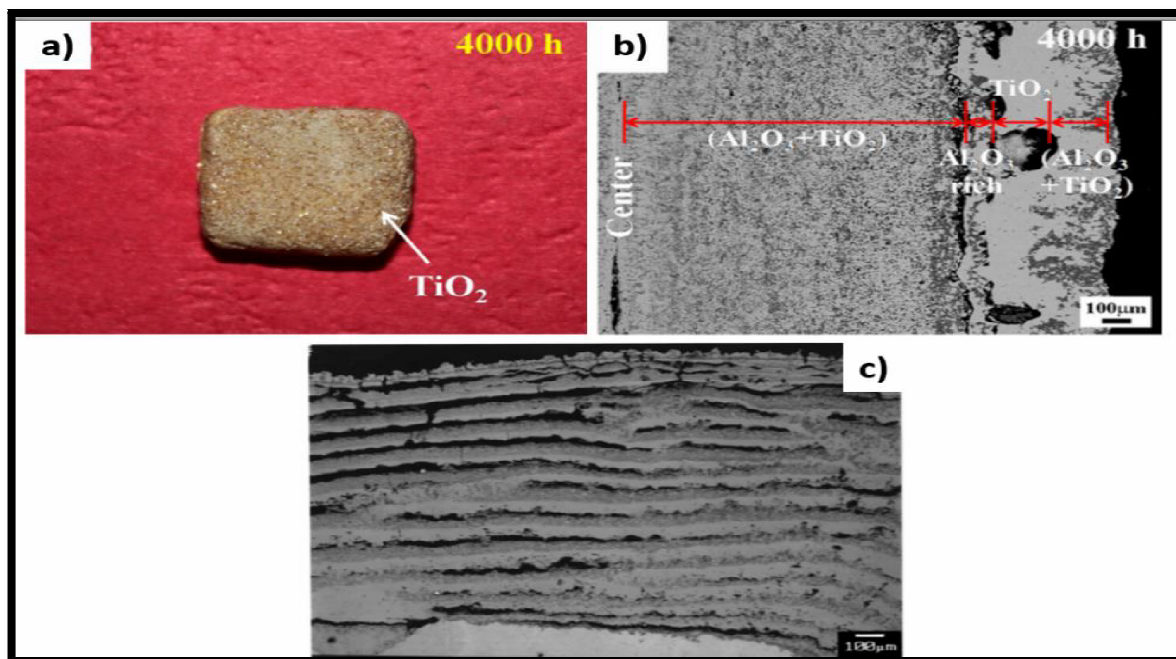


Figure III.4 : Oxydation catastrophique d'échantillons de Ti_3AlC_2 oxydés sous air - a) et b Figure) durant 4000 h à 1100°C d'après (X. LI ET AL. 2016) - c) durant 64 h à 1100°C d'après (BARSOUM ET AL. 2001)

Un second mécanisme d'oxydation met en évidence la formation d'une couche dense d' α - Al_2O_3 passivante en surface de la phase MAX. Des nodules de TiO_2 rutile sont observés en surface de cette couche d'alumine (SONGETAL.2012; X.H.WANG AND ZHOU 2003A; XU, LI, MEI, ET AL. 2006; X. H. WANG AND ZHOU 2002E). L'origine de la formation de ces nodules demeure toutefois inconnue. Les analyses par diffraction des rayons X indiquent une augmentation du taux d'alumine avec la température pour un taux de rutile maintenu constant ou en diminution. Ces analyses suggèrent que les nodules de TiO_2 se forment dès les premiers instants de l'oxydation. La croissance lente de ces nodules au cours de l'oxydation est liée à la diffusion lente des ions Ti à travers la couche d'alumine dense.

