

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



UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE  
BLIDA 01- FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE MECANOQUE

Laboratoire d'études et de recherche en technologie industrielle  
**LERTI**

Projet De Fin d'Etudes Pour l'Obtention Du Diplôme de **Génie Mécanique**  
**Option Ingénierie des Matériaux et des Surfaces**  
Et Option **Génie Des Matériaux.**

**THEME**

Elaboration et caractérisation des Nouveaux phase MAX  
 **$Cr_2TiAlC_2$**  par la Méthode du sel fondu (**KCl**)

**Proposé et encadré Par :**

**Dr : Yousef Hadji**

**Réaliser Par :**

**Khanouci Fatah – Option GM**  
**Mebarki Taieb – Option IMS**

**Co-promoteur :**

**Dr : Abdessabour Benamor (LERTI)**

**Année Universitaire 2021/2022**

## Remerciements

*La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui on voudrait témoigner toute notre gratitude.*

*On voudrait tout d'abord adresser toute notre reconnaissance au directeur de ce mémoire, Mr. HADJI Yousef, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.*

*On désire aussi remercier les chercheurs au niveau du LERTI Chéraga et spécialement notre Co-encadreur Mr Abdessabour Benamor qui nous ont fournis les outils nécessaires à la réussite et au bon déroulement de notre travail expérimental*

*On voudrait exprimer notre reconnaissance envers les amis et collègues qui nous ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de notre démarche.*

*Enfin, On tient à témoigner toute notre gratitude à nos familles pour leur confiance et leur soutien inestimable toute au long de notre vie.*

**♣ Merci à tous ♣ !!**

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A ma mère à qui je dois la lumière de ma vie

,A mon père qui m'a tout donné ,

A ma sœur et mes frères , A

toute ma famille Khanouci,A

mon binôme Taieb , A mon

promoteur Yousef Hadji,

Bien sur à mes amis de ma promotion sortante GM,

Et a tous mes amis et connaissances , proche et lointains

Taieb

## ملخص

تهتم الدراسة الحالية بتخليق طور MAX بدون استخدام فرن تفريغ عن طريق حماية خليط المسحوق من طور MAX (Cr، Ti، Al و C) وبواقيات ملح كلوريد البوتاسيوم المنصهر (KCl) ضد الأكسدة تحت 3 درجات حرارة مختلفة (1000 درجة مئوية، 1050 درجة مئوية، 1150 درجة مئوية) للحصول على المرحلة المطلوبة.

- الكلمات المفتاحية : طور MAX- $Cr_2TiAlC_2$ - $Cr_2TiSnAlC_2$  ( الأشعة السينية DRX - الفحص المجهرى البصري - المسح المجهرى الإلكتروني

## Abstract

The present study is interested in the synthesis of the MAX phase without the use of the vacuum oven. By protecting the mixture of powder from the MAX phase (Cr, Ti, Al and C) and with molten potassium chloride salt (KCl) protectors against oxidation under 3 different temperatures (1000°C, 1050°C, 1150°C) to obtain the desired phase.

**Key Words :** phase MAX  $Cr_2TiAlC_2$ -  $Cr_2TiSnAlC_2$  ( X-rays (XRD) –Optical Microscopy) -(O-MAX -Ordered MAX Phases )

## Résumé

La présente étude s'intéresse à la synthèse de la phase MAX sans l'utilisation du four sous vide. En protégeant le mélange de poudre de la phase MAX (Cr, Ti, Al et le C) et avec des sel fondu chlorure potassium (KCl) protecteurs contre l'oxydation sous 3 différentes températures (1000°C, 1050°C, 1150°C) pour obtenir la phase voulue.

**Mots Clés :** phase MAX  $Cr_2TiAlC_2$ - $Cr_2TiSnAlC_2$  (rayons X (DRX) –Microscopie Optique - (O-MAX -Ordered MAX Phases )

# *Sommaires*

## ➤ Introduction générale

### Chapitre I: Recherche Bibliographique Sur les Phases MAX

#### I.1-Historique des phases MAX

#### I.2-Structure cristallographique des phases MAX

#### I.3- Structure électronique des phases MAX

#### I.4 Microstructure des phases MAX

#### I.5-Les propriétés des phases MAX

##### I.5.1- Propriétés physiques

##### I.5.2- Propriétés électriques

##### I.5.3- Propriétés mécanique

##### I.5.4- Propriétés thermique

##### I.5.5- Propriétés élastiques

#### I.6-Élaboration des phases MAX

##### I.6.1- Techniques d'élaboration

##### I.6.2-Métallurgie des poudres

##### I.6.3- Le frittage naturel

###### I.6.3.1- Le frittage en phase liquide

###### I.6.3.2-Frittage en phase solide

###### I.6.3.3-Frittage réactif

##### I.6.4. Le frittage sous charge HP

###### I.6.4.1-Compaction isostatique à chaud (CIC) HIP

##### I.6.5. Le frittage Spark plasma sintering (SPS)

#### I.7. Synthèse par Sels en fusion ( Sans Utilisations D'argon ).

#### I.8L'état de *L'art*

#### Conclusion

## **Chapitre II :Techniques expérimentales**

### **II.Introduction .**

#### **II.1. Synthèse de la phase MAX $Cr_2Ti AlC_2$ .**

**II.1.1 Poudres utilisées.**

**II.1.2 Pesage de la poudre.**

**II.1.3 Broyage.**

**II.1.4. Compactage à froid.**

**II.1.5. L'encapsulation.**

**II.1.6.Traitement thermique de frittage(four).**

**II.1.7. Récupération des poudres.**

**II.1.8. Filtration et Rinçage.**

#### **II.2.Caractérisation Microstructurale.**

**II.2.1-Diffraction des rayons X (DRX) et loi de Bragg.**

## **Chapitre III :présentation de résultat et interpétion**

### **III.1.Introduction.**

**III.2. Analyse par diffraction des rayons X da la poudre  $Cr_2Ti AlC_2$  et  $Cr_2Ti Al_{1.2} C_2$  avec KCl àTempératures 1000°C.**

**III.3. Analyse par diffraction des rayons X da la poudre  $Cr_2Ti AlC_2$  avec KCl à Températures 1150°C.**

**III.4. Analyse par diffraction des rayons X da la poudre  $Cr_2 Ti Sn AlC_2$  et  $Cr_2TiSn_{1.2}AlC_2$  avec KCl àTempératures 1050°C.**

### **III.5.Conclusion générale**



# Liste des Figures

## Chapitre I : Recherche Bibliographique sur les phases MAX

**Figure 1.1 :** structure lamellaire de la phase  $Ti_3SiC_2$  [6,7] Les structures  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  et  $M_4AX_3$  [6] correspondantes sont nommées respectivement 211, 312 et 413.

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

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

**Figure 1.4.** Enchainements des plans pour les structures 211, 312 et 413 [8].

**Figure 1.5.** Image METHR de  $Ti_3SiC_2$  montrant l'aspect nano lamellaires des phases MAX [8]

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

**Figure 1.7** les différents types de microstructures.

**Figure 1.8** Structure générale d'une céramique poly cristalline .

**Figure 1.9 :** résistivité électrique de quelques phases MAX en fonction de la température.[13].

**Figure 1.10 :** Les valeurs théoriques et expérimentales de (a) module de Young et (b) module de cisaillement des phases MAX [16].

**Figure I.11:** Courbe contrainte-déformation typique d'un matériau ductile.

**Figure I.12-** Représentation schématique du processus de frittage des céramiques.[19].

**Figure I.13 :** Les différents types du frittage.[20]

**Figure.I.14 :** Étapes du frittage en phase liquide.[21].

**Figure .I .15 :** Principe du frittage en phase solide .[22]

**FigureI.16 :** Le principe de frittage en phase solide.

**Figure I.17:** Principe de : a) frittage sous charge (**HP**)-- b) compaction isostatique à Chaud (**HIP**).

**Figure I.18 :** Schéma générale de procédé SPS.

**Figure I.19 :** MS3 processus et les matériaux synthétisés/frittés. a, schéma pas à pas du MS3 traiter. b–e, Micrographie électronique à balayage (à gauche) et XRD motif (à droite) de TiC (b),  $Ti_3SiC_2$  (c),  $Ti_2AlN$  (d) et  $MoAlB$  (e) synthétisés. f,g, Microstructure (à gauche) et photographie (à droite) de

Ti dense fritté (note le reflet de l'allumette) (f) et du Ti poreux (g).

**Figure I.20 :** Régime température-pureté pour différentes phases synthétisées par les voies conventionnelles.

## **Chapitre 02 :Techniques Expérimentales**

**Figure.II. 1 :** Poudres utilisées pour la synthèse du  $Cr_2TiAlC_2$ .

**Figure.II.2 :** Le sel fondu utilisés pour la synthèse de phase (MAX).

**Figure II.3:** balance analytique de précision ADAM.

**Figure II.4:** poudre homogénéisée avec des billes.

**Figure II.5:** Dispositif de compactage des poudres.

**Figure II.6:** Pastilleuse de laboratoire SPECAC, capacité maximale 25 tonnes.

**Figure II.7** Différentes pastilles obtenues après le compactage.

**Figure II.8 :**Montre la pastille entourée par le sel KCl (**Chlorure de potassium**).

**Figure II.9:** : une pastille encapsulée avec le KCl (**Chlorure de potassium**).

**Figure II.10 :** Le cycle traitement thermique.

**Figure II.11:** une capsule entourée par le KCl.

**Figure II.12:** afficheur de réglage de la température de four.

**Figure II.13 :** un four à moufle (NABERTHERM B180).

**Figure II. 14 :**l'enlèvement du KCl.

**Figure II. 15 :** représente la filtration de la poudre.

**Figure II. 16:** un agitateur magnétique.

**Figure II. 17:** les échantillons filtrés dans l'étuve MEMMERT.

**Figure II. 18 :**Ces Phénomène de diffraction sur les atomes.

**Figure II. 19 :**Schéma explicatif de la DRX présentant les différents angles pris en compte

**Figure II. 20 :** Diffractomètre de type Bruker ADVANCE 8.

### **Chapitre 03 : présentation de résultat et interprétation :**

**FigureIII.1** : Diffractogramme de rayons X de  $Cr_2TiAlC_2$  à Températures 1000°C.

**FigureIII.2** : Diffractogramme de rayons X de  $Cr_2Ti Al_{1.2} C_2$  à Températures 1000°C.

**FigureIII.3** : Diffractogramme de rayons X de  $Cr_2Ti Al_{1.2} C_2$  à Températures 1150°C.

**FigureIII.4** : Diffractogramme de rayons X de  $Cr_2 Ti Sn AlC_2$  à Températures 1050°C.

**FigureIII.5** : Diffractogramme de rayons X de  $Cr_2Ti Sn_{1.2}AlC_2$  à Températures 1050°C.

# Liste des Tableaux

**Tableau I.1:** La résistivité et la conductivité électrique de quelques composés binaires et ternaires [13].

**Tableau I.2 :** Densité, module de cisaillement (**G**), module d'Young (**E**) et le coefficient de Poisson de certaines phases MAX [14].

**Tableau I.3** Comparaison entre les propriétés des métaux et des céramiques.

**Tableau.II.1 :** conditions tribologiques utilisés pour les deux systèmes composites.

**Tableau.II.2 :** la masses des échantillons élaborés.

**Tableau.II.3:** les différentes températures utilisées sur les échantillons élaborés

# Introduction générale

les céramiques et les métaux sont les matériaux les plus utilisés, Durant ces dernières années, les céramiques ternaires ont attirées une grande attention de la communauté scientifique, à cause de leurs grande résistance à l'usure et l'oxydation[1] [2] En revanche les céramiques présentent quelques désavantages tels que, la fragilité, la faible résistance au choc thermique, et surtout leur mauvaise usinabilité ce qui rend la fabrication des composantes mécaniques avec une certaine complexité impossible.

Parmi ces céramiques on trouve les phases MAX, qui sont des phases céramiques nano- lamellaires avec des propriétés intermédiaires entre celles des céramiques et celles des métaux[3], [4]

La synthèse des phases MAX se font par frittage réactif métallurgique et céramique,sauf queces méthodes utilisent du gaz protecteur (Argon) .

Les phase O-MAX (Ordered MAX Phases ) Les phases MAX quaternaires ordonnées hors du plan, abrégées en o-MAX, font partie des récentes (2014) ajouts à la famille. La formule générale est  $(M',M'')_{n+1}AlC_n$ , où  $M'$  et  $M''$  désignent métaux de transition précoces et  $n$  vaut 2 ou 3. Le no O-MMAX dérive de l'ordre unique des couches M, de telle sorte que deux couches  $M'$  « prennent en sandwich » une ou deux couches de  $M''$  dans chaque Bloc M-X. Comme leurs homologues ternaires, la structure cristalline O-MAX est hexagonale (P63/mmc). Dans les phases 413 o-MAX (Annexe1 -A,B), les atomes  $M'$  occupent deux sites 4e Wyckoff, tandis que les atomes  $M''$  internes occupent deux sites 4f Wyckoff. Dans les phases 312 O-MAX Annexe1 (C,D), en revanche, les atomes  $M'$  externe et interne  $M''$  occupent deux sites de Wyckoff 4f et un 2a ,respectivement. Les atomes C sont placés entre les couches  $M'$  et M00 de sorte que les atomes  $M''$  sont entourés d'atomes de carbone dans un arrangement FCC (cubique à faces centrées). Il est à noter ici que l'ordre n'est pas parfait, mais selon la chimie et la température, certains des  $M''$  et les atomes  $M'$  échangent leurs positions. La le premier O-MAX a été découvert par Liu et ses collègues qui ont réussi à synthétiser  $(Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3AlC_2$  en chauffant un mélange 1:1 M de phase  $Cr_2AlC$  et  $TiC$  à 1500 C dans un Ar atmosphère. Idéalement, la couche  $M'$  externe est composée d'atomes de Cr, tandis que la couche  $M''$  interne est peuplé d'atomes de Ti. Bien que les auteurs n'aient pas indiqué le degré d'ordre dans chaque couche, sur la base des travaux discutés plus tard sur d'autres phases O-MAX, il est isonnab le de supposer que certains fraction d'atomes de Cr occupent les sites Ti et vice versa Peu de temps après, Caspi et ses collaborateurs ont synthétisé deux nouvelles phases O-MAX :  $(Cr_{0.5}V_{0.5})_3AlC_2$  et  $(Cr_{0.5}V_{0.5})_4AlC_3$ . C'était le premier rapport sur la ynthèse réussie de un 413 O-MAX. Dans ce cas, les atomes de Cr occupent les couches

externes de  $M'$ , tandis que les atomes de V occupent les couches intérieure  $M''$ s. Les auteurs ont trouvé que la couche V dans la structure 312 était ordonnée à 100 %, tandis que les couches de Cr étaient constituées d'environ 25% d'atomes de V. Dans la structure 413, les couches internes M00 étaient composées de 80 % de V et de 20 % de Cr, tandis que la couche  $M'$  était composée de 70 % de Cr, le reste étant V. Ces phases MAX ont été synthétisées en mélangeant et en chauffant leurs précurseurs élémentaires. Des preuves de quantités importantes de postes vacants en C ont également été trouvées dans ces phases, même bien que des quantités stoechiométriques de C aient été ajoutées dans les mélanges précurseurs. Ce phénomène est également observée dans d'autres phases MAX d'ordre supérieur ( $n \geq 3$ ) et on pense que les postes vacants C aider à maintenir la structure MAX. (Annexe2) [29]

Dans ce travail . La synthèse du  $Cr_2TiAlC_2$  par la méthode de sels en fusion est présentée. Pour faire ce résultat organisé comme suite :

- Le chapitre 1 sera consacré a l'étude bibliographique et les méthodes de la synthèse
- Le chapitre 2 explique la partie expérimentale du travail
- Le chapitre 3 représente le résultat des phases obtenues par le DRX

# CHAPITRE I :

Recherche

Bibliographique Sur

les Phases MAX

## I.1-Historique des phases MAX

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

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

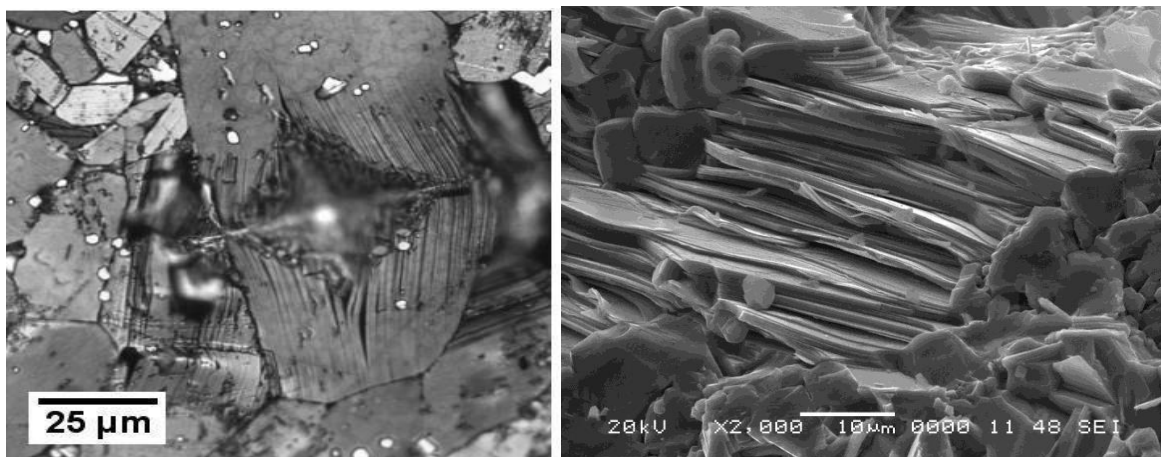
Puis les recherches concernant ces phase de Hagg « phases H » ont été abandonnées jusqu'au 1996 [4,5] quand Barsoum et El-Raghy ont réussi à synthétiser des échantillons de  $Ti_3SiC_2$  et ont découvert que ce matériau dispose des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et celles des céramiques,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

Les phases MAX sont des matériaux nano-lamellaires [6,7] qui tirent leur nom de leur composition chimique :  $M_{n+1}AX_n$

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

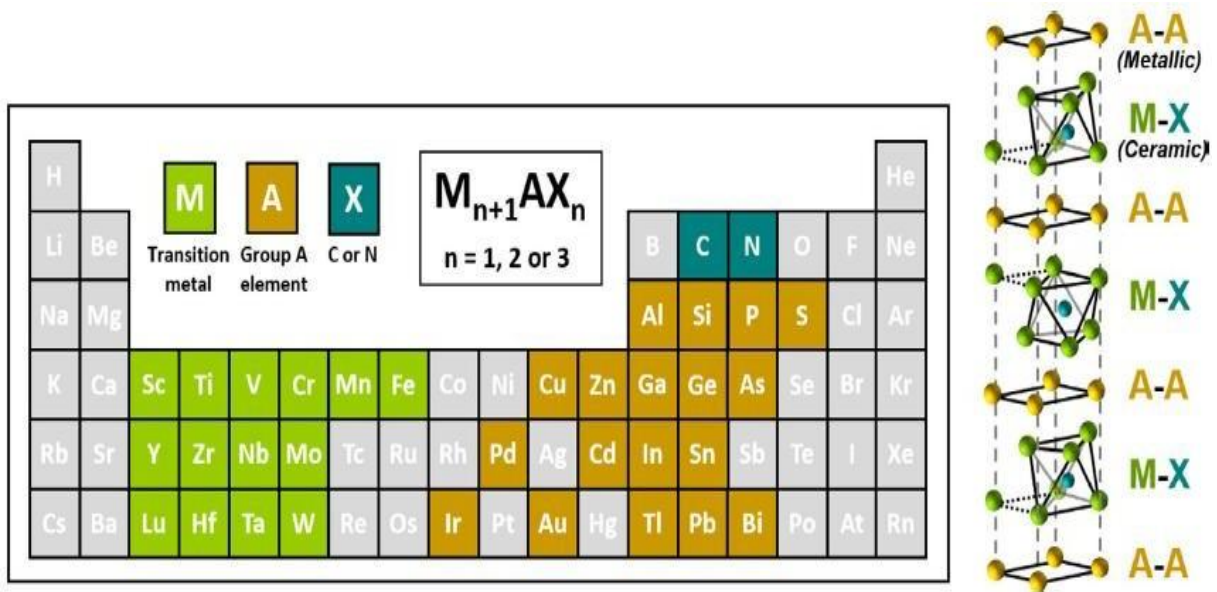
**A** : un élément du groupe A (silicium, aluminium, étain...).

