

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



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

Projet de Fin d'Etudes

**Pour l'obtention du Diplôme de Master en Génie Des
Matériaux**

Thème

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

Proposé et encadré par :

DR. Hadad adel

Réalisé par :

Darmouni Aziz

Gattaf Ahmed

Année universitaire 2023/2024

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier infiniment mon dieu tout puissant pour l'aide qu'il m'a apporté pour la réalisation de ce modeste travail.

Je tiens donner ma gratitude remerciement à monsieur **HADDAD ADEL** mon encadreur pour avoir assuré la direction de mon travail, et pour m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement. Je le remercie encore pour sa disponibilité et pour ses conseils.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

A toute ma famille

RESUMER

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.

ABSTRACT

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.

Sommaire

Remerciements

Dédicace

RESUMER

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

CHAPITRE I : PHASE MAX

I.1	Introduction.....	3
I.2	Historique.....	3
I.3	Définition et structure :.....	5
I.3.1	La structure de la phase Ti_3SiC	7
I.3.2	Microstructure	9
I.3.3	Liaisons atomiques dans les phases MAX.....	11
I.4	Défauts cristallins dans les phases MAX.....	12
I.5	Élaboration des phases MAX	13
I.5.1	Techniques d'élaboration	14
I.5.1.1	Le frittage naturel	14
I.5.1.2	Les étapes de frittage.....	15
I.5.1.3	Les principales grandeurs qui affectent le frittage	16
I.6	La synthèse des phases MAX.....	16
I.6.1	Synthèse sans pression (PLS)	16
I.6.2	Synthèse à haute température auto-propagée (SHS).....	17
I.6.3	Pressage à chaud : HIP et HP	18
I.6.3.1	Pressage isostatique à chaud (HIP).....	18
I.6.3.2	Pressage à chaud HP	19
I.6.4	Frittage plasma d'étincelles (SPS).....	19
I.6.5	Micro-ondes (MW).....	20
I.7	Principales propriétés des phases max.....	21
I.7.1	Propriétés thermiques	21
I.7.2	Propriétés électriques.....	23
I.7.3	Résistance chimique à l'oxydation	24

I.7.4	Propriétés mécaniques	24
I.8	Utilisation des phases MAX.....	30
I.8.1	Revêtements à haute température	30
I.8.2	Matériau structurel à haute température.....	31
I.8.3	Nucléaire	31
I.8.4	Contacts électriques.....	32
I.8.5	Échangeurs de chaleur	32
I.8.6	Énergie solaire concentrée (CSP)	32
I.8.7	Catalyse	33
I.8.8	Assemblage	33
I.8.9	Précurseurs de MXenes	34

CHAPITRE II : KAOLIN

II.1	INTRODUCTION	36
II.2	Définition de kaolin.....	36
II.3	TYPES DE MINERAUX ARGILEUX	37
II.4	COMPOSITION CHIMIQUE DE KAOLIN.....	38
II.5	STRUCTURE DU KAOLIN	38
II.6	ORIGINE ET MODES DE FORMATION DU KAOLIN.....	39
II.6.1	KAOLIN PRIMAIRE	39
II.6.2	KAOLIN DANS LES ROCHES SEDIMENTAIRES.....	40
II.7	GROUPE DE LA KAOLINITE :	41
II.7.1	KAOLINITE :.....	41
II.7.2	DICKITE ET NACRITE	42
II.7.3	HALLOYSITE	42
II.7.4	KAOLINITES DESORDONNEES (FIRECLAYS MINERALS) :	42
II.7.5	SERPENTINES ET HOMEOTYPES DE LA KAOLINITE.....	43
II.8	LES PROPRIETES ET LES APPLICATIONS DU KAOLIN.....	43
II.8.1	CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE :	44
II.8.2	LA SURFACE SPECIFIQUE.....	44
II.8.3	FORMULE CHIMIQUE DE KAOLIN.....	45
II.8.4	LES CARACTERISTIQUES CHIMIQUES	45

CHAPITRE III : EXPEREMENTATION

III.1	INTRODUCTION	47
III.2	Récupération de la poudre Ti ₃ SiC ₂	47

III.3	La pesée des poudres :	49
III.4	Homogénéisation des poudres	51
III.5	Compactage à froid	51
III.6	Traitement thermique de frittage.....	53
III.7	Préparation métallographique	54
III.8	Techniques et caractérisation	55
III.8.1	Microscopie optique	55
III.8.2	Essais de tribologie	55
III.8.3	Profilométrie 2D :	57

CHAPITRE IV : INTERPRITATION ETREULTATS

IV.1	Introduction.....	59
IV.2	Microscope optique.....	59
IV.3	Essais de tribologie	60

Références bibliographiques

Liste des figures

Figure I. 1: Eléments constituant des phases MAX.....	5
Figure I. 2: Structure cristalline des phases MAX.....	6
Figure I. 3: Structure cristalline hexagonale de la phase Ti_3SiC_2	7
Figure I. 4: Structure de la phase Ti_3SiC_2 observée par microscope électronique à balayage.	8
Figure I. 5: Structure générale d'une céramique polycristalline.....	10
Figure I. 6: les phases max qui ont une structure nanolamellaire	11
Figure I. 7: Le principe de frittage en phase solide.....	15
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.....	17
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 former 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].	20
Figure I. 9: Comparaison des spectres XPS du carbone C 1s et du titane Ti 2p pour le Ti_3SiC_2 et le TiC	23
Figure I. 11: Mode de glissement des dislocations dans les phases MAX : théorie des kink- band.	25
Figure I. 12: Déplacement des lignes de dislocations dans les nanolamelles de phases MAX	25
Figure I. 13: Système vis-écrou usiné à partir de Ti_3SiC_2	26
Figure I. 3: Courbes de déformation du Ti_3SiC_2 à différentes températures.	26
Figure I. 3: Courbes de déformation-contrainte de Ti_3SiC_2 pour différentes Tailles de grains	27
Figure I. 16: Courbes de déformation-contrainte de Ti_3SiC_2 pour différentes vitesses de déformation.....	28
Figure I. 17: Empreinte de micro-dureté à 500 g montrant la structure lamellaire du Ti_3SiC_2	29
Figure II. 1: Représentation schématique de la structure de la kaolinite.	39
Figure II. 2: Exemple d'un dépôt de kaolin sédimentaire	40

Figure III. 1: Les outils de récupération de la poudre.....	48
Figure III. 2: La pièce au cours de la récupération	48
Figure III. 3: La pièce après la récupération	49
Figure III. 4: La poudre de Ti ₃ SiC ₂ récupérer.	49
Figure III. 5: Balance de précision 10 ⁻⁴ g.	50
Figure III. 6: bille en acier 100CR6.....	51
Figure III. 7: Dispositif de compactage de diamètre 18 mm	52
Figure III. 8: Une presse hydraulique de type SPECAC.....	52
Figure III. 9: porte de pastilles en graphite	53
Figure III. 10: Le cycle thermique de traitement	53
Figure III. 11: polisseuse mécanique	54
Figure III. 12: microscope optique de type Nikon Eclipse LV150N	55
Figure III. 13: Un tribomètre de type ANTON PAAR TRB3 CSM, switzerland.....	56
Figure III. 14: Profilomètre 2D.....	57
Figure IV. 1: Microstrure du composite Ti ₃ SiC ₂ /Kaolin a) 10%K.....	60
Figure IV. 2: variation de coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue sous une charge de 3N.....	61
Figure IV. 3: Histogramme de taux d'usure	63
Figure IV. 4: Microscopies optiques des traces d'usure charge (3N)15% 20% 30% 40% 50%	64

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Quelques phases MAX synthétisées.....	5
Tableau I. 2: Valeurs des paramètres de maille de quelques phases MAX	8
Tableau II. 1: Classification des principaux types de minéraux argileux	37
Tableau II. 2: Composition chimique (% en massique) de kaolin	38
Tableau III. 1: Masse requise de Ti_3SiC_2 et de kaolin en fonction des pourcentages donnés pour chaque échantillon	50
Tableau IV. 1: Coefficient de frottement	62
Tableau IV. 2: La perte de la masse.....	62
Tableau IV. 3: variation de Taux d'usure	63

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.

CHAPITRE I : PHASE MAX

I.1 Introduction

Les céramiques sont des matériaux intéressants pour de nombreuses applications industrielles, y compris la résistance à la chaleur, à l'usure et à la corrosion. Cependant, ils ont également des inconvénients, tels que leur fragilité et leur faible conductivité électrique et thermique. Il existe une famille de matériaux qui combinent les avantages des céramiques et des métaux pour surmonter ces limites : les phases MAX

Les phases MAX sont constituées de carbures ou de nitrures ternaires avec une structure cristalline hexagonale et lamellaire. Leur formule conventionnelle est M_nAX_n , dans laquelle n est compris entre 1 et 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.

Les phases MAX sont composées de couches d'octaèdres XM_6 déformés qui ont des arêtes entre eux et sont séparées par des couches planes d'atomes A .

Les phases MAX ont des propriétés exceptionnelles telles qu'une haute conductivité électrique et thermique, une grande rigidité, une bonne usinabilité, une ténacité élevée et une résistance aux chocs thermiques. Dans certains cas, elles sont également capables de résister à l'oxydation et à la corrosion. Ces caractéristiques 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.

Ainsi, les phases MAX sont des matériaux prometteurs pour des applications dans divers domaines, notamment l'aérospatiale, l'automobile, l'électronique et le biomédical. Elles peuvent être synthétisées à l'aide de diverses méthodes, telles que la croissance en phase vapeur, la pulvérisation cathodique ou la métallurgie en poudre. À ce jour, les phases MAX connues comprennent Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC , Ti_4AlN_3 et Mo_4VAlC_4 . Nous nous concentrons sur la phase Ti_3SiC_2 , qui est l'une des plus étudiées et a un grand potentiel pour des applications électroniques dans ce travail. Nous discuterons de ses caractéristiques clés, de ses techniques de synthèse et de ses propriétés physiques chimiques.

I.2 Historique

Nowotny et son groupe ont synthétisé pour la première fois les phases MAX lors de leurs

recherches sur les carbures et nitrures mixtes dans les années 1960-70. Ces scientifiques ont mis l'accent sur deux phases de type H, à savoir le Ti_3SiC_2 et le Ti_3GeC_2 , qui ne sont pas les phases de Hagg. Les phases H étudiées par Nowotny et al ont principalement une composition chimique M_2AX où M est un métal de transition, A est un élément des groupes IIIA et/ou IVA et X est le carbone ou l'azote. La découverte d'autres métaux ternaires, tels que le Ti_3SiC_2 et le Ti_3AlC_2 , a donné naissance à une nouvelle nomenclature. Les phases MAX sont désignées par le nom de la formule chimique qui devient $M_{n+1}AX_n$.

Peu de travail a été effectué sur les phases MAX entre les années 60 et 90. Cependant, en 1972, Nick et al ont effectué une étude sur le comportement de la phase Ti_3SiC_2 . Ils ont découvert que cette phase est unique et présente une anisotropie significative, avec une dureté trois fois supérieure dans la direction perpendiculaire aux plans de base par rapport à celle dans la direction parallèle aux plans de base. Depuis que la structure de cette phase n'était pas une seule phase, La présence de phases secondaires a rendu la compréhension des propriétés intrinsèques de la phase Ti_3SiC_2 plus difficile, ce qui a remis ces matériaux dans l'obscurité. En 1993, Pampuch et al ont réussi à synthétiser du Ti_3SiC_2 avec une pureté en volume d'environ 80 à 90 %. L'étude des propriétés mécaniques de cette phase a révélé qu'elle présente une bonne rigidité, a des modules de Young et de cisaillement de 326 Gpa et 135 GPA respectivement et qu'elle est usinable. Ce matériau était également comparé au métal plutôt qu'à la céramique en raison de sa faible dureté par rapport aux céramiques. Par conséquent, Ti_3SiC_2 a été considéré comme une céramique ductile, bien que ces Il est possible que deux mots semblent être opposés. Malgré cette découverte, les phases MAX n'ont pas attiré l'attention des scientifiques.

La phase MAX Ti_3SiC_2 sous forme massive de haute pureté n'a été synthétisée et étudiée qu'en 1996 dans le cadre d'un programme de recherche mené par le professeur M. W. Barsoum. L'utilisation de la technique de synthèse par compression isostatique à haute température (HIP) a permis l'obtention de massifs purs de Ti_3SiC_2 . La compréhension des propriétés intrinsèques de ce type de matériaux a considérablement progressé.

En effet, ces caractéristiques sont similaires à celles des céramiques, notamment leur dureté élevée, leur rigidité à température élevée et leur température de décomposition très élevée. Tout en ayant des propriétés métalliques telles que la conductivité électrique et thermique, l'usinabilité, la ductilité et la tolérance aux dommages. Ces informations entrent dans une

nouvelle ère suite à la publication de cet article pionnière du professeur Barsoum. Plus de 50 phases MAX ont été synthétisées (Tableau I). Certaines n'ont été synthétisées que sous forme massive, tandis que d'autres ont été synthétisées sous forme de couches minces.

Tableau I. 1: Quelques phases MAX synthétisées

Catégorie 211	Catégorie 312	Catégorie 413
<p>Ti₂CdC, Sc₂InC, Ti₂AlC, Ti₂GaC, Ti₂InC, Ti₂TiC, V₂AlC, V₂GaC, Cr₂GaC, Ti₂AlN, Ti₂GaN, Ti₂InN, V₂GaN, Cr₂GaN, Ti₂GeC, Ti₂SnC, Ti₂PbC, V₂GeC, Cr₂AlC, Cr₂GeC, V₂PC, V₂AsC, Ti₂SC, Zr₂InC, Zr₂TiC, Nb₂AlC, Nb₂GaC, Nb₂InC, Mo₂GaC, Zr₂InN, Zr₂TiN, Zr₂SnC, Zr₂PbC, Nb₂SnC, Nb₂PC, Nb₂AsC, Zr₂SC, Nb₂SC, Hf₂InC, Hf₂TiC, Ta₂AlC, Ta₂GaC, Hf₂SnC, Hf₂PbC, Hf₂SnN, Hf₂SC</p>	<p>Ti₃AlC₂, V₃AlC₂, Ti₃SiC₂, Ti₃GeC₂, Ti₃SnC₂, Ta₃AlC₂</p>	<p>Ti₄AlN₃, V₄AlC₃, Ti₄GaC₃, Ti₄SiC₃, Ti₄GeC₃, Nb₄AlC₃, Ta₄AlC₃,</p>

I.3 Définition et structure :

Les phases MAX sont appelées selon leur composition chimique Mn+1AXn, 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 est l'azote (N), où le carbone (C) peut être une combina La figure 1 présente les composants clés qui composent les phasesMAX qui avaient été synthétisées auparavant.

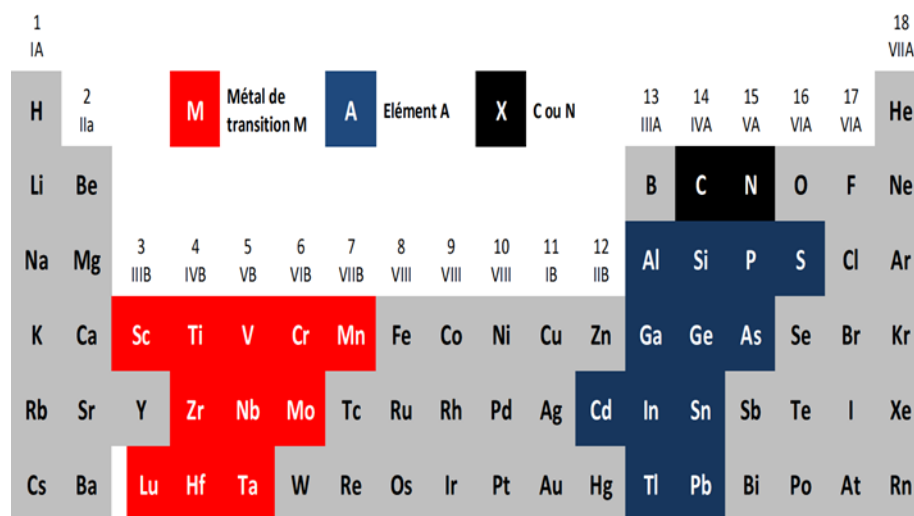


Figure I. 1: Eléments constituant des phases MAX.

L'indice n varie de 1 à 3 pour les principales phases connues et étudiées. Les types de phases qui ont été créés sont les suivants :

- M_2AX si $n=1$ ou 211
- M_3AX_2 si $n=2$ ou 312
- M_4AX_3 pour $n=3$ ou 413.

D'autres phases de type MAX, de structures plus complexes ont été synthétisées ces dernières années, et l'indice n prend des valeurs de 1 à 6.

La structure lamellaire à maille hexagonale des phases MAX a un groupe d'espace de $P6_3/mmc$. Les phases de type 211, 312 et 413 ont leur maille élémentaire représentée sur la figure I.2.

Les empilements d'octaèdres M_6X , séparés par des plans d'atomes A, constituent la structure cristalline des phases MAX. Les sites octaédriques de M_6X sont occupés par l'élément X. La figure I.2 montre que le nombre de couches d'octaèdres (formées chacune de 2 plans d'atomes rouges M) qui séparent les couches A (atomes bleus, A) diffère des

Trois structures. Dans la structure 211, il y a un octaèdre (c'est-à-dire 2 plans de M contenant 1 plan de X) entre deux plans A successifs, tandis que dans la structure 312, il y a 2 octaèdres (c'est-à-dire 3 plans de M contenant 2 plans de X) entre deux plans A. Le nombre d'octaèdres pour la structure 413

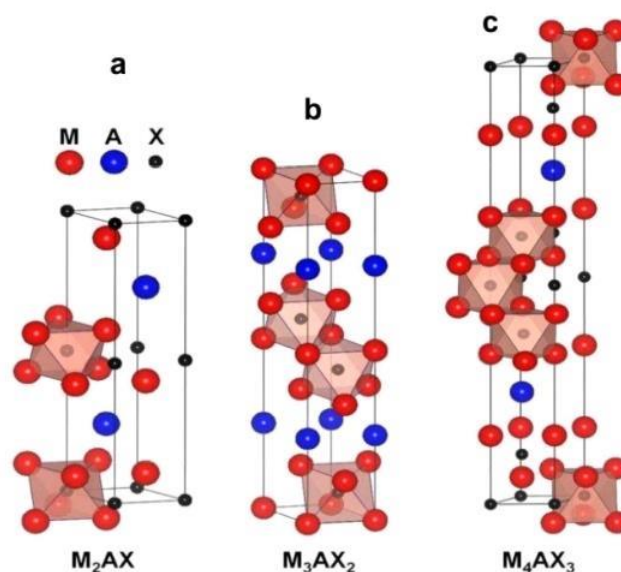


Figure I. 2: Structure cristalline des phases MAX

I.3.1 La structure de la phase Ti_3SiC_2

Les matériaux MAX sont constitués de céramiques en couches de type $M_{n+1}AX_n$, 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. La phase Ti_3SiC_2 fait partie de ces matériaux. Ces substances ont une structure lamellaire qui ressemble à celle du graphite et du MoS_2 . La structure de la phase Ti_3SiC_2 est hexagonale, avec des couches de Ti séparées par des couches de Si et des atomes de C dans les sites octaédriques des couches de Ti. Cette structure a des paramètres de maille de 0,307 nm et c de 1,767 nm.

