

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

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA
FACULTE DE SCIENCE
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de Master en
Génie-Mécanique

Option :

Matériaux et traitement de surfaces

Présenté par :

Kadri Adel

Sur le thème :

Elaboration et caractérisation d'un composite

MAX/AI

Promoteur : Pr. Hadji Mohamed

Co-promoteur : Pr. Azzaz Mohamed

Année universitaires 2014-2015



Remerciements

Je tiens à remercier mon promoteur professeur Hadji Mohamed de m'avoir proposé ce sujet. Sa rigueur scientifique, sa disponibilité et ses qualités humaines m'ont profondément touchée.

Je remercie aussi mon co-promoteur Monsieur Azzaz Mohamed professeur à l'université de sciences et technologie, département de génie mécanique de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Mes remerciements s'adressent également à mon encadrant le doctorant Chiker Nabil pour son soutien, sa clairvoyance et ses compétences m'ont été d'une aide inestimable.

Merci aux doctorants Haddad Adel et Hadji Youcef qui m'ont aidé, conseillé et supporté durant cette étude.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à tous mes camarades au département de mécanique pour leurs encouragements et pour l'ambiance agréable tout au long de cette étude.

Merci à tous mes Chers Amis.

Je tiens à remercier sincèrement les membres du jury qui me font le grand honneur d'évaluer ce travail.

Merci à toute ma famille qui me soutient et qui me motive à persévérer dans mon travail.

Liste des figures :

- Figure I.1 : Extrait du tableau périodique indiquant les éléments M, A et X pouvant réagir pour former une Phase.
- Figure I.2 : Représentation schématique des mailles des phases MAX (211), (312) et (413).
- Figure I.3: Variation avec la température de la résistivité électrique de quelques phases MAX.
- Figure I.4: Variation avec la température de la conductivité thermique de phases MAX particulières.
- Figure I.5: Les valeurs théoriques et expérimentales de module de Young de phases MAX.
- Figure I.6 : Illustration de l'usinabilité de la phase MAX Ti_3SiC_2 avec des outils conventionnels
- Figure I.7 : Forme des grains dans les phases MAX : (a) micrographie de la surface du Ti_2AlN réalisée avec un microscope électronique à balayage,(b) vue schématique de la forme en latte d'un grain.
- Figure II.1:Caractéristiques de déformation des poudres de départ utilisées dans la technique de l'alliage mécanique.
- Figure II.2 : Schéma de l'évolution de la microstructure de la combinaison des poudres ductile-fragile durant le broyage à haute énergie
- Figure II.3 : Principales étapes de la compaction uniaxiale.
- Figure II.4. Compactage isostatique à chaud.
- Figure II.5 : Représentation schématique de deux particules voisines au début du frittage.
- Figure II.6 :Evolution de la densité au cours du frittage.
- Figure II.7: Mécanismes de transport de matière.
- Figure II.8. (a): Étapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres.
(b): Représentation schématique d'un ménisque liquide formé entre deux.
- Figure II.9: Schéma d'une enceinte de frittage SPS.
- Figure II.10.Densité d'échantillons d'alumine obtenus par frittage micro-ondes et conventionnel.
- Figure II.11 : Schéma d'un four continu de type poussoir.
- Figure II.12: Schema d'un four discontinues («four batches»).
- Figure II.13 : Image par microscope électronique a balayage de la poudre de Ti_2AlC .
- Figure II.14: Image par microscope électronique a balayage de la poudre de Ti_3SiC_2 .

Liste des figures

- Figure II.15 : Forme irrégulière des particules.
- Figure III.1: Poudre de Ti_2AlC (MAXthal 211).
- Figure III.2: Poudre de Ti_3SiC_2 (MAXthal 312).
- Figure III.3: Poudre d'aluminium.
- Figure III.4: Presse hydraulique uniaxiale (SPECAC).
- Figure III.5: Schéma du dispositif de compactage uniaxiale.
- Figure III.6: Pastille cylindrique obtenue par compactage.
- Figure III.7: Cloche du four en acier réfractaire.
- Figure III.8: Armoire de commande du four.
- Figure III.9: Four à hydrogène.
- Figure III.10: Sole du four avec un system de refroidissement.
- Figure III.11: Porte échantillons en graphite.
- Figure III.12: Polisseuse.
- Figure III.13: Un diffractomètre de type PANALATICAL X'pert Pro.
- Figure III.14 : Microscope électronique à balayage (MEB) de type (FEI).
- Figure III.15: duromètre de type Brinell.
- Figure III.16: diamètres (D et d) dans l'échelle de Brinell.
- Figure IV.1: micrographie électronique à balayage du composite (30 % Ti_3SiC_2 +70 % Al)
(A) : agrandissement X 50, (B) : agrandissement X 100.
- Figure IV.2: micrographie électronique à balayage du composite (30% Ti_3SiC_2 +70% Al),
Agrandissement X400.
- Figure IV.3: micrographie électronique à balayage du composite (30% Ti_2AlC +70% Al)
(A) : agrandissement X 50, (B) : agrandissement X 400.
- Figure IV.4: micrographie électronique à balayage du composite (30% Ti_2AlC +70% Al),
Agrandissement X 1600.
- Figure IV.5 : Analyse EDS d'un composite 15% Ti_3SiC_2 +15% Al.
- Figure IV.6 : Analyse EDS d'un composite (50% Ti_2AlC + 50% Al).
- Figure IV.7: Le diagramme des rayons X de la poudre de Ti_3SiC_2 .
- Figure IV.8 : Le diagramme des rayons X de la poudre de Ti_2AlC .
- Figure IV.9: Le diagramme des rayons X de la poudre d'Aluminium.
- Figure IV.10 : Le diagramme des rayons X du composite (60% Ti_3SiC_2 +40% Al) avant et après traitement thermique.

Liste des figures

Figure IV.11: Diagrammes rayon X des composites Ti_3SiC_2/Al après traitement avec différents pourcentages de Ti_3SiC_2 .

Figure IV.12: Le diagramme des rayons X du composite (70% Al + 30% Ti_2AlC) avant et après traitement thermique.

Figure IV.13: Diagrammes rayon X des composites Ti_2AlC /Al après traitement avec différents pourcentages de Ti_2AlC .

Figure IV.14: Duretés du composites Ti_3SiC_2/Al en fonction de pourcentage de la phase MAX.

Figure IV.15: Duretés du composites Ti_2AlC /Al en fonction de pourcentage de la phase MAX.

Liste des tableaux

Liste des tableaux :

Tableau I.1: Résumé des principales propriétés des phases MAX.

Tableau II.1: Propriétés physiques des poudres d'aluminium.

Tableau III.1: Granulométrie et pureté des réactifs.

Tableau IV.1: Valeurs de duretés Brinell des composites ($\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Al}$) après traitement thermique.

Tableau IV.1: Valeurs de duretés brinell des composites ($\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{Al}$) après traitement thermique.

Table de matière

Table de matière

Chapitre I : recherche bibliographique sur les phases max.....	1
I .1.Historique général.....	2
I .2.Composition chimique.....	2
I .3.Structure cristallographique.....	3
I .4.Structure électronique.....	4
I .5.Propriétés Physiques.....	4
I .5.1.propriétés électrique.....	5
I .5.2.propriétés thermiques.....	6
I .5.3.Propriétés élastiques.....	7
I .6.Caractéristiques microstructurales des phases MAX.....	8
I .7.Conclusion sur leurs propriétés générales.....	9
 Chapitre II : Métallurgie des poudres.....	10
II.1.Introduction.....	11
II.2. Mélange de poudres.....	11
II.2.1. Mélange conventionnel.....	11
II.2.2. Technique de l'alliage mécanique (mécano-synthèse).....	12
II.3. Mise en forme.....	13
II.3.1. Compactage uniaxiale.....	13
II.3.1. 1.Phase de remplissage.....	14
II.3.1. 2.Phase de compression.....	14
II.3.1. 3.Phase d'éjection.....	14
II.3.2. Compaction isostatique à froid.....	15
II.3.3. Compaction isostatique à chaud.....	15
II.4. Le frittage.....	16
II.4.1. Définition et généralités sur le frittage.....	16
II.4.2. Le frittage en phase solide.....	17
II.4.3. Le frittage en phase liquide.....	19

Table de matière

II.4.4. techniques de frittage.....	20
II.4.5. Les paramètre influençant sur le frittage.....	22
II.4.6.Équipements et atmosphères utilisés.....	23
II.4.6.1.Fours discontinus et continus.....	24
II.4.6.1.1.Fours continus.....	24
II.4.6.1.2.Fours discontinus.....	25
II.4.7.conclusion.....	26
II.5.la poudre Ti_2AlC	26
II.5.1.Propriétés de Ti_2AlC	26
II.6. la poudre de Ti_3SiC_2	27
II.7.Les poudres d'aluminium.....	28
II.7.1.Historique.....	28
II.7.2.Principes de Production des poudres d'aluminium.....	28
II.7.3.Constitution des poudres d'aluminium.....	28
II.7.4.Forme et taille des particules des poudres d'aluminium.....	29
II.7.5.Propriétés physiques des poudres d'aluminium.....	30
 Chapitre III : Partie expérimentale, élaboration et caractérisation.....	 31
 III.1.Introduction.....	 32
III.2.Les poudres utilisées.....	32
III.2.1.Les poudres MAX.....	32
III.2.2.La poudre d' Aluminium.....	33
III.3. L'élaboration des échantillons.....	34
III.3.1.le broyage.....	34
III.3.2.le compactage de poudres.....	34
III.3.3.le traitement thermique de frittage.....	36
III.3.3.1.Description de l'installation.....	36
III.3.3.2.Caractéristiques du four.....	40
III.3.3.3.Déroulement de traitement.....	41
III.4.Préparation métallographique.....	42
III.4.1.Polissage des échantillons.....	42
III.5.Techniques de caractérisation.....	43

Table de matière

III.5.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	43
III.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par dispersion d'énergie EDS.....	44
III.5. Dureté Brinell.....	45
Chapitre IV : résultats et discussion.....	47
IV.1. Introduction.....	48
IV.2. Observations au microscope électronique (MEB).....	48
IV.3. Microanalyse par dispersion d'énergie EDS.....	52
IV.3. 1. Pour le composite (15% Ti ₃ SiC ₂ +15% Al).....	52
IV.3.2. Pour le composite (50% Ti ₂ AlC + 50% Al).....	57
IV.4. Analyse par diffractions des rayons X (DRX).....	60
IV.4.1. Diagrammes des poudres comme reçus.....	60
IV.4.2. Diagrammes des composites élaborés.....	62
IV.5. Dureté Brinell.....	66
Conclusion générale.....	68
Références bibliographiques.....	69

Chapitre I

**Recherche bibliographique sur les
phases max**

I .1.Historique général :

Dans les années 1960, le groupe de Hans Nowotny [1] a découvert plus de 30 nouvelles phases de carbures et nitrures, dénommées phases H (ou phases de Hägg). En dépit de cette réalisation impressionnante, ces phases sont restées complètement inexplorées jusque dans les années 1990, période au cours de laquelle Barsoum et El-Raghy [2] à l'Université de Drexel (Philadelphie, USA) ont réussi à synthétiser sous forme massive un matériau monophasé de composition Ti_3SiC_2 . Les travaux préliminaires qu'ils réalisèrent démontrèrent que ce matériau possède une combinaison unique de propriétés : il allie de très bonnes propriétés typiques d'un matériau métallique à celles des matériaux céramiques. Ainsi, comme les métaux, ils présentent des conductivités électriques et thermiques élevées et sont usinables à température ambiante avec des outils traditionnels. Ils sont par ailleurs extrêmement résistants à l'oxydation, possédant une densité faible et une forte rigidité tout comme les céramiques [3-4].

Ces différentes découvertes ont conduit à l'introduction d'une nouvelle nomenclature pour ces matériaux désormais appelés les phases $M_{n+1}AX_n$ ($n=1, 2, \text{ ou } 3$) ou phases MAX où M est un métal de transition, A est un élément du groupe A et X est C (et/ou) N [5,6]. Depuis, de nombreuses autres phases MAX ont été synthétisées et ont révélé des propriétés très inhabituelles entraînant de nombreuses études plus fondamentales [7].

I .2.Composition chimique :

Les phases MAX tirent leur nom de leur composition chimique. Elles ont pour formule générale $M_{n+1}AX_n$ (où $n=1, 2 \text{ ou } 3$) [5] où M est un métal de transition, A est un élément du groupe A du tableau périodique, X est le carbone et/ou l'azote. Suivant la valeur de n, les phases MAX sont dénommées phase 211 ($n=1$), 312 ($n=2$) et 413 ($n=3$). La figure I.1 rappelle les différents éléments pouvant être présents dans les phases MAX.

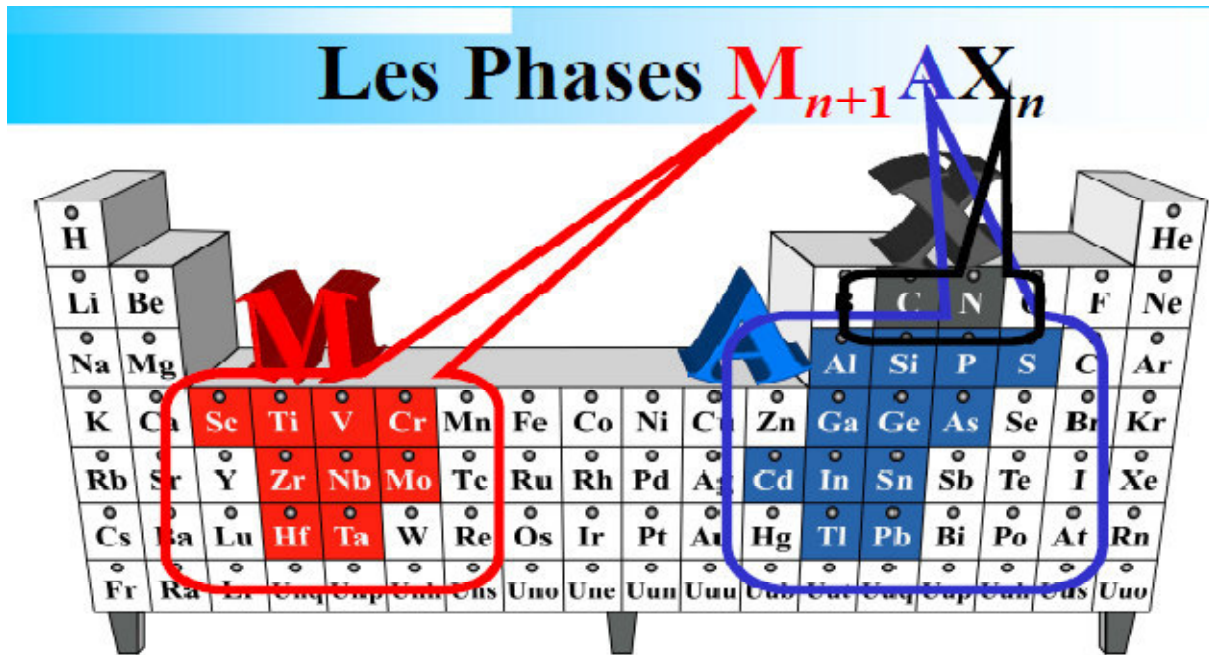


Figure I.1 : Extrait du tableau périodique indiquant les éléments M, A et X pouvant réagir pour former une Phase MAX [9].

I .3.Structure cristallographique :

Les phases MAX présentent une structure hexagonale, Les mailles hexagonales des phases MAX 211, 312 et 413 sont formées d'octaèdres M_6X organisés en couches entre lesquelles sont intercalées des couches de l'élément A. Les trois mailles se différencient par le nombre de couches d'octaèdres M_6X séparant ses couches d'élément A: on a deux couches d'octaèdres M_6X pour les phases 211, trois pour les phases 312, et quatre pour les phases 413. Les structures cristallographiques caractérisant les phases MAX sont présentées sur la figure I.2 [8].

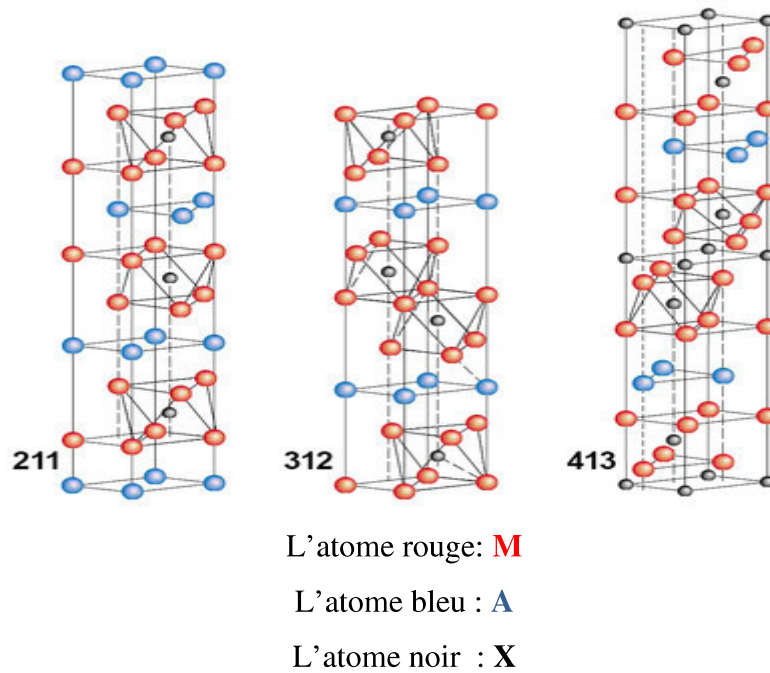


Figure I.2 : Représentation schématique des mailles des phases MAX (211), (312) et (413) [8].

I.4. Structure électronique :

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

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

Cette dernière liaison est généralement la responsable de la bonne conductivité électrique, de type métallique, affichée par les phases MAX [10].

I.5. Propriétés Physiques :

Les phases ternaires $M_{n+1}AX_n$ présentent une grande variété de compositions. Leurs propriétés (thermiques, élastiques, chimiques et électriques) présentent cependant de nombreuses similarités avec les composés MX correspondants.

I.5.1. propriétés électriques :

Les phases MAX sont de bons conducteurs électriques de type métallique avec des résistivités qui se situent dans la gamme relativement étroite de 0,2 à 0,7 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ à température ambiante [11,12]. Comme les autres conducteurs métalliques, leurs résistivités augmentent linéairement avec la température.

On peut constater (Figure I.3) que la phase Ti_3SiC_2 présente une meilleure conduction électrique que la phase Ti_3AlC_2 , ces deux phases MAX conduisant mieux l'électricité que le titane pur [12].

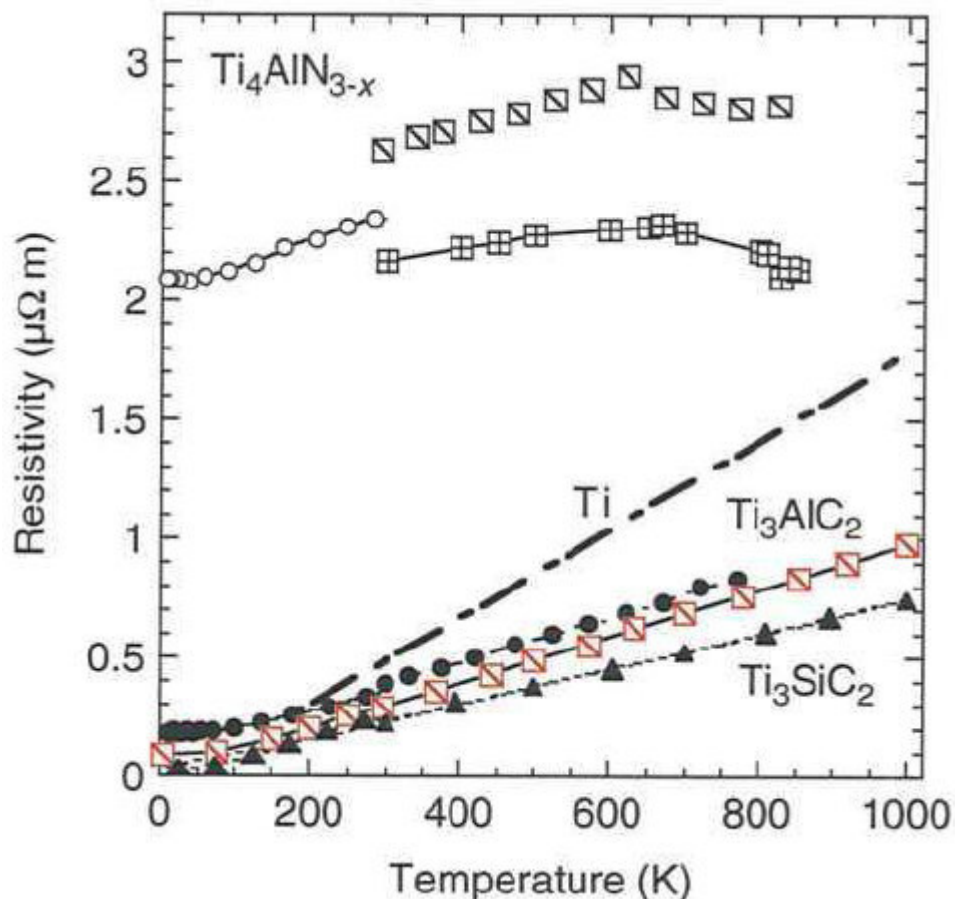


Figure I.3: Variation avec la température de la résistivité électrique de quelques phases MAX [13,14].

