

**UNIVERSITE DE BLIDA 1**  
**Faculté des Technologie**  
**Département de génie Mécanique**

**THESE DE DOCTORAT**

Spécialité : Science des Matériaux

**Traitement thermochimique (Boruration) et comportement  
Tribologique Des phases MAX**

Par

**Adel HADDAD**

Devant un Jury composé de:

Younes Benkhedda	Prof à l'université de Blida 1	Président
Tahar Sahraoui	Prof à l'université de Blida 1	Examineur
Djamel Miroud	Prof à l'université d'USTHB	Examineur
Mohamed Hadji	Prof à l'université de Blida 1	Directeur de thèse
Thierry Cabioc'h	Prof à l'Université de Poitiers (Institut P')	Co-Directeur de thèse

Blida, Mai 2017

# REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord **ALLAH** de m'avoir prêté santé et volonté pour mener à terme cette thèse du doctorat.

Je remercie les rapporteurs et examinateurs formant mon jury de thèse, **Y.Benkhedda** de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse de doctorat, merci à **T.Sahraoui**, **D.Miroud** et **R.Badji** pour avoir consacré un peu de temps à l'étude de ce manuscrit.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon directeur de Thèse, Monsieur **Mohamed HADJI** pour m'avoir initié à la recherche et de m'avoir proposé ce sujet passionnant et de m'avoir encadré tout le long de ces années d'études, merci d'avoir suivi ce travail avec grande disponibilité, de m'avoir fait bénéficier de son expérience et de m'avoir accordé une large liberté d'action pour mener ce travail dans d'excellentes conditions. Je leur suis reconnaissant de la confiance et de l'intérêt qu'il a pu m'apporter durant ces années. Merci pour les discussions scientifiques.

J'adresse des remerciements particulières à mon co-directeur **Thierry CABIOC'H** d'abord de m'avoir intégré dans son équipe, pour m'avoir guidé, encouragé et nourri de sa grande compétence durant mon séjour au sein de son laboratoire, merci pour les nombreuses discussions toujours enthousiastes que nous avons eues ensemble.

Je souhaite adresser mes sincères remerciements à monsieur **Patrick CHARTIER** je considère comme mon troisième directeur de thèse, merci pour l'élaboration de plusieurs échantillons par HIP et de m'avoir enseigné l'art de la microscopie électronique à balayage, merci pour la sympathie et nos échanges scientifiques et humaines, pour l'accueil chaleureuse et j'espère un jour tu réussiras prononcer mon nom.

Je remercie toutes les personnes du laboratoire Pprime qui ont participé, de près ou de loin, à ces travaux, j'aimerais remercier particulièrement les professeurs **Sylvains DUBOIS** et **Jean François BARBOT** pour l'accueil chaleureuse, **Jean-Jacques COLIN** l'artiste verrier, **Anne-Marie ARCHAMBAULT** pour les préparations

métallographiques **Marie-Noëlle BRANLE, Frédéric PAILLOUX** pour m'avoir initié sur la microscopie électronique a balayage, **Frédéric GACIOCH** pour leurs conseils que je trouve bénéfique, **Kevin DESSIOUX** pour l'optimisation et la programmation du HIP, **Claude VEILLON** et **Patrick TANGUY** pour la réalisation de différents pièces dans l'atelier d'usinage, **Dominique EYIDI** pour les conseils en DRX et FEG , **André BAUDET** pour nos échanges sur les différents essais mécaniques que je trouve bénéfiques sans oublié de saluer les illustres membres de la AESM.

Je profite de remercier les thésards que j'ai pu rencontrer durant cette thèse **Youcef HADJI, Nabil CHIKER, Saber BENOMARE, Guedouar Bendiba, Yacine NEMRI, NACER DILMI, Hakim ABED, Omar KETFI, Ahmed HADJI, Nesrine MELZI, Fardjallah MEJDOUB, Mouloud KACHOUANE, Seifeddine KARA, Boualem BOUKEZATA.**

## DEDICACE

*Ce travail est dédié à Oncle **SAFI Rabah**, décédé trop tôt, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études. J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'un neveu qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde.*

*Je dédie ce modeste travail, tout d'abord à mes chers parents  
**Abdelaziz et Yamina***

*Combien vous avez peiné pour que la joie couvre mon visage  
Nulle dédicace ne pourra pas exprimer la profonde affection que nous ne cesserons jamais de la porter pour vous.*

*A mon très cher frère **Nadir** qui compte beaucoup pour moi.*

*A mes chères sœurs **Souhiela et Sarah** que je les aime beaucoup.*

*A mes beaux-frères et ma belle-sœur et mes neveux **Ayoub, Abdelaziz, Nihel** et le prochain **bébé***

*À mon Ami **Ali HADDAF**, merci pour ta fraternité*

*A toute personne chère pour moi et à tous mes amis que je ne peux pas tous les citer*

*À tout le corps enseignant et administratif qui a contribué à ma formation universitaire.*

*À toute ma famille et mes amis.*

# **TABLE DES MATIERES**

Introduction .....	17
--------------------	----

## **Chapitre 1**

### **Les phases MAX : structures et propriétés**

1.1. Historique des phases MAX.....	20
1.2. Structure cristallographique .....	24
1.2.1. Impuretés .....	27
1.2.2. Microstructure des phases MAX.....	27
1.2.3. Structure électronique.....	29
1.3. Les propriétés physiques des Phases MAX.....	31
1.3.1. Les propriétés Electriques .....	31
1.3.2. Les propriétés Mécaniques .....	33
1.3.2.1. Comportement en traction .....	36
1.3.2.2. Mécanisme de déformation .....	37
1.3.3. Propriétés thermiques .....	41
1.3.4. Résistance à l'oxydation.....	43
1.4. Synthèse des phases MAX .....	45
1.4.1. Le frittage .....	45
1.4.2. Compaction isostatique à chaud CIC (HIP) .....	47
1.4.3. Hot press (HP).....	48
1.5. Conclusion.....	49

## **Chapitre 2**

### **Traitement Thermochimique et comportement tribologique**

2.1. Traitement thermochimique .....	51
Introduction .....	51
2.1.1. La nitruration .....	52
2.1.1.1. Définition de la nitruration .....	52
2.1.1.2. Techniques de nitruration .....	52
2.1.1.2.1. Nitruration liquide .....	53

2.1.1.2.2. Nitruration ionique .....	53
2.1.2. La carbonitruration .....	53
2.1.2.1. Principe.....	53
2.1.2.2. Principaux domaines d`utilisation .....	54
2.1.2.3. Procèdes de la carbonitruration .....	54
2.1.3. La cémentation .....	54
2.1.3.1. Technique de cémentation .....	55
2.1.3.1.1. Cémentation en caisse .....	55
2.1.3.1.2. Cémentation liquide.....	56
2.1.3.1.3. Cémentation gazeuse .....	56
2.1.4. La Boruration.....	57
2.1.4.1. Définition de la boruration .....	57
2.1.4.2. Les différents procédés de boruration .....	59
2.1.4.2.1. La boruration en milieu gazeux .....	59
2.1.4.2.2. La boruration en milieu liquide .....	60
2.1.4.2.3. La boruration en milieu solide.....	60
2.2. Comportement Tribologique .....	62
2.2.1. Histoire de la Tribologie.....	63
2.2.2. Mécanismes d`usure .....	64
II.2.2.1.Usure abrasive.....	66
II.2.2.2.Usure adhésive .....	70
II.2.2.3.Usure corrosive .....	71
II.2.2.4.Usure par fatigue.....	72
2.2.3. Paramètres du processus d`abrasion .....	72
2.2.4. Tribomètre type ‘`pion sur disque’` .....	73
2.3. Conclusion.....	80

## Chapitre 3

### Partie Expérimentale

Introduction .....	82
3.1. Synthèse des phases MAX Ti <sub>2</sub> AlC .....	84
3.1.1. Poudres utilisées .....	85
3.1.2. Pesée de la poudre .....	86
3.1.3. Mélange de la poudre .....	86
3.1.4. Compactage à froid.....	87
3.1.5. Pompage de l'échantillon .....	88
3.1.6. Préparation de l'échantillon pour le HIP .....	89
3.1.7. Hot Isostatic Pressure (HIP) .....	89
3.2. Calcul de porosité par poussée d'Archimède .....	93
3.3. Caractérisation microstructurale.....	96
3.3.1. Caractérisation par Diffraction des Rayons X.....	96
3.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	100
3.3.2.1. Les électrons secondaires (SEI).....	101
3.3.2.2. Les électrons rétrodiffusés.....	102
3.3.2.3. Les Rayons X (photons X) .....	103
3.3.3. Nano Indentation .....	105
3.4. Traitement de boruration des phases max .....	114
3.5. Comportement tribologique (essai pion sur disque).....	116

## Chapitre 4

### Boruration et étude tribologique de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC

Introduction .....	120
4.1. Etude microstructurale.....	121
4.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX) .....	121
4.1.2. Observation au microscope électronique à balayage.....	122

4.2. Boruration de la phase MAX $Ti_2AlC$ .....	126
4.2.1. Examens Diffraction des Rayons X (DRX) de la phase MAX traité .....	127
4.2.2. Observation microscopique (MEB).....	129
4.3. Etude des propriétés mécaniques et tribologiques.....	136
4.3.1. Dureté et Nanoindentation.....	136
4.3.2. Propriétés tribologiques .....	139
4.3.2.1. Essais tribologiques (Pion sur disque).....	140
4.3.2.2. Expertise de la bille .....	145
4.3.2.3. Expertise du plan .....	146
4.4. Synthèse de la phase MAX $Ti_2AlC$ .....	149
4.5. Bilan.....	155
Conclusion générale et perspectives.....	157

## **Annexe**

Annexe 1.....	161
Annexe 2.....	162

## **TABLE DES FIGURES**

<b>1. 1</b>	structure lamellaire de la phase $Ti_3SiC_2$ .....	21
<b>1. 2</b>	Les emplacements des composés des phases MAX dans le tableau périodique	21
<b>1. 3</b>	La maille élémentaire des phases MAX : a- structure 211 b- structure 312 et c- structure 413.....	24
<b>1. 4</b>	Enchainements des plans pour les structures 211, 312 et 413 .....	25
<b>1. 5</b>	Image METHR de $Ti_3SiC_2$ montrant l'aspect nanolamellaires des phases MAX	25
<b>1. 6</b>	(a) Représentation schématique du plan (110) d'une phase $M_3AX_2$ , (b) Remplacement des plans A par des plans C qui résulte en une structure maclée, (c) Dé-maclage par rotation autour de l'axe montré en (b) conduit au plan (110) de TiC .....	26
<b>1. 7</b>	Observation optique du $Ti_3SiC_2$ HIP 1450°C (a) Structure FG t=8h (b) Structure CG-FG t=16h (c) structure CG t= 24h .....	28
<b>1. 8</b>	Densité d'états totale et partielle de $Ti_2AlC$ .....	30
<b>1. 9</b>	Variation de la résistivité électrique en fonction de la température des phases MAX.....	31
<b>1. 10</b>	l'usinabilité des phases MAX a) une phase MAX $Ti_3SiC_2$ scié à l'aide d'une scie b) un système vice ecrous usiné à base de la phase MAX $Ti_3SiC_2$ .....	33
<b>1. 11</b>	Courbe représentant le module de Young de quelques phases MAX .....	34
<b>1.12</b>	Courbes de traction du $Ti_3SiC_2$ FG à différents températures .....	36
<b>1.13</b>	Représentation schématique du mécanisme de formation des sous-joints de flexion.....	38
<b>1. 14</b>	Présentation schématique du mécanisme de formation des "kink band".....	38
<b>1. 15</b>	Représentation schématique d'un sous-joint de flexion naissant Réversible....	39
<b>1. 16</b>	Représentation schématique de la formation d'un sous-joint de flexion (la contrainte appliquée est suivant la verticale) .....	40
<b>1. 17</b>	Représentation schématique de la formation d'une fissure à partir d'un mur de dislocations traversant un grain .....	40
<b>1.18</b>	Micrographie de MEB montrant les délaminations associées aux murs de dislocations dans $Ti_3SiC_2$ .....	41

<b>1.19</b>	La conductivité thermique de certaines phases Max en fonction de la température .....	42
<b>1. 20</b>	Imagerie MEB qui montre la couche d'oxydation des deux phases MAX a) $Ti_3SiC_2/SiC$ et b) $T_3SiC_2/TiC$ .....	43
<b>1. 21</b>	imagerie MEB de la phase MAX $Ti_2AlC$ oxydé a l'air avec une température de 1350°C et un temps de maintien de 2800h, et l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps de maintien .....	44
<b>1. 22</b>	Résistance chauffante réalisé en phase MAX .....	45
<b>1. 23</b>	le principe de frittage en phase solide .....	47
<b>2. 1</b>	Relation entre l'épaisseur de la couche et la dureté pour des différents traitements thermochimiques .....	61
<b>2. 2</b>	La variation du coefficient de frottement en fonction de la distance des différentes phases MAX .....	63
<b>2. 3</b>	Schéma représentatif des modes d'usure: (a) Usure abrasive par microcoupe d'une surface ductile; (b) usure adhésive; (c) Flux d'usure accumulé par un flux de cisaillement plastique; (d) Usure par fatigue via l'initiation de fissure et propagation; (e) l'usure corrosive fracture des tribo-films ductiles (f) Usure corrosive par délamination des tribo-films fragiles; (g) Usure corrosive par accumulation d'un flux plastique de cisaillement des tribo-films ductiles; (h) usure corrosive par écrasement des tribo-films; and (i) Usure par fusion via une fusion locale et transfert ou diffusion.....	65
<b>2. 4</b>	Usure abrasive a deux corps .....	67
<b>2. 5</b>	Usure abrasive à trois corps fermée .....	68
<b>2. 6</b>	Usure abrasive à trois corps ouverts.....	69
<b>2. 7</b>	Modes d'usure pour les métaux .....	70
<b>2. 8</b>	Couple pion sur disque.....	74
<b>2. 9</b>	L'influence de la charge normale sur le CoF et le WR's .....	76
<b>2. 10</b>	Influence de la vitesse de glissement sur le WR's et le CoF $\mu$ . (a) X. Shi et al. [45] (b et c) Xu et al.....	77
<b>2. 11</b>	L'influence de la température sur a) le taux d'usure WR's, b) le coefficient de frottement du $Ti_3AlC_2$ .....	78

<b>2. 12</b>	Influence de la nature de la contre-face sur le a) taux d'usure b) coefficient de friction .....	79
<b>3. 1</b>	Système de pressage isostatique à chaud HIP .....	85
<b>3. 2</b>	Balance de précision utilisée pour la pesée des poudres. ....	86
<b>3. 3</b>	Turbula pour faire homogénéisation des poudres .....	87
<b>3. 4</b>	a) matrice utilisée pour le compactage, b) presse hydraulique uniaxiale .....	87
<b>3. 5</b>	les billes de verre $\varnothing=075$ mm .....	88
<b>3. 6</b>	Echantillon après la mise sous vide .....	89
<b>3. 7</b>	HIP utilisé pour l'élaboration .....	91
<b>3. 8</b>	La température et la pression appliquée pour la synthétisation de a phase MAX $Ti_2AlC$ .....	91
<b>3. 9</b>	meule à tête diamanté pour la récupération de l'échantillon .....	92
<b>3. 10</b>	Bain ultrason .....	93
<b>3. 11</b>	Schéma représentant le matériau avec les porosités fermés et ouvertes .....	95
<b>3. 12</b>	Phénomène de diffraction sur les atomes .....	96
<b>3. 13</b>	Schéma explicatif de la DRX présentant les différents angles pris en compte ....	97
<b>3. 14</b>	Diffractomètre de type Bruker ADVANCE 8.....	99
<b>3. 15</b>	Illustration de l'interaction électron-matière .....	100
<b>3. 16</b>	Poire d'interaction des trois principales radiations exploitées dans MEB .....	101
<b>3. 17</b>	Électron secondaire et poire d'interaction .....	102
<b>3. 18</b>	Électron rétrodiffusé et poire d'interaction .....	103
<b>3. 19</b>	les rayons X (photons X) et poire d'interaction .....	104
<b>3. 20</b>	Les différentes géométries de la pointe d'indenteur couramment utilisées en indentation .....	107
<b>3. 21</b>	Courbe charge/décharge typique issue d'indentation : $F_m$ est la charge maximale appliquée avec $h_e$ , $h_m$ et $h_r$ sont respectivement les profondeurs élastique, maximale et résiduelle .....	108
<b>3. 22</b>	Pénétrateurs équivalents .....	109
<b>3. 23</b>	Courbe de décharge illustrant la méthode de calcul de S. Schéma représentant les différentes hauteurs utilisées dans les différents calculs .....	111
<b>3. 24</b>	Schéma explicatif du processus chargement-déchargement lors d'un test de nanoindentation. ....	113
<b>3. 25</b>	Appareil de nanoindentation utilisée .....	113

<b>3. 26</b>	Image représentant le creuset en graphite et comment l'échantillon est entouré par la poudre .....	115
<b>3. 27</b>	Appareil pion sur disque utilisé .....	116
<b>3. 28</b>	Principe de fonctionnement du tribomètre pion sur disque.....	117
<b>3. 29</b>	Coefficient de frottement de la phase MAX $Ti_3SiC_2$ a) grains fin, b) gros grains	118
<b>4. 1</b>	Courbe de diffraction des rayons X de l'échantillon $Ti_2AlC$ non traité.....	121
<b>4. 2</b>	Fractographie de la phase MAX $Ti_2AlC$ sans traitement .....	123
<b>4. 3</b>	Analyse chimique ponctuelle qui indique que l'échantillon élaboré est la phase MAX $Ti_2AlC$ .....	124
<b>4. 4</b>	Analyse chimique ponctuelle qui indique la présence de l'alumine sur l'échantillon élaboré $Ti_2AlC$ .....	125
<b>4. 5</b>	Dessin technique du creuset en graphite .....	126
<b>4. 6</b>	Image au microscope électronique à balayage de la poudre de boruration $B_4C$ , $SiC$ et $NaBF_4$ .....	127
<b>4. 7</b>	L'analyse des diffractions des rayons X de la phase MAX $Ti_2AlC$ boruré a) surface b) profile et c) témoin .....	128
<b>4. 8</b>	Image MEB montre la formation d'une couche superficielle après traitement de boruration .....	129
<b>4. 9</b>	Image MEB indique l'épaisseur de la couche obtenue après traitement de boruration .....	130
<b>4. 10</b>	Analyse chimique ponctuelle de la phase MAX boruré ( $TiB_2$ ).....	131
<b>4. 11</b>	Analyse chimique ponctuelle de la phase MAX boruré ( $Al_2O_3$ ).....	133
<b>4. 12</b>	analyse chimique ponctuelle de la phase MAX boruré ( $TiC$ ).....	134
<b>4. 13</b>	Map Line de la couche obtenue après traitement de boruration sur la phase MAX $Ti_2AlC$ ; les points A1, A2, A3 et A4 représentent les phases $TiB_2$ , $Al_2O_3$ , $TiC$ et le cœur de la phase MAX $Ti_2AlC$ .....	136
<b>4. 14</b>	Courbe charge décharge pour l'essai de nano-indentation de la phase MAX $Ti_2AlC$ traitée et non traitée .....	138
<b>4. 15</b>	Coefficient de friction de la phase MAX $Ti_2AlC$ non traitée en fonction de la distance parcourue pour une charge de 1N .....	140
<b>4. 16</b>	Coefficient de friction de la phase MAX $Ti_2AlC$ traitée en fonction de la distance parcourue sous une charge de 1N .....	141

<b>4. 17</b>	Coefficient de friction de la phase MAX Ti <sub>2</sub> AlC traitée en fonction de la distance parcourue sous une charge de 4N .....	142
<b>4. 18</b>	Coefficient de friction de la phase MAX Ti <sub>2</sub> AlC traitée en fonction de la distance parcourue sous une charge de 10N .....	142
<b>4. 19</b>	(A) Largeur de la piste d'usure (axe Y de gauche) et taux d'usure (axe Y de droite) en fonction de la charge appliquée. (B) Image macrographique montrant les traces d'usure de Ti <sub>2</sub> AlC traité dans l'essai du pion sur disque contre la bille de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	144
<b>4. 20</b>	Micrographie SEM de pistes d'usure de la bille en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> avec les charges, a) 1N et, b) 10N; C) Image SEM agrandie de (b). D) Spectre EDS du point X en c montrant la petite quantité de Ti.....	146
<b>4. 21</b>	A, b) micrographies SEM de surface traité après essai d'usure contre la bille d'alumine avec une charge de 10N; C) EDXS de l'emplacement 1 dans (a); D) EDX de l'emplacement 2 en (b) .....	148
<b>4. 22</b>	courbe de diffraction des rayons X de l'échantillon Ti <sub>2</sub> AlC HIP T=1575°C P=80MPa, t=4h.....	150
<b>4. 23</b>	Image BEC de de l'échantillon Ti <sub>2</sub> AlC HIP T=1575°C P=80MPa t=4h.....	150
<b>4. 24</b>	Analyse chimique ponctuelle de l'échantillon Ti <sub>2</sub> AlC HIP T=1575°C P=80MPa t=4h point A. ....	151
<b>4. 25</b>	Analyse chimique ponctuelle de l'échantillon Ti <sub>2</sub> AlC HIP T=1575°C P=80MPa t=4h point B.....	152
<b>4. 26</b>	Courbe de diffraction des rayons X de l'échantillon Ti <sub>2</sub> AlC HIP T=1500°C P=50MPa t=4h. ....	153
<b>4. 27</b>	Analyse chimique ponctuelle de l'échantillon Ti <sub>2</sub> AlC HIP T=1500°C, P=50 MPa, t=4 h .....	154

## ***LISTE DES TABLEAUX***

<b>1.1</b>	Les différentes phases connues à ce jour (la masse volumique théorique est représentée en gras (g/cm <sup>3</sup> ), suivie des paramètres de maille a et c en angström).....	23
<b>1.2</b>	Densité, module de cisaillement (G), module d'Young (E) et le coefficient de Poisson $\nu$ de certaines phases MAX. ....	35
<b>1.3</b>	Comparaison entre les propriétés des métaux et des céramiques .....	49
<b>2.1</b>	Phases présentes et les duretés des borures de certains métaux de transition .....	58
<b>2.2</b>	2 les valeurs du coefficient de frottement des phases MAX à haute température après essai pion sur disque, la bille en Alumine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	63
<b>3.1</b>	caractéristique des poudres utilisées pour l'élaboration de la phase MAX Ti <sub>2</sub> AlC.....	85
<b>3.2</b>	Caractéristique des poudres utilisées pour le traitement de boruration .....	114
<b>4.1</b>	Résultats de nano-indentation sur la phase MAX traité et non traité .....	139

**Abstract**

The present study is dedicated to the effect of the thermochemical boronizing treatment on the hardness, friction and wear behaviors of a Ti<sub>2</sub>AlC MAX phase in contact with alumina. Powder pack cementation was used for boronizing Ti<sub>2</sub>AlC at 1350 °C during 8 h. During the boronizing process, in the presence of a little oxygen, the boron atoms diffuse and react with Ti<sub>2</sub>AlC to produce a surface layer of about 40 μm thick composed of titanium diboride (TiB<sub>2</sub>), Titanium carbide (TiC) and Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), the obtained phases were confirmed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometry (EDXS) and X-ray diffraction (XRD) analysis. Nanoindentation and standard pin-on-disc friction wear tests under different applied load were conducted on the boronized surface at room temperature. The pin on disc test results indicate an improvement in the coefficient of friction and the wear rate on the treated MAX phase since the boronizing treatment has increased the surface hardness of the MAX phase with a hardness of 3.0 ± 1 To 24.25 ± 1.5 GPa.

**Keywords:**

MAX phase, Boronizing treatment, Microstructure, Tribological properties, Hardness

## **Résumé**

La présente étude s'intéresse à l'effet du traitement thermochimique de boruration sur la dureté et le comportement tribologique de la phase MAX  $Ti_2AlC$ , le traitement de boruration effectué sur la phase MAX  $Ti_2AlC$  a une température de  $1350^{\circ}C$  et un temps de maintien de 8h. Au cours du processus de boruration, en présence d'un peu d'oxygène, les atomes de bore diffusent et réagissent avec  $Ti_2AlC$  pour produire une couche superficielle d'environ  $40\mu m$  d'épaisseur composée de diborure de Titane ( $TiB_2$ ), Carbure de titane ( $TiC$ ) et de l'Alumine ( $Al_2O_3$ ), les phases obtenus ont été confirmées par diffraction des rayons X (DRX) et analyse chimique ponctuelle (EDXS), la nanoindentation et les essais tribologique pion sur disque sous différents charges ont été effectués sur la surface borurée à température ambiante. Les résultats de test du pion sur disque indiquent une amélioration du coefficient de frottement et du taux d'usure sur la phase MAX traité vu que le traitement de boruration a bien augmenté la dureté superficielle de la phase MAX d'une dureté de  $3.0\pm 1$  to  $24.25\pm 1.5$  GPa.

### **Mots Clé :**

MAX phase, Traitement de Boruration, Microstructure, Comportement tribologique, Dureté, Nanoindentation.

## ملخص

هذه الدراسة تهتم بتأثير المعالجة الكيماؤحرارية boruration على الصلابة و السلوك من حيث الاحتكاك و التآكل على المادة phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC التي هي مصنفة لعائلة السيراميك. اجريت عملية المعالجة الكيماؤحرارية boruration في درجة حرارة مقدرة ب 1350°م وقت المكوث مقدر ب 8 ساعات , خلال عملية المعالجة الكيماؤحرارية في وجود بعض الاوكسيجين و ذرات البورون تتوغل و تتفاعل مع phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC لتنتج طبقة سطحية بسمك حوالي 40 µm مشكلة من خليط ثنائي بوريد التيتانيوم (TiB<sub>2</sub>), كربيد التيتانيوم (TiC) و اوكسيد الالومينيم (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). وتاكدت الحالات المحصل عليها من خلال الاشعة السينية (DRX) و المجهر الالكتروني الماسح (MEB) و بالتحليل الكيماؤي النقطي (EDXS), تجارب النانو صلابة و تجربة التآكل الدبوس على القرص مع مختلف الأحمال على سطح القطعة المعالجة في درجة حرارة الغرفة تشير النتائج الى تحسن في معامل التآكل و نسبة فقدان الوزن من هذا نستنتج ان المعالجة الكيماؤحرارية boruration قد زادت نسبة الصلابة السطحية للقطعة المعالجة 1 ± 3.0 إلى 1.5 ± 24.25 جيغا.

## كلمات البحث :

المعالجة الكيماؤحرارية ، الصلابة ، الاحتكاك ، التآكل ، السيراميك ، البورون، الاشعة السينية، المجهر الالكتروني الماسح.

## INTRODUCTION

L'un des défis de l'industrie mondiale et l'ingénierie est d'élaborer de nouveaux matériaux qui répondent aux demandes de l'évolution mondiale de la société, par exemple dans l'industrie aéronautique l'amélioration des moteurs d'avions doivent passer par l'augmentation de leurs températures de fonction ce qui oblige d'utiliser des matériaux qui sont à la fois plus léger et plus résistants aux hautes températures, ce qui n'est pas le cas pour les alliages métalliques les plus résistant ne peuvent pas résister a des températures de plus de 1100°C. C'est pour cela les chercheurs ont essaient d'élaborer des nouveaux matériaux résistants a hautes températures comme les céramiques mais ces derniers ont une utilisation un peu limiter vu leurs caractéristiques mécaniques : fragilités et mauvaise usinabilités.

Au cours des années soixante l'équipe de Jeitschko et Nowotny ont travaillé sur l'élaboration des carbures et des nitrures [1] ces travaux ont permis de découvrir une centaine de nouveaux phases à base d'azote et de carbone, ces phases son dénommer les phases H ou de HÄGG, mais elles n'attirent pas l'attention de la communauté scientifiques de l'époque des chercheurs, ces phases ont restés inexplorées et c'est qu'après trente ans que Barsoum et El-Raghy ( Université Drexel Philadelphia USA) ont réussi a synthétisé un matériaux de forme massive qu'il nommera par la suite "les Phases MAX "

Les phases MAX sont des matériaux céramiques qui constituent une nouvelle classe de matériaux nanolamellaires avec des propriétés mécaniques intermédiaires entre celles des métaux et celles des céramiques, ils ont des points communs avec les carbures et les nitrures telle que un module de Young élevé cependant ils n`ont pas leurs fragilités ils sont usinables, moins dure et résistant au choc thermique.

La thèse est organisée selon cinq chapitres :

Le chapitre I est consacré à la présentation des phases MAX, de leurs structures et de leurs différentes propriétés physiques et mécaniques. Nous présenterons alors quelques résultats parmi une liste non exhaustive d'articles publiés sur le sujet, essentiellement par le groupe de M.W. Barsoum.

Le deuxième chapitre va traiter les différents procédés de traitement thermochimique et des informations sur le comportement tribologique des céramiques vu que les phases MAX sont classées dans la famille des céramiques.

Le troisième chapitre présente les détails expérimentaux relatifs aux différentes techniques qui ont été utilisées dans cette thèse, pour produire, caractériser et mesurer certaines des propriétés mécaniques des phases MAX.

Le quatrième chapitre d'abord est consacré pour l'étude microstructurale de la phase MAX  $Ti_2AlC$  reçu de la part du Département of Materials Science and Engineering Université de Philadelphia USA, la deuxième partie de ce chapitre consiste à mesurer et à comprendre le comportement tribologique de la phase MAX  $Ti_2AlC$  traité et non traité.

Enfin, des conclusions générales et une perspective possible de ce travail de recherche sera donnée.

<b>1.1. HISTORIQUE DES PHASES MAX</b> .....	20
<b>1.2. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE</b> .....	24
I.2.1. Impuretés .....	27
I.2.2. Microstructure des phases MAX .....	27
I.2.3. Structure électronique .....	29
<b>1.3. LES PROPRIETES PHYSIQUES DES PHASES MAX</b> .....	31
I.3.1. Les propriétés Electriques .....	31
I.3.2. Les propriétés Mécaniques .....	33
I.3.2.1. Comportement en traction .....	36
I.3.2.2. Mécanisme de déformation .....	37
I.3.3. Propriétés thermiques .....	41
I.3.4. Résistance à l'oxydation .....	43
<b>1.4. SYNTHESE DES PHASES MAX</b> .....	45
I.4.1. Le frittage .....	45
I.4.2. Compaction isostatique à chaud CIC (HIP) .....	47
I.4.3. Hot press (HP) .....	48
<b>1.5. CONCLUSION</b> .....	49

# CHAPITRE 1

## LES PHASES MAX STRUCTURES ET PROPRIETES

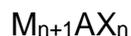
### 1.1. HISTORIQUE DES PHASES MAX

Dans les années soixante le groupe de H. Nowotny et W. Jeitschko [1] à Vienne ont pu synthétiser plus de 100 nouveaux carbures et nitrures ces derniers ont été nommés les phases de Hagg ou «H phases» ils avaient une formule chimique de  $M_2X$  avec (M qui est un métal de transition, C qui est le carbone ou l'azote).

En 1970 [2,3] un groupe russe a fait une publication sur la synthèse du  $Ti_2AlN$  et  $Ti_2AlC$  et sur ce travail l'équipe russe a annoncé que la micro-dureté des phases synthétisées était entre 21GPa et 24GPa, ce qui n'est pas compatible avec les valeurs trouvées récemment par les autres équipes de recherches.

Puis les recherches concernant ces phases de Hagg « phases H » ont été abandonnées jusqu'au 1996 [4,5] quand Barsoum et El-Raghy ont réussi à synthétiser des échantillons de  $Ti_3SiC_2$  et ont découvert que ce matériau dispose des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et celles des céramiques, comme les métaux il est un bon conducteur électrique et thermique, il est facilement usinable, outre il a des propriétés semblable à celle des céramiques, il est super résistant à l'oxydation et aux chocs thermiques à haute température, et possède un module de Young élevé.

Les phases MAX sont des matériaux nano-lamellaires [10,11] qui tirent leur nom de leur composition chimique :



**M** : un métal de transition (titane, chrome, zirconium...).

**A** : un élément du groupe A (silicium, aluminium, étain...).

**X** : l'azote ou le carbone. L'indice n varie de 1 à 3

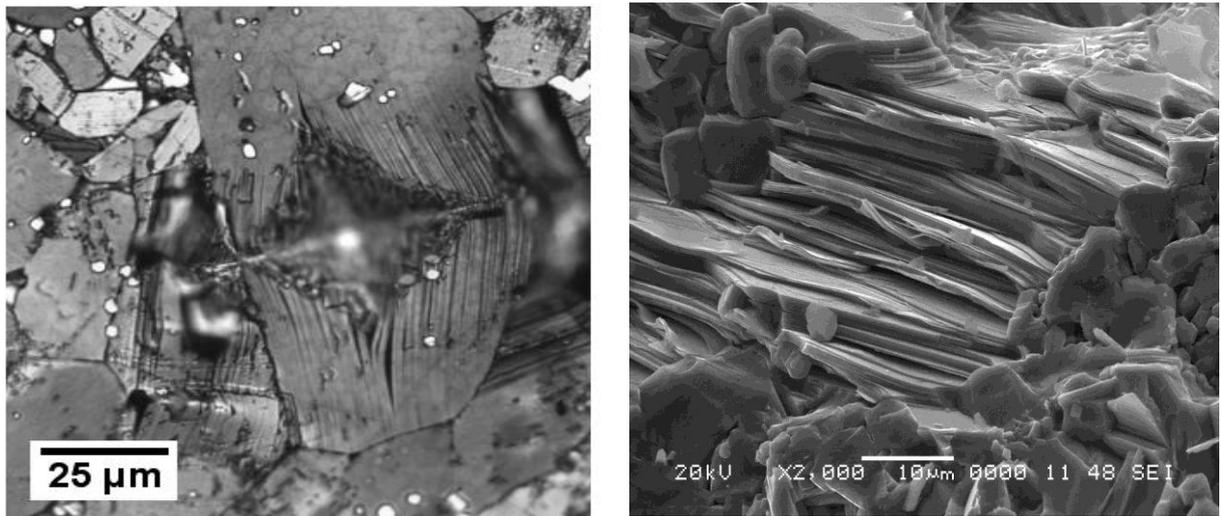


Figure 1.1 : structure lamellaire de la phase  $Ti_3SiC_2$  [10,11]

Les structures  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  et  $M_4AX_3$  [6] correspondantes sont nommées respectivement **211**, **312** et **413**.

1 IA																	18 VIIA		
H	2 IIa	<b>M</b>	Métal de transition M	<b>A</b>	Élément A	<b>X</b>	Cou N											He	
Li	Be																		Ne
Na	Mg	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>			Cl	Ar
K	Ca	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>			Br	Kr
Rb	Sr	Y	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>			I	Xe
Cs	Ba	<b>Lu</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>			At	Rn

Figure 1.2 : Les emplacements des composés des phases MAX dans le tableau périodique

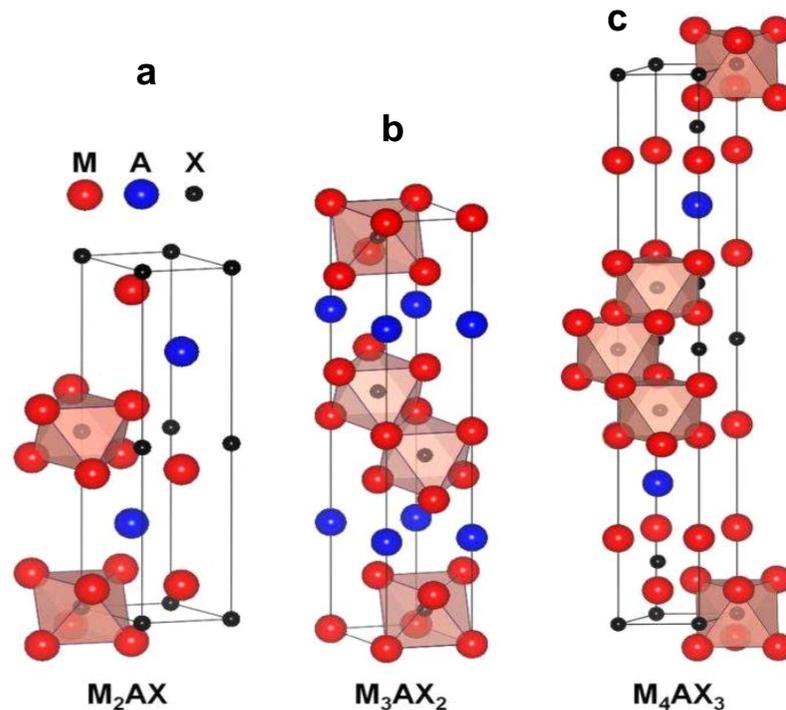
Il existe aujourd'hui plus d'une cinquantaine de phase MAX (Tableau.I.1), certaines n'ayant été synthétisées que sous forme massive et d'autres au contraire que sous forme de couches minces, la plupart étant de type 211 et 312 et peu de 413. Signalons de plus que récemment, une équipe suédoise a synthétisé sous forme de couches minces [17] de nouvelles phases dérivées des phases MAX de type  $Ti_5Si_2C_3$  et  $Ti_7Si_2C_5$ . Ces deux phases ne satisfaisant pas à la formule générale  $M_{n+1}AX_n$ , sont en fait constituées d'une alternance de  $Ti_3SiC_2$  et de  $Ti_2SiC$  [17,83].

IIB	IIIA	IVA	VA	VIA
	<b>Al</b> Ti <sub>2</sub> AlC <b>4.11</b> (3.04, 13.60) Ti <sub>2</sub> AlN <b>4.31</b> (2.989, 13.614) V <sub>2</sub> AlC <b>4.07</b> (3.1, 13.83) Cr <sub>2</sub> AlC <b>5.24</b> (2.86, 12.8) Nb <sub>2</sub> AlC <b>6.5</b> (3.1, 13.8) Ta <sub>2</sub> AlC <b>11.82</b> (3.07, 13.8) Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> <b>4.5</b> (3.075, 18.578) Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub> <b>4.76</b> (2.988, 23.372) α-Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub> <b>12.9</b> (3.11, 24.12) β-Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub> <b>13.2</b> (3.087, 23.70) Nb <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub> <b>7.09</b> (3.123, 24.109) Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub> <b>13.18</b> (3.092, 22.708) V <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub> <b>5.16</b> (2.9302, 22.745)	<b>Si</b> Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> <b>4.52</b> (3.0665,17.67) Ti <sub>4</sub> SiC <sub>3</sub> <b>4.65</b> (3.05, 22.67)	<b>P</b> V <sub>2</sub> PC <b>5.38</b> (3.077,10.91) Nb <sub>2</sub> PC <b>7.09</b> (3.28, 11.5)	<b>S</b> Ti <sub>2</sub> SC <b>4.62</b> (3.216,11.22) Zr <sub>2</sub> SC <b>6.2</b> (3.4, 12.13) Hf <sub>2</sub> SC (3.36, 11.99)
Zn	<b>Ga</b> Ti <sub>2</sub> GaC <b>5.53</b> (3.07, 13.52) V <sub>2</sub> GaC <b>6.39</b> (2.93, 12.84) Cr <sub>2</sub> GaC <b>6.81</b> (2.88, 12.61) Nb <sub>2</sub> GaC <b>7.73</b> (3.13, 13.56) Mo <sub>2</sub> GaC <b>8.79</b> (3.01, 13.18) Ta <sub>2</sub> GaC <b>13.05</b> (3.1, 13.57) Ti <sub>2</sub> GaN <b>5.75</b> (3.00, 13.3) Cr <sub>2</sub> GaN <b>6.82</b> (2.875, 12.77) V <sub>2</sub> GaN <b>5.94</b> (3.00, 13.3) Ti <sub>4</sub> GaC <sub>3</sub> <b>5.17</b> (3.069, 23.44)	<b>Ge</b> Ti <sub>2</sub> GeC <b>5.68</b> (3.07,12.93) V <sub>2</sub> GeC <b>6.49</b> (3.00,12.25) Cr <sub>2</sub> GeC <b>6.88</b> (2.95,12.05) Ti <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub> <b>5.55</b> (3.07,17.76)	<b>As</b> V <sub>2</sub> AsC <b>6.63</b> (3.11, 11.3) Nb <sub>2</sub> AsC 8.025(3.31,11.9)	<b>Se</b>
Cd <b>Ti<sub>2</sub>CdC 9.71(3.21,4.41)</b>	<b>In</b> Ti <sub>2</sub> InC <b>6.2</b> (3.13, 14.06) Zr <sub>2</sub> InC <b>7.1</b> (3.34,14.91) Nb <sub>2</sub> InC <b>8.3</b> (3.17, 14.37) Hf <sub>2</sub> InC <b>11.57</b> (3.3, 14.73) Ti <sub>2</sub> InN <b>6.54</b> (3.07, 13.97) Zr <sub>2</sub> InN <b>7.53</b> (3.27, 14.83)	<b>Sn</b> Ti <sub>2</sub> SnC <b>6.36</b> (3.163, 13.679) Zr <sub>2</sub> SnC <b>7.16</b> (3.357, 14.57) Nb <sub>2</sub> SnC <b>8.4</b> (3.241,13.802) Hf <sub>2</sub> SnC <b>1.8</b> (3.32,14.388) Hf <sub>2</sub> SnN <b>7.72</b> (3.31, 14.3) Ti <sub>3</sub> SnC <sub>2</sub> <b>5.99</b> (3.136,18.65)	<b>Sb</b>	<b>Te</b>
	<b>Ti</b> Ti <sub>2</sub> TiC <b>8.63</b> (3.15, 13.98) Zr <sub>2</sub> TiC <b>9.17</b> (3.36, 14.78) Hf <sub>2</sub> TiC <b>13.65</b> (3.32, 14.62) Zr <sub>2</sub> TiN <b>9.6</b> (3.3, 14.71)	<b>Pb</b> Ti <sub>2</sub> PbC <b>8.55</b> (3.2, 13.81) Zr <sub>2</sub> PbC <b>9.2</b> (3.38, 14.66) Hf <sub>2</sub> PbC <b>12.13</b> (3.55, 14.4)	<b>Bi</b>	

**Tableau 1.1** Les différentes phases connues à ce jour (la masse volumique théorique est représentée en gras ( $\text{g/cm}^3$ ), suivie des paramètres de maille a et c en angström) [16,19,83].

## 1.2. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

Les phases MAX présentent une structure hexagonale dont le groupe d'espace est  $P6_3/mmc$ . Les Figures 1.3.a, b et c montrent, respectivement, la maille élémentaire des phases 211, 312 et 413 peut être décrite par l'empilement de  $n$  couches d'octaèdre  $M_6X$  et d'une couche d'élément A. [7]



**Figure 1.3 :** La maille élémentaire des phases MAX : a- structure 211 b- structure 312 et c- structure 413

Les plans métalliques A sont donc 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).figure 1.4 Cette structure particulière fait que les phases MAX peuvent être qualifiées comme étant des matériaux nanolamellaires ce qui est clairement mis en évidence sur les images de microscopie électronique haute résolution (HRTEM) [7] Une image en Z-contraste de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  est présenté sur la Figure 1.5 et montre les empilements caractéristiques. Les octaèdres forment une structure compacte dans laquelle les atomes du métal de transition définissent des sites octaédriques, occupés par un atome de carbone ou d'azote.

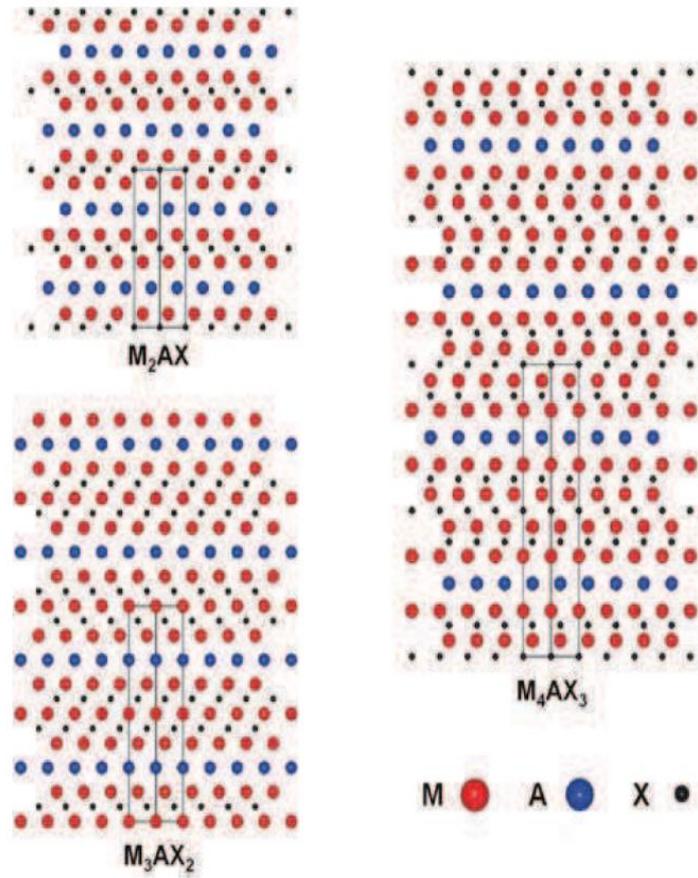


Figure 1.4. Enchainements des plans pour les structures 211, 312 et 413 [7]

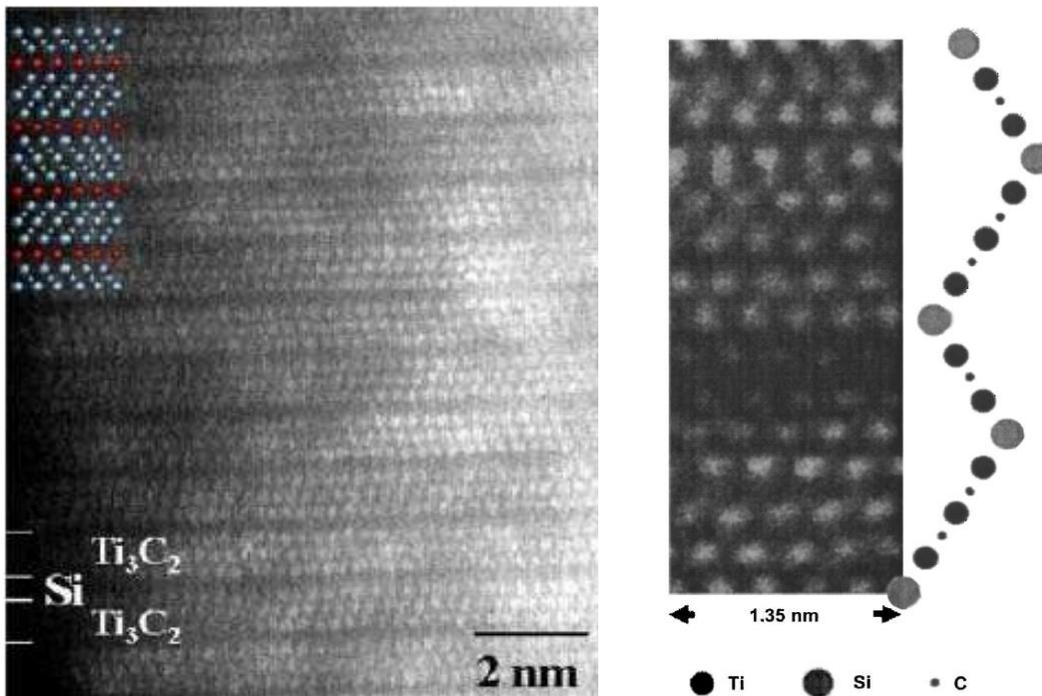
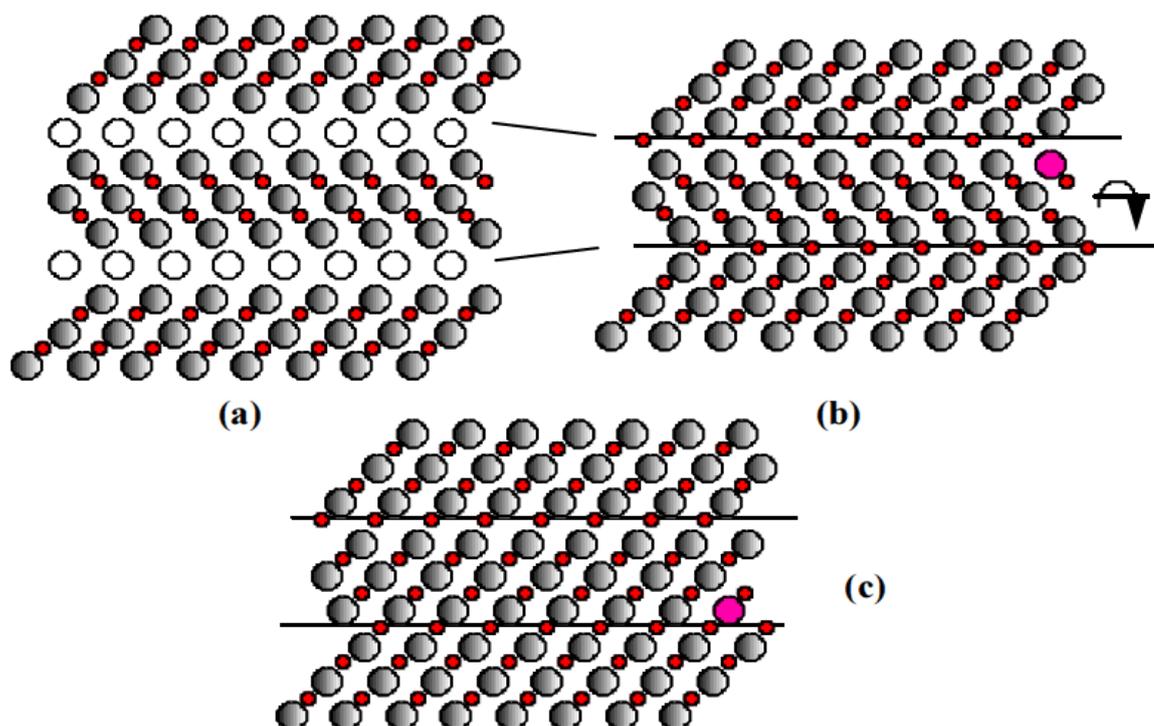


Figure 1.5. Image METHR de  $Ti_3SiC_2$  montrant l'aspect nanolamellaire des phases MAX [7].

Sur beaucoup de points il existe une ressemblance étroite, tant du point de vue structural que des propriétés, entre la phase  $M_{n+1}AX_n$  et le composé binaire stœchiométrique  $MX$ . Barsoum [6] a démontré la transformation du  $Ti_3SiC_2$  en  $TiC$  par un processus comprenant trois étapes représentées schématiquement sur la Figure 1.6 pour un composé  $M_3AX_2$ , le remplacement des atomes A par X figure 1.6 (a) résulte en une structure maclée tous les trois plans M où les plans précédemment occupés par les atomes de A sont maintenant des plans miroir. On supprime ensuite le maillage entre unités  $M_3X_2$  adjacentes par une rotation autour d'un axe perpendiculaire à l'axe c Figure.1.6 (b). On obtient ainsi un plan (110) de  $TiC$  Figure.1.6 (c). Dans le cas de  $Ti_3SiC_2$ , à cette transformation est associée une diminution de 15% en volume de la maille [17]. Cette transformation est l'un des modes préférentiels selon lequel  $Ti_3SiC_2$  réagit et se décompose.



**Figure 1.6** (a) Représentation schématique du plan (110) d'une phase  $M_3AX_2$ ,  
 (b) Remplacement des plans A par des plans C qui résulte en une structure maclée, (c) Dé-maillage par rotation autour de l'axe montré en (b) conduit au plan (110) de  $TiC$ .