Diverses techniques expérimentales sur des échantillons obtenus par différentes méthodes ont confirmé ces valeurs. Elles répondent aux prédictions théoriques basées sur le diagramme de phases Ti-Si-C. En raison de 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, la phase Ti_3SiC_2 présente une anisotropie cristallographique. Le spectre Raman du Ti_3SiC_2 présente cinq pics à 140, 249, 384, 603 et 702 cm^{-1} . Les modes de vibration des liaisons Ti-C et Ti-Si. Une fonction 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 comme le graphite. La structure cristalline hexagonale de la phase Ti_3SiC_2 est illustrée à la figure I.3.

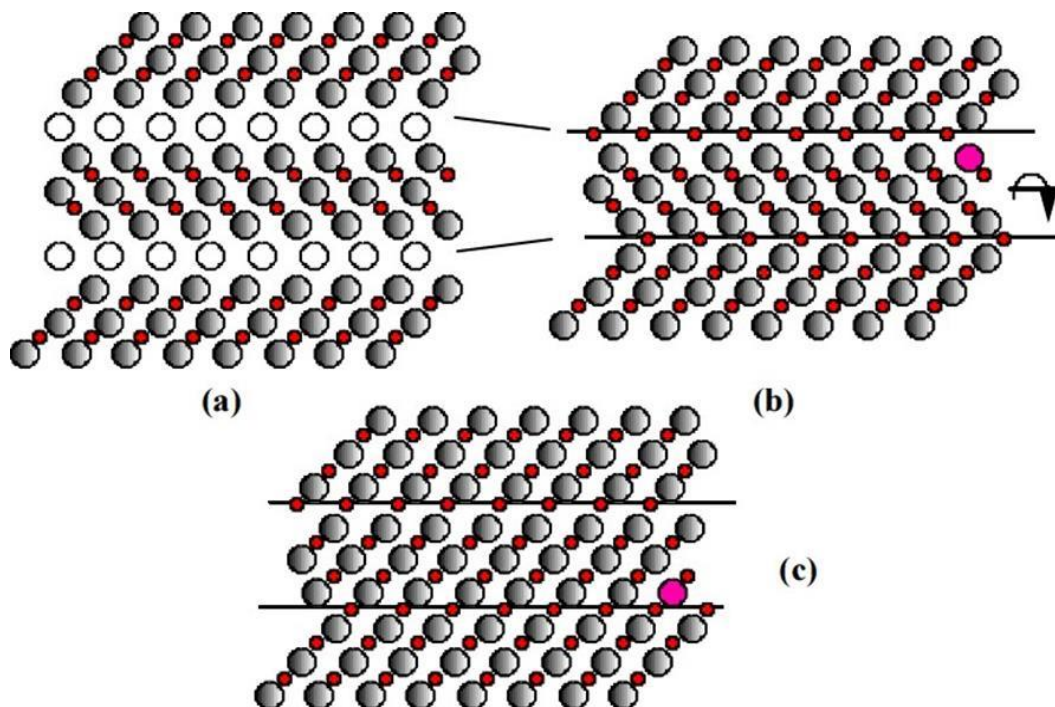


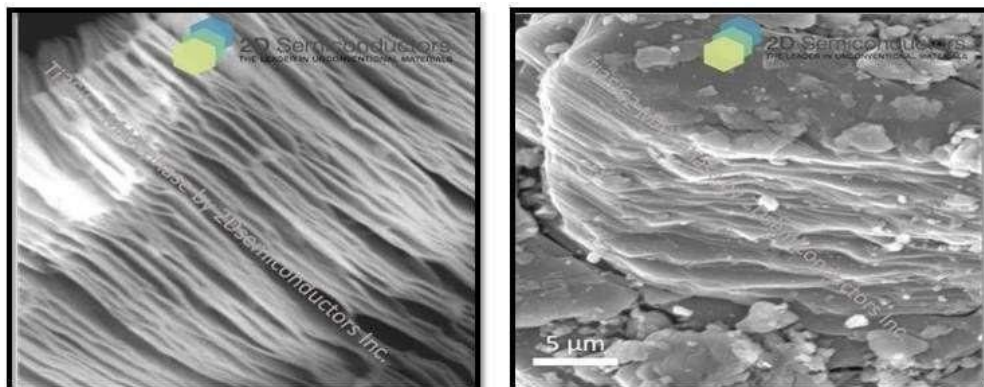
Figure I. 3: Structure cristalline hexagonale de la phase Ti_3SiC_2

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

Les phases MAX sont classées comme des matériaux nano-lamellaires en raison de leur structure distinctive. La structure nano-lamellaire de la phase MAX Ti₃SiC₂ est illustrée dans la Figure I.4, obtenue grâce à l'utilisation de la microscopie électronique à balayage haute résolution. Cette constatation met en évidence une variation entre les unités Ti₃C₂ (octaèdres) et les plans de silicium [11]. La structure nano-lamellaire donne aux phases MAX des caractéristiques exceptionnelles, comme une excellente stabilité.

La conductivité thermique et électrique, la résistance à l'oxydation et au choc thermique, la faible densité et la facilité d'usinage sont des caractéristiques essentielles.

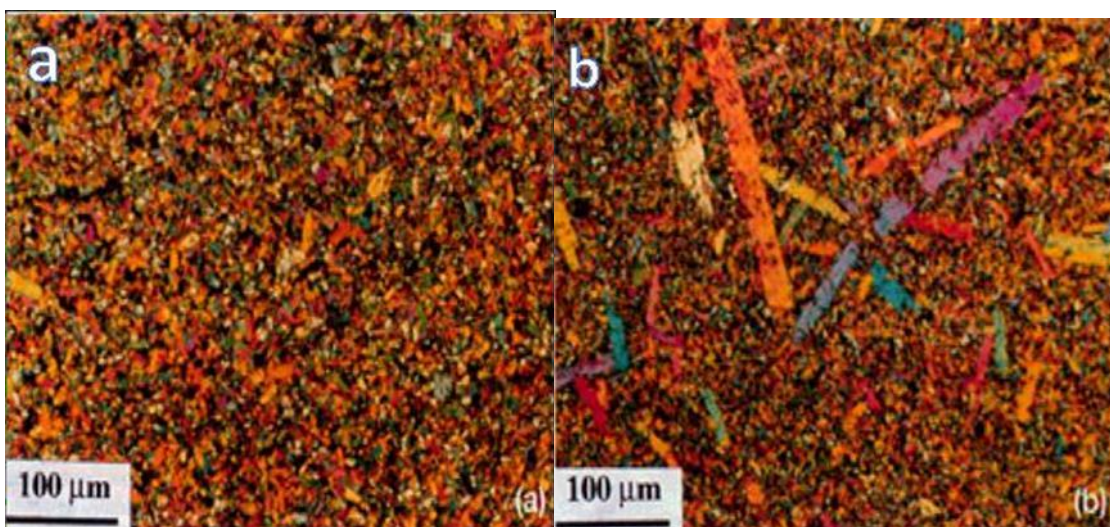
**Figure I. 4:** Structure de la phase Ti₃SiC₂ observée par microscope électronique à balayage.

I.3.2 Microstructure

La figure 1.5 présente de manière schématique la microstructure d'une céramique. Il est possible qu'elle soit composée de grains d'une même phase ou de phases différentes, séparés par des joints de grains. Il est possible que des imperfections soient également présentes dans la structure, en lien avec les méthodes de fabrication, ce qui peut affaiblir celle-ci. Il est possible que ces défauts soient des résidus de porosité après le frittage ou des microfissures qui se forment au niveau des joints de grains lors du refroidissement [12]. La maîtrise de la microstructure, c'est-à-dire la taille des grains, ainsi que le type et la taille des défauts initialement présents dans la structure, est cruciale, car ces données peuvent avoir un impact significatif sur le comportement du matériau, notamment en ce qui concerne la rupture.

Selon El-Raghy et ses collègues, la microstructure finale du Ti_3SiC_2 obtenu par pressage isostatique à chaud a été examinée en fonction de la température et du temps de maintien [13]. Trois catégories de microstructures ont été identifiées : 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 une matrice composée de gros grains [14]. Il semble qu'il y ait une transition constante entre ces différentes microstructures, et à mesure que le temps et la température augmentent, les grains ont tendance à augmenter en taille.



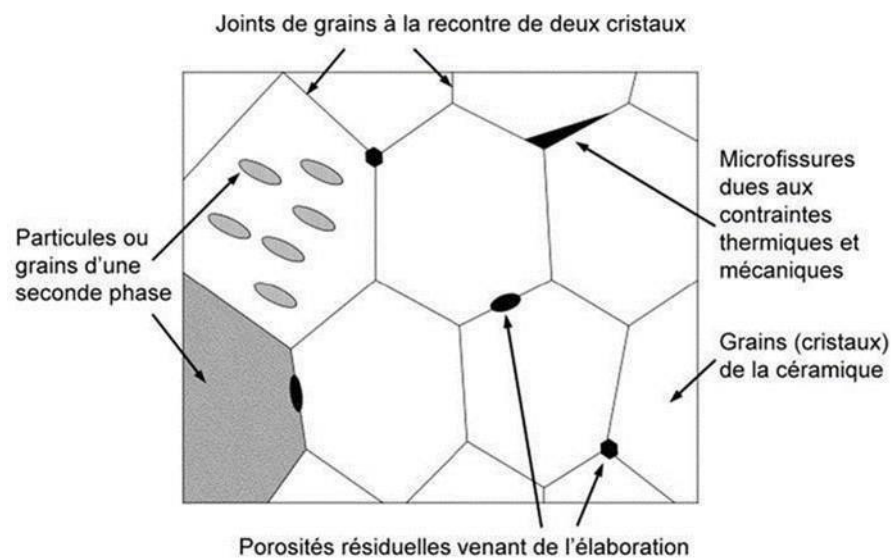
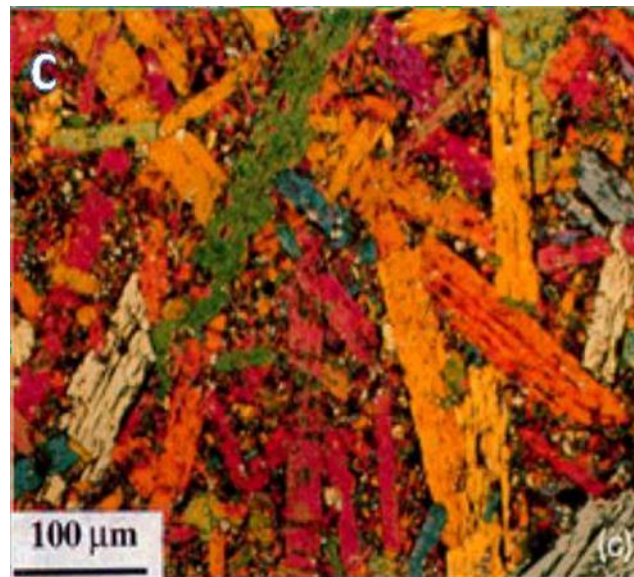


Figure I. 5: Structure générale d'une céramique polycristalline

Les grains obtenus peuvent avoir une grande taille. La distinction entre les structures à gros grains et à grains fins est souvent prise en considération dans les études sur les propriétés mécaniques de ce matériau. Il est envisageable de diminuer considérablement la porosité de ce matériau, qui est également très résistant à la présence de défauts, comme nous le constaterons plus tard. D'après ce que nous savons, aucune recherche n'a encore prouvé la présence de microfissures dans le site.

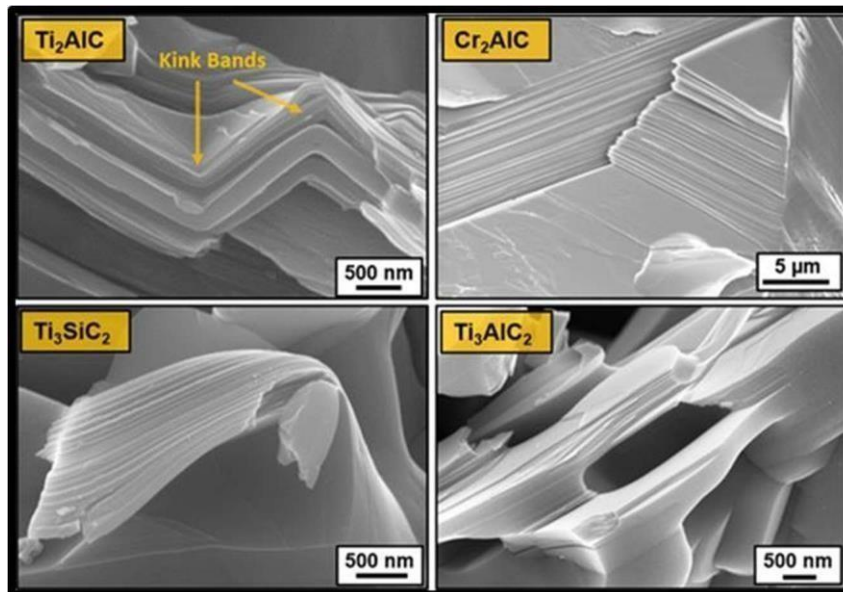


Figure I. 6: les phases max qui ont une structure nanolamellaire

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 principale distinction entre les phases MAX et leurs phases MX correspondantes réside dans le fait que, dans les phases MAX, les dislocations du plan basal sont nombreuses, se multiplient et se déplacent à des températures allant jusqu'à 77 K et plus. En revanche, dans les céramiques classiques à température ambiante, il y a pratiquement aucun système de glissement indépendant, ce qui entraîne des contraintes de cisaillement critiques élevées pour le déplacement des dislocations. Les phases MAX jouent un rôle intéressant dans un domaine où elles peuvent démontrer une pseudo-ductilité dans des modes de déformation contraints, dans des microstructures fortement orientées et/ou à des températures plus élevées. Par contre, La déformation libre, en particulier en traction à basse température, entraîne une plus grande fragilité [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]. [15].

Afin de saisir la réaction des phases MAX face au stress, il est primordial de saisir la nature de leurs écarts et leur structure. La microscopie électronique en transmission (MET)a

été utilisée pour étudier le Ti_3SiC_2 et a mis en évidence la présence exclusive de dislocations parfaites dans le plan basal, avec un vecteur de Burgers égal à $b = 1/3 [11\ 20]$. La déformation libre, en particulier en traction à basse température, entraîne une plus grande fragilité

Chaque dislocation possède une composition mixte, comprenant des éléments de forme arête et de forme vis. Les dislocations peuvent se présenter de différentes manières, que ce soit en parois, comme les joints de grains à faible ou fort angle perpendiculaires aux plans basaux, ou en alignements parallèles. Les parois comportent à la fois des éléments inclinés et tordus. Afin de comprendre ces deux éléments, on a interprété la paroi comme étant constituée de dislocations parfaites, mixtes, parallèles et alternées, avec deux vecteurs de Burgers distincts situés dans le plan bas et formant un angle de 120° entre eux. La présence de torsion est due à l'excès d'un type de dislocation. En effet, les alignements sont présents 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 $\langle 11\ \text{\AA} \rangle$ à $\langle 23\ \text{\AA} \rangle$, 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 céramiques nanolaminées appelées phases MAX peuvent être fabriquées à l'aide de diverses techniques, comme la réaction à haute température, la réaction en phase liquide, le frittage réactif, et bien d'autres encore. Différentes techniques de préparation, de contrôle et de caractérisation ont été employées par des chercheurs de l'université Drexel afin de créer de nouvelles phases MAX et d'améliorer la structure de Ti_3SiC_2 pour des applications dans le domaine du frottement. Leur but était de trouver de nouvelles compositions et d'améliorer les propriétés de frottement des phases MAX.

Les phases MAX sont un domaine en constante évolution, où de nouvelles techniques de synthèse et d'optimisation sont en constante évolution afin d'améliorer les caractéristiques et les performances de ces matériaux céramiques exceptionnels.

I.5.1 Techniques d'élaboration

La mise en forme des céramiques est complexe en raison de leur résistance et de leur fragilité. Il est impossible de travailler facilement le verre et l'argile en les fusionnant ou en les malaxant. La mise en forme des céramiques techniques est effectuée simultanément à la fabrication du matériau dense, en utilisant le principe de frittage. Cette méthode implique l'utilisation de poudres de base qui sont broyées, mélangées, pressées et cuites de diverses manières afin d'obtenir la pièce finale. Il est également possible d'utiliser des méthodes de projection pour déposer ces matériaux. Cette section présente succinctement quelques-uns de ces méthodes.

I.5.1.1 Le frittage naturel

Le processus de frittage est complexe et peu connu. Différentes études scientifiques s'efforcent de mieux le comprendre et de le représenter : les céramistes visent à obtenir une densité maximale pour la céramique, en réduisant au minimum l'utilisation d'énergie. Le processus de frittage sans pression est connu sous le nom de frittage naturel. Trois types de frittage existent :

- **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 processus s'opposent pour diminuer l'énergie du système en diminuant cette énergie de surface : un processus qui augmente la taille des particules de la poudre préalablement compactée, ce qui entraîne une augmentation des tailles des grains et des pores dans la structure, et un processus de formation et d'extension de joints de grains, suivi d'un grossissement des grains, ce qui permet à la structure de se densifier, c'est le frittage [5]. Il

est primordial de prendre en compte de manière adéquate les paramètres du procédé tels que la durée, la température et la taille initiale des particules afin d'éviter le premier coefficient.