La Figure (III.5) illustre ce mécanisme : elle met en évidence la couche d'alumine en contact avec la phase MAX Ti_2AlC ainsi que quelques nodules de TiO_2 en surface. En effet, en début d'oxydation, la pression partielle d'oxygène en surface du matériau est élevée permettant à la fois l'oxydation du titane et de l'aluminium (X.H.WANG AND ZHOU 2003A). L'augmentation du temps d'exposition à haute température occasionne un gradient d'oxygène au sein de la couche d'oxyde favorisant l'oxydation de l'aluminium. En effet, Al_2O_3 étant thermodynamiquement plus stable que TiO_2 , la pression partielle d'oxygène nécessaire pour former Al_2O_3 est donc inférieure à celle requise pour former TiO_2 . De plus, la structure des phases MAX indique des liaisons fortes entre le titane et le carbone et des liaisons faibles entre le titane et l'aluminium. Ce dernier se révèle donc plus « mobile » que le titane. La formation d'alumine protectrice est donc facilitée à haute température, plusieurs études ont mis en évidence la possibilité d'améliorer la résistance à l'oxydation aux températures intermédiaires par une pré-oxydation de quelques heures à une température supérieure à 1000°C (X.H.WANG AND ZHOU 2003B; X.K.QIAN ET AL. 2010).

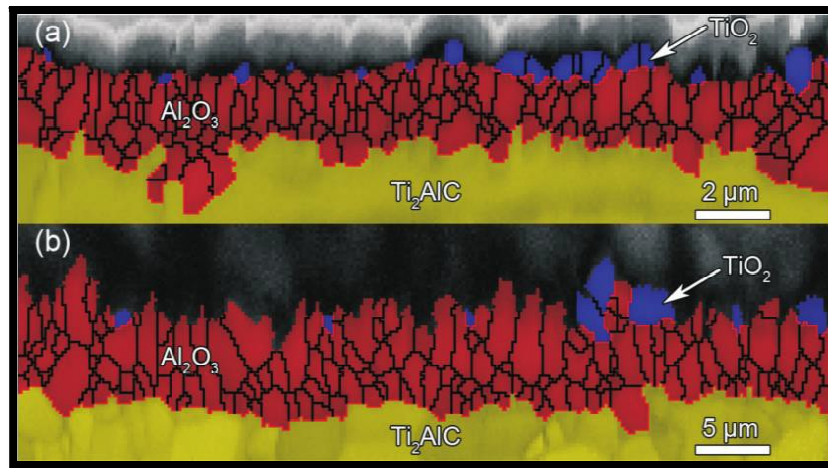


Figure III.5 : Cartographies d'identification de phases par analyse de diffraction d'électrons rétrodiffusés d'échantillons de Ti_2AlC en coupe oxydés sous air sec synthétique à 1200°C pendant (a) 1h et (b) 16h (SONG ET AL. 2012)

Par ailleurs, il est à noter que les oxydes formés en surface des phases MAX demeurent adhérents et ne manifestent que peu d'écaillage que ce soit en oxydation isotherme ou en oxydation cyclique. De plus, aucun appauvrissement en aluminium n'est généralement observé à l'interface phase MAX / oxyde grâce à la grande mobilité de l'aluminium dans l'échantillon massif *via* les joints de grains et les plans (0001). D'autre part, le taux d'aluminium requis pour former une couche d'alumine protectrice à la surface d'aluminures de titane est relativement élevé ($\geq 50\%$ at. (LUTHRA 1991)) comparativement

à Ti_3AlC_2 , phase MAX pour laquelle il est possible de former une couche d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à haute température pour un taux d'aluminium de seulement 16,7 % atomique. Les travaux de Li et al. ont permis de déterminer un taux d'aluminium critique, correspondant à un ratio Al/Ti de $(0,97 - 0,977)/3$, en dessous duquel une oxydation catastrophique peut se produire (X.C. LI ET AL. 2016). [18]

Pour des températures supérieures à 1200°C , TiO_2 et Al_2O_3 réagissent afin de former un oxyde mixte Al_2TiO_5 à l'origine de la fissuration de la couche d'oxyde finale (forte différence de coefficient de dilatation thermique comme observé dans le Tableau I-4 (CUI, JAYASEELAN, AND LEE 2011)).