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



**Figure 1.1** : structure lamellaire de la phase  $Ti_3SiC_2$  [6,7] Les structures  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  et  $M_4AX_3$  [6] correspondantes sont nommées respectivement **211**, **312** et **413**.

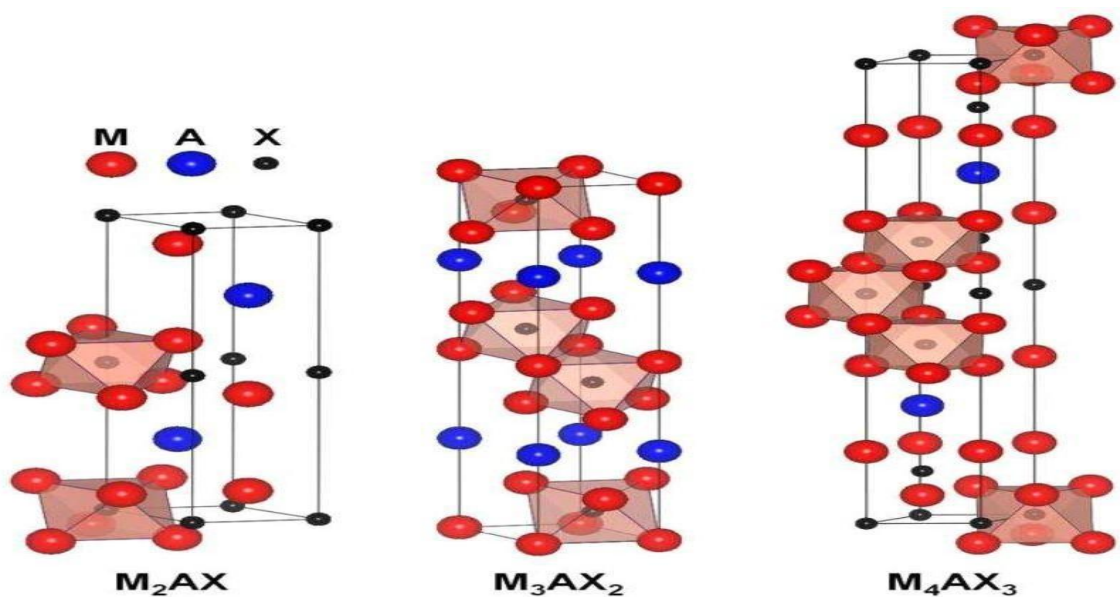




**Figure 1.2 :** Les emplacements des composés des phases MAX dans le tableau périodique

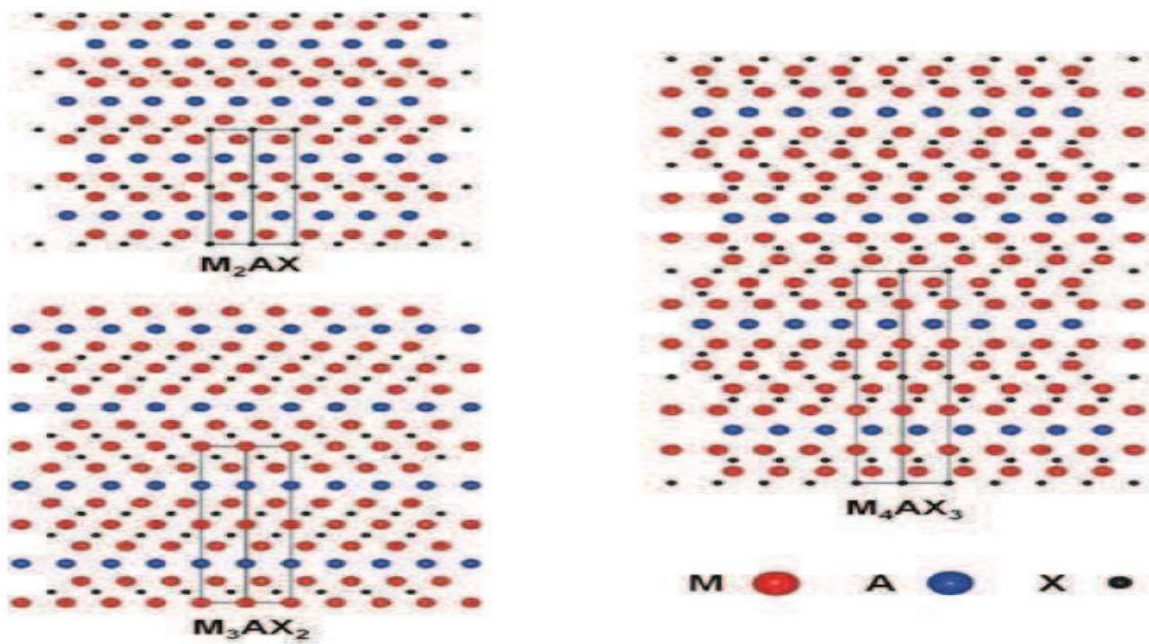
## I.2-Structure cristallographique des phases MAX

Les phases MAX présentent une structure hexagonale dont le groupe d'espace est P63/mmc. Les **Figures 1.3.a, b** et **c** montrent, respectivement, la maille élémentaire des phases 211, 312 et 413 peut être décrite par l'empilement de couches d'octaèdre M6X et d'une couche d'élément A. [8].

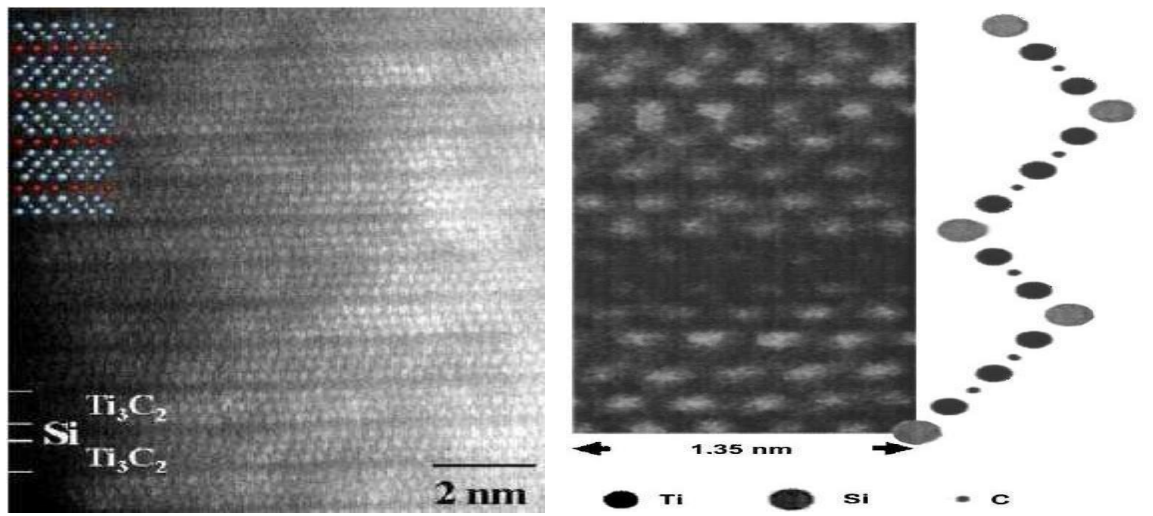


**Figure 1.3 :** La maille élémentaire des phases MAX : a- structure 211  
b- structure 312 et c- structure 413

Les plans métalliques A sont donc séparés d'une couche d'octaèdres dans une phase M<sub>2</sub>AX ou (211), deux couches dans une phase M<sub>3</sub>AX<sub>2</sub> (ou 312) et trois couches dans une phase M<sub>4</sub>AX<sub>3</sub> (ou 413). Cette structure particulière fait que les phases MAX peuvent être qualifiées comme étant des matériaux nano lamellaires ce qui est clairement mis en évidence sur les images de microscopie électronique haute résolution (HRTEM) [8]. Une image en Z-contraste de la phase MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est présentée sur la Figure 1.5 et montre les empilements caractéristiques. Les octaèdres forment une structure compacte dans laquelle les atomes du métal de transition définissent des sites octaédriques, occupés par un atome de carbone ou d'azote.

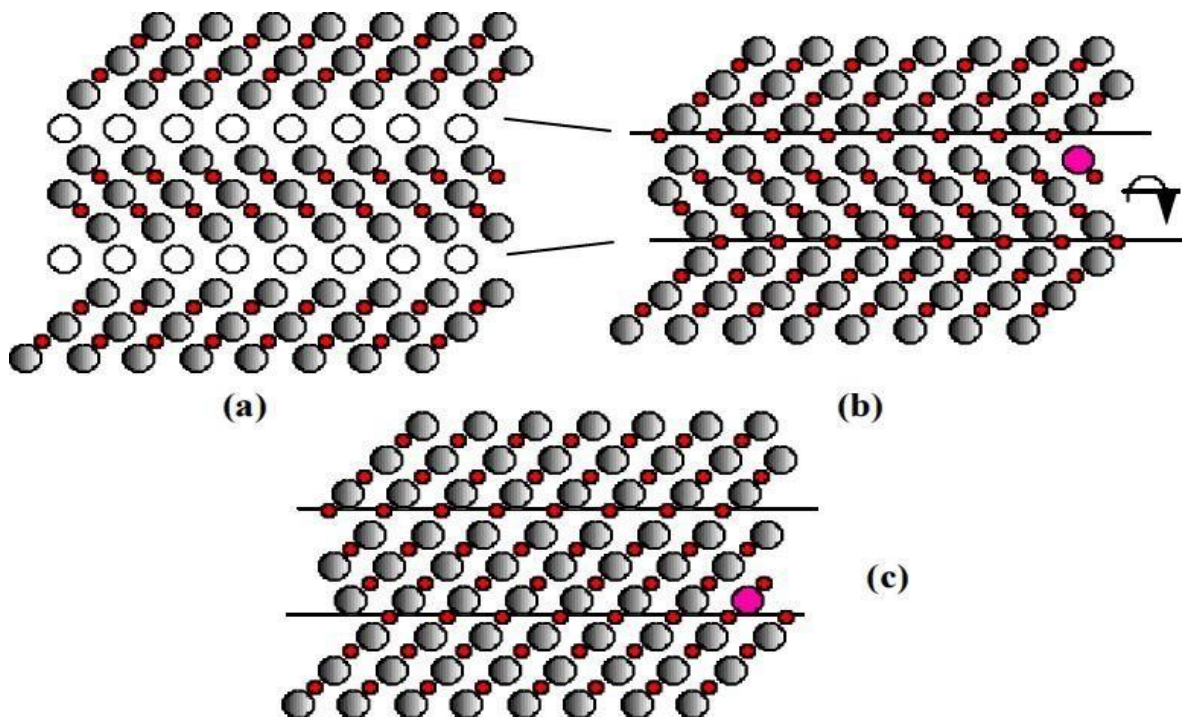


**Figure 1.4.** Enchainements des plans pour les structures 211, 312 et 413 [8]



**Figure 1.5.** Image METHR de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> montrant l'aspect nano lamellaires des phases MAX [8].

Sur beaucoup de points il existe une ressemblance étroite, tant du point de vue structural que des propriétés, entre la phase  $M_{n+1}AX_n$  et le composé binaire stoechiométrique  $MX$ . Barsoum [9] a démontré la transformation du  $Ti_3SiC_2$  en  $TiC$  par un processus comprenant trois étapes représentées schématiquement sur la Figure 1.6 pour un composé  $M_3AX_2$ , le remplacement des atomes A par X figure 1.6 (a) résulte en une structure maclée tous les trois plans M où les plans précédemment occupés par les atomes de A sont maintenant des plans miroir. On supprime ensuite le maillage entre unités  $M_3X_2$  adjacentes par une rotation autour d'un axe perpendiculaire à l'axe c Figure.1.6 (b). On obtient ainsi un plan (110) de  $TiC$  Figure.1.6 (c). Dans le cas de  $Ti_3SiC_2$ , à cette transformation est associée une diminution de 15% en volume de la maille [10]. Cette transformation est l'un des modes préférentiels selon lequel  $Ti_3SiC_2$  réagit et se décompose.



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

### I.3- Structure électronique des phases MAX :

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

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

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

#### I.4 Microstructure des phases MAX

La structure générale d'une céramique peut être composée de grains d'une même phase, ou de phases différentes, séparés par des joints de grains. Des défauts, liés aux procédés d'élaboration, peuvent également être présents et fragiliser la structure. Ces défauts sont soit des porosités résiduelles après frittage, soit des microfissures apparaissant aux joints de grains lors du refroidissement.

El-Raghy et al ont étudié les structures finales obtenues lors de la synthèse du  $Ti_3SiC_2$  par pressage isostatique à chaud. Ils ont obtenu trois types de microstructures différents en faisant varier la température et le temps de maintien :

- ❖ Une microstructure à grains fins notée **FG**.
- ❖ Une microstructure à gros grains notée **GG**.
- ❖ Une microstructure intermédiaire avec de gros grains dans une matrice de grains fins [11]

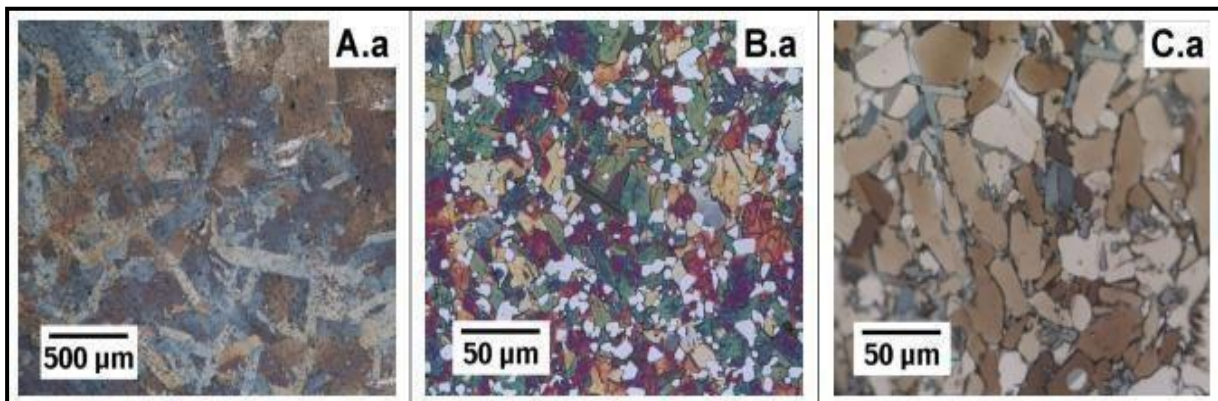


Figure 1.7 les différents types de microstructures

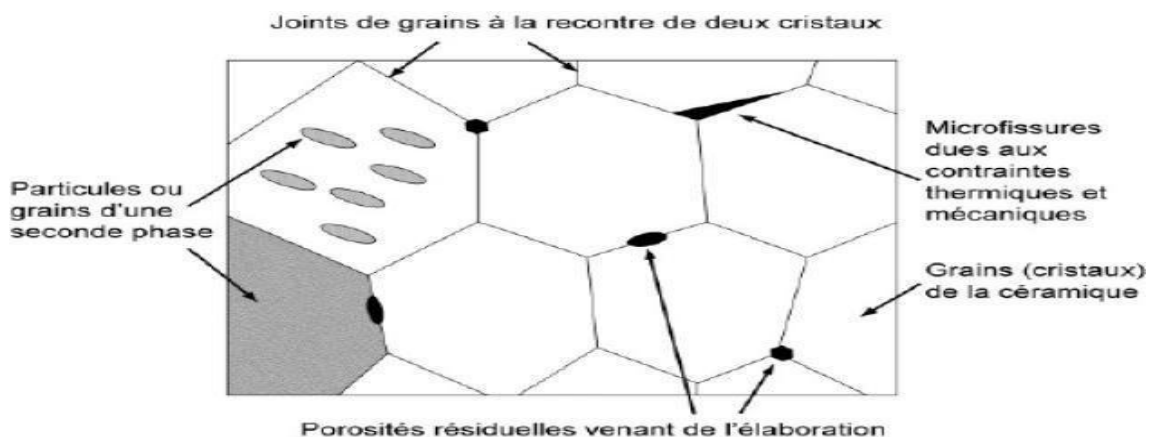


Figure 1.8 Structure générale d'une céramique polycristalline

## I.5- Les propriétés des phases MAX

### I.5.1- Propriétés physiques :

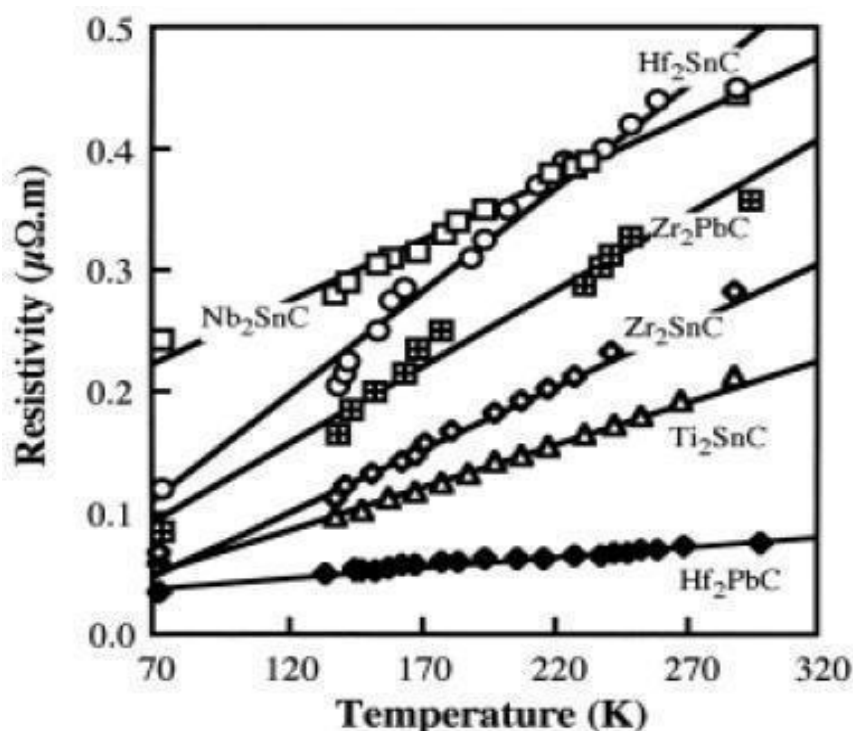
La particularité des phases MAX réside dans leurs propriétés exceptionnelles, qui peuvent être résumées comme la combinaison des propriétés des métaux avec ceux des céramiques.

### I.5.2- Propriétés électriques

Les phases MAX sont de bons conducteurs électriques : Leurs conductivités électriques se situent dans la gamme entre  $0.37 \cdot 10^6 (\Omega \cdot m)^{-1}$  et  $14.3 \cdot 10^6 (\Omega \cdot m)^{-1}$  correspondant des valeurs de résistivité entre  $0.07 \cdot 10^6 (\Omega \cdot m)$  et  $2.7 \cdot 10^6 (\Omega \cdot m)$  ce qui les place dans le domaine de la conduction métallique, comme dans le cas des métaux, leur conductivité augmente linéairement avec la diminution de la température et les résistivités décroissent linéairement lorsque la température décroît [12] (voir la figure 1.9) et leur comportement peut être décrit par la relation :

$$\rho(T) = \rho_{300} [1 + \alpha (T - 300)] \quad \text{pour } T > 100\text{K}$$

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



**Figure 1.9 :** résistivité électrique de quelques phases MAX en fonction de la température.[13]

Les résistivités des quelques phases MAX sont représentées en fonction de la température, elles sont indiquées que la conductivité électrique de Hf<sub>2</sub>SnC s'étende au minimum  $2.2 \cdot 10^6 (\Omega m)^{-1}$  et celle de Hf<sub>2</sub>PbC s'étende au maximum  $13.4 \cdot 10^6 (\Omega m)^{-1}$  et les autres tombant dans l'intervalle de  $2.2 \cdot 10^6 (\Omega m)^{-1}$  jusqu'à  $13.4 \cdot 10^6 (\Omega m)^{-1}$ : Ainsi, on constate que électriquement, les phases MAX partagent presque les mêmes avantages que l'élément binaire MX correspondant (Voir le tableau (I.1)). On peut noter aussi que la conductivité de Hf<sub>2</sub>PbC est comparable à celle de l'aluminium ( $\sigma_{Hf_2PbC} = 1/3 \sigma_{Al}$ ) Et sensiblement plus haut que le Pb et Sn (voir le tableau (I.1)).