I .5.2. propriétés thermiques :

Les phases MAX sont également de bons conducteurs thermiques avec des conductivités thermiques qui se situent dans la gamme de 12 à 60 W/ (m .K) à température ambiante (Figure I.4) [11,12]. Leurs coefficients de dilatation thermique linéaire sont généralement compris entre 5 et 10 μ K⁻¹ [15]. Quelques phases, contenant du chrome, ont des coefficients d'expansion thermique plus élevés, entre 12 à 14 μ K⁻¹ [16]. A titre de comparaison, le cuivre possède une conductivité thermique de l'ordre de 300 W/ (m .K) et un coefficient d'expansion autour de 17 μ K⁻¹.

Les phases MAX sont aujourd'hui reconnues comme des composés relativement réfractaires. Ces composés ne possèdent pas de température de fusion puisqu'il existe un phénomène de décomposition péritectique au cours duquel ils se décomposent en une phase liquide riche en élément A et en une phase Mn+1Xn de carbures ou de nitrides. Généralement, on observe une décomposition à haute température où il se produit donc la perte d'un élément A (qui s'évapore généralement) et la formation de phases MAX de n plus élevé et/ou MX₁₋ (i.e. Mn+1Xn). Certaines phases MAX comme Ti₃SiC₂ sont réfractaires jusqu'à des températures supérieures à 2300 °C.

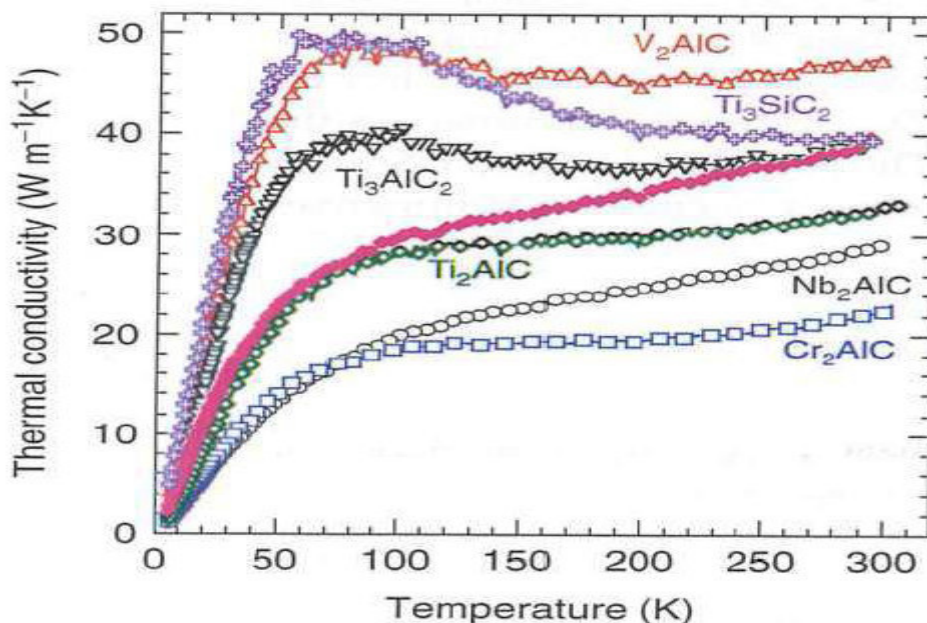


Figure I.4 : Variation avec la température de la conductivité thermique de phases MAX particulières [11,12].

I.5.3. Propriétés élastiques:

Du point de vue des propriétés élastiques, les phases MAX sont très rigides, avec des valeurs de module de Young et de cisaillement se situant respectivement dans les gammes de 178 à 362 et de 80 à 142 GPa à la température ambiante (Figure I.5) [17,18]. Comme les densités de certaines des phases MAX sont inférieures à 4-5 g/cm³, leurs valeurs de rigidité spécifiques peuvent être élevées. Par exemple, la rigidité spécifique de Ti₃SiC₂ est comparable à Si₃N₄ et environ trois fois celle du titane.

Malgré les similitudes de plusieurs propriétés physiques entre les phases MX et les phases MAX, les différences entre leurs propriétés mécaniques sont frappantes. Les phases MX ne sont pas usinables, intolérantes à l'endommagement, et sont sensibles aux chocs thermiques. Au contraire, les phases MAX sont extrêmement tolérantes à l'endommagement, résistantes aux chocs thermiques et facilement usinables à température ambiante (Figure I.6).

Cette dernière caractéristique particulière les rend très attractive pour de nombreux domaines d'applications [17,18].

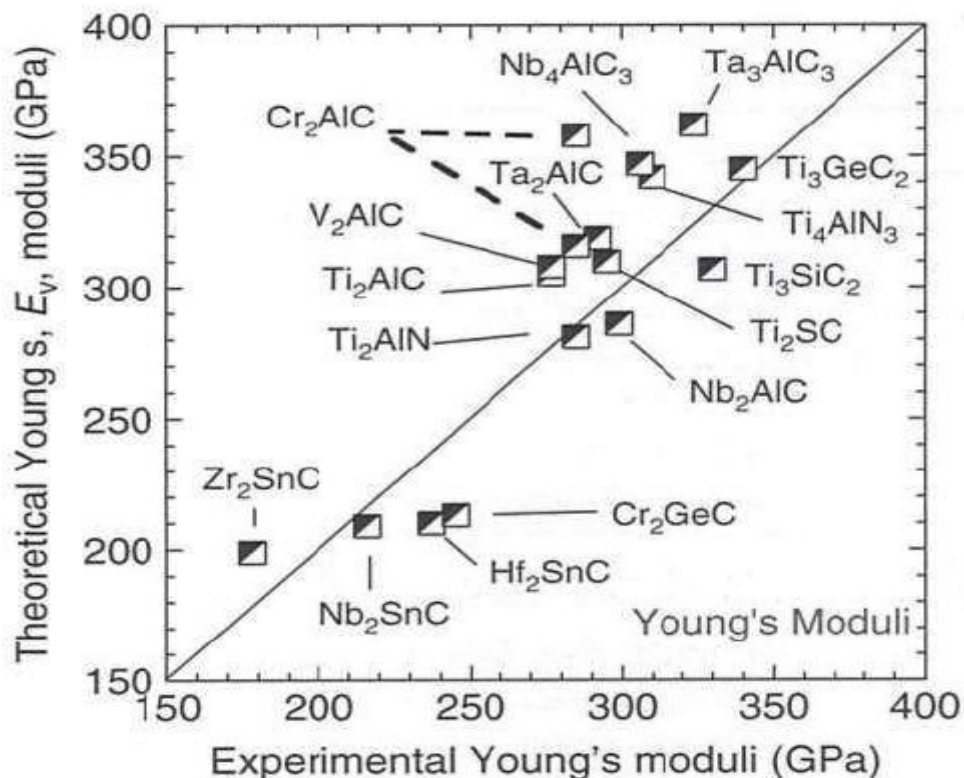


Figure I.5 : Les valeurs théoriques et expérimentales de module de Young de phases MAX [17,18].

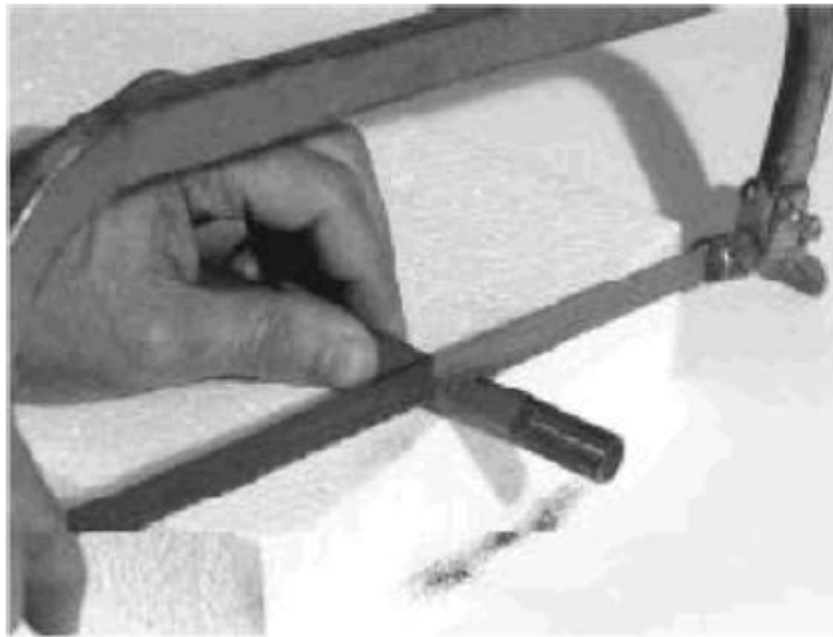


Figure I.6 : Illustration de l'usinabilité de la phase MAX Ti_3SiC_2 avec des outils conventionnels [5].

I .6.Caractéristiques microstructurales des phases MAX :

Une bonne connaissance des caractéristiques microstructurales des phases MAX est essentielle dans l'étude de leurs propriétés.

Les phases MAX synthétisées par métallurgie des poudres sont des échantillons massifs polycristallins avec des grains orientés aléatoirement. Il est généralement observé que, durant la synthèse par CIC, les grains de phases MAX croissent en forme de lattes. Grâce à la forte anisotropie de la maille cristalline, les surfaces de ces dernières sont parallèles aux plans de base (Figure I.7). C'est la raison pour laquelle les projections des grains sur les surfaces observées présentent majoritairement une forme rectangulaire avec un fort rapport de forme. Concernant leur taille, la littérature fait état d'une grande gamme de valeurs allant de quelques μm à quelques centaines de μm , en fonction des conditions de synthèse utilisées [17,18].

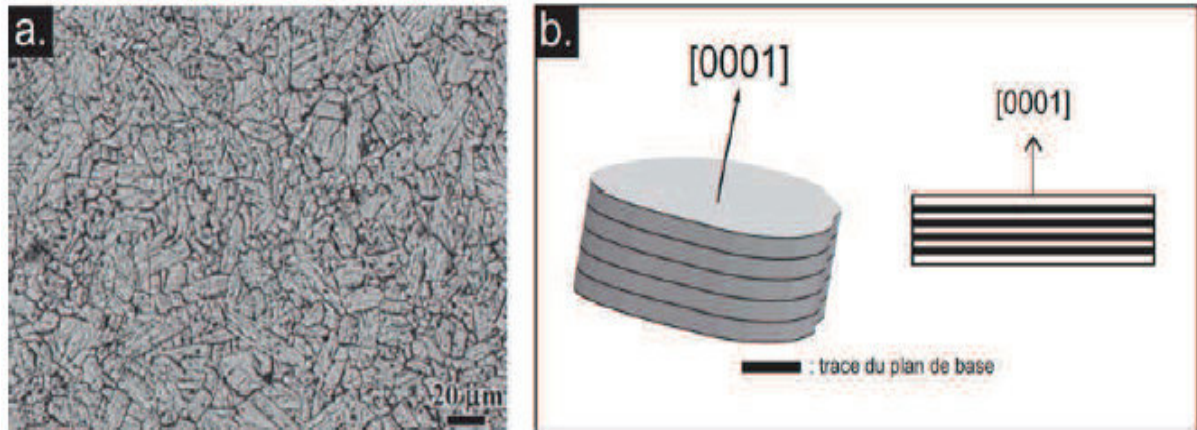


Figure I.7 : Forme des grains dans les phases MAX : (a) micrographie de la surface du Ti₂AlN réalisée avec un microscope électronique à balayage, (b) vue schématique de la forme en latte d'un grain.

I.7. Conclusion sur leurs propriétés générales :

La particularité des phases MAX réside dans leurs propriétés exceptionnelles qui résultent de leur structure nanolamellaire et peuvent être résumées comme la combinaison des propriétés des métaux et des céramiques. Les phases MAX sont généralement rigides, légères et plastiques à haute température. Elles sont de bons conducteurs électriques et thermiques et sont résistantes à la corrosion et à l'usure. Les phases MAX possèdent aussi des propriétés mécaniques uniques : tolérantes à l'endommagement, résistantes aux chocs thermiques et usinables.

Propriétés métalliques	Propriétés céramiques
Excellents conducteurs électriques et Thermiques.	Résistance à l'oxydation.
Très résistants aux chocs thermiques.	Bonne résistance aux acides et aux bases.
Tolérants à l'endommagement.	Bonne résistance à la fatigue.
Facilement usinables.	Réfractaires à haute température (>1300°C).
Faible dureté.	Conservation de l'essentiel des propriétés mécaniques à haute température.
Ténacité élevée.	Grande rigidité et faible densité.

Tableau I.1: Résumé des principales propriétés des phases MAX [11,18].

Chapitre II :

Métallurgie des poudres

II.1.Introduction :

La métallurgie des poudres (MDP) est un ensemble de procédés technologiques permettant la réalisation de composant de formes prédéterminées à partir de poudres dont la granulométrie et la constitution sont maîtrisées [19].

Les différentes étapes de ce procédé sont : le mélange de poudres, la mise en forme et le frittage.

II.2. Mélange de poudres :

Afin d'assurer une répartition homogène des poudres du renfort et de la matrice, une opération de mélangeage semble être nécessaire. Pour cela, deux options sont utilisées: le mélange conventionnel des poudres ou la mécano-synthèse.

II.2.1. Mélange conventionnel :

Les poudres métalliques et de renfort sont mélangées dans un cylindre rotatif (type broyeur à sec autogène) ou équipé d'un agitateur mécanique (type malaxeur) pendant un certain temps. Pendant cette phase, le temps de brassage, la forme du brasseur et l'atmosphère sont des éléments à étudier, car ils conditionnent la qualité de la répartition des particules. Les particules du renfort sont généralement plus petites que celles du métal, ce qui favorise l'élimination des porosités aux interfaces métal-particule.

Les particules de petites dimensions ont tendance à s'agglomérer, pour éviter que cela se produise, l'utilisation d'un liant ou de l'eau avec de faibles quantités d'additifs devient nécessaire.

II.2.2. Technique de l'alliage mécanique (mécano-synthèse) :

Cette technique particulière de la métallurgie des poudres est de nos jours l'une des méthodes les plus employées.

Le mélange des particules de céramique et des poudres métalliques est effectué dans un broyeur à bille à haute énergie. Les billes sont en alumine ou en acier inoxydable afin de limiter les interactions chimiques ou les oxydations imprévues. Au cours du broyage, les poudres métalliques se déforment plastiquement par la force de l'impact bille-poudre-bille et deviennent sous forme de lamelles, tandis que les particules en céramiques se fragmentent. Les particules réduites en fragment tendent à s'introduire et s'emprisonner entre les lamelles des poudres métalliques. Par déformation plastiques successives, les lamelles se raffinent, l'espacement interlamellaire diminue et les fragments en céramiques se disposent uniformément dans la matrice métallique. Pour éviter la contamination des poudres métalliques et des particules en céramique, l'opération de broyage est effectuée à sec (sans liant) [20], et sous gaz inerte tel que l'argon ou l'hélium.

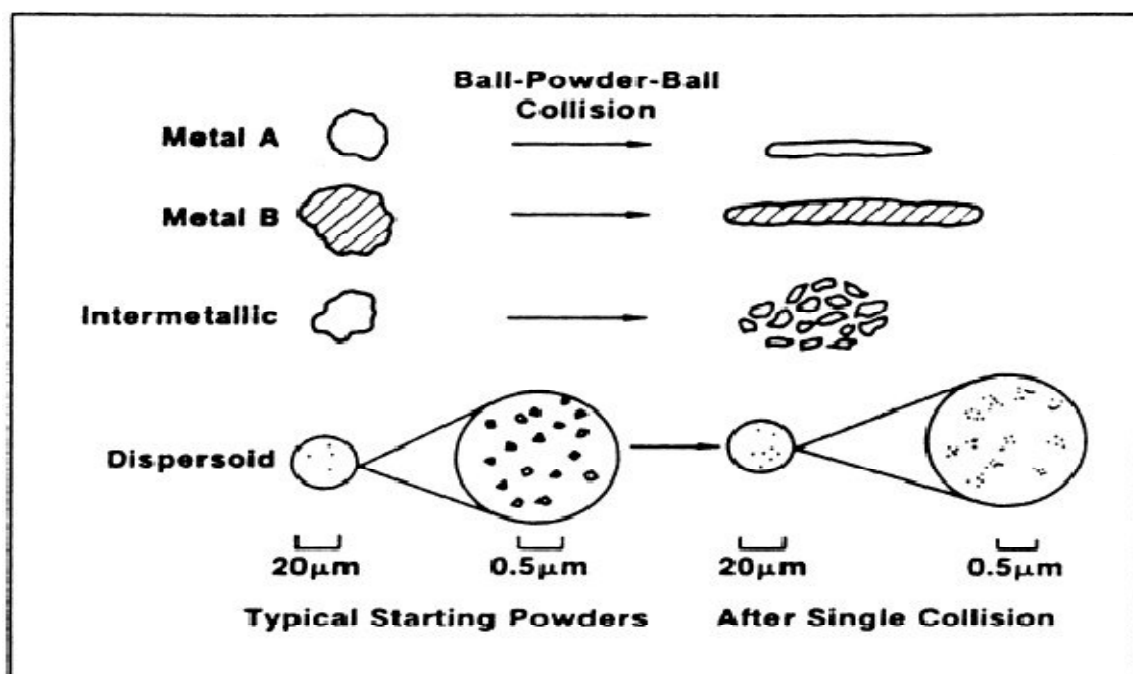


Figure II.1:Caractéristiques de déformation des poudres de départ utilisées dans la technique de l'alliage mécanique [20].

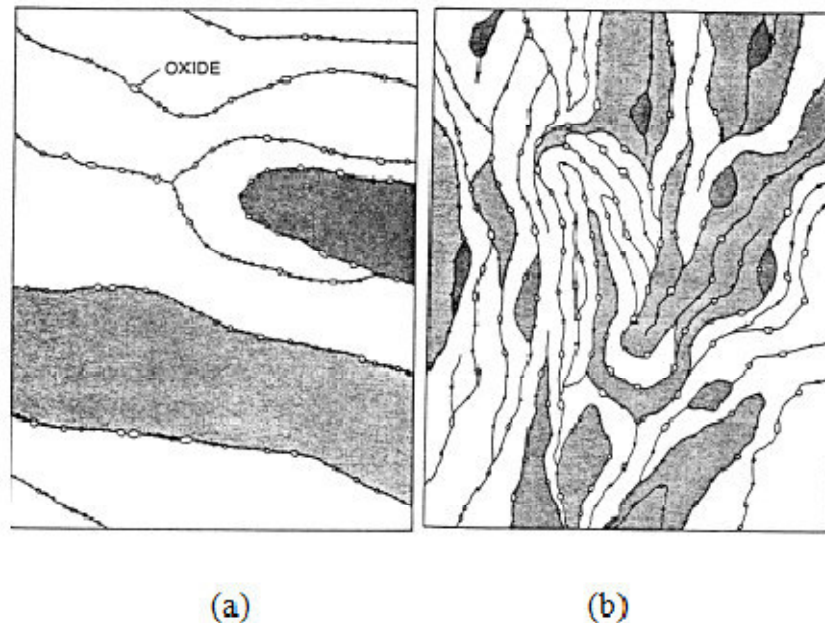


Figure II.2 : Schéma de l'évolution de la microstructure de la combinaison des poudres ductile-fragile durant le broyage à haute énergie [20].

II.3. Mise en forme :

Le principal procédé de mise en forme à partir des poudres est le compactage. La technique consiste essentiellement à compacter, sous pression, une masse de poudre contenant habituellement une petite quantité d'eau ou de liant afin de lui donner une forme précise. La compaction maximale et la quantité minimale d'espaces vides sont obtenues à l'aide d'un mélange approprié de grains fins et de grains plus grossiers. Pour cela la compaction uniaxiale, la compaction isostatique et la compression à chaud sont les trois procédés les plus utilisés.

II.3.1. Compactage uniaxiale :

Cette technique consiste à réaliser sur une presse et dans un outillage (pastilleuse) comportant une matrice et des poinçons, à partir du mélange de poudres, un compact de forme donnée.

Les principales étapes de cette technique peuvent être décrites comme c'est schématisé dans la figure II.3. Il s'agit de trois phases : remplissage de la matrice, compression et éjection.

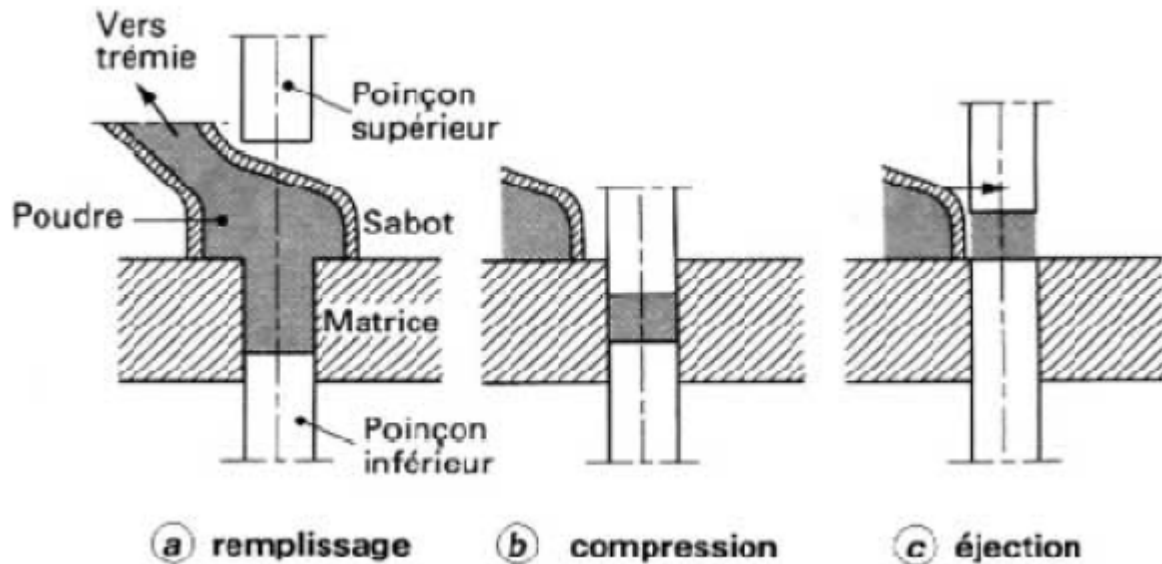


Figure II.3 : Principales étapes de la compaction uniaxiale.