### 1.2.1. Impuretés

De nombreux chercheurs ont prouvés que la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  contient des impuretés Morgiel et al [8] ont prouvés la présence de  $TiC$ ,  $SiC$  et  $TiSi_2$  dans des échantillons préparés par synthèse auto propagation à haute température (Self-propagating high temperature synthesis SHS). EL-Raghy et al. [9] ont trouvés que la forme du  $TiC$  à une forme un peu arrondie, alors que les grains de  $SiC$  ont une forme anguleuse, par contre la phase  $TiSi_2$  prédite thermodynamiquement dans la synthèse du  $Ti_3SiC_2$  a été détectée à l'interface entre les différents grains, elle semble jouer un rôle de phase Mouillante améliorant la cohésion de la structure.

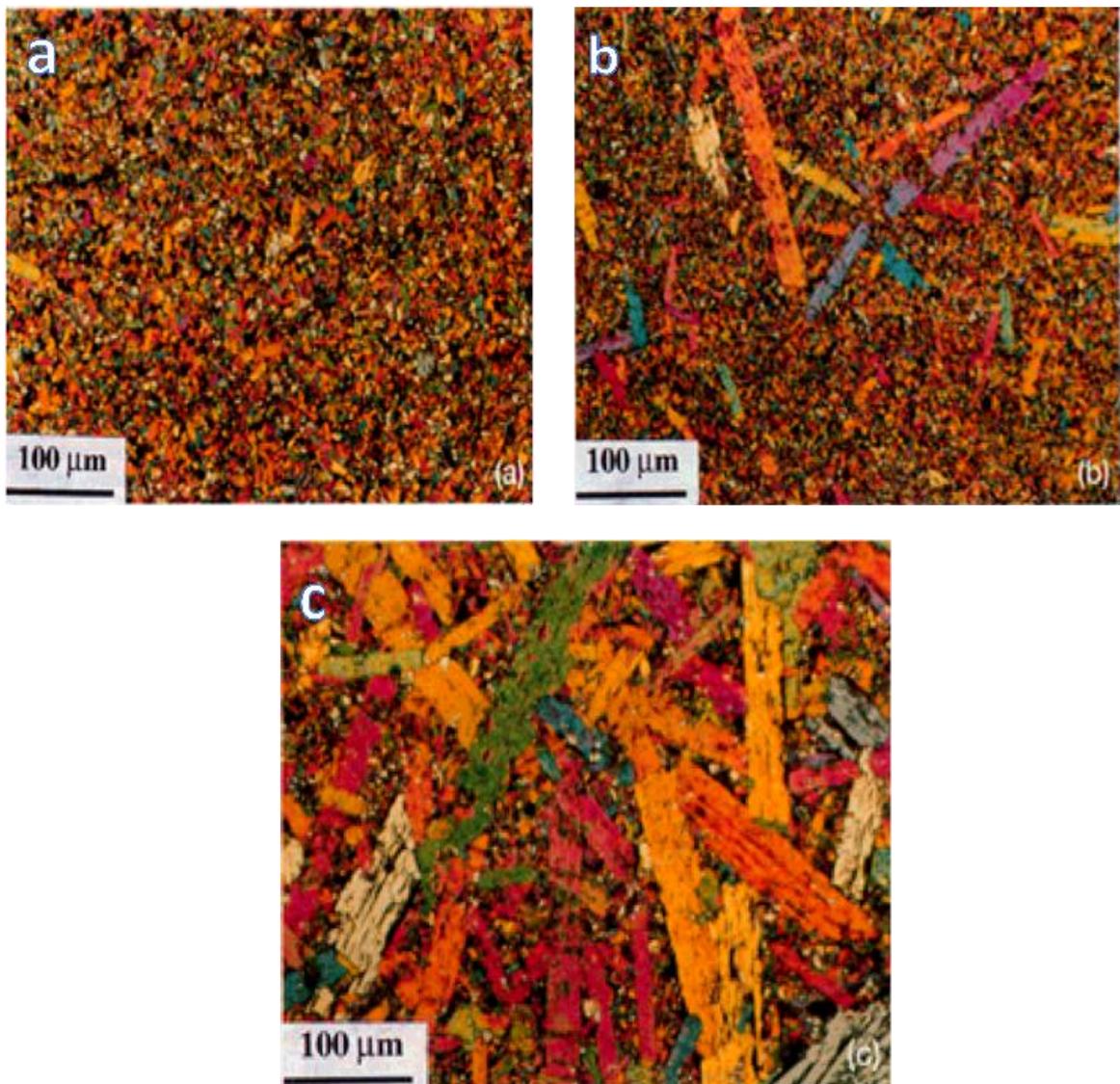
Il n'est pas rare électivement de rencontrer des précipités d'alumine ( $Al_2O_3$ ) dans les phases MAX à base d'aluminium.

### 1.2.2. Microstructure

La structure générale d'une céramique peut être composée d'une phase ou plusieurs phases différentes séparées par des joints de grains, des défauts ou des impuretés peuvent être présents à cause du procédé d'élaboration.

El-Raghy et al. [9] Ont étudié les structures finales obtenues lors de la synthèse de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  par pressage isostatique à chaud. Ils ont obtenu trois types de microstructures, et cette dernière se change en fonction du temps de maintien et de la température. (Figure 1.7)

- Une microstructure à grains fins notée **FG**.
- Une microstructure à gros grains notée **CG**.
- Une microstructure intermédiaire avec de gros grains dans une matrice de grains fins.



**Figure 1.7** Observation optique du Ti<sub>3</sub>SiC HIP 1450°C (a) Structure FG t=8h (b) Structure CG-FG t=16h (c) structure CG t= 24h [4]

### 1.2.3. Structure électronique

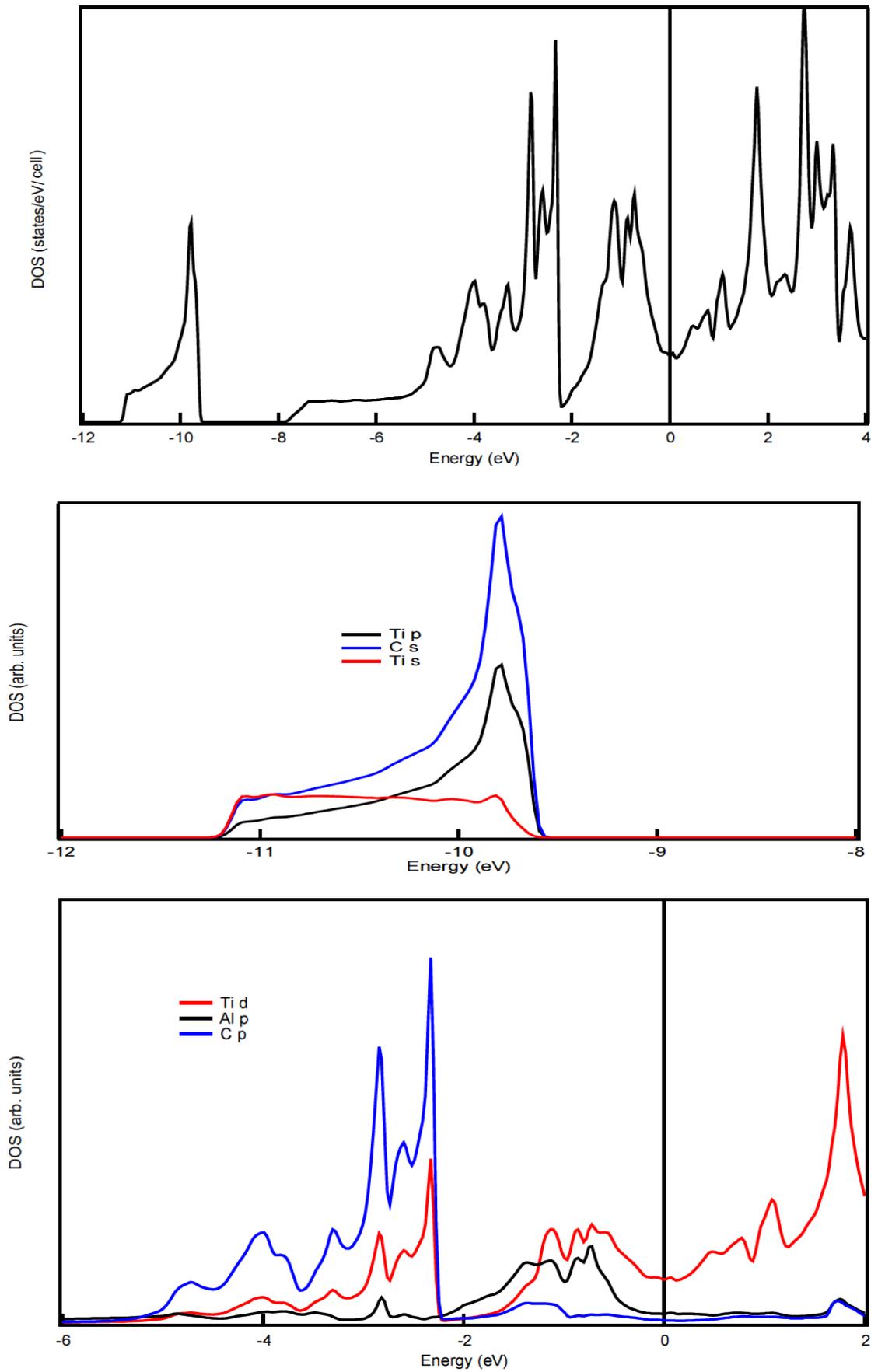
Il est bien établi maintenant que les trois types de liaisons (métallique, covalente et ionique) existent dans les composés TiC et TiN [12]. Pour ces deux composés, la densité d'état au niveau de Fermi n'est pas nulle. Pour TiC,  $E_f$  est située à un minimum ; pour TiN,  $E_f$  est située à l'énergie des états **d-d** du titane, Ti. Le caractère ionique de la liaison provient du transfert de charge partiel des orbitales **d** vers l'élément non métallique, c'est à dire le carbone, C ou l'azote, N [13]. Les phases MAX ont des points communs avec celles existant dans les deux matériaux binaires TiC et TiN stœchiométriques.

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 **M<sub>d</sub>-M<sub>d</sub>** 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.

A titre d'exemple, sont représentées sur la figure.1.8 La densité d'état électronique de la phase 211  $Ti_2AlC$ . La structure de bande de  $Ti_2AlC$  montre une première bande de basse énergie due à l'état **s** du carbone et des états **sp** du titane comme on peut voir sur la densité d'état partielle de la Figure 1.8. Un gap en énergie sépare ces niveaux des niveaux des états C **p**, Ti **d** et Al **p** [93].



**Figure 1.8 :** Densité d'états totale et partielle de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  [12].

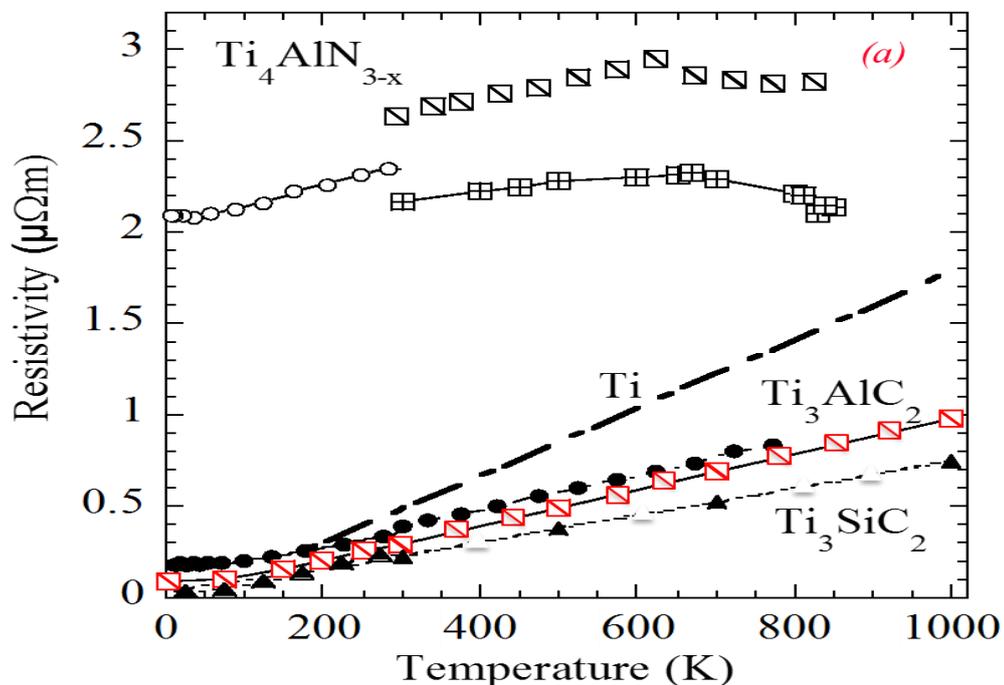
### 1.3. LES PROPRIETES PHYSIQUES DES PHASES MAX

Les paramètres exceptionnels des Phases MAX sont particuliers vu qu'elles combinent les propriétés caractéristiques des céramiques et les propriétés des métaux. Les phases MAX présentent des propriétés (thermique, mécanique, chimique et électrique) similaires avec les phases MX.

#### 1.3.1. Les propriétés Electriques

Les phases MAX sont de bons conducteurs électriques puisque leurs conductivités électriques se situent dans la gamme entre  $0.07 \mu\Omega.m$  et  $2.7 \mu\Omega.m$  [6].

La résistivité électrique des phases MAX  $\rho$  ressemble à celles des M et des MX, elle comme les conducteurs métalliques la résistivité augmente linéairement avec l'augmentation de la température, on remarque sur la figure 1.9 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)



**Figure 1.9** : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température des phases MAX

A l'exception du  $Ti_4AlC_3$ , les ternaires qui sont composés de Ti ont une résistivité inférieure à celle de Ti pure et TiC. Cependant la reproductibilité de ces résultats

n'est pas avérée et dépend fortement du composé considéré et on peut séparer les résultats en deux groupes.

Le premier groupe contient du  $Ti_2AlC$ ,  $Hf_2SnC$  et  $Ti_3SiC_2$ . Dans ce groupe les valeurs de  $\rho$  et  $d\rho/dT \leq 20\%$  et suggèrent que ces phases Max sont des, composés stœchiométriques. Cette conclusion est concordante avec les travaux de Wakelkamp et al. [14] qui ont montré pour la première fois la composition stœchiométrique du  $Ti_3SiC_2$ .

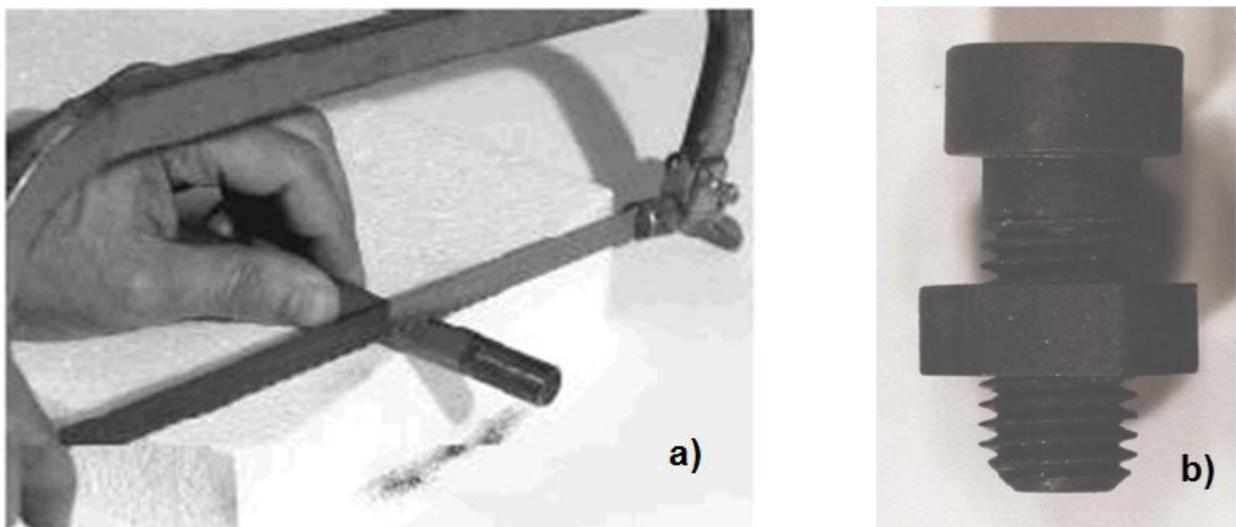
Pour le second groupe, qui comprend la majeure partie des phases MAX, la dispersion des valeurs obtenues pour  $\rho$  et  $d\rho/dT$  est importante. Par exemple, dans un article traitant des ternaires contenant de l'étain, Barsoum et al. [15] ont rapporté des valeurs de la résistivité de  $Ti_2SnC$  de  $0.07 \mu\Omega.m$ . Dans une de leurs études les plus récentes, la valeur de la résistivité mesurée était 3 fois plus élevée ( $0.22\mu\Omega.m$ ) pour des échantillons a priori identiques, mais analysés quelques mois plus tard. Ces variations sont trop importantes pour être attribuables aux incertitudes expérimentales et leur origine doit être autre. Sont envisageables :

- I- Les variations de stœchiométrie.
- II- La présence d'impuretés ou de phases secondaires
- III- La présence de défauts ponctuels trempés qui pourraient résulter de vitesses de refroidissement différentes (ces dernières n'étaient pas contrôlées mais étaient en générales relativement faibles).

### 1.3.2. Les propriétés Mécaniques

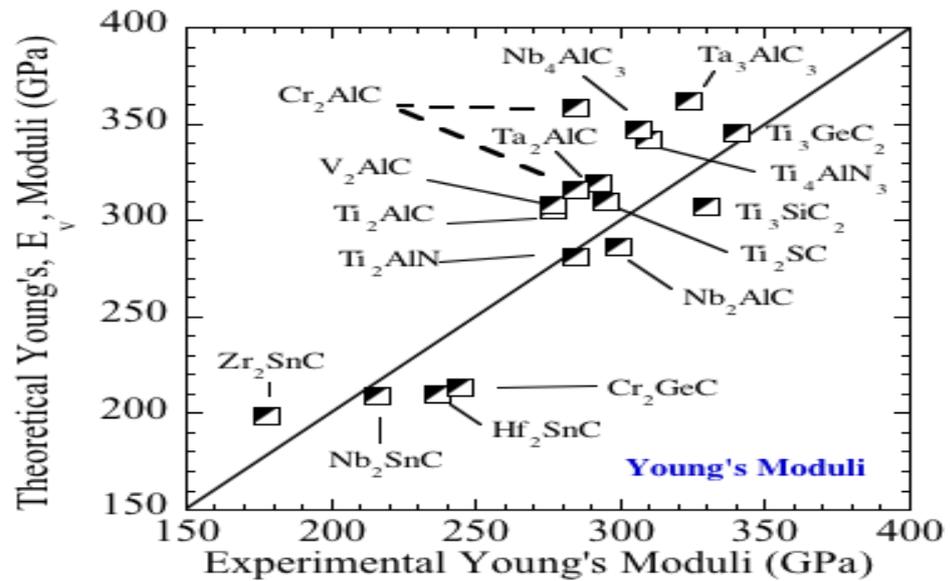
De manière générale, les phases MAX sont élastiquement plutôt rigides. Ceci est tout particulièrement vrai pour les composés 312, car ils ont un Module de Young élevé (Le module de Young d'une céramique est généralement supérieur que celui du métal varie entre 250 et 500GPa pour la plupart des céramiques) [16] comme montre la figure.1.11 et le tableau.1.2. Et ce le principal désavantage des céramiques car ils ont une mauvaise usinabilité ce qui n'est pas le cas dans les phases MAX malgré que ces derniers ne sortent pas de la règle d'un module de Young élevé car ils sont aux alentours de 300GPa [11]. Par contre la phase 211 contient moins de liaison M-X ce qui rend leurs module de Young peut rigide = 200GPa un peu moins de la phase 312, par exemple la phase  $Ti_3SiC_2$  a un module de Young égale à 320GPa, même cas pour les autres phases 211 comme  $Zr_2SnC$ ,  $Nb_2SnC$  et  $Hf_2SnC$  qui ont un module de Young presque égale au  $Ti_2AlC$ . [11]

Pour le coefficient de poisson les phases Max ont un coefficient proche de 0.2 [17] qui est plus proche du coefficient de poisson du carbure de titane et carbure de silice 0.19.



**Figure 1.10** : l'usinabilité des phases MAX a) une phase MAX  $Ti_3SiC_2$  scié a l'aide d'une scie ,b) un système vice ecrous usiné a base de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$

Elastiquement les phases MAX ont une rigidité (même à haute température) comparable à celle du Molybdène (Mo) ce dernier est reconnu avec sa rigidité et ces propriétés mécaniques excellente même à haute température par contre sa densité est supérieur à celles des phases MAX  $10.2 \text{ g/cm}^3$  contre  $4.5 \text{ g/cm}^3$  pour les phases MAX.



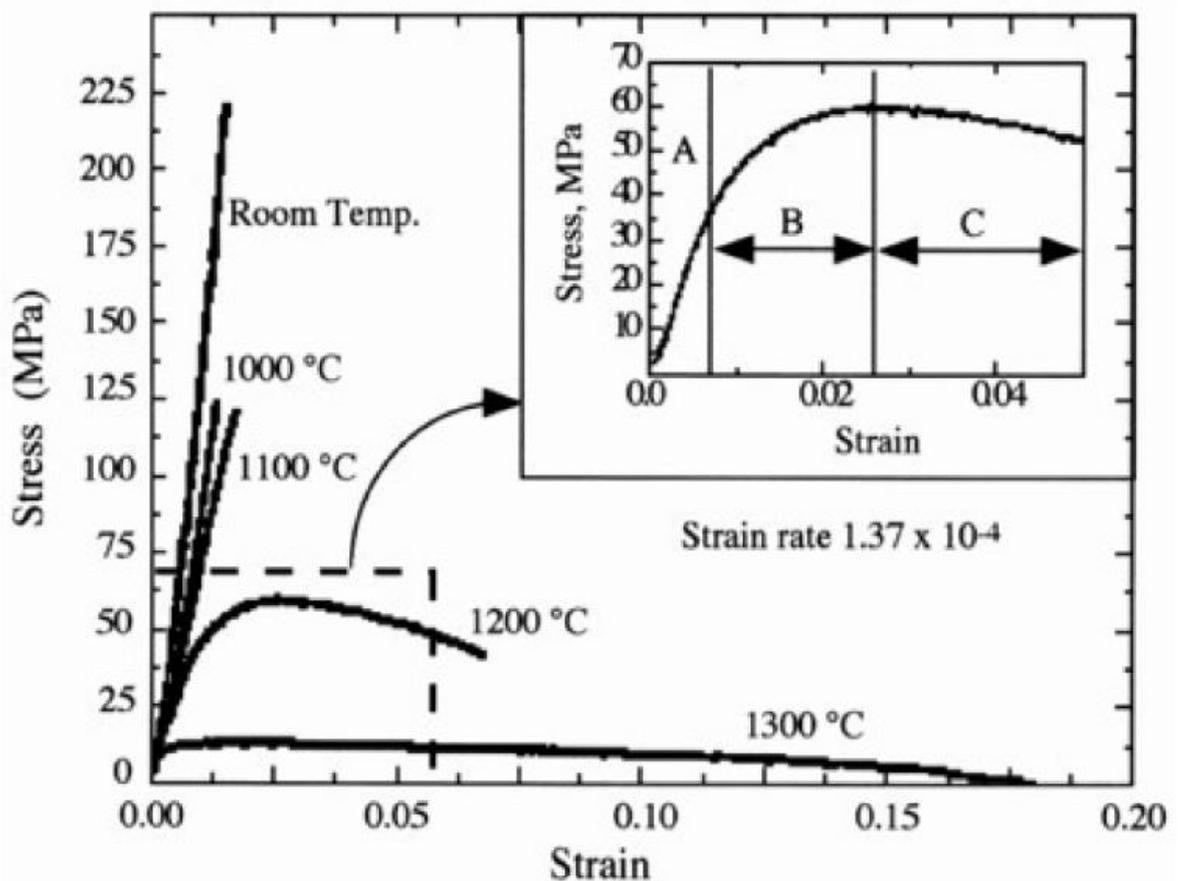
**Figure 1.11** : Courbe représentant le module de Young de quelques phases MAX [19].

Phase MAX	Densité (Mg.m <sup>-3</sup> )	G (GPa)	E (GPa)	$\nu$	Référence
<b>Phase 413</b>					
Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub>	4.7	127	330	0.22	84
Nb <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	7	127	306	0.2	85-86
Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	13.2	132	324	0.23	87
<b>Phase 312</b>					
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	4.5	139	343	0.2	88-74
Ti <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub>	5.6	142	343	0.19	89-90
Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	4.2	124	297	0.2	91
<b>Phase 211</b>					
Ti <sub>2</sub> AlC	4.1	118	277	0.19	92
Ti <sub>2</sub> AlN	4.25	120	285	0.18	74
Ti <sub>2</sub> SC	4.62	129	293	0.16	94
V <sub>2</sub> AlC	4.8	116	235	0.2	95
Cr <sub>2</sub> AlC	5.1	116	288	0.24	96-97
Cr <sub>2</sub> GeC	6.9	80	208	0.29	98
Nb <sub>2</sub> AlC	6.3	117	286	0.21	92-99
Nb <sub>2</sub> SnC	8.0	-	216	-	100
Ta <sub>2</sub> AlC	11.46	121	292	0.2	101
Hf <sub>2</sub> SnC	11.2	-	237	-	100
Zr <sub>2</sub> SnC	6.9	-	178	-	100

**Tableau .I.2.** Densité, module de cisaillement (G), module d'Young (E) et le coefficient de Poisson  $\nu$  de certaines phases MAX [19].

### 1.3.2.1. Comportement en traction

Les courbes de traction typique de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  a grain fins est représentée dans la figure 1.12.[102]. Elles mettent en évidence l'existence d'une transition Ductile-Fragile pour cette phase aux alentours de  $1100^\circ C$ . L'encart montre un zoom de la zone encadrée sur la courbe à  $1200^\circ C$  qui comporte trois zones : un domaine élastique (A), un domaine transitoire de durcissement apparent (B), et un domaine d'adoucissement (C), la résistance à la traction de cette phase Max à grains fins ( $3\sim 5\mu m$ ) se situent autour de  $223 MPa$  pour une vitesse de déformation de  $1.37 \cdot 10^{-4} \cdot s^{-1}$ [11].



**Figure.1.12** Courbes de traction du  $Ti_3SiC_2$  FG a différents températures [102]

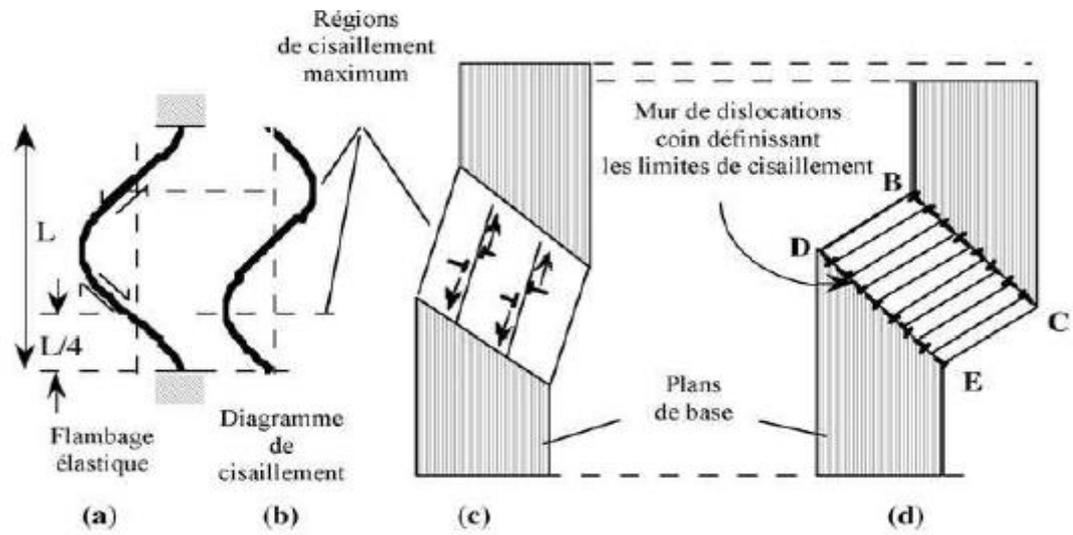
### 1.3.2.2. Mécanisme de déformation

La formation de bandes de cisaillement apparaît essentiellement dans les matériaux ayant une forte anisotropie de leur résistance au cisaillement quand on les sollicite parallèlement aux plans de moindre résistance au cisaillement. Orowan fut le premier à observer la formation de bandes de cisaillement pour des cristaux hexagonaux de zinc sollicités parallèlement à leurs plans de bases [17].

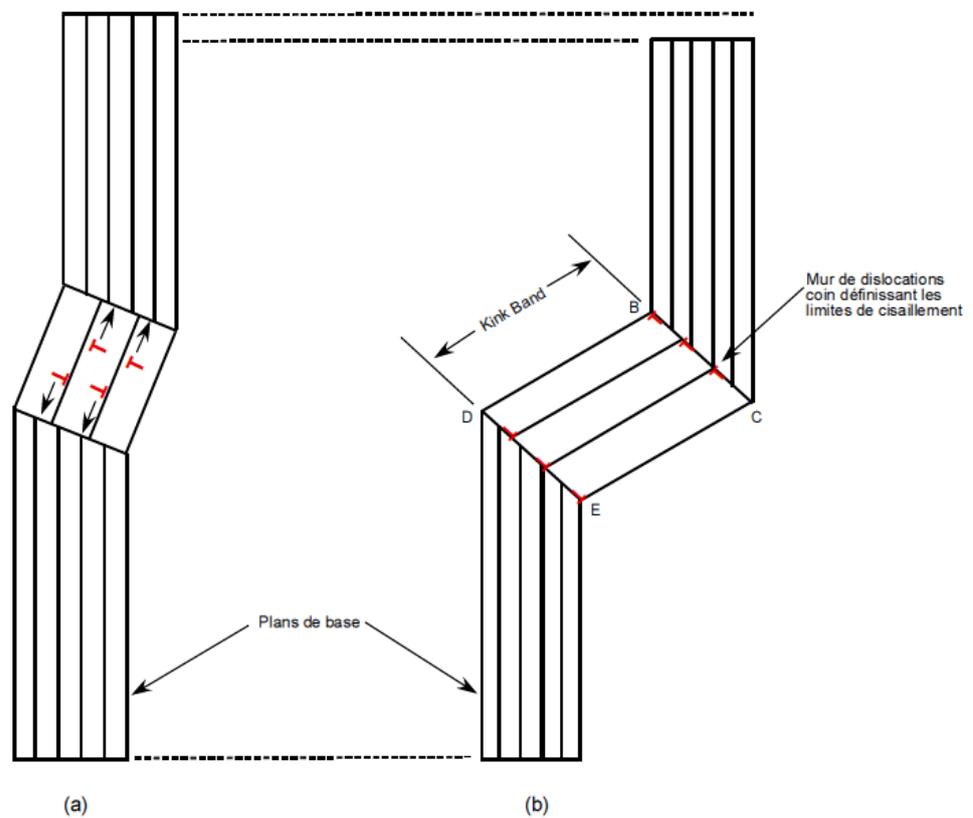
Plus tard, Hess et Barrett [18] proposèrent un modèle pour expliquer la formation de ces bandes à partir d'un glissement régulier des dislocations.

Les principales étapes de leur modèle sont représentées schématiquement sur la figure 1.13. Sous chargement, une longue colonne mince de longueur  $L$  subit un flambage (Figure 1.13.a) et les zones où les contraintes de cisaillement sont maximales, dans le cas d'une symétrie parfaite, sont localisées à  $L/4$  et  $3L/4$  (Figure 1.13.b). Au-delà d'une valeur critique, cette contrainte devient suffisante pour créer dans un volume, qui deviendra ensuite un sous-joint de flexion, des paires de dislocations de signes opposés qui se déplacent en direction opposée (Figure 1.13.c). Il en résulte l'apparition de deux régions où le réseau est fortement perturbé séparées l'une de l'autre et d'un cristal non déformé par deux sous-joints

Il en résulte l'apparition de deux régions où le réseau est fortement perturbé séparée l'une de l'autre et d'un cristal non déformé par deux sous-joints de flexion bien définis et notes BC et DE sur la figure 1.14 b. Ces sous-joints contiennent des dislocations coins de même signe ce qui induit une rotation des plans cristallins. De tels sous-joints de flexion ne peuvent exister que dans les matériaux qui ne sont pas sujet au maillage. [18].

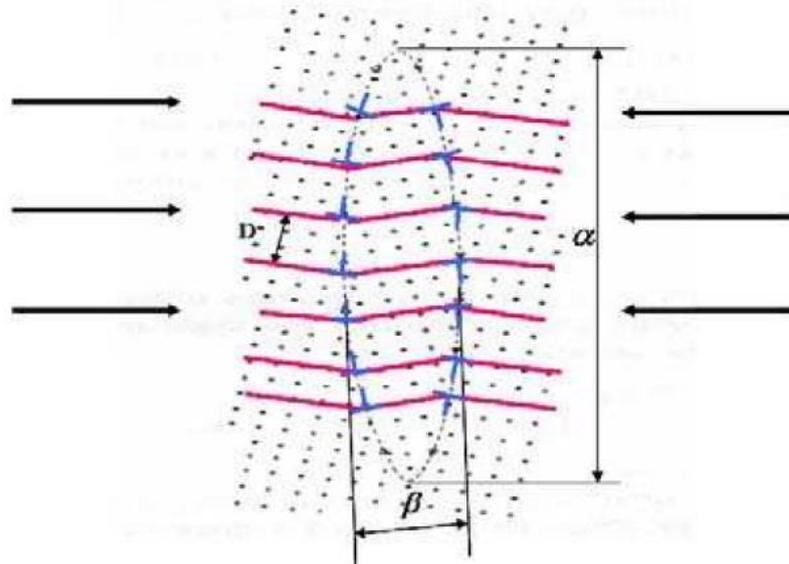


**Figure 1.13** : Représentation schématique du mécanisme de formation des sous-joints de flexion [18]



**Figure 1.14** : Présentation schématique du mécanisme de formation des "kink band" [17].

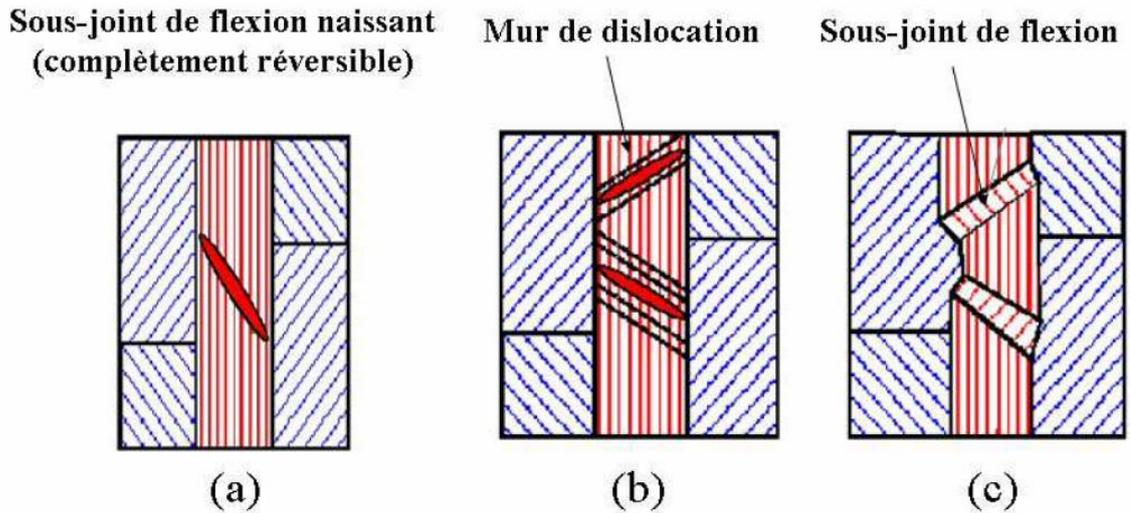
Frank et Stroh [103] ont proposé un modèle dans lequel des paires de dislocations de signes opposés nucléent pour former un fin sous-joint de flexion de forme elliptique lorsque la contrainte de cisaillement appliquée est supérieure à une valeur critique Figure 1.15



**Figure 1.15** Représentation schématique d'un sous-joint de flexion naissant Réversible [17].

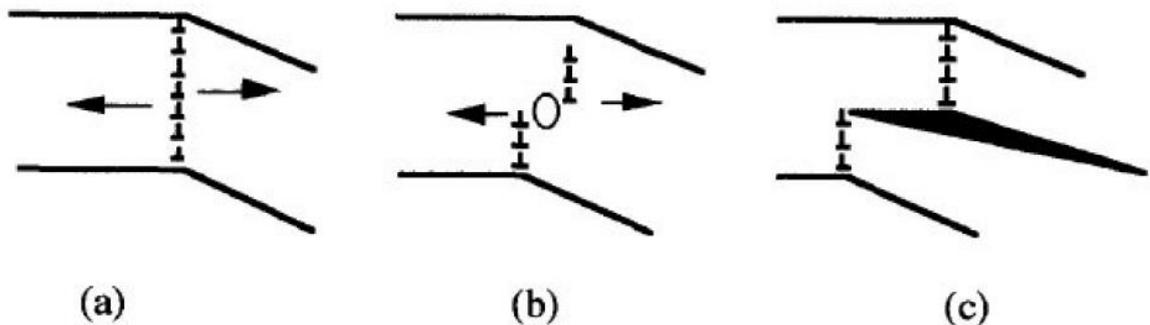
Il est important de noter les points suivants :

- a)** le phénomène est réversible (si on supprime la contrainte, le cristal revient à sa configuration initiale) figure 1.16.a.
- b)** aussi longtemps que les murs de dislocations restent confinés à l'intérieur d'un grain, seule la contrainte appliquée empêche leur annihilation mutuelle. Dès que les murs de dislocations atteignent une surface libre (surface, joints de grains) cette attraction mutuelle entre les murs disparaît et ils deviennent des plans parallèles comme illustré sur la figure.1.16.b L'effet de la contrainte appliquée entraîne que ces murs s'éloignent progressivement l'un de l'autre
- c)** Ce processus de formation de murs de dislocations pouvant être répété suivant le même schéma, il y a formation puis empilement de murs de dislocations amenant à la formation de sous-joints de flexion comme montre la figure.1.16.c [17].



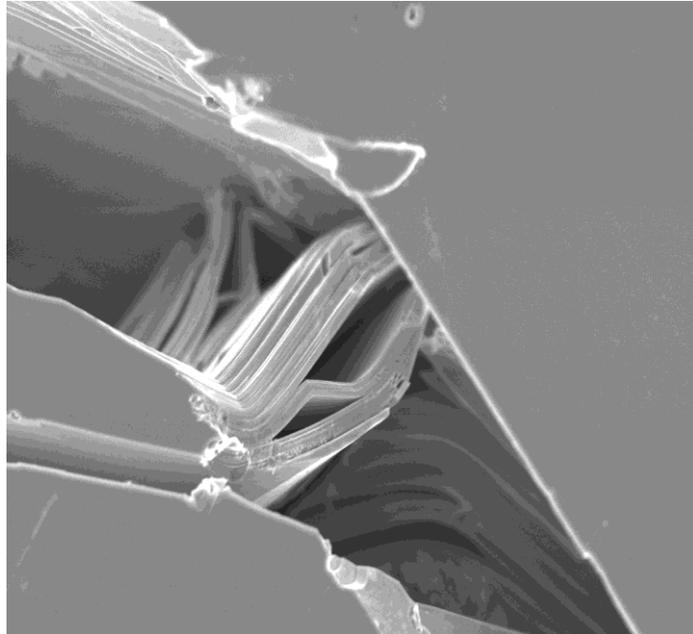
**Figure.1.16.** Représentation schématique de la formation d'un sous-joint de flexion (la contrainte appliquée est suivant la verticale) [17].

Par ailleurs, un mur de dislocation traversant un grain est une configuration de faible énergie (Figure 1.17.a). Cependant si, pour quelque raison que ce soit, le mur de dislocation est forcé de se diviser (Figure 1.17.b), Stroh [103] a montré que l'amplitude de la contrainte existant entre les extrémités peut être suffisamment grande pour ouvrir une fissure de longueur limitée se propageant suivant la normale au mur comme montré schématiquement sur la figure 1.17.c.



**Figure 1.17.** Représentation schématique de la formation d'une fissure à partir d'un mur de dislocations traversant un grain [17].

Si dans un métal, seul la fissuration est possible, dans les phases MAX ce mécanisme peut conduire à la délamination et à la formation de cavités à l'intérieur du matériau comme illustré sur la figure 1.18 ci-dessous.



**Figure 1.18.** Micrographie de MEB montrant les délaminations associées aux murs de dislocations dans Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> [104].

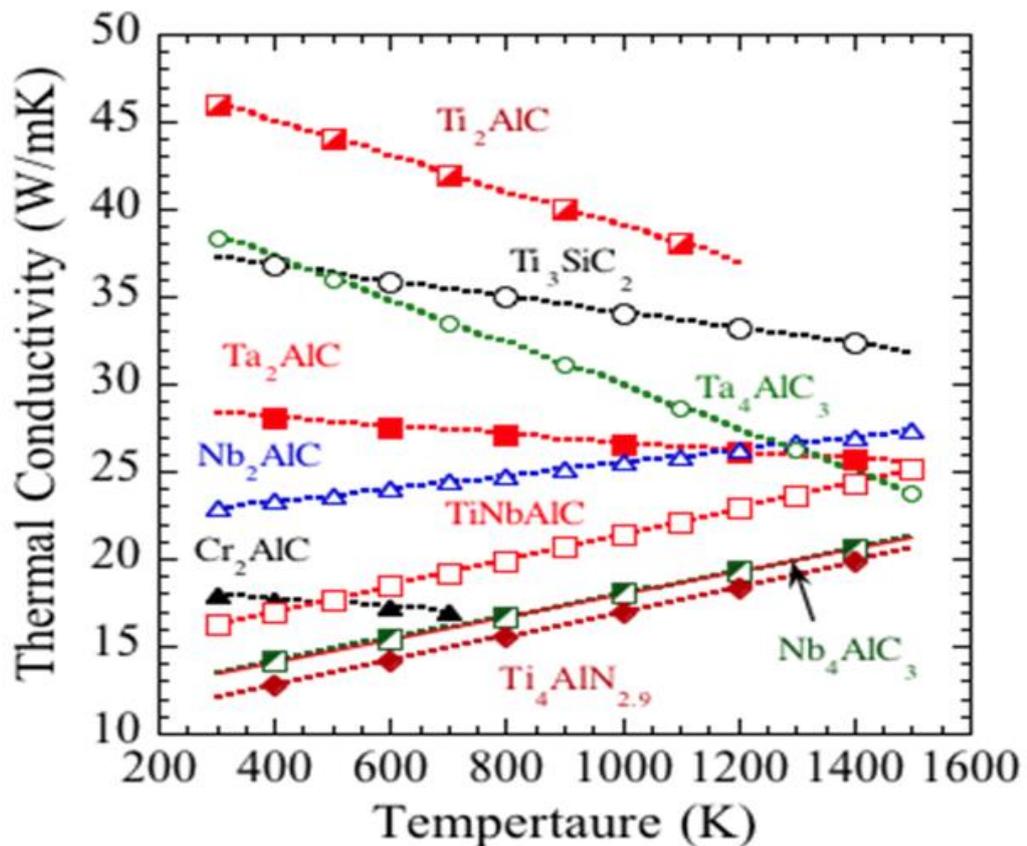
### 1.3.3. Propriétés thermiques

Les phases MAX sont des matériaux réfractaires ils ne fondent pas mais se décomposent ce qui les rend donc des candidats pour les applications à haute température, cependant avant de les mettre dans les applications à haute température il est important de comprendre les propriétés thermiques et leur comportement à haute température [19].

Les phases MAX sont également de bons conducteurs thermiques avec des conductivités thermiques qui se situent dans la gamme de 12 à 60 W/(m.K) à température ambiante (voir la figure 1.19) [19]. Leurs coefficients de dilatation thermique linéaire sont généralement compris entre 5 et 10 $\mu$ K<sup>-1</sup> [20]. Quelques phases, contenant du chrome, ont des coefficients d'expansion thermique plus élevés, entre 12 à 14  $\mu$ K<sup>-1</sup>[21]. A titre de comparaison, le cuivre possède une

conductivité thermique de l'ordre de 300 W/(m .K) et un coefficient d'expansion autour de 17  $\mu\text{K}^{-1}$ .

Les phases MAX sont de bons conducteurs thermiques car ils sont des bons conducteurs électriques. Ces composés ne possèdent pas de température de fusion puisqu'il existe un phénomène de décomposition au cours duquel ils se décomposent en une phase liquide riche en élément A et en une phase  $M_{n+1}X_n$ . Généralement, on observe une décomposition à haute température où il se produit donc la perte d'un élément A (qui s'évapore généralement dans le cas d'un milieu inerte). Certain Phase MAX comme  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  sont réfractaires jusqu'à des températures supérieures à 2300°C.

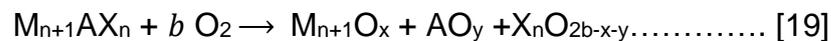


**Figure 1.19** : La conductivité thermique de certaines phases Max en fonction de la température [19]

### 1.3.4. Résistance à l'oxydation

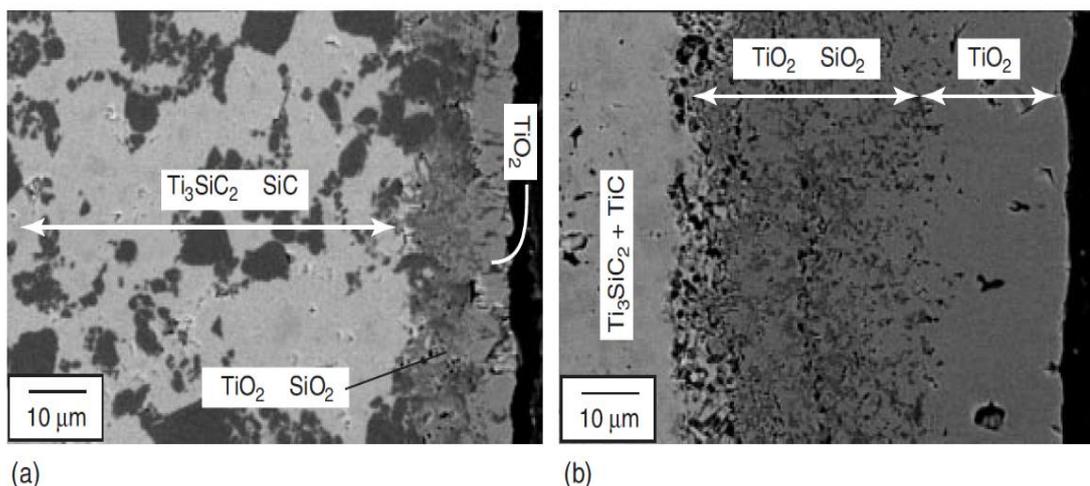
Comme on a déjà parlé, les phases MAX possèdent une excellente résistance et conductivité thermiques, ils sont un excellent candidat pour les applications à haute température, cependant leur résistance à l'oxydation est un facteur majeur pour les applications à haute température car que dans le cas où il va y avoir une formation d'une couche protectrice qu'on peut les utilisés dans des applications à haute température.

Généralement l'oxydation des phases MAX suit la formule suivante :



Les études sur l'oxydation ont montré que jusqu'à maintenant ont réussi à avoir trois types de d'oxydes qui sont l'oxyde de silicium ( $SiO_2$ ), l'oxyde de chrome ( $Cr_2O_3$ ) et l'alumine ( $Al_2O_3$ ) [19].

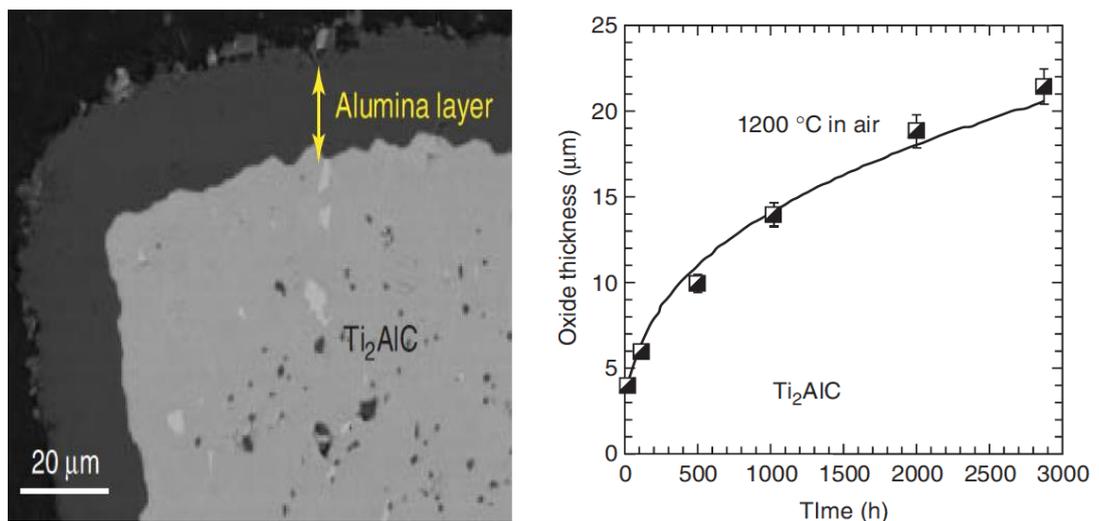
Ainsi les études sur l'oxydation des phases MAX à base de Titane (Ti) ont eu une couche de pure Rutile ( $TiO_2$ ) puis une autre couche interne qui est un mélange de  $TiO_2$  et  $SiO_2$  si on prend le  $Ti_3SiC_2$  comme exemple ces résultats sont obtenus après l'étude faite par Barsoum , El Raghy et Ogbuji en 1997, [22] ont démontré que la résistance à l'oxydation de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  avec 30 % de phase secondaire de carbure de silicium (SiC) est meilleur face à la même phase Max et même pourcentage de l'autre phase secondaire qui est le carbure de titane (TiC)



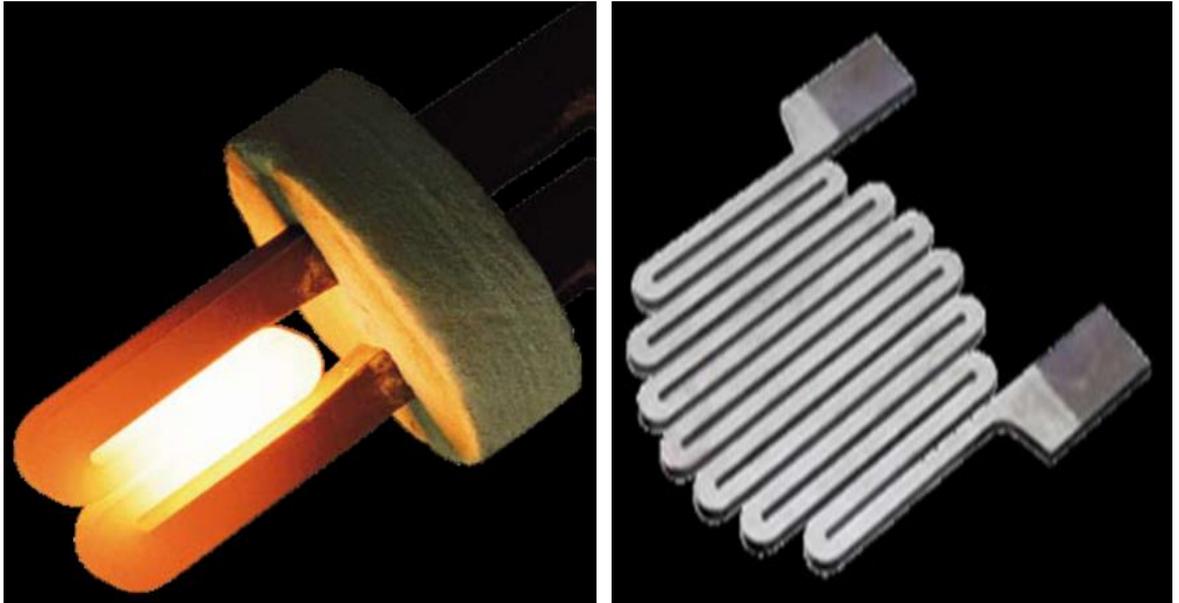
**Figure 1.20 :** Imagerie MEB qui montre la couche d'oxydation des deux phases MAX a)  $Ti_3SiC_2/SiC$  et b)  $Ti_3SiC_2/TiC$  [19].

