

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



UNIVERSITE SAAD DAHLAB
BLIDA FACULTE DE
TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE
MECANIQUE

Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme de master en génie des matériaux

Option : Génie des matériaux

Thème

**Elaboration d'un composite à base de la phase
MAX Ti_3SiC_2 /kaolinite**

Promoteur :

Dr. Haddad Adel

Co- promoteur :

Dr. Benamour Abdelssabour

Réalisé par :

Belahcene Redha

Hachemane Akram

2022/2023

Remerciment

Nous, souhaitons exprimer notre sincère reconnaissance à toutes les personnes qui ont rendu possible la réalisation de ce mémoire. Grâce à Dieu Tout-Puissant et à Son soutien constant, nous avons pu accomplir cette grande réussite.

Nous tenons à exprimer notre grande reconnaissance envers nos chers parents, qui ont fait preuve d'un soutien inconditionnel tout au long de notre parcours éducatif. Leur appui et leur confiance en nos capacités ont été la principale raison de notre présence ici aujourd'hui.

Nous remercions en premier lieu notre directeur de mémoire monsieur Adel Hadade pour son guidage, ses conseils, son soutien et sa confiance tout au long de ce travail. Sa réactivité, sa rigueur et son expertise ont été essentielles pour mener à bien ce projet.

Nous remercions également monsieur Abdessabour Benamour, notre co-directeur de mémoire, pour son suivi, ses recommandations, son aide technique et sa gentillesse. Ses compétences et son expérience ont été d'une grande aide pour la partie expérimentale de ce travail.

Nous remercions par ailleurs monsieur Chiker Nabille, responsable du laboratoire, pour nous avoir intégré à son équipe et pour nous avoir fourni les équipements nécessaires à la réalisation de ce mémoire.

Nous remercions aussi tous les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail et pour leurs commentaires pertinents.

Nous remercions enfin notre famille, nos amis et nos camarades de promotion pour leur soutien moral, leur encouragement et leur amitié tout au long de cette année. Ils ont su nous stimuler, nous rassurer et nous faire rire dans les moments difficiles.

Résumer

Cette étude met en évidence les avantages des composites à matrice céramique renforcés par le kaolin et la phase MAX Ti_3SiC_2 pour les applications industrielles. Ces composites offrent des performances mécaniques et tribologiques supérieures aux céramiques classiques. Cette étude enrichit les connaissances sur les composites à matrice céramique renforcés par le kaolin et la phase MAX, et ouvre des perspectives de progrès technologiques et d'innovations industrielles. Il est donc important de poursuivre les recherches dans ce domaine pour optimiser les propriétés des composites et leur usage dans des applications industrielles.

Resume

This research highlights the advantages of kaolin-reinforced ceramic matrix composites and the MAX phase Ti_3SiC_2 for industrial applications. These composites offer superior mechanical and tribological performance compared to conventional ceramics. This study enriches the knowledge on kaolin-reinforced ceramic matrix composites and the MAX phase, and opens up prospects for technological advancements and industrial innovations. Therefore, it is important to continue research in this field to optimize the properties of composites and their usage in industrial applications.

Liste des tableaux et figures

Tableau I.1 : Quelques phases MAX synthétisée

Tableau I.2 : Valeurs des paramètres de maille de quelques phases MAX

Tableau II.1 : Classification des principaux types de minéraux argileux

Tableau II.2 : Composition chimique (% en massique) de kaolin

Tableau II.3 : Propriétés de kaolin

Tableau III.1 : Masse requise de Ti_3SiC_2 et de kaolin en fonction des pourcentages donnés pour chaque échantillon

Tableau IV.1 : Coefficient de frottement en fonction de charge

Tableau IV.2 : Les pertes de masse pour différents charges

Tableau IV.2 : résultats du taux d'usure des échantillons élaborés pour différentes charges

Figure I.1 : Eléments du tableau périodique qui réagissent ensemble pour former les remarquables phases MAX

Figure I.2 : Structure cristalline des phases MAX

Figure I.3 : Structure cristalline hexagonale de la phase Ti_3SiC_2

Figure I.4 : Structure de la phase Ti_3SiC_2 observée par microscope électronique à balayage

Figure I.5 : Structure générale d'une céramique poly-cristalline

Figure I.6 : Les phases MAX qui ont une structure nano-lamellaire

Figure I.7 : Le principe de frittage en phase solide

Figure I.8 : Photographies et images MEB de la création et synthèse à l'état solide pour 500g de Cr_2AlC protégé de sel fondu

Figure I.9 : Echantillons denses frittés par SPS

Figure I.10 : Comparaison des spectres XPS du carbone C 1s et du titane Ti 2p pour le Ti_3SiC_2 et le TiC

Figure I.11 : Mode de glissement des dislocations dans les phases MAX : théorie des kink-band

Figure I.12 : Déplacement des lignes de dislocations dans les nano-lamelles de phases MAX

Figure I.13 : Système vis-écrou usiné à partir de Ti_3SiC_2

Figure I.14 : Courbes de déformation du Ti_3SiC_2 à différentes températures

Figure I.15 : Courbes de déformation-contrainte de Ti_3SiC_2 pour différentes tailles de grains

Figure I.16 : Courbes de déformation-contrainte de Ti_3SiC_2 pour différentes vitesses de déformation

Figure I.17 : Empreinte de micro-dureté à 500g montrant la structure lamellaire du Ti_3SiC_2

Figure II.1 : Représentation schématique de la structure de la kaolinite

Figure II.2 : Exemple d'un dépôt de kaolin sédimentaire

Figure III.1 : Les outils de récupération de la poudre

Figure III.2 : La pièce au cours de la récupération

Figure III.3 : La pièce après la récupération

Figure III.4 : La poudre de Ti_3SiC_2 récupérer

Figure III.5 : Balance de précision 10^{-4} g

Figure III.6 : Bille en acier 100CR₆

Figure III.7 : Dispositif de compactage de diamètre 18mm

Figure III.8 : Une presse hydraulique de type SPECAC

Figure III.9 : Porte de pastilles en graphite

Figure III.10 : Le cycle thermique de traitement

Figure III.11 : Les pastilles après le frittage

Figure III.12 : Polisseuse mécanique

Figure III.13 : Polissage de finition avec solution diamantée 0.25 μ m

Figure III.14 : Solutions diamantées 3 μ m, 1 μ m et 0.25 μ m

Figure III.15 : Microscope optique de type Nikon Eclipse LV150N

Figure III.16 : Un tribomètre de type ANTON PAAR TRB3 CSM, Switzerland

Figure III.16 : Profilomètre 2D

Figure IV.1 : Micrographie optique de (TSK1) [a) X25 / b) X50 / c) X100 / d) X200]

Figure IV.2 : Micrographie optique de (TSK2) [a) X25 / b) X25 / c) X50 / d) X100]

Figure IV.3 : Micrographie optique de (TSK5) [a) X25 / b) X50 / c) X100 / d) X200]

Figure IV.4 : Microscope optique de (TSK5) [e) X50 / f) X200]

Figure IV.5 : Microscope optique de (TSK5) [a) X25 / f) X100]

Figure IV.6 : Microscope optique de (TSK5) [a) X25 / f) X100]

Figure IV.7 : Microscope optique de (TSK5) [a) X25 / f) X50]

Figure IV.7 : Variation de coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue sous une charge de 3N

Figure IV.8 : Variation de coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue sous une charge de 3N

Figure IV.9 : Histogramme de perte de masse

Figure IV.9 : Le profile 2D de toutes les traces d'usure après les tests tribologie pour les composites (TSK2 – TSK5 – TSK10 – TSK15 – TSK20)
du charge 1N

Figure IV.10 : Le profile 2D de toutes les traces d'usure après les tests tribologie pour les composites (TSK2 – TSK5 – TSK10 – TSK15 – TSK20)
du charge 3N

Figure IV.11 : Les graphes du taux d'usure (WR) calculer pour les composites élaboré sous déférente charge appliqué

Figure IV.11 : Microscopies optique des traces d'usure (charge 1N) des composites (TSK2 – TSK5 – TSK10 – TSK15 – TSK20) respectivement [a) X100 / b) X50 / c) X100 / d) X100 / e) X50] et leur agrandissement [f) X50 / g) X25 / h) X50 / i) X50 / j) X50]

Figure IV.12 : Microscopies optique des traces d'usure (charge 3N) des composites (TSK5 – TSK10 – TSK15) respectivement [a) X25 / b) X50 / c) X100] et leur agrandissement [d) X50 / e) X100 / f) X50]

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
I. CHAPITRE I – PHASE MAX	3
I.1. INTRODUCTION.....	3
I.2. Historique.....	4
I.3. Définition et structure.....	5
I.3.1. Structure de la phase Ti_3SiC_2	8
I.3.2. Microstructure.....	10
I.3.3. Liaisons atomiques dans les phases MAX.....	12
I.4. Défauts cristallins dans les phases MAX.....	13
I.5. Élaboration des phases MAX.....	15
I.5.1. Techniques d'élaboration	15
I.6. La synthèse des phases MAX.....	18
I.6.1. Synthèse sans pression (PLS)	18
I.6.2. Synthèse à haute température auto-propagée (SHS).....	19
I.6.3. Pressage à chaud : HIP et HP.....	20
I.6.4. Frittage plasma d'étincelles (SPS).....	22
I.6.5. Micro-ondes (MW).....	23
I.7. Principales propriétés des phases max	23
I.7.1. Propriétés thermiques.....	24
I.7.2. Propriétés électriques.....	26
I.7.3. Résistance chimique à l'oxydation	27
I.7.4. Propriétés mécaniques	27
I.8. Utilisation des phases MAX.....	34
I.8.1. Revêtements à haute température	34
I.8.2. Matériau structural à haute température	35
I.8.3. Nucléaire.....	35
I.8.4. Contacts électriques	36
I.8.5. Échangeurs de chaleur	36
I.8.6. Énergie solaire concentrée (CSP)	37
I.8.7. Catalyse.....	37
I.8.8. Assemblage.....	38
I.8.9. Précurseurs de MXenes.....	38
II. CHAPITRE II – KAOLIN	41

II.1.	INTRODUCTION.....	41
II.2.	Définition de kaolin.....	42
II.3.	TYPES DE MINERAUX ARGILEUX	42
II.4.	COMPOSITION CHIMIQUE DE KAOLIN.....	44
II.5.	STRUCTURE DU KAOLIN	44
II.6.	ORIGINE ET MODES DE FORMATION DU KAOLIN	46
II.6.1.	KAOLIN PRIMAIRE	46
II.6.2.	KAOLIN DANS LES ROCHES SEDIMENTAIRES.....	47
II.7.	GROUPE DE LA KAOLINITE.....	48
II.7.1.	KAOLINITE	48
II.7.2.	DICKITE ET NACRITE	49
II.7.3.	HALLOYSITE.....	49
II.7.4.	KAOLINITES DESORDONNEES (FIRECLAYS MINERALS).....	50
II.7.5.	SERPENTINES ET HOMEOTYPES DE LA KAOLINITE	50
II.8.	LES PROPRIETES ET LES APPLICATIONS DU KAOLIN.....	50
II.8.1.	CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE.....	51
II.8.2.	LA SURFACE SPECIFIQUE.....	52
II.8.3.	FORMULE CHIMIQUE DE KAOLIN.....	52
II.8.4.	LES CARACTERISTIQUES CHIMIQUES	53
III.	CHAPITRE III – EXP	55
III.1.	INTRODUCTION.....	55
III.2.	Récupération de la poudre Ti_3SiC_2	55
III.3.	La pesée des poudres.....	57
III.4.	Homogénéisation des poudres.....	59
III.5.	Compactage à froid	60
III.6.	Traitement thermique de frittage.....	61
III.7.	préparation métallographique.....	63
III.8.	Techniques et caractérisation	65
III.8.1.	Microscopie optique.....	65
III.8.2.	Essais de tribologie	65
III.8.3.	Profilométrie 2D	67
IV.	CHAPITRE IV – INTERPRÉTATION ET REULTATS.....	69
IV.1.	Introduction	69
IV.2.	Microscope optique	70

IV.3. Essais de tribologie.....	75
IV.3.1. Charge 1N	75
IV.3.1. Charge 3N	77
IV.4. Profilométrie.....	80
IV.5. Analyse Trace d'usure.....	83
CONCLUSION GENERALE.....	89
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	91

Introduction générale

Le développement de nouveaux matériaux composites est une discipline en constante évolution, offrant des possibilités de conception et d'optimisation de propriétés spécifiques pour une large gamme d'applications industrielles. Parmi ces matériaux, les composites à matrice céramique renforcés par le kaolin et la phase MAX (Ti_3SiC_2) suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés uniques et de leur potentiel d'amélioration des performances mécaniques et thermiques.

Les phases MAX sont des matériaux composites qui se caractérisent par leur structure cristalline lamellaire, offrant une combinaison remarquable de propriétés métalliques et céramiques. La phase MAX Ti_3SiC_2 est particulièrement étudiée en raison de sa stabilité thermique élevée, de sa dureté, de sa résistance à la compression et de sa faible densité. Cependant, cette phase présente également des limitations, notamment en termes de résistance à la traction et à l'usure.

Le kaolin, un minéral argileux composé principalement de kaolinite, se révèle être un renfort potentiel pour les composites à matrice céramique. Il peut améliorer la dureté, la résistance et la ténacité du composite grâce à son effet de renforcement mécanique et chimique sur la matrice céramique. De plus, le kaolin peut agir comme un lubrifiant, réduisant le frottement et l'usure grâce à sa capacité à réduire le coefficient de friction et à former une couche protectrice.

L'objectif de cette étude de recherche est d'explorer l'effet du kaolin en tant qu'agent de renforcement sur les propriétés mécaniques des composites à matrice céramique basés sur la phase MAX Ti_3SiC_2 . Cette étude se concentre principalement sur l'évaluation de la résistance à l'usure et des propriétés de frottement des composites à l'aide d'essais tribologiques. Les résultats obtenus permettront de mieux comprendre l'influence de la teneur en kaolin sur les caractéristiques du composite, telles que la résistance à l'usure et la dureté.

La méthodologie de cette étude implique la préparation des échantillons, le compactage des poudres, le frittage sous conditions contrôlées, l'observation microstructurale, les essais tribologiques et l'analyse des résultats. L'objectif est de caractériser de manière approfondie les propriétés mécaniques et tribologiques des composites à base de phase MAX renforcés par le kaolin.

Les résultats de cette recherche contribueront à l'avancement des connaissances dans le domaine des composites à matrice céramique renforcés par le kaolin et la phase MAX. Ils permettront également d'explorer de nouvelles applications potentielles pour ces matériaux dans des domaines tels que l'industrie aérospatiale, l'automobile, l'électronique et bien d'autres.

L'étude de ces composites offre une opportunité passionnante d'améliorer les performances des matériaux céramiques en introduisant des renforts de kaolin. Cette recherche vise à approfondir notre compréhension des propriétés mécaniques et tribologiques de ces composites, ouvrant la voie à de nouvelles avancées technologiques et à des applications industrielles innovantes.

Ce mémoire est organisé selon 4 chapitres :

-Le premier chapitre présente des recherches bibliographiques sur les phases MAX, en abordant leur structure, leurs propriétés, leurs méthodes de synthèse et leurs applications potentielles. Ce chapitre introduit également le concept de composite à matrice céramique renforcé par le kaolin et la phase MAX, en exposant les motivations, les objectifs et les enjeux de ce travail.

-Le deuxième chapitre présente des recherches bibliographiques sur le kaolin, en abordant sa composition, ses propriétés, ses méthodes de traitement et ses applications potentielles. Ce chapitre explique également le rôle du kaolin comme agent renforçant pour les composites à matrice céramique, en particulier pour la phase MAX Ti_3SiC_2 .

-Le troisième chapitre décrit la partie expérimentale de ce travail, qui consiste à élaborer des échantillons de composite (Ti_3SiC_2 -kaolin) avec différentes teneurs en kaolin, à les caractériser microstructuralement et à les soumettre aux essais tribologiques d'usure. Ce chapitre présente également les matériaux, les équipements et les paramètres utilisés dans chaque étape du processus.

-Le quatrième chapitre expose les résultats expérimentaux obtenus, en mettant en évidence l'effet du kaolin sur les propriétés mécaniques et thermiques du composite, ainsi que sur les mécanismes d'usure qui se produisent pour chaque teneur en kaolin. Ce chapitre compare également les résultats avec ceux de la littérature et discute des facteurs influençant le comportement du composite.

CHAPITRE I

PHASE MAX

I. CHAPITRE I – PHASE MAX

I.1. INTRODUCTION

Les céramiques sont des matériaux qui présentent des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications industrielles, comme la résistance à la chaleur, à l'usure et à la corrosion. Cependant, elles ont aussi des inconvénients, comme la fragilité et la faible conductivité électrique et thermique. Pour surmonter ces limitations, il existe une famille de matériaux qui combinent les avantages des céramiques et des métaux: les phases MAX.

Les phases MAX sont des carbures ou des nitrures ternaires qui ont une structure cristalline hexagonale et lamellaire. Leur formule générale est $M_{n+1}AX_n$, où n varie de 1 à 4, M est un métal de transition, A est un élément des groupes 13, 14 ou 15 du tableau périodique et X est le carbone ou l'azote. La structure des phases MAX est constituée de couches d'octaèdres XM_6 déformés qui partagent des arêtes entre eux, séparées par des couches planes d'atomes A .

Les phases MAX ont des propriétés remarquables, telles qu'une haute conductivité électrique et thermique, une grande rigidité, une bonne usinabilité, une ténacité élevée et une résistance aux chocs thermiques. Elles sont également capables de résister à l'oxydation et à la corrosion dans certains cas. Ces propriétés sont liées à la nature quasi-métallique des liaisons chimiques dans les phases MAX, ainsi qu'à la flexibilité de leur structure qui permet d'ajuster les distances interatomiques, les interactions entre les couches et la composition chimique.

Les phases MAX sont donc des matériaux prometteurs pour des applications dans des domaines variés, tels que l'aérospatiale, l'automobile, l'électronique ou le biomédical. Elles peuvent être synthétisées par différentes techniques, comme la métallurgie des poudres, la pulvérisation cathodique ou la croissance en phase vapeur. Parmi les phases MAX connues à ce jour, on peut citer Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC , Ti_4AlN_3 ou Mo_4VAIC_4 .

Dans ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement à la phase Ti_3SiC_2 , qui est l'une des plus étudiées et qui présente un potentiel élevé pour des applications électroniques. Nous allons présenter ses caractéristiques principales, ses méthodes de synthèse et ses propriétés physiques et chimiques.

I.2. Historique

L’histoire des phases MAX remonte à plusieurs décennies, et implique plusieurs chercheurs qui ont contribué à leur découverte, leur synthèse et leur caractérisation. Le premier à s’intéresser aux composés ternaires à base de carbure et de nitrure fut Hagg, qui commença ses travaux dans les années 1950 [1]. Il identifia une famille de composés ayant une structure hexagonale compacte, qu’il nomma “structure Hagg”. Il remarqua aussi que ces composés présentaient une combinaison de propriétés métalliques et céramiques, mais il ne put pas en expliquer l’origine ni les mécanismes.

Dans les années 1960, Nowotny et ses collaborateurs poursuivirent les recherches de Hagg et explorèrent plus en détail la structure et les propriétés des composés ternaires à base de carbure et de nitrure [2][3]. Ils proposèrent une classification de ces composés selon leur structure cristalline et leur composition chimique. Ils introduisirent aussi le terme “phases Nowotny” pour désigner les composés ayant une structure hexagonale compacte. Cependant, ils ne réussirent pas non plus à élucider la dualité métal-céramique ni à prédire les propriétés des phases Nowotny.

Dans les années 1970 et 1980, les recherches sur les phases Nowotny ralentirent, car les propriétés de ces matériaux étaient jugées insuffisantes pour les applications envisagées. De plus, la synthèse et la caractérisation de ces matériaux étaient difficiles et coûteuses. Il fallut attendre les années 1990 pour que l’intérêt pour les phases Nowotny soit relancé, grâce aux travaux pionniers de Barsoum et ses collaborateurs à l’université de Drexel [4]. Ils découvrirent que certaines phases Nowotny avaient des propriétés remarquables, telles qu’une grande résistance, une faible densité, une grande résistance à la corrosion et une bonne conductivité thermique et électrique. Ils montrèrent aussi que ces phases avaient une structure nano-lamellaire, où des couches d’éléments M et X formaient des octaèdres M_6X séparés par des plans d’atomes A. Ils appelèrent ces phases “phases MAX”, en utilisant l’acronyme $M_{n+1}AX_n$ pour décrire leur formule chimique. Ils expliquèrent aussi la dualité métal-céramique par la présence de deux types de liaisons chimiques dans la structure des phases MAX : des liaisons métalliques fortes à l’intérieur des couches d’octaèdres M_6X , et des liaisons relativement faibles entre ces couches [5].

Depuis lors, les recherches sur les phases MAX se sont intensifiées, et de nombreuses nouvelles compositions et structures ont été synthétisées et étudiées. Certaines n’ayant été synthétisées (Tableau I.1) que sous forme massive [4] et d’autres sous forme de couches minces [6] .

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

Tableau I.1: Quelques phases MAX synthétisées

I.3. Définition et structure

Les phases MAX sont des composés stœchiométriques lamellaires de la famille des carbures et nitrures de structure hexagonale [4][7][6]. Leur nom vient de leur composition chimique $M_{n+1}AX_n$ où M est un métal de transition des groupes IIIB à VIB (Ti, Cr, Zr, Nb, Hf,.....).

A est un élément des groupes IIIA à VIA (Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, In, Sn.....) et X soit l'azote (N) où le carbone (C) comme il peut être une combinaison des deux. Les phases MAX ont été découvertes dans les années 1960 par le groupe de H Nowotny [2][3]. La figure I.1 montre les principaux éléments qui forment les phases MAX qui ont été synthétisées jusqu'à présent [4]. Ces éléments permettent de réaliser une grande diversité de compositions et de propriétés pour les phases MAX, ce qui les rend adaptées à une large gamme d'applications dans différents domaines de l'industrie et de la recherche [7].

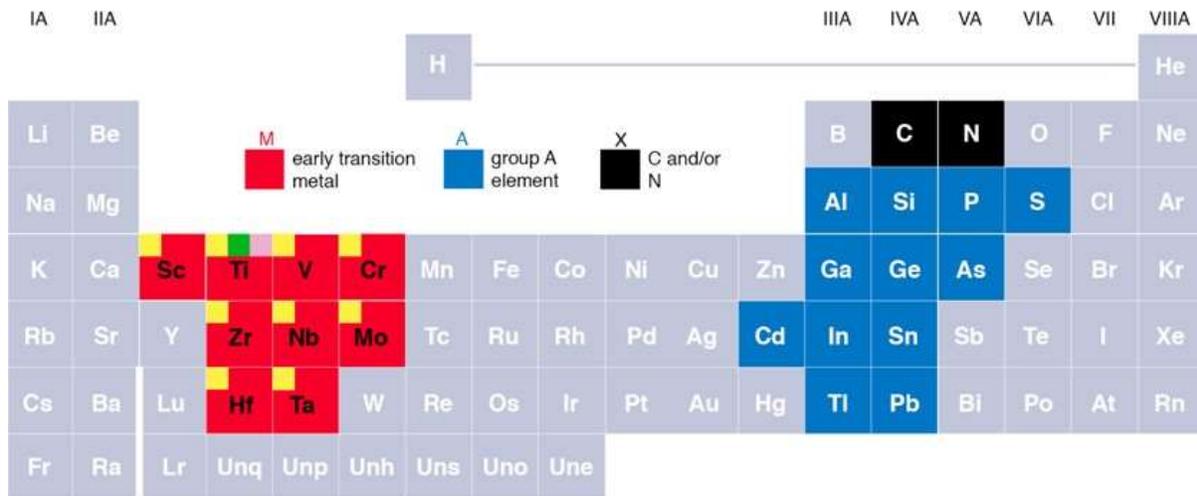


Figure I.1: Éléments du tableau périodique qui réagissent ensemble pour former les remarquables phases MAX. Les carrés rouges représentent les éléments M ; les bleus sont les éléments A ; le noir est X, soit C et/ou N .

La composition spécifique des phases MAX peut varier en modifiant les proportions relatives des éléments M, A et X dans la formule chimique $M_{n+1}AX_n$ [4]. Au cours des dernières années, de nouvelles phases de type MAX, avec des structures plus complexes, ont été synthétisées, et l'indice n peut prendre des valeurs allant de 1 à 6 [7]. Cette expansion de l'indice n a conduit à la découverte de phases MAX avec des compositions chimiques plus variées et des propriétés potentiellement différentes.

Les phases MAX se caractérisent par une structure lamellaire à maille hexagonale avec un groupe d'espace P63/mmc . La maille unitaire de ces phases est représentée de manière schématique dans La Figure I.2 pour les phases de type 211, 312 et 413.

Cette structure en couches empilées confère aux phases MAX leurs propriétés uniques et leurs caractéristiques distinctives.

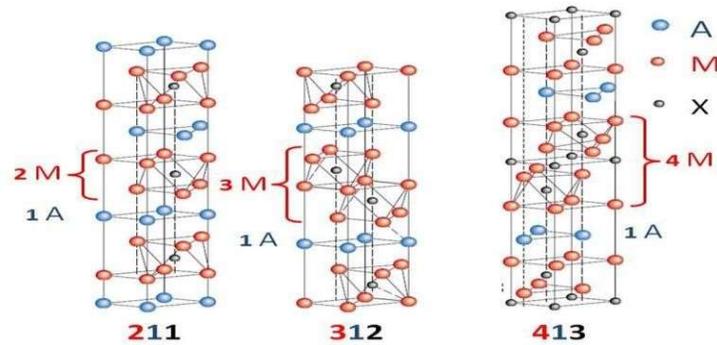
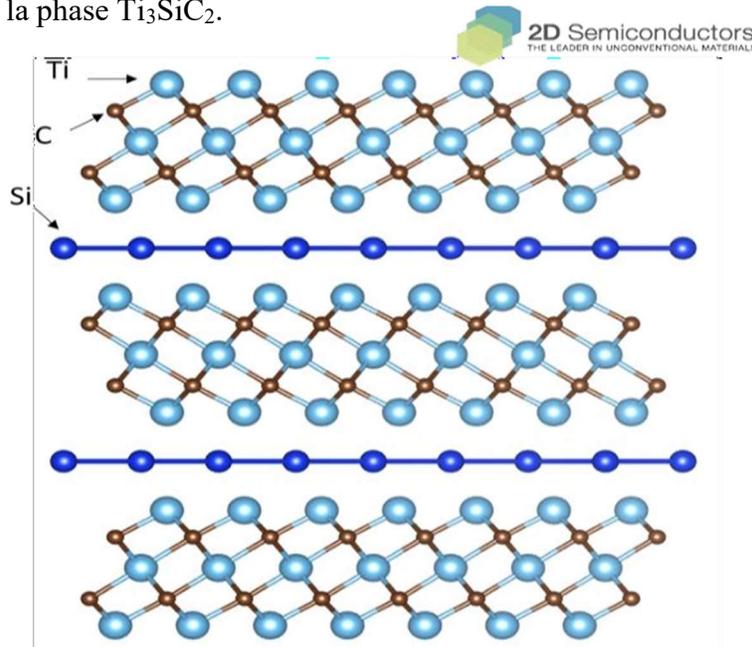


Figure I.2: Structure cristalline des phases MAX

Leur structure peut être représentée par des couches d'atomes A séparées par des empilements d'octaèdres M6X [4][7]. Dans ces octaèdres, les atomes X occupent les sites octaédriques entourés par six atomes M. Selon le nombre de couches d'octaèdres entre deux couches A, on distingue trois types de structures : 211, 312 et 413 [4]. La figure I.2 montre que dans la structure 211, il y a une seule couche d'octaèdres (deux plans de M avec un plan de X) entre deux couches A [7]. Dans la structure 312, il y a deux couches d'octaèdres (trois plans de M avec deux plans de X) entre deux couches A. Dans la structure 413, il y a trois couches d'octaèdres (quatre plans de M avec trois plans de X) entre deux couches A [4]. La variation du nombre de couches d'octaèdres modifie l'arrangement des atomes dans les phases MAX et peut avoir un impact sur leurs propriétés [7].

