



Université saad-dahleb Blida 01

Faculté de technologie

Département de génie mécanique

Réalisée par :

Bounedjar samah selssabil

Pour l'obtention du diplôme :

MASTER en Génie Mécanique

Option : génie des matériaux

Thème :

**Etude microstructurale du traitement de cupro boruration sur le composite
à base de la phase MAX Ti_3SiC_2/SiC**

Proposé et Encadré par :

-HADDAD ADEL

COPROMOTEURS :

-Berber Masaoud

-Akhmoum Ahmed

Kouceila

Année universitaire : 2020/2021

Sommaire :

Introduction générale01/02

Historique03

Chapitre I

I.1. Introduction sur les phases MAX05/06

I.2. Description des phases MAX..... .06/07

I.3. Structure cristalline08/09

I.4. Liaisons interatomique.....09

- **Liaison métallique09/10**
- **Liaison covalente.....10**
- **Liaison ionique10**

I.5. Microstructure10

I.6. Propriétés des phases MAX12

I.6.1. Propriétés électrique12

I.6.2. Propriétés mécanique14

- **Comportement en compression et traction.....14**
- **Mécanisme de déformation15/16**
- **Dureté et tolérance à l'endommagement17**
- **Résistance à l'oxydation18**

I.6.3 Propriétés thermique20

I.7. Propriétés de la phase Ti_3SiC_221/22

I.8. Elaboration des phases MAX.....22

I.8.1.Frittage naturelle.....	22
I.8.1.A. Frittage phase solide	22
I.8.1.B. Frittage phase liquide.....	23
I.8.2.Pressage à chaud	25
I.9. Domaines d’application des phases MAX.....	27
Conclusion	27/28

Chapitre II

1. Introduction sur les traitements thermochimique.....	30/31
2. Nitruration.....	31
2.1. Techniques de nitruration.....	31
2.1. a. Nitruration liquide.....	31
2.1. b. Nitruration ionique.....	31
3. carbonitruration.....	32
3.1. Principaux domaines de carbonitruration.....	32
3.2. Procédés de la carbonitruration.....	32
4. cimentation.....	33
4.1. Techniques de cimentation.....	33
4.1.1. Cimentation en caisse.....	33
4.1.2. Cimentation liquide	34

4.1.3. Cimentation gazeuse.	34
5. boruration.....	34
5.1. Boruration par voie liquide.....	35
5.1.1. Boruration électrochimique dans les sels fondus.....	35
5.1.2. Boruration chimique dans les sels fondus.....	35
5.2. Boruration par voie gazeuse.....	36
5.3. Boruration par voie solide	36
5.3.1. Technique de poudre	36
5.3.2. Technique des pates	36/37
6. influence des éléments additifs sur la boruration.....	37
7. propriétés de couche de borures.....	38
8. les avantages de boruration	39
9. Conclusion	39

Chapitre III

Introduction.....	41
<u>III.1 La métallographie:</u>	41
III.1.1-Découpage de l'échantillon.....	41
III.1.2- Préparation du mélange des poudres de boruration	41
1.3La Pesée des poudres	42
1.4. Homogénéisation des poudres	43
1.5-Polissage primaire des échantillons	43
1.6- Traitement thermochimique de boruration.....	44

1.7-Enrobage	45
1.8-Polissage mécanique de finition	46
1.9-Nettoyage des échantillons	46
.2- Caractérisation microstructurale.....	46
2.1. Microscopie électronique à balayage.....	46
• Les électrons secondaires (SEI)	47
• Les électrons rétrodiffusés.....	49
• .Les Rayons X (photons X)	50
2.2. Observation microscope optique	51
2.3..essai de micro dureté.....	51
• Principe de fonctionnement.....	52
Conclusion.....	

Chapitre IV

1. Introduction	54
2La microstructure des échantillons.....	54
• Le témoin	54
• Echantillon (60%Cu)	55
• Echantillon (30%Cu).....	55/56
3. Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB)	56
• 1 ^{er} point	56/57
• 2eme et point et 3eme point.....	58/60
• 4eme point.....	61/62
• 5eme point	62/63
4. La microdureté.....	63
• Le témoin.....	64
• Echantillon (60%Cu).....	65

• Echantillon (30% Cu).....	66
-----------------------------	----

Conclusion générale	68/69
---------------------------	-------

Liste des figures

Liste des figures de chapitre I

Figure I.1 représente la structure lamellaire des phases MAX.....	06
Figure I.2 Projection sur le plan (110) des éléments M, A et X d'une phase MAX.....	07
Figure I.3 les mailles élémentaires des différentes structures cristallines des phases max...	09
Figure I.5 Observation optique du Ti ₃ SiC ₂ élaboré par HIP à 1450°C.....	11
Figure I.6 Structure générale d'une céramique polycristalline.....	12
Figure I.7 la résistivité et la conductivité des phases MAX.....	13
Figure I.8 Courbes de traction du Ti ₃ SiC ₂ FG à différentes températures	15
Figure I.9 : représentation schématique du mécanisme de formation des sous-joints de flexion.....	16
Figure I.10 Déplacement de lignes de dislocations dans les nano lamelles de phases MAX.	17
Figure I.11 résistance à la flexion des phases MAX.....	18
Figure I.12. Imagerie MEB qui montre la couche d'oxydation des deux phases MAX	18
Figure I.13 Comparaison des spectres XPS du carbone C 1s et du titane Ti 2p pour le Ti ₃ SiC ₂ et le TiC,	19
Figure I.14 frittage en phase solide.....	23
Figure I.15 frittage en phase liquide.....	23
Figure I.16 schéma explicative sur les différents types de frittage.....	24
Figure I.17 Système de pressage isostatique à chaud HIP.....	25
Figure I.18 frittage sous charge SPS/Hip.....	27

Chapitre II

Figure II.1 Relation entre l'épaisseur de la couche et la dureté pour des différents traitements thermochimiques. [19].....	38
--	-----------

Chapitre III

FigureIII.1.1 balance de précision de type Adam.....	42
Figure III.1.2 polisseuse de type metasinex.....	44
FigureIII.1.3 creusé en graphite.....	44
Figure III.1.4 imagerie des échantillons enrobés.....	45
FigureIII.1.5 machine d'enrobage de type prestopress-3.....	45
FigureIII.2.1 Microscope électronique à balayage de type QUANRA650.....	46
Figure.III.2.2 Illustration de l'interaction électron-matière.....	47
Figure III.2.3 Poire d'interaction des trois principales radiations exploitées dans MEB.....	48
Figure.III.2.4 Électron secondaire et poire d'interaction.....	49
figure.III.2.5 Électron rétrodiffusé et poire d'interaction.....	50
Figure III.2.6 microscope optique de type Euromex Iscope.....	51
FigureIII.2.7 duromètre de type innovetest FALCON400	52

Chapitre IV

Figure IV.1 représente la microstructure de témoin avec grossissement de 200.....	54
Figure IV.2 représente la microstructure d'échantillon avec 60% cuivre et un grossissement de 200 μm	55
Figure IV.3 la microstructure d'échantillon avec 30% de cuivre.....	55
Figure IV.4 Analyse chimique EDS du point 1, indiquant que l'échantillon est la phase TiB ₂	56/57

FigureIV.5	Analyse chimique EDS du point 2, indiquant que l'échantillon est la phase $Ti_3(Si, Cu)C_2$	58/59
FigureIV.6	Analyse chimique EDS du point 3, indiquant que l'échantillon est la phase $Ti_3(Si, Cu)C_2$	59/60
FigureIV.7	Analyse chimique EDS du point 4, indiquant que l'échantillon est la phase secondaire SiC.....	61/62
Figure IV.8	Analyse chimique EDS du point 5, indiquant que l'échantillon est la phase Ti_3SiC_2	62/63
Figure IV.9	Imagerie de mesure de microdureté vickers pénétrateur pyramide de la phase MAX ti_3sic_2	64
Figure IV.10	imagerie de la surface de la phase MAX borurée de surface à l'extrémité avec UNE machine de micro dureté d'échantillon au 60% cuivre.....	65
Figure IV.11	mesure de dureté Vickers avec un pénétrateur pyramide d'échantillon 01 au cœur d'échantillon au 60%cuivre.....	65
Figure IV.12	imagerie de la surface de la phase MAX borurée de surface à l'extrémité avec la machine de micro dureté d'échantillon au 30% cuivre.....	66
Figure IV.13	mesure de dureté Vickers avec un pénétrateur pyramide d'échantillon 01 au cœur d'échantillon au 30%cuivre.....	66
Figure IV.14	diagramme à barre de microdureté en HV des deux couches d'échantillons en fonction de la charge	67

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau I.1	tableau périodique indiquant les éléments des phases max.....	06
Tableau I.2	Une liste des phases MAX connues à ce jour, à la fois en vrac et en film mince	08
Tableau I.3	conductivité thermique de quelques composés binaires et ternaires	14
Tableau I.4	La résistivité et la conductivité Électrique de quelques composés binaires et ternaires	21
Tableau I.5	comparaison entre les propriétés métalliques et céramiques.....	28

Chapitre II :

Tableau II.1	Phases présentes et les duretés des borures de certains métaux de transition...	37
---------------------	---	-----------

Chapitre III :

Tableau III.1.1	Caractéristique des poudres utilisées pour le traitement thermochimique de boruration	42
Tableau III.1.2	Teneur en % massique des éléments composants les poudres préparées.....	43

Chapitre IV :

Tableau IV.1	valeurs d'essai de microdureté vickers sur différentes surfaces de Témoin	64
Tableau IV.2	représente valeurs d'essai de microdureté vickers sur différents points d'échantillon 60% Cuivre.....	65
Tableau IV.3	représente valeurs d'essai de microdureté vickers sur différents points d'échantillon 30% cuivre	67

Remerciement

Tout d'abord je tiens à remercier ALLAH le tout puissant de ma donnée la santé, la volonté, le courage et la patience pour mener à terme mes stage et pourvoir réaliser ce travail de recherche.

Mes remerciements s'adressent particulièrement à mes parents, ainsi docteur Haddad Adel, mon promoteur pour son encadrement de qualité, sa motivation professionnelle, ses conseils et critiques constructives, ses corrections, sa gentillesse et sa patience ainsi pour le temps qu'il a consacré à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont également à toute l'équipe de la base centrale logistique, qui m'a ouvert les portes pour acquérir plus d'expérience

Je tiens à remercier mes co-promoteurs, Mr fouad masaoud et Mr Koceila akhmoum pour leur disponibilité et surtout ses judicieux conseils dans la correction de mon mémoire

Je tiens aussi à remercier l'honorable jury pour leur présence, pour leur lecture attentive de ce mémoire, ainsi que pour les remarques qu'ils nous adresseront lors de cette soutenance afin d'améliorer notre travail. Ainsi nos enseignants, espérant que vous allez voir, dans ce manuscrit, les fruits du dévouement avec lequel vous avez fait preuve durant l'enseignement que vous m'avait consacré.

Ce mémoire n'aurait jamais pu voir le jour sans le soutien actif des membres de ma famille, surtout mes parents qui m'ont toujours encouragée moralement et matériellement et à qui on tient à les remercier.

Enfin je tiens à exprimer vivement mes remerciements avec une profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à sa réalisation, car un projet ne peut pas être le fruit d'une seule personne.

Dédicaces

Je dédie ce travail

À mes très chers parents hamid et malika

Quoi que je fasse ou je dise, je ne saurai point vous remercier comme il se doit. Votre affection me couvre, votre bienveillance me guide et votre présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles de la vie.

À ma sœur Rgouh rafif et mon frère alaa eddine

Vous avez toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.

À toutes les familles bouridj et anza

À mon fiancé nassim

À Mes amies de la cité universitaire que j'ai passé le bon et le mauvais avec eux

Amira, ryma, salima, ibtyssem, sabrina, sarah et nourhane.

À ma collègue rahil bouaicha que j'ai passée le bon heure avec elle

Sant oublié toute la promo de master2 génie des matériaux de

L'année 2020-2021.

INTRODUCTION GENERALE :

L'élaboration de nouveaux matériaux plus performants, tant du point de vue de comportement mécanique que des propriétés physique –chimique, constitue le principal défi des chercheurs en sciences et génie des matériaux. En effet, les exigences inhérentes à l'évolution du monde industriel pousse les chercheurs à essayer de remplacer des matériaux ayant montré des limites pour certains usages. C'est dans ce cadre d'idée que des chercheurs ont mis au point des phases ternaires à base de céramiques (carbure, nitrures, hydrure) qu'ils ont prédestinées pour des applications structurelles. Ces matériaux, dont l'origine remonte aux travaux de Hagg (dans les années 1960), ont constitué le point de départ pour l'élaboration de phases ternaires de structure hexagonal dont la dualité métal- céramique n'a pas de suscité l'engouement des chercheurs après les travaux de Nowtony (1967) en raison de leurs propriétés jugées faible pour les applications envisagées. Mais en 1996, une équipe de l'université Drexel (Philadelphie, USA) conduite par le professeur Barsoum révèle l'étonnante combinaison des propriétés de métaux et des céramiques que présentent ces matériaux baptisés phases MAX. Ainsi, les chercheurs se sont attelés à synthèse ces phases MAX, de structure nanolamellaire, et possédant des propriétés mécaniques, thermiques, élastiques, chimiques et électrique assez particulières conjuguant celles des métaux et celles des céramiques. Cette combinaison particulière de propriétés set l'expression de l'existence de deux types de liaisons chimiques dans leur structure une majorité de liaison métallique forte au sein de chaque feuillet de la structure nanolamellaire, et de liaisons relativement faibles entre ces feuillets. La phase Ti_3AlC_2 est l'une des phases MAX les étudiées à ce jour bien que de nombreuses question subsistent sur les différentes facettes de son comportement.

Par contre ; les phases MAX possèdent un comportement tribologique au frottement médiocre. Pour cela le traitement de boruration a été proposé, aussi l'ajout du cuivre pour l'amélioration de la conductivité électrique a été réalisé.

Ce mémoire est organisé selon quatre chapitres :

- Les phases max
- Traitement thermochimique
- Partie expérimentales
- Interprétation

Le premier chapitre est consacré à la présentation des phases MAX, de leurs différentes propriétés thermiques, électrique et mécaniques. Nous présenterons alors quelques

INTRODUCTION GÉNÉRALE

résultats d'articles publiés sur le sujet, essentiellement par le groupe de M.W. Barsoum.

Le deuxième chapitre va traiter les différents procédés de traitement thermo-chimique.

Le troisième chapitre présente les détails expérimentaux relatifs aux différentes techniques qui ont été utilisées dans ce mémoire, 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_3SiC_2 reçu de la part du Département of Materials Science and Engineering Université de Philadelphia USA.

HISTORIQUE :

Les phases MAX ont été synthétisées pour la première fois par Nowotny et son équipe dans les années 1960-70 dans le cadre de leurs travaux sur les carbures et nitrures mixtes. L'attention de ces chercheurs s'est portée sur deux phases, le et le Ti_3GeC_2 , de type H (différentes des phases dites de Hagg).

Les phases H étudiées par Nowotny et al étant, en majorité, de composition chimique M_2AX ou M est un métal de transition, A un élément des groupes IIIA et/ou IVA et X représente le carbone ou l'azote, une nouvelle nomenclature apparaît par la découverte d'autres ternaire à savoir le Ti_3SiC_2 et Ti_3AlC_2 . La formule chimique devient alors $M_{n+1}AX_n$ d'où le nom les phases MAX.

Ce n'est qu'en 1996 que la phase MAX Ti_3SiC_2 sous forme massive de haute pureté a été synthétisée et étudiée dans le cadre d'un programme de recherches mené par le professeur M. W. Barsoum. La technique de synthèse par compression isostatique à haute température (HIP) a été mise à profit et a permis l'obtention de massifs purs de Ti_3SiC_2 . Des progrès considérables ont été réalisés dans la compréhension des propriétés intrinsèques de ce type de matériaux. Ces propriétés sont en effet voisines de celles des céramiques (dureté élevée, très haute température de décomposition, rigidité à température élevée) tout en ayant des caractéristiques des métaux (bonne conductivité électrique et Thermique, usinabilité, ductilité et tolérance à l'endommagement).

Chapitre I

Généralités sur les phases MAX

Généralités sur les phases MAX

1-Introduction sur les phases MAX :

Le manque de plasticité des céramiques limite grandement leur champ d'application dans le domaine des matériaux de structure. Plusieurs voies sont explorées pour augmenter la ténacité et la résistance à la rupture : dispersion de particules, conception de céramiques à matrice céramique (CMC) et architecturations pour imiter les matériaux naturels comme la nacre.

Toutes ces solutions permettent un réel gain en performance et sont basées sur la possibilité de rendre le matériau moins sensible aux fissures. L'amélioration des propriétés mécaniques peut également être possible par la formulation de nouvelles céramiques.

Dans la classe des céramiques techniques, les phases MAX constituent une famille tout à fait unique. Elles combinent avantageusement certaines propriétés des céramiques et des métaux ; réfractaire, module de Young élevé, densité modérée, résistance à l'oxydation, usinabilité, conductivité thermique et électrique et la résistance aux chocs thermiques.

Un effort de recherche important a démarré à la fin des années 1990 pour élaborer les phases MAX sous diverses formes : poudres ; massives et couches minces.

Ces différentes mises en forme obtenues, les efforts de recherche se sont ensuite concentrés sur l'évaluation de leurs propriétés mécaniques et fonctionnelles, ce qui a permis de les comparer avec d'autres matériaux opérant en environnement sévère.

En parallèle de l'évaluation de leurs propriétés, des méthodes de production ont été développées jusqu'à l'échelle industrielle. C'est le cas de la technique de frittage à chaud pour l'obtention de poudres et de pièces massives et la technique de pulvérisation pour l'élaboration de revêtements.

Les phases MAX sont donc relativement jeunes par rapport aux céramiques techniques. Malgré cela, elles supportent tout à fait la comparaison avec leurs aînées, voire les surpassent sur certaines propriétés structurales, tout en les combinant avec des propriétés typiquement métalliques : conductivités thermique, électrique, usinabilité et résistance aux chocs thermiques.

De nombreux défis restent cependant à être relevés afin que les phases MAX puissent se développer et s'installer face aux céramiques techniques et aux alliages métalliques haute température ($T > 1\ 000\ ^\circ\text{C}$).

