

Remerciements

Ce mémoire a été effectué au Laboratoire de science des matériaux, au niveau de l'université de Blida 1. Nous tenons à remercier le chef de département de génie mécanique Mr Mostapha Temmar, la responsable du laboratoire SDM Mm Hnifa de nous avoir accueilli au sein du laboratoire.

Nous remercions Mr Youcef Hadji qui nous a encadrés au quotidien. Sa rigueur scientifique sa discrétion et son franc parlé nous ont beaucoup apporté tant du point de vue personnel que professionnel. Il a su nous faire part de ses critiques et nous guider tout au long de ce travail. C'est avec respect et une grande estime que nous lui adresse nos reconnaissances.

Nous remercions Pr Hadji notre promoteur officiel que nous admirons tant que scientifique et en tant qu'homme. Il a joué un grand rôle dans ce travail. Sans lui la partie théorique n'aurait pas vu le jour. Ses précieux conseils ont toujours marqué un tournant dans notre mémoire. Il a su de nous orienter et de nous épauler quand nous avons besoin.

Pour tout cela on lui exprime notre entière gratitude.

Nous tenons à remercier Mr Gueddouar(CDTA) notre co-promoteur pour sa présence, sa grande générosité, et pour ses précieux conseils, le suivi et l'intérêt qu'il nous a apporté tout au long de ce travail.

Merci à Adel, Saber, Nabil, Mazoun, Billal, Kaci. Tous ont fait preuve d'une grande générosité à notre égard. On a trouvé en eux des experts et des amis dans le travail. Nous sommes fascinés par leur grande curiosité et rigueur scientifique et ils ont su nous motiver dans les moments difficiles.

Nous remercions tous les enseignants et le doctorant Dilmi Nacer pour leur professionnalisme et leur bonne humeur qui nous ont toujours touchés.

Je salue les membres du jury pour l'intérêt porté aux travaux de ce mémoire.

Résumé

Les phases MAX sont des matériaux céramiques qui constituent une nouvelle classe de matériaux nano lamellaire qui ont été longtemps négligés mais depuis une dizaine d'années elles ont été largement étudiées à cause de leurs propriétés intermédiaires entre celles des métaux et celles des céramiques. Pour leurs propriétés thermiques, chimiques et électriques. Ils ont de nombreux points communs avec les carbures et les nitrures tels que un module de Young élevé cependant ils n'ont pas leurs fragilités ils sont usinables, moins durs et résistants au choc thermique grâce à leur combinaison particulière de deux types de liaisons dans leur structures nano lamellaires. Le Ti_3SiC_2 est la phase MAX la mieux caractérisée à ce jour, bien que de nombreuses questions subsistent sur les différentes facettes de son comportement.

Dans ce travail on a effectué un traitement thermique sur la phase MAX à base composite (Ti_3SiC_2 , TiC , Ti_5Si_3) afin d'étudier son comportement vis-à-vis l'oxydation. La caractérisation et minéralogique ont été effectuées par la diffraction des rayons X (DRX), par la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage (MEB) et spectromètre Raman.

Mots clés : Phase MAX– Ti_3SiC_2 – Ti_5Si_3 (rayons X (DRX) – Microscopie optique –Microscopie électronique à balayage –spectromètre Raman.

Tableau de matière

Résumé.....	1
Introduction Générale.....	2
Chapitre I : Recherche bibliographique sur les phases MAX	
I.1 Histoire des phases MAX.....	4
I.2 Introduction des phases MAX.....	4
I.3 Cristallographie des phases MAX.....	5
I.3.1 Les liaisons des phases MAX.....	6
I.3.2 La microstructure des phases MAX.....	7
I.4 Le mécanisme de formation des bandes.....	8
I .5Principales propriétés des phases MAX.....	9
I .5.1 Propriétés mécanique.....	9
I.5.2 Propriétés électrique.....	11
I.5.3 Propriétés thermique.....	12
I.6.1 Types des composites.....	13
I .6.1.2 Ti_3SiC_2 -TiC Composites.....	13
I.6.1.3 Composites Ti_3SiC_2 -SiC	13
I.7 Resistance à L'oxydation	14
I .7.1 Caractéristiques de TiO_2	16
I.8 Techniques d'élaboration	18

Tableau de matière

I.8.1 Frittage	18
I.8.1.1 Les procédés de frittage	18
I.8.2 Elaboration HP	19
I.8.3 Elaboration HIP.....	20
I.8.4 Principe du SPS	20

CHAPITRE II : Technique de caractérisation

II.1 Introduction	23
II.2 Matériau étudié	23
II.3 Procède d'oxydation	24
II.3.1 Découpage des échantillons	27
II.4 Diffractomètre rayon x	27
II.5 Spectromètre Raman	28
II.5.1 Principe de la spectrométrie RAMAN.....	28
II.5.2 Structure d'un spectromètre RAMAN	28
II.6 Préparation de métallurgie	29
II.6.1 Enrobage et polissage des échantillons	29
II.6.2 Microscope optique	31
II.6.3 Microscope électronique MEB	31

Chapitre III : Interprétation

III.1 Introduction.....	35
--------------------------------	-----------

Tableau de matière

III.2 Estimation de la variation relative de gain de masse	35
III.3 Observation par microscope optique des couches d'oxydation	38
III.4 Observation microscope électronique à balayage (MEB).....	41
III.4.1 Observation de la surface par MEB	41
III.4.2 Observation MEB surface après le traitement d'oxydation	42
III.4.3 Observation de profile par MEB.....	43
III.5 Analyse des phases par diffraction des rayons X	45
III.6 Analyse par spectrométrie Raman.....	47
III.6.1 Analyse par spectromètre Raman sur la surface des échantillons dans les quatre cycles.	48
III.6.2 Analyse par spectromètre Raman sur le profile des échantillons dans les quatre cycles.....	49
CONCLUSION	51

CONCLUSION :

La particularité des phases MAX réside dans leurs propriétés exceptionnelles qui résultent de leur structure nano lamellaire et peuvent être résumées comme la combinaison des propriétés des métaux et des céramique .les phases max est généralement rigide, légères et plastiques à haute température. Elles sont de bon 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.

On considère que l'oxydation à 1000 C° d'après l'expérience qu'on nous avons fait et les résultats obtenue que il y'a deux couches d'oxyde formé a l'extérieur TiO_2 c'est la rutilé, a l'intérieur c'est le mélange de (TiO_2 et SiO_2) avec la diffusion de l'oxygène à l'intérieur de l'extérieur de Ti et carbone d'après l'équation chimique. Le diffractomètre par rayon X a détectée une présence Ti_3O_5 .

On a constaté que le gain de masse augmente avec la croissance de temps et la température, il obéie à la loi parabolique de l'oxydation. Ce travail conclue que les phases max sont des bonnes résistances a l'oxydation.

Références

- [1] W. Jeitschko and H. Nowotny. *Mh. Chem.*, 98 :329, 1967.
- [2] M. W. Barsoum and T. El-Raghy. *Synthesis and characterization of a remarkable ceramic : Ti₃SiC₂*. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**(7), 1953–1956 (1996).
- [3] M.W.Barsoum. *MAX phases*. WILY-VCH. 2013.
- [4] Alexandra SOUCHET. Thèse de doctorat: Comportement tribologique d'une phase MAX Transition et effets d'échelle sur différents Ti₃SiC₂.
- [5] W. Jeitschk and H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* 98 (1967) 329-337
- [6] M. W. Barsoum and T. El-Raghy, *American Scientist* **89** (2001) 334-343.
- [7] M.W. Barsoum. *Fundamentals of ceramics*. Mc Graw-Hill, 1997.
- [8] Neckel, A. *Electronic Structure of Stoichiometric and Non-Stoichiometric TiC and TiN* Vol. 485, Kluwer Academic Press, Amsterdam (1990).
- [9] M.W. Barsoum, T. El-Raghy. *The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials - Ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight*. *Am. Scientist*, **89**. (2001) 334-343.111
- [10] E. Orowan. *A Type of Plastic Deformation New In Metals*. *Nature*, 149 :463, 1942.
- [11] J. B. Hess and C.S. Baret. *Structure and Nature of Kink Bands in Zinc*. *Trans. AIME*, 185 :599, 1949.
- [12] E. Orowan. *A Type of Plastic Deformation New In Metals*. *Nature*, 149 :463, 1942.
- [13] T. El-Raghy, M. W. Barsoum, A.Zavaliangos and S Lalidinidi. *Processing and Mechanical Properties of Ti₃SiC₂, Part II : Effect of Grain Size and Deformation Temperature*. *J. Amer. Cer. Soc.*, 82 :2855–2859, 1999.
- [14] (MICHEL W.Barsoum max phases-propreites of machinable carbides and nitrides) page 155 et 156.
- [15] W.J.J Wakelkamp, F.J van Loo, R Metselaar “Phase Relations in the Ti-Si-C System” *J. Eur. Cer. Soc.*, 8 (1991), p. 135.

Références

- [16] J. Zhanga, L. Wang, L. Shia, W. Jianga, and L. Chena, "Rapid fabrication of Ti_3SiC_2-SiC nanocomposite using the spark plasma sintering-reactive synthesis (SPS-RS) method," *Scripta Materialia* Volume (2007) 56 [3] 241-244.
- [17] J. Zhanga, T. Wua, L. Wang, W. Jianga, and L. Chena, "Microstructure and properties of Ti_3SiC_2/SiC nanocomposites fabricated by spark plasma sintering," *Composites Science and Technology*, (2008) 68 [2] 499-505.
- [18] L. H. Ho-Duc, T. El-Raghy and M.W. Barsoum, Synthesis and characterization of 0.3 VfTiC– Ti_3SiC_2 and 0.3 VfSiC– Ti_3SiC_2 composites, *J Alloys Compd.*, (2003) 350 303.
- [19] D. T. Wan, Y. C. Zhou, Y.W. Bao and C.K. Yan, In situ reaction synthesis and characterization of $Ti_3SiC_2(Al)C_2/SiC$ composites, *Ceram Inter.*, (2006) 32 883–890.
- [20] (MICHEL W.Barsoum max phases-propreites of machinable carbides and nitrides) page 188 et 190.
- [21] Noël HADDAD. Thèse de doctorat: Etude des propriétés diélectriques des phases $M_{n+1}AX_n$ par spectroscopie de pertes d'énergies des électrons, 2009.
- [22] Christos SARANTOPOULOS. Thèse de doctorat: Photo catalyseurs à base de TiO_2 préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, 2007.
- [23] PDF :Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modelisation discrete.
- [24]. G.D. Cremer Sintering together Powders Metals such as Bronze, Brass or Aluminum, *U. S. Patent 2 355 954*, vol. (1944)
- [25]PDF microscope électronique à balayage, FELS/ TEM au centre Ernst Ruska, 2012//investor.fei.com/releasedtail.cfm ?
- [26]PDF diffractomètre rayon X.
- [27] PDF spectromètre Raman .

Références

Liste des Figures

Figure I.1: Structure cristallographie de phase max (312)

Figure I.2: Structure générale d'une céramique poly cristalline

Figure I.3.1: Structure nano lamellaire du Ti_3SiC_2 . La face fracturée (a), (b) ce principe de déformation se rapproche de celui d'un jeu de cartes sollicité parallèlement aux plans des cartes.

Figure I.4: Bandes de formation dans Ti_3SiC_2 Provenant des grains fortement déformés.

Figure I.5: Représentation schématique du mécanisme de formation des "kink band".

Figure I.6: Courbes d'éformation-contrainte de Ti_3SiC_2 à différentes températures pour différentes tailles de grains. On remarquera ici l'apparition de 3 régimes en compression.

Figure I.7: Variation de la résistivité électrique en fonction de la température des phases MAX.

Figure I.8: Images de SEM rétrodiffusée figure 9 d'échantillons a) Ti_3SiC_2/SiC et (b) Ti_3SiC_2 /TiC oxydent dans l'air à 1125 C° pendant 9h.

Figure I.9: Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaèdres TiO_6 de chacune des trois variétés cristallines courantes de TiO_2 :a) rutile b) anatase c) brookite.

Figure I.10: a)et b) schéma de positionnement de l'échantillon, c) schéma du principe du SPS

Figure II.1: Echantillon Ti_3SiC_2 , TiC et Ti_5Si_3 .

Figure II.2: Balance(Adventurer) département chimie.

Figure II.3 : les 4 cycles en fonction de temperature.

Figure II.4: Four à moufle de labo SDM.

Figure II. 5: Echantillon de Ti_3SiC_2 avec TiC et Ti_3Si_5 après le traitement.

Figure II. 6: L'échantillon avant découpage.

Figure II. 7: L'échantillon après découpage.

Liste des Figures

Figure II.8: Diffractomètre rayons x (D8 ADVANCE) de CDTA.

Figure II.9: spectromètre Raman (LABRAM HR EVOLUTION) de CDTA.

Figure II.10: Enrobeuse(Mecapress) de CDTA.

Figure II.11: Polisseuse(Mecapol) de CDTA.

Figure II. 12: Microscope optique(Zeiss) de CDTA.

Figure II.13: MEB (Joel JSM)de CDTA.

Figure II.14: Le fonctionnement de MEB.

Figure III.1: les gains de masse (mg) en fonction du temps(h).

Figure III.2: observation microscope optique sur le profile des échantillons

Figure III.3 : le graphe représente l'épaisseur (μm) en fonction de temps(h).

Figure III.4: observation de la surface par microscope électronique à balayage MEB de

Figure III.5: micrographie électronique à balayage

Ti_3SiC_2 avec TiC et Ti_5Si_3 .

Figure III.6: observation de profile les couches d'oxydes.

Figure III.7: observation les différents couche d'oxyde formée.

Figure III.8 : observation les différents couche d'oxyde formée.

Figure III.9: observation de profile les couches d'oxydes.

Figure III.10 : Diffractogramme DRX d'une pièce fabriqué par SPS à partir d'un mélange.

Stœchiométrique à base de : Ti- SiC -C. Pour une température de frittage de 1425°C .

Figure III.11 : analyse par diffractomètre des rayons X

Figure III.12 : analyse par spectromètre Raman d'échantillons avant le traitement.

Figure III.13: spectromètre Raman de mode de vibration des atomes Ti_3SiC_2 .

Figure III.14: analyse par spectromètre Raman sur la surface dès échantillons pendant les 4 cycles.

Liste des Figures

Figure III.15 : Analyse spectromètre Raman sur le profile

Figure III.16 : la base de donner de l'oxyde de TiO_2 analysée par spectromètre Raman.