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

**Tableau I.1:** La résistivité et la conductivité électrique de quelques composés binaires et ternaires [13].

### I.5.3- Propriétés mécanique

Les propriétés mécaniques des céramiques dépendent des matières premières employées et des méthodes de fabrications qui fixent les microstructures finales et déterminent la répartition des différentes phases en présence, puisque les phases MAX sont considérés comme des céramiques alors elles sont dépend de la taille des grains, le sujet des phases MAX est nouveau, alors la majorité des études a été effectuée sur le composé Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

### I.5.4- Propriétés thermique

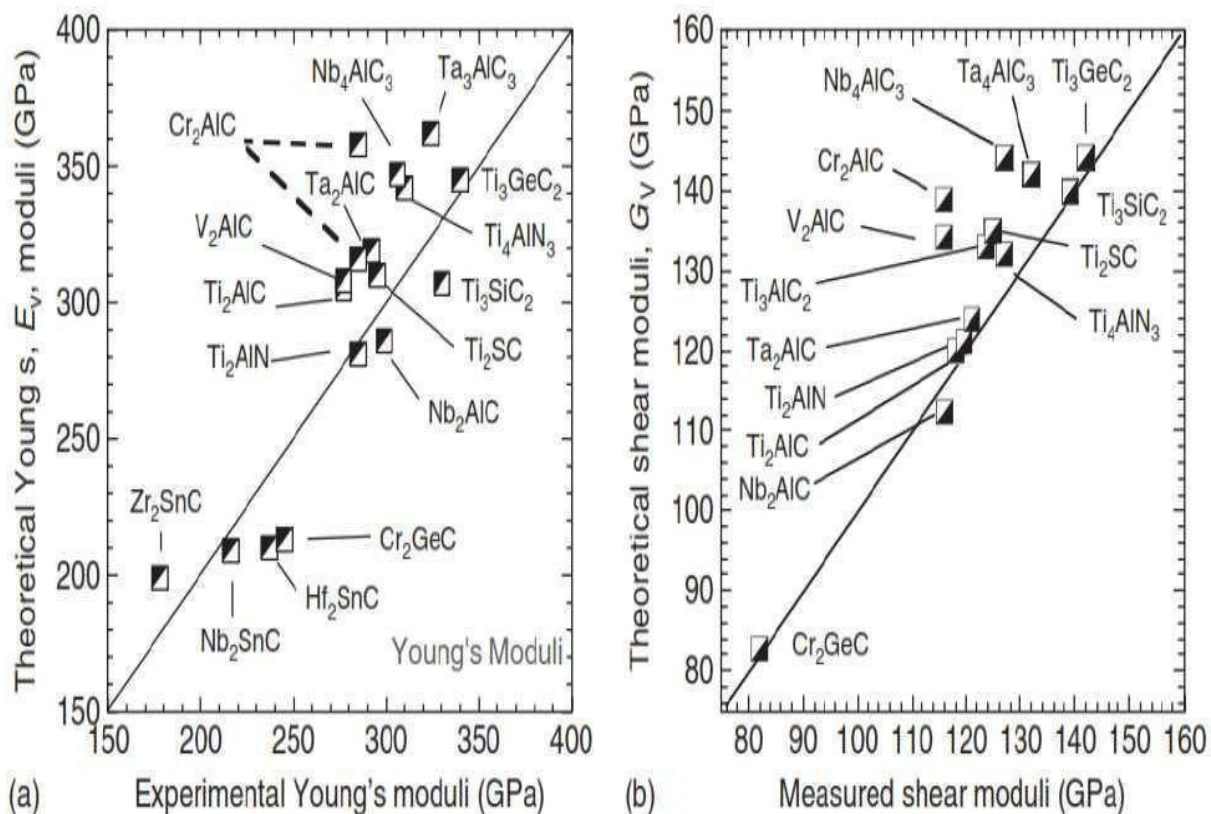
Les phases MAX sont des matériaux réfractaires ils ne fondent pas mais se décomposent ce qui les rend donc des candidats pour les applications à haute température, cependant avant de les mettre dans les applications à haute température il est important de comprendre les propriétés thermiques et leur comportement à haute température [14].

Les phases MAX possède une excellente conductivité thermique, leur conductivité thermique  $k$  se situe autour de  $30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , cette valeur est comparable à celle du nitrure de silicium ( $k_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) ou de l'alumine ( $k_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 32 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). [15]

### I.5.5- Propriétés élastiques

Le module d'Young d'une céramique est généralement plus fort que celui d'un métal (entre 250 et 500GPa pour la plupart des céramiques techniques) du fait de la grande rigidité des liaisons mises en jeu. Les phases MAX ne font pas exception à cette règle, ils sont très rigides, avec des valeurs de module de Young et de cisaillement se situant respectivement dans les gammes de 178 à 362 GPa et de 80 à 142 GPa à la température ambiante

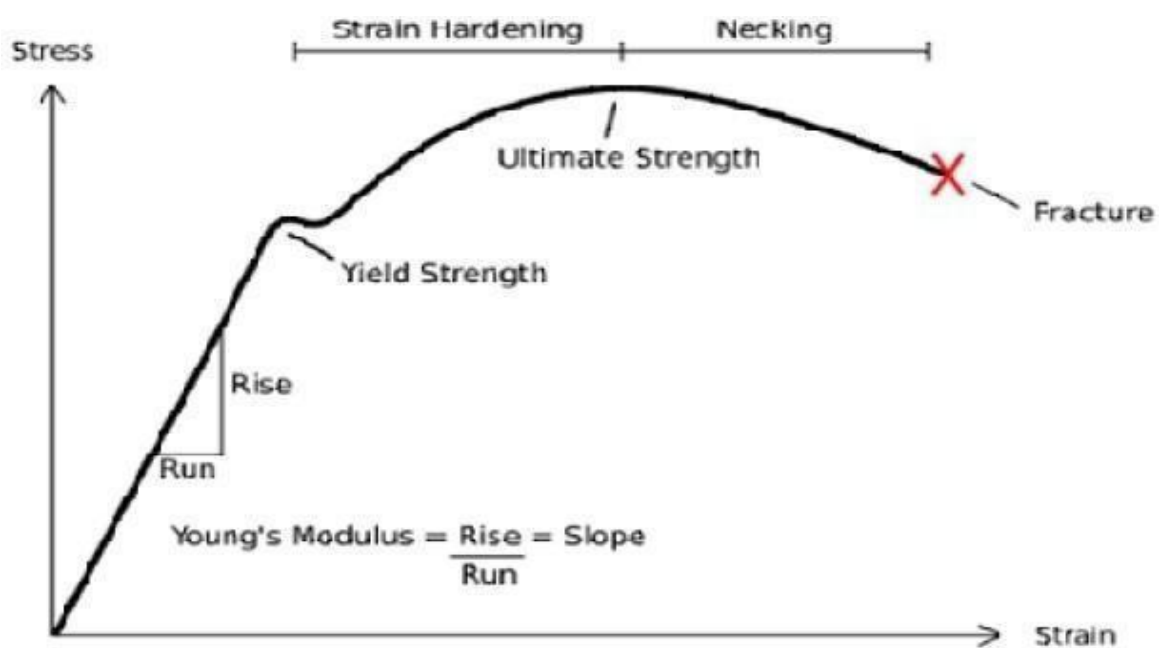
(Figure 1.10) [16].



**Figure 1.10 :** Les valeurs théoriques et expérimentales de (a) module de Young et (b) module de cisaillement des phases MAX [16].

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

**Tableau I.2 :** Densité, module de cisaillement (G), module d'Young (E) et le coefficient dePoisson de certaines phases MAX [14].



**Figure I.11:** Courbe contrainte-déformation typique d'un matériau ductile.

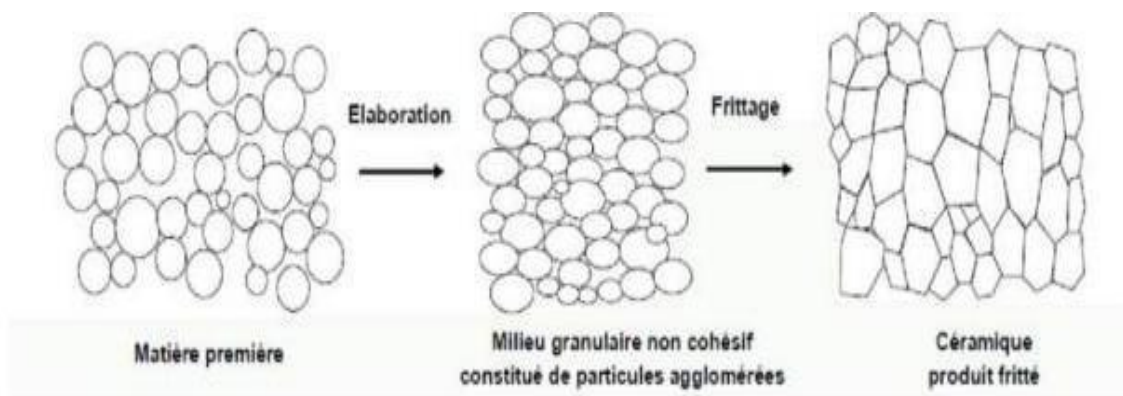


## I.6-Élaboration des phases MAX :

Différentes techniques de synthèse utilisées classiquement par les céramistes sont mises en œuvre pour fabriquer les phases MAX.

### I.6.1- Techniques d'élaboration :

Contrairement aux métaux et aux polymères qui peuvent être moulés, forgés ou usinés, les céramiques sont en général difficiles à mettre en forme, seul le verre peut être fondu, ayant une température de fusion relativement faible, les matériaux comme l'argile peuvent également être facilement travaillés après un ajout d'eau qui les rend malléables. Cependant, étant donné leur caractère réfractaire et leur grande fragilité, la plupart des céramiques techniques ne sont pas facilement mises en forme, cette technique est réalisée pour la synthèse des matériaux denses, basée sur le principe de frittage. Ce principe consiste en l'utilisation de poudres de base concassées, mélangées, puis pressées dans la forme désirée et cuites selon différents procédés jusqu'à obtenir la pièce finale, des techniques de projection peuvent également être utilisées pour obtenir des dépôts de ces matériaux, cette partie présente succinctement un certain nombre de ces procédés.[17.18]



Poudres ----->prétraitement -----> mise en forme -----> séchage-----> traitement  
thermique (frittage) -----> produit fini

**Figure I.12-** Représentation schématique du processus de frittage des céramiques.[19]

## I.6.2-Métallurgie des poudres:

Contrairement aux procédés de la métallurgie classique, qui font toujours intervenir la solidification d'un métal fondu, la métallurgie des poudres part d'une poudre métallique et utilise un procédé de consolidation appelé frittage.

Celui-ci peut être défini comme une réaction entre particules d'une masse de poudre qui entraîne la formation d'un solide continu cohérent.

La réalisation de multilatéraux par métallurgie des poudres a déjà été étudiée pour différentes géométries : Multicouche, bibague, matrice-inclusions, film sur substrat, composition à gradient...

D'autres études ont mis en évidence les difficultés de mise en œuvre de ce type de pièces, avec des biomatériaux:

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

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

- ❖ L'élaboration de poudres métalliques compressibles; les poudres peuvent être des métaux purs ou des alliages, elles peuvent être mélangées entre elles ou à d'autres poudres, des non-métaux ou des composés métalliques tels que les oxydes ou les carbures; le mélange comprend, en outre, une faible proportion d'une poudre d'un lubrifiant solide;
- ❖ La compression à froid de la poudre dans des outillages qui donne une pièce agglomérée, manipulable, de forme et de dimensions précises; la pression uniaxiale est comprise entre 200 et 800MPa;
- ❖ Le frittage qui consiste à chauffer les comprimés à une température élevée mais nettement inférieure à la température de fusion du métal pur ou de l'alliage obtenu; une atmosphère contrôlée et réductrice est nécessaire dans la plupart des cas.

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

### I.6.3- Le frittage naturel :

➤ **Principe :** Le frittage n'est pas un phénomène encore bien connu. De nombreux articles de la littérature s'attachent à en améliorer la compréhension ainsi qu'à tenter de le simuler : l'enjeu pour les céramistes est de réussir à obtenir une densité égale à la valeur théorique pour la céramique, en apportant la plus faible quantité d'énergie possible. Le principe de frittage sans ajout de pression est appelé frittage naturel.

Il existe trois types de frittage :

- ❖ Le frittage en phase solide.
- ❖ Le frittage en phase liquide.
- ❖ Le frittage réactif.

Le principe du frittage est l'utilisation de l'énergie de surface disponible lorsque le matériau est sous forme de poudre afin d'obtenir une structure dense. Deux phénomènes entrent en compétition pour minimiser l'énergie du système en minimisant cette énergie de surface.

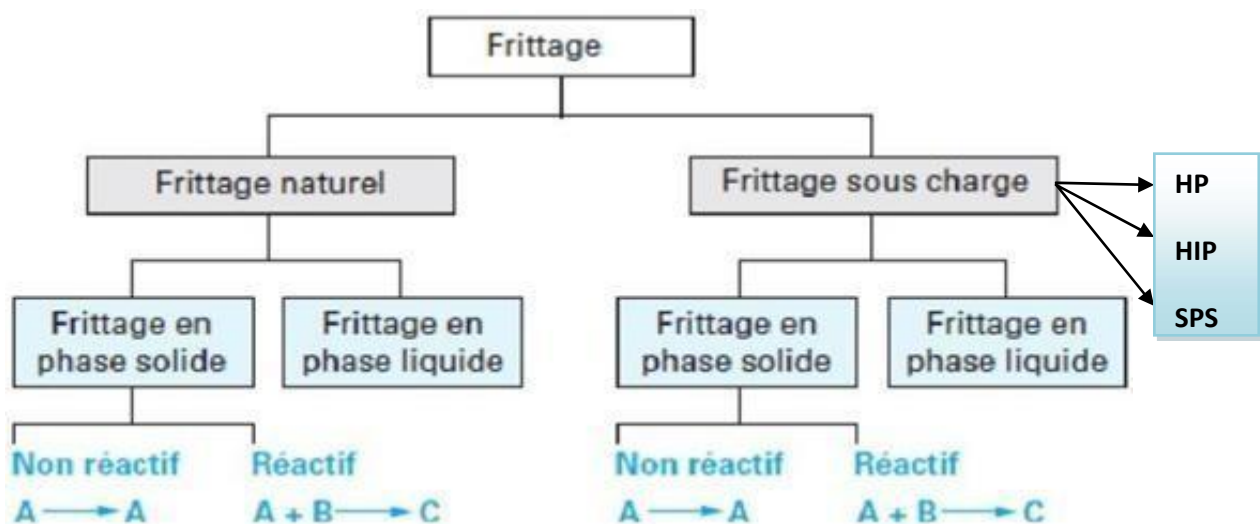
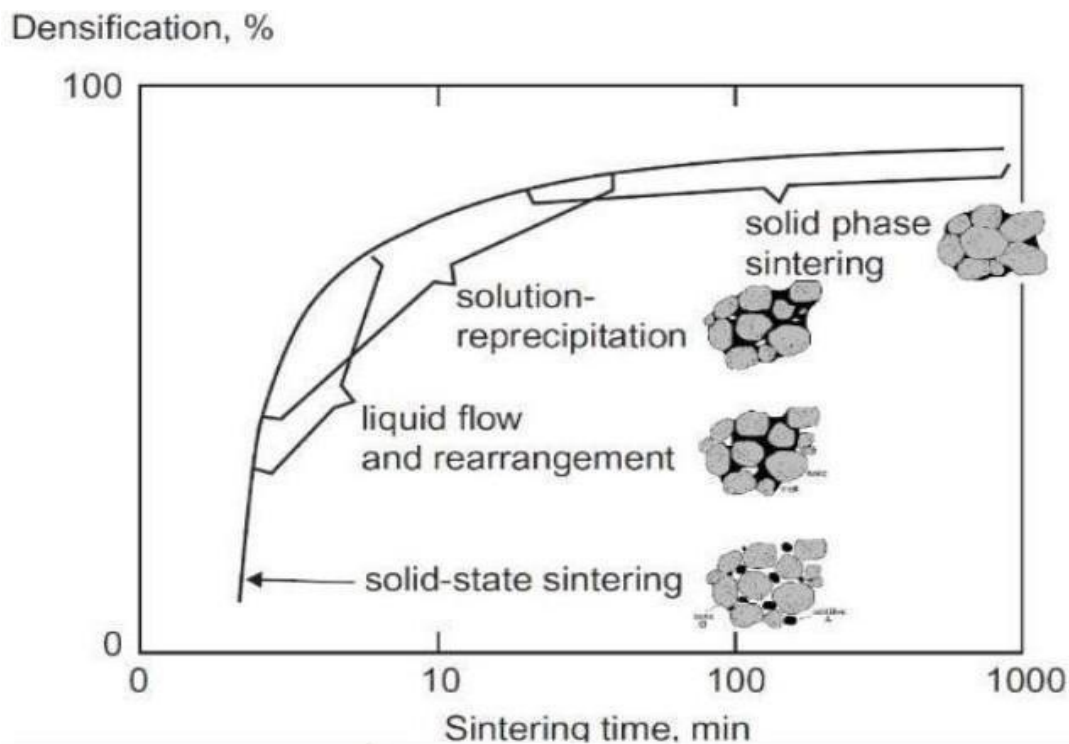


Figure I.13 : Les différents types du frittage.[20]

#### I.6.3.1- Le frittage en phase liquide:

Un liquide visqueux se forme, remplissant plus ou moins complètement les espaces poreux du compact initial, la densification se produit principalement par dissolution-précipitation du solide, ce qui permet un transport de matière rapide.

La densification durant le frittage en phase liquide connaît 3 étapes : un réarrangement, une dissolution-précipitation et enfin un grossissement de grains. (Figure I .14.)



**Figure.I.14** : Étapes du frittage en phase liquide.[21]

### **I.6.3.2-Frittage en phase solide:**

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

On peut, de façon ponctuelle, ajouter des additifs qui permettent, sans créer de phase liquide, d'accélérer la densification. Ce mode de frittage est particulièrement utilisé pour les céramiques techniques dont la pureté des joints de grains est importante pour les propriétés d'usage: thermomécaniques (outils de coupe, barrières thermiques, combustible nucléaire), électriques ou magnétiques (diélectriques, varistances, supraconducteurs), optiques, et Tous les constituants restent l'état solide tout au long du frittage, la densification passe par un changement de forme des grains, Le transport de matière se produisant principalement par diffusion aux joints de grains.

-La vitrification qui correspond à l'apparition d'une phase vitreuse importante lors du chauffage, la quantité est alors suffisante pour combler la porosité. Ce procédé est largement utilisé pour densifier les céramiques dites traditionnelles telles que les porcelaines...

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

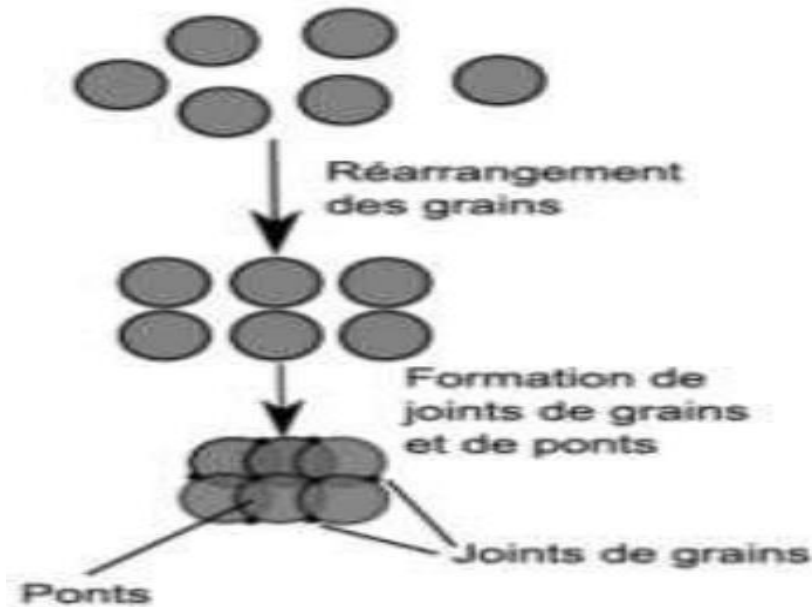


Figure I.15 : Principe du frittage en phase solide .[22]

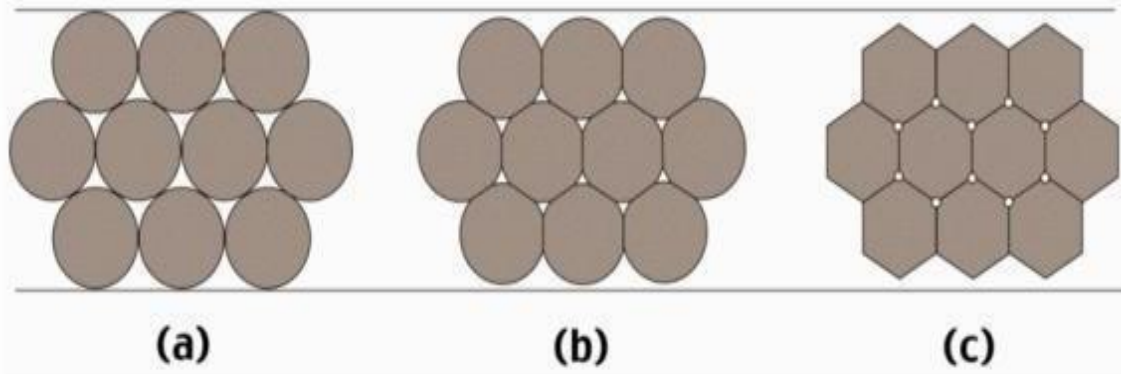


Figure I.16 : Le principe de frittage en phase solide.

