

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



**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA 1**  
**FACULTE DE TECHNOLOGIE**  
**DEPARTEMENT DE MECANIQUE**

**Laboratoire d'études et de recherche en technologie industrielle**  
Projet De Fin d'Etudes Pour l'Obtention Du Diplôme de Master en **Génie**  
**Mécanique** Option **Génie des Matériaux**

***Synthèse de la phase  $Cr_2AlB_2$  avec la méthode  
des sels en fusion***

**Proposé et encadré Par :**

*Dr. Benamor Abdessabour*

**Réaliser Par :**

*Ferdi Mohamed*

*Kheddia Fares*

**Année Universitaire 2020/2021**

# Sommaire

Introduction générale .....

<b>Chapitre I</b>
-------------------

I.1 Introduction phase MAX .....	01
I.2 Composition chimique des phases MAX.....	02
I.3 Structure cristallographique.....	03
I.4 Liaison interatomique .....	07
I.5 Microstructure.....	08
I.6 Propriétés des phases MAX .....	09
• Propriétés électriques .....	09
• Les propriétés élastique.....	11
Matériaux fragiles.....	11
Matériaux ductiles .....	11
• Propriétés thermique .....	13
• Propriétés mécanique .....	14
Comportement en traction et en compression .....	14
I.7 l'histoire des phases MAB.....	16
I.8 le système cristallin des phases MAB.....	16
I.9 la microstructure des phases MAB.....	17
I.10 les propriétés des phases MAB.....	18

## Remerciements

Nous sommes tous d'accord que cette partie est certainement la plus agréable à écrire. Il est satisfaisant de rédiger ces ultimes phrases dans un doux moment de relâchement intellectuel. Nous tenons à s'excuser par avance auprès de toutes les personnes que nous aurions pu oublier de citer dans ces remerciements, et qu'elles reçoivent ici toute notre gratitude et sympathie.

Nous remercions tout d'abord **Allah** le tout puissant et miséricordieux de nous avoir donné le courage, la confiance en soi, la sagesse, et la patience de terminer ce travail.

Nous remercions tout d'abord le docteur **BENAMOR SABER** notre encadreur pour nous avoir guidés pour la réalisation de ce projet, pour sa patience, sa disponibilité et ces précieux conseils qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire de recherche en technologie industrielle (LERTI)

nous tenons à remercier sincèrement et cordialement l'ensemble des membres du jury d'avoir fait l'honneur de juger ce travail afin d'en améliorer le contenu.

nous adressons également nos remerciements à tous nos enseignants sans exception de nous avoir guidés tous ces années,

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce à l'aide de nos chers parents et

aussi nos camarades sans oublier **wael touati.**

# CHAPITRE I

**Généralité sur les phases MAX et les  
Phases MAB**

## I.1 INTRODUCTION PHASE MAX

Les phases MAX sont une famille de matériaux découverte à l'origine au cours des années soixante après les travaux de l'équipe menée par W. Jeitschko et H. Nowotny [1] à Vienne, entraînant la synthèse de plus de 100 nouveaux carbures et nitrures intitulées à l'époque, les phases de Hagg « H Phases », dont la formule chimique est de  $M_2AX$ , où le M est un métal de transition, X du carbone ou de l'azote. Une quarantaine de phases  $M_2AX$  a été synthétisée par la suite par Nowotny, mais aussi d'autres composés tels que  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_3GeC_2$  [2].

En 1970 [3,4] une publication sur la synthèse des phases  $Ti_2AlN$  et  $Ti_2AlC$  par une équipe russe, révèle que la micro - dureté des phases synthétisées était entre 21 GPa et 24 GPa, résultats qui ne correspondent pas aux valeurs trouvées plus récemment par d'autres équipes de recherches.

C'est plus tard dans les années 90 que les « H Phases » ont connu une hausse d'intérêt de la part de la communauté scientifique, après avoir été abandonnés jusqu'à 1996 [5,6], lorsque Barsoum et El-Raghy [7] de l'Université de Drexel, Philadelphie (USA) ont réussi à synthétiser sous forme massive, et caractériser des échantillons monophasés de composition  $Ti_3SiC_2$ , dont les propriétés sont une combinaison intermédiaire alliant celles des matériaux céramiques et celles des matériaux métalliques. Tout comme les céramiques, ils possèdent une forte rigidité, une faible densité et sont très résistants à l'oxydation et aux chocs thermiques. Cependant, ils sont usinables et présentent de bonnes conductivités, électriques et thermiques.

Au début des années 2000, cette même équipe synthétise une nouvelle phase  $Ti_4AlN_3$  [8,9], ayant des propriétés semblables et partageant la même structure de base que la phase  $Ti_3SiC_2$ . Les conclusions tirées, ces matériaux, nombreux qu'ils soient, connaissent des compositions chimiques différentes tout en partageant une même structure cristallographique et des propriétés identiques. Ils sont désormais appelés les phases

$M_{n+1}AX_n$  (avec  $n = 1, 2, \text{ ou } 3$ ) ou plus fréquemment « Phases MAX ».

I.2 COMPOSITION CHIMIQUE DES PHASES MAX :

Les phases MAX sont des carbures et des nitrures hexagonaux stratifiés, dont la formule générale est:  $M_{n+1}AX_n$ , (MAX) où  $n = 1$  à  $3$

**M** : est un métal de transition.

**A** : est un élément du groupe A du tableau périodique

**X** : est de l'azote ou du carbone.

Les structures **M<sub>2</sub>AX**, **M<sub>3</sub>AX<sub>2</sub>** et **M<sub>4</sub>AX<sub>3</sub>**. Sont nommées respectivement **211**, **312** et **413**. [10]

Leurs éléments chimiques leurs correspondants sont identifiés dans le tableau périodique ci-suite sur la **Figure I.1**.

Le tableau périodique ci-dessous est coloré pour identifier les éléments M, A et X. Les éléments M (rouge) sont les métaux de transition (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au). Les éléments A (bleu) sont les éléments des groupes IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, et VIII. Les éléments X (noir) sont le carbone (C) et l'azote (N).

1 IA	2 IIa	<b>M</b> Métal de transition M										<b>A</b> Élément A	<b>X</b> Cou N	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIA
H	Li	Be											B	<b>C</b>	<b>N</b>	O	F	Ne	
Na	Mg	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		

**Figure** : a : tableau périodique indiquant les éléments M, A et X pouvant former une phase MAX

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

Tableau 1 .1 : a : Une liste des phases MAX connues à ce jour, à la fois en vrac et en film mince [11]

### I.3 STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE :

Les phases MAX ont une structure hexagonale et sont décrites par le groupe d'espace P63/mmc. La figure (1 .2) présente les différentes mailles élémentaires selon la valeur de n, dans chaque cas, nous avons alternance de couches pures de l'élément M séparées par des couches de l'élément A, les atomes X remplissant les sites octaédriques entre les couches M, la différence entre ces trois groupes réside uniquement sur le nombre de couches M, dans le cas du groupe 211 (par exemple : Ti<sub>2</sub>PbC, Zr<sub>2</sub>PbC, Hf<sub>2</sub>PbC) nous avons deux couches de l'élément M, trois pour le groupe 312 et quatre pour le groupe 413 cependant, dans tous les cas, l'atome X occupe les sites octaédriques formés par les atomes M, les éléments A se situent au centre de prismes trigonaux qui forment des sites de volume plus grand que celui des sites octaédriques et ils sont donc à même d'accueillir des atomes A plus gros, les octaèdres M<sub>6</sub>X sont identiques à ceux trouvés dans les structures cubiques de type NaCl .

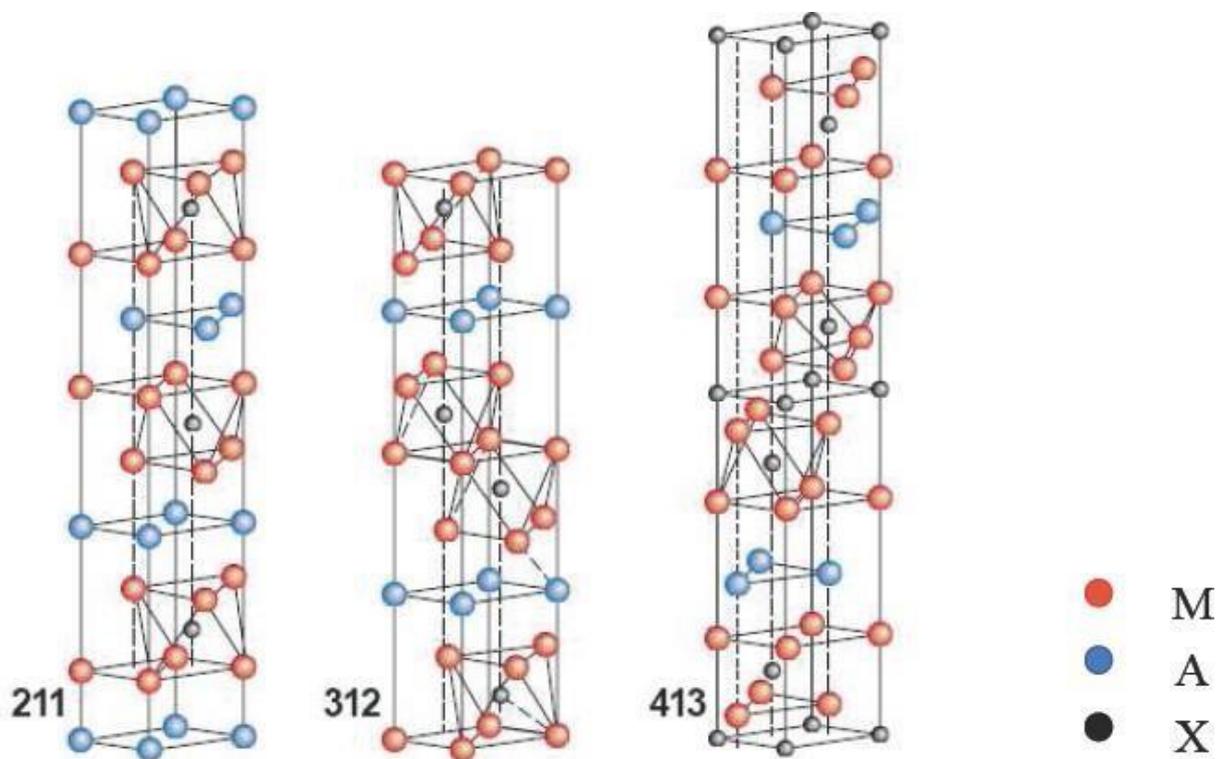


Figure (1.2): Les trois mailles élémentaires des trois structures des phases MAX :

(a) structure 211, (b) structure 312 et (c) structure 413. [12]

Les trois structures se différencient par leur nombre de couches octaèdres séparant les plans métalliques A. Pour une phase  $M_2AX$  (211) on compte une couche d'octaèdres  $M_6X$ , deux couches pour une phase  $M_3AX_2$  (312), et trois couches pour une phase  $M_4AX_3$  (413), les qualifiant ainsi comme étant des matériaux nano-lamellaires.