Une synthèse des différentes techniques de mise en forme possible, de l'élaboration à l'assemblage et à l'usinage. Il fournit également un cadre pour évaluer les différentes propriétés

Généralités sur les phases MAX

Ces phases MAX, à symétrie hexagonale, présentent une alternance :

- ✓ de couches M_2X et de couches A pur, pour $n = 1$
- ✓ de couches M_3X_2 et de couches A pur, pour $n = 2$
- ✓ de couches M_4X_3 et de couches A pur, pour $n = 3$

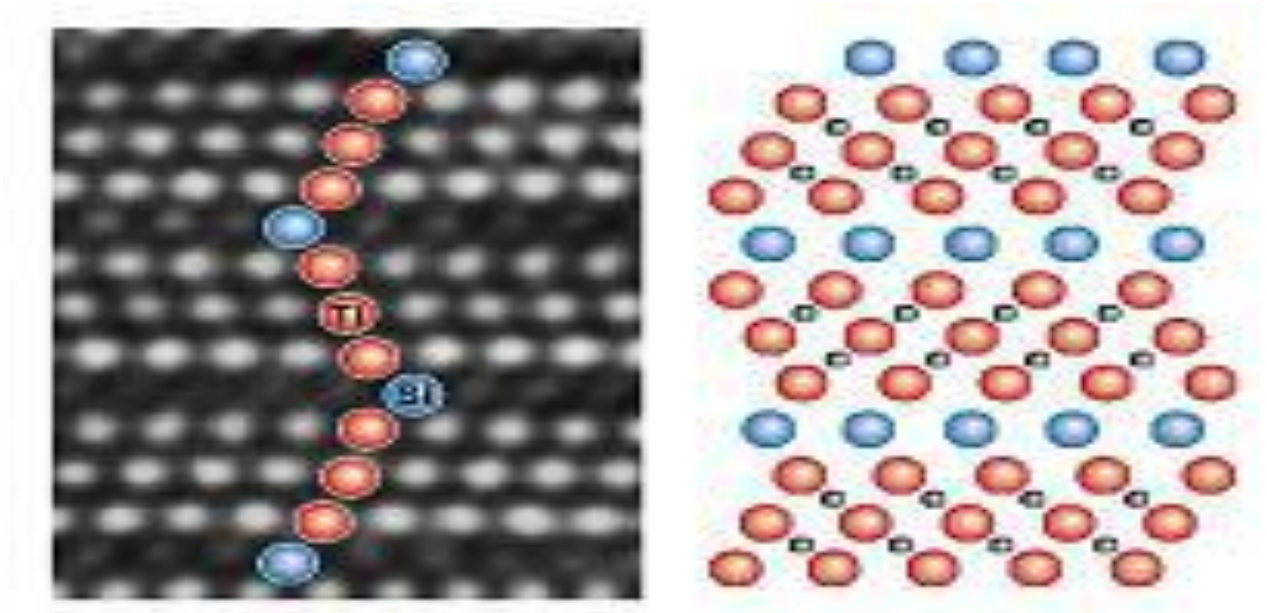


Figure I.2 : Projection sur le plan (110) des éléments M, A et X d'une phase MAX.

De structure hexagonale, de groupe d'espace $P6_3/mmc$, les phases MAX sont un empilement de couches pures d'atomes M (*en rouge*) alternées de couches d'atomes A (*en bleu*) tandis que l'atome X (*en noir*) occupe les sites octaédriques entre les couches M, formant ainsi des octaèdres XM_6 .

M ; A ; X :

La figure I.2 Montre, la projection dans le plan (110), obtenue par Microscopie Haute Résolution Electronique en Transmission (HRTEM), des éléments constitutifs de la phase MAX Ti_3SiC_2 .

Catégorie 211	Catégorie 312	Catégorie 413
Ti_2CdC , Sc_2InC , Ti_2AlC , Ti_2InC , Ti_2TiC , V_2AlC , V_2GaC , Cr_2GaC , Ti_2AlN , Ti_2GaN , Ti_2InN , V_2GaN , Cr_2GaC , Ti_2GeC , Ti_2SnC , Ti_2PbC , V_2GeC , Cr_2AlC , Cr_2GeC , V_2PC , V_2AsC , Ti_2SC , Zr_2InC , Zr_2TiC , Nb_2AlC , Nb_2GaC , Nb_2InC , Mo_2GaC , Zr_2InN , Zr_2TiN , Zr_2SnC , Zr_2PbC , Nb_2SnC , Nb_2PC , Hf_2Zr_2SC , Hf_2SC , Hf_2TiC , Ta_2AlC , Ta_2GaC , Hf_2SnC , Hf_2PbC , Hf_2SnN , Hf_2SC	Ti_3AlC_2 , V_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 , Ti_3SnC_2 , Ta_3AlC_2	Ti_4AlN_3 , $VAlC_3$, Ti_4GaC_3 , Ti_4SiC_3 , Ti_4GeC_3 , Nb_4AlC_3 , Ta_4AlC_3 ,

Tableau I.2: Une liste des phases MAX connues à ce jour, à la fois en vrac et en film mince.

I.3-Structure cristalline :

La structure atomique est particulière car elle regroupe au sein d'une même structure des liaisons M-X fortes (type métal-covalente) et des liaisons M-A plus faibles (type métal).

La maille élémentaire se compose d'empilement de n couches d'octaèdres M₆X (avec n celui de la formule Mn+1AXn) intercalées par une couche atomique d'élément A. La maille élémentaire du composé Ti₂AlC, représenté contient :

1 couche d'octaèdres Ti₆C (soit 2 plans de Ti) espacées d'un plan hexagonal d'Al.

Il y a existence de liaisons Ti-C et de liaisons Ti-Al.

Par analogie, pour n = 2 et 3, respectivement 2 et 3 couches d'octaèdres seront espacées d'une couche d'élément A. L'alternance d'octaèdres et de plans métalliques suivant l'axe c conduit à une anisotropie marquée de leurs propriétés.

Enfin, les phases MAX sont modulables en composition avec la formation de solutions solides sur chaque élément. Elles présentent également un polymorphisme, c'est-à-dire que différentes positions cristallographiques peuvent être occupées par les atomes du plan A métallique.

Généralités sur les phases MAX

L'observation de la structure cristalline de la phase MAX permet de mettre en lumière deux caractéristiques importantes :

- une structure lamellaire avec une anisotropie marquée ;
- la coexistence de deux types de liaisons.

De ces deux caractéristiques en découlent un ensemble de propriétés mécaniques et fonctionnelles uniques.

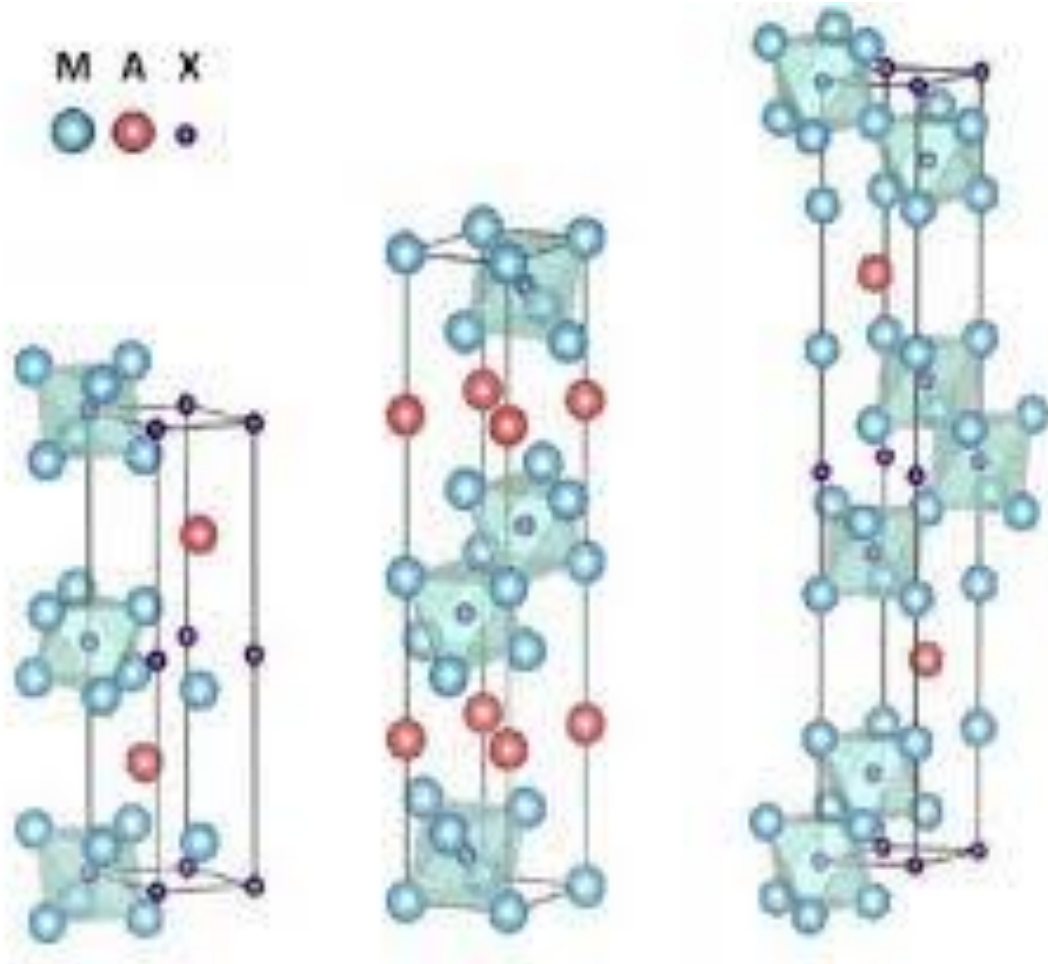


Figure I.3 : les mailles élémentaires des différentes structures cristallines des phases max

I.4-liaisons interatomique des phases MAX :

Comme toutes les phases MX correspondantes aux phases MAX, on peut trouver les trois types de liaisons interatomiques : métallique, ioniques et covalentes.

4.1-Liaisons métalliques : Cette liaison représentée dans la structure des phases MAX par Md-Md. Vu la domination de la densité d'état au niveau de fermi $N(E_f)$ par les orbitales des atomes

M dans les phases MAX. cette liaison est généralement responsable de la bonne conductivité électrique de type métallique affichée par les phases MAX.

4.2-Liaisons covalente : Elle se manifeste dans les phases MAX par liaisons entre les atomes M et X, c'est la liaison la plus forte dans la structure des phases MAX. la liaison M-A dans la structure des phases MAX est aussi considérée comme covalente, mais elle est faible par rapport à la liaison M-X.

4.3-Liaisons ioniques :

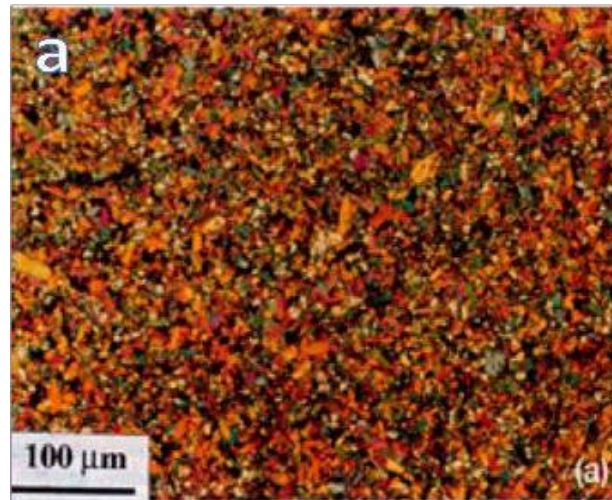
Il est clair que les liaisons dans les blocs MX ont un caractère covalent vu la faible différence d'électronégativité $\Delta\chi$ entre les éléments M et X (liaison covalente prédominante pour $\Delta\chi < 1.7$ [1] par contre on ne trouve jamais une céramique avec un caractère covalent 100%. Donc il y a des liaisons ioniques dans le système M-X et ce qu'on avait trouvé par neckel [2].

I.5- Microstructure :

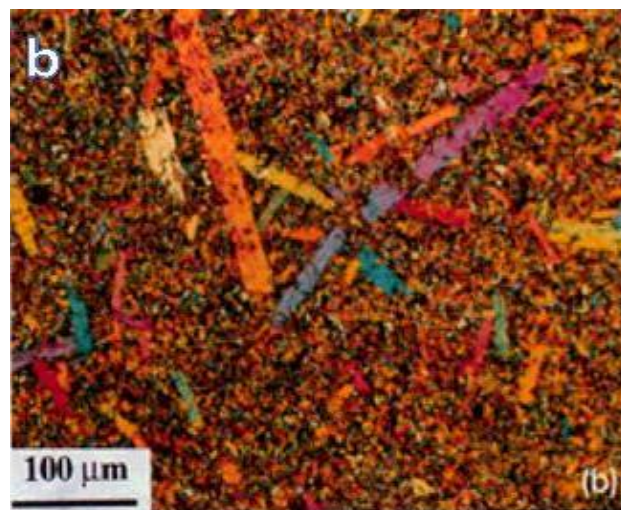
La structure générale d'une céramique est schématisée sur la figure Si dessus. Elle peut être composée de grains d'une même phase, ou de phases différentes, séparés par des joints de grains. Des défauts, liés aux procédés d'élaboration, peuvent également être présents et fragiliser la structure. Ces défauts sont soit des porosités résiduelles après frittage, soit des microstructures 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 le comportement du matériau (par exemple le comportement à la rupture dans le cas des défauts).

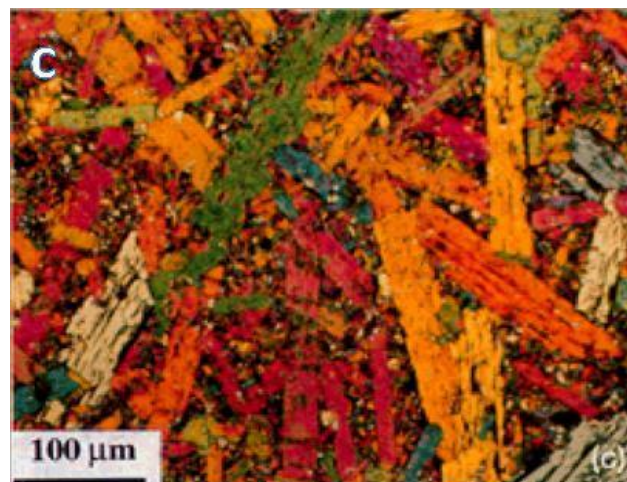
El-Raghy et al [3] ont étudié les structures finales obtenues lors de la synthèse du Ti_3SiC_2 par pressage isostatique à chaud [3]. Ils ont obtenu trois types de microstructures différents en faisant varier la température et le temps de maintien : une microstructure à grains fins (autour du micron, 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.



Structure FG (t=8h)



Structure CG-FG (t=16h)



Structure CG (t=24h)

Figure 1.5: Observation optique du Ti_3SiC_2 élaboré par HIP à 1450°C [4]

Le passage entre ces différentes microstructures semble se faire de façon continue, et plus on augmente le temps et la température, plus les grains obtenus sont gros. Les études sur les propriétés mécaniques de ce matériau tiennent souvent compte de la distinction entre les structures à gros grains et à grains fins en étudiant les deux cas. La porosité peut être réduite de façon importante dans ce matériau, qui a par ailleurs une grande résistance à la présence des défauts comme on le verra dans la suite. Aucune étude à notre connaissance à ce jour n'a montré la présence de microfissuration dans la structure [3].

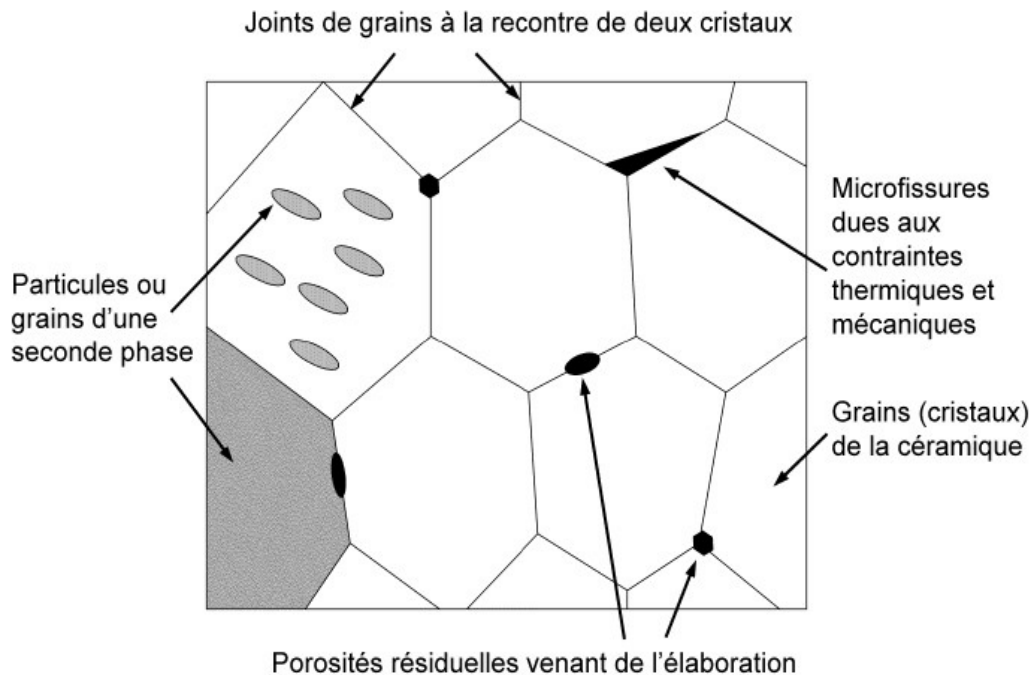


Figure I.6 : Structure générale d'une céramique polycristalline.

I.6- Les propriétés des phases max :

La structure lamellaire des phases MAX caractérisée par les liaisons entre M-X ; ces liaisons combinent le meilleur comportement du cermet.

Thermiquement, élastiquement, chimiquement, et électriquement, les phases MAX partagent les mêmes avantages que l'élément binaire MX correspondant. Elles sont élastiquement rigides, conductrices thermiques et électriques. Cependant, elles présentent un comportement mécanique très différent. Elles sont facilement usinables, résistantes aux chocs thermiques et tolérants à l'endommagement. [1]

I.6.1-Propriétés électrique :

Jusqu'à présent, toutes les études de la résistivité des phases max montrent que la résistivité augmente linéairement avec l'augmentation de la température ; elles situent dans la gamme entre $0.07.10^6(\Omega.m)$ et $2.73.10^6(\Omega.m)$ correspondant des valeurs de conductivité électrique entre $0.37.10^6(\Omega.m)$ et $14.3.10^6(\Omega.m)$ et elle augmente avec la diminution de la température.

Le comportement de la résistivité s'écrit sous la forme suivante :

$$\rho(T) = \rho_0(1 - \beta(T - T_R))$$

Tel que : ρ_0 : est la résistivité à la température ambiante

, β : est le coefficient de température de résistivité exprimé en K^{-1} .

T et T_R : sont respectivement les mesures et la température ambiante en kelvin.

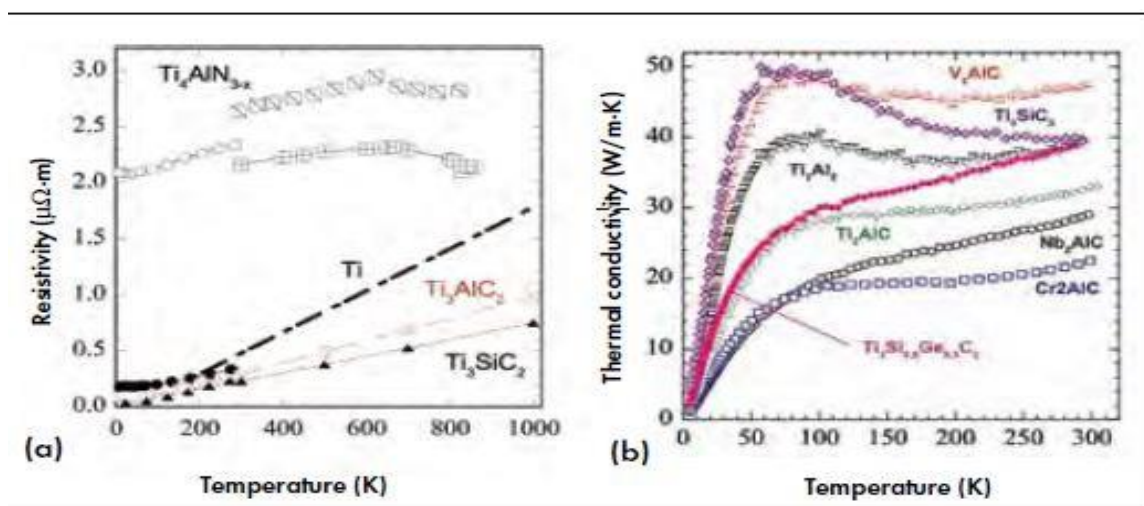


Figure I.7 : la résistivité et la conductivité des phases MAX

Les phases MAX sont de bons conducteurs de l'électricité, à l'exception de Ti_4AlN_3 qui présente la plus grande résistivité mesurée pour les phases MAX ($2.6\mu_m$) [2]. On note parfois, une grande différence entre les résistivités mesurées pour le même composé ; cela peut être expliqué par la grande sensibilité des céramiques aux procédures de fabrications ainsi qu'aux caractéristiques macroscopiques des phases étudiées [2]. Les mesures basées sur l'effet *Hall*, l'effet *Seebeck* et la magnéto-résistance, montrent que les phases MAX sont des conducteurs compensés, dont la conductivité électrique est assurée par les deux types de porteurs d'é charge [2]. La conduction est généralement assurée par les électrons du métal de transition [3].