### I.6.3.3-Frittage réactif:

Deux ou plusieurs constituants réagissent ensemble lors du frittage, la densification se faisant par précipitation du nouveau composé.

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

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

La maîtrise du procédé comme la température et le temps de maintien après compactage à froid est important. [23]

#### **I.6.4. Le frittage sous charge HP :**

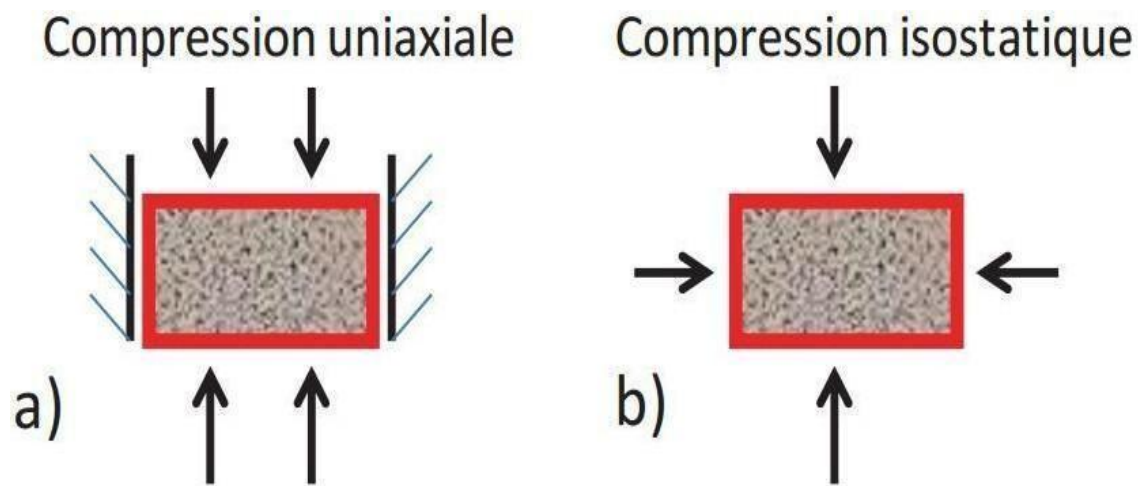
Lorsqu'en plus du cycle thermique, une pression extérieure est appliquée au matériau, on parle alors de frittage sous charge. Dans ce cas, les grains sont sollicités mécaniquement et par des phénomènes de diffusion ou de déformation plastique le taux de densification est fortement accéléré. Il existe deux grands modes de compression pour le frittage sous charge, la compression uni axiale en matrice où la pression est appliquée par deux pistons (**Figure; a**) dans un moule, dont le procédé compression uniaxiale à chaud ou "**Hot Pressing**" (**HP**) fait partie et la compression isostatique à chaud (CIC), qui fait intervenir un gaz à très haute pression pour appliquer une pression uniforme sur toutes les surfaces extérieures de l'échantillon à densifier (**Figure b** ). Pour des procédés tels que le **HP** ou le CIC, les cycles de frittage ne sont que de quelques heures .

##### **I.6.4.1- Compaction isostatique à chaud (CIC)**

##### **[ Hot isostatic Pressure (HIP) ] :**

La compaction isostatique à chaud (CIC) ou (HIP Hot Isostatic Pressure), est utilisée pour densifier et mettre en forme des poudres. On obtient alors des pièces massives de tailles et de formes plus ou moins complexes et dont la microstructure est uniforme et contrôlée. Concrètement, ce procédé consiste à soumettre une enveloppe ou capsule, préalablement remplie de poudre, à un traitement thermique.

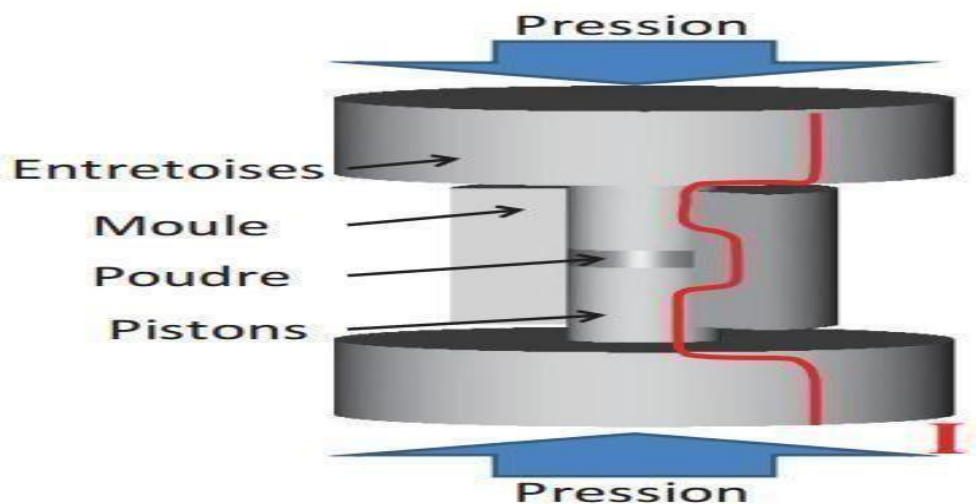
sous pression isostatique ; la pression peut atteindre 400 MPa et la température 2000°C. La pression est appliquée par l'intermédiaire d'un gaz inerte vis-à-vis du matériau de l'enceinte (argon ou azote). Sous l'action simultanée de la pression et de la température la poudre se densifie. Contrairement au frittage, le HIP permet une densification à plus basse température limitant ainsi le grossissement de grain.



**Figure I.17:** Principe de : a) frittage sous charge (HP)-- b) compaction isostatique à chaud (HIP).

### I.6.5. Le frittage Spark plasma sintering (SPS):

Le procédé Spark plasma sintering (SPS, Figure) utilise conjointement les principes du "hot pressing" (HP) et du frittage résistif. Dans ce procédé, le chauffage n'est pas extérieur comme dans le "hot pressing", mais est généré par effet Joule sur l'ensemble moule pistons échantillon (Figure) (Orrù et al. 2009). En fonction de l'intensité du courant pulsé injecté, il est possible de faire des cycles thermiques très courts de l'ordre de quelques minutes. Par ailleurs, l'application simultanée de pressions pouvant aller jusqu'à 100MPa (outils en graphite) permet de diminuer les températures de frittage ce qui conjointement à des cycles thermiques courts permet de considérablement diminuer le phénomène de croissance granulaire et infinie, de conserver des tailles de grains nanométriques.[24.25]



**Figure I.18 :** Schéma générale de procédé SPS.

En fonction de la conductivité électrique de l'échantillon, la répartition du courant et de la température peut être très différente. En effet, un échantillon isolant électrique est principalement chauffé par les éléments extérieurs en contact, alors qu'un échantillon conducteur est chauffé à la fois de l'intérieur et de l'extérieur. La densification homogène de formes complexes présente également un grand défi qu'il s'agisse du procédé SPS ou HP étant donné la difficulté à densifier des zones d'une même pièce possédant des épaisseurs de compaction très différentes.

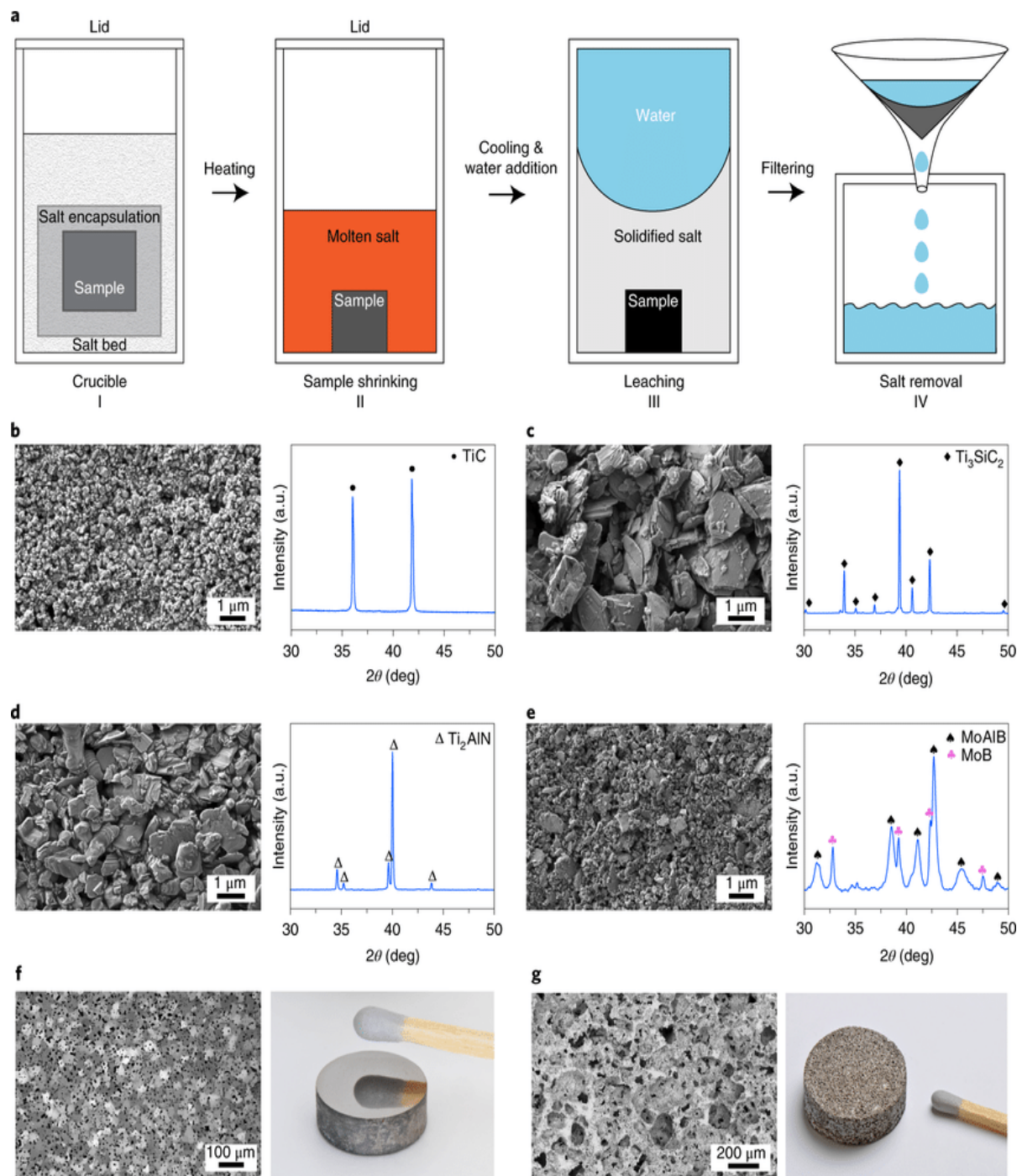
### **I.7.Synthèse par Sels en fusion ( Sans Utilisations D'argon ).**

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

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

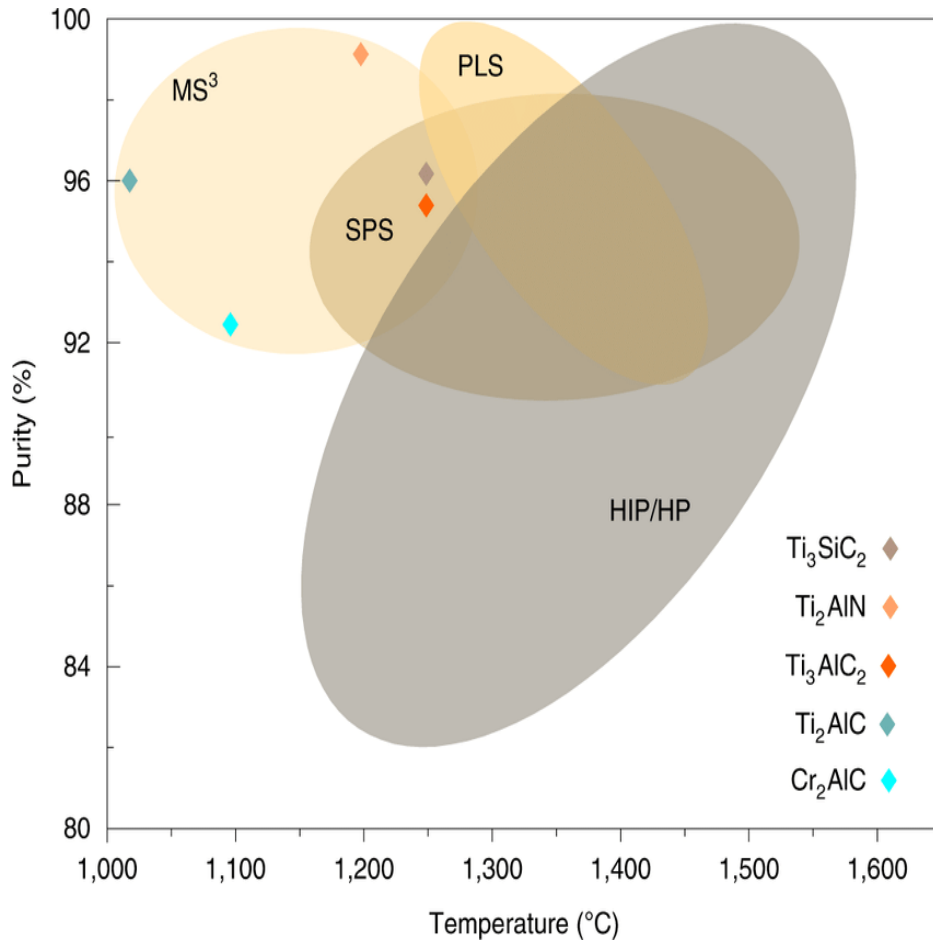
Encapsulation autour d'un spécimen avant de le placer dans un lit de sel KBr pour un chauffage supplémentaire. Le chauffage peut être divisé en deux étapes: pré-fusion du sel et post-fusion du sel. L'étanche au gaz l'encapsulation de sel protège l'échantillon de l'oxydation pendant le segment de pré-fusion, tandis que pendant la post-fusion, la protection contre l'oxydation est obtenue par l'immersion de l'échantillon dans sel fondu, et ainsi une barrière est formée entre l'air ambiant et l'échantillon. Après refroidissement, l'échantillon est récupéré en dissolvant le sel avec de l'eau. On obtient alors de la poudre libre en faisant bouillir les échantillons dans l'eau puis en les filtrant.[26]





**Figure I.19:** MS3 processus et les matériaux synthétisés/frittés. **a**, schéma pas à pas du MS3 traiter. **b–e**, Micrographie électronique à balayage (à gauche) et XRD motif (à droite) de TiC(**b**), Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (**c**), Ti<sub>2</sub>AlN (**d**) et MoAlB (**e**) synthétisés. **f,g**, Microstructure (à gauche) et photographie (à droite) de Ti dense fritté (note le reflet de l'allumette) (**f**) et du Ti poreux (**g**).

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



**Figure I. 20:** Régime température-pureté pour différentes phases synthétisées par les voies conventionnelles.

L'utilisation de sel fondu réduit encore la température de synthèse, entraînant des économies de coûts supplémentaires. Le fraisage de la phase MAX impose problèmes de sécurité en raison du processus de communion énergivore, ce qui peut entraîner un auto-allumage de la phase MAX. Le frittage de Ti dans l'air a été fait ici pour démontrer le fait que les métaux peuvent être frittés à l'air sans oxydation. Le coût du composant métallurgique des poudres provient principalement de son traitement thermique. MS<sup>3</sup> permet à la étape de traitement à haute température pour être moins cher, conduisant ainsi à la possibilité de fabriquer des composants plus économiques. [26]

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

des poudres est également évolutif industriellement en modifier le processus. MS<sup>3</sup> peut être considéré comme un élément environnemental processus convivial.

car les sels, lorsqu'ils sont utilisés dans la fenêtre de température appropriée, ne sont ni volatils ni nocifs. De plus, le recyclage des le sel est également possible, rendant le processus durable. Ces résultats montrer donc que MS<sup>3</sup> est une méthode prometteuse pour la synthèse de les poudres céramiques non oxydes et le frittage des métaux à l'air. [26]

### **I.8. L'état de L'art :**

#### **Premier article : Synthèse de la poudre de phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> MAX par une synthèse protégée par un sel fondu (MS<sub>3</sub>) méthode dans l'air (le date de publication Available online 10 May 2019)**

La poudre utiliser pour synthétiser la phase Max Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> carbure de silicium et de titane par un sel fondu. Le bromure de potassium (KBr) a été utilisé pour l'encapsulation étanche aux gaz du mélange réactionnel consolidé pour traitement ultérieur à haute température

Utiliser trois échantillons dans mélange Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> - Ti<sub>3</sub>Si<sub>1.1</sub>C<sub>2</sub> - Ti<sub>3</sub>Si<sub>1.2</sub>C<sub>2</sub> ) sur les températures différentes (températures de 1250, 1300 et 1350 °C )avec un temps de maintien de 1 h.

Une grande quantité a Si et Al ajoutée pour voir l'étendue de leur effet sur la vitesse de la réaction Alors que les compositions avec un excès d'Al ont été chauffées à 1250 °C pendant 1 h pour comprendre l'effet Al sur l'augmentation de la pureté de la phase La poudre obtenue après le processus MS<sub>3</sub> a été scannée dans un rayon X  $\theta$ -2 $\theta$ .

Lors de l'ajout Al sur la mélange en donné une haute pureté (96 % en poids) de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> à une température de synthèse de 1250 °C.

#### **Deuxième article : (Cr<sub>2/3</sub>Ti<sub>1/3</sub>)<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> et (Cr<sub>5/8</sub>Ti<sub>3/8</sub>)<sub>4</sub>AlC<sub>3</sub> : nouveaux composés en phase MAX dans le système Ti-Cr-Al-C**

Deux nouveaux composés MAX, (Cr<sub>2/3</sub>Ti<sub>1/3</sub>)<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> et (Cr<sub>5/8</sub>Ti<sub>3/8</sub>)<sub>4</sub>AlC<sub>3</sub>, ont été synthétisés avec succès par pressage à chaud poudres à 1500°C pendant 1 h sous 30 MPa dans un courant d'argon atmosphère. Leurs structures cristallines ont été identifiées et caractérisées par diffraction des rayons X et transmission électronique analyse microscopique. (Cr<sub>2/3</sub>Ti<sub>1/3</sub>)<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> et (Cr<sub>5/8</sub>Ti<sub>3/8</sub>)<sub>4</sub>AlC<sub>3</sub> ont les mêmes structures cristallines avec le bien caractérisé Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> et Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>, respectivement.

système. Leurs structures cristallines et leurs compositions chimiques ont été identifiés par une combinaison de XRD, TEM et EPMA une analyse. Les différents rapports M:M' dans divers M-M'-A-X systèmes impliquent la possibilité d'explorer davantage et d'adapter

les propriétés des phases MAX en synthétisant de nouvelles composés.