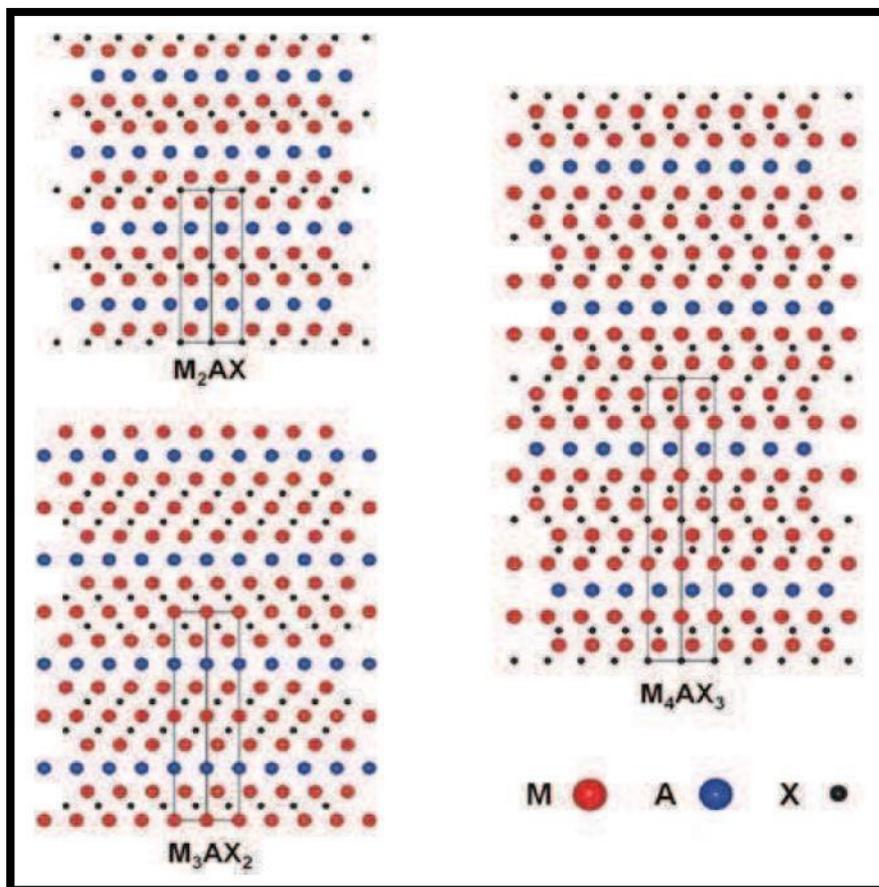
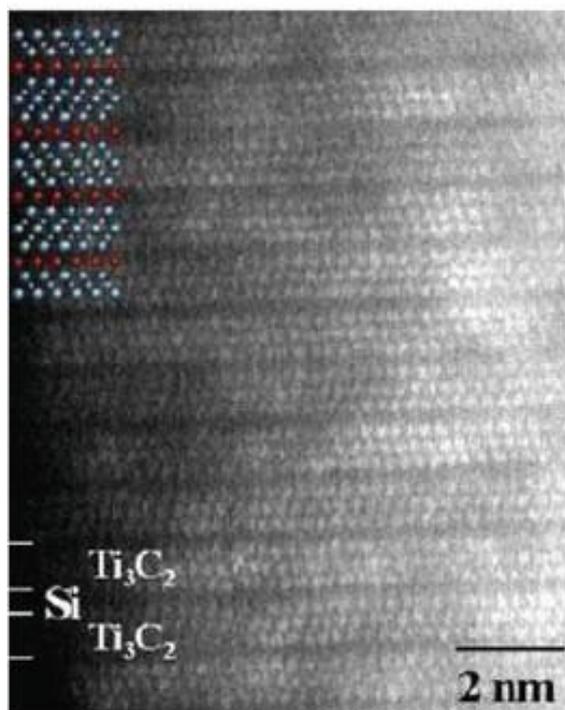


Figure 1.3 : Enchainements des plans pour les structures 211, 312 et 413.[12]

Cette structure particulière fait que les phases MAX peuvent être qualifiées comme étant des matériaux nano lamellaires ce qui est clairement mis en évidence sur les images de microscopie électronique haute résolution (METHR), a titre d'exemple on observe nettement sur la figure (1.4) un contraste chimique montrant l'alternance des unités  $Ti_3CX$  et des plans purs de silicium caractéristiques de la structure 312 et  $Ti_3SiCX$ . [12]

Figure (1.4) : Image METHR de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> [13].

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 stœchiométriques  $M_{n+1}X_n$  auquel elle s'apparente, il est important ici de rappeler leurs similarités structurales, ainsi, Barsoum [14] a illustré la transformation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> en Tic par un processus comprenant trois étapes représenté schématiquement sur la figure (1.5) [15], (a) on remplace tout d'abord les atomes de silicium par des atomes de carbone, il en résulte une structure de type Na Cl fortement maclée où les plans précédemment occupés par les atomes de silicium sont maintenant des plans miroir, (b) on supprime ensuite le maillage entre unités Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> adjacentes par une rotation autour d'un axe perpendiculaire à l'axe c, (c) on obtient ainsi un plan (110) de Tic, dans le cas de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> à cette transformation est associée une diminution de 15 % en volume de la maille, cette transformation est l'un des modes préférentiels selon lequel Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> réagit et se décompose.

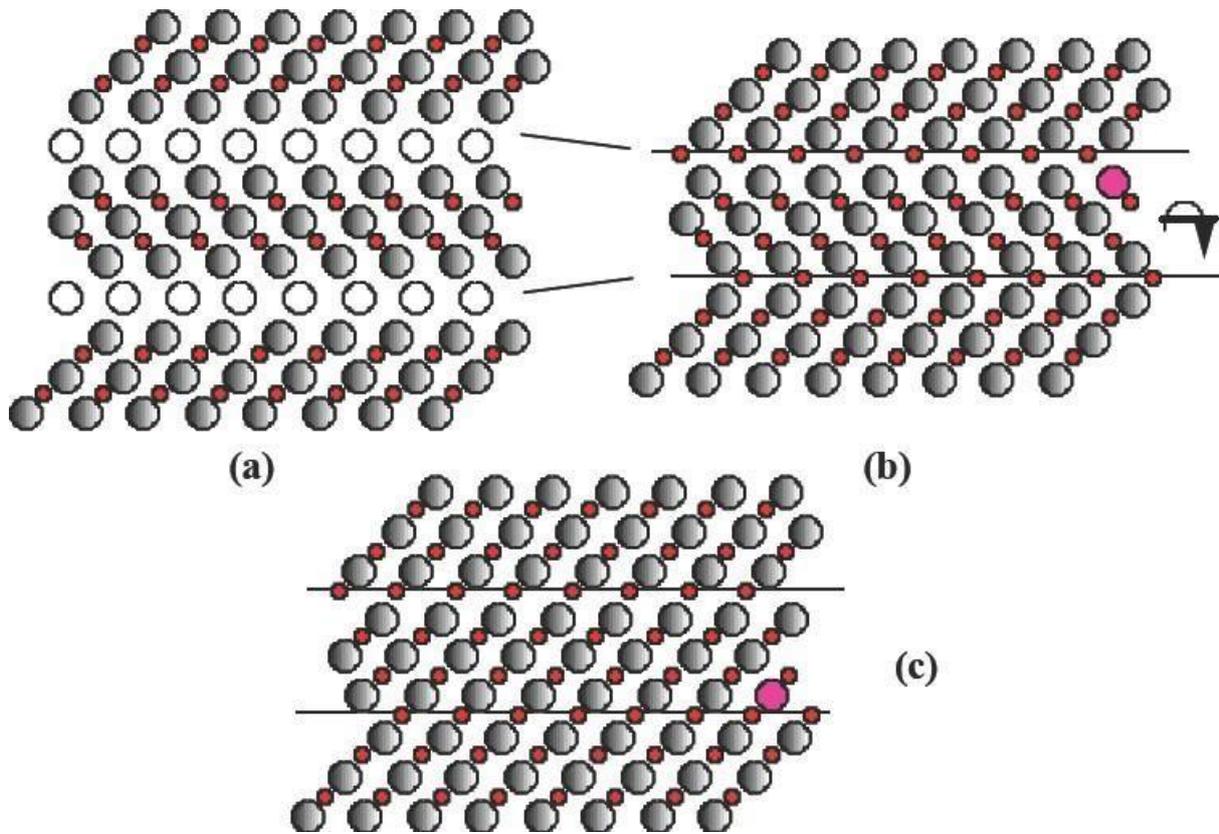


Figure (1.5) : a) plan (1120) de  $Ti_3SiC_2$ , b) remplacement des atomes Si par C et rotation supprimant le maillage, c) structure finale plans (110) de MC.[15]

#### I.4 LIAISON INTERATOMIQUE

Les résultats de calculs sont prouvés que les principaux types de liaison qui se trouvent dans les phases MAX sont : métalliques, covalentes et ioniques.

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 - M**

I.5 MICROSTRUCTURE :

La structure générale d'une céramique est schématisée sur la figure (1.5), elle peut être composée de grains d'une même phase ou de phases différentes, séparés par des joints de grains, des défauts, liés aux procédés d'élaboration, peuvent également être présents et fragiliser la structure, ces défauts sont soit des porosités résiduelles après frittage, soit des microfissures apparaissant aux joints de grains lors du refroidissement, la connaissance de, la microstructure (taille de grains), ainsi que du type et de la taille des défauts présents initialement dans la structure est essentielle, ces informations pouvant influencer de façon importante sur le comportement du matériau (par exemple le comportement à la rupture dans le cas des défauts).

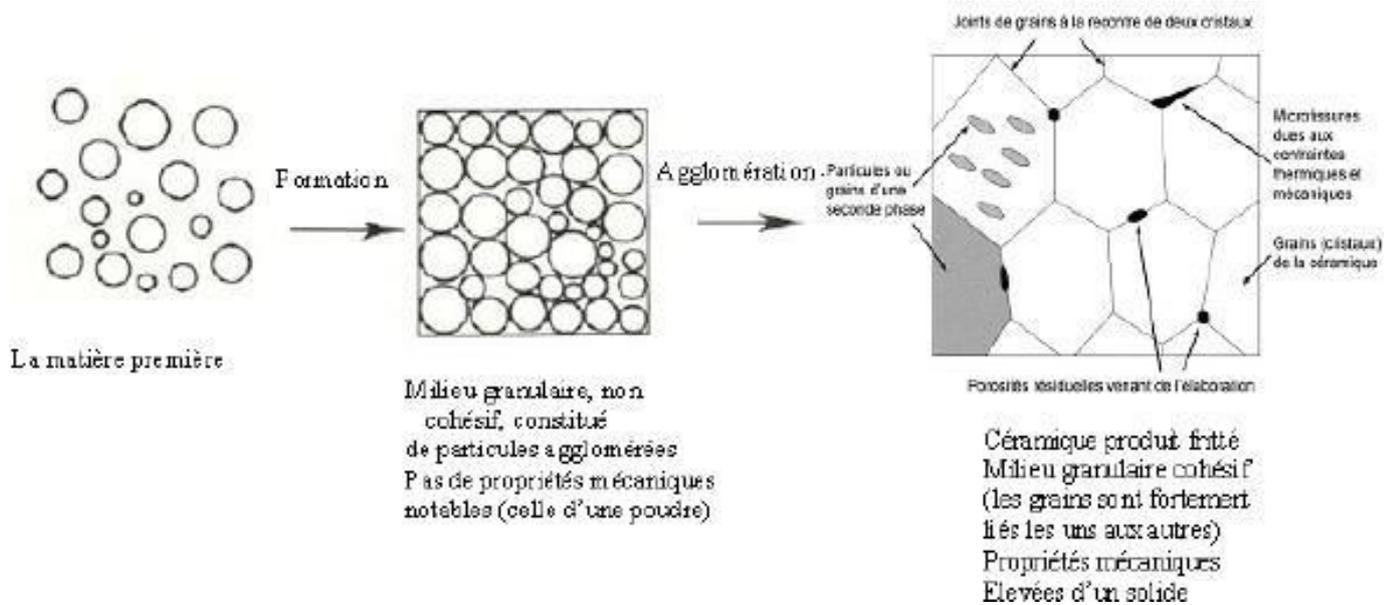


Figure (1.5) : La structure générale d'une céramique.

Lors de la synthèse du  $ti_3SiC_2$  par passage isostatique à chaud, El-Raghy ont étudié les structures finales obtenues, ce sont trois types de microstructures différents. Ces derniers varient en fonction de la température et le temps de maintien (**Figure 1.6 a, b, c**) : une microstructure à grains fins (autour du micron, notée FG), une microstructure à gros grains (entre quelques dizaines et quelques centaines de microns, notée CG) et une microstructure intermédiaire avec de gros grains dans une matrice de grains fins.

## I.6 PROPRIETES DES PHASES MAX :

Les phases MAX combinent les meilleures propriétés des métaux et des céramiques, thermiquement, élastiquement, chimiquement et électriquement, les phases  $M_{n+1}AX_n$  partagent les mêmes avantages que l'élément binaire  $MX_n$  correspondant.