Composé	K_t (W/m•K)		300 K		1300 K	
	300 K	1300 K	K_e	K_{ph}	K_e	K_{ph}
Ti ₃ SiC ₂	34	33	33 (97%)	1 (3%)	32 (97%)	1 (3%)
Nb ₂ SnC	17.5	30.5	12.5 (72%)	5 (28%)	25 (82%)	5 (18%)
Ti ₄ AlN _{2,9}	12	20	2.8 (23%)	9.2 (77%)	10 (50%)	10 (50%)
Ti ₂ AlC	46	36	20 (43%)	26 (57%)		
TiC _x	33.5	39	12 (36%)	21.5 (64%)	24 (66%)	15 (38%)
TiC _{0,96}	14.4	33.4	7.35 (50%)	7.05 (50%)		
TiN _{0,99}	27.4	45.3	29.4			

Tableau I.3 : conductivité thermique de quelques composés binaires et ternaires [6].

I. 6.2-Propriétés mécaniques des phases MAX

C'est par leurs propriétés mécaniques que le caractère unique des phases MAX est le plus apparent. La majorité des études a été effectuée sur le composé Ti₃SiC₂. Aussi, dans cette partie, la discussion portera essentiellement sur ce composé.

Comme la plupart des matériaux, les propriétés mécaniques de Ti₃SiC₂ dépendent de la taille des grains [1], on fera allusion à deux types de microstructures différentes : microstructures à petits grains (FG : Fine Grains) et gros grains (CG : Coarse Grains). [1].

I.6.2.1-Comportement en compression et en traction :

Les courbes de traction typique de la phase MAX Ti₃SiC₂ à grain fins est représentée dans la figure.I.12 [4]. Elles mettent en évidence l'existence d'une transition Ductile-Fragile pour cette phase aux alentours de 1100°C. L'encart montre un zoom de la zone encadrée sur la courbe à 1200°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 (3~5µm) se situent autour de 223MPa pour une vitesse de déformation de 1.3710⁻⁴.S⁻¹ [5]

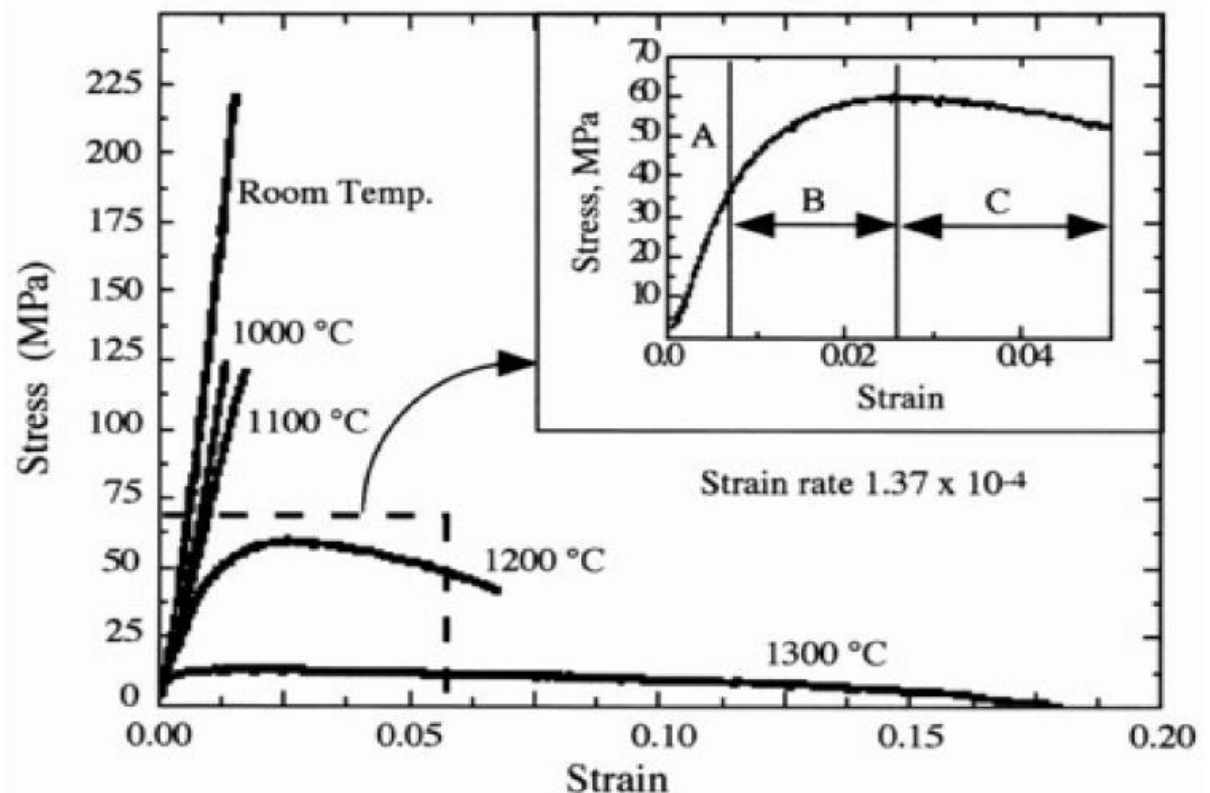


Figure I.8 : Courbes de traction du Ti₃SiC₂ FG à différentes températures [4]

I.6.2.2-Mécanismes de déformation : bandes de cisaillements

Des systèmes de glissement de dislocation particulièrement simples et actifs dès la température ambiante, ils sont très favorisés et engendrent des déformations au niveau des plans pouvant être assimilées à des déformations de feuilles [4].

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. Plus tard, Hess et Barrett 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 (I.8). Sous chargement, une longue colonne mince de longueur L subit un flambage 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. 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. Il résulte l'apparition de deux régions où le réseau

Généralités sur les phases MAX

est fortement perturbé séparées l'une de l'autre et d'un cristal non déformé par deux sous-joints de flexion bien définis et notés BC et DE sur la figure..... 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 des matériaux non sujets au maclage sous l'effet d'une contrainte de compression tels les métaux hexagonaux ou les alliages ayant un rapport $c/a \nlessgtr 1,73$ [5]. Il n'est donc pas surprenant que les phases MAX, dont le rapport c/a est bien supérieur à cette valeur, se déforment suivant ce mécanisme. Au contraire du maclage, il n'est pas nécessaire que le plan où apparaît le sous-joint de flexion coïncide avec un plan cristallographique, son orientation dépend simplement de la contrainte appliquée [6].

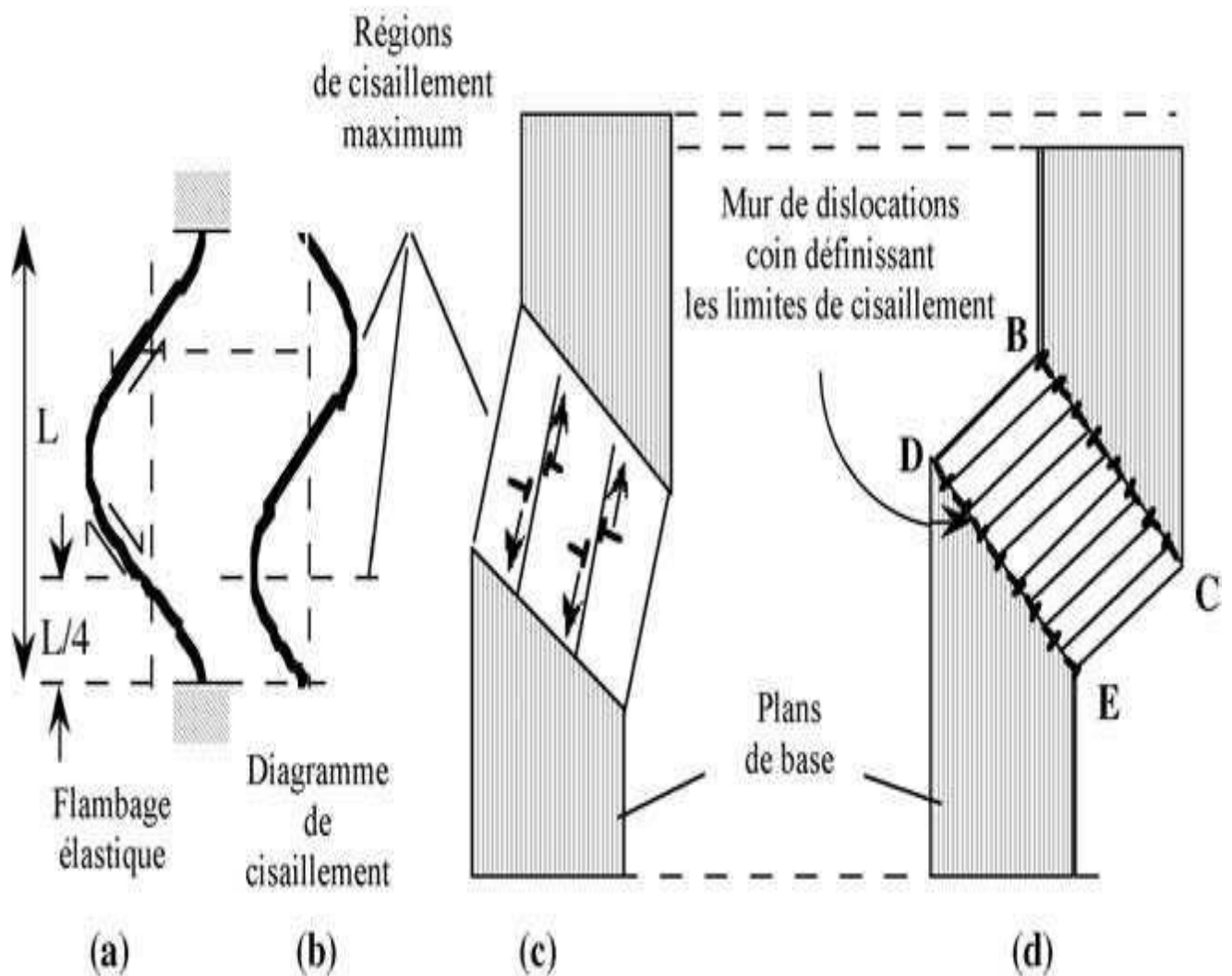


Figure I.9 : représentation schématique du mécanisme de formation des sous-joints de flexion.

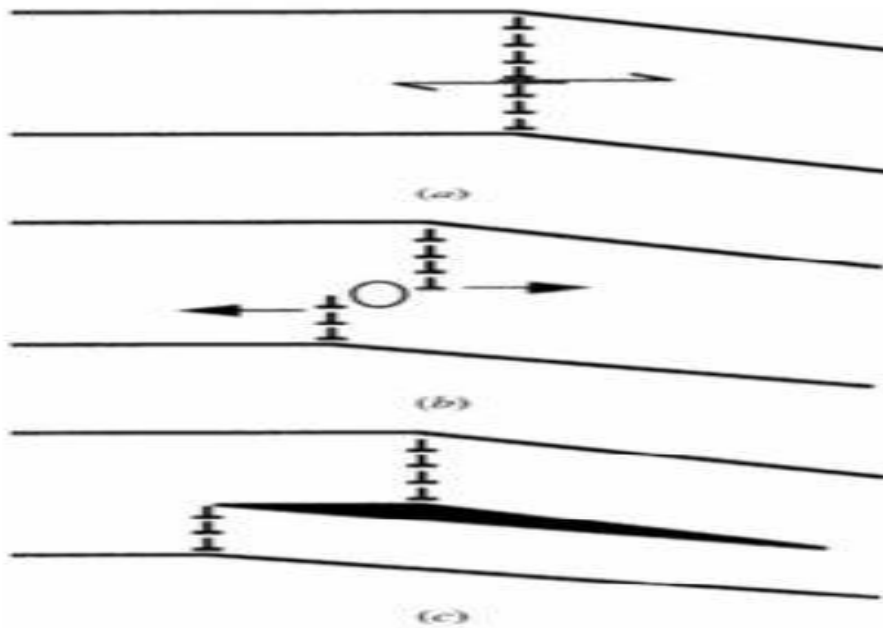


Figure I.10 : Déplacement de lignes de dislocations dans les nano lamelles de phases MAX

I.6.2.3-Dureté et tolérance à l'endommagement

Comparées à celle des phases MX, la dureté des phases MAX est relativement faible et plutôt anisotrope. Les valeurs de dureté de toutes les phases ternaires synthétisées jusqu'à présent sont comprises entre 2 et 5 GPa. La valeur la plus élevée, 5.5 GPa, a été obtenue pour $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$, confirmation si besoin était, de l'intérêt des solutions solides. Pour certaines phases MAX, telle $Ti_3Al_1C_{1.8}$ la dureté est une fonction de la charge appliquée alors qu'elle n'en dépend pas pour d'autres phases. Les céramiques polycristallines sont fragiles à température ambiante. Les implications de cette simple affirmation sont nombreuses car elle rend ces matériaux difficiles à usiner, sensibles aux chocs thermiques et à la présence des quelques défauts qui peuvent être introduits pendant leur mise en œuvre et/ou pendant leur utilisation. Aussi, l'importance de la remarquable résistance à l'endommagement des phases MAX se doit d'être soulignée. [1]

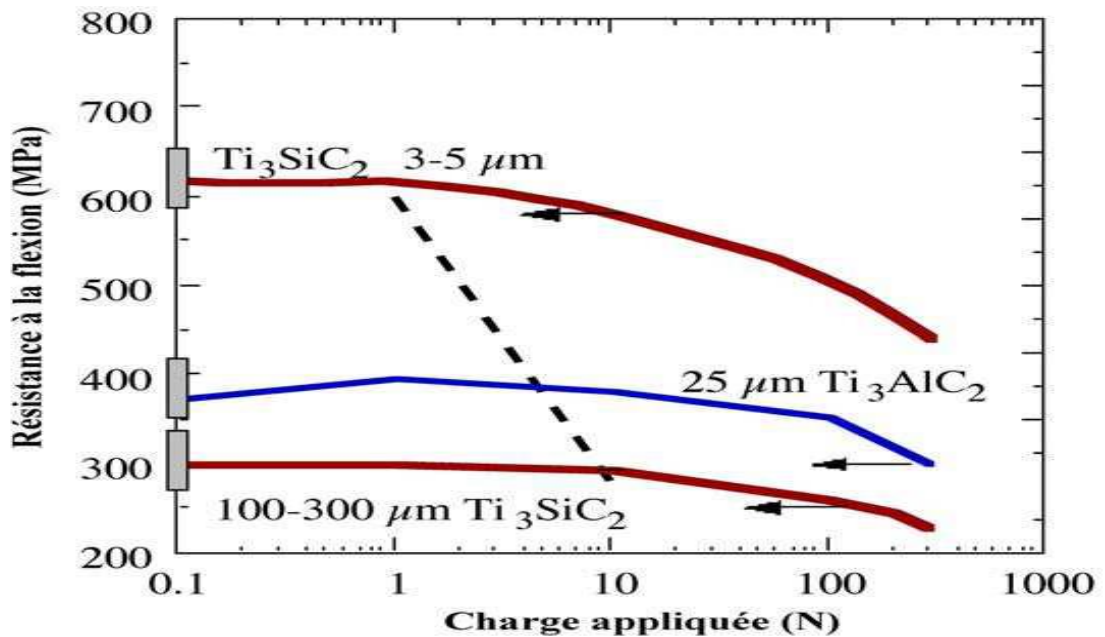


Figure 1.11 : résistance à la flexion des phases MAX. [1]

I.6.2.4-Résistance à l'oxydation :

A. Résistance à l'oxydation de la phase Ti_3SiC_2 :

Le Ti_3SiC_2 a une excellente résistance à l'oxydation jusqu'à $1400C^\circ$, avec une énergie d'activation élevée ($370 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$). [7]. Des études sur l'oxydation des phases MAX à base de Titane (Ti) ont eu une couche de pure de 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.

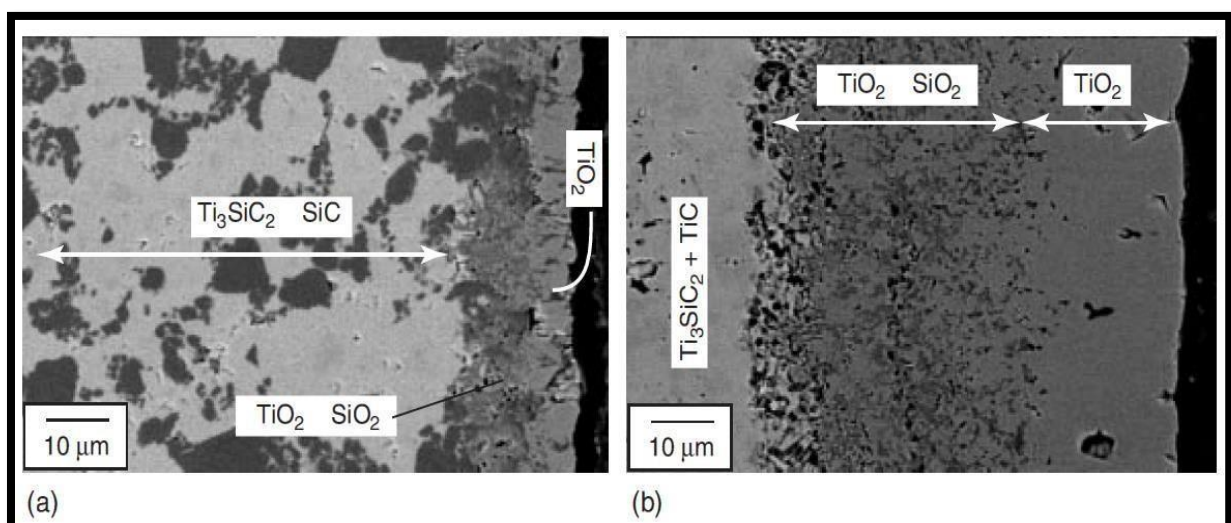


Figure I.12. Imagerie MEB qui montre la couche d'oxydation des deux phases MAX

a) Ti_3SiC_2 /SiC et b) Ti_3SiC_2 /TiC [13].

Les résultats obtenus après l'étude faite par Barsoum, El Raghy et Ogbuji en 1997, 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 meilleure face à la même phase et même pourcentage de phase secondaire de carbure de titane (TiC).