I.3.1. Structure de la phase Ti_3SiC_2

La phase Ti_3SiC_2 appartient aux matériaux MAX, qui sont des céramiques en couches de type $\text{Mn}_{+1}\text{AX}_n$, où M est un métal de transition, A est un élément du groupe 13 à 16 et X est du carbone ou de l'azote. Ces matériaux ont une structure lamellaire similaire à celle du graphite et du MoS_2 . La phase Ti_3SiC_2 a une structure hexagonale avec des couches de Ti séparées par des couches de Si et des atomes de C situés dans les sites octaédriques des couches de Ti. Les paramètres de maille de cette structure sont $a \approx 0,307 \text{ nm}$ et $c \approx 1,767 \text{ nm}$. Ces valeurs ont été confirmées par différentes méthodes expérimentales sur des échantillons obtenus par divers procédés. Elles sont en accord avec les prédictions théoriques basées sur le diagramme de phases Ti–Si–C [8]. La phase Ti_3SiC_2 présente une anisotropie cristallographique due à la faible liaison entre les atomes de titane et de silicium dans la direction c par rapport à la forte liaison entre les atomes de titane et de carbone dans la direction a [9]. Le spectre Raman du Ti_3SiC_2 montre cinq pics à 140, 249, 384, 603 et 702 cm^{-1} qui sont attribués aux modes de vibration des liaisons Ti–C et Ti–Si [10]. Un mode à 140 cm^{-1} correspond au cisaillement entre les plans de titane et de silicium, ce qui suggère la possibilité d'un mécanisme de glissement similaire à celui observé dans les matériaux lamellaires tels que le graphite. La figure I.3 montre un exemple de la structure cristalline hexagonale de la phase Ti_3SiC_2 .



La figure I.3: structure cristalline hexagonale de la phase Ti_3SiC_2

Voici un tableau des Paramètres de maille et rapport a/c de différentes phases MAX :

Phase	Paramètre a (Å)	Paramètre c (Å)	Rapport a/c
Ti ₂ AlN	2,99	13,61	4,55
Ti ₂ AlC	3,04	13,60	4,47
Cr ₂ AlC	2,86	12,80	4,47
Ti ₂ SC	3,22	11,20	3,47
Ti ₃ SiC ₂	3,07	17,67	5,75
Ti ₃ AlC ₂	3,08	18,58	6,03
Ti ₃ SnC ₂	3,14	18,65	5,93
(V _{0,5} Cr _{0,5}) ₃ AlC ₂	2,89	17,73	6,13
Ta ₃ Al _{0,6} Sn _{0,4} C ₂	3,09	19,13	6,19
Ti ₄ AlN ₃	2,99	23,27	7,78
Ti ₄ SiC ₃	3,05	22,67	7,43
Ti ₄ GaC ₃	3,05	23,37	7,66
Ti ₄ GeC ₃	3,08	22,85	7,41
α-Ta ₄ AlC ₃	3,11	24,12	7,75
β-Ta ₄ AlC ₃	3,09	23,70	7,66
Nb ₄ AlC ₃	3,13	24,12	7,70
V ₄ AlC ₃	2,92	22,69	7,77

Tableau I.2 : Valeurs des paramètres de maille de quelques phases MAX.

La structure distinctive des phases MAX les classe comme des matériaux nano-lamellaires. L'illustration (Figure I.4) présente la structure nano-lamellaire de la phase MAX Ti₃SiC₂, observée à l'aide de la microscopie électronique à balayage haute résolution. Cette observation révèle une alternance entre les unités Ti₃C₂ (octaèdres) et les plans de silicium [11]. La structure nano-lamellaire confère aux phases MAX des propriétés remarquables, telles qu'une bonne

conductivité thermique et électrique, une résistance à l'oxydation et au choc thermique, une faible densité et une facilité d'usinage.

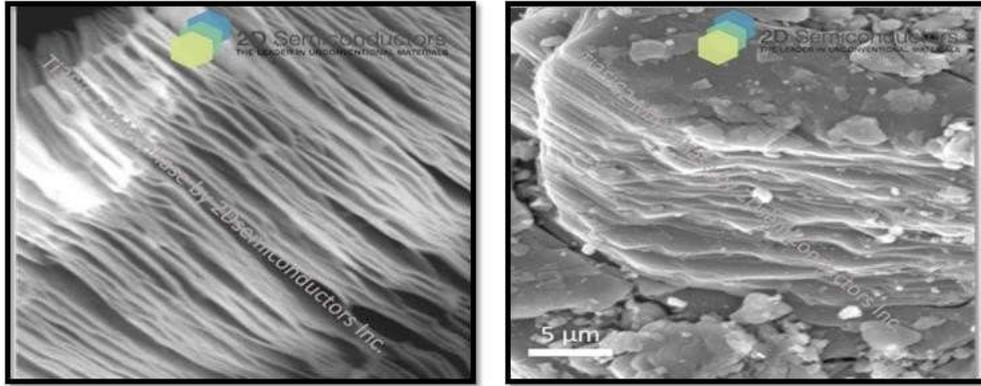


Figure I.4 : Structure de la phase Ti_3SiC_2 observée par microscope électronique à balayage

I.3.2. Microstructure

La microstructure d'une céramique est représentée de manière schématique dans la figure 1.5. Elle peut être constituée de grains d'une même phase ou de phases différentes, séparés par des joints de grains. Des défauts peuvent également être présents dans la structure, liés aux procédés de fabrication, ce qui peut affaiblir la structure. Ces défauts peuvent être des porosités résiduelles après le frittage ou des microfissures qui apparaissent au niveau des joints de grains lors du refroidissement [12]. Il est essentiel de connaître la microstructure, c'est-à-dire la taille des grains, ainsi que le type et la taille des défauts initialement présents dans la structure, car ces informations peuvent influencer de manière significative le comportement du matériau, notamment en termes de rupture dans le cas des défauts.

El-Raghy et al ont étudié l'influence de la température et du temps de maintien sur la microstructure finale du Ti_3SiC_2 obtenu par pressage isostatique à chaud [13]. Ils ont identifié trois types de microstructures différentes : une microstructure avec des grains fins (de l'ordre du micron, notée FG), une microstructure avec des grains plus gros (de quelques dizaines à quelques centaines de microns, notée CG) et une microstructure intermédiaire

avec de gros grains dans une matrice de grains fins [14]. La transition entre ces différentes microstructures semble se faire de manière continue, et plus le temps et la température augmentent, plus les grains ont tendance à croître en taille.

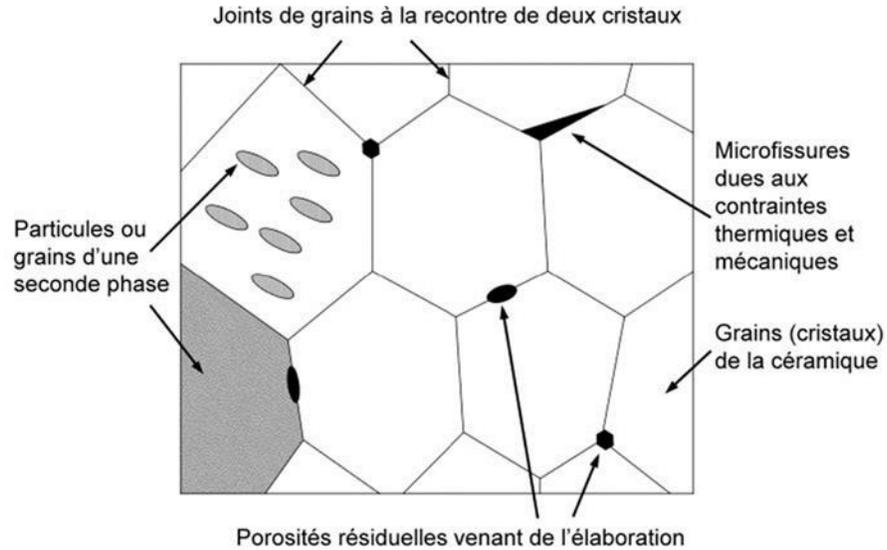


Figure I.5: Structure générale d'une céramique polycristalline

Les grains obtenus peuvent être de taille importante. Les études sur les propriétés mécaniques de ce matériau prennent souvent en compte la distinction entre les structures à gros grains et à grains fins en examinant les deux cas. Il est possible de réduire de manière significative la porosité dans ce matériau, qui présente par ailleurs une grande résistance à la présence de défauts, comme nous le verrons par la suite. À notre connaissance, aucune étude n'a encore démontré la présence de microfissures dans la structure.

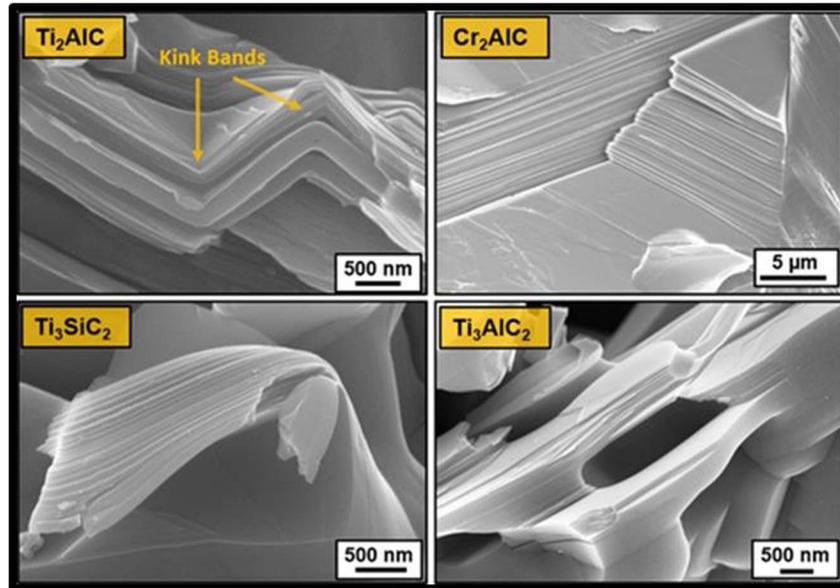


Figure I.6 : les phases max qui ont une structure nanolamellaire

I.3.3. Liaisons atomiques dans les phases MAX

La modélisation théorique des phases MAX est un domaine de recherche très actif. Les phases MAX présentent une combinaison de liaisons métalliques, covalentes et ioniques, comme les phases MX. Les études théoriques ont permis d'établir les points suivants :

- a) Il y a un chevauchement important entre les niveaux p des éléments X et les niveaux d des atomes M, ce qui conduit à des liaisons covalentes fortes similaires à celles des composés binaires MX.
- b) La densité d'états au niveau de Fermi, $N(E_F)$, est non négligeable, ce qui est comparable à certains composés binaires MX, mais différent de TiC.
- c) Les orbitales p des atomes A interagissent avec les orbitales d des atomes M.
- d) Les états électroniques au niveau de Fermi sont principalement liés aux orbitales d-d des atomes M.

- e) Dans les phases M_2AlC , il y a un transfert net de charge des atomes A vers les atomes X. En raison des similitudes de structure et de liaison atomique entre le MAX et leur correspondant

MX, ces phases partagent de nombreux attributs et propriétés communs. Par exemple les deux sont des conducteurs en forme de métal et rigides. Leurs propriétés mécaniques, cependant, ne pourraient pas être plus différentes. Certaines des phases MX sont parmi les solides les plus durs connus. Ils sont également cassants, non façonnables, et sensibles au choc thermique. En forte contradiction, comme il est indiqué ici, les phases MAX sont assez tolérantes aux dommages, résistantes au choc thermique, et le plus facilement usinable. Enfin, les analyses Raman pour les phases MAX ont été déchiffrées, et sont pour la plupart en excellent accord avec les résultats expérimentaux. Ainsi, il existe deux types de vibrations : modes de cisaillement de faible énergie ($<300 \text{ cm}^{-1}$) (le long de la direction a) impliquant les atomes A et M et modes de plus haute énergie impliquant des vibrations le long de l'axe c impliquant les atomes X. Ces faibles énergies des modes sont une manifestation de la faiblesse des liaisons M-A en cisaillement par rapport au M-X [15].

I.4. Défauts cristallins dans les phases MAX

La différence fondamentale entre les phases MAX et leurs phases MX correspondantes est que, dans les phases MAX, les dislocations du plan basal sont nombreuses, se multiplient et sont mobiles à des températures aussi basses que 77 K et plus. Au contraire, dans les céramiques typiques à température ambiante, le nombre de systèmes de glissement indépendants est pratiquement nul, ce qui implique des contraintes de cisaillement critiques élevées pour le mouvement des dislocations. Les phases MAX occupent ainsi un domaine intéressant où elles peuvent montrer une pseudo-ductilité dans des modes de déformation contraints, dans des microstructures fortement orientées et/ou à des températures plus élevées. En revanche, en

déformation libre, et surtout en traction à basse température, elles se comportent de façon plus fragile [15].

Comme mentionné précédemment, seules les dislocations du plan basal sont responsables de la réponse des phases MAX au stress. Ainsi, à tout moment, le nombre de systèmes de glissement actifs dans les phases MAX est inférieur à celui requis pour la ductilité polycristalline, c'est-à-dire cinq systèmes de glissement indépendants. La plupart de nos connaissances sur la déformation des phases MAX et sur le rôle des dislocations du plan basal dans leur comportement mécanique inhabituel sont basées sur les premiers travaux réalisés sur Ti_3SiC_2 , qui est la phase MAX la plus étudiée et la mieux comprise à ce jour. Cependant, il est largement admis, comme le confirment certaines des recherches les plus récentes, que ce qui s'applique à Ti_3SiC_2 s'applique également aux autres phases MAX [15] [16].

Pour comprendre la réponse des phases MAX au stress, il est essentiel de comprendre la nature de leurs dislocations et leur organisation. Des études réalisées par microscopie électronique en transmission (MET) sur Ti_3SiC_2 ont révélé la présence exclusive de dislocations parfaites dans le plan basal, avec un vecteur de Burgers égal à $b = 1/3 [11\bar{2}0]$. Chaque dislocation présente une nature mixte, avec des composantes de type arête et de type vis. Les dislocations s'organisent soit en parois, telles que les joints de grains à faible ou fort angle perpendiculaires aux plans basaux, soit en alignements parallèles aux plans basaux. Les parois présentent à la fois des composantes d'inclinaison et de torsion. Pour expliquer ces deux composantes, la paroi a été interprétée comme étant composée de dislocations parfaites, mixtes, parallèles et alternées, avec deux vecteurs de Burgers différents situés dans le plan basal et formant un angle de 120° entre eux. L'excès d'un type de dislocation explique la présence de torsion. Les alignements se trouvent effectivement dans les plans basaux. Jusqu'à présent, aucune interaction de dislocation autre que les interactions orthogonales n'a été signalée comme jouant un rôle dans la déformation. Ce fait est d'une grande importance car il signifie qu'une déformation substantielle peut se produire sans durcissement par déformation au sens classique. Étant donné que les dislocations non basales auraient des vecteurs de Burgers $\langle c \rangle$, c'est-à-dire $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, leur présence est très peu probable. Même si de telles dislocations sont présentes, par exemple en raison de la croissance, elles ne jouent aucun rôle dans le processus de déformation, sauf dans des conditions extrêmes, telles que sous l'action d'un indenteur [15] [16].

I.5. Élaboration des phases MAX

Les phases MAX sont des céramiques nanolaminées qui peuvent être synthétisées par différentes méthodes, telles que la réaction à haute température, la réaction en phase liquide, le frittage réactif, etc. Des chercheurs de l'université **Drexel** ont utilisé ces méthodes pour produire de nouvelles phases MAX et optimiser la structure de Ti_3SiC_2 pour des applications dans le domaine du frottement, Leur objectif était de découvrir de nouvelles compositions et d'améliorer les propriétés de frottement des phases MAX, en utilisant différentes techniques de préparation, de contrôle et de caractérisation.

La recherche sur les phases MAX est un domaine dynamique, où de nouvelles méthodes de synthèse et d'optimisation sont constamment développées pour améliorer les propriétés et les performances de ces matériaux céramiques uniques.

I.5.1. Techniques d'élaboration

Les céramiques sont des matériaux réfractaires et fragiles, ce qui rend leur mise en forme difficile. Seul le verre et l'argile peuvent être facilement travaillés par fusion ou malaxage. Pour la plupart des céramiques techniques, la mise en forme se fait en même temps que la fabrication du matériau dense, par le principe de frittage. Ce principe consiste à utiliser des poudres de base qui sont broyées, mélangées, pressées et cuites selon différents procédés pour obtenir la pièce finale. Des techniques de projection peuvent aussi être employées pour déposer ces matériaux. Cette partie décrit brièvement quelques-uns de ces procédés.

I.5.1.1. Le frittage naturel

Le frittage est un processus complexe et mal compris. Il existe plusieurs travaux scientifiques qui cherchent à mieux le connaître et à le modéliser : l'objectif pour les céramistes est d'atteindre une densité maximale pour la céramique, en utilisant le moins d'énergie possible. Le frittage sans application de pression est appelé frittage naturel. Il y a trois sortes de frittage :

- **Le frittage en phase solide** : tous les éléments restent solides pendant le frittage. La densification se fait par une déformation des grains, le déplacement de matière se faisant surtout par diffusion aux joints de grains.
- **Le frittage en phase liquide** : un liquide visqueux apparaît, comblant plus ou moins les vides du compact initial. La densification se réalise principalement par dissolution et recristallisation du solide, ce qui permet un transport de matière rapide.
- **Le frittage réactif** : deux ou plusieurs éléments réagissent ensemble pendant le frittage, la densification se produisant par la formation du nouveau composé. Le principe du frittage est l'exploitation de l'énergie de surface disponible quand le matériau est sous forme de poudre pour obtenir une structure dense.

Deux phénomènes s'opposent pour réduire l'énergie du système en réduisant cette énergie de surface : un phénomène d'accroissement de la taille des particules de la poudre préalablement compactée les tailles des grains et des pores augmentent alors ensemble dans la structure, et un phénomène de formation et extension de joints de grains, suivi d'un grossissement des grains, qui permettent à la structure de se densifier c'est le frittage [5]. Il est essentiel de bien contrôler les paramètres du procédé comme la durée, la température et la taille initiale des particules, pour éviter le premier phénomène. Les causes de l'émergence de l'un ou de l'autre des phénomènes ne sont pas encore totalement élucidées à ce jour : une étude expérimentale fondée sur quelques observations fondamentales est donc indispensable pour tout nouveau matériau. D'un point de vue pratique, après compaction de la poudre par pressage à froid, on met le système dans un four à la température de frittage généralement autour de $2/3 T_f$, avec (T_f) la température de fusion dans le cas d'un frittage en phase solide. Les particules de la poudre se lient entre elles par la création de petits ponts qui s'agrandissent progressivement, comme illustré sur la figure I.7 Cette technique laisse néanmoins entre les grains des porosités résiduelles, dont la taille est directement liée à celle de la poudre initiale. Le frittage en phase liquide permet de réduire notablement cette porosité, en facilitant le rapprochement des particules, et permet d'éviter une croissance excessive des grains grâce à sa plus grande vitesse. Cependant il requiert l'ajout d'une petite quantité d'autres éléments pour constituer la phase liquide liante pendant le processus, et est donc exclu pour l'étude d'un matériau pur.

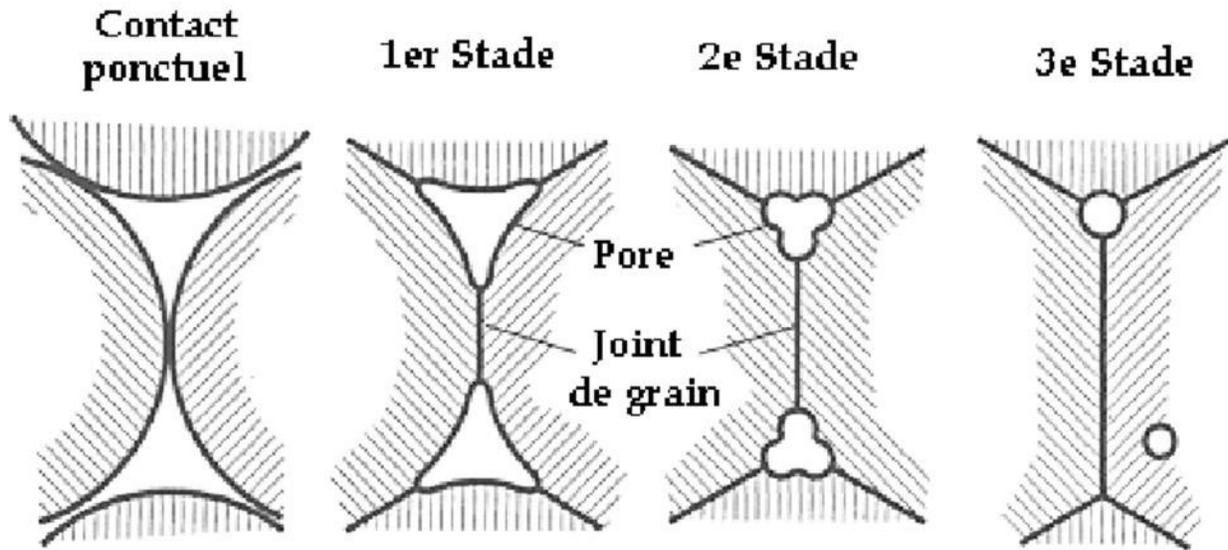


Figure I.7: Le principe de frittage en phase solide

I.5.1.2. Les étapes de frittage

Le frittage consiste à :

- Préparer la poudre initiale, soit en ayant déjà la composition de la céramique finale, soit en mélangeant les poudres des éléments de base pour un frittage réactif.
- Compacter la poudre pour lui donner la forme désirée, en tenant compte du retrait qui aura lieu pendant le frittage.
- Chauffer la poudre dans un four, généralement sous atmosphère contrôlée, jusqu'à la température de frittage.
- La qualité de la poudre est essentielle pour le frittage. Il faut qu'elle soit fine ($< 1 \mu\text{m}$) pour avoir une grande énergie de surface et de faibles porosités. La poudre peut être obtenue par différents procédés, selon la céramique visée. Par exemple, la poudre de SiC est obtenue par réaction du Si sur le C et le N, et la poudre d' Al_2O_3 est obtenue à partir de la bauxite, qui est extraite, broyée, chauffée et tamisée.

I.5.1.3. Les principales grandeurs qui affectent le frittage [17]

Le frittage est un processus de diffusion des atomes des grains de la poudre, qui peut se faire en surface, en volume ou par évaporation-condensation. Pour optimiser le frittage, il faut tenir compte de plusieurs facteurs :

- La température, qui accélère la diffusion et la densification du matériau.
- La densité initiale du compact, qui détermine le volume de pores à éliminer.
- L'homogénéité de la microstructure du compact, qui évite la formation d'agglomérats ou de fissures.
- L'atmosphère du four, qui peut influencer sur les réactions chimiques, la formation de phases liquides ou gazeuses et la stabilité du matériau.
- Les impuretés, qui peuvent favoriser le frittage en phase liquide, réduire le grossissement des particules et des grains et limiter la mobilité des joints de grains.
- La distribution et la taille des particules, qui doivent être homogènes et suffisamment petites pour augmenter l'énergie de surface disponible, mais pas trop pour éviter l'agglomération.

I.6. La synthèse des phases MAX

I.6.1. Synthèse sans pression (PLS)

Le PLS est une méthode synthétique simple et courante pour produire des phases MAX. Elle consiste à :

- Placer les pastilles dans un creuset et les chauffer pendant plusieurs heures à environ 1400°C sous vide ou atmosphère d'argon.
- La phase MAX se forme vers 1000°C, mais le rendement maximum est atteint vers 1300°C-1400°C. Au-delà, la phase MAX se dégrade et d'autres carbures ou nitrures apparaissent.
- Le PLS permet d'obtenir des particules poreuses d'une pureté d'environ 95% (masse) et d'une densité relative de 90% -92%. Ce procédé est généralement utilisé pour fabriquer de la poudre,

ce qui nécessite une étape de broyage supplémentaire. La figure I.8 illustre un exemple de la synthèse de 500g de Cr_2AlC par PLS, suivie du broyage de la poudre.

-Le PLS présente des avantages comme sa simplicité, son coût, sa flexibilité et sa possibilité de produire de grandes quantités. Ses inconvénients sont liés à la durée des cycles thermiques, à l'impossibilité de produire des pièces totalement denses et à la nécessité du broyage pour obtenir de la poudre [18] .



Figure I.8: Photographies et images MEB de la réaction et synthèse à l'état solide pour 500g de Cr_2AlC protégé de sel fondu [18].

I.6.2. Synthèse à haute température auto-propagée (SHS)

Le SHS est une méthode synthétique qui utilise la réaction très exothermique du processus de formation de la phase MAX. Elle consiste à :

-Préparer le précurseur en mélangeant et en pressant les poudres de base pour obtenir des particules vertes de bonne qualité.