Les origines de l'un ou de l'autre des phénomènes ne sont pas encore entièrement élucidées jusqu'à présent : il est donc essentiel d'effectuer une étude expérimentale basée sur quelques observations fondamentales pour tout nouveau matériau. D'un point de vue concret, une fois que la poudre a été compactée par pressage à froid, on place le système dans un four à une température de frittage habituellement d'environ $2/3 T_f$, avec (T_f) la température de fusion pour un frittage en phase solide.

La formation de petits ponts entre les particules de la poudre permet de les relier mutuellement, comme le montre la figure I.7. Cependant, cette méthode laisse des porosités résiduelles entre les grains, dont la taille est directement liée à celle de la poudre initiale. Grâce à sa vitesse accrue, le frittage en phase liquide permet de diminuer considérablement cette porosité, en favorisant le rapprochement des particules, et en évitant une croissance excessive des grains. Toutefois, il nécessite l'incorporation d'une faible quantité d'autres éléments afin de créer la phase liquide liante lors du processus, ce qui exclut l'étude d'un matériau pur.

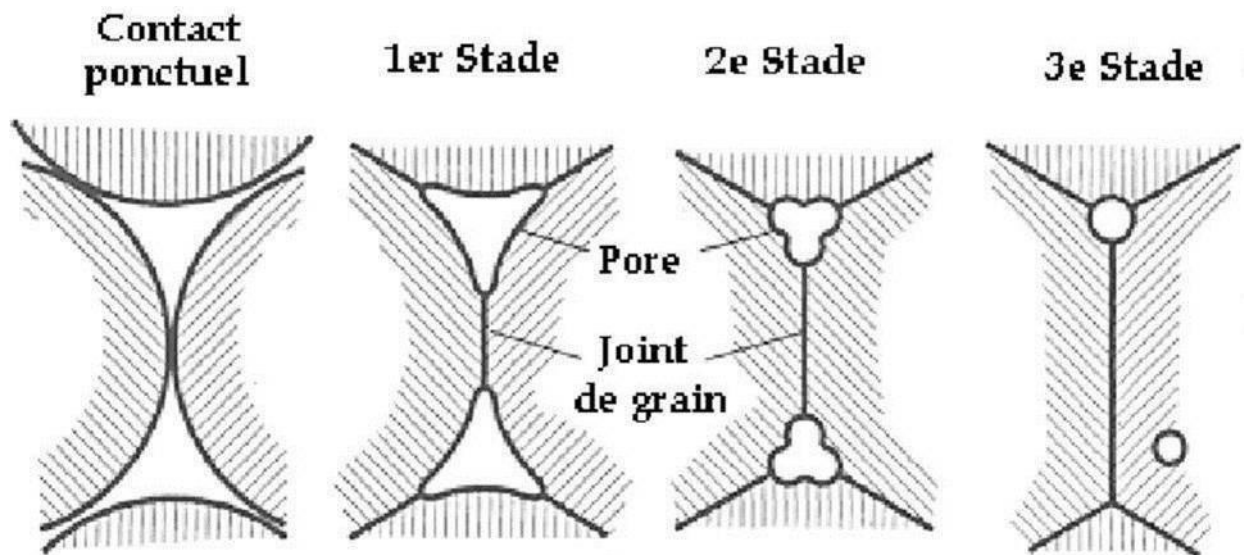


Figure I. 7: Le principe de frittage en phase solide

I.5.1.2 Les étapes de frittage

Le frittage implique :

- Préparer la poudre initiale, que ce soit en ayant déjà la composition de la céramique finale, ou en mélangeant les poudres des éléments de base pour effectuer un frittage

réactif.

-Ajuster la poudre afin de lui donner la forme souhaitée, en prenant en considération le retrait qui se produira pendant le processus de frittage.

-Cuire la poudre dans un four, habituellement à température régulée, jusqu'à atteindre la température de frittage.

-La poudre de qualité est cruciale pour le processus de frittage. Elle doit être fine (moins de 1 μm) afin d'obtenir une énergie de surface élevée et de faibles porosités. On peut obtenir la poudre de différentes manières, en fonction de la céramique visée. Par exemple, la poudre de SiC est fabriquée en réaction du Si avec le C et le N, tandis que la poudre d' Al_2O_3 est extraite, broyée, chauffée et tamisée de la bauxite.

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

Le processus de frittage consiste à disperser les atomes des grains de la poudre, que ce soit en surface, en volume ou par évaporation collant. Afin d'améliorer le frittage, il est nécessaire de prendre en considération divers éléments :

-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 un procédé synthétique facile et fréquemment utilisé pour obtenir des phases MAX. Elle implique :

-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.

Les particules poreuses obtenues grâce au PLS ont une pureté d'environ 95% (masse) et une densité relative de 90% à 92%. En général, cette méthode est employée pour produire de la poudre, ce qui requiert une étape de broyage supplémentaire. Un exemple de la synthèse de 500g de Cr₂AlC par PLS est présenté dans la figure I.8, suivi du broyage de la poudre.

-Le PLS offre des bénéfices tels que sa facilité d'utilisation, son prix abordable, sa souplesse et sa capacité à générer de grandes quantités. Son désavantage réside dans la durée des cycles thermiques, l'impossibilité de fabriquer des pièces parfaitement denses et la nécessité de procéder au 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 Cr₂AlC protégé de sel fondu [18].

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

La méthode SHS est une technique artificielle qui exploite la réaction extrêmement exothermique du processus de formation de la phase MAX. Il s'agit de préparer le précurseur en mélangeant et en pressant les poudres de base afin d'obtenir des particules vertes qualifiées.

-La combustion est déclenchée en enflammant les particules sous vide à l'aide d'un courant électrique qui traverse un fil de tungstène. Environ 1400°C sont la température maximale extérieure et la vitesse moyenne de l'onde de combustion est de 10 mm/s.

Le processus est à la fois rapide et autonome, ce qui permet de générer de grandes quantités de poudre, mais le principal souci réside dans le rendement. Il est compliqué d'éviter la formation de carbures et d'autres phases secondaires dans le système Ti-Al-C, ainsi que dans le Ti_3SiC_2 et le Cr_2AlC , en raison de la vitesse de combustion élevée et du gradient thermique. Le principal désavantage réside dans la présence de phase secondaire élevée et la possibilité de broyage [19].

I.6.3 Pressage à chaud : HIP et HP

Le pressage à chaud est une technique fabriquée artificiellement qui encourage la densification de la céramique en diminuant les espaces entre les grains. Elle implique :

- Employer une pression et une température en même temps sur la poudre de base, ce qui augmente leur efficacité par rapport à un frittage traditionnel.
- Favoriser une densification rapide du matériau, ce qui permet de restreindre la croissance des grains si besoin.

Il y a des désavantages tels que le prix élevé des fours et des outils, ainsi que leur difficulté à s'ajuster à une production en continu, où le pressage est effectué soit sous vide, soit dans une atmosphère impuissante.

I.6.3.1 Pressage isostatique à chaud (HIP)

Il s'agit d'une technique artificielle qui emploie une pression uniforme dans toutes les directions pour faire fondre la céramique. On la retrouve fréquemment dans le processus de frittage réactif des phases MAX [19] [20].

- La préparation de la poudre initiale implique de mélanger les poudres des éléments de base (comme le Ti, le Si et le C, ou le Ti, le SiC et le C), dans les proportions stœchiométriques du matériau final.

On mélange les poudres avec des billes d'alumine pendant quelques heures dans un mélangeur rotatif.

Le mélange doit être transféré dans un tube en pyrex que l'on vide et scelle. La chaleur de ce tube dans un four est telle que le pyrex s'écoule sans se fondre. Le tube se rétracte en

raison du vide à l'intérieur : une poche de pyrex enveloppe ainsi précisément le volume de poudre initial. Dans la chambre de la presse isostatique, cette poche est souvent posée avec d'autres, et tout est entouré de verre broyé. L'application isostatique de la pression sur les poches est assurée par ce verre, qui fond sous l'influence de la température et de la pression.

Pour débiter le cycle, il est nécessaire de régler la température du système, dont la vitesse et la valeur stabilisée varient en fonction du composé que l'on souhaite obtenir. Après avoir atteint une température d'environ 850 °C pour le Ti_3SiC_2 , il est nécessaire d'incorporer de l'argon dans la chambre, jusqu'à atteindre une pression d'environ 40 MPA. La hausse de température doit se poursuivre jusqu'à atteindre la température finale (environ 1600 °C pour le Ti_3SiC_2). Le système doit rester à cette température pendant une période donnée, pouvant varier de 0 min à 24 h en fonction de la microstructure souhaitée. Après avoir refroidi le système, retire les échantillons du bloc de verre qui s'est formé.

I.6.3.2 Pressage à chaud HP

L'utilisation d'une pression unidirectionnelle pour le frittage de la céramique est une technique. Elle est moins difficile à mettre en œuvre que le HIP. Elle implique :

-Pour préparer la poudre, il est nécessaire de la mélanger, puis de la presser à froid afin de créer un solide plus facile à manipuler. On place ce matériau dans un moule rectangulaire avec un piston.

- Le système doit être chauffé à une vitesse spécifiée par l'opérateur. Étendre mécaniquement une charge de pressage sur le piston à une vitesse et jusqu'à une valeur sélectionnée. Maintenir la charge pendant le temps nécessaire, puis la retirer à une vitesse spécifique. Laisser le système se refroidir de manière naturelle après avoir retiré la charge.

Utilisez principalement cette méthode pour améliorer la structure, en utilisant une poudre de Ti_3SiC_2 déjà formée comme base. Pour éviter d'utiliser des aides au frittage et obtenir une structure la plus pure possible, il est recommandé d'utiliser exclusivement la méthode de frittage en phase solide [19].

I.6.4 Frittage plasma d'étincelles (SPS)

La méthode de frittage de la céramique est une méthode artificielle qui emploie une pression unidirectionnelle et un cycle thermique rapide. Elle diffère du HP en ce qui concerne la vitesse (50-200 °C/min) et la durée (<10 minutes) du processus de chauffage,

ainsi que les températures plus basses (1100-1400°C) employées. Les échantillons obtenus sont denses, de forme simple, mesurant entre 4 et 5 mm de hauteur et allant jusqu'à 30 à 30 mm de diamètre, voire 100 mm de diamètre (Figure I.9). La densification complète des phases MAX très pures avec une microstructure contrôlée est le principal avantage du SPS, avec des grains fins (<10 µm) ou grossiers. Toutefois, la principale contrainte demeure la simplicité de la géométrie des échantillons fabriqués [18].

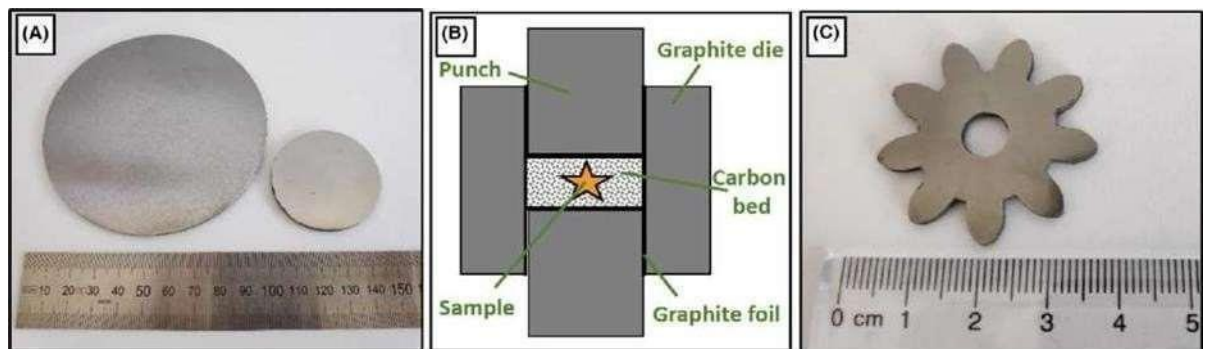


Figure I. 9: (A) échantillons denses de Cr₂AlC de 100 et 45 mm de diamètre frittés par SPS, (B) Schéma d'approche du lit de carbone SPS pour formés le complexe aggloméré, et (c)Roue Ti₂AlC très dense (98,2 %) frittée à l'aide de l'approche à lit de carbone SPS [18].

I.6.5 Micro-ondes (MW)

Le MW est un système de chauffage artificiel qui emploie un chauffage sans pression à grande vitesse, une zone de chauffage sélective, une alimentation et une pénétration directe de l'énergie. On ne la retrouve que rarement dans la méthode SSR (Simple Sequence Repeats). Elle nécessite de :

- Dans une atmosphère d'argon, il est nécessaire de chauffer le précurseur de départ à une vitesse de 200°C/min, avec une température maximale comprise entre 850°C et 1480°C, et un temps de maintien pouvant aller jusqu'à 30 minutes. La production de différentes phases MAX est possible grâce à elle, telles que le V₂AlC, le Cr₂AlC, le Ti₂AlN, le Ti₂AlC, le Ti₃AlC₂, le Ti₂SiC, et le Ti₃SiC₂.
- Afin de diminuer la température de frittage, il est possible d'augmenter la diffusion de la matière en utilisant les micro-ondes. Selon les données, l'énergie d'activation nécessaire pour former le Ti₃SiC₂ est diminuée de 233 KJ/mol, et les pastilles produites présentent une pureté élevée, atteignant 97,5%, et une granulométrie comprise entre 1 et 10 µm.
- Produire des pastilles habituellement poreuses, avec des densités relatives pouvant atteindre 95 % pour le Ti₃SiC₂ dopé avec de l'aluminium. Il convient d'inclure une

étape de broyage afin d'obtenir des poudres.

- Offrir des bénéfices tels que la pureté exceptionnelle, les cycles thermiques courts, la facilité d'utilisation, les économies d'énergie et de coûts, ainsi que la diminution de la température maximale. Toutefois, le MW a des limites lorsqu'il s'agit de produire de grands échantillons en raison des variations de température [18].

I.7 Principales propriétés des phases max

Les céramiques métalliques appelées phases MAX possèdent des caractéristiques intéressantes telles que la conductivité électrique et thermique, la résistance à l'oxydation et à la corrosion, la durabilité et l'usinabilité. En ce qui concerne leur structure cristalline, leur configuration électronique et leurs liaisons chimiques, elles présentent également des similitudes avec les phases MX. Par exemple, la structure du Ti_3SiC_2 ressemble à celle du TiC , mais avec des couches de Si intercalées entre les couches de TiC . Cela lui donne une flexibilité accrue et une résistance thermique supérieure à celle du TiC .

I.7.1 Propriétés thermiques

La conductivité thermique des céramiques MAX est plutôt élevée par rapport à d'autres céramiques classiques. avec une performance habituelle d'environ $30 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$. Le nitrure de silicium ($k_{Si_3N_4}$) a une conductivité thermique similaire à celle d'autres céramiques techniques comme l'alumine ($k_{Al_2O_3}$) avec une conductivité thermique de $25 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ [17]. Par exemple, le Ti_3SiC_2 , qui a une conductivité thermique de $34 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à température ambiante, est comparable au titane métallique ($k_{Ti} = 31 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$).

Il convient de souligner que les phases MAX ne se décomposent pas lorsqu'elles sont chauffées, mais elles ne se fondent pas. Selon la réaction, cette décomposition entraîne la création du carbure ou du nitrure du métal de transition ainsi que de l'élément du groupe A.



Il est essentiel de prendre en considération cette décomposition à haute température des phases MAX lorsqu'on les utilise dans des applications où elles sont exposées à des températures élevées.

La température initiale de décomposition des phases MAX diffère selon le matériau en question. Par exemple, la température de décomposition du Cr_2GaN est d'environ $850 \text{ }^\circ\text{C}$ [21], tandis que celle du Ti_3SiC_2 , qui est particulièrement résistant, dépasse $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ [22]. Il convient de souligner que cette température de décomposition est fortement influencée par

les impuretés présentes dans le matériau, comme le fer (Fe) ou l'oxygène (O), qui peuvent être ajoutées intentionnellement ou résulter de contaminations lors de la fabrication. Le Ti_3SiC_2 demeure inerte dans une atmosphère jusqu'à une température d'au moins 1800 °C.

Le coefficient de dilatation thermique des phases MAX oscille entre $7,5 \times 10^{-6}$ et $10,5 \times 10^{-6} K^{-1}$ à une température allant de 250 °C à 1000 °C. Ce coefficient présente une légère augmentation par rapport à celui de la phase MX associée. Toutefois, lorsque M et X sont associés,

L'écart entre le coefficient de dilatation de la structure $M_{n+1}AX_n$ et celui de la structure MX est maintenu inchangé tout en maintenant l'élément A constant [23]. Dans la plage de température de 25 à 1000 °C, le Ti_3SiC_2 présente des coefficients de dilatation thermique assez faibles dans les directions a et c [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 exemple, le TiC a une valeur de $\alpha_a = 7,4 \times 10^{-6} K^{-1}$ [25].

Selon les directions a et c, le Ti_3SiC_2 présente une structure hexagonale anisotrope qui entraîne des coefficients de dilatation thermique variés. Il y a une faible différence par rapport à d'autres céramiques non cubiques telles que l' Al_2O_3 ou le TiO_2 [17], qui sont sujettes à des microfissures causées par les contraintes thermiques lors du refroidissement après la production. Les propriétés mécaniques du matériau peuvent être altérées par ces microfissures qui se propagent aux joints de grains.

Il est impossible de déterminer si le Ti_3SiC_2 est soumis au même phénomène de microfissuration, car il est difficile à repérer. Les légères variations de dilatation thermique entre les directions a et c, ainsi que la présence éventuelle de TiC en tant qu'impureté, peuvent engendrer des microfissures ou des contraintes internes dans la structure du matériau. En règle générale, les céramiques sont vulnérables aux chocs thermiques en raison de leur fragilité et de leur faible conductivité thermique. La résistance aux variations de température (ΔT_c) est évaluée en fonction de la capacité de la céramique à supporter ces variations sans se fissurer. La méthode traditionnelle implique de chauffer la céramique à une température spécifique, puis de la refroidir brusquement, généralement dans de l'eau.