I.1 Histoire des phases MAX :

Au cours des années soixante, les travaux de Jeitschko, Nowotny et leurs collègues sur l'élaboration des carbures et nitrures [1], ont permis la découverte de plus d'une centaine de nouveaux matériaux. Les phases H₂ ou Hägg₂ firent partie de cette découverte, mais n'attirèrent pas l'attention de la communauté scientifique de l'époque.

Durant les années 90, Barsoumet *al*, de l'université Drexel à Philadelphie ont été amenés à étudier le Ti₃SiC₂ [2]. Ils ont montré que ce matériau est rigide, léger, facilement usinable, fabriqué à partir de matériaux peu coûteux, résistant à l'oxydation, aux chocs thermiques et capable de rester solide à des températures au-delà de 1300 °C dans l'air. Ils ont ainsi élaboré une cinquantaine de composés possédant des propriétés similaires. Ils ont nommé ces matériaux les phases MAX, faisant référence à leur composition.

Avant toute exploitation industrielle des phases MAX, une meilleure compréhension de leurs mécanismes de déformation est essentielle. Ces derniers sont en général supposés consister en la nucléation de dislocations glissant uniquement dans le plan de base menant à la formation de bandes de cisaillement, de décrochements et de désamination due à la structure lamellaire du matériau. Cependant les mécanismes élémentaires de déformation et le rôle exact des différents défauts microstructuraux sont encore mal connus.

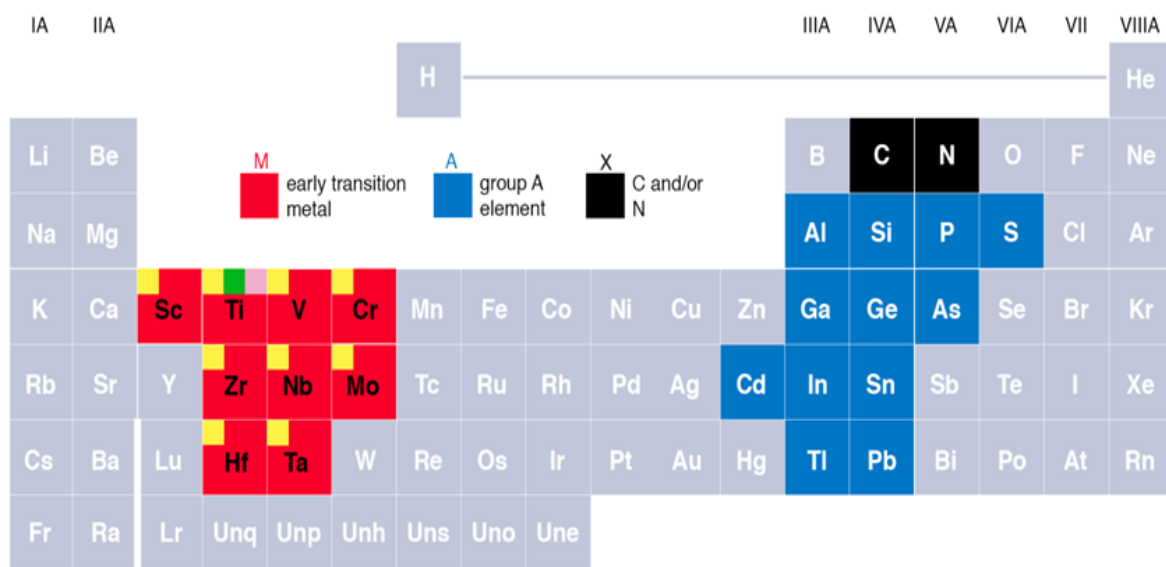
I.2 Introduction des phases MAX :

Les phases MAX tirent leur nom de leur composition chimique : M_{n+1}AX_n où M représente un métal de transition, A est un élément du groupe A (colonnes 3, et 4) du tableau périodique, et X représente le carbone ou bien l'azote. Le tableau 1) donne un aperçu de la localisation des éléments constitutifs des phases MAX, (l'indice n varie de 1 à 3)

Les phases MAX sont des matériaux céramiques ternaires à base de nitrures ou de carbures qui constituent une nouvelle classe de matériaux nano lamellaires. Elles présentent une combinaison des propriétés des métaux et des céramiques. Du point de vue thermique, élastique, chimique et électriques, elles ont de nombreux points communs avec les carbures ou nitrures correspondants, en particulier un module d'Young élevé. Elles sont des bons conducteurs électriques et thermiques, Cependant mécaniquement, elles sont extrêmement différentes : elles sont usinables, ont des valeurs de dureté plus faibles.

Les phases MAX les plus caractérisées jusqu'à présent sont ; Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC . Où leur résistance à la compression et à la flexion avec leur dépendance à la température, la dureté, la résistance à l'oxydation, ténacité, propriétés tribologiques, conductivité électrique, capacité calorifique sont connues, en plus les propriétés élastiques et leurs dépendances à la température, les conductivités thermiques, les coefficients de dilatation sont aussi quantifiés [3].

Tableau I.1 : Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX



I.3 Cristallographie des phases MAX :

Les phases MAX sont une structure hexagonale (groupe d'espace P63/mmc) dont la (Figure I.1) présente la maille élémentaire selon la valeur de n. La structure Ti_3SiC_2 représente trois plans compact de titane (rouge) avec un plan de silicium (bleu). Les atomes de carbone sont localisés dans les sites octaédrique de titane formant des octaèdres CTi_6 .

Les différentes structures de ces céramiques sont lamellaires à l'échelle atomique [4]. Jeitschko *et al.* ont déterminé les paramètres de maille de Ti_3SiC_2 comme étant $a = 3,07 \text{ \AA}$ et $c = 17,67 \text{ \AA}$ [5].

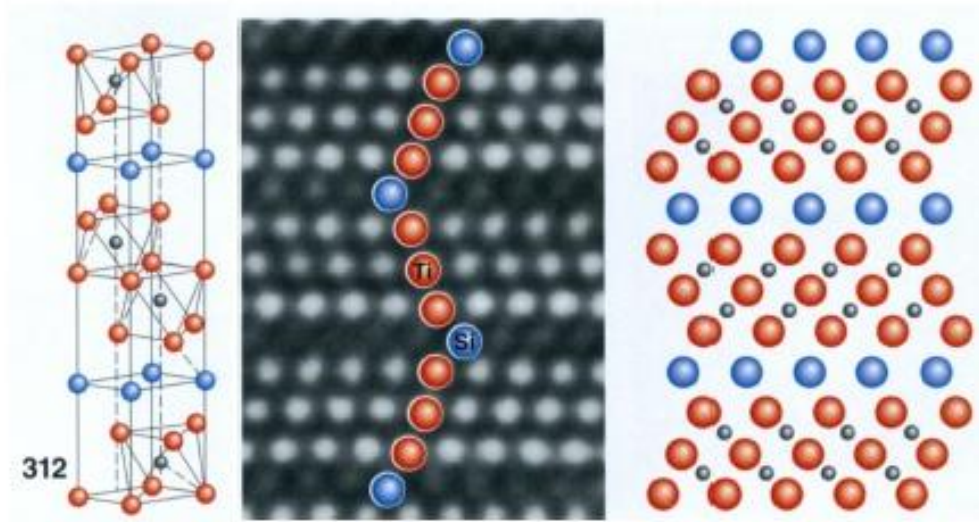


Figure I.1 : structure cristallographie de phase MAX (312) [6].

I.3.1 Les liaisons des phases MAX :

Tous comme les phases MX correspondantes aux phases MAX, on peut trouver les trois types de liaison interatomique dans ces dernières ; métalliques, ioniques, et covalentes.

➤ Liaison covalente :

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

➤ Liaison ionique :

Il est clair que les liaisons dans les blocs MX ont un caractère covalent vu la faible différence d'électronégativité Δx entre les éléments M, et X (liaison covalente prédominante pour $\Delta X < 1.7$ [7]. Par contre, on ne trouve jamais une céramique avec un caractère covalent à 100%. Donc il y a des liaisons ioniques dans le système M-X, et ce qu'était prouvé par Neckel [8]. Pour le TiC et le TiN.

➤ **Liaison métallique :**

Cette liaison est représentée dans la structure des phases MAX par M_d-M_d . Vu la domination de la densité d'état au niveau de Fermi $N(E_f)$ par les orbitales des atomes M dans les phases MAX. Cette dernière liaison est généralement la responsable de la bonne conductivité électrique de type métallique affichée par les phases MAX.

I.3.2 La microstructure des phases MAX :

La structure générale d'une céramique est schématisée sur (la Figure 2), Elle peut être composée de grains d'une même phase, ou de phases différentes, séparés par des joints de grains. Des défauts, liés aux procédés d'élaboration, peuvent également être présents et fragiliser la structure. Ces défauts sont soit des porosités résiduelles après frittage, soit des microfissures apparaissant aux joints de grains lors du refroidissement. La connaissance de la microstructure (taille de grains) ainsi que du type et de la taille des défauts présents initialement dans la structure est essentielle, ces informations pouvant influencer de façon importante le comportement du matériau (par exemple le comportement à la rupture dans le cas des défauts).

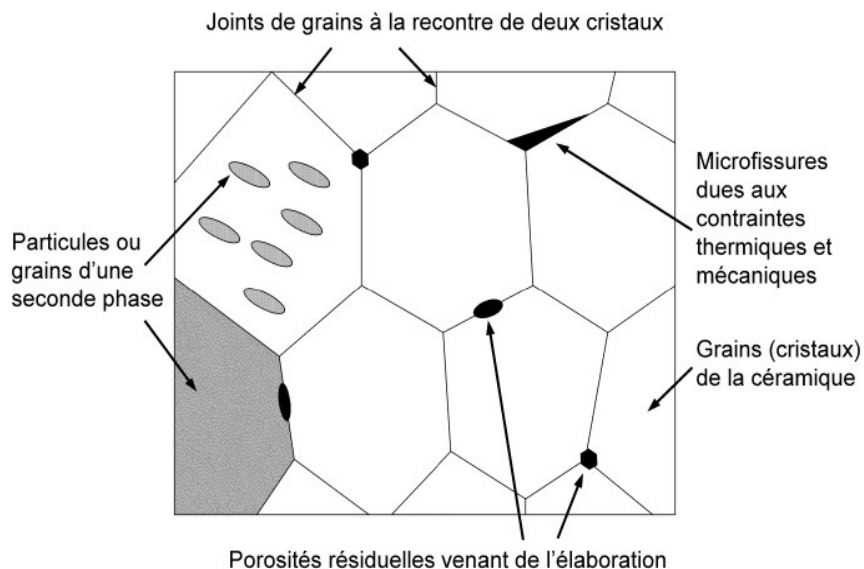


Figure I.2 : Structure générale d'une céramique poly cristalline.

Les phases MAX sont des céramiques nano lamellaires. La (Figure I.3.a) montre une image de cette structure sur une surface fracturée de Ti_3SiC_2 . Cette image présente la structure à lamelles flexibles de ce matériau et montre sa propension à se désaminer. Cette structure peut être comparée à celle d'un jeu de carte déformée comme celui schématisé sur la (Figure I.3.b), chaque lamelle visible dans la structure étant elle-même composée des feuillets [9].

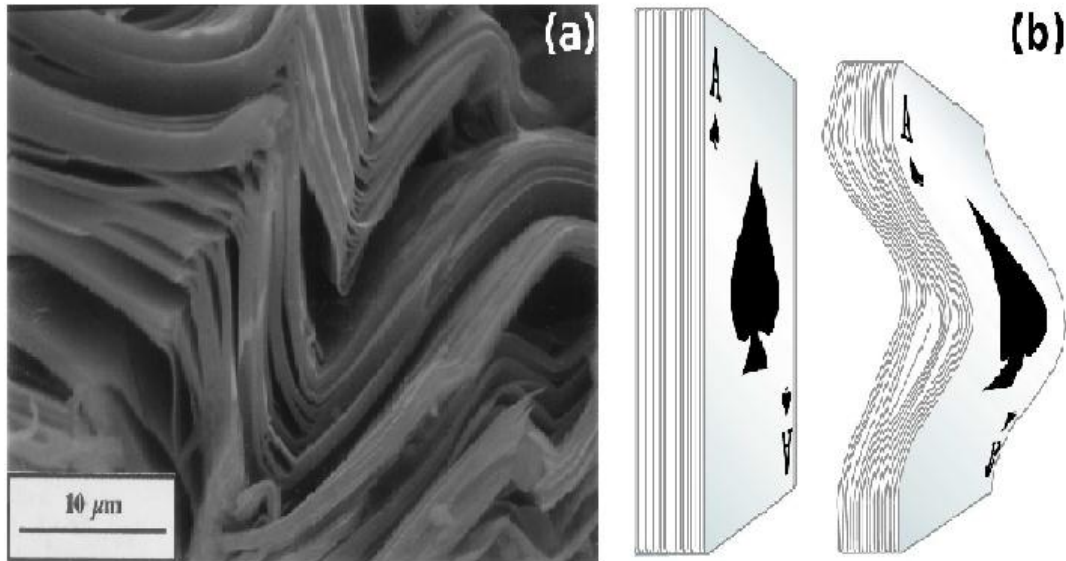


Figure I.3 : Structure nano lamellaire du Ti_3SiC_2 . La face fracturée (a), (b) ce principe de déformation se rapproche de celui d'un jeu de cartes sollicité parallèlement aux plans des cartes.

I.4 Le mécanisme de formation des bandes (kink band) :

La formation des bandes de pliage apparaît essentiellement dans les matériaux ayant une forte anisotropie de leur résistance au cisaillement quand on les sollicite parallèlement aux plans de moindre résistance. Orowan fut le premier à observer la formation de bandes de pliage pour des cristaux hexagonaux de zinc sollicités parallèlement à leur plan de base [10].

Hess et Barrett [11] proposèrent un modèle pour expliquer la formation de ces bandes à partir d'un glissement ordonné de dislocations. Les principales étapes de leur modèle sont représentées schématiquement sur la (figure I.4), Sous chargement, une longue colonne mince d'une certaine longueur L subit un flambage et dans le cas d'une symétrie parfaite, les zones, où les contraintes de cisaillement sont maximales, sont localisées à $(L/4$ et $3L/4)$. Au delà d'une valeur critique, cette valeur devient suffisante pour créer dans un volume, des

paires de dislocations de signes opposés qui se déplacent en direction opposée (figure I.5). Les métaux hexagonaux ou les alliages ayant un rapport $c/a > 1.73$ présentent ce comportement sous l'effet d'une contrainte de compression. Il n'est donc pas surprenant que les phases MAX, dont le rapport c/a est bien supérieur à cette valeur, se déforiment suivant ce mécanisme [12]. Selon ce modèle il n'est pas nécessaire que le plan ou apparaît le sous-joint de flexion coïncide avec un plan cristallographique, son orientation dépend simplement de la contrainte.