## Conclusion

- L'étude bibliographique sur les matériaux utilisés dans cette thèse à savoir les phases MAX, peut être résumée par les points suivants :
  - ❖ La structure cristalline des phases MAX est une structure dérivée de leurs carbure/nitride (MX) et Borure (MB), intercalés et nano laminés par une ou deux couches mono atomique de l'élément A
  - ❖ Elles sont de bons conducteurs électriques et thermiques et sont résistantes à la corrosion et à l'usure.
  - ❖ Les phases MAX sont généralement rigides, légères et plastiques à haute température. Elle spartagent leurs propriétés thermiques, élastiques, chimiques et électriques avec laphase MX correspondante
  - ❖ Les phases MAX possèdent aussi des propriétés mécaniques uniques : tolérantes à l'endommagement, résistantes aux chocs thermiques et usinables.
- En résumant l'étude faite sur les propriétés des phases MAX, le tableau suivant représente une combinaison exceptionnelle entre les propriétés des matériaux métalliques et les céramiques :

<b>PROPRIETES DESTERIAUX METALLIQUES</b>	<b>PROPRIETES DES CERAMIQUES</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>EXCELLENTS CONDUCTEURS ELECTRIQUES ET THERMIQUES.</b></li> <li>• <b>TENACITE ELEVEE.</b></li> <li>• <b>TRES RESISTANTS AUX CHOCSTHERMIQUES.</b></li> <li>• <b>REMARQUABLEMENT USINABLES.</b></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>RESISTANTS A L'OXYDATION,</b></li> <li>• <b>RESISTANT AUX ACIDES ET AUX BASES.</b></li> <li>• <b>REFRACTAIRE A HAUTE TEMPERATURE.</b></li> <li>• <b>CONSERVATION DES PROPRIETES MECANIQUES A HAUTE TEMPERATURE.</b></li> </ul>

**Tableau I.3** Comparaison entre les propriétés des métaux et de la céramique

**CHAPITRE II :**  
**Techniques**  
**expérimentales**

## Introduction :

Le but de notre travail est l'étude de l'élaboration d'une phase MAX  $Cr_2TiAlC_2$  par un compactage uni axiale à froid suivi par un traitement thermique, et pour identifier les phases obtenues après l'élaboration on a utilisé plusieurs techniques expérimentales

Selon l'objectif de cette étude nous nous sommes penchés sur une nouvelle technique expérimentale (**Méthode de sel fondu ( $Ms^3$ )**) que les chercheurs ont découverte en utilisant des sels nommé le Kbr(en l'an 2019, Dash et al. [61])et pour la première fois on va utiliser le sel **KCl**.

### II.1. Synthèse de la phase MAX $Cr_2TiAlC_2$

La technique du sel fondu est abondamment utilisée pour le frittage des phases MAX, la poudre initiale est constituée d'un mélange de poudres (TiC, Cr et C, Al).

L'élaboration des échantillons sera des poudres selon leur forme finale, la technique utilisée se fera dans un four à moufle dans une atmosphère sous air. Pour empêcher l'oxydation des poudres (produits initiaux), on va :

- -Synthétiser la phase MAX  $Cr_2TiAlC_2$  et  $Cr_2TiAl_{1.2}C_2$  par le **KCl** à différents Température au laboratoire LERTI Université de Bida 1 .
- -Synthétiser la phase MAX  $Cr_2TiSnAlC_2$  et  $Cr_2TiSn_{1.2}AlC_2$  par le **KCl** à différents Température au laboratoire LERTI Université de Bida 1 .

#### II.1.1 Poudres utilisées :

Le mélange de poudres utilisées pour la synthèse de la phase MAX  $Cr_2TiAlC_2$  sont lessivants : Carbure de Titane (Ti), Aluminium (Al) et Chrome (Cr) , Carbone (graphite) ( C) .

Elément	Taille de la poudre	Marque	pureté	Masse molaire (U)
TiC	325 mesh	BIOCHEM	99.5	59.877
Cr	400mesh	BIOCHEM	99.0%	51.9961
Al	25microns	PROLABO	99%	26.981539
C	2 microns	PROLABO	99.99%	12.01
Sn	325mesh	BIOCHEM	98.9%	118.71

**Tableau.II.1** : conditions tribologiques utilisés pour les deux systèmes composites.

Las figure suivantes montrent les poudres utilisées dans ce travail :

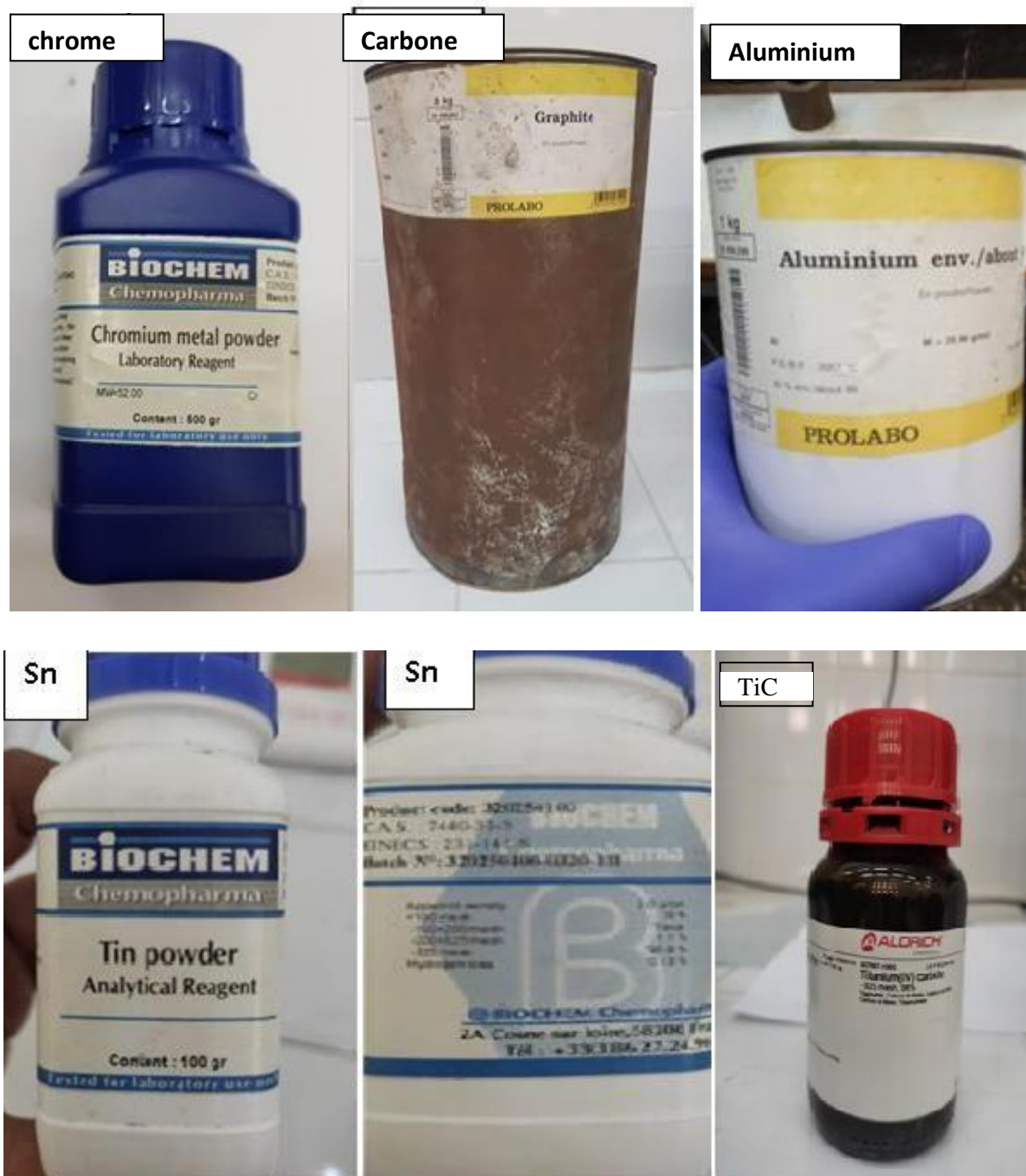
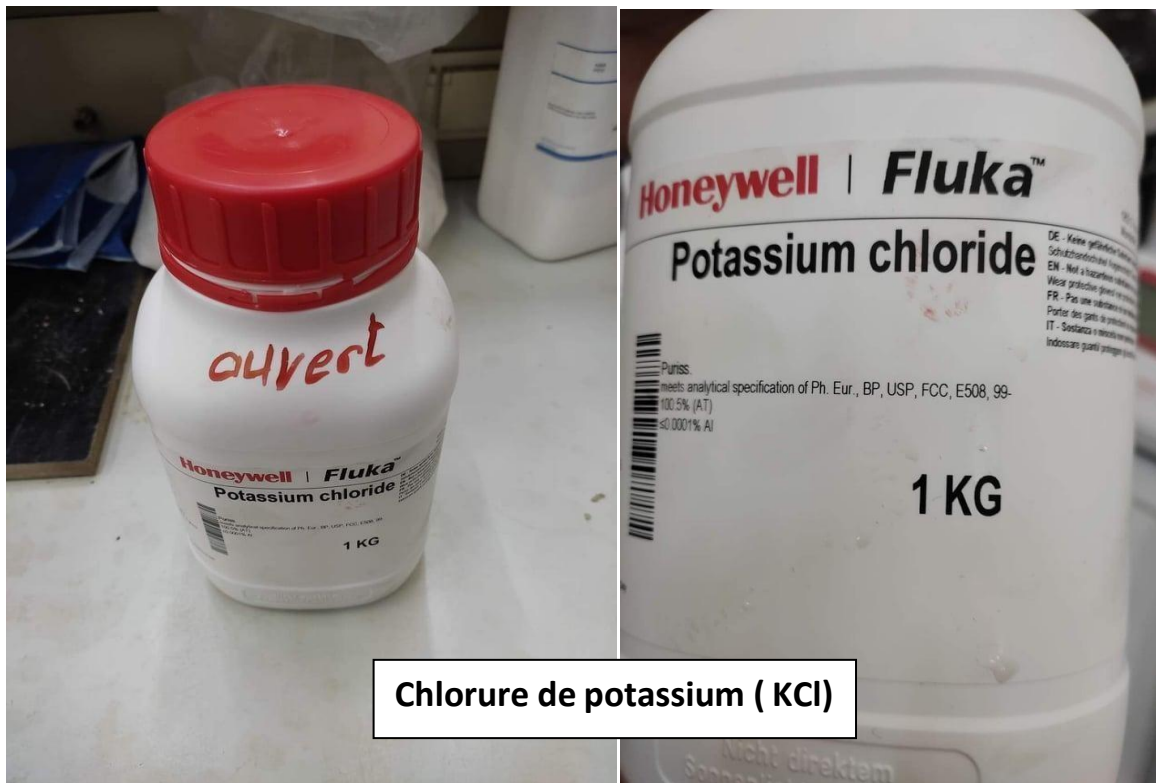


Figure.II. 1 : Poudres utilisées pour la synthèse du  $Cr_2TiAlC_2$



Chlorure de potassium ( KCl)

**Figure.II.2** : Le sel fondu utilisés pour la synthèse de phase (MAX)

### II.1.2 Pesage de la poudre :

Tout d'abord on a fait un mélange homogène de poudres pour 4 échantillons chaque échantillon 8g (gramme)

- **Première échantillon** : pour la phase  $Cr_2Ti AlC_2$  ( $n_{Cr} = 2 \text{ mol}$  ;  $n_{TiC} = 1 \text{ mol}$  ;  $n_{Al} = 1 \text{ mol}$  ;  $n_C = 1 \text{ mol}$  )
- **Deuxième échantillon** : pour la phase  $Cr_2Ti Al_{1.2} C_2$  ( $n_{Cr} = 2 \text{ mol}$  ;  $n_{TiC} = 1 \text{ mol}$  ;  $n_{Al} = 1.2 \text{ mol}$  ;  $n_C = 1 \text{ mol}$  )
- **Troisième échantillon** : pour la phase  $Cr_2 Ti Sn AlC_2$  ( $= 2 \text{ mol}$  ;  $n_{TiC} = 1 \text{ mol}$  ;  $n_{Al} = 1 \text{ mol}$  ;  $n_{Sn} = 1 \text{ mol}$  ;  $n_C = 1 \text{ mol}$  )

**Quatrième échantillon** : pour la phase  $Cr_2Ti Sn_{1.2}AlC_2$  ( $= 2 \text{ mol}$  ;  $n_{TiC} = 1 \text{ mol}$  ;  $n_{Al} = 1 \text{ mol}$  ;  $n_{Sn} = 1.2 \text{ mol}$  ;  $n_C = 1 \text{ mol}$  )



Mélange En gramme	Masse de Cr en g	Masse de TiC en g	Masse de Sn en g	Masse de Al en g	Masse de C en g
$Cr_2Ti AlC_2$	4.0972	2.2992	-	1.2433	0.4731
$Cr_2Ti Al_{1,2}C_2$	3.9932	1.8380	-	1.24	0.4611
$Cr_2 Ti Sn AlC_2$	2.5790	1.4849	2.9440	0.6691	0.2978
$Cr_2Ti Sn_{1,2}AlC_2$	2.4022	1.3831	3.2906	0.6232	0.2774

Tableau.II.2 :la masses des échantillons élaborés

➤ Méthode de calcul des masses pour chaque élément

$$\text{On a } \left\{ \begin{array}{l}
 \mathbf{n}_t = \frac{m_t}{M_t} \\
 \mathbf{M}_t = \sum_i^n \mathbf{M}_e / \mathbf{M}_e = \mathbf{M} \times \mathbf{n} \\
 \mathbf{m}_a = \mathbf{n}_t \times \mathbf{M}_e
 \end{array} \right.$$

$\mathbf{n}_t$  : la quantité de matière totale (molécule) . en ( **mol** )

$\mathbf{m}_t$  :la masse totale( molécule)en ( **g** )

$\mathbf{m}_a$  :la masse d'un atome (élément).en ( **g** )

$\mathbf{M}_t$  :la masse molaire totale (échantillon) en ( **U** )

$\mathbf{M}_e$  : la masse molaire d'un élément. en ( **U** )

$\mathbf{M}$  : la masse molaire. en ( **U** )

$\mathbf{n}$  :la nombre de stockschiométrie.

### Exemples :

Échantillon 1 :  $Cr_2TiAlC_2$

$$n_{Cr_2TiAlC_2} = \frac{m_{Cr_2TiAlC_2}}{M_{Cr_2TiAlC_2}}$$

$$M_{Cr_2TiAlC_2} = \sum_i^n M_e = 2 \times M_{Cr} + M_{Ti} + M_{Al} + M_C$$

$$M_{Cr_2TiAlC_2} = 2 \times 51.9961 + 59.877 + 26.9815 + 12.01$$

$$M_{Cr_2TiAlC_2} = 202.8605$$

$$\Rightarrow n_{Cr_2TiAlC_2} = \frac{8}{202.8605} = 0.0394$$

**Donc**

$$m_{Cr} = 51.9961 \times 2 \times 0.0394 = 4.0972 \text{ g}$$

$$m_{Ti} = 59.877 \times 0.0394 = 2.2992 \text{ g}$$

$$m_{Al} = 26.981539 \times 0.0394 = 1.2433 \text{ g}$$

$$m_C = 12.01 \times 1 \times 0.0394 = 0.4731 \text{ g}$$

#### **Remarque :**

Pour échantillons de 2, 3 et 4 même Méthode du calcul.

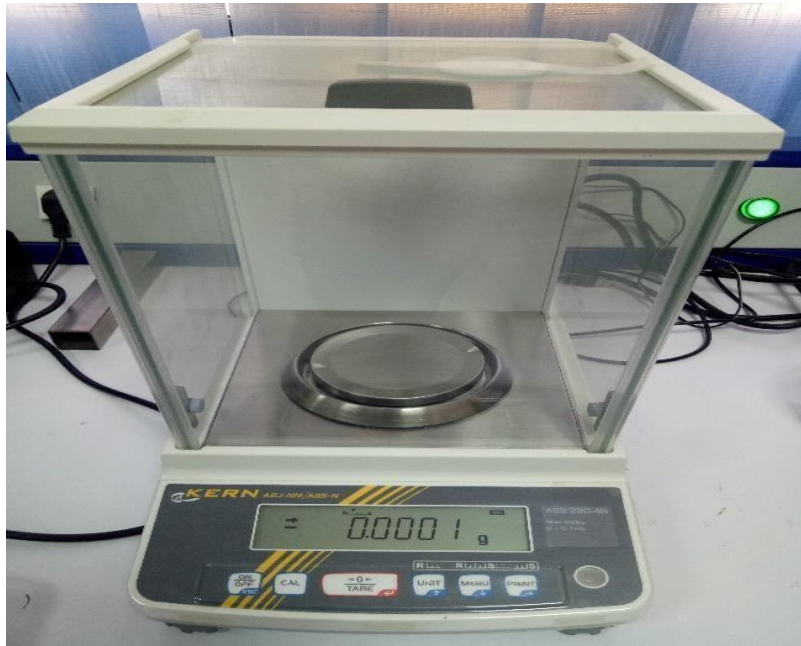
Pour la masse molaire éléments il y sur la **Tableau.II.1** : conditions tribologiques utilisés pour les deux systèmes composites.

On a fait la pesée des poudres à l'aide d'une balance de précision de 0.0001g (**Figure II.3**) au niveau du Laboratoire d'études et de recherche en technologie industrielle **LERTI** (Université de Blida1).

On ajoute une quantité de 8g une fois avec le **Kcl** .On obtient à la fin :

Deux mélange de  $Cr_2TiAlC_2$  et  $Cr_2TiAl_{1.2}C_2$  avec le Kcl .

Deux mélange de  $Cr_2TiSnAlC_2$  et  $Cr_2TiSn_{1.2}AlC_2$  avec le kcl



**Figure II.3:** balance analytique de précision ADAM

### **II.1.3 Broyage :**

On a fait le broyage de chaque mélange en utilisant un mortier en agate, puis on les remet dans des boîtes et on ajoute des billes pour avoir une bonne homogénéité des poudres en les agitant, les poudres ont été homogénéisées pendant une période de 72 h.



**Figure II.4:** poudre homogénéisée avec des billes.

#### II.1.4. Compactage à froid :

Après la pesée et le mélange de la poudre on la met dans un dispositif ( **Figure II.5**) afin de faire le compactage uni axiale à froid en utilisant une presse hydraulique de type SPECAC (Figure II.6), en appliquant une pression de 10 Tonnes pendant 15 secondes.



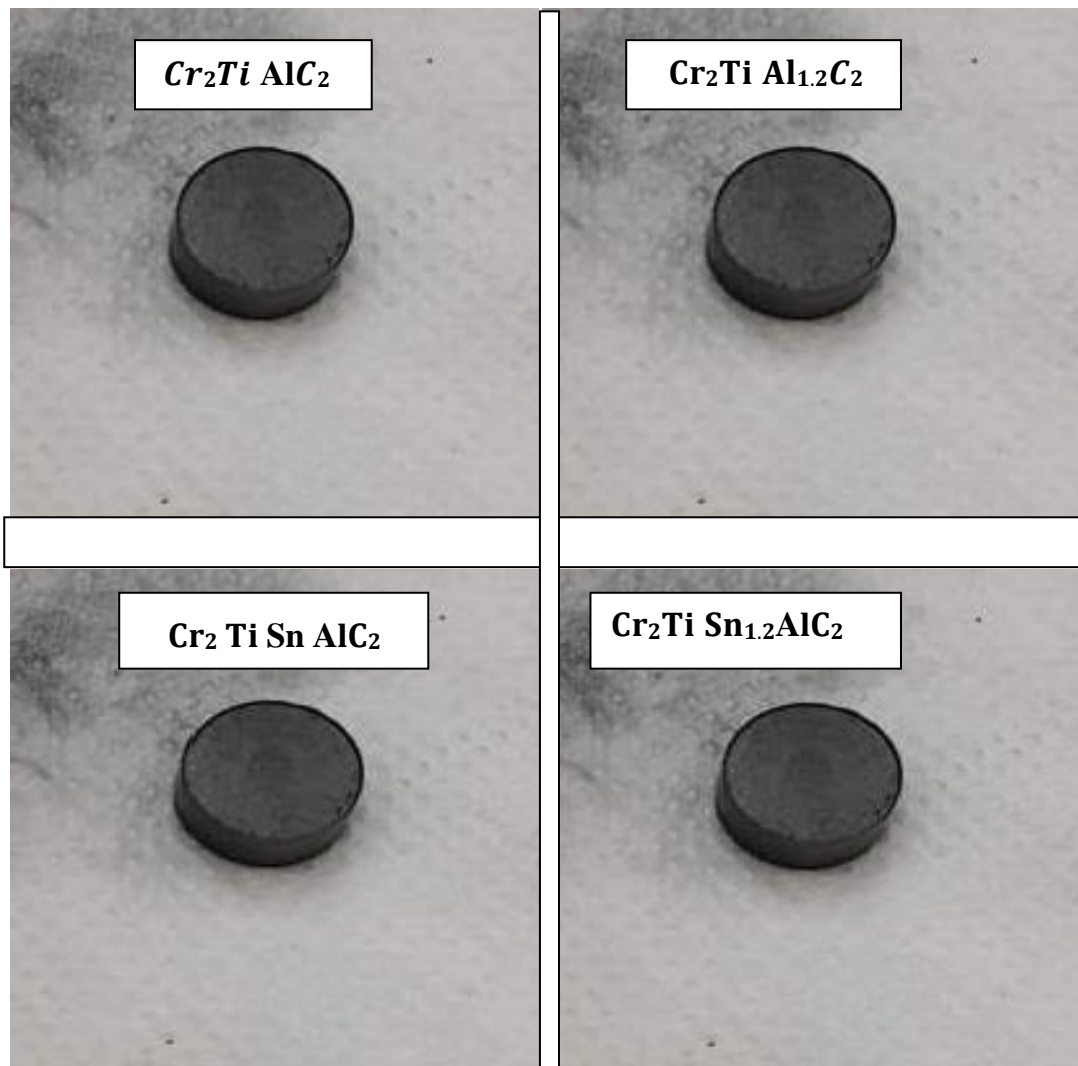
**Figure II.5:** Dispositif de compactage des poudres.