II.3.1. 1.Phase de remplissage :

La quantité contrôlée de la poudre s'écoule par gravitation et remplit la matrice.

II.3.1. 2.Phase de compression :

Dans cette phase, le poinçon supérieur ferme la matrice puis les deux poinçons convergent l'un vers l'autre sous une pression de 400 à 700 MPa dans le cas des pièces mécaniques.

II.3.1. 3.Phase d'éjection :

Quand la poudre est comprimée, le poinçon supérieur remonte avec le coulisseau de la presse et le compact est éjecté par la remontée du poinçon inférieur.

II.3.2. Compactage isostatique à froid :

Dans le cas de cette technique, la poudre est placée dans une enveloppe en caoutchouc, dont la forme est affine de la forme désirée, et est soumise à une pression isostatique d'un fluide. Cette méthode permet d'obtenir des pièces de formes plus complexes que celles par le compactage uniaxial.

II.3.3. Compactage isostatique à chaud :

Ce procédé combine l'action de sollicitations mécanique et thermique. Le principe consiste à placer de la poudre dans un container sur lequel est appliquée une pression isotrope et une température proche de la température de fusion du matériau comme l'illustre la figure II.4. La conjugaison de la sollicitation mécanique et de l'apport thermique permet d'effectuer une soudure des grains sous pression [21].

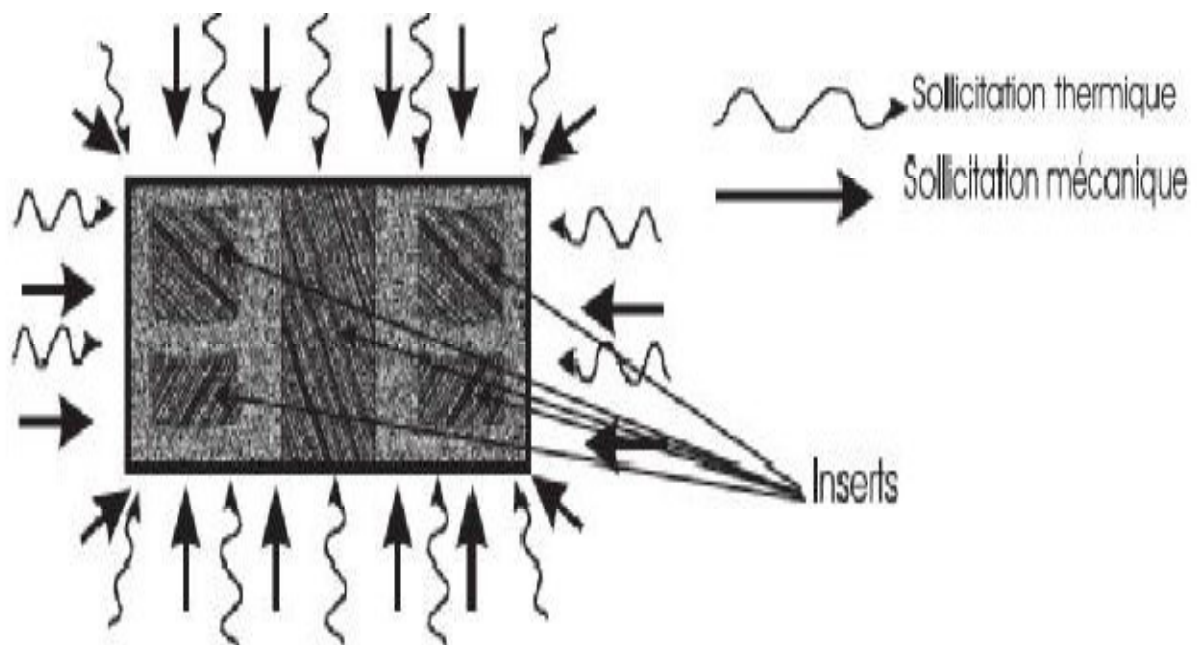


Figure II.4. Compactage isostatique à chaud [21].

II.4. Le frittage :

II.4.1. Définition et généralités sur le frittage :

Le frittage est un processus de traitement thermique au cours duquel un agglomérat de poudre est consolidé, sans fusion de l'ensemble. Ceci est réalisé par la création de liaisons solides entre les particules, grâce au transport atomique des constituants mis en jeu (formation de ponts, (figure II.5).

Ce phénomène peut, dans certains cas, être accompagné d'une élimination de la porosité de l'ensemble, on a alors densification. Dans ce cas, le frittage est généralement décrit grâce à la porosité p ou encore la densité relative d_r (appelé aussi taux de densification) :

$$p = \frac{V_p}{V} ; d_r = \frac{V_{th}}{V} = 1 - p$$

Où V_p correspond au volume des pores, V est le volume total et V_{th} est le volume théorique du matériau à densité maximale (22).

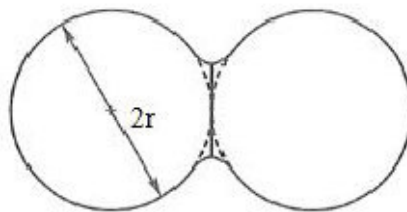


Figure II.5 : Représentation schématique de deux particules voisines au début du frittage.

Deux types de frittage sont généralement distingués selon les mécanismes de transport mis en jeu : le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide.

II.4.2. Le frittage en phase solide :

Au cours de ce phénomène, tous les constituants demeurent en phase solide, tout au long du traitement thermique. Le transport des constituants au sein du matériau est assuré par diffusion. Deux grandes catégories sont alors différenciées, selon que le transport de masse s'effectue à partir de la surface des grains (diffusion superficielle) ou des joints de grains (diffusion volumique) (23).

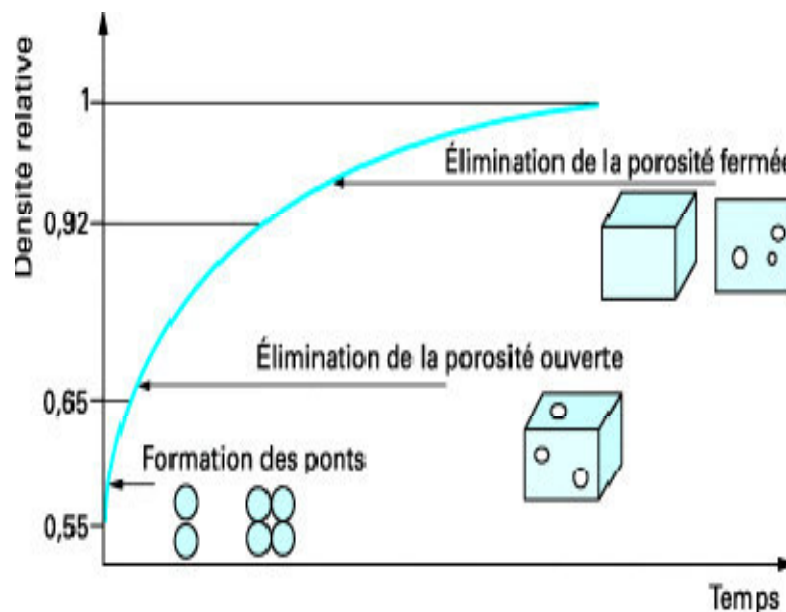


Figure II.6 : Evolution de la densité au cours du frittage.

Dans le premier cas, plusieurs chemins de diffusion sont observés (figure II.7) : Le flux de matière est réalisé à travers la phase gazeuse. On a alors sublimation de la matière au dessus des grains, diffusion vers la surface du pont (joint de grains), suivie de la condensation sur le pont. La cinétique de dépôt est généralement limitante, on parle alors de régime d'évaporation-condensation (chemin 1).

La diffusion de la matière est réalisée en phase solide. Le chemin de diffusion peut être concentré à la surface des grains (chemin 2) ou la diffusion peut se propager par l'intérieur des grains (chemin 3).

Si le transport des constituants est réalisé par des diffusions de ce type, le matériau est consolidé par la formation des ponts entre les grains.

Néanmoins, le joint de grains se développe sans modification de la distance entre les grains concernés. Il n'est alors observé aucun retrait et donc aucune densification.

Au contraire, les mécanismes de transport faisant intervenir une source de matière au niveau des joints de grains ou des défauts dans le volume (dislocation par exemple) impliquent la nécessité d'un retrait du matériau pour assurer la cohésion de l'ensemble (figure II.7). On a alors à la fois consolidation de la pièce (par création des joints de grains) et densification. C'est le cas rencontré pour deux chemins de diffusion correspondant au transport à travers le volume des grains (chemin 4) ou directement par les joints de grains (chemin 5).

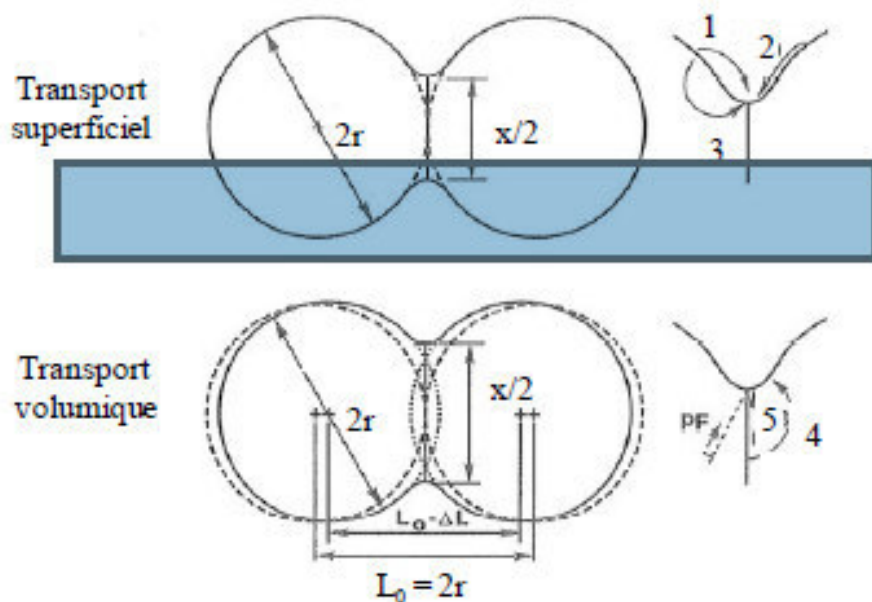


Figure II.7: Mécanismes de transport de matière (23).

Bien souvent, le frittage d'un matériau fait intervenir plusieurs mécanismes de diffusion en parallèle. Il conviendra alors de favoriser les chemins de diffusion appropriés suivant la microstructure et les propriétés du matériau désirées. Ceci peut être réalisé par l'introduction d'ajouts de frittage venant exalter certains chemins de diffusion ou encore grâce aux paramètres opératoires (taille des particules, température de frittage, ...).

II.4.3. Le frittage en phase liquide :

Dans ce procédé de frittage l'un des constituants (minoritaire) du mélange de poudres passe en phase liquide. Comme dans le frittage en phase solide la réduction de l'énergie interfaciale est la force motrice. La propriété de mouillage de la phase solide par la phase liquide est importante pour réaliser le frittage. La densification durant le frittage en phase liquide se déroule en 3 étapes : réarrangement, dissolution- reprécipitation et grossissement de grains comme on peut l'observer sur la (figure 1.8.a) Pendant le chauffage pour atteindre la température de fusion d'un des composants, une densification en phase solide peut se produire. Elle peut mettre être conséquente pour certains systèmes. Une fois que la phase de plus bas point de fusion devient liquide, l'étape de réarrangement de grains est activée. Ensuite il y a un ajustement de forme des grains qui conduit à une élimination de pores importante. Finalement pendant la dernière étape une croissance microstructurale est observée, au cours de laquelle la taille moyenne des grains et des pores augmente continuellement.

Le frittage réalisé grâce à l'action d'un liquide est appelé frittage en phase liquide (24). Celui-ci peut apparaître par fusion non congruente d'un produit pur ou grâce à l'introduction d'un ajout. Ce dernier peut consister en un composé à bas point de fusion ou bien en un constituant susceptible de réagir avec le composé à fritter (par exemple : formation d'un eutectique).

Dès sa formation, si la mouillabilité des particules par le liquide est suffisante, celui-ci se répartit uniformément dans le matériau et permet le réarrangement des particules, par capillarité (25). La compacité de l'ensemble est ainsi augmentée. Cette étape sera d'autant plus rapide que la viscosité de la phase secondaire est faible et que sa mouillabilité est importante.

Suite à ce phénomène, un mécanisme de transport par dissolution-précipitation peut avoir lieu : une partie du solide se dissout dans la phase liquide et précipite préférentiellement au niveau des interfaces solide-liquide-gaz (figure II.8.b, point A). On a alors modification de la forme des grains dans le sens de leur rapprochement et donc d'une densification.

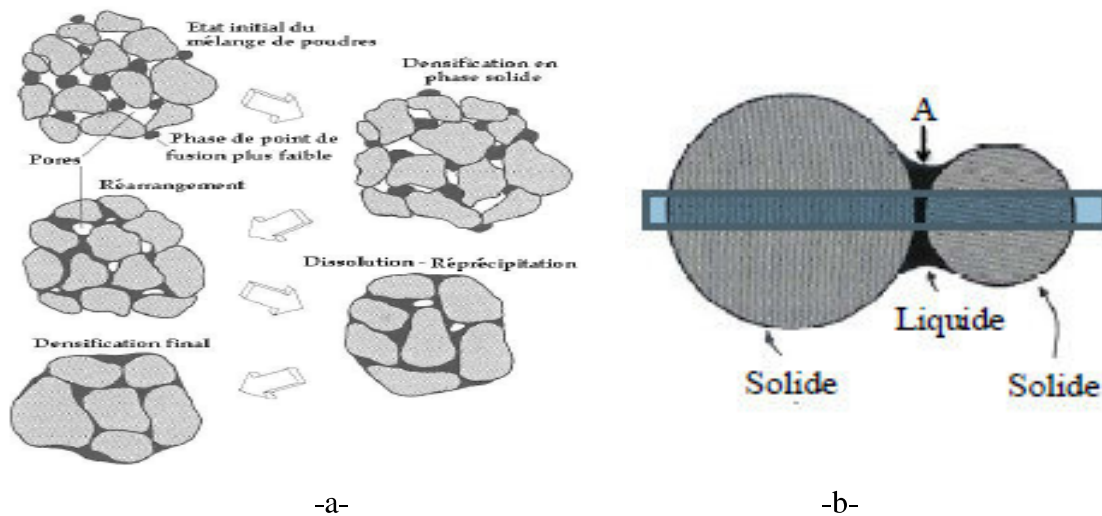


Figure II.8.(a): Étapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres
 (b): Représentation schématique d'un ménisque liquide formé entre deux grains [25].

Le frittage (en phase liquide ou en phase solide) peut être réalisé grâce à divers appareillages, les techniques les plus couramment rencontrées sont présentées dans la suite.

II.4.4. Techniques de frittage :

Le frittage traditionnel est généralement réalisé par chauffage résistif ou inductif et sans application de contraintes mécaniques. On parle alors de frittage naturel ou frittage libre. Malheureusement, la densification de certains matériaux par ce procédé est difficile, en raison des faibles cinétiques de diffusion, ou encore de la prédominance de mécanismes de grossissement de grains. Il est ainsi apparu de nombreux procédés dans le but d'accélérer ces cinétiques, de limiter la croissance granulaire et de permettre le frittage de céramiques réfractaires.

La plupart de ces procédés implique l'application de contraintes mécaniques au cours du traitement thermique. Parmi ces procédés, nous citerons plus particulièrement :

- Le pressage à chaud (Hot Pressing, HP) où le matériau à fritter est placé dans une enceinte où il est pressé de manière uniaxiale au cours du frittage.
- La compaction isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing, HIP) et le frittage sous pression de gaz (Gas Pressure Sintering, GPS). Lors de ces procédés, la contrainte mécanique est appliquée de manière isotrope par l'intermédiaire d'un gaz. Dans le procédé HIP, l'échantillon est encapsulé préalablement au traitement et la contrainte

est transmise par l'intermédiaire de cette enveloppe tandis que le procédé GPS implique l'application directe de la contrainte par le gaz environnant.

- Le frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS) est la technique qui connaît le plus grand essor actuellement. Ce procédé se distingue du pressage à chaud par la source de chaleur utilisée (figure II.9). Le chauffage est réalisé par l'application d'un courant électrique (continu, pul ou alternatif) à travers l'enceinte de pressage et parfois à travers l'échantillon. De très importantes vitesses de montée en température (jusqu'à 1000 °C/min et plus) sont ainsi atteintes par effet Joule. L'application d'un champ électrique est par ailleurs supposé accélérer les vitesses de transfert de matière par des mécanismes d'électro-migration (26).

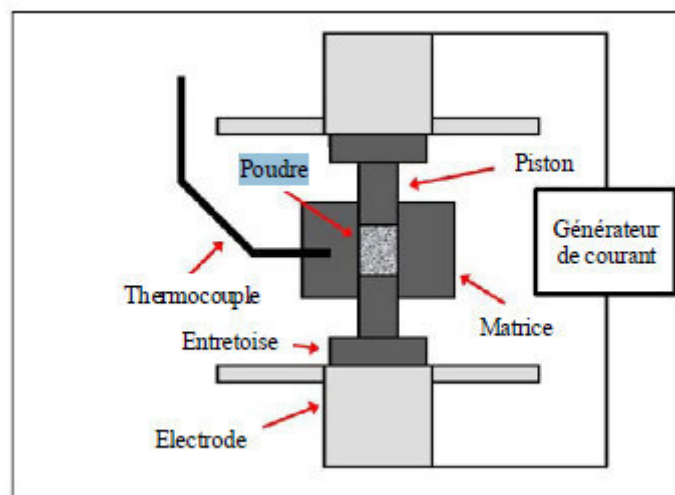
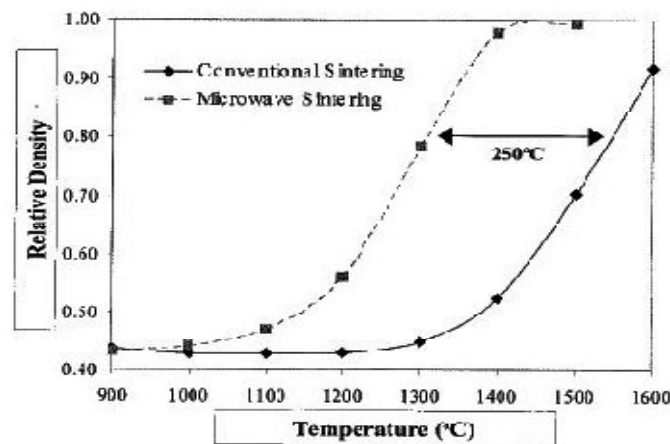


Figure II.9: Schéma d'une enceinte de frittage SPS (26).

- le frittage par chauffage micro-ondes : L'échantillon y est chauffé par application d'un champ électromagnétique de fréquence comprise entre 1 et environ 300 GHz (27). Les vitesses de montée en températures atteignables par ce procédé sont de l'ordre de plusieurs centaines de degré par minute (28). A l'instar du procédé SPS, les cinétiques de densification lors du frittage par chauffage micro-ondes se sont souvent révélées supérieures comparées à un frittage conventionnel. Ce « effet micro-ondes » a notamment été observé lors du frittage alumine (figure II.10) (29). Grâce au chauffage micro-ondes, la température de début de frittage est réduite de 200 à 300 °C et la densité maximale est elle aussi obtenue à des températures inférieures de l'ordre de 250 °C.



II.10. Densité d'échantillons d'alumine obtenus par frittage micro-ondes et conventionnel (29).

II.4.5. Les paramètres influençant sur le frittage :

_ **La température:** Le frittage est un procédé de diffusion de la matière des grains de la poudre, soit en surface du grain, soit à cœur, soit par évaporation des petits grains pour aller sur les plus gros. Augmenter la température favorisera la densification en permettant les diffusions à cœur et donc le rapprochement des centres des grains.

_ **La densité du compact initial:** Plus cette densité est grande, plus le volume de pores à éliminer sera faible.

_ **L'uniformité de la microstructure du compact initial:** Il est important qu'il n'y ait pas d'agglomérats, car ceux-ci deviennent des zones poreuses au milieu de zones frittées après chauffage. Ils peuvent également entraîner la création de fissures lors du pressage à froid effectué pour obtenir le compact initial : les propriétés élastiques de ces agglomérats sont en effet différentes de celles de la matrice qui les entoure, ce qui peut entraîner l'apparition de contraintes internes dans le compact après enlèvement de la charge de pressage à froid.