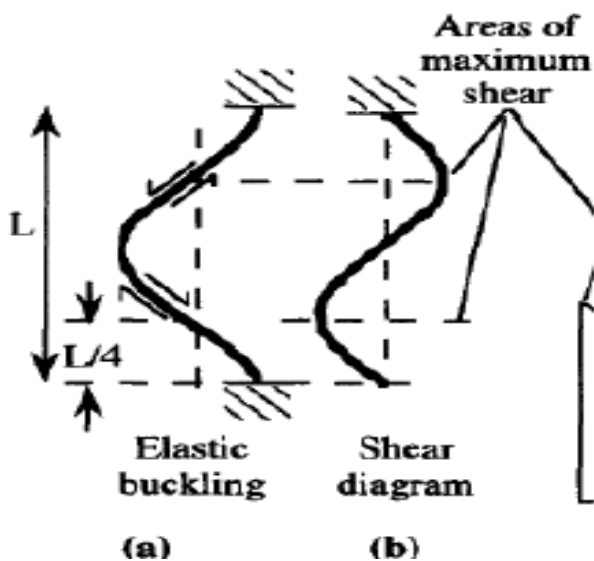


Figure I.4: Formation des bandes de kink

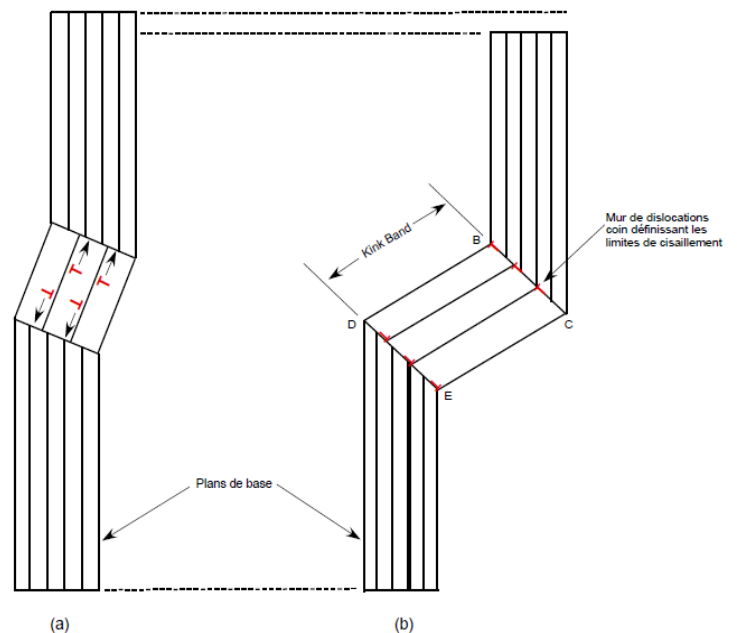


Figure I.5 : Représentation schématique du mécanisme de formation des "kink band".

I.5 Principales propriétés des phases MAX:

La particularité des phases MAX est qu'elles combinent des propriétés caractéristiques des céramiques et certaines propriétés usuelles des métaux. Les propriétés d'une phase $M_{n+1}AX_n$ présentent également souvent des similitudes avec la phase MX correspondante.

I.5.1 Propriétés mécanique :

Les propriétés mécaniques des phases MAX sont étonnantes. La majorité des études effectuées sur la phase Ti_3SiC_2 . Comme la plupart des matériaux, les propriétés mécaniques

de Ti_3SiC_2 dépendent de la taille des grains. Dans les prochains paragraphes, on fera à deux types de microstructures différentes : microstructures à petits grains (FG : fine grains) et gros grains (CG : Coarse Grains).

Les courbes déformation-contrainte typiques à la phase Ti_3SiC_2 (déformation par compression) à différentes températures sont reproduites sur la (figure I.6) [13]. A température ambiante et pour une vitesse de déformation de $5.10^{-3} s^{-1}$, la rupture est fragile.

La contrainte à la rupture est fonction de la taille de grains : pour les microstructures à petits grains elle a lieu à environ 1 GPa et pour celles à gros grains à environ 700 MPa.

A $1200\text{ }^\circ\text{C}$ il apparaît une zone non linéaire dans la courbe déformation-contrainte suivie d'une région de durcissement. A $1300\text{ }^\circ\text{C}$, la réponse déformation-contrainte en compression, présente trois étapes, dénotées respectivement A, B, C dont (Figure I.6) (A) un régime élastique (B) une étape de déformation inélastique, ou régime de durcissement apparent, et (C), un adoucissement avant rupture. A plus hautes températures, l'étendue du régime d'adoucissement est plus importante que celui du régime de durcissement. Les allongements à la rupture sont alors supérieurs à 15 %.

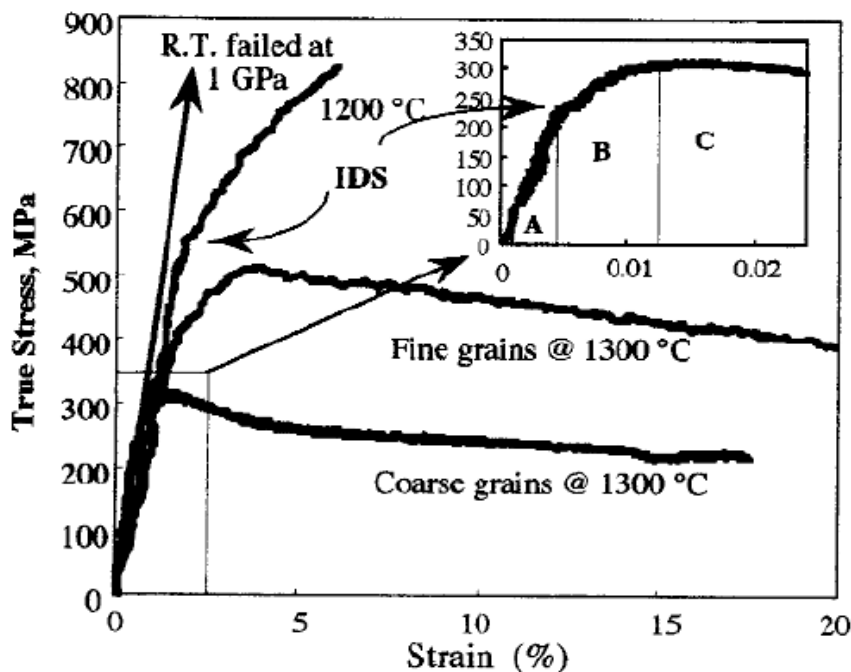


Figure I.6 : Courbes d'éformation-contrainte de Ti_3SiC_2 à différentes températures pour différentes tailles de grains. On remarquera ici l'apparition de 3 régimes en compression [13].

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

Phase MAX	Densité (Mg.m ⁻³)	G (GPa)	E (GPa)	ν
Phase 413				
Ti ₄ AlN ₃	4.7	127	330	0.22
Nb ₄ AlC ₃	7	127	306	0.2
Ta ₄ AlC ₃	13.2	132	324	0.23
Phase 312				
Ti ₃ SiC ₂	4.5	139	343	0.2
Ti ₃ GeC ₂	5.6	142	343	0.19
Ti ₃ AlC ₂	4.2	124	297	0.2
Phase 211				
Ti ₂ AlC	4.1	118	277	0.19
Ti ₂ AlN	4.25	120	285	0.18
Ti ₂ SiC	4.62	129	293	0.16
V ₂ AlC	4.8	116	235	0.2
Cr ₂ AlC	5.1	116	288	0.24
Cr ₂ GeC	6.9	80	208	0.29
Nb ₂ AlC	6.3	117	286	0.21
Nb ₂ SnC	8.0	-	216	-
Ta ₂ AlC	11.46	121	292	0.2
Hf ₂ SnC	11.2	-	237	-
Zr ₂ SnC	6.9	-	178	-

I.5.2 Propriétés électrique :

Les céramiques MAX sont des bons conducteurs électriques : comme Ti₃SiC₂ et Ti₃AlC₂, sont meilleurs conducteurs que le métal de Ti lui-même. La résistivité électrique des phases MAX(ρ) ressemble à celles des M et des MX, elle est comme les conducteurs métalliques la

résistivité augmente linéairement avec l'augmentation de la température, on remarque sur la (Figure I.7) que la résistivité du Ti_3SiC_2 présente une meilleure conductivité électrique par rapport au Ti_3AlC_2 , ces derniers sont de bons conducteurs électriques par rapport au Titane (Ti).[14]

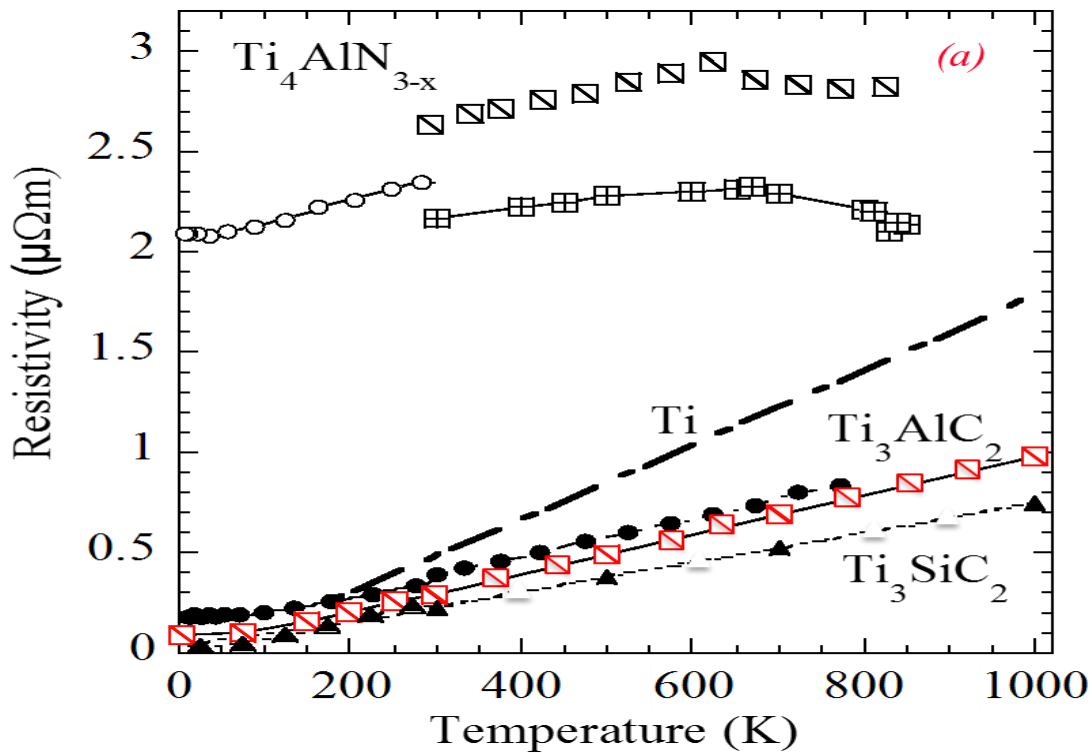
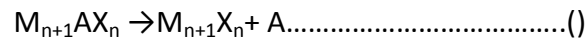


Figure I.7 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température des phases MAX

I.5.3 Propriétés thermiques:

Comme la majorité des céramiques techniques, les phases MAX sont des bons conducteurs de la chaleur : leur conductivité thermique k se situe autour de $(30 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$. Cette valeur est comparable à celle du nitrure de silicium ($k_{Si_3N_4} = 25 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) ou de l'alumine ($k_{Al_2O_3} = 32 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$). Avec une conductivité thermique à température ambiante de $(34 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$ le Ti_3SiC_2 est un conducteur thermique comparable au titane métallique ($k_{Ti} = 31 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$). Les phases MAX ne fondent pas, mais se décomposent à haute température. Cette

décomposition produit le carbure ou le nitrure du métal de transition et l'élément du groupe A selon la réaction :



La température de début de décomposition varie de 850 C° pour le Cr₂GaN à plus de 2300 C° pour le Ti₃SiC₂ qui est particulièrement réfractaire.

I.6.1 Types des composites :

I.6.1.1 composite Ti₃SiC₂ -TiC :

Les Composites à base de Ti₃SiC₂ et leurs carbures binaires correspondants ont été synthétisés et caractérisés dans de nombreux travaux. Selon le diagramme de phase de Ti-Si-C, le TiC est thermodynamiquement stable avec Ti₃SiC₂.

Le Ti₃SiC₂ est relativement doux (dureté Vickers de GPa de 4-6) Ti₃SiC₂ montre une perte d'usure et un coefficient de friction élevée. En revanche, TiC a une dureté très élevée de l'ordre de (28-35 GPa), durabilité (fond à 3067 C°) de la haute température, le TiC il a un module d'Young très élevé (410-510 GPa) et il a une bonne résistance à l'érosion. Pour augmenter la dureté de Ti₃SiC₂ il faut ajouter une quantité de TiC. La dureté Vickers de Ti₃SiC₂ avec la présence du TiC peut atteindre des valeurs entre (13GPa-15GPa) pour Ti₃SiC₂ avec 40% TiC [15]. les coefficients de dilatation thermique des TiC et Ti₃SiC₂ sont relativement proches 7.4x10⁻⁶/K [16], et 9.7x10⁻⁶/K [17], respectivement,

I.6.1.2 Composites Ti₃SiC₂-SiC :

Le SiC est thermodynamiquement stable avec Ti₃SiC₂ [18]. La Présence de carbure de silicium dans le Ti₃SiC₂ a été signalée pour améliorer la résistance à l'oxydation des matériaux composites à haute température. En général les propriétés mécaniques et physiques, la dureté Vickers, ténacité, conductivité thermique et la résistivité électrique des composites, peuvent être amélioré avec la présence du SiC. Les coefficients de dilatation thermique du SiC est de l'ordre de 5.12x10⁻⁶/K, où il est relativement inférieur à celui du Ti₃SiC₂ (9.7x10⁻⁶/K) [19].