Pour déterminer la valeur de ΔT_c critique, on évalue ensuite un indicateur de dégradation, tel que la contrainte de rupture en traction.

Certaines céramiques spéciales ont la capacité de faire face à des chocs thermiques de plusieurs centaines de degrés (ΔT_c , $Al_2O_3 \approx 200$, ΔT_c , $Si_3N_4 \approx 600$, ΔT_c , $SiC \approx 350$)[17].

Malgré leur vulnérabilité, les phases MAX présentent une excellente résistance aux chocs thermiques. La phase MAX la plus performante est capable de résister à un choc thermique de 900 °C, avec des valeurs habituelles allant de 200 à 500 °C [23]. Le Ti_3SiC_2 se distingue par sa capacité à résister aux chocs.

En augmentant la taille de ses grains à des températures allant de 1400 °C à la température ambiante [26]. Il est encore nécessaire de clarifier les mécanismes qui expliquent ce comportement exceptionnel.

I.7.2 Propriétés électriques

Les matériaux stratifiés appelés céramiques MAX sont principalement composés de nitrures, de carbures ou de borures de métaux de transition. Leur conductivité électrique élevée les distingue des céramiques classiques telles que l' Al_2O_3 , le Si_3N_4 ou le TiO_2 , ce qui est lié à leur structure et à leur composition particulière. Le Ti_3SiC_2 est un conducteur électrique remarquable parmi les céramiques MAX [23]. Il présente une conductivité électrique d'environ $4,5 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ à température ambiante ($\rho_{Ti_3SiC_2} = 0,22 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ [27]), ce qui est deux fois supérieur à celle du titane métallique et trois fois supérieur à celle du TiC , une autre céramique composée de titane et de carbone. Grâce à la spectroscopie de photoélectrons (XPS), les liaisons chimiques dans le Ti_3SiC_2 et le TiC ont été analysées. Le Ti_3SiC_2 présente des liaisons entre le titane et le carbone plus fortes que le TiC , en raison de la déformation des octaèdres CTi_6 dans la structure stratifiée du Ti_3SiC_2 . Dans le Ti_3SiC_2 , cette déformation diminue la distance entre le titane et le carbone et encourage la conduction électrique. D'un autre côté, la conduction électrique n'est pas significativement influencée par les plans de silicium dans le Ti_3SiC_2 , ce qui suggère une éventuelle anisotropie des propriétés électriques à l'échelle des grains du matériau [28].

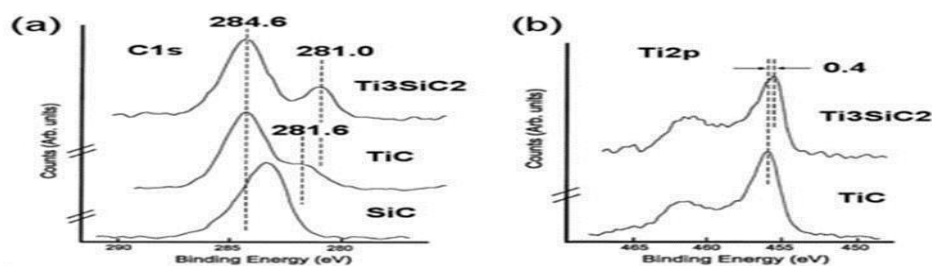


Figure I. 10: Comparaison des spectres XPS du carbone C 1s et du titane Ti 2p pour le Ti_3SiC_2 et le TiC [28].

I.7.3 Résistance chimique a l'oxydation

Le Ti_3SiC_2 se distingue par sa stabilité thermique et chimique remarquable. Il est capable d'être oxydé jusqu'à une température de 1400 °C, avec une énergie d'activation de 370 ± 20 kJ.mol⁻¹ [29]. Après des cycles thermiques entre la température ambiante et 1100 °C, la couche d'oxyde formée en surface, principalement composée de rutil (TiO_2), maintient son épaisseur et son adhérence. D'un autre côté, la présence d'impuretés de TiC_x dans le matériau diminue sa capacité à s'oxyder. La résistance du Ti_3SiC_2 à la corrosion par des acides concentrés (sulfurique, nitrique, chlorhydrique) ou par la soude est également remarquable. Après une période d'immersion de 6 mois dans ces solutions, aucune diminution de masse n'a été constatée [30].

I.7.4 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des phases MAX sont spécifiques, en raison de leur structure nanolamellaire. Leur résistance est plutôt faible, allant de 2 à 5 GPa, et varie en fonction de l'orientation des lamelles. Par exemple, la phase MAX synthétisée $Ti_3AlC_0, 5N_0, 5$ présente la plus grande dureté, atteignant 5,5 GPa. D'un autre côté, leur rigidité est extrêmement élevée, avec un module de Young d'environ 300 GPa pour les phases avec $n > 1$. Les phases 211 présentent une légère résistance, arborant un module de Young de 200 GPa. Le Ti_3SiC_2 possède environ 320 GPa de module de Young, ce qui le place parmi les matériaux les plus résistants. Lorsqu'ils sont étirés longitudinalement, leur coefficient de Poisson est d'environ 0,2, ce qui indique qu'ils présentent peu de déformation transversale.

Les matériaux polycristallins et anisotropes sont les phases MAX. Selon le modèle des kink-bands proposé par Barsoum, les plans de base sont principalement déformés par glissement [23]. Dès la température ambiante, les dislocations peuvent facilement se déplacer dans les plans de base, ce qui entraîne des déformations locales des lamelles. L'impact des déformations des lamelles sur les grains en forme de palette de la phase MAX est illustré dans la Figure I.11 [31]. Les grains se déforment lorsque compressés en fonction des schémas e. et f. Sous des pressions combinées, telles que la compression-flexion, ils subissent des modifications en fonction des schémas g. et h. Il convient de souligner que la rotation des plans de base entraîne le déplacement des autres plans en dehors des plans de base, comme illustré dans la figure I.12. Les phases MAX bénéficient d'une résistance exceptionnelle aux chocs et à la fissuration grâce à ce mode de déformation.

Récemment, des chercheurs français ont observé des déplacements de dislocations en dehors des plans de base, ce qui ouvre une nouvelle perspective sur les mécanismes de déformation dans les phases MAX [32].

En résumé, les phases MAX se démarquent par leur capacité à se déplacer facilement dans les plans de base, ce qui provoque des déformations locales des structures. La particularité de cette caractéristique leur confère une résistance remarquable aux chocs et aux fissures [33].

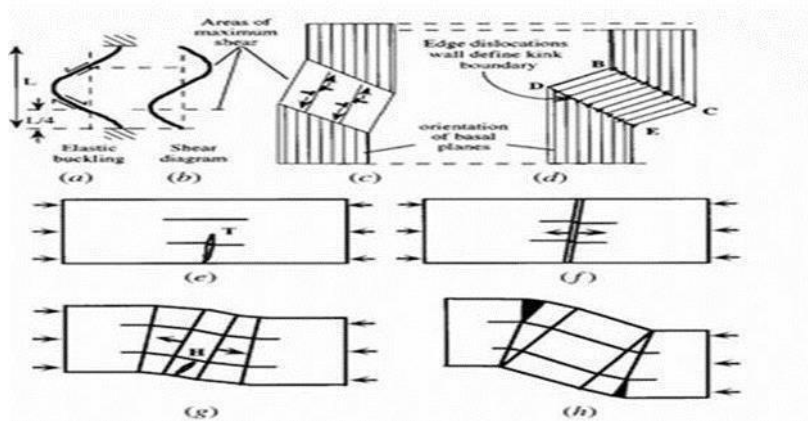


Figure I. 11: Mode de glissement des dislocations dans les phases MAX : théorie des kink-band [23].

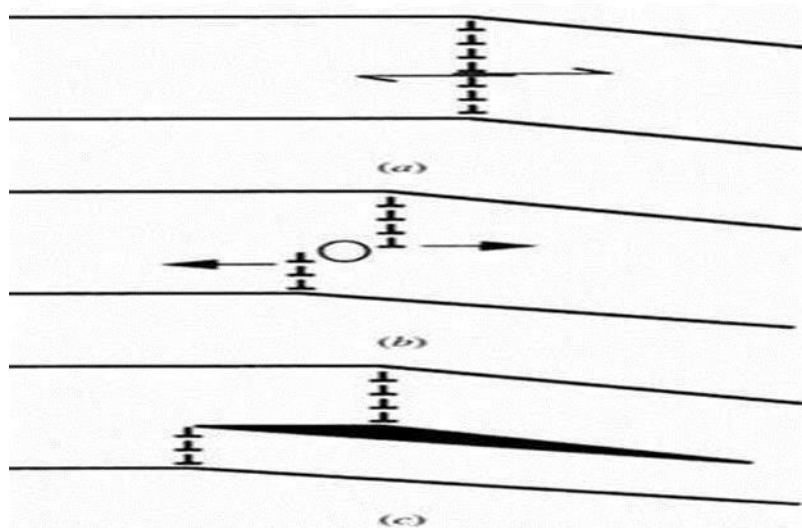


Figure I. 12: Déplacement des lignes de dislocations dans les nanolamelles de phases MAX [23]

Les phases MAX se distinguent également par leur facilité d'usinage. Tandis que les métaux subissent une déformation plastique, les phases MAX sont usinées en fracturant et en détachant de fines particules en forme de lamelles. Un exemple d'usinage d'un système vis-écrou miniature est illustré dans la figure I.13 [24], qui représente un bloc de Ti_3SiC_2

fritté. Il est possible d'usinage précis de ce matériau en utilisant des outils adaptés afin d'obtenir la forme et les dimensions souhaitées. Le fait que les phases MAX soient facilement utilisables est un avantage majeur, car cela permet de fabriquer des pièces complexes avec une grande précision. Cela présente de multiples utilisations dans des secteurs tels que la mécanique, l'aérospatiale, l'électronique, et ainsi de suite.

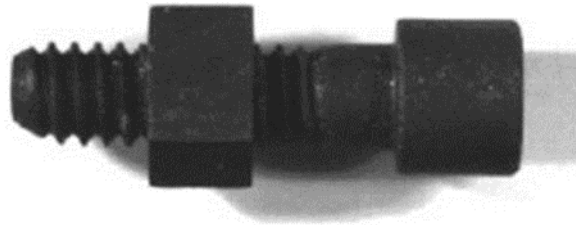


Figure I. 13: Système vis-écrou usiné à partir de Ti_3SiC_2 [24]

Les phases MAX se distinguent également par leur réaction mécanique à des températures élevées. Elles ont une grande résistance aux pressions mécaniques à des températures élevées, ce qui est caractéristique des céramiques. Cependant, leur résistance au choc à basse température demeure également caractéristique des métaux. Cela donne aux phases MAX un mélange exceptionnel de caractéristiques mécaniques. Prenons l'exemple du composé Ti_3SiC_2 qui présente une ductile propriété au-dessus de $850^{\circ}C$, comme illustré dans la figure I.14. Plusieurs éléments influencent la transition entre un comportement fragile et ductile à cette température, tels que la taille des grains et la vitesse de déformation [34].

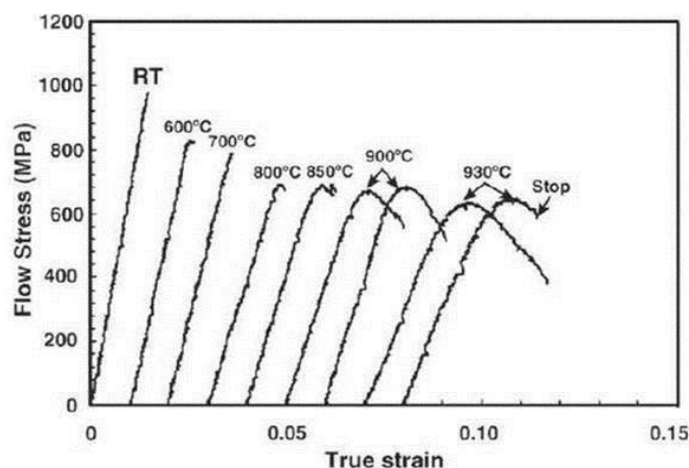


Figure I. 14: Courbes de déformation du Ti_3SiC_2 à différentes températures.

On observe la transition entre la fragilité et la ductile dès environ $850^{\circ}C$. Déformation à une vitesse de $6.10^{-4}.s^{-1}$.

Les courbes de contrainte-déformation en compression de Ti_3SiC_2 à différentes

températures sont illustrées dans la figure I.15 [35], pour deux tailles de grains différentes. La ductilité du matériau augmente à mesure que la température augmente et la taille des grains a également un impact sur ce comportement. De plus, la représentation graphique I.16 met en évidence l'impact de la vitesse de déformation sur les graphiques de contrainte-déformation. Il est important de noter que la vitesse de déformation peut avoir un impact considérable sur le comportement mécanique des phases MAX à des températures élevées.

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.

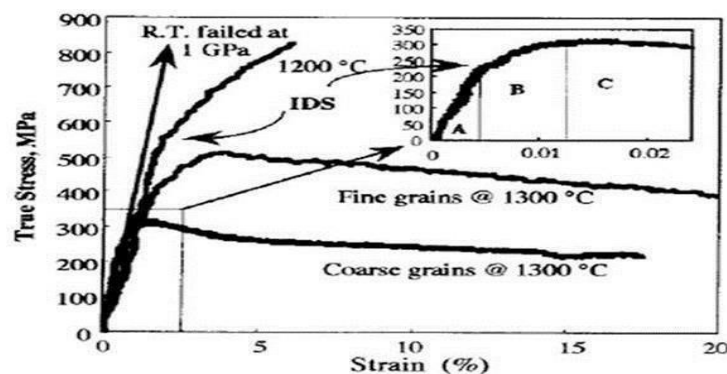


Figure I. 15: Courbes de déformation-contrainte de Ti₃SiC₂ pour différentes Tailles de grains [35]

Selon l'étude mentionnée, il a été démontré que la contrainte limite de la phase Ti₃SiC₂ à grains fins est près de deux fois supérieure à celle de la phase à gros grains [17]. Cela suggère que la dimension des grains a un impact significatif sur la résistance mécanique du matériau à des températures élevées. De plus, les conclusions de l'étude ont mis en évidence que le comportement mécanique de la phase Ti₃SiC₂ à une température de 1200°C peut être expliqué par trois domaines uniques :

- Dans le domaine élastique (A), le matériau est soumis à une déformation élastique réversible en fonction de la force exercée. Quand on relâche la contrainte, le matériau retrouve sa forme initiale sans subir de déformation permanente.

Dans ce domaine, le matériau est soumis à une déformation plastique où les dislocations se déplacent et se multiplient, ce qui entraîne un durcissement apparent du matériau. Cela implique que le matériau est capable de subir une déformation plastique sans se déformer, mais sa résistance augmente à mesure que la déformation se produit.

-Dans ce domaine, le matériau présente une diminution de sa résistance mécanique et une tendance à s'adoucir, ce qui entraîne finalement la rupture du matériau. Différents mécanismes de déformation peuvent expliquer cette phase d'adoucissement, comme la fusion de fissures ou la déformation localisée. Ces constatations

Il est important de noter que la phase Ti_3SiC_2 présente un comportement ductile à haute température, ce qui peut entraîner une déformation plastique significative avant sa rupture. Cette donnée est précieuse afin de saisir le comportement mécanique et la résistance du matériau lorsqu'il est exposé à des températures élevées.

Les phases MAX, des nouvelles céramiques nanolamellaires, sont analysées en fonction de la vitesse de déformation et de la température. Il démontre que les phases MAX se transforment en phases ductiles et fragiles lorsque la vitesse de déformation augmente, ce qui restreint leur capacité à se déformer de manière plastique et à dissiper l'énergie. Selon lui, cette transition est causée par la limitation des plans de glissement de base, la diminution de la solidité des joints de grains et la dégradation des couches atomiques à des températures élevées. Il met en évidence que ces processus sont propres aux phases MAX et qu'ils se distinguent de ceux des autres matériaux en céramique ou en métal. 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].

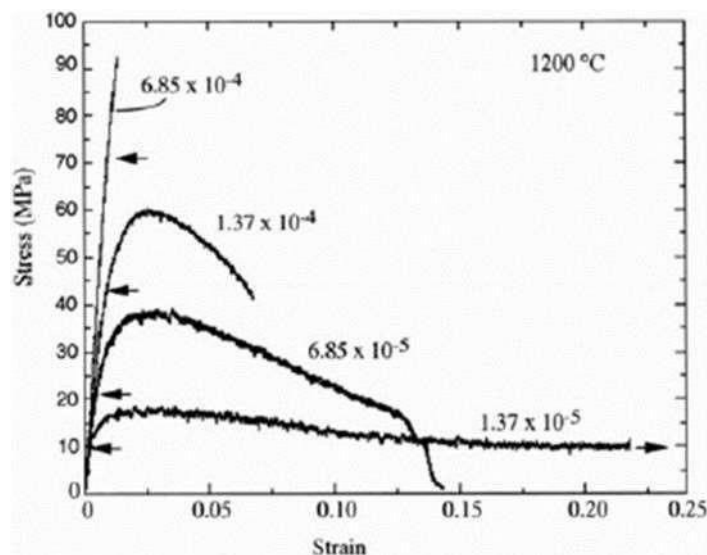


Figure I. 16: Courbes de déformation-contrainte de Ti_3SiC_2 pour différentes vitesses de déformation

Les matériaux MAX, notamment le Ti_3SiC_2 , présentent une grande résistance à l'usure, ce qui implique qu'ils peuvent faire face à des forces sans se détériorer de manière importante. Les tests de micro-dureté Vickers, dont il est question, sont utilisés pour évaluer la résistance et la dureté d'un matériau en lui appliquant une charge spécifique pendant une période spécifique. On les réalise en entrant dans un matériau avec une pointe en diamant de forme pyramidale et en mesurant la diagonale de la marque laissée. Le Ti_3SiC_2 est soumis à une charge de 500g pendant une durée de 10s. La figure I.17 illustre l'apparence de la zone de pénétration dans le MEB.