_ **L'atmosphère:** Certaines atmosphères peuvent favoriser le grossissement des particules de la poudre par rapport au frittage en modifiant la pression partielle à la surface des particules de la poudre. Un exemple de ce phénomène est le comportement du Fe_2O_3 qui se

fritte très bien dans l'air mais pas sous une atmosphère contenant de l'acide chlorhydrique. De plus le gaz sous lequel on travaille doit être soluble dans le solide afin de ne pas rester piégé dans les pores et empêcher leur disparition.

_ **Les impuretés:** Ajoutées délibérément (même en très faibles concentrations), elles facilitent le frittage en permettant de le réaliser en phase liquide. Elles empêchent le phénomène de grossissement de particules en diminuant la diffusion de surface et l'évaporation (par exemple, l'ajout de bore est obligatoire pour densifier le SiC). Elles diminuent ou suppriment le grossissement de grains dans la structure finale et la mobilité des joints de grains.

_ **La distribution de taille:** Une distribution homogène évitera un grossissement anormal de certains grains de la structure pouvant aboutir à une microstructure intermédiaire avec de gros grains dans une matrice de grains fins.

_ **La taille des particules :** La force pilotant la densification de la structure est la diminution de l'énergie de surface, donc plus les particules seront petites, plus la surface disponible sera grande, plus cette force sera importante. Cependant, la taille des particules est limitée car en dessous d'une certaine valeur les particules ont tendance à s'agglomérer sous l'action notamment de forces électrostatiques, et les agglomérats sont à proscrire comme on l'a vu plus haut (30).

II.4.6.Équipements et atmosphères utilisés :

Les fours de frittage sont des systèmes relativement complexes. Ils fournissent la chaleur nécessaire pour permettre la densification des pièces, mais leurs éléments constitutifs vont aussi jouer un rôle important.

Ainsi, de nombreux paramètres internes, tels que l'atmosphère, la pression, le matériau support, le type et la nature de l'enceinte, ou encore les éléments chauffants sont primordiaux pour une étape de densification optimale.

Avant de détailler l'influence de quelques-uns de ces facteurs, intéressons-nous brièvement aux différents types de four rencontrés industriellement.

II.4.6.1.Fours discontinus et continus :

Le frittage peut être effectué en discontinu (par batch), ou en continu.

Dans le premier cas, le four présente une enceinte fermée dans laquelle sont appliqués un cycle de température prédéterminé et une atmosphère contrôlée. Ces fours, adaptés aux séries plus faibles, présentent aussi l'avantage d'être plus polyvalents même si, au niveau productivité, ils sont moins performants que les fours de frittage en continu.

Dans le cas des fours en continu, les pièces se déplacent sur un tapis roulant et traversent des zones à températures et sous diverses atmosphères. Le profil de température est alors défini par la longueur du four et la vitesse à laquelle la charge se déplace.

Remarque :

Les installations pour le frittage en continu nécessitent, en général, plus d'espace au sol. Le choix du four va être dicté par différents critères tels que la température, la durée du cycle, l'atmosphère, le nombre de pièces (capacité du four).

II.4.6.1.1.Fours continus :

Les fours à poussoirs, les fours à tapis ou encore les fours à longerons mobiles (appelés aussi « fours à poutres oscillantes ») sont les systèmes continus les plus couramment rencontrés et reposent sur le même principe. Ils se décomposent en trois zones :

- préchauffe (où le liant résiduel est aussi dégradé).
- frittage.
- refroidissement.

La principale différence entre ces trois fours se situe au niveau du transport des pièces le long de ces zones.

_ Pour les fours à poussoirs (figure II.11.) les pièces sont placées sur des plateaux (typiquement en céramique ou en molybdène) et sont poussées par un vérin (pneumatique ou hydraulique).

_ Dans les fours à tapis, les pièces sont déposées sur des plaques qui, elles-mêmes, reposent sur une courroie entraînée par des rouleaux mécaniques.

_ Enfin, dans les fours à longerons mobiles, les pièces déposées dans des bacs se déplacent par répétition de mouvements séquentiels (déplacement par pas).

Les bacs sont ainsi successivement soulevés par des systèmes supports appelés « longerons », déplacés sur une petite distance (correspondant en général à la longueur des bacs), puis redéposés sur une partie fixe (généralement en céramique). Les longerons mobiles descendent en dessous du niveau des parties fixes pour recommencer un nouveau cycle.

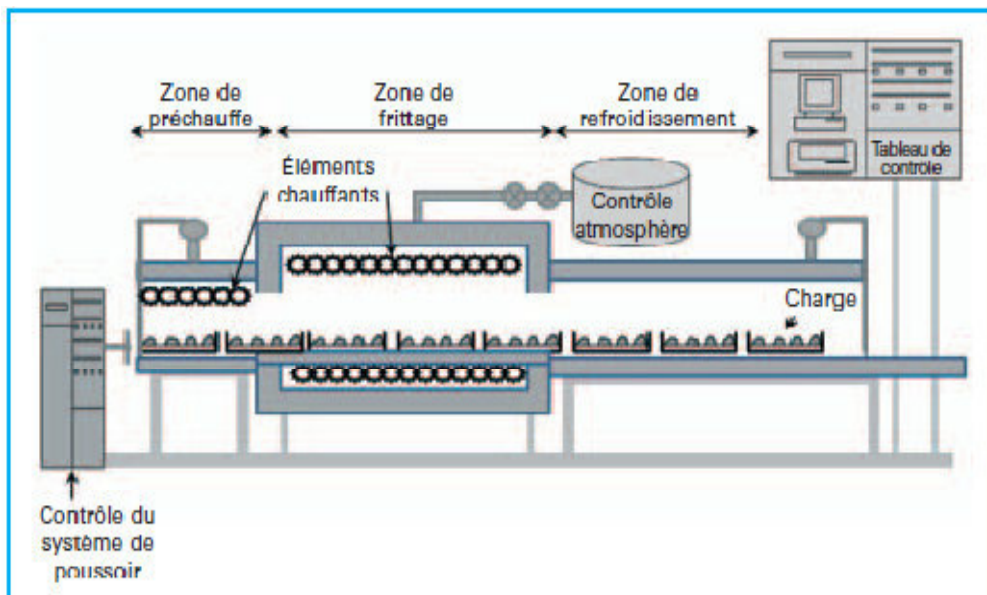


Figure II.11 : Schéma d'un four continu de type poussoir.

II.4.6.1.2. Fours discontinus :

On trouve 3 types de fours (figure II.12) :

- à moufle.
- à cloche.
- à chambre à axe horizontal (31).

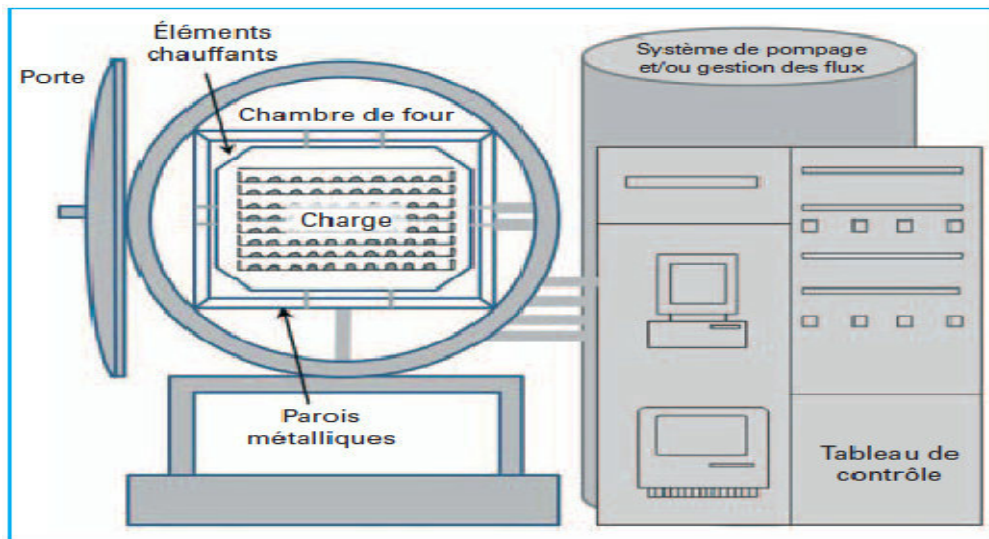


Figure II.12: Schéma d'un four discontinues («four batches») (31).

II.4.7.conclusion :

Le travail développé dans ce mémoire concerne plus particulièrement le frittage des poudres appliquées à l'élaboration de pastilles de composite de phase max et l'aluminium. Ce contexte limite les techniques de frittage pouvant être employées. Pour cela, Le frittage naturel apparaît alors comme la seule technique adaptée.

II.5.la poudre Ti_2AlC :

Ti_2AlC est un de composés ternaires max, il a attiré une grande attention récemment en raison de son combinaison unique des deux propriétés métal-céramique.

II.5.1.Propriétés de Ti_2AlC :

- faible densité (4,11 g / cm³).
- module de Young (277,6 GPa).
- bonne conductivité thermique et électrique.
- facilité d'usinage.
- bonne résistance à l'oxydation.

Ces propriétés pourraient rendre ce composé ternaire d'être un candidat approprié pour beaucoup applications à haute température structurale et fonctionnelle (32).

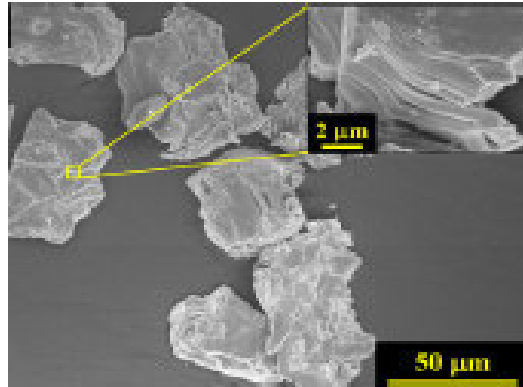


Figure II.13 : Image par microscope électronique a balayage de la poudre de Ti_2AlC .

II.6. la poudre de Ti_3SiC_2 :

Le carbure ternaire Ti_3SiC_2 fait partie de la famille des phases MAX. Il possède des propriétés intéressantes qui associent des caractéristiques plutôt métalliques comme une bonne conductivité thermique et électrique mais aussi céramiques comme son haut point de fusion, son module élastique élevé ou encore sa résistance à l'oxydation [Bar96a, Bar99b]. Il combine dans leur structure lamellaire deux types de liaisons : une majorité de liaisons métalliques fortes dans le plan des feuillets et des liaisons relativement faibles entre ces feuillets. La structure cristalline qui confère ses propriétés originales à Ti_3SiC_2 est hexagonale (33).

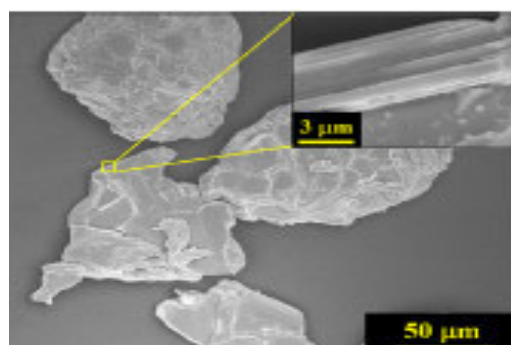


Figure II.14: Image par microscope électronique a balayage de la poudre de Ti_3SiC_2 .

II.7. Les poudres d'aluminium :

II.7.1. Historique :

Au début du 20^{ème} siècle, les poudres d'aluminium ont été employées et commercialisées pour fabriquer des flocons aux États-Unis et ceci en utilisant le processus d'emboutissage à sec de Bessemer (34). Actuellement, ces poudres atomisées représentent plus de 60 % du poids de toutes les poudres métalliques produites. Ce succès est dû à la grande productivité des techniques d'atomisation qui permet des économies d'échelle. L'atomisation est un passage obligatoire pour la fabrication des poudres pré-alliées. Les capacités mondiales en termes d'atomisation de poudres métalliques sont estimées à un million de tonnes par an (35).

II.7.2. Principes de Production des poudres d'aluminium :

L'atomisation est la principale méthode de fabrication de poudres d'aluminium, mais aussi d'autres poudres métalliques pures ou alliées (alliages de fer, titane, bronze, acier faiblement alliés, aciers inoxydables, acier à outils, superalliages...). Elle consiste à la fracturation de l'aluminium fondu en fines gouttelettes. La solidification de ces gouttelettes donne naissance aux particules de poudre. L'atomisation est effectuée sous vide ou par gaz soluble dans lequel l'aluminium liquide est sursaturé (34,36). La plupart des méthodes de fabrication de la poudre d'aluminium utilisent l'air comprimé comme milieu de pulvérisation. Les gaz inertes ne sont utilisés que pour des applications spécifiques qui exigent des formes particulières des particules (34).

II.7.3. Constitution des poudres d'aluminium :

Il existe trois sortes de poudre d'aluminium :

- Poudre alliée: c'est un alliage d'aluminium élaboré en fonderie, atomisé à l'état liquide.
- Premix: C'est le mélange des poudres d'aluminium principalement avec d'autres poudres métalliques (Cu, Mg,...) et avec des additifs de lubrification pour un compactage ultérieur.

- Poudre composite: C'est de la poudre alliée ou le premix mélangé avec des poudres non métalliques (carbure, nitrure,...).

II.7.4. Forme et taille des particules des poudres d'aluminium :

La forme et la taille des particules des poudres d'aluminium varient selon les gaz utilisés lors de l'atomisation. La pulvérisation de l'aluminium par jet d'air conventionnel donne une forme irrégulière aux particules (Figure II.15) (34).

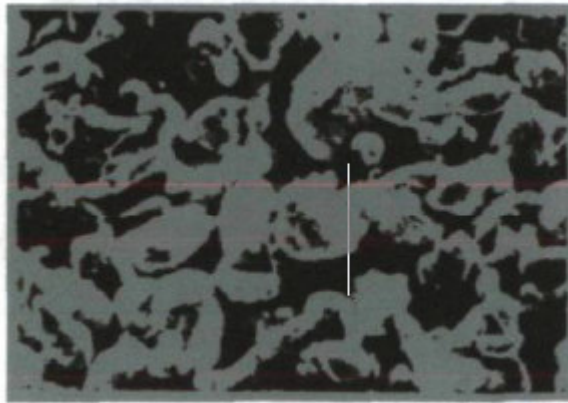


Figure II.15 : Forme irrégulière des particules (34).

II.7.5. Propriétés physiques des poudres d'aluminium :

Les propriétés physiques des poudres d'aluminium atomisées sont illustrées dans le (Tableau II.1).

Température de fusion	660 °C
Température d'ébullition	2430 °C
Densité apparente	0,8-1,3 g/cm ³ à 20 °C
Densité	2,8 g/cm ³ à 20 °C

Tableau II.1: Propriétés physiques des poudres d'aluminium (37).

Chapitre III :
Partie expérimentale, élaboration et
caractérisation

III.1.Introduction :

Le but de cette partie expérimentale est l'étude de l'élaboration d'un composite MAX/Al par un compactage uniaxial a froid suivi par un traitement thermique. Ce chapitre portera sur le protocole expérimental ainsi que sur les techniques d'élaboration, d'analyse et de caractérisation, entrepris sur les poudres utilisées et les matériaux synthétisés dans notre investigation. Des caractérisations physico-chimique et mécanique ont été effectuées dans le but d'identifier les types des phases obtenus après ce traitement.

Les techniques qui ont été employées sont : la microscopie électronique a balayage (**MEB**), la diffraction des rayons X (**DRX**) et l'essai de dureté Brinell.

III.2.Les poudres utilisées :

Dans cette partie on a utilisé trois différentes poudres, deux poudres de type MAX, et la troisième c'est la poudre d'aluminium.

III.2.1.Les poudres MAX :

On a utilisé deux poudres, le Ti_3SiC_2 et le Ti_2AlC avec une granulométrie ~ 38 et $34 \mu m$ respectivement ces poudres sont fabriquées par Sandvik Heating Technology, Sweden, (Hallstahammar, Sweden) et disponibles sous le nom MAXthal 211 pour le Ti_2AlC et MAXthal 312 pour le Ti_3SiC_2 . Figure III.1 et Figure III.2.



Figure III.1: Poudre de Ti_2AlC (MAXthal 211).



Figure III.2: Poudre de Ti₃SiC₂ (MAXthal 312).

III.2.2. La poudre d'Aluminium :

Température de fusion=659,7 C°, Température d'ébullition=2057 C°, Masse Molaire=26g/mol.



Figure III.3: Poudre d'aluminium.

III.3. L'élaboration des échantillons :

Cette technique est basée sur deux étapes :

- Le broyage des poudres.
- Le compactage des poudres broyées.
- Le traitement thermique des pastilles obtenues.

III.3.1.le broyage :

Dans cette étape l'étude menée a commencé par la pesée des poudres. Le broyage de mélange est réalisé manuellement au boîte de plastic fermée pendant 10 minutes afin d'homogénéiser la répartition des grains de ces poudres. On a varié le pourcentage de poudres afin d'obtenir plusieurs composites pour voir l'effet du pourcentage de la phase MAX sur les propriétés de ce dernier.

Les valeurs de la granulométrie, de la pureté des différentes poudres du mélange sont consignées au Tableau III.1.

Poudres	granulométrie	Pureté (%)
Ti ₃ SiC ₂	34 µm	
Ti ₂ AlC	38 µm	
Al	72 µm	99 %

Tableau III.1: Granulométrie et pureté des réactifs.

III.3.2.le compactage de poudres :

Avant de procéder aux différents traitements thermiques, les poudres sont mises en forme par compactage. Le compactage a été réalisé à froid et à sec d'une façon uniaxiale, la pression est alors appliquée dans une seule direction.

Nous avons utilisé une presse hydraulique uniaxiale de marque SPECAC de type MANUAL HYDRAULIC PRESS, capable de développer une force de compactage maximale d'une valeur de 25 Tonnes (Figure III.4).



Figure III.4: Presse hydraulique uniaxiale (SPECAC).

La poudre est introduite dans une matrice de 16 mm de diamètre et enfermée entre piston et contre piston. Le dispositif est placé entre les pannes de la presse. Sous l’action de la pression, les deux poinçons avancent l’un vers l’autre en comprimant la poudre.

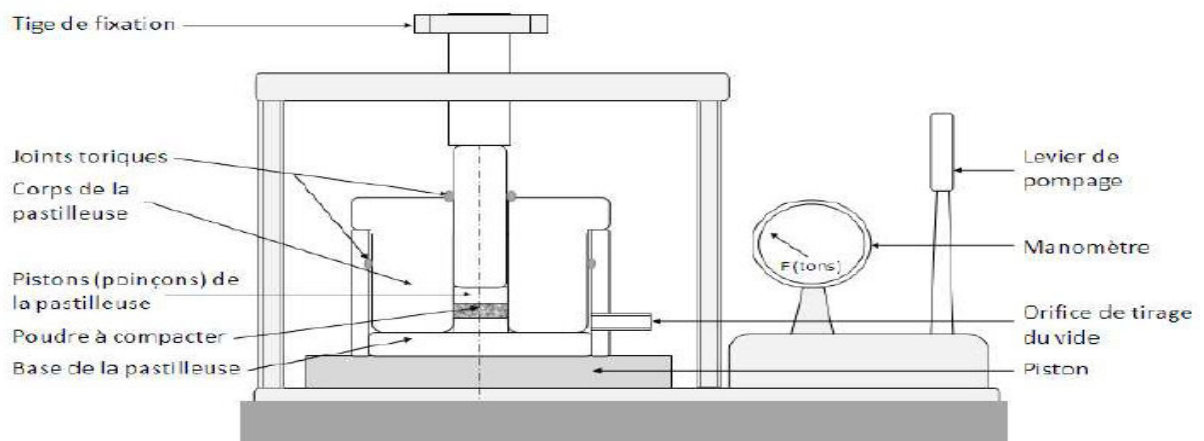


Figure III.5: Schéma du dispositif de compactage uniaxiale.

Cette presse est également utilisée pour la réalisation des pastilles. A cet effet, les mélanges de poudres par prises de 3 à 4.5 g sont compactés avec une force de compaction de 10 Tonne pendant 20 minutes. Les pastilles cylindriques obtenues ont 16 mm de diamètre et 4 à 5.5 mm d'épaisseur (Figure III.6).

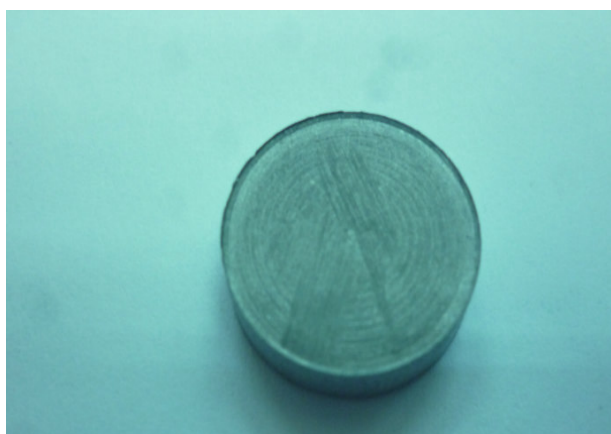


Figure III.6: Pastille cylindrique obtenue par compactage.

Les pastilles seront traitées thermiquement afin d'étudier l'effet de la température sur la densification et d'aboutir à la formation éventuelle de phases.

III.3.3.le traitement thermique de frittage :

Le traitement thermique de frittage a été réalisée sous atmosphère contrôlée (réductrice) à l'intérieur d'un four à cloche à hydrogène au sein de la société (ALDIN à Reghaia-Alger). L'avantage tiré de l'utilisation du gaz d'hydrogène H_2 c'est qu'il permet d'éviter ou réduire l'oxydation des échantillons.