Cette étude a été confirmée par Zhang et *al.* En 2008 qui a confirmé que la résistance à l'oxydation de la phase Max  $Ti_3SiC_2$  est améliorée avec un pourcentage plus élevé de carbure de silicium (SiC). La figure 1.20 montre une imagerie MEB des deux phases MAX  $Ti_3SiC_2/SiC$  et  $Ti_3SiC_2/TiC$ .

Dans le cas des Phases MAX où A est l'aluminium (Al) comme le  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$  on aura une couche de  $TiO_2$  plus une couche protectrice d'Alumine ( $Al_2O_3$ ), la figure 1.21 représente une imagerie MEB de la phase MAX  $Ti_2AlC$  oxydé à l'air avec une température de  $1350^\circ C$  et un temps de maintien de 2800h. Cette couche augmente avec l'augmentation de la température et le temps de maintien jusqu'à un certain stade pour laquelle la cinétique est plus lente que la parabole (saturation).



**Figure 1.21** : imagerie MEB de la phase MAX  $Ti_2AlC$  oxydé à l'air avec une température de  $1350^\circ C$  et un temps de maintien de 2800h, et l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps de maintien [19]



**Figure 1.22 :** Résistance chauffante réalisé en phase MAX

## 1.4. SYNTHÈSE DES PHASES MAX

Différentes méthodes de synthèses ont été appliquées par les céramistes à fin de mise en œuvre, les différents types de céramiques et les phases MAX ne sont pas exclues de cette règle car plusieurs chercheurs ont essayé de synthétiser différents phases MAX avec différents méthodes de synthèses

### 1.4.1. Le frittage

Contrairement aux polymères et aux métaux qui sont facile à les mettre en œuvre car ils ont un point de fusion, les céramiques sont difficiles à les mettre en œuvre vu leurs caractère réfractaire sauf les verres qui possèdent un point de fusion relativement faible ou l'argile qu'il devient malléable avec l'ajout de l'eau.

Cependant leurs caractères réfractaires et leurs grandes fragilités les céramiques ne sont pas facilement mise en œuvre, donc les céramistes étaient obligés d'exploiter une méthode de synthèse qu'elle est basée sur le frittage des poudres concassées, mélangées puis compressés dans une forme désirée et cuites selon différents procédés afin d'avoir un matériau massif dense (pièce finale). Cette partie va présenter les différentes méthodes de ce procédé.

### Le frittage naturel

Le frittage est un phénomène qui n'est pas encore bien maîtrisé, plusieurs chercheurs essaient de le maîtriser et de le bien optimiser, le défi pour ces chercheurs est d'avoir une densité expérimentale égale à la densité théorique avec un minimum d'énergie fournie, le principe de frittage sans pression est appelé frittage naturel. [23]

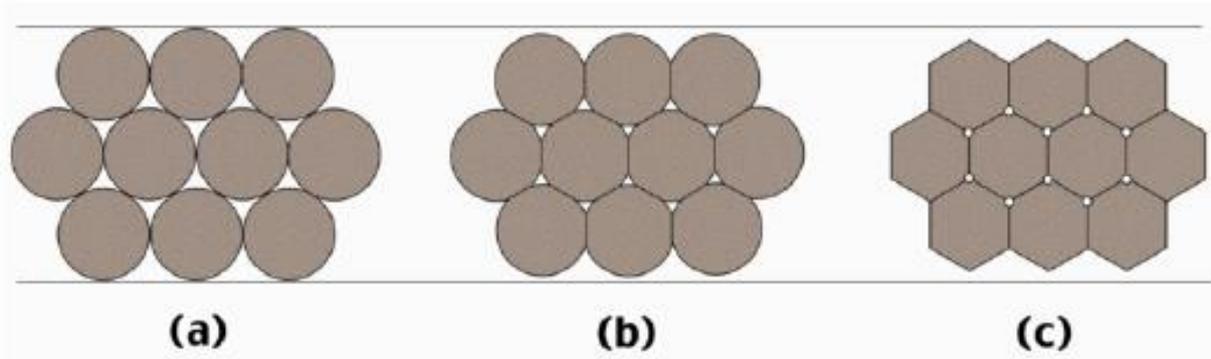
Il existe trois types de frittages :

- **Le frittage en phase solide** : Tous les constituants restent à l'état solide tout au long du frittage, la densification passe par un changement de forme des grains, le transport de matière se produisant principalement par diffusion aux joints de grains. La figure 1.16 représente le principe de frittage en phase solide.
- **Le frittage en phase liquide** : Un liquide visqueux se forme, remplissant plus ou moins complètement les espaces poreux du compact initial. La densification se produit principalement par mise en solution et précipitation du solide, ce qui permet un transport de matière rapide.
- **Le frittage réactif** : Deux ou plusieurs constituants réagissent ensemble lors du frittage, la densification se faisant par précipitation du nouveau composé.

Le principe du frittage est l'utilisation de l'énergie de surface lorsque le matériau est sous forme de poudre afin d'obtenir une structure dense. Deux phénomènes entrent en jeu pour réaliser le frittage :

- Un phénomène d'augmentation de la taille des particules de la poudre préalablement compactée, la taille des grains et des pores augmentent ensemble dans la structure.
- Un phénomène de création et d'extension de joints de grains, suivi d'un grossissement de grains qui permet à la structure de se densifier.

La maîtrise du procédé comme la température et le temps de maintien après compactage à froid est important.



**Figure 1.23** : le principe de frittage en phase solide

#### 1.4.2. Compaction isostatique à chaud CIC (HIP Hot Isostatic Pressure)

La compaction isostatique à chaud (CIC) ou (HIP : Hot Isostatic Pressure) [24] est une technique qui permet de densifier ou de synthétiser des poudres afin d'avoir des pièces massives de taille et de formes plus ou moins complexe avec une microstructure uniforme, cette technique consiste à capsuler ou envelopper une poudre compacté à froid, suivi d'un traitement thermique sous une pression isostatique, cette dernière peut atteindre les 200MPa, et une température de 2000°C, la pression est assuré par l'intermédiaire du gaz inerte (Argon, Azote). Sous la pression et la température la poudre se densifie, contrairement au frittage le HIP permet de synthétiser des pièces massives à basses températures qui limitent ainsi le grossissement des grains.

### M1.4.3.Hot press (HP)

Le pressage à chaud unidirectionnel ( Hot Press HP) peut également être utilisé, après avoir mélangé la poudre est préalablement compacté à froid afin d'avoir un solide plus facile à manipuler puis placé dans un moule fermé par un piston ( presque comme le cas du HIP) la montée en température se fait à une certain vitesse bien définie , la pression est appliquée mécaniquement sur le piston à une vitesse bien définie aussi jusqu'à la valeur choisie, à la fin de la synthèse après avoir atteint le temps de maintien voulu le refroidissement se fait naturellement. [25]

A noté qu'il existe d'autres types de synthèse par dépôt comme le (CVD Chemical Vapour Deposition), (PVD Physical Vapour Deposition) Dépôt par PLD (PLD Pulsed Laser Deposition).

## 1.5. CONCLUSION

En résumant l'étude faite sur les propriétés des phases MAX dans le tableau suivant qui représente une combinaison exceptionnelle entre les propriétés des matériaux métalliques et les céramiques :

Propriétés des matériaux métalliques	Propriétés des céramiques
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Excellents conducteurs électriques et thermiques.</li> <li>• ténacité élevée.</li> <li>• très résistants aux chocs thermiques.</li> <li>• remarquablement usinables.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• résistants à l'oxydation,</li> <li>• Résistant aux acides et aux bases.</li> <li>• Réfractaire à haute température.</li> <li>• Conservation des propriétés mécaniques à haute température.</li> </ul>

**Tableau 1.3.** Comparaison entre les propriétés des métaux et 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. Elles partagent leurs propriétés thermiques, élastiques, chimiques et électriques avec la phase MX correspondante.

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.

<b>2.1. TRAITEMENT THERMOCHIMIQUE</b> .....	51
<b>INTRODUCTION</b> .....	51
2.1.1. La nitruration .....	52
2.1.1.1. Définition de la nitruration .....	52
2.1.1.2. Techniques de nitruration.....	52
2.1.1.2.1. Nitruration liquide .....	53
2.1.1.2.2. Nitruration ionique .....	53
2.1.2. La carbonituration.....	53
2.1.2.1. Principe .....	53
2.1.2.2. Principaux domaines d`utilisation .....	54
2.1.2.3. Procèdes de la carbonituration.....	54
2.1.3. La cémentation .....	54
2.1.3.1. Technique de cémentation .....	55
2.1.3.1.1. Cémentation en caisse .....	55
2.1.3.1.2. Cémentation liquide.....	56
2.1.3.1.3. Cémentation gazeuse.....	56
2.1.4. La Boruration.....	57
2.1.4.1. Définition de la boruration .....	57
2.1.4.2. Les différents procédés de boruration .....	59
2.1.4.2.1. La boruration en milieu gazeux .....	59
2.1.4.2.2. La boruration en milieu liquide.....	60
2.1.4.2.3. La boruration en milieu solide.....	60
<b>2.2. COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE</b> .....	62
2.2.1. Histoire de la Tribologie.....	63
2.2.2. Mécanismes d`usure.....	64
2.2.2.1. Usure abrasive .....	66
2.2.2.2. Usure adhésive .....	70
2.2.2.3. Usure corrosive .....	71
2.2.2.4. Usure par fatigue.....	72
2.2.3. Paramètres du processus d`abrasion .....	72
2.2.4. Tribomètre type "pion sur disque" .....	73
<b>2.3. CONCLUSION</b> .....	80

## CHAPITRE 2

# TRAITEMENT THERMOCHIMIQUE ET COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE

### 2.1. TRAITEMENT THERMOCHIMIQUE

#### INTRODUCTION

Le traitement thermo-chimique est un traitement thermique effectué dans un milieu convenablement choisi pour obtenir une modification de la composition chimique du métal de base, par échange avec ce milieu. Dans le cas de ces traitements, les éléments mis en jeu pour enrichir la couche superficielle du métal sont apportés par des milieux qui peuvent être solides (ciments), liquides (bains de sels), ou gazeux. L'opération de diffusion est suivie ou non, selon la nature des éléments apportés, d'un traitement thermique de durcissement par trempe provoquant la transformation austénite  $\rightarrow$  martensite de la couche enrichie si on prend le cas d'un traitement thermo-chimique sur un acier.

Il existe de nombreux types de traitements thermo-chimiques ayant pour but d'améliorer la résistance des pièces à la fatigue, à l'usure, au frottement, au grippage, à la corrosion... etc, et nous nous contenterons de rappeler, très succinctement, les principes et les principes et les effets métallurgiques de ces traitements particulièrement importants : la cémentation par le carbone, la nitruration, la carbonitruration, la boruration, et la boronitruration etc...

Les éléments diffusants à travers la surface sont soit :

- **Du metalloïde**

Ces éléments sont connus par leur rayon atomique intermédiaire qui leur permet de diffuser soit en mode interstitiel soit en mode substitutionnel. Qui conduisent à la formation de composés chimiques (Carbure, Nitrure, Borures ....) connus par leurs excellentes propriétés mécaniques et surtout leur résistance à

l'usure, comme parmi ces éléments on peut citer le Carbone (C), le bore (B) l'Azote (N) et le Soufre " S ".

- **Des métaux**

Le chrome " Cr «. L'aluminium " Al «, le niobium " Nb " le titane "Ti"..... Etc. qui par leurs diamètres relativement importants, conduisent à la formation de phases intermétalliques et /ou des composés chimiques complexes ayant une bonne résistance aux phénomènes d'usure.

### 2.1.1 La nitruration

#### 2.1.1.1. Définition de la nitruration

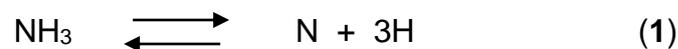
La norme Française NFA 02-010 définit la nitruration comme étant un traitement thermo-chimique auquel est soumis un produit ferreux pour obtenir un enrichissement superficiel en azote.

La nitruration est un traitement de durcissement superficiel par diffusion de l'azote en général sans traitement thermique consécutif.

#### 2.1.1.2. Techniques de nitruration

Ce n'est qu'en 1921 que les recherches d'A.FRY [26] établirent l'existence de différentes combinaisons Fe-N. En particulier, le nitrure Fe<sub>2</sub>N, qui contient 11.10%N, et le nitrure Fe<sub>4</sub>N qui contient 5.90%N et une autre solution solide à 0.5% azote.

Dans ce procédé, l'azote est produit par la décomposition du gaz d'ammoniac qui constitue l'atmosphère nitrurant selon la réaction suivante :



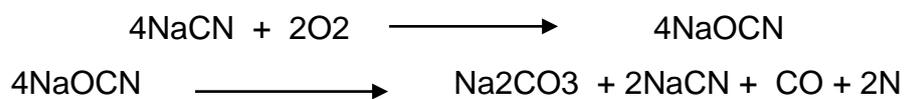
La température usuelle de nitruration est comprise entre 500°C et 550°C ; elle est inférieure à la température de transformation eutectoïde dans les binaires Fe-N qui est de l'ordre de 590°C.

Une partie de l'azote produit diffuse à la surface de l'acier tandis qu'une partie est désorbée pour reconduire à la formation de la molécule N<sub>2</sub>. La diffusion de l'azote dépend de la concentration locale en azote atomique. La nitruration gazeuse

se déroule en général dans un four de type cloche équipé d'un système de convection forcée de l'atmosphère. [28]

#### 2.1.1.2.1. Nitruration liquide

Dans ce type de nitruration, on utilise des bains de sels fondus à 570°C (cyanure alcalin) applicable aux aciers alliés et aux aciers de nitruration alliés [4]. L'apport d'azote est dû à la décomposition des cyanates formées par oxydation des cyanures :



#### 2.1.1.2.2. Nitruration ionique

La nitruration ionique est obtenue dans une décharge lumineuse, c'est-à-dire, l'azote est introduit à partir d'ions d'un plasma obtenu par décharge électrique sous tension de 1100 à 1400 V dans une atmosphère raréfiée contenant un mélange gazeux (N<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>) à faible pression.

Les pièces à traiter sont connectées à l'électrode négative (cathode) et l'anode est constituée par la caisse de l'installation. La décharge lumineuse est établie entre la cathode (pièce) et l'anode, et les ions de gaz, en bombardant la surface de la cathode, la portent à la température de saturation. Le processus est réalisé en deux étapes :

- Nettoyage de la surface par pulvérisation cathodique
- Réalisation directe de la saturation.

### 2.1.2. La carbonitruration

#### 2.1.2.1. Principe

La carbonitruration est un procédé de durcissement superficiel des pièces en acier que l'on chauffe dans une atmosphère (CO + N<sub>2</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), permettant au métal d'absorber simultanément du carbone et de l'azote. Ce procédé est donc un compromis entre la cémentation et la nitruration. Le durcissement provient surtout

de la cémentation par carburation de la couche superficielle des pièces. Le rôle de l'azote est surtout d'abaisser le point de transformation  $A_{c3}$ . C'est pourquoi la température de chauffage lors de la trempe est moins élevée (700 à 850 °C)[5]

#### 2.1.2.2. Principaux domaines d'utilisation

Ce traitement est recommandé pour les pièces soumises aux sollicitations suivantes :

- Fatigue en flexion est en torsion.
- Fatigue superficielle sous charge modérée.
- Usure par abrasion.
- 

#### 2.1.2.3. Procèdes de la carbonitruration

- 1- **La carbonitruration en phase liquide ou cyanuration** : les pièces sont émergées dans des sels fondus à base de cyanures.
- 2- **La carbonitruration en phase gazeuse** : les pièces sont placées dans une atmosphère susceptible de fournir du carbone et de l'azote.

#### 2.1.3. La cémentation

C'est un traitement thermochimique auquel est soumis un produit ferreux porté à l'état austénitique pour obtenir un enrichissement superficiel en carbone, élément qui se trouve alors en solution solide dans l'austénite. Le produit ferreux cémenté subit un durcissement par trempe immédiate ou ultérieure.

Vu que le traitement thermochimique de cémentation est appliqué généralement sur les matériaux ferreux et il n'est jamais appliqué sur les céramiques on va parler dans cette partie sur la cémentation des produit ferreux afin de voir son principe et ses applications.

La surface des pièces est mise en contact avec un milieu susceptible de fournir du carbone libre par une réaction chimique à haute température ; la température de cémentation est choisie supérieure à la température  $A_{c3}$  de l'acier, et généralement comprise entre 900 et 1000°C, parce que la faible solubilité du carbone dans la ferrite implique que le traitement s'effectue dans le domaine austénitique. De plus, on peut ainsi, dans la plupart des cas, effectuer le traitement de durcissement par trempe martensitique directement à partir de la température de cémentation.

Le but de ce double traitement, diffusion et durcissement par trempe, est d'obtenir à la surface de l'acier une couche de 0,3 à 2 mm d'épaisseur à haute teneur en carbone (généralement comprise entre 0,60 et 0,90%), ayant une structure essentiellement martensitique de grande dureté (pouvant atteindre 700 à 900 HV en surface), présentant des contraintes résiduelles de compression élevées, capable de résister à des sollicitations mécaniques sévères, et reposant sur un cœur ayant une dureté nettement moins élevée (inférieure ou égale à 400 HV environ) et présentant de bonnes caractéristiques de ténacité. Il vise aussi à l'obtention de pièces ne nécessitant pas ou peu de finition. Nous verrons les différents paramètres métallurgiques sur lesquels il faut jouer obtenir ces résultats.

### 2.1.3.1. Technique de cémentation

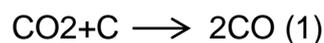
Les agents de carburation peuvent être solides, liquides ou gazeux.

#### 2.1.3.1.1. Cémentation en caisse

Les pièces sont disposées dans une caisse, contact avec un ciment solide, l'ensemble étant ensuite placé dans un four à la température de cémentation.

Le ciment se décompose selon les réactions suivantes :

Le charbon donne de l'oxyde de carbone avec l'oxygène qui loge entre les grains du ciment :

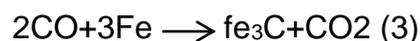


De cette formule on a formation du CO.

Le carbonate de Baryum donne de l'oxyde de baryum et du gaz carbonique :



La forme de l'oxyde de carbone CO, et suite par pénétration dans le métal, d'où le contact du fer, résulte la formation de carbure de fer ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), qui consiste les caractéristiques des aciers :



Le gaz carbonique qui résulte de l'équation (3) est transformée en oxyde de carbure par le charbon ; équation (1), et ainsi la cémentation peut continuer, jusqu'à sa fin avec le temps.

### 2.1.3.1.2. Cémentation liquide

Les céments liquides sont à base de cyanures ou de ferrocyanures fondus. Les pièces sont immergées dans le bain de sel fondu à la température choisie pour la réaction chimique et la diffusion. La cémentation en bain de sel permet un chauffage homogène et une action chimique régulière ; sa mise en œuvre est simple et son coût d'investissement est faible, mais les sels de cyanure utilisés ont des effets polluants.

### 2.1.3.1.3. Cémentation gazeuse

La cémentation gazeuse est la plus employée. Elle se fait industriellement à partir d'atmosphères obtenues par instillation et décomposition à chaud de liquides organiques tels que méthanol, éthanol utilisés purs ou dilués, ou par combustion d'hydrocarbures, atmosphères qui sont caractérisées par leur potentiel carbone. Le potentiel carbone d'une atmosphère est la teneur en carbone à la surface d'un échantillon de fer pur en équilibre avec le milieu de cémentation considéré, dans les conditions retenues. Il y a carburation si, initialement, l'activité du carbone dans le métal est inférieure au potentiel carbone de l'atmosphère. Dans le cas inverse, il y a décarburation du métal. Quand ces deux variables sont égales, le système est à l'équilibre et n'évolue pas.

Les gaz tels que l'oxyde de carbone et le méthane réagissent à chaud à la surface de l'acier, de telle sorte que le carbone libre libéré s'insère dans le réseau cubique à faces centrées du fer ; ils donnent avec l'austénite des équilibres réversibles :



Définis en fonction de la pression, de la température, de la composition gazeuse comme d'ailleurs aussi la cémentation en caisse, il peut y avoir dans la partie très superficielle (jusqu'à 20 à 30  $\mu\text{m}$ ) de la couche enrichie, une oxydation du manganèse, du chrome et du silicium présents dans l'acier. Par suite de la diminution de la trempabilité qui en résulte, il peut y avoir formation au cours e la

trempe de constituants autres que la martensite, ce qui, joint à la présence des particules d'oxyde, peut abaisser notablement la résistance à la fatigue.

#### 2.1.4. Boruration

##### 2.1.4.1. Définition de la boruration

La boruration est un traitement thermochimique de surface qui consiste à introduire des atomes de bore à travers la surface des pièces traitées, le bore introduit à la surface réagit avec le matériau de base pour former des borures ayant d'excellentes propriétés mécaniques.

Le traitement de boruration peut être appliqué à une grande variété de matériaux (matériaux ferreux, matériaux non ferreux ...) pour réaliser des couches de borures très dure avec ces matériaux.

Le bore qui diffuse à travers la surface des matériaux traités peut être apporté par une réaction chimique ou électrochimique entre un milieu très riche en bore et la surface du matériau à borer.

Le milieu qui représente la source de bore peut être gazeux, liquide ou solide (poudre, pâte).

Ces différentes méthodes de boruration ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherches, et chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients parmi les matériaux les plus utilisées pour le traitement de boruration, on trouve les aciers, qui par leur coût raisonnable peuvent présenter le double avantage d'avoir un matériau de base bon marché avec d'excellentes propriétés de surface. [27]

<b>Substrat</b>	<b>Phases présentes</b>	<b>Valeurs de microdureté Vickers</b>
Fer	FeB	1900-2100
	Fe <sub>2</sub> B	1800-2000
Cobalt	CoB	1850
	Co <sub>2</sub> B	1500-1600
Nickel	Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub>	1600
	Ni <sub>2</sub> B	1500
	Ni <sub>3</sub> B	900
Molybdène	Mo <sub>2</sub> B	1660
	MoB <sub>2</sub>	2400-2700
Titane	TiB	2500
	TiB <sub>2</sub>	3370
Tungstène	W <sub>2</sub> B	2700
	WB	2700
	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2700
Niobium	Nb <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	2600-3000
	NbB <sub>4</sub>	2600-3000
Tantale	Ta <sub>2</sub> B	3200-3500
	TaB <sub>2</sub>	2500

**Tableau 2.1** : Phases présentes et les duretés des borures de certains métaux de transition [28]

## 2.1.4.2. Les différents procédés de boruration

### 2.1.4.2.1. La boruration en milieu gazeux

La boruration en milieu gazeux s'effectue par la décomposition ou la dissociation thermique des composés les plus utilisées dans ce précédés sont le diborane( $B_2H_6$ ), les halogénures de bore ( $BF_3$ ,  $BCl_3$ ,  $BBr_3$  .....) et les composés organiques du bore ( $(CH_3)_3B$ ,  $(C_2H_5)_3B$  ....).

Les composés utilisés dans ce procédé sont les suivants :

#### **a) Le diborane ( $B_2H_6$ )**

Le mélange de diborane –hydrogène ( $B_2H_6-H_2$ ) permet d'obtenir des couches de borure de qualité satisfaisante. En raison de la toxicité et de l'inflammabilité du diborane, ce procédé est moins utilisé dans l'industrie.

#### **b) Composés organiques à base du bore**

Les composés les plus utilisés sont le triméthyl de bore ( $(CH_3)_3B$ ) et le triéthyl de bore

( $(C_2H_5)_3B$ ). Ces composés sont très riches en carbone, leur utilisation provoque couramment la cémentation des aciers traités, ce qui conduit à des couches borurées de qualité réduite.

#### **c) Les halogénures du bore ( $BF_3$ , $BCl_3$ ou $BBr_3$ )**

La boruration avec les halogénures du bore s'accompagne d'une corrosion importante des surfaces des pièces traitées. Ce qui engendre des couches borurées moins compactes et présentant des porosités.[28]

Les composés gazeux de bore n'ont pas connu de grand succès à l'échelle industrielle à cause des certains problèmes :

- Le diborane est un produit toxique et inflammable.
- Les halogénures de bore conduisent à une corrosion importante de l'acier traite ce qui conduit à des couche de borures non compactes
- La teneur élevée en carbone des composés organiques de bore conduit une carburation des aciers traités, ce qui diminue la qualité des couches de borures obtenues.

#### 2.1.4.2.2. La boruration en milieu liquide

Dans un milieu liquide, la libération de bore qui se dirige vers la surface de la pièce traitée nécessite la réduction chimique du composé porteur de bore. Cette réduction peut s'effectuer soit par voie électrochimique sous une tension appliquée, soit par voie chimique par l'addition d'un agent réducteur au milieu de boruration

Les sels utilisés dans les traitements de boruration avec ou sans électrolyse ont été décrit par plusieurs chercheurs [30] et conduisent généralement à des couches bourrées très épaisses d'une bonne qualité.

Toutefois, il faut signaler que ces bains présentent des difficultés de nettoyage de la pièce traitée après boruration

#### 2.1.4.2.3. La boruration en milieu solide

- Technique de pâtes

Ces techniques et surtout utilisé pour la boruration partielle et pour la boruration de grosses pièces qui sont difficiles à traiter par la technique des poudres. Les pièces à bourrer sont couvertes de pâte de boruration puis chauffés par induction ou par effet Joule ou enfournés des fours conventionnels.

Dans le cas d'une boruration partielle, les zones à ne pas bourrer sont protégées par les dépôts électrolytiques de cuivre ou autres produits qui empêchent la diffusion du bore et ralentie la corrosion à haute température.

Les pâtes de boruration se composent de deux constituants :

1-Un constituant solide contenant une source riche en bore (carbure de bore, Ferro bore, bore amorphe), un activateur (cryolite ou fluor borates) et un diluant inerte (alumine ou carbure de silicium).

2-Un liant liquide de nature organique (méthyle, cellulose ou nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle). [29]

- Technique des poudres

En raison de sa simplicité et de la propreté des pièces qu'elle produit, la boruration dans des poudres est la technique la plus utilisée actuellement dans la plupart des pays industrialisés. Cette technique consiste à emballer les pièces à traiter dans [des fours à moufles. Les poudres de boruration ayant généralement

une mauvaise conductibilité thermique des temps relativement importants doivent être considérés pour l'homogénéisation de la température [29]

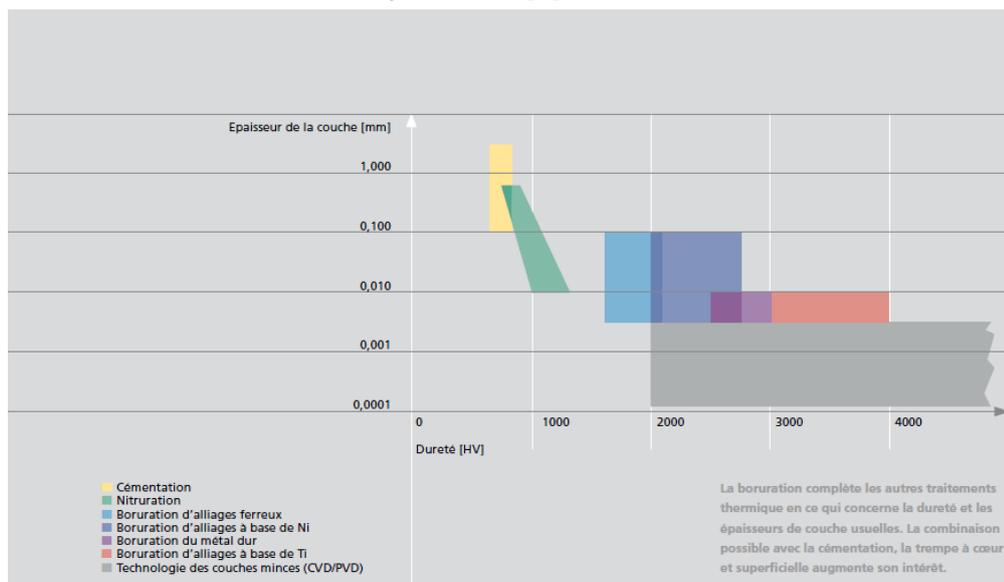
Les mélanges de poudres de compositions chimiques ci-dessous sont les plus utilisés à l'échelle industrielle [28] :

- 5% B<sub>4</sub>C, 90%SiC, 5%NaBF<sub>4</sub>
- 5% B<sub>4</sub>C, 90%SiC, 5%KBF<sub>4</sub>
- 50% B<sub>4</sub>C, 45%SiC, 5%KBF<sub>4</sub>
- 85% B<sub>4</sub>C, 15%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- 95% B<sub>4</sub>C, 5%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- 84%B<sub>4</sub>C, 16%Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

- Les propriétés des couches de borure

Valeurs de duretés élevées :

- Alliages ferreux 1600 à 2100 HV.
- Alliages à base nickel 2800 HV.
- Titane jusqu'à 4000 HV.
- Adhérence optimale.
- Faible tendance à la soudure à froid.
- Coefficients de dilatation comparables pour tous les alliages ferreux.
- Bonne résistance à la température. [6]



**Figure 2.1** Relation entre l'épaisseur de la couche et la dureté pour des différents traitements thermochimiques.

## 2.2. COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE

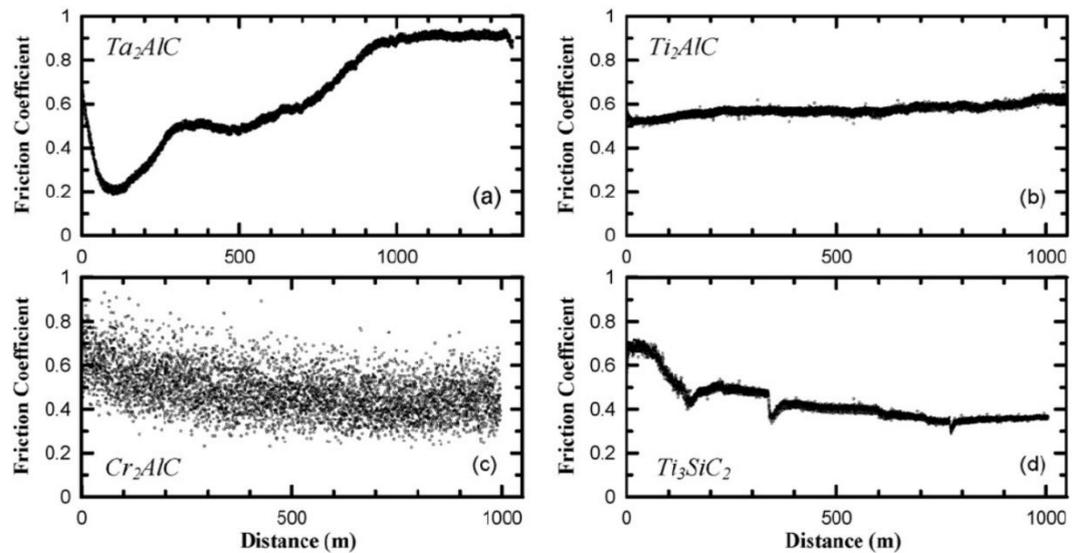
Les études disponibles jusqu'à aujourd'hui se basent sur le comportement tribologique des phases MAX concernant essentiellement le frottement sec des phases MAX. De nombreux résultats ont été rapportés par différents chercheurs :

Myhra et al, Crossley et al, 1999 [31] ont mesuré de faibles mesures de coefficient de frottement sur le  $Ti_3SiC_2$  de  $\mu = 0.002$  et  $\mu = 0.005$  à une force normale entre 1000 nN et 20000 nN sur les plans basaux en utilisant un microscope à force latérale,

Barsoum et al, ont mesuré un coefficient de frottement assez élevé d'une valeur de  $\mu = 0.8$  pour le  $Ti_3SiC_2$  en utilisant une bille en acier avec une charge de 5N [32]. Ces essais ont été faits sur le  $Ti_3SiC_2$  FG.

Zhang et al en 2002, [article Zhang 2002] a trouvé le coefficient de frottement du  $Ti_3SiC_2$  contre une bille en diamant après l'essai de pion sur plat une valeur entre 1.16 et 1.49.

Gupta et Barsoum en 2007 [33] ont fait des essais de pion sur disque à haute température (550°C) en utilisant un pion en  $Al_2O_3$  sur différents MAX phases la figure.2.2, représente le coefficient de frottement des différents phases MAX en fonction de la distance parcouru, ils ont trouvé que le coefficient de frottement a une valeur d'environ de  $\mu = 0.6$  pour le  $Ti_2AlC$  et  $\mu = 0.36$  pour la phase MAX  $Ti_3SiC_2$ , le tableau 2.2 représente les valeurs du coefficient de frottement des phases MAX à haute température après essai du pion sur disque avec une bille en Alumine  $Al_2O_3$ .



**Figure.2.2.** La variation du coefficient de frottement en fonction de la distance des différentes phases MAX.

Phases MAX	$\mu_s$
Ta2AlC	$0.92 \pm 0.01$
Ti2AlC	$0.62 \pm 0.01$
Cr2AlC	$0.44 \pm 0.09$
Ti3SiC2	$0.36 \pm 0.01$

**Tableau.2.2** les valeurs du coefficient de frottement des phases MAX à haute température après essai pion sur disque, la bille en Alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2.2.1. Histoire de la Tribologie

Le nom tribologie, créé en 1966, vient du Grec "τριβειν" Tribein : frotter, et "λογος" logos : parole, étude ou science ; ainsi la tribologie est l'étude ou la science, du frottement. Plus généralement la tribologie regroupe l'étude de la lubrification, du frottement et de l'usure des éléments de machine.

Il faut tout d'abord remarquer que le frottement ne présente pas que des aspects négatifs, ainsi la tenue de route d'une automobile dépend directement du frottement entre les pneumatiques et la route. De même sans l'existence du frottement, l'homme serait incapable de marcher. Enfin, si l'homme a appris à

maîtriser le feu, il y a plus de 100000 ans, c'est en faisant frotter un morceau de bois dur à l'intérieur d'un morceau de bois tendre.

Cependant, dès la construction des premiers mécanismes, l'homme a cherché à supprimer l'usure et à diminuer le frottement pour réduire les efforts. Pour préciser l'ampleur du problème on peut citer le cas des automobiles actuelles pour lesquelles plus du quart de la puissance indiquée du moteur est perdue en frottement dans le moteur et dans la transmission.

### 2.2.2. Mécanismes d'usure

L'usure est un ensemble complexe de phénomènes, amenant une émission de débris avec perte de masse, de côtes, de forme, et s'accompagnant de transformations physiques et chimiques des surfaces. L'usure est généralement combattue à cause de ses effets négatifs, mais elle présente aussi des aspects favorables. L'affûtage d'un outil, la finition d'une surface par rectification, l'écriture de la craie sur le tableau ou du crayon sur le papier sont des exemples d'usures abrasives utiles. [34]

Dans les premiers instants du frottement, ce sont les écrans superficiels qui subissent l'ensemble des mécanismes inhérents au frottement (effets thermiques, mécaniques ou chimiques). Ensuite, ces mécanismes se relaient ou s'interpénètrent en fonction des multiples conditions présentes.

En général, une pièce subit tout au long de sa vie 3 étapes d'usure :

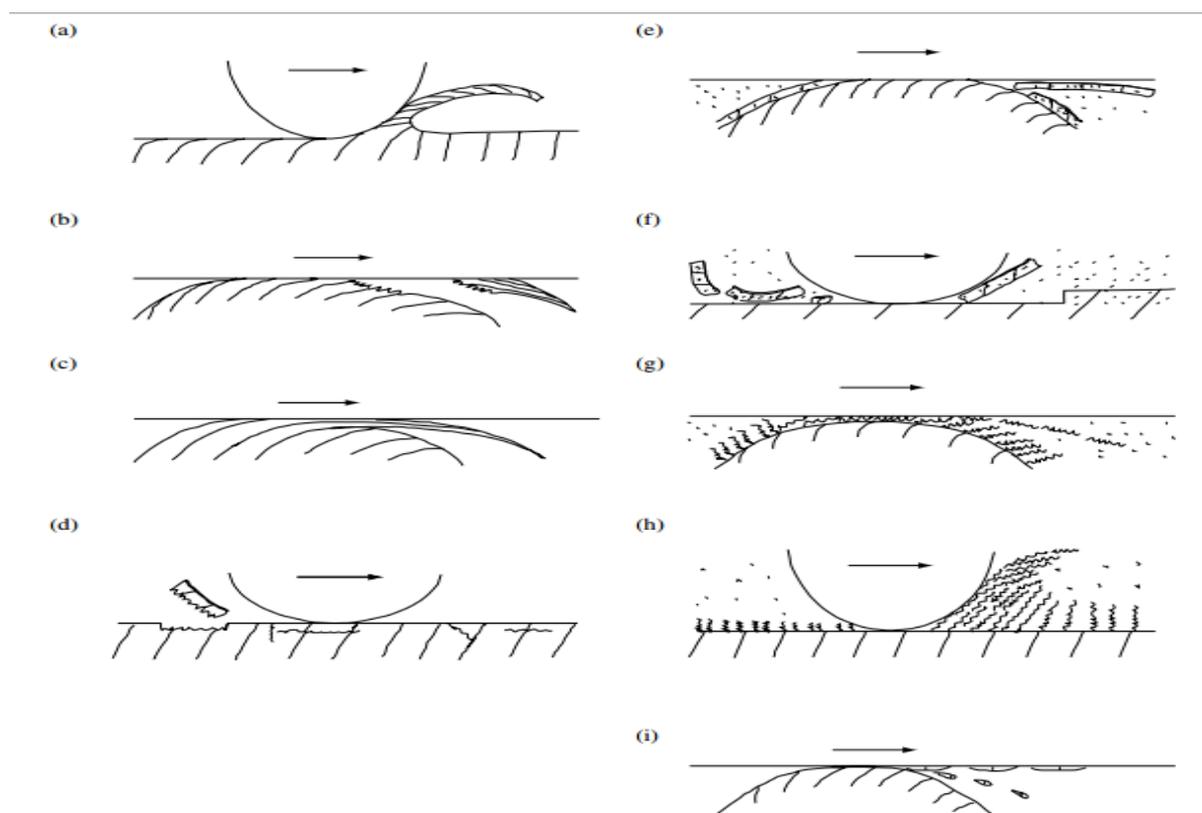
- Rodage : usure rapide avec une vitesse d'usure régulièrement décroissante.
- Marche normale : durée de vie (usure faible et constante).
- Vieillesse et mort : vitesse d'usure croissante. [34]

L'usure dite mécanique décrit celle gouvernée par un processus de déformation et de fissuration. Le processus de déformation joue un rôle dominant dans les matériaux ductiles, par contre c'est la fissuration qui domine les matériaux fragiles.

L'usure chimique décrit l'usure qui est majoritairement dominée par le taux de croissance des réactions chimiques accélérées mécaniquement par la friction.

Ainsi que l'usure thermique c'est celle qui est dominé par une fusion causé par la génération de la chaleur lors de la friction, l'usure diffusive est un terme utilisé aussi pour décrire l'usure thermique à haute température. [35]

Les trois descriptions de l'usure mentionné décrivent brièvement la caractérisation des mécanismes d'usure, cependant elles ne sont pas suffisant pour introduire les modes d'usure pour la prédiction du taux d'usure, les paragraphes qui suivent montre les différents mécanismes possibles dans un système tribologique.



**Figure 2.3.** Schéma représentatif des modes d'usure: (a) Usure abrasive par microcoupe d'une surface ductile; (b) usure adhesive; (c) Flux d'usure accumulé par un flux de cisaillement plastique; (d) Usure par fatigue via l'initiation de fissure et propagation; (e) l'usure corrosive fracture des tribo-films ductiles (f) Usure corrosive par délamination des tribo-films fragiles; (g) Usure corrosive par accumulation d'un flux plastique de cisaillement des tribo-films ductiles; (h) usure corrosive par écrasement des tribo-films; and (i) Usure par fusion via une fusion locale et transfert ou diffusion. [35]

### 2.2.2.1. Usure abrasive

L'usure abrasive est définie comme étant l'usure par déplacement de matière [36] elle est généralement engendrée soit par des particules préexistantes (matériaux granulaires), soit par des débris écrouis (ou protubérances) emprisonnés à l'interface du contact. [37] On différenciera le labourage (déplacement de matière et formation de bourrelets), prédominant pour les matériaux ductiles, de la coupe (enlèvement de matière), particulièrement repérée pour des matériaux fragiles. [34] On distingue ainsi suivant l'application, différents types de configuration, de sollicitation et de milieu. [37]

Les contacts réels sont généralement complexes. Selon la configuration mécanique on distingue :

- l'abrasion à deux corps,
- l'abrasion à trois corps fermés,
- l'abrasion à trois corps ouverts. [37]

Cette forme d'usure se manifeste par des polissages, des griffures, des micro-labourages, des arrachements de particules. Le micro-labourage (ou micro-usinage) se manifeste par des rayures à la surface du matériau le plus tendre sans arrachement de matière mais provoquant sur les bords du sillon une déformation plastique. Le plus souvent pour lutter contre l'usure abrasive, on cherche à durcir les matériaux (au moins leur surface). [38]

Les surfaces endommagées par abrasion présentent des sillons de profondeur variable, parallèles au déplacement. L'usure est assez constante au cours du temps, le volume des débris croît linéairement avec la charge appliquée et la distance parcourue.

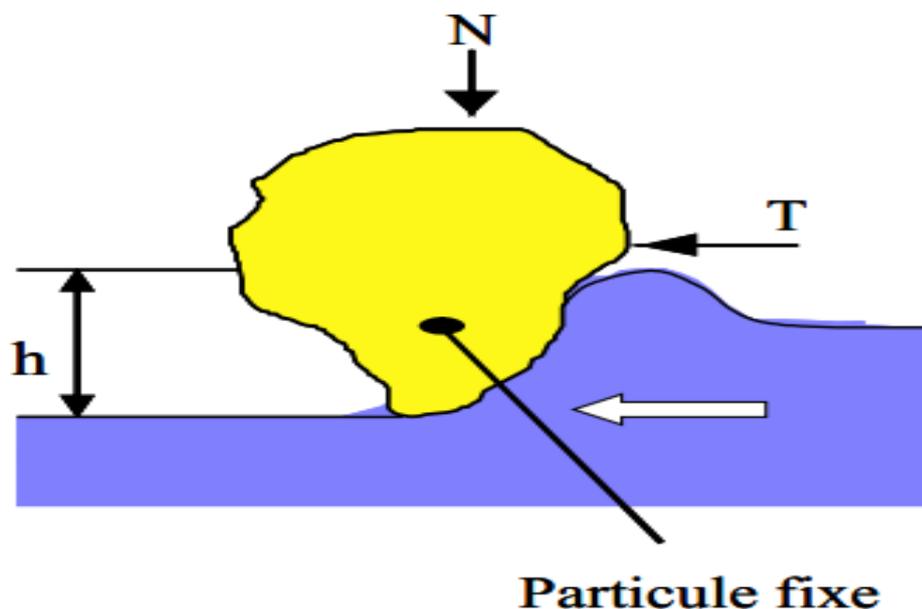
La perte de matière dépend à la fois du matériau usé et de l'antagoniste, et l'aspect des sillons fournit de précieuses indications :

- S'ils sont brillants et très peu profonds, les aspérités de la pièce antagoniste ont raclé les couches d'oxydes,
- S'ils sont isolés, et brusquement interrompus, des particules dures introduites entre les surfaces sont plus ou moins incrustées,

- S'ils sont interrompus et rayent la pièce dure, des particules abrasives sont enchâssées dans la pièce tendre,
- S'ils sont interrompus et marquent la pièce tendre, la pièce antagoniste plus dure est trop rugueuse.

Ainsi que la ductilité et la dureté des matériaux en contact, d'autres paramètres jouent un rôle et l'abrasion est un processus dans lequel interviennent la géométrie des pièces en contact, la topographie de leurs surfaces (hauteur et forme des rugosités), les caractéristiques mécaniques et métallurgiques des matériaux (fragilité, élasticité, plasticité.), les caractéristiques physico – chimiques résultant de l'environnement.

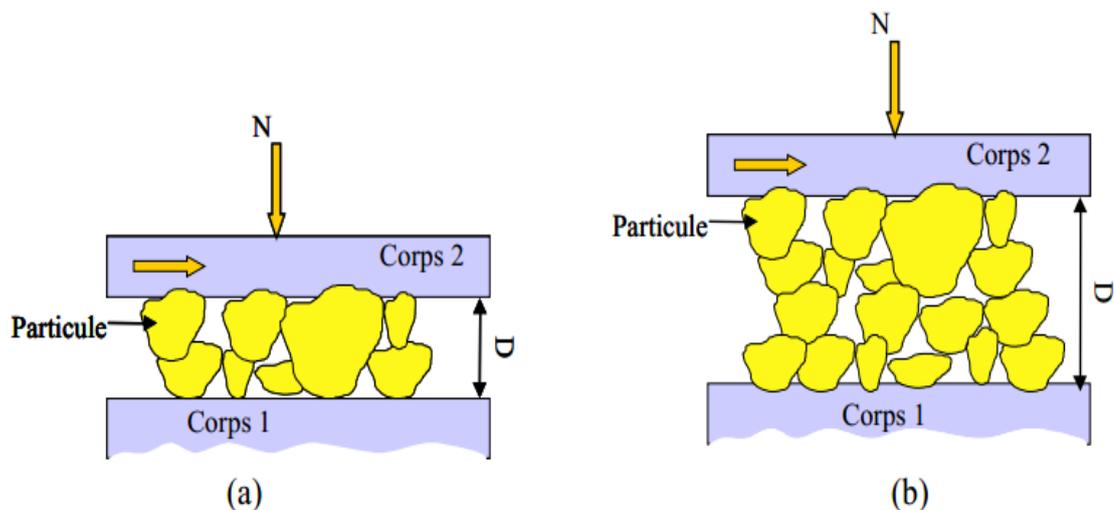
L'usure abrasive à deux corps figure.2.4 est un processus d'usure par déplacement et/ou enlèvement de matière de la surface frottante d'une pièce mécanique sous l'action d'aspérités dures fixes. Une aspérité de la surface la plus dure raye la surface la plus tendre. [37]



**Figure 2.4.** Usure abrasive a deux corps

L'usure abrasive à trois corps fermée est générée lorsqu'on frotte deux surfaces avec interposition d'abrasifs libres Figure.2.5. Dans les configurations d'abrasion à trois corps, il faut distinguer deux cas :

- la distance entre les surfaces est du même ordre de grandeur que la dimension des grains abrasifs ( $D \leq D_{\max \text{ grain}}$ ),
- la distance entre les surfaces est supérieure à la dimension des grains ( $D > D_{\max \text{ grain}}$ ).



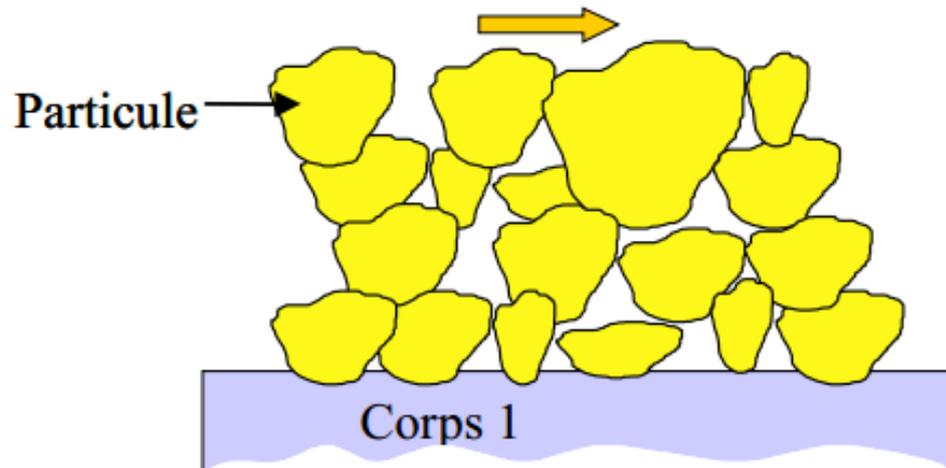
**Figure.2.5.** Usure abrasive à trois corps fermée

Dans le premier cas  $D \leq D_{\max \text{ grain}}$ , les deux surfaces sont également exposées à l'abrasion et le comportement de chaque surface réagit sur l'autre. L'incrustation de particules dures dans une surface tendre ou leur imbrication dans une surface dure écaillée peut transformer le processus en une abrasion à deux corps. Le phénomène de broyage peut être aussi observé avec ses effets secondaires sur la sollicitation : élimination des arêtes vives, ou au contraire, formation de nouvelles arêtes actives selon la sollicitation et le mode de fragmentation du grain. Dans cette configuration les deux surfaces subissent immédiatement les chocs éventuels qui peuvent les détériorer de façon importante si le granulat est dur et peu fragile.

Dans le second cas où ( $D > D_{\max \text{ grain}}$ ), les propriétés mécaniques d'une surface n'ont plus d'incidence directe sur l'autre, l'abrasion ne peut être localisée

que sur une seule des surfaces. Le comportement rhéologique du corps à l'interface devient alors prépondérant.

Dans le cas de l'abrasion à trois corps, si une seule surface intervient dans le processus de frottement, on parle d'usure abrasive à trois corps ouverte Figure.2.6. Ce type de configuration est souvent rencontré dans le cas de matériaux granulaires en contact avec un solide. [37]



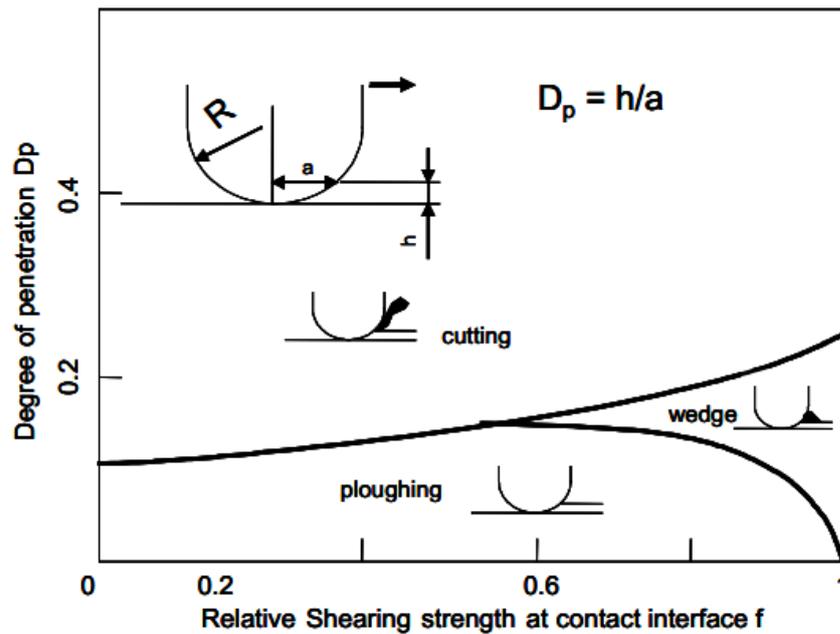
**Figure.2.6.** Usure abrasive à trois corps ouverts

La Figure.2.7 montre qu'on a trois mécanismes d'usure :

- Coupe (cutting) : caractérisée par un enlèvement de matière. Elle se produit pour des valeurs de degré de pénétration assez élevées. Pour des valeurs supérieures à 0.3, le mécanisme de coupe se manifeste quelle que soit la contrainte de cisaillement relative à l'interface.