Ces études ont été confirmées en 2008 par Zhang et al. 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 (1.9) montre une imagerie MEB des deux phases MAX Ti_3SiC_2/SiC et Ti_3SiC_2/TiC . (21)

L'étude de la perte de masse d'un échantillon de immergé pendant 6 mois dans différents acides concentrés (sulfurique, nitrique, chlorhydrique) a permis de montrer sa très grande résistance à la corrosion. Aucune perte de masse n'a été détectée après immersion pendant 6 mois dans la soude. [8].

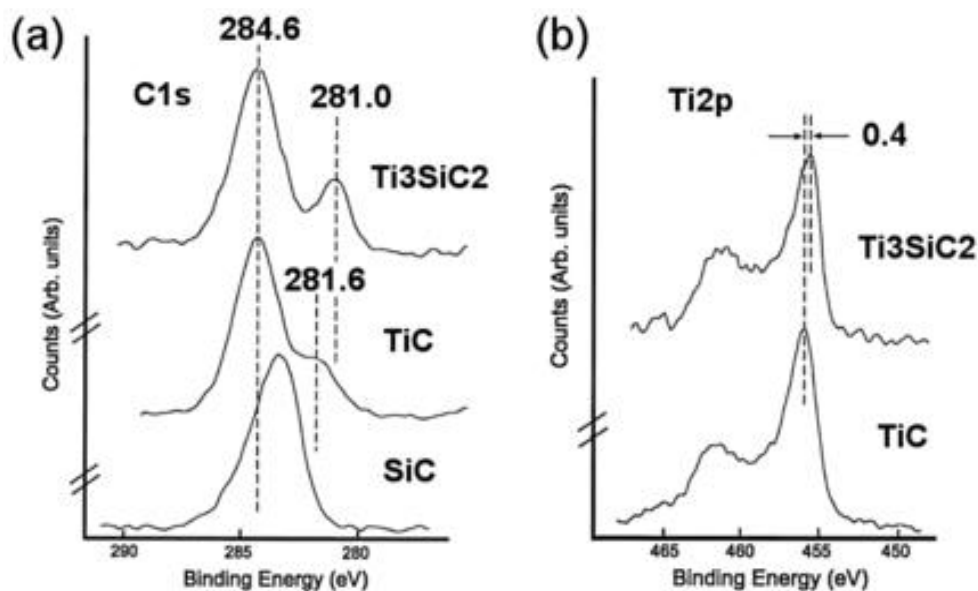


Figure I.13 : Comparaison des spectres XPS du carbone C 1s et du titane Ti 2p pour le Ti_3SiC_2 et le TiC, d'après [8]

B. Oxydation des autres phases MAX :

Généralement la formule d'oxydation des phases MAX est la suivante :



Les études sur l'oxydation des phases MAX ont abouti à compter trois types d'oxydes : l'oxyde de silicium (SiO_2), l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) et l'alumine (Al_2O_3) [21].

La réalisation de cohésion de la couche d'oxyde créée en surface. Cette couche est essentiellement formée d'oxyde de titane rutil TiO_3 [9].

I.6.3 Propriétés thermiques :

D'une manière générale, les phases MAX sont connues étant de bons conducteurs thermiques. Leur comportement thermique dépend de l'énergie de liaisons des atomes A dans la structure ; s'ils sont faiblement liés, les couches de A peuvent constituer de puissants centres de diffusion des phonons. De plus, comme dans le cas des carbures ou nitrures binaires, il existe de fortes interactions phonons-défauts ponctuels [4].

Le tableau (I.4.) Donne les valeurs de la conductivité totale et les contributions de quelques phases MAX comparées à celles des carbures-nitrures de base à titre de comparaison. Il est bien connu, dans les matériaux binaires, que la conductivité dépend très fortement de la concentration en défauts ponctuels (lacunes pour TiC par exemple) qui sont des centres de diffusion très efficaces pour les phonons. La contribution de phonons à la conductivité totale est élevée. Dans les phases MAX, existent deux sources de défauts ponctuels : les lacunes et la faiblesse des liaisons dans les plans A. Finalement, leur bonne aptitude à conduire est la principale raison pour leur bonne conductivité thermique.

Composés	La résistivité électrique $\rho(\mu\Omega\text{m})$	La conductivité électrique $\sigma(\mu\Omega\text{m})$
Ti ₂ SnC	0.22	4.54
Zr ₂ SnC	0.28	3.57
Nb ₂ SnC	0.45	2.22
Hf ₂ SnC	0.45	2.22
Zr ₂ PbC	0.36	2.77
Hf ₂ PbC	0.075	13.33
Ti ₃ SiC ₂	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 I.4: La résistivité et la conductivité Électrique de quelques composés binaires et ternaires [16].

I.7. Propriétés de la Phase Ti₃SiC₂ :

La phase MAX Ti₃SiC₂ est la phase la plus caractérisée à ce jour, bien que de nombreuses questions subsistent sur les différentes facettes de son comportement. Les propriétés mécaniques de cette phase MAX Ti₃SiC₂ dépendent de la taille des grains.

Les courbes déformation-contrainte des composés Ti₃SiC₂ montrent qu'à température ambiante et pour une vitesse de déformation de $5 \times 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, la rupture est fragile. La contrainte à la rupture est en fonction de la taille des grains : pour les microstructures à petits grains elle a lieu à 1GPa, et pour celles à gros grains à environ 700MPa. A 1300 °C, la réponse déformation-contrainte en compression, présente trois étapes ; la figure ci-dessus montrent les qui Sont respectivement A : un régime élastique, B : l'étape de déformation inélastique et C : un adoucissement avant rupture. Les allongements à la rupture dépendent de la température mais aussi de la vitesse de déformation [11]

Généralités sur les phases MAX

Elle possède également, semblablement aux céramiques, une remarquable résistance à haute température, un bon conducteur de chaleur et d'électricité, un point de fusion élevé (3000°C), un module de Young important (325 GPa) et une très bonne résistance à l'oxydation et aux chocs thermiques [12]

Pour une autre caractérisation mécanique de cette phase MAX Ti_3SiC_2 des essais de dureté ont été réalisés [9] La micrographie de la figure....., à grande échelle, montre une empreinte de microdureté Vickers effectuée sur un grain de la phase MAX Ti_3SiC_2 . La charge appliquée est de l'ordre de 500g pendant 10 secondes. Après décharge, la valeur de la microdureté Vickers est de l'ordre de 378 Vickers. La structure à grains a été révélée à l'aide d'une solution d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique (HF : HNO_3 : H_2O). Les grains apparaissant en contraste clair sur la micrographie correspondent aux grains du TiC en impureté qui ne réagissent pas au révélateur [9]

I.8- Elaboration des phases MAX:

La synthèse de la phase MAX a été réalisée par plusieurs méthodes ; l'élaboration de ces phases devienne possible sous plusieurs méthodes :

I.8.1. Frittage naturel:

Est une opération de traitement thermique qui consiste à la consolidation des particules de poudre sans atteindre la température de fusion de l'un des constituants qui peut être accompagné d'une pression dans le d'avoir une densité proche à la densité théorique.

I.8.1. A. Le frittage en phase solide:

Au cours duquel tous les constituants restent solides. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Ce frittage peut donc être 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, voire biologiques [13]

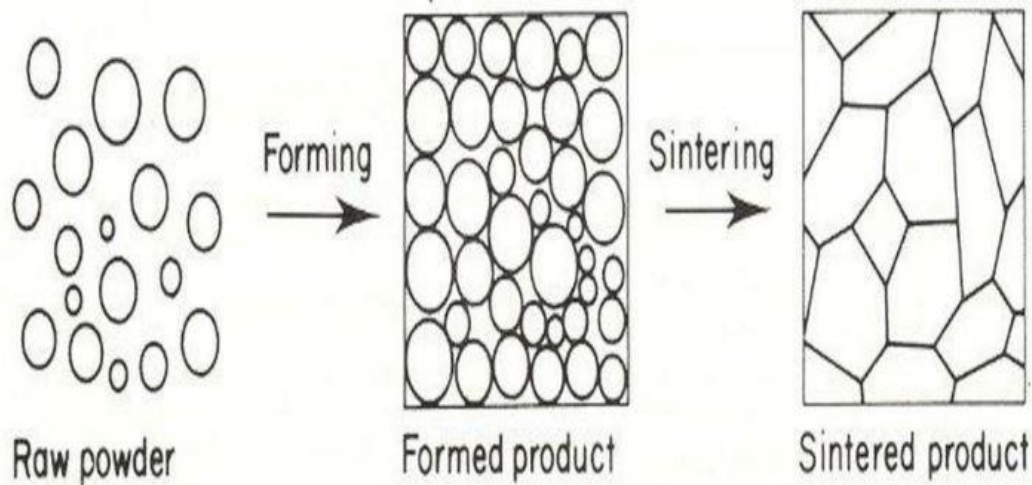


Figure I.14: frittage en phase solide

I. 8.1. B. Le frittage en phase liquide : pour lequel la quantité de liquide qui apparaît est juste suffisante pour permettre le réarrangement des particules, former des ponts liquides entre les grains et les amener ainsi au contact les uns des autres. Ce type de frittage est lui aussi polyphasé ; il fait appel à la réaction entre plusieurs constituants chimiques. Les propriétés des céramiques obtenues par ces deux derniers procédés de frittage sont conditionnées par la nature de la phase liquide qui forme les joints de grains au refroidissement. La densification, si elle se produit, nécessite d'autres mécanismes qui seront détaillés par la suite. [13]

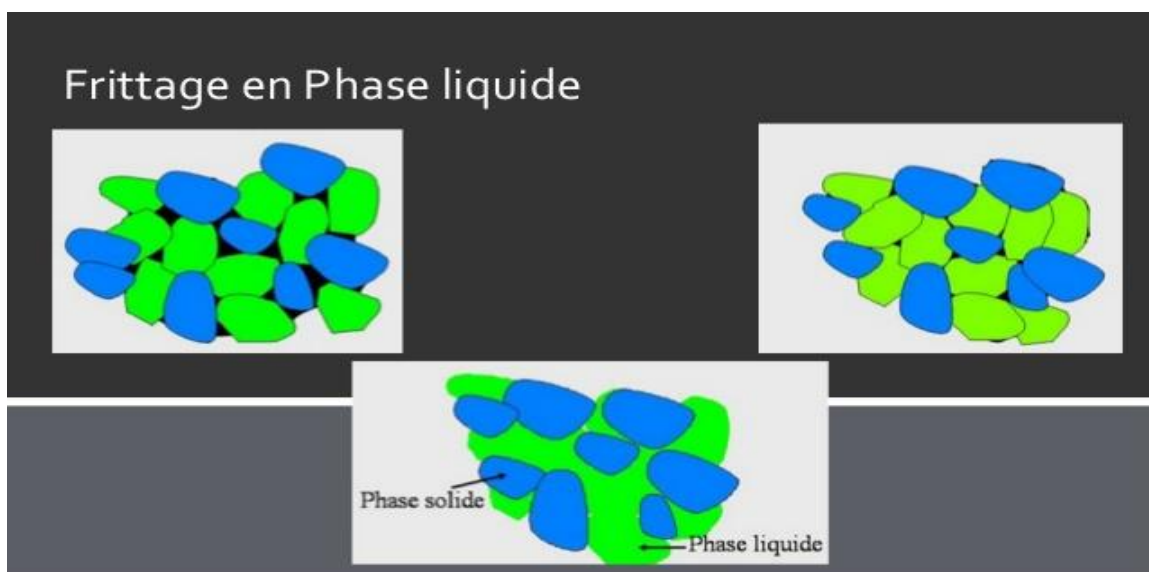


Figure I.15: frittage en phase liquide.

Généralités sur les phases MAX

Si le matériau après frittage a la même composition chimique que la poudre initiale, on parle de frittage non réactif ; c'est le cas le plus général. Dans certains cas particuliers, la poudre initiale peut être composée d'un mélange de deux (ou plusieurs) composés chimiques ; dans ce cas, le traitement thermique permet, d'une part de former un nouveau composé chimique, d'autre part de densifier ce nouveau matériau ; on parle alors de frittage réactif. La figure A présente les différents types de frittage. Nous présenterons, dans ce dossier, le frittage en termes physico-chimiques, ainsi que les méthodes expérimentales associées [13] .

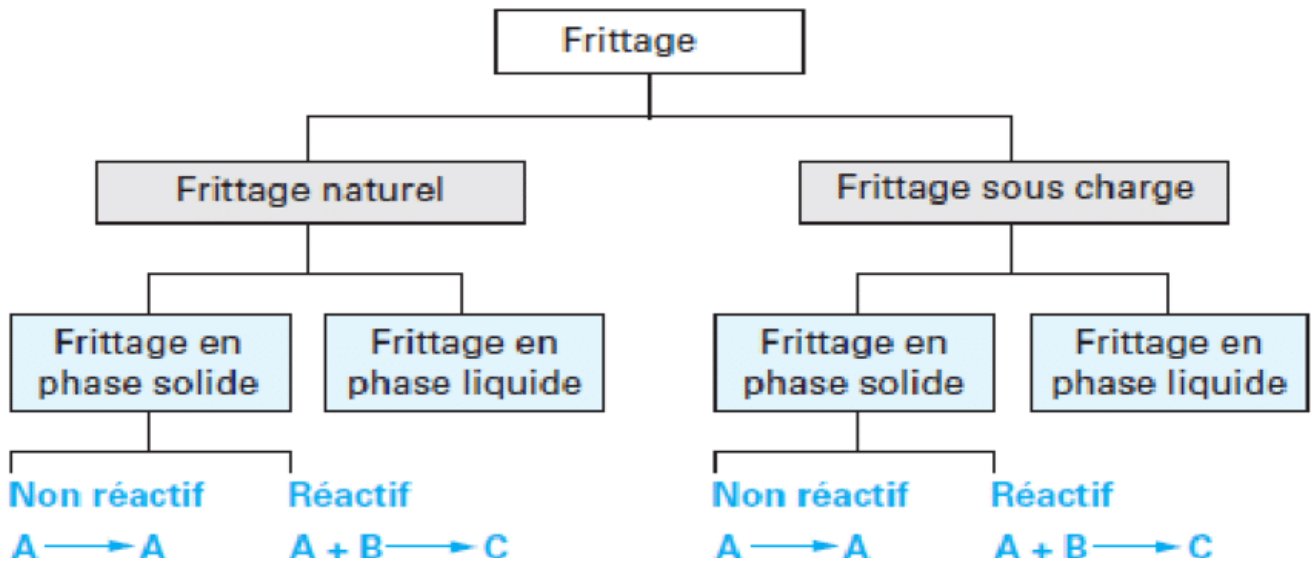


Figure I.16 : schéma explicative sur les différents types de frittage.

I.8.2. Pressage à chaud :

L'élaboration des phases MAX sous charge réalisé par plusieurs méthodes :

Sous forme des films minces par les techniques suivantes :

- PVD : physical vapor disposition.
- CVD : chimical vapor disposition.
- Réaction de synthèse a l'état solide.

Ou bien sous formes massifs polycristallines ; qui sont obtenus par des différentes techniques comme :

- HP : hot pressing.
- HIP : hot isostatic presing.
- Sps : spark plasma sintering.

Généralités sur les phases MAX

Ces techniques donnent une très importante densité aux échantillons traités et une taille de grains très fine.

Les techniques de pressage à chaud permettent d'améliorer la densification de la céramique en facilitant la fermeture des pores entre les grains. La pression et la température sont appliquées simultanément à la poudre de base, ce qui augmente leur efficacité par rapport à un frittage naturel. Ces techniques présentent l'avantage de permettre une densification très rapide du matériau, et donc d'éviter une croissance de grains trop importante si nécessaire. Cependant, ces techniques sont difficilement utilisables dans le milieu industriel à cause des coûts élevés des fours et outils, ainsi que leur difficile adaptation à une production en continu, le pressage étant effectué soit sous vide, soit sous atmosphère inerte. [7].

I.8.2. A.HIP (Hot Isostatic Pressing) :

La technique de pressage isostatique à chaud permet d'appliquer la même pression dans toutes les directions pour le frittage de la céramique.

Cette technique est abondamment utilisée pour le frittage réactif de phases MAX.

La poudre initiale est constituée d'un mélange des différentes poudres des éléments de départ (par exemple Ti, Si et C, ou bien Ti, SiC et C), dans les proportions stœchiométriques du matériau final. [7]

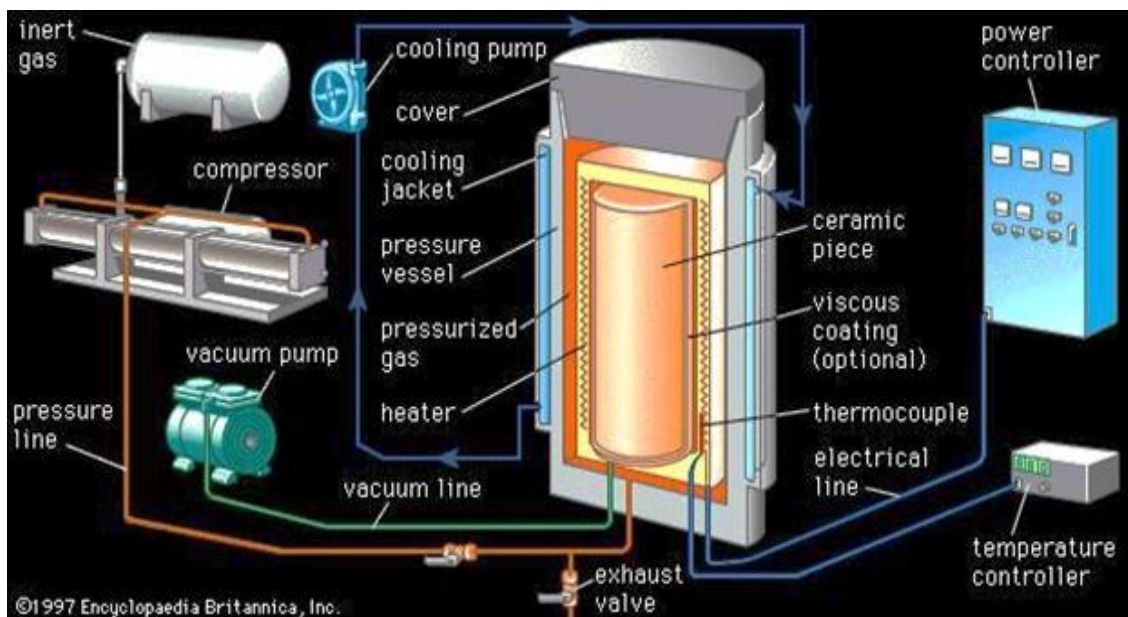


Figure I.17 : Système de pressage isostatique à chaud HIP

I.8.2. B. HP (Hot Press):

Le pressage à chaud unidirectionnel **HP** peut également être utilisé et est moins lourd à mettre en œuvre. La poudre, après avoir été mélangée, est préalablement pressée à froid afin de former un solide plus facile à manipuler. Ce solide est placé dans un moule rectangulaire fermé par un piston. Comme dans le cas du pressage isostatique, la montée en température se fait à une vitesse définie par l'opérateur. La charge de pressage est appliquée mécaniquement sur le piston à une vitesse et jusqu'à une valeur choisies. Elle est maintenue le temps voulu, puis enlevée à une certaine vitesse. Le refroidissement après enlèvement de la charge se fait naturellement.