III.3.3.1.Description de l'installation :

Le four est composé des éléments suivants :

- Une cloche étanche en acier réfractaire (Figure III.7),

- Un corps de chauffe (modules chauffants avec éléments chauffants intégrés composés de trois résistances),
- Un système de refroidissement par eau du joint de silicone d'étanchéité de la cloche,
- une base de chargement qui est fixée au sol munie de deux entrées étanches pour les thermocouples,
- une base isolée de dépôt pour la pose du four et le préchauffage de pièces sous azote,
- un panneau des gaz qui porte des vannes d'ouverture et les débit-mètres des gaz H₂ et N₂ et celle de l'eau ainsi que la torchère pour l'évacuation des gaz,
- une armoire de commande qui exécute le programme du cycle par un régulateur électrique qui suit les températures et durée de consignes du programme demandé (Figure III.8).



Figure III.7: Cloche du four en acier réfractaire.



Figure III.8:Armoire de commande du four.



Figure III.9: Four à hydrogène.



Figure III.10: Sole du four avec un system de refroidissement.

III.3.3.2. Caractéristiques du four :

Température Max: 1050 degrés.

Puissance: 45 KW.

Débit max du gaz: 50 l/min.

Débit min du gaz: 10 l/min.

Pression max du gaz: 5 bars

Pression min du gaz : 2 bars

Pression min de l'eau de refroidissement: 2 bars

Pression max de l'eau de refroidissement: 5bars

Température max a l'entrée: 40 degrés.

Température min a l'entrée: 20 degrés.

Il est recommandé pour ce type de four plusieurs réglages tels que la vitesse de chauffe, la pression du gaz, le nombre de paliers et la température pour chacun d'eux.

III.3.3.3. Déroulement de traitement :

Les pastilles obtenues par compactage à froid sont placées sur un porte échantillon en graphite Figure III.11.

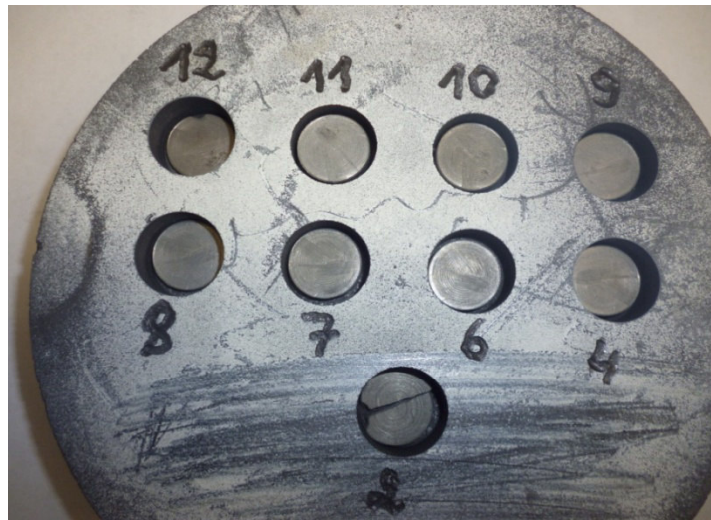


Figure III.11: Porte échantillons en graphite.

Une fois que le moule est déposé sur la sole du four et que la cloche de ce dernier est fermée (des anneaux de serrage permettent la fermeture de la cloche). Le four est descendu à l'aide d'un palan et les flexibles d'arrivée des gaz sont connectés à l'aide de raccords rapides. La phase de purge à l'azote est enclenchée tout de suite après le choix du programme de traitement à effectuer. Cette phase dure 30 minutes avec un débit d'azote de 45 l/min. Au bout de ce temps le cycle de traitement commence avec un test d'étanchéité, le tube de sortie de gaz est fermé et une surpression du gaz d'azote monte à 50 mbar et une temporisation de 30 minutes recommence. Le traitement thermique commence ensuite et le passage sous hydrogène est enclenchée au même moment la torchère qui permet de brûler ce gaz s'allume (une cellule photoélectrique coupe le four si la torchère ne s'allume pas).

A la fin du cycle de frittage, une purge à l'azote de 30 minutes est programmée avec toujours un débit de 45 l/min. Une sécurité programmée de 100°C ne permet pas l'ouverture du four au dessus de cette valeur. La température de traitement thermique étant de 985 °C.

III.4.Préparation métallographique:

III.4.1.Polissage des échantillons :

Après le traitement thermique, les échantillons vont subir des opérations de polissage au moyen d'une polisseuse mécanique (Figure III.12).au niveau de laboratoire SDM (Université de Blida 1) .Le but de cette opération est l'obtention d'un bon état de surface sur la face de l'échantillon à examiner au microscope électronique à balayage. Le polissage mécanique s'effectue en premier lieu à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie croissante (de 80 à 1200) sur une polisseuse rotative avec lubrification à l'eau permettant de limiter l'échauffement et d'éliminer les débris d'usure.



Figure III.12: Polisseuse.

Après le polissage, les échantillons enfin prêts pour les différentes caractérisations.

III.5. Techniques de caractérisation :

III.5.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

L'identification des phases a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant sur un diffractomètre de type PANALATICAL X'pert Pro (Figure III.13), l'opération a été effectuée au sein de le laboratoire de science des matériaux (USTHB, Alger).

La technique d'analyse par diffraction des rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La source des rayons X est constituée d'un tube scellé à anticathode en cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Le diffractomètre est piloté grâce à un microordinateur comprenant les logiciels de commande, d'enregistrement et de traitement des résultats. Pour nos analyses, l'intervalle de balayage de l'angle de diffusion 2θ choisi est de 20 à 70°.

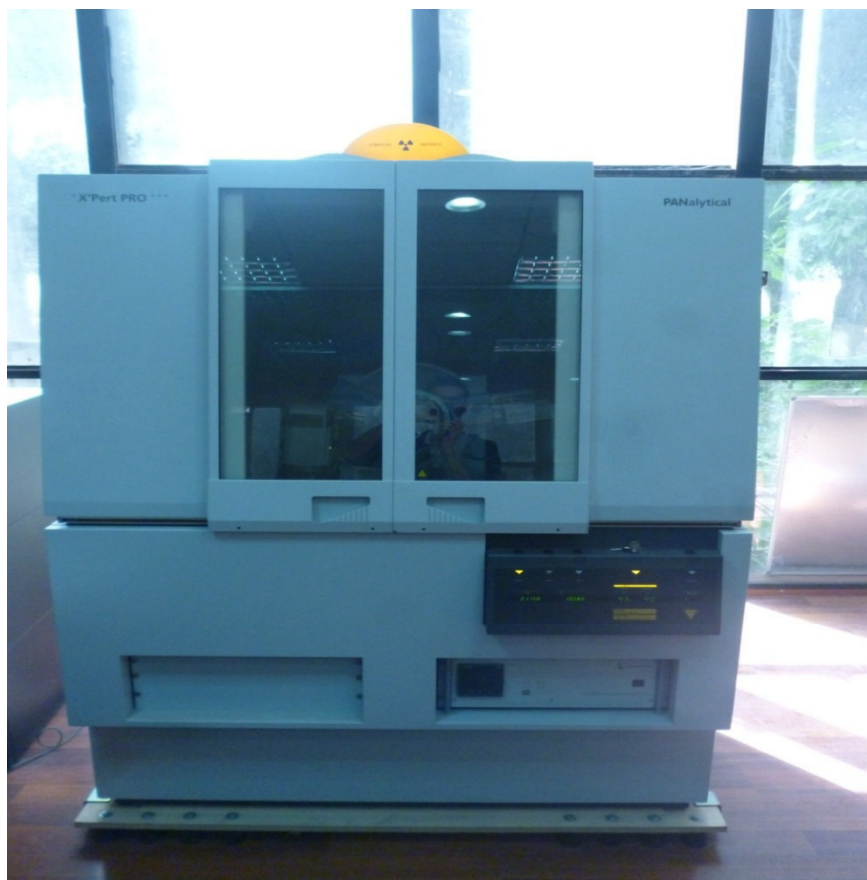


Figure III.13: Un diffractomètre de type PANALATICAL X'pert Pro.

III.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par dispersion d'énergie EDS :

Pour des analyses micrographiques des échantillons traités, un microscope électronique à balayage (MEB) de type (FEI) équipé d'un système de microanalyse par dispersion d'énergie (EDS) a été utilisé (Figure III.14). L'analyse a été effectuée au niveau du département de Physique (Université Blida 1).

Les images obtenues suite à la détection des électrons rétrodiffusés (backscattered électrons) permettent d'avoir des contrastes de couleur traduisant la répartition des éléments chimiques dans les phases. En effet, les éléments lourds renvoient davantage d'électrons rétrodiffusés du fait de leur nombre atomique élevé, ce qui produit des zones claires sur la micrographie, contrairement aux éléments légers qui produisent des zones sombres.

Le microscope est piloté au moyen de deux microordinateurs sur lesquels sont installés les logiciels de commande du microscope, d'acquisition et de traitement des résultats.

Le système EDS enregistre le rayonnement X produit lorsqu'un point, une ligne ou une surface de l'échantillon est bombardé par les électrons. La détection et le traitement des rayonnements diffusés permettent d'accéder aux teneurs des éléments dans la zone ciblée.



Figure III.14 : Microscope électronique à balayage (MEB) de type (FEI).

III.6.Dureté Brinell :

Les mesures de dureté sont effectuées à l'aide de duromètre Brinell sous une charge de 15.6 kg. Cet appareil équipé avec un système qui permet une mesure automatique de diamètre du pénétrateur (Figure III.15).



Figure III.15: duromètre de type Brinell.

La méthode consiste à appliquer sur la surface du matériau dont on veut mesurer la dureté, une bille en matériau dur d'un certain diamètre **D** (Figure III.16) avec une force **m** donnée mesurée en kilogramme-force pendant une durée **t**.

Après retrait, le système mesure automatiquement la taille de l'empreinte laissée, une calotte sphérique de diamètre **d**. La méthode sera répétée trois fois pour avoir une valeur moyenne de dureté. La dureté Brinell ou nombre de Brinell est notée **HB**.

La formule permettant d'obtenir une valeur sur l'échelle de Brinell est :

$$HB \cong 0,0649 \cdot \frac{F}{D \cdot (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

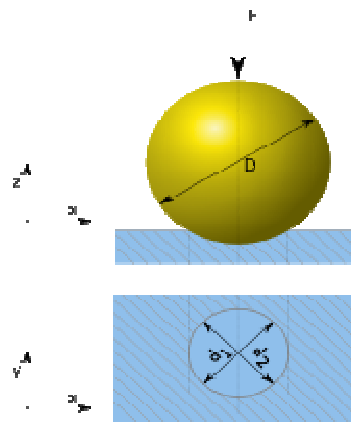


Figure III.16: diamètres (D et d) dans l'échelle de Brinell.

Chapitre IV :

résultats et discussion

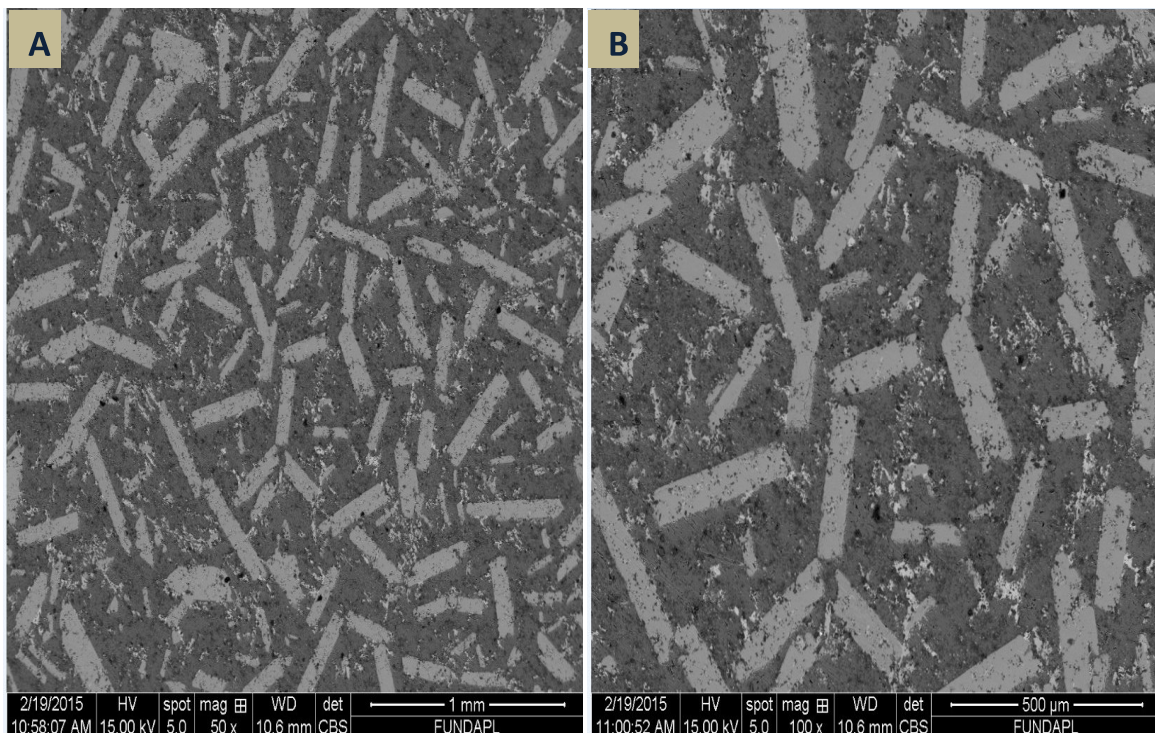
IV.1.Introduction:

Notre travail consiste à étudier deux différents composites de type MAX/Al, le ($\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Al}$) et le ($\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{Al}$).

Après avoir décrit les procédés utilisés. Ce présent chapitre regroupe les résultats portant sur l'élaboration et la caractérisation microstructurale de ces composites.

IV.2. Observations au microscope électronique (MEB) :

La figure IV.1 montre la micrographie réalisée sur la surface du composite ($30\%\text{Ti}_3\text{SiC}_2+70\%\text{Al}$) avec différents agrandissements.



**Figure IV.1: micrographie électronique à balayage du composite (30 % $\text{Ti}_3\text{SiC}_2+70$ % Al)
(A) : agrandissement X 50, (B) : agrandissement X 100.**

Dans la figure IV.2 on peut voir les différentes phases qui apparaissent dans la microstructure du composite (30% Ti_3SiC_2 +70%Al), on remarque que ce dernier est constitué de: Al, Ti_3SiC_2 , TiC, TiAl_3 (sous forme de lamelles) et avec quelque porosités.

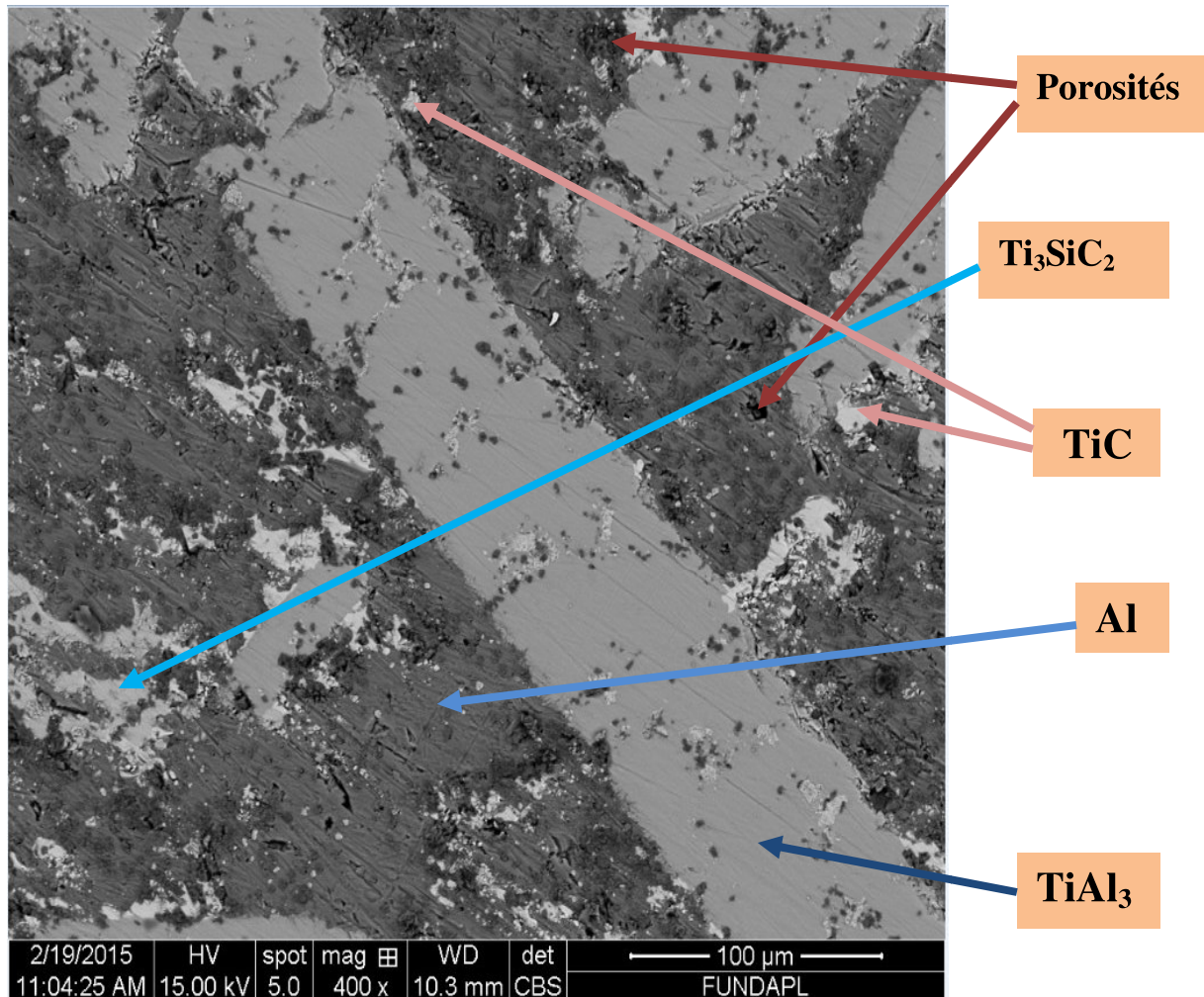


Figure IV.2: micrographie électronique à balayage du composite (30% Ti_3SiC_2 +70% Al),
Agrandissement X400.

La figures IV.3 et IV.4 montrent la micrographie du composite ($\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{Al}$) avec différents agrandissements avec les différents phases qui apparaissent dans la microstructure.

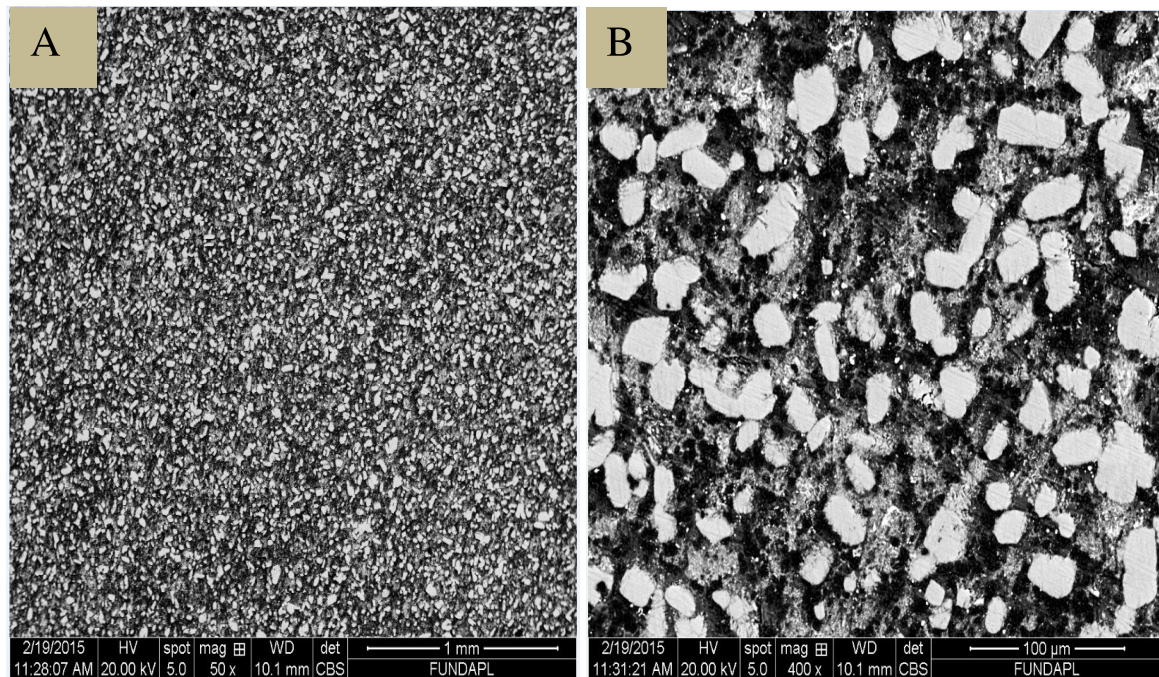


Figure IV.3: micrographie électronique à balayage du composite (30% Ti_2AlC +70% Al)
(A) : agrandissement X 50, (B) : agrandissement X 400.