-Enflammer les particules sous vide avec un courant électrique qui passe par un fil de tungstène pour déclencher la combustion. La température extérieure maximale est d'environ 1400°C et la vitesse moyenne de l'onde de combustion est de 10 mm/s.

Le procédé est rapide et auto-entretenu, et permet de produire de grandes quantités de poudre, mais le principal problème est le rendement. Pour le système Ti-Al-C, ainsi que pour le Ti_3SiC_2 et le Cr_2AlC , il est difficile d'éviter la formation de carbures et d'autres phases secondaires à cause de la vitesse de combustion élevée et du gradient thermique. Le principal inconvénient est la teneur élevée en phase secondaire et la possible étape de broyage [19].

I.6.3. Pressage à chaud : HIP et HP

Le pressage à chaud est une méthode synthétique qui favorise la densification de la céramique en réduisant les pores entre les grains. Elle consiste à :

- Appliquer une pression et une température simultanément à la poudre de base, ce qui accroît leur efficacité par rapport à un frittage naturel.
- Permettre une densification très rapide du matériau, et donc de limiter la croissance de grains si nécessaire.

Présenter des inconvénients comme le coût élevé des fours et des outils, ainsi que leur difficulté à s'adapter à une production en continu, le pressage étant réalisé soit sous vide, soit sous atmosphère inerte.

I.6.3.1. Pressage isostatique à chaud (HIP)

Est une méthode synthétique qui utilise une pression égale dans toutes les directions pour le frittage de la céramique. Elle est largement employée pour le frittage réactif de phases MAX [19] [20]. Elle consiste à :

- Préparer la poudre initiale en mélangeant les poudres des éléments de base (par exemple Ti, Si et C, ou Ti, Si et C), dans les proportions stœchiométriques du matériau final. Les

poudres sont mélangées pendant quelques heures avec des billes d'alumine dans un mélangeur rotatif.

- Transférer le mélange dans un tube en pyrex que l'on vide et que l'on scelle. Ce tube est chauffé dans un four à une température telle que le pyrex s'écoule, sans fondre. Le vide à l'intérieur du tube le fait se rétracter : une poche de pyrex enveloppe alors exactement le volume de poudre initial. Cette poche est placée dans la chambre de la presse isostatique, souvent avec plusieurs autres, et le tout est entouré de verre broyé. Ce verre assure l'application isostatique de la pression sur les poches, en fondant sous l'effet de la température et de la pression.

Commencer le cycle par la mise en température du système, dont la vitesse et la valeur stabilisée dépendent du composé que l'on veut obtenir. Une fois la température atteinte (environ 850 °C pour le Ti_3SiC_2), introduire de l'argon dans la chambre, jusqu'à une pression d'environ 40 MPA. Continuer la montée en température jusqu'à la température finale (environ 1600 °C pour le Ti_3SiC_2). Maintenir le système à cette température pendant un certain temps, variant de 0 min à 24 h selon la microstructure désirée. Une fois le système refroidi, extraire les échantillons du bloc de verre formé.

I.6.3.2. Pressage à chaud HP

Une méthode qui applique une pression unidirectionnelle pour le frittage de la céramique. Elle est moins complexe à réaliser que le HIP. Elle consiste à :

- Préparer la poudre en la mélangeant, puis en la pressant à froid pour former un solide plus facile à manipuler. Ce solide est placé dans un moule rectangulaire fermé par un piston.
- Chauffer le système à une vitesse définie par l'opérateur. Appliquer une charge de pressage mécaniquement sur le piston à une vitesse et jusqu'à une valeur choisies. Maintenir la charge le temps voulu, puis la retirer à une certaine vitesse. Laisser le système refroidir naturellement après le retrait de la charge.

Utiliser cette technique principalement pour l'optimisation de la structure, en utilisant une poudre de Ti_3SiC_2 déjà formée comme poudre de départ. Utiliser uniquement la technique de frittage en phase solide, pour éviter d'ajouter des aides au frittage et obtenir une structure la plus pure possible [19].

I.6.4. Frittage plasma d'étincelles (SPS)

Est une méthode synthétique qui utilise une pression unidirectionnelle et un cycle thermique rapide pour le frittage de la céramique. Elle est différente du HP par la vitesse (50-200 °C/min) et la durée (<10 minutes) du chauffage, ainsi que par les températures plus basses (1100-1400°C) utilisées. Elle permet d'obtenir des échantillons denses, de forme simple, de 4-5 mm de hauteur et 20-30 mm de diamètre, voire 100 mm de diamètre (Figure I.9). Le principal avantage du SPS est la densification complète de phases MAX très pures avec une microstructure contrôlée, avec des grains fins (<10 μm) ou grossiers. Cependant, la principale limitation est encore la géométrie simple des échantillons produits [18].

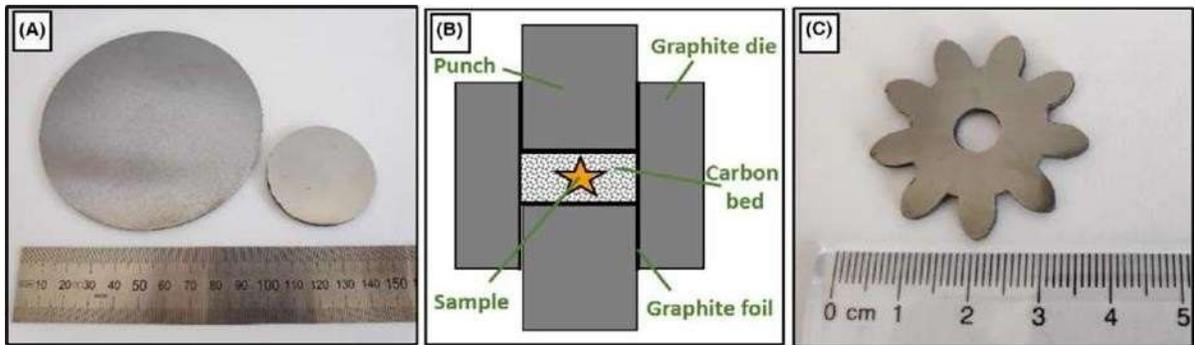


Figure I.9 : (A) échantillons denses de Cr_2AlC de 100 et 45 mm de diamètre frittés par SPS, (B) Schéma d'approche du lit de carbone SPS pour formés le complexe aggloméré, et (c) Roue Ti_2AlC très dense (98,2 %) frittée à l'aide de l'approche à lit de carbone SPS [18].

I.6.5. Micro-ondes (MW)

Le MW est une méthode synthétique qui utilise un chauffage sans pression avec une vitesse de chauffage élevée, une zone de chauffage sélective, une alimentation et une pénétration directes de l'énergie. Elle est peu utilisée dans la méthode SSR (Simple Sequence Repeats). Elle implique de :

- Chauffer le précurseur de départ dans une atmosphère d'argon, avec une vitesse de chauffage de 200°C/min, une température maximale entre 850°C et 1480°C, et un temps de maintien pouvant aller jusqu'à 30 minutes. Elle permet de produire plusieurs phases MAX, comme le V_2AlC , le Cr_2AlC , le Ti_2AlN , le Ti_2AlC , le Ti_3AlC_2 , le Ti_2SC et le Ti_3SiC_2 .

- Réduire la température de frittage grâce à l'augmentation de la diffusion de la matière par l'interaction avec les micro-ondes. Il est rapporté que l'énergie d'activation pour former le Ti_3SiC_2 est réduite de 233 KJ/mol, et que les pastilles produites ont une grande pureté, qui atteint 97,5%, et une granulométrie entre 1 et 10 μm .

- Obtenir des pastilles généralement poreuses, avec des densités relatives pouvant atteindre 95 % pour le Ti_3SiC_2 dopé avec de l'aluminium. Ajouter une étape de broyage pour obtenir des poudres.

- Présenter des avantages comme la haute pureté, les cycles thermiques courts, la simplicité, les économies d'énergie et de coûts, et la réduction de la température maximale. Cependant, le MW présente des limites dans la synthèse de grands échantillons à cause des gradients de température [18] .

I.7. Principales propriétés des phases max

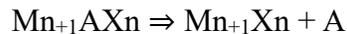
Les phases MAX sont des céramiques métalliques qui présentent des propriétés intéressantes comme la conductivité électrique et thermique, la résistance à l'oxydation et à la corrosion, la ténacité et l'usinabilité. Elles sont également similaires aux phases MX en termes de structure cristalline, de configuration électronique et de liaisons chimiques. Par exemple, le Ti_3SiC_2 a une structure semblable au TiC , mais avec des couches de Si intercalées entre les couches de TiC .

Cela lui confère une plus grande flexibilité et une meilleure résistance aux chocs thermiques que le TiC.

I.7.1. Propriétés thermiques

Les céramiques MAX présentent une conductivité thermique relativement élevée par rapport à d'autres céramiques conventionnelles. avec une valeur typique d'environ $30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette conductivité thermique est comparable à celle d'autres céramiques techniques telles que le nitrure de silicium ($k_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ou l'alumine ($k_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 32 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [17]. Par exemple, le Ti_3SiC_2 , avec une conductivité thermique à température ambiante de $34 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, présente une conductivité thermique similaire au titane métallique ($k_{\text{Ti}} = 31 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Il est important de noter que les phases MAX ne fondent pas lorsqu'elles sont chauffées, mais elles se décomposent à des températures élevées. Cette décomposition conduit à la formation du carbure ou du nitrure du métal de transition et de l'élément du groupe A, selon la réaction :



Cette décomposition à haute température est une caractéristique importante des phases MAX et doit être prise en compte lors de l'utilisation de ces matériaux dans des applications soumises à des températures élevées

La température de début de décomposition des phases MAX varie en fonction du matériau spécifique. Par exemple, le Cr_2GaN présente une température de décomposition d'environ $850 \text{ }^\circ\text{C}$ [21], tandis que le Ti_3SiC_2 , qui est particulièrement réfractaire, a une température de décomposition supérieure à $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ [22]. Il est important de noter que cette température de décomposition est sensiblement dépendante des impuretés présentes dans le matériau, telles que le fer (Fe) ou l'oxygène (O), qui peuvent être ajoutées intentionnellement ou provenir de contaminations lors du processus de fabrication. Sous une atmosphère inerte, le Ti_3SiC_2 reste stable jusqu'à au moins $1800 \text{ }^\circ\text{C}$.

En ce qui concerne le coefficient de dilatation thermique des phases MAX, il varie dans la plage de $7,5 \times 10^{-6}$ à $10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre $250 \text{ }^\circ\text{C}$ et $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Ce coefficient est légèrement supérieur à celui de la phase MX correspondante. Cependant, lorsque les éléments M et X

varient tout en maintenant l'élément A constant, l'écart entre le coefficient de dilatation de la structure $M_{n+1}AX_n$ et celui de la structure MX est conservé [23]. Pour le Ti_3SiC_2 dans la plage de température de 25 à 1000 °C, les coefficients de dilatation thermique dans les directions a et c sont relativement faibles [24] :

$$\alpha_a = 8,6 \pm 0,1 \times 10^{-6} K^{-1}$$

Et

$$\alpha_c = 9,7 \pm 0,1 \times 10^{-6} K^{-1}.$$

Par comparaison, celui du TiC est : $\alpha_a = 7,4 \times 10^{-6} K^{-1}$ [25].

Le Ti_3SiC_2 a une structure hexagonale anisotrope qui entraîne des coefficients de dilatation thermique différents selon les directions a et c. Cet écart est faible comparé à d'autres céramiques non cubiques comme l' Al_2O_3 ou le TiO_2 [17], qui présentent des microfissures dues aux contraintes thermiques lors du refroidissement après la synthèse. Ces microfissures peuvent affecter les propriétés mécaniques du matériau en se propageant aux joints de grains.

On ne sait pas si le Ti_3SiC_2 subit le même phénomène de microfissuration, car il est difficile à détecter. Il est possible que les légères différences de dilatation thermique entre les directions a et c, ainsi que la présence possible de TiC comme impureté, créent des microfissures ou des contraintes internes dans la structure du matériau. Les céramiques sont généralement fragiles et peu conductrices de la chaleur, ce qui les rend vulnérables aux chocs thermiques. La résistance aux chocs thermiques se mesure par le gradient de température (ΔT_c) que la céramique peut supporter sans se fissurer. Les tests classiques consistent à chauffer la céramique à une température donnée, puis à la refroidir brusquement, souvent dans l'eau. On mesure ensuite un indicateur de dégradation, comme la contrainte de rupture en traction, pour déterminer la valeur de ΔT_c critique.

Certaines céramiques techniques peuvent résister à des chocs thermiques de quelques centaines de degrés (ΔT_c , $Al_2O_3 \approx 200$, ΔT_c , $Si_3N_4 \approx 600$, ΔT_c , $SiC \approx 350$) [17].

Les phases MAX, malgré leur fragilité, ont une très bonne résistance aux chocs thermiques. La meilleure phase MAX peut supporter un choc thermique de 900 °C, avec des valeurs courantes autour de 200 à 500 °C [23]. Le Ti_3SiC_2 a la particularité de pouvoir supporter des chocs

thermiques allant de 1400 °C à la température ambiante en augmentant la taille de ses grains [26]. Les mécanismes à l'origine de ce comportement exceptionnel restent à élucider.

I.7.2. Propriétés électriques

Les céramiques MAX sont des matériaux stratifiés qui contiennent principalement des nitrures, des carbures ou des borures de métaux de transition. Elles se distinguent des céramiques conventionnelles comme l'Al₂O₃, le Si₃N₄ ou le TiO₂ par leur conductivité électrique relativement élevée, qui est liée à leur structure et à leur composition spécifiques. Parmi les céramiques MAX, le Ti₃SiC₂ est un exemple remarquable de conducteur électrique [23]. Sa conductivité électrique à température ambiante est d'environ 4,5.10⁶ Ω⁻¹.m⁻¹ (i.e. ρTi₃SiC₂ = 0,22.10⁻⁶ Ω.m [27]), soit deux fois plus que celle du titane métallique et trois fois plus que celle du TiC, une autre céramique à base de titane et de carbone. La spectroscopie de photoélectrons (XPS) a permis d'analyser les liaisons chimiques dans le Ti₃SiC₂ et le TiC. Les résultats ont montré que les liaisons entre le titane et le carbone sont plus fortes dans le Ti₃SiC₂ que dans le TiC, en raison de la déformation des octaèdres CTi₆ dans la structure stratifiée du Ti₃SiC₂. Cette déformation réduit la distance entre le titane et le carbone et favorise la conduction électrique dans le Ti₃SiC₂. En revanche, les plans de silicium dans le Ti₃SiC₂ n'ont pas d'influence notable sur la conduction électrique, ce qui indique une possible anisotropie des propriétés électriques à l'échelle des grains du matériau [28].

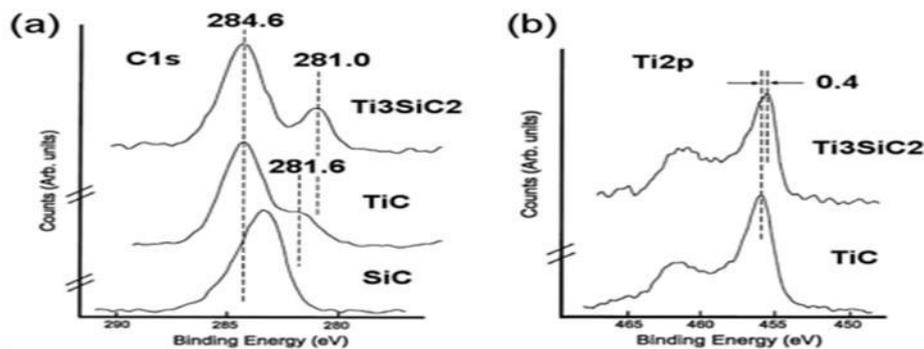


Figure I.10: Comparaison des spectres XPS du carbone C 1s et du titane Ti 2p pour le Ti₃SiC₂ et le TiC [28].

I.7.3. Résistance chimique a l'oxydation

Le Ti_3SiC_2 présente une excellente stabilité thermique et chimique. Il résiste à l'oxydation jusqu'à 1400 °C, avec une énergie d'activation de $370 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [29]. La couche d'oxyde formée en surface, principalement constituée de rutil (TiO_2), conserve son épaisseur et son adhérence après des cycles thermiques entre la température ambiante et 1100 °C. En revanche, la présence d'impuretés de TiC_x dans le matériau réduit sa résistance à l'oxydation. Le Ti_3SiC_2 est également très résistant à la corrosion par des acides concentrés (sulfurique, nitrique, chlorhydrique) ou par la soude. Aucune perte de masse n'a été observée après une immersion de 6 mois dans ces solutions [30].

I.7.4. Propriétés mécaniques

Les phases MAX ont des propriétés mécaniques particulières, liées à leur structure nanolamellaire. Leur dureté est assez faible, entre 2 et 5 GPa, et dépend de l'orientation des lamelles. Par exemple, le Ti_3AlC_0 , $5N_0$, 5 à la plus grande dureté parmi les phases MAX synthétisées, avec 5,5 GPa. Leur rigidité est en revanche très élevée, avec un module de Young autour de 300 GPa pour les phases avec $n > 1$. Les phases 211 sont un peu moins rigides, avec un module de Young de 200 GPa. Le Ti_3SiC_2 a un module de Young d'environ 320 GPa, ce qui le classe parmi les matériaux les plus rigides. Leur coefficient de Poisson est d'environ 0,2, ce qui signifie qu'ils se déforment peu transversalement lorsqu'ils sont étirés longitudinalement.

Les phases MAX sont des matériaux polycristallins et anisotropes. Ils se déforment principalement par glissement dans les plans de base [23], selon le modèle des kink-bands proposé par Barsoum. Ce modèle implique que les dislocations glissent facilement dans les plans de base dès la température ambiante, ce qui entraîne des déformations locales des lamelles. La Figure I.11 montre l'effet des déformations des lamelles sur les grains en forme de palette de la phase MAX [31]. Sous compression, les grains se déforment selon les schémas e. et f. Sous sollicitations combinées, comme la compression-flexion, ils se déforment selon les schémas g. et h. Il faut noter que le glissement dans les plans de base provoque le déplacement des autres plans hors des plans de base, comme le montre La figure I.12. Ce mode de déformation confère aux phases MAX une excellente résistance aux chocs et à la fissuration.

Récemment, une équipe de chercheurs français a observé des déplacements de dislocations hors des plans de base, ce qui apporte un nouvel éclairage sur les mécanismes de déformation dans les phases MAX [32].

En résumé, les phases MAX se caractérisent par un glissement facile dans les plans de base, qui induit des déformations locales des lamelles. Cette caractéristique leur confère une excellente résistance aux chocs et à la fissuration [33].

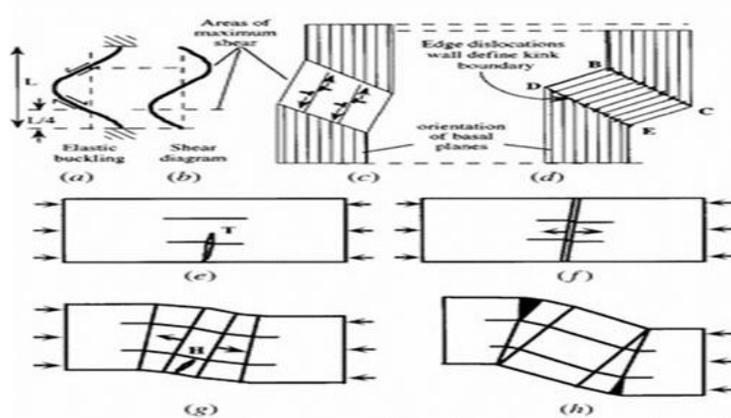


Figure I.11 : Mode de glissement des dislocations dans les phases MAX : théorie des kink-band [23].

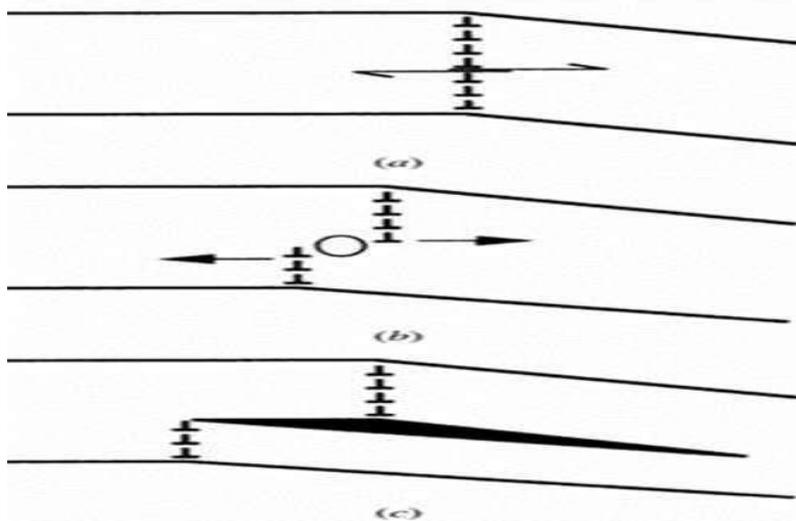


Figure I.12 : Déplacement des lignes de dislocations dans les nanolamelles de phases MAX [23]

Les phases MAX ont également la particularité d’être facilement usinables. Alors que les métaux sont usinés par déformation plastique, l’usinage des phases MAX se fait par fracture et

détachement de fines particules en forme de lamelles. La figure I.13 [24] montre un exemple d'usinage d'un système vis-écrou miniature à partir d'un bloc de Ti_3SiC_2 fritté. Ce matériau peut être usiné avec précision en utilisant des outils appropriés pour obtenir la forme et les dimensions voulues. La bonne usinabilité des phases MAX est un atout important, car elle permet de réaliser des pièces complexes avec une grande exactitude. Cela offre de nombreuses possibilités d'applications dans des domaines comme la mécanique, l'aérospatiale, l'électronique, etc.

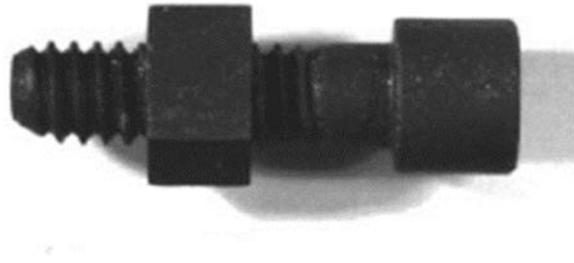


Figure I.13: Système vis-écrou usiné à partir de Ti_3SiC_2 [24]

Les phases MAX se démarquent aussi par leur comportement mécanique aux hautes températures. Elles présentent une résistance élevée aux sollicitations mécaniques à températures élevées, ce qui est propre aux céramiques. Mais elles gardent aussi une résistance au choc à basse température, ce qui est typique des métaux. Cela confère aux phases MAX une combinaison unique de propriétés mécaniques. Par exemple, le composé Ti_3SiC_2 manifeste un comportement ductile au-dessus de $850^{\circ}C$, comme le montre La figure I.14. La transition entre un comportement fragile et ductile à cette température dépend de plusieurs facteurs tels que la taille des grains et la vitesse de déformation [34].

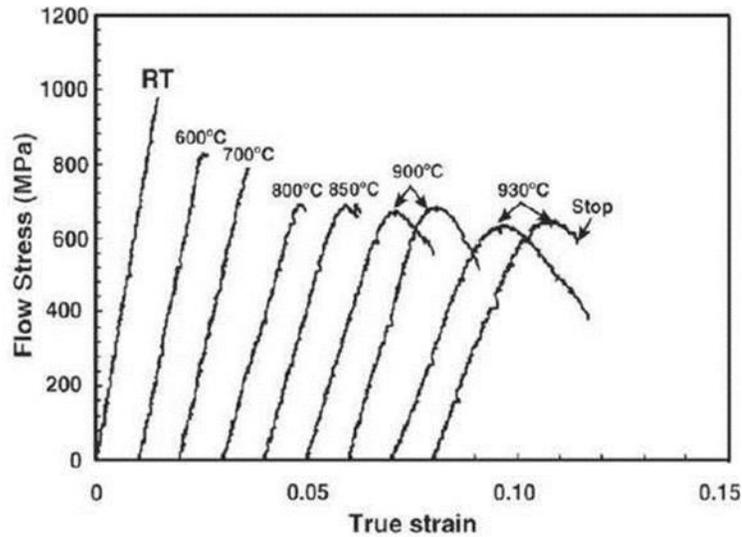


Figure I.14 - Courbes de déformation du Ti_3SiC_2 à différentes températures.

La Transition fragile-ductile est observée dès 850 °C environ. Vitesse de déformation ($6.10^{-4}.s^{-1}$).

La figure I.15 [35] présente les courbes de contrainte-déformation en compression de Ti_3SiC_2 à différentes températures pour deux tailles de grains distinctes. On observe que la ductilité du matériau croît avec la température et que la taille des grains a aussi une incidence sur ce comportement. Par ailleurs, la figure I.16 révèle l'effet de la vitesse de déformation sur les courbes de contrainte-déformation. Il convient de remarquer que la vitesse de déformation peut modifier de façon significative le comportement mécanique des phases MAX à haute température. En associant une résistance aux sollicitations mécaniques élevées à haute température et une résistance au choc à basse température, les phases MAX offrent des perspectives intéressantes pour diverses applications dans des environnements mécaniques et thermiques exigeants.

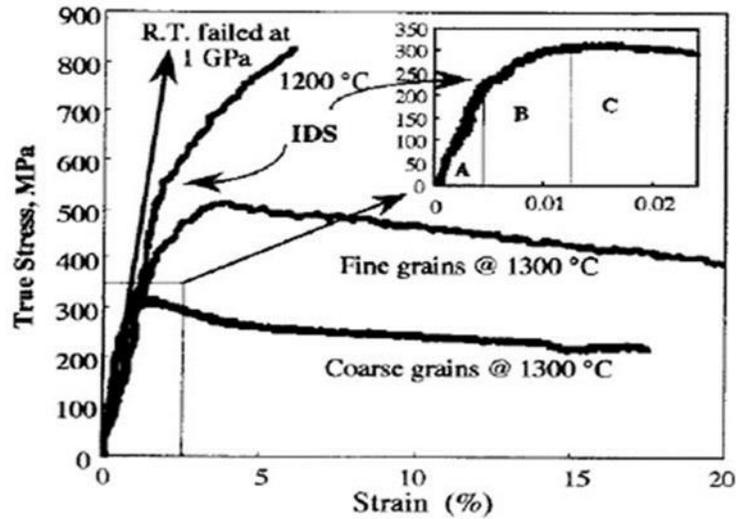


Figure I.15 : Courbes de déformation-contrainte de Ti_3SiC_2 pour différentes Tailles de grains

[35]

L'étude citée a montré que la contrainte limite de la phase Ti_3SiC_2 à grains fins testée à $1300^\circ C$ est près de deux fois plus élevée que celle de la phase à gros grains [17]. Cela indique que la taille des grains a une influence importante sur la résistance mécanique du matériau à haute température. Par ailleurs, les résultats de l'étude ont révélé que le comportement mécanique de la phase Ti_3SiC_2 à $1200^\circ C$ peut être décrit par trois domaines distincts :

-Domaine élastique (A) : Dans ce domaine, le matériau subit une déformation élastique réversible en fonction de la contrainte appliquée. Lorsque la contrainte est relâchée, le matériau retrouve sa forme initiale sans déformation permanente.