- Formation des bourrelets (wedge) : ce mécanisme ne peut se produire que pour une contrainte de cisaillement relative à l'interface supérieure à 0.5 et un degré de pénétration inférieur à 0.3.

- Labourage (ploughing) : ce mécanisme se manifeste pour des faibles degrés de pénétration (inférieur à 0.2) par contre il peut se produire à n'importe quelle valeur de la contrainte de cisaillement relative à l'interface. [37]



**Figure.2.7.** Modes d'usure pour les métaux

#### 2.2.2.2. Usure adhésive

L'usure adhésive fait appel à des notions de physico-chimie. Il y a formation de liaisons (intermoléculaires, interatomiques) à l'interface. On parle d'usure douce lorsqu'on a cisaillement de ces liaisons. L'usure sévère (aussi appelée « grippage ») apparaît lorsqu'il y a un arrachement de matière de l'une des surfaces. D'où la formation d'un « film de transfert », collée à la surface antagoniste. [34] Le transfert de débris d'un des deux antagonistes vers l'autre soit par un mécanisme d'origine purement mécanique, soit suite à une réaction physico-chimique. Pour le transfert mécanique, plusieurs hypothèses ont été développées.

Les micro-aspérités présentes dans le contact peuvent conduire à la diminution des zones en contact et générer aux jonctions des énergies très élevées qui peuvent favoriser les réactions physicochimiques (micro-soudage des aspérités en contact).

Lors du frottement, il existe entre les matériaux antagonistes une multitude de micro-contacts qui supportent l'ensemble de la charge normale. En effet, dans ces régions, une constriction des lignes de forces engendre des concentrations de contraintes et l'augmentation de la température (températures flashes). L'évolution

de ces aspérités dépend des conditions de sollicitations et de l'environnement. Un équilibre est atteint dès que l'adhérence des films de transfert est supérieure à la force de frottement. Sinon, les contraintes de cisaillement générées provoquent la rupture à l'interface surface/film transféré et forme des débris. Ces derniers peuvent être progressivement évacués du contact en laissant une surface très réactive siège d'un nouveau processus de dégradation. Si les débris restent piégés dans le contact, les aires réelles de contact s'accroissent et assurent un rôle de portance (effet de séparation des antagonistes, les débris supportent les pressions, l'usure et le coefficient de frottement sont moindres). [38]

#### 2.2.2.3. Usure corrosive (ou tribochimique)

L'endommagement est ici dominé par des réactions chimiques, et les produits de corrosion sont enlevés par action mécanique. Il y a formation de films interfaciaux compactés. [34]

En effet c'est un système à trois composantes, où interviennent la réactivité chimique entre les surfaces, la réactivité chimique avec le milieu environnant et la réactivité physico-chimique avec les débris. Ce type de dégradation résulte d'une seule ou de plusieurs réactions chimiques sous l'effet d'agent corrosif (environnement, lubrifiant) et des contraintes mécaniques pendant le frottement. Suivant l'état structural superficiel, il se crée des oxydes réactionnels dépendant de l'environnement. Suite au frottement entre les surfaces, la rupture des aspérités qui s'oxydent, forme des débris en général très stables et très durs. Ces derniers jouent alors un rôle abrasif et viennent dégrader les surfaces antagonistes et donc entretenir l'usure. Par contre, il est possible de rencontrer une configuration moins agressive par la formation de films d'oxydes adhérents à la surface d'un des antagonistes et suffisamment résistants au cisaillement pour jouer un rôle protecteur. [38]

#### 2.2.2.4. Usure par fatigue

L'endommagement des surfaces par fatigue de contact se manifeste lorsque les couches superficielles sont soumises à des contraintes répétées ou alternées qui conduisent à l'amorçage des fissures. Ces sollicitations peuvent être d'origine mécanique ou thermique. Les dégradations apparaissent sous forme des piqûres, fissures, écaillage et s'accompagnent des modifications structurales. [36] Les fissures se propagent vers la surface et il y a détachement de « grosses » particules dont la taille peut atteindre le millimètre. [38]

On parlera particulièrement d'égrènement lorsqu'il y a formation de trous correspondant à la microstructure initiale des matériaux. Il y a « déchaussement » au niveau des joints de grains d'un métal par exemple. On parle de délamination lorsque les déformations plastiques répétées des premiers corps conduisent à des fissures en sous-surface, parallèles à la surface. Il y a propagation des fissures le long du plan de cisaillement maximum. [34]

#### 2.2.3. Paramètres du processus d'abrasion

Les acteurs des processus d'abrasion sont essentiellement :

- **le corps abrasif** : l'usure abrasive dépend fortement de la dureté, de la géométrie, de la résistance à l'usure et du mode de fragmentation des abrasifs. En effet, la dureté est importante puisqu'elle détermine l'aptitude physique du grain à rayer un matériau plus tendre. En revanche, la forme du grain a une influence évidente sur son agressivité en combinaison avec sa dureté. Mais également sa résistance à la rupture qui pourra favoriser l'arrondissement du grain ou au contraire la création de nouvelles arêtes vives selon le mode de fragmentation,

- **l'environnement** : l'environnement comprend essentiellement l'humidité et la corrosivité du milieu. Les effets de l'humidité sont négligeables dès que la vitesse d'usure est importante et concerne un volume du matériau supérieur à celui qui est susceptible d'être modifié par une oxydation ou un échauffement superficiel. En revanche, si l'intensité de l'usure est faible (abrasion sous faibles charges ou avec des grains fins ou sphériques), les propriétés du milieu et de la couche superficielle sont très influentes, En milieu chimiquement très agressif, la corrosion peut se

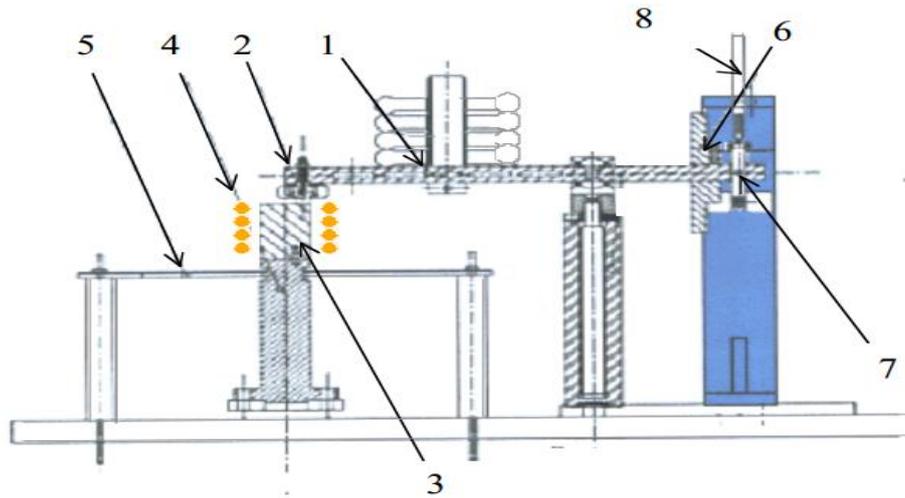
superposer à l'abrasion, dont les effets de coupe sont susceptibles de détruire la couche passive éventuelle, la vitesse d'usure dépend alors de la rapidité de passivation du métal dans le milieu et de l'intensité d'abrasion.

- **la température** : la température peut influencer la résistance à l'usure abrasive et suivant ses effets une diminution ou augmentation de la résistance. Une température élevée favorisera l'oxydation ou la corrosion, dans certains cas une couche d'oxyde bien adhérente au métal de base peut le protéger de l'abrasion. Un certain nombre d'aciers réfractaires montrent une bonne résistance combinée à l'abrasion corrosion et leur domaine d'utilisation en température. [37]

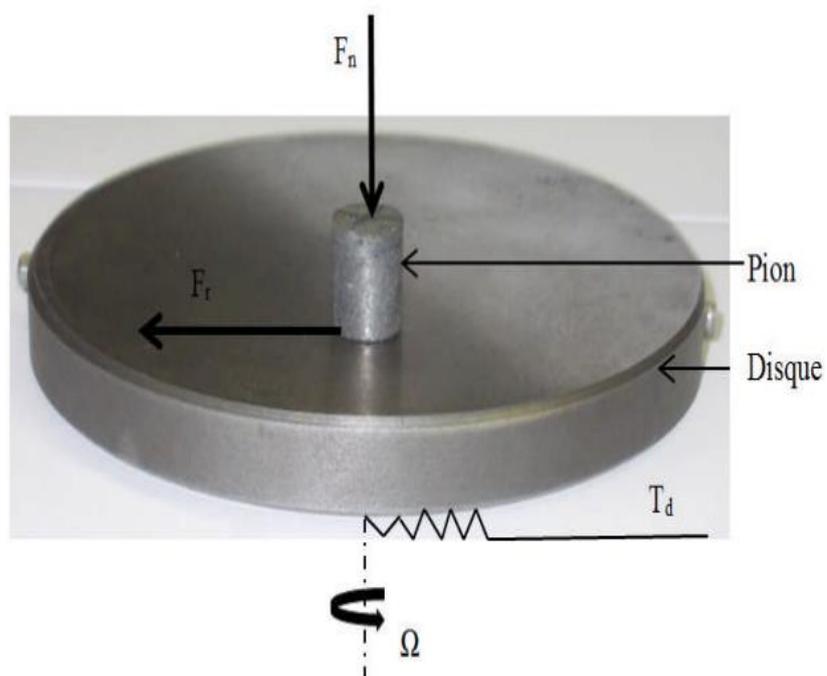
#### 2.2.4. Tribomètre type "pion sur disque"

C'est un essai qui consiste à stimuler un système tribologique, en mettant les surfaces des deux antagonistes en contact, se frottant l'une à l'autre. Le disque tourne à une vitesse de rotation  $\omega$ , en appliquant une charge normale  $F_N$  sur le pion qui est fixe. De là on peut déterminer le coefficient du frottement  $\mu$  qui est la (force normale / force tangentielle), le taux d'usure WR "Wear rate", par une mesure gravimétrique.

La mise en charge s'effectue par gravité sur la partie supérieure du tribomètre, à l'extérieur du dispositif, grâce à un bras de levier muni d'un contrepoids pour équilibrer le poids de l'arbre. Une vérification directe de la valeur de la charge normale est menée avec un capteur de force de tension-compression positionné directement entre le pion et le disque au moyen d'un montage adapté. La composante tangentielle de l'effort pion - disque est mesurée par un capteur de force, les températures du disque sont mesurées par un thermocouple monté au centre sur la face inférieure du disque, figure.2.8. La position du pion par rapport au repère fixe lié au bâti est mesurée par l'intermédiaire d'un capteur. A partir des valeurs de la force de frottement, du rayon moyen de la piste de frottement du disque et la valeur de la force normale appliquée sur le pion, on peut obtenir l'évolution temporelle du coefficient de frottement.



- |                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| <i>1 - Mise en charge du bras</i> | <i>6 - Equilibrage du bras</i>                        |
| <i>2 - Pion</i>                   | <i>7 - Capteur pour mesure d'effort tangentiel</i>    |
| <i>3 - Disque</i>                 | <i>8 - Capteur de déplacement pour mesure d'usure</i> |
| <i>4 - Système inductif</i>       |   |
| <i>5 - Ecran thermique</i>        |   |



**Figure.2.8.** Couple pion sur disque

Les paramètres influant sur l'usure pion sur disque :

- La charge normale
- La vitesse de glissement
- L'humidité
- Température

Dans le domaine industriel, les qualités exigées d'un système tribologique serait un coefficient de frottement et un taux d'usure faible, La structure stratifiée des phases Max suggère que ces derniers peuvent être des excellents lubrifiants solides. Cependant leurs propriétés anisotropiques exigent une étude approfondie sur le comportement tribologiques de ces matériaux, **Myhra et al** [31] ont reportés que le coefficient de frottement  $\mu$  des plans de bases a été remarquablement inférieurs au  $\mu$  des plans non basique d'un échantillon en  $Ti_3SiC_2$ , pour cela le comportement tribologique des phases MAX ne donne pas toujours des résultats prédictibles.

Il est présenté dans les paragraphes qui suivent, l'influence des paramètres de l'essai abrasif sur le comportement en usure des phases MAX.

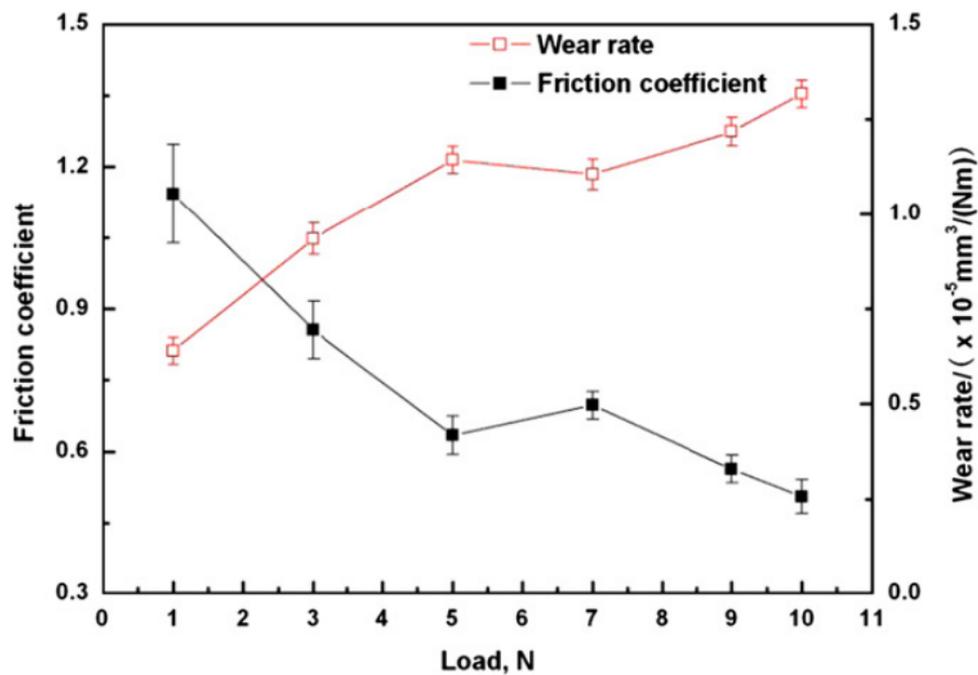
- **Influence de la charge normale**

**Sun et al.** [39] ont reporté que pour le  $Ti_3SiC_2$  contre un pion en acier GCr15 le coefficient de frottement été insensible à la charge normale appliqué sur le pion, par contre **A souchet et al.** [40] ont élargis le nombre de facteurs influençant sur le comportement tribologique des  $Ti_3SiC_2$ , citons : la taille des grains, nature du pion et la force normale appliqué. Depuis plusieurs recherches, ont ..... sur la force normale appliquée.

**Sarkar et al.** [41] ont fait varier la force normale de 1-10 N, en utilisant la méthode pion sur disque sur le  $Ti_3SiC_2$ , le coefficient de friction a augmenté de 0.55 à 0.6 en augmentant le charge de 1 à 6 N, en diminuant à 0.5 entre 6N-10N, qu'ils l'ont lié aux différents mécanismes d'usure qui ont pris lieu, **Huang et al.** [42] ont étudié l'effet de la charge (0.1 – 0.8 Mpa) ils ont conclus que le coefficient de frottement ainsi que le taux d'usure été dépendant à la présence d'un film d'oxides de Titane, Si, et Fe. En augmentant la charge à une vitesse de 20-40 m/s, la formation des films d'oxides augmentaient. Un résultat semblable a été trouvé par **C. Hu et al.** [43] en variant la charge normale de 2.5, 5, et 10N.

**X.Shi et al.** [44] ont reporté que le coefficient de frottement diminuait en augmentant la charge d'un échantillon  $Ti_3SiC_2$  Wt% of 99.5 de pureté et des tribofilms ont été formé à la surface. Les observations EDS et FESEM ont montré que

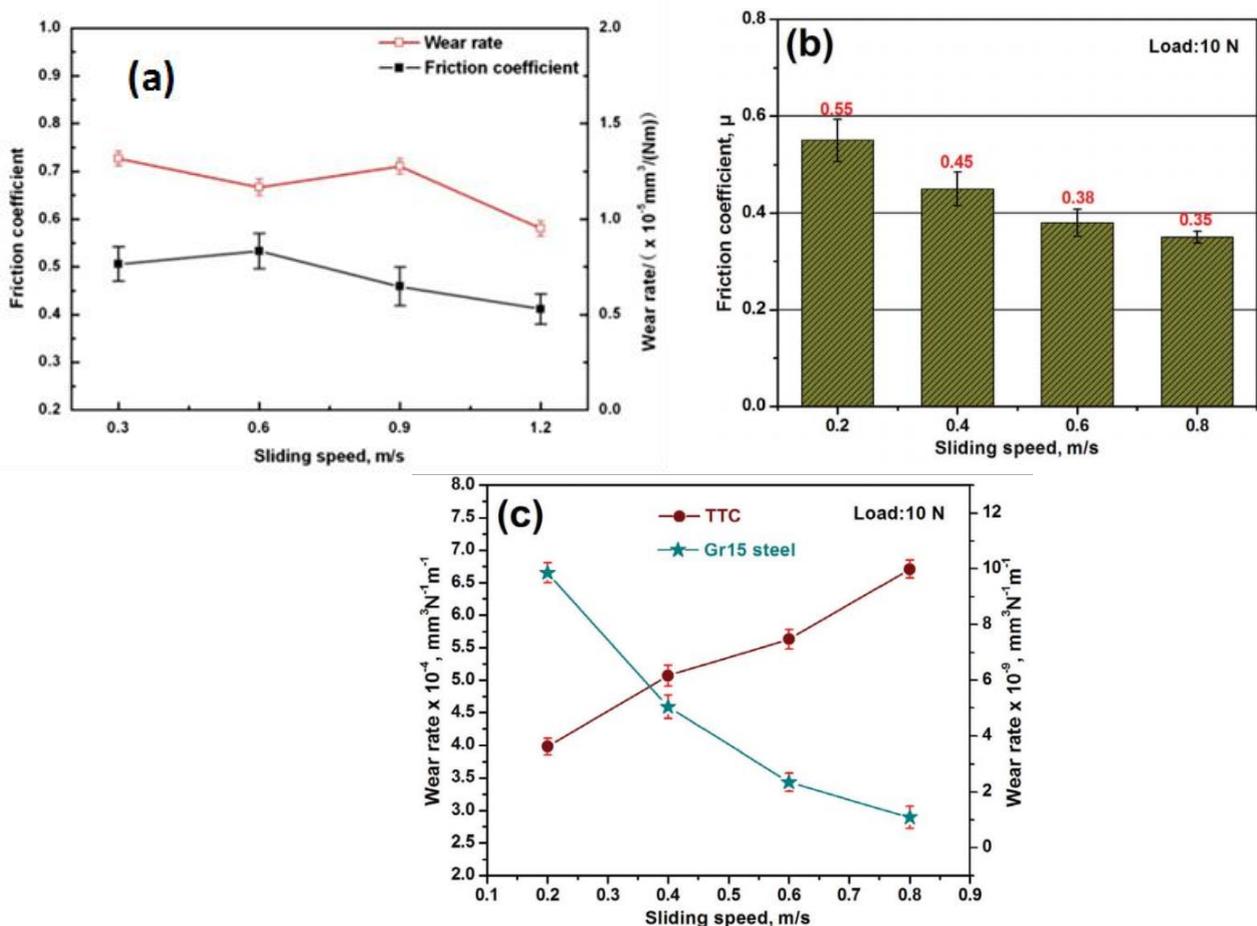
la chaleur générée lors de la friction ont causé l'oxydation, les débris formés ont causés le changement du mode d'usure de l'abrasion à deux corps à l'abrasion à trois corps, ces débris fines et équi-axes ont été fracturés et compactés en agissant comme des particules antifriction qui ont causé la diminution du coefficient de frottement. Dans une autre étude **X.Shi et al.** [45], avec un composite de 10% WT  $Ti_3SiC_2/TiAl$  matrice, l'augmentation de la charge normale diminuait le  $\mu$  et augmentait le WR's. Le même résultat a été observé par **Xu et al. 2014** [46] sur des échantillons d'un composite  $Ti_3SiC_2/TiAl$ , en augmentant la charge, différentes fluctuations du  $\mu$  et du WR's ont été enregistré, ce dernier augmentait en augmentant la charge N.



**Figure.2.9.** L'influence de la charge normale sur le CoF et le WR's [45]

- **Influence de la vitesse de glissement**

**Huang et al.** [42] ont étudié l'effet de la vitesse de glissement sur le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  en la variant de 5 m/s à 60 m/s, ils ont reporté que le coefficient de frottement a diminué et le taux d'usure a augmenté en augmentant la vitesse de 5 à 60 m/s. **X. Shi et al.** [44] ont fait varier la vitesse sur un  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  ils ont montré que le coefficient de friction et le taux d'usure diminuait en augmentant la vitesse de glissement. La plus faible valeur de  $\mu$  été de 0.41 et le taux d'usure été de  $9.5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$  à une vitesse de 1.2 m/s. le mécanisme d'usure a changé du microcutting et délamination pour une vitesse entre 0.3-0.6 m/s, au mécanisme déformation plastique pour la vitesse 0.9 m/s, et pour 1.2 m/s le mécanisme a changé en usure par fatigue. Les figures suivantes montrent les résultats obtenus par **Xu et al.** [46] sur un échantillon  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiAl}$ , en variant les vitesses de rotations.



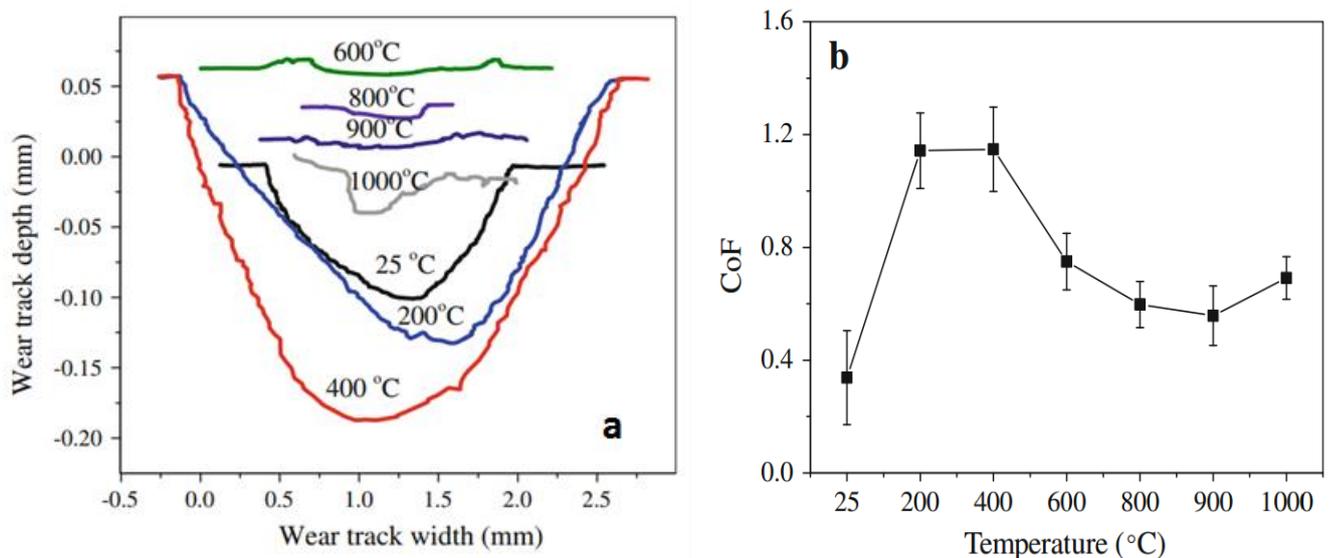
**Figure.2.10.** Influence de la vitesse de glissement sur le WR's et le CoF  $\mu$ .

(a) X. Shi et al. [45] (b et c) Xu et al. [46]

- **Influence de la température**

**S.REN et al.** [47] ont examiné le comportement tribologique du  $Ti_3SiC_2$  en variant la température, et la nature de l'antagoniste, (Ni-Cr et Ni-Cr-Ti). Ils ont conclu que le coefficient de friction a atteint son maximum à la température de  $500^\circ C$ , en diminuant à  $600^\circ C$ , et le taux d'usure, à  $T=200^\circ C$ , à augmenter par rapport à la température l'ambiante, pour diminuer ensuite à  $600^\circ C$ , contre le Ni-Cr. Contre le Ni-Cr-Ti le comportement tribologique a changé, le coefficient de friction et le taux d'usure ont diminués en augmentant la température, de l'ambient à  $600^\circ C$ . La présence d'oxydes à la surface des échantillons usés à haute température à améliorer les performances tribologiques du  $Ti_3SiC_2$ , qui ont causé le changement du mode d'usure. Ces oxydes ont été cités aussi par **S.Gupta et al.** [33] d'une étude tribologique à différentes températures de plusieurs phases MAX contre une surface en Nickel, les propriétés lubriques du tribo-film est responsable au faible  $\mu$  et au grand WR's à une température égale à  $550^\circ C$ , contrairement à la température ambiante ou l'usure été caractérisé par l'abrasion à trois corps.

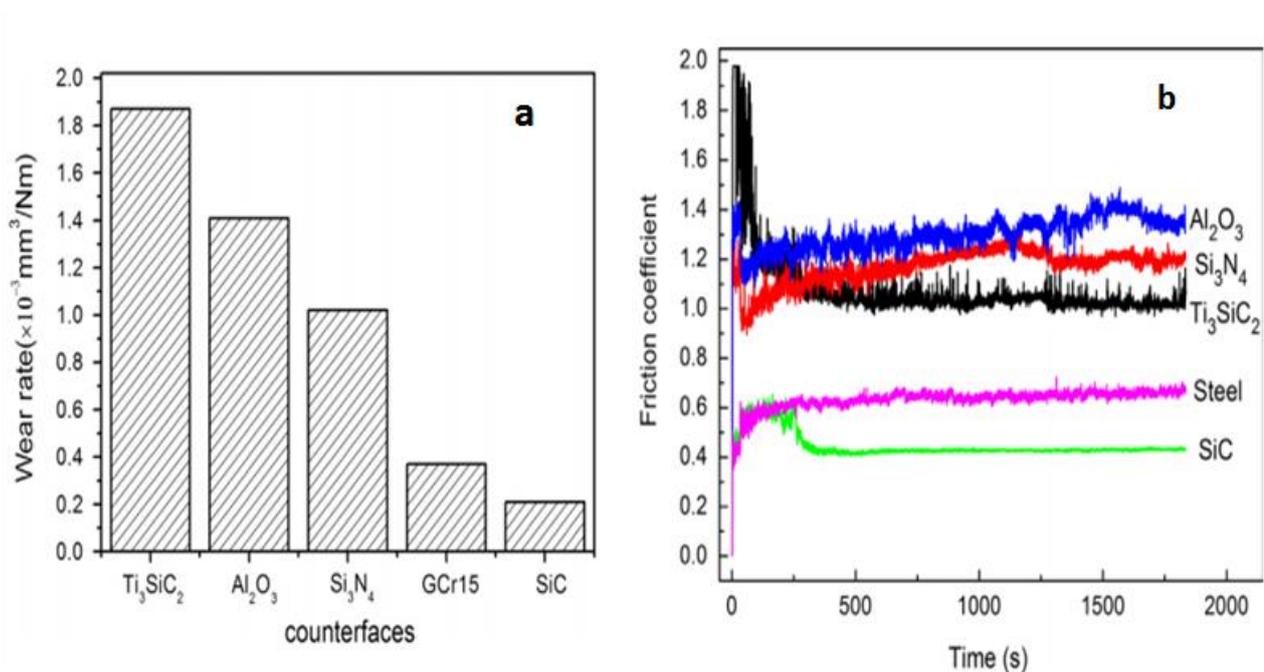
**Jiqiang Ma et al.** [48] ont investis sur un échantillon en  $Ti_3AlC_2$  à l'ambient et à haute température, le comportement tribologique de ce matériau a été fortement dépendant de la température, le mécanisme d'usure variait d'un mécanisme à un autre selon plusieurs facteurs, la figure.2.11 montre les résultats qu'ils ont obtenu :



**Figure.2.11.** L'influence de la température sur a) le taux d'usure WR's, b) le coefficient de frottement du  $Ti_3AlC_2$

- **Influence de la nature de l'antagoniste**

**Zhu et al. [49]** ont joué sur la modification de la nature des surfaces, quatre configurations ont été choisies, le  $Ti_3SiC_2$  contre (lui-même,  $SiC$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ ) comme montre la figure.2.12 ont reporté que lors de son frottement contre le  $SiC$  le coefficient de frottement a été le plus faible, en enregistrant deux périodes, des faibles fluctuations dans la période stable ont été consignées, due à la déformation plastique durant le processus, qui a diminué la rigidité. Un film d'oxydes de  $TiO_2$  et  $SiO_2$  sur la surface usée du  $Ti_3SiC_2$  a causé la diminution du coefficient de frottement  $\mu$  et le taux d'usure  $WR's$ . **Ma et al. 2 [50]** ont reporté que la plus faible valeur de  $\mu$  a été attribué pour l'interface  $Ti_3AlC_2/SiC$  ainsi que le plus faible  $WR's$  été pour le  $Ti_3AlC_2/AISI52100$ .



**Figure.2.12.** Influence de la nature de la contre-face sur le a) taux d'usure  
b) coefficient de friction

## 2.3. CONCLUSION

ce travail se propose d'apporter des éléments pour la compréhension du comportement tribologique en frottement, mais le petit nombre de recherche sur le comportement tribologique sur les phases MAX donnent quelques résultats prometteurs sur le  $Ti_3SiC_2$  vu que cette phase est la phase la plus étudié vu que ce matériaux est l'un des premiers à avoir pu synthétiser avec une grande pureté et une densité proche a la valeur théorique par HIP, mais les résultats sont loin d'être satisfaisantes dans le domaine industrielle donc la boruration est une bonne alternative afin d'améliorer le comportement tribologique de ces phases MAX.

<b>INTRODUCTION</b> .....	82
<b>3.1. SYNTHÈSE DES PHASES MAX Ti<sub>2</sub>AlC</b> .....	84
3.1.1. Poudres utilisées .....	85
3.1.2. Pesée de la poudre .....	86
3.1.3. Mélange de la poudre.....	86
3.1.4 Compactage à froid .....	87
3.1.5. Pompage de l'échantillon .....	88
3.1.6. Préparation de l'échantillon pour le HIP .....	89
3.1.7. Hot Isostatic Pressure (HIP) .....	89
<b>3.2. CALCUL DE POROSITÉ PAR POUSSÉE D'ARCHIMÈDE</b> .....	93
<b>3.3. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE</b> .....	96
3.3.1. Caractérisation par Diffraction des Rayons X.....	96
3.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	100
3.3.2.1. Les électrons secondaires (SEI).....	101
3.3.2.2. Les électrons rétrodiffusés .....	102
3.3.2.3. Les Rayons X (photons X).....	103
3.3.3. Nano Indentation .....	105
<b>3.4. TRAITEMENT DE BORURATION DES PHASES MAX</b> .....	114
<b>3.5. COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE (ESSAI PION SUR DISQUE)</b> .....	116

## CHAPITRE 3

### PARTIE EXPERIMENTALE

#### INTRODUCTION

Contrairement aux métaux et aux polymères qui fondent, les céramique sont généralement difficile de les mettre en forme à cause de leurs caractères réfractaires, ils sont dure et fragiles donc pour les mettre en forme on procède une technique qui s'appelle le Frittage ce dernier consiste à utiliser des poudres mélangées puis pressées sous la forme désirée puis cuites sous différents procédés jusqu'à l'obtention d'une pièce finale, notant qu'il existe plusieurs type de Frittage.

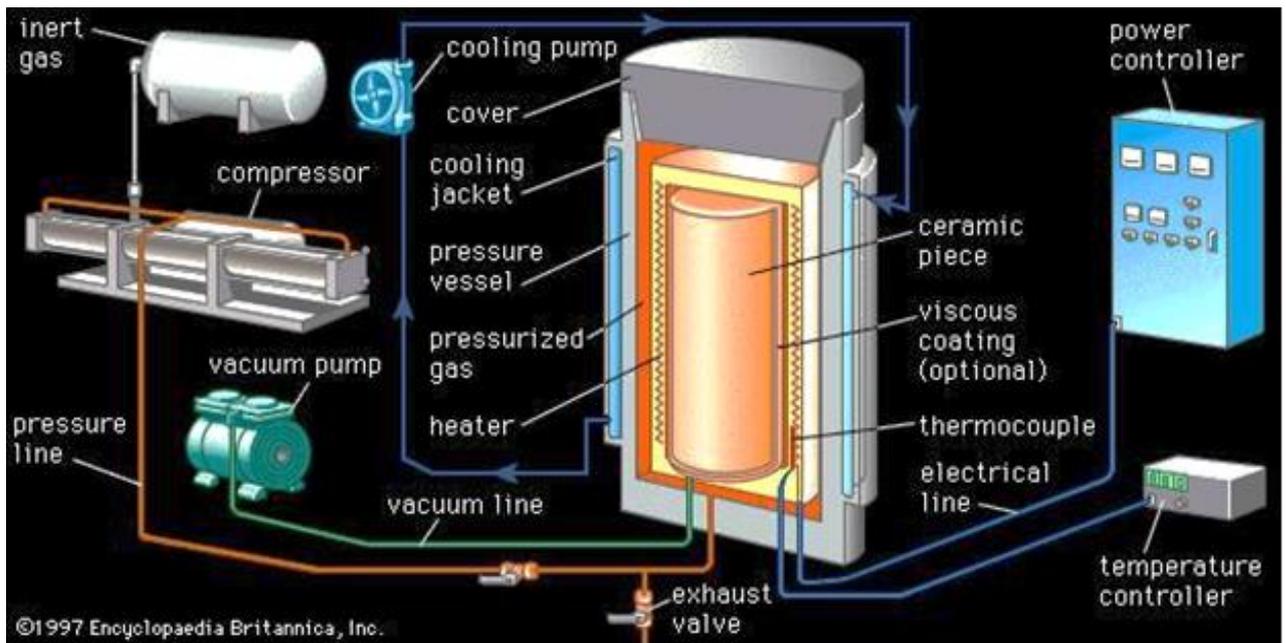
Selon le travail qu'on a réalisé plusieurs techniques expérimentales ont été faites sur des échantillons de la phase MAX  $Ti_2AlC$  fourni par le professeur M.Barsoum (Departement of Materials Science and Engineering Université de Philadelphia USA) élaborés par HIP, afin de faire une étude microstructurale de cette dernière puis faire le traitement thermochimique (Boruration) et de faire une étude microstructurale sur la couche obtenue et voir son comportement tribologique par l'essai du pion sur disque.

Aussi au cours de mon séjour à l'institut Pprime Université de Poitiers on a commencé par la synthèse des échantillons denses de phase MAX ( $Ti_2AlC$ ) par le procédé HIP (Hot Isostatic Pressing). Après, on a essayé d'optimiser les paramètres opératoires afin d'avoir une meilleure pureté et densité presque égale aux valeurs théoriques, et pour la détermination des phases MAX obtenues après la synthèse on a utilisé plusieurs techniques expérimentales. On a commencé par la diffraction des rayons X "DRX", et on a utilisé EVA software pour le traitement des données de DRX. Par contre, pour confirmer les résultats obtenus en diffraction des rayons X DRX on a fait l'observation microscopique à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB équipé d'un EDXS pour faire les analyses chimiques des phases obtenues.

Les échantillons reçus de la part du professeur M.W.Barsoum (Département of Materials Science and Engineering Université de Philadelphie USA) ont été élaborés par le procédé HIP (Hot Isostatic Pressure) à une température de frittage de 1300°C avec l'application d'une pression isostatique de 40MPa et un temps de maintien de 6h, l'échantillon massif avait un diamètre de 20mm et une hauteur de 12mm,

### 3.1. SYNTHÈSE DE LA PHASE MAX $Ti_2AlC$

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 des phases MAX, la poudre initiale est constituée d'un mélange des différentes poudres des éléments de départ (par exemple Ti, Al et C ou bien Ti, Al et TiC), dans les proportions stœchiométriques du matériau final. Ces poudres sont mélangées pendant quelques heures à l'aide de billes en acier dans un mélangeur rotatif (Turbula). Le mélange est ensuite mis 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 la poudre initial. Cette poche est placée dans l'enceinte de la presse isostatique, et le tout est entouré de verre broyé (billes de verre) .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 atteint (aux alentours de  $900\text{ C}^\circ$  pour  $Ti_2AlC$  ) , le gaz d'argon est introduit dans la chambre , jusqu'à une pression d'environ 50MPa. La montée en température est ensuite poursuivi jusqu'à la température finale (autour de  $1500\text{C}^\circ$  pour le  $Ti_2AlC$ . Le système est maintenu à cette température pendant un certain temps, .une fois le système refroidi, les échantillons sont extraits du bloc de verre formé.



**Fig.3.1** Système de pressage isostatique à chaud HIP

### 3.1.1. Poudres utilisées

Dans cette partie de recherche on a utilisé les poudres suivantes : Titane (Ti), Aluminium (Al) et Carbure de Titane (TiC).

Les caractéristiques de ces poudres sont présentées dans le tableau 3.1

Poudre	Granulométrie ( $\mu\text{m}$ )	Pureté (%)	Fournisseur
Titane (Ti)	55-75	99.5	Alfa Aesar
Aluminium	45-80	99.5	Alfa Aesar
Carbure de Titane (TiC)	2	99.5	Alfa Aesar

**Tableau.3.1.** caractéristique des poudres utilisées pour l'élaboration de la phase MAX  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ .

### 3.1.2. Pesée de la poudre

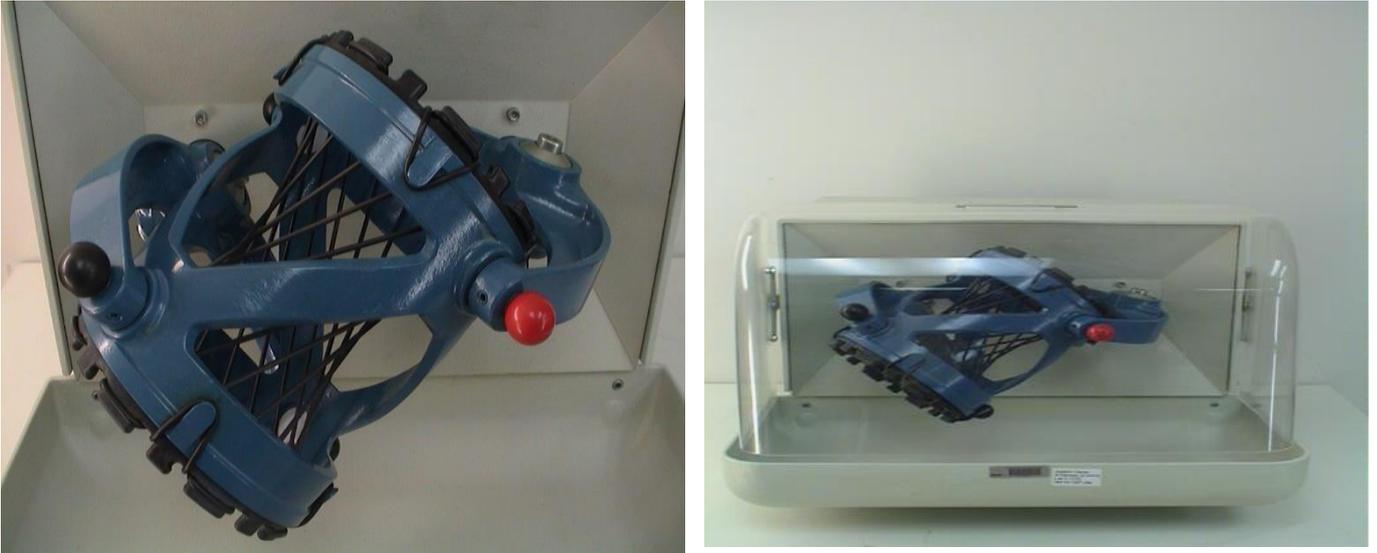
Afin d'avoir la stœchiométrie désirée on a fait la pesée de la poudre à l'aide d'une balance de précision ( $10^{-4}$ ) de type (Ohaus Analytical Plus Ap250d, Suisse).  
Figure.3.2.



**Figure.3.2.** Balance de précision utilisée pour la pesée des poudres

### 3.1.3. Mélange de la poudre

Afin d'avoir un mélange homogène, on pèse les poudres afin d'avoir la stichométrie désirée, ce mélange de poudre est mis dans une machine qui s'appelle TURBULA de type (WAB, T2F, Basel, Suisse) pendant 2h, cette dernière à le rôle d'homogénéiser le mélange des poudres (figure.3.3).



**Figure.3.3.** Turbula pour faire homogénéisation des poudres

#### 3.1.4. Compactage à froid

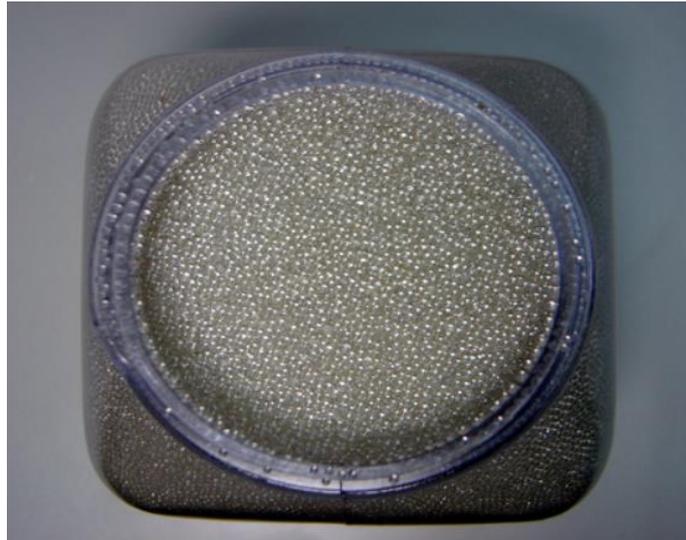
Après la pesée la poudre est mise dans une matrice pour le compactage uniaxiale à froid en utilisant une presse hydraulique de type (KS Tools T.30). En appliquant une pression entre 150 Bar et 200 Bar en mettant une masse de 4g de poudre dans la matrice de compactage (Figure.3.4) afin d'avoir des échantillons qui ont une dimension de 11 mm de diamètre et 10 mm de hauteur avec une fourchette de 1mm. L'échantillon compacté à une densité égale à 80% de la densité théorique.



**Figure 3.4 a)** matrice utilisée pour le compactage, **b)** presse hydraulique uniaxiale

### 3.1.5. Pompage de l'échantillon

Pour avoir un vide presque parfait on met l'échantillon dans un pyrex en mettant en dessous et en dessus de l'échantillon des billes de verre qui ont une dimension de 0.75mm de diamètre, ( Figure 3.5) , puis le verrier s'en charge de soudé le tube de pyrex avec un dispositif en verre afin de pouvoir monter l'ensemble sur une pompe à vide primaire pendant 24h.



**Figure 3.5** les billes de verre  $\phi = 075 \text{ mm}$

Après le pompage le tube de pyrex est scellé figure.3.6, l'utilisation d'un tube en pyrex permet d'appliquer la pression de gaz isostatique à l'échantillon compacté à froid lorsque la température est supérieure à la température de transition vitreuse, la douceur du récipient en verre permet ainsi de transmettre la pression isostatique sur la poudre compacté.



**Figure.3.6** Echantillon après la mise sous vide

#### 3.1.6. Préparation de l'échantillon pour le HIP

Après le pompage tout le système est scellé et enveloppé dans une feuille en graphite aspergé par une aérosol de nitrure de bore (BN) et placé dans un conteneur en graphite qui est aspergé aussi avec du nitrure de bore (BN), l'utilisation du (BN) est pour but d'évité que l'échantillon se colle sur les parois du conteneur en graphite.

#### 3.1.7. Hot Isostatic Pressure (HIP)

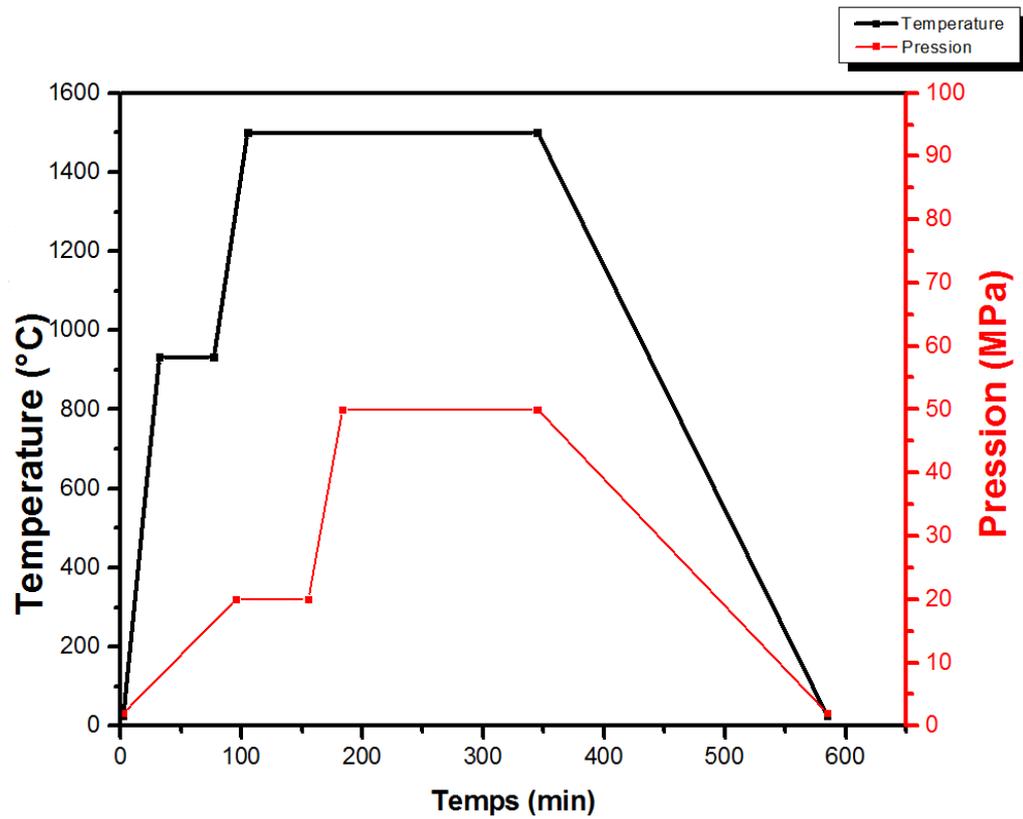
L'ensemble de l'échantillon encapsulé dans le tube en pyrex est mis dans le creuset en graphite qui est placé ensuite dans l'enceinte du four HIP (Figure.3.7) où il est soumis à une action de température et de pression par un gaz inerte, qui peut être de l'Argon ou de l'Azote, et le terme isostatique veut dire que la pression appliquée sur l'échantillon est dans toutes les directions (Selon les trois directions de l'espace).

- Le four utilisé au niveau de l'institut Pprime peut atteindre une température de 2000°C et une pression de 1800 Bar.
- La température est assurée par un résistor en graphite, alimenté par un courant maximal de 140A.

- Un compresseur assure la pression dans l'enceinte par l'injection du gaz d'Argon comprimé.
- Le tube est placé dans un four à une température telle que le pyrex s'écoule, sans pour autant fondre (il se ramolli). Le vide à l'intérieur du tube le fait se rétracter.
- Une poche de pyrex enveloppe alors parfaitement le volume de poudre initial.
- L'étanchéité est assurée par des joints conçus pour haute pression.
- Le refroidissement du système est géré par l'eau qui s'écoule sous forme de serpent.
- 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 933°C), le gaz d'Argon est introduit dans la chambre, jusqu'à la pression désirée.
- La montée en température est ensuite poursuivie jusqu'à la température finale, (même chose pour la pression).
- Le système est maintenu à cette température pour le temps désiré. Le système est contrôlé par un automate qui assure le bon déroulement des opérations, et en cas d'une défaillance ou une erreur de manipulation le système indique la nature de l'erreur en allumant un feu rouge indiquant la nature de l'erreur, et dans le cas de danger l'automate s'arrête immédiatement.



**Figure.3.7** HIP utilisé pour l'élaboration



**Figure.3.8** La température et la pression appliquée pour la synthèse de a phase MAX  $Ti_2AlC$

Après le HIP, l'échantillon est récupéré après avoir été meulé tout le bloc du verre qui l'entoure à l'aide d'une meule diamantée Figure.3.9, ensuite l'échantillon est poli et nettoyé.



**Figure.3.9** meule à tête diamantée pour la récupération de l'échantillon

Le nettoyage des échantillons se fait selon le procédé suivant :

- nettoyage avec de l'acétone dans un Bain à ultrason (figure.3.10) sans chauffage pendant 10 min pour enlever la matière grasse et d'autres impuretés.
- rinçage avec l'eau distillée.
- nettoyage avec éthanol 10 min.
- séchage dans l'étuve à 60 C° (1 heure)

#### Principe du Bain ultrason

Un générateur à haute fréquence complètement à transistors, produit des ondes sonores de haute fréquence (40/50 kHz). Le liquide nettoyeur transmet l'énergie des ultrasons par une vibration moléculaire que produit des millions de bulles microscopiques de basse pression. Ces bulles agissent par cavitation sur tous les points de l'objet qui sont en contact avec la solution nettoyeuse, même sur les plus inaccessibles, en effectuant un nettoyage moléculaire, en éliminant les impuretés, les contaminations et la saleté.



**Figure.3.10** Bain ultrason

### **3.2. CALCUL DE POROSITE PAR POUSSEE D'ARCHIMEDE**

Suite à la mise en forme des céramiques, que ce soit par coulage en barbotine ou par pressage à sec, il est nécessaire de densifier encore les échantillons de poudres compactées afin de former un échantillon massif et donc d'obtenir des pièces céramiques adéquates pour l'application sélectionnée. Ceci est normalement fait par un procédé de frittage qui consiste en une étape de consolidation et de densification du compact granulaire par action de la chaleur. Pendant cette étape la microstructure des échantillons évolue.

Les pores, les secondes phases et la taille des grains ont tous une influence importante sur un grand nombre des propriétés finales de la céramique. De manière générale, la porosité a un effet plus prononcé que celui d'une seconde phase ou de la taille des grains, car la plus part des propriétés souhaitées (e.g. élasticité ou conductivité thermique) est nulle ou très faible dans les pores. La porosité est ainsi à l'origine de l'altération négative de propriétés importantes telles que le module élastique, la résistance à la rupture, la dureté ou encore les conductivités thermique

et électrique. Les propriétés finales souhaitées dépendent de l'application finale de la pièce ainsi produite.