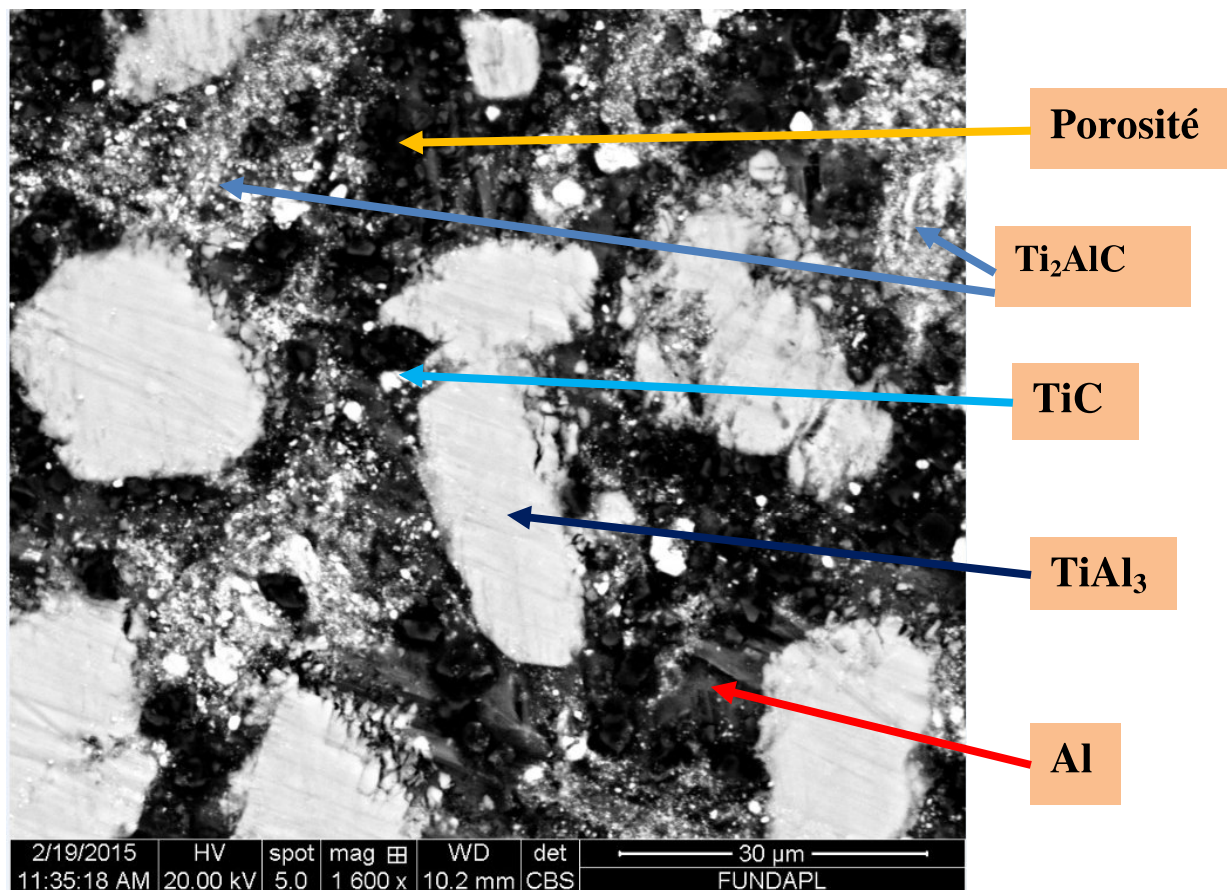
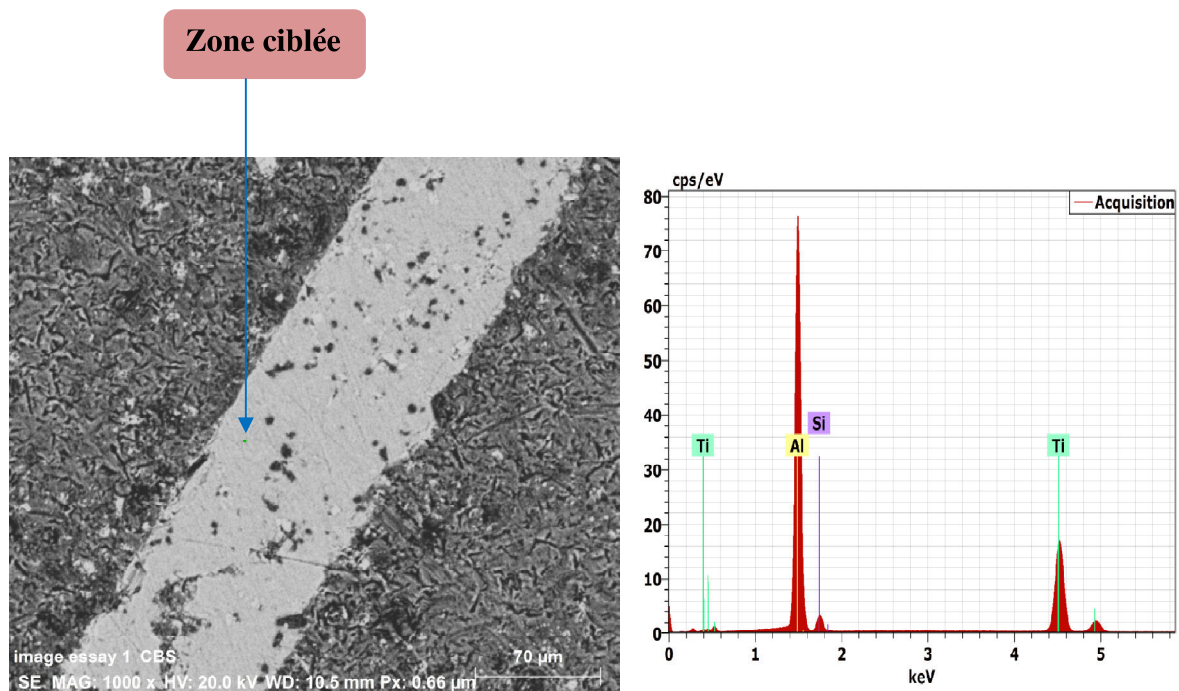


Figure IV.4: micrographie électronique à balayage du composite (30% Ti₂AlC +70% Al),
Agrandissement X 1600.

IV.3. Microanalyse par dispersion d'énergie EDS:

IV.3. 1. Pour le composite (15% Ti₃SiC₂+15% Al) :

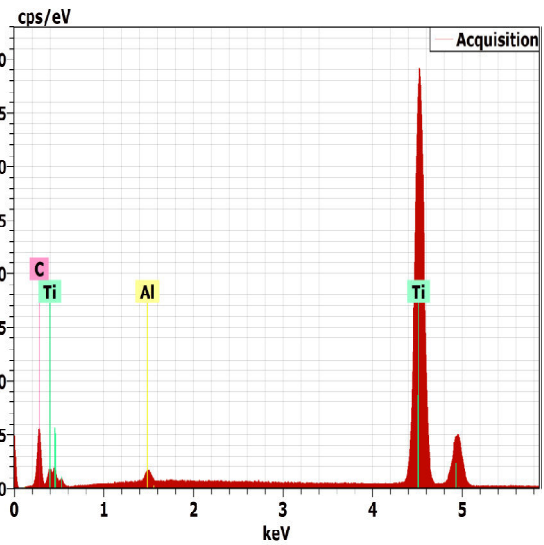
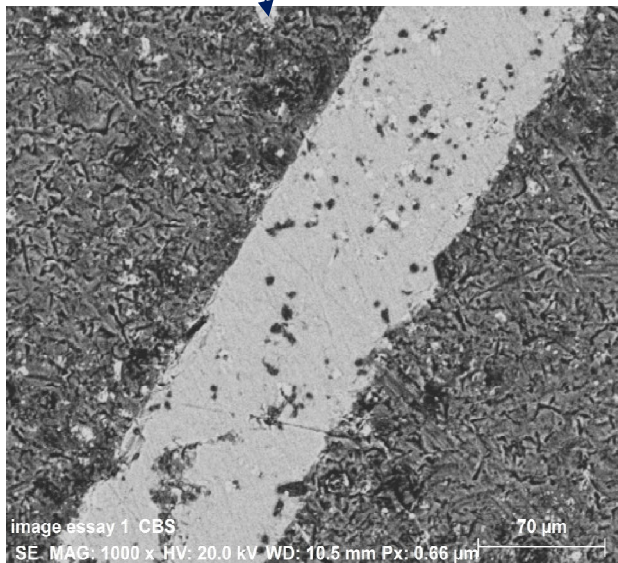
La figure IV.4 montre les teneurs des éléments dans les zones ciblées obtenus par analyse EDS d'un composite (15%Ti₃SiC₂+15% Al).



Spectrum: Acquisition

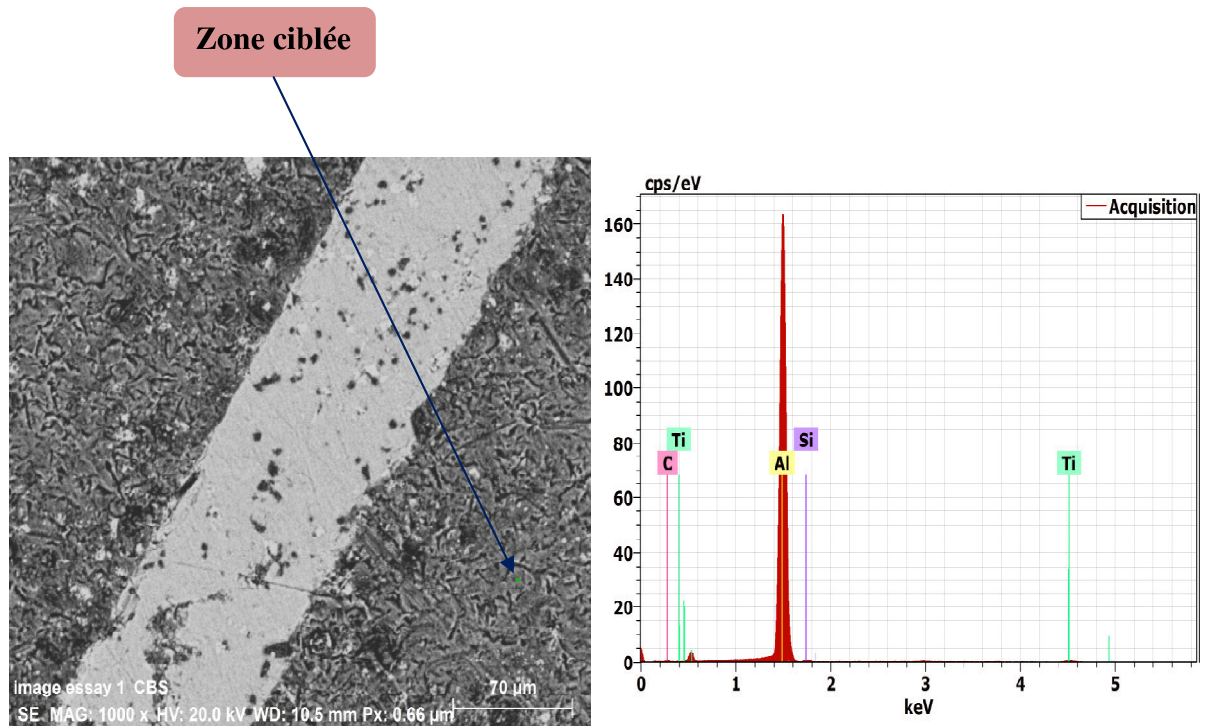
Element	Series	Net un.	C norm.	Atom. C	Error (3 Sigma)
		[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]
aluminium	K-series	351494	50.91	55.43	7.37
titane	K-series	136922	37.78	41.13	3.22
silicium	K-series	14983	3.17	3.45	0.49
Total:			91.85	100.00	100.00

Zone ciblée



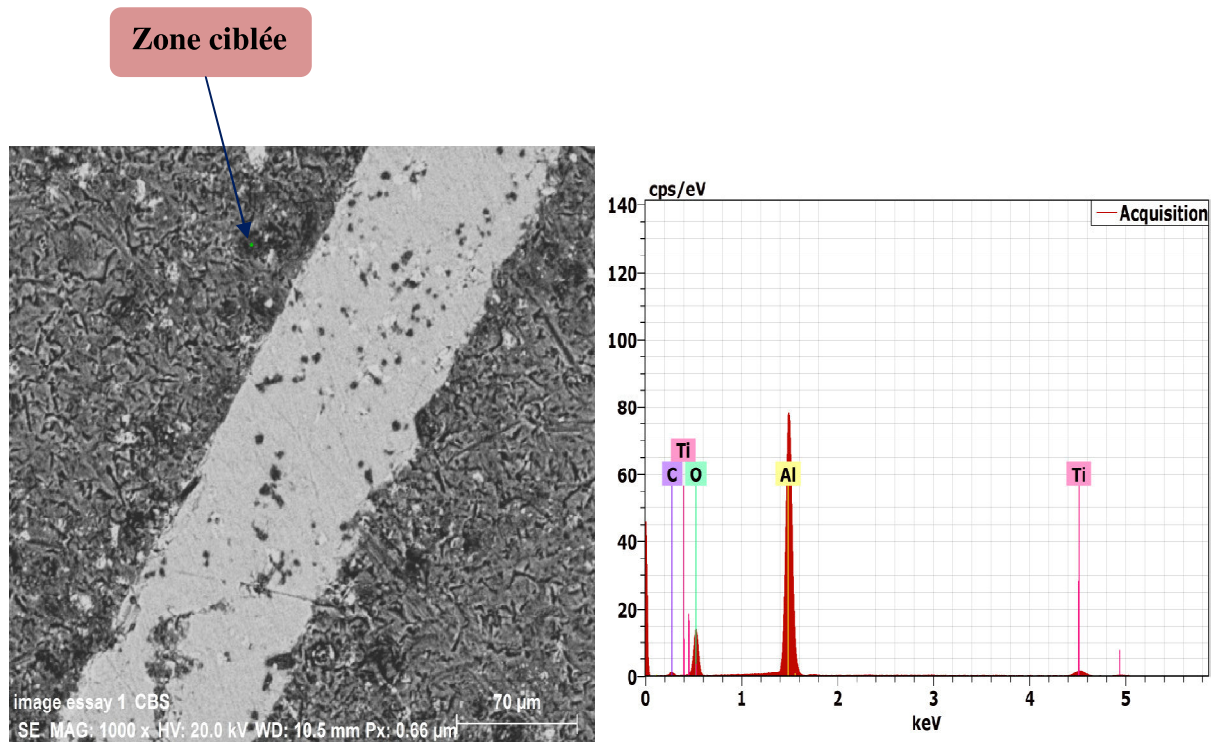
Spectrum: Acquisition

Element	Series	Net un.	C norm.	Atom. C	Error (3 Sigma)
		[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]
aluminium	K-series	4022	0.97	0.99	0.23
titane	K-series	253621	77.89	80.04	6.55
carbone	K-series	12880	18.46	48.04	7.56
Total:		97.31	100.00	100.00	



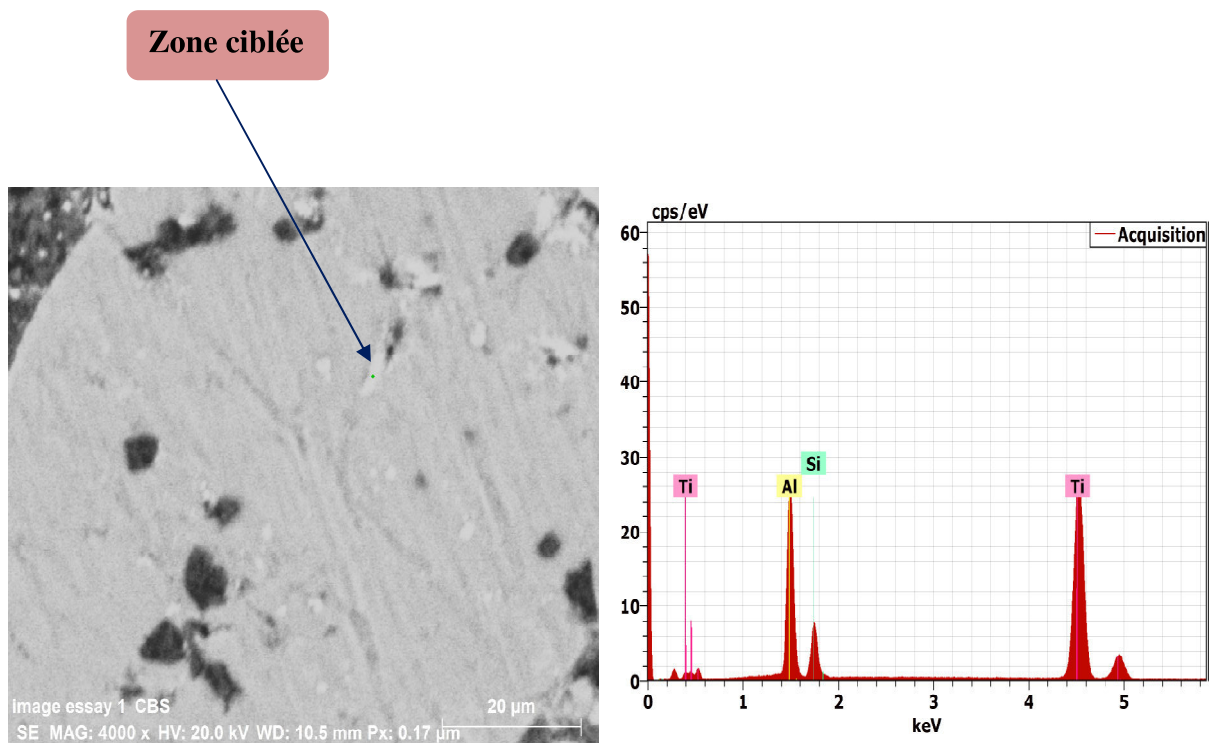
Spectrum: Acquisition

Element	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (3 Sigma)
		[wt. %]	[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]
aluminium	K-series	392378	68.87	88.54	79.48	9.94
carbone	K-series	1098	7.45	9.58	19.32	5.01
titane	K-series	1597	0.93	1.19	0.60	0.19
silicium	K-series	1256	0.53	0.69	0.59	0.17
Total:			77.78	100.00	100.00	



Spectrum: Acquisition

Element	Series	Net	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (3 Sigma) [wt. %]
aluminium	K-series	170939	47.34	49.46	36.42	6.87
oxygène	K-series	21886	35.37	36.96	45.90	13.56
carbone	K-series	1557	9.30	9.71	16.07	5.69
titane	K-series	5654	3.70	3.87	1.61	0.43
Total:			95.71	100.00	100.00	



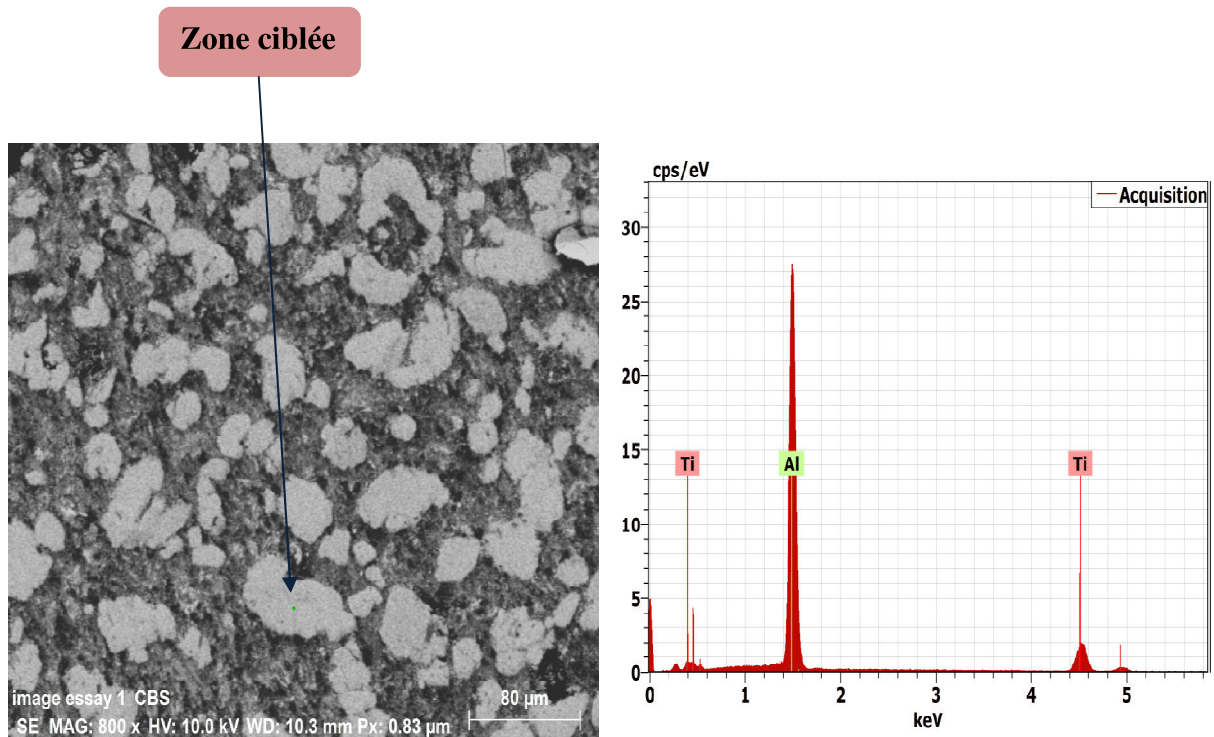
Spectrum: Acquisition

Element	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	Error (3 Sigma)
		[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]
aluminium	K-series	117107	21.05	23.56	3.10
titane	K-series	222849	61.95	69.32	5.22
silicium	K-series	36473	6.36	9.85	0.90
Total:		89.36	100.00	100.00	

Figure IV.5 : Analyse EDS d'un composite 15% Ti_3SiC_2 +15% Al.