-Domaine de déformation plastique avec durcissement apparent (B) : Dans ce domaine, le matériau subit une déformation plastique où les dislocations se déplacent et se multiplient, provoquant un durcissement apparent du matériau. Cela signifie que le matériau peut supporter une déformation plastique sans se rompre, mais sa résistance augmente avec la déformation.

-Domaine d'adoucissement avant rupture (C) : Dans ce domaine, le matériau manifeste une baisse de sa résistance mécanique et une tendance à l'adoucissement, qui conduit finalement à la rupture du matériau. Cette phase d'adoucissement peut être due à divers mécanismes de déformation, tels que la coalescence de fissures ou la déformation localisée. Ces observations

soulignent le comportement ductile de la phase Ti_3SiC_2 à haute température, où elle peut subir une déformation plastique importante avant la rupture. Cette information est utile pour comprendre le comportement mécanique et la résistance du matériau dans des conditions de température élevée.

L'étude du comportement mécanique des phases MAX, des nouvelles céramiques nanolamellaires, en fonction de la vitesse de déformation et de la température. Il montre que les phases MAX présentent une transition ductile-fragile lorsque la vitesse de déformation augmente, ce qui limite leur capacité à se déformer plastiquement et à dissiper l'énergie. Il explique que cette transition est liée à la restriction des plans de glissement de base, à l'affaiblissement de la cohésion des joints de grains et à la délamination des couches atomiques à hautes températures. Il souligne que ces mécanismes sont spécifiques aux phases MAX et qu'ils diffèrent de ceux des autres matériaux céramiques ou métalliques. Il conclut que la compréhension approfondie de ces mécanismes permet d'optimiser les propriétés et les performances des phases MAX dans des applications spécifiques [15].

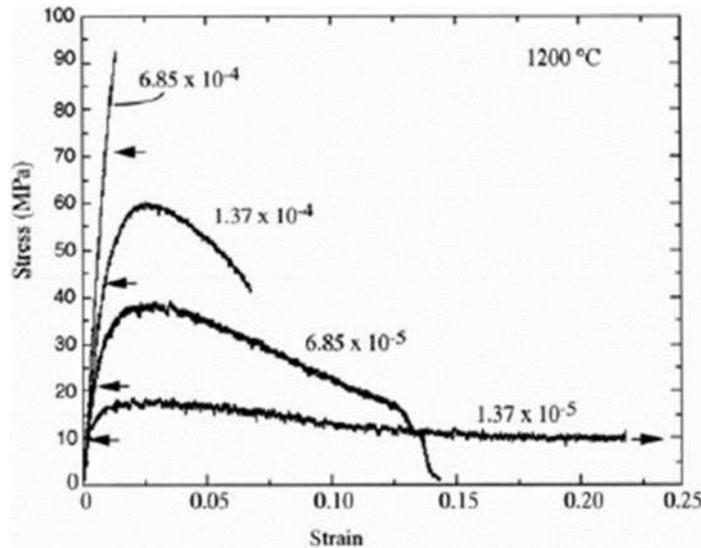


Figure I.16 - Courbes de déformation-contrainte de Ti_3SiC_2 pour différentes vitesses de déformation

Les matériaux MAX, et en particulier le Ti_3SiC_2 , ont une haute résistance à l'endommagement, ce qui signifie qu'ils peuvent supporter des forces sans se détériorer de manière significative. Les essais de micro-dureté Vickers, dont il est question, permettent de mesurer la dureté et la résistance à l'endommagement d'un matériau en lui appliquant une charge déterminée pendant un temps donné. Ils consistent à pénétrer un matériau avec une pointe en diamant de forme pyramidale et à évaluer la diagonale de la marque laissée. Pour le Ti_3SiC_2 , on utilise une charge de 500g pendant 10s. La figure I.17 est une image au MEB montrant l'aspect de la zone de pénétration.

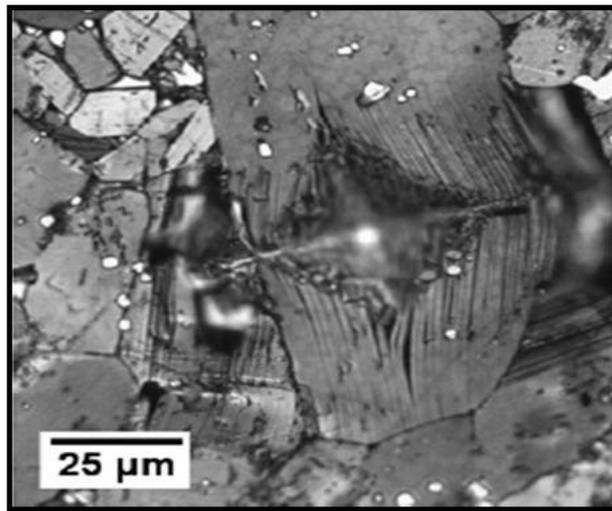


Figure I.17 - Empreinte de micro-dureté à 500 g montrant la structure lamellaire du Ti_3SiC_2

La figure I.16 montre qu'il n'y a pas de fissures dans la structure des lamelles souples du matériau Ti_3SiC_2 . Contrairement à d'autres matériaux, il est très difficile, voire impossible, de provoquer la formation de fissures dans les angles des marques d'indentation Vickers pour les phases MAX. Cette caractéristique est liée à leur capacité à limiter et à enfermer les défauts créés dans une petite zone autour de la marque d'indentation. Autrement dit, lorsque des essais de micro-dureté Vickers sont réalisés sur les phases MAX comme le Ti_3SiC_2 , les défauts créés restent localisés et ne se propagent pas sous forme de fissures. Au lieu de cela, ils sont enfermés dans la zone immédiate de la marque d'indentation. Cela montre la tolérance à l'endommagement de ces matériaux, car ils sont capables d'éviter la propagation des fissures et de conserver leur intégrité structurale. Cette propriété est attribuée à la structure stratifiée des

phases MAX, qui agit comme une barrière pour la propagation des fissures. De plus, la souplesse des lamelles constitutives permet une déformation élastique et une redistribution des contraintes autour de la zone de pénétration, limitant ainsi la formation de fissures. En résumé, la tolérance à l'endommagement des phases MAX, comme le Ti_3SiC_2 , est due à leur capacité à limiter et à enfermer les défauts à une petite zone autour de la marque d'indentation, empêchant ainsi la propagation des fissures [26] [34].

I.8. Utilisation des phases MAX

Kanthal Corp. a développé la synthèse par le chauffage Ti_2AlC en tenant compte d'autres applications potentielles, après avoir obtenu la licence de la technologie MAX de l'Université Drexel à la fin des années 1990. Les éléments chauffants ont montré un comportement très stable grâce à une couche protectrice et adhérente d'oxyde, en subissant des cycles de température entre la température ambiante et $1350^{\circ}C$ environ 8000 fois. De même, Ti_2AlC a été proposé comme buses dans les brûleurs à gaz, montrant une performance exceptionnelle dans un environnement corrosif (non décrit) qui a détérioré gravement les buses en acier. Le seul produit actuel en fonctionnement est des pantographes Cr_2AlC pour les trains électriques à grande vitesse en Chine. Près de 25 ans se sont écoulés depuis la renaissance des phases MAX (1996), pour trouver des applications sur le marché. Pour les raisons suivantes [36] :

- Le manque de poudres de haute pureté à des prix abordables.
- La complexité de cette grande famille de matériaux et du grand nombre de compositions nouvelles (>phases 150 MAX).
- La longue période (c'est-à-dire 20-30 ans) nécessaire pour qualifier les produits pour des applications nucléaires ou aérospatiales.

I.8.1. Revêtements à haute température

Les revêtements en phase MAX sont envisagés comme des revêtements protecteurs, des revêtements pour alliages réfractaires et des couches de liaison dans les Systèmes. Dans les deux applications. Cr_2AlC est plus adapté aux systèmes métalliques en raison du CTE plus élevé

($12.0-13.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), tandis que Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 ($8.2- 9,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) correspondent mieux aux composés à confirmer. Par exemple, les disques de turbine avancés peuvent être protégés contre le type I et II Corrosion par sel chaud à basse température (LTHC) 68,69 par des revêtements Cr_2AlC déposés sur un alliage à faible γ solvus et à haute teneur en réfractaire référencé comme LSHR et développé par la NASA pour leur travail sur la prévention des piqûres de corrosion à chaud et l'amélioration de la faible résistance à la fatigue du cycle jusqu'à 90%. Récemment, des couches de liaison Cr_2AlC ont été déposées sur des substrats Inconel, suivies du dépôt d'une zircone poreuse stabilisée en yttria comme TBC externe [37].

I.8.2. Matériau structurel à haute température

Les phases MAX sont des composants qui peuvent opérer dans des environnements hostiles à des températures comprises entre 1100 °C et 1400°C pendant une longue durée. Outre les éléments chauffants et les buses de gaz, Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 et Cr_2AlC sont des candidats potentiels pour remplacer les superalliages Ni/O dans la partie la plus chaude d'un moteur à turbine à gaz pour permettre le fonctionnement à des températures plus élevées et ainsi augmenter l'efficacité. Les superalliages ont une température de fonctionnement maximale autour de 1100°C-1150°C, qui pourrait être augmentée d'environ 100°C en utilisant des phases MAX. C'est le cas des revêtements de chambre de combustion qui résiste à des températures supérieures à 1600 °C, à des atmosphères oxydantes, afin de ne pas permettre l'entrée de particules corrosives telles que le CMAS les corps étrangers et les contraintes thermiques et mécaniques élevées [38].

I.8.3. Nucléaire

Les Phases comme Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Cr_2AlC , V_2AlC , Zr_2AlC , Zr_3AlC_2 et Nb_4AlC_3 , qui combinent une excellente résistance au rayonnement avec la tolérance à l'oxydation et à la corrosion, caractérisé par des propriétés mécaniques et la stabilité chimique ont suscité un intérêt considérable en tant que combustible potentiellement tolérant aux accidents et sont utilisées comme revêtements (ATF) des réacteurs à eau légère de troisième génération (EST) et les futures centrales de fission de quatrième génération. Les alliages de zirconium remplissent les caractéristiques pour opérer comme matériaux de revêtement dans les centrales nucléaires, mais ils se comportent mal en cas de perte d'accident de caloporteur (LOCAs) comme cela s'est

produit à Tchernobyl (1986) et Fukushima (2011). Les phases MAX pourraient remplacer ou recouvrir le revêtement en alliage de zirconium en raison de leur oxydation et de leur résistance supérieure à la corrosion. Pour ce cas précis, dense, très pur, et non texturé les phases MAX devraient être traitées à basse température pour éviter les dommages et/ou toute modification des substrats des alliages de Zr [18].

I.8.4. Contacts électriques

Le Ti_3SiC_2 a été suggéré comme contacts ohmiques sur 4H-SiC en raison de son comportement linéaire courant-tension. De plus, Ti_3SiC_2 peut facilement être obtenu en une seule étape par pulvérisation de Ti sur des substrats de SiC. Cette approche offre la possibilité de synthétiser directement des couches de bouchon barrière à l'oxygène après le dépôt du contact principal, sans exposer l'appareil à l'air, en évitant l'oxydation potentielle, pour éviter la contamination, en éliminant le besoin d'une étape de nettoyage, augmentant ainsi la stabilité à long terme de l'appareil. Par ailleurs, Ti_2AlN a également été envisagé comme un contact ohmique pour les dispositifs à base de GaN en raison du comportement ohmique avec résistivité de contact dans la gamme de $2.269.10^{-4} \Omega \cdot cm$ [18].

I.8.5. Échangeurs de chaleur

Une autre application qui a été proposée est d'utiliser des Phases MAX comme échangeurs de chaleur pour des températures plus élevées ($\sim 850^\circ C$) que les systèmes métalliques traditionnels, où les céramiques sont la seule option. Malheureusement, leurs mauvaises propriétés mécaniques, usinabilité difficile, la conductivité thermique faible et le CTE ont restreint leur utilisation. Les phases Max peuvent opérer à haute température (jusqu'à $1400^\circ C$), avoir une meilleure résistance aux chocs thermiques, des propriétés mécaniques, stabilité chimique et usinabilité que le SiC et autres céramiques avancées. Cependant, la principale limite est la conductivité thermique intermédiaire (12 et $60 \text{ W m}^{-1}K^{-1}$), ce qui est acceptable, mais inférieure aux composés de SiC (jusqu'à $125 \text{ W m}^{-1}K^{-1}$) [19].

I.8.6. Énergie solaire concentrée (CSP)

Les systèmes CSP transforment l'énergie solaire en énergie électrique sans émissions de gaz à effet de serre et offrent la possibilité de stockage d'énergie thermique. Les conceptions CSP concentrent le rayonnement solaire dans un récepteur à l'aide de miroirs, et la chaleur est transportée par un fluide caloporteur (HTF) vers une turbine à vapeur pour produire de l'électricité. Comme pour tous les procédés thermiques, l'efficacité de la conversion de l'énergie augmente avec des températures plus élevées et les systèmes à cycle combiné. La température des cycles combinés CSP devrait être de l'ordre de 1000- 1500 K, et la chaleur est transportée par des HTF tels que l'air, sels fondu, minéraux ou huiles synthétiques. Les phases MAX ont un potentiel dans deux CSP différents, le récepteur solaire et le réservoir de stockage. Le récepteur solaire doit avoir une excellente résistance à l'oxydation, et caractéristiques telles que l'absorptance élevée (α_s) dans la région proche de l'ultraviolet visible- infrarouge (UV-vis-NIR) et faible thermique dans la région infrarouge (IR) [19].

I.8.7. Catalyse

Les performances des catalyseurs ont été moins étudiées, mais ont un potentiel élevé en raison du nombre énorme de compositions et de solutions solide dans les sites « M », « A » et « X ». Les phases MAX peuvent agir à la fois comme catalyseur et support. Les poudres Cr_2AlC ont été 14 testées comme catalyseur solide pour réduire la formation de monoxyde de carbone dans les procédés d'oxydation catalytique au peroxyde humide (CWPO). La concentration de CO dans le procédé fenton atteint un maximum de 6651 mg/Nm³, qui est considérablement réduit à 187mg/Nm³ par la présence de Cr_2AlC , et particulièrement remarquable lorsque comparé aux valeurs de CO (2454 mg/Nm³) des valeurs activées conventionnelles catalyseurs carbone-Fe. Ti_3AlC_2 augmente le réversible les propriétés de stockage de l'hydrogène de MgH_2 , ainsi que l'oxydant déshydrogénation du n-butane. En outre, Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC , et Ti_3AlC_2 montrent une excellente chimio sélectivité avec 100% pour l'hydrogénation de composés organiques avec de faibles teneurs en palladium (0,0005 poids). Comme catalyseur substrat, poreux réticulé Ti_3AlC_2 a été recouvert de nanocristallin CeO_2 pour dispositifs d'échappement des gaz. Environ 50%-90% des émissions totales d'hydrocarbures des voitures modernes avec des catalyseurs à trois voies sont libérés pendant le démarrage à froid du moteur lorsque l'activité du catalyseur est

encore faible. La solution est le chauffage électrique préliminaire du système, limitant l'utilisation de mousses céramiques, mais ouvrant la possibilité aux phases MAX en raison de leur bonne conductivité électrique, stabilité thermique, et haute résistance mécanique [19].

I.8.8. Assemblage

L'assemblage est une technologie clé pour fabriquer des produits de grande taille et complexes par l'intégration contrôlée de pièces plus petites et plus simples. L'assemblage est particulièrement difficile pour les composants céramiques, tels que les composites monolithiques SiC et SiC/SiC, ainsi que pour l'intégration des pièces céramiques dans le Systèmes métal. Parmi les différentes méthodes, la plupart d'entre elles, utilise un matériau de remplissage inerte ou réactif à l'interface. Dans le cas particulier des phases MAX, elles peuvent être directement jointes par diffusion à l'état solide sans incorporation d'aucune charge composée. Ti_3SiC_2/Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2/Ti_3AlC_2 et Ti_3SiC_2/Ti_3AlC_2 ont été joints à des températures $<1300^\circ C$ et des pressions entre 10-30 MPa. L'assemblage est solide et attribué à l'inter diffusion de Si et Al à l'interface [18].

Des Bandes phase MAX, principalement Ti_3SiC_2 , avec des épaisseurs entre 30 et 100 μm ont été proposés comme matériau de remplissage pour rejoindre le SiC à haute température. À des températures autour de $1300^\circ C$, l'assemblage est réussi avec une résistance à la flexion de 80MPa en raison d'une interface dense. Cependant, à des températures plus élevées, $1500^\circ C$ à $1900^\circ C$, la force augmente à 170 MPa en raison d'une réaction chimique à l'interface et la décomposition partielle ou complète de Ti_3SiC_2 . La décomposition peut favoriser une jointure solide entre le SiC pièces depuis une interface TiC/SiC uniforme, solide et dense sans fissures est obtenue [39].

I.8.9. Précurseurs de MXenes

Les MXenes sont un nouveau type de matériau en 2 dimensions qui ont été découvertes par Naguib et al en 2011. Ils sont obtenus par gravure chimique sélective de l'élément « A » des phases MAX, suivies d'un processus de délaminage. Malgré leur nouveauté, MXenes ont suscité un intérêt massif en raison de leur conductivité électrique élevée, l'hydrophilie, leur énorme

surface spécifique, leur biocompatibilité, qui les conduisent à être proposés comme cathodes pour les batteries Li- et Na-, blindage électromagnétique contre les interférences, stockage de 15 l'énergie, purification de l'eau et dessalement, filtration, capteurs, catalyseurs de CO, biocapteurs, et agents anti bactériens. Plusieurs groupes de recherche et des industriels sont intéressés aux MXenes, mais jusqu'à présent les phases MAX des poudres sont les seuls précurseurs. L'énorme explosion actuelle et la demande de ces matériaux pourraient stimuler l'industrie de production de poudres en phase MAX [39].

CHAPITRE II

KAOLIN

II. CHAPITRE II – KAOLIN

II.1. INTRODUCTION

Les argiles sont des minéraux complexes qui se forment par altération de roches contenant de l'aluminium et du silicium. Elles présentent une grande diversité de compositions, de provenances, de méthodes d'obtention et de traitements, ainsi que de domaines d'application. Elles se caractérisent par une granulométrie fine et une structure à base d'aluminosilicates, de fer, d'éléments alcalins et alcalino-terreux. On distingue deux grandes familles de minéraux argileux : les argiles spéciales, comme l'attapulгите, la bentonite, l'argile à foulon, l'hectorite, la montmorillonite et la sépiolite, et les argiles kaoliniques, comme l'argile plastique pour céramiques, l'argile réfractaire, l'argile à poterie de grès et la kaolinite. Ces minéraux ne sont pas purs et contiennent souvent des impuretés comme le quartz, la calcite, la dolomite, le feldspath, le gypse et les oxydes de fer, qui peuvent gêner l'utilisation des argiles dans la fabrication de céramiques [40].

L'argile est une ressource naturelle abondante qui offre une large gamme de propriétés et d'applications. Sa valeur marchande dépend essentiellement de ses propriétés physiques comme la plasticité, la résistance, le retrait, le domaine de vitrification, la réfractivité, la couleur de la surface cuite, la porosité et le pouvoir d'absorption. Les industries des argiles et des produits argileux ont une importance stratégique pour les économies nationales. Parmi les secteurs de production d'argiles les plus significatifs, on trouve ceux du kaolin et de la bentonite. Toutefois, il faut noter que cette production élevée ne rend pas compte de la grande variété de spécifications et de produits sur mesure qui découlent des travaux de recherche et développement réalisés en collaboration étroite avec les clients pour satisfaire leurs exigences particulières [40]. Le kaolin et la kaolinite sont parmi les minéraux argileux les plus réputés et les plus utiles [41]. Ils sont surtout employés dans l'industrie céramique en raison de leur blancheur et de leur bonne cristallinité [42].

II.2. Définition de kaolin

Le kaolin est une argile blanche et tendre qui contient principalement de la kaolinite, un silicate d'aluminium hydraté de formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [43]. C'est un matériau respectueux de l'environnement, à condition de maîtriser la présence de fines particules. Le kaolin blanc, riche en silice et en alumine, est largement employé dans la fabrication de peintures [44].

Il contribue à augmenter la luminosité des couleurs dans la peinture, ainsi qu'à réguler la dispersion et le pouvoir couvrant. Il peut aussi améliorer les performances des peintures en prolongeant notablement leur durée de vie. Il agit en améliorant l'opacité, la brillance, la couleur et la viscosité. Le kaolin est particulièrement utile comme substitut partiel du pigment TiO_2 [45].

II.3. TYPES DE MINÉRAUX ARGILEUX

Les minéraux argileux présentent une grande diversité de compositions et de structures, ce qui rend leur classification et leur nomenclature difficiles. On distingue généralement trois niveaux de classification : le groupe, le sous-groupe et l'espèce (famille). Ces niveaux permettent de regrouper les minéraux argileux selon leurs propriétés communes et leurs liens structurels. Le tableau II .1 ci-dessous synthétise la classification des minéraux argileux :

Type	Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules
1:1	Kaolinite	kaolinites	Dickite , nacrite, kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			métahalloysite, halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$
2:1	Smectites	smectites dioctaédriques	montmorillonite	$(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$
		smectites trioctaédriques	saponite	$Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
2 : 1	Micas	micas dioctaédrique	muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
		micas trioctaédrique	phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
2:1:1	Chlorite	chlorite dioctaédrique	sudoite	$Al_4(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$
		chlorite trioctaédrique	Espèces différentes	$(Mg,Fe...)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$

Tableau II.1 Classification des principaux types de minéraux argileux [46] [47]

II.4. COMPOSITION CHIMIQUE DE KAOLIN

La composition chimique du kaolin exprimée en pourcentage en masse (% en masse) d'oxydes est donnée dans (Le tableau II .2) [48]:

composition de kaolin	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
(% m)	50.5	31.5	0.07	0.1	0.66	0.9	1.87	2.26	0.08

Tableau II.2 Composition chimique (% en massique) de kaolin [48].

Le kaolin est principalement constitué de SiO₂ (50,5 % en poids) et d'Al₂O₃ (31,5 % en poids). En plus de ces composants majeurs, on trouve également des oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux tels que K₂O, MgO, Na₂O et CaO. De plus, il existe une petite quantité d'oxydes de métaux de transition coexistant, tels que Fe₂O₃ et TiO₂. Ces différents oxydes contribuent à la composition chimique globale du kaolin [48].

II.5. STRUCTURE DU KAOLIN

Le feuillet élémentaire des phyllosilicates, dont fait partie la kaolinite, est formé par la combinaison d'une couche tétraédrique (T) et d'une couche octaédrique (O). L'épaisseur de ce feuillet est d'environ 7 Å (figure II.1). La kaolinite est l'un des minéraux argileux les plus courants et est souvent présente dans les argiles utilisées dans l'industrie céramique, notamment pour la fabrication de porcelaine.

Le feuillet de kaolinite est généralement neutre dioctaédrique et riche en alumine, avec la formule chimique (Si₂) (Al₂) O₅ (OH)₄. Les feuillets sont étroitement liés en raison de l'attraction forte résultant des liaisons hydrogène établies entre les groupements hydroxyles de la couche octaédrique et les oxygènes de la couche tétraédrique, ainsi que des forces de Van der Waals, rendant les feuillets difficiles à séparer. La kaolinite est classée parmi les argiles non gonflantes en raison de ces propriétés.

Les substitutions isomorphiques dans la kaolinite sont faibles, ce qui entraîne l'absence de déficit de charge. Par conséquent, la capacité d'échange cationique (CEC) est faible, étant donné qu'elle provient uniquement des caractéristiques amphotères des groupements de surface. Cependant, la kaolinite fait partie des rares argiles capables de développer une capacité d'échange anionique significative en fonction du pH. Son point isoélectrique se situe généralement entre un pH de 2 et 3.

Cette famille d'argiles présente des caractéristiques de réflexion spécifiques, notamment la réflexion d_{001} , qui se situe autour de 7,14 Å, et la réflexion d_{002} , qui se situe autour de 3,57 Å, ainsi que leurs harmoniques. La première réflexion correspond à la distance interlamellaire entre les feuillets [49] [50].

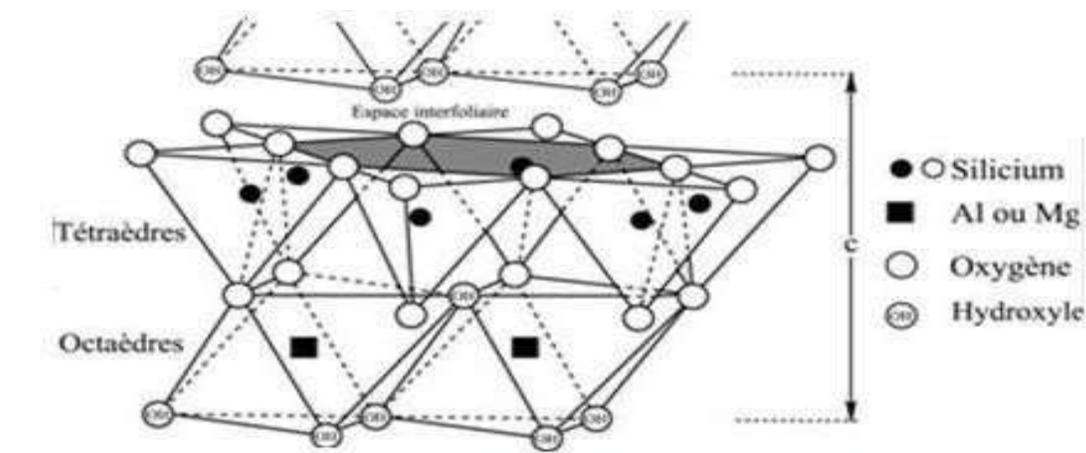


Figure II.1 : Représentation schématique de la structure de la kaolinite

II.6. ORIGINE ET MODES DE FORMATION DU KAOLIN

II.6.1. KAOLIN PRIMAIRE

La théorie la plus ancienne, connue sous le nom de kaolinisation, propose que l'eau pure, en particulier l'eau chargée d'acide carbonique, agisse sur les roches silicatées.