Les masses volumiques absolues calculées de la structure cristalline ou mesurées à l'aide de la méthode de pycnométrie [53], seront utilisées pour le calcul des masses volumiques apparentes et des fractions volumiques de porosités ouvertes et fermées. Le solvant utilisé sera de l'eau désionisée sans additif. La même procédure que celle décrite ci-dessous peut également être effectuée avec de l'alcool ou tout autre solvant mouillant le matériau étudié.

En général on peut distinguer deux types de porosité figure.3.11 :

- Porosité ouverte,  $P_o$ : les pores qui communiquent avec l'extérieur du matériau, ils peuvent être théoriquement remplis avec un fluide.
- Porosité fermée,  $P_f$ : les pores sont isolés dans le matériau.

On note aussi que

$M_1$  : Masse sèche.

$M_2$  : Masse immergée.

$M_3$  : Masse mouillée.

Avec

$$\rho = \frac{M_1}{V_{app}}$$

Ainsi le volume apparent  $V_{app}$  et la somme du volume réel de matière solide  $V_s$ , du volume des pores ouverts  $V_{p_o}$ , et du volume de la porosité fermées,  $V_{p_f}$  comme montre la figure II.10

$$V_{app} = V_s + V_{p_o} + V_{p_f} \quad (1)$$

$$P = \frac{V_{p_o} + V_{p_f}}{V_{app}} \quad (2)$$

$$P = P_o + P_f \quad (3)$$

Sous l'hypothèse que l'ensemble de la surface des pores ouverts est mouillée par le solvant on peut calculer le volume de la porosité ouvert en comparant

$$M_2 = M_1 + M_{\text{Liquide dép}} \quad (\text{poussée d'Archimède})$$

$$V_{p_o} = \frac{M_3 - M_1}{\rho_{\text{eau}}}$$

$$M_2 = M_1 - \rho_{\text{eau}} (V_s + V_{p_f}) \quad (3)$$

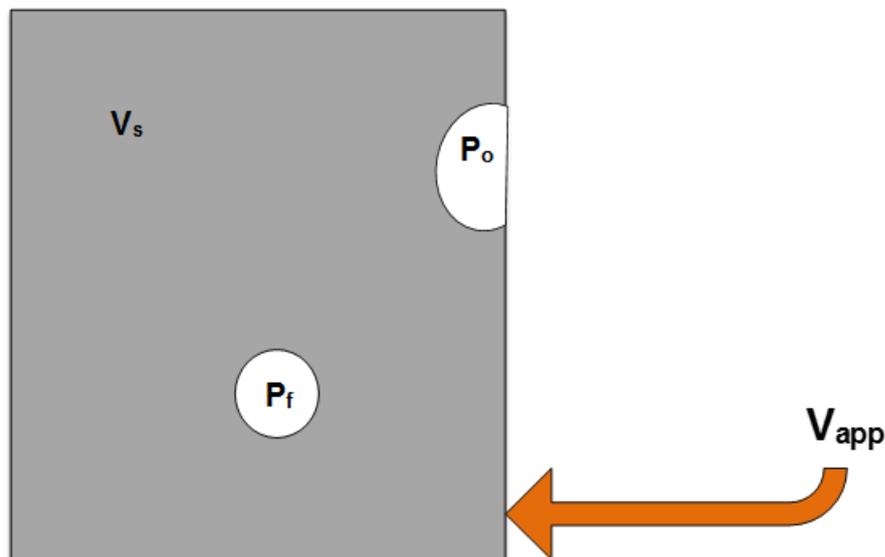
$$M_3 = M_1 + \rho_{\text{eau}} V_{p_o} \quad (4)$$

$$V_a = \frac{M_3 - M_2}{\rho_{\text{eau}}} \quad (5)$$

$$1 = \frac{V_s}{V_a} + P \quad (6)$$

$$\frac{V_s}{M_1} \times \frac{M_1}{V_a} + P$$

$$P = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_{\text{théo}}} \quad (7)$$



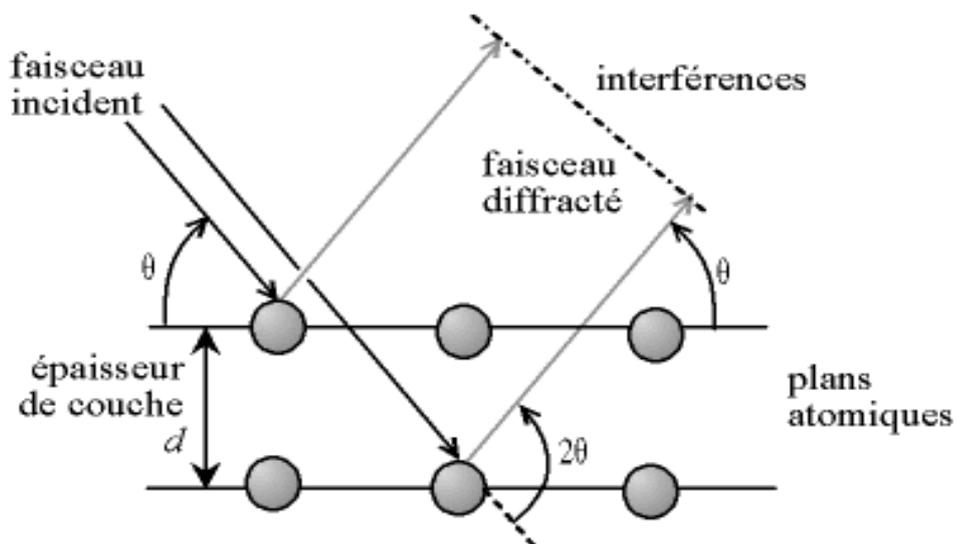
**Figure.3.11** Schéma représentant le matériau avec les porosités fermés et ouvertes

### 3.3. CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE

Après récupération des échantillons ces derniers ont subis plusieurs tests afin de déterminer les différentes propriétés mécaniques et microstructurales de l'échantillon élaboré.

#### 3.3.1. Caractérisation par Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est un outil efficace pour étudier de façon non destructive la structure cristallographique des matériaux, de poudres, de monocristaux, voire de couches minces [57]. En envoyant des rayons X sur une cible, ces derniers sont diffusés par chacun des atomes de la cible Figure.3.12 Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux : si les atomes sont ordonnés, alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions et destructives dans d'autres. Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction

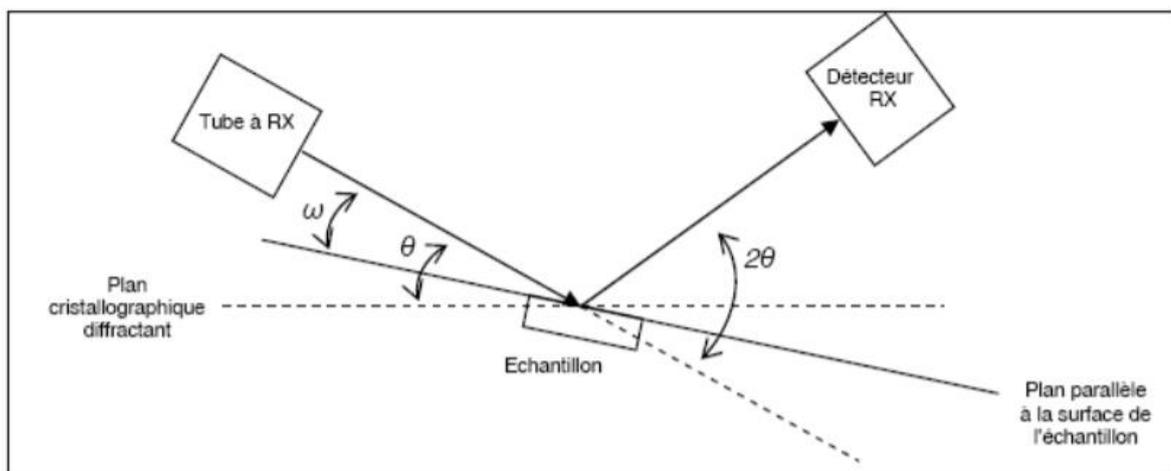


**Figure.3.12** Phénomène de diffraction sur les atomes

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires et sont identifiés par indice de Miller (h k l). Ces indices caractéristiques du cristal peuvent être calculés grâce à la diffraction des rayons X.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier (figure.3.13).

Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phases de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur.



**Figure.3.13** Schéma explicatif de la DRX présentant les différents angles pris en compte [58]

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

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

Où :

$\lambda$ : la longueur d'onde du rayonnement diffracté

n : indice de diffraction

$d_{hkl}$  : La distance interarticulaire du plan cristallographique correspondant

$\theta$  : angle qui est mesuré à partir de plan

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct. Le système est constitué d'un goniomètre  $\theta-2\theta$  totalement automatisé est commandé par un logiciel. Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas l'échantillon et du détecteur. En d'autres termes un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre où l'échantillon effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire  $\theta$ , tandis que le détecteur, avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec angle de  $2\theta$ .

Le but de cette expérience est de déterminer les différentes phases existantes dans l'échantillon élaboré par M.Barsoum.

Durant le travail réalisé en Algérie Les diffractogrammes sont enregistrés avec la radiation  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) sur un diffractomètre de type Bruker ADVANCE 8 (Figure.3.14) au centre de développements des technologies avancées C.D.T.A. Le domaine angulaire de  $5^\circ$  à  $88^\circ$  est balayé par pas de  $0,05^\circ$  et un temps de Comptage de 1s par pas.



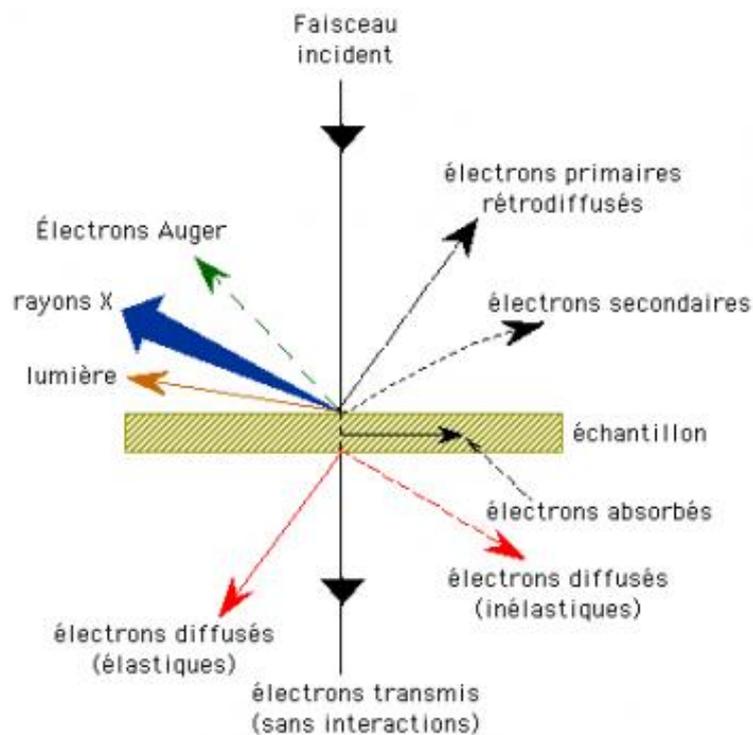
**Fig.3.14** Diffractomètre de type Bruker ADVANCE 8

Durant le séjour au sein de l'institut P' université de Poitiers (France) L'analyse diffractométrique a été utilisée à l'aide d'un diffractomètre de type Bruker D501 on utilisant la raie  $K_{\alpha}$  de Cuivre (Cu)  $\lambda = 1.540560$  qui constitue l'anticathode, un balayage de diffusion de l'angle  $2\theta$  a été réalisé entre  $5^{\circ}$  et  $150^{\circ}$  avec un  $0.015^{\circ}$  et un temps d'exposition de 3.0s/pas.

### 3.3.2. Microscopie électronique à balayage

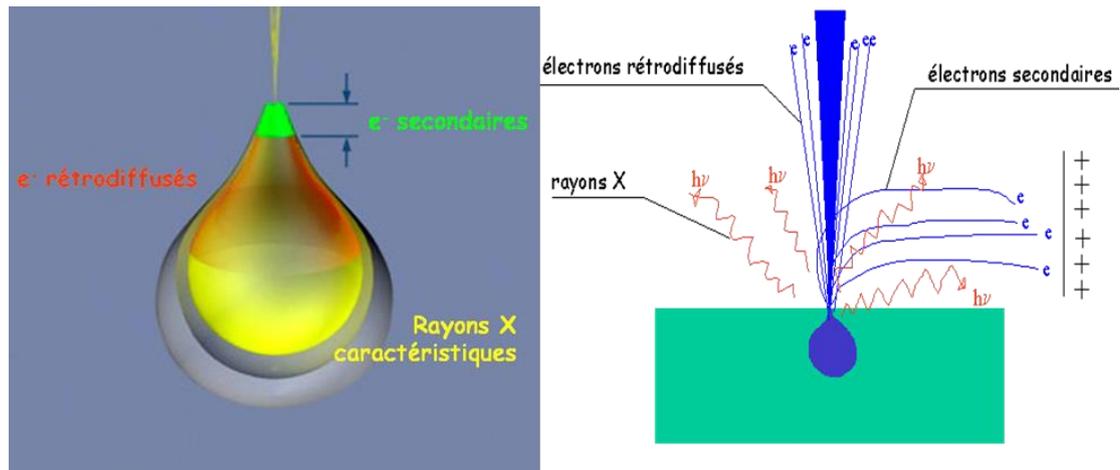
Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction" figure II.16. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen, de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

La figure.3.15 ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.



**Figure.3.15** Illustration de l'interaction électron-matière

En principe un microscope électronique à balayage en générale possède 3 détecteurs (voir plus) un d'électrons secondaires, un d'électrons rétrodiffusés et un de photon "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre voir l'illustration des trois rayonnements exploités figure 3.16.

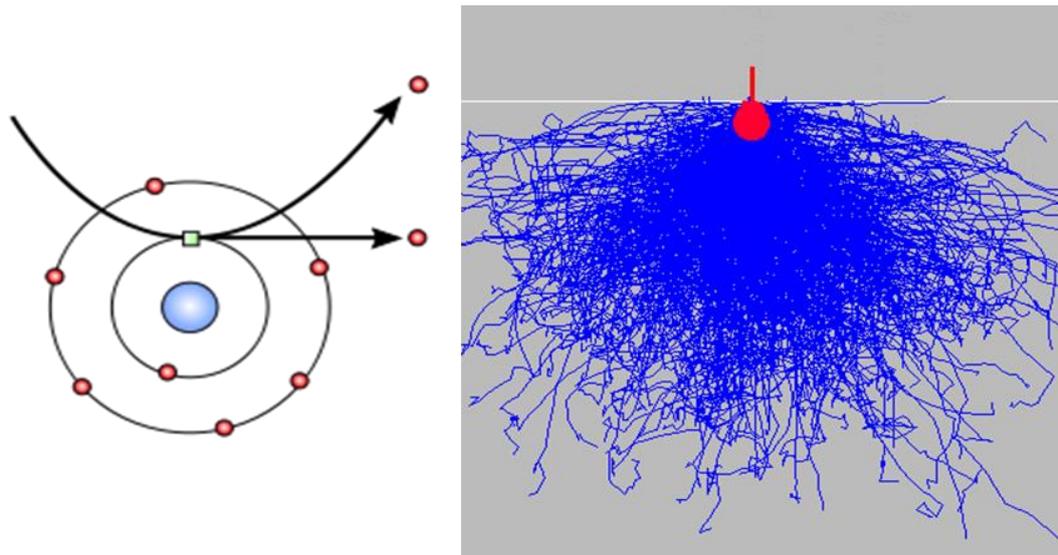


**Fig 3.16** Poire d'interaction des trois principales radiations exploitées dans MEB.

### 3.3.2.1. Les électrons secondaires (SEI)

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron (figure.3.17). L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De par leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (figure.3.17) (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés. Les images obtenues grâce à la détection d'électrons secondaires représentent donc essentiellement la topographie de l'échantillon (peu de contraste de phase).



**Figure.3.17** Électron secondaire et poire d'interaction

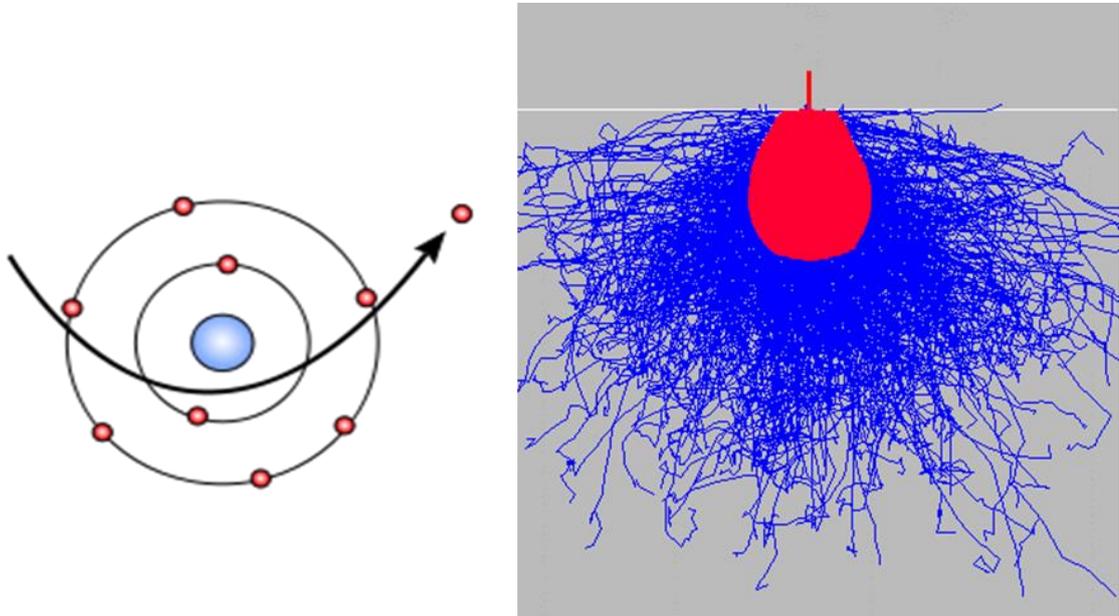
### 3.3.2.2. Les électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie (figure.3.18). Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement faible, Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

Le détecteur d'électrons rétrodiffusés est généralement placé à la verticale de l'échantillon dans l'axe du faisceau (afin de récolter le maximum d'électrons rétrodiffusés) et donc la vision du relief ne sera pas très bonne avec ce détecteur.

Par contre les éléments chimiques possédant un numéro atomique élevé (charge positive du noyau plus grand) produisent d'avantage d'électrons rétrodiffusés que ceux ayant un numéro atomique faible. Les zones de l'échantillon avec numéro atomique élevé seront donc plus blanches que celles ayant un numéro atomique

faible. On appelle cela le contraste de phase. Cette particularité est fortement appréciée pour juger de l'homogénéité chimique d'un échantillon avant par exemple de l'analyser.

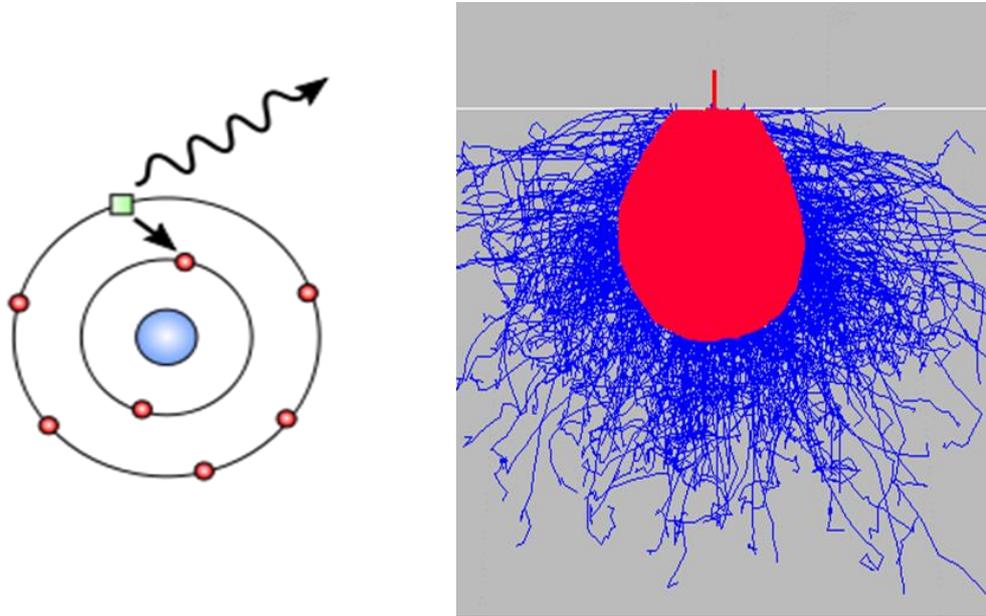


**FIG.3.18** Électron rétrodiffusé et poire d'interaction

### 3.3.2.3. Les Rayons X (photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X figure.3.19 .Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

Plus le noyau de l'atome est lourd ( $Z$  élevé) plus les énergies des photons seront importantes.



**Figure.3.19** les rayons X (photons X) et poire d'interaction

Notre but de faire la microscopie électronique à balayage (MEB) est :

- Vérification la pureté de l'échantillon on confirmant les résultats obtenue après essai de calcul de porosité par poussée d'Archimède.
- Déterminer la distribution des phases existantes dans l'échantillon élaboré.
- Faire la mesure de la taille des grains des phases MAX synthétisés.

Analyse par EDXS nous permet de faire la quantification des différents éléments dans chaque phase formée après l'élaboration par HIP.

Afin de pouvoir observer les phases obtenues après élaboration par HIP par MEB et EDXS, on a utilisé un Microscope électronique à balayage de type JEOL LV 5600 a filament en Tungstène, piloté par micro-ordinateur équipé d'un logiciel d'analyse de spectroscopie de dispersion des rayons X (EDXS Energy dispersive X ray spectroscopy).

Les échantillons ont subis une procédure de préparation métallographique :

- L'échantillon a été enrobé par une résine conductrice en carbone (Struers Labopress-1) en utilisant les paramètres opératoire suivantes :
  - Application d'une force de 20KN.
  - La température de maintien est de 180°C avec un temps de maintien de 15min, puis un refroidissement de 5min.
- L'échantillon a été poli avec du papier abrasive (SIC) de grade d'un ordre croissant de 120 jusqu'à 4000 puis avec une solution diamanté : 6µm, 3µm, 1µm, 0.5µm et 0.25µm. on utilisant une polisseuse de marque Struers équipée d'un bras automatique.
- Enfin l'échantillon est nettoyé par ultrason dans un bain d'Acétone puis Ethanol sans chauffage pendant 10min pour chaque bain puis sécher par gaz de Nitrogène.

### 3.3.3. Nano Indentation

L'essai d'indentation est utilisé depuis fort longtemps pour appréhender la résistance locale à la déformation d'un solide. Traditionnellement, il consiste à enfoncer un poinçon de géométrie parfaitement connue dans le milieu en appliquant une force normale  $F$ . Après suppression de la charge, il existe à la surface de l'échantillon une empreinte résiduelle dont l'aire  $A$  est utilisée dans la définition de la dureté  $H = F/A$ . Il faut remarquer que  $A$  peut désigner soit l'aire réelle de l'empreinte résiduelle, soit l'aire projetée. Dans l'approche traditionnelle, le point délicat de l'expérience est la détermination de  $A$ . Quelle que soit la géométrie du poinçon, on utilise la microscopie optique pour mesurer les dimensions de l'empreinte. Ainsi, aux inévitables erreurs expérimentales liées aux divers dispositifs de mesure s'ajoutent les erreurs de parallaxe liées au manipulateur. Une autre difficulté survient lorsque la taille de l'empreinte résiduelle est tellement petite que toute mesure de ses dimensions par microscopie optique est aberrante. Afin de pallier ces inconvénients, d'autres méthodes d'analyse sont apparues dans les années 80 Elles mettent à profit les avancées technologiques qui permettent un

enregistrement en continu de l'évolution de la profondeur d'indentation en fonction de la charge appliquée. La courbe obtenue dans un cycle charge-décharge est en général appelée courbe d'indentation. La dureté et le module d'élasticité du matériau sont alors déterminés à partir de la courbe de décharge du matériau. Après une présentation du dispositif expérimental, nous rappelons ci-après les grandes lignes de la méthodologie d'analyse de l'essai.[52]

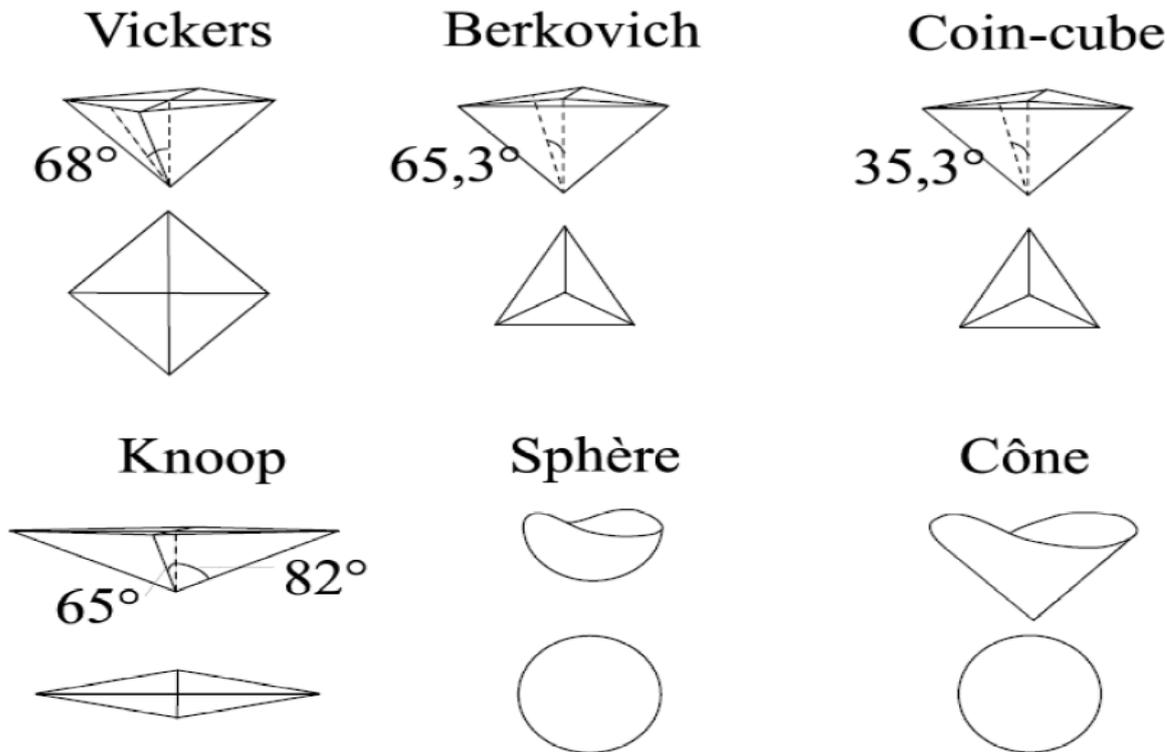
Les différentes géométries de pointe d'indenteur couramment utilisées dans la caractérisation des matériaux, sont présentées dans la figure.3.20. La résistance à l'enfoncement du matériau encore appelée dureté et notée  $H$  est mathématiquement exprimée par le rapport de la charge appliquée  $F$  à l'aire projetée  $A$  de l'empreinte résiduelle obtenue [52], soit :

$$H = \frac{F}{A}$$

A noter que  $A$  dépend de la géométrie de l'indenteur utilisé pour calculer  $H$ .

Selon la charge on peut distinguer trois techniques qui peuvent mesurer la dureté :

- *macro* 10 N,
- *micro* 0.1N ET 10 N
- *nano indentation* < 1N



**Figure.3.20** Les différentes géométries de la pointe d'indenteur couramment utilisées en indentation.

La nano indentation est une technique de d'indentation instrumentée permettant la détermination des propriétés mécaniques locales des matériaux, elle est applicable sur des échantillons massif et sur des échantillons revêtus ou bien les couches minces [51].

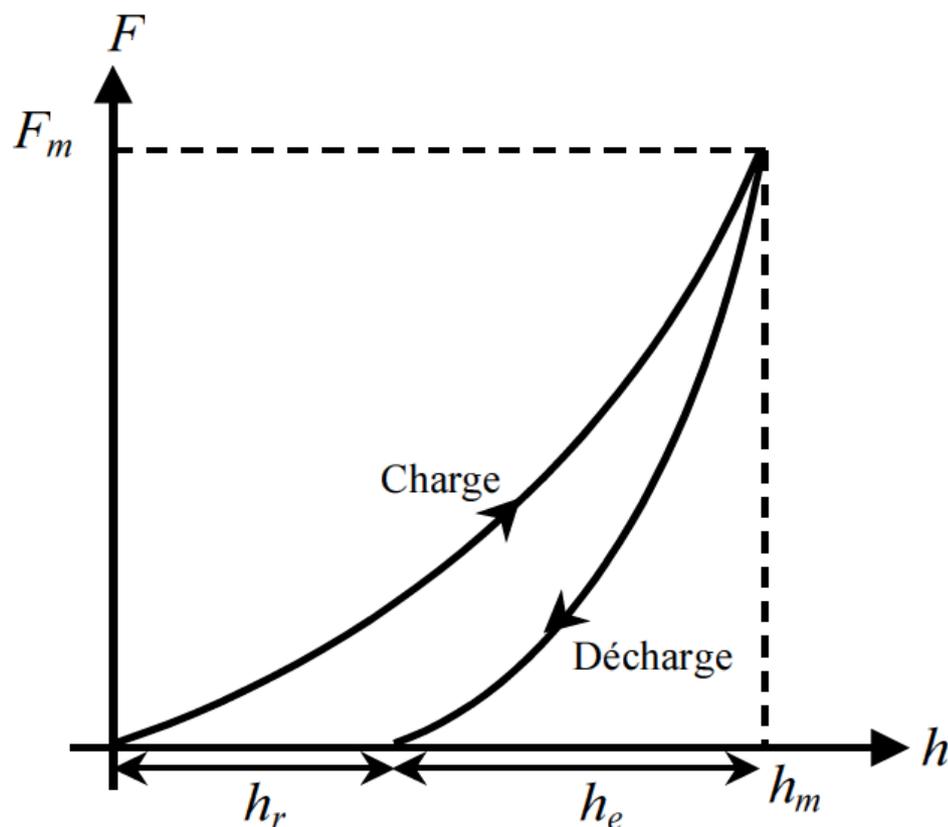
Donc c'est la mesure de la capacité d'un matériau à s'opposer à la déformation créée par un poinçon (pointe de type Berkovich) qui vient s'appuyer à force constante sur sa surface.

La mesure par nano-indentation nécessite un appareillage très sensible et précis. En effet, elle consiste à appliquer et à contrôler des charges aussi faibles que quelques dizaines de micro-newtons ( $\mu\text{N}$ ) et jusqu'à quelques centaines de milli-newtons ( $\text{mN}$ ) avec une précision au micro newton [51]

La nano-indentation consiste à appliquer une charge sur une surface par l'intermédiaire d'un indenteur. Les charges appliquées sont faibles (quelques mN). La pointe est enfoncée dans le matériau et après avoir atteint une profondeur donnée ou une charge donnée figure II.15, elle est retirée. Pendant cette procédure, la charge ainsi que la profondeur sont mesurées en continu. L'indentation instrumentée, à la différence des techniques traditionnelles, permet donc d'enregistrer l'histoire complète des déformations survenant pendant l'essai. On obtient la courbe de « charge-décharge » illustrée par la Figure.3.21

Deux réponses sont attendues :

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



**Figure.3.21** : Courbe charge/décharge typique issue d'indentation :  $F_m$  est la charge maximale appliquée avec  $h_e$ ,  $h_m$  et  $h_r$  sont respectivement les profondeurs élastique, maximale et résiduelle.

Grâce à l'analyse de cette courbe on peut obtenir les valeurs de raideur de contact, module élastique, dureté, sans avoir besoin d'analyser l'empreinte de l'indentation. On peut ainsi mesurer des duretés dès quelques nanomètres jusqu'à plusieurs micromètres. [55] Généralement on utilise une pointe Berkovich (Figure II.15)

La dureté lors d'un essai de nanoindentation est définie par :

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (1)$$

Où

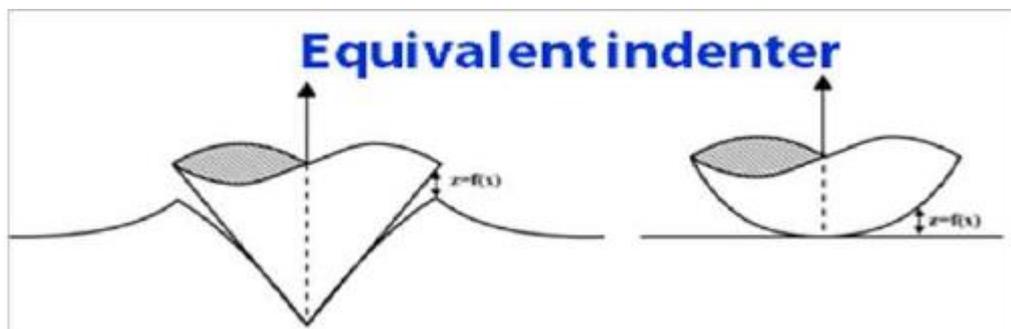
H : La dureté

$F_{mac}$  : La force maximale exercée pendant l'essai.

$A_c$  : L'aire de contact projeté

Pour un pénétrateur de berkovich parfait, la relation entre la profondeur de pénétration réelle et la zone de contact entre la pointe du pénétrateur et l'échantillon suit la relation simple (comme pour un pénétrateur de vickers). [16]

Généralement, c'est la méthode Oliver et Pharr [54] qui est appliquée pour déterminer la dureté et le module d'indentation. Son principe consiste à considérer que la surface de contact élastique (empreinte équivalente) d'un pénétrateur de forme conique est équivalente à celle d'un parabololoïde avec une surface plane comme le montre la figure 3.22.  $A_c$  est fonction de  $h_c$ , hauteur de contact (Figure.3.23).



**Figure.3.22** : Pénétrateurs équivalents [54]

Cependant, la pointe de l'indenteur n'est pas parfaitement coupant, et la forme réelle du pénétrateur doit être calibrée, en particulier pour les indentations de faible charge.

Plus récemment, Woïgard et Dargenton [59] ont proposé de déterminer la forme exacte de l'équivalent de l'équation 2, mais la valeur du coefficient  $\varepsilon$  est déterminée pour chaque courbe de déchargement.

Dans la plupart des matériaux, la courbe de déchargement peut être ajustée par la loi de puissance [60,61].

$$P = a (h - h_f)^m \quad (2)$$

Avec

$h_f$  : Déplacement ou profondeur finale

$a, m$  : constantes ajustées à la loi de puissance.

On accède alors à l'aire "A" (1) projetée par l'indenteur Berkovich parfait, qui est calculée en fonction de la profondeur de contact " $h_c$ " selon

$$A_c = 3\sqrt{3} \times h_c^2 \tan^2 65.3 = 24.5 h_c^2 \quad (3)$$

La hauteur de contact  $h_c$  [55] lors d'un essai est calculée de la manière suivante:

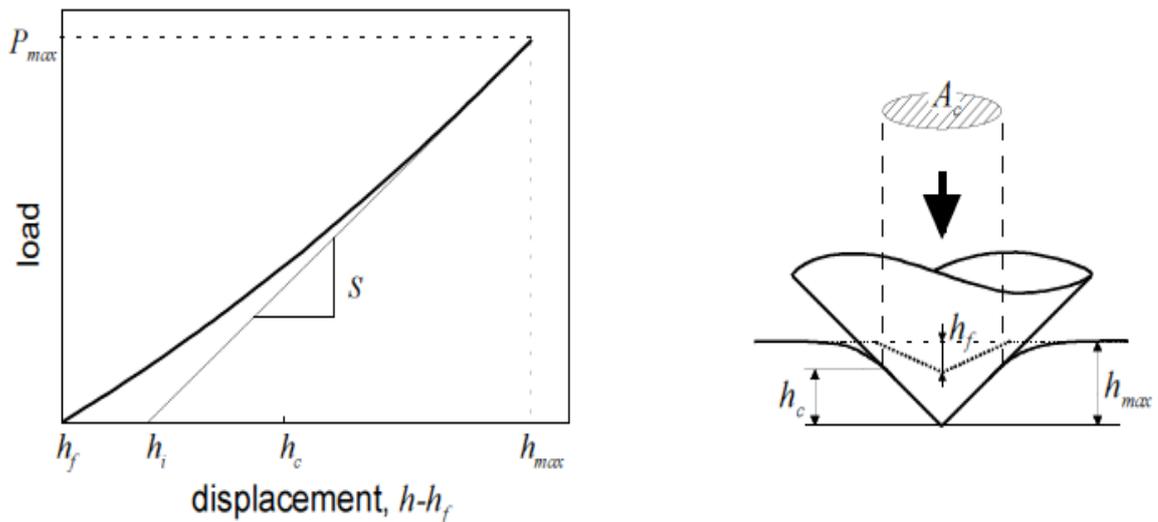
$$H_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (4)$$

Où

- $H_c$ : est la profondeur de pénétration maximale de la pointe.
- $H_i$ : est l'intersection de la tangente à la décharge initiale avec l'axe des déplacements.
- $\varepsilon$ : est un coefficient qui dépend de la géométrie de l'indenteur. Pour une pointe Berkovich,  $\varepsilon = 0.75$ .
- $S$ : est la raideur du contact pointe/échantillon déterminée à partir de la courbe force-déplacement.

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

$$H = \frac{P_{max}}{24.5h_c^2} \quad (5)$$



**Figure.3.23** Courbe de décharge illustrant la méthode de calcul de S. Schéma représentant les différentes hauteurs utilisées dans les différents calculs [56]

Le module d'indentation  $E_r$  est calculé à partir de la relation de Sneddon [62]

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{E}{1-\nu} \sqrt{Ac} \quad (6)$$

$\nu$ : Coefficient de Poisson

Le module d'indentation  $E_{ff}$  est le module élastique résultant du contact pointe/échantillon. On le définit par la relation suivante

$$\frac{1}{E_{ff}} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu^2}{E} \quad (7)$$

Avec

$E_i$  : Module de Young de l'indenteur.

$\nu_i$  : Coefficient de poisson de l'indenteur.

$E$  : Module de Young de l'échantillon

$\nu$  : Coefficient de poisson de l'échantillon (La valeur équivalente à 0,2 a été attribuée  $\nu$  pour toutes les phases MAX) [63]

Par identification entre les équations 3, 4 et 7, donnant l'aire "A", le module d'indentation " $E_{eff}$ " on peut atteindre la rigidité ou raideur "S", appelée aussi stiffness à partir de la formule de Sneddon [51,62]

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A} \quad (8)$$

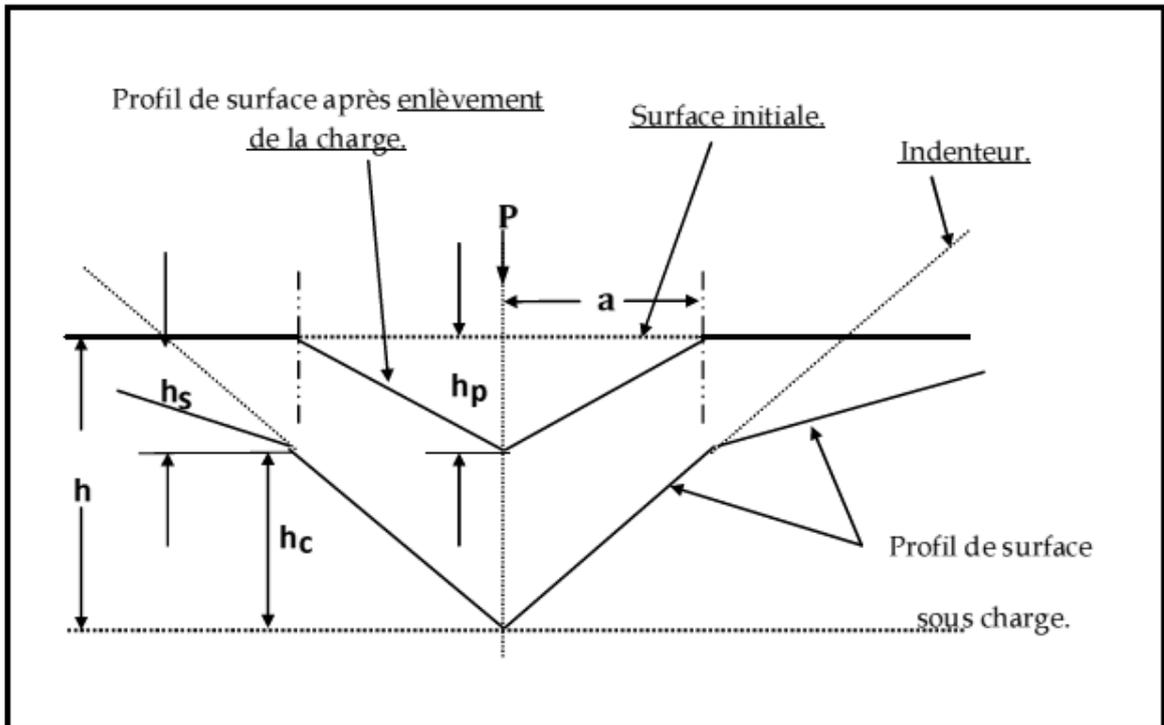
Avec

A : aire projetée par l'indenteur

E : module de Young

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

L'appareil utilisé est un nanoindenteur NHT de marque CSM instruments [78] figure.3.25, et comme précisé ci-dessus, nous utilisons la méthode Oliver & Pharr au sein du Centre de développement des technologies avancées d'Alger



**Figure.3.24** Schéma explicatif du processus chargement-déchargement lors d'un test de nanoindentation



**Figure.3.25** Appareil de nanoindentation utilisée

### 3.4. TRAITEMENT DE BORURATION DES PHASES MAX

Le traitement de boruration de la phase Max  $Ti_2AlC$  a été fait au niveau de centre de recherche et de technologie industrielle d'Alger par voie solide la poudre utilisée pour le traitement thermochimique de boruration est composé de :

- Le carbure de Bore ( $B_4C$ ) : jouant le rôle de la source de boruration
- Carbure de silicium ( $SiC$ ) : jouant le rôle de diluent.
- Sodium tetrafluoroborate ( $NaBF_4$ ) : jouant le rôle d'activateur

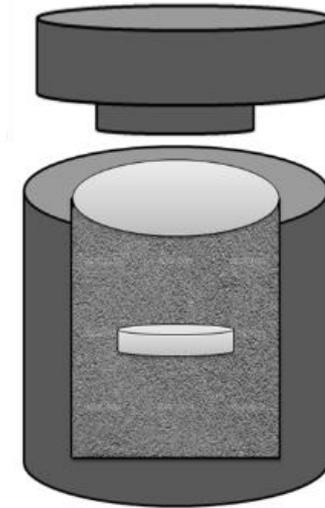
La poudre de boruration a été fournie par Sigma Aldrich pour ( $B_4C$ ) et Alfa aesar ( $NaBF_4$  et  $SiC$ ), leurs granulométrie est présentée dans le tableau suivant :

Poudre	Granulométrie ( $\mu m$ )	Pureté (%)	Fournisseur
$B_4C$	70	98	Sigma Aldrich
$SiC$	10	99	Alfa Aesar
$NaBF_4$		99.5	Alfa Aesar

**Tableau.3.2.** Caractéristique des poudres utilisées pour le traitement de boruration

Pour les paramètres opératoires du traitement de boruration on a fait un mélange de poudre boruration (pourcentage massique) on a choisi un mélange de 50% de  $B_4C$ , 45%  $SiC$  et 5% de  $NaBF_4$ .

Le mélange a été mis avec l'échantillon dans un creuset en graphite (Figure.3.26) et mis dans un four électrique à moufle dans une température de  $1350^\circ C$  avec une vitesse de chauffage de  $10^\circ C/min$  et un temps de maintien de 8h.



**Figure.3.26** Image représentant le creuset en graphite et comment l'échantillon est entouré par la poudre

Après le traitement les échantillons ont été laissés se refroidir à four fermé, puis on récupère l'échantillon et on fait un découpage par électroérosion afin de faire une préparation métallographique suivant :

- Un enrobage à chaud à l'aide d'une enrobeuse de type (struress labopress) à une température de 180°C et en appliquant une charge de 15KN pendant une durée de 5min le refroidissement est assuré par l'eau en utilisant une résine conductrice en carbone pour pouvoir faire l'observation au microscope électronique (MEB) et l'analyse chimique (EDS).
- Un polissage a été fait avec du papier abrasif de carbure de silicium (SiC) jusqu'à grade 4000 puis un polissage de finition avec une solution diamantée de 6 $\mu$ m , 3 $\mu$ m, 1 $\mu$ m et 0,25 $\mu$ m.
- Un nettoyage par ultrason suivant ces étapes
  - nettoyage avec l'acétone sans chauffage pendant 10 min.
  - rinçage avec l'eau distillée.

- nettoyage dans un bain éthanol sans chauffage pendant 10min.
  - rinçage avec l'eau distillé.
  - Séchage de l'échantillon par le Nitrogène.
- Apres préparation métallographique on a fait une caractérisation microstructurale par Diffraction des rayons X (DRX) et observation au microscope électronique à balayage et une analyse chimique par rayons X (MEB EDSX).

### 3.5. COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE (ESSAI PION SUR DISQUE)

L'essai d'usure a été réalisé à l'aide d'un tribomètre pion-disque l'air ambiant Au sein de laboratoire des matériaux à l'université des sciences et techniques Houari Boumediene d'Alger à l'aide d'un tribomètre de type (CSM instrument) Figure.3.27.

Ses caractéristiques sont les suivants :

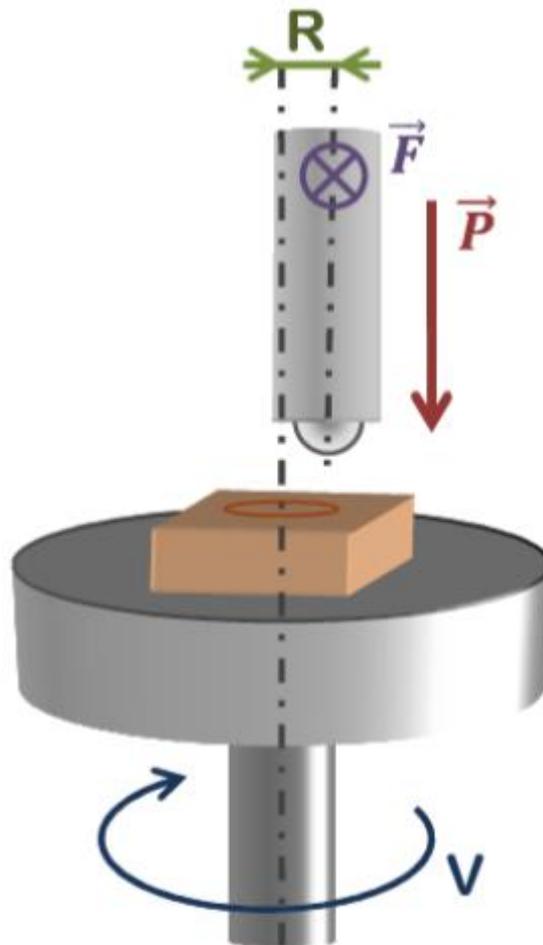
- Gamme de force : 1- 60 N.
- Vitesse de rotation : 0.3 - 500 t/min



**Figure.3.27** Appareil pion sur disque utilisé

Un échantillon (disque, plaque) subit un mouvement rotatif ou alternatif tout en étant mis en contact avec un pion stationnaire sur lequel une charge de compression axiale est appliquée. Le principe consiste simplement à appuyer un pion sur un disque en rotation (voir Figure 3.28).

Le disque est entraîné à l'aide d'un moteur électrique et le pion est appuyé contre le disque à l'aide d'un vérin pneumatique ou d'un poids. La force normale et la force de frottement sont mesurées à l'aide de capteurs.



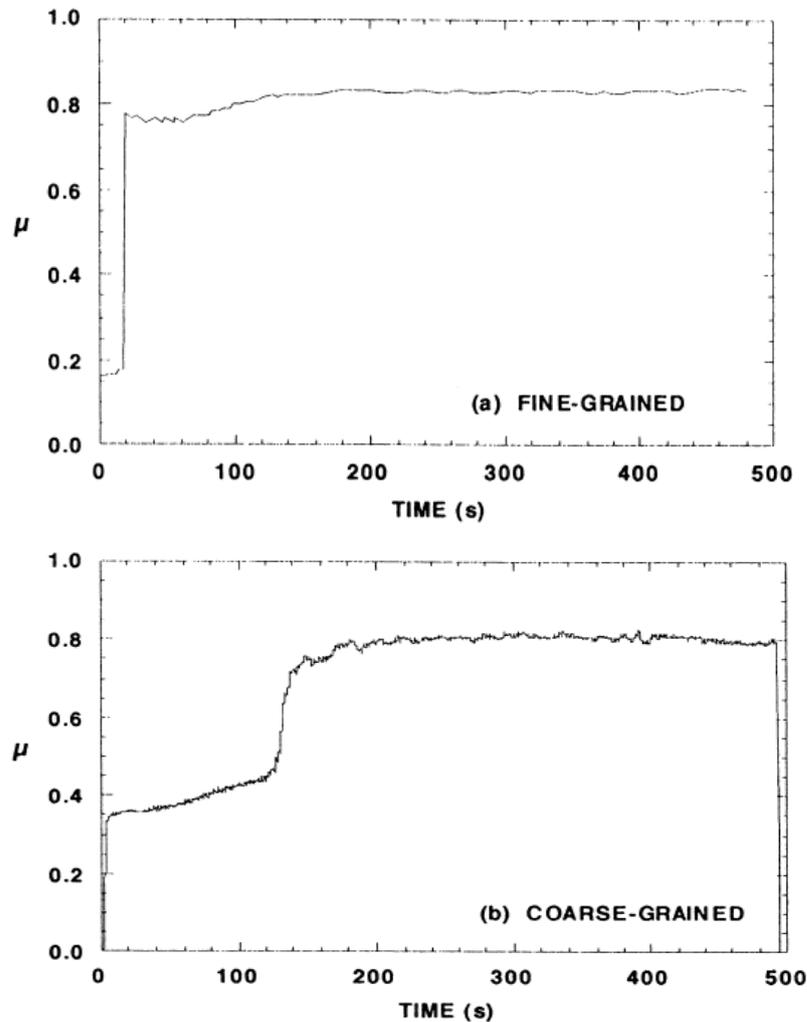
**Figure.3.28.** Principe de fonctionnement du tribomètre pion sur disque

Les paramètres suivants ont été choisis :

- L'essai se déroule sous air ambiant.
- Vitesse de rotation de 17cm/s en appliquant différentes charges.
- Charge appliquée de 1 jusqu'à 10N.

Le tribomètre peut parfois être muni d'un profilomètre afin de mesurer l'usure de l'échantillon, malheureusement dans notre cas, le tribomètre ne dispose pas de cette option.

La Figure.3.29 montre un exemple de courbe issue d'un test tribologique (Pion sur disque) le coefficient de friction en fonction de temps de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  en fonction de la taille des grains [32] ( microstructure a gros grains et à grains fins) contre une balle en acier inoxydable 440C.



**Figure.3.29** Coefficient de frottement de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  a) grains fin, b) gros grains [32].