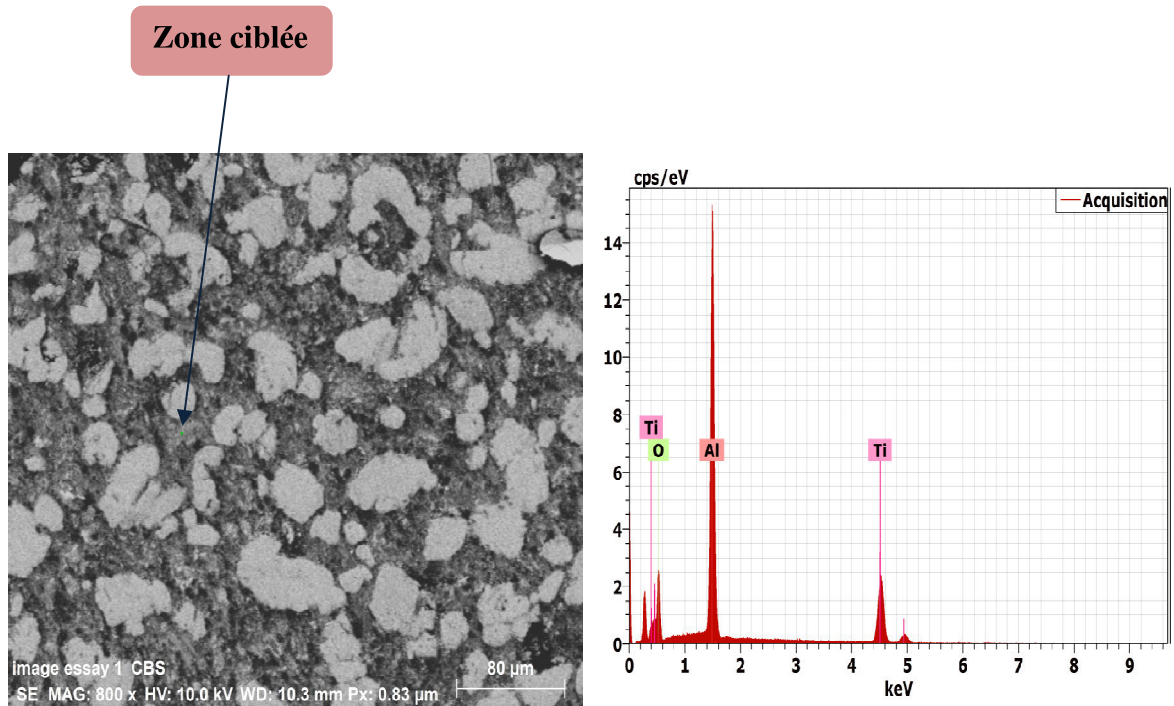
IV.3.2. Pour le composite (50% Ti₂AlC + 50% Al) :

La figure IV.5 montre les teneurs des éléments dans les zones ciblées obtenus par analyse EDS d'un composite (50% Ti₂AlC + 50% Al).



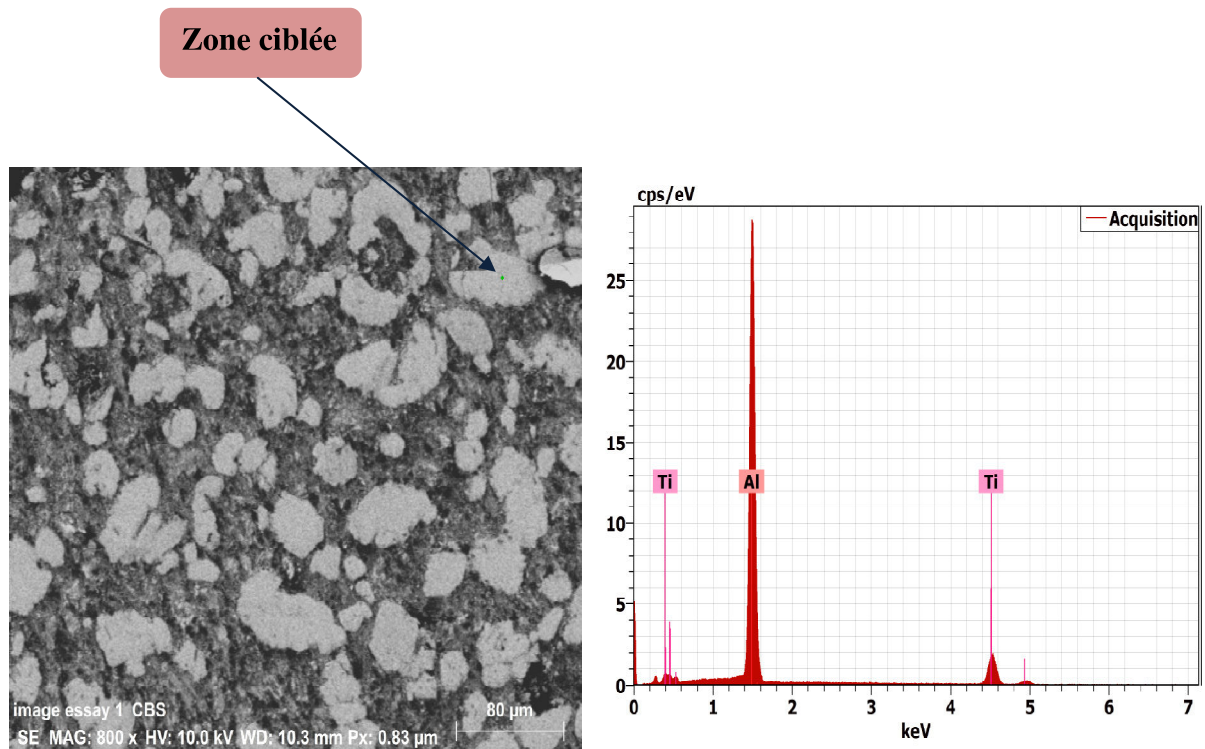
Spectrum: Acquisition

Element	Series	Net un.	C norm.	Atom. C	Error (3 Sigma)	
		[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]	
aluminium	K-series	123761	50.05	58.59	71.52	6.82
titane	K-series	15176	35.37	41.41	28.48	3.87
Total:			85.42	100.00	100.00	



Spectrum: Acquisition

Element	Series	Net un.	C norm.	Atom. C	Error (3 Sigma)
		[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]
oxygène	K-series	8326	16.14	18.57	7.04
aluminium	K-series	67487	28.75	33.08	3.96
titane	K-series	17880	42.03	48.35	4.55
Total:			86.92	100.00	100.00



Spectrum: Acquisition

Element	Series	Net un.	C norm.	Atom. C	Error (3 Sigma)
		[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]
aluminium	K-series	129921	55.28	61.90	7.52
titane	K-series	14763	34.02	38.10	3.73
Total:		89.30	100.00	100.00	

Figure IV.6 : Analyse EDS d'un composite (50% Ti_2AlC + 50% Al).

IV.4. Analyse par diffractions des rayons X (DRX) :

IV.4.1. Diagrammes des poudres comme reçus :

Les figures IV.7 et IV.8 sont les diagrammes des rayons X des poudres Ti_3SiC_2 et Ti_2AlC respectivement, elles montrent que le Ti_3SiC_2 a une petite quantité de TiC comme une impureté, par contre, le Ti_2AlC a deux phases comme des impuretés, TiC et Al_2O_3 . L'origine de TiC dans le Ti_3SiC_2 et le Ti_2AlC est la synthèse de ces poudres. Al_2O_3 généralement se forme à cause d'oxydation d'Aluminium durant la synthèse de ces poudres aussi.

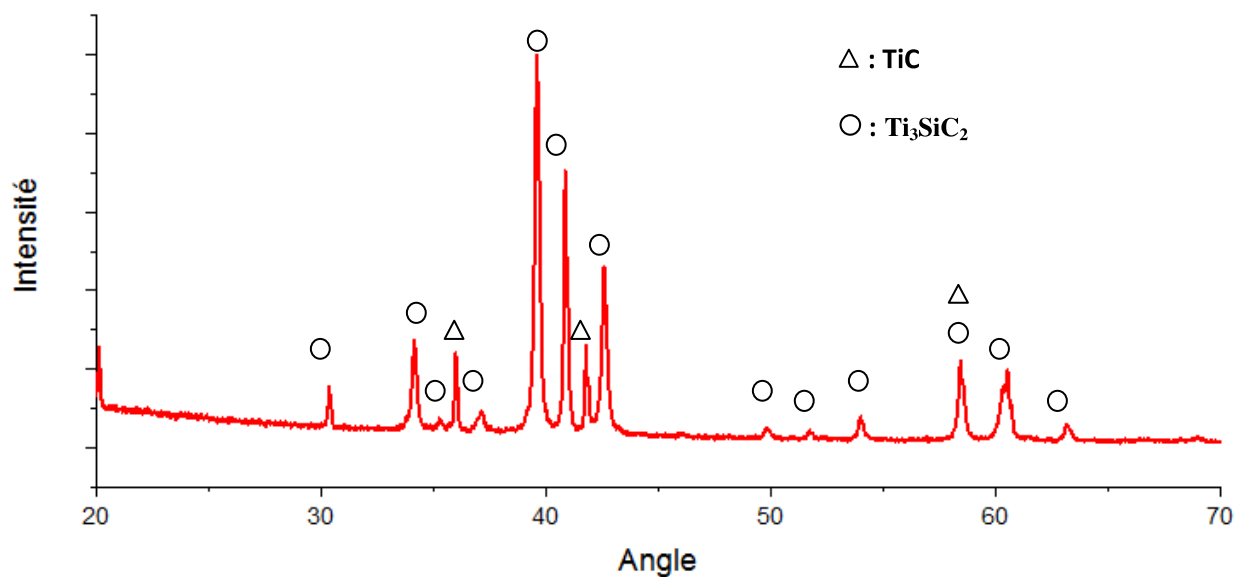


Figure IV.7: Le diagramme des rayons X de la poudre de Ti_3SiC_2 .

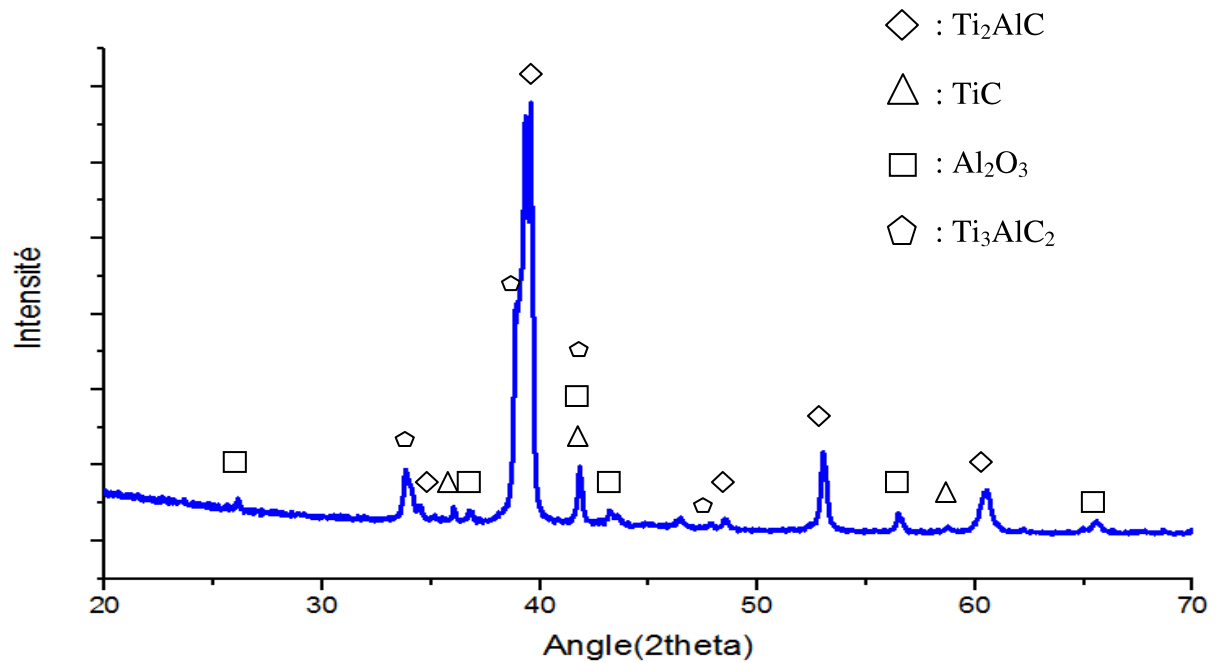


Figure IV.8 : Le diagramme des rayons X de la poudre de Ti_2AlC .

La figure IV.9 présente le diagramme de rayons X de la poudre d'Aluminium pure, on peut voir que tous les pics représentent l'Aluminium et il n'existe aucune impureté, donc elle vérifie la pureté d'aluminium.

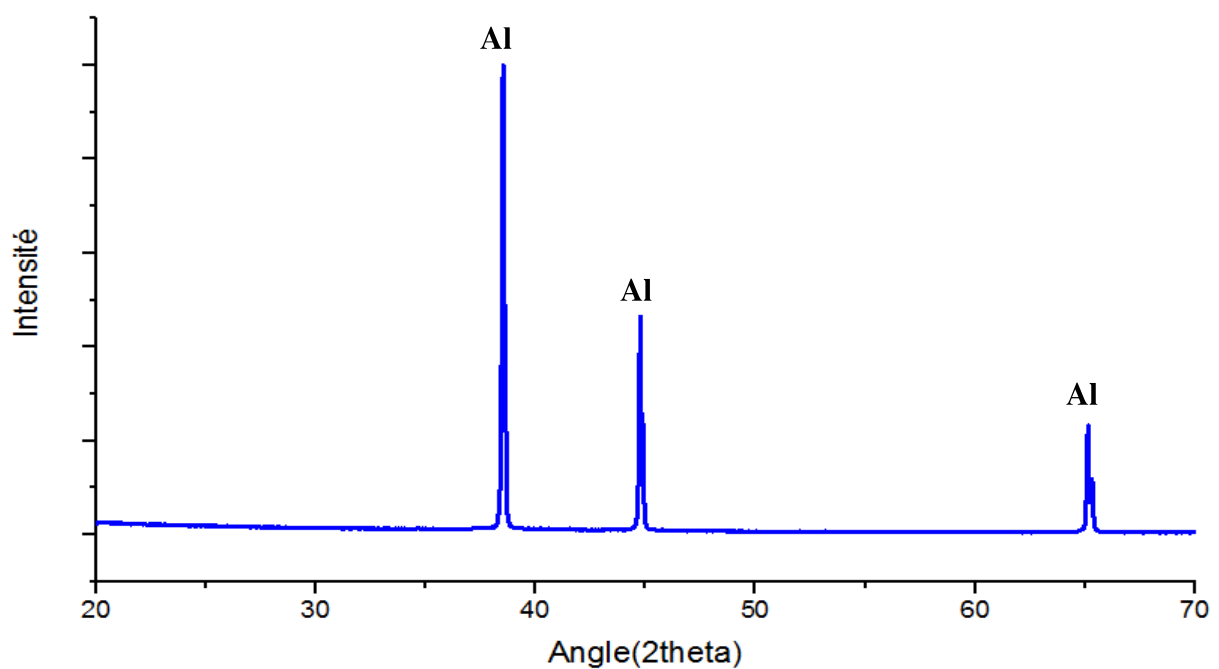


Figure IV.9: Le diagramme des rayons X de la poudre d'Aluminium.

IV.4.2. Diagrammes des composites élaborés :

La figure IV.10 montre les diagrammes de rayons X du composite (60% Ti_3SiC_2 +40% Al) avant et après traitement thermique de frittage. On peut remarquer que tous les phases du composite avant traitement ont été conservées après traitement avec la présence d'une nouvelle phase $TiAl_3$. L'intensité d'Aluminium a été diminuée parce qu'il a formé avec le Titan la phase $TiAl_3$.

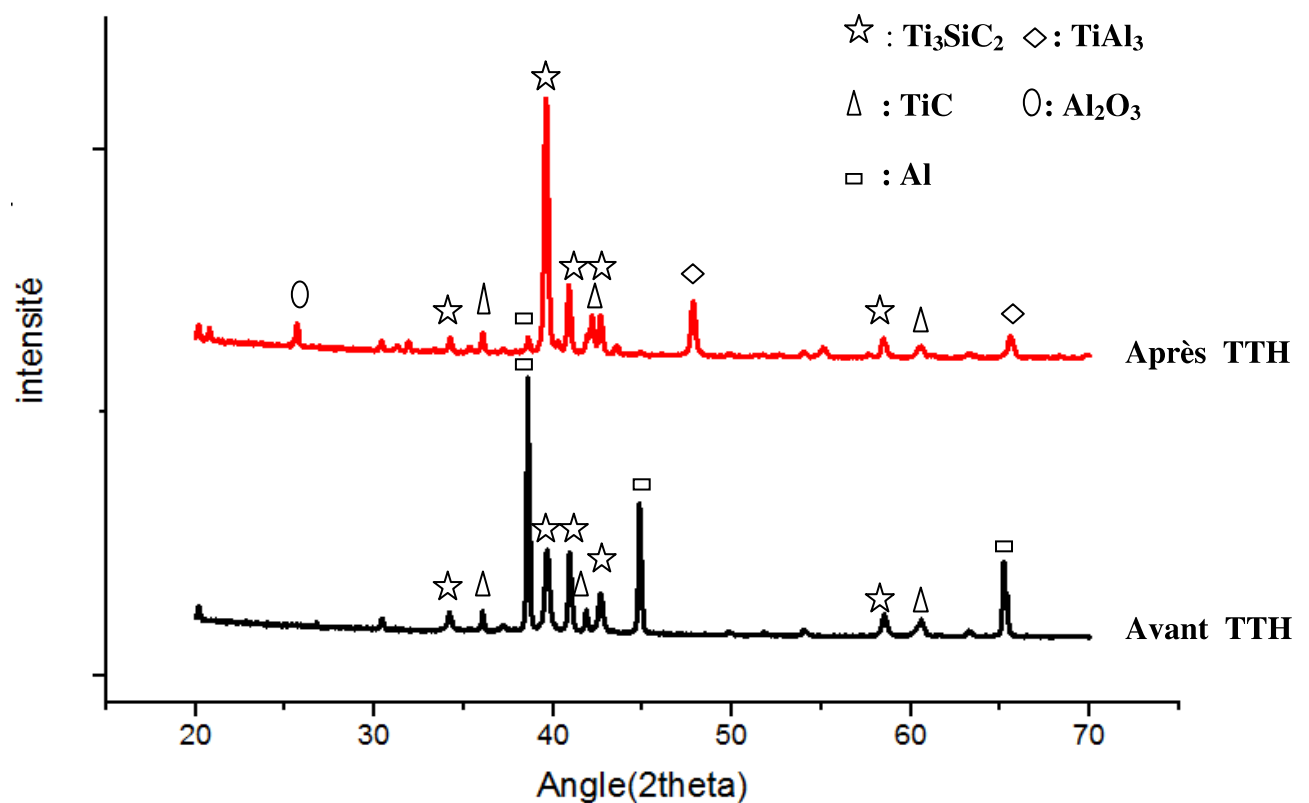
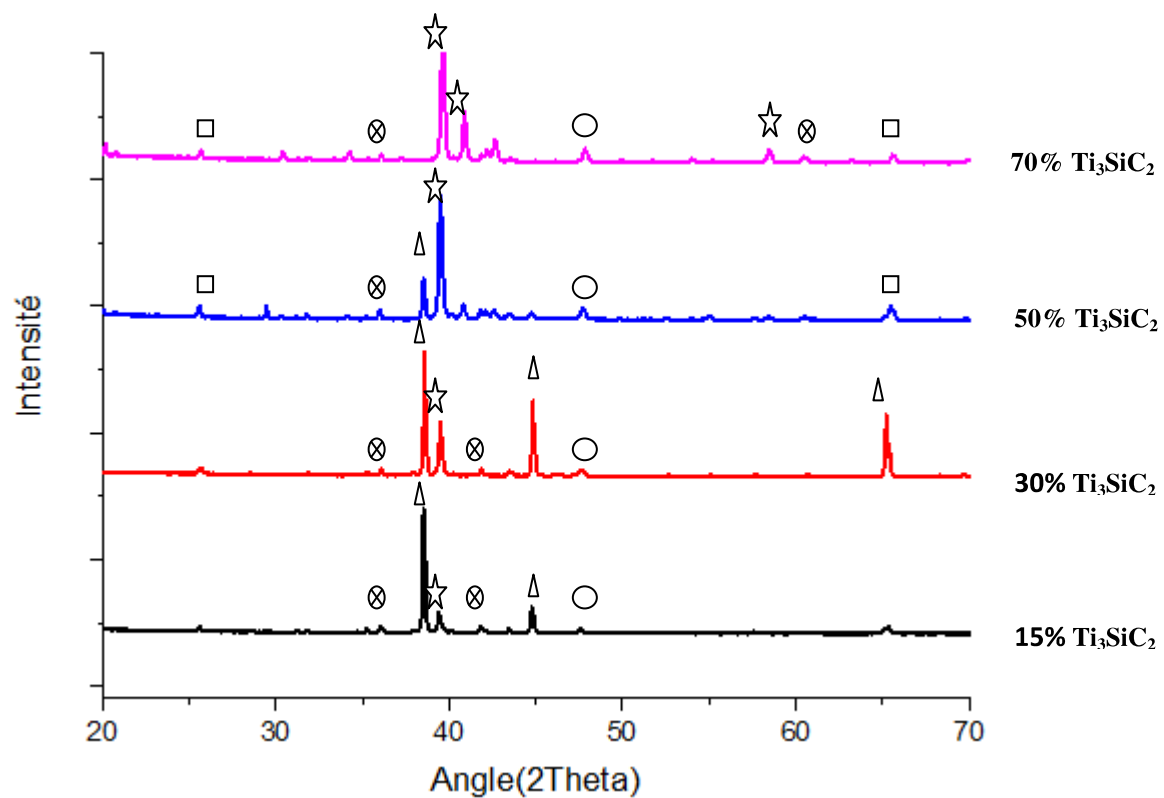


Figure IV.10 : Le diagramme des rayons X du composite (60% Ti_3SiC_2 +40% Al) avant et après traitement thermique.