Autrefois, les feldspaths étaient considérés comme des sels doubles formés par la combinaison du silicate d'aluminium avec un silicate alcalin tel que la potasse, la soude, la chaux, etc. Par exemple, le feldspath orthose était représenté par la formule $(\text{SiO}_4)_3 \text{Al}_2 + \text{SO}_4 \text{K}_2 + 24 \text{H}_2\text{O}$, qui est similaire à celle de l'alun.

Actuellement, on tend à considérer que ces minéraux sont des sels d'un acide hypothétique appelé acide alumino-silicique, dont le sel potassique serait $(\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlK})$.

La kaolinisation du feldspath orthose, qui se produit en présence d'eau, comprendrait deux phases :

- **Par hydrolyse** : les bases et une partie de la silice se sépareraient de l'aluminosilicate restant : $\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlH} = 2 \text{SiO}_2 + \text{SiO}_4\text{AlH}$
- **Par hydratation** : l'aluminosilicate non décomposé se transformerait ensuite en kaolin : $2 (\text{SiO}_4;\text{AlH}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [51].

Le processus de kaolinisation, c'est-à-dire la transformation du feldspath en kaolinite sous l'action de l'eau légèrement acide [52]. Ce processus est un exemple d'altération chimique des roches silicatées, qui se produit naturellement sur la surface de la Terre [53]. Le feldspath est un minéral peu réactif et sa conversion en kaolinite prend beaucoup de temps par altération chimique [54]. La kaolinisation du feldspath implique deux étapes : l'hydrolyse, qui sépare les bases et une partie de la silice de l'aluminosilicate restant, et l'hydratation, qui transforme l'aluminosilicate non décomposé en kaolinite [52].

II.6.2. KAOLIN DANS LES ROCHES SEDIMENTAIRES

Les kaolins primaires peuvent être transportés par les eaux de ruissellement et se mélanger au sable formant ainsi des dépôts dans des fosses. Ces dépôts sont connus sous le nom de kaolins secondaires ou sédimentaires (Figure II.2).

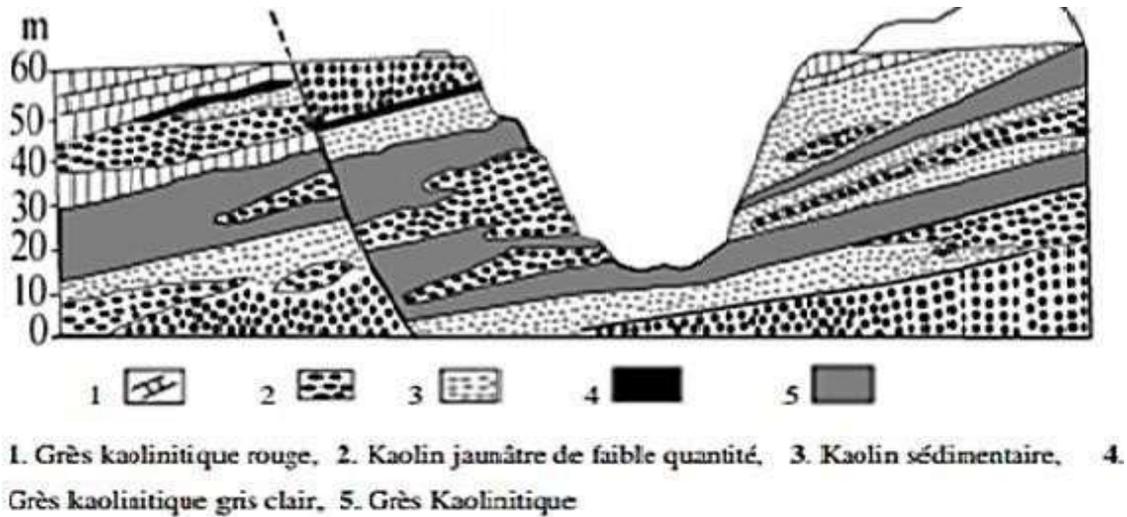


Figure II.2 : Exemple d'un dépôt de kaolin sédimentaire

Il existe deux zones possibles pour la formation de ces dépôts :

- En eau douce

Lorsque les argiles, qui sont généralement chargées négativement dans l'eau pure, ne rencontrent pas de cations favorisant leur flocculation, elles restent en suspension pendant une longue période. Cela entraîne une séparation sélective des éléments indésirables en fonction de leur capacité à se déposer.

Les particules les plus lourdes, qui se déposent en premier, sont recouvertes par une couche de kaolin riche en kaolinite. Les micas, qui sont formés de feuillets qui flottent également longtemps dans l'eau, se retrouvent généralement mélangés à la kaolinite.

- En eau de mer

Lorsqu'ils entrent en contact avec l'eau de mer, qui est riche en cations, environ 90% des argiles chargées négativement subissent une floculation. Ces dépôts, qui se forment sous forme de bouchons, sont composés de kaolinite impure et sont couramment appelés argiles kaoliniques. Ces argiles sont mélangées avec d'autres éléments tels que des micas, du quartz, des pyrites, etc. [55].

II.7. GROUPE DE LA KAOLINITE :

II.7.1. KAOLINITE :

La kaolinite est constituée de deux feuillets empilés. Chaque feuillet est composé de deux couches distinctes, à savoir une couche tétraédrique et une couche octaédrique.

Le cœur de la couche tétraédrique est principalement constitué de silice, tandis que le cœur de la couche octaédrique est riche en aluminium. La kaolinite est électriquement neutre car elle présente un équilibre entre 14 charges négatives et 14 charges positives. Les charges négatives proviennent des ions d'oxygène et d'hydroxyles, tandis que les charges positives proviennent des ions d'aluminium et de silicium. L'empilement régulier des feuillets se produit avec une périodicité d'environ 7 Angströms.

Lorsqu'observée au microscope électronique, la kaolinite apparaît sous forme de plaquettes hexagonales généralement bien définies. Parfois, les cristaux peuvent être petits et mal formés, ce qui entraîne un empilement désordonné.

Lorsque l'on examine les diagrammes de diffraction des rayons X de la kaolinite, on observe des raies de forte intensité à des positions spécifiques. Deux de ces raies caractéristiques sont généralement relevées : celle à une distance d'espacement inter-lamellaire de 7.1 Angströms, notée (001), et celle à une distance de 3.58 Angströms, notée (002).

Ces raies correspondent à des réflexions spécifiques résultant de l'empilement des feuillets de kaolinite. Elles sont utilisées pour identifier et caractériser la présence de la kaolinite dans un échantillon.

Il est important de noter que ces raies caractéristiques de la kaolinite disparaissent lorsqu'elle est chauffée à une température d'environ 450 °C. Ce phénomène est dû à des changements structuraux qui se produisent au niveau des feuillets de kaolinite lorsqu'ils sont soumis à une augmentation de la température. Cela peut être observé dans les diagrammes de diffraction des rayons X, où les raies correspondantes à la kaolinite s'atténuent ou disparaissent après le chauffage à cette température [47] [56].

II.7.2. DICKITE ET NACRITE

Le terme "dickite" a été proposé et confirmé par Ross en 1931 pour désigner un minéral ayant une composition chimique identique à celle de la kaolinite. Cependant, la dickite se distingue de la kaolinite par sa structure cristalline, qui est monoclinique, tandis que la nacrite est généralement presque orthorhombique.

La dickite est un minéral relativement rare et se trouve souvent associée à des gisements hydrothermaux. Malgré leur composition chimique similaire, la différence dans la structure de leur réseau cristallin confère à la dickite des propriétés distinctes par rapport à la kaolinite. Cette distinction structurelle peut être observée par des techniques d'analyse telles que la diffraction des rayons X, qui révèlent les arrangements atomiques et la symétrie des cristaux [47] [56].

II.7.3. HALLOYSITE

L'alloysite est un minéral qui se forme à partir de feuillets de kaolinite séparés par des couches d'eau, comme décrit par Ross en 1934. Cette configuration conduit à un espacement réticulaire plus important, mesurant environ 10 Å. Par chauffage, l'eau peut être éliminée, ramenant ainsi la structure à une distance de 7.2 Å, caractéristique de la kaolinite. La forme déshydratée de l'alloysite est appelée métahalloysite.

L'alloysite présente souvent un aspect en tubes lorsqu'observée au microscope électronique, ce qui est attribué à l'enroulement des feuillets. Ce minéral trouve son origine dans des environnements hydrothermaux et parfois sédimentaires [47] [56].

II.7.4. KAOLINITES DESORDONNEES (FIRECLAYS MINERALS) :

Effectivement, de nombreuses kaolinites naturelles présentent un empilement désordonné des feuillets de type kaolinite. Cette désorganisation modifie le diagramme de diffraction aux rayons X, ce qui permet de les caractériser. Certains auteurs sont en faveur d'un nom de minéral spécifique pour désigner ces structures désordonnées, telle que "livesite". Cependant, d'autres estiment que le degré de désordre peut varier considérablement, ce qui rend difficile l'attribution d'un nom minéral précis. En conséquence, il n'est pas préférable de donner un nom d'ensemble et certains utilisent simplement l'expression "kaolinites désordonnées" pour désigner ces minéraux dans le contexte des "fireclays" ou argiles réfractaires [47] [56].

II.7.5. SERPENTINES ET HOMEOTYPES DE LA KAOLINITE

le minéral des serpentines est un hydrosilicate magnésien dont la structure est similaire à celle de la kaolinite. Sa formule chimique est dérivée de celle de la kaolinite par le remplacement de 2 atomes d'aluminium par 3 atomes de magnésium dans la couche octaédrique. On l'appelle l'homéo-type tri octaédrique magnésien de la kaolinite. L'autre homéo-type de la kaolinite, avec présence de fer, est la greenalite. Ces différentes substitutions minérales donnent lieu à des variations dans les propriétés et la composition des minéraux, tout en conservant une structure de base similaire [47] [56].

II.8. LES PROPRIETES ET LES APPLICATIONS DU KAOLIN

Le kaolin trouve de nombreuses applications dans les matrices polymères en raison de ses propriétés uniques. Voici quelques utilisations courantes du kaolin dans les domaines des peintures et des revêtements :

- **Plastiques** : Le kaolin est utilisé comme additif dans les plastiques pour améliorer la résistance au feu, la plasticité et l'inertie chimique. Il peut également réduire l'abrasion et la conductivité thermique et électrique des matériaux plastiques [57].
- **Céramiques**: En raison de sa composition minérale et de ses propriétés physiques, le kaolin est largement utilisé dans l'industrie céramique, en particulier dans la fabrication

de la porcelaine. Il contribue à améliorer la plasticité de l'argile, la résistance à la chaleur des céramiques et la blancheur des produits finis [57].

- **Peintures** : Le kaolin est utilisé dans les peintures sous sa forme naturelle ou calcinée. Il est ajouté aux couches de fond à base de résines de solvant synthétiques ainsi qu'aux peintures en phase aqueuse. Il agit comme un additif pour prévenir la formation de pigments indésirables et améliore la résistance du revêtement. Les particules de kaolin de plus grand diamètre ont de bonnes propriétés abrasives et une meilleure résistance à l'abrasion dans les peintures, sans compromettre la blancheur du produit. Les particules plus fines de kaolin améliorent l'opacité, la blancheur, la viscosité et la thixotropie des peintures. Certains types de kaolin peuvent même partiellement remplacer le dioxyde de titane (TiO_2) tout en maintenant la capacité de couverture requise du revêtement [58].
- **Papier**: Le kaolin est utilisé comme charge minérale dans la fabrication de papier pour améliorer l'opacité, la blancheur et l'imprimabilité du papier. Il peut également agir comme agent de renforcement pour augmenter la résistance du papier [58].

Il convient de noter que les applications du kaolin sont diverses et vont au-delà des domaines mentionnés ci-dessus. Ses propriétés uniques en font un matériau polyvalent et largement utilisé dans de nombreux secteurs industriels.

II.8.1. CAPACITE D'ÉCHANGE CATIONIQUE :

La capacité d'échange de cations (CEC) est une caractéristique physico-chimique des argiles qui mesure le nombre de charges négatives disponibles sur la surface de l'argile par unité de masse. Elle se mesure en milliéquivalents de charge par 100 grammes d'argile (meq/100 g) et varie selon la nature, la structure et la composition des argiles, ainsi que selon le pH et la composition ionique du milieu. La kaolinite est une argile de type 1/1, composée de feuillets formés d'une couche tétraédrique de silicium et d'une couche octaédrique d'aluminium. Les feuillets possèdent des charges négatives sur les bords, provenant de sites amphotères. Ces sites amphotères sont des groupes hydroxyles qui peuvent agir comme des acides ou des bases en fonction du pH du milieu, libérant ou captant des cations H^+ . La CEC de la kaolinite idéale dépend donc du nombre et du degré de dissociation des sites amphotères à un pH donné. Cette propriété affecte le comportement rhéologique des suspensions d'argile [56].

II.8.2. LA SURFACE SPECIFIQUE

Les argiles ont une surface spécifique élevée malgré leur finesse, qui varie selon le type de minéral argileux. La surface spécifique des argiles englobe une surface externe facilement accessible et une surface interne correspondant à l'espace entre les feuillets lors de leur expansion. Les kaolinites sont des minéraux argileux qui se distinguent par une surface spécifique très importante, pouvant atteindre 15m²/g. Pour mesurer la surface spécifique, on utilise souvent la méthode Brunnauer, Emmett et Teller (BET), basée sur la volumétrie d'adsorption d'azote. Cette méthode consiste à faire adsorber des molécules de dimensions et d'arrangements connus, comme l'azote N₂, sur une surface argileuse préalablement activée par un traitement thermique. L'azote N₂ est le gaz le plus courant dans cette méthode, car il n'a pas d'interaction spécifique avec les liaisons dans l'espace interfoliaire. Il permet donc de mesurer uniquement la surface externe [59].

II.8.3. FORMULE CHIMIQUE DE KAOLIN

. La kaolinite est le minéral argileux dominant du kaolin. Sa formule théorique [Si₂Al₂O₅ (OH)₄] peut s'écrire aussi : Al₂O₃2SiO₂2H₂O. La kaolinite est un phyllosilicate de type 1/1, formé d'une couche de silicium tétraédrique [Si₂O₅]₂ et d'une couche d'aluminium octaédrique [Al₂ (OH)₄]²⁺ [60]

II.8.4. LES CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

Les caractéristiques chimiques habituellement prises en compte sont le pH (surtout pour les produits modifiés) et la prise d'huile (pour les peintures) [61].

	PH	Absorption d'huile	Densité	Perte au feu
Kaolin	6-7	55 (g / 100 g)	2.6	14% maximum

Tableau II.3 - Propriétés de kaolin [44].

CHAPITRE III

EXPEREMENTATION

III. CHAPITRE III – EXP

III.1. INTRODUCTION

L'objectif de ce travail est d'étudier les méthodes de préparation des composites phases MAX (Ti_3SiC_2 -kaolin) à partir de différentes combinaisons de poudres. Les phases MAX sont des matériaux céramiques qui présentent des propriétés intéressantes comme une bonne résistance mécanique, une faible densité, une bonne conductivité thermique et électrique, etc. Nous nous intéressons particulièrement au Ti_3SiC_2 , qui est l'une des phases MAX les plus étudiées, et au kaolin, qui est un minéral argileux qui peut agir comme un agent de renforcement.

- Nous comparons les avantages et les inconvénients de différentes techniques de synthèse, telles que la métallurgie des poudres ou la méthode de réaction en phase solide. Nous décrivons les étapes spécifiques impliquées dans chaque méthode, comme le mélange et l'homogénéisation, le pressage et le traitement thermique. Nous analysons les paramètres expérimentaux qui influencent la formation et la pureté du composé désiré, comme la composition des poudres de départ, le rapport molaire, la température et le temps de frittage.
- Nous présentons également les méthodes de caractérisation des propriétés physiques et mécaniques du Ti_3SiC_2 -kaolin. Nous utilisons un microscope optique, des tests tribologiques et la profilométrie pour déterminer le taux d'usure puis observer la morphologie et la structure des grains. nous mesurons la dureté, la densité, le coefficient de frottement et la résistance à l'usure du composé.

III.2. Récupération de la poudre Ti_3SiC_2

Nous suivons une méthode simple et efficace pour préparer la poudre Ti_3SiC_2 à partir d'une plaque Ti_3SiC_2 dense. Ce dernier est généralement obtenu sous forme de gros blocs ou de plaques. Pour préparer des échantillons massifs, il faut réduire la taille des échantillons en utilisant des techniques de découpe appropriées (Figure III.1).

Notre méthode consiste à récupérer la poudre Ti_3SiC_2 à partir d'un échantillon dense Ti_3SiC_2 dense en utilisant simplement une visseuse équipée d'une mèche en céramique. Cette méthode présente l'avantage de réduire le temps et les coûts de préparation de la poudre Ti_3SiC_2 , tout en conservant ses propriétés mécaniques et thermiques.



Figure III.1 : Les outils de récupération de la poudre

Nous avons procédé comme suit :

- Le travail a été réalisé dans un environnement ventilé et sécurisé.
- La plaque a été fixée sur un support stable et la zone à récupérer a été marquée.



Figure III.2 : La pièce au cours de la récupération

- Nous avons percée la plaque avec une visseuse équipée d'une mèche en céramique, en faisant des trous réguliers sur toute la zone, et détaché les morceaux de plaque percés avec une pointe de carbure de tungstène.



Figure III.3 : La pièce après la récupération

- Les morceaux de plaque ont été broyés avec un broyeur équipé de billes en céramique ou en carbure de tungstène, pour éviter la contamination métallique.
- Nous avons tamisé la poudre obtenue pour avoir la granulométrie voulue.



Figure III.4 : La poudre de Ti_3SiC_2 récupérer.

III.3. La pesée des poudres :

La pesée des poudres a été effectuée à l'aide d'une balance de précision de 10^{-4} g (la figure III.5). la pesée a été faite au niveau laboratoire **L.E.R.T.I** du département mécanique (l'Université Blida1).



Figure III.5 : Balance de précision 10^{-4} g.

Cette méthode permet d'obtenir des proportions massique exactes du composite Ti_3SiC_2 /kaolin en fonction des pourcentages donnés pour chaque échantillon. Le tableau III.1 récapitule la masse requise de chaque composant pour une masse générale totale de 4 g par échantillon. Les résultats sont arrondis à deux decimals.

Échantillon	(%m) de Ti_3SiC_2	(%m) de kaolin	Masse de Ti_3SiC_2 (g)	Masse de kaolin (g)
TSK20	80%	20%	3.2	0.8
TSK15	85%	15%	3.4	0.6
TSK10	90%	10%	3.6	0.4
TSK5	95%	5%	3.8	0.2
TSK2	98%	2%	3.92	0.08
TSK1	99%	1%	3.96	0.04

Tableau III.1 : Masse requise de Ti_3SiC_2 et de kaolin en fonction des pourcentages donnés pour chaque échantillon

La variation du pourcentage des poudres, en ajoutant différents niveaux de kaolin, vise à optimiser ou à évaluer l'effet de l'ajout de kaolin en tant qu'agent de renforcement sur les propriétés de la matrice de la phase MAX (Ti_3SiC_2). Cette hypothèse s'inscrit dans le cadre de notre problématique qui consiste à étudier l'influence du kaolin sur les caractéristiques mécaniques et thermiques des composites à base de Ti_3SiC_2 .

III.4. Homogénéisation des poudres :

Le mélange des poudres a été fait manuellement en utilisant des boîtes de prelevement en plastique fermées contenant des billes d'acier 100Cr₆ (figure III.6). Cette opération a été réalisée pendant une durée de 24 heures. L'objectif de cette étape était d'homogénéiser le mélange des poudres et d'améliorer la dispersion du kaolin dans la phase max. Les billes d'acier permettent également de réduire la taille des particules et d'augmenter la surface spécifique du mélange. Ces facteurs sont essentiels pour favoriser la réaction entre les poudres lors du frittage ultérieur.



Figure III.6 : bille en acier 100CR₆

III.5. Compactage à froid :

Une fois la composition de Ti_3SiC_2 -Kaolin pesée et homogénéisée, nous avons procédé au compactage uniaxial à froid des échantillons. Pour cela, nous avons utilisé un dispositif de compactage de diamètre 18 mm (figure III.7) et une presse hydraulique de type SPECAC (figure III.8).



Figure III.7 : Dispositif de compactage de diamètre 18 mm



Figure III.8 : Une presse hydraulique de type SPECAC

Le compactage uniaxial consiste à appliquer une pression uniforme sur l'échantillon dans une seule direction. Nous avons choisi une pression de 10 tonnes pendant 1 minute . Cette contrainte permet de réduire les vides entre les particules de la composition Ti_3SiC_2 -Kaolin et d'augmenter la densité apparente du matériau. Ce paramètre est important pour la qualité du frittage.

Cette opération a été effectuée au sein de laboratoire **L.E.R.T.I** du département de mécanique au niveau de l'université de Blida 1.

III.6. Traitement thermique de frittage :

Après le compactage à froid, nous avons placé les pastilles sur une porte de graphite (figure III.9) pour les introduire dans le four de frittage.

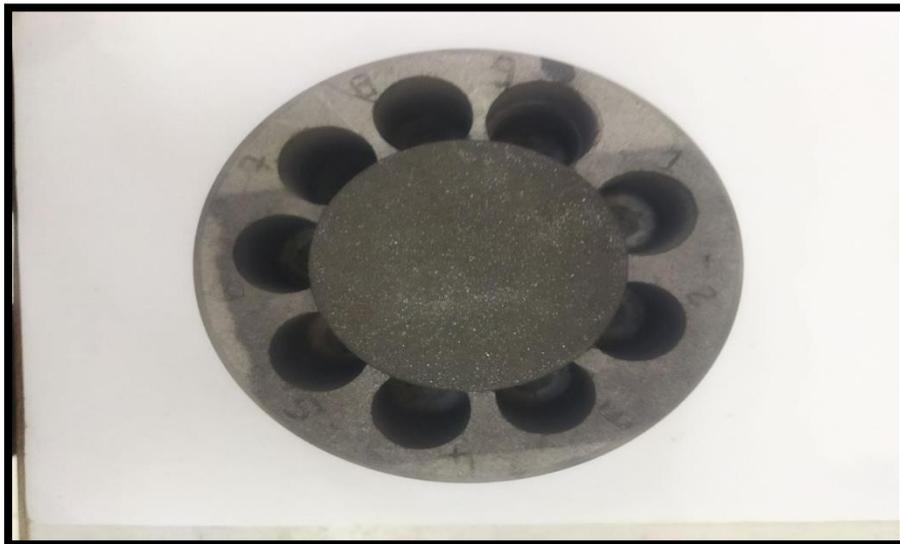


Figure III.9 : porte de pastilles en graphite

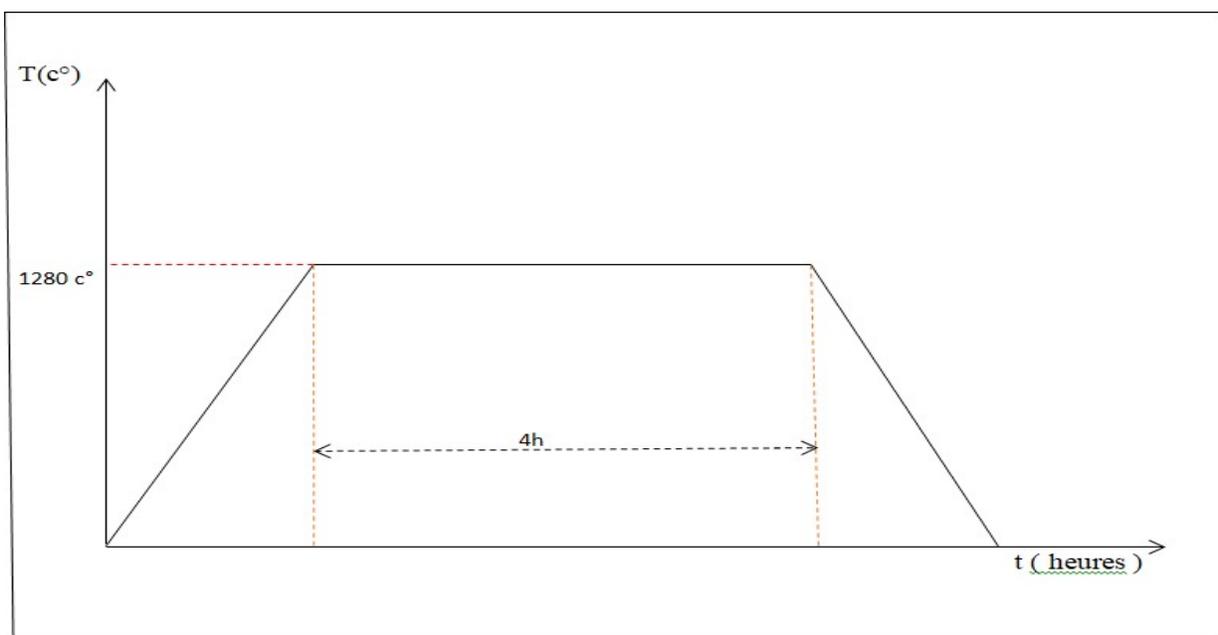


Figure III.10 : Le cycle thermique de traitement

Le frittage est un traitement thermique qui permet de consolider les échantillons en activant la diffusion atomique entre les particules. Nous avons réalisé le frittage sous atmosphère contrôlée (argon) à une température de 1280°C pendant 4 heures. Le frittage a été effectué dans un four de type TAP au sein de la société General Electric (Guerouaou, Blida1).

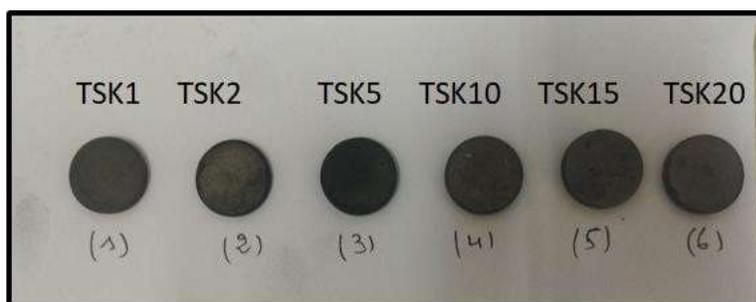


Figure III.11 : Les pastilles après le frittage

III.7. préparation métallographique :

- **Polissage des échantillons :**

À l'issue le frittage, nous avons procédé au polissage des échantillons pour les préparer à l'examen au microscope. Le polissage est une opération qui consiste à éliminer les rugosités et les rayures de la surface des échantillons. Nous avons réalisé le polissage au niveau du laboratoire SDM (université de Blida 1) à l'aide d'une polisseuse mécanique (figure III.11).