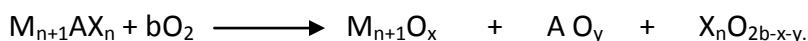
I-7 Resistance à L'oxydation :

Les matériaux les plus résistants à l'oxydation sont les oxydes mais ils présentent le désavantage d'être sensibles aux chocs thermiques. La résistance d'un matériau à l'oxydation dépend à sa capacité à créer dans sa surface une couche protectrice d'oxyde, Les oxydes les plus connus ayant ces propriétés sont l'aluminium, le silicium, le chrome

Les phases MAX possèdent une excellente résistance et conductivité thermiques, ils sont des excellents candidats pour les applications à haute température, cependant leur résistance à l'oxydation est un facteur majeur pour les applications à haute température car que dans le cas où il va y avoir une formation d'une couche protectrice qu'on peut les utilisés dans des applications à haute température.

Les premiers résultats d'oxydation sur Ti_3SiC_2 par (Barsoum, El-Raghy et Othman, 1997) a montré que, au moins pour des temps relativement courts (10 h), la cinétique d'oxydation ont été parabolique et a mené à la formation d'une couche d'oxyde duplex : une couche interne (de rutile et de la silice) et une couche extérieure de rutile, aussi Rahmani Williams et Akinc (1999), ont prolongé le temps de l'oxydation de 100 h, ou ils ont confirmé que la cinétique de l'oxydation dans l'air à 1000 C° étaient initialement parabolique, mais ils ont montré aussi pour un temps de traitement plus longs, la cinétique devient linéaire

Généralement l'oxydation des phases MAX suit la réaction suivante :



La réaction d'oxydation de Ti_3SiC_2 :



Ils ont étudiée également l'oxydation du composite (Ti_3SiC_2 avec 30% de TiC) et (Ti_3SiC_2 avec 30 % de SiC pour une température de traitement de 1125°C pendant 9h, (les figures I.8-a et I.8-b) représentent l'image de microscopie électronique à balayage (SEM) de Ti_3SiC_2 avec 30% de TiC et (Ti_3SiC_2 avec 30 % de SiC) après traitement, où on peut voir la formation des couches d'oxyde. Pour le composite à base de Ti_3SiC_2 et SiC l'oxydation conduit à la formation de deux couches superposé : une couche extérieur à base de TiO_2 et une couche intérieure de rutile et de silice (la Figure I.8 a). Pour le composite à base de Ti_3SiC_2 et TiC (Figure I.8 b) l'oxydation a conduit aussi à la formation des couches de TiO_2 et ($\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$). Mais ils ont montré que la résistance à l'oxydation de composite (Ti_3SiC_2 avec 30 % de SiC) est meilleur que (Ti_3SiC_2 avec 30% de TiC) vu l'importante proportion de SiO_2 dans le composite qui contient le SiC qui représente une source de Si pour la formation de cet oxyde [20]

Ces conclusions ont été confirmées récemment par Zhang et al. Qui, où ils ont montré que la résistance à l'oxydation des matériaux composites (Ti_3SiC_2 avec 30 % de SiC) à été améliorée avec l'augmentation de la proportion en SiC [Zhang et al. 2008]

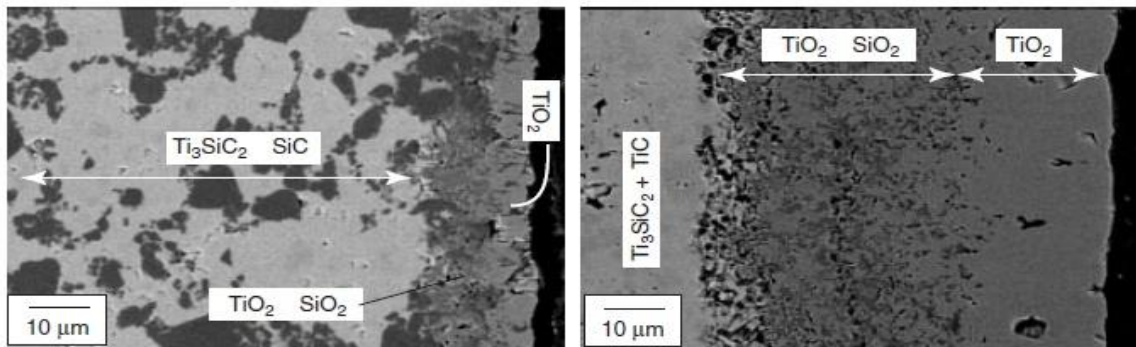


Figure I.8 : Images de SEM rétrodiffusée d'échantillons (a) $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ et (b) $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ oxydent dans l'air à 1125°C pendant 9h

Au dessus de 1200°C , le meilleur oxyde connu est SiO_2 . En effet il est imperméable à la diffusion de l'oxygène et résiste à des températures pouvant aller jusqu'à 1700°C .

De toutes les phases MAX existantes la seule qui contienne du silicium c'est bien le Ti_3SiC_2 . Malheureusement, la concentration en silicium dans cette phase (Ti_3SiC_2) est insuffisante

pour stabiliser une couche de SiO_2 pure, à 1000 C° il y'a deux formes cristallines de SiO_2 (tridymite et la cristobalite), la cristobalite possède une transformation allotropique, parce que il se forme une couche mixte de TiO_2 et de SiO_2 . Pour améliorer la résistance à l'oxydation de ce composé il faut dépasser la température 1500 C° , la résistance à l'oxydation est améliorée car la couche protectrice de SiO_2 est stable au dessus de 1500 C° . Le Ti_3SiC_2 a une excellente résistance à l'oxydation jusqu'à 1400 C° , avec une énergie d'activation élevée ($370 \pm 20\text{ kJ.mol}^{-1}$) [21]. $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ à la surface améliore aussi la dureté et la résistance à l'usure.

I-7.1 Caractéristiques de TiO_2 :

Le TiO_2 existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, plus rarement la variété bronze ($\text{TiO}_2\text{-B}$) et des phases obtenues sous haute-pression [Tableau I.3]. De plus, TiO_2 existe sur un domaine de composition non stœchiométrique de formule générale TiO_{2-x} . Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications de TiO_2 .

Leurs structures sont présentées sur (la Figure I.9) Dans le rutile, les ions O_2^- forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti_4^+ occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO_6 s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de $1,969\text{ \AA}$ dans le rutile et $1,93\text{ \AA}$ dans l'anatase. La brookite (Br) a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que la précédente (Figure I.9). La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire TiO_2 dans les trois structures [Tableau I.3] montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile>brookite> anatase. L'anatase est la moins compacte des trois[22].

Tableau I.3: les caractéristiques de TiO_2

Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV), Titania		
Formule Chimique	TiO ₂		
Masse molaire g.mol ⁻¹	79,890		
Apparence	Solide blanc		
Phase Cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Groupe	P4 ₂ /mm	I4 ₁ /amd	Pbca
a(Å)	4,5845	3,7842	9,184
b(Å)	-	-	5,447
c(Å)	2,9533	9,5146	5,145
Densité	4,27	3,89	4,12
Volume d'espace par unité TiO ₂ (Å ³)	31,0	34,1	32,2

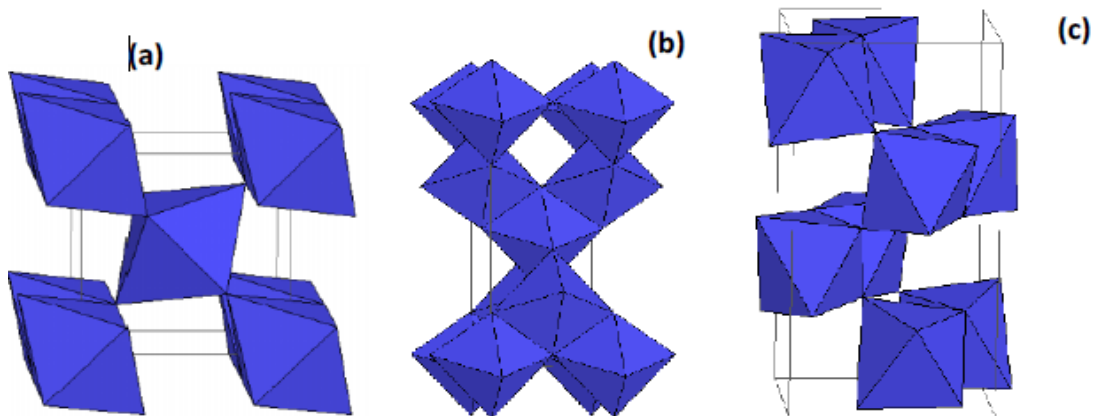


Figure I. 9 : Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaèdres TiO_6 de chacune des trois variétés cristallines courantes de TiO_2 :

a) rutile b) anatase c) brookite

I-8 Techniques d'élaboration :

La plupart des céramiques techniques ne sont pas si facilement mises en forme : cette étape se fait donc en même temps que la synthèse du matériau dense, basée sur le principe de frittage. Ce principe consiste en l'utilisation de poudres de base concassées, mélangées, puis pressées dans la forme désirée et cuites selon différents procédés jusqu'à obtenir la pièce finale. Des techniques de projection peuvent également être utilisées pour obtenir des dépôts de ces matériaux. Cette partie présente un certain nombre de ces procédés.

I-8.1 Frittage :

Le frittage est un traitement thermique effectué à une température au dessous du point de fusion du composant principal du matériau qui permet la génération de liaisons fortes entre les particules par diffusion de matière. Dans la plupart des cas, le frittage est accompagné d'un retrait (réduction des dimensions de la pièce) et donc d'une densification (réduction de volume de la pièce). Le cycle de frittage comprend généralement une période de chauffage à la température de frittage, ensuite une période isotherme et finalement un refroidissement. Les vitesses de chauffage et refroidissement doivent être contrôlées pour éviter une fissuration, surtout dans les matériaux céramiques. L'élimination des lubrifiants et liants ajoutés à la poudre avant la mise en forme se déroule au début de la période de chauffage. Le palier isotherme permet la croissance des liaisons inter particulaires et la densification du matériau et entraîne parfois un grossissement de grains.

I.8.1.1 Les procédés de frittage :

➤ Frittage phase solide :

La poudre est chauffée à haute température mais aucun des constituants ne fond. Les liaisons entre les particules se font principalement par déplacement d'atomes, on parle de diffusion de matière à l'état solide. La force motrice de ce processus spontané, activé par la température, est la réduction de la grande énergie de surface présente dans le matériau au début du frittage. Cette réduction est opérée par différents mécanismes de transfert de matière, selon le système en question. On parle de frittage actif lorsque l'atmosphère du frittage interagit avec le matériau.

➤ **Frittage 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. 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.

➤ **Frittage réactif :**

Ce type de frittage se réalise en provoquant une réaction chimique entre les différentes poudres d'un mélange à haute température. Il est aussi possible de produire un frittage réactif entre la poudre et un liquide ou un gaz, c'est un produit exothermique il consiste à obtenir après traitement thermique un produit fritté de structure chimique différente

➤ **Frittage sous pression mécanique :**

Le frittage sous contraintes est effectué quand on veut obtenir une densification plus complète ou utiliser une température plus basse. Pour appliquer la pression on peut mettre en œuvre la compaction en matrice ou la compaction isostatique. Les contraintes appliquées activent la diffusion aux contacts particulières à des températures relativement basses par rapport au frittage conventionnel et peuvent, pour les métaux, entraîner une déformation plastique. Les dislocations ainsi créées accélèrent encore les phénomènes de diffusion[23].

I.8.2Élaboration HP :

Le pressage à chaud unidirectionnel (Hot Presse - HP) peut également être utilisé est moins lourd à mettre en œuvre. La poudre , après avoir été mélangée est préalablement Pressée à froid afin de former un solide plus facile à manipuler. Ce solide est placé dans un Moule

rectangulaire fermé par un piston. Comme dans le cas du pressage isostatique, la montée en température se fait à une vitesse définie par l'opérateur.

La charge de pressage est appliquée mécaniquement sur le piston à une vitesse et jusqu'à une valeur choisies. Elle est maintenue le temps voulu, puis enlevée à une certaine vitesse. Le refroidissement après Enlèvement de la charge se fait naturellement.

I.8.3 Élaboration HIP:

La technique du pressage isostatique est fondée sur le principe de PASCAL : "La pression appliquée à un fluide statique ou à un milieu gazeux est distribuée uniformément dans toutes les directions et les forces exercées sur les surfaces exposées sont directement proportionnelles à l'aire de ces surfaces". Le pressage à chaud ou HIP utilise un gaz qui est le plus souvent l'argon.

Le matériau à presser est enfermé dans une gaine étanche et déformable supportant la température du traitement. Elle est métallique pour les températures inférieures à 1500C° environ, céramique pour les températures supérieures. L'ensemble gainé est placé dans un four, lui-même disposé dans une enceinte haute pression, La pression gazeuse est appliquée à l'intérieur de cette dernière et s'exerce sur l'ensemble gainé. Son volume initial diminue tant qu'une porosité y subsiste et que la pression gazeuse à l'intérieur de la gaine reste inférieure à la pression dans l'enceinte haute pression.

I.8.4 Principe du SPS :

Le SPS (Spark Plasma Sintering) actuel peut être décrit comme une technique impliquant l'application simultanée d'un courant électrique continu pulsé et d'une pression uni axiale dans le but de densifier, consolider des poudres et de mettre en forme des produits spécifiques dans les configurations et densités souhaitées. Le courant et la pression peuvent être ajustés automatiquement par un contrôleur suivant un cycle de pression et de température prédéfini. D'un point de vue pratique, les poudres sont introduites dans une matrice conductrice, généralement en graphite (peut également être en acier, WC, SiC...), qui est positionnée entre deux électrodes sous pression uni axiale (Figure I.10.a)

Le frittage peut être effectué sous vide secondaire, sous atmosphère neutre (argon, azote...) ...), réductrice (hydrogène) voire oxydante mais dans ce dernier cas les matrices en graphite et en WC sont à proscrire ($C + O_2$, CO_2). Pour faciliter le démoulage des produits mis en

forme, et améliorer les contacts électriques entre les pistons et les matrices. Les mesures de température sont effectuées de deux façons. Pour les températures inférieures à 1000°C, les mesures sont faites à l'aide d'un thermocouple de type K positionné dans un trou présent au milieu de la matrice (Figure I.10.b). Pour les hautes températures (>1000°C), l'utilisation d'un pyromètre optique permet de déterminer la température de surface de la matrice.

Un système de refroidissement liquide des électrodes permet d'éviter une surchauffe suite au passage du courant (Figure I.10.c).