### I.6.1 PROPRIETES ELECTRIQUES :

Les phases MAX sont de bons conducteurs électriques : Leurs conductivités électriques se situent dans la gamme entre  $0.37 \cdot 10^6 \text{ (}\Omega \cdot \text{m)}^{-1}$  et  $14.3 \cdot 10^6 \text{ (}\Omega \cdot \text{m)}^{-1}$  correspondant des valeurs de résistivité entre  $0.07 \cdot 10^6 \text{ (}\Omega \cdot \text{m)}$  et  $2.7 \cdot 10^6 \text{ (}\Omega \cdot \text{m)}$  ce qui les place dans le domaine de la conduction métallique, comme dans le cas des métaux, leur conductivité augmente linéairement avec la diminution de la température et les résistivités décroissent linéairement lorsque la température décroît [9] (voir la figure (1.7)) et leur comportement peut être décrit par la relation :

$$\rho(T) = \rho_{300} [1 + \alpha (T - 300)]$$

pour  $T > 100\text{K}$

Où  $\alpha$  est le coefficient de température de la résistivité.

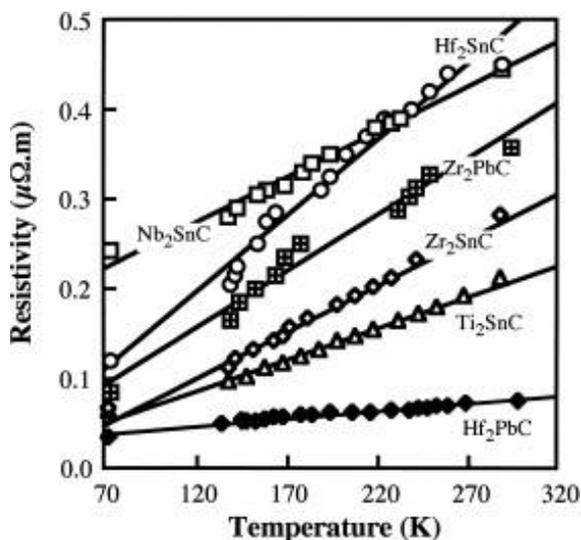


Figure (1.7) : résistivité Électrique de quelques phases MAX en fonction de la température. [17]

Les résistivités des quelques phases MAX sont représentées en fonction de la température dans la figure (1.7), elles sont indiquées que la conductivité électrique de Hf<sub>2</sub>SnC s'étend au minimum

$2.2 \cdot 10^6 \text{ (}\Omega \cdot \text{m)}^{-1}$  et celle de Hf<sub>2</sub>PbC s'étend au maximum  $13.4 \cdot 10^6 \text{ (}\Omega \cdot \text{m)}^{-1}$  et les autres tombant dans l'intervalle de  $2.2 \cdot 10^6 \text{ (}\Omega \cdot \text{m)}^{-1}$  jusqu'à  $13.4 \cdot 10^6 \text{ (}\Omega \cdot \text{m)}^{-1}$ . Ainsi ; on constate que Électriquement, les phases MAX partagent presque les mêmes avantages que l'élément binaire MX correspondant (Voir le tableau (1.2)). On peut noter aussi que la conductivité de Hf<sub>2</sub>PbC est comparable celle de l'aluminium

( Hf<sub>2</sub>PbC =  $\frac{1}{3} \sigma_{AL}$ .) Aletsensiblement plus haut que le Pb et Sn (voir le tableau (1.2))

Composés	La résistivité électrique p(μΩm)	La conductivité électrique p(μΩm)
Ti <sub>2</sub> SnC	0.22	4.54
Zr <sub>2</sub> SnC	0.28	3.57
Nb <sub>2</sub> SnC	0.45	2.22
Hf <sub>2</sub> SnC	0.45	2.22
Zr <sub>2</sub> PbC	0.36	2.77
Hf <sub>2</sub> PbC	0.075	13.33
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	0.22	4.54
TiC	0.4-0.59	2.5-1.69
ZrC	0.34-0.59	2.94-1.78
NbC	0.56	1.78
HfC	0.45-0.37	2.22-2.70
Sn	0.1	10
Pb	0.2	5

**Tableau (1.2):** La résistivité et la conductivité Électrique de quelques composés binaires et ternaires .[17]

## I.6.2 LES PROPRIETES ELASTIQUES :

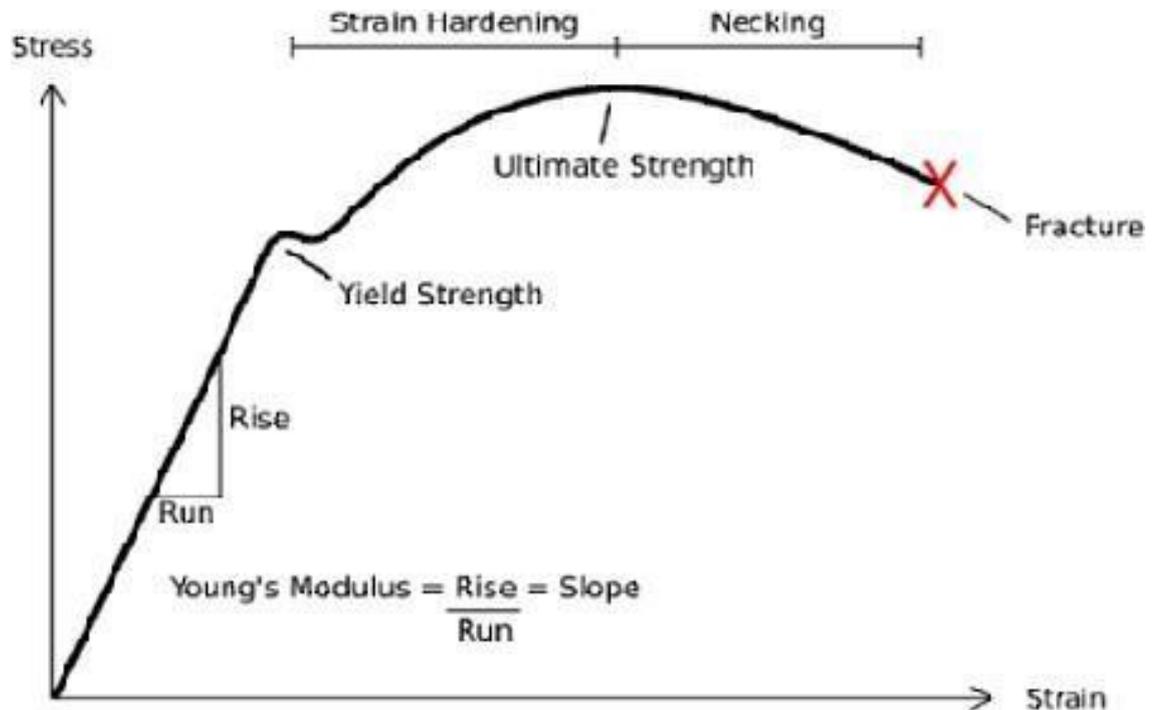
Soumis une contrainte, un cristal se déforme de manière linéaire par rapport cette Contrainte pourvu que la déformation engendré soit faible, lorsque la contrainte est Supprimé, le matériau revient dans son état standard de manière réversible, ce comportement observé pour tous les matériaux est dit Élastique, si la déformation dépassent certain seuil, deux comportements sont observés : [18]

### I.6.2.1 MATERIAUX FRAGILES:

Le matériau rompt avant d'avoir quitte le régime élastique, la rupture dite fragile est caractérisé par l'absence de déformation plastique macroscopique et donc par la propagation très rapide des sùres avec faible consommation d'énergie, la rupture est bien nette, elle suit des plans cristallographiques, on parle de rupture par clivage (exemple: Verres, céramiques et basse température les métaux cubiques centrés ou certains polymères).

### I.6.2.2 MATERIAUX DUCTILES:

Au-delà du régime élastique (marqué par la limite d'élasticité ) apparat le régime plastique, voir **figure (1.8)**, le matériau commence se déformer de manière irréversible, ceci se produit par un glissement des plans atomiques les uns sur les autres, ce glissement de plans atomiques se fait grâce au déplacement de défauts linéaires appelés dislocations, de la limite d'élasticité la contrainte ultime, on observe un régime de durcissement par déformation plastique aussi appelé écrouissage .[19]



**Figure (1.8)** : Courbe contrainte-déformation typique d'un matériau ductile.

Ce durcissement est dû aux mouvements des dislocations atomiques, enfin au-delà de la contrainte ultime, un étranglement se forme (necking) puis le matériau rompt, la limite d'élasticité d'un matériau dépend de plusieurs facteurs dont les principaux sont :

- Les forces de cohésion interatomique: Plus les liaisons entre atomes sont importantes, plus il est difficile de les déplacer donc plus la limite d'élasticité est élevée.
- La structure cristalline : Les glissements - les déplacements des dislocations se font plus facilement sur les plans atomiques ayant une forte densité, les cristaux ayant le plus de possibilités de glissements sont les cristaux de structure cubique à face centrée, de fait, les matériaux les plus ductiles or plomb, aluminium, cuivre sont cubiques à face centrée.
- Les atomes étrangers bloquent les dislocations, les métaux purs sont plus ductiles que les métaux alliés.
- Les dislocations sont bloquées par les joints de grain, plus il y a de joints de grain, donc plus les cristallites sont petits, plus la limite d'élasticité est élevée.

- Les dislocations se bloquent entre elles, plus le matériau contient de dislocations, plus la limite d'élasticité est élevée (écrouissage). Ces facteurs dépendent entre autres de la température donc la limite élastique dépend elle aussi de la température.

L'élasticité d'un matériau interprété par une grandeur physique appelée le module élastique, ce module mesure de la rigidité d'un matériel, les solide qui sont soumis aux petites déformations sont décrit par la loi de Hooke

$$\sigma = Y \varepsilon$$

Où Y est de Young et  $\varepsilon$  est la contrainte éprouvée par le matériel.

Les phases MAX sont élastiquement rigide sont caractérisé par un module de Young autour de **300 GPa** , les structure **211**, comportant moins de liaisons **M-X** que les autres sont un peu moins rigides que les composés **312** .**(Ti<sub>2</sub>SnC)=275,4GPa, E (Zr<sub>2</sub>SnC)=252,1 GPa** et **E(Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) =320 GPa**. De la même manière les modules de compression B de toutes les structures des phases MAX sont compris entre **120 GPa** et **200 GPa** (par exemple **B (Ti<sub>2</sub>SnC = 159 GPa, Zr<sub>2</sub>SnC = 149 GPa)**).[20]

Les coefficients de Poisson de tous ces matériaux est proche **0,2** , bien que les températures de Debye des phases MAX soient relativement élevées et comparables à celles des céramiques plutôt qu'à celles des métaux.