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>122</b>
<b>4.1. ETUDE MICROSTRUCTURALE.....</b>	<b>121</b>
4.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX) .....	122
4.1.2. Observation au microscope électronique à balayage.....	126
<b>4.2. BORURATION DE LA PHASE MAX Ti<sub>2</sub>ALC .....</b>	<b>127</b>
4.2.1. Examens Diffraction des Rayons X (DRX) de la phase MAX traité.....	127
4.2.2. Observation microscopique (MEB).....	129
<b>4.3. ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES ET TRIBOLOGIQUES.....</b>	<b>136</b>
4.3.1. Dureté et Nano indentation.....	136
4.3.2. Propriétés tribologiques.....	139
4.3.2.1. Essais tribologiques (Pion sur disque) .....	140
4.3.2.2. Expertise de la bille .....	145
4.3.2.3. Expertise du plan .....	146
<b>4.4. SYNTHESE DE LA PHASE MAX Ti<sub>2</sub>ALC.....</b>	<b>149</b>
<b>4.5. BILAN .....</b>	<b>155</b>

## CHAPITRE 4

### Boruration et étude tribologique de la phase MAX $Ti_2AlC$

#### Introduction

Depuis les travaux originaux sur la synthèse, en poudre, des phases MAX élaborés en massif à par plusieurs techniques de synthèses. [64,65,66,67]. Par exemple, Barsoum et al ont rapporté la fabrication d'un échantillon  $Ti_2AlC$  à phase unique prédominante en un frittage réactif par pressage isostatique chaud (HIP), par l'utilisation d'un mélange de poudres Ti,  $Al_4C_3$  et du graphite a une température de  $1300^\circ C$  avec un temps de maintien de 30h sous une pression isostatique de 40MPa [64].

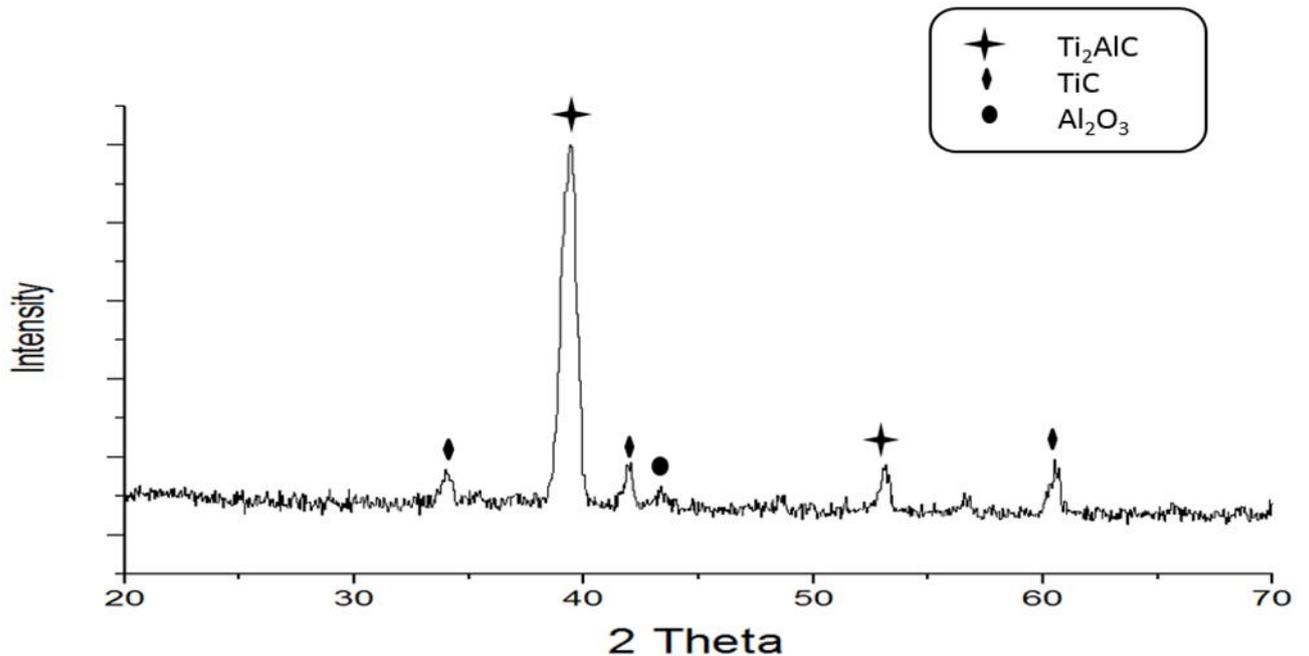
Les traitements thermochimiques permettent d'obtenir des caractéristiques particulières à la surface d'une pièce sans altérer les caractéristiques dans la masse. Selon leur principe, ils améliorent principalement une ou plusieurs des caractéristiques suivantes : la dureté en surface, la résistance à l'usure, la résistance à la corrosion et le comportement au frottement. Par exemple, pour un pignon, on peut souhaiter une grande dureté en surface (pièce frottant) et une bonne résilience à cœur (résistance à des contraintes de masse).

Ce chapitre traite le traitement thermochimique (boruration) de l'échantillon de la phase MAX  $Ti_2AlC$  fourni par MAX/MXene research group (Departement of Materials Science and Engineering Université de Philadelphia USA) et faire une caractérisation microstructurale par diffraction des rayons X (DRX), des observations microscopiques (MEB) et des analyses chimiques ponctuelles quantitative par (EDS). Avant et après traitement thermochimique, puis faire une étude des propriétés mécaniques et tribologiques par des essais de nano-indentation et des essais de résistance à l'usure par l'essai du pion sur disque, et une partie sur la synthèse de la phase MAX  $Ti_2AlC$  réalisé à l'université de Poitiers.

## 4.1. ETUDE MICROSTRUCTURALE

### 4.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

Le diagramme de diffraction des rayons X (mode  $\theta/2\theta$ ) obtenu après synthèse de la phase MAX  $Ti_2AlC$  par HIP ( $T=1400^\circ C$ ,  $t=6h$ ,  $P=40MPa$ ), est présenté dans la Figure.4.1. Le Dépouillement des phases obtenues a été fait par le logiciel Xpert High Score, l'étude microstructurale a indiqué que la densité de l'échantillon massif élaboré est de l'ordre de 96.54% ainsi que la quantification par raffinement Rietveld a indiquée qu'il contient 96% de  $Ti_2AlC$ , 3.1% de phase secondaire carbure de titane ( $TiC$ ), et une petite quantité d'oxyde d'aluminium (Alumine  $Al_2O_3$ ) équivalente à 0.9%.



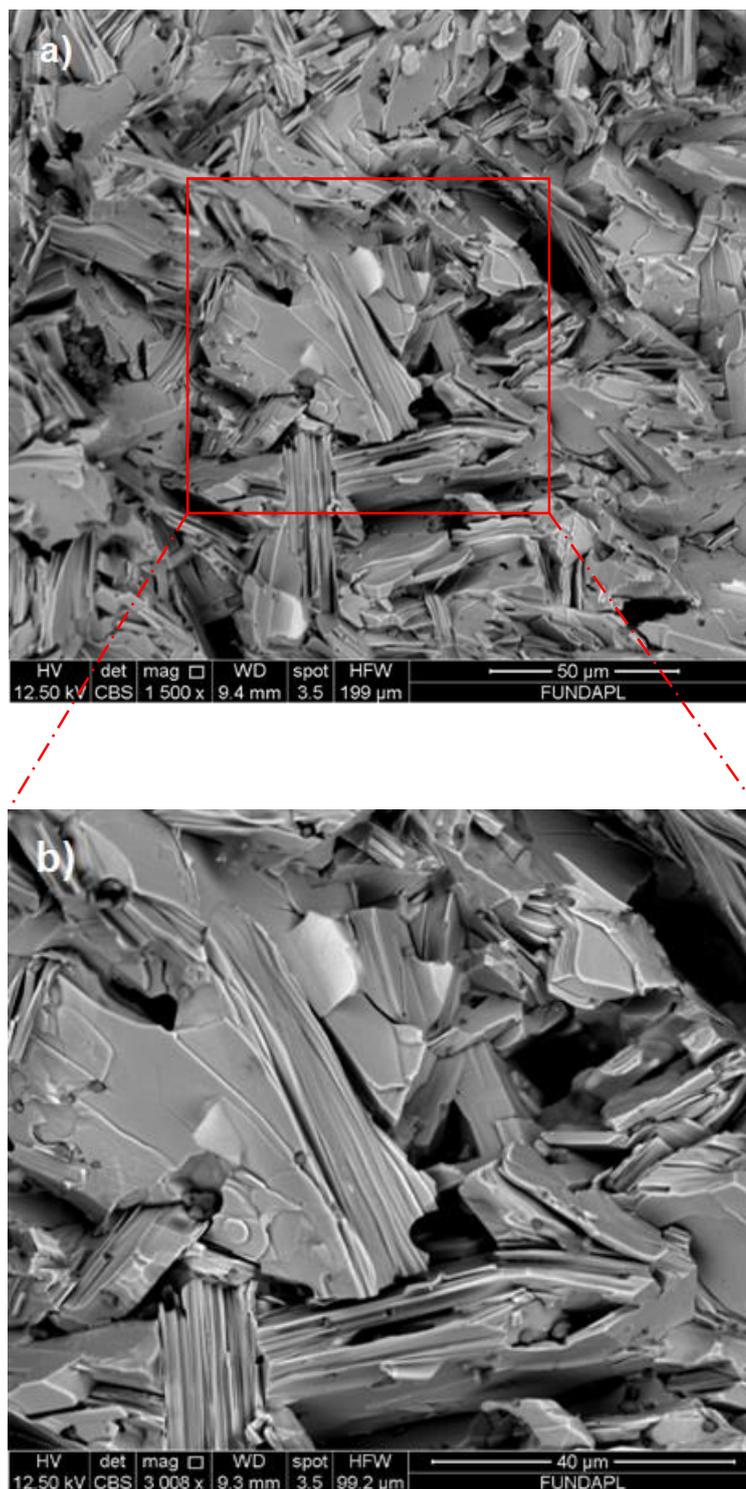
**Figure.4.1** : Courbe de diffraction des rayons X de l'échantillon  $Ti_2AlC$  non traité.

#### 4.1.2. Observation au microscope électronique à balayage

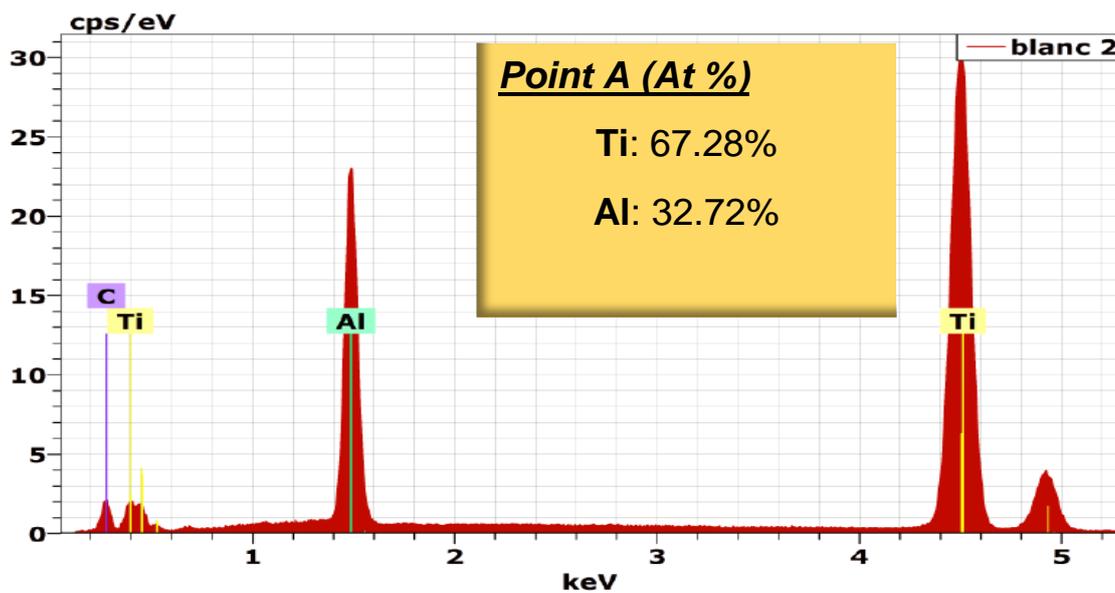
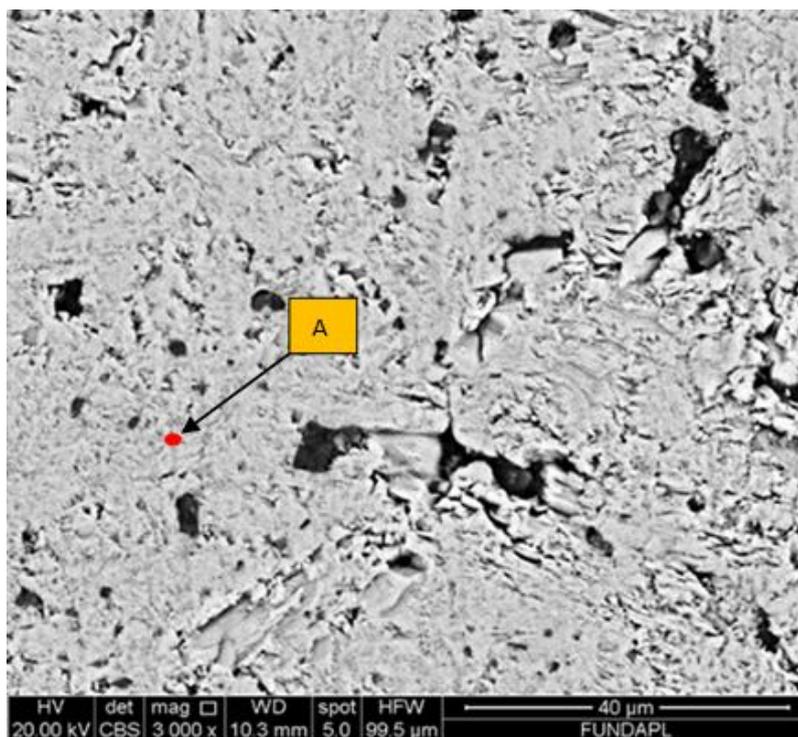
La Figure.4.2 (a) représente une image de fractographie de la surface par microscope électronique à balayage (MEB) de la phase MAX  $Ti_2AlC$  sans traitement, ou on peut voir clairement la structure lamellaire typique des phases MAX; ces échantillons synthétisés sont denses, massifs, poly-cristallins et possèdent des grains orientés de façon aléatoire, de tailles moyennes d'environ  $50\ \mu m$ . La figure.4.2 (b) représente la même microstructure mais avec un grossissement plus fort.

L'analyse chimique (EDSX) nous a permis de faire l'analyse quantitative des éléments présents comme montre la figure 4.3 point A, elle nous a confirmé que l'échantillon élaboré est  $Ti_2AlC$ . Nous avons déduit de nos analyses que le rapport Ti/Al qui est théoriquement attendu être 2 pour le  $Ti_2AlC$ . Nos analyses ont données des mesures de 67.28% Ti et 32.72% Al soit un rapport de 2.05 qui est proche de la valeur théorique attendu.

Il est bien connu que l'analyse chimique ne permet pas une analyse quantitative précise sur les éléments légers comme le Bore (B), l'azote (N) ou le Carbone (C). Donc on n'a pas pris en compte la valeur du Carbone (C).

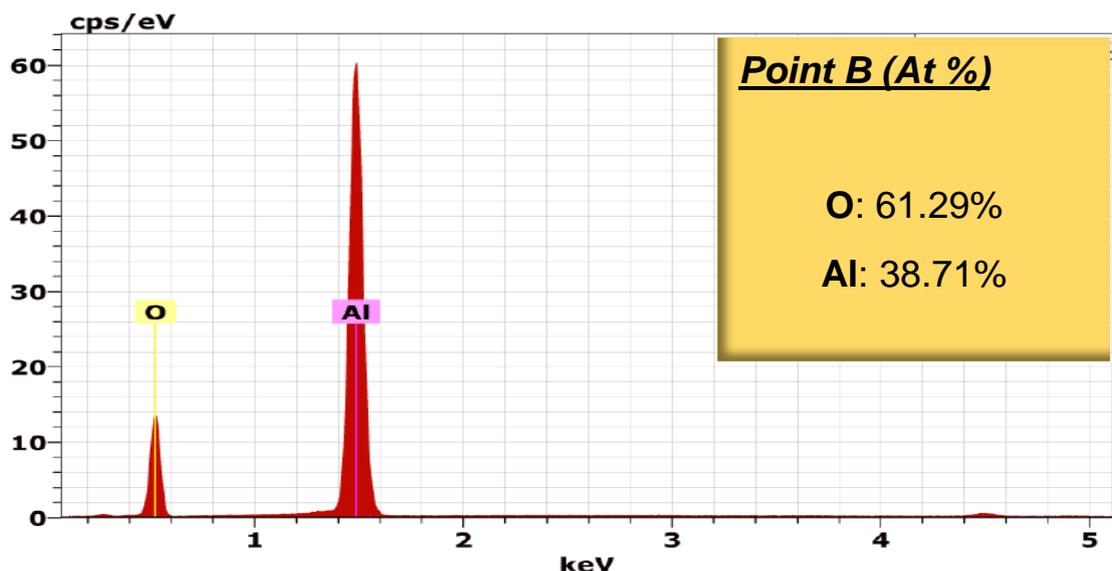
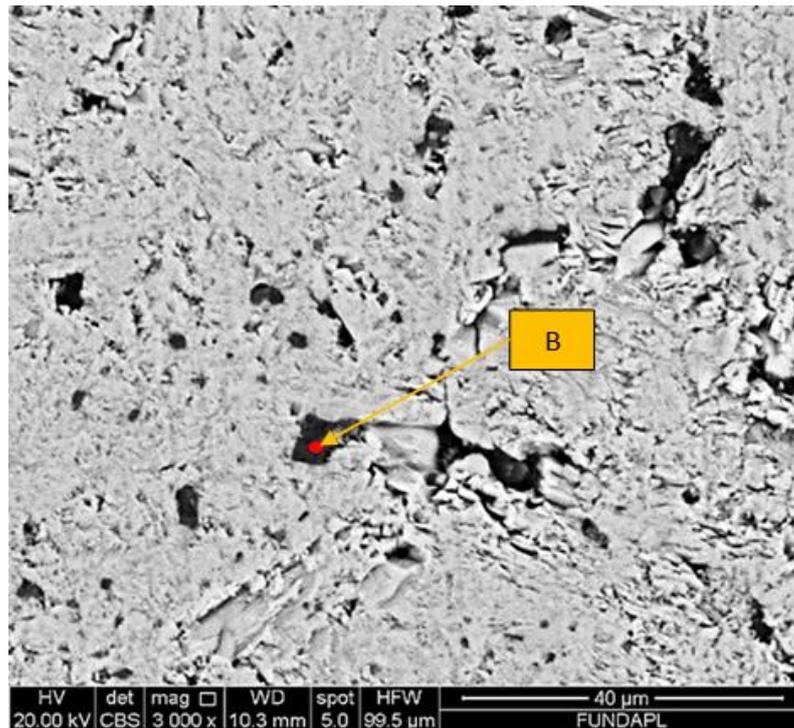


**Figure.4.2** : Fractographie de la phase MAX  $Ti_2AlC$  sans traitement.



**Figure.4.3** : Analyse chimique ponctuelle qui indique que l'échantillon élaboré est la phase MAX  $Ti_2AlC$ .

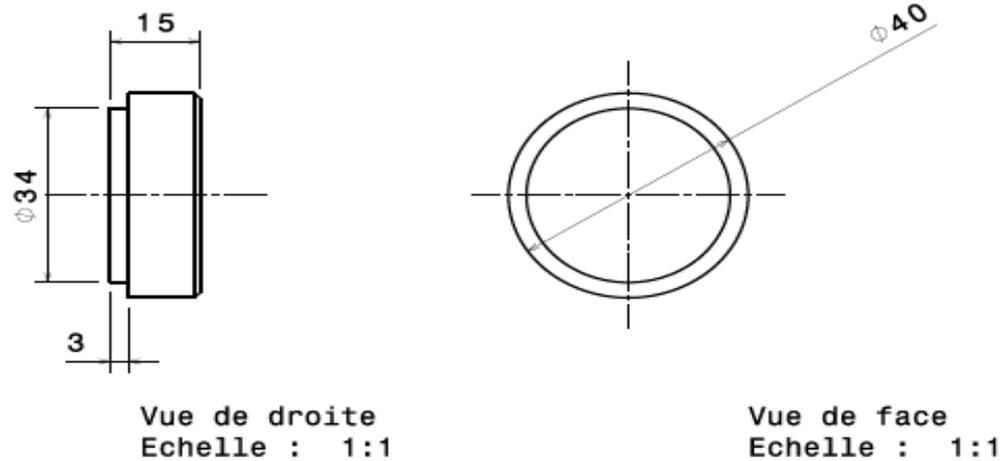
L'analyse chimique de phase MAX par (EDSX), comme montre la figure.4.4 point B, nous a confirmé la présence des impuretés mais avec une petite quantité d'oxyde d'aluminium (l'Alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ce qui confirme l'analyse faite par diffraction des rayons X (DRX), qui a indiqué la présence d'une petite quantité de cette dernière, par contre on n'a pas réussi à quantifier la phase secondaire Carbure de Titane (TiC) malgré que l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a indiqué la présence de cette phase (3.1 et 0.9 % pour les phases TiC et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivement).



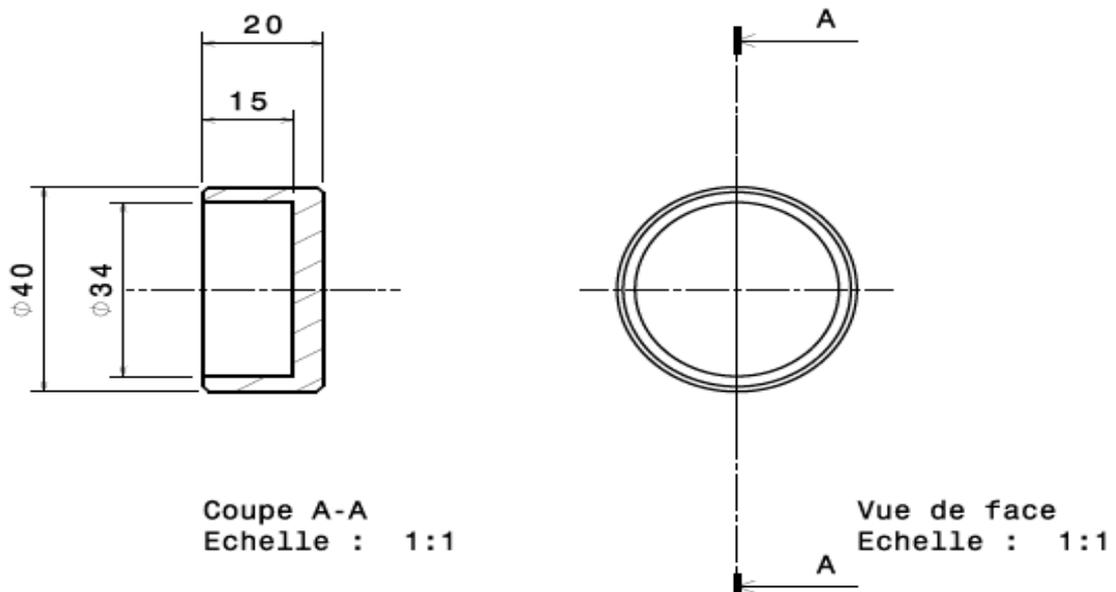
**Figure.4.4** : Analyse chimique ponctuelle qui indique la présence de l'alumine sur l'échantillon élaboré Ti<sub>2</sub>AlC

## 4.2. Boruration de la phase MAX $Ti_2AlC$

Les échantillons de la phase MAX  $Ti_2AlC$  ont subis un traitement de boruration solide (poudre) dans un creuset en graphite (figure.4.5), le creuset est mis dans un four à moufle dans une température de  $1350^{\circ}C$  et une vitesse de chauffage de  $10^{\circ}C/min$  pour un temps de maintien de 8h puis refroidis dans le four fermé.



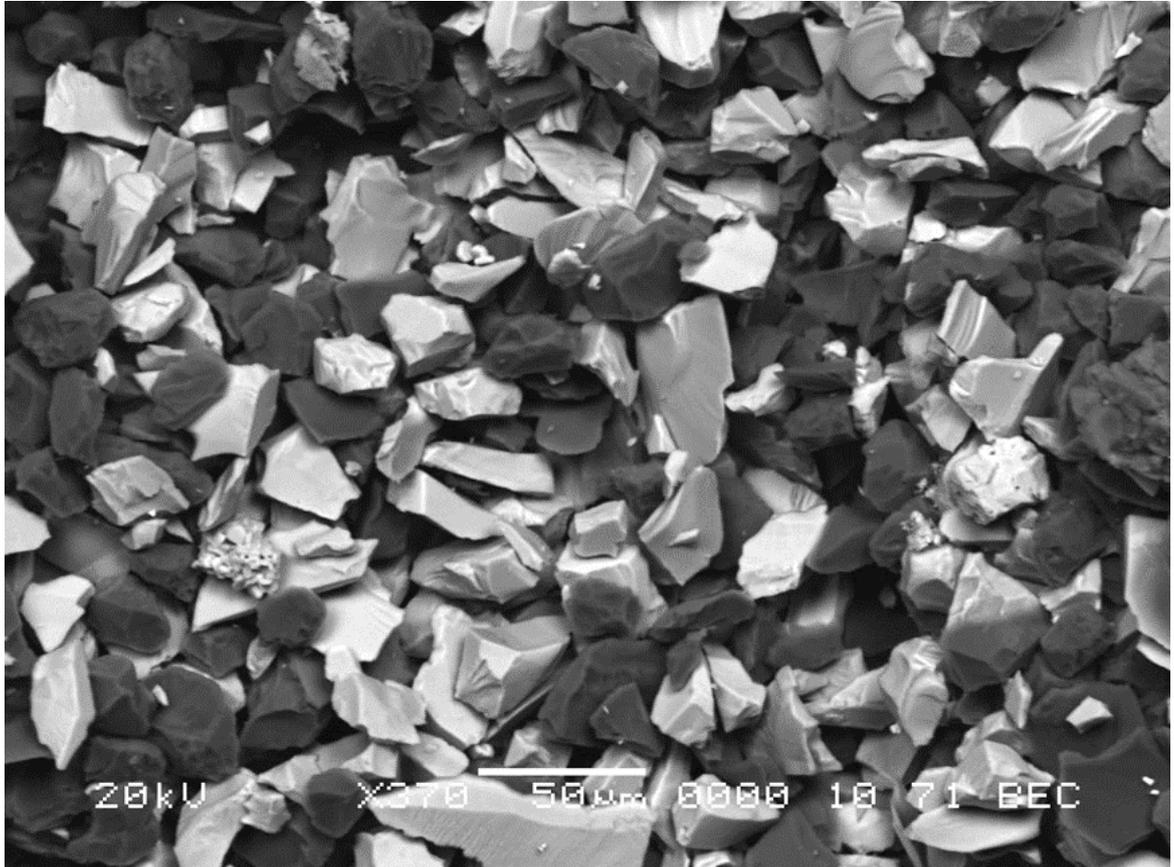
## Couvercle



## Creuset

Figure.4.5 : Dessin technique du creuset en graphite.

La poudre utilisée pour le traitement de boruration est composée de 50%  $B_4C$ , 45%  $SiC$  et 5%  $NaBF_4$ , la figure.4.6 représente une imagerie au microscope à balayage (MEB) de la poudre utilisée pour le traitement.



**Figure.4.6** : Image au microscope électronique à balayage de la poudre de boruration  $B_4C$ ,  $SiC$  et  $NaBF_4$ .

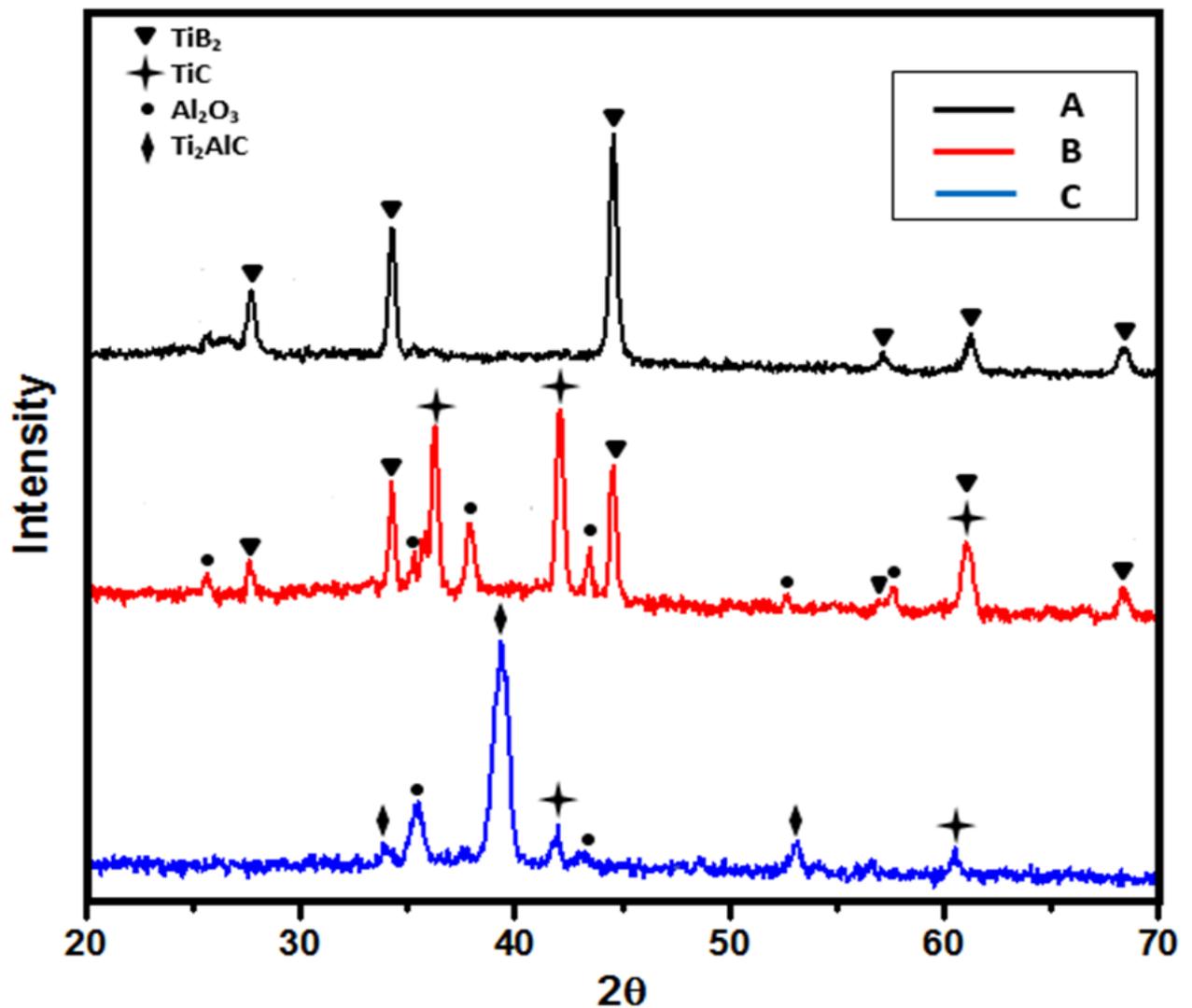
#### 4.2.1. Examens Diffraction des Rayons X (DRX) de la phase MAX traité

Les examens de diffraction des rayons X (DRX) ont permis d'indiquer la présence de différents phases (figure.4.7) :

- Les résultats de diffraction des rayons X (DRX) sur la surface de l'échantillon (figure.4.7(a)) indique la présence d'une seule et unique phase qui est le diborure de titane ( $TiB_2$ ).

- Les résultats de DRX à 20 $\mu$ m vers le cœur de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC traité indiquent la présence de trois phases : le carbure de Titane (TiC), l'oxyde d'Aluminium (l'Alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et le diborure de Titane (TiB<sub>2</sub>). Figure.4.7 (b).
- La figure.4.7 (c) représente les analyses de diffraction des rayons X de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC non traitée.

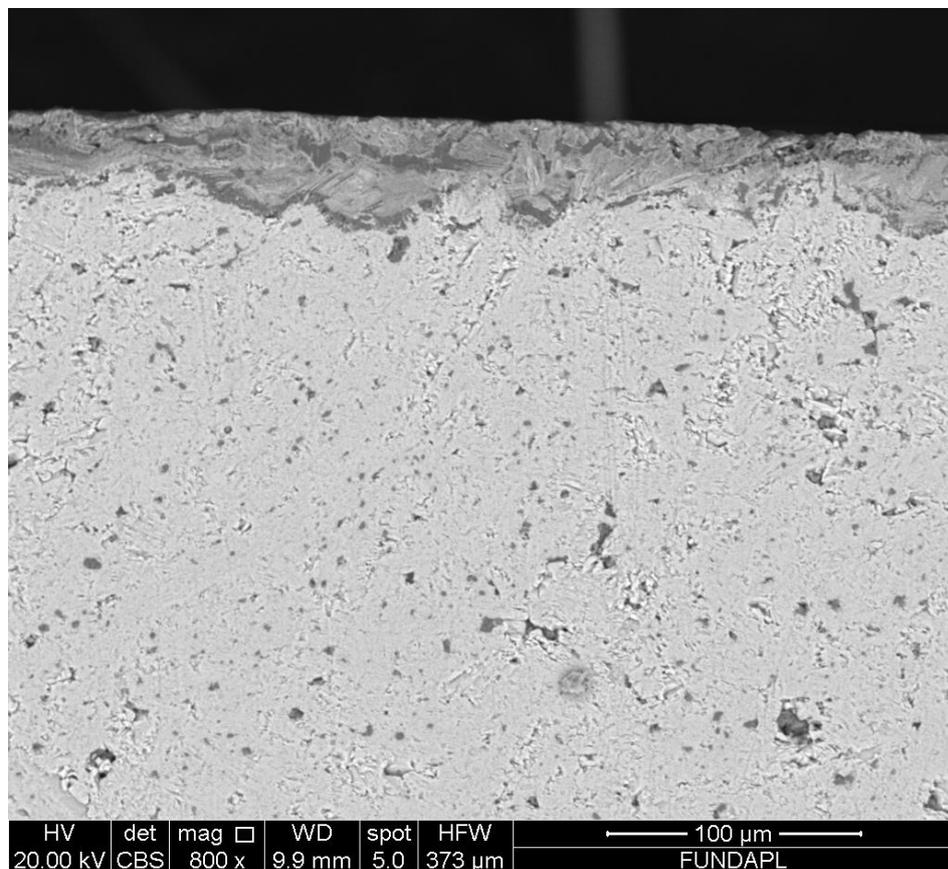
Donc si on compare les résultats obtenus par rapport à l'échantillon non traité on remarque qu'il y a une formation de nouvelles phases après le traitement thermo-chimique de boruration.



**Figure.4.7 :** L'analyse des diffractions des rayons X de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC boruré a) surface b) 10-20 $\mu$ m vers le cœur et c) témoin

#### 4.2.2. Observation microscopique (MEB)

Après les examens de diffraction des rayons X (DRX), on a fait des observations microscopiques à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), afin de voir la microstructure de la couche obtenue après boruration et confirmer les résultats obtenus par DRX. La figure.4.8 représente une imagerie de la phase  $Ti_2AlC$  boruré en profil, on constate la formation d'une couche continue avec un mélange de différents contrastes (zone noire, grise claire et une zone grise foncé). Cette couche à une épaisseur d'environ  $34\mu m$  comme montre la figure.4.9.



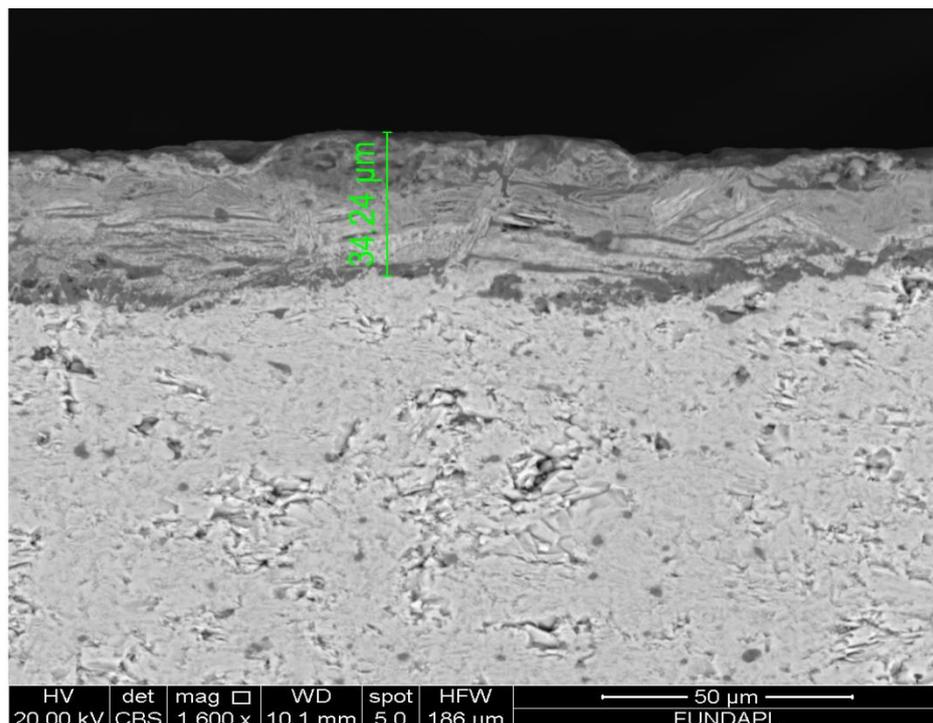
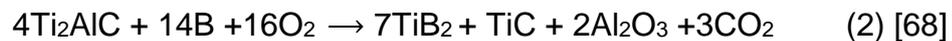
**Figure.4.8 :** Image MEB montre la formation d'une couche superficielle après traitement de boruration

L'analyse chimique ponctuelle de cette couche nous a indiqué que la couche formée est un mélange de diborure de Titane ( $\text{TiB}_2$ ), Carbure de Titane ( $\text{TiC}$ ) et l'oxyde d'Aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

La présence de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est due à la décomposition de la phase MAX [109,110]  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  suivant la réaction suivante :

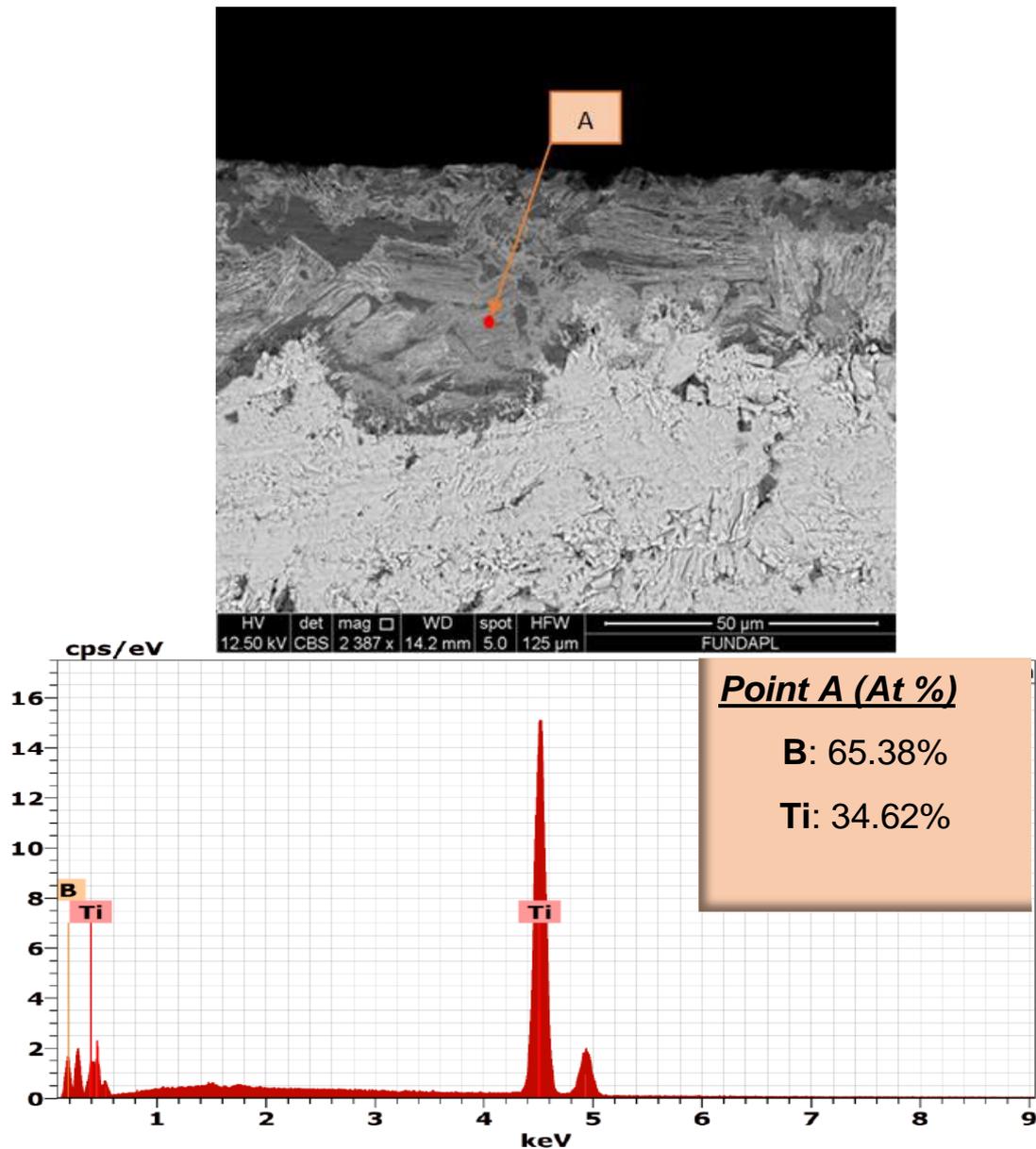


Mais, la réaction (1) est valide dans le cas où la phase MAX est mise dans un vide parfait ou dans une atmosphère contrôlée, par contre le traitement de boruration a été effectué dans un four à moufle dans l'air, donc l'apparition de l'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) n'est pas surprenante pour nous, la réaction chimique la plus probable produite lors de ce traitement thermochimique est :



**Fig.4.9** : Image MEB indique l'épaisseur de la couche obtenue après traitement de boruration.

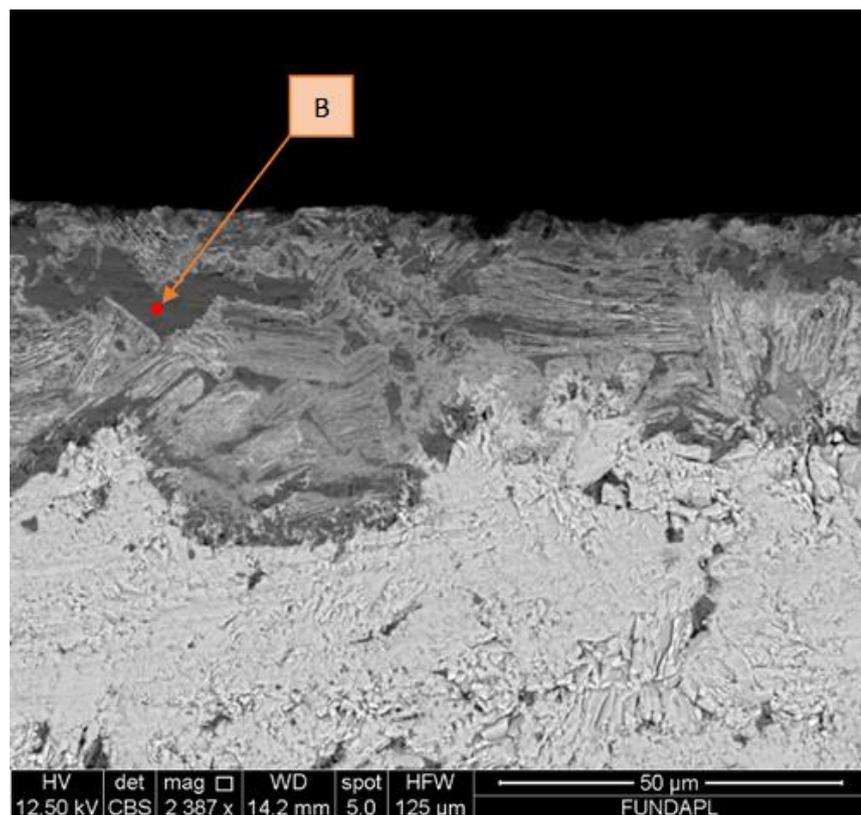
L'analyse chimique ponctuelle par (EDSX), nous a permis de faire l'analyse quantitative et nous a confirmé les résultats obtenus par diffraction des rayons X (DRX) que la phase diborure de Titane ( $TiB_2$ ) est bien présente, Figure.4.10 Point (A), l'analyse quantitative par EDSX a été faite pour déterminer la présence de la phase  $TiB_2$ , en faisant le rapport B/Ti qui doit être théoriquement 2. Les résultats de l'analyse par EDSX étaient de l'ordre de 65.38% pour le Bore (B) et 34.62% de Titane (Ti) le rapport nous a donné une valeur de 1.88 qui est proche de la valeur théorique attendue.

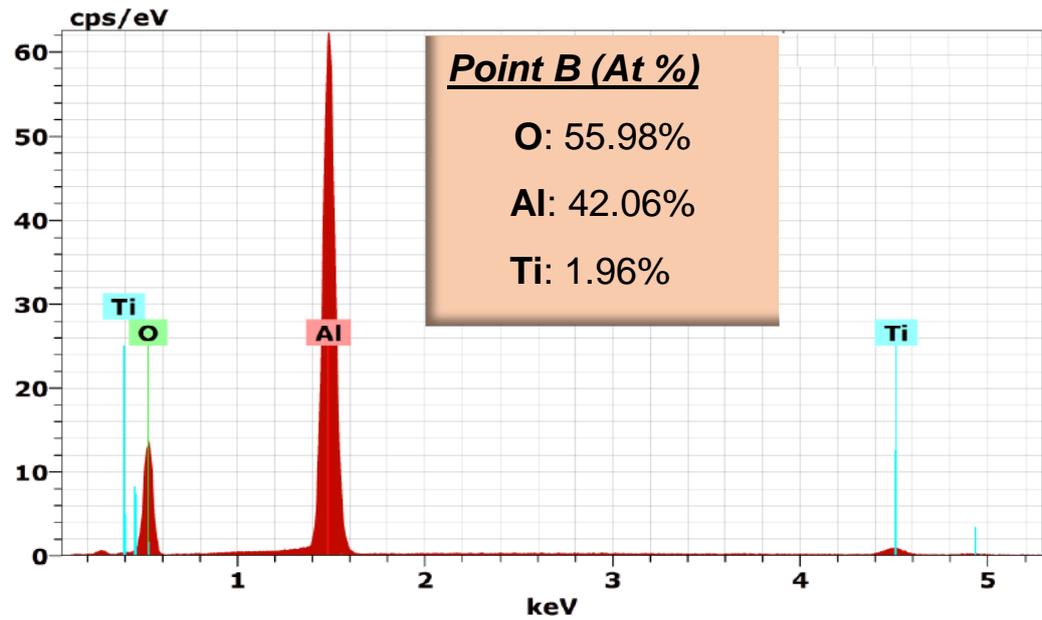


**Figure.4.10** : Analyse chimique ponctuelle de la phase MAX boruré ( $TiB_2$ ).

Ce qui concerne les autres phases obtenus lors des analyses par diffraction des rayons X(DRX), l'analyse chimique (EDSX) a bien confirmé la présence de ces phases.

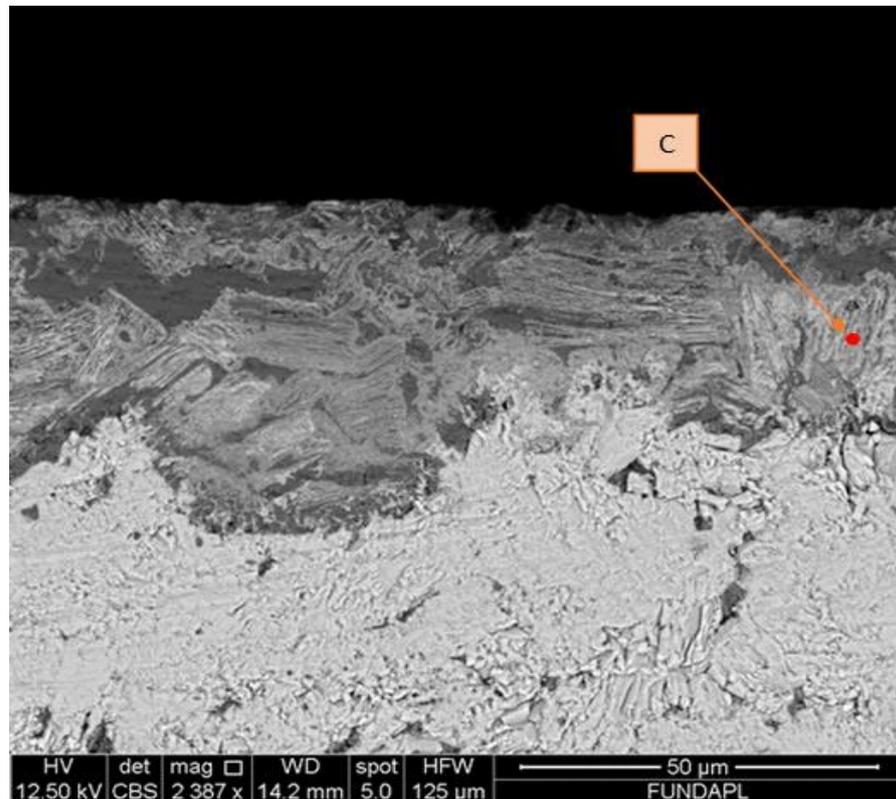
L'analyse chimique ponctuelle de la phase existante oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), est montré sur la figure.4.11 point B (zone noire). Le calcul du rapport O/Al qui doit être théoriquement égale à 1.5, et les analyses chimiques ont donné une quantité de 55.98% d'oxygène (O), 42.06% d'Aluminium (Al) et une petite quantité de Titane qui est équivalente à 1.96%. Cette valeur est négligeable, après calcul du rapport O/Al on a trouvé une valeur de 1.330.