Un récapitulatif des différentes structures de couches d'oxydes formées généralement rencontrées à la surface de Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 est donné Figure III.6 (la description des 3 types de flèches utilisées est donnée en description de la Figure III.3). [18]

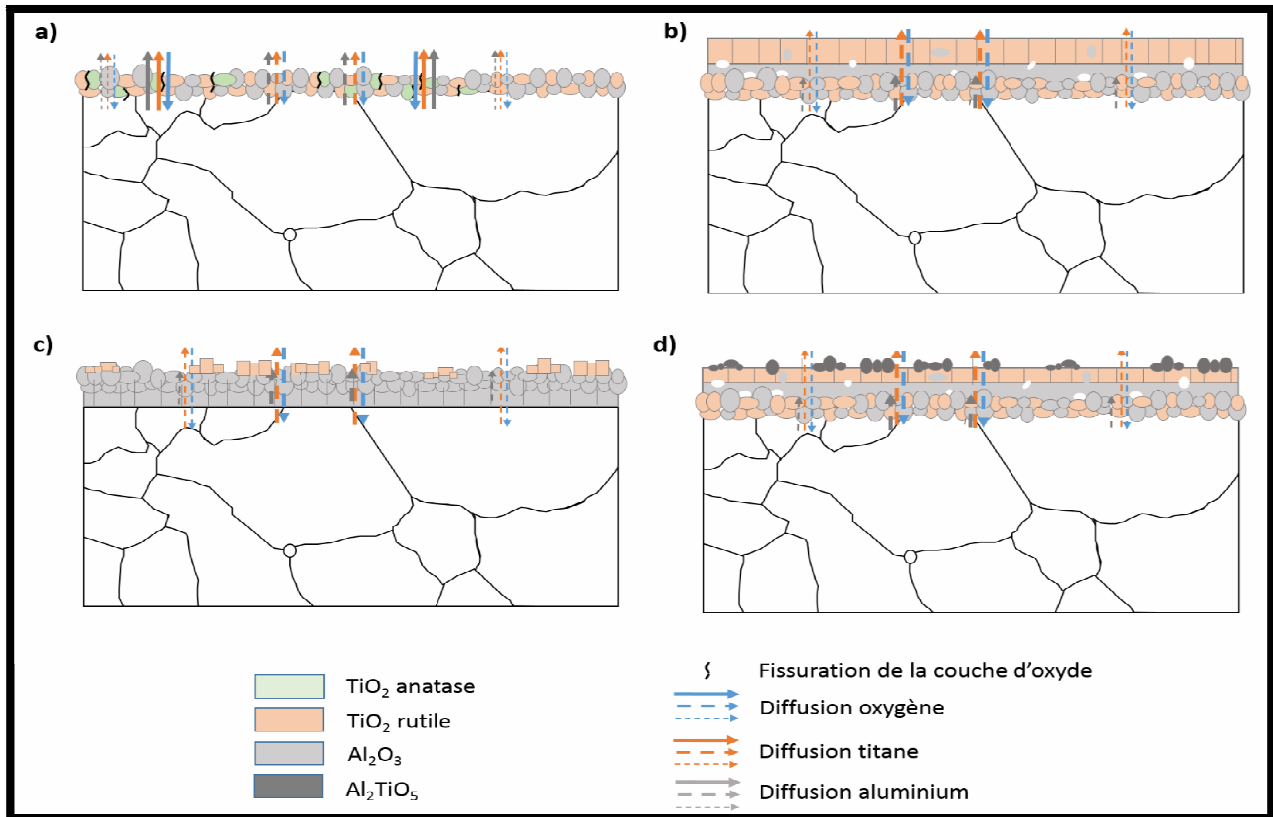


Figure III.6 : Couches d'oxydes généralement formées en surface de Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 après oxydation a) entre 500 et 700°C,

b) entre 800 et 1100°C (scenario 1), c) entre 800 et 1100°C (scenario 2), d) au-delà de 1200°C (illustré à partir du scenario 1) – les trois types de flèches utilisés indiquent une oxydation favorisée par la présence de joints de grains ou de fissures à travers la couche d'oxyde - on notera la présence de pores au sein des couches d'oxydes illustrées en b) et d)