Cette opération a été effectuée au sein de Laboratoire d'études et de recherche en technologie industrielle LERTI niveau du (Université de Blida1).



**Figure II.6:** Pastilleuse de laboratoire SPECAC, capacité maximale 25 tonnes.

Après avoir mis la poudre dans le dispositif, la poudre a été compacté avec une pression de 9 tonnes.



**Figure II.7** Différentes pastilles obtenues après le compactage.

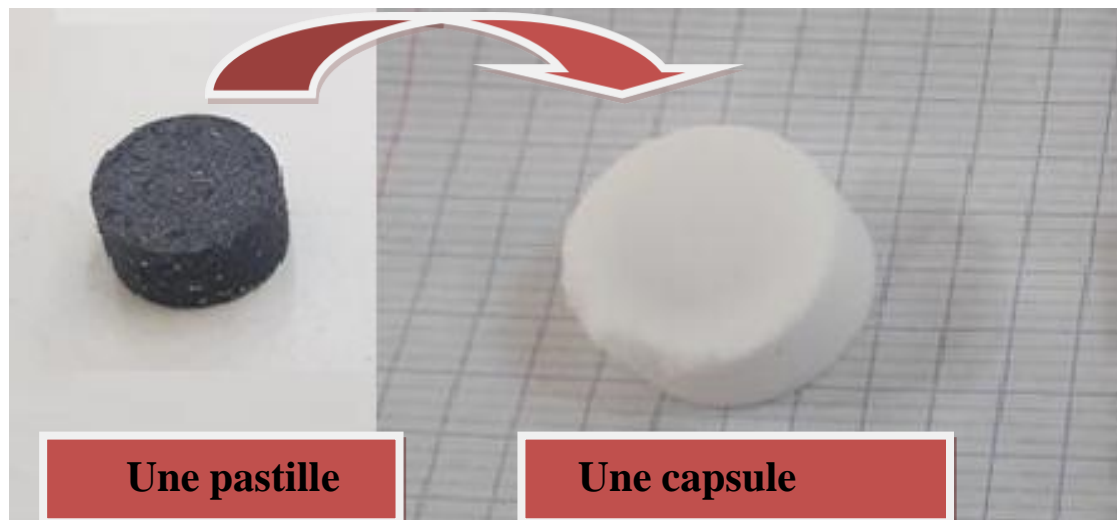
### **II.1.5. L'encapsulation :**

On met la poudre compacté dans le dispositif d'encapsulation avec les sels protecteurs utilisés (KCl ) ensuite on le pose dans la pastilleuse avec une pression de 5 tonnes comme montré dans la **Figure II.8**. Les pastilles des poudres destinées au frittage doivent être encapsulé et entouré par le KCl (**Chlorure de potassium**) de la manière suivante (**Figure II.8**):



**Figure II.8 :** Montre la pastille entourée par le sel KCl (**Chlorure de potassium** ).

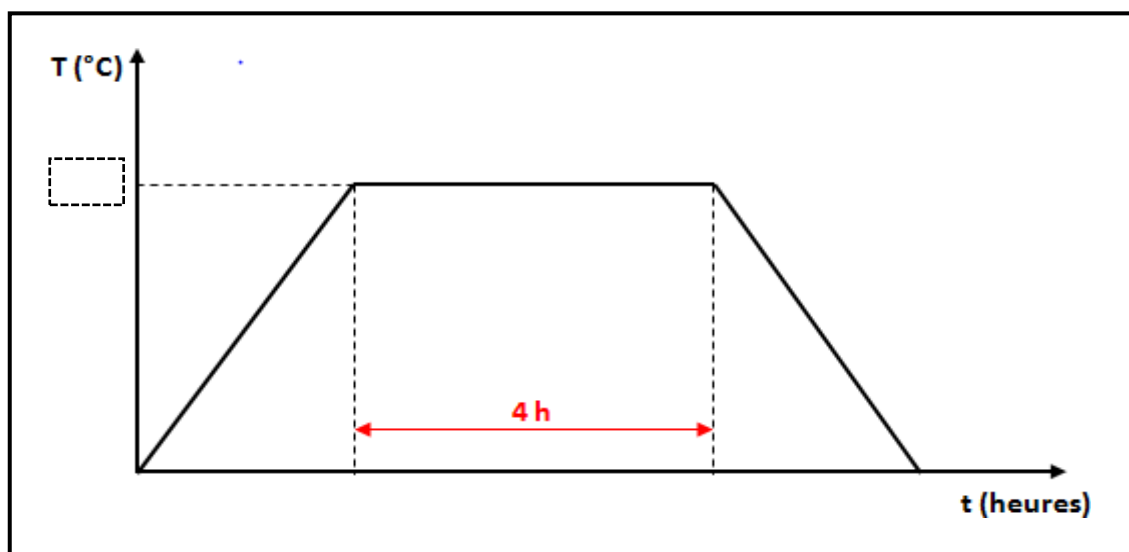
Une fois le compactage et l'encapsulation est terminé, les échantillons seront prêts à être mis dans le four. La figure suivante montre les pastilles (poudres réactif) après encapsulation par le KCl.



**Figure II.9 :** : une pastille encapsulée avec le KCl (**Chlorure de potassium** ).

### **II.1.6. Traitement thermique de frittage (four) :**

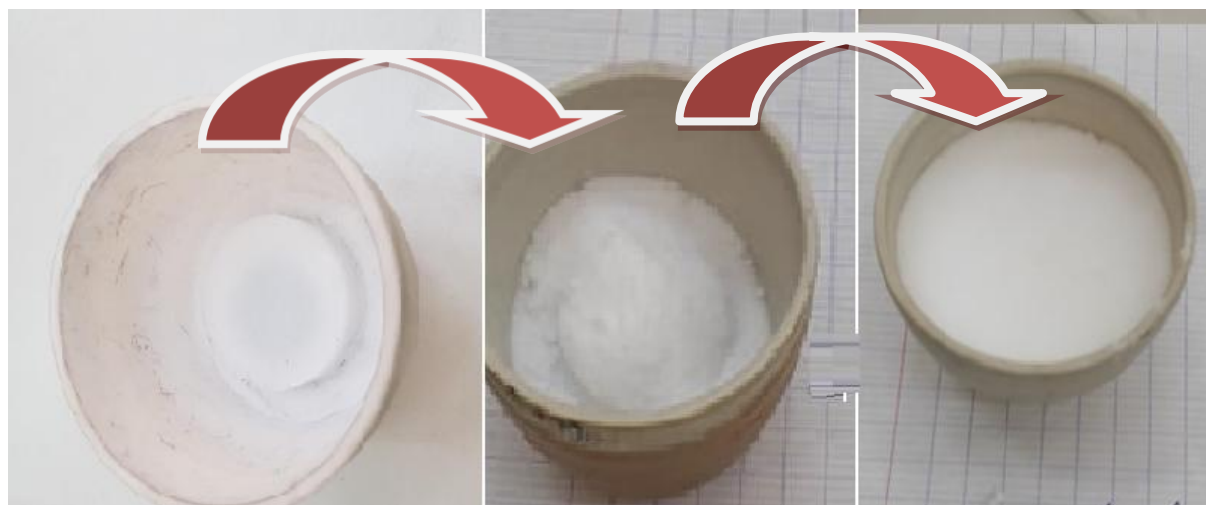
Le traitement thermique (frittage) a été réalisé sous atmosphère contrôlée (Argon) à l'intérieure d'un four de type TAP au sein de la société General Electrics.



**Figure II.10 :**Le cycle traitement thermique.

On immerge les capsules dans le KCl à l'intérieur des creusées pour assurer une bonne protection contre l'oxydation à haute température. Les creusets doivent être remplis entièrement par le KCl (en poudre) pour assurer la complète protection après que les sels deviennent liquides dans le four.

La figure suivante montre une capsule entourée par le KCl dans le creusé.



**Figure II.11:** une capsule entourée par le KCl.

L'élaboration des échantillons dans le four se répartissent en différentes températures pour savoir à quelle température on atteint la phase prévisible, le taux de chauffage pour chaque température est de  $5^{\circ}\text{C} \longrightarrow 1\text{min}$ .



**Figure II.12:** afficheur de réglage de la température de four

- ❖ A  $1000\text{ C}^\circ$  : le temps qui a été pour atteindre cette température été de 3h 20 min, ensuite un temps de maintien de 1h, après on a laissé les échantillons refroidir dans le four.
- ❖ A  $1050\text{ C}^\circ$  : le temps qui a été pour atteindre cette température été de 3h 30 min, ensuite un temps de maintien de 1h, après on a laissé les échantillons refroidir dans le four.
- ❖ A  $1150\text{ C}^\circ$  le temps qui a été pour atteindre cette température été de 3h 50 min, ensuite un temps de maintien de 1h, après on a laissé les échantillons refroidir dans le four

échantillons	$1000\text{ C}^\circ$	$1050\text{ C}^\circ$	$1150\text{ C}^\circ$
$\text{Cr}_2\text{Ti AlC}_2$	Oui	Non	Oui
$\text{Cr}_2\text{Ti Al}_{1.2}\text{C}_2$	Oui	Non	Oui
$\text{Cr}_2\text{Ti Sn AlC}_2$	Non	Oui	Non
$\text{Cr}_2\text{Ti Sn}_{1.2}\text{AlC}_2$	Non	Oui	Non

**Tableau.II.3:** les différentes températures utilisées sur les échantillons élaborés

- ❖ La figure suivante représente le four utilisé dans ces expériences, le four est un four à moufle (**NABERTHERM B180**).





**Figure II.13 :** un four à moufle (NABERTHERM B180).

### **II.1.7. Récupération des poudres :**

Pour récupérer les échantillons après refroidissement, les creusets seront immergés dans l'eau pour permettre que le sel se dissout. L'enlèvement du KCl est aidé aussi par le biais d'une spatule en INOX.

La figure suivante montre l'enlèvement du KCl après le refroidissement des échantillons



**Figure II. 14 :** l'enlèvement du KCl.

### II.1.8. Filtration et Rinçage:

Les poudres sont récupérées par le biais d'un dispositif de filtration comme démontré dans la figure suivante :



**Figure II. 15** : représente la filtration de la pour.

En bref, un papier filtre est mis dans un entonnoir Buchner couplé avec une fiole à vide, cette dernière est raccordé avec une pompe pour accélérer l'aspiration de l'eau.

Les poudres après récupération doivent être lavées (mises dans un Becher remplis d'eau distillé, et ensuite mis sous agitation (agitateur magnétique, **Figure II. 16** ), pendant 20 min). Cette étape a été reproduite deux fois, pour assurer le bon nettoyage des poudres des sels utilisés.



**Figure II. 16**: un agitateur magnétique

Une fois bien rincées, une dernière étape de filtration est nécessaire, ensuite les poudres sont séchées dans une étuve de marque MEMMERT, à une température de 75 °C pendant 24h.

Ensuite on les met dans des tubes pour les apporter en examinaisons Les photos suivantes montrent les échantillons élaborés :



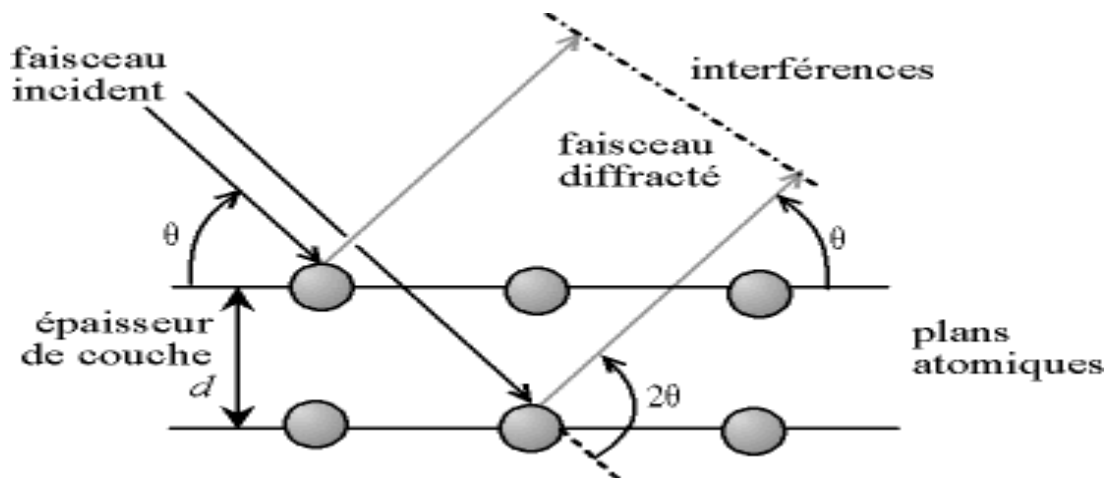
**Figure II. 17:** les échantillons filtrés dans l'étuve MEMMERT

## **II.2.Caractérisation Microstructurale.**

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

### **II.2.1-Diffraction des rayons X (DRX) et loi de Bragg :**

La diffraction des rayons X est un outil efficace pour étudier de façon non destructive la structure cristallographique des matériaux, de poudres, de monocristaux, voire de couches minces [27]. En envoyant des rayons X sur une cible, ces derniers sont diffusés par chacun des atomes de la cible **Figure II. 18** Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux : si les atomes sont ordonnés, alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions et destructives dans d'autres. Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction.

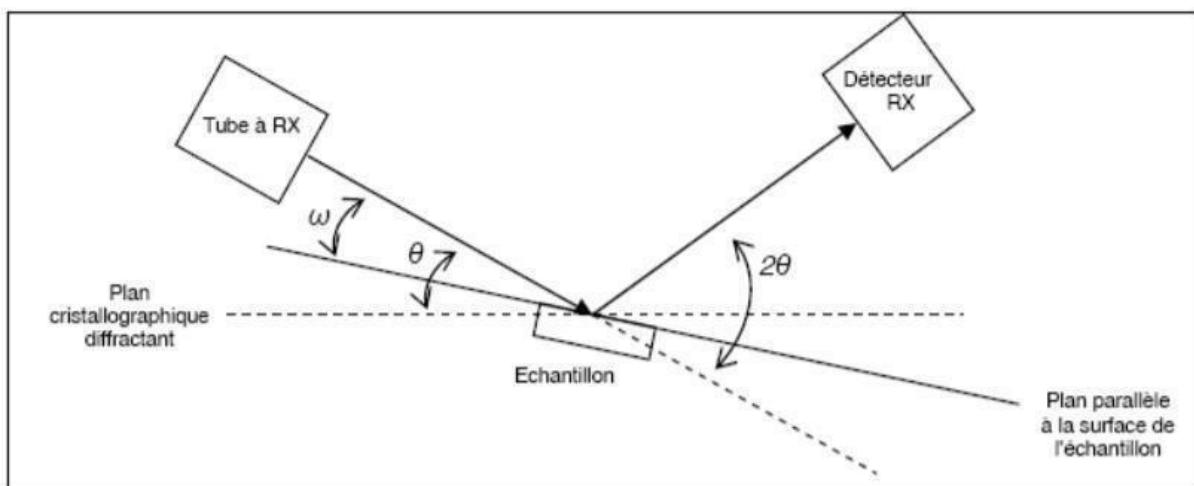


**Figure II. 18 :** Ces Phénomène de diffraction sur les atomes

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

Lorsqu'un faisceau de rayons x monochromateur est dirigé sur un matériau poly-cristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomique de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier (**Figure II. 19**).

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



**Figure II. 19 :** Schéma explicatif de la DRX présentant les différents angles pris en compte

[28]

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

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

On a :

- $\lambda$ : la longueur d'onde du rayonnement diffracté
- $n$  : indice de diffraction
- $d_{hkl}$  : La distance interarticulaire du plan cristallographique correspondant
- $\theta$ : angle qui est mesuré à partie de plan

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

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

Durant le travail réalisé en Algérie Les diffractogrammes sont enregistrés avec la radiation  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) sur un diffractomètre de type Bruker ADVANCE 8 (**Figure II. 20**) au centre. C.R.T.I Chéraga Le domaine angulaire de  $5^\circ$  à  $88^\circ$  est balayé pas de  $0,05^\circ$  et un temps de Comptage de 1s par pas.



**Figure II. 20** : Diffractomètre de type Bruker ADVANCE 8

**CHAPITRE III :**  
**PRÉSENTATION**  
**DE RÉSULTAT**  
**ET**  
**INTERPRÉTATI**

### III-1. Introduction :

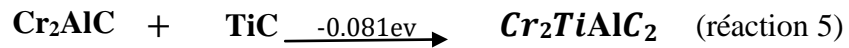
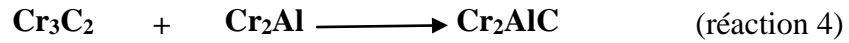
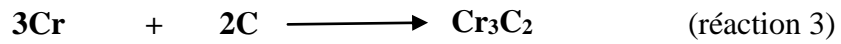
Ce chapitre portera les résultats expérimentaux, notre travail Qui consiste à Synthétiser par la méthode du sel fondu la phase MAX  $Cr_2TiAlC_2$  en utilisant le **KCl** pour différentes températures (1000°C ,1050°C et 1150°C) est analysé par DRX la poudre utilisée.

Pour notre synthèse on a utiliser des sel fondue comme des protecteurs pour atteindre notre objectif qui consiste à éviter le four sous gaz d'argon ,et baisser la température de la synthétisation des phase MAX et pour cela on choisit le **KCl**.

La synthétisation des poudres céramiques à composition contrôlée, morphologie, phase cristalline, Les sels fondus est une technique de synthèse à basse température et sans avoir besoin d'utiliser un four sous gaz d'argon, et des poudres très cristallines peuvent être obtenues grâce à la bonne activité des matières premières dans la solution de sel fondu.

### III.2. Analyse par diffraction des rayons X da la poudre $Cr_2TiAlC_2$ et $Cr_2TiAl_{1.2}C_2$ avec **KCl** à Températures 1000°C.

Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu mélange du la phase MAX  $Cr_2TiAlC_2$  avec (T=1000°C, t=3h20min) avec l'utilisation du KCl comme réactive et protecteur contre l'oxydation, est présenté dans la **FigureIII.1**. Le Dépouillement des phases obtenues a été fait par le logiciel **X pert High Score**, a révélé l'existence de la phaseprévisible  $Cr_2AlC$  à 1000°C avec des intermédiaires (**TiC;  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_3C_2$  et  $Cr_2Al$** ) Et on observe aussi l'existence du **KCl** due à la mauvaise filtration durant l'expérience. Lorsque la température a été augmentée jusqu'à 800°C aluminium a réagi avec du chrome pour former  $Cr_2Al$  (réaction 1), à 900°C chrome résiduel réagit avec le carbone pour former  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_3C_2$  (Réaction 2 et 3), à 1000°C été former la phase MAX  $Cr_2AlC$  (réaction 4).et le carbone de titan (TiC) n'est pas réagi avec phase  $Cr_2AlC$  pour former la phase ( $Cr_2TiAlC_2$ ), Pour l'interaction de ces deux éléments, une énergie de formation plus élevée ( $\Delta H_F \gg$ ) est nécessaire, qui est estimée à -0.081ev (réaction 5). (Annexe 4)



Pour deuxième mélange  $\text{Cr}_2\text{TiAl}_{1.2}\text{C}_2$  ajoutée une grande quantité a Al sur la mélange précédente ( $\text{Cr}_2\text{TiAlC}_2$ ) pour voir l'étendue de leur effet sur la vitesse de la réaction avec l'utilisation du KCl comme réactive et protecteur contre l'oxydation, est présenté dans la **FigureIII.2**. Le Dépouillement des phases obtenues a été fait par le logiciel **X pert High Score**, a révélé l'existence de la phase prévisible  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  à 1000°C avec des intermédiaires (**TiC; Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> et Cr<sub>2</sub>Al**) Et on observe aussi l'existence du **KCl** due à la mauvaise filtration durant l'expérience, et le carbone de titan (TiC) n'est pas réagi .