### **I.6.3 PROPRIETES THERMIQUE :**

Les phases MAX sont candidats pour de nombreuses applications à haute température, cependant il est important de comprendre leurs propriétés thermiques et leur comportement à haute température

Comme la majorité des céramiques techniques, les phases MAX sont également de très bons conducteurs de chaleur, avec des conductivités thermiques se situant dans la gamme de 12 à 60 W/ (m .K) à température ambiante [21]

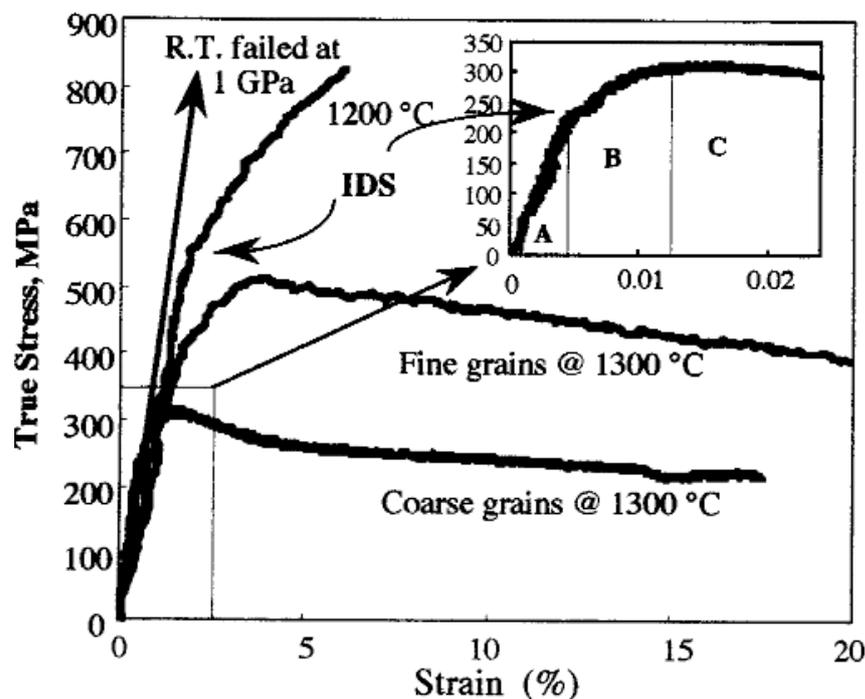
## I.6.4 PROPRIETES MECANIQUE:

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

## I.6.5 COMPORTEMENT EN TRACTION ET EN COMPRESSION :

Les courbes déformation-contrainte typiques des composés  $Ti_3SiC_2$  déformés par compression à différentes températures sont reproduites sur la figure 1.12 [29]. A température ambiante et pour une vitesse de déformation de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , la rupture est fragile. La contrainte à la rupture est fonction de la taille de grains : pour les microstructures à petits grains elle a lieu à environ 1 GPa et pour celles à gros grains à environ 700 MPa. A  $1200^\circ\text{C}$  il apparaît une zone non linéaire dans la courbe de déformation-contrainte suivie d'une région de durcissement. A  $1300^\circ\text{C}$ , la réponse déformation-contrainte en compression, présente trois étapes, dénotées respectivement A, B, C (Fig. 1.12).

(a) un régime élastique (b) une étape de déformation inélastique, ou régime de durcissement apparent, et (c), un adoucissement avant rupture. A plus hautes températures, l'étendue du régime d'adoucissement est plus importante que celui du régime de durcissement. Les allongements à la rupture sont alors supérieurs à 15 %.



**Figure 1.12** – Courbes d’effort-déformation de  $Ti_3SiC_2$  à différentes températures pour différentes tailles de grains. On remarquera ici l’apparition de 3 régimes en compression [29]

Puisque la transition entre les régimes de déformation plastique ne correspond pas à une véritable limite élastique, la contrainte à laquelle apparaît cette transition est appelée contrainte de déformation inélastique (CDI). Un tracé des CDI en fonction de la température pour des essais de compression est présente sur la figure 1.13. Il est clair qu’un adoucissement important apparaît pour des températures supérieures à  $1100^{\circ}C$ . Cette dernière température peut être considérée comme la température de transition fragile-ductile du matériau. D’après la figure 1.13, la CDI dépend fortement de la microstructure de l’échantillon : elle est plus élevée pour les microstructures à grains fins pour des essais en compression. De plus elle varie beaucoup selon la nature de l’essai pour une microstructure donnée.

## I.7 L'HISTOIRE DES PHASES MAB

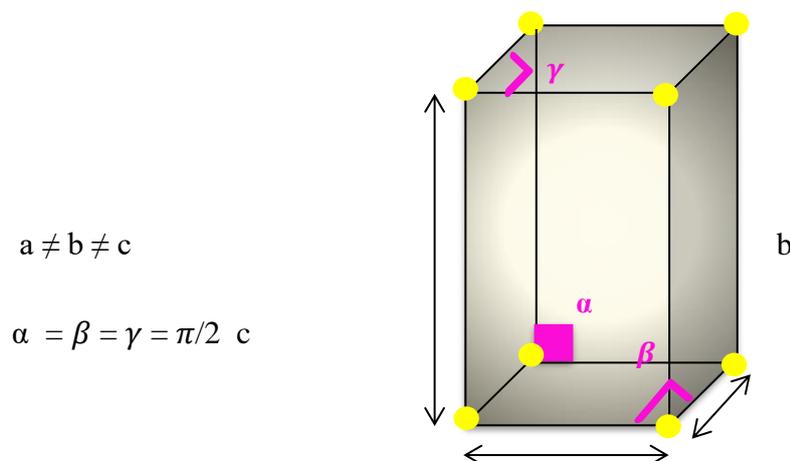
Historiquement l'aventure des phases MAB commence en 1967, elles ont été découvertes par Jeitschko et Nowantny. Elle s'est évaluée par Kota et Al. Les phases MAB signifient où M est un métal de transition, A sont des métaux pauvres et B est le bore. Les phases MAB appartiennent à une famille de nouveaux borures ternaires [1].

## I.8 LE SYSTEME CRISTALLIN DES PHASES MAB

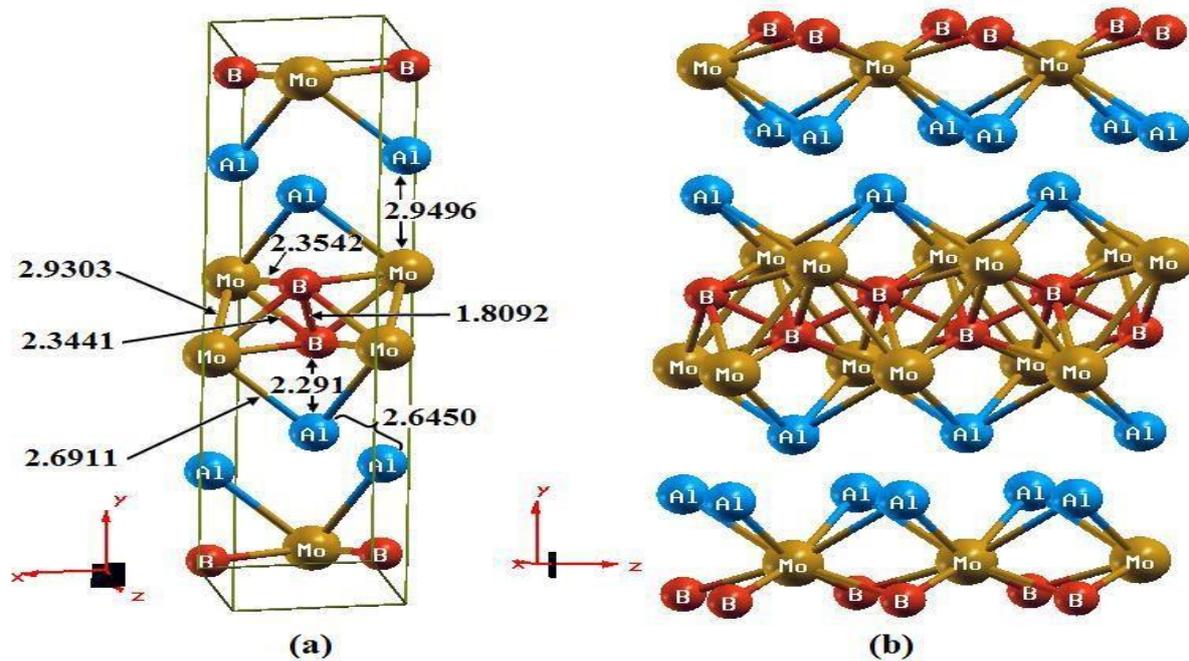
La cristallographie devient une partie d'une science plus vaste qui traite la structure de la physique condensée et plus précisément les nouveaux matériaux qui permet de faire évoluer d'une manière considérable la notion et les concepts des phases MAB qui s'appliquent à tout matériau quel que soit son type. En conséquence, les phases MAB ont une structure cristalline orthorhombique.

Le MoAlB se cristallise dans un système orthorhombique où les Atomes de Molybdène (Mo) forment un réseau prismatique trigonal englobant chaque atome de Bore (B), et on trouve un atome de Bore (B) et l'Aluminium (Al) qui se situent à l'extérieur des faces rectangulaires du prisme trigonale (Fig1.x).

Cet empilement donne l'aspect nano lamellaires aux phases MAB. La structure cristalline orthorhombique est la suivante :



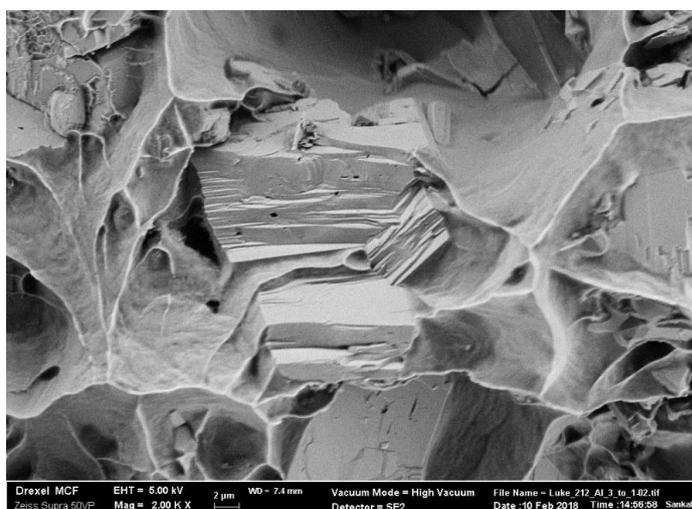
**Figure:** la structure orthorhombique



**Figure:** La Structure cristalline de la phase MAB

## I.9 LA MICROSTRUCTURE DES PHASES MAB

La microstructure est définie par les phases et les défauts de manière qualitative et quantitative. Elle se caractérise par la forme, la taille, la proportion et la texture des phases. Et on a parlé dans la partie précédente sur la structure nano lamellaire des phases MAB comme montre la figure ci-dessous une microstructure nan lamellaires d'une phase MAB [4].



**Figure :** la microstructure des phases MAB

## I.10 LES PROPRIETES DES PHASES MAB

L'alliage ternaire des phases MAB est caractérisé du comportement tantôt métaux, tantôt céramiques.

Au début c'était juste une étude théorique. Tandis que, Les phases MAB sont apparues au cours du temps selon le besoin et son utilité de les vouloir réaliser expérimentalement.

Kota et Al ont synthétisé un échantillon dense de MoAlB, principalement constitué d'une seule phase et caractérisé par ses propriétés thermiques, élastique, mécanique et optique pour bien comprendre ce matériau dans des conditions extrêmes.

Du fait, on peut aussi citer « Ade et Hillebrecht » qui ont rapporté un composé (MoAlB) à chaîne unique et ils ont confirmé que le mélange d'interaction covalentes et métalliques fortes conféré aux phases MAB des propriétés de matériaux intéressantes. Les résultats qui ont été effectués ont pour but d'utiliser ces matériaux qui contiennent de MoAlB et de présenter ces propriétés qui se caractérisent en sa dureté, ductilité forte, résistivité à l'oxydation, une grande dilatation thermique, une maintenabilité et l'anisotropie élastique ainsi que d'autres propriétés mécaniques à des températures très élevées.

Ces propriétés nous ont ouvert de nouvelles voies dans divers domaines industriels, tels que les abrasifs, les revêtements et les outils de moulage et de coupe. Et décrire les applications nécessaires [2].

# CHAPITRE II

## Elaboration des Phase MAX et Phase MAB

## II.1 METALLURGIE DES POUDRES :

Contrairement aux procédés de la métallurgie classique, qui font toujours intervenir la solidification d'un métal fondu, la métallurgie des poudres part d'une poudre métallique et utilise un procédé de consolidation appelé frittage. Celui-ci peut être défini comme une réaction entre particules d'une masse de poudre qui entraîne la formation d'un solide continu cohérent.

La réalisation de multilatéraux par métallurgie des poudres a déjà été étudiée pour différentes géométries : multicouche, bibague, matrice-inclusions, film sur substrat, composition à gradient... D'autres études ont mis en évidence les difficultés de mise en œuvre de ce type de pièces, avec des biomatériaux:

- métal/métal (Ti/Al<sub>3</sub>Ti, acier/acier)
- céramique/céramique ( Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>)
- ou encore métal/céramique (W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti/TiB<sub>2</sub>/B, NiCr/ZrO<sub>2</sub>, acier/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Dans les fabrications qui sont les plus importantes en tonnage, la filière comprend trois opérations essentielles :

- l'élaboration de poudres métalliques compressibles ; les poudres peuvent être des métaux purs ou des alliages, elles peuvent être mélangées entre elles ou à d'autres poudres, des non-métaux ou des composés métalliques tels que les oxydes ou les carbures ; le mélange comprend, en outre, une faible proportion d'une poudre d'un lubrifiant solide ;
- la compression à froid de la poudre dans des outillages qui donne une pièce agglomérée, manipulable, de forme et de dimensions précises ; la pression uni axiale est comprise entre 200 et 800 MPa ;

- le frittage qui consiste à chauffer les comprimés à une température élevée mais nettement inférieure à la température de fusion du métal pur ou de l'alliage obtenu ; une atmosphère contrôlée et réductrice est nécessaire dans la plupart des cas.