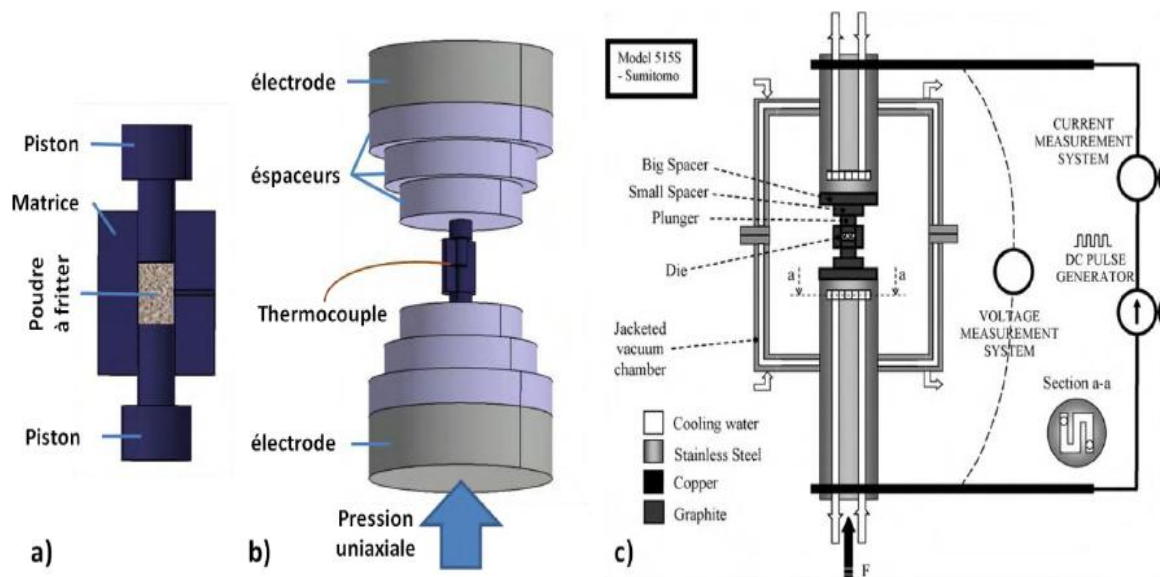
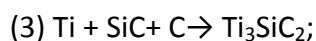
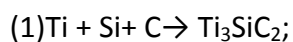


Figure I.10 :a) et b) schéma de positionnement de l'échantillon, c) schéma du principe du SPS [24]

En peut avoir le Ti_3SiC_2 par le frittage réactif SPS à partir de différent métaux des poudres respectant la stœchiométrie de produit recherche (Ti_3SiC_2)

Les poudres utiliser par SPS:



II.1 Introduction :

Le but de cette partie c'est de faire des caractérisations physico chimique sur des échantillons solides phases max à bas composites (60% Ti_3SiC_2 avec 23% TiC et 12% Ti_5Si_3) dans le but de déterminer des couches d'oxydes. Les équipements de cette étude :four ,diffractomètre rayon X , balance de précision pour la pesée des échantillons avant et après le traitement ,enrobeuse , polisseuse ,microscope optique , Microscope électronique à balayage (MEB) ,spectromètre Raman .

II.2 Matériau étudié :



Figure II.1: échantillon composite à base de Ti_3SiC_2 , TiC et Ti_5Si_3

Ce matériau a été obtenu par un frittage SPS (spark plasma sintering) belgium ceramique , reseach centre (BCRC).L'élaboration était effectuée à partir d'un mélange de poudre constitué du $Ti-SiC-C$ à 1425 C° pendant 20min avec une pression de 50 MPA à 1250 C° il y'a la formation des phases de TiC et Ti_5Si_3 ensuite à 1380 C° la formation de la phase de Ti_3SiC_2 .

Avant et après le traitement on a pesé les échantillons, la (Figure II.2 représente la photo de la balance utilisé) :



Figure II.2: balance (ADVENTURER) département chimie.

II.3 Procède d'oxydation :

Cette expérience demande d'utiliser le four électrique à moufle au niveau de labo SDM de l'université de Saad Dahleb :

Nous avons mis les quatre échantillons dans le four à 1000 C° pendant quatre cycles chaque cycle reste 4h, puis laisse refroidir.

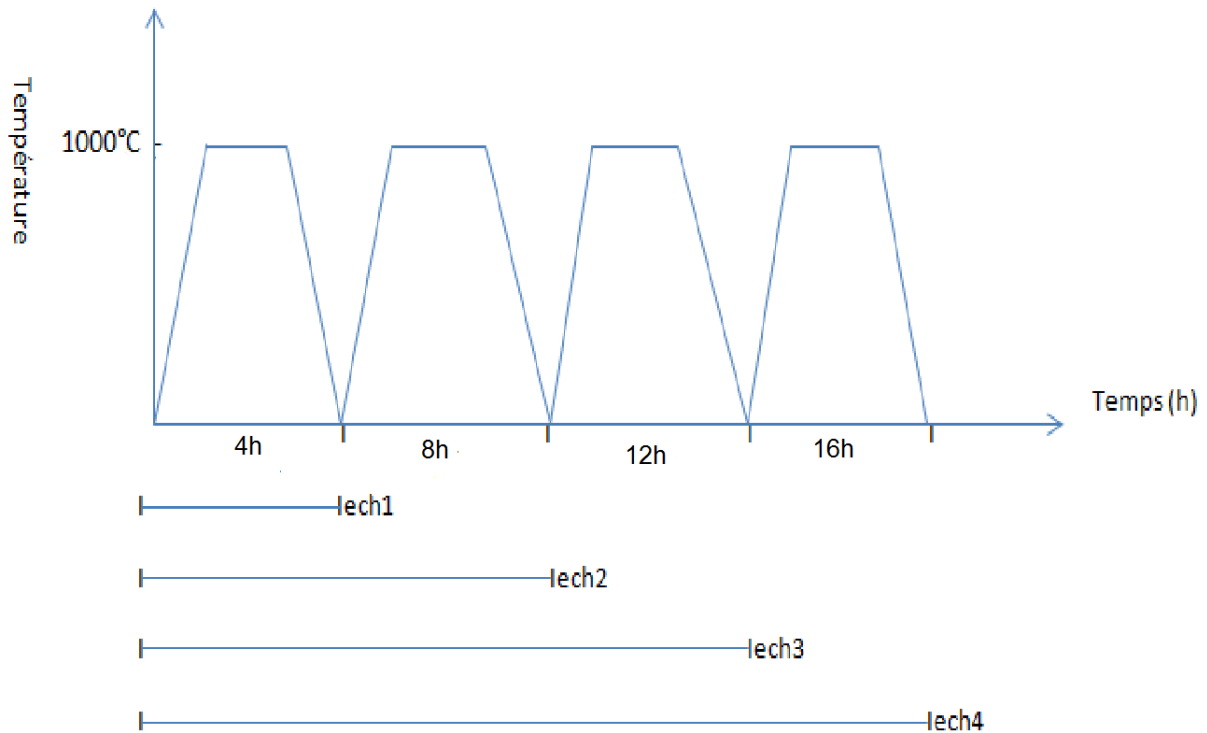


Figure II.3 : représente les 4cycles en fonction de la température

Ces fours sont faits de moufles en céramique enveloppés extérieurement par l'élément chauffant. L'intérieur de la chambre de chauffe reste totalement libre, sans l'encombrement des résistances. Cela évite d'endommager les éléments chauffants en chargeant les échantillons, mais cela les protège également de la corrosion par l'évaporation éventuelle de produits provenant des échantillons.

Cette méthode permet aussi d'avoir une parfaite stabilité de température à l'intérieur de la chambre.



Figure II.4 : four électrique à moufle de labo SDM.

Echantillon après le traitement :



Figure II. 5 : Echantillon de Ti_3SiC_2 avec TiC et Ti_5Si_3 après le traitement

II.3.1 Découpage des échantillons :

Après le traitement on découper les échantillons par micro tronçonneuse à des échantillons de 6mm de base et 9mm d'hauteur et de 2mm d'épaisseur.

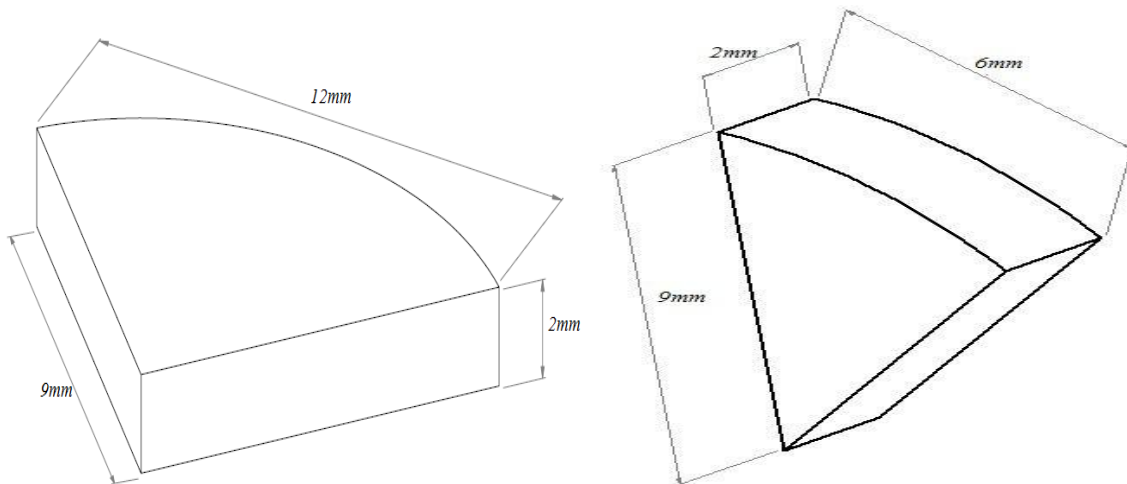


Figure II. 6: l'échantillon avant découpage Figure II.7: l'échantillon après découpage

II.4 Diffractomètre rayon x :

➤ Principe :

La diffraction X permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des atomes au sein d'un matériau cristallisé. Le principe simplifié est le suivant: un faisceau de rayons X monochromatique incident est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques, suivant la loi de Bragg. L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et intensités des pics de diffraction obtenus. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide de bases de données spécifiques permettant l'identification du (ou des) composé(s) en présence.



Figure II.8 : Diffractomètre rayon x (D8 ADVANCE) de CDTA.

II.5.1 Principe de la spectrométrie RAMAN:

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. La diffusion Raman résulte de l'interaction (lumière-matière). spectroscopie RAMAN d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines (phonons). Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau. La technique Raman consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille (ou la même lentille, dans le cas d'une rétrodiffusion et analysée par un spectromètre.

II.5.2 Structure d'un spectromètre RAMAN :

Un spectromètre Raman comprend:

- (1) une source laser
- (2) un porte échantillon
- (3) une optique de collection de la lumière diffusée et de couplage avec le dispositif d'analyse spectrale (spectromètre)

- (4) un spectromètre
- (5) un détecteur de lumière très sensible.
- (6) une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales.



Figure II.9 : spectromètre Raman (LABRAM HR EVOLUTION) CDTA.

II.6 Préparation de métallurgie :

II.6.1 Enrobage et polissage des échantillons :

Après le traitement et le découpage des échantillons. Ils sont ensuite enrobés dans une résine. Pour la préparation de l'état de surface, ces échantillons vont subir un polissage mécanique.



Figure II.10 : enrobeuse(MECAPRESSII) de CDTA.

Le but de cette opération est l'obtention d'un bon état de surface sur les faces des échantillons à examiner au microscope optique. Le polissage mécanique s'effectue en premier lieu à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie croissante (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 II.11 : polisseuse(MECAPOL) de CDTA

II.6.2 Microscope optique :

L'échantillon est prêt à l'observation au microscope optique sans attaque chimique. Le polissage de finition permet une observation de la section droite à l'échantillon traité sur un microscope optique d'une caméra et relié à un micro ordinateur.

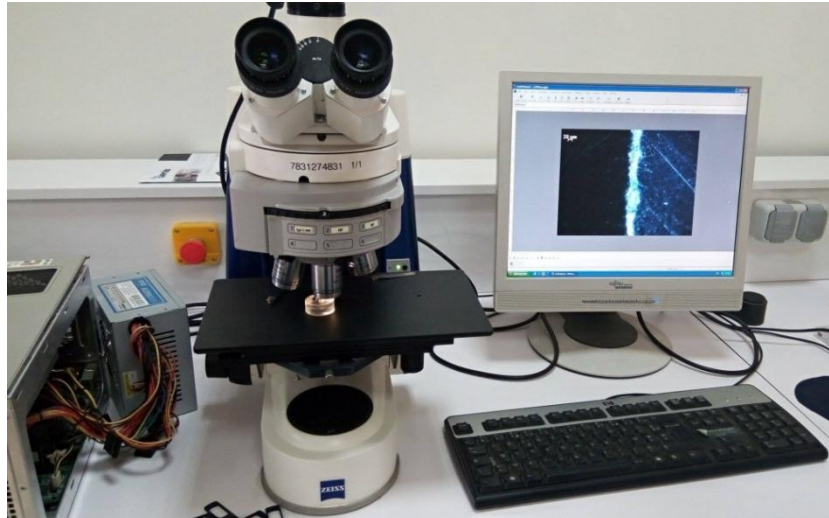


Figure II. 12: microscope optique(ZEISS) de CDTA.

II.6.3 Microscope électronique à balayage MEB :



Figure II.13 : microscope électronique MEB (JEOL JSM) de CDTA.