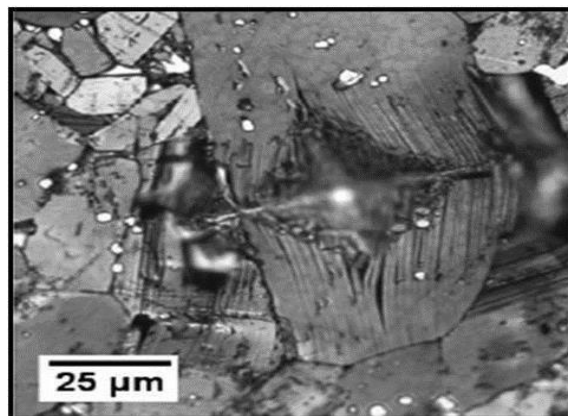


Figure I. 17: Empreinte de micro-dureté à 500 g montrant la structure lamellaire du Ti_3SiC_2

Les fissures dans la structure des lamelles souples du matériau Ti_3SiC_2 ne sont pas observées dans la figure I.16. À la différence d'autres matériaux, la création de fissures dans les angles des marques d'indentation Vickers pour les phases MAX est extrêmement difficile, voire impossible. Ce trait est associé à leur aptitude à restreindre et à isoler les imperfections formées dans une petite zone autour de la marque d'indentation. En d'autres termes, lorsque les phases MAX telles que le Ti_3SiC_2 sont soumises à des tests de micro-dureté Vickers, les défauts générés restent localisés et ne se propagent pas sous forme de fissures. Au contraire, ils sont confinés dans la région proche de la marque d'indentation. Cela démontre que ces matériaux sont résistants aux dommages, car ils peuvent prévenir la propagation des fissures et préserver leur intégrité structurelle. La structure stratifiée des phases MAX est responsable de cette caractéristique, qui agit comme une protection contre la propagation des fissures.

En outre, la capacité de déformation élastique des lamelles constitutives favorise une répartition des contraintes autour de la zone de pénétration, ce qui limite la formation de fissures. En bref, les phases MAX, telles que le Ti_3SiC_2 , sont sensibles aux dommages en

raison de leur aptitude à restreindre et à confiner les défauts à une petite zone autour de la marque d'indentation, ce qui empêche la propagation des fissures [26] [34].

I.8 Utilisation des phases MAX

Après avoir obtenu la licence de la technologie MAX de l'Université Drexel à la fin des années 1990, Kanthal Corp. a élaboré la synthèse par chauffage du Ti_2AlC en prenant en considération d'autres applications possibles. Les éléments chauffants ont démontré une grande stabilité en raison d'une couche protectrice et adhérente d'oxyde, en étant soumis à environ 8000 cycles de température, allant de la température ambiante à $1350^{\circ}C$. De la même manière, le Ti_2AlC a été suggéré comme élément de buse dans les brûleurs à gaz, démontrant une performance remarquable dans un environnement corrosif (non décrit) quia considérablement altéré les buses en acier. Les pantographes Cr_2AlC sont le seul produit actuellement en service pour les trains électriques à grande vitesse en Chine. Depuis la renaissance des phases MAX (1996), il a fallu environ 25 ans pour trouver des applications sur le marché. Pour les motifs ci-dessous [36] :

- Les poudres de haute pureté sont rares à des prix abordables.
- La complexité de ce vaste groupe de matériaux et la multitude de compositions nouvelles (>phases 150 MAX).
- La durée prolongée (environ 20 à 30 ans) requise pour évaluer les produits destinés aux applications nucléaires ou aérospatiales.

I.8.1 Revêtements à haute température

On considère les revêtements en phase MAX comme des protections, des revêtements pour les alliages réfractaires et des couches de liaison dans les Systèmes. Dans les deux domaines clés. Le Cr_2AlC convient davantage aux systèmes métalliques grâce à son CTE plus élevé. ($12.0-13.3 \times 10^{-6} K^{-1}$), tandis que Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 ($8.2-9,0 \times 10^{-6} K^{-1}$) sont les composés les plus appropriés pour prendre en compte. . Par exemple, il est possible de protéger les disques de turbine avancés contre la corrosion par sel chaud à basse température (LTHC) 68,69 en utilisant des revêtements Cr_2AlC sur un alliage à faible γ solvus et à haute teneur en réfractaire appelé LSHR. Ce matériau a été développé par la NASA dans le but de prévenir les piqûres de corrosion à chaud et d'améliorer la résistance à la fatigue du cycle jusqu'à 90%. Dernièrement, on a observé la déposition de

couches de liaison Cr₂AlC sur des substrats Inconel, suivies du dépôt d'une zircone poreuse stabilisée en yttria en tant que TBC externe [37].

I.8.2 Matériau structurel à haute température

Les phases MAX sont des éléments capables de fonctionner dans des conditions extrêmes à des températures allant de 1100 °C à 1400 °C pendant une période prolongée. De plus, en plus des éléments chauffants et des buses de gaz, le Ti₂AlC, le Ti₃AlC₂ et le Cr₂AlC sont des options envisageables pour substituer les superalliages Ni/O dans la partie la plus chaude d'un moteur à turbine à gaz. Cela permettrait de fonctionner à des températures plus élevées et d'améliorer ainsi l'efficacité. La température de fonctionnement maximale des superalliages se situe entre 1100°C et 1150°C, mais elle peut être augmentée d'environ 100°C en utilisant des phases MAX. Il en va de même pour les revêtements de chambre de combustion qui peuvent être utilisés à des températures supérieures à 1600 °C et dans des environnements oxydants, afin d'éviter l'entrée de particules corrosives comme le CMAS, les corps étrangers et les contraintes thermiques et mécaniques élevées [38].

I.8.3 Nucléaire

Les phases telles que le Ti₃SiC₂, le Ti₂AlC, le Ti₃AlC₂, le Cr₂AlC, le V₂AlC, le Zr₂AlC, le Zr₃AlC₂ et le Nb₄AlC₃, qui présentent une excellente résistance au rayonnement et une tolérance à l'oxydation et à la corrosion, ainsi que des propriétés mécaniques et une stabilité chimique, ont suscité un intérêt majeur en tant que combustible potentiellement tolérant aux accidents. Ces phases sont utilisées comme revêtements (ATF) pour les réacteurs à eau légère de troisième génération (EST) et les futures centrales de fission de quatrième génération. Les alliages de zirconium répondent aux exigences pour servir de revêtements dans les centrales nucléaires. En cas de perte d'accident de caloporteur (LOCAs), ils se comportent de manière négative, comme cela s'est produit à Tchernobyl (1986) et Fukushima (2011). Le revêtement en alliage de zirconium pourrait être substitué ou recouvert par les phases MAX en raison de leur oxydation et de leur résistance accrue à la corrosion. Il est recommandé de traiter les phases MAX, qui sont denses, très pures et non texturées, à basse température afin d'éviter les dommages et/ou toute altération des substrats des alliages de Zr [18].

I.8.4 Contacts électriques

Les contacts ohmiques sur 4H-SiC ont été proposés avec le Ti₃SiC₂ en raison de son comportement linéaire courant-tension. En outre, il est possible d'obtenir facilement Ti₃SiC₂ en pulvérisant du Ti sur des substrats de SiC en une seule étape. Cette méthode permet de fabriquer directement des couches de bouchon barrière à l'oxygène après avoir placé le contact principal, sans exposer l'appareil à l'air, afin d'éviter toute oxydation possible, d'éviter toute contamination et d'éliminer le besoin d'une étape de nettoyage, ce qui rend l'appareil plus stable à long terme. De plus, on a également considéré le Ti₂AlN comme un contact ohmique pour les dispositifs à base de GaN en raison de son comportement ohmique correspondant à une résistivité de contact dans la plage de $2.269.10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [18].

I.8.5 Échangeurs de chaleur

On a suggéré une autre utilisation des Phases MAX comme échangeurs de chaleur pour des températures supérieures ($\sim 850^\circ\text{C}$) que les systèmes métalliques classiques, où les céramiques sont la seule alternative. Regrettant, leurs propriétés mécaniques médiocres, leur usinabilité complexe, leur faible conductivité thermique et leur faible CTE ont limité leur utilisation. Les phases Max ont la capacité de fonctionner à des températures élevées (jusqu'à 1400°C), des propriétés mécaniques, une stabilité chimique et une usinabilité supérieures à celles du SiC et d'autres céramiques avancées. Toutefois, la principale contrainte réside dans la conductivité thermique intermédiaire (12 et $60 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$), ce qui est acceptable, mais inférieure aux composés de SiC (jusqu'à $125 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) [19].

I.8.6 Énergie solaire concentrée (CSP)

Les systèmes de CSP convertissent l'énergie solaire en électricité sans entraîner d'émissions de gaz à effet de serre et permettent de stocker de l'énergie thermique. Dans les systèmes CSP, le rayonnement solaire est concentré dans un récepteur à l'aide de miroirs, et la chaleur est évacuée par un fluide caloporteur (HTF) vers une turbine à vapeur afin de générer de l'électricité. Comme pour toutes les méthodes de chaleur, La conversion de l'énergie devient plus efficace lorsque les températures augmentent et que les systèmes à cycle combiné sont utilisés. Les cycles combinés CSP devraient avoir une température comprise entre 1000 et 1500 K , et la chaleur est transportée par des agents thermiques fluides tels que l'air, les sels fondu, les minéraux ou les huiles synthétiques. Le potentiel

des phases MAX se situe dans deux CSP distincts, à savoir le récepteur solaire et le réservoir de stockage. Il est essentiel que le récepteur solaire présente une résistance à l'oxydation exceptionnelle, ainsi que des caractéristiques telles que l'absorption élevée (α_s) dans la région proche de l'ultraviolet visible- infrarouge (UV-vis-NIR) et une faible émission thermique dans la région infrarouge (IR) [19].

I.8.7 Catalyse

Les catalyseurs ont été moins étudiés, mais ils présentent un potentiel élevé en raison de la grande variété de compositions et de solutions solides présentes dans les sites « M », « A » et « X ». Les phases MAX ont la capacité d'être à la fois un catalyseur et un support. On a effectué 14 tests sur les poudres Cr₂AlC en tant que catalyseur solide afin de diminuer la production de monoxyde de carbone lors des procédés d'oxydation catalytique (CWPO). La quantité de CO dans le processus fenton atteint un niveau maximal de 6651 mg/Nm³, mais elle est considérablement diminuée à 187mg/Nm³ grâce à la présence de Cr₂AlC. Cette diminution est particulièrement notable lorsqu'on compare aux valeurs de CO (2454 mg/Nm³) des catalyseurs carbone-Fe classiques. Les propriétés de stockage de l'hydrogène de MgH₂ sont renforcées par Ti₃AlC₂, ainsi que par l'oxydation du n-butane. De plus, les composés Ti₃SiC₂, Ti₂AlC et Ti₃AlC₂ démontrent une grande capacité de sélectivité chimique, avec une efficacité de 100% pour l'hydrogénation de composés organiques avec des teneurs en palladium faibles (0,0005 poids). Le substrat Ti₃AlC₂ poreux réticulé a été recouvert de nanocristallin CeO₂ en tant que catalyseur pour les dispositifs d'échappement des gaz. Pendant le démarrage à froid du moteur, environ 50% à 90% des émissions totales d'hydrocarbures des voitures modernes équipées de catalyseurs à trois voies sont libérées, même si l'activité du catalyseur est encore faible. Le chauffage électrique initial du système est la solution, ce qui restreint l'utilisation de mousses céramiques, mais permet également l'utilisation des phases MAX en raison de leur conductivité électrique, de leur stabilité thermique et de leur résistance mécanique élevée [19].

I.8.8 Assemblage

La technologie d'assemblage joue un rôle essentiel dans la production de produits de grande taille et complexes en intégrant de manière contrôlée des pièces plus petites et plus simples. Les composants céramiques, comme les composites monolithiques SiC et SiC/SiC, sont particulièrement complexes à assembler, tout comme l'intégration des pièces

céramiques dans les systèmes métalliques. Parmi les diverses approches, La majorité d'entre elles emploient un matériau de remplissage qui soit inerte ou réactif à l'interface. Dans le cas spécifique des phases MAX, il est possible de les rassembler directement en les diffusant à l'état solide sans avoir besoin d'incorporer de charge composée. On a réalisé des joints de Ti_3SiC_2/Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2/Ti_3AlC_2 et Ti_3SiC_2/Ti_3AlC_2 à des températures inférieures à $1300^\circ C$ et des pressions allant de 10 à 30 MPa. La solidité de l'assemblage est due à la diffusion inter-Si et Al à l'interface [18]. On a suggéré l'utilisation de bandes phase MAX, principalement en Ti_3SiC_2 , avec des épaisseurs variant de 30 à 100 μm , comme matériau de remplissage pour rejoindre le SiC à des températures élevées. L'assemblage est réussi à des températures proches de $1300^\circ C$, avec une résistance à la flexion de 80MPa grâce à une interface dense. Néanmoins, lorsque les températures augmentent, à partir de $1500^\circ C$ à $1900^\circ C$, la force augmente à 170 MPa en raison d'une réaction chimique à l'interface et de la décomposition partielle ou complète du Ti_3SiC_2 . On peut obtenir une jointure solide entre les pièces de SiC grâce à la décomposition, ce qui permet d'obtenir une interface TiC/SiC uniforme, solide et dense sans fissures [39].

I.8.9 Précurseurs de MXenes

Les MXenes sont un matériau en deux dimensions récemment découvertes par Naguib et ses collègues en 2011. On obtient ces éléments en gravant sélectivement l'élément « A » des phases MAX, puis en les délaminant. En dépit de leur nouveauté, MXenes ont suscité un vif intérêt en raison de leur conductivité électrique élevée, de leur hydrophilie, de leur surface spécifique énorme et de leur biocompatibilité. Cela les pousse à être proposés comme cathodes pour les batteries Li- et Na-, blindage électromagnétique contre les interférences, stockage de l'énergie, purification de l'eau et dessalement, filtration, capteurs, catalyseurs de CO, biocapteurs et agents antibactériens. Les MXenes suscitent l'intérêt de nombreux groupes de recherche et d'industriels, mais jusqu'à présent, ce sont les phases MAX des poudres qui sont les seuls précurseurs. La croissance considérable de ces matériaux et la demande croissante pourraient encourager l'industrie de la production de poudres en phase MAX [39].

CHAPITRE II : KAOLIN

II.1 INTRODUCTION

Les argiles sont des minéraux complexes qui se développent à partir de roches contenant de l'aluminium et du silicium. Les compositions, les origines, les méthodes d'obtention et de traitement, ainsi que les domaines d'application sont très variés. Ces particules se distinguent par leur petite taille et leur composition en aluminosilicates, en fer, en éléments alcalins et alcalino-terreux. Deux grandes catégories de minéraux argileux sont identifiées : les argiles spéciales, telles que l'attapulgite, la bentonite, l'argile à foulon, l'hectorite, la montmorillonite et la sépiolite, et les argiles kaoliniques, telles que l'argile plastique pour céramiques, l'argile réfractaire, l'argile à poterie de grès et la kaolinite.

Le quartz, la calcite, la dolomite, le feldspath, le gypse et les oxydes de fer sont des impuretés fréquentes dans ces minéraux, ce qui peut entraver l'utilisation des argiles dans la production de céramiques [40].

L'argile, une ressource naturelle abondante, présente une variété de caractéristiques et d'utilisations. Les caractéristiques physiques de ce produit, telles que sa plasticité, sa résistance, son retrait, le domaine de vitrification, sa réfractivité, la couleur de la surface cuite, sa porosité et son pouvoir d'absorption, déterminent principalement sa valeur marchande. Les économies nationales jouent un rôle crucial dans les secteurs des argiles et des produits argileux. Le kaolin et la bentonite sont parmi les secteurs de production d'argiles les plus importants. Cependant, il est important de souligner que cette production importante ne prend pas en compte la grande diversité de spécifications et de produits personnalisés qui résultent des travaux de recherche et développement menés en étroite collaboration avec les clients afin de répondre à leurs exigences spécifiques [40]. Les minéraux argileux le kaolin et la kaolinite sont considérés comme les plus renommés et les plus bénéfiques [41]. En raison de leur blancheur et de leur cristallinité exceptionnelles, ils sont principalement utilisés dans l'industrie céramique [42].

II.2 Définition de kaolin

La kaolinite, un silicate d'aluminium hydraté de formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, est la principale composante du kaolin, une argile blanche et tendre [43]. Il s'agit d'un matériau écologique, à condition de contrôler la présence de particules fines. Le kaolin blanc, qui contient une grande quantité de silice et d'alumina, est couramment utilisé dans la production de peintures [44].

Il joue un rôle dans l'augmentation de la luminosité des couleurs dans la peinture, ainsi que dans la régulation de la dispersion et de la couverture. Il peut également augmenter les résultats des peintures en prolongeant considérablement leur durée de vie. Il agit en augmentant la transparence, la brillance, la teinte et la viscosité. Le kaolin présente des avantages spécifiques en tant que substitut partiel du pigment TiO₂ [45].

II.3 TYPES DE MINÉRAUX ARGILEUX

La variété de compositions et de structures des minéraux argileux rend leur classification et leur nomenclature complexes. En règle générale, on fait la distinction entre trois niveaux de classification : le groupe, le sous-groupe et la famille. Grâce à ces niveaux, les minéraux argileux sont regroupés en fonction de leurs caractéristiques communes et de leurs liens structuraux. Les minéraux argileux sont classés selon la classification suivante dans le tableau II.1 :

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

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	$(Mg,Fe...)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)$

II.4 COMPOSITION CHIMIQUE DE KAOLIN

Le tableau II.2 présente la composition chimique du kaolin en pourcentage en masse (% en masse) d'oxydes [48] :

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

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

Le kaolin se compose principalement de SiO₂ (50,5 % de sa composition) et d'Al₂O₃ (31,5 % de sa composition). Outre ces éléments principaux, on retrouve aussi des oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux comme le K₂O, le MgO, le Na₂O et le CaO. En outre, une faible quantité d'oxydes de métaux de transition coexistants, comme Fe₂O₃ et TiO₂, est présente. Selon [48], ces divers oxydes jouent un rôle dans la composition chimique globale du kaolin.

II.5 STRUCTURE DU KAOLIN

La kaolinite est un composant essentiel des phyllosilicates, qui se compose d'une couche tétraédrique (T) et d'une couche octaédrique (O). Le feuillet a une épaisseur d'environ 7 Å (voir figure II.1). La kaolinite figure parmi les minéraux argileux les plus fréquemment utilisés dans l'industrie céramique, en particulier dans la production de porcelaine.