Dans cette filière, la forme et les dimensions des pièces ne varient que très peu et le matériau final a donc une porosité résiduelle non négligeable. Exceptionnellement, au cours du frittage, un retrait dimensionnel peut conduire à une porosité nulle.

## **II.2 FRITTAGE :**

### **II.2.1 PRINCIPE :**

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

Le frittage est utilisé pour obtenir la densification de matériaux céramiques

Le frittage n'est pas un phénomène encore bien connu, de nombreux articles de la littérature s'attachent à améliorer la compréhension ainsi qu'à tenter de le simuler, L'enjeu pour les céramistes est de réussir à obtenir une densité égale à la valeur théorique Pour la céramique, en apportant la plus faible quantité d'énergie possible. Le principe de Frittage sans ajout de pression est appelé frittage naturel, il existe trois types de frittage (Le frittage en phase solide-Le frittage en phase liquide-Le frittage réactif) **voire fig. 1.19**

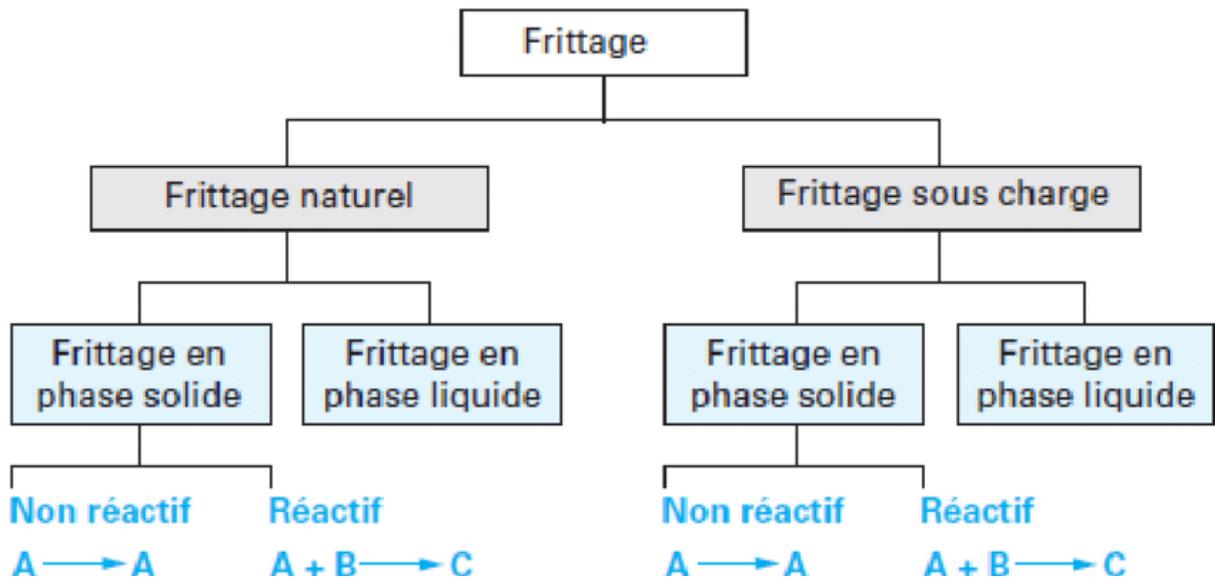


Figure 1.19 : Les différents types du frittage. [35]

### II.2.2 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 reprécipitation du solide, ce qui permet un transport de matière rapide.

La densification durant le frittage en phase liquide connaît 3 étapes : un réarrangement, une dissolution-reprécipitation et enfin un grossissement de grains. (Fig. 1.20)

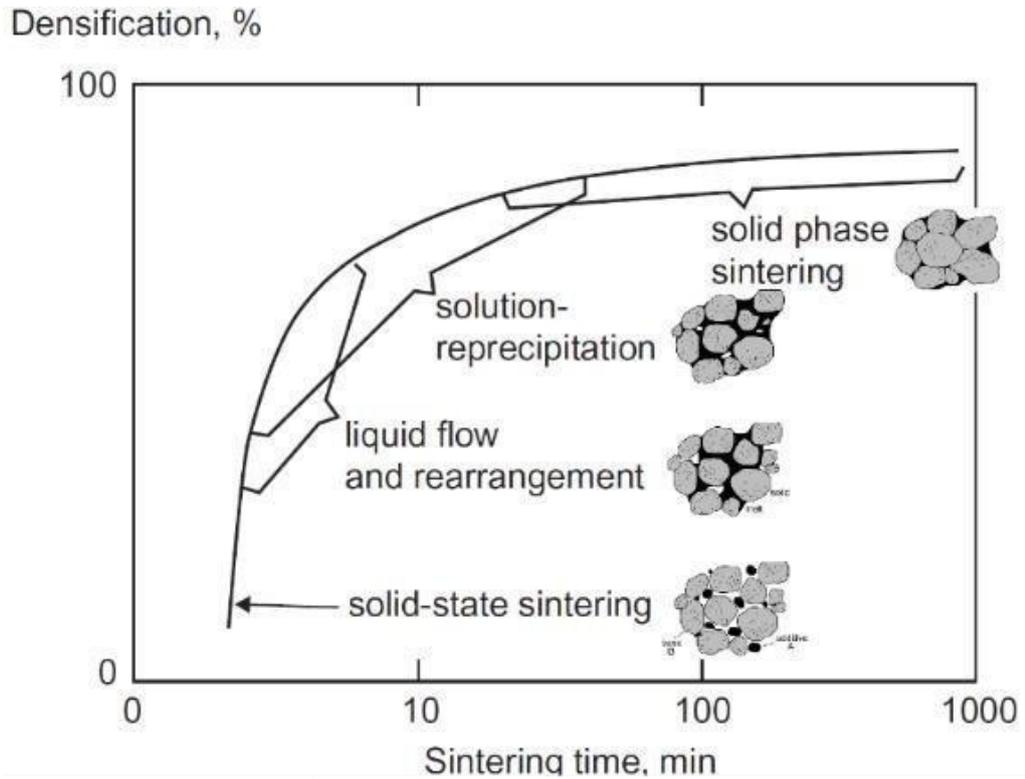


Figure 1.20 : Étapes du frittage en phase liquide. [35]

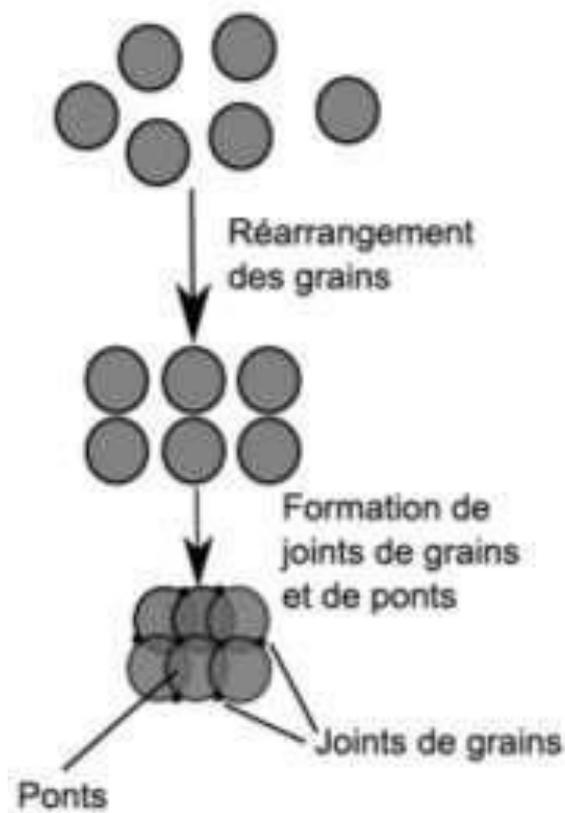
### II.2.3 FRITTAGE EN PHASE SOLIDE :

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

On peut, de façon ponctuelle, ajouter des additifs qui permettent, sans créer de phase liquide, d'accélérer la densification. Ce mode de frittage est particulièrement utilisé pour les céramiques techniques dont la pureté des joints de grains est importante pour les propriétés d'usage : thermomécaniques (outils de coupe, barrières thermiques, combustible nucléaire), électriques ou magnétiques (diélectriques, varistances, supraconducteurs), optiques, et Tous les constituants restent 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 vitrification qui correspond à l'apparition d'une phase vitreuse importante lors du chauffage, la quantité est alors suffisante pour combler la porosité. Ce procédé est largement utilisé pour densifier les céramiques dites traditionnelles telles que les porcelaines... L'obtention

d'une phase liquide en plus de la phase solide nécessite la réaction entre plusieurs constituants ou la fusion de l'un d'eux à l'exclusion des autres ; c'est donc un frittage polyphasé à plusieurs constituants. Ce cas sera traité conjointement au frittage en phase liquide.



**Figure 1.21 :** Principe du frittage en phase solide.

**II.2.4 FRITTAGE REACTIF :**

Deux ou plusieurs constituants réagissent ensemble lors du frittage, la densification se faisant par la précipitation du nouveau composé, le principe du frittage est l'utilisation de l'énergie de surface disponible lorsque le matériau est sous forme de poudre afin d'obtenir une structure dense, dans ce cas deux phénomènes entrent en compétition pour minimiser l'énergie du système en minimisant cette énergie de surface

**II.2.5 TECHNIQUES PRESSAGE A CHAUD :**

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

**ELABORATION DES PHASES MAX :**

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

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

- La technique HP « Hot pressing » [30]
- La technique SPS « Spark Plasma Sintering » [31]
- La technique SC « Slip Casting » [32]
- La technique HIP « Hot Isostatic Pressing » [33]

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

Concernant les films minces, trois techniques de synthèse de phases MAX sont généralement utilisées : [34]

- Dépôts physiques par phase vapeur (PVD : *Physical Vapor Deposition*)
- Dépôts chimiques en phases vapeur (CVD : *Chemical Vapor Deposition*)
- Réactions de synthèse à l'état solide.

### **PRESSAGE A CHAUD UNIDIRECTIONNEL « HP » :**

HP consiste à appliquer aux pièces un cycle de pression et de température élevée (jusqu'à 2000 bars et 2000°C) à l'aide d'un gaz confiné dans une enceinte comprenant un résistor. Cette méthode a été utilisée pour l'élaboration du carbure mixte à partir d'un mélange de poudres.

L'échantillon est scellé sous vide dans une ampoule en pyrex soumise à la compression de 25 MPa à une plage de température 800-1600°C.

La technique du pressage à chaud est utile en particulier pour les matériaux dont la vitesse de croissance granulaire est élevée.

### **II.2.6 PRESSAGE A CHAUD ISOSTATIQUE « HIP » :**

La compression isostatique à chaud est une forme de traitement thermique qui utilise une pression élevée pour améliorer les propriétés d'un matériau. Cette pression est appliquée via un gaz inerte, habituellement de l'argon. La mise sous une température et d'une pression élevées pendant un certain intervalle de temps permet d'obtenir une déformation plastique, un fluage et une diffusion. Les fonderies pour les applications critiques sont soumises à une compression isostatique à chaud afin d'éliminer la porosité interne et améliorer les propriétés mécaniques en éliminant les défauts. La compression isostatique à chaud permet également l'assemblage, ou le soudage, de deux ou plusieurs matériaux, à l'état solide ou en poudre.

Cette technique est abondamment utilisée pour le frittage réactif des phases MAX [36], et consiste à suivre d'un traitement thermique sous une pression isostatique une poudre déjà compacté à froid. La température peut atteindre 2000 °C et la pression 400 MPa qui est

assurée par l'intermédiaire d'un gaz inerte (Argon, Azote).