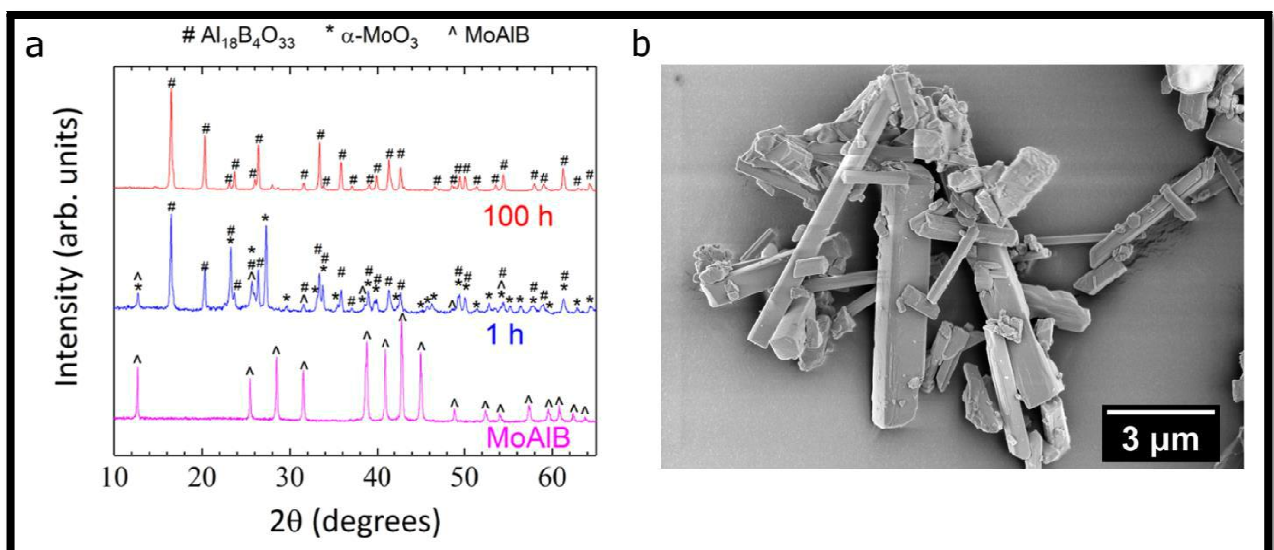
III.4.L'oxydation de MoAlB

Plusieurs facteurs ont motivé une étude approfondie du comportement d'oxydation de MoAlB.

Ce composé contient une couche d'Al qui diffuse et réagit avec l'oxygène ambiant pour produire des couches protectrices d' Al_2O_3 , comme précédemment observé dans certaines phases MAX contenant de l'Al, ces couches protectrices sont très adhérentes.

Les couches formées sur la surface de l'échantillon MoAlB évoluent lorsque ce dernier est chauffé dans l'air à des températures pouvant atteindre 1350°C ; il a été noté que ces couches sont stables dans des environnements humides et des hautes températures ne dépassant pas 1100°C .

Au-delà de la température 1400°C MoAlB commence à se décomposer sous des atmosphères Ar et sous vide en raison de l'instabilité cinétique des couches d'Al.[19]



Figuer III. 7. (a) Modèles XRD du produit de réaction obtenu en chauffant des poudres de MoAlB dans l'air à 1100°C pendant 1 h (en bas) et 100 h (en haut), et (b) micrographie des produits de réaction après 100 h. Ce chiffre est adapté de la référence [19].