I.8.2. C. SPS (spark plasma sintering):

Le frittage SPS est une méthode de densification, mettant en jeu l'application simultanée d'une force de compression uniaxiale et d'un courant électrique généralement continu et pulsé. C'est l'application de ce courant électrique, supposé passer à l'intérieur du compact frittant et/ou au sein du système de compaction (matrice et pistons presseurs) [15,16], qui permet l'élévation de température (par effet Joule et conduction) et le déclenchement des mécanismes microstructuraux impliqués dans le frittage. Cette technologie confère au SPS une de ses caractéristiques les plus intéressantes, la forte vitesse de montée en température accessible (jusqu'à 600 °C/min). Les cycles thermiques sont donc très courts et pourraient répondre, sur ce point, aux exigences de cadences industrielles. Depuis ces dernières années, cette technique a connu un fort essor notamment avec la multiplication de ce type de machines à travers le monde.

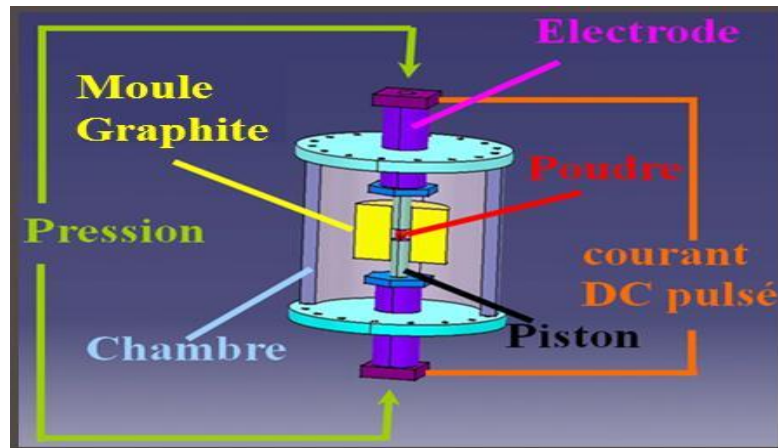


Figure I.18: frittage sous charge SPS/HP

I.9-Domaine d'application des phases MAX

Le plus grand impact potentiel de ces matériaux sera sur le secteur des transports, en gardant à l'esprit la nécessité d'augmenter l'efficacité de nos voitures et avions.

Les phases MAX remplacent les céramiques usinables, les meubles de four, les protections contre la corrosion et les échangeurs de chaleur. D'autres applications qui comprennent : les électrodes, les filtres à gaz des échappements, les biomatériaux, les revêtements de surface et les matériaux d'amortissement (haute rigidité et jusqu'à haute température) [10].

Aussi, elles sont introduites dans les applications de défense tels que l'armure, les applications nucléaires.

Conclusion :

L'étude faite sur les phases MAX montre que leurs propriétés combinent entre les propriétés des matériaux métalliques et céramiques ; qui donne une combinaison exceptionnelle.

Le tableau ci-dessus montre la différence entre les deux propriétés :

Généralités sur les phases MAX

Propriétés des céramiques	Propriétés des matériaux métalliques
-résistance à l'oxydation.	-usinabilité remarquable.
-conservation des propriétés.	-bonne conductivité thermique et électrique.
-réfractaire à haute température.	- résistance aux chocs thermiques.
-résistance au milieu acide et basique	-ténacité élevée.

Tableau I.5 : comparaison entre les propriétés métalliques et 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 et elles partagent leur propriétés thermiques, élastiques, chimiques et électriques avec la phase MX correspondante.

Chapitre : II

Traitements thermochimiques

Introduction sur les traitements thermochimiques :





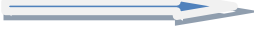


Les traitements thermochimiques sont des opérations mettant en œuvre des réactions chimiques en relation avec la température et conduisant à des mécanismes de réaction superficielle avec un milieu réactif, ou donneur.

Les traitements thermochimiques de diffusion font partie des traitements superficiels, à côté des traitements de durcissement par trempe après chauffage superficiel. Ils consistent à modifier la microstructure de la surface de la pièce avec certaine épaisseur de la couche superficielle pour enrichir cette couche, gradient de composition chimique. la profondeur de la couche atteint entre 1 ou 2 mm.

Le nom de traitement thermochimique à donner à la saturation superficielle de l'alliage ou l'acier; c'est le phénomène de la diffusion. Cet élément peut être représenté comme : un carbone, azote, aluminium, bore, chromeet il peut diffuser à l'état atomique à partir d'un milieu extérieur porté à une température élevée pour avoir une grande dureté et ductilité superficielle. Il existe de nombreux types de traitements thermochimiques ayant pour but d'améliorer la résistance des pièces à la fatigue, à l'usure, au frottement, au grippage, à la corrosion...etc., on se limitera à décrire quelques traitements à savoir la cémentation par le carbone, la nitruration, la nitrocarburation et la carbonitruration.

Voir la liste de traitements thermochimiques, cémentation, nitruration, carbonitruration et boruration, sont ceux détaillés par la suite :

Éléments diffusants :

- Carbone 
- Azote 
- Carbone + azote 
- Bore 
- Soufre 
- Chrome 
- Aluminium 

Traitement correspondant :

- Cémentation
- Nitruration
- Carbonitruration
- Boruration
- Sulfuration
- Chromisation
- Aluminisation

Traitements thermochimiques

Les traitements thermochimiques de cémentation, nitruration, carbonitruration et boruration ;
sont ceux détaillés par la suite :

II.1.La nitruration

Définition de la nitruration

La norme Française NFA 02-010 définit la nitruration comme étant un traitement thermochimique 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.

II.1.1.Techniques de nitruration :

Ce n'est qu'en 1921 que les recherches d'A.FRY [23]établirent l'existence de différentes combinaisons Fe-N. En particulier, le nitrure Fe_2N , qui contient 11.10%N, et le nitrure Fe_4N 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.

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_2 . 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. [24]

II.1.1.A.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 [25]

II.1.1.B.Nitruration ionique :

La nitruration ionique est obtenue dans une décharge luminescente, 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_2+NH_3) à faible pression.

Traitements thermochimiques

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.

II.2. La carbonituration :

Principe :

La carbonituration est un procédé de durcissement superficiel des pièces en acier que l'on chauffe dans une atmosphère ($\text{CO} + \text{N}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$), 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 Ac_3 . C'est pourquoi la température de chauffage lors de la trempe est moins élevée (700 à 850°C) [26].

II.2.1. Principaux domaines d'utilisation :

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

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

II.2.2. Procédés de la carbonituration :

La carbonituration en phase liquide ou cyanuration : les pièces sont émergées dans des sels fondus à base de cyanures.

La carbonituration en phase gazeuse : les pièces sont placées dans une atmosphère susceptible de fournir du carbone et de l'azote.

II.2.3. Procédés de la carbonituration :

La carbonituration en phase liquide ou cyanuration : les pièces sont émergées dans des sels fondus à base de cyanures.

La carbonituration en phase gazeuse : les pièces sont placées dans une atmosphère susceptible de fournir du carbone et de l'azote.

II.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.

II.3.1. Technique de cémentation :

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

II.3.1.a.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.

II.3.1.b.Cémentation liquide :

Les cémentations 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.

II.3.1.c.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.

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 μm) 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 de la trempe de constituants autres que la martensite, ce qui, joint.

II.4.La Boruration :

Traitement thermochimique de boruration:

La boruration, une solution pour les pièces aux sollicitations extrêmes, c'est une méthode de diffusion thermochimique. La surface d'une pièce est enrichie en bore à des températures de traitements entre environ 800 et 1050 °C. En conséquence directe se forment des couches homogènes de borures.

La dureté élevée, mais également la structure particulière de la couche, produisent une résistance à l'usure extraordinaire. Ce qui permet d'obtenir des pièces avec d'une part une

Traitements thermochimiques

bonne résistance et d'autre part une bonne rigidité. Les aciers de cémentation peuvent être enrichi en carbone pour améliorer l'adhésion de la couche de borures, puis borures et enfin trempés. En plus de la résistance élevée de la surface, le comportement ductile à cœur est préservé.

Le traitement de boruration sur les pièces peut s'effectuer par trois voies : solide, liquide et gazeuse.

II.4.1-La boruration par voie liquide

Pour ce type de boruration, le traitement des pièces se fait dans un milieu liquide. La libération du bore 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 l'application d'une tension, ou par voie chimique par addition d'un agent réducteur au bain de boruration. [14]

II.4.1.A- La boruration électrochimique dans des sels fondus :

Pour ce type de traitement, les électrolytes les plus utilisés sont à base de tétraborate de sodium Na_2B_4O (Borax) et le tétrafluoroborate de potassium KB_4F_4 .

La composition chimique du bain électrolytique est choisie en fonction de la température d'utilisation.

Par exemple, les électrolyses à base de $Na_2B_4O_7$ sont utilisés dans l'intervalle de température 850-1050°C, tandis que les électrolytes à base KB_4F_4 sont utilisés dans la gamme de température de 600-850°C. Dans les deux cas, la boruration électrolytique donne lieu à des couches borurées de type biphasée ($FeB + Fe_2B$) [14].

II.4.1.B- La boruration chimique dans des sels fondus :

La boruration chimique s'effectue dans un bain de sels fondus. Ce procédé est basé sur la différence de potentiel électrochimique qui s'établit entre la pièce traitée et l'agent réducteur présent dans le bain de boruration.

La source de bore est le plus souvent constituée de $Na_2B_4O_7$ (Borax). Cependant l'agent réducteur peut être un carbure (B_4 ou SiC), un métal pur (Al ou Si) ou un ferro-alliage (Fe- Si, Fe-Mn,...). On peut également incorporer des chlorures ou des carbonates de métaux alcalins aux sels de boruration afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques des couches borurées, ce qui réduit les coûts du traitement de boruration [14].

II.4.1.C-La boruration par voie gazeuse :

Dans ce type de traitement, la boruration est basée sur la décomposition thermique des composés volatils à base du Bore.

La décharge anormale est la technique utilisée, où l'intensité du courant appliqué croît avec la tension qui chute dans l'espace entourant la cathode (le substrat), ce qui donne lieu à des espèces ionisées qui sont accélérées vers la surface du substrat, provoquant ainsi un échauffement qui conduit à l'implantation des atomes du bore à la surface du substrat [14].

Les composés utilisés dans ce procédé sont les suivants :

Le diborane B_2H_6).

Les halogénures du bore (BF_4 , BCl_3 ou BBr_3)

Composés organiques à base du Bore.

II.4.2-La boruration par voie solide

II.4.2 .A- La technique des poudres :

Le traitement de boruration est effectué en utilisant une source du bore à l'état solide. La boruration avec du bore amorphe permet d'avoir des couches minces et poreuses. Les produits les plus utilisés dans ce traitement sont les poudres de bore, les poudres de ferrobore et les poudres des carbures de bore.

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

- 5% B_4C , 90% SiC, 5% $NaBF_4$
- 5% B_4C , 90% SiC, 5% KBF_4
- 50% B_4C , 45% SiC, 5% KBF_4
- 85% B_4C , 15% Na_2CO_3
- 95% B_4C , 5% Na_2CO_3
- 84% B_4C , 16% $Na_2B_4O_7$ [15]

II.4.2.B- La technique des pâtes :

Cette technique est surtout utilisée pour la boruration partielle des pièces. Les pièces à traiter sont couvertes d'une pâte à base du Bore, puis chauffées dans un four sous une atmosphère d'argon.

Traitements thermochimiques

Les zones à ne pas borurer, sont protégées par un dépôt électrolytique de cuivre qui empêche la diffusion du Bore. Les pâtes de boruration se composent :

- d'un constituant solide contenant une source riche en bore (carbure de bore, ferrobore, bore amorphe), un activateur (cryolite ou fluoroborate) et un diluant inerte (alumine ou carbure de silicium)

- d'un liant liquide de nature organique (méthyle cellulose, nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle). [14]

II.5. Influence des éléments d'addition sur la boruration :

La présence des éléments d'alliages (comme le carbone, le chrome, vanadium, molybdène, manganèse, nickel) dans le substrat modifie la morphologie et les propriétés des couches borurées. De ce fait, ces éléments entrent en compétition avec le bore et ils peuvent avoir une influence directe sur la cinétique de boruration [14].

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

Tableau II.1 : Phases présentes et les duretés des borures de certains métaux de transition [18]

II.6. Les propriétés des couches de borure :

- Valeurs de dureté élevées (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. [19]

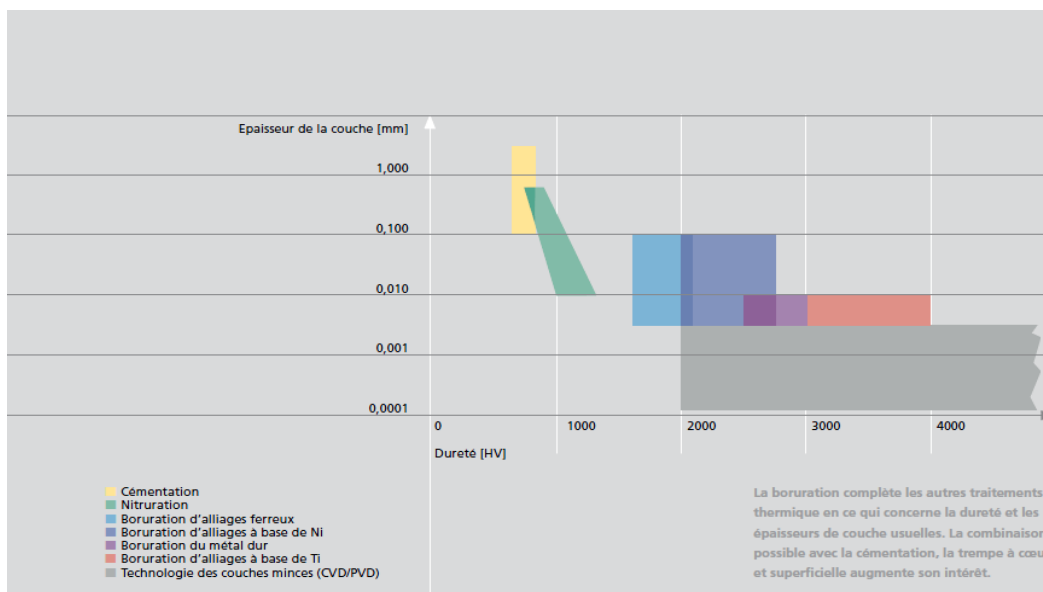


Figure II.1: Relation entre l'épaisseur de la couche et la dureté pour des différents traitements thermochimiques. [19]

II.7. Les avantages de boruration :

- La boruration provoque une augmentation du volume, qui correspond à environ 25 à 30% de l'épaisseur de la couche.
- La dureté est beaucoup plus élevée que celle obtenue via n'importe quel autre processus de durcissement de surface.
- La profondeur de rugosité obtenue est d'environ 4 μm .
- La boruration permet d'obtenir une couche de dureté uniforme à partir de la surface, sur toute la profondeur de la couche diffusée.

Traitements thermochimiques

- Les autres avantages associés à la boruration sont le maintien de la dureté à température élevée, la résistance à la corrosion dans un environnement acide, la réduction de l'utilisation de lubrifiants et une tendance réduite de soudage à froid.

*Après boruration, un polissage au diamant ou au métal dur est possible.

* En raison de la bonne tenue en température des couches de borure, les pièces de construction peuvent être trempées ou subir une trempe-revenu après la boruration.

Conclusion :

Les traitements thermochimiques superficiels sont des traitements thermiques d'un matériau visant à conférer à certaines pièces mécaniques des caractéristiques mécaniques à la surface. En effet ; dans nombreux cas, les pièces mécaniques sont soumise à des sollicitations de type :

- Usure ;
- Frottement ;
- Fatigue ;
- Corrosion.

Ces phénomènes sollicitent les couches externes qui nécessitent parfois des traitements, dont il existe plusieurs types.

Chapitre : III

Partie expérimentale

Introduction :

Contrairement aux métaux et aux polymères qui fondent, les céramique sont généralement difficile à mettre en forme à cause de leurs caractères réfractaires, ils sont dure et fragiles donc pour les mettre en forme on procède à 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. Dans cette partie nous allons travailler sur des échantillons de Ti_3SiC_2 synthétisés par HP, fournis par le laboratoire MAX/MXenes research group de Drexel University Philadelphia par le professeur M.W Barsoum, notant que ces échantillons contiennent 70% de Ti_3SiC_2 et 30% de la phase secondaire SiC

III.1. La métallographie :

Afin de faire une bonne caractérisation microstructurale, une préparation métallographique est nécessaire suivant les étapes ci-dessous :

III.1.1-Découpage de l'échantillon :

Le découpage des échantillons a été réalisé aux seins de la société DEFI Draria-alger, Par électroérosion sous des formes de cubes de dimension 2 mm.

III.1.2- Préparation du mélange des poudres de boruration :

Dans le cadre d'étude microstructurale et mécanique sur l'influence de la variation de la composition de poudre pour le traitement thermochimique de boruration de la phase MAX ti_3sic_2 .le mélange de poudre utilisé est poudre de boruration (carbure de bore B_4C ; carbure de silicium SiC ; sodium tétra-fluor borate $NaBF_4$) + le cuivre.

La granulométrie des éléments utilisés dans la poudre de boruration cuivrée représentée sans le tableau suivant :

Poudre	Granulométrie (μm)	Pureté (%)
B_4C	70	98
$NaBF_4$	-	99.5
Sic	10	99
Cu	45	99.5

Tableau III.1.1 : Caractéristique des poudres utilisées pour le traitement thermochimique de boruration

Le but d'ajouter le cuivre dans la poudre de boruration est l'amélioration de conductivité électrique et thermique de cette phase MAX.

III.1.3- La Pesée des poudres :

Afin d'avoir la stœchiométrie désirée ; on a fait la pesée de la poudre à l'aide d'une balance de précision. La pesée a été 8g avec différents pourcentages tout en maintenant le pourcentage de carbure de silicium qui joue le rôle du réactif, sodium tétra fluor borate qui joue le rôle de diluent et les carbures de bore représente la source de bore ; en ajoutant le cuivre.



Figure III.1.1 : balance de précision de type Adam

Le tableau ci-dessous représente les différents pourcentages massiques de la poudre préparée.

Les poudres(en % massique)	B_4C	SiC	$NABF_4$	Cu
La poudre 1	50%	15%	5%	30%
La poudre 2	35%	15%	5%	45%
La poudre3	20%	15%	5%	60%

Tableau III.1.2 : Tenue en % massique des éléments composants les poudres préparées.

III.1.4-Homogénéisation des poudres :

Le mélange a été mis dans un jar avec deux billes d'acier ; l'homogénéisation a été faite à main pendant 2h pour chaque mélange.

III.1.5-Polissage primaire des échantillons :

Le polissage est une technique de finition des pièces mécanique dans le but d'avoir une planéité d'échantillons avant le traitement thermo-chimiques. Ce polissage a été réalisé avec une polisseuse de type metasinex au sein du laboratoire SDM au niveau de département de génie mécanique en utilisant un papier abrasive avec différentes rugosité commençant par le plus rugueux à partir de 220, 280,400 et 600 jusqu'à le plus fin 1200.



Figure III.1.2 : polisseuse de type metasinex

III.1.6- Traitement thermochimique de boruration :

On entoure l'échantillon de toutes les surfaces avec la poudres, après en compacte la poudre à main avec une barre d'acier pour enrober toutes les surfaces des échantillons et éviter.

Il a été mis au four dans une atmosphère contrôlée sous argon à une température de 1200° pendant 2h.



FigureIII.1.3 : creusé en graphite

Ce traitement thermochimique a été réalisé au ceins de laboratoire GE (general electric à guerouaou).