### TECHNIQUE DU SPARK PLASMA SINTERING « SPS » :

Durant le SPS, le chauffage n'est pas conférée de l'extérieur comme pour le HP, mais plutôt généré par effet Joule sur l'ensemble « moule-pistons-échantillon » (voir fig. 1. 22). En fonction de l'intensité du courant pulsé, il est possible d'effectuer des cycles thermiques très courts de l'ordre de quelques minutes. Par ailleurs l'application de pression pouvant atteindre les 100 MPa permet de diminuer les cycles thermiques du frittage, ce qui permet de considérablement diminuer le phénomène de croissance granulaire et de conserver des tailles de grains nanométriques.

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

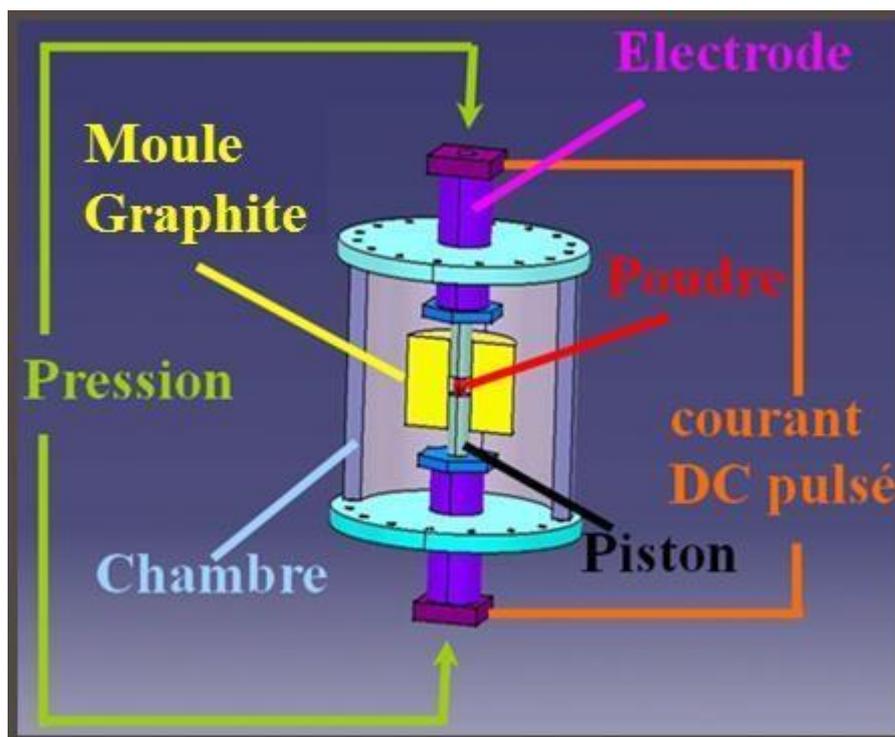


Fig. 1.22. Procédure Spark Plasma Sintering (SPS)

---

**II.3 SYNTHÈSE PAR SELS EN FUSION (SANS UTILISATION D'ARGON)**

Le processus, «synthèse protégée par un sel fondu /frittage », est désigné par l'acronyme MS<sup>3</sup>. Bien que le processus travaille pour la synthèse d'une grande variété de céramiques non oxydées, nous nous sommes concentrés sur la synthèse de céramiques en phase MAX. Le manque de méthodes de production en vrac réalisables pour une phase MAX hautement pure les poudres a limité leur application industrielle. Cependant, le MS3 le processus inhibe l'oxydation, il peut donc être utilisé pour le frittage de métaux ou de céramiques sans oxyde dans un environnement d'air normal. Nous démontrons cela en utilisant MS3 pour fritter Ti.

La synthèse de sels fondus de poudres céramiques est bien connue, mais pour composés non oxydés le processus a jusqu'à présent toujours été réalisé dans une atmosphère d'argon pour protéger le matériau de l'oxydation. Ces méthodes sont efficaces mais coûteuses, limitant leur utilisation à l'échelle industrielle. Dans le MS3 processus, nous utilisons le bromure de potassium (KBr) comme milieu réactionnel KBr a une ductilité élevée dans la pièce température et peut être pressée à froid à des densités supérieures à 95% de densité relative nous exploitons cette propriété de KBr pour obtenir une étanchéité aux gaz.

Encapsulation autour d'un spécimen avant de le placer dans un lit de sel KBr pour un chauffage supplémentaire. Le chauffage peut être divisé en deux étapes: pré-fusion du sel et post-fusion du sel. L'étanche au gaz l'encapsulation de sel protège l'échantillon de l'oxydation pendant le segment de pré-fusion, tandis que pendant la post-fusion, la protection contre l'oxydation est obtenue par l'immersion de l'échantillon dans sel fondu, et ainsi une barrière est formée entre l'air ambiant et l'échantillon Après refroidissement, l'échantillon est récupéré en dissolvant le sel avec de l'eau On obtient alors de la poudre libre en faisant bouillir les échantillons dans l'eau puis en les filtrant.

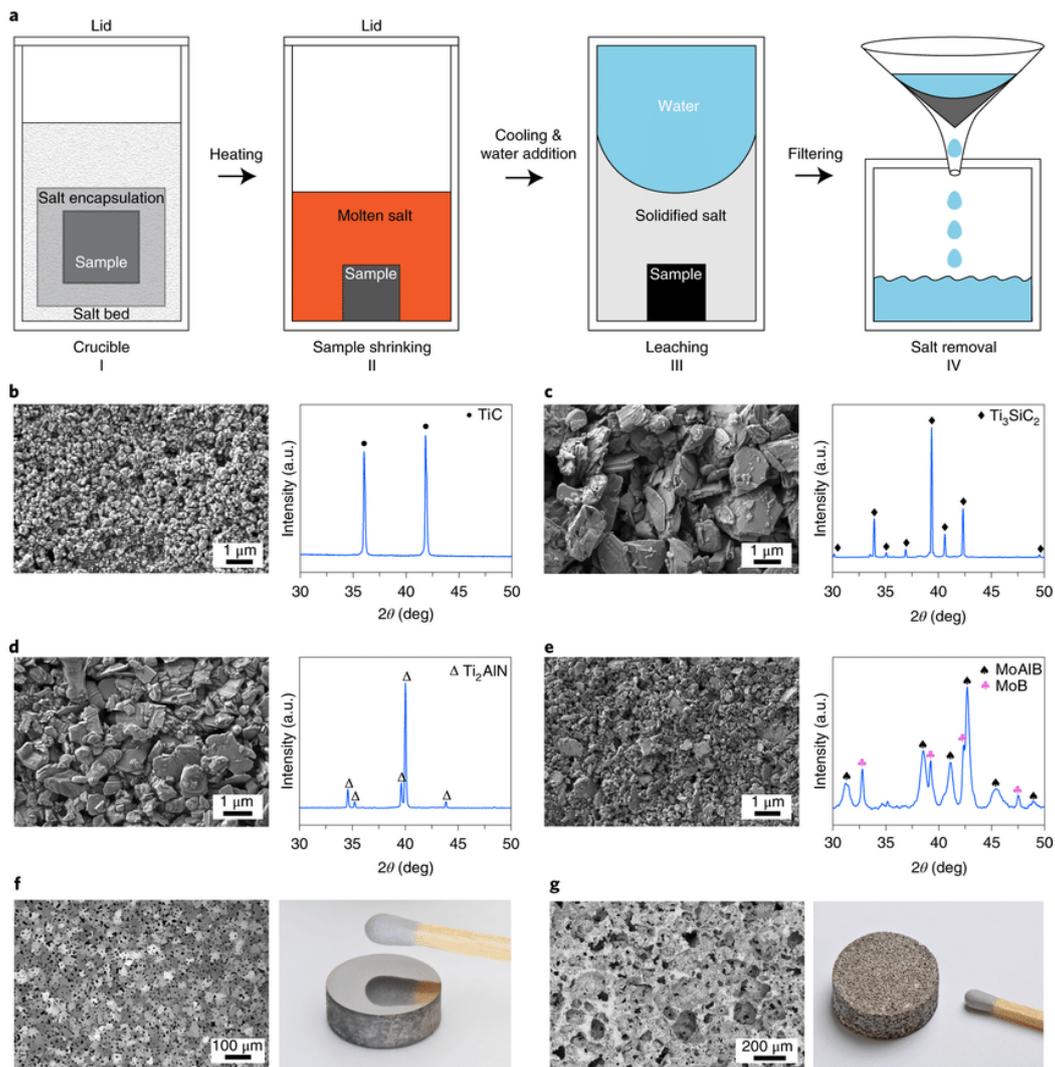


Figure : MS3 processus et les matériaux synthétisés/frittés. a, schéma pas à pas du MS3 traiter. b–e, Micrographie électronique à balayage (à gauche) et XRD motif (à droite) de TiC (b), Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (c), Ti<sub>2</sub>AlN (d) et MoAlB (e) synthétisés. f,g, Microstructure (à gauche) et photographie (à droite) de Ti dense fritté (note le reflet de l'allumette) (f) et du Ti poreux (g).

Le fait que l'encapsulation par KBr agisse comme une barrière entre l'atmosphère et l'échantillon dans l'étape de pré-fusion du sel ont été démontré en mesurant la densité et la perméabilité aux gaz d'un disque KBr de 4 mm d'épaisseur pressé à froid à température ambiante.