En général, le feuillet de kaolinite est de nature neutre di octaédrique et contient une grande quantité d'alumina, avec la formule chimique (Si₂) (Al₂) O₅ (OH) ₄. Il est difficile de séparer les feuillets en raison de leur étroite liaison en raison de l'attraction forte entre les groupements hydroxyles de la couche octaédrique et les oxygènes de la couche tétraédrique, ainsi que des forces de Van der Waals. Les propriétés de la kaolinite la classent parmi les argiles non gonflantes.

La kaolinite présente de faibles substitutions isomorphiques, ce qui explique l'absence de déficit de charge. Ainsi, il y a une faible capacité d'échange cationique (CEC), car elle est basée uniquement sur les caractéristiques amphotères des groupes de surface. Toutefois, la kaolinite est l'une des argiles rares qui peut développer une capacité d'échange anionique importante en fonction du pH. En règle générale, son point isoélectrique se trouve entre un pH de 2 et 3.

Les caractéristiques de réflexion de cette famille d'argiles sont particulières, telles que la réflexion d001, qui s'élève à environ 7,14 Å, et la réflexion d002, qui s'élève à environ 3,57 Å, ainsi que leurs harmoniques. La distance inter lamellaire entre les feuillets est la première réflexion [49] [50].

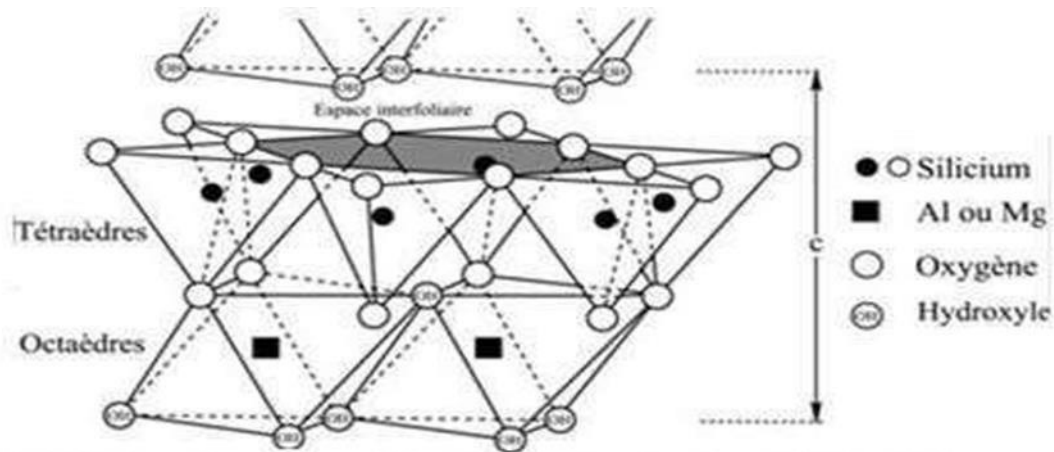


Figure II. 1: Représentation schématique de la structure de la kaolinite.

II.6 ORIGINE ET MODES DE FORMATION DU KAOLIN

II.6.1 KAOLIN PRIMAIRE

Selon la théorie la plus ancienne, appelée kaolinisation, l'eau pure, notamment l'eau contenant de l'acide carbonique, a un effet sur les roches silicatées.

Autrefois, on considérait les feldspaths comme des sels doubles produits par la fusion du silicate d'aluminium avec un silicate alcalin tels que la potasse, la soude, la chaux, etc. Par exemple, on pouvait représenter le feldspath orthose avec la formule $(\text{SiO}_4)_3 \text{Al}_2 + \text{SO}_4 \text{K}_2 + 24 \text{H}_2\text{O}$, qui ressemble à celle de l'alun.

À l'heure actuelle, il est généralement admis que ces minéraux sont des sels d'un acide hypothétique nommé acide alumino-silicique, dont le sel potassique serait $(\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlK})$.

En présence d'eau, la kaolinisation du feldspath orthose se déroule en deux étapes :

- En utilisant l'hydrolyse, les bases et une partie de la silice se détacheraient de l'aluminosilicate qui reste : $\text{SiO}_2 + \text{SiO}_4\text{AlH} = \text{Si}_3\text{O}_8\text{AlH}$.
- Après avoir été hydraté, l'aluminosilicate non décomposé se convertirait en kaolin : Avec $2(\text{SiO}_4\text{AlH}) + \text{H}_2\text{O}$, on obtient $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

La kaolinisation consiste à convertir le feldspath en kaolinite en utilisant de l'eau légèrement acide [52]. Ce procédé illustre la transformation chimique des roches silicatées, qui se produit de manière naturelle à la surface de la Terre [53]. Le minéral feldspath est

peu réactif et sa transformation en kaolinite nécessite un certain temps lors de l'altération chimique [54]. Deux étapes sont nécessaires pour la kaolinisation du feldspath : l'hydrolyse, qui sépare les bases et une partie de la silice de l'aluminosilicate restant, et l'hydratation, qui convertit l'aluminosilicate non décomposé en kaolinite [52].

II.6.2 KAOLIN DANS LES ROCHES SEDIMENTAIRES

Les eaux de ruissellement peuvent transporter les kaolins primaires et les mélanger au sable, créant ainsi des dépôts dans des fosses. On appelle ces dépôts des kaolins secondaires ou sédimentaires (**Figure II.2**).

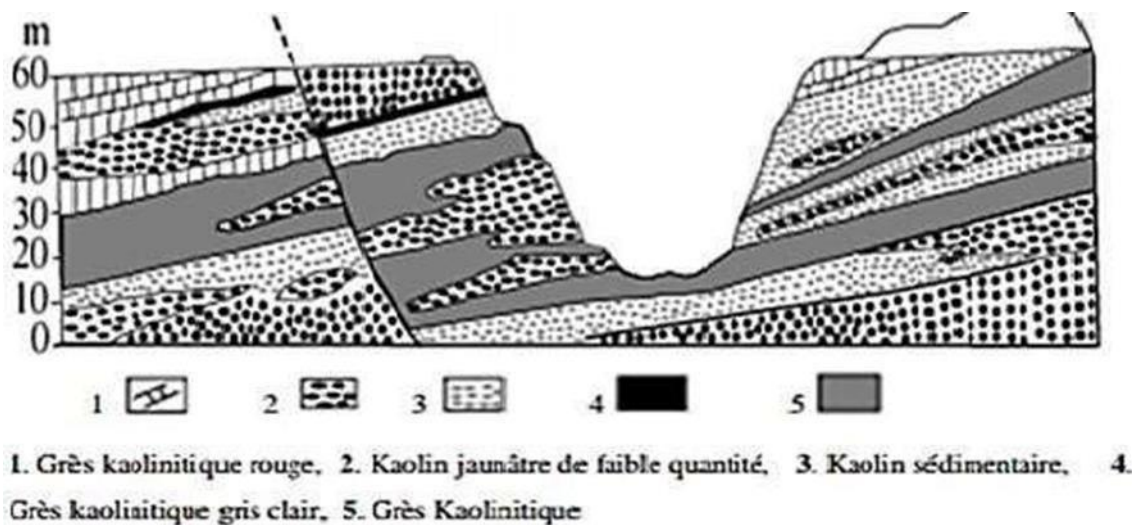


Figure II. 2: Exemple d'un dépôt de kaolin sédimentaire

Deux zones sont envisageables pour la création de ces dépôts :

- Dans de l'eau douce

En l'absence de cations favorisant leur floculation, les argiles, qui sont habituellement chargées négativement dans l'eau pure, restent en suspension pendant une période prolongée. Cela provoque une séquence sélective de séparation des éléments indésirables en fonction de leur aptitude à se déposer.

Une couche de kaolin riche en kaolinite recouvre les particules les plus lourdes, qui se déposent en premier. En général, les micas, constitués de feuillets qui restent longtemps dans l'eau, sont associés à la kaolinite.

- Dans une eau de mer

Environ 90% des argiles chargées négativement subissent une floculation lorsqu'elles entrent en contact avec l'eau de mer, qui est riche en cations. Ces bouchons, qui se forment

à partir de kaolinite impure, sont communément désignés sous le nom d'argiles kaolinitiques. On associe ces argiles à d'autres substances telles que des micas, du quartz, des pyrites, et ainsi de suite [55].

II.7 GROUPE DE LA KAOLINITE :

II.7.1 KAOLINITE :

La kaolinite se forme à partir de deux feuillets regroupés. Il y a deux couches distinctes dans chaquefeuille, à savoir une couche tétraédrique et une couche octaédrique.

La silice est la principale composante du cœur de la couche tétraédrique, tandis que l'aluminium est présent dans le cœur de la couche octaédrique. La kaolinite possède une neutralité électrique en raison de son équilibre entre 14 charges négatives et 14 charges positives. Les ions d'oxygène et d'hydroxyles sont responsables des charges négatives, tandis que les ions d'aluminium et de silicium sont responsables des charges positives. Les feuillets sont empilés régulièrement avec une fréquence d'environ 7 Angströms.

Quand on la voit au microscope électronique, on observe généralement la kaolinite sous la forme de plaquettes hexagonales bien définies. Il arrive parfois que les cristaux soient petits et peu formés, ce qui entraîne une accumulation désordonnée.

Quand on analyse les graphiques de diffraction des rayons X de la kaolinite, on remarque des zones avec des raies de grande intensité à des endroits précis. On observe généralement deux de ces raies distinctives : celle avec une distance d'espacement inter-lamellaire de 7.1 Angströms, étiquetée (001), et celle avec une distance de 3.58 Angströms, étiquetée (002).

Ces raies représentent des réflexions particulières qui se produisent lors de l'accumulation des feuillets de kaolinite. On les emploie afin de détecter et d'analyser la présence de kaolinite dans un échantillon.

Il convient de souligner que ces raies distinctives de la kaolinite disparaissent lorsqu'elle est exposée à une température d'environ 450 °C. Ce phénomène est causé par des modifications structurelles qui se produisent dans les feuillets de kaolinite lorsqu'ils sont exposés à une température élevée. On peut constater cela sur les graphiques de diffraction des rayons X, où les raies correspondantes à la kaolinite diminuent ou disparaissent après avoir été chauffées à cette température [47] [56].

II.7.2 DICKITE ET NACRITE

En 1931, Ross a suggéré et validé le mot "dickite" pour désigner un minéral dont la composition chimique est similaire à celle de la kaolinite. Toutefois, la dickite se démarque de la kaolinite en raison de sa structure cristalline, qui est unique, tandis que la nacrite est généralement quasiment orthorhombique.

La dickite est une substance minérale plutôt rare et est fréquemment liée à des gisements hydrothermaux. Bien que leur composition chimique soit similaire, la structure de leur réseau cristallin diffère de la kaolinite en lui conférant des propriétés distinctes. On peut observer cette différence structurelle grâce à des méthodes d'analyse comme la diffraction des rayons X, qui mettent en évidence les dispositions atomiques et la symétrie des cristaux [47] [56].

II.7.3 HALLOYSITE

Selon Ross en 1934, l'alloysite est un minéral qui se constitue à partir de feuillets de kaolinite séparés par des couches d'eau. Cette configuration entraîne une augmentation de l'espacement réticulaire, d'environ 10 Å. En chauffant, on peut éliminer l'eau, ce qui permet de ramener la structure à une distance de 7,2 Å, qui est caractéristique de la kaolinite. La métahalloysite est la forme déshydratée de l'alloysite.

La présence de tubes dans l'alloysite est fréquente lorsqu'elle est observée au microscope électronique, ce qui est dû à l'enroulement des feuillets. La formation de ce minéral se produit dans des milieux hydrothermaux et parfois sédimentaires [47] [56].

II.7.4 KAOLINITES DESORDONNEES (FIRECLAYS MINERALS) :

En effet, de nombreuses kaolinites naturelles donnent l'impression d'avoir des feuillets de type kaolinite mélangés. Le diagramme de diffraction aux rayons X est altéré par cette désorganisation, ce qui permet de les identifier. Certains écrivains encouragent l'utilisation d'un nom de minéral précis pour désigner ces structures désorganisées, comme "livesite". Toutefois, certains pensent que le niveau de désordre peut être très différent, ce qui rend compliqué l'attribution d'un nom minéral précis. Par conséquent, il est déconseillé d'utiliser un nom commun et certains préfèrent simplement utiliser l'expression "kaolinites désordonnées" pour désigner ces minéraux dans le cadre 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 est utilisé dans de nombreuses matrices polymères en raison de ses caractéristiques particulières. Quelques utilisations fréquentes du kaolin dans le secteur des peintures et des revêtementssont les suivantes :

- **Dans le domaine des plastiques**, le kaolin est employé en tant qu'additif afin d'améliorer la résistance au feu, la plasticité et l'inertie chimique. Il a aussi la capacité de diminuer l'usure et la conductivité thermique et électrique des matériaux plastiques [57].
- **Dans le domaine de la céramique**, le kaolin est couramment employé en raison de sa composition minérale et de ses caractéristiques physiques, notamment dans la production de céramique de la porcelaine. La plasticité de l'argile, la résistance à la chaleur des céramiques et la blancheur des produits finis sont améliorées par cela [57].
- **Dans le domaine des peintures**, le kaolin est employé soit sous sa forme naturelle, soit sous sa forme calcinée. On l'incorpore dans les couches de fond composées de résines de solvant synthétiques et dans les peintures en phase aqueuse. Il joue le rôle d'un ajout pour éviter la création de pigments indésirables et renforce la durabilité du revêtement. Les particules de kaolin ayant un diamètre plus élevé présentent des propriétés abrasives avantageuses et une plus grande résistance à l'abrasion dans les peintures, tout en préservant la pureté du produit. Les fines particules de kaolin contribuent à améliorer l'opacité, la blancheur, la viscosité et la thixotropie des peintures. Certains types de kaolin ont même la capacité de remplacer partiellement le dioxyde de titane (TiO_2) tout en préservant la capacité de couverture nécessaire pour le revêtement [58].
- Le kaolin est employé en tant que charge minérale dans la production de **papier** afin d'améliorer son opacité, sa blancheur et sa capacité à être imprimé. Il peut aussi jouer un rôle de renforcement afin d'accroître la résistance du papier [58].

Il est important de souligner que les utilisations du kaolin sont variées et dépassent les domaines mentionnés précédemment. Grâce à ses caractéristiques particulières, il est un matériau polyvalent et couramment employé dans de multiples domaines industriels.

II.8.1 CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE :

La caractéristique physico-chimique des argiles, appelée capacité d'échange de cations (CEC), évalue le nombre de charges négatives présentes à la surface de l'argile par unité de masse. La charge équivalente par 100 grammes d'argile (meq/100 g) est exprimée en milliéquivalents de charge et fluctue en fonction de la nature, de la structure et de la composition des argiles, ainsi que du pH et de la composition ionique du milieu. La kaolinite est une argile de type 1/1 qui se compose de feuillets constitués d'une couche de silicium tétraédrique et d'aluminium octaédrique. Les bords des feuillets renferment des charges négatives provenant de sites amphotères. Il s'agit de groupes hydroxyles qui peuvent jouer le rôle d'acides ou de bases en fonction du pH du milieu, en libérant ou en captant des cations H^+ . Ainsi, la CEC de la kaolinite optimale varie en fonction du nombre et du niveau de dissociation des sites amphotères à un pH spécifique. Le comportement rhéologique des suspensions d'argile est influencé par cette caractéristique [56].

II.8.2 LA SURFACE SPECIFIQUE

Malgré leur finesse, les argiles présentent une surface spécifique élevée, qui diffère en fonction du type de minéral argileux. Les argiles ont une surface particulière qui comprend une surface externe facile à atteindre et une surface interne qui correspond à l'espace entre les feuillets pendant leur expansion. Les kaolinites se caractérisent par une surface spécifique extrêmement importante, pouvant atteindre $15\text{m}^2/\text{g}$. La méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) est fréquemment employée pour évaluer la surface spécifique, en se basant sur la volumétrie d'adsorption d'azote. Cette approche implique l'adsorption de molécules de dimensions et d'arrangements connus, telles que l'azote N_2 , sur une surface argileuse préalablement chauffée par un processus thermique. Le gaz le plus fréquemment utilisé dans cette méthode est l'azote N_2 , car il n'a pas d'interaction particulière avec les liaisons dans l'espace inter foliaire. Ainsi, il permet de mesurer exclusivement la surface externe [59].

II.8.3 FORMULE CHIMIQUE DE KAOLIN

Le minéral argileux principal du kaolin est la kaolinite. On peut également écrire sa formule théorique $[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ comme suit : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La kaolinite se compose d'une couche de silicium tétraédrique $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ et d'une couche d'aluminium octaédrique $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$ [60].

II.8.4 LES CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

On prend généralement en considération les caractéristiques chimiques suivantes : le pH (en particulier pour les produits modifiés) et la présence 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.1 INTRODUCTION

Le but de cette étude consiste à examiner les différentes techniques de préparation des composites phases MAX (Ti_3SiC_2 -kaolin) en utilisant diverses combinaisons de poudre. Les matériaux céramiques appelés phases MAX ont des caractéristiques intéressantes telles qu'une résistance mécanique élevée, une faible densité, une conductivité thermique et électrique élevée, et bien d'autres encore. Notre attention se porte sur le Ti_3SiC_2 , qui est l'une des phases MAX les plus étudiées, ainsi que sur le kaolin, un minéral argileux qui peut jouer un rôle 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 exposons également les techniques pour évaluer les caractéristiques physiques et mécaniques du Ti_3SiC_2 -kaolin. Pour évaluer le taux d'usure, nous employons un microscope optique, des tests tribologiques et la profilométrie, afin d'observer la morphologie et la structure des grains. Le composé est évalué en fonction de sa dureté, de sa densité, de son coefficient de frottement et de sa résistance à l'usure.

III.2 Récupération de la poudre Ti_3SiC_2

Nous adoptons une approche facile et performante pour fabriquer la poudre Ti_3SiC_2 à partir d'une plaque Ti_3SiC_2 solide. En général, on obtient ce dernier sous la forme de gros blocs ou de plaques. Afin de produire des échantillons volumineux, il est nécessaire de diminuer la taille des échantillons en utilisant des méthodes de découpe adéquates (Figure III.1).