Conclusion Générale

Reference

- [01] Thèse synthèse de film des phases max par recuit thermique application à la formation de contacts; sur SiC
- [02] Ade M, Hillebrecht H. Ternary borides Cr_2AlB_2 , Cr_3AlB_4 , and Cr_4AlB_6 : The first members of the series $(\text{CrB}_2)_n\text{CrAl}$ with $n = 1, 2, 3$ and a Unifying Concept for ternary borides as MAB-phases. *Inorg Chem.* **2015**;54(13):6122–6135.
- [03] T. El-Raghy, M. W. Barsoum, A. Zavaliangos and S. Lalidini. Processing and Mechanical Properties of Ti_3SiC_2 , Part II: Effect of Grain Size and Deformation temperature. *J. Amer. Cer. Soc.*, 82:2855-2859. 1999
- [04] MICHE W. Barsoum, max phases – propriétés de machinable carbides and nitrides page 155 et 156
- [05] A. N. Stroh. *Proc. R. Soc. London A*, 223.404(1954)
- [06] Okada S, Iizumi K, Kudaka K, et al. Single crystal growth of $(\text{Mo}_x\text{Cr}_{1-x})\text{AlB}$ and $(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{AlB}$ by metal Al solutions and properties of the crystals. *J. Solid State Chem.* **1997**;133(1):36–43.
- [07] Sinel'nikova VS, Gurin VN, Pilyankevich AN, et al. Technology and properties of single crystals of refractory borides. *J. Less Common Met.* **1976 Jun**;47:265–272.
- [08] Kota S, Zapata-Solvas E, Ly A, et al. Synthesis and characterization of a nanolaminated boride: MoAlB . *Sci Rep.* **2016**;6(April):26475.
- [09] Kota S, Chen Y, Wang J, et al. Synthesis and characterization of the atomic laminate Mn_2AlB_2 . *J. Eur. Ceram. Soc.* **2018**;38(16):5333–5340.
- [10] Levin EM, Jensen BA, Barua R, et al. Effects of Al content and annealing on the phase formation, lattice parameters, and magnetization of $\text{Al}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ ($x = 1.0, 1.1, 1.2$) alloys. *Phys. Rev. Mater.* **2018**;2(3):034403.
- [11] Lamichhane TN, Xiang L, Lin Q, et al. Magnetic properties of single crystalline itinerant ferromagnet AlFe_2B_2 . *Phys. Rev. Mater.* **2018**;2(8):084408.
- [12] Barsoum MW. MAX phases properties of machinable ternary carbides and nitrides. 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.; **2013**.
- [13] Xu L, Shi O, Liu C, et al. Synthesis, microstructure and properties of MoAlB ceramics. *Ceram. Int.* **2018 Aug**;44(11):13396–13401.
- [14] Kota S, Agne M, Zapata-Solvas E, et al. Elastic properties, thermal stability, and thermodynamic parameters of MoAlB . *Phys. Rev. B.* **2017 Apr**;95(14):144108.
- [15] Racelma Ghania, SAIDANI Kamal Elaboration et caractérisation d'un composite Ti_3AlC_2 par compression à chaud (HP) à partir d'un mélange TiC/Al , 09-11/09/2014
- [16] Monsieur Jean-Luc Loubet Transition et effets d'échelle sur différents Ti_3SiC_2 20.09.2004

[17] Guoping Bei , Sybrand van der Zwaag, Ultra-high temperature ablation behavior of MoAlB ceramics under an oxyacetylene flame 09.01.2019

[18]

Elodie Drouelle. Relations microstructure, propriétés mécaniques et résistance à l'oxydation de la phase MAX Ti₃AlC₂. Matériaux. Université de Poitiers, 2017. Français. NNT: 2017POIT2277. tel-01981512

[19] Sankalp Kota,^{a,*} Eugenio Zapata-Solvas , Isothermal and Cyclic Oxidation of MoAlB in Air from 1100°C to 1400°C , Journal of The Electrochemical Society, 164 (13) C930-C938 (2017)