Figure III.12 : polisseuse mécanique

Le polissage a été effectué en deux étapes : un polissage grossier et un polissage de finition. Le polissage grossier a été réalisé avec des papiers abrasifs de granulométrie croissante (de 400 à 4000) sur un plateau tournant. Cette étape permet de réduire l'épaisseur de la couche superficielle des échantillons et d'obtenir une surface plane. Le polissage fin a été réalisé manuellement avec des solutions diamantées de $3\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ et $0,25\mu\text{m}$ sur une peau de chamois. Cette étape permet d'obtenir une surface lisse et brillante, sans traces ni défauts. Donc Le polissage est une étape importante pour l'analyse microstructurale des échantillons.

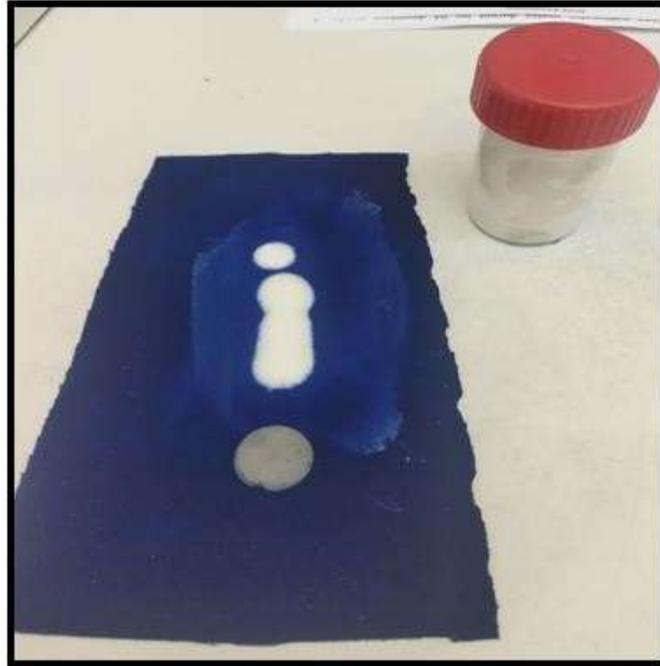


Figure III.13 : Polissage de finition avec solution diamantée 0.25 μ m



Figure III.14 : Solutions diamantées 3 μ m, 1 μ m et 0,25 μ m

III.8. Techniques et caractérisation :

III.8.1. Microscopie optique :

Nous avons réalisé l'observation microstructurale de nos échantillons à l'aide d'un microscope optique de type Nikon Eclipse LV150N. Ce microscope est équipé d'une caméra connectée à un ordinateur qui permet de capturer des images numériques et des micrographies des échantillons. L'observation microscopique a été effectuée au sein du laboratoire **L.E.R.T.I** du département de mécanique de l'université de Blida 1.

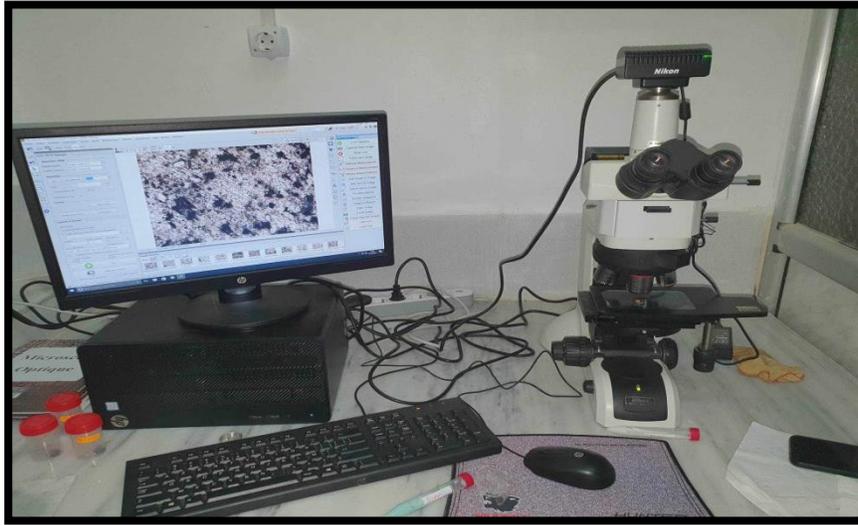


Figure III.15 : microscope optique de type Nikon Eclipse LV150N

L'observation microstructurale est une technique qui permet d'analyser la morphologie, la composition et la distribution des phases présentes dans les échantillons. Nous avons choisi cette technique pour étudier l'influence du kaolin sur les propriétés mécaniques et thermiques des composites à base de Ti_3SiC_2 et notamment observé la porosité, la taille des grains, les joints de grains, les réactions entre les poudres, etc.

III.8.2. Essais de tribologie :

Nous avons effectué des essais tribologiques sur les échantillons à l'aide d'un tribomètre de type ANTON PAAR TRB3 CSM , switzerland (bille-disque). Ce tribomètre est un appareil qui permet de mesurer le coefficient de frottement et l'usure des matériaux en contact. Il consiste à appuyer une bille en acier sur un disque en céramique en rotation, sous une charge et une vitesse

données. Le tribomètre est équipé d'un capteur de force qui mesure la force tangentielle et normale exercée par la bille sur le disque. Le coefficient de frottement est calculé comme le rapport entre ces deux forces. L'usure est évaluée par la mesure du volume de matière perdue par la bille et le disque après l'essai (figures III.15)



Figure III.16 : Un tribomètre de type ANTON PAAR TRB3 CSM, switzerland

Le tribomètre a été utilisé au sein du laboratoire L.E.R.T.I du département de génie mécanique de l'université de Blida 1.

Les essais tribologiques ont pour but d'étudier le comportement tribologique du composite sous différentes conditions de charge (1N et 3N), de vitesse (10 cm/s) et de distance (200 m).

Et nous avons analysé les mécanismes impliqués dans l'usure du composite, tels que l'abrasion, l'adhésion, la fatigue ou la corrosion.

Les paramètres suivants ont été choisis :

- L'essai se déroule sous air ambiant.
- Vitesse de rotation de 10cm/s.
- Charge applique de 1N et 3N.
- Bille d'acier 100Cr₆

III.8.3. Profilométrie 2D :

Un profilomètre est un instrument de mesure qui permet de déterminer le profil de hauteur d'une surface. Il existe différents types de profilomètres, dont les profilomètres laser 2D/3D qui projettent une ligne laser sur l'objet à mesurer et créent un profil de hauteur précis à l'aide d'une caméra interne placée dans l'angle de triangulation.

Le taux d'usure est une grandeur qui caractérise la perte de matière d'un échantillon soumis à un frottement. Il se calcule généralement en divisant le volume de matière usée par le produit de la charge normale et de la distance parcourue par le corps en mouvement.

$$W = V / F.D$$

Où :

- W est le taux d'usure (en $\text{mm}^3/\text{N.m}$)
- V est le volume de matière usée (en mm^3)
- F est la charge normale (en N)
- D est la distance parcourue (en m)



Figure III.16 : profilomètre 2D

CHAPITRE IV

INTERPRETATION ET

RESULTATS

IV. CHAPITRE IV – INTERPRÉTATION ET RESULTATS

IV.1. Introduction

Nous avons réalisé une série d'analyses et d'essais sur les échantillons préparés à partir de différentes compositions de Ti_3SiC_2 et de kaolin. Les principaux aspects à considérer pour interpréter les résultats obtenus sont les suivants :

- L'analyse microstructurale au microscope optique a permis de caractériser la morphologie, la composition et la distribution des phases présentes dans le composite. Nous avons évalué des paramètres tels que la porosité, la taille des grains, les joints de grains et les réactions entre les poudres. Ces paramètres reflètent la qualité du frittage et l'homogénéité du mélange des phases.
- Les essais tribologiques au tribomètre bille-disque ont permis de mesurer le coefficient de frottement et l'usure des échantillons sous différentes conditions de charge, de vitesse et de distance. Ces propriétés tribologiques sont importantes pour apprécier la résistance à l'usure et le comportement en frottement du composite. Le coefficient de frottement indique le rapport entre la force tangentielle et la force normale exercées par les surfaces en contact, tandis que l'usure correspond à la perte de matière due au frottement.
- La mesure du profil de hauteur au profilométrie a permis de déterminer la rugosité et l'uniformité des surfaces des échantillons. Ces caractéristiques peuvent influencer le contact entre les surfaces et le transfert de matière lors du frottement.
- Le calcul du taux d'usure a permis d'évaluer quantitativement l'usure des échantillons en fonction du volume de matière usée, de la charge normale et de la distance parcourue. Ce paramètre permet de comparer l'usure des différents échantillons et d'estimer l'effet du kaolin en tant qu'agent de renforcement.

L'objectif de ce chapitre vise à étudier l'effet du kaolin sur les propriétés du composite Ti_3SiC_2 . Nous avons analysé la microstructure, le frottement, l'usure et le profil de hauteur des échantillons avec différentes teneurs en kaolin. Ces résultats nous aideront à comprendre et à améliorer les performances de ce matériau.

IV.2. Microscope optique

L'analyse microstructurale au microscope optique a permis de caractériser la morphologie, la composition et la distribution des phases présentes dans le composite. Nous avons évalué des paramètres tels que la porosité, la taille des grains, les joints de grains et les réactions entre les poudres. Ces paramètres reflètent la qualité du frittage et l'homogénéité du mélange des phases. Les figures 1-6 montrent les résultats de l'observation par microscopie optique des échantillons fabriqués.

- Le composite (Ti_3SiC_2 -Kaolin) ayant une teneur massique de 99% en Ti_3SiC_2 et 1% en kaolin a été examiné par microscopie optique, et les micrographies obtenues sont illustrées dans la figure 1 avec différents grossissements.

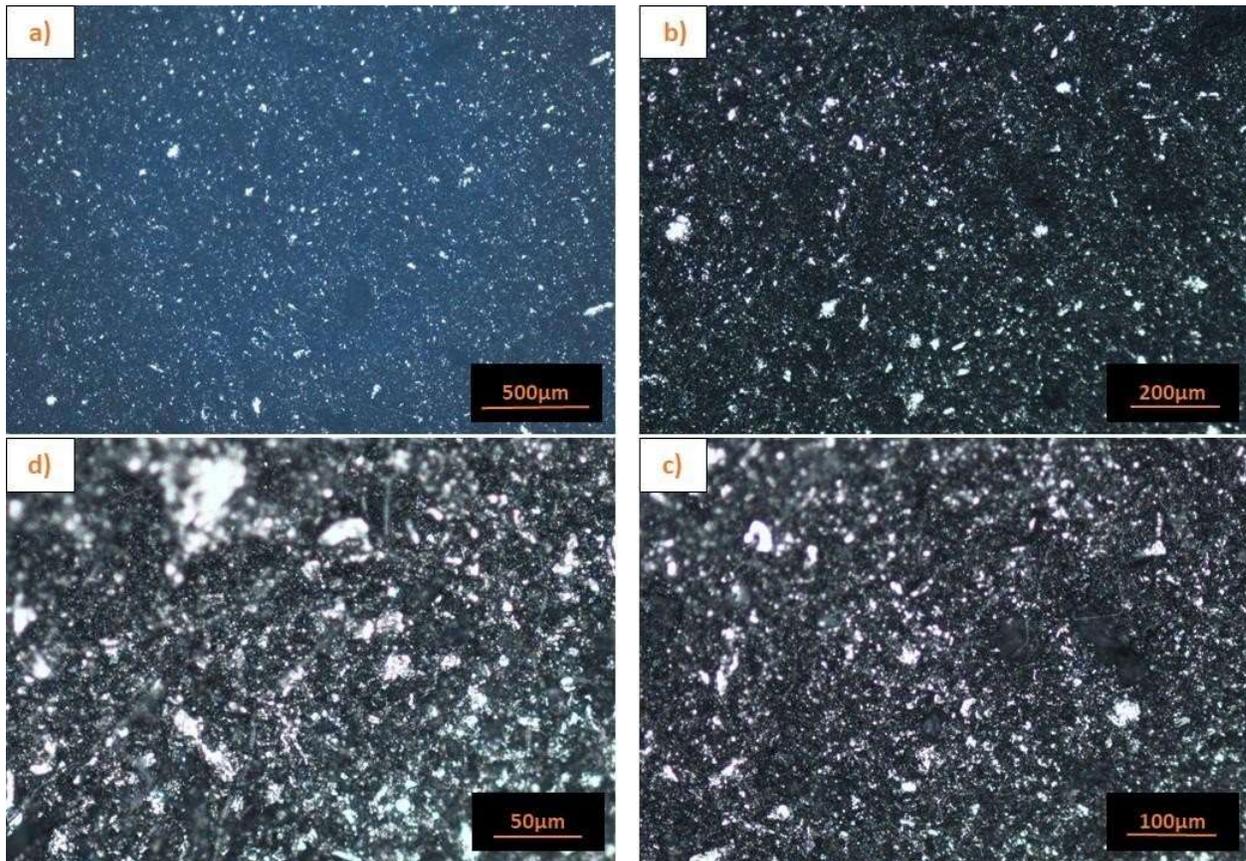


Figure IV.1 : microscope optique de (TSK1) [a) X25 / b) X50 / c) X100 / d) X200].

Les micrographies de cet échantillon montrent que le kaolin se distribue de façon uniforme dans la matrice de Ti_3SiC_2 , formant des particules claires, de forme sphérique ou ovale, qui contrastent avec le Ti_3SiC_2 , qui apparaît en noir. Les particules de kaolin sont très réduites en taille et en quantité, ce qui implique que le kaolin entre en réaction avec le Ti_3SiC_2 lors du frittage du composite.

Chaque fois que nous avons le même composé, nous avons changé les rapports uniquement pour le kaolin et le Ti_3SiC_2 pour voir les résultats donnés dans les images suivantes :

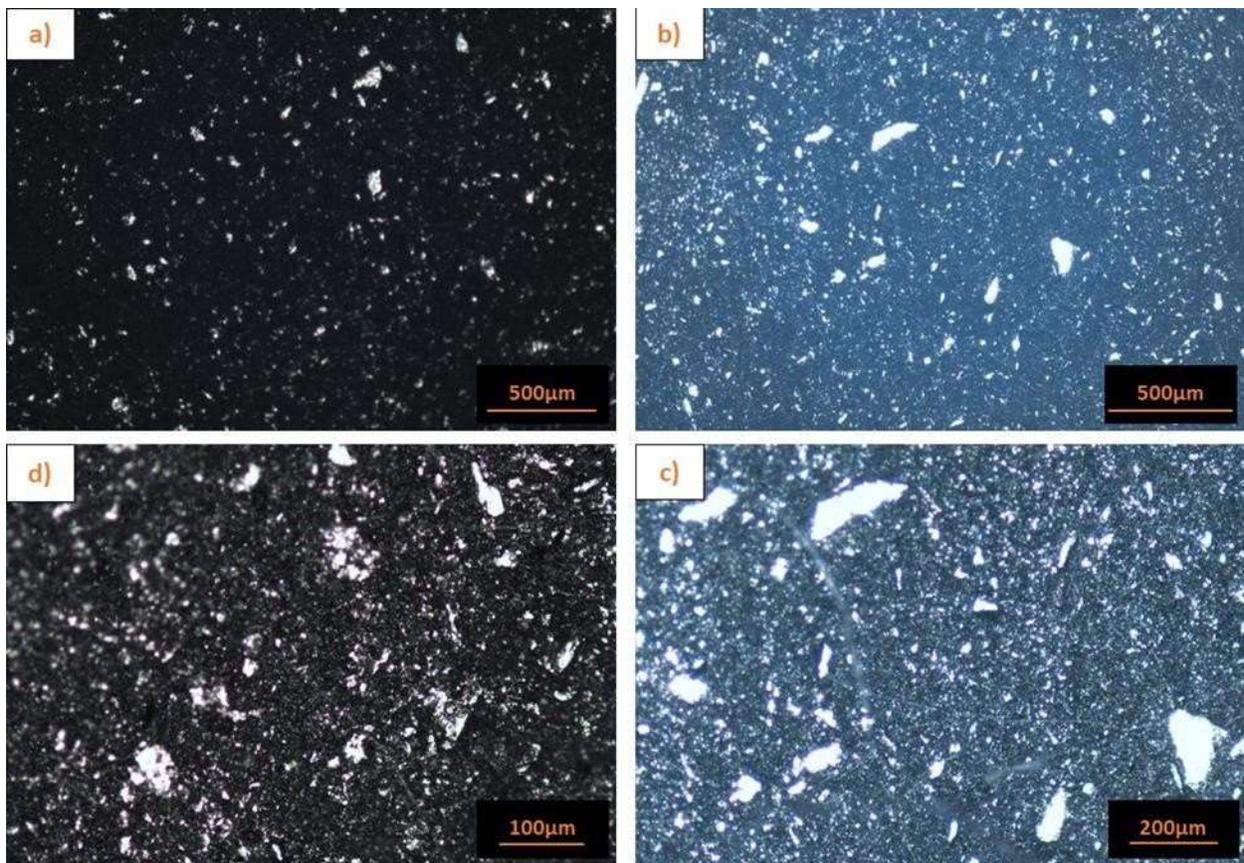


Figure IV.2 : microscope optique de (TSK2) [a) X25 / b) X25 / c) X50 / d) X100].

Sur cette image, on observe une augmentation proportionnelle du kaolin, qui se manifeste par une zone blanche plus étendue que dans le premier échantillon, ainsi que par la présence d'un fragment de kaolin dans certaines régions. Cette variation peut s'expliquer par plusieurs facteurs.

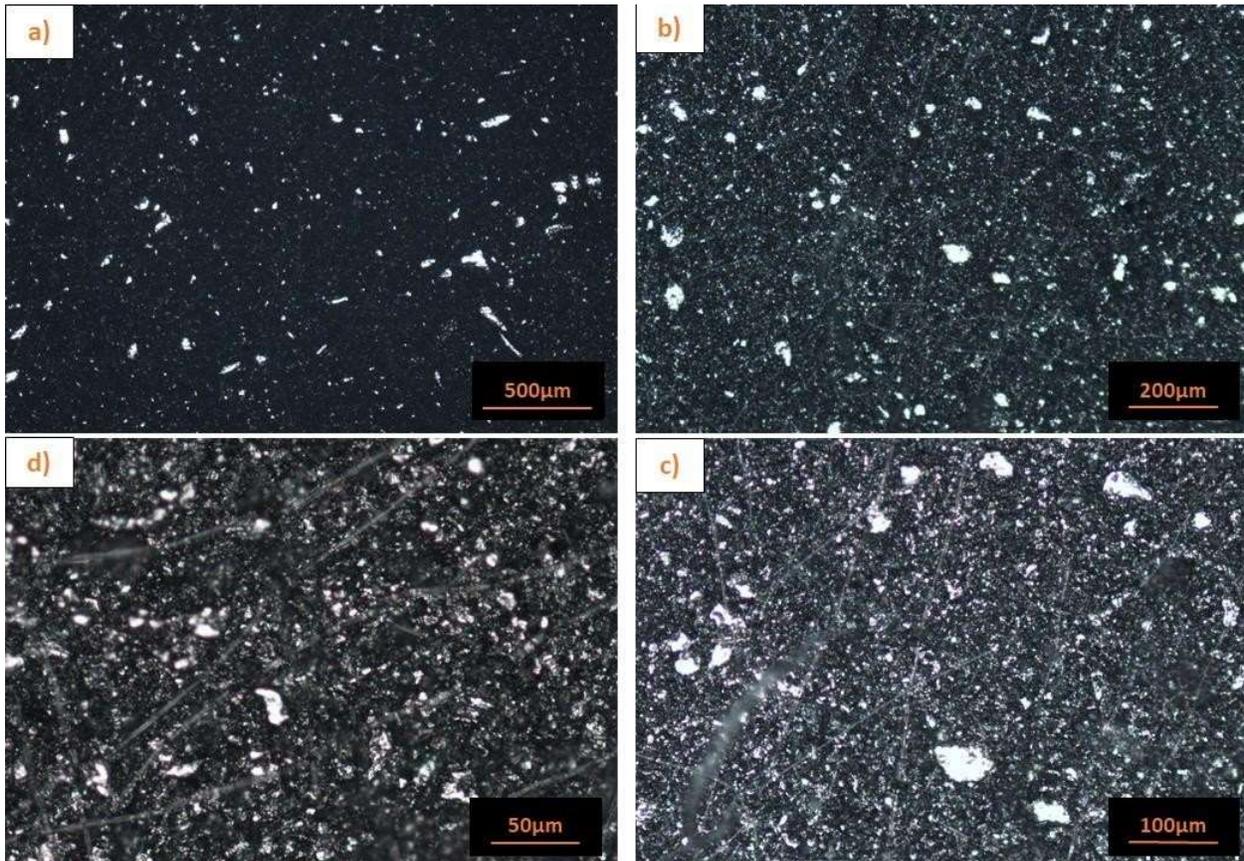


Figure IV. 3 : microscope optique de (TSK5) [a) X25 / b) X50 / c) X100 / d) X200].

On observe également des agglomérats de kaolin de grande taille aux alentours de $450\mu\text{m}$ à certaines interfaces (voir Figure IV. 4), Ces agglomérats suggèrent une répartition inhomogène des particules de kaolin lors du frittage.

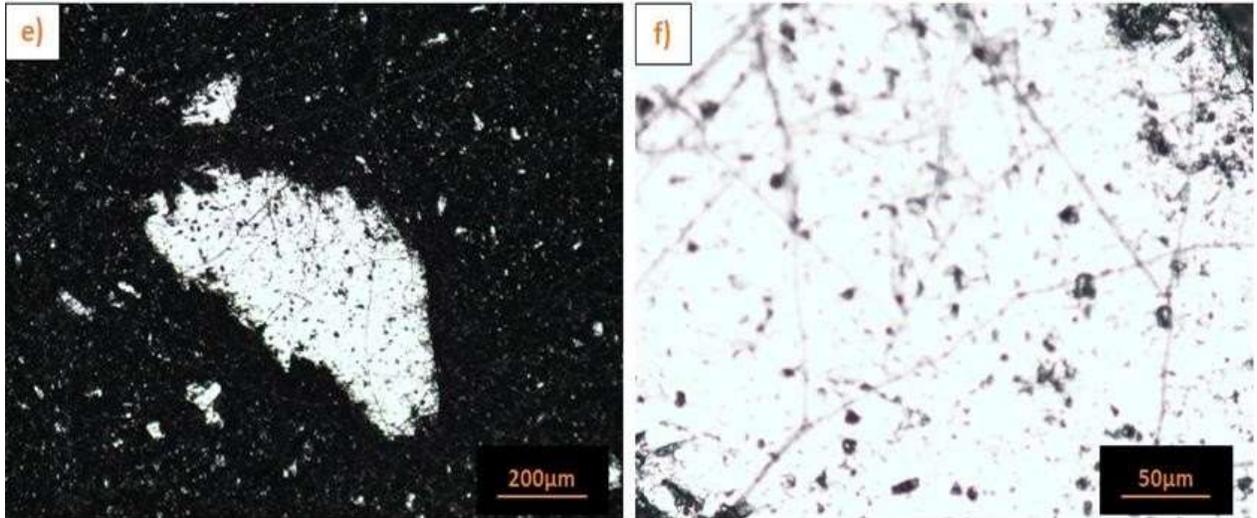


Figure IV. 4 : microscope optique de (TSK5) [e) X50 / f) X200].

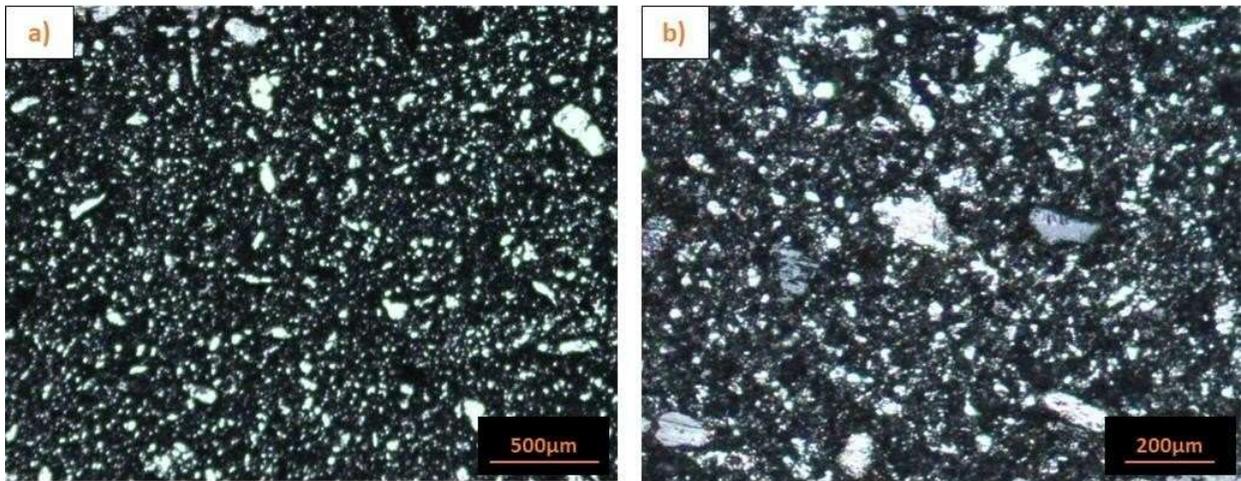


Figure IV. 5 : microscope optique de (TSK10) [a) X25 / b) X100].

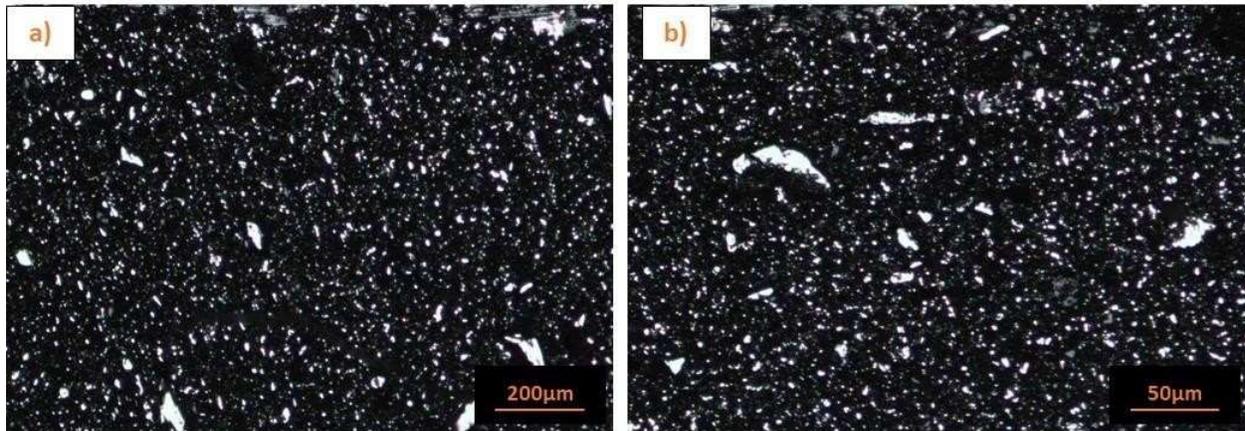


Figure IV. 6 : microscope optique de (TSK15) [a) X25 / b) X100].