Le processus que nous utilisons consiste à extraire la poudre Ti_3SiC_2 d'un échantillon dense Ti_3SiC_2 en utilisant une visseuse avec une mèche en céramique. Ce procédé offre l'avantage de diminuer le temps et les dépenses nécessaires pour préparer la poudre Ti_3SiC_2 , tout en préservant ses caractéristiques mécaniques et thermiques.



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

- Le travail a été effectué dans un environnement bien ventilé et sécurisé.
- La plaque a été fixée sur un support solide et la zone à récupérer a été définie.

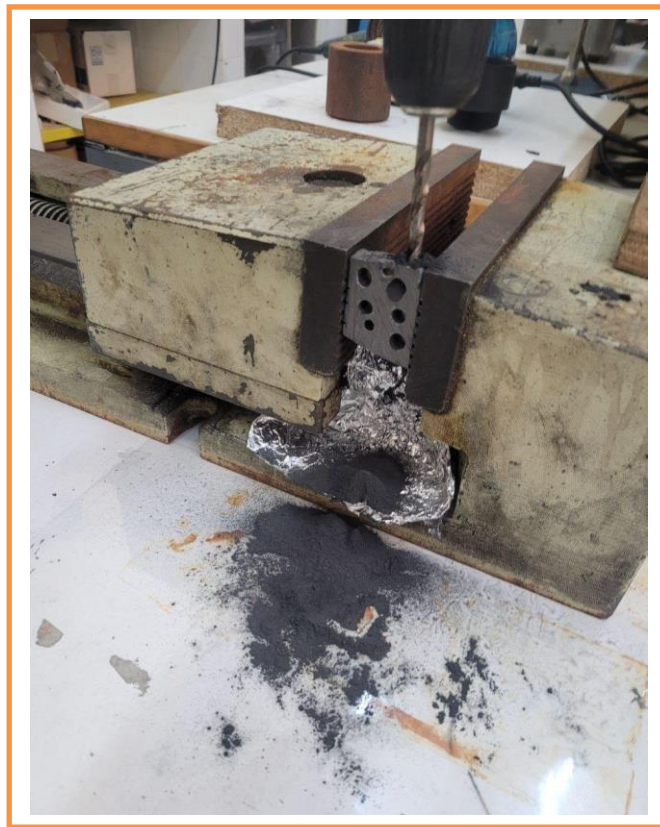


Figure III. 2: La pièce au cours de la récupération

- En utilisant une visseuse munie d'une mèche en céramique, nous avons percé la plaque en effectuant des trous réguliers sur toute la surface, puis nous avons retiré les fragments de plaque percés avec une pointe de carbure de tungstène.



Figure III. 3: La pièce après la récupération



Figure III. 4: La poudre de Ti₃SiC₂ récupérer.

III.3 La pesée des poudres :

Une balance de précision de 10^{-4} g a été utilisée pour peser les poudres (voir figure III.5).

Le laboratoire

L.E.R.T.I du département mécanique de l'Université Blida1 a réalisé la pesée.



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

Grâce à cette technique, il est possible d'obtenir des proportions du composite Ti_3SiC_2 /kaolin précises en fonction des pourcentages fournis pour chaque échantillon. La masse nécessaire de chaque composant pour une masse totale globale de 4 g par échantillon est récapitulée dans le tableau III.1. Les données sont arrondies à deux chiffres.

%m = pourcentage massique

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

Échantillon	(%m) de Ti_3SiC_2	(%m) de kaolin	Masse de Ti_3SiC_2 (g)	Masse de kaolin(g)
Ti_3SiC_2	100%	0%	4	0
TSK10	90%	10%	3.6	0.4
TSK15	85%	15%	3.4	0.6
TSK20	80%	20%	3.2	0.8
TSK30	70%	30%	2.8	1.2
TSK40	60%	40%	2.4	1.6
TSK50	50%	50%	2	2
Kaolin100	0%	100%	0	4

L'ajout de différents niveaux de kaolin dans les poudres a pour objectif d'optimiser ou d'évaluer l'impact de l'ajout de kaolin en tant qu'agent de renforcement sur les caractéristiques de la matrice de la phase MAX (Ti_3SiC_2). Cette hypothèse fait partie de notre objectif qui est d'analyser l'impact du kaolin sur les propriétés mécaniques et thermiques des composites utilisant du Ti_3SiC_2 .

III.4 Homogénéisation des poudres

On a procédé au mélange des poudres de manière manuelle en utilisant des boîtes de prélèvement en plastique fermées contenant des billes d'acier 100Cr6 (voir figure III.6). Cette intervention a été effectuée pendant 24 heures. Cette étape visait à rendre le mélange des poudres plus homogène et à améliorer la dispersion du kaolin dans la phase maximale. Il est également possible d'utiliser des billes d'acier pour diminuer la taille des particules et augmenter la surface spécifique du mélange. Certains éléments jouent un rôle crucial dans la stimulation de la réaction entre les poudres lors du frittage ultérieur.



Figure III. 6: bille en acier 100CR6

III.5 Compactage à froid

Après avoir pesé et homogénéisé la composition de Ti_3SiC_2 -Kaolin, nous avons effectué un compactage uniaxial à froid des échantillons. Afin d'y parvenir, nous avons employé un appareil de compactage de 18 mm de diamètre (voir figure III.7) et une presse hydraulique de type SPECAC (voir figure III.8).



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



Figure III. 8: Une presse hydraulique de type SPECAC

Le processus de compactage uniaxial implique l'application d'une pression homogène sur l'échantillon dans une seule direction. Une pression de 10 tonnes pendant une minute a été sélectionnée. Grâce à cette contrainte, les vides entre les particules de la composition Ti_3SiC_2 -Kaolin sont réduits et la densité apparente du matériau augmente. Ce facteur joue un rôle crucial dans la qualité du frittage.

Le laboratoire L.E.R.T.I du département de mécanique de l'université de Blida 1 a réalisé cette opération.

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

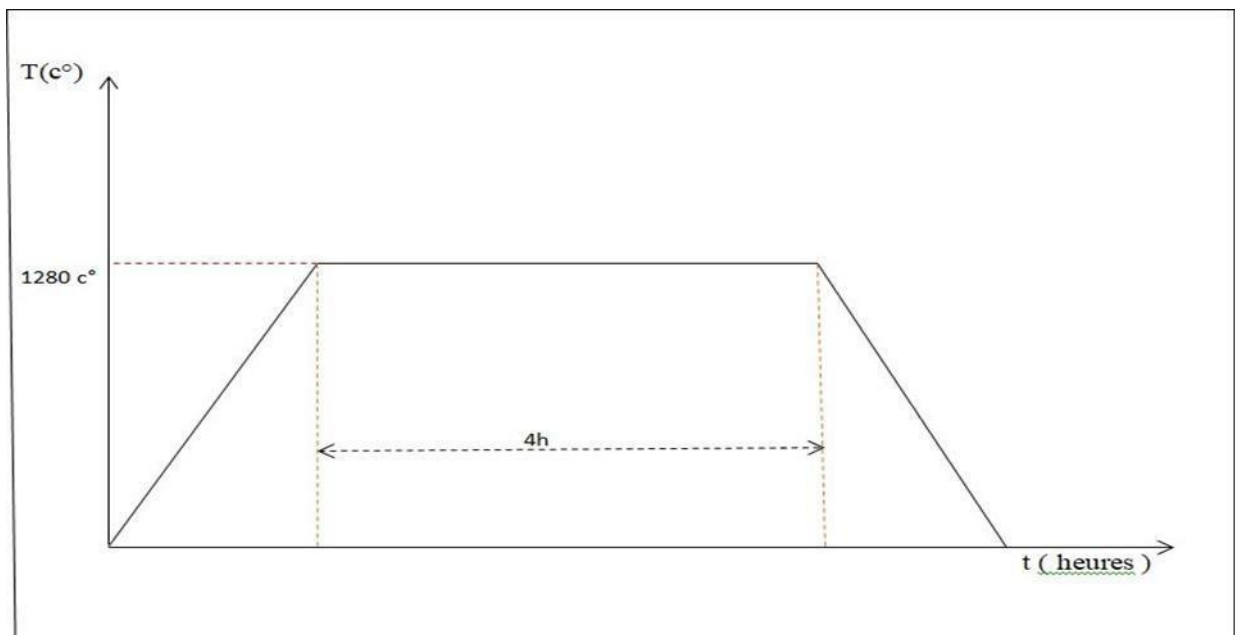


Figure III. 10: Le cycle thermique de traitement

Le processus de frittage est une méthode thermique qui renforce les échantillons en activant la diffusion atomique entre les particules. Le frittage a été effectué à une température de 1280°C sous atmosphère contrôlée (argon) pendant 4 heures. Le processus de frittage a été réalisé dans un four TAP de la société General Electric (Guerouaou, Blida1).

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. 11: polisseuse mécanique

Le polissage a été réalisé en deux étapes distinctes : un polissage grossier et un polissage final. Les papiers abrasifs de granulométrie croissante (de 400 à 4000) ont été utilisés pour effectuer le polissage grossier sur un plateau tournant. En effectuant cette étape, on peut diminuer l'épaisseur de la couche superficielle des échantillons et obtenir une surface plane. Les solutions diamantées de $3\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ et $0,25\mu\text{m}$ ont été utilisées manuellement pour effectuer le polissage fin sur une peau de chamois. Grâce à cette étape, on obtient une surface lisse et éclatante, sans marques ni imperfections. Ainsi, donc. Le processus de polissage joue un rôle crucial dans l'analyse microstructurale des échantillons.

III.8 Techniques et caractérisation

III.8.1 Microscopie optique

L'analyse microstructurale de nos échantillons a été effectuée à l'aide d'un microscope optique Nikon Eclipse LV150N. Cette caméra est connectée à un ordinateur et permet de prendre des images numériques et des micrographies des échantillons. Le microscope a été utilisé dans le laboratoire L.E.R.T.I du département de mécanique de l'université de Blida 1.

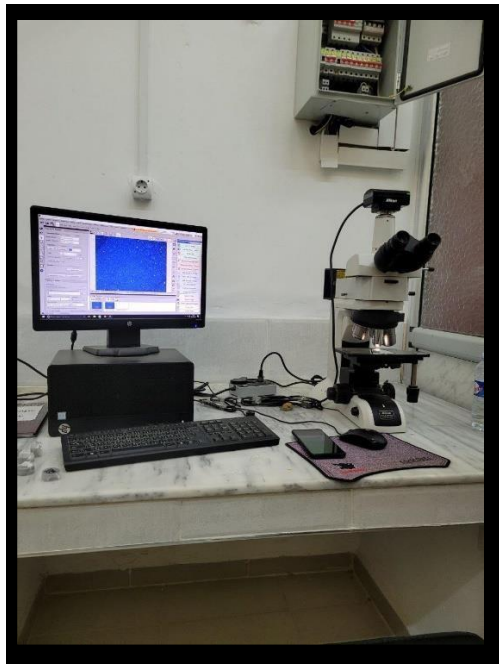


Figure III. 12: microscope optique de type Nikon Eclipse LV150N

L'observation microstructurale est une méthode qui offre la possibilité d'examiner la structure, la composition et la répartition des phases présentes dans les composés. Cette méthode a été sélectionnée afin d'analyser l'impact du kaolin sur les caractéristiques mécaniques et thermiques des composites à base de Ti_3SiC_2 . Nous avons notamment examiné la porosité, la taille des grains, les joints de grains, les réactions entre les poudres, et ainsi de suite.

III.8.2 Essais de tribologie

Des tests tribologiques ont été réalisés sur les échantillons en utilisant un tribomètre de type ANTON PAAR TRB3 CSM, fabriqué en Suisse (bille-disque). Ce dispositif est utilisé pour évaluer le coefficient de frottement et l'usure des matériaux en contact. Il implique d'appuyer sur un disque en céramique en rotation avec une bille en acier, sous une charge et une vitesse spécifique. La force tangentielle et normale exercée par la bille sur le disque

est mesurée par un capteur de force dans le tribomètre. On peut calculer le coefficient de frottement en fonction du rapport entre ces deux forces. Après l'essai, on évalue l'usure en mesurant le volume de matière perdu par la bille et le disque (figures III.15).

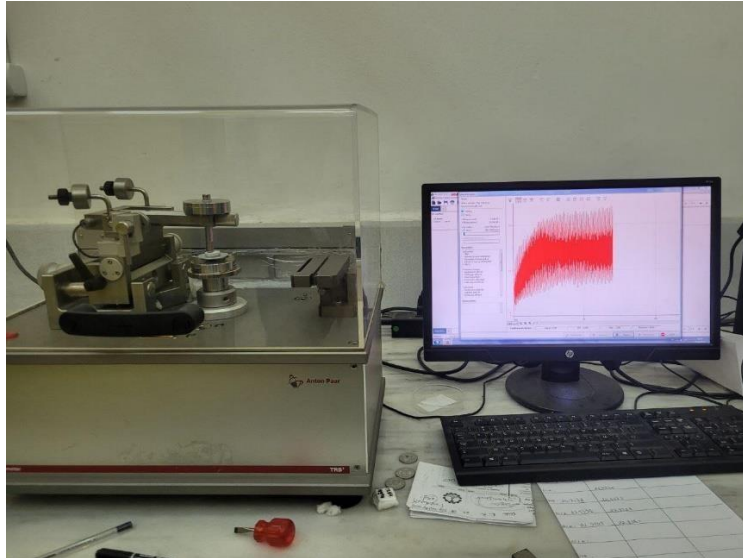


Figure III. 13: Un tribomètre de type ANTON PAAR TRB3 CSM, switzerland

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 appliquée de 3N.
- Bille d'acier 100Cr6

III.8.3 Profilomètres 2D :

Un profilomètre est un outil de mesure permettant de mesurer la hauteur d'une surface. Les profilomètres laser 2D/3D sont des types de profilomètres qui projettent une ligne laser sur l'objet à mesurer et génèrent un profil de hauteur précis grâce à une caméra interne située dans l'angle de triangulation.

Le coefficient d'usure est une mesure qui représente la diminution de la matière d'un échantillon qui est soumis à un frottement. En règle générale, il est calculé en multipliant 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 mm³/N.m)
- V est le volume de matière usée (en mm³)
- F est la charge normale (en N)
- D est la distance parcourue (en m)



Figure III. 14: Profilomètre 2D

**CHAPITRE IV : INTERPRITATION
ET
RESULTATS**

IV.1 Introduction

Les échantillons préparés à partir de diverses compositions de Ti_3SiC_2 et de kaolin ont été soumis à une série d'analyses et d'essais. Il est important de prendre en compte les principaux éléments pour interpréter les résultats obtenus :

- L'utilisation du microscope optique pour l'analyse microstructurale a donné une caractérisation de la morphologie, de la composition et de la répartition des phases présentes dans le composite. Des critères tels que la porosité, la taille des grains, les interactions entre les grains et les réactions entre les poudres ont été étudiés. Ces critères témoignent de la qualité de la friture et de l'uniformité du mélange des phases.
- L'utilisation du tribomètre bille-disque a été utilisée pour effectuer des essais tribologiques afin de mesurer le coefficient de frottement et l'usure des échantillons dans diverses conditions de charge, de vitesse et de distance. Il est crucial d'examiner ces caractéristiques tribologiques afin d'évaluer la résistance à l'usure et le comportement en frottement du composite. Le rapport entre la force tangentielle et la force normale exercées par les surfaces en contact est connu sous le nom de coefficient de frottement, tandis que l'usure correspond à la perte de matière causée par le frottement.
- L'utilisation de la profilomètre pour mesurer le profil de hauteur a permis d'évaluer la rugosité et l'uniformité des surfaces des échantillons. Le contact entre les surfaces et le transfert de matière lors du frottement peuvent être influencés par ces caractéristiques.
- L'évaluation quantitative de l'usure des échantillons a été réalisée en calculant le taux d'usure en fonction du volume de matière usée, de la charge normale et de la distance parcourue. Ce paramètre offre la possibilité de comparer l'usage de différents échantillons et d'évaluer l'effet de la coumarine en tant qu'agent promoteur.

Le but de ce chapitre est d'analyser l'influence du kaolin sur les caractéristiques du composite Ti_3SiC_2 . La microstructure, le frottement, l'usure et le profil de hauteur des échantillons avec des teneurs en kaolin variées ont été étudiés. La compréhension et l'amélioration des performances de ce matériau seront facilitées par ces résultats.