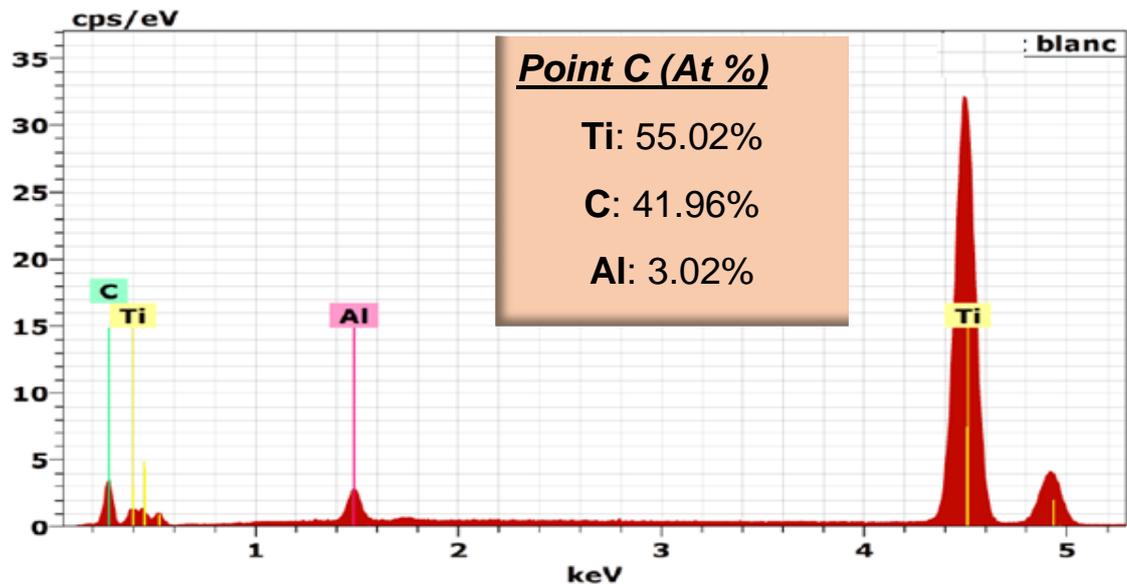




**Figure.4.11** : Analyse chimique ponctuelle de la phase MAX boruré ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

La Figure.IV.12 Point (C) montre l'analyse chimique quantitative du carbure de titane ( $\text{TiC}$ ), les résultats confirment la présence de cette phase (zone grise claire), comme le montre.





**Figure.4.12** : analyse chimique ponctuelle de la phase MAX boruré (TiC)

Afin de confirmer les résultats obtenus par analyses chimique (EDSX), une analyse chimique (EDSX) a été effectuée à travers la couche en faisant un test de map line figure.4.13 (a), et les analyses faites sur toute la ligne sont représentés sur la Fig.4.13 (b).

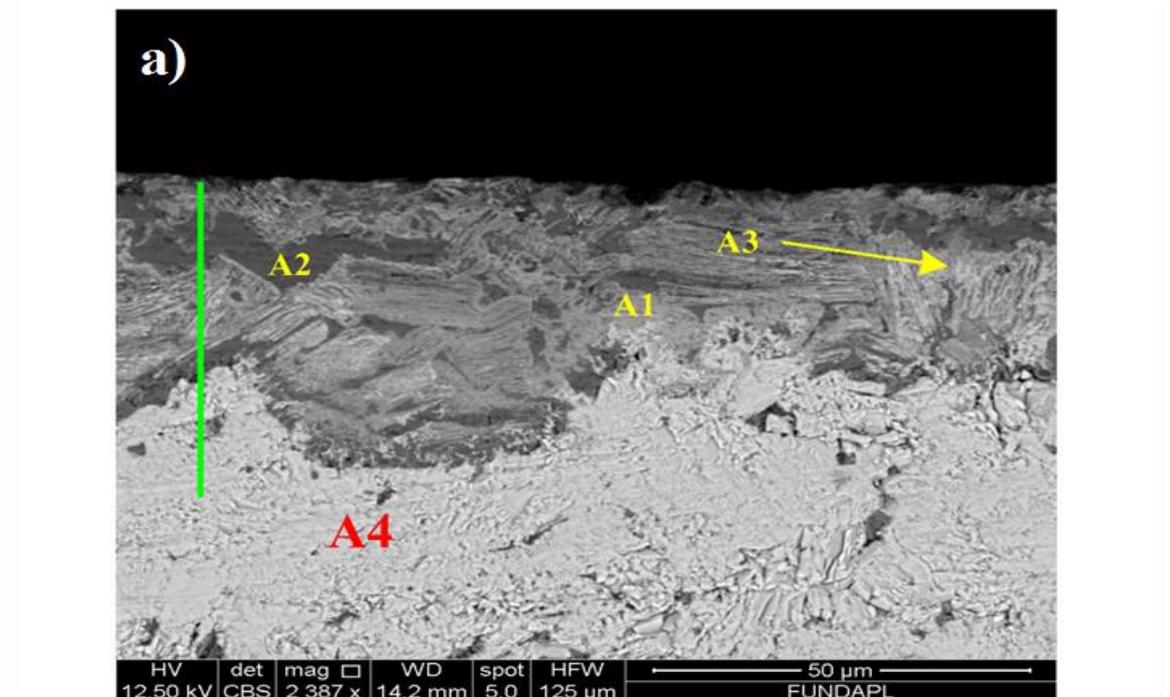
Et en se basant sur les résultats obtenus par diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse chimique ponctuelle, il y a 4 phases (régions) qui peuvent être identifiées :

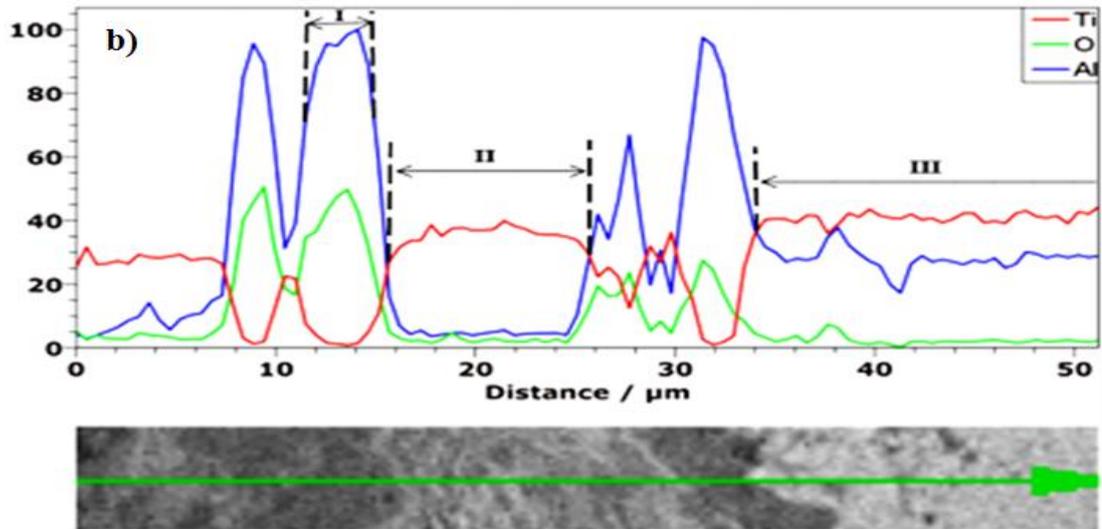
- **Zone I** : zone noire riche en Aluminium et l'oxygène qui peut être probablement l'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ).
- **Zone II** : sur cette zone il y a des concentrations du Titane (Ti) par contre des petites concentrations pour l'aluminium (Al) donc cette région peut être soit diborure de titane ( $TiB_2$ ) ou bien le carbure de Titane (TiC) vu que les éléments légers ne sont pas détectable.
- **Zone III** : cette zone contient les deux éléments le Titane (Ti) et l'Aluminium (Al) donc soit probablement le cœur de notre matrice phase MAX  $Ti_2AlC$ .

Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX), les résultats surfaciques de l'échantillon traité contiennent que le diborure de Titane ( $\text{TiB}_2$ ), donc on peut dire que la formation de la phase diborure de Titane ( $\text{TiB}_2$ ) est dû à la réaction avec le carbure de Titane ( $\text{TiC}$ ) si on se base sur le diagramme ternaire Ti-C-B [69] suivant la réaction suivante :



- Malgré les résultats obtenus, il est reconnu que d'autres études plus profondes sont nécessaires pour bien comprendre la nature de la formation de la phase  $\text{TiB}_2$ .





**Figure.4.13** : Map Line de la couche obtenue après traitement de boruration sur la phase MAX  $Ti_2AlC$  ; les points A1, A2, A3 et A4 représentent les phases  $TiB_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiC$  et le cœur de la phase MAX  $Ti_2AlC$

### 4.3. Etude des propriétés mécaniques et tribologiques

#### 4.3.1. Dureté et Nano-indentation

Les phases Max sont des matériaux qui possèdent des propriétés exceptionnelles. Ils ont des propriétés intermédiaires entre celle des céramiques et les métaux, ils sont usinables, de bon conducteur thermique et électrique et ils sont résistants aux chocs thermiques. [70, 71, 72,73]

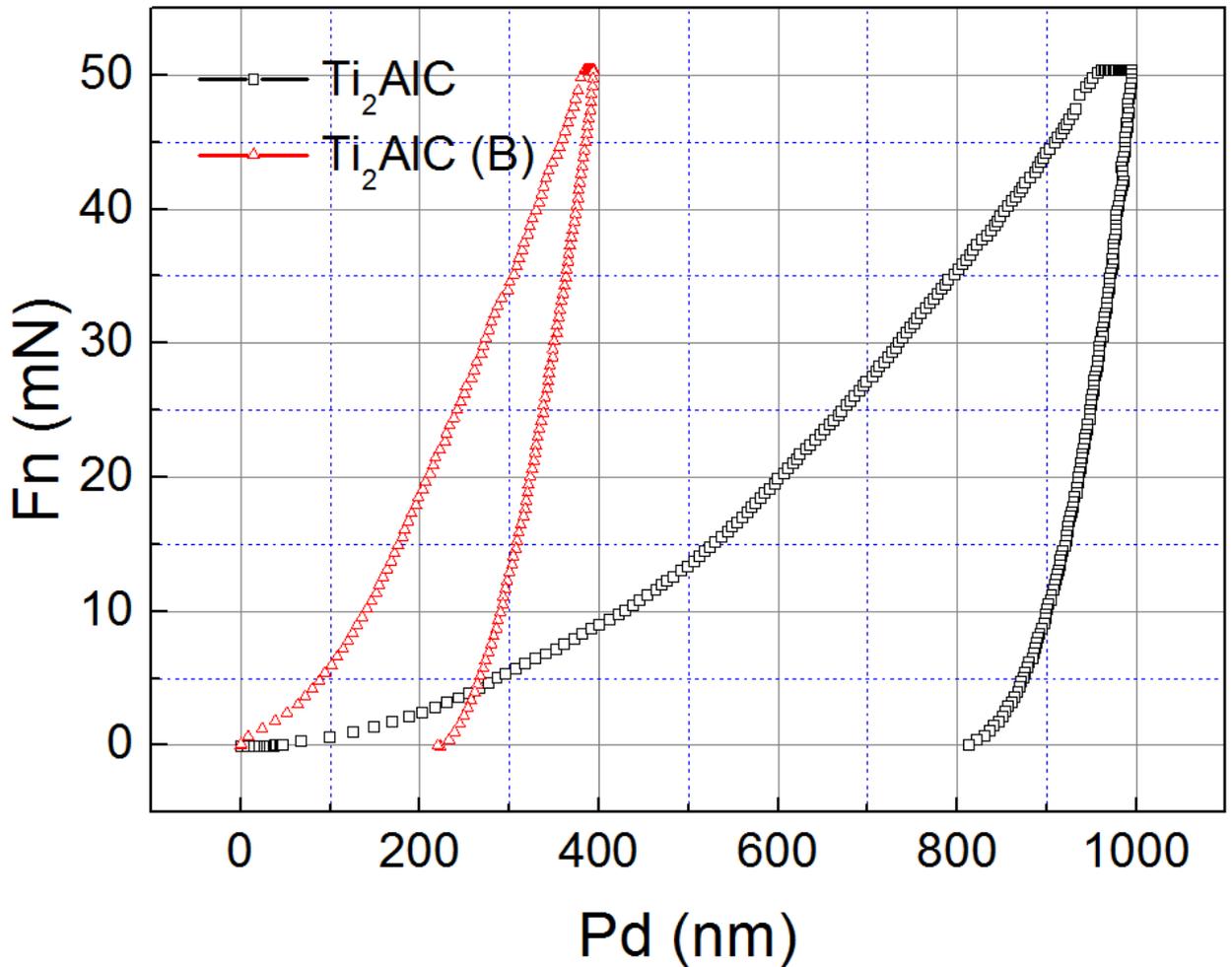
Ces phases MAX sont des matériaux élastiques assez rigides [75], en 2007 Radovic et al [74], a fait une étude sur le module de Young (E) et le module de cisaillement (G) sur la phase  $Ti_2AlN$ , il a trouvé un Module de Young  $E=285GPa$  et un module de cisaillement de  $G=120.5GPa$ , et un module de Young  $E=190GPa$  pour le  $Ti_3SnC_2$  [76].

Selon la nature des éléments de la phase MAX et leurs stœchiométrie leurs module de Young est dans la plage de  $E= 190$  et  $350\text{GPa}$  [19]. Plusieurs chercheurs ont montré que les phases MAX sont des matériaux anormalement mous, car leurs duretés varient selon l'orientation des grains, en effet lorsque les charges d'indentation sont parallèles au plan de base ils sont moins dur, par contre, lorsque les charges d'indentation sont perpendiculaires au plan ils sont plus dures.

Les essais de dureté ont été faits en utilisant un microdurometre de type micromet 3 (Buehler LTD, Illinois USA). [77] Equipé d'un pénétrateur Vickers en diamant, en appliquant une charge de  $5\text{N}$  avec un temps de maintien de  $t=10\text{s}$ . La dureté obtenue été de l'ordre de  $309\text{Hv}$  ce qui est égale à  $3.06\text{GPa}$ .

Pour les essais de nano-indentation qui ont été réalisé sur un appareil de type (CSM instruments, Switzerland). [78] Equipé d'un pénétrateur de type Berkovich. On prenant compte qu'on a utilisé les paramètres opératoires suivants :

- Charge maximale de  $50\text{mN}$ .
- Vitesse de charge et de décharge  $100\text{mN}/\text{min}$
- Temps de maintien  $10\text{s}$ .
- Taux d'acquisition  $10\text{Hz}$



**Figure.4.14** : Courbe charge décharge pour l'essai de nano-indentation de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC traitée et non traitée.

La courbe de pénétration est représentée sur la figure.4.14. La charge appliquée été 50mN, pour l'échantillon non traité la profondeur atteinte par le pénétrateur été 812 nm, ce qui donne une dureté de 289,28 Hv. Qui est équivalent à  $H_{IT} = 3.1236$  GPa, Par contre pour l'échantillon boruré la profondeur atteinte par le pénétrateur pour les mêmes paramètres opératoires appliqués sur l'échantillon témoin été de 234.06nm, ce qui donne une dureté de 2425.1Hv, qui est équivalente à 26.186 GPa (les résultats de nano-indentation plus détaillé sont représentés dans le Tableau.4.1).

échantillon	Fn (mN)	Pd (nm)	H <sub>vi</sub>	H <sub>IT</sub> (GPa)	E <sub>IT</sub> (GPa)	$\nu$
Ti <sub>2</sub> AlC	50	812	289.28	3.1236	136,17	0,30
Ti <sub>2</sub> AlC Boruré	50	234.06	2451.1	26.186	375.25	0.30

**Tableau.4.1** : Résultats de nano-indentation sur la phase MAX traité et non traité

On remarque que la pente de l'échantillon boruré est supérieure à celle de l'échantillon non traité sur la courbe de nano-indentation, indiquant plus de rigidité pour l'échantillon traité. Concernant la pénétration qui diminue pour l'échantillon boruré qui été de 234.06 nm par rapport à l'échantillon non traité qui été 812 nm. Ce qui signifie une amélioration de dureté vu que la dureté l'échantillon traité à augmenter de 3.1236 GPa à 26.186 GPa, et une amélioration en rigidité car le module de Young a augmenté de 136.17 GPa a 375.25 GPa. Sur la lumière de ces résultats la formation de la couche de diborure de titane (TiB<sub>2</sub>) à la surface de l'échantillon est bien confirmée, car la dureté du TiB<sub>2</sub> suivant la bibliographie est aux alentours de 30GPa [105, 106, 107,108].

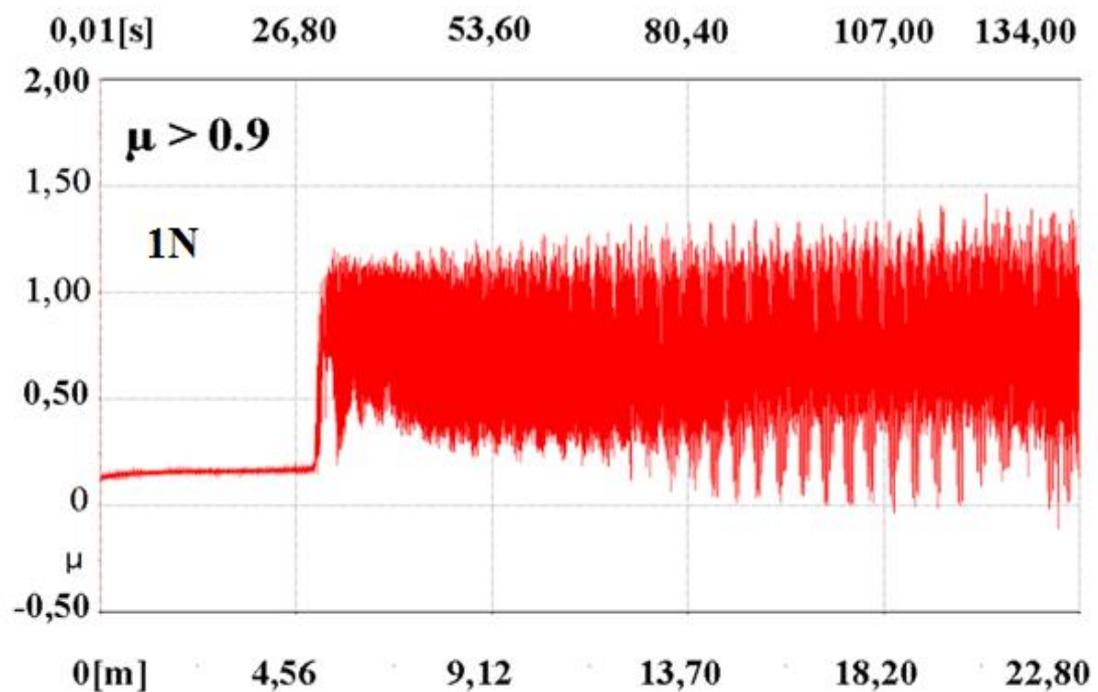
#### 4.3.2. Propriétés tribologiques

Dans cette partie on va voir le comportement à l'usure de la phase MAX, et l'intérêt du traitement thermochimique (Boruration) a fin de limiter l'usure et améliorer le comportement en frottements. Le comportement des phases MAX traités a été étudié, et pour cela l'étude tribologique par l'essai du pion sur disque a été réalisé, car d'après Barsoum et al [19, 32,33], ont étudié le comportement en frottement des différentes phases MAX, et ils ont trouvé pour le Ti<sub>2</sub>AlC un coefficient de frottement au alentour de  $\mu=0.8$ .

L'essai du pion sur disque a été réalisé sur des échantillons cylindriques de 20 mm de diamètre et 2mm d'épaisseur sur un appareil de type (CSM instrument). [79]

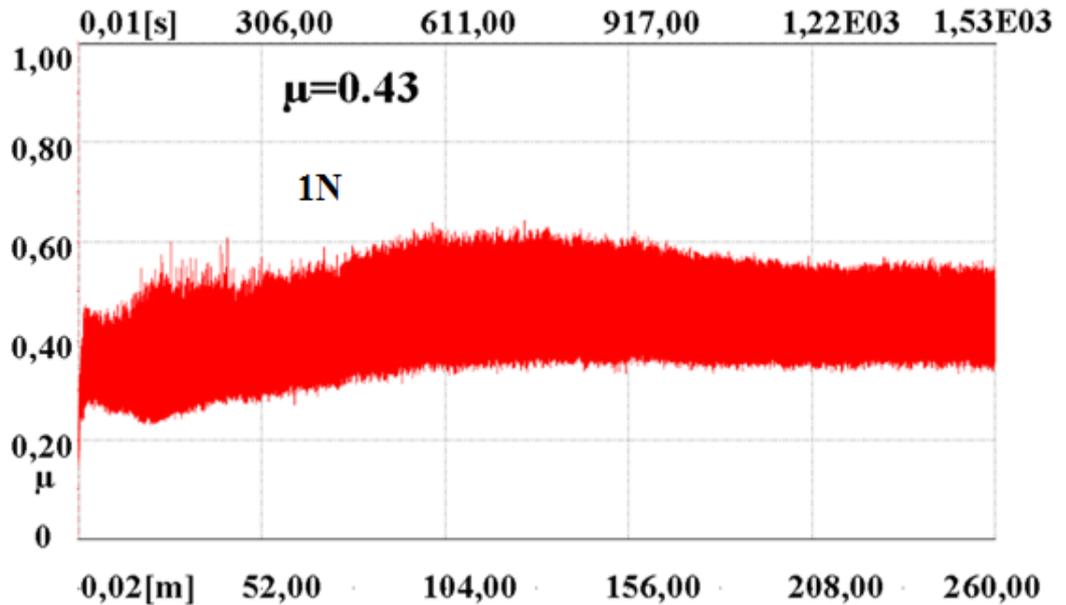
#### 4.3.2.1. Essais tribologiques (Pion sur disque)

La figure.4.15 représente la courbe du coefficient de friction en fonction de la distance parcourue pour une charge de 1N contre une bille en Alumine ( $Al_2O_3$ ), durant l'essai du pion sur disque sur l'échantillon non traité ce qu'on peut voir c'est que l'essai s'est arrêté après avoir parcouru une distance de 22.80m sur les 260m, car parmi les paramètres d'arrêts de l'essai été le seuil de coefficient de friction qui ne doit pas dépasser la valeur de  $\mu=0.9$  par contre dans notre cas le coefficient de frottement a atteint rapidement cette valeur ce qui a causé l'arrêt de l'essai, donc ce qu'on peut dire qu'il y avait une grande perte de masse ce qui confirme que la phase MAX  $Ti_2AlC$  a un mauvais comportement au frottement.



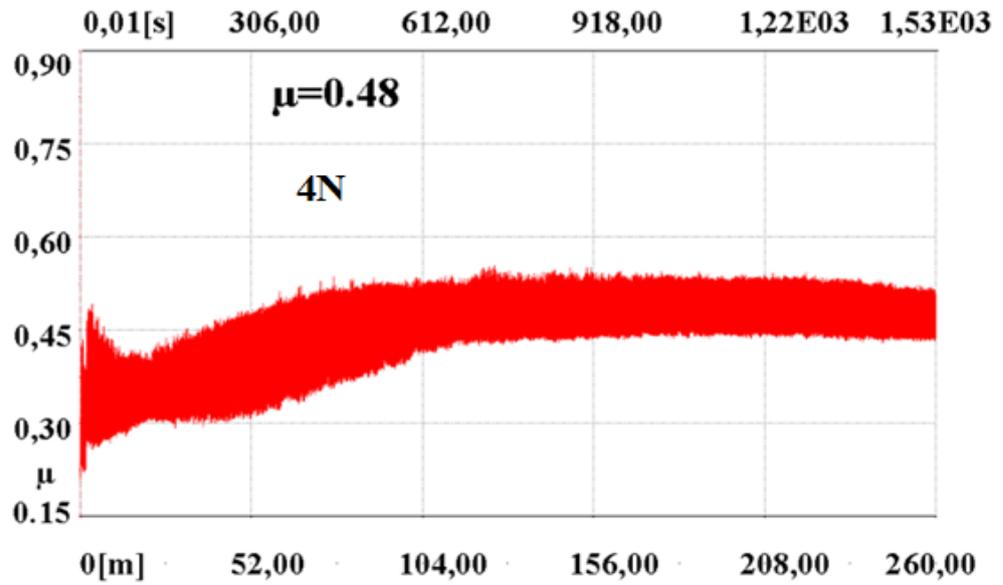
**Figure.4.15** : Coefficient de friction de la phase MAX  $Ti_2AlC$  non traitée en fonction de la distance parcourue pour une charge de 1N.

Par contre sur l'échantillon boruré avec les mêmes paramètres opératoires (charge 1N et bille en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )), la courbe de coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue Figure.4.16 indique que le coefficient de frottement s'est très bien amélioré, il avait une valeur de  $\mu=0.43$ , donc une amélioration du comportement au frottement.

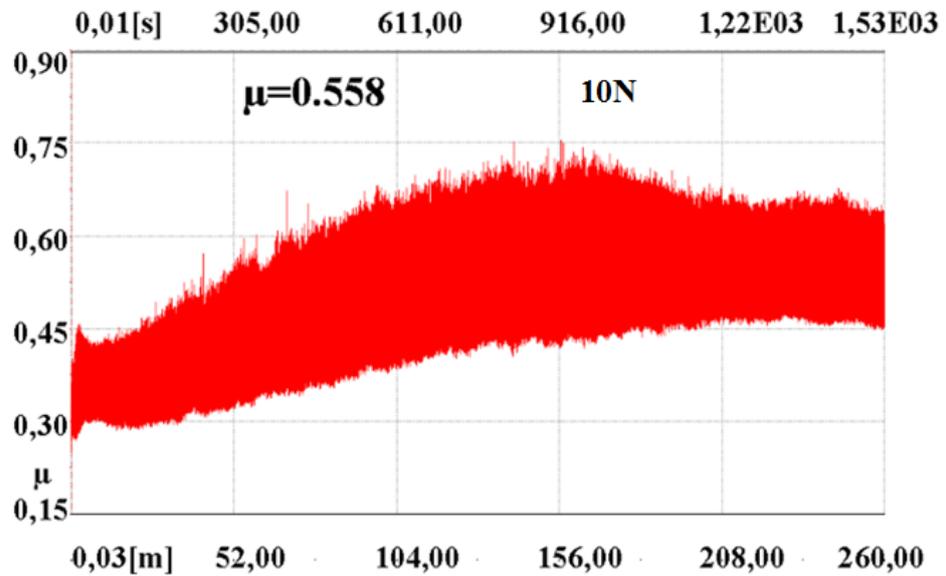


**Figure.4.16** : Coefficient de friction de la phase MAX  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  traitée en fonction de la distance parcourue sous une charge de 1N.

Avec l'augmentation la charge on remarque que la valeur du coefficient de frottement augmente avec la charge appliquée (4N, 7N et 10N), comme montre les Figures.4.17 et 4.18. À noter que la valeur du coefficient de frottement de l'échantillon traité, en appliquant une charge de 7N est presque la même valeur que pour une charge de 10N.



**Figure.4.17** : Coefficient de friction de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC traitée en fonction de la distance parcourue sous une charge de 4N.



**Figure.4.18** : Coefficient de friction de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC traitée en fonction de la distance parcourue sous une charge de 10N.

Dans tous les cas des fluctuations relativement importantes sont remarquées sur toutes les courbes de friction, comme montré dans des travaux antérieurs sur la tribologie des phases MAX [32, 33, 80, 81].

Le coefficient de frottement de départ est un peu faible (figure.4.18), mais après un certain temps le coefficient de frottement augmente et une perte de masse importante, cette transition a été associée à l'abrasion du troisième corps due à l'extraction des grains de la phase MAX.

Selon les théories classiques de l'usure [81,68] tendent à accentuer que la dureté est un facteur déterminant par rapport au taux d'usure (WR) d'une surface selon l'équation suivante :

$$WR=P/3H \quad (3)$$

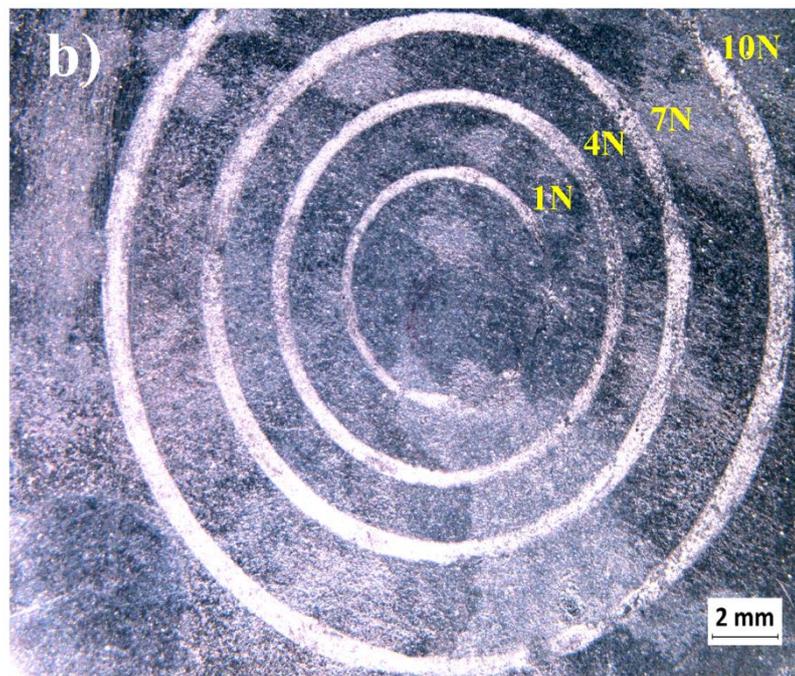
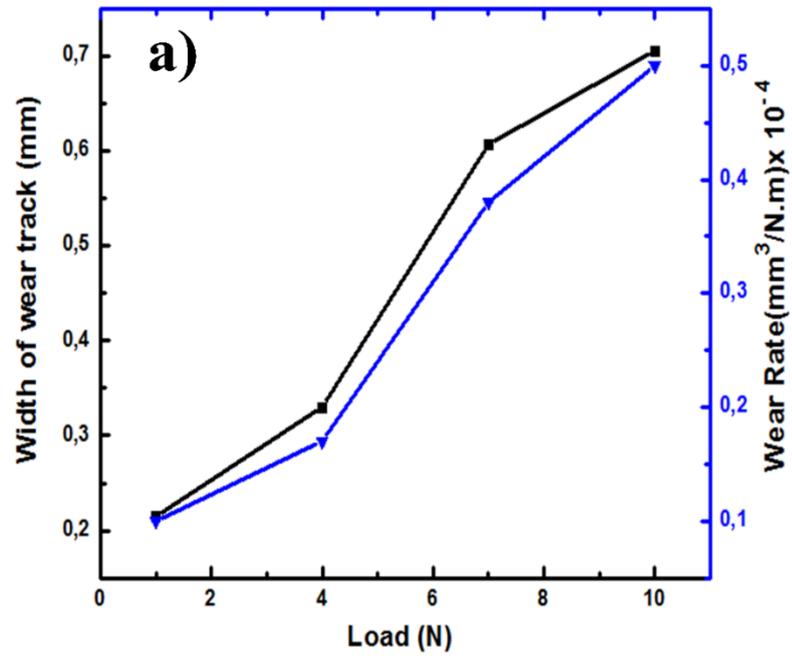
Avec:

WR : Taux d'usure.

P : Charge appliquée.

H : Dureté.

Selon l'équation (3) le taux d'usure devrait diminuer avec l'augmentation de la dureté, par contre ce dernier augmente avec l'augmentation de la charge appliquée comme le montre la Figure.4.19 (a). Le taux d'usure de l'échantillon traité en fonction de la charge appliquée varie entre  $1-5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$



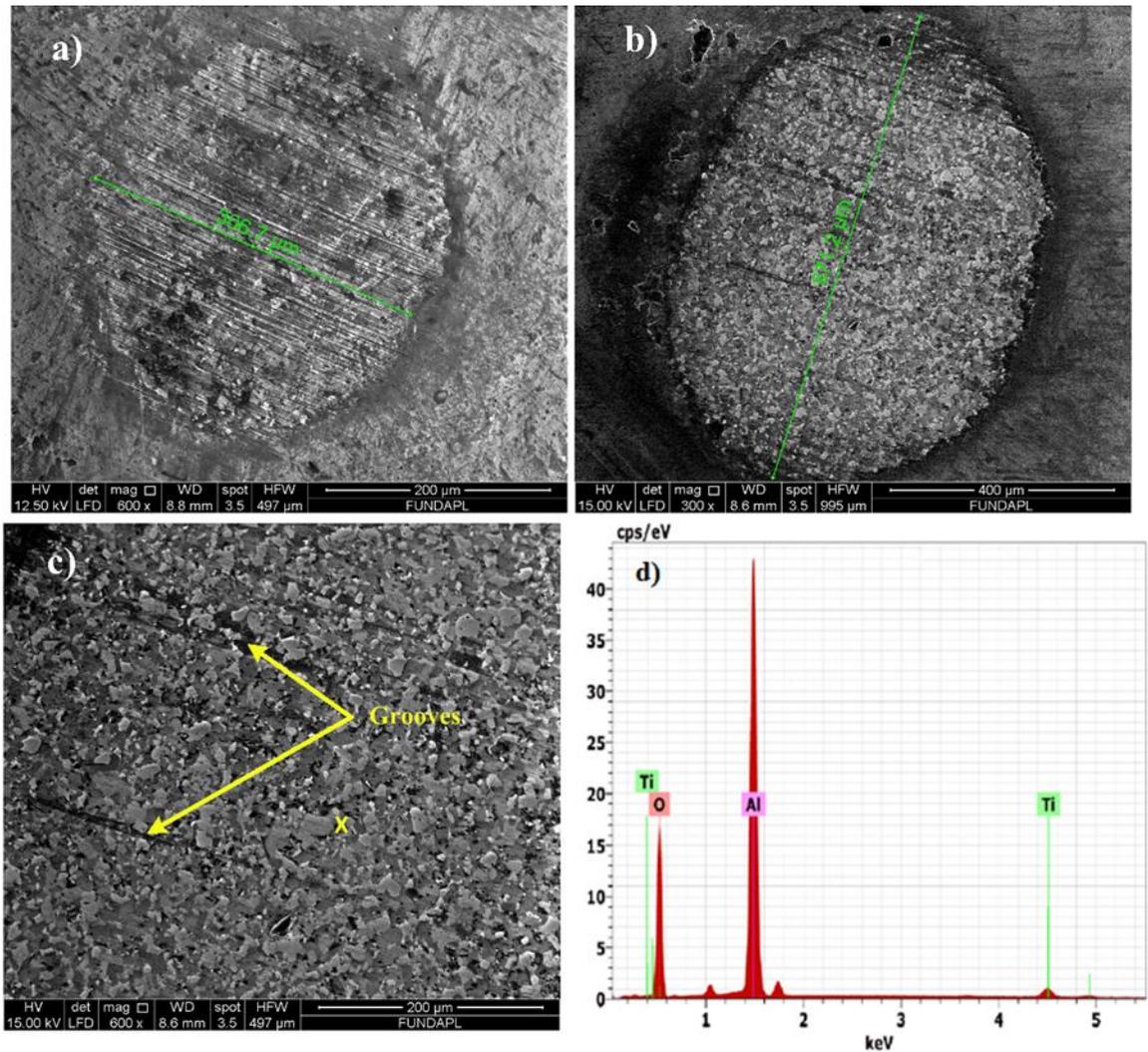
**Figure.4.19** : (A) Largeur de la piste d'usure (axe Y de gauche) et taux d'usure (axe Y de droite) en fonction de la charge appliquée. (B) Image macrographique montrant les traces d'usure de Ti<sub>2</sub>AlC traité dans l'essai du pion sur disque contre la bille de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Comme attendu l'augmentation du taux d'usure WR été linéaire avec l'augmentation de la charge conformément à l'équation précitée (3).

La figure.4.19 (b) montre la trace d'usure de l'échantillon traité avec les charges appliquées, on remarque que la largeur de la trace d'usure augmente avec l'augmentation de la charge appliquée.

#### 4.3.2.2. Expertise de la bille

L'observation au microscope électronique à balayage de l'aire de contact sur la bille confirme la présence de transfert de la matière sur la bille, Dans laquelle des rayures minces et plus épaisses sont clairement visibles. Figure.4.20 (a) et (b) représente une imagerie au microscope électronique à balayage (MEB) de la bille pour les charges 4N et 10N et la Figure.4.20 (c) représente une image au microscope électronique à balayage de la bille pour une charge de 10N, mais avec un grossissement plus élevé, l'analyse EDS Figure.4.20 (d) de la bille indique une petite quantité de titane (Ti) ce qui implique que la surface borurée était plus résistante que la bille d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ce qui nous mène à la supposition d'un transfert de matière de Diborure de Titane ( $\text{TiB}_2$ ) sur la bille d'alumine par labourage qui ont mené à l'usure de la bille d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).



**Figure.4.20** : Micrographie SEM de pistes d'usure de la bille en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec les charges, a) 1N et, b) 10N; C) Image SEM agrandie de (b). D) Spectre EDS du point X en c montrant la petite quantité de Ti.

#### 4.3.2.3. Expertise du plan

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) de la trace de frottement indique aussi qu'un transfert de particules de la bille sur la surface borurée a été observé, les Figures.4.21 (a) et (b) montrent les morphologies des traces de frottement après l'essai du pion sur disque de la surface borurée respectivement à 1N et 4N.

Le glissement de la bille d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sur les surfaces borurées sous un faible chargement (1N) à température ambiante (figure.4.21 (b)) a engendré une piste d'usure très étroite (environ 0,23 mm) avec une morphologie continue à la suite de l'élimination des aspérités superficielles, ce qui explique les excellentes propriétés tribologiques obtenues.

A noté que des couches à des morphologies discontinues et des fissures ont été observées sur la surface usée de la surface borurée à une charge de 4 N, Figure.4.21(b).

La figure.4.21 montre les microstructures de la trace d'usure de la surface traitée sous une charge de 10N (les microstructures MEB sous une charge 7 N sont semblables à celles obtenues après une charge de 10 N). Les quantités d'éléments constitutifs dans différentes zones déterminées par analyse chimique (EDS) de la Figure.4.21(a), (b), et leurs analyses chimique ponctuelle (EDXS) correspondants, sont représentées sur la Figure.4.21 (c) et (d,) respectivement.

L'analyse EDS indique la présence de micros constituants sur la piste d'usure avec les compositions suivantes :

- **Point 1:**  $\text{Ti}_{21}\text{B}_{40}\text{C}_9\text{Al}_3\text{O}_{25}$ .
- **Point 2:**  $\text{Ti}_6\text{B}_{28}\text{C}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{50}$ .

A partir des analyses EDS les tribo-films contiennent les éléments suivants : Ti, B, C, Al et O.

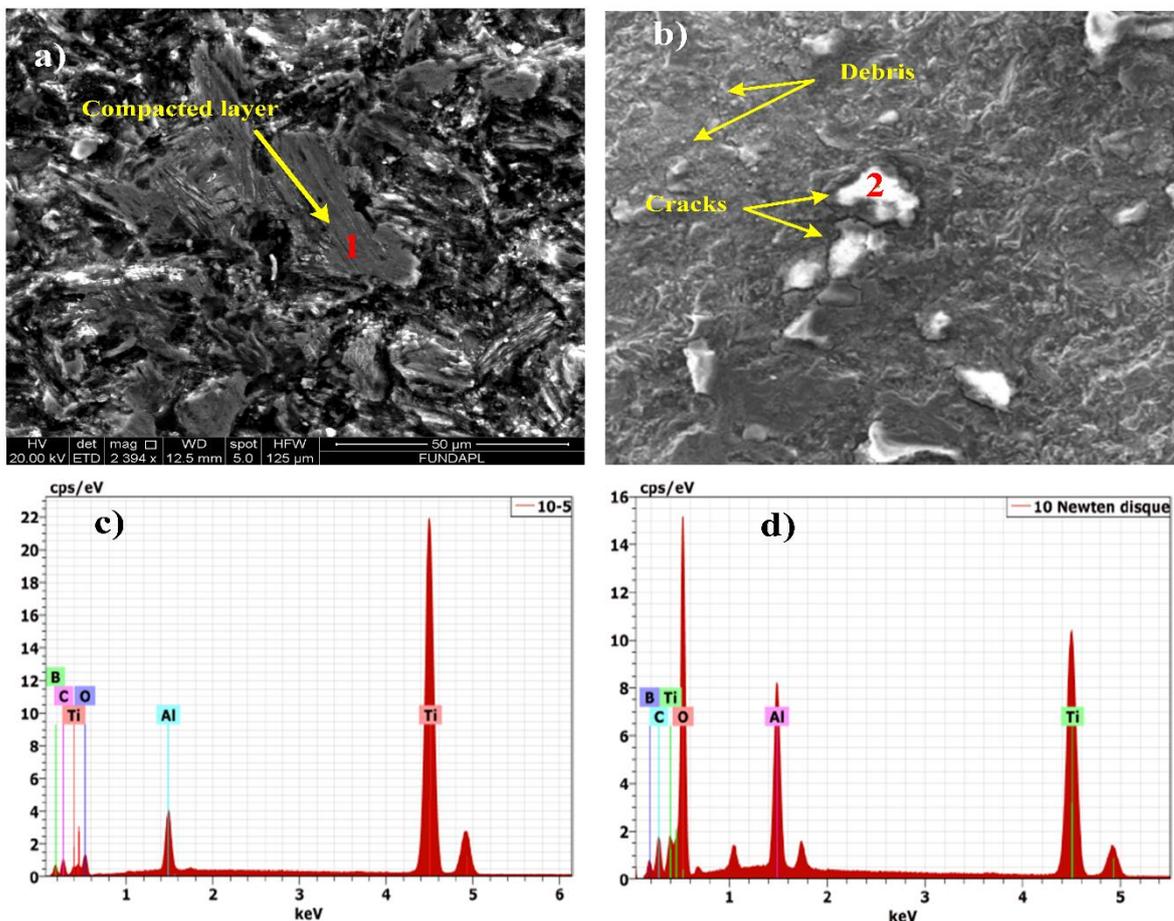
Il y a un phénomène d'oxydation ou/et une réaction entre ces différents constituants au cours de l'essai du pion sur disque, en plus la température élevée générée par le frottement à une grande vitesse du pion avec la surface conduit à l'oxydation de la surface et la formation de la phase  $\text{TiO}_2$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$  existaient sûrement sur la piste d'usure et pour cela des études plus intensifiées seront plus recommandé pour confirmer cette affirmation.

De toute façon il y avait un transfert d'Aluminium (Al) de la bille vers la surface traité et ce dernier a adhéré sur la surface car il a été écrasé comme montre la figure.4.21(a) (zones blanches).

Avec la procédure de glissement, la fracturation des grains de la surface borurée sous l'action de la forte compression et de cisaillement conduit probablement à l'augmentation de l'usure et la perte de masse de la phase MAX probablement par l'intermédiaire d'un troisième mécanisme d'usure.

L'influence de la charge sur le mécanisme d'usure n'est pas prédominante (de 7N à 10 N), et la seule différence était sur l'étendue des dommages usés (largeur de la piste d'usure) et la quantité de débris d'usure (de l'échantillon et de la bille (pion)).

Ainsi, la phase MAX  $Ti_2AlC$  borurée présente des mécanismes d'usure mécanique complexes (extraction du grain, compaction des débris et fracture de la couche de débris).



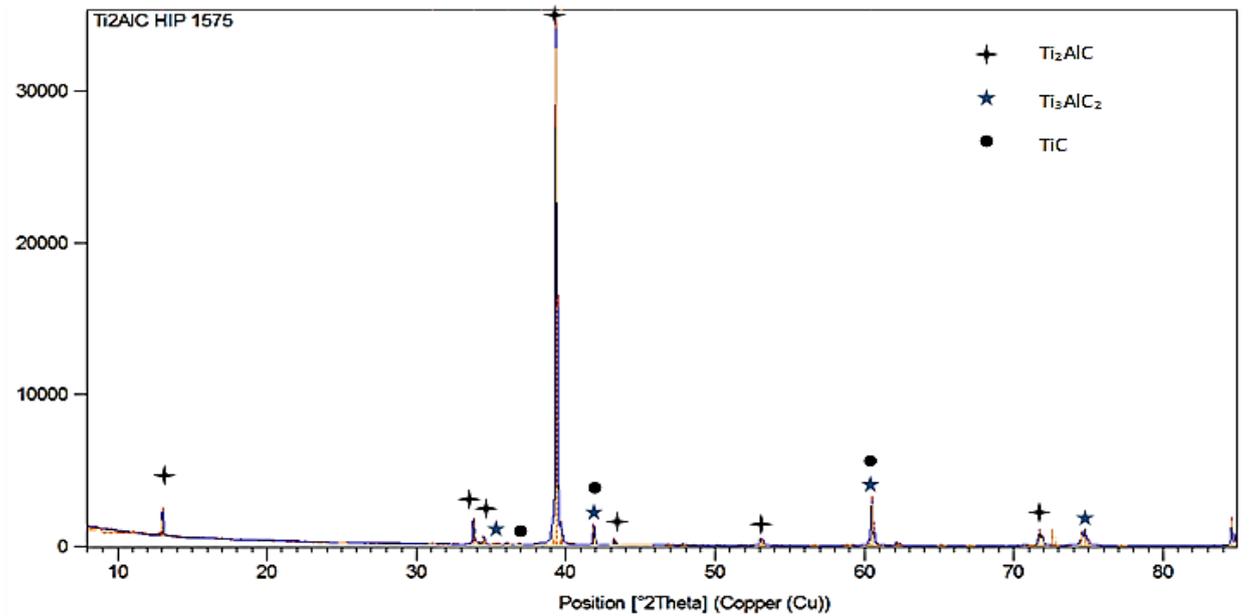
**Figure.4.21** : a), b) micrographies SEM de surface traité après essai d'usure contre la bille d'alumine avec une charge de 10N; C) EDXS de l'emplacement 1 dans (a); D) EDX de l'emplacement 2 en (b).

#### 4.4. Synthèse de la phase MAX $Ti_2AlC$

Durant mon séjour au sein de l'institut Pprime à l'université de Poitiers la synthèse des échantillons massifs de  $Ti_2AlC$  a été réalisée par frittage réactif en hot isostatic pressure (HIP), et pour cela le mélange de poudres composées de Titane (Ti), Aluminium (Al) et carbure de titane ( $TiC$ ) a été choisi, avec un excès de 10% d'Al pour compenser la perte d'aluminium pendant le processus de frittage, et pour avoir un mélange homogène et éviter l'agglomération le mélange de poudre a été mis dans un turbula pendant 2h, après le mélange est encapsulé dans un tube en pyrex sous vide pour le frittage réactif dans le HIP. Une fois la température et la pression désiré est atteinte l'échantillon est maintenu pendant le temps désiré qui dans notre cas 4h, le refroidissement se fait dans four fermé, l'échantillon récupéré a un diamètre de 11mm et 10mm de longueur.

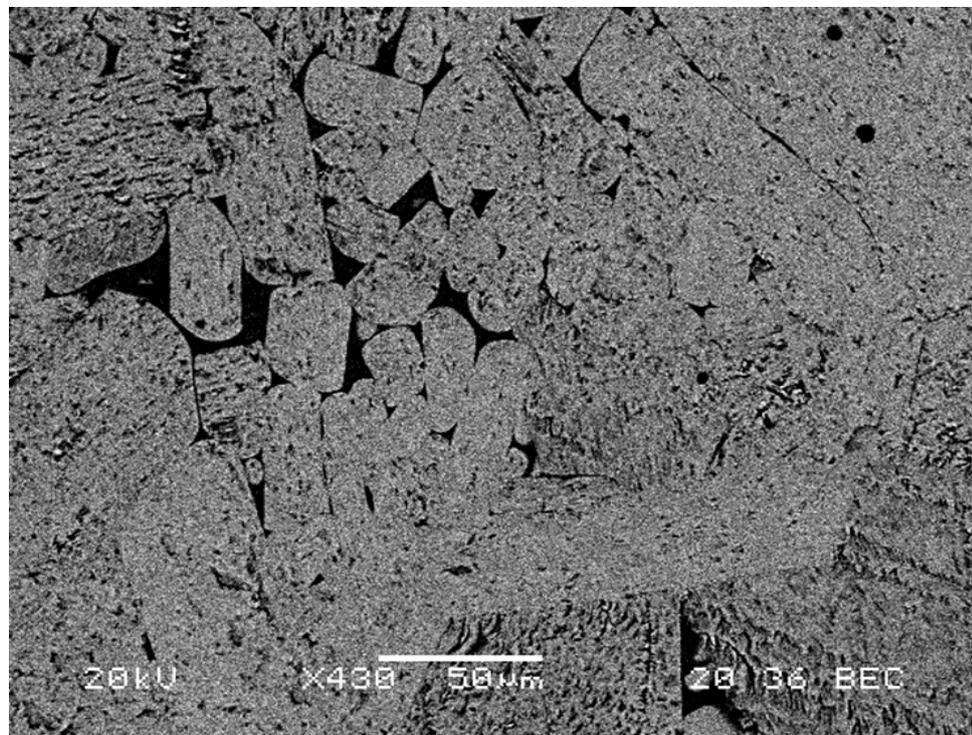
Au premier temps on a synthétisé des échantillons massifs de  $Ti_2AlC$  donc on a procédé à un frittage réactif par HIP a une température de  $T=1575^{\circ}C$ , en appliquant une pression de 80MPa et un temps de maintien de 4h.

Les résultats de diffraction des rayons X sont présentés sur la figure.4.22, montre la présence des traces de  $Ti_3AlC_2$  et  $TiC$  avec le  $Ti_2AlC$ , Le raffinement Rietveld implanté dans XPert high score software nous a permis de faire une quantification des phases existantes indiquant une valeur de 84.8%  $Ti_2AlC$ , 13.7% de  $Ti_3AlC_2$  et 1.5% de  $TiC$ .



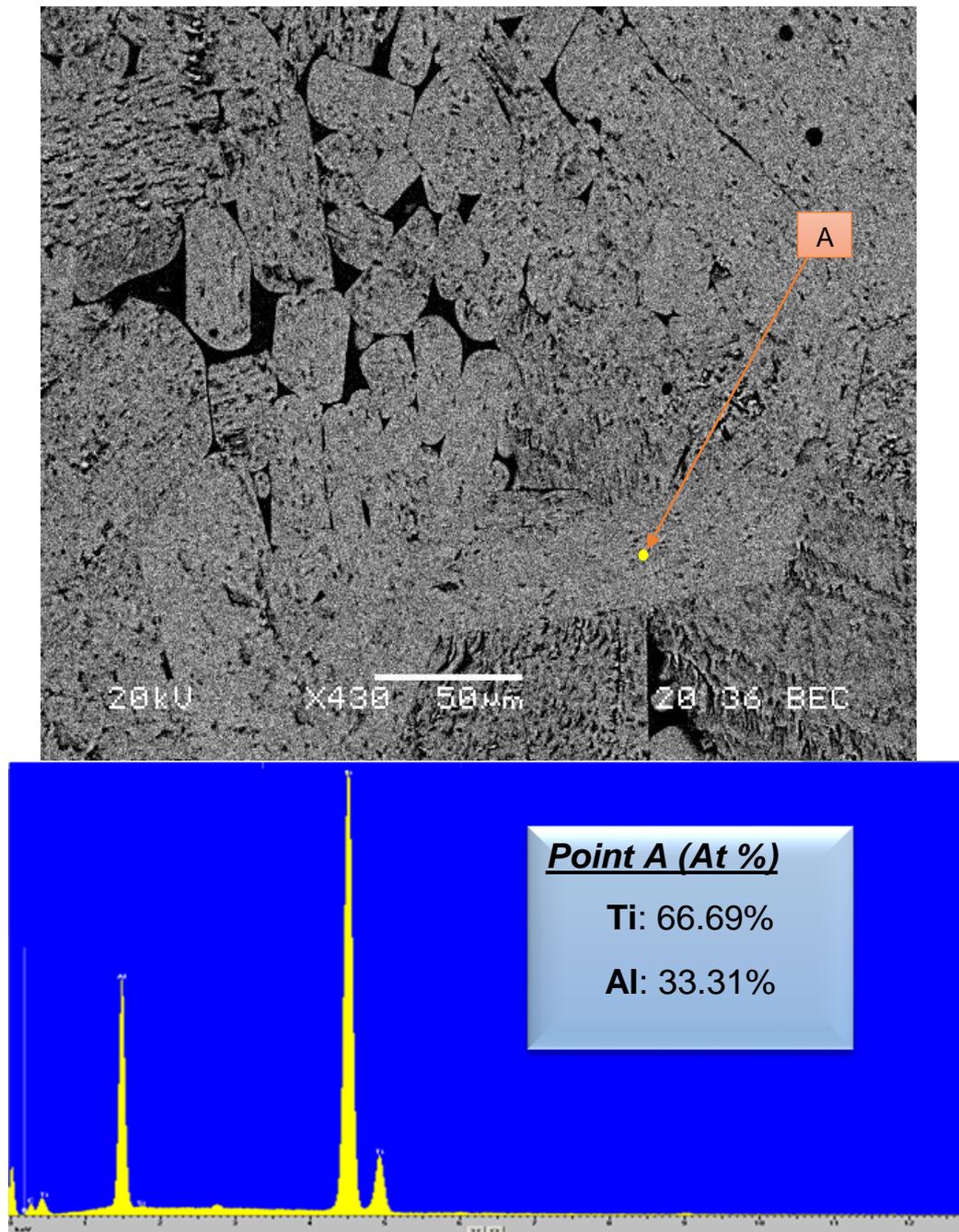
**Figure.4.22** : Courbe de diffraction des rayons X de l'échantillon Ti<sub>2</sub>AlC  
HIP T=1575°C P=80MPa t=4h.