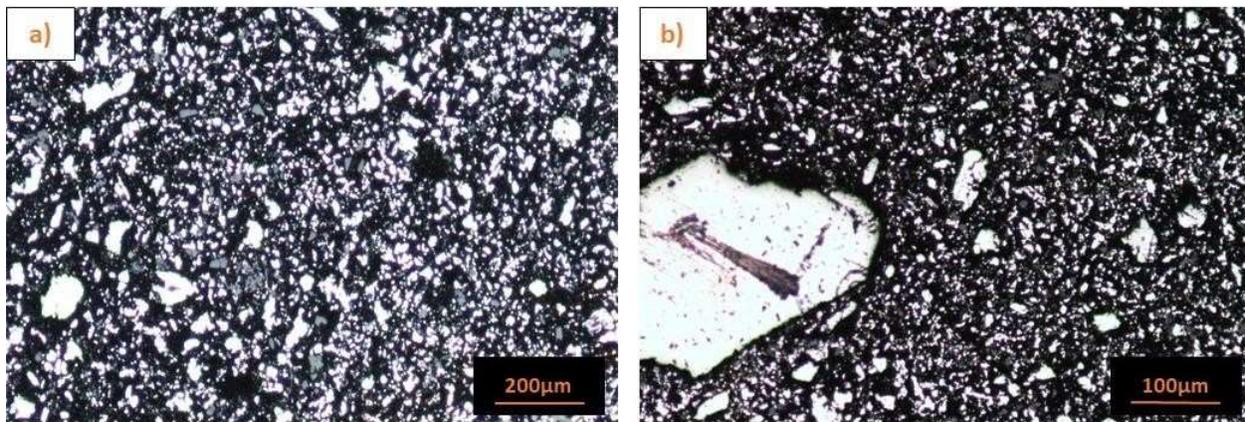


Figure IV. 7: microscope optique de (TSK20) [a) X25 / b) X50].

IV.3. Essais de tribologie

Le comportement tribologie par l'essai de bille sur disque a été réalisé sur le composite (Ti_3SiC_2 – kaolin) avec différentes pourcentage.

Les figures **IV.7 et IV.8** Représentent les courbes de coefficient de friction μ en fonction de la distance parcourue (en mètre) chaque échantillon a subis une charge de (1N et 3N), une distance de 200 m et l'antagoniste une bille en acier 100Cr6 dans une température ambiante.

Durant les essais de bille sur disque sur nos échantillons, on peut constater que le coefficient de frottement (μ) varie en fonction de la distance parcourue, du chaque pourcentage de (Ti_3SiC_2 -kaolin) et de la charge appliquée. Le coefficient de frottement mesure la résistance au frottement entre la bille 100Cr6 en acier et le disque en céramique, d'après la figure 7 on observe généralement que :

IV.3.1. Charge 1N

Pour les résultats du diagramme d'essai tribologique pour les composites de (Ti_3SiC_2 –kaolin), on observe plusieurs tendances intéressantes en termes de coefficient de frottement à différentes distances parcourues et avec des pourcentages de kaolin variables.

- 1- pour la courbe noire (2% kaolin), le coefficient de frottement reste constant à 0,25 μm sur une distance de 0 à 50 mètres, puis augmente légèrement à 0,3 μm sur 200 mètres. Cela indique une stabilité du frottement suivie d'une légère augmentation.
- 2- La courbe rouge (5% kaolin) montre que le coefficient de frottement reste assez stable à 0,26 μm sur une distance de 0 à 50 mètres, puis augmente progressivement à 0,35 μm sur 200 mètres. Cela suggère une augmentation progressive de la résistance au frottement avec la distance.

- 3- La courbe verte (10% kaolin) présente un coefficient de frottement qui augmente de manière constante de 0,19 à 0,25 μm sur une distance de 200 mètres. Cela suggère une certaine augmentation de la résistance au frottement au fil du temps.
- 4- La courbe bleue (15% kaolin) affiche un coefficient de frottement qui démarre initialement à partir de 0,21 μm à une distance de 0 mètre, atteignant un maximum de 0,45 μm à 170 mètres. Ensuite, il diminue à 0,25 μm à 175 mètres et augmente à nouveau légèrement à 0,32 μm à 200 mètres. Cela indique une augmentation du frottement au début, suivie d'une diminution et d'une nouvelle augmentation légère à la fin.
- 5- Le courbe bleu ciel (20% kaolin) révèle un coefficient de frottement qui varie de manière plus complexe. Il augmente légèrement de 0,23 à 0,25 μm sur une distance de 20 mètres, puis revient à 0,23 μm à 38 mètres. Ensuite, il augmente à 0,4 μm à 75 mètres et diminue progressivement à 0,35 μm sur 200 mètres.

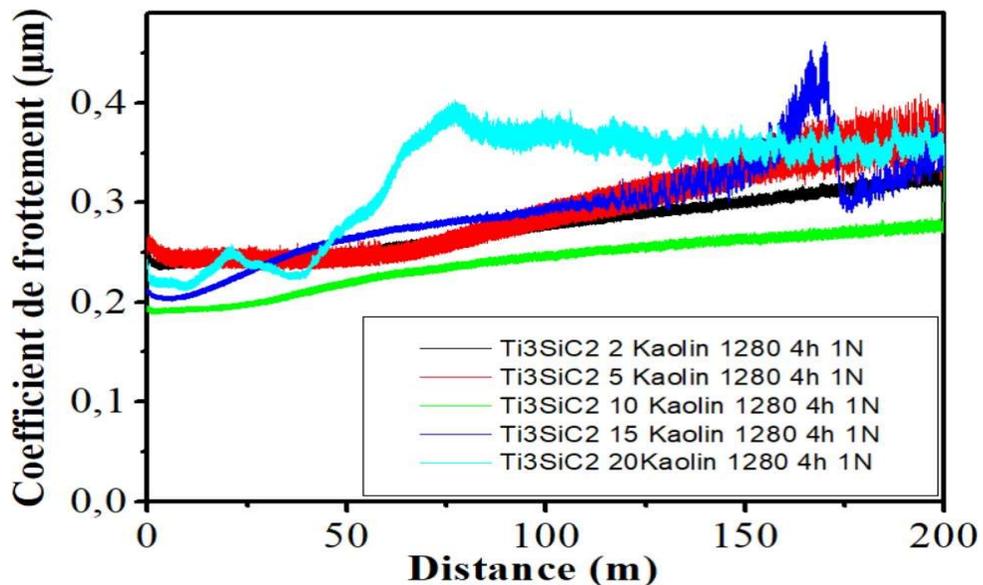


Figure IV.7 : variation de coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue sous une charge de 1N

IV.3.1. Charge 3N

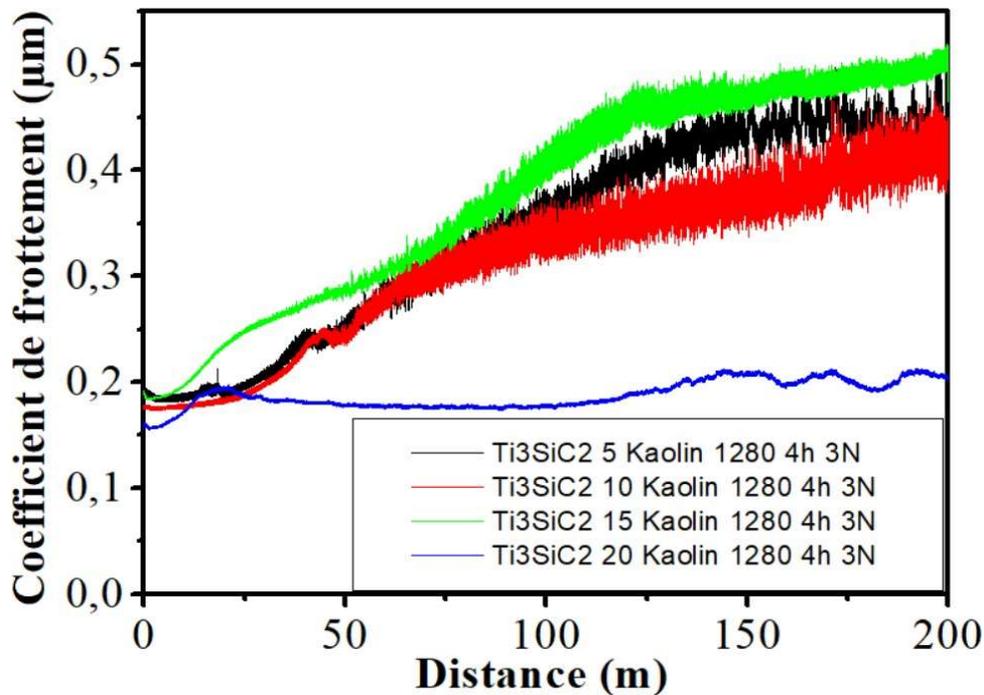


Figure IV.8 : variation de coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue sous une charge de 3N

***L'échantillon (TSK2) s'est cassé après l'application de charge 3N.**

Les résultats suggèrent que les courbes noire, verte et rouge présentent une augmentation linéaire du coefficient de frottement avec la distance parcourue. Plus la distance est longue, plus le coefficient de frottement augmentera. Cela peut indiquer une augmentation de l'adhérence ou de la friction entre les échantillons et la surface de contact.

D'un autre côté, la courbe bleue montre une augmentation plus faible du coefficient de frottement avec la distance parcourue. Cela peut indiquer une moindre d'adhérence ou friction entre l'échantillon et la surface de contact par rapport aux autres échantillons.

La conclusion

L'analyse tribologique des composites (Ti_3SiC_2 –kaolin) met en évidence des effets significatifs de la concentration de kaolin sur les propriétés tribologiques. Les résultats obtenus indiquent des variations du coefficient de frottement avec la distance parcourue, allant d'une augmentation continue à une stabilité initiale suivie d'une augmentation ou d'une diminution. Ces observations confirment le potentiel d'amélioration des performances tribologiques offert par l'ajout de kaolin à la phase céramique.

Le tableau IV.1 suivant montre la variation de coefficient de frottement par rapport à l'augmentation de la charge.

échantillons	coeff de frottement (μm)	
	charge= 1N	charge= 3N
TSK2	0.3	
TSK5	0.35	0.45
TSK10	0.25	0.4
TSK15	0.32	0.5
TSK20	0.35	0.2

Tableau IV.1: coefficient de frottement en fonction de charge

Le tableau suivant montre la variation de perte de masse des composites avant et après les tests tribologiques :

Echantillon	Charge (1N)			Charge (3N)		
	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)
TSK2	3.1570	3.1181	$38.9 \cdot 10^{-3}$	/	/	/
TSK5	2.8232	2.7928	$30.4 \cdot 10^{-3}$	2.7928	2.7652	$27.6 \cdot 10^{-3}$
TSK10	2.9135	2.8914	$22.1 \cdot 10^{-3}$	2.8914	2.8739	$17.5 \cdot 10^{-3}$
TSK15	2.4100	2.4062	$3.8 \cdot 10^{-3}$	2.4062	2.3919	$14.3 \cdot 10^{-3}$
TSK20	3.3672	3.3613	$5.9 \cdot 10^{-3}$	3.3613	3.3537	$7.6 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV.2 : les pertes de masse pour différentes charges

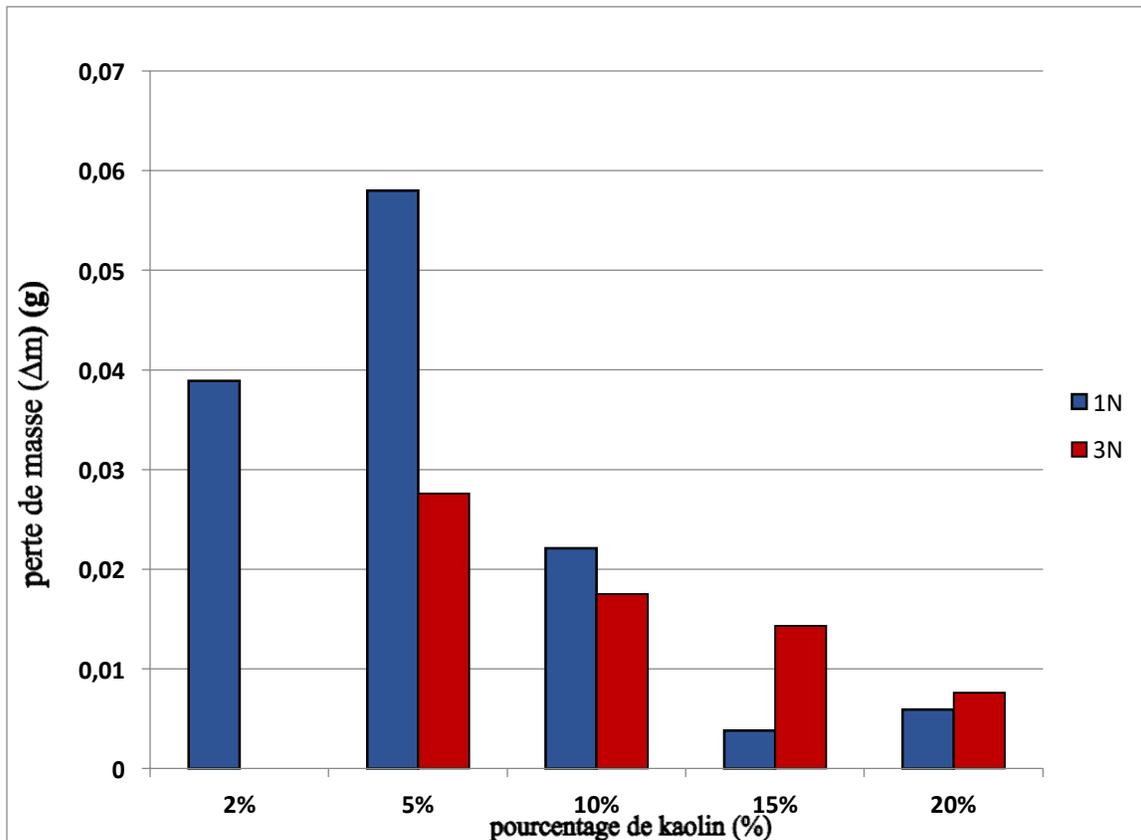


Figure IV.9 : histogramme de perte de masse

IV.4. Profilométrie

Les figures 9 et 10 montrent les profils 2D des traces d'usure obtenues sur le composite (Ti_3SiC_2 - kaolin) à différentes teneurs en kaolin. Les essais ont été réalisés à deux charges appliquées différentes : 1N et 3N. On observe que la profondeur et la largeur des traces d'usure sont plus faibles pour les pourcentages de kaolin de 10 %, 15 % et 20 % que pour ceux de 2 % et 5 %. Cela suggère que l'ajout de kaolin dans la phase céramique (Ti_3SiC_2) améliore la résistance à l'usure du matériau. Le kaolin pourrait avoir un effet de renforcement sur la matrice (Ti_3SiC_2) en augmentant sa cohésion ou sa lubrification.

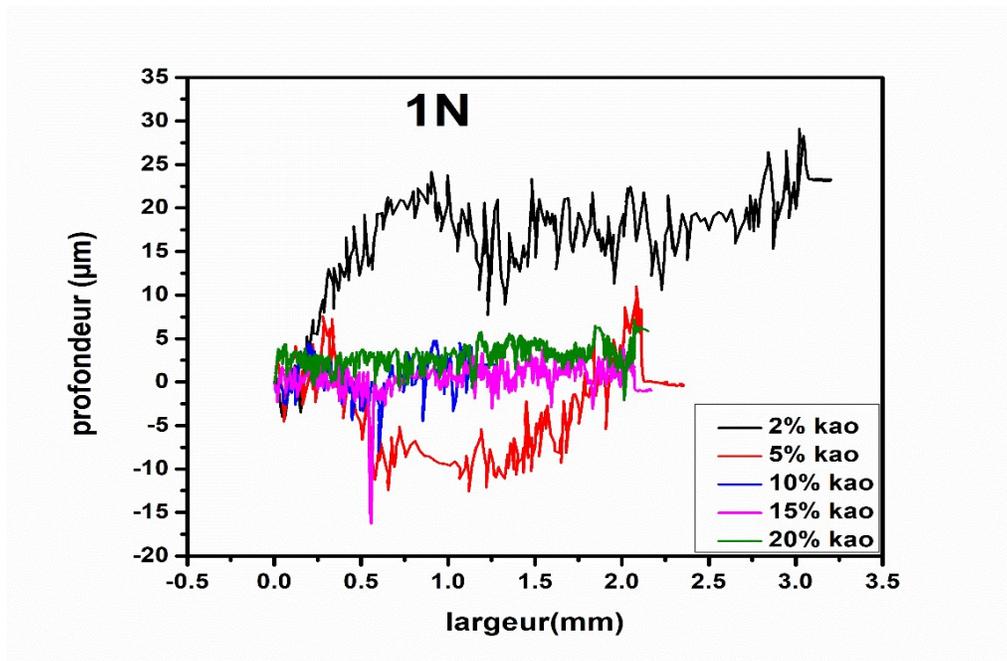


Figure IV.9 : le profil 2D de toutes les traces d'usure après les tests tribologie pour les composites (TSK2- TSK5- TSK10- TSK15 -TSK20) du charge 1N

Nous avons augmenté la charge du test de profil 2D à 3N pour observer les variations de la résistance à l'usure du composite (Ti_3SiC_2 - kaolin) à différents pourcentage en kaolin. Pour étudier le rôle du kaolin sur différents paramètres qui caractérisent les profils 2D, tels que la profondeur, la largeur, la pente ou le rayon de courbure des traces d'usure.

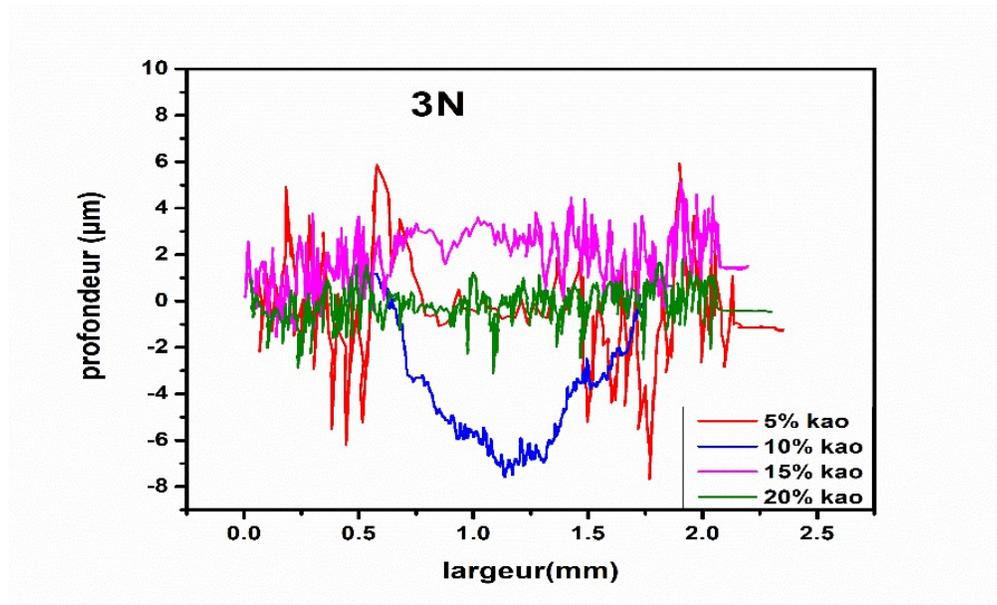


Figure IV.10 : le profil 2D de toutes les traces d’usure après les tests tribologie pour les composites (TSK2- TSK5- TSK10- TSK15 -TSK20) du charge 3N

On observe que la profondeur des traces d’usure est peu sensible au changement de charge pour les courbes de 20 % et 15 % de kaolin, ce qui indique une bonne résistance à l’usure du composite. En revanche, les courbes de 5 % et 10 % de kaolin présentent une profondeur et une largeur plus importantes, ce qui révèle une usure plus prononcée dans les deux cas.

La conclusion

D’après les résultats des deux graphes, on peut conclure que le kaolin joue un rôle important de renforcement de la résistance à l’usure . Les courbes montrent que la profondeur et la largeur des traces d’usure sont minimisées pour ces teneurs en kaolin, ce qui confirme cette hypothèse de conclusion.

- Calcule taux d'usure :

Charge (N)	Taux d'usure (mm ³ /N.m)				
	TSK2	TSK5	TSK10	TSK15	TSK20
1	31.650*10 ⁻⁴	28.407*10 ⁻⁴	5.260*10 ⁻⁴	9.009*10 ⁻⁴	4.448*10 ⁻⁴
3		1.930*10 ⁻⁴	1.93*10 ⁻⁴	0.292*10 ⁻⁴	0.978*10 ⁻⁴

Tableau IV.2 : résultats du taux d'usure des échantillons élaborés pour déférente charge

Selon le tableau IV.2 on remarque que :

-Pour la charge 1N :

Le taux d'usure varie entre [4.448*10⁻⁴ et 31.650*10⁻⁴], il diminue progressivement avec l'ajout de kaolin pour les pastilles TSK2, TSK5 et TSK10, ensuite l'échantillon TSK15 suivie une augmentation de taux d'usure, puis l'échantillon TSK20 revient à la diminution de taux d'usure.

*Le TSK15 donne un résultat indésirable on suppose qu'elle est liée à une mal frittage.

-Pour la charge 3N :

Le taux d'usure varie entre [0.29*10⁻⁴ et 1.93*10⁻⁴], on remarque une augmentation légère pour TSK5 et TSK10 avec l'ajout de kaolin, ensuite le taux d'usure suivie une stabilité de 1.93*10⁻⁴ (mm³/Nm) pour le TSK15et TSK20.

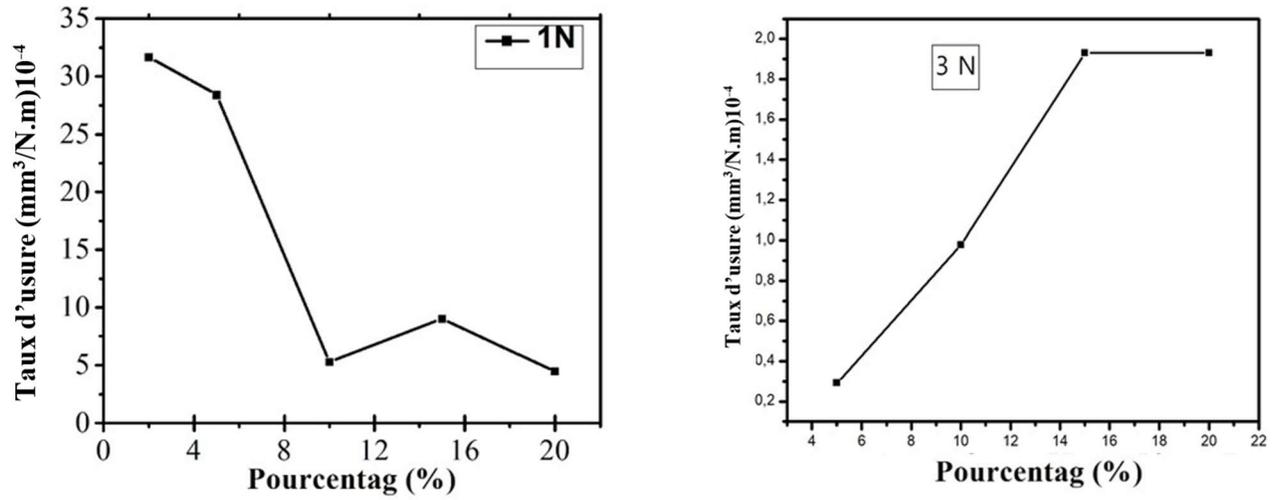
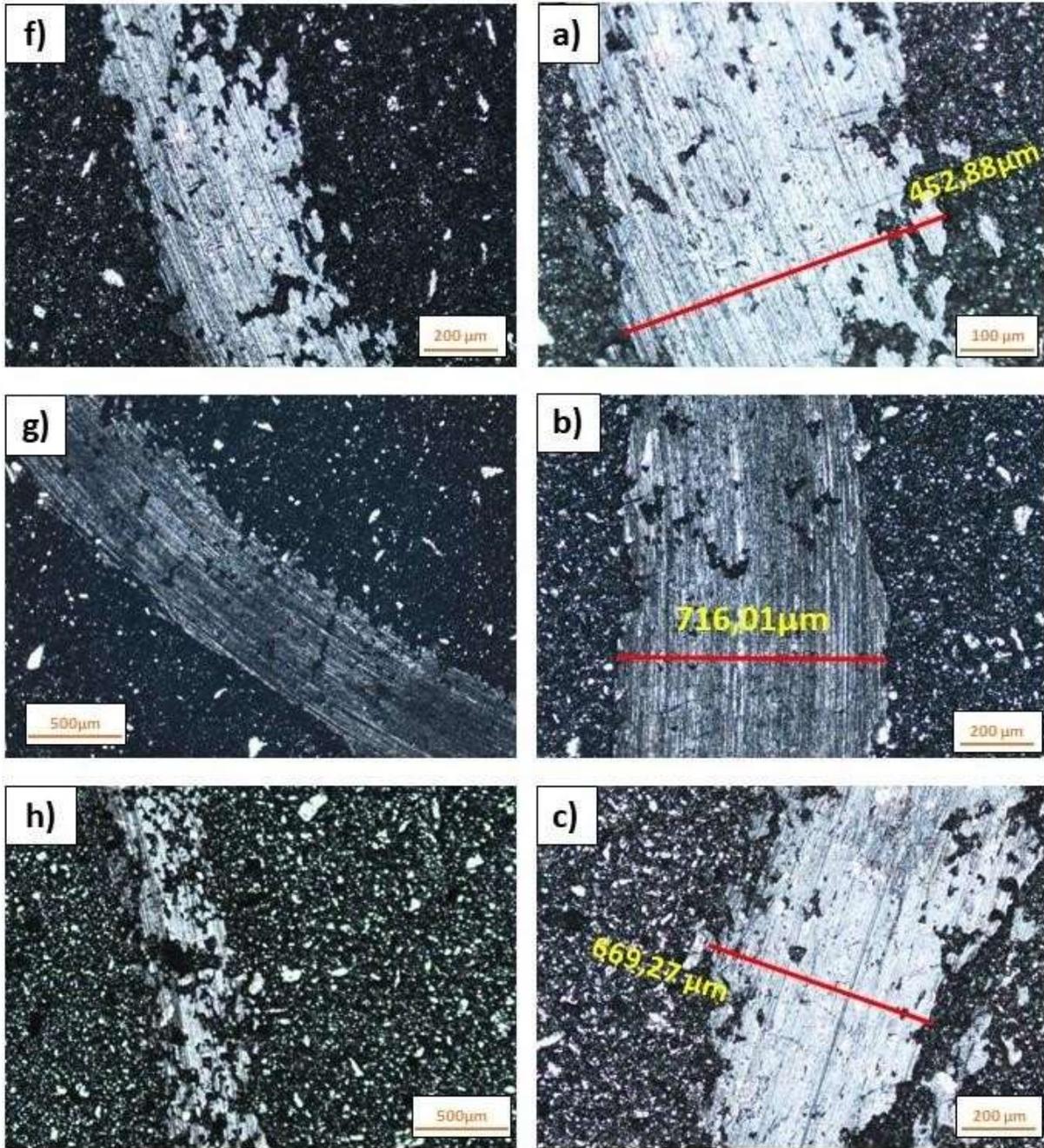


Figure IV.11 : Les graphes du taux d'usure (WR) calculer pour les composites élabora sous déférente charge appliqué.