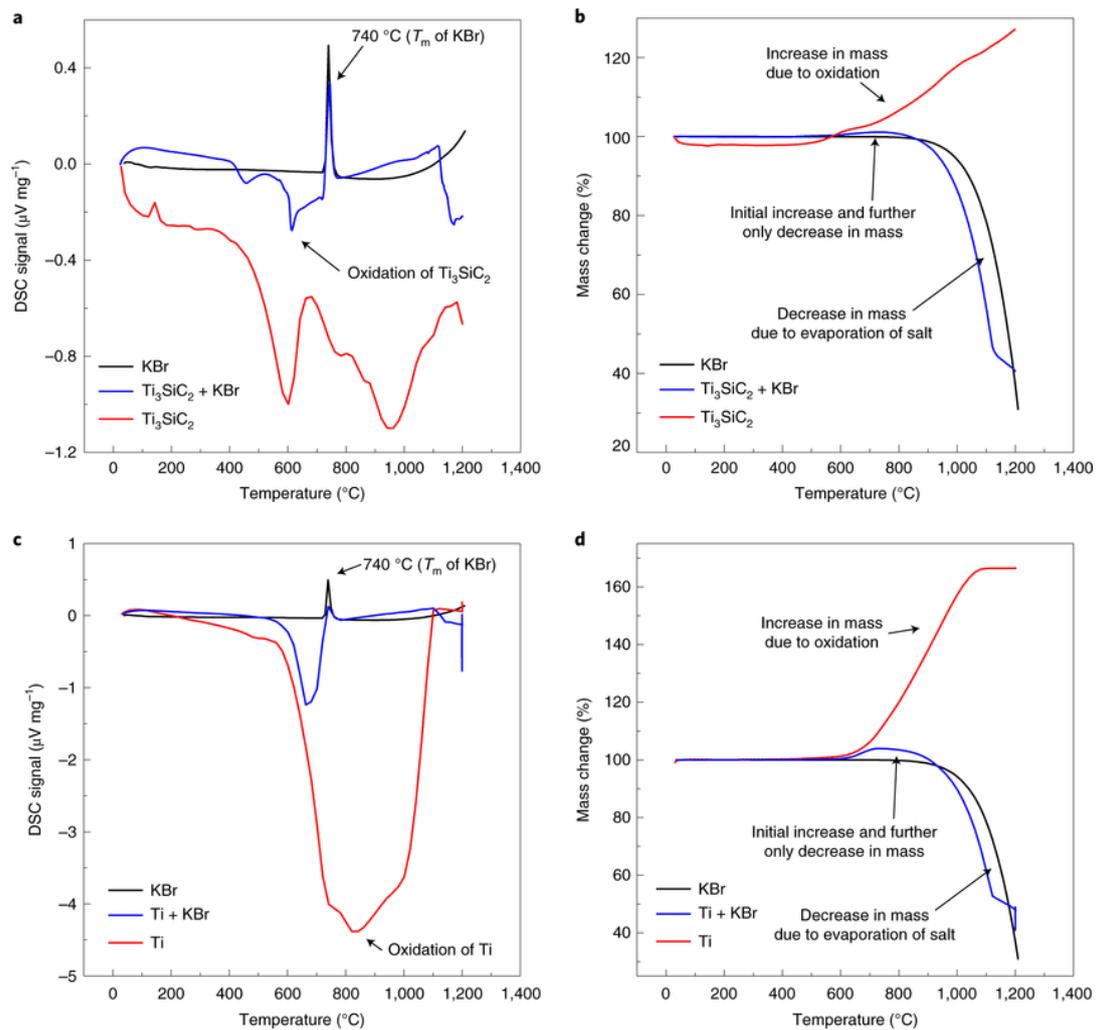
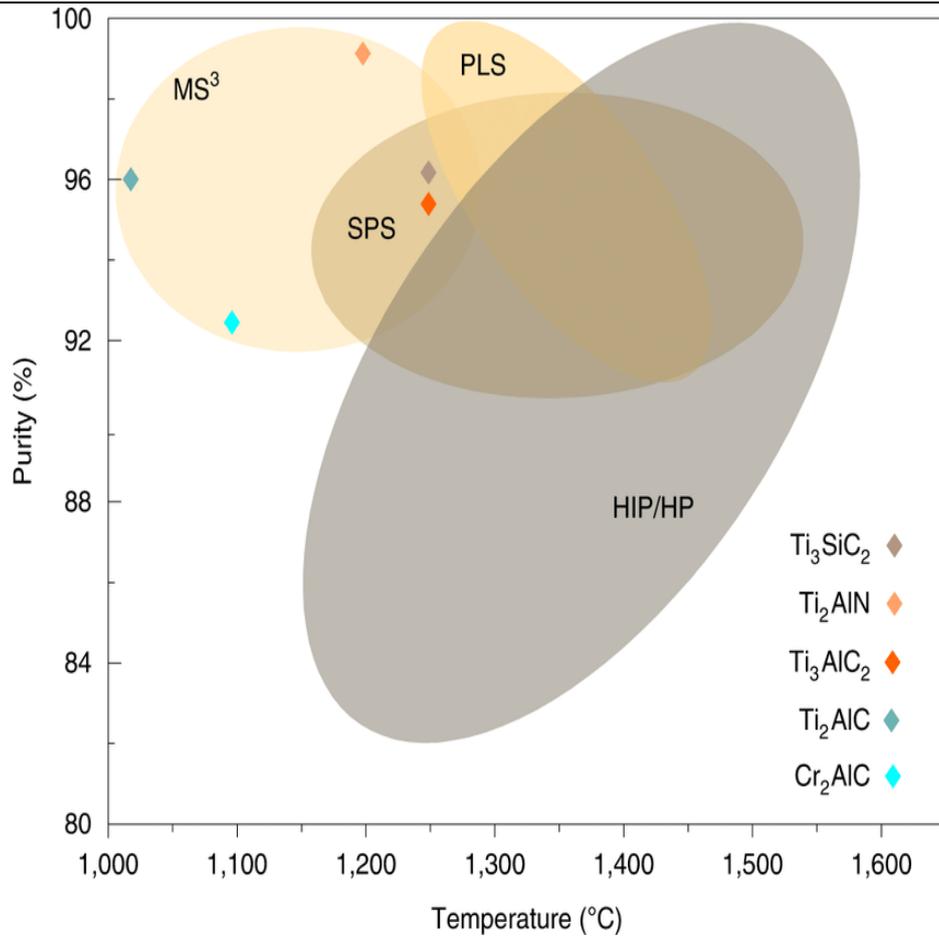


Figure 2 : Analyse thermique de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et Ti encapsulés dans du KBr. a, Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et KBr encapsulés dans du KBr conduite dans l'air. b, Analyse thermogravimétrique (TG) du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> encapsulé dans du KBr et du KBr réalisée dans l'air. c, DSC de Ti, Ti encapsulé par KBr et KBr conduit dans l'air. d, analyse TG du Ti, du Ti encapsulé dans du KBr et du KBr réalisée dans l'air.



**Figure :** Régime température-pureté pour différentes phases synthétisées par les voies conventionnelles.

L'utilisation de sel fondu réduit encore la température de synthèse, entraînant des économies de coûts supplémentaires. Le fraisage de la phase MAX impose problèmes de sécurité en raison du processus de communion énergivore, ce qui peut entraîner un auto-allumage de la phase MAX. Le frittage de Ti dans l'air a été fait ici pour démontrer le fait que les métaux peuvent être frittés à l'air sans oxydation. Le coût du composant métallurgique des poudres provient principalement de son traitement thermique. MS<sup>3</sup> permet à la étape de traitement à haute température pour être moins cher, conduisant ainsi à la possibilité de fabriquer des composants plus économiques

MS<sup>3</sup> est Le processus qui peut être étendu à l'échelle industrielle en augmentant simplement la taille du lot ou en rendant le processus continu. Des essais réussis ont été réalisés avec une taille de lot de 500 g pour la production de poudre de la phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> MAX. Le frittage de métaux via la métallurgie des poudres est également évolutif industriellement en modifier le processus. MS<sup>3</sup> peut être considéré comme un élément environnemental processus convivial

car les sels, lorsqu'ils sont utilisés dans la fenêtre de température appropriée, ne sont ni volatils ni nocifs. De plus, le recyclage des le sel est également possible, rendant le processus durable. Ces résultats montrer donc que MS<sup>3</sup> est une méthode prometteuse pour la synthèse de les poudres céramiques non oxydes et le frittage des métaux à l'air.

# CHAPITRE III

*Partie Expérimentale : Elaboration et  
Techniques de Caractérisation*

### III.1 INTRODUCTION

Pour éviter l'oxydation spontanée lors de la synthèse à haute température de céramiques (les non-oxydes), une atmosphère inerte est conventionnellement requise, Cependant cette technique entraîne une forte demande d'énergie et des coûts de production élevés. Dans ce chapitre, nous présentons un procédé de synthèse et de consolidation de matériaux sujets à l'oxydation, le procédé de « synthèse/frittage sous protection de sels fondus », qui utilise des sels fondus comme réaction et également pour protéger les poudres céramiques de l'oxydation lors du traitement à haute température dans l'air. La synthèse est également réduite et le produit final est une poudre très pure, fine et libre qui ne nécessite pas d'étapes de broyage supplémentaires.

Selon le travail réalisé, plusieurs techniques expérimentales ont été faites sur des échantillons en poudre de la phase MAB «  $\text{Cr}_2\text{AlB}_2$  », fourni par le LABORATOIRE ETUDES ET RECHERCHE EN TECHNOLOGIE INDUSTRIELLE LERTI - UNIVERSITE DE BLIDA 1 afin de réaliser une étude pour caractériser cette phase MAB et d'établir les relations entre quel température se forme cette phase MAB ( $\text{Cr}_2\text{AlB}_2$ ) et quel est le bon sel a utilisé (Kbr, NaBr, NaBr+ KBR ), plusieurs techniques expérimentales de caractérisation sont mises en œuvre au cours de cette étude. Ce chapitre propose une description globale et générale de l'ensemble des techniques employées. Il abordera par la suite une description des moyens de caractérisation structurale ; l'analyse pardiffraction des rayons X.

### **III.2 Matériau étudié :**

#### **III.2.1 Poudres utilisés**

Le mélange de poudres utilisées pour la synthèse de la Phase MAB est le mélange de la poudre suivante : Chrome (Cr), Aluminium (Al) et Bore (B).



**Figure :** poudre de

Chrome (Cr)



Figure : Poudre d'aluminium (Al)



Figure : Poudre de Bore

(Br)

On a mélangé les trois poudres (Cr, Al, Br) et on les a pesés avec une balance de précision de  $10^{-4}$ g.



**Figure** : Balance de précision de  $10^{-4}$ g.

### III.3 PREPARATION METALLOGRAPHIQUE :

#### III.3.1 Raffinement des grains :

Cette technique consiste à mettre la poudre dans des boîtes de prélèvement pour le concassage des grains de la poudre de Phase MAB avec des billes en acier au carbone pour assurer l'homogénéisation des poudres, pendant 72h.

### **III.3.2 Compactage a froide**

D'après la mesure des échantillons nous avons suivis une étape qui est le 'compactage a froid'

C'est une opération qui consiste à minimiser les vides contenu dans un matériau façonnée Oafin d'assurer la stabilité de l'ouvrage en terre qui est entrain d'être construit.

Le compactage à froid a été réalisé au sein du laboratoire des sciences des matériaux du DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE SAAD DAHLEB Blida 1 en utilisant une presse hydraulique de marque 'SPECAC' en appliquant une charge de 10 Tonnes et un temps de maintien de 5 min.



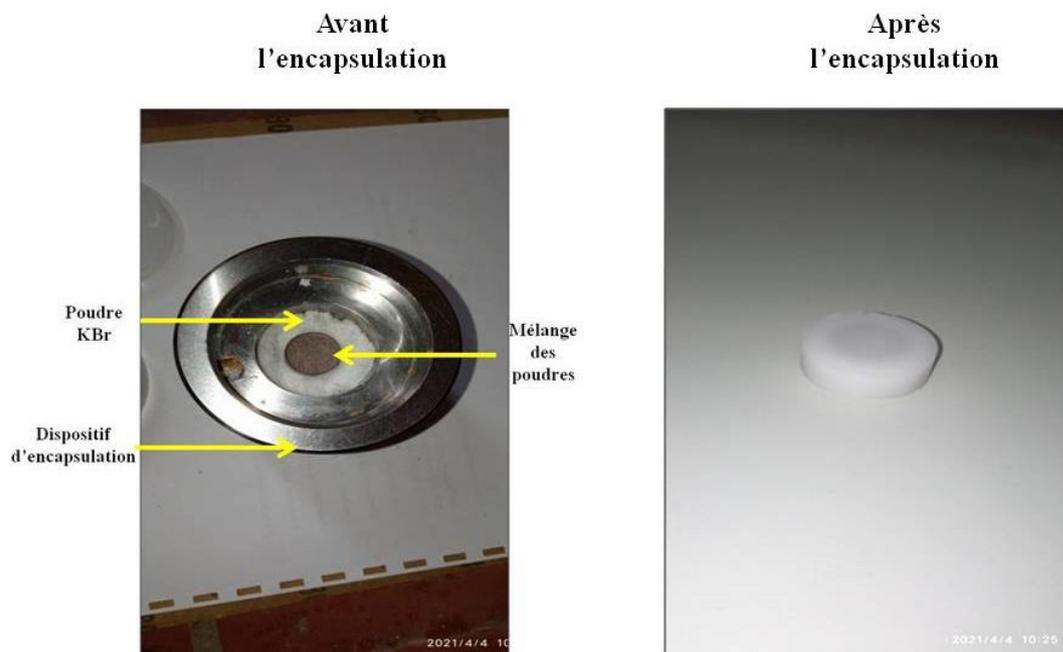
**Figure : Presse Hydraulique de Marque SPECAC.**



**Figure : dispositif de compactage**

### **III.3.3 ENCAPSULATION**

Est au sens de l'industrie de la chimie ou de la métallurgie : l'application de couches formées à partir de liquide ou poudre, stabilisée par divers moyens, de façon généralement très tenace, de manière à conférer des propriétés particulière d'aspect, de protection (usure, corrosion), de fonctionnement à l'utilisation (résistance mécanique, glissement, transfert de matière...). Dans la profession, le terme anglais "coating" est communément utilisé.



**Figure : dispositif d'encapsulation**

### CHAPITRE III : Partie Expérimentale : Elaboration et Technique de Caractérisation

Après on a mis les échantillons dans un creuset en alumine enterrés avec du bromure de potassium (kbr) tout au tour du creuset.



**Figure :** bromure de potassium



**Figure :** creuset en alumine

### CHAPITRE III : Partie Expérimentale : Elaboration et Technique de Caractérisation

Après l'encapsulation on a mis notre creuset contenant les échantillons dans le four de type 'NABERTHERM' à plusieurs température.