➤ Principe de microscope électronique à balayage MEB :

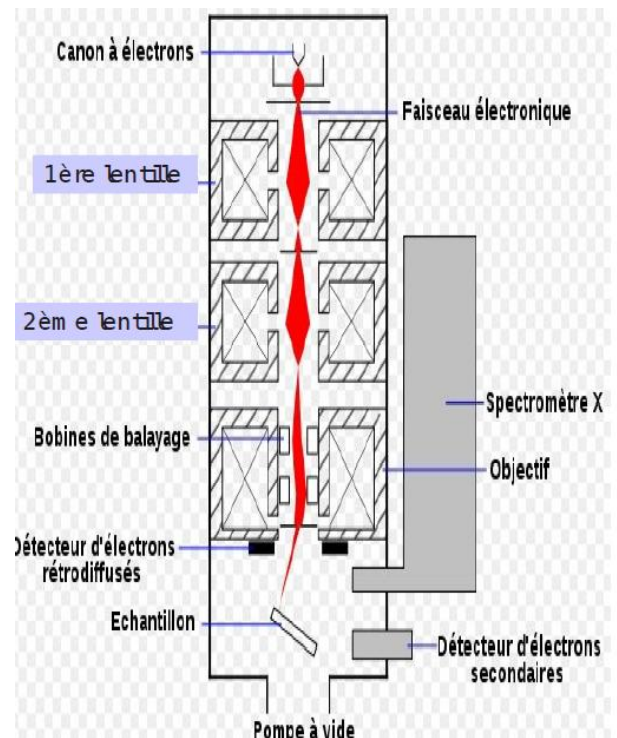


Figure II.14: le fonctionnement de microscope électronique MEB

Un faisceau d'électrons (produit par un canon à électrons) est projeté et se déplace sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde et l'échantillon génère des électrons appelés « secondaires » (Ceux-ci sont dotés d'une énergie basse). Ces derniers sont alors accélérés vers un détecteur qui a pour rôle d'amplifier le signal électrique reçu (A chaque point, l'intensité est convertit en un signal électrique). Les différentes particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

La bobine peut-être assimilé à une lentille optique au niveau du point focal. Son rôle est de dévier le faisceau d'électrons en délivrant un champ magnétique. En effet, lorsqu'on fait varier ce champ magnétique, le courant change lui aussi au milieu.

➤ **Composition du MEB Un microscope électronique à balayage est composée :**

- D'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon
- D'un platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions
- De détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon L'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

III.1 Introduction

Notre travail consiste à étudier l'oxydation, la microstructure et les techniques des caractérisations d'une phase MAX à base composite de Ti_3SiC_2 avec TiC et Ti_5Si_3 .

Après avoir décrit le procédé d'élaboration et les techniques des caractérisations misent en œuvre, nous allons dans ce chapitre rendre compte des résultats relatifs à l'étude métallographique.

III.2 Estimation de la variation relative de gain de masse :

Échantillon oxydé:

La pesée est un moyen simple qui permet de suivre le gain de masse engendré par la formation des couches d'oxydation nous avons effectués des pesées, avant et après traitement, sur l'échantillon oxydé de Ti_3SiC_2 avec TiC et Ti_5Si_3 à 1000 C° , pendant quatre cycles chaque cycle durant 4 heures avec une balance de marque (ADVENTURER) ayant une précision de 0.0001g , Les Tableaux suivants (III.1, III.2, III.3) permettent de voir la masse initiale la masse moyenne des échantillons, gain de masse après la réalisation de ce traitement.

Tableau III.1 : la masse initiale M_0 des échantillons.

des échantillons	Temps (h)	M_0
1	4	0.7531 g
2	8	0.8583 g
3	12	0.8024 g
4	16	0.8213 g

Tableau III.2 : les gains de masse après la réalisation de se traitement.

échantillons	Temps (h)	m1 (Pesé n ₁)	m2 (Pesé n ₂)	m3 (Pesé n ₃)
1	4	0.7576 g	0.7579 g	0.7578 g
2	8	0.8648 g	0.8647 g	0.8647 g
3	12	0.8100 g	0.8103 g	0.8103 g
4	16	0.8307 g	0.8309 g	0.8308 g

$$M_{\text{moy}} = \frac{\sum m_i}{n} \longrightarrow \text{pesée } n_1, n_2 \text{ et } n_3$$

Exemples :

➤ échantillon 1 :

$$M_{1\text{moy}} \longrightarrow \text{après le 1 cycle} \longrightarrow m_{1\text{moy}} = (m_1+m_2+m_3)/3$$

$$M_{1\text{moy}} = (0.7576+ 0.7579+ 0.7578)/3= 0.7577\text{g}$$

➤ Échantillon 2:

$$M_{2\text{moy}} \longrightarrow \text{après les 2 cycles} \longrightarrow m_{2\text{moy}} = (m_1+m_2+m_3)/3$$

$$M_{2\text{moy}} = (0.8648+0.8647+0.8647)/3=0.8647\text{g.}$$

Tableau III.3 : la masse initiale M_0 , la masse moyenne M_{moy} et gain de masse Δm

Echantillons	Temps (h)	M_0 (g)	M_{moy} (g)	$\Delta m = M_{\text{moy}} - M_0$
1	4	0.7531 g	0.7577 g	$4.61 \cdot 10^{-3}$ g
2	8	0.8583 g	0.8647 g	$6.41 \cdot 10^{-3}$ g
3	12	0.8024 g	0.8102 g	$7.8 \cdot 10^{-3}$ g
4	16	0.8213 g	0.8308 g	$9.5 \cdot 10^{-3}$ g

Le Tableau III.3 représente la variation des gains de masse après le traitement d'oxydation des échantillons à base composite Ti_3SiC_2 avec TiC et Ti_5Si_3 à 1000 C° pendant 16 h.

- $\Delta m = M_{\text{moy}} - M_0$,
- M_{moy} est la masse de l'échantillon après le traitement d'oxydation.
- M_0 est la masse initiale de l'échantillon avant le traitement.

On peut conclure que le gain de masse augmente avec le temps de traitement :

Exemples :

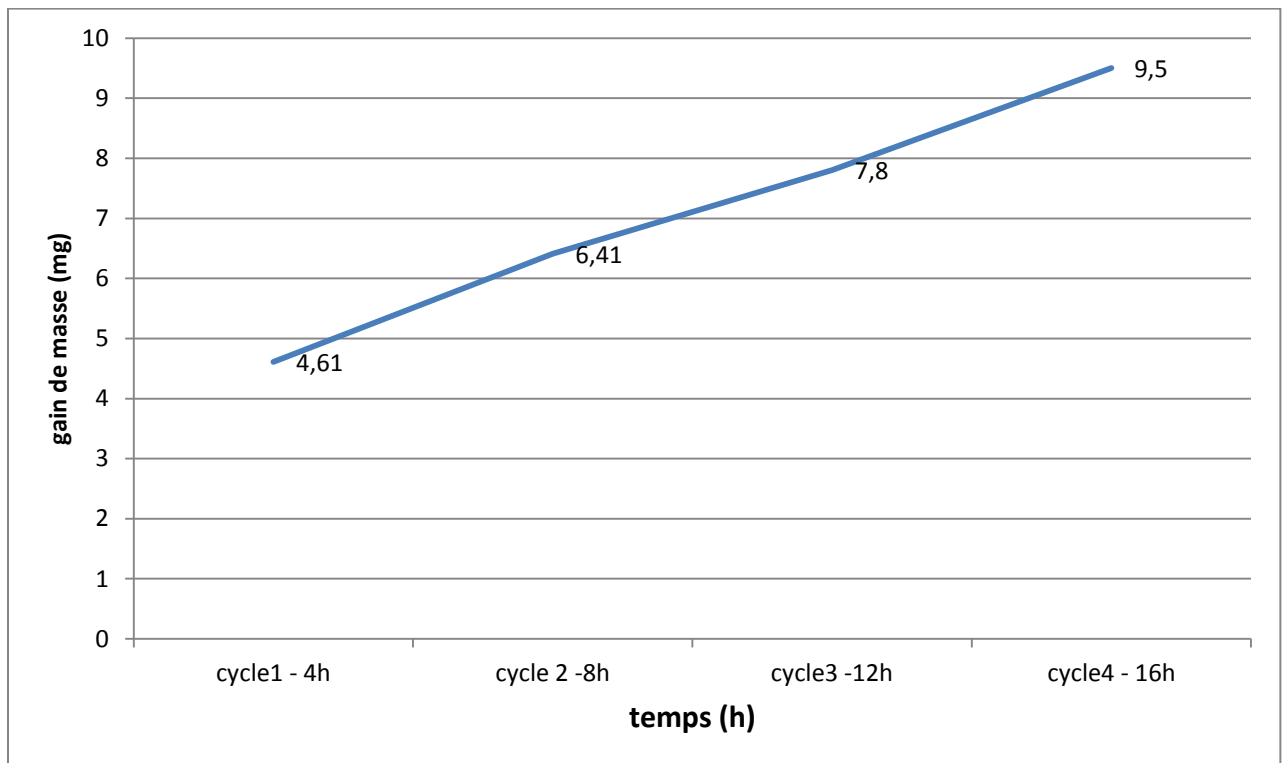
• Cycle 1 :

- $\Delta m_1 = 0.7577 - 0.7531 = 4.61 \cdot 10^{-3}$ g.

- Cycle 2 :

- $\Delta m_2 = 0.8647 - 0.8583 = 6.41 \cdot 10^{-3}$ g.

Figure III.1: les gains de masse (mg) en fonction du temps(h).



On a observé dans ce graphe l'augmentation du gain de masses, avec l'augmentation de temps.

III .3 Observation par microscope optique des couches d'oxydation :

Le Figure (III.2,) suivante Présente les micrographies optique réalisée sur des sections de la phase MAX Ti_3SiC_2 avec TiC et Ti_5Si_3 oxydés après 4 cycles, chaque cycle reste quatre heures.

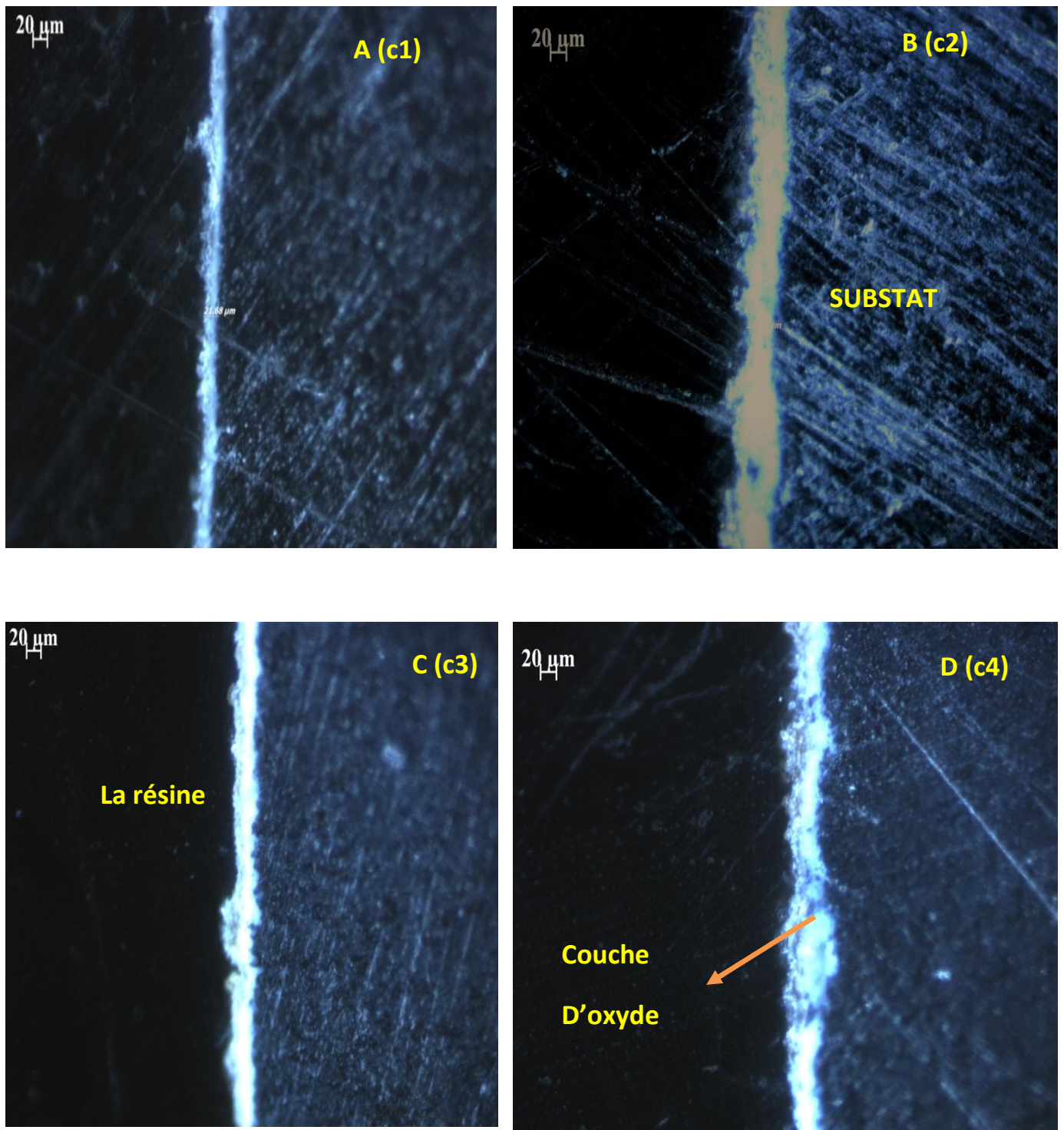


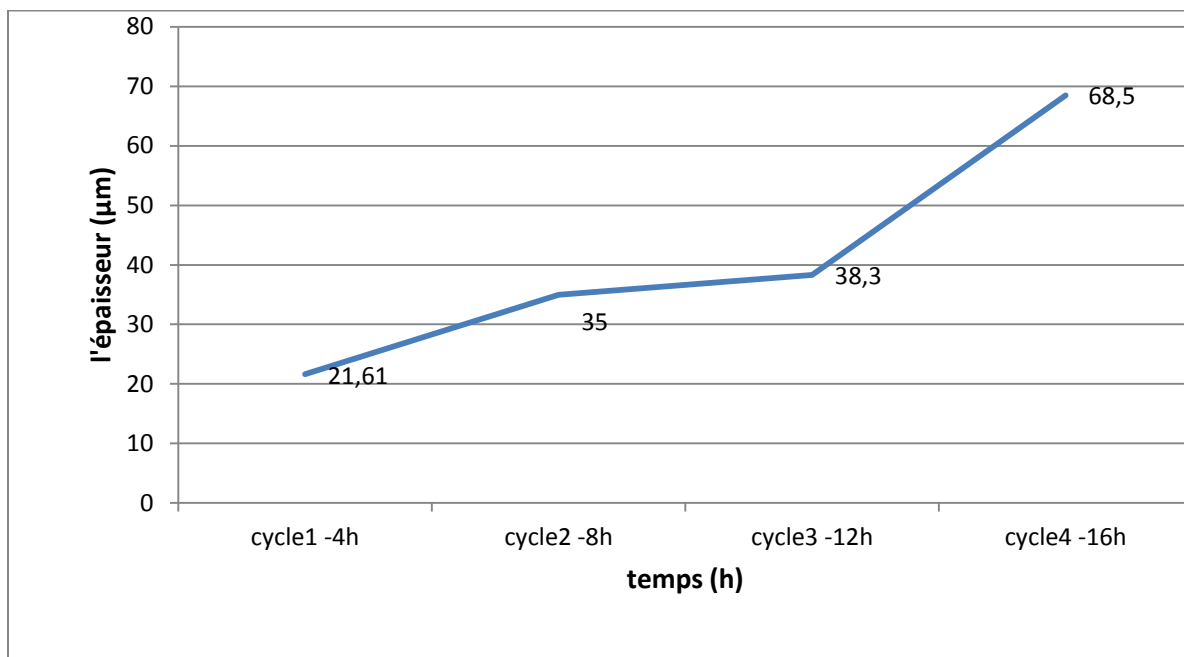
Figure III.2: observation au microscope optique sur le profile des échantillons.