III.1.7-Enrobage :

L'échantillon a été mis à la base sur l'une des surfaces ; puis l'application d'une couche de résine thermodurcissable dans le but de faciliter la prise en main et protection, en appliquant une charge de 30N et une température 180°C enfin un refroidissement des échantillons enrobés a été assurée par l'eau.



Figure III.1.4: imagerie des échantillons enrobés



Figure III.1.5 : machine d'enrobage de type prestopress-3

Cette technique a été réalisée au niveau de laboratoire pédagogique Science des matériaux SDM du département Génie mécanique.

III.1.8-Polissage mécanique de finition :

Le polissage de finition permet d'éliminer les rayures restantes après polissage mécanique et d'obtenir un état de surface miroir. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour réaliser le polissage.

Ce polissage a été réalisé avec une polisseuse automatique en utilisant un papier abrasif de 220, 400, 600, 1200 ; pour avoir une bonne surface plane.

III.1.9-Nettoyage des échantillons :

Un nettoyage final d'échantillon subit par :

- 1- Nettoyage L'eau.
- 2- Séchage par un séchoir.

III.2- Caractérisation microstructurale :

III.2.1. 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.



Figure III.2.1 : Microscope électroniques à balayage de type QUANRA650

Partie expérimentale

La figure 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.

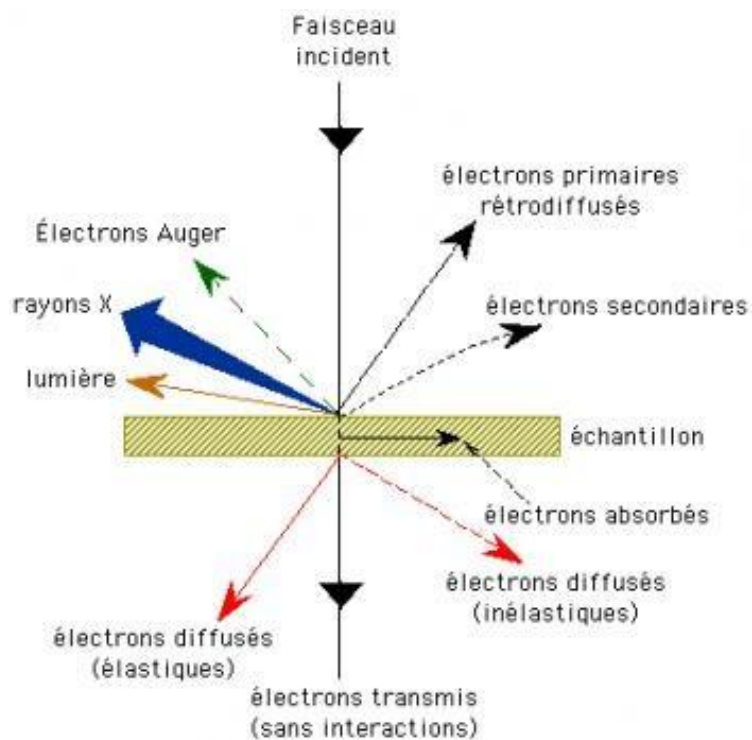


Figure.III.2.2 : Illustration de l'interaction électron-matière

Partie expérimentale

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.

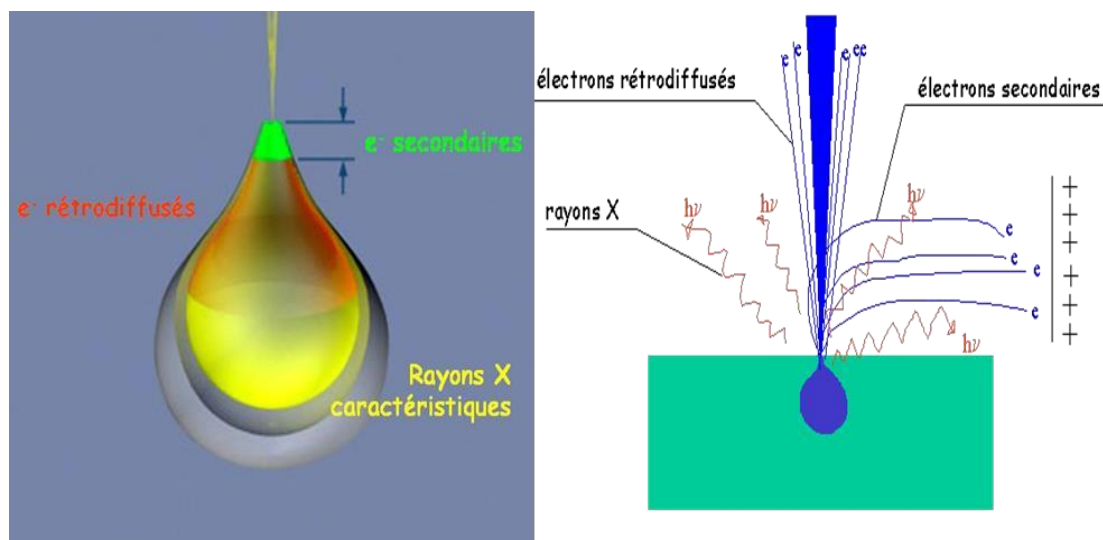


Figure III.2.3 : Poire d'interaction des trois principales radiations exploitées dans MEB.

III.2.1a. 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.III.2.3). 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.III.2.3) (< 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).

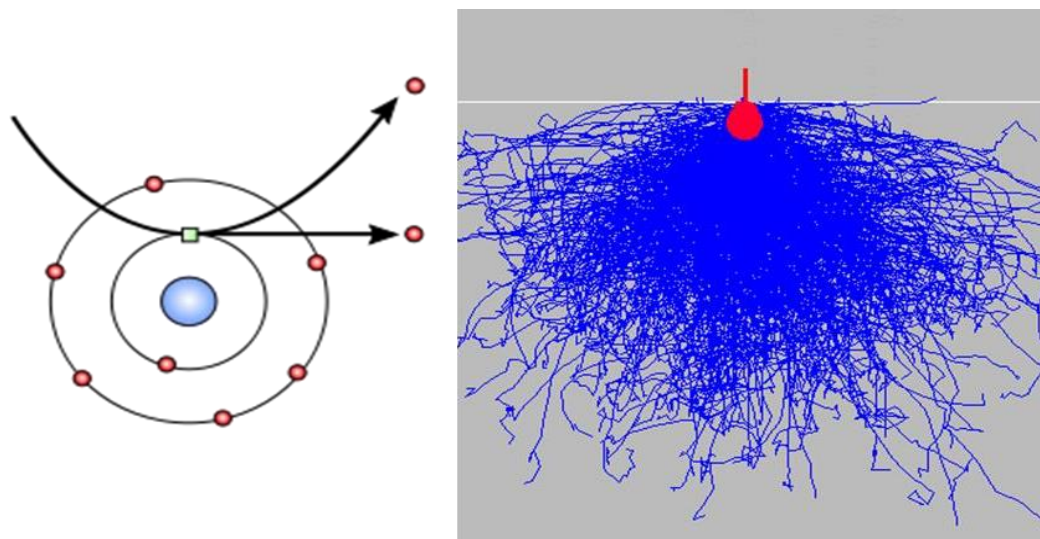


Figure.III.2.4 : Électron secondaire et poire d'interaction

III.2.1.b. 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 III.2.4). 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.

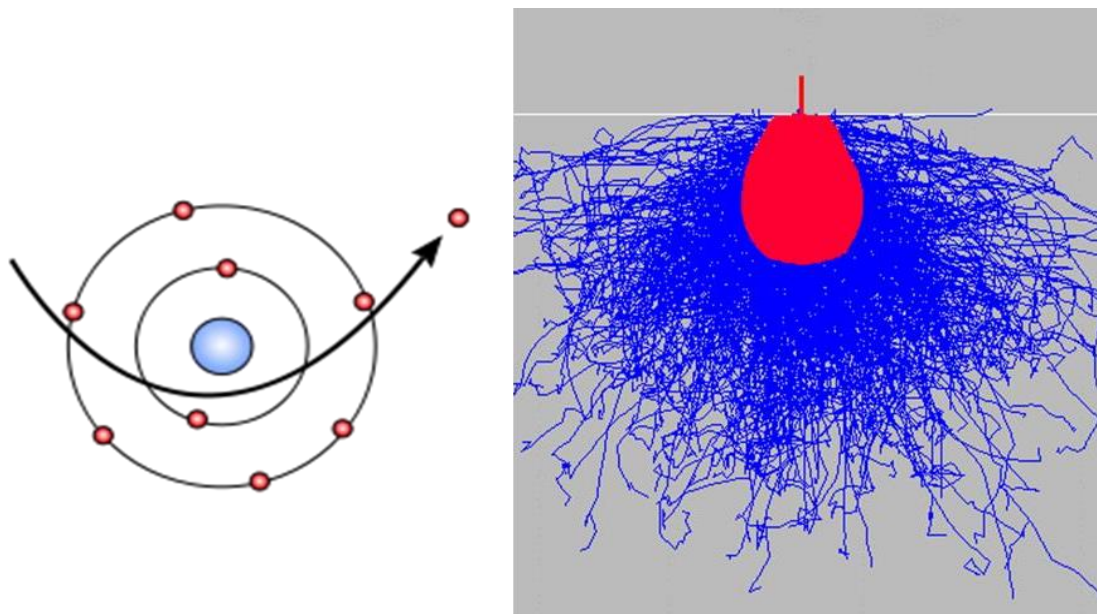


Figure.III.2.5 :.Électron rétrodiffusé et poire d'interaction

III.2.1.c.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.III.2.5 .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.

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.

III.2.3.Observation microscope optique :

Le microscope optique est un instrument d'observation microscopique optique muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions et de séparer les détails de cette image afin qu'il soit observable par l'œil humain.

L'analyse microscopique est faite au niveau de Laboratoire d'études et de recherche en technologie industrielle (LERTI), au sein du département de génie mécanique de l'université Blida 1, dans le but de voir la microstructure de chaque échantillon.



Figure III.2.6 : microscope optique de type Euromex Iscope

III.2.4.essai de micro dureté:

Cet essai consiste à appliquer une force normale avec un pénétrateur de géométrie connue ; son but est d'apprendre la résistance à la pénétration d'un solide.

La micro dureté Vickers a été faite au sein de laboratoire de recherche de département mécanique ; l'essai réalisé avec une machine de dureté de type innovetech FALCON400 avec des charges variées selon la dureté de surface.

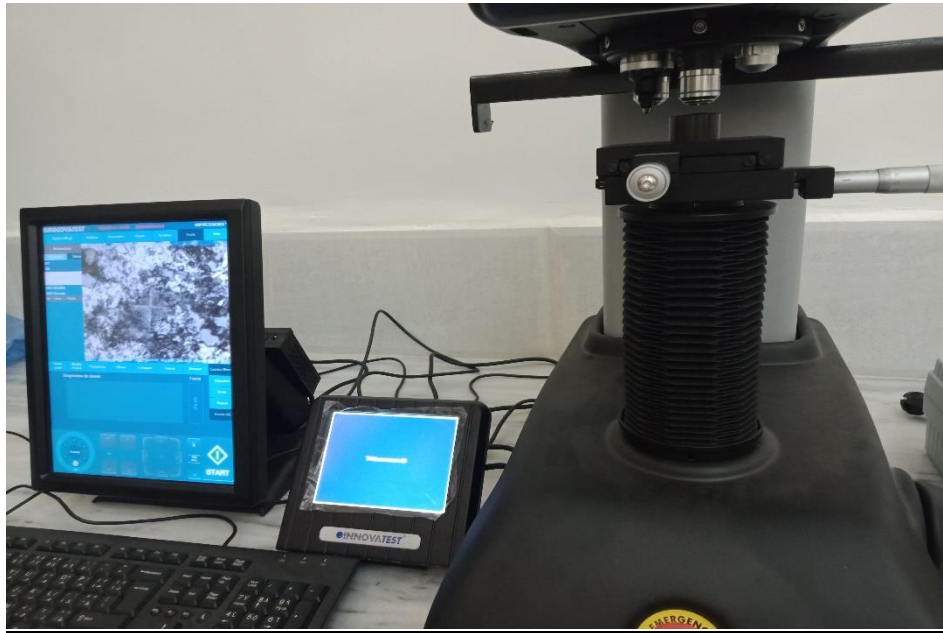


Figure III.2.7 : duromètre de type innovetest FALCON400

III.2.4.1. Le principe de fonctionnement des duromètres : est presque identique pour les différents types: une pointe (le pénétrateur) de forme variable, est poussé avec une force connue contre le matériau à tester, en fonction de la dureté du matériau et directement proportionnelle à, celui-ci va pénétrer à une certaine profondeur.

Chapitre :IV

Interprétations

Interprétations

Interprétations

Introduction :

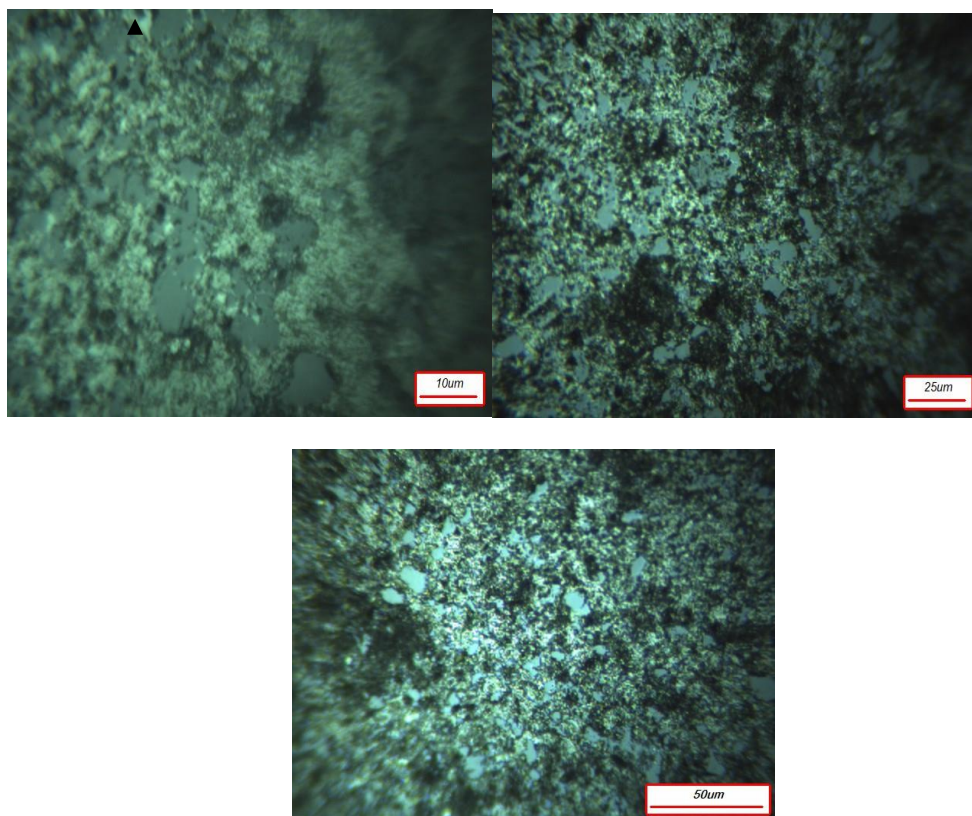
Ce chapitre représente les résultats obtenus par les différentes méthodes employées sur la phase MAX Ti_3SiC_2 Qui nous permettant d'établir une étude microstructurale sur les changements de leurs propriétés.

Les résultats et les méthodes sont traités sur ce chapitre, la réalisation du traitement thermochimique de boruration des échantillons de la phase MAX synthèses et fournis par MAX/MXene research group. Une discussion sur l'étude des propriétés par la micro dureté est faite.

IV.1La microstructure des échantillons :

IV.1.1.Le témoin :

La figure Représente la microstructure de la phase MAX Ti_3SiC_2 ; les phases en foncés et en claires représentent la phase MAX Ti_3SiC_2 ; selon les travaux caractérisés, en remarque la présence d'autres phases arrondies représentent la seconde phase SIC d'après el-raghy et Barsoum.



Interprétations

Figure IV.1 : représente la microstructure de témoin avec grossissement de 200.

IV.1.2.Echantillon (60%Cu) :

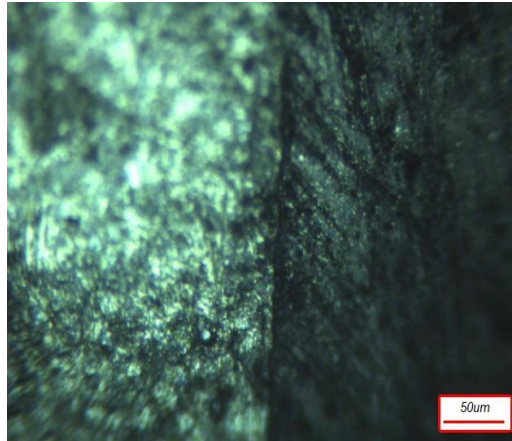


Figure IV.2 : représente la microstructure d'échantillon avec 60% cuivre et un grossissement de 200 μm .

Sur Cette imagerie, on remarque la présence de 2 contrastes différents ; un contraste noirs et blancs représentes la phase MAX Ti_3SiC_2 , zone de l'extrémité d'échantillon avec une épaisseur de 7 μm .

IV.1.3Echantillon (30%Cu) :

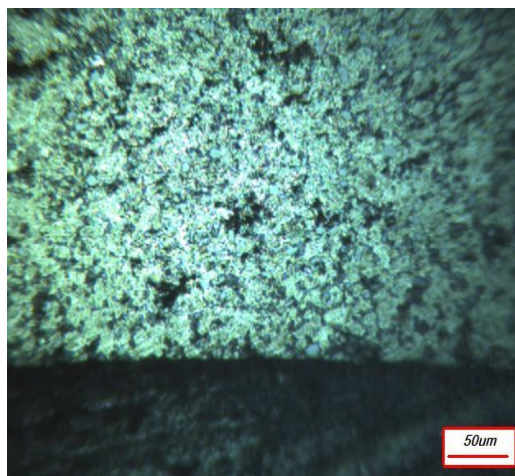


Figure IV.3 : la microstructure d'échantillon avec 30% de cuivre.