La figure.4.23 montre une image en détecteur rétrodiffusé (BEC) de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC à l'aide de microscope électronique à balayage (MEB), l'analyse chimique

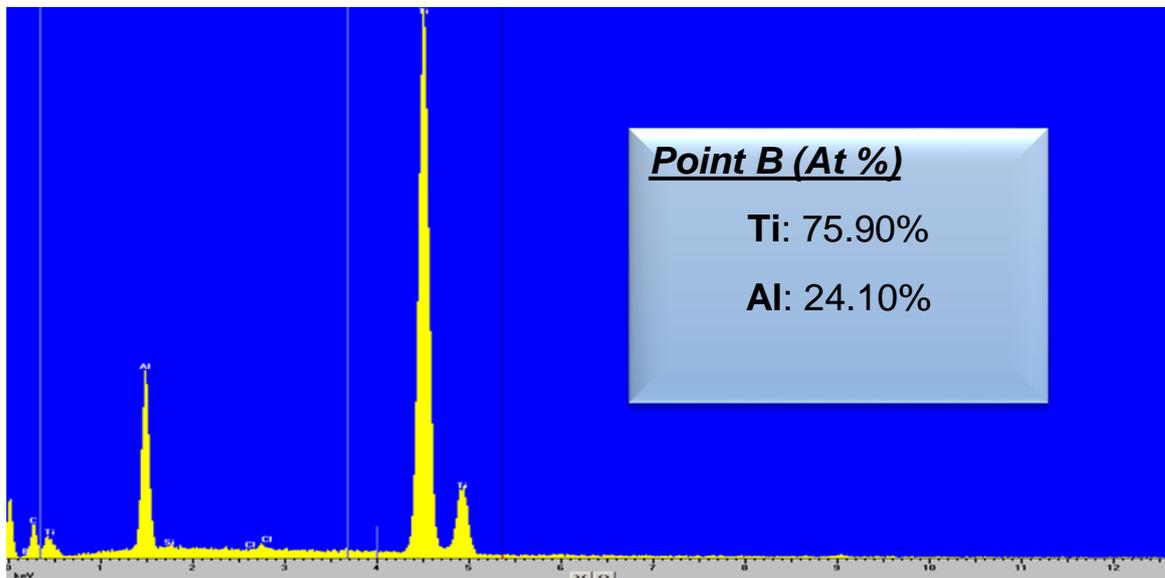
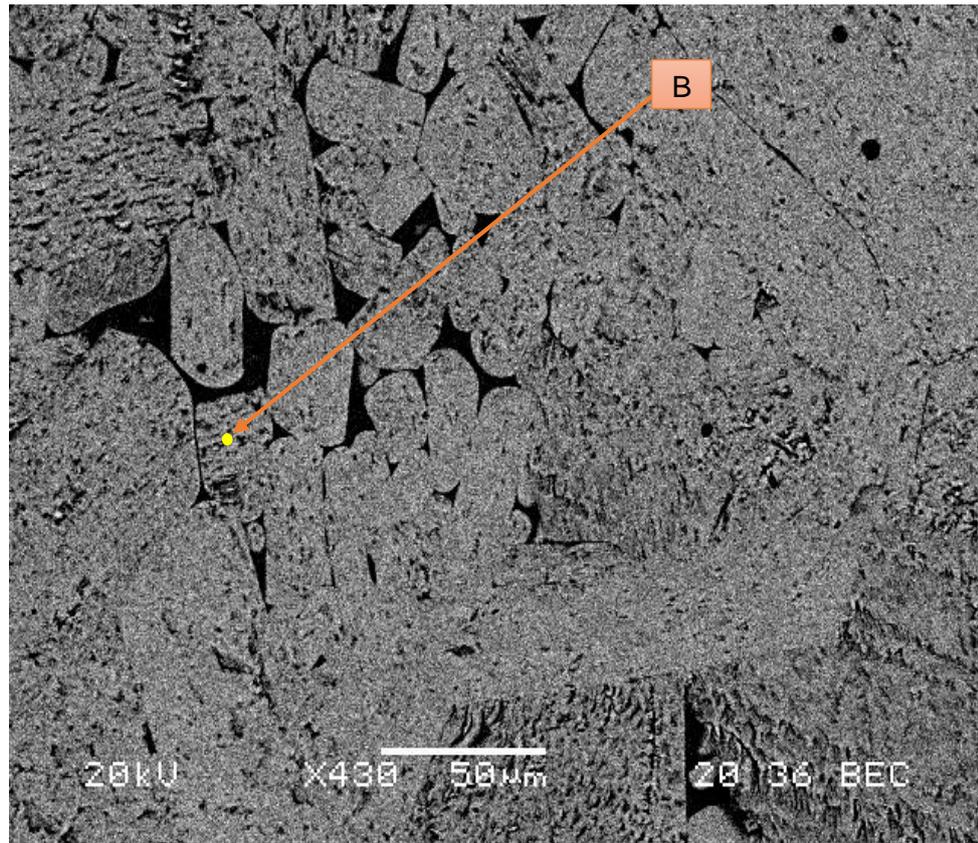


**Figure.4.23** : Image BEC de de l'échantillon Ti<sub>2</sub>AlC HIP  
T=1575°C P=80MPa t=4h.

ponctuelle a montré que l'échantillon synthétisé contient du  $Ti_2AlC$  Figure.4.24 point A et  $Ti_3AlC_2$  Figure.4.25 point B a noté qu'on n'a pas analysé le (TiC) par (EDSX) malgré que l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a indiqué sa présence en petite quantité.



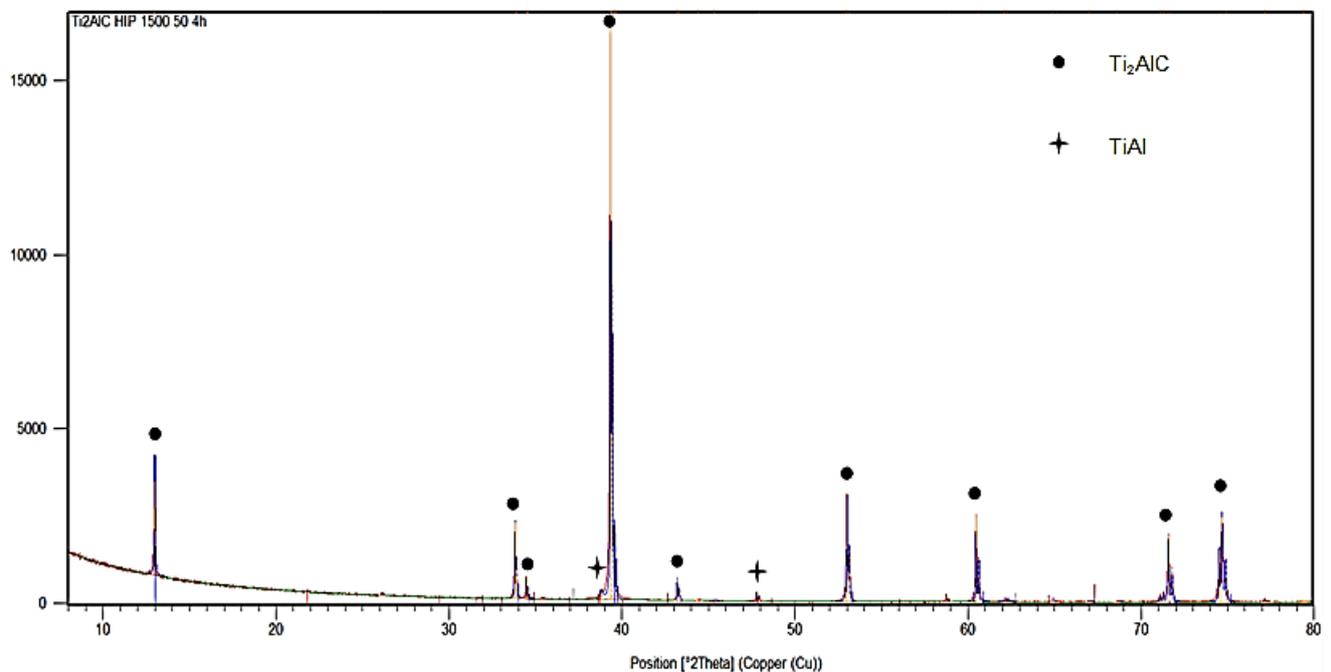
**Figure.4.24** : Analyse chimique ponctuelle de l'échantillon  $Ti_2AlC$  HIP  
T=1575°C P=80MPa t=4h point A.



**Figure.4.25** : Analyse chimique ponctuelle de l'échantillon  $Ti_2AlC$  HIP  
T=1575°C P=80MPa t=4h point B.

La présence des phases  $Ti_3AlC_2$  et  $TiC$  est dû à la décomposition partielle de la phase  $Ti_2AlC$  a haute température donc on a procédé à une autre synthèse mais cette fois ci avec une température et une pression plus basse pour cela on a synthétisé d'autres échantillons a  $T=1500^{\circ}C$ ,  $P=50MPa$  et un temps de frittage de 4h.

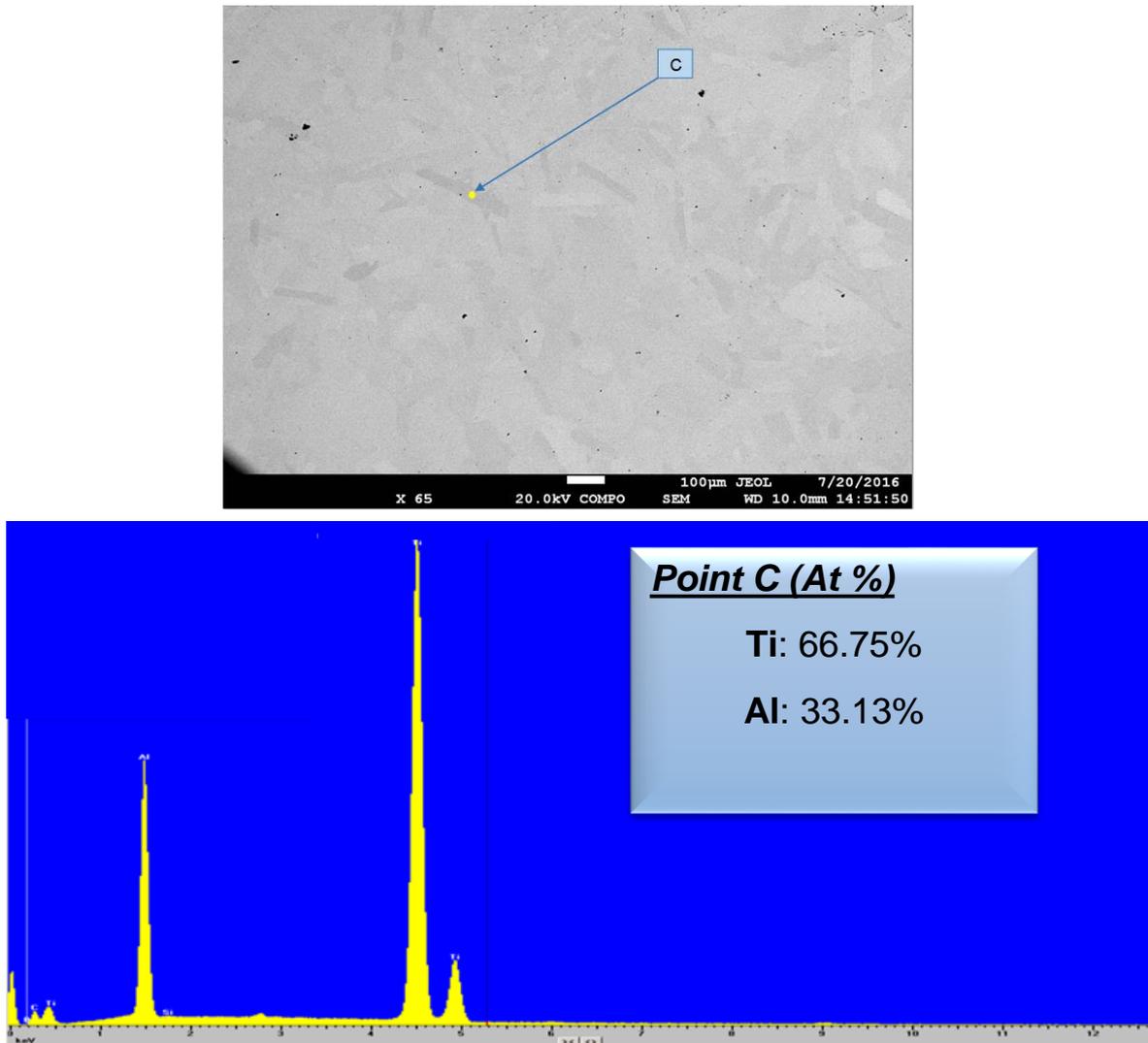
Les résultats obtenus par diffraction des rayons X (DRX) Figure.4.26 indique la formation de la phase MAX désirée ( $Ti_2AlC$ ) avec la phase secondaire  $TiAl$ , la quantification a indiqué que la phase MAX synthétisé a  $T=1500^{\circ}C$ ,  $P=50MPa$  et  $t=4h$  qu'elle contient 97%  $Ti_2AlC$  et 3%  $TiAl$  qui représente la phase secondaire.



**Figure.4.26** : Courbe de diffraction des rayons X de l'échantillon  $Ti_2AlC$  HIP  $T=1500^{\circ}C$   $P=50MPa$   $t=4h$ .

L'observation au microscope électronique à balayage figure.4.27 montre une image de la phase MAX  $Ti_2AlC$  en détecteur rétrodiffusé (BEC) on remarque une microstructure typique des phases MAX avec des grains de longueur entre 100-200 $\mu m$  et de largeur entre 20-35 $\mu m$ .

L'analyse chimique ponctuelle est représentée sur la figure.4.27 dans le point C montre bien qu'il s'agit de la phase MAX  $Ti_2AlC$ .



**figure.4.27** : Analyse chimique ponctuelle de l'échantillon  $Ti_2AlC$  HIP  
T=1500°C, P=50 MPa, t=4 h.

## 4.5. Bilan

Les résultats de nos études montrent que le traitement thermochimique (Boruration) peut être utilisé avec succès dans le cas de l'amélioration des propriétés tribologiques des surfaces de la phase MAX  $Ti_2AlC$ .

Les principales conclusions de ce travail sont les suivantes:

- Pendant le traitement de boruration à  $T=1350^{\circ}C$  la phase MAX  $Ti_2AlC$  s'est décomposé en  $TiC$  et  $Al_2O_3$  et nous avons une formation d'une nouvelle phase  $TiB_2$  et durant notre étude nous avons montré que la couche superficielle est toutefois composée de cette dernière.
- L'épaisseur de la couche obtenue après traitement de boruration été d'environ 34-40 $\mu m$ .
- La dureté de la couche obtenue été de l'ordre de  $24 \pm 1.5$  GPa et un module de Young de  $337 \pm 3$  GPa sachant que la phase MAX avant traitement avait une dureté de  $3 \pm 1$  GPa et un module de Young de  $136 \pm 2$  GPa.
- Après traitement de boruration et l'essai du pion sur disque et une bille en Alumine ( $Al_2O_3$ ) le coefficient de frottement de la phase MAX a diminué de  $\mu=0.9$  à  $\mu=0.43$ .
- Le coefficient de frottement au départ du test est faible, mais après un certain temps il a augmenté, cette transition est dû à un phénomène d'abrasion à trois corps due à l'extraction des grains de la phase MAX.
- La largeur de la trace d'usure de l'échantillon traité augmente avec l'augmentation de la charge.
- La piste d'usure comporte une quantité d'aluminium transféré de la bille et qui s'est adhérent sous l'effet du chargement.
- Les échantillons de la phase MAX  $Ti_2AlC$  synthétisé à l'université de Poitiers par Hot isostatic pressure (HIP) avec une température de  $T=1575^{\circ}C$ ,  $P=80$ MPa et un temps de frittage reactif de  $t=4$ h, et après analyses DRX la quantification des phases a donné les proportions suivantes : 84.8% de  $Ti_2AlC$ , 1.5% de  $TiC$  et 13.7% de  $Ti_3AlC_2$ .

- La réduction de la température de la synthèse par HIP à 1500°C et la pression à 50MPa, avec la même durée du frittage réactif 4h. Les résultats DRX ont révélé la présence de 97% de  $Ti_2AlC$  et de 3% de la phase secondaire  $TiAl$ .

## Conclusion

L'objectif de ce travail consiste à l'amélioration de la dureté superficielle de la phase MAX  $Ti_2AlC$  (fournies par l'Université de Drexel, USA), la compréhension de son comportement tribologique, et la synthèse par HIP (Hot isostatic pressure) de la phase MAX  $Ti_2AlC$  à l'université de Poitiers.

A cet effet nous avons procédé au traitement thermochimique (Boruration) en caisse, à une température de  $1350^{\circ}C$  avec un temps de maintien de 8h, et un mélange de poudres composé de 50%  $B_4C$  qui joue le rôle de la source de bore, 45% $SiC$  le diluent et 5%  $NaBF_4$  qui est l'activateur.

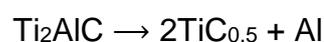
L'étude microstructurale après boruration nous a confirmé la formation d'une couche à la surface d'environ  $40\mu m$  d'épaisseur, les examens de diffraction des rayons X (DRX) et les analyses ponctuelles au microscope électronique à balayage par EDXS, ont confirmé que cette couche est composée d'un mélange de  $TiB_2$ ,  $TiC$  et  $Al_2O_3$ .

Les essais de nanoindentation au niveau de la couche borurée nous a permis d'obtenir une valeur de dureté de  $24.25 \pm 1.5 GPa$  pour l'échantillon traité à une température de  $T=1350^{\circ}C$ , avec un temps de maintien de 8h, par contre l'essai de nanoindentation sur l'échantillon non traité a donné une valeur de  $3 \pm 1 GPa$ .

### Les différentes réactions lors de la boruration.

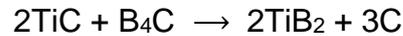
- **La formation du  $TiC$**

L'apparitions du  $TiC$  dans la couche obtenue est dû à la décomposition de la phase MAX  $Ti_2AlC$  à haute température comme suit :



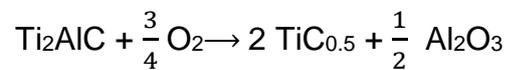
- **La formation du TiB<sub>2</sub>**

La formation de la phase TiB<sub>2</sub> s'est fait par réaction du bore diffusé dans le Ti<sub>2</sub>AlC. Le bore réagit avec le TiC résultant de la décomposition de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC selon la réaction suivante :



- **La formation du Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

L'Aluminium résultant de la décomposition de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC réagit avec l'oxygène présent dans le milieu du traitement ce qui conduit à la formation de la phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon la réaction :



Donc la présence de cette dernière n'est pas une surprise.

**L'étude du comportement tribologique sur la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC par l'essai du pion sur disque avec une bille en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a indiqué que :**

- **Coefficient de frottement**

Le coefficient de frottement de l'échantillon non traité sous une charge de 1N est supérieur à 0.9, par contre, le coefficient de frottement sur l'échantillon boruré avec le même chargement est de l'ordre de 0.43.

Le coefficient de frottement augmente avec l'augmentation de la charge appliquée, vu que le coefficient de frottement pour les charges : 4N, 7N et 10N était 0.48, 0.52 et 0.55 respectivement, le taux d'usure devrait diminuer avec l'augmentation de la dureté, par contre ce dernier augmente avec l'augmentation de la charge, donc la corrélation entre le coefficient de frottement et la dureté est bien établie.

Le coefficient de frottement au départ du test est faible, mais après un certain temps il a augmenté, cette transition est dû à un phénomène d'abrasion à trois corps due à l'extraction des grains de la phase MAX. La largeur de la trace d'usure de l'échantillon traité augmente avec l'augmentation de la charge.

- **Expertise de la bille**

L'observation au microscope électronique à balayage de l'aire de contact sur la bille confirme la présence de transfert de la matière de la bille. L'analyse EDS de la bille indique une petite quantité de titane ce qui implique que la surface borurée était plus résistante que la bille d'alumine, ce qui nous mène à la supposition d'un transfert de matière  $TiB_2$  sur la bille d'alumine par labourage qui a mené à l'usure de la bille.

- **Expertise de la piste d'usure**

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) de la piste d'usure de frottement indique qu'un transfert de particules de bille sur la surface traité a été observé. Le glissement de la bille d'alumine sur la surface traité sous un faible chargement a engendré une piste d'usure très étroite, avec une morphologie continue à la suite de l'élimination des aspérités superficielles, ce qui explique les excellentes propriétés tribologiques. La température élevée générée par le frottement à une grande vitesse du pion sur la surface conduit à la formation des oxydes comme le  $TiO_2$  et  $B_2O_3$ .

La piste d'usure comporte une quantité d'aluminium transféré de la bille et qui s'est adhérent sous l'effet du chargement. L'influence de la charge sur le mécanisme d'usure n'est pas prédominante, et la seule différence était sur l'étendue des dommages usés, et la quantité de débris d'usure.

### **Synthèse par HIP de $Ti_2AlC$ à l'Université de Poitiers.**

Nous avons synthétisé des échantillons massifs de la phase MAX  $Ti_2AlC$  par Hot isostatic pressure (HIP) au sein de l'institut Pprime (Université de Poitiers). Le mélange de poudres primaire avant synthèse été constitué de poudres de Ti, Al et TiC, la première synthèse a été réalisé sous une température égale à  $T=1575^\circ C$  et en exerçant une pression simultanée de 80MPa pendant un temps de frittage de 4h. Le raffinement Rietveld implanté dans XPert high score software nous a permis de faire une quantification des phases existantes dans les courbes DRX de l'échantillon synthétisé, dont les proportions sont : 84.8% de  $Ti_2AlC$ , 1.5% de TiC et 13.7% de  $Ti_3AlC_2$ , la présence de ces deux derniers est dû à la décomposition partielle du  $Ti_2AlC$  à haute température. Donc on a décidé de réduire la température

et la pression du HIP ( $T=1400^{\circ}\text{C}$  et  $P=50\text{MPa}$  respectivement), en gardant le temps de frittage réactif  $t = 4\text{h}$ . Concernant ce dernier cas, les résultats du DRX ont révélé la présence de 97% de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  et de 3% de la phase secondaire  $\text{TiAl}$ ; ainsi que l'essai de calcul de porosités par poussée d'Archimède a indiqué que cet échantillon contient 1.54% de porosités ouvertes et fermés, ce qui a donné une densité de 98.46%.

Toutefois, nous sommes conscients également que certains points ne sont pas abordés dans ce travail, nous pouvons les traiter ultérieurement et dégager quelques perspectives d'investigation pour cette étude.

- Faire le traitement thermochimique de boruration sur les échantillons synthétisés au sein de l'université de Poitiers et sur la phase MAX  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  fournis par l'université de Drexel dans une atmosphère contrôlée (inerte) pour pouvoir et comparé les résultats obtenus dans cette thèse de doctorat.
- Faire une étude microstructurale et voir le comportement tribologique des deux phases MAX  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  après boruration dans une atmosphère contrôlée.
- Faire des essais de boruration à différents temps de maintien afin de bien voir l'évolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps de maintien sur les deux phases MAX  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ .

## Annexe 1

Diagramme d'équilibre ternaire dans le système TI-Al-C a T=1050°C

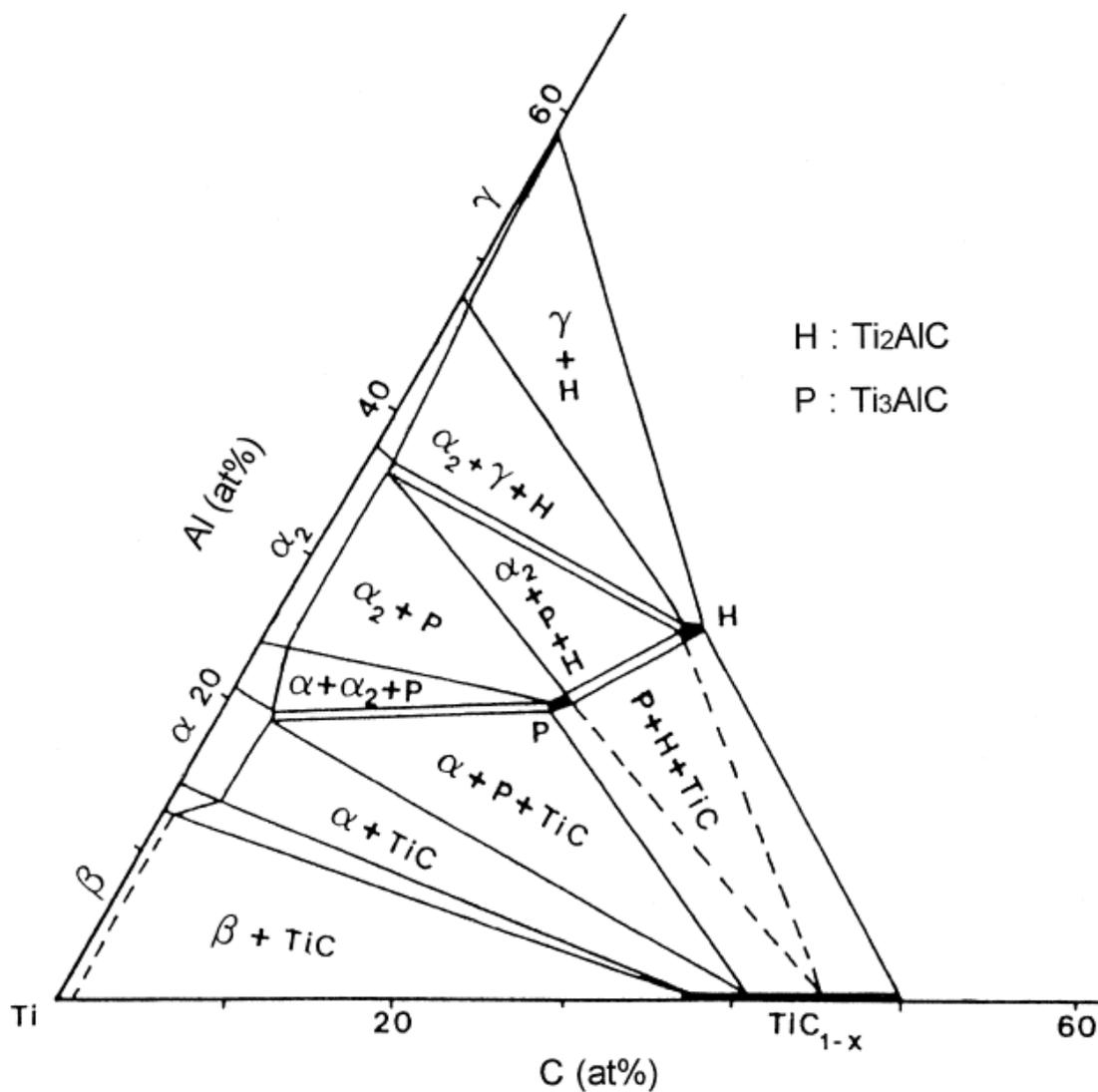


Diagramme d'équilibre ternaire Ti-Al-C [111]

## Annexe 2

Diagramme d'équilibre binaire Titane–Bore Ti-B

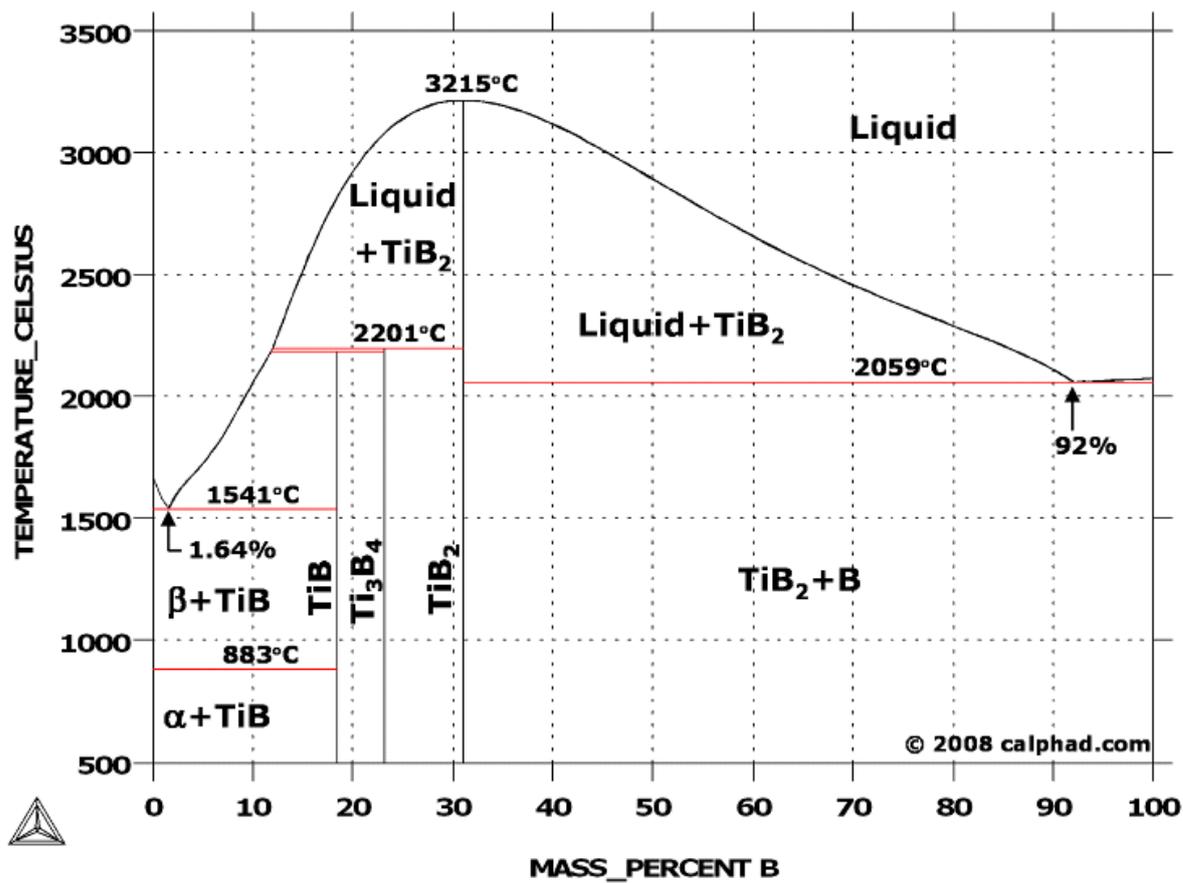


Diagramme d'équilibre binaire Ti-B

## REFERENCE

1. Jeitschko, W., Nowotny, H. & Benesovsky, F. Kohlenstoffhaltige ternaire Verbindungen (H-Phase). *Monatshefte für Chemie* **332**, 2–6 (1963).
2. V.Ivchenko, M.Lesnaya, V.Nemchenko, T. Y. K. some physical properties of ternary compounds in the system Ti-Al-C. *Powder Metall. Met. Ceram.* **5**, 367–369 (1976).
3. V.Ivchenko, T. Y. K. Abrasive properties of the ternary compounds in the systems Ti-Al-C and Ti-Al-N. *Powder Metall. Met. Ceram.* **8**, 626–628 (1976).
4. Barsoum, M. W. & El-Raghy, T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1953–1956 (1996).
5. Procopio, a T. & Barsoum, M. W. Characterization of Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>. *Metall. Mater. Trans. A* **31**, 333–337 (2000).
6. Barsoum, M. W. the M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> phases a new class of solids thermodynamically stable nanolaminates. *Prog. Solid State Chem.* **28**, 201–281 (2000).
7. Palmquist, J. P. *et al.* Mn<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> phases in the Ti-Si-C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **70**, 1–13 (2004).
8. Morgiel, J., Lis, J. & Pampuch, R. Microstructure of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> based ceramics. *Mater. Lett.* **27**, 85–89 (1996).
9. El-Raghy, T., Barsoum, M. W., Zavaliangos, A. & Kalidindi, S. R. Processing and Mechanical Properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>: II, Effect of Grain Size and Deformation Temperature. *J. Am. Ceram. Soc.* **60**, 2855–2860 (1999).
10. Barsoum, M. W. The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials. *Am. Sci.* **89**, 334–343 (2013).
11. Souchet, A. comportement tribologique d'une phase MAX : Transition et effets d'échelle sur différents Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. (2004).
12. Haddad Noel. ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES PHASES M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> PAR SPECTROSCOPIE DE PERTES D'ENERGIES DES ELECTRONS. (2009).
13. Pflüger, J., Fink, J., Weber, W., Bohnen, K. & Crecelius, G. Dielectric properties of TiC<sub>x</sub>, TiN<sub>x</sub>, VC<sub>x</sub>, and VN<sub>x</sub> from 1.5 to 40 eV determined by electron-energy-loss spectroscopy. *Phys. Rev. B* **30**, 1155–1163 (1984).
14. W. J. J. Wakelkamp, F. J. J. van Loo, R. M. Phase Relations in the Ti-Si-C System. *J. Eur. Ceram. Soc.* **8**, 135–139 (1991).

15. Barsoum, M. W., Yaroschuk, G. & Tyagi, S. Fabrication and Characterization of  $M_2SnC$  ( $M = Ti, Zr, Hf$  and  $Nb$ ). *Scr. Mater.* **37**, 1583–1591 (1997).
16. Yu, W. Synthesis, microstructural characterization, mechanical and transport properties of  $Ti_2Al(C_xN_y)$  solid solutions and their relative end-members. (2014).
17. Dolique, V. Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de  $Ti_2AlN$ . 171 (2007). doi:10.3166/acsm.32.359-364
18. Barrett, J. B. H. and C. S. Structure and Nature of Kink Bands in Zinc. *Trans AIME* **185**, 599–606 (1949).
19. Barsoum, M. W. *MAX Phases: properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides*. (2013).
20. Scabarozzi, T. H. *et al.* Thermal expansion of select  $Mn+1AX_n$  ( $M$ =early transition metal,  $A$ =A group element,  $X=C$  or  $N$ ) phases measured by high temperature x-ray diffraction and dilatometry. *J. Appl. Phys.* **105**, 0–8 (2009).
21. Alkazaz, M. Synthèse de films minces de phases MAX par recuit thermique – Application à la formation de contacts ohmiques sur SiC. (2014).
22. Michel W. Barsoum, T.El- Raghy, L. U. J. T. O. Oxidation Of  $Ti_3SiC_2$  in air. *Electrochem.* **144**, 2508–2516 (1997).
23. Barsoum, M. . *Fundamentals of Ceramics*. (2002).
24. Atkinson, H. & Davies, S. Fundamental aspects of hot isostatic pressing: an overview. *Metall. Mater. Trans. A* **31A**, 2981–3000 (2000).
25. El-Raghy, T. & Barsoum, M. W. Processing and Mechanical Properties of  $Ti_3SiC_2$  : I , Effect of Grain Size and Deformation Temperature. *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 2849–2854 (1999).
26. Fry, A. Process for hardening steel alloys. *U.S. Pat.* (1924).
27. Martini, C., Palombarini, G. & Carbucicchio, M. Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron. *J. Mater. Sci.* **39**, 933–937 (2004).
28. Nait Zahra, M. A. Caractérisation physico-chimique , calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures formées sur des substrats métalliques. (2012).
29. Gunes, I. *et al.* Investigation of diffusion kinetics of plasma paste borided AISI 8620 steel using a mixture of  $B_2O_3$  paste and  $B_4C/SiC$ . *Sadhana - Acad. Proc. Eng. Sci.* **38**, 513–526 (2013).
30. Kayali, Y., Büyüksaçış, A. & Yalçın, Y. Corrosion and wear behaviors of boronized AISI 316L stainless steel. *Met. Mater. Int.* **19**, 1053–1061 (2013).
31. Myhra, S., Summers, J. W. B. & Kisi, E. H.  $Ti_3SiC_2$  - a layered ceramic exhibiting ultra-low friction. *Mater. Lett.* **39**, 6–11 (1999).
32. El-Raghy, T., Blau, P. & Barsoum, M. W. Effect of grain size on friction and wear behavior of  $Ti_3SiC_2$ . *Wear* **238**, 125–130 (2000).

33. Gupta, S., Filimonov, D., Zaitsev, V., Palanisamy, T. & Barsoum, M. W. Ambient and 550 °C tribological behavior of select MAX phases against Ni-based superalloys. *Wear* **264**, 270–278 (2008).
34. Nicolas FILLOT. ETUDE MÉCANIQUE DE L'USURE Modélisation par Eléments Discrets des débits de troisième corps solide. , *L'Institut Natl. des Sci. Appliquées Lyon* (2004).
35. Stachowiak, G. W. Materials, Mechanisms and Practice. *Wear* **480**
36. IONESCU, C. Caractérisation des mécanismes d'usure par tribocorrosion d'alliages modèles Ni – Cr. *ÉCOLE Cent. PARIS* (2012). doi:10.1107/S0021889809016690
37. MEZLINI, S. ETUDE DE L'USURE PAR ABRASION D'ALLIAGES D'ALUMINIUM. *Ec. Cent. LYON* 29–30 (2003).
38. BARRAU, O. ÉTUDE DU FROTTEMENT ET DE L'USURE D'ACIER À OUTILS DE TRAVAIL À CHAUD. *l'Institut Natl. Polytech. Toulouse* (2004).
39. Zhimei SUN, Yanchun ZHOU, S. L. Tribological Behavior of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-based Material. *J.Mater. Sci. Technol.* **18**, 142–145 (2002).
40. Souchet, A. *et al.* Tribological duality of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *Tribol. Lett.* **18**, 341–352 (2005).
41. Sarkar, D. *et al.* Tribological Properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 3245–3248 (2005).
42. Huang, Z. *et al.* Oxide-film-dependent tribological behaviors of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *Wear* **262**, 1079–1085 (2007).
43. Hu, C., Zhou, Y., Bao, Y. & Wan, D. Tribological Properties of Polycrystalline Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Reinforced Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 3456–3461 (2006).
44. Shi, X., Wang, M., Xu, Z., Zhai, W. & Zhang, Q. Tribological behavior of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/(WC–10Co) composites prepared by spark plasma sintering. *Mater. Des.* **45**, 365–376 (2013).
45. Shi, X. *et al.* Friction and wear behavior of NiAl-10wt%Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> composites. *Wear* **303**, 9–20 (2013).
46. Xu, Z. *et al.* Sliding Speed and Load Dependence of Tribological Properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/TiAl Composite. *Tribol. Trans.* **58**, 87–96 (2014).
47. Ren, S., Meng, J., Lu, J. & Yang, S. Tribological Behavior of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Sliding Against Ni-based Alloys at Elevated Temperatures. *Tribol. Lett.* **31**, 129–137 (2008).
48. Ma, J. *et al.* Tribological Behavior of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> Against SiC at Ambient and Elevated Temperatures. *Tribol. Lett.* **50**, 323–330 (2013).
49. Zhu, Y. *et al.* Tribological properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> coupled with different counterfaces. *Ceram. Int.* **41**, 6950–6955 (2015).

50. Ma, J. *et al.* Effect of Counterface on the Tribological Behavior of TiAlC at Ambient. *Tribol. Lett.* **53**, 311–317 (2014).
51. OUABADI, N. S. ép. Synthèse, caractérisation microstructurale et propriétés mécaniques de composés, nanolamellaires de type MAX. *Univ. Mouloud Mammeri DeTizi-ouzou, Faculte Sci. Dep Chim.* (2014).
52. Oumarou, N. Caractérisation mécanique de systèmes film-substrat par indentation instrumentée (nanoindentation) en géométrie sphère-plan. *Ec. Natl. Supérieure des Mines Nancy* (2009).
53. J. M Haussonne, C. Carry, P. Bowen, and J. B. Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration. *Press. Polytech. Univ. Rom.* 1 (2005).
54. Oliver, C. & Pharr, M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* **7**, 1564–1583 (1992).
55. Pierret, C. comportements mécaniques et tribologiques du Ti-6Al-4V traité par implantation d'ions carbone et oxygène multichargés. Développement des moyens associés. *Univ. CAEN BASSE-NORMANDIE* (2006).
56. Kunert, M. Mechanical properties on nanometer scale and their relations to composition and microstructure. *Max-Planck-Institut für Met.*, Stuttgart (2000).
57. Colombi, P., Zanola, P., Bontempi, E. & Depero, L. E. Modeling of glancing incidence X-ray for depth profiling of thin layers. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **62**, 554–557 (2007).
58. Thibault, S. Modifications des propriétés physico-chimiques et de la microstructure de l'aluminium après nitruration par implantation d'ions multichargés. *Thèse Dr. Univ. CAEN* (2009).
59. Woïgard, J. & Dargentou, J.-C. An alternative method for penetration depth determination in nanoindentation measurements. *J. Mater. Res.* **12**, 2455–2458 (1997).
60. D.F. Bahr, D. J. M. Nanoindentation: Localized Probes of Mechanical Behavior of Materials. *Springer Handb. Exp. Solid Mech. Part B* 389–408 (2008).
61. Woïgard, J., Tromas, C., Girard, J. C. & Audurier, V. Study of the mechanical properties of ceramic materials by the nanoindentation technique. *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 2297–2305 (1998).
62. Sneddon, I. N. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *Int. J. Eng. Sci.* **3**, 47–57 (1965).
63. Barsoum, M. W. The M<sub>2</sub>AX<sub>3</sub> Phases: A New Class of Solids. *Prog. Solid State Chem.* **28**, 201–281 (2000).
64. Barsoum, M. W., El-Raghy, T. & Ali, M. Processing and characterization of Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>2</sub>AlN, and Ti<sub>2</sub>AlC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>. *Metall. Mater. Trans. A* **31**, 1857–1865 (2000).
65. Scabarozzi, T. *et al.* Electronic and thermal properties of Ti<sub>3</sub>Al(C<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>Al(C<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>) and Ti<sub>2</sub>AlN. *J. Appl. Phys.* **104**, 73713 (2008).

66. Barsoum, M. W., Brodtkin, D. & El-Raghy, T. Layer Machinable Ceramics for High Temperature Applications. *Scr. Mater.* **36**, 535–541 (1997).
67. Lin, Z. J., Zhuo, M. J., Zhou, Y. C., Li, M. S. & Wang, J. Y. Microstructural characterization of layered ternary Ti<sub>2</sub>AlC. *Acta Mater.* **54**, 1009–1015 (2006).
68. Haddad, A. *et al.* Microstructure and tribological properties of boronized Ti<sub>2</sub>AlC MAX surfaces. *Ceram. Int.* **42**, 16325–16331 (2016).
69. D. Brodtkin, M. B. Isothermal Section of Ti-B-C Phase Diagram at 1600°C. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 785–787 (1996).
70. Tromas, C., Ouabadi, N., Gauthier-Brunet, V., Jaouen, M. & Dubois, S. Mechanical properties of nanolaminate Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub> carbide determined by nanohardness cartography. *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 330–333 (2010).
71. Tallman, D. J., Anasori, B. & Barsoum, M. W. A Critical Review of the Oxidation of Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and Cr<sub>2</sub>AlC in Air. *Mater. Res. Lett.* **1**, 115–125 (2013).
72. Frodelius, J. *et al.* Annealing of thermally sprayed Ti<sub>2</sub>AlC coatings. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **8**, 74–84 (2011).
73. Dahlqvist, M., Alling, B. & Rosén, J. Stability trends of MAX phases from first principles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **81**, 1–4 (2010).
74. Radovic, M. *et al.* On the elastic properties and mechanical damping of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>Si<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>C<sub>2</sub> and Ti<sub>2</sub>AlC in the 300–1573 K temperature range. *Acta Mater.* **54**, 2757–2767 (2006).
75. Onodera, A., Hirano, H., Yuasa, T., Gao, N. F. & Miyamoto, Y. Static compression of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> to 61 GPa. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3782–3784 (1999).
76. Kanoun, M. B. & Jaouen, M. Structure of the ternary carbide Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub> from ab initio calculations. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 085211/1–085211/4 (2008).
77. <https://www.buehler.com/index.php>.
78. <http://www.anton-paar.com/uk-en/products/group/indentation-testing/>.
79. <http://www.anton-paar.com/fr-fr/produits/details/tribometre-pion-disque-trb/>.
80. Cheng, J. *et al.* Dry-sliding tribological properties of TiAl/Ti<sub>2</sub>AlC composites. *Tribol. Lett.* **53**, 457–467 (2014).
81. Gupta, S. Tribology of MAX phases and their composites. (2006).
82. Cheng, J. *et al.* Effect of TiB<sub>2</sub> on dry-sliding tribological properties of TiAl intermetallics. *Tribol. Int.* **62**, 91–99 (2013).
83. Shabalyn, I. L. Ultra-High Temperature Materials I Carbon (Graphene/Graphite) and Refractory Metals. *Springer* (2014).
84. Finkel, P., Barsoum, M. W. & El-Raghy, T. Thermal properties of Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>. *J. Appl. Phys.* **87**, 1701–1703 (1999).
85. Hu, C. *et al.* Physical and mechanical properties of highly textured polycrystalline Nb<sub>4</sub>AlC<sub>3</sub> ceramic. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **12**, 44603 (2011).

86. Hu, C. *et al.* In Situ Reaction Synthesis, Electrical and Thermal, and Mechanical Properties of Nb<sub>4</sub>AlC<sub>3</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 2258–2263 (2008).
87. Hu, C. *et al.* Physical and mechanical properties of bulk Ta<sub>4</sub>AlC<sub>3</sub> ceramic prepared by an in situ reaction synthesis/hot-pressing method. *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 2542–2548 (2007).
88. Barsoum, M. W., Radovic, M., Finkel, P. & El-Raghy, T. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and ice. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 479–481 (2001).
89. Ganguly, A., Zhen, T. & Barsoum, M. W. Synthesis and mechanical properties of Ti<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub> and Ti<sub>3</sub>(SixGe<sub>1-x</sub>)C<sub>2</sub> (x = 0.5, 0.75) solid solutions. *J. Alloys Compd.* **376**, 287–295 (2004).
90. Finkel, P. *et al.* Electronic, thermal, and elastic properties of Ti<sub>3</sub>Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>C<sub>2</sub> solid solutions. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **70**, 1–6 (2004).
91. Radovic, M. & Barsoum, M. W. MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **92**, 20–27 (2013).
92. Hettinger, J. D. *et al.* Electrical transport, thermal transport, and elastic properties of M<sub>2</sub>AlC (M=Ti, Cr, Nb, and V). *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **72**, 2–7 (2005).
93. Haddad, N., Garcia-Caurel, E., Hultman, L., Barsoum, M. W. & Hug, G. Dielectric properties of Ti<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>2</sub>AlN MAX phases: The conductivity anisotropy. *J. Appl. Phys.* **104**, (2008).
94. Scabarozi, T. H. *et al.* Electrical, thermal, and elastic properties of the MAX-phase Ti<sub>2</sub>SC. *J. Appl. Phys.* **104**, 33502 (2008).
95. Hu, C. *et al.* In Situ Reaction Synthesis and Mechanical Properties of V<sub>2</sub>AlC. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 4029–4035 (2008).
96. Tian, W. B., Wang, P. L., Zhang, G. J., Kan, Y. M. & Li, Y. X. Mechanical properties of Cr<sub>2</sub>AlC ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 1663–1666 (2007).
97. Li, S. B. *et al.* Mechanical properties of low temperature synthesized dense and fine-grained Cr<sub>2</sub>AlC ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **31**, 217–224 (2011).
98. Amini, S. *et al.* Synthesis and elastic and mechanical properties of Cr<sub>2</sub>GeC. *J. Mater. Res.* **23**, 2157–2165 (2011).
99. Zhang, W., Travitzky, N., Hu, C., Zhou, Y. & Greil, P. Reactive hot pressing and properties of Nb<sub>2</sub>AlC. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 2396–2399 (2009).
100. Barsoum, M. W. *et al.* Thermal properties of Nb<sub>2</sub>SnC. *J. Appl. Phys.* **88**, 6313–6316 (2000).
101. Hu, C. *et al.* Microstructure and properties of bulk Ta<sub>2</sub>AlC ceramic synthesized by an in situ reaction/hot pressing method. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 1679–1685 (2008).
102. Radovic, M., Barsoum, M. W., Seidensticker, J. & Wiederhorn, S. TENSILE PROPERTIES OF Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> IN THE 25 ± 1300°C TEMPERATURE RANGE. *Scan. Electron Microsc.* **48**, 453–459 (2000).

103. Frank, F. C. & Stroh, A. N. On the Theory of Kinking. *Proc. Phys. Soc. Sect. B* **65**, 811 (1952).
104. Gilbert, C. J. *et al.* Fatigue-crack growth and fracture properties of coarse and fine-grained Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *Scr. Mater.* **42**, 761–767 (2000).
105. Górný, G., Raczka, M., Stobierski, L., Rozniatowski, K. & Rutkowski, P. Ceramic composite Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub>-Microstructure and mechanical properties. *Mater. Charact.* **60**, 1168–1174 (2009).
106. Shu, S. *et al.* Effect of B<sub>4</sub>C size on the fabrication and compression properties of in situ TiB<sub>2</sub>-Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl composites. *J. Alloys Compd.* **551**, 88–91 (2013).
107. Lee, C., Sanders, A., Tikekar, N. & Chandran, K. S. R. Tribology of titanium boride-coated titanium balls against alumina ceramic: Wear, friction, and micromechanisms. *Wear* **265**, 375–386 (2008).
108. Tikekar, N. M., Ravi Chandran, K. S. & Sanders, A. Nature of growth of dual titanium boride layers with nanostructured titanium boride whiskers on the surface of titanium. *Scr. Mater.* **57**, 273–276 (2007).
109. Pang, W. K. *et al.* In situ diffraction study of thermal decomposition in Maxthal Ti<sub>2</sub>AlC. *J. Alloys Compd.* **509**, 172–176 (2011).
110. Zeng, J., Ren, S. & Lu, J. Phase evolution of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> annealing in vacuum at elevated temperatures. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **10**, 527–539 (2013).
111. Ramaseshan, R., Kakitsuji, A., Seshadri, S. K., Nair, N. G. & Mabuchi, H. Microstructure and some properties of TiAl-Ti<sub>2</sub>AlC composites produced by reactive processing. *Intermetallics* **7**, 571–577 (1999).
112. <http://www.calphad.com/titanium-boron.html>. **4**, (1982).

1234567891011121314151617181920212223242526272829303132333435363738394041424344454647484950515253545556575859606162636465666768  
6970717273747576777879808182838485868788748990919293949596979899100101102103104105106107108109110111112