Dans la (Figure III.2) on a observé la formation de la couche d'oxyde (c1) et on a vu L'augmentation des épaisseurs des couches oxydé en fonction des cycles de traitement effectué, Avec une grande différence dans le cycle 4 (c4).

Tableau III.4: l'épaisseur de la couche oxydé

Echantillons	Temps (h)	Epaisseur
1	4	21.6 μm
2	8	35 μm
3	12	38.3 μm
4	16	68.5 μm

On constaté d'après la micrographie optique que l'épaisseur des couches d'oxydes formés augmente proportionnellement avec le temps de traitement (nombre de cycles), où elle passe de 21.6 μm pour le premier cycle à 68.5 μm pour des traitements de 4 cycles (figure III.3).

Figure III.3 : le graphe représente l'épaisseur (μm) en fonction de temps(h).

III .4 Observation microscope électronique à balayage (MEB) :

III .4.1 Observation de la surface par MEB :

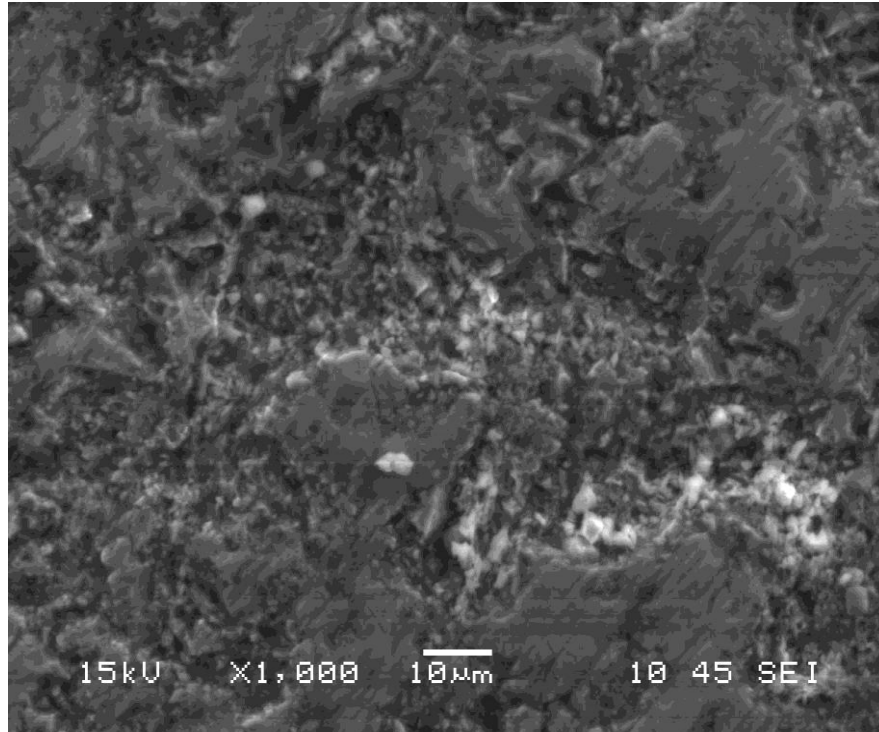


Figure III.4: observation de la surface par microscope électronique à balayage MEB de Ti_3SiC_2 avec TiC et Ti_5Si_3 .

La distinction des phases MAX constitue du ce composite est difficile par MEB car il y a pas des différences par apport les contraste que leur densité.

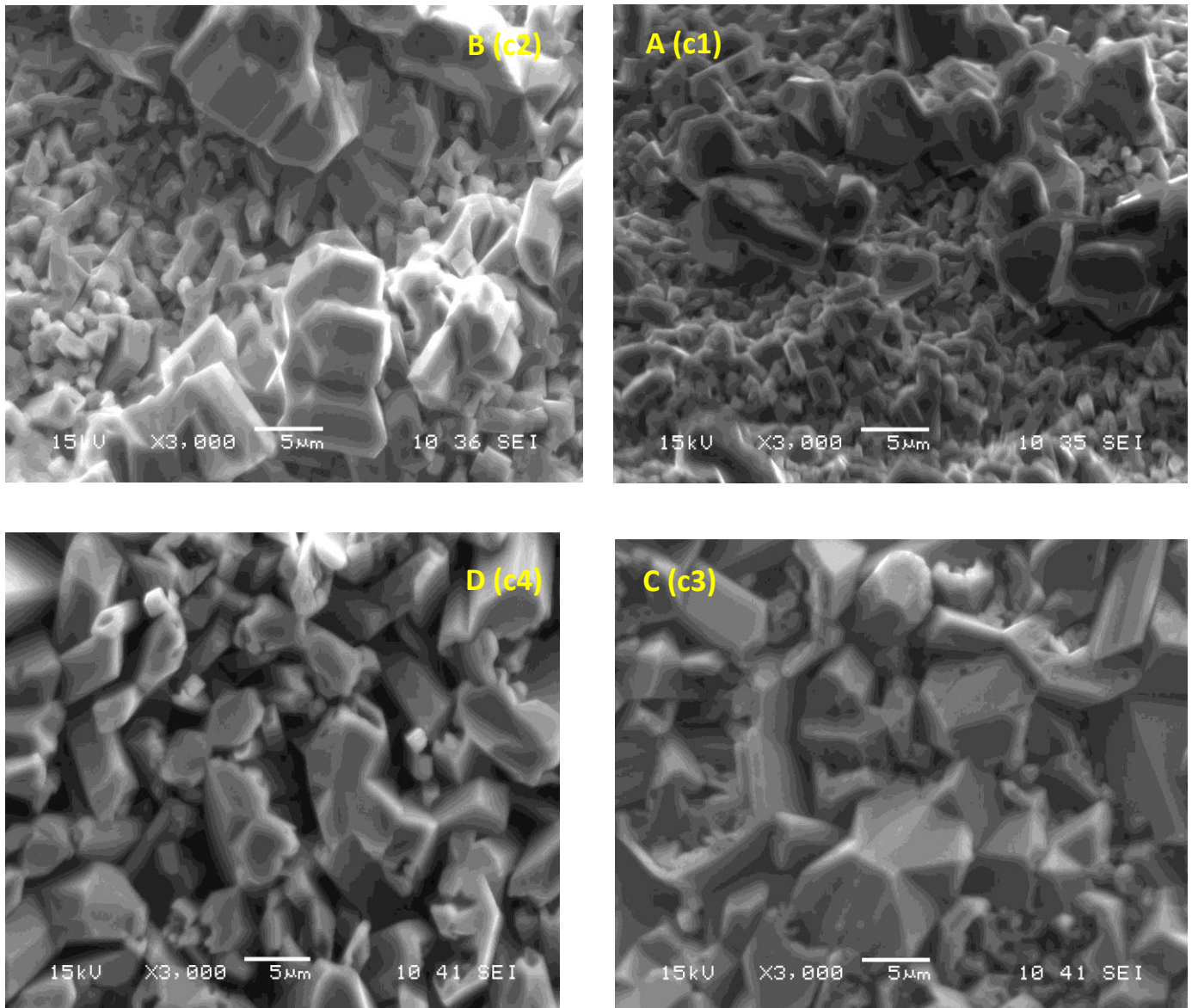
III .4.2. Observation MEB surface après le traitement d'oxydation :

Figure III.5: micrographie électronique à balayage

Après le traitement on a observée par micrographie électronique à balayage (GEOL JSM 6360LV), le grossissement des grains de TiO_2 formés sous forme lamellaire avec l'augmentation de temps dans le cycles 3 et cycle 4.

L'oxydation des échantillons ont révélé qu'il y'a différents morphologie des grains.

III .4.3. Observation de profile par MEB:

- Cycle 1:

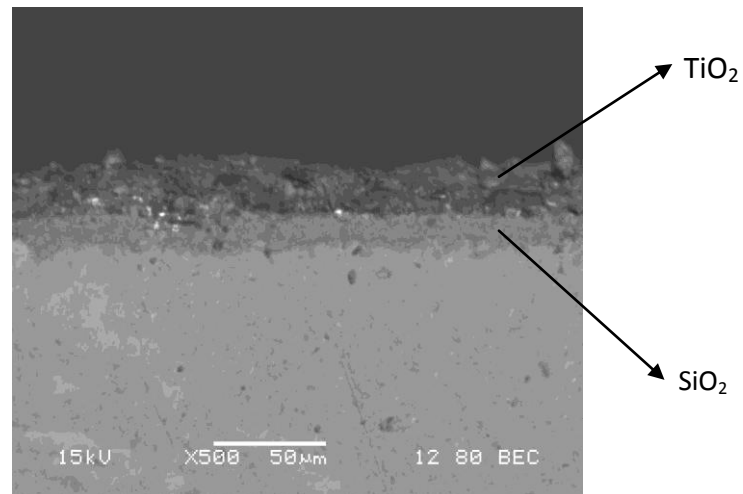


Figure III.6: observation de profile les couches d'oxydes.

- Cycle 2 :

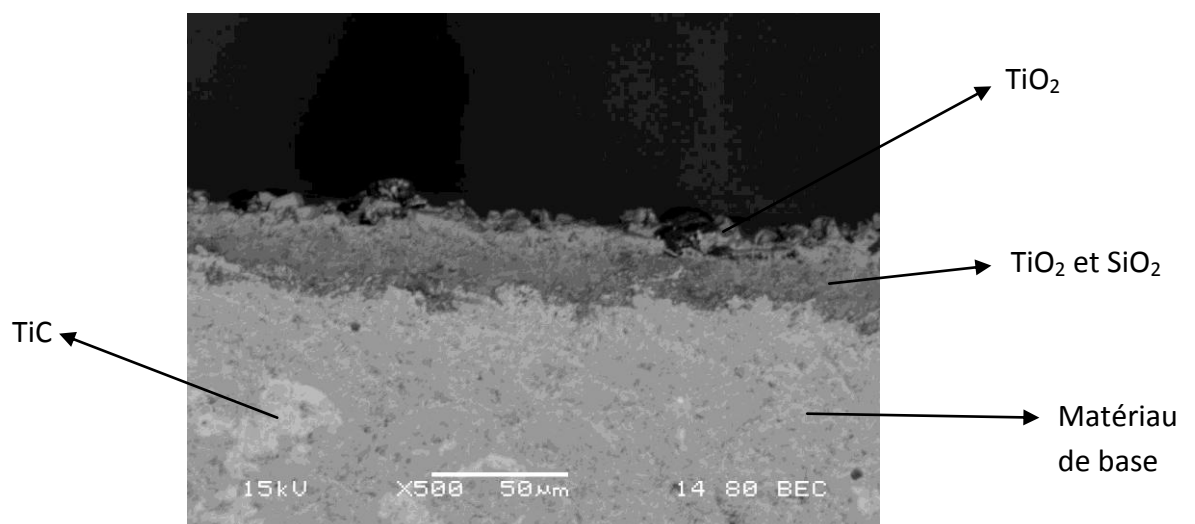


Figure III.7: observation les différents couche d'oxyde formée.

- Cycle 3 :

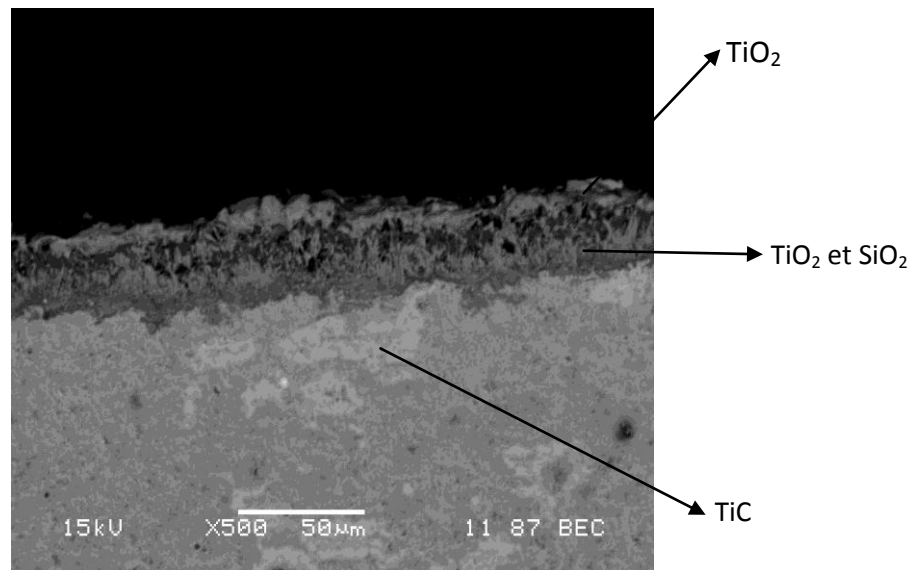


Figure III.8 : observation les différents couche d'oxyde formée.

- Cycle 4 :

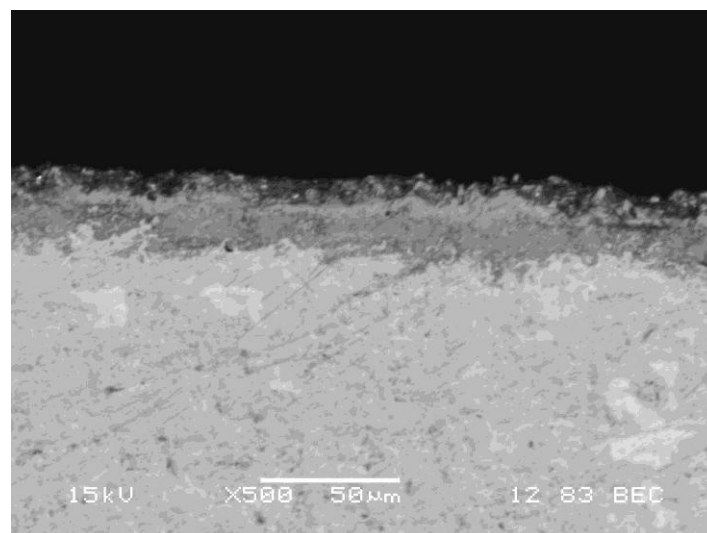
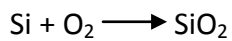
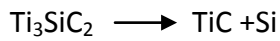


Figure III.9: observation de profile les couches d'oxydes.