La figure IV.11 montre les diagrammes de rayons X des composites ($\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Al}$) avec des différents pourcentages du Ti_3SiC_2 (15, 30, 50 et 70%).

On peut voir dans le quatrième diagramme que l'Aluminium a complètement disparu formant Al_2O_3 et TiAl_3 et ca arrive au grand pourcentage de Ti_3SiC_2 .



- : Al_2O_3 ⊗ : TiC ○ : TiAl_3
- ☆ : Ti_3SiC_2 △ : Al

Figure IV.11: Diagrammes rayon X des composites $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Al}$ après traitement avec différents pourcentages de Ti_3SiC_2 .

La figure IV.12 montre les diagrammes des rayons X d'un composite (70% Al + 30% Ti_2AlC) avant et après traitement thermique, on peut remarquer que le traitement est le responsable de la formation de la phase $TiAl_3$ avec l'augmentation d'intensité de TiC .

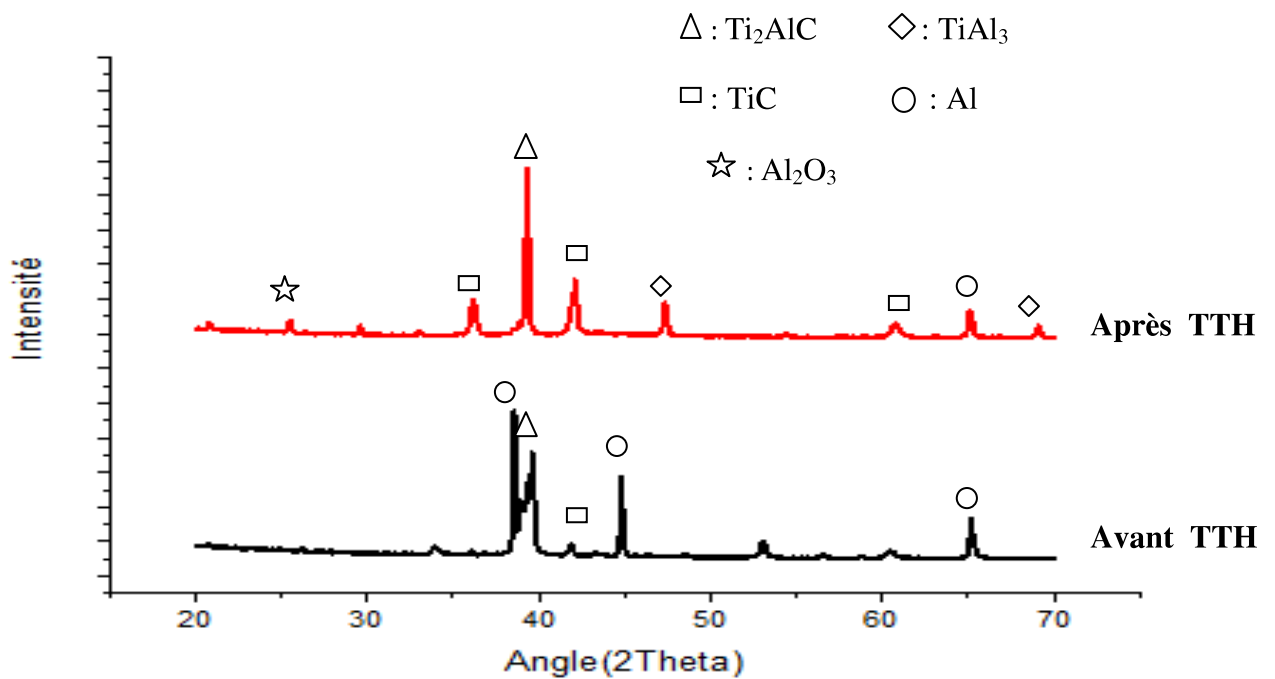


Figure IV.12: Le diagramme des rayons X du composite (70% Al + 30% Ti_2AlC) avant et après traitement thermique.

La figure IV.13 montre les diagrammes de rayons X des composites (Ti_2AlC / Al) avec des différents pourcentages du Ti_3SiC_2 (15, 30, 50 et 70%). On remarque que la quantité du TiC augmente avec l'augmentation de Ti_2AlC .

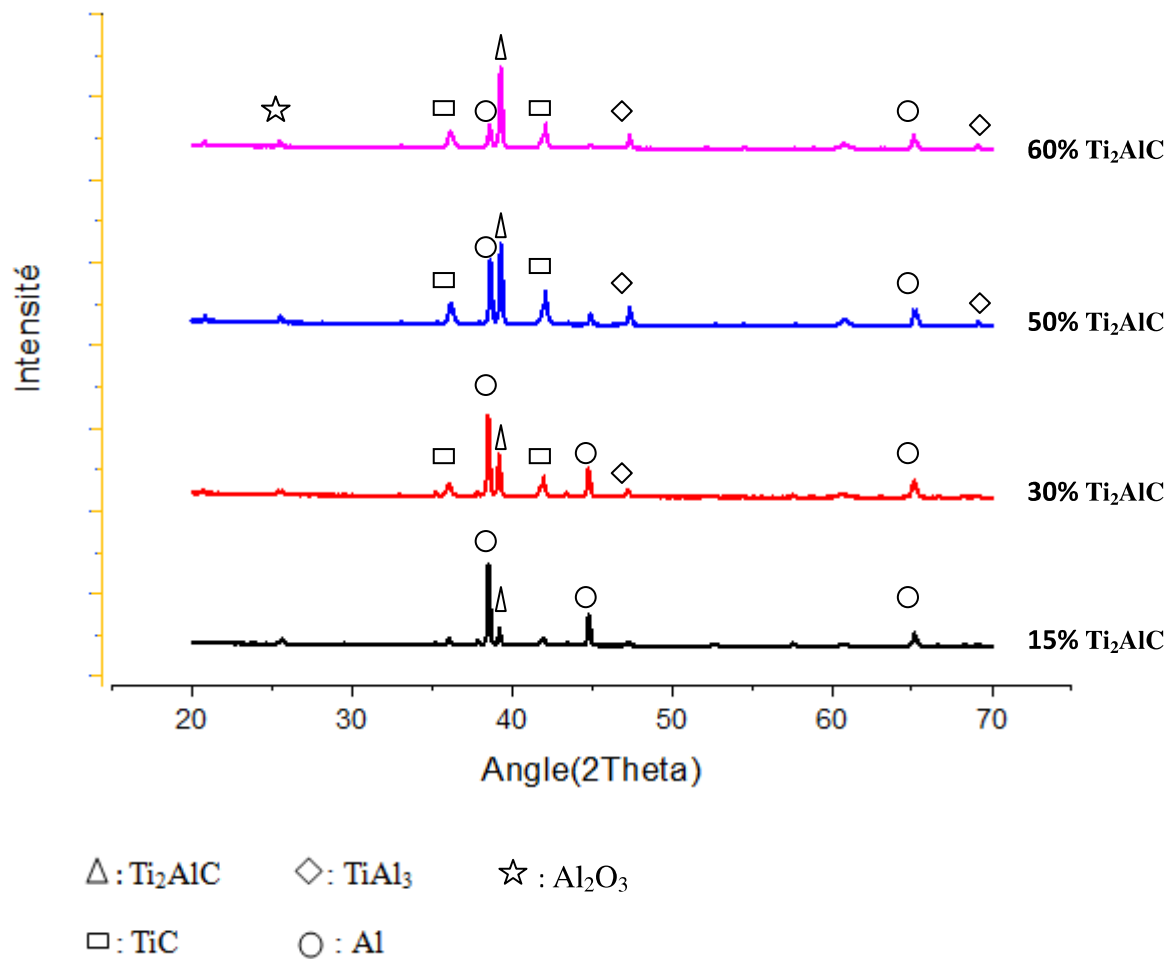


Figure IV.13: Diagrammes rayon X des composites Ti_2AlC / Al après traitement avec différents pourcentages de Ti_2AlC .

IV.5. Dureté Brinell :

Les valeurs des duretés des échantillons élaborés sont introduites dans les tableaux IV.1 et IV.2.

% de Ti_3SiC_2	Dureté Brinell			
	HB ₁	HB ₂	HB ₃	HB _{moy}
0%	47.35	50.1	48.58	48.67
15%	52.99	57.90	58.53	56.47
30%	63.33	67.37	67.37	66.02
50%	83.66	80.33	89.54	84.51
60%	104.54	116.36	99.66	106.85
70%	103.40	97.24	98.07	99.57

Tableau IV.1: Valeurs de duretés Brinell des composites (Ti_3SiC_2/Al) après traitement thermique.

% de Ti_2AlC	Dureté Brinell			
	HB ₁	HB ₂	HB ₃	HB _{moy}
0%	47.35	50.1	48.58	48.67
15%	42.74	42.95	42.42	42.70
30%	57.33	57.39	57.39	57.37
50%	80.88	72.90	79.80	77.86
60%	109.17	108.28	90.70	102.71
70%	105.42	98.07	94.54	101.65

Tableau IV.1: Valeurs de duretés brinell des composites (Ti_2AlC /Al) après traitement thermique.

Les figures IV.14 et IV.15 montrent la variation de dureté en fonction de pourcentage de MAX. On remarque que la phase MAX augmente la dureté des composites contenant moins de 60% de MAX, donc clairement les phases MAX renforcent le composite. La diminution de la dureté après 60% de MAX peut être attribuée à la grande quantité des porosités dans ce composite.

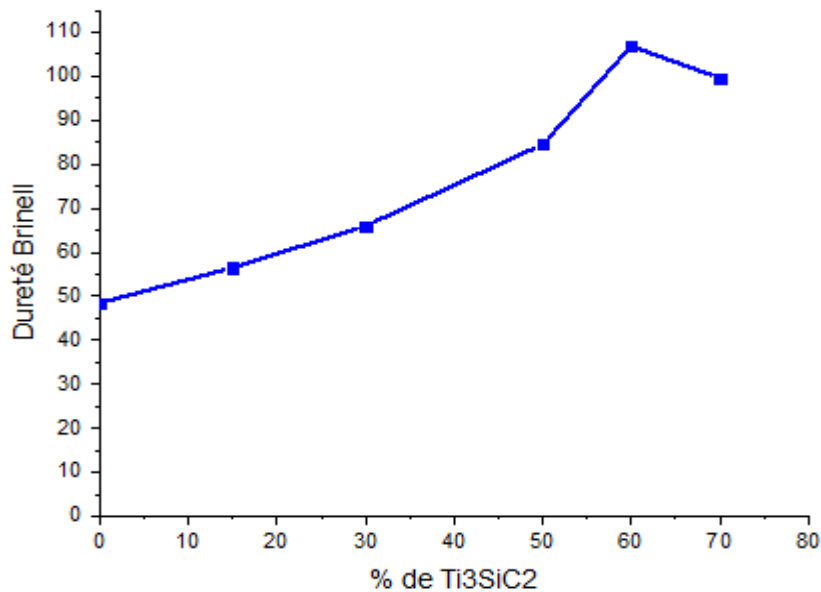


Figure IV.14: Duretés du composites Ti_3SiC_2/Al en fonction de pourcentage de la phase MAX.

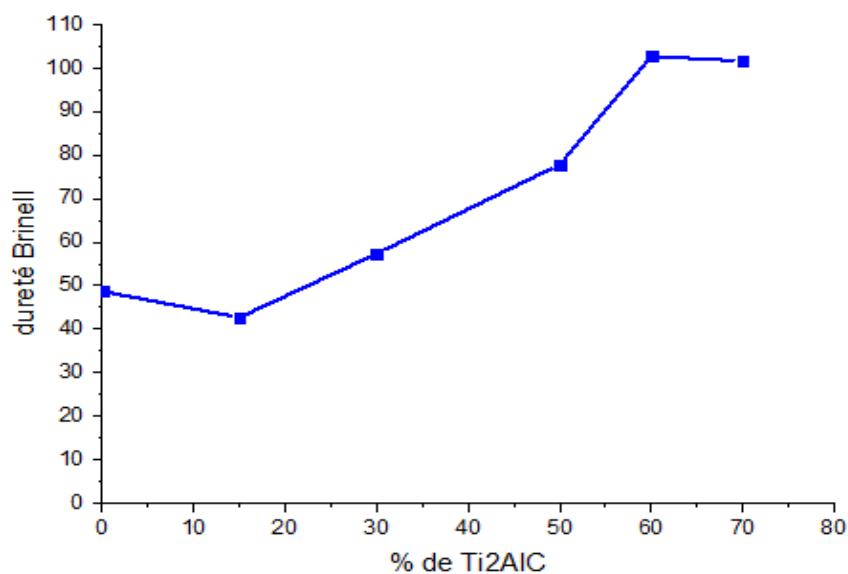


Figure IV.15: Duretés du composites Ti_2AlC/Al en fonction de pourcentage de la phase MAX.

Conclusion générale

Après avoir élaboré des composites MAX/Al, on a défini que l'addition de la phase MAX (Ti_3SiC_2 ou Ti_2AlC) dans les composites d'aluminium améliore les propriétés mécaniques de ces derniers. La dureté des échantillons a augmenté linéairement en fonction de la teneur en phases max.

La caractérisation microstructurale des composites élaborés montre une formation d'une nouvelle phase (TiAl_3) dans les deux composites ($\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Al}$ et $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{Al}$). La formation de cette nouvelle phase a montré que le Ti_3SiC_2 et le Ti_2AlC ont été décomposés malgré que leur température de décomposition dépasse 2200 C° , ce qui a montré que l'Al diffusé dans la phase MAX peut faciliter leur décomposition.

La présence d'une nouvelle phase dans les spectres des rayons X (DRX) des échantillons obtenus après un traitement thermique a vérifié que la phase MAX a été décomposée.

Références bibliographiques

- [1] H. Nowotony, *Strukturchemie einiger verbindungen der ubergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn*, Prog. Solid. State. Chem **5**, 27-70 (1970).
- [2] M. W. Barsoum, and T.El-Raghy, *Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti₃SiC₂*, J.Am.Ceram.Soc **79**, 19556 (1996) .
- [3] A. T. Procopio, T. El-Raghy, and M. W. Barsoum, *Synthesis of Ti₄AlN₃ and phase equilibria in the Ti-Al-N system*, Metall. Mater. Trans A **31**(2), 373–378 (2000).
- [4] M. W. Barsoum, L. Farber, I. Levin, A. Procopio, T. El-Raghy, and A. Berner, *Highresolution*
- [5] M. W. Barsoum, *The MN+1AXN phases: A new class of solids; Thermodynamically stable nanolaminates*, Prog. Solid State Chem **28**, 201-281 (2000).
- [6] M. W. Barsoum, T. El-Raghi, *The MAX phases: unique new carbide and nitride materials*, American **89**, 336-345 (2001).
- [7] M. W. Barsoum, *MAX Phases. Properties of machinable ternary carbides and nitrides*, Wiley-VCH, Verlag GmbH&Co. KGaA, (2013).
- [8] H. Hogberg, L. Hultman, J. Emmerlich, T. Joelsson, P. Eklund, J.M. Molina-Aldareguia, J.-P. Palmquist, O. Wilhelmsson, U. Jansson, *Growth and characterization of MAX-phase thin films*, Surface and Coatings Technology **193**, 6-10 (2005).
- [9] T. Cabioch, P. Eklund, V. Mauchamp, M. Jaouen, M.W. Barsoum, *Tailoring of the thermal expansion of MAX Phases in the Cr₂(Al_{1-x}Gex)C system*, Journal of the European Ceramic.
- [10] G. Hug, M. Jaouen, M. W. Barsoum, *X-rays absorption spectroscopy, EELS, and fullpotentialaugmented plane wave study of Ti₂AlN, Ti₂AlC, Nb₂AlC, and (Ti_{0.5} Nb_{0.5})AlC*, Physical review **B71**, 024105 (2005).
- [11] M. W. Barsoum, *MAX Phases: Properties of Machinable Carbides and Nitrides*, Wiley-VCH, Verlag GmbH&Co. KGaA, (2013).
- [12] M.W. Barsoum, Edited by K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, E.J. Kramer, S. Mahajan, and P. Veyssiere, “*Physical properties of the MAX phases*”; in *Encyclopedia of Materials Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, (2006).

Références bibliographiques

- [13] P. Finkel, M.W. Barsoum, J.D. Hettinger, S.E. Lofland, and H.I. Yoo, *Low-temperature transport properties of nanolaminates Ti_3AlC_2 and Ti_4AlN_3* , Phys.Rev.B **67**, 235108 (2003).
- [14] J.D. Hettinger, S.E. Lofland, P. Finkel, J. Palma, K. Harrell, S. Gupta, A. Ganguly, T. El-Raghy, and M. W. Barsoum, *Electrical transport, thermal transport and elastic properties of M_2AlC ($M = Ti, Cr, Nb$ and V) phases*, Phys. Rev.B **72**, 115120 (2005).
- [15] M.W. Barsoum, Edited by R. Riedel and I-W.Chen. Wiley-VCH Verlag. Ceramic Science and Technology **2**, (2010).
- [16] T. H. Scabarozzi, S. Amini, O. Leaffer, A. Ganguly, S. Gupta, W. Tambussi, S. Clipper, J. E. Spanier, M. W. Barsoum, J. D. Hettinger, and S. E. Lofland, *Thermal expansion of select $Mn+1AX_n$, M =early transition metal, A =A group element, $X=C$ or N ... phases measured by high temperature x-ray diffraction and dilatometry*, J. Appl. Phys **105**, 013543 (2009).
- [17] M.W. Barsoum and M.Radovic, Edited by D.R. Clarke and P. Fratzl, Annual Reviews, Palo Alto, Calif **41**, 195–227 in Annual Review of Materials Research (2011).
- [18] Z.M. Sun, *Progress in research and development on MAX phases: A family of layered ternary compounds*, Int. Mater. Rev **56**, 143–66 (2011).
- [19] M. Eudier : Métallurgie des poudres. Techniques de l'Ingénieur, M 860.
- [20]. C. Suryanarayana: Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science 46, pp 1-184, 2001.
- [21] A. Frachon: Modélisation et Simulation Numérique de la Compression en Matrice de Poudres Métalliques. Institut National Polytechnique de Grenoble.
- [22] Fantozzi G. Introduction générale aux céramiques. In : *Science & technologies céramiques*. Fantozzi G., Le Gallet S., Nièpce J.-C. EDP sciences, 2009.
- [23] German R.M. Sintering theory and practice. *John Wiley and sons*, New-York, 1996.
- [24] Bernache-Assolant D., Bonnet J.-P. Frittage : Aspects physicochimiques .
- [25] German R.M., Suri P, Park S.J. Review: liquid phase sintering. J. Mater. Sci., Vol. 44, pp 1–39, 2009.
- [26] Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *J. Mater. Sci.*, Vol. 41, pp 763-777, 2006.
- [27] Katz J.D. Microwave sintering of ceramics. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Vol. 22, pp 153-170, 1992.

Références bibliographiques

- [28] Kass M.D., Caughman J.B.O., Forrester S.C., Akerman A. Microwave versus conventional sintering of silicon carbide tiles. OSTI, ORNL/TM-13439, 1997.
- [29] Brosnan K., Messing G., Agrawal D. Microwave sintering of alumina at 2.45 GHz. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 86 (8), pp 1307-1312, 2003.
- [30] frittage en phase liquide. *Techniques de l'Ingénieur*, AF 6 621, 2005.
- [31] *Techniques de l'Ingénieur*, BN 3 170, 2006.
- [32] W.K. Panga, I.M. Lowa, B.H. O'Connora, V.K. Petersonb, A.J. Studerb, J.P. Palmquistc, In situ diffraction study of thermal decomposition in Maxthal Ti₂AlC.
- [33] A study on powder X-ray diffraction of Ti₃SiC₂ Ke Tang *, Chang-an Wang, Xingli Xu, Yong Huang, The State Key Lab of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, People's Republic of China.
- [34] Williams, J.E., Production of Aluminum Powder, Section Head, Fabricating Technology Division, Aluminum Company of America, 1982.
- [35] Bouvard, D., *Métallurgie des poudres, Mécanique et Ingénierie des matériaux*, 2002.
- [36] Hall, E. J., Process for disintegrating Metal, U.S. Patent 1, 659, 291, 14, 1928.
- [37] Delarbre, P., and Krehl, M., Applications of P/M Aluminum Parts-Materials and Processing Schemes, Metal Powder Industries Federation, Princeton N.J., 2000.