IV.5. Analyse Trace d'usure

La charge 1N :



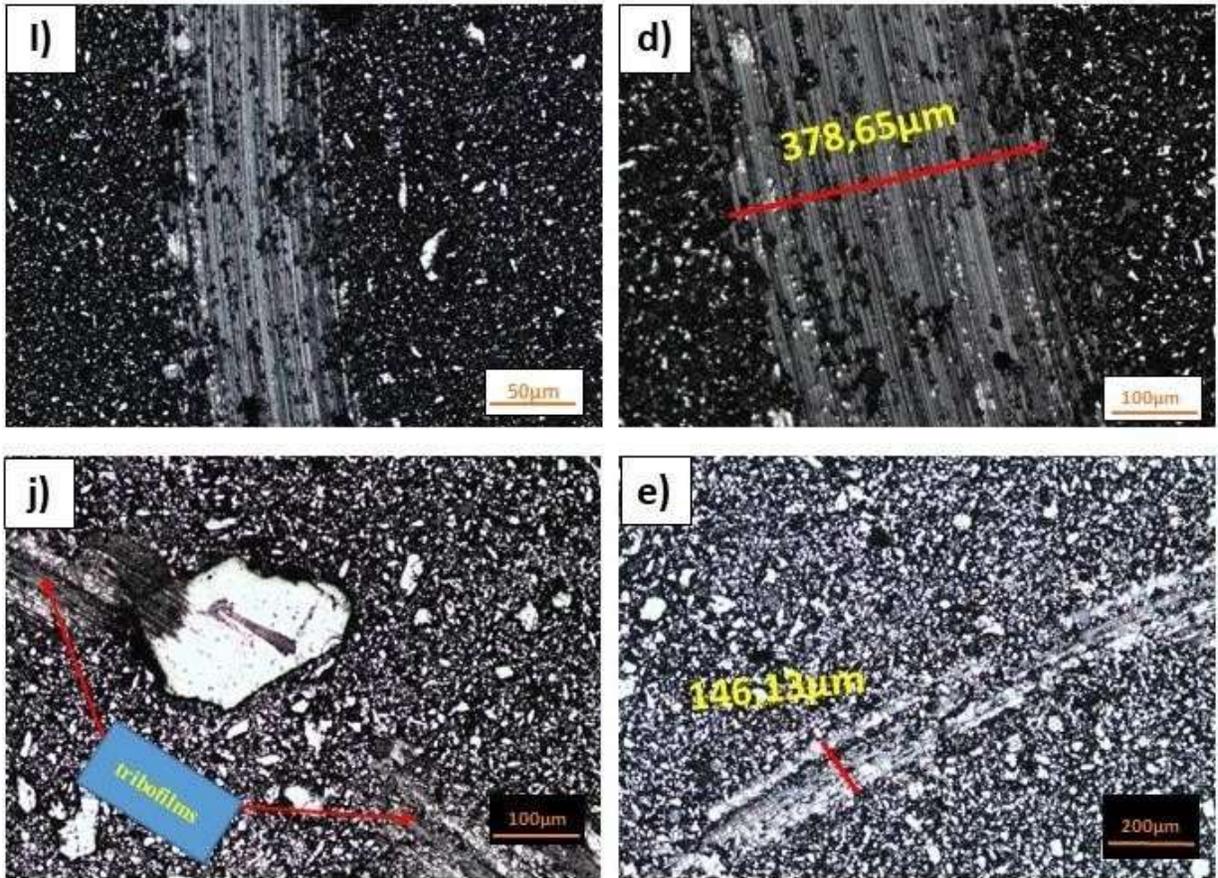


Figure IV.11 : microscopies optique des traces d'usure (charge 1N) des composites (TSK2 – TSK5 – TSK10 – TSK15 – TSK20) respectivement [a) X100 / b) X50 / c) X100 / d) X100 / e) X50]. et leur agrandissement [f) X50 / g) X25 / h) X50 / i) X50 / j) X50).

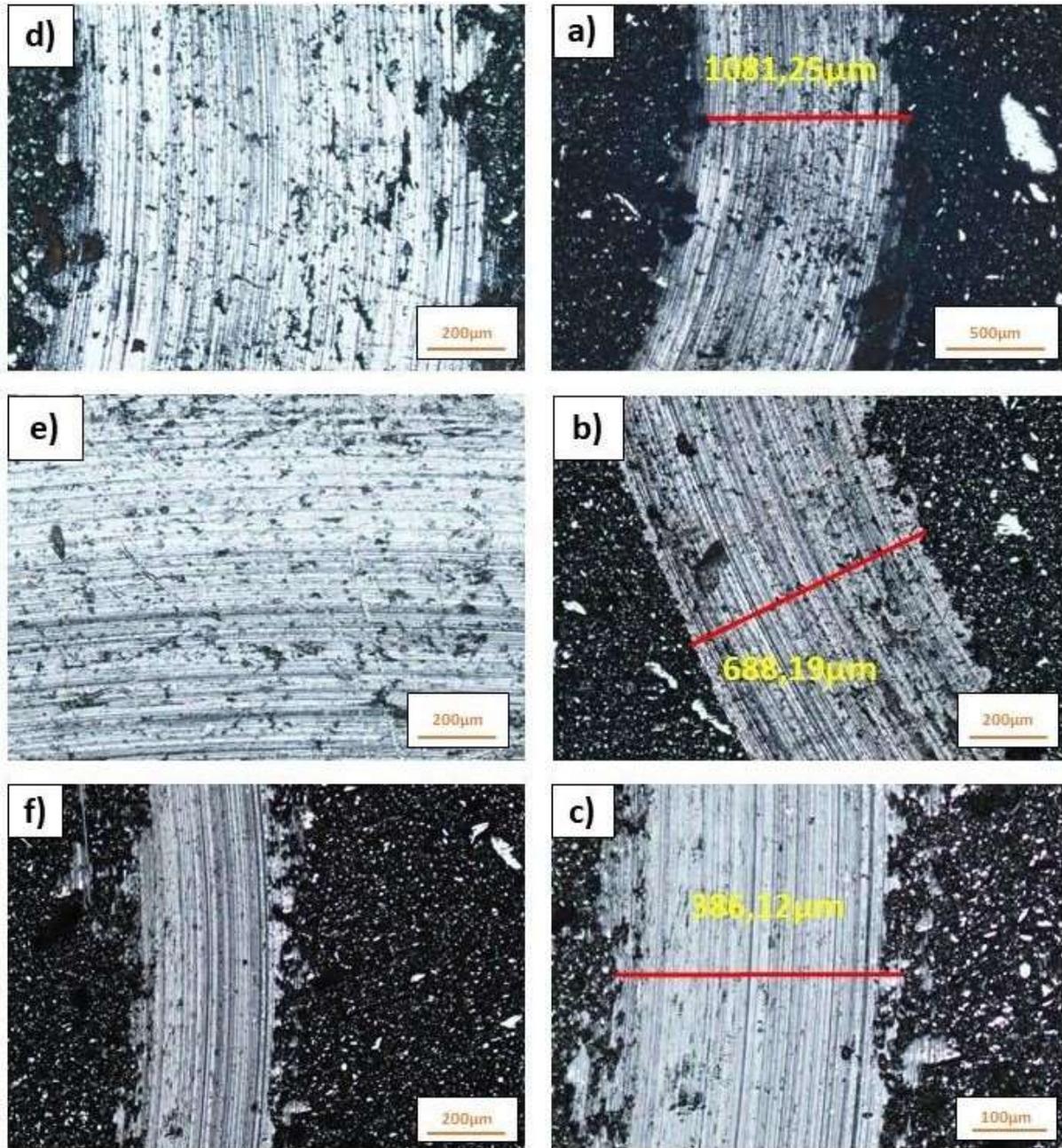


Figure IV.12: microscopies optique des traces d'usure (charge 3N) des composites (TSK5 – TSK10 – TSK15) respectivement [a) X25 / b) X50 / c) X100], et leur agrandissement [d) X50 / e) X100 / f) X50).

Pour 2 % de kaolin, le composite présente une usure importante, avec une profondeur et une largeur élevées des traces d'usure. Cela signifie que le kaolin n'a pas d'effet bénéfique sur la résistance à l'usure à cette faible teneur. Le mécanisme d'usure dominant est l'abrasion, due au frottement d'une surface rugueuse ou de particules abrasives sur le composite. Le kaolin n'apporte pas assez de renforcement à la matrice céramique, qui se dégrade facilement. La surface usée présente des rayures, des stries ou des zones de transfert de matière.

Pour 5 % de kaolin, le composite montre une légère amélioration de la résistance à l'usure, avec une diminution de la profondeur et de la largeur des traces d'usure. Cela suggère que le kaolin commence à avoir un effet positif sur la résistance à l'usure à cette teneur. Le mécanisme d'usure dominant est l'abrasion, mais il est atténué par l'augmentation de la dureté et de la cohésion de la matrice céramique, grâce au kaolin. Toutefois, le kaolin augmente aussi la porosité et l'affinité chimique du composite, ce qui peut favoriser l'usure par corrosion. La surface usée présente des traces d'arrachement, de décoloration ou de formation de produits de corrosion.

Pour 10 % de kaolin, la composite affiche une résistance à l'usure moyenne, avec une profondeur et une largeur modérées des traces d'usure. Cela indique que le kaolin a un effet notable sur la résistance à l'usure à cette teneur. Les mécanismes d'usure dominants sont la fatigue et l'abrasion, car le kaolin augmente notablement la dureté et la résistance de la matrice céramique, mais aussi sa fragilité et son anisotropie. Le composite subit des contraintes internes et des déformations plastiques qui provoquent des fissures et des éclats. L'abrasion aggrave ces défauts en arrachant la matrice et les fibres. La surface usée présente des fissures, des éclats ou des cratères.

Pour 15 % de kaolin, le composite révèle une bonne résistance à l'usure, avec une faible profondeur et une faible largeur des traces d'usure. Cela implique que le kaolin a un effet optimal sur la résistance à l'usure à cette teneur. Les mécanismes d'usure dominants sont la fatigue et l'abrasion, mais ils sont réduits par l'augmentation de la dureté et de la ténacité de la matrice céramique, grâce au kaolin. Le composite résiste mieux aux contraintes internes et aux déformations plastiques qui causent des fissures et des éclats. L'abrasion est aussi limitée par la cohésion et la lubrification du composite. La surface usée présente des fissures, des porosités et zones de transfert de matière.

Pour 20 % de kaolin, le composite manifeste une excellente résistance à l'usure, avec une profondeur et une largeur négligeables des traces d'usure. Cela démontre que le kaolin a un effet maximal sur la résistance à l'usure à cette teneur. Le mécanisme d'usure dominant est l'abrasion, due au contact direct entre le composite et les particules solides en mouvement relatif. Le kaolin augmente au maximum la dureté et la lubrification de la matrice céramique. Toutefois, le kaolin favorise aussi les liaisons chimiques ou physiques entre les surfaces en contact, ce qui entraîne un transfert de matière ou une formation de pellicules d'usure. La surface usée présente des entailles, des cavités ou des zones de transfert de matière.

Dans le cas de 10% à charge de 3N on peut remarquer que l'échantillon montre une profondeur et une largeur élevées des traces d'usure par rapport l'échantillon de 5% en expliquant que même la teneur de kaolin est élevée on obtient usure de surface, alors cela peut s'expliquer par plusieurs facteurs, tels que:

- Arrachement de la matière.
- Mauvaise homogénéisation.

Conclusion générale

Les résultats obtenus ont montré que le kaolin a un effet significatif sur le comportement mécanique et les propriétés des composites à matrice céramique (la phase MAX Ti_3SiC_2). Le kaolin agit comme un agent renforçant et lubrifiant, qui améliore la dureté et la résistance. Le kaolin influence aussi la résistance à l'usure du composite, qui varie selon la teneur en kaolin. A faible teneur (2% et 5%), le kaolin n'a pas d'effet bénéfique sur la résistance à l'usure, qui est faible ou modérée. Le mécanisme d'usure dominant est l'abrasion, due au frottement intense d'une surface rugueuse ou de particules abrasives sur le composite. Le kaolin n'apporte pas assez de renforcement à la matrice céramique, qui se dégrade facilement. A teneur moyenne (10%), le kaolin a un effet notable sur la résistance à l'usure, qui est satisfaisante. Les mécanismes d'usure dominants sont la fatigue et l'abrasion, car le kaolin renforce significativement la dureté et la résistance de la matrice céramique, mais aussi accroît sa fragilité et son anisotropie. Le composite subit des contraintes internes et des déformations plastiques qui provoquent des fissures et des éclats. A haute teneur (15% et 20%), le kaolin a un effet optimal ou maximal sur la résistance à l'usure, qui est excellente ou exceptionnelle. Le mécanisme d'usure dominant est l'adhésion, due au contact direct entre le composite et les particules solides ou liquides en mouvement relatif. Le kaolin optimise la dureté et la lubrification de la matrice céramique, ce qui réduit les autres mécanismes d'usure comme l'abrasion ou la fatigue.

Cette étude a permis de déterminer la teneur optimale en kaolin pour améliorer le comportement mécanique et les propriétés des composites à matrice céramique (la phase MAX Ti_3SiC_2). Il s'avère que cette teneur optimale se situe entre 15% et 20%, voire plus si les conditions environnementales, les contraintes mécaniques et les exigences fonctionnelles auxquelles le composite est soumis le permettent. Cette étude a aussi apporté des connaissances nouvelles sur les mécanismes d'usure qui se produisent pour chaque teneur en kaolin, ce qui peut aider à comprendre et à maîtriser le comportement du composite face à l'usure.

Références bibliographiques

- [1] Hagg, G. (1953). The crystal structures of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 . *Acta Chemica Scandinavica*, 12, 1641–1648.
- [2] Nowotny, H., & Kieffer, R. (1963). Die Phasen des Systems Ti-Al-C. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 94(5), 672-688.
- [3] Nowotny, H., & Rogl, P. (1966). Die Phasen des Systems Ti-Si-C. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 97(4), 1152-1164.
- [4] Barsoum, M. W., & Zhen, T. (2014). *MAX phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides*. John Wiley & Sons.
- [5] Barsoum, M. W. (2000). The $MN+1AX_n$ phases: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates. *Progress in solid state chemistry*, 28(1-4), 201-281.
- [6] Eklund, P., Beckers, M., Jansson, U., Högberg, H., & Hultman, L. (2010). The $Mn+1AX_n$ phases: materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films*, 518(8), 1851-1878
- [7] Sun, Z. M. (2011). Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. *International Materials Reviews*, 56(3), 143–166.
- [8] E.H Kisi, J.A.A Crossley, S Myhra, M.W Barsoum, STRUCTURE AND CRYSTAL CHEMISTRY OF Ti_3SiC_2 , *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 59, Issue 9, 1998, Pages 1437-1443, [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00226-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00226-1).
- [9] Frédéric Mercier, Odette Chaix-Pluchery, Thierry Ouisse, Didier Chaussende, Raman scattering from Ti_3SiC_2 single crystals, *Applied Physics Letters*, Volume 98, Issue 8, 2011, <https://doi.org/10.1063/1.3558919>
- [10] _Maher S Amer, Michel Barsoum, T. El-Raghy, I. Weiss, The Raman spectrum of Ti_3SiC_2 , *Journal of Applied Physics*, Volume 84, Issue 8, 1998, Pages 4554-4557, <https://doi.org/10.1063/1.368849>.

- [11] <http://di.univ-blida.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/8543/1/final.pdf>
- [12] Zhang, M., Tian, Wb., Zhang, Pg. *et al.* Microstructure and properties of Ag–Ti₃SiC₂ contact materials prepared by pressureless sintering. *Int J Miner Metall Mater* **25**, 810–816 (2018). <https://doi.org/10.1007/s12613-018-1629-0>
- [13] T. El-Raghy and M.W. Barsoum. Processing and mechanical properties of Ti₃SiC₂ - Part I : reaction path and microstructure evolution. *J. Amer. Cer. Soc.*, 82(10) :2849–2854, 1999.
- [14] Carl Magnus, Daniel Cooper, Le Ma, William M. Rainforth, Microstructures and intrinsic lubricity of in situ Ti₃SiC₂–TiSi₂–TiC MAX phase composite fabricated by reactive spark plasma sintering (SPS), *Wear*, Volumes 448–449, 2020, 203169, ISSN 0043-1648.
- [15] Barsoum, M. W., & Radovic, M. (2011). Mechanical properties of the MAX phases. *Annual Review of Materials Research*, 41, 195-227.
- [16] Ougier, M. (2019). *Etude de l'élaboration de revêtements autocicatrisants pour le développement de matériaux robustes en condition nucléaire* (Doctoral dissertation, Université Paris-Saclay (ComUE)).
- [17] M.W. Barsoum. *Fundamentals of ceramics*. Mc Graw-Hill, 1997.
- [18] Gonzalez-Julian, Jesus, *Processing Of Max Phases: From Synthesis To Applications*, *Journal Of The American Ceramic Society*, 104(2021) 659-690.
- [19] Alkazaz, Malaz, *Synthèse De Films Minces De Phases Max Par Recuit Thermique – Application A La Formation De Contacts Ohmiques Sur Sic*, L'université De Poitiers, 2014.
- [20] N.F. Gao, Y. Miyamoto, and D. Zhang. Dense Ti₃SiC₂ prepared by reactive hip. *Journal of Materials Science*, 34 :43854392, 1999.
- [21] L. Farber and M.W. Barsoum. Isothermal sections in the CrGaN system in the 650 – 1000 °C temperature range. *J. Mater. Res.*, 14 :25602566, 1999
- [22] Y. Du, J.C. Schuster, H. Seifert, and F. Aldinger. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium-silicon-carbon system. *J. Amer. Cer. Soc.*, 83 :197203, 2000.

- [23] M.W. Barsoum. The $Mn_{n+1}AX_n$ phases : a new class of solids ; thermodynamically stable nanolaminates. *Prog. Solid St. Chem.*, 28 :201281, 2000
- [24] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, and M. Radovic. Ti_3SiC_2 : a layered machinable ductile carbide. *Interceram*, 49 :226233, 2000
- [25] H. Pierson. *Handbook of refractory carbides and nitrides*. Noyes Publications, Westwood, N.J., 199
- [26] T. El-Raghy, M.W. Barsoum, A. Zavaliangos, and S.R. Kalidindi. Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 - Part II : effect of grain size and deformation temperature. *J. Amer. Cer. Soc.*, 82(10)
- [27] M.W. Barsoum, H.I. Yoo, I.K. Polushina, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud, and T. ElRaghy. Electrical conductivity, thermopower, and Hall effect of Ti_3AlC_2 , Ti_4AlN_3 , and Ti_3SiC_2 . *Physical review B - American Physical Society*, 62(15) :1019510198, 2000
- [28] E.H. Kisi, J.A.A. Crossley, S. Myhra, and M.W. Barsoum. Structure and crystal chemistry of Ti_3SiC_2 . *J. Phys. Chem. Sol.*, 59 :14371443, 1998.
- [29] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, and L. Ogbuji. Oxidation of Ti_3SiC_2 in air. *J. Electrochem. Soc.*, 144(7) :25082516, 1997.
- [30] J. Travaglini. Msc theses, Drexel University, 2000.
- [31] J.B. Hess and C.S. Barrett. Structure and nature of kink bands in zinc. *Trans. AIME*, 185 :599, 1949
- [32] F.C. Frank and A.N. Stroh. On the theory of kinking. *Proc. Phys. Soc.*, 65 :811, 1952.
- [33] B.J. Kooi, R.J. Poppen, N.J.M. Carvalho, J.Th.M. De Hosson, and M.W. Barsoum. Ti_3SiC_2 : a damage tolerant ceramic studied with nanoindentations and transmission electron microscopy. *Acta Materialia*, 51 :28592872, 2003.
- [34] Gao, N., Zhou, Y., & Li, M. (2005). Propriétés mécaniques à haute température de la céramique Ti_3SiC_2 . *Matériaux Science et Ingénierie: A*, 407(1-2), 291-295.

- [35] M. Radovic, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, J. Seidensticker, and S. Wiederhorn. Tensile properties of Ti₃SiC₂ in the 25 – 1300 °C temperature range. *Acta Materialia*, 48(2) :453459, 2000
- [36] Jacquot, B, *Propriétés Mécaniques Des Biomatériaux Utilisés En Odontologie*, Société Francophone De Biomatériaux Dentaires, (2010).
- [37] Zhang, H., Wang, J., Zhou, Y., & Li, M. (2010). Cr₂AlC coatings for protection of low solvus high refractory alloy LSHR against type I and II hot corrosion. *Surface and Coatings Technology*, 204(16-17), 2616-2623.
- [38] Sunil Kumar Kulkarni (2018). A Review on MAX Phases: Synthesis Methods and Properties. *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)*, 8(11), 01-06.
- [39] Barsoum, M. W., Brodtkin, D., & El-Raghy, T. (1997). Céramiques stratifiées usinables pour des applications à haute température. *Scripta Materialia* , 36(5), 535-541.
- [40] M. Dumont. «Argiles», annuaire des minéraux du canada, P.1, 2008.
- [41] D. Vesely, A. Kalendova, M. V. Manso. « Properties of calcined kaolins in anticorrosion paints depending on PVC, chemical composition and shape of particles», *Progress in Organic Coatings*, Vol 74, pp. 82– 91, 2012
- [42] N. Ouis, N. Benharrats, M. Belbachir. «Synthèses de polytétrahydrofurane catalysées par le kaolin de Tamazert », *C. R. Chimie*, Vol 7, pp. 955–962, 2004
- [43] M. A. Nivin and M. M. Selim. «Innovative titanium dioxide-kaolin mixed pigments performance in anticorrosive paints», *Pigment & Resin Technology*, Vol 40 · Number 1, pp. 4–16, 2011.
- [44] M. A. Nivin, T. M .Hesham, E. A. Youssef. «Corrosion studies on Tailored Zn·Co aluminate/kaolin core–shell pigments in alkyd baed paints», *Progress in Organic Coatings*, Vol. 73, PP. 76– 87, 2012

- [45] M. A. Nivin. «A new approach to enhance the anticorrosive properties of treated Egyptian kaolin», *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 52, Number 3, pp. 167–175, 2005
- [46] A. Benchabane. « Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères », Thèse de doctorat de l'université de Louis Pasteur – Strasbourg I 2006
- [47] G. Pedro « Commentaires sur la classification et la nomenclature des minéraux argileux », In: *Bulletin du Groupe français Des argiles*. Tome 19, fascicule 1, pp. 69-86, 1967
- [48] Y. Dong, X. Feng, D. Dong, S. Wang, J. Yang. «Elaboration and characterization of tubular macroporous ceramic support for membranes from kaolin and dolomite » 2007
- [49] B. Derjaguin, L. Landau. «Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes». *Acta physicochim URSS* 1941; 14:633-662.
- [50] Y. Bentahar. «Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », Thèse de doctorat de l'université de Nice-Sophia Antipolis - Ufr Sciences, 2016
- [51] V. Cayla, Notes et actualités, In: *Revue de botanique appliquée et d'agriculture coloniale*, 22^e année, bulletin n°247-248, pp. 200-21, 1942.
- [52] Bensaadi, A., & Bensaadi, M. (2017). Caractérisation et valorisation du kaolin de Tamazert (Jijel, Algérie). *Revue des Energies Renouvelables*, 20(2), 305-314.
- [53] Gomes, C. S. F., & Silva, P. (2007). Kaolin and kaolinitic clays. *Industrial Minerals and Their Uses: A Handbook and Formulary*, 269-278.
- [54] Murray, H. H. (2007). *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays (Vol. 2)*. Elsevier
- [55] N.S.Soro. «Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite», Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2003

- [56] M. Chouafa. « Comportement du Kaolin à l'enrichissement par flottation. Cas de lamine de Tamazert – Jijel », Thèse de doctorat de l'université de Badji Mokhtar Annaba 2006
- [57] D. Vesely, A. Kalendova, M. V. Manso. «Properties of calcined kaolins in anticorrosion paints depending on PVC, chemical composition and shape of particles», *Progress in Organic Coatings*, Vol.74, pp. 82– 91, 2012
- [58] M. A. Nivin and M. M. Selim. «Tailored ferrites-kaolin anticorrosive hybrid pigments in solvent-based paints for protection of cold-rolled steel», *Pigment & Resin Technology*, Vol. 39, Number 2, pp. 101–111, 2010
- [59] Y. Bentahar. «Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », Thèse de doctorat de l'université de Nice-Sophia Antipolis - Ufr Sciences, 2016
- [60] M. Kolli, M. Hamidouche, G. Fantozzi, J. Chevalier. «Elaboration and characterization of arefractory based on Algerian kaolin», 2007-2008
- [61] P. Garin, J. Yvon. «Les charges et pigments minéraux», *Fillers and mineral pigments*. In: *Sciences Géologiques. Bulletin*, tome 46, n°1-4, Minéraux finement divisés, pp. 267- 280, 1993.