Figure : creuset dans le four

### CHAPITRE III : Partie Expérimentale : Elaboration et Technique de Caractérisation

Après un temps de maintien et un refroidissement lent dans le four on a récupéré le creuset qui contient les échantillons.

Récupération de la poudre avec une spatule suivie d'un rinçage avec de l'eau distillé.



échantillon récupéré

**Figure :**

**III.4 L'AGITATEUR MAGNETIQUE :**

Un agitateur magnétique ou mélangeur magnétique est un dispositif qui utilise un champ magnétique rotatif pour faire tourner très rapidement un barreau magnétique immergé dans un liquide, le remuant ainsi.

L'agitateur a pour but d'agiter la poudre avec la solution d'attaque au cours du traitement pour assurer une bonne attaque chimique.



**Figure : Agitateur**

magnétique.

### **III.5 LA FILTRATION DE LA POUDRE**

Cette technique a pour but de précipité la poudre et la séparée de la solution pour mieux la récolter et la récupérer accompagné d'un lavage ultérieur avec de l'eau distillé.

#### **III.5.1 PRINCIPE DE LA FILTRATION**

La pompe crée une dépression et assure l'aspiration de l'air dans l'erenmeyer. Le mélange à filtrer (la solution obtenue) est alors aspiré a travers du papier filtre qui est posé sur l'entonnoir du Buchner et qui sépare le solide du liquide comme le montre la figure.



**Figure :**  
de

Système  
filtration



**Figure** : filtration de la poudre de Phase MAB



**Figure** : Poudre après filtration

### **CHAPITRE III : Partie Expérimentale : Elaboration et Technique de Caractérisation**

Après la filtration on a mis la poudre de Phase MAB dans l'étuve de laboratoire pour un séchage.



**Figure :** Etuve de Marque 'Memmert' qui contient la poudre de Phase MAB

### **III.6 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (**MEB**) ou *Scanning Electron Microscopy (SEM)* en anglais est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

S'appuyant sur les travaux de Max Knoll et Manfred von Ardenne dans les années 1930, la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

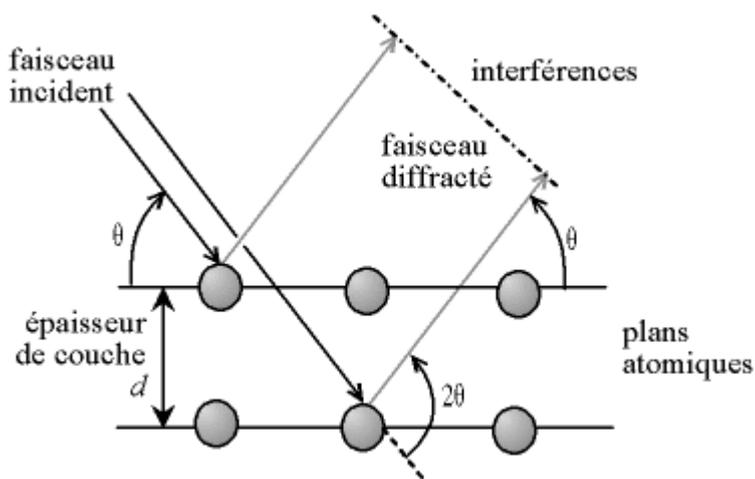


**Figure :** Microscope électronique à balayage (MEB)



### III.8 8 CARACTERISATION 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. En envoyant des rayons X sur une cible, ces derniers sont diffusés par chacun des atomes de la cible Figure 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.

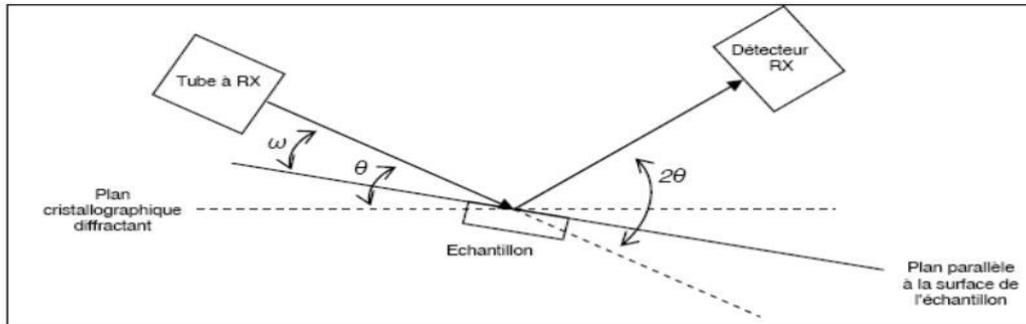


**Figure :** Phénomène de diffraction sur les atomes

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 poly-cristallin, 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.

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 :** Schéma explicatif de la DRX présentant les différents angles pris en compte

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  $2\theta$ .



**Figure : Diffractomètre de type Bruker ADVANCE 8**

<b>Températures</b>	<b>900°C</b>	<b>1000°C</b>	<b>1050°C</b>	<b>1200°C</b>
<b>Echantillons</b>				
<b>Échantillon 1</b>	<b>kbr</b>	<b>kbr</b>	<b>kbr</b>	<b>kbr</b>
<b>Echantillon 2</b>	<b>Nabr</b>	<b>Nabr</b>	<b>Nabr</b>	<b>Nabr</b>
<b>Echantillon 3</b>	<b>Kbr</b> + <b>Nabr</b>	<b>Kbr</b> + <b>Nabr</b>	<b>Kbr</b> + <b>Nabr</b>	<b>Kbr</b> + <b>Nabr</b>

**Tableau 1** : Les différentes température de frittage.

# CHAPITRE IV

## *RESULTATS ET DISCUSSION*

## **IV.1 INTRODUCTION**

Les phases MAB sont un groupe de laminées atomiquement, des borures de métaux de transition (TMB), dans lesquels M est un métal de transition, A est typiquement Al (Aluminium) et B est le bore. Leurs structures cristallines laminées atomiquement sont composées de couches de borure de métal de transition (M-B) intercalées avec les couches de Al. Selon le nombre de métaux de transition des plans comprenant les couches M-B et des monocouches ou des bicouches Al qui les séparent. [37]

## ***REFERENCE***

- [1] Jeitschko, W., Nowotny, H. & Benesovsky, F. Kohlenstoffhaltige ternaire Verbindungen(H- Phase). Monatshefte für Chemie 332, 2–6 (1963).
- [2] D. B. Williams and C. B. Carter. Transmission Electron Microscopy. Plenum Press - New York Volumes I-IV. (1996).
- [3] 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).
- [4] V.Ivchenko, T. Y. K. Abrasive properties of the ternary compounds in the systems TiAlC and Ti-Al-N. Powder Metall. Met. Ceram. 8, 626–628 (1976).
- [5] 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).
- [6] Procopio, a T. & Barsoum, M. W. Characterization of Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>. Metall. Mater. Trans.A31, 333–337 (2000).
- [7] Pham Tram, Structure et propriétés mécaniques de films minces AlCrN, PhD university of Poitiers (2011).
- [8] S. Shanmugan, D. Mutharasu, P. Anithambigai, N. Teeba and I. Abdul Razak, Synthesis and structural properties of DC sputtered AlN thin films on different substrates, Journal of Ceramic Processing Research 14 (3), 385-390 (2013).
- [9] C. Duquenne, M-P. Besland, E. Gautron, P-Y. Tessier, B. Angleraud, P-Y. Youan, M- A.Djouadi, Dépôt et épitaxie d'AlN à basse température par Pulvérisation Magnétron, Le Courrier 44, 5-7 (2009).
- [10] 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).
- [11]
- [12] 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).

- [13] Z.Sun, R Ahuja, S Li, J M Schneider, Appl. Phys Lett.83 (2003) 899
- [14] Z.Sun, D.Music, R Ahuja, S Li, J M Schneider, Appl. Phys Rev B 70 (2004)
- [15] Dolique, V. Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti<sub>2</sub>AlN . 171 (2007). doi:10.3166/acsm.32.359-364
- [16] 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)
- [17] X-ray absorption spectroscopy, EELS, and full-potential augmented plane wave study of the electronic structure of Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>2</sub>AlN, Nb<sub>2</sub>AlC, and (Ti<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>AlC.
- [18] Etude par la Méthode Tight Binding d'Energie Totale des Propriétés Structurales, Elastiques et Electroniques du Cuivre(Cu), de l'Argent (Ag) et de l'Or (Au).
- [19] D.C. WALLACE : Thermoelastic theory of stressed crystals. In H. EHRENREICH, F. SEITZ et D. TURNBULL, Éditeurs : Solid State physics, volume 25, pages 301-404. Academic Press, 1970.
- [20] Calcul de constantes élastiques de matériaux solides par simulations. MonteCarlo (2009).
- [21] Barsoum, M. W. MAX Phases: properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides.(2013).
- [22] M. W. Barsoum, T. El Raghy, C. J. Rawn, W. D. Porter, H. Wang, A. Payzant, and C. Hubbard. Thermal Properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. J. Phys. Chem. Solids, 60 :429–439, 1999.
- [23] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, C. Rawn, W. D. Porter, and H. Wang. Electrical and Thermal Properties of Ti<sub>2</sub>AlC. Submitted for publication.
- [24] M. W Barsoum, C. J. Rawn, T. El-Raghy, A. Procopio, W. D. Porter, H. Wang, and C.

- R. Hubbard. Thermal properties of Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics*, 87 :8407–14, 2000.
- [25] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, W. D. Porter, H. Wang, J. C. Ho, and S. Chakraborty. Thermal Properties of Nb<sub>2</sub>SnC. *J. Appl. Phys.*, in press
- [26] L. Farber and M.W. Barsoum. Isothermal sections in the Cr\_Ga\_N system in the 650 –1000 \_C temperature range. *J. Mater. Res.*, 14 :2560\_2566, 1999.
- [27] Y. Du, J.C. Schuster, H. Seifert, and F. Aldinger. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium-silicon-carbon system. *J. Amer. Cer. Soc.*, 83:197\_203, 2000
- [28] L. G. Radosevitch and W. S. Williams. Phonons Scattering by Conduction Electrons and by Lattice Vacancies in Carbides of the Transition Metals. *Phys. Rev.*, 188 :770, 1969.
- [29] T. El-Raghy, M. W. Barsoum, A.Zavaliangos and S Lalidinidi. Processing and Mechanical Properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Part II : Effect of Grain Size and Deformation Temperature. *J. Amer. Cer. Soc.*, 82 :2855–2859, 1999.
- [30] M. Beckers, F. Eriksson, J. Lauridsen, C. Baetz, J. Jensen, and L. Hultman. Formation of basal plane fiber-textured Ti<sub>2</sub>AlN films on amorphous substrates. *Physica Status Solidi Rapid Research Letters* 4(5-6), 121–123 (2010).
- 107
- [31] R. Grieseler, T. Kups, M. Wilke, M. Hopfeld, and P. Schaaf. Formation of Ti<sub>2</sub>AlN nanolaminate films by multilayer-deposition and subsequent rapid thermal annealing. *Materials Letters* 82, 74 – 77 (2012). 107
- [32] V. Dolique. Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti<sub>2</sub>AlN. These de Doctorat, Université de Poitiers (2007). 107, 114
- [33] V. Vishnyakov, J. Lu, P. Eklund, L. Hultman, and J. Colligon. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> formation during Ti-C-Si multilayer deposition by magnetron sputtering at 650 C. *Vacuum* 93, 56 – 59 (2013). 107

- [34] M. Beckers, N. Schell, R.M.S. Martins, A. Mücklich, W. Möller and L. Hultman, Microstructure and Nonbasal-Plane Growth of epitaxial MAX Phase Ti<sub>2</sub>AlN Thin Films, *Journal of Applied Physics* 99 (3), 034902 (2006).
- [35] Barsoum, M. . *Fundamentals of Ceramics*. (2002).
- [36] N.F. Gao, Y. Miyamoto, and D. Zhang. Dense Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> prepared by reactive hip. *Journal of Materials Science*, 34 :4385\_4392, 1999.
- [37] Kota S, Sokol M, Barsoum MW. A progress report on the MAB phases: atomically laminated, ternary transition metal borides. *Int Mater Rev*. 2019;65(4):226–255