IV.2 Microscope optique

L'utilisation du microscope optique pour l'analyse microstructurale a donné une caractérisation de la morphologie, de la composition et de la répartition des phases présentes dans le composite. Des critères tels que la porosité, la taille des grains, les interactions entre les grains et les réactions entre les poudres ont été étudiés. Ces critères témoignent de la qualité de la friture et de l'uniformité du mélange des phases. Les

résultats de l'observation par microscopie optique des échantillons fabriqués sont illustrés dans le figure IV. 1

- Le composite (Ti₃SiC₂-Kaolin) examiné par microscopie optique, et les micrographies obtenues sont illustrées dans la figure 1 avec grossissements.X50

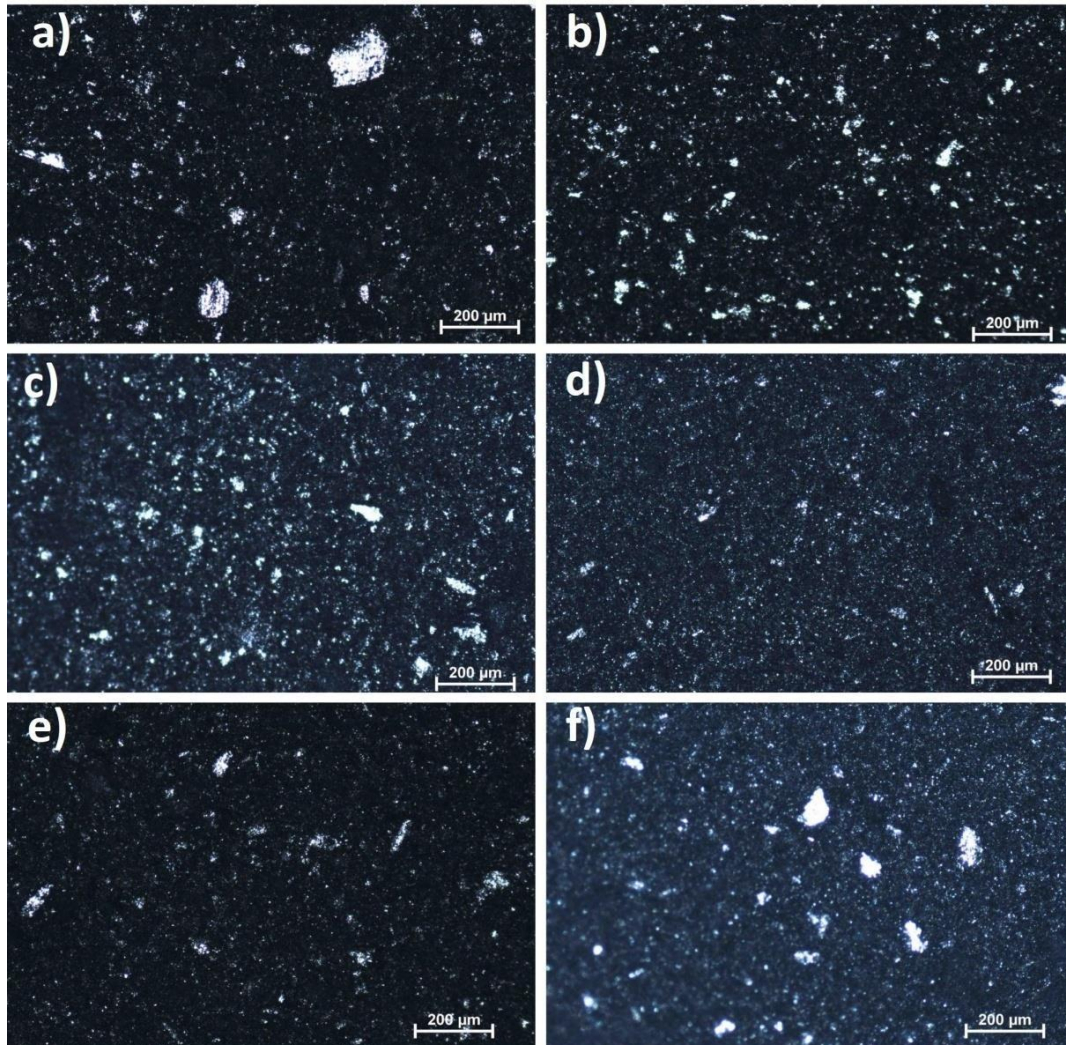


Figure IV. 1: Microstrure du composite TI₃SiC₂/Kaolin a) 10%K.

L'analyse micrographique de cet échantillon révèle une la présence d'une zone d'un contrast claire avec une bonne distribution homogène cette zone claire doit être le kaolin dans la matrice de Ti₃SiC₂, qui a un contrast sombre, La taille et la quantité des particules de kaolin sont très faibles, ce qui signifie que le kaolin réagit avec le Ti₃SiC₂ lors du frittage du composite.

IV.3 Essais de tribologie

L'essai de bille sur le disque a été effectué sur différents composites (TI₃SIC₂ – kaolin) avec des pourcentages variés.

Les courbes de coefficient de friction μ en fonction de la distance parcourue (en mètre) sont présentées dans les figures IV.7 et IV.8. Chaque échantillon a été soumis à une charge de (1N et 3N) pendant une distance de 200 mètres, tandis que l'antagoniste est une bille en acier 100Cr6 à température ambiante.

Lors des tests de bille sur disque effectués sur nos échantillons, il est observé que le coefficient de frottement (μ) fluctue en fonction de la distance parcourue, du pourcentage de (Ti3SiC2- kaolin) et de la charge appliquée. Selon la figure IV I7, le coefficient de frottement évalue la résistance au frottement entre la bille en acier de 100Cr6 et le disque en céramique. En général, on constate que :

Plusieurs tendances intéressantes sont observées dans les résultats du diagramme d'essai tribologique pour les composites de (Ti3SiC2-kaolin) à des différentes distances parcourues et avec des pourcentages . ou on remarque que les COF de frottement qui possède la valeur la plus basse est le composite qui contient

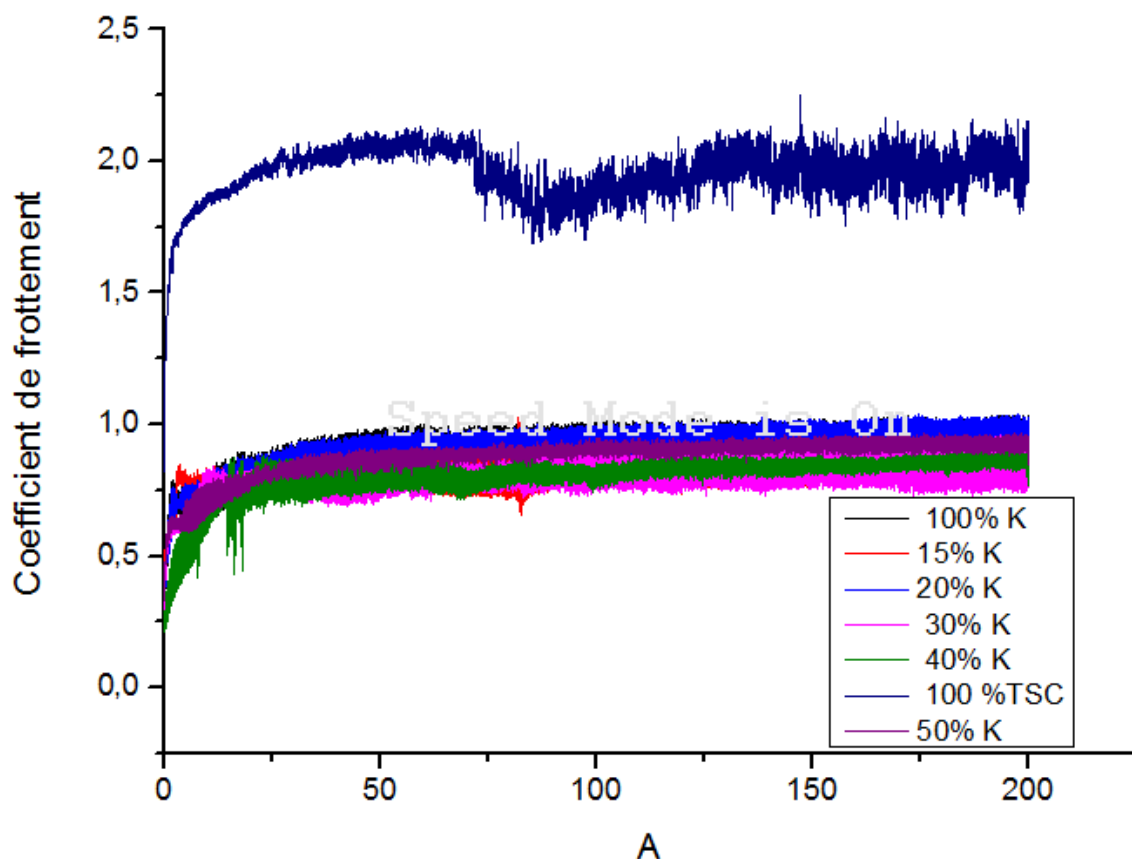


Figure IV. 2: variation de coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue sous une charge de 3N

Tableau IV. 1: Coefficient de frottement

Composite	coefficient de friction μ
100% TSC	1,959
15%K 85%TSC	0,892
20K 80%TSC	0,854
30%K 70%TSC	0,811
40%K 60%TSC	0,658
50% K 50% TSC	0,798
100% K	0,908

Nous remarquons que le coefficient de frottement du Ti_3SiC_2 et du kaolin est élevé et donc nous avons un mauvais comportement de tribologie. Alors que le coefficient de frottement dans le composite TSC K diminue et devient bon. Il nous donne d'excellents résultats dans 40% K 60% TSC

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

Tableau IV. 2: La perte de la masse

Echantillon	Charge (3N)		
	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)
100% K	22.1946	22.1860	$18.6 \cdot 10^{-3}$
15% K 85%TSC	27.2297	27.2137	$16 \cdot 10^{-3}$
20% K 80%TSC	22.8191	22.8075	$13.8 \cdot 10^{-3}$
30% K 70%TSC	27.8166	27.8076	$9 \cdot 10^{-3}$
40% K 60%TSC	24.5105	24.5039	$6.2 \cdot 10^{-3}$
50% K 50% TSC	21.4932	21.4379	$11.5 \cdot 10^{-3}$
100% TSC	20.7279	20.6773	$50 \cdot 10^{-3}$

On a remarqué que le kaolin et TSC ont une grande perte de matière ($18.6 \cdot 10^{-3}$ g pour le kaolin et $50 \cdot 10^{-3}$ g pour TSC) cette perte de matière est diminuée lorsque on a ajouté le kaolin comme un renfort jusqu'à 40% K 60% TSC qui donne une perte de matière faible ($6.2 \cdot 10^{-3}$ g). Après 40% K 60% TSC la perte de matière augmente pour atteindre 50% K 50% TSC que j'ai atteinte $11.5 \cdot 10^{-3}$

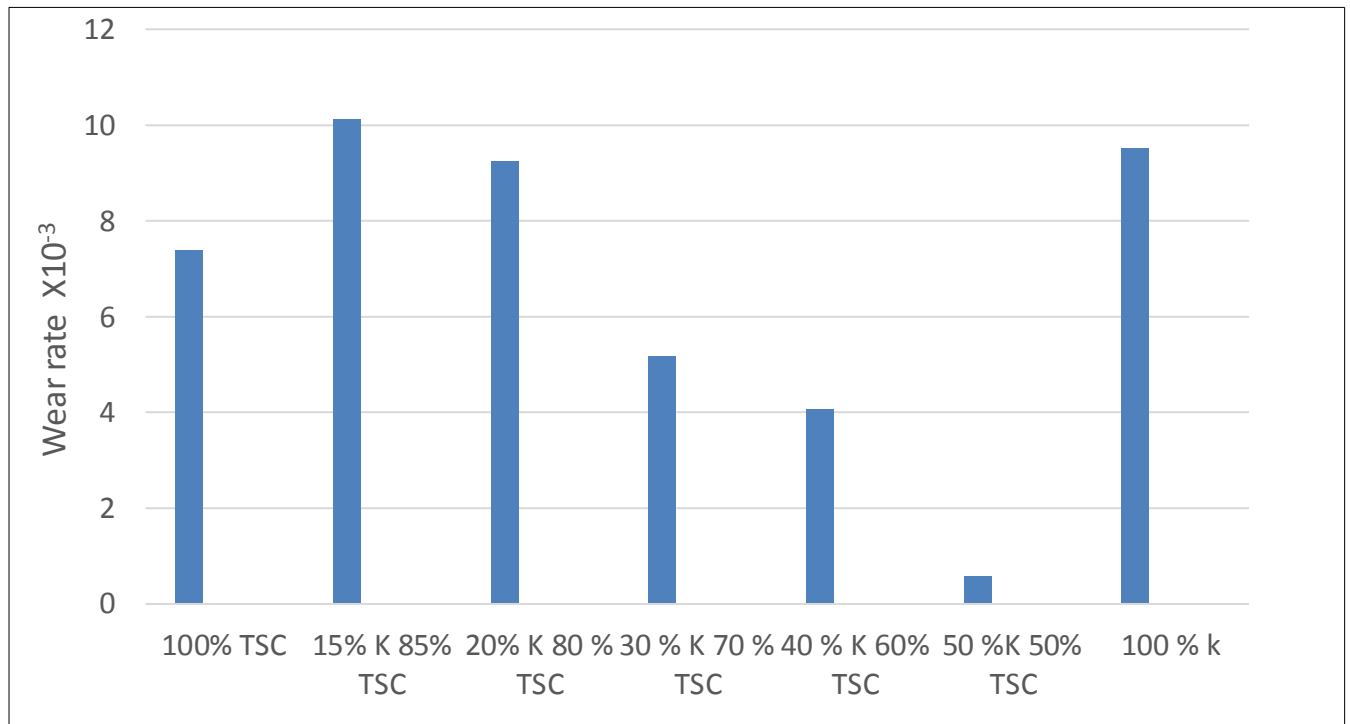


Figure IV. 3: Histogramme de taux d'usure

Tableau IV. 3: variation de Taux d'usure

Charge(3N)	Taux d'usure (mm ³ /N.m)						
	100%K	15%K	20%K	30%K	40%K	50%K	100% TSC
W.R (mm ³ /N.m)	10.12*10 ⁻³	9.23*10 ⁻³	5.16*10 ⁻³	4.07*10 ⁻³	7.39*10 ⁻³	0.59*10 ⁻³	10.52*10 ⁻³

Le taux d'usure varie entre [0.57*10⁻³ et 9.23*10⁻³], on remarque que le taux d'usure diminue lorsque le pourcentage de kaolin augmente

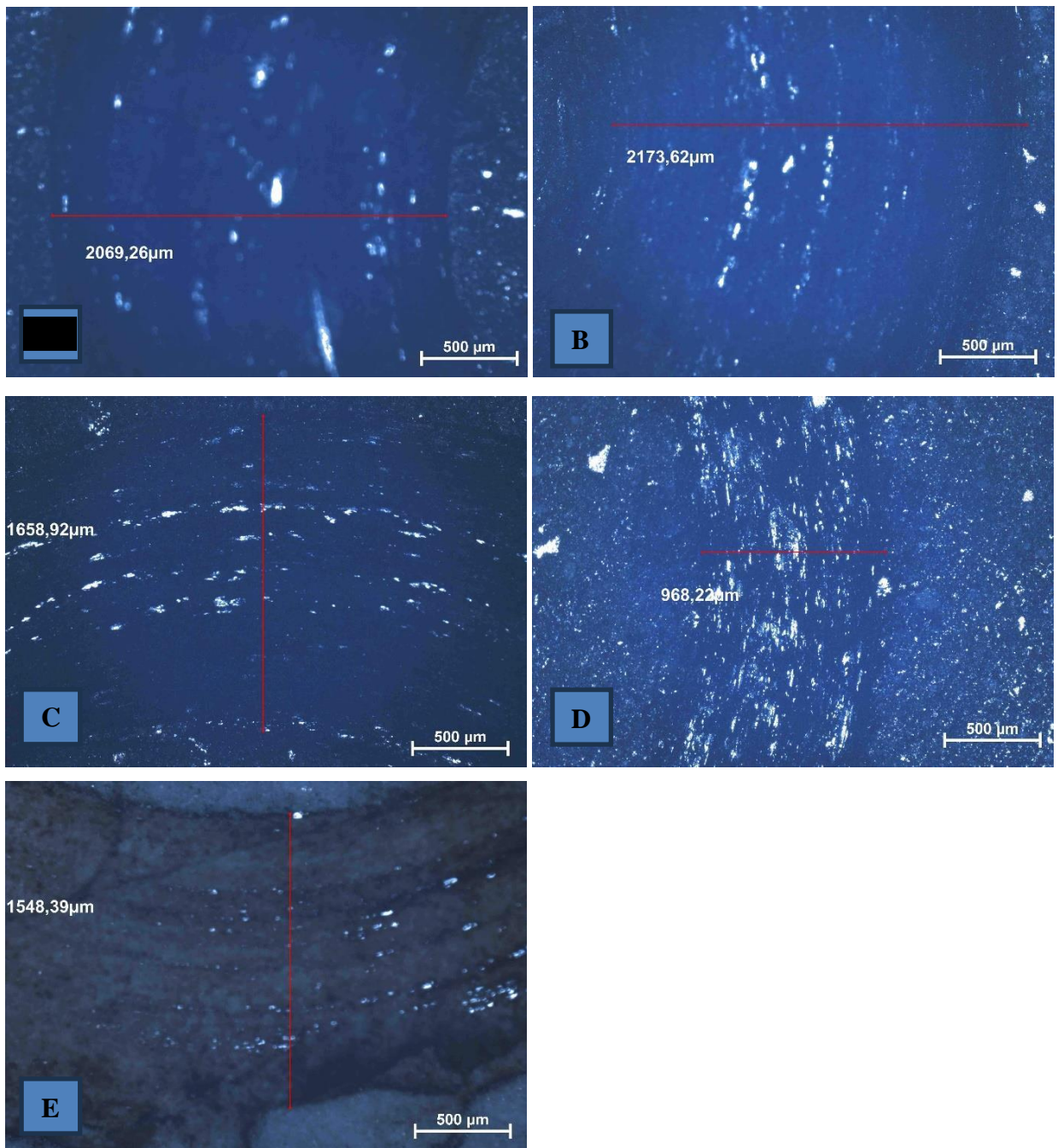


Figure IV. 4: Microscopies optiques des traces d'usure charge (3N)15% 20% 30% 40%
50%

Références bibliographiques

- [1] Hagg,G.(1953). The crystalstructuresofTi₂AlCandTi₃AlC₂.ActaChemica Scandinavica, 12, 1641–1648.
- [2] Nowotny,H.,&Kieffer,R.(1963).DiePhasendes Systems Ti-Al-C.Monatsheftefür 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).MAXphases:Propertiesofmachinableternary carbides and nitrides. John Wiley & Sons.
- [5] Barsoum, M. W. (2000). The MN+1AXN 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+1AXn phases: materials science and thin-film processing. Thin Solid Films, 518(8), 1851-1878
- [7] Sun,Z.M.(2011).ProgressinresearchanddevelopmentonMAXphases:afamilyof 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 Ti₃SiC₂, 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 Ti₃SiC₂ single crystals, Applied Physics Letters, Volume 98, Issue 8, 2011, <https://doi.org/10.1063/1.3558919>
- [10] _MaherS Amer, Michel Barsoum, T. El-Raghy, I. Weiss, The Raman spectrum of Ti₃SiC₂, 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, W. B., Zhang, P. G. *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*. McGraw-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**:4385-4392, 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**:2560-2566, 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**:197-203, 2000.

- [23] W. Barsoum. The $Mn+1AX_n$ 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. *Ms 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 Ti_3SiC_2 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). Cr_2AlC 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»,annuairedesminérauxducanada,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. «Synthèsesdepolytétrahydrofuranecatalyséesparle 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 newapproachto enhancethe anticorrosivepropertiesoftreated 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 « Commentaire 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 à 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 a refractory 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.