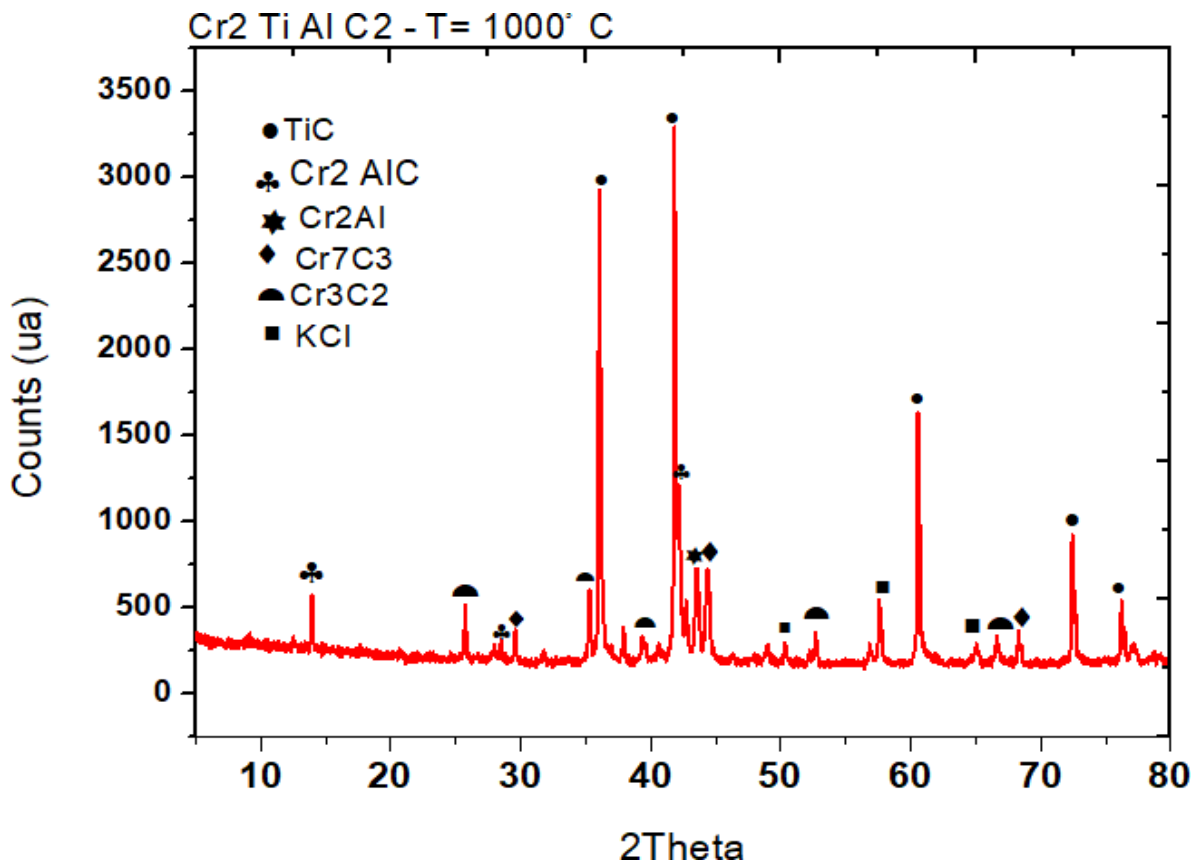


Figure III.1 : Diffractogramme de rayons X de  $Cr_2TiAlC_2$  à Températures 1000°C.

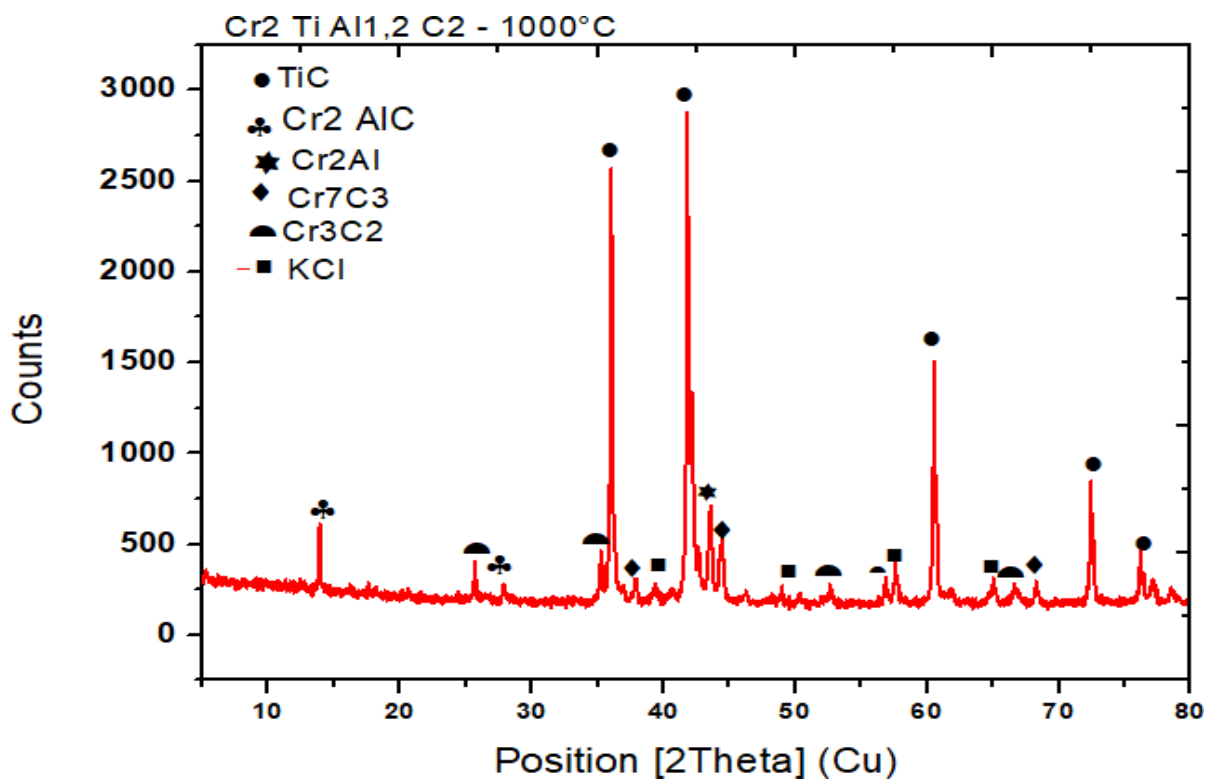
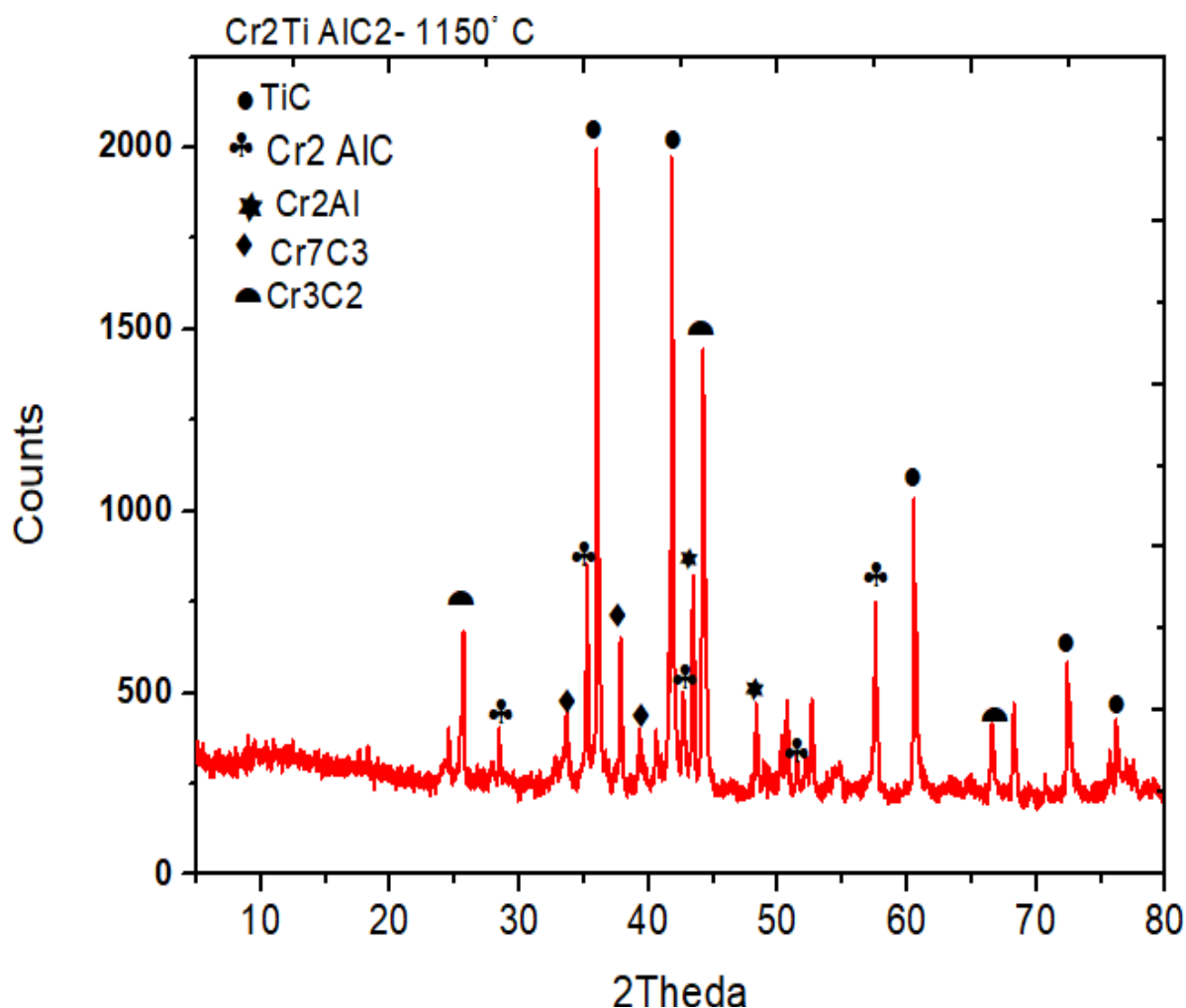


Figure III.2 : Diffractogramme de rayons X de  $Cr_2TiAl_{1,2}C_2$  à Températures 1000°C.

### III.3. Analyse par diffraction des rayons X de la poudre $Cr_2TiAlC_2$ avec KCl à Températures 1150°C.

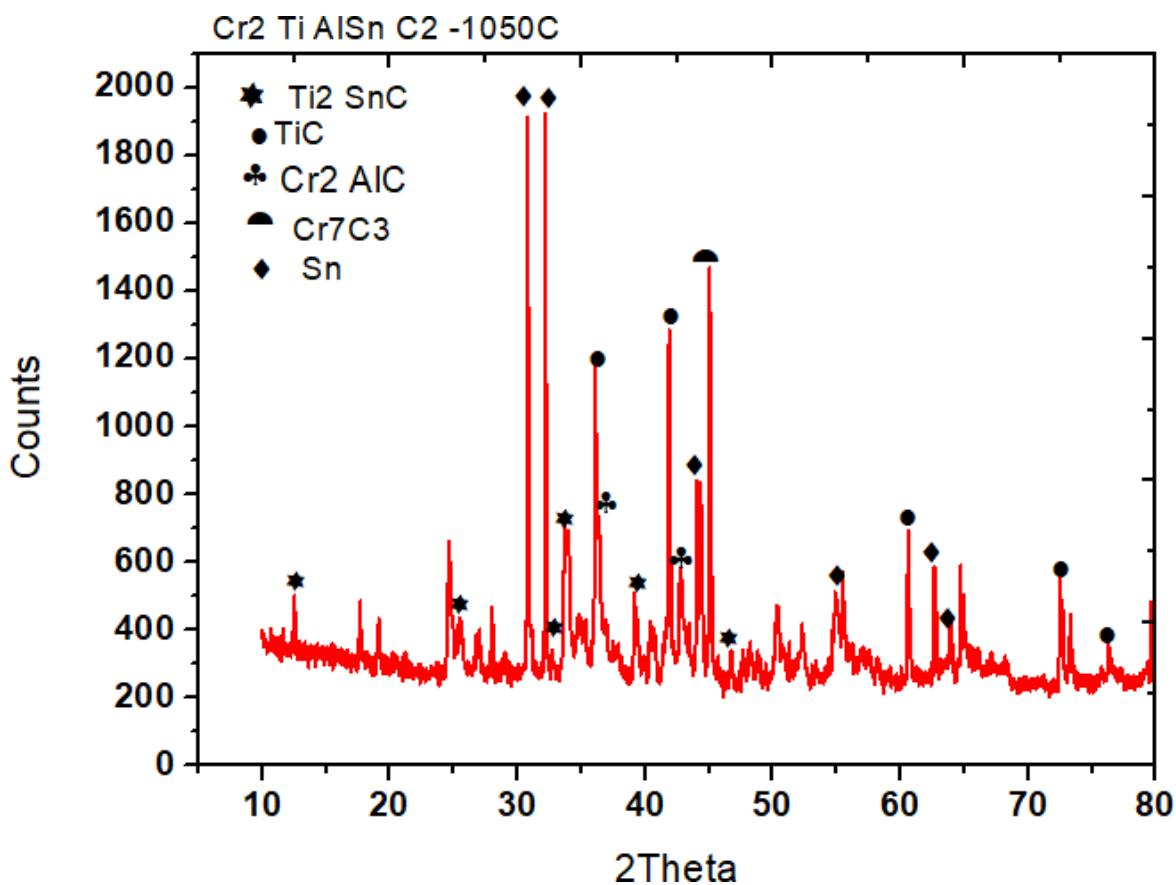
Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu mélange de la phase MAX  $Cr_2TiAlC_2$  pour ( $T=1150^\circ C$ ,  $t=3h50min$ ) avec l'utilisation du KCl comme réactive et protecteur contre l'oxydation, est présenté dans la **Figure III.3**. Le Dépouillement des phases obtenues a été fait par le logiciel **X pert High Score**, a révélé l'existence de la phase prévisible **TiC** et **Cr<sub>2</sub>AlC** à 1150°C avec des intermédiaires (**Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>**, **Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>** et **Cr<sub>2</sub>Al**).



**Figure III.3** : Diffractogramme de rayons X de  $Cr_2TiAl_{1.2}C_2$  à Températures 1150°C.

### III.4. Analyse par diffraction des rayons X de la poudre $Cr_2TiSnAlC_2$ et $Cr_2TiSn_{1.2}AlC_2$ avec KCl à Températures $1050^\circ C$ .

Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu après synthèse de la phase MAX  $Cr_2TiSnAlC_2$  ajoutée une quantité a **Sn** sur la mélange précédente ( $Cr_2TiAlC_2$ ) pour voir l'étendue de leur effet sur la vitesse de la réaction pour ( $T=1050^\circ C$ ,  $t=3h30min$ ) avec l'utilisation du KCl comme réactive et protecteur contre l'oxydation, est présenté dans la **FigureIII.4** et **FigureIII.5**. Le Dépouillement des phases obtenues a été fait par le logiciel **Xpert High Score**, a révélé l'existence de la phase prévisible  $Ti_2SnC_2$  et **Sn** à  $1150^\circ C$  avec des intermédiaires ( $Cr_2AlC$  ;  $Cr_7C_3$  et  $TiC$ ) .et le carbone de titan ( $TiC$ ) n'est pas réagi.



**FigureIII.4 :** Diffractogramme de rayons X de  $Cr_2TiSnAlC_2$  à Températures  $1050^\circ C$

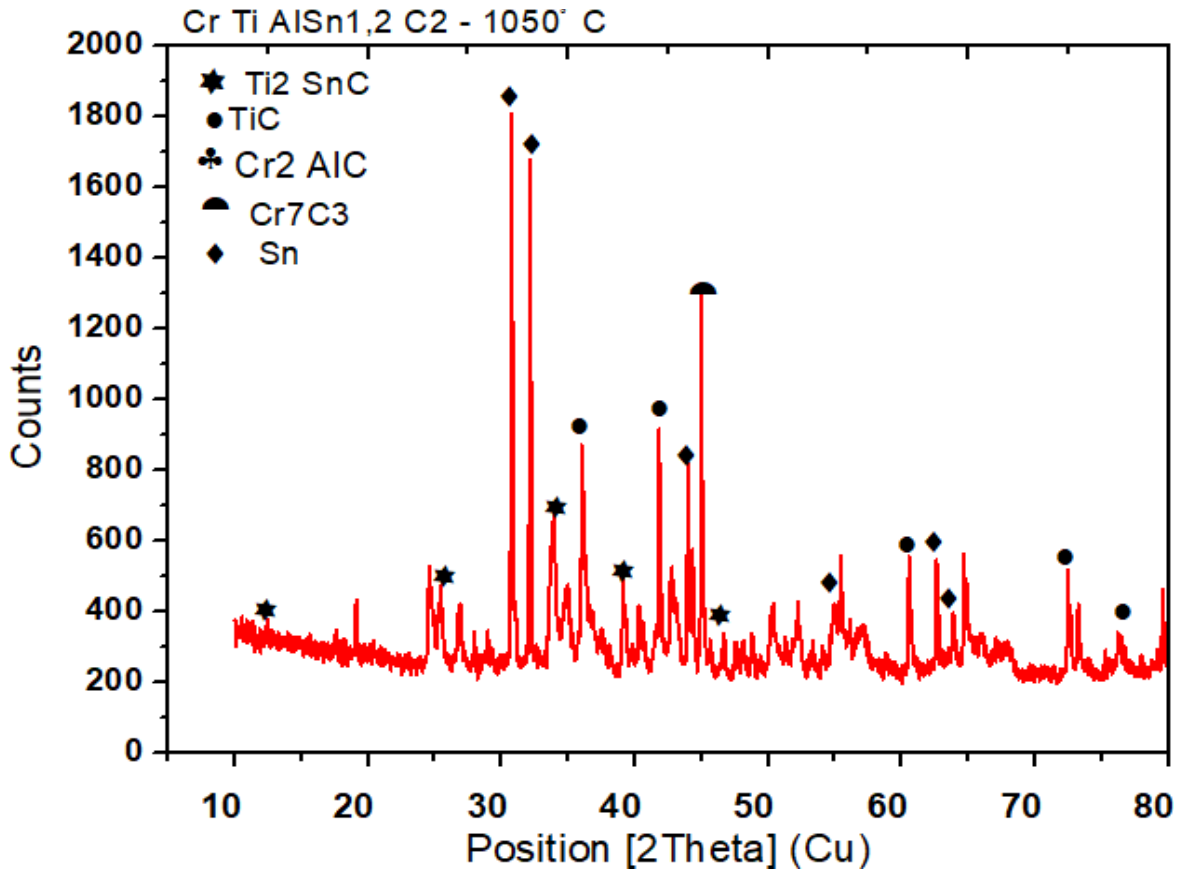


Figure III.5 : Diffractogramme de rayons X de  $Cr_2TiSn_{1.2}AlC_2$  à Températures 1050°C