Interprétations

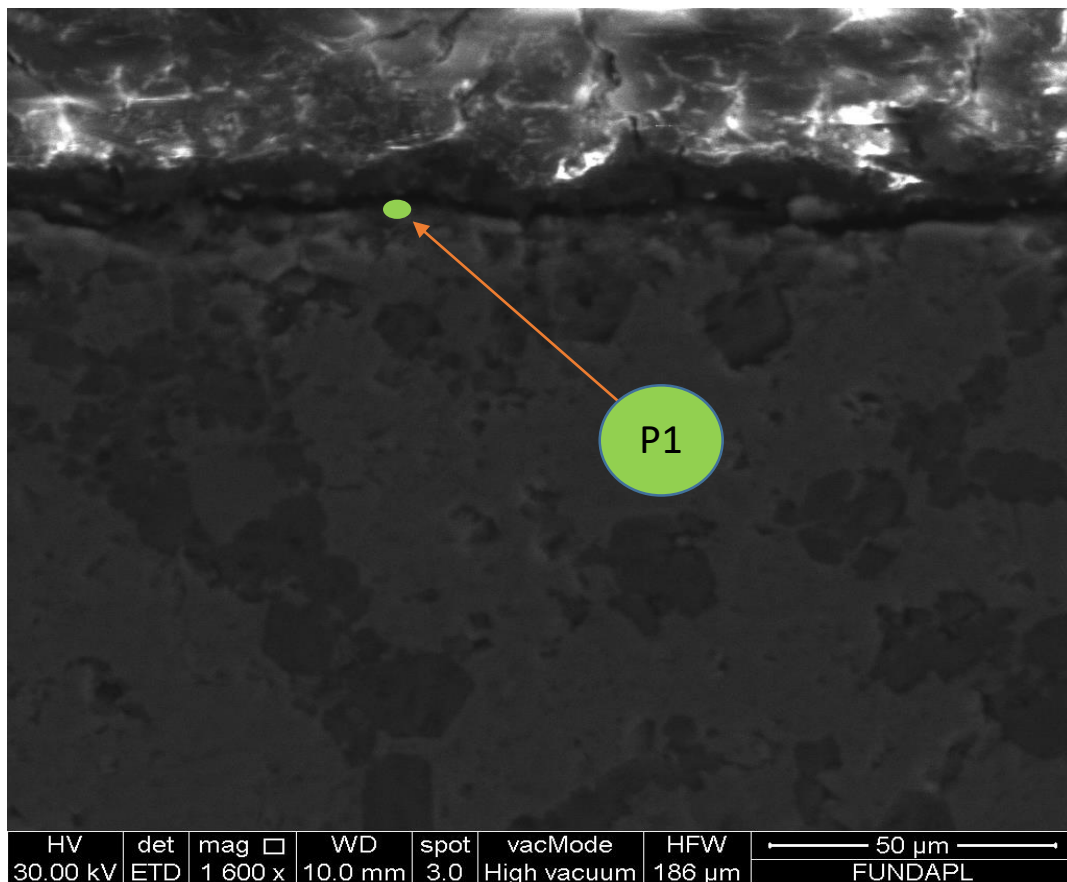
Sur Cette imagerie, on observe la présence de 2 contrastes différents ; la zone noire et blanche représente la phase MAX Ti_3SiC_2 (d'après la littérature), couche continue et adhérente à l'extrémité d'échantillon l'épaisseur de cette dernière est estimée par le logiciel de microscope optique de $13\mu m$.

La différence d'épaisseur des couches obtenues des deux échantillons traités est dû à la différence de pourcentage de bore dans chaque mélange de poudre de boruration, ce qui signifie plus la proportion de bore est élevée plus le taux de diffusion est important, ce qui mène à une épaisseur de couche plus importante.

IV.2.Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) d'échantillon 60%Cu :

Une imagerie de la surface au MEB de la phase MAX ti_3sic_2 est représentée sur la figure IV L'analyse chimique de l'échantillon, nous a permet d'obtenir une quantification des éléments présents.

IV.2.1.Le premier point :



Interprétations

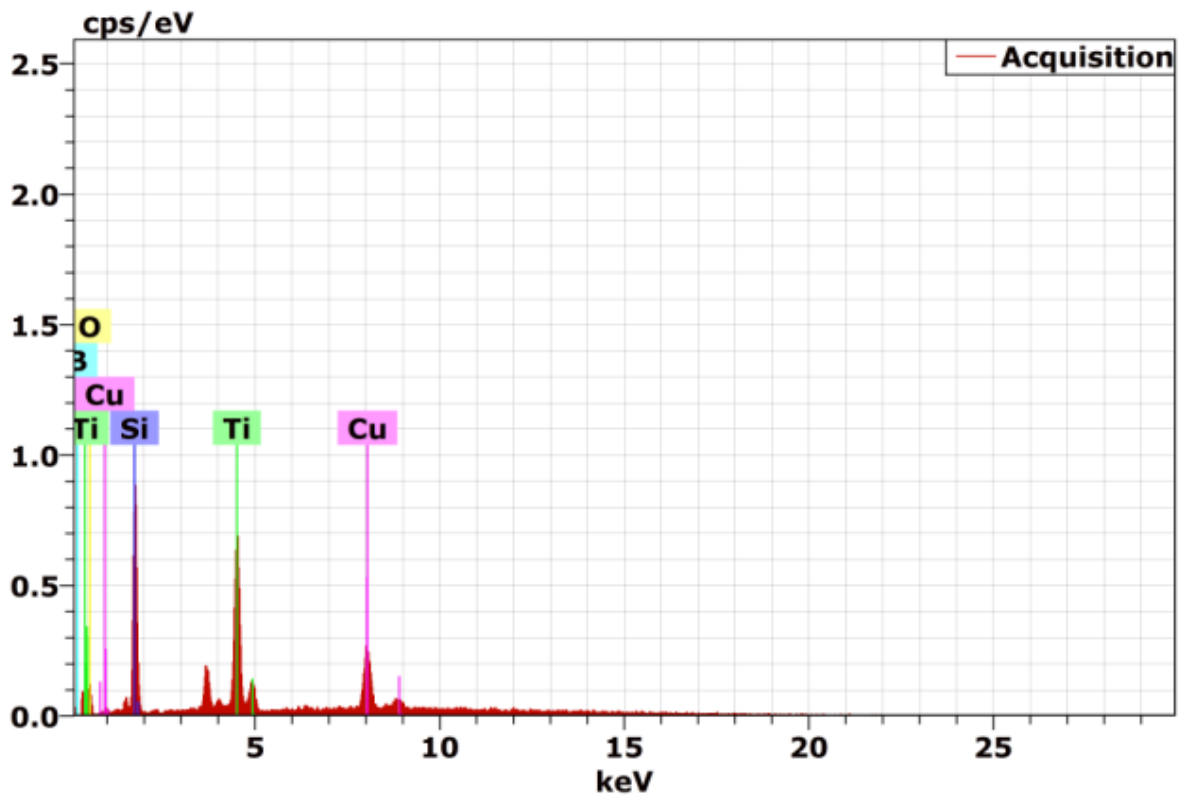
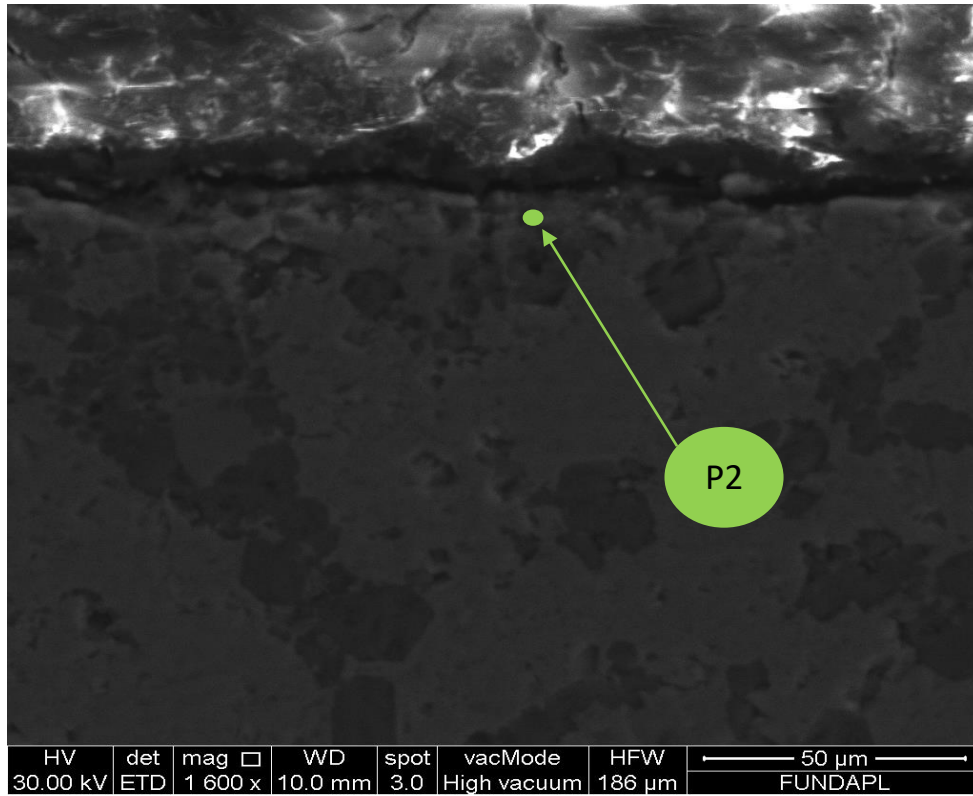


Figure IV.4 : Analyse chimique EDS du point 1, indiquant que l'échantillon est la phase MAX.

L'analyse chimique ponctuelle par EDS du point 1 confirme que ce dernier est composé des éléments Titane (Ti) et le Bore (B) ou le rapport atomique B/Ti a donné un résultat d'une valeur de 2, ce nous mène à confirmer que la couche obtenue est le diborure de titane TiB_2 .

Interprétations

IV.2.2. Le deuxième point :



Interprétations

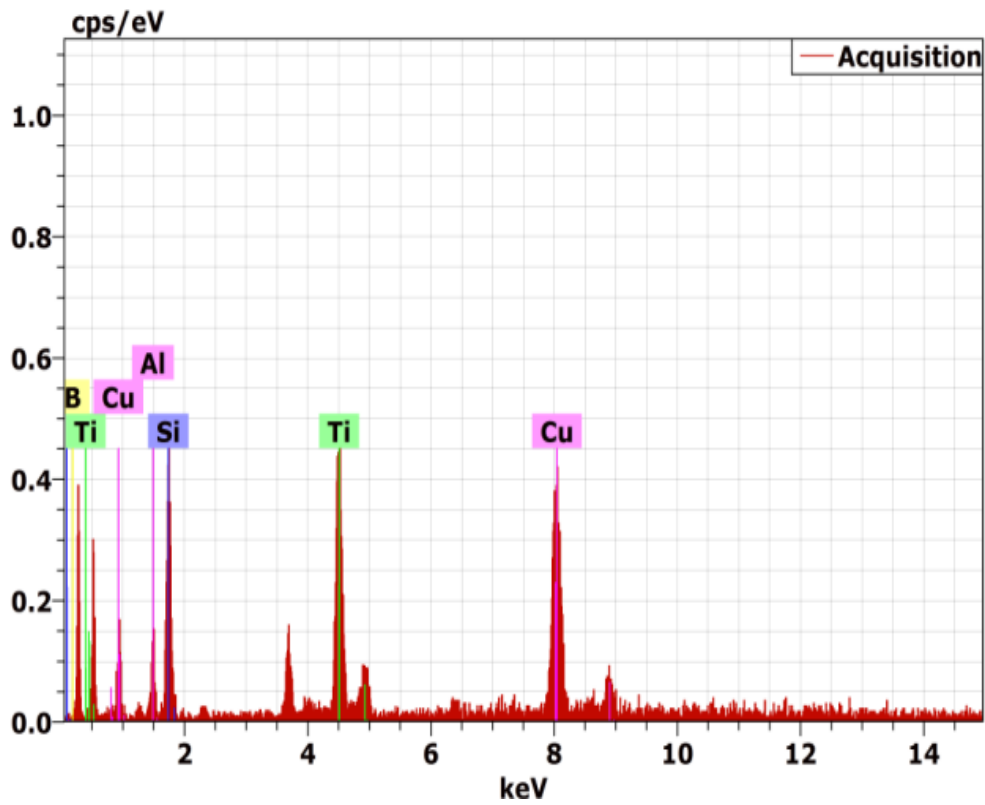
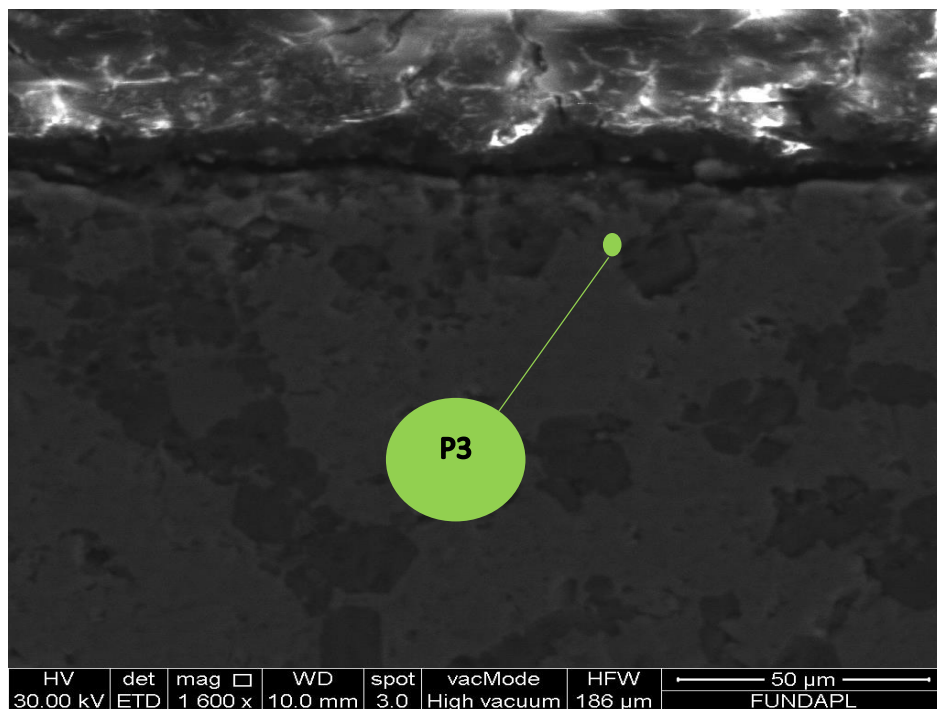


Figure IV.5 : Analyse chimique EDS du point 2, indiquant que l'échantillon est la phase $Ti_3(Si, Cu)C_2$

IV.2.3. Le troisième point :



Interprétations

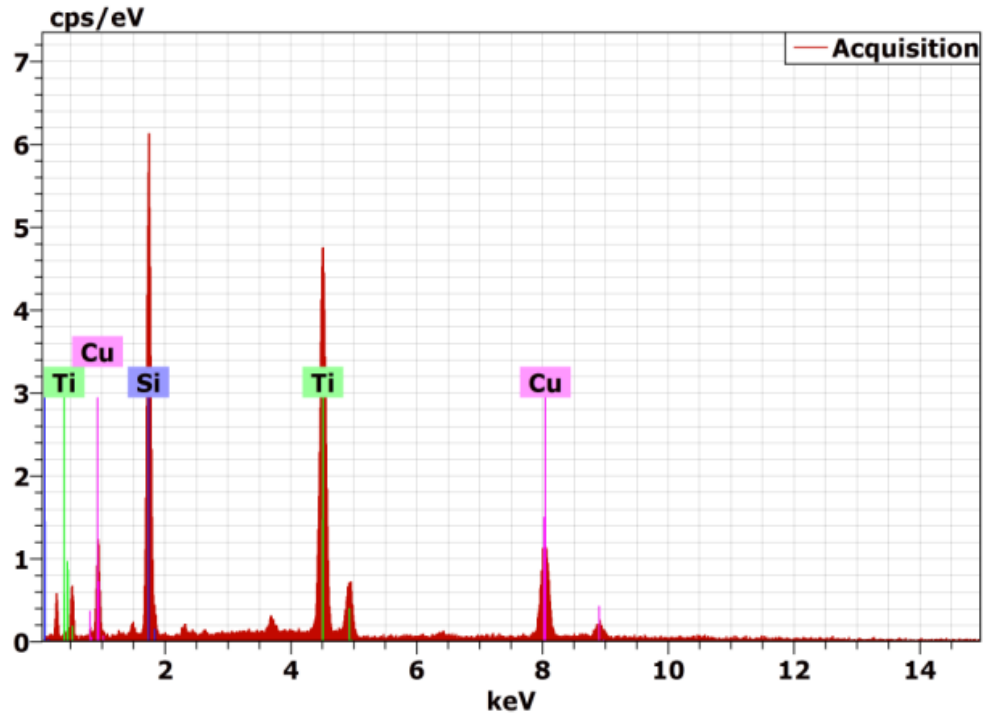


Figure IV.6 : Analyse chimique EDS du point 3, indiquant que l'échantillon est la phase $Ti_3(Si, Cu)C_2$

L'analyse chimique par EDS dans P3 et P2 a révélé la présence des éléments Titane (Ti), Silicium (Si), Carbone (C) et le Cuivre (Cu), cette composition est due probablement à la formation d'une solution solide ou l'introduction du cuivre dans la phase MAX est confirmé.

Interprétations

IV.2.4. Le quatrième point :