### III.5. Conclusion générale :

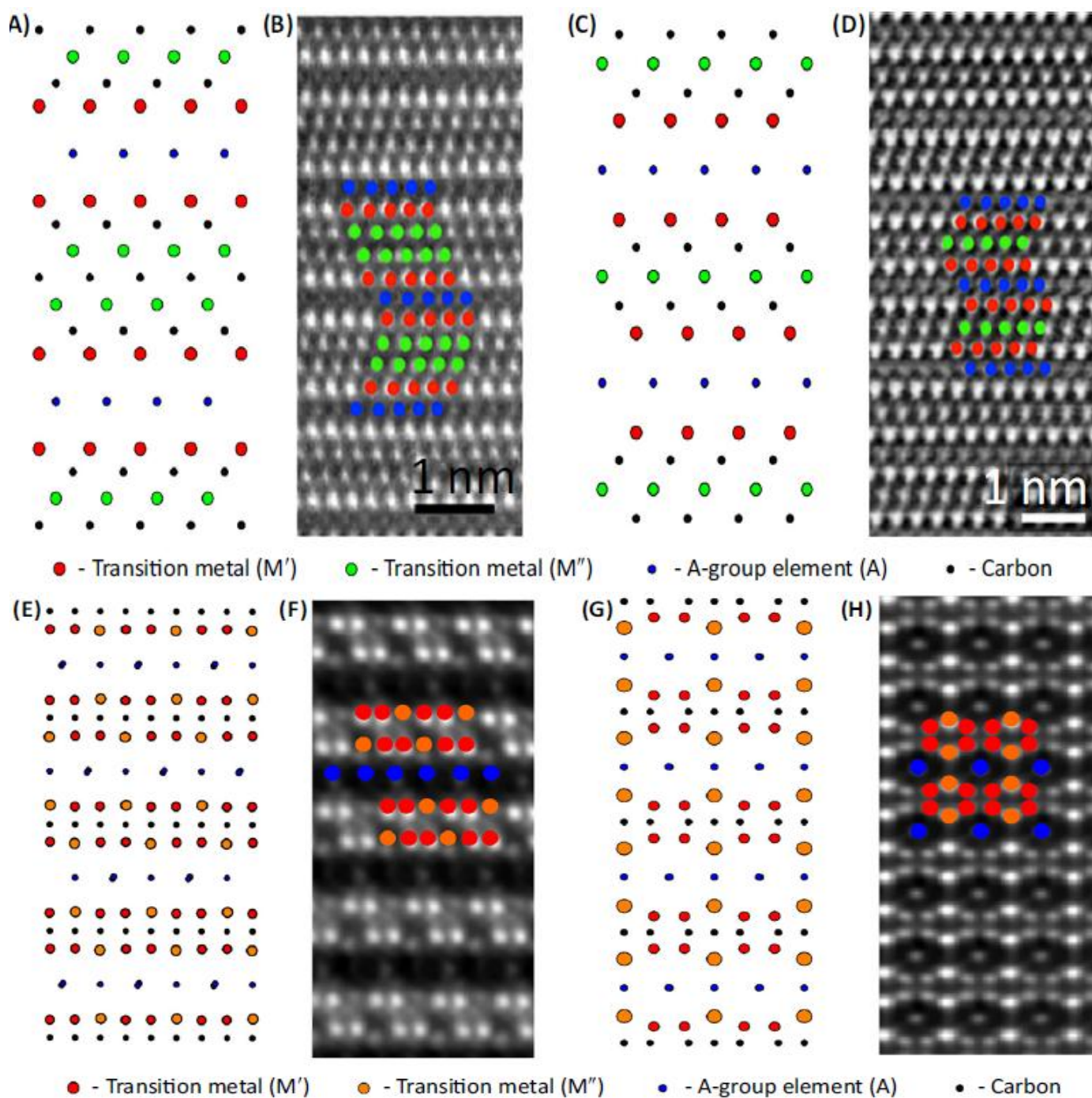
C'est du travail pour synthétiser par la méthode du sel fondu la phase MAX  $Cr_2TiAlC_2$

En utilisant le KCl pour différentes températures (1000°C, 1050°C et 1150°C), mais ne pouvons synthétiser cette phase.

Les plus importantes remarques dans ce travail, sont :

- Nous avons réussi à former la phase  $Cr_2AlC$  et  $Ti_2SnC_2$  à basse température que est 1000°C .
- Carbure de titane (TiC) n'est pas réagi avec  $Cr_2AlC$  pour former la phase  $Cr_2TiAlC_2$   
Peut-être que le problème est dans l'énergie de formation  $\Delta H_F$  .
- Dans ce travail, il à été possible d'expérimenter la poudre de titane pour (Ti) dans la mélange au lieu de nous utiliser carbure de titane (TiC) Car l'énergie de formation faible par rapport (TiC)  
 $2Cr + Ti + Al + C \xrightarrow{-2.31\text{eV}} Cr_2TiAlC_2$  , il vaut mieux augmenter la température, mais il n y pas moyens financiers
- Il pourrait remplacer le carbure de titane (TiC) par  $TiC_{0.6}$  .

# Annexe 1



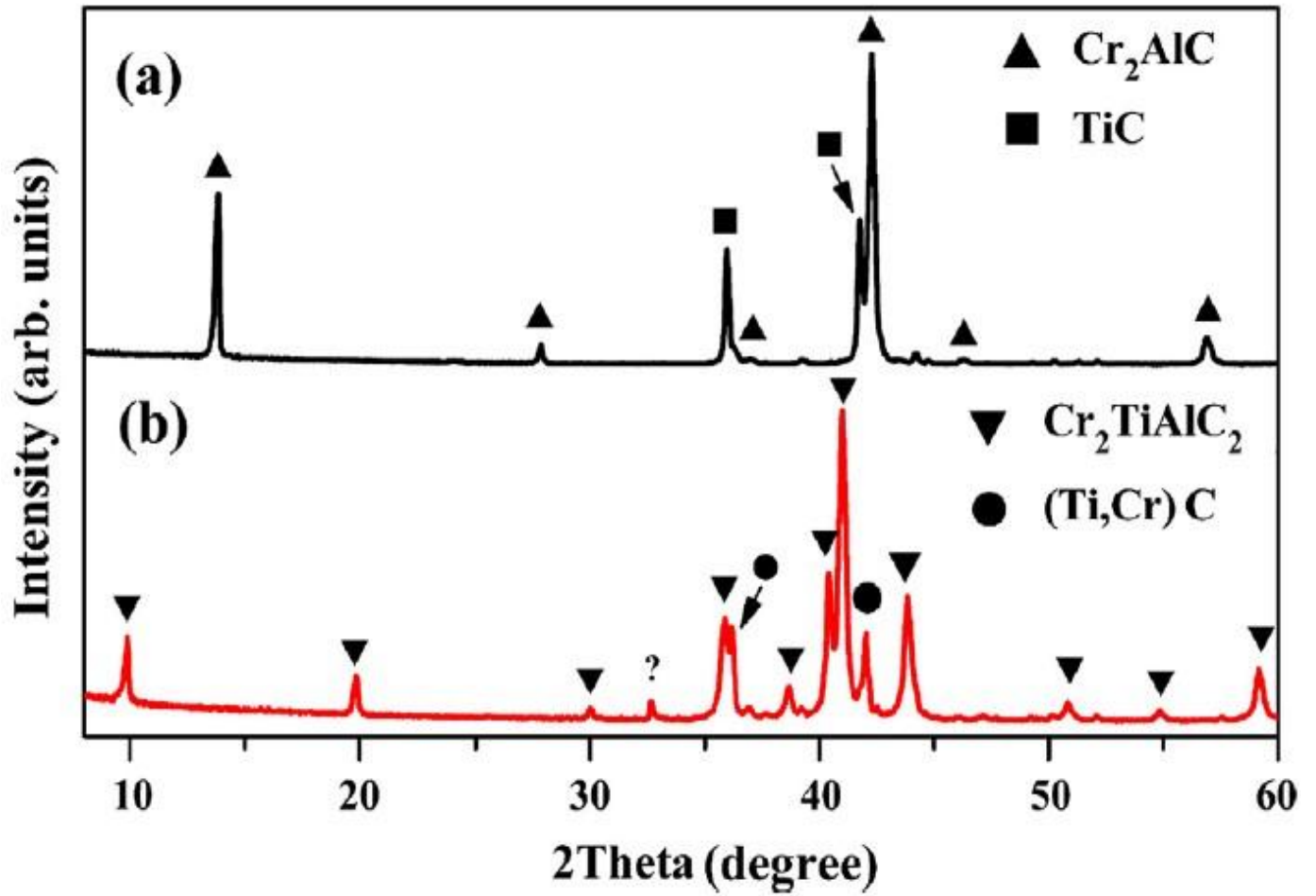
Schematics and Corresponding High-Resolution Transmission Electron Microscopy Images of the Plane of Various Ordered MAX Phases. (A) and (B) 413 o-MAX; (C) and (D) 312 o-MAX; (E) and (F) C2/c space group i-MAX; and (G) and (H) Cmcm space group i-MAX. Images adapted, with permission, from [29]

## Annexe 2

	<i>o</i> -MAX	<i>i</i> -MAX		
211		$(\text{Mo}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{AlC}$ [48,59] $(\text{V}_{2/3}\text{Zr}_{1/3})_2\text{AlC}$ [60] $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ [60] $(\text{W}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{AlC}$ [61] $(\text{W}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ [61] $(\text{Cr}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{AlC}$ [62] $(\text{Cr}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ [62] $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{GaC}$ [71] $(\text{Mo}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{GaC}$ [71] $(\text{Cr}_{2/3}\text{Zr}_{1/3})\text{AlC}_2$ [73] $(\text{Cr}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{GaC}^a$ $(\text{Mn}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{GaC}^a$	$(\text{Mo}_{2/3}\text{Ce}_{1/3})_2\text{AlC}$ [74] $(\text{Mo}_{2/3}\text{Pr}_{1/3})_2\text{AlC}$ [74] $(\text{Mo}_{2/3}\text{Nd}_{1/3})_2\text{AlC}$ [74] $(\text{Mo}_{2/3}\text{Sm}_{1/3})_2\text{AlC}$ [74] $(\text{Mo}_{2/3}\text{Gd}_{1/3})_2\text{AlC}$ [74] $(\text{Mo}_{2/3}\text{Tb}_{1/3})_2\text{AlC}$ [74] $(\text{Mo}_{2/3}\text{Dy}_{1/3})_2\text{AlC}$ [74] $(\text{Mo}_{2/3}\text{Ho}_{1/3})_2\text{AlC}$ [74] $(\text{Mo}_{2/3}\text{Er}_{1/3})_2\text{AlC}$ [74] $(\text{Mo}_{2/3}\text{Tm}_{1/3})_2\text{AlC}$ [74] $(\text{Mo}_{2/3}\text{Lu}_{1/3})_2\text{AlC}$ [74]	$(\text{Mo}_{2/3}\text{Gd}_{1/3})_2\text{GaC}^a$ $(\text{Mo}_{2/3}\text{Tb}_{1/3})_2\text{GaC}^a$ $(\text{Mo}_{2/3}\text{Dy}_{1/3})_2\text{GaC}^a$ $(\text{Mo}_{2/3}\text{Ho}_{1/3})_2\text{GaC}^a$ $(\text{Mo}_{2/3}\text{Er}_{1/3})_2\text{GaC}^a$ $(\text{Mo}_{2/3}\text{Tm}_{1/3})_2\text{GaC}^a$ $(\text{Mo}_{2/3}\text{Yb}_{1/3})_2\text{GaC}^a$ $(\text{Mo}_{2/3}\text{Lu}_{1/3})_2\text{GaC}^a$
312	$(\text{Cr}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_3\text{AlC}_2$ [46] $(\text{Cr}_{2/3}\text{V}_{1/3})_3\text{AlC}_2$ [47] $(\text{Mo}_2\text{Sc})\text{AlC}_2$ [59] $(\text{Mo}_2\text{Ti})\text{AlC}_2$ [68]			
413	$(\text{Cr}_2\text{V}_2)\text{AlC}_3$ [47] $(\text{Mo}_2\text{Ti}_2)\text{AlC}_3$ [68]			

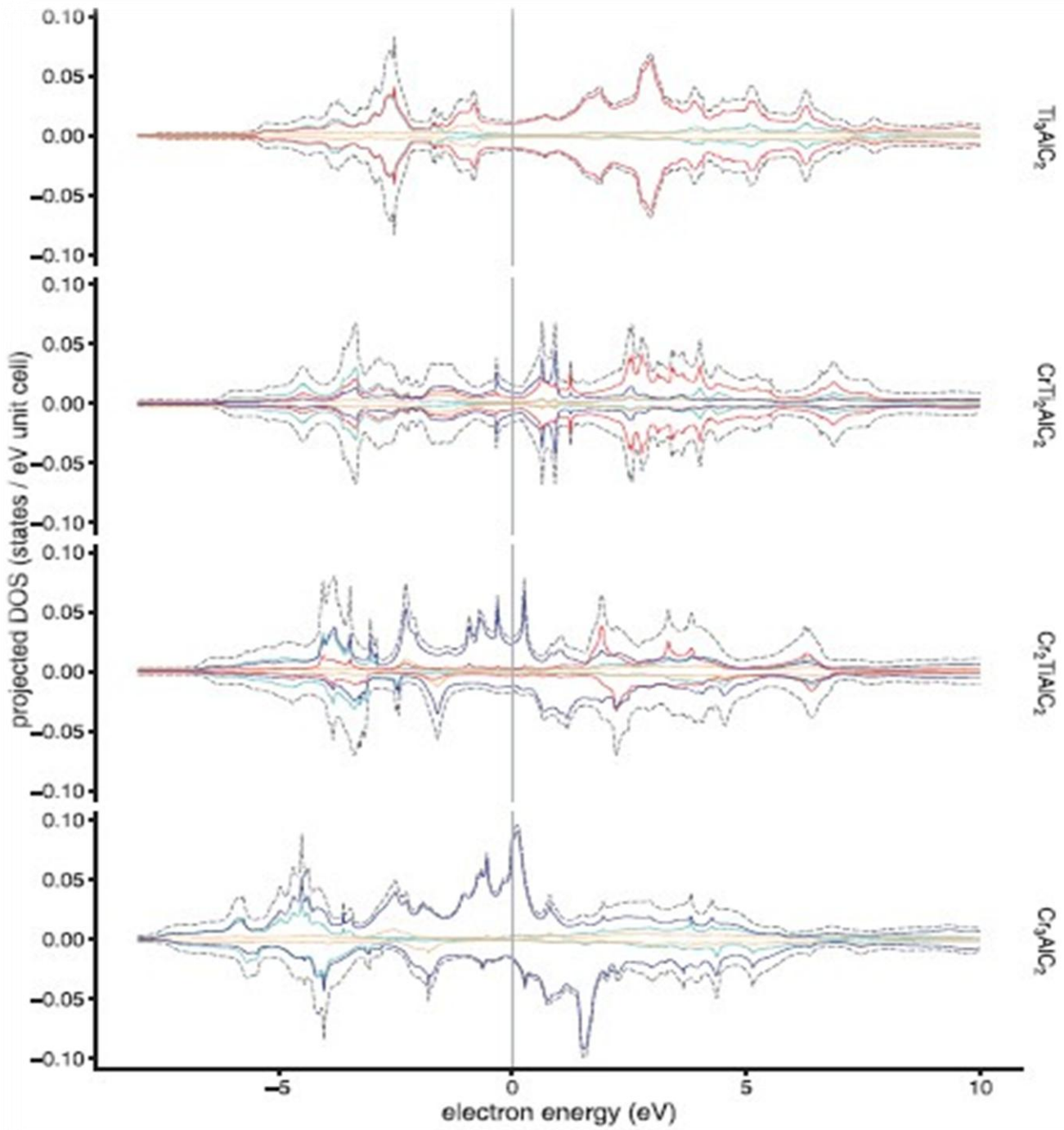
O- and i-MAX Phases That Have Been Experimentally Synthesized

# Annexe 3



Detected X-ray diffraction (XRD) pattern of the synthesized bulk with the initial Cr:Ti:Al:C

## Annexe 4



Electronic density of states, aligned with respect to the Fermi level, of the (Cr,Ti)3AlC2 series



## Référence bibliographiques

- [1] Jeitschko, W., Nowotny, H. & Benesovsky, F. Kohlenstoffhaltige ternaire Verbindungen (H-Phase). *Monatshefte für Chemie* **332**, 2–6 (1963).
- [2] V.Ivchenko, M.Lesnaya, V.Nemchenko, T. Y. K. some physical properties of ternary compounds in the system Ti-Al-C. *Powder Metall. Met. Ceram.* **5**, 367–369 (1976).
- [3] V.Ivchenko, T. Y. K. Abrasive properties of the ternary compounds in the systems Ti-Al-C and Ti-Al-N. *Powder Metall. Met. Ceram.* **8**, 626–628 (1976).
- [4] Barsoum, M. W. & El-Raghy, T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1953–1956 (1996).
- [5] Procopio, A. T. & Barsoum, M. W. Characterization of Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>. *Metall. Mater. Trans. A* **31**, 333–337 (2000).
- [6] Barsoum, M. W. The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials. *Am. Sci.* **89**, 334–343 (2013).
- [7] Souchet, A. comportement tribologique d'une phase MAX : Transition et effets d'échelle sur différents Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. (2004).
- [8] Palmquist, J. P. *et al.* Mn+1AX<sub>n</sub> phases in the Ti-Si-C system studied by thinfilm synthesis and ab initio calculations. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **70**, 1–13 (2004).
- [9] Barsoum, M. W. the Mn+1AX<sub>n</sub> phases a new class of solids thermodynamically stable nanolaminates. *Prog. Solid State Chem.* **28**, 201–281 (2000).
- [10] Dolique, V. Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti<sub>2</sub>AlN. 171 (2007). doi:10.3166/acsm.32.359-364
- [11] A.Souchet « Comportement tribologique d'une phase MAX : Transition et effets d'échelle sur différents Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> », 2004
- [12] M. W. Barsoum, *MAX Phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides*. 2013.
- [13] Synthesis and characterization of Hf<sub>2</sub>PbC, Zr<sub>2</sub>PbC and M<sub>2</sub>SnC (M=Ti, Hf, Nb or Zr). Barsoum, M. W. *MAX Phases: properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides*. (2013).
- [14] M.W. Barsoum. *Fundamentals of ceramics*. Mc Graw-Hill, 1997.
- [15] M.W. Barsoum, "MAX Phases. Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides", *WILEY-VCH* (2013).

- [16] S. K. Khrais and Y. J. Lin, “Wear mechanisms and tool performance of TiAlNPVD coated inserts during machining of AISI 4140 steel,” *Wear*, vol. 262, no. 1, pp. 64–69, 2007.
- [17] Y. Zhou, H. Xiang, F.-Z. Dai, and Z. Feng, “Electrical conductive and damagetolerantnanolaminated MAB phases Cr<sub>2</sub>AlB<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>AlB<sub>4</sub> and Cr<sub>4</sub>AlB<sub>6</sub>,” *Mater. Res. Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 440–448, Nov. 2017.
- [18] [https://elearning.univ-bejaia.dz/pluginfile.php/312061/mod\\_resource/content/1/Chapitre%20II.pdf](https://elearning.univ-bejaia.dz/pluginfile.php/312061/mod_resource/content/1/Chapitre%20II.pdf)
- [19] [https://www.researchgate.net/figure/Les-differents-types-de-frittage-84-1412-Frittage-en-phase-liquide\\_fig6\\_281603272](https://www.researchgate.net/figure/Les-differents-types-de-frittage-84-1412-Frittage-en-phase-liquide_fig6_281603272)
- [20] Barsoum, M. . Fundamentals of Ceramics. (2002)
- [21] [https://www.researchgate.net/figure/Schematisation-du-procede-de-frittage-en-phase-solide-rearrangements-des-grains-et\\_fig11\\_282309202](https://www.researchgate.net/figure/Schematisation-du-procede-de-frittage-en-phase-solide-rearrangements-des-grains-et_fig11_282309202)
- [22] M.W. Barsoum. Fundamentals of ceramics. Mc Graw-Hill, 1997.
- [23] Anselmi-Tamburini, U., et al., Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions. *Materials Science and Engineering A*, 2005. 394(1-2): p. 139-148.
- [25] Vanmeensel, K., et al., Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering. *Acta Materialia*, 2005. 53(16): p. 4379-4388
- [26] A. Dash\*, Y. Jung Sohn, & all, Synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> MAX phase powder by a molten salt shielded synthesis (MS3) method in air , *Journal of the European Ceramic Society* , May 2019,
- [27] Kunert, M. Mechanical properties on nanometer scale and their relations to composition and microstructure. *Max-Planck-Institut für Met. , Stuttgart* (2000).
- [28] Thibault, S. Modifications des propriétés physico-chimiques et de la microstructure de l’aluminium après nitruration par implantation d’ions multichargés. *Thèse Dr. Univ. CAEN* (2009).
- [29] Maxim Sokol,<sup>1</sup> Varun Natu,<sup>1</sup> Sankalp Kota,<sup>1</sup> and Michel W. Barsoum<sup>1</sup>. On the Chemical Diversity of the MAX Phases, May 2019, vol 1 No 2 ,p 215-218 .