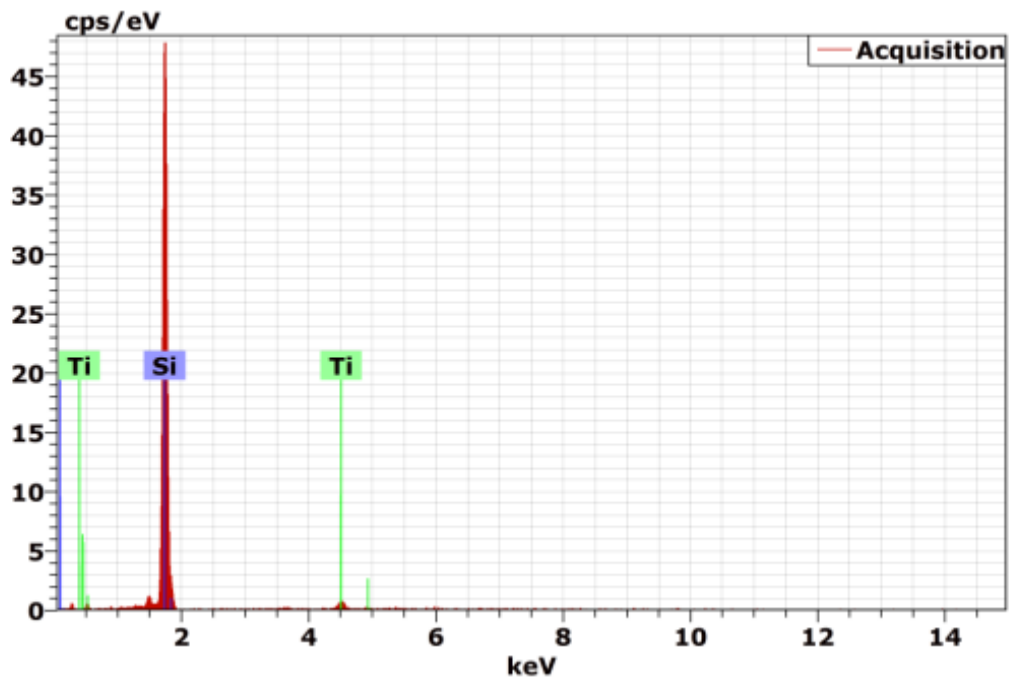
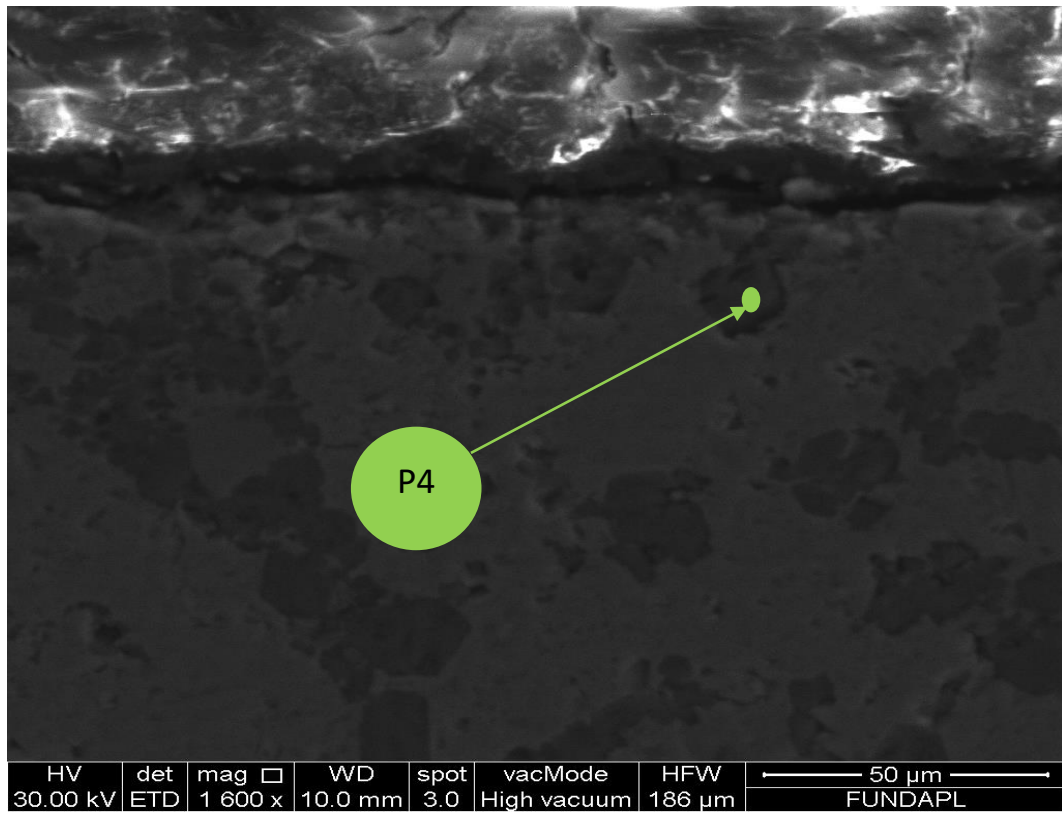
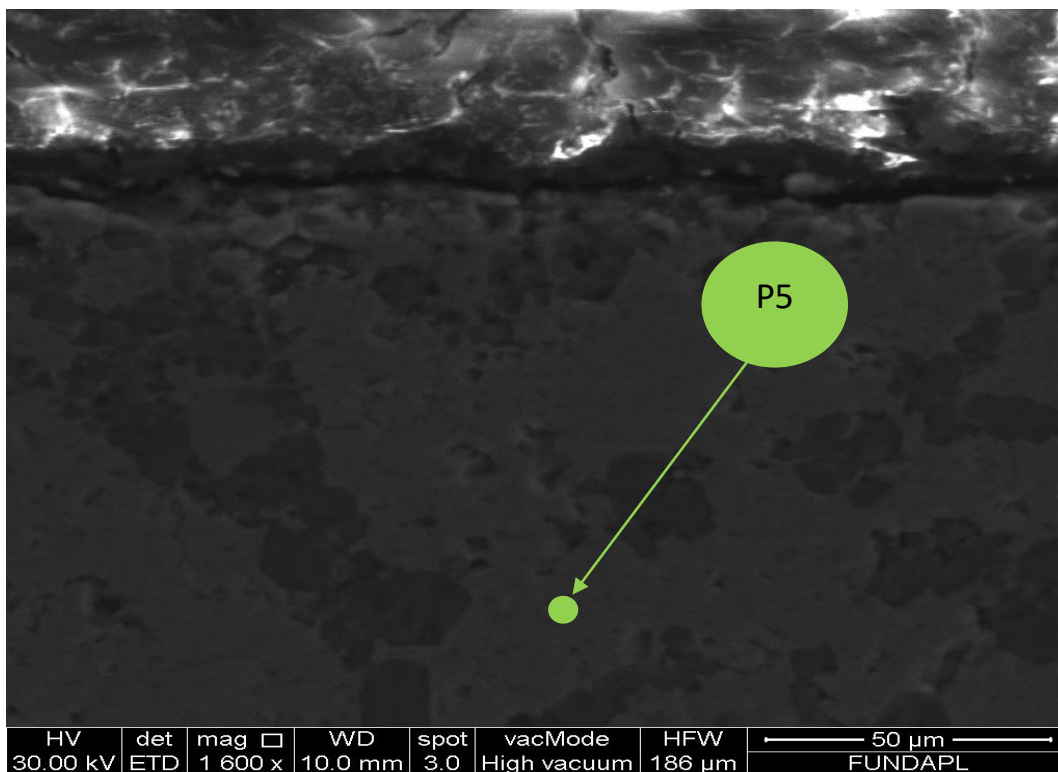


Figure IV.7: Analyse chimique EDS du point 2, indiquant que l'échantillon est la phase secondaire SiC

Interprétations

L'analyse chimique par EDS a révélé la présence des éléments Titane (Ti), Silicium (Si). d'après image microscopique le point 4 est situé dans une phase de forme arrondie ; depuis la littérature et l'analyse chimique on confirme une formation de la seconde phase SiC Les analyses énoncent un pourcentage atomique de 51.87%at. et 48.03 %at Ge, soit un rapport de 1.07, qui est jugé proche de la valeur théorique attendu, confirmant ainsi les mesures obtenues.

IV.2.5.Le cinquième point :



Interprétations

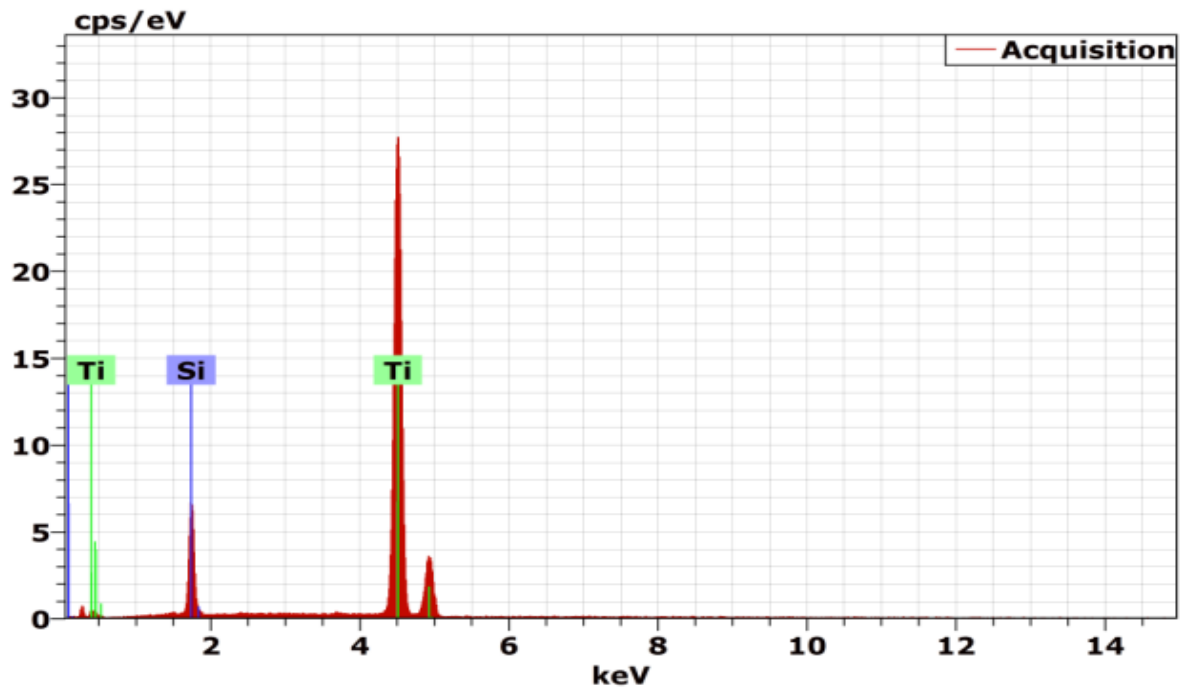


Figure IV.8: Analyse chimique EDS du point 2, indiquant que l'échantillon est la phase Ti_3SiC_2 .

L'analyse chimique par EDS a révélé la présence des éléments Titane (Ti), Silicium (Si). d'après image microscopique le point 5, On obtenue la présence de la phase MAX Ti_3SiC_2 avec un petit pourcentage de carbon.

VI.3.La microdureté :

La microdureté des échantillons est mesurée par vickers.

Interprétations

IV.3.1. Le témoin :

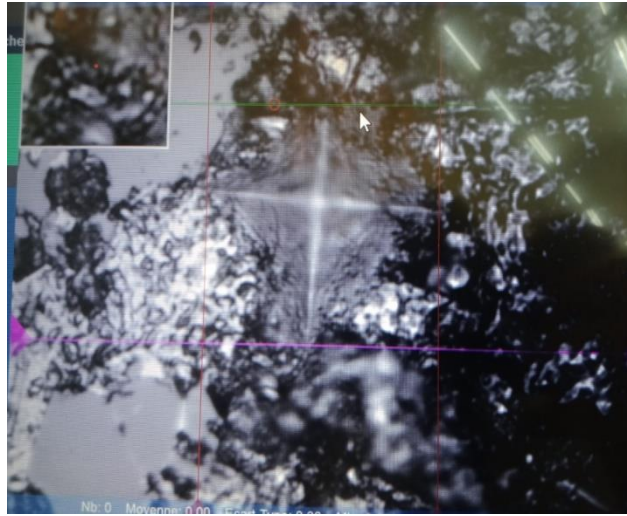


Figure IV.9: Imagerie de mesure de microdureté vickers pénétrateur pyramide de la phase $MAXTi_3SiC_2$

	Valeur des essais avec une charge de 300g
Le témoin	519.63HV 653.60HV 536.34HV $H_{v\text{moy}}=569.823\text{HV}$

TableauIV.1 : valeurs d'essai de microdureté vickers sur différentes surface.

Interprétations

IV.3.2. Echantillon avec 60% Cuivre :



Figure IV.10 : imagerie de la surface de la phase MAX borurée de surface à l'extrémité avec lamachine de micro dureté d'échantillon au 60% cuivre.



Figure IV.11: mesure de dureté Vickers avec un pénétrateur pyramide d'échantillon 01 au cœur d'échantillon au 60%cuivre.

Lorsque on mesure les valeurs de microdureté à l'extrémité et au cœur on obtient les valeurs Rprésentes dans le tableau si dessous :

	Essais appliqués au cœur avec une charge de 300g	Essais applique à l'extrémité avec une charge de 300g
Echantillon1 (60% Cu)	573.79 HV 677.96 HV 650.52HV HVmoy=634.09HV	1008.24HV 1001.37HV 917.66HV HV moy=975.756HV

Tableau IV.2: représente valeurs d'essai de microdureté vickers sur différentes points.

Interprétations

La microdureté de la couche obtenue augmente en fonction de la croissance de la concentration de source de bore B_4C de la poudre utilisée ; c'est une relation proportionnelle entre le pourcentage de la source de bore et la microdureté surfacique des échantillons.

Echantillon avec 30% Cuivre :



Figure IV.12 : imagerie de la surface de la phase MAX borurée de surface à l'extrémité avec la machine de micro dureté d'échantillon au 30% cuivre.



Figure IV.13 : mesure de dureté Vickers avec un pénétrateur pyramide d'échantillon 01 au cœur d'échantillon au 30%cuivre

Lorsque on mesure les valeurs de microdureté à l'extrémité et au cœur on obtient les valeurs Représentées dans le tableau si dessous :

Interprétations

	Essais appliqués au cœur avec une charge de 300g	Essais appliquée à l'extrémité avec une charge de 500g
Echantillon1 (30% Cu)	524.84HV 663.90HV 560.06HV HVmoy=582.933HV	1209.00HV 934.46 HV 1124.39HV HVmoy=1089.2833HV

Tableau IV : représente valeurs d'essai de microdureté vickers sur différents points.

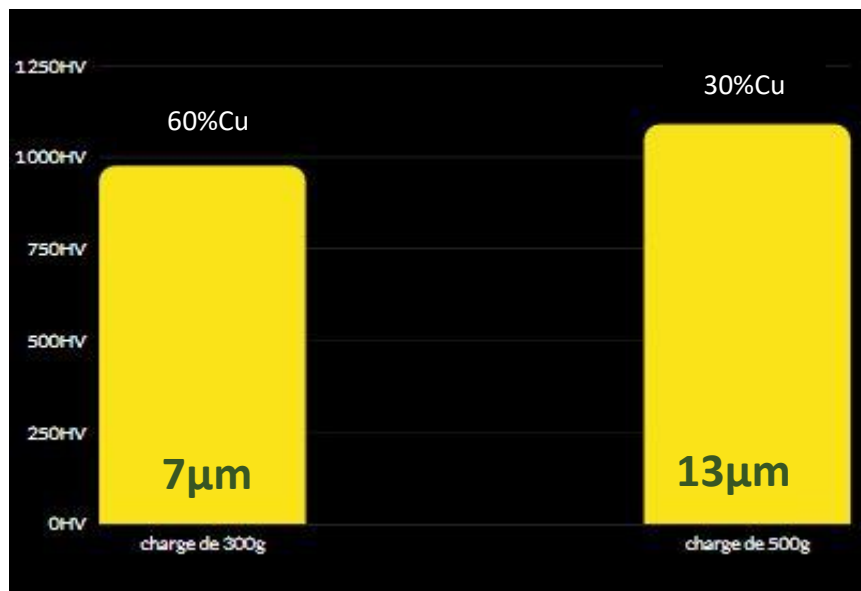


Figure IV : Histogramme de microdureté en HV des deux couches d'échantillons en fonction de la charge.

La microdureté de la couche obtenue augmente en fonction de la croissance de la concentration de source de bore B₄C de la poudre utilisée ; c'est une relation proportionnelle entre le pourcentage de la source de bore et la microdureté surfacique des échantillons.

Tapez une équation ici.

CONCLUSION GENERALE :

L'objectif de ce travail consiste réaliser une étude sur l'influence de la variation de la source du bore B_4C , sur la diffusion de ce dernier, lors d'un traitement thermochimique de boruration en caisse sur la phase MAX Ti_3SiC_2 (fournie par l'Université de Philadelphia, USA) à une température de $1200^\circ C$ pendant un temps de maintien de 2h. A cet effet, nous avons utilisé une variété de mélanges de poudres composé respectivement de B_4C , $20\% B_4 C$, $35\% B_4 C$, et $50\% B_4 C$. La quantité du $NaBF_4$ est maintenue à 5% (massique) pour l'ensemble des poudres, tandis que celle du SiC varie d'une manière complémentaire au total, d'une poudre à une autre.

Le traitement thermochimique de boruration sur la phase MAX Ti_3SiC_2 , est également de cette étude, dans l'objectif est d'acquérir une amélioration des propriétés mécaniques, à savoir la dureté superficielle de la phase MAX traitée.

L'étude microstructurale après boruration nous a confirmé la formation d'une couche continue et adhérente à l'extrémité d'échantillon ; l'épaisseur de cette couche est estimée par logiciel de microscope optique ; $7\mu m$ d'épaisseur pour l'échantillon de 60% cuivre et $13\mu m$ pour l'échantillon de 30%. Ce résultat est en concordance avec la bibliographie.

L'examen par MEB a confirmé que la couche obtenue est composée de Bore, Titane et une petite quantité de cuivre. Aussi sous la couche diffusée, l'Analyse chimique ponctuelle montre une augmentation de taux de cuivre avec la présence de Ti, Si, C et Cu ; ce qui nous mène à la supposition probable de la formation d'une nouvelle phase $Ti_3(Si, Cu)C_2$ (solution solide d'insertion de Cu avec Si) puisque $R_{Cu} > R_{Si}$. Cette hypothèse nécessite plus de recherches approfondie.

Toutefois, cette étude n'a encore pas été faite auparavant, pour cela nous sommes conscients que certains points, pouvant être traité ultérieurement, n'ont pas été abordés. C'est pour cela que nous mettant en disposition quelques perspectives dans le cadre d'une poursuite à ce travail :

- Réaliser des essais de traitement thermochimique de boruration pour différents temps de maintien, afin de bien estimé l'évolution de l'épaisseur de la couche boruré en fonction du temps de maintien sur les deux phases MAX Ti_3SiC_2 .

- Réaliser une étude sur le comportement tribologique de la phase MAX Ti_3SiC_2 traitée, par l'essai du pion sur disque.

. - Une éventuelle publication scientifique dans le cadre de ce travail, est prévue dans un journal.

Références

- [1] M. W. & E.-R. Barsoum, «Barsoum, M. W. & El-Raghy, T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti₃SiC₂. J. Am. Ceram. Soc. 79,,» 1953–1956 (1996).
- [2] M. B. M. W. S. J. & W. S. T. P. O. T. 3. S. 2. I. T. 2. ±. 1. T. R. .. 4. 4. (. 102. Radovic, Scan. Electron Microsc.
- [3] vincent dolique, «Elaboration et caractérisation structurale de films,» 2007.
- [4] M. P. p. o. M. T. C. a. Nitrides, «MAX phases: properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides.,» 2013.
- [5] A. SOUCHET, Comportement tribologique d'une phase MAX :, lyon: L'ÉCOLE CENTRALE DE LYON, 2004.
- [6] «traitements thermiques».
- [7] M.W.Barsoum, fundamentals of ceramics, 1997.
- [8] Neckel.A, electroni structure of stoichiometric and nano-stoichiometric TIC and TIN vol, amesterdam, 1990.
- [9] T. E.-R. a. M. Barsoum, 1999..
- [10] B. S. Mitchell, 2004.
- [11] G. Hug, 2006.
- [12] A. Loiseau, « Thèse d'état de l'Université P. et M. Curi,» 1985.
- [13] A. c. t. d. â. u. p. M. T. e. e. d. â. é. s. d. T. 11. Souchet, 2004.
- [14] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, Y. Gogots, 2014.
- [15] J. B. Hess and C. S. Barrett, 1949.
- [16] v. Dolique.
- [17] A. SOUCHET, *Comportement tribologique d'une phase MAX ;*, 2004.
- [18] A. SOUCHET, *Comportement tribologique d'une phase MAX*, l'Ecole Centrale de, 2004.

Références

- [19] «[17] X-ray absorption spectroscopy, EELS, and full-potential augmented plane wave study of the electronic structure of Ti₂AlC, Ti₂AlN, Nb₂AlC, and (Ti_{0.5}Nb_{0.5})₂AlC.».
- [20] n.haddad, *Etude Des Propriétés Diélectriques Des Phases MN+1AXN Par Spectroscopie De Perte D'énergie Des Electrons*.
- [21] M. W. Barsoum, 2008.
- [22] «www.techniques-ingenieur.fr,» [En ligne]. Available: Procédés de fabrication additive.
- [23] M. a. El-Raghy, 1996.
- [24] A. Fry, « Process for hardening steel alloys. U.S. Pat.,» 1924.
- [25] M. A. Nait Zahra, « Caractérisation physico-chimique , calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures formées sur des substrats métalliques,» 2012.
- [26] M. W. & E.-R. T. Barsoum, «.Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti₃SiC₂. J. Am. Ceram. Soc. 79,,» 1953–1956 (1996)..
- [27] a. T. & B. M. W. Procopio, « Characterization of Ti₄AlN₃. Metall. Mater. Trans. A 31, 333–337,» 2000.
- [28] M. N. A. Zahra, *Caractérisation physico-chimique*, 2012.
- [29] A.K. Sinha, *Boronizing*, 1991.
- [30] A. nait zahra M, *Caractérisation physico-chimique , calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures formées sur des substrats métalliques.*, 2012.