Après le découpage des échantillons on a observée par microscope électronique à balayage MEB dans les figures de profile (III.6.7) qu'il y a deux couches d'oxydation de TiO_2 (la rutile) à l'extérieur et un mélange de (TiO_2 et SiO_2) à l'intérieur.

Dans les figures (III.8.9) il y a l'apparition du TiC avec la croissance de la couche d'oxyde, une couche mince de TiO₂ avec l'augmentation de mélange (TiO₂ et SiO₂).

❖ **Les réactions chimiques de Ti et Si avec l'oxygène:**



III .5 Analyse des phases par diffraction des rayons X :

L'analyse par diffraction rayon X de l'échantillon sans traitement nous a montré l'existence de trois phases Ti₃SiC₂ avec TiC et Ti₅Si₃.

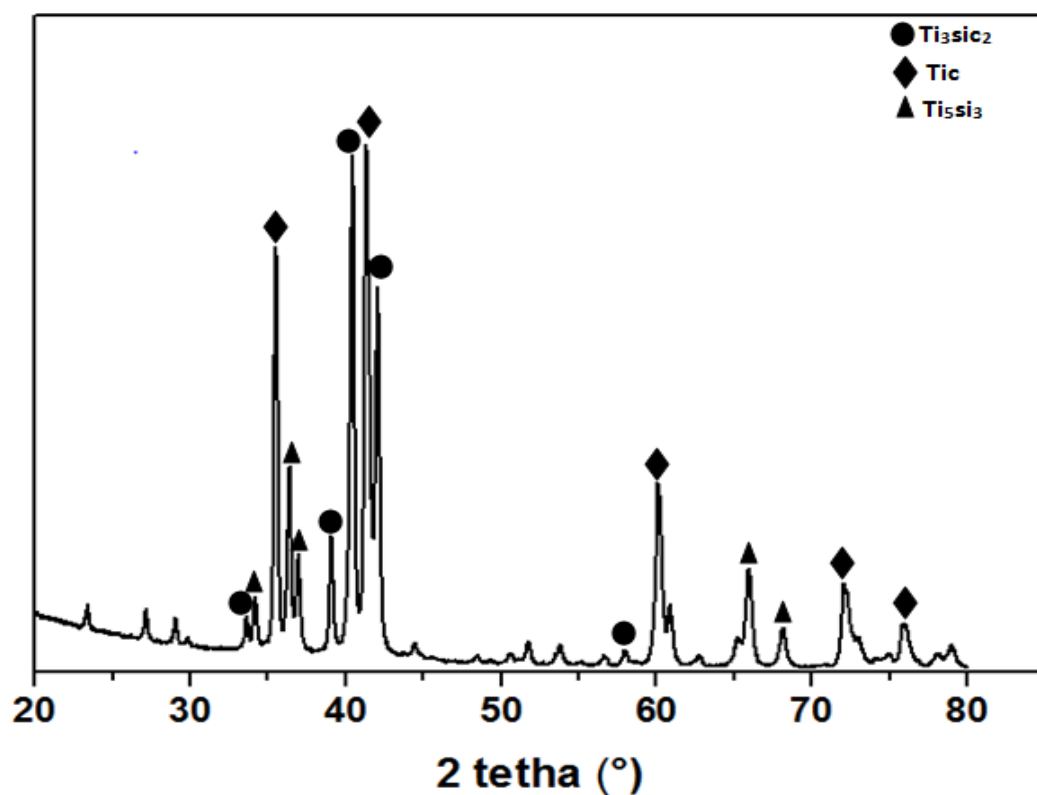


Figure III.10 : Diffractogramme DRX d'une pièce fabriqué par SPS à partir d'un mélange. Stœchiométrique à base de : Ti- SiC -C. Pour une température de frittage de 1425°C.

La figure (III.11) montre le diagramme des rayons X de la surface des échantillons Oxydé à 1000 °C de 4 cycles, chaque échantillon reste 4heurs dans le four.

Où les pics de diffractions de TiO_2 (rutile), Ti_3O_5 , SiO_2 , le mélange (TiO_2 , SiO_2) et (SiO_2 , Ti_3O_5) ont été identifiés.

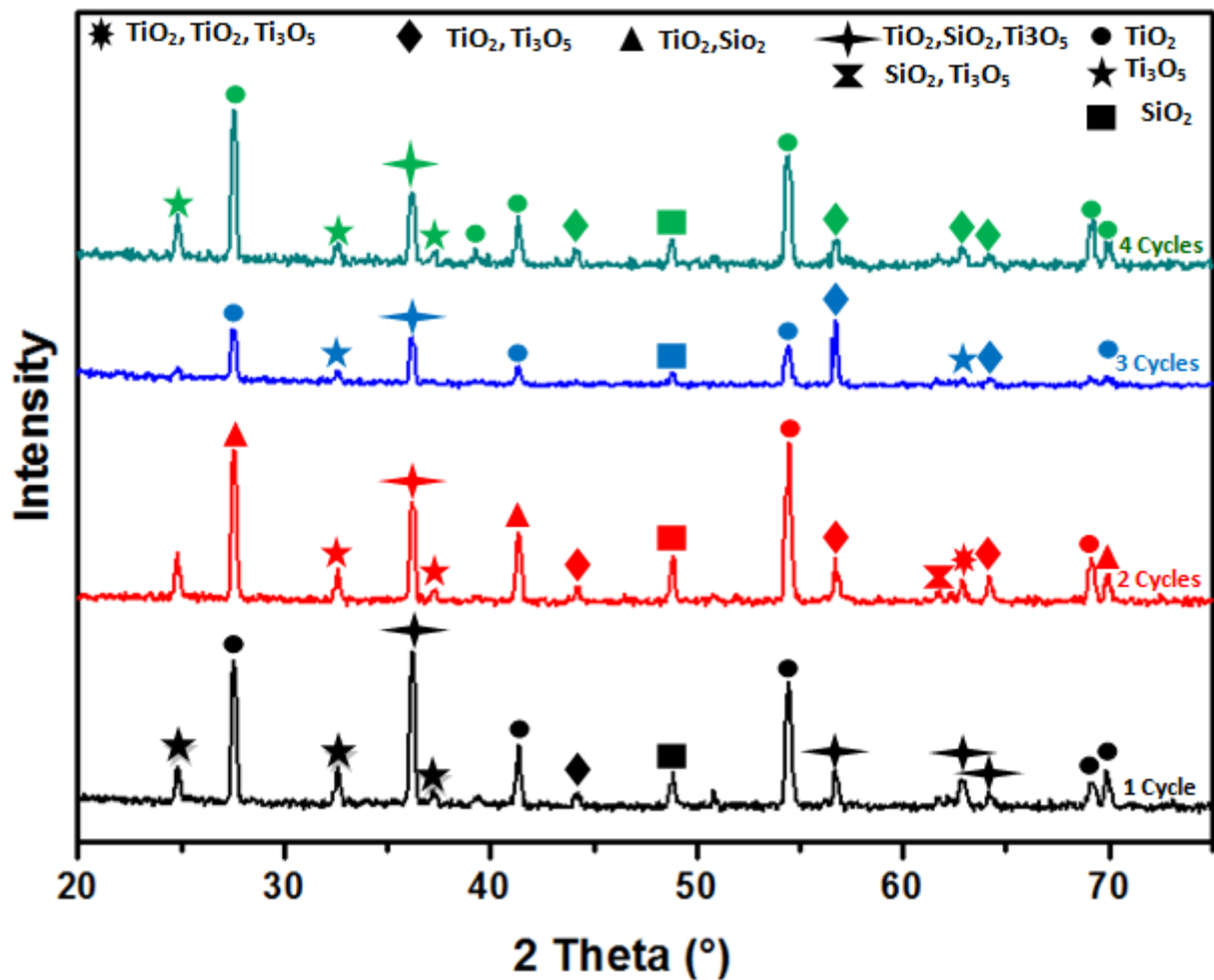


Figure III.11 : analyse par diffractomètre des rayons X.

L'analyse DRX des couches d'oxydes formés sur le composite à base de Ti_3SiC_2 , TiC , Ti_5Si_3 pour différents cycles nous montre qu'elles sont composées des phases suivantes : pour le cycle 1 on a trouvé (TiO_2) la rutile avec une minorité de SiO_2 , le Ti_3O_5 avec une importante proportion, dans le cycle 2 on a vu la croissance de mélange (TiO_2 , SiO_2) et dans le 4^{ème} cycle l'augmentation de rutile à 1000°C il n'y a pas le pic de Ti_3SiC_2 .

III.6 Analyse par spectrométrie Raman :

Référence de Ti_3SiC_2 avec TiC et Ti_5Si_3 :

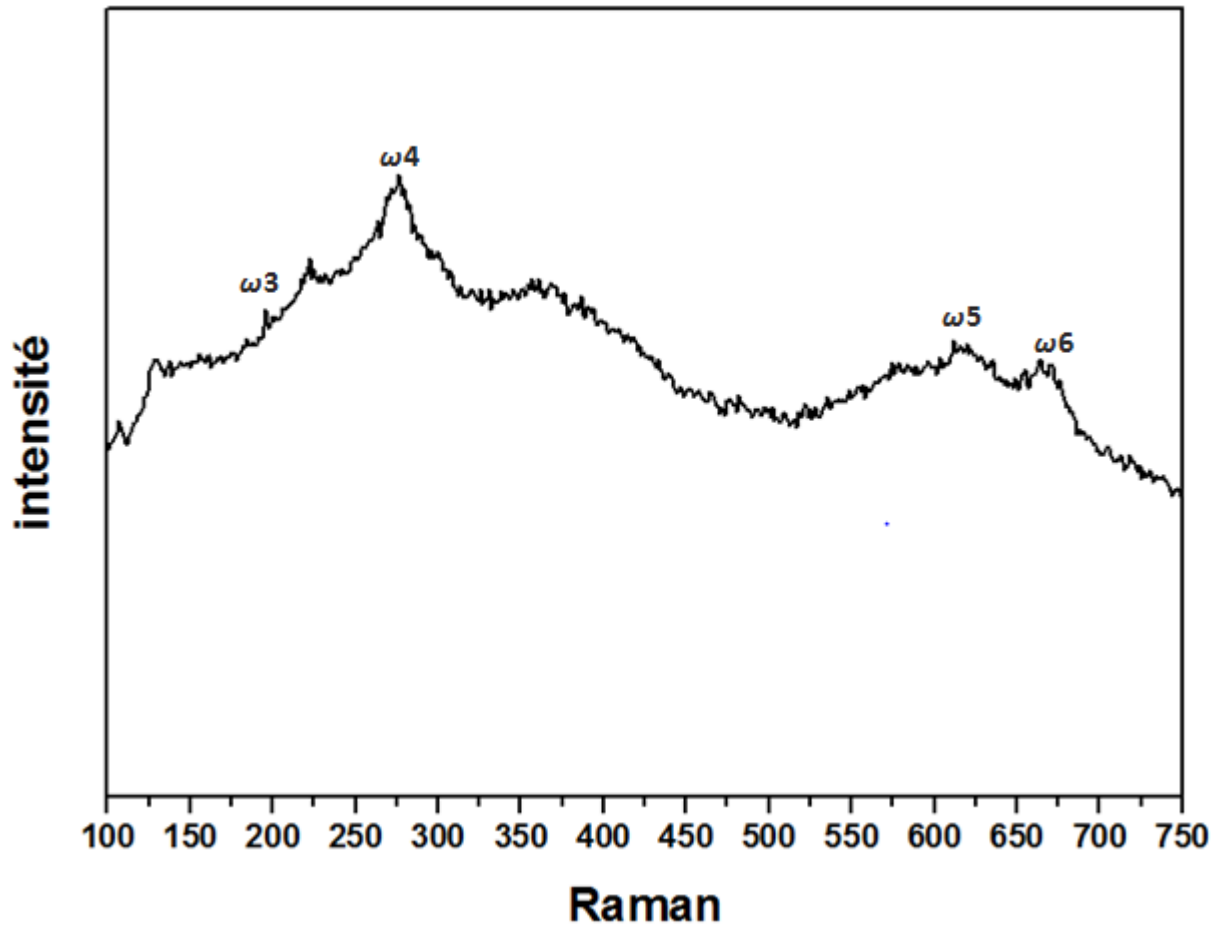


Figure III.12 : analyse par spectromètre Raman d'échantillons avant le traitement.

Tableau III.5 : Les pics de spectromètre Raman

Raman	$\omega1$ $E1g$	$\omega2$ $E2g$	$\omega3$ $E2g$	$\omega4$ $A1g$	$\omega5$ $E1g$ and $E2g$	$\omega6$ $A1g$	référence
Ti_3SiC_2	-	185	224	278	625	673	Mercier et al. (2011)

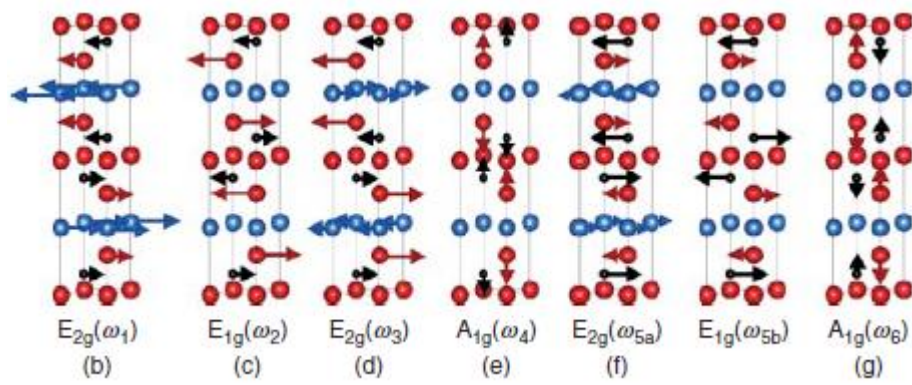


Figure III.13: spectromètre Raman de mode de vibration des atomes Ti_3SiC_2 .

III .6.1 Analyse par spectromètre Raman sur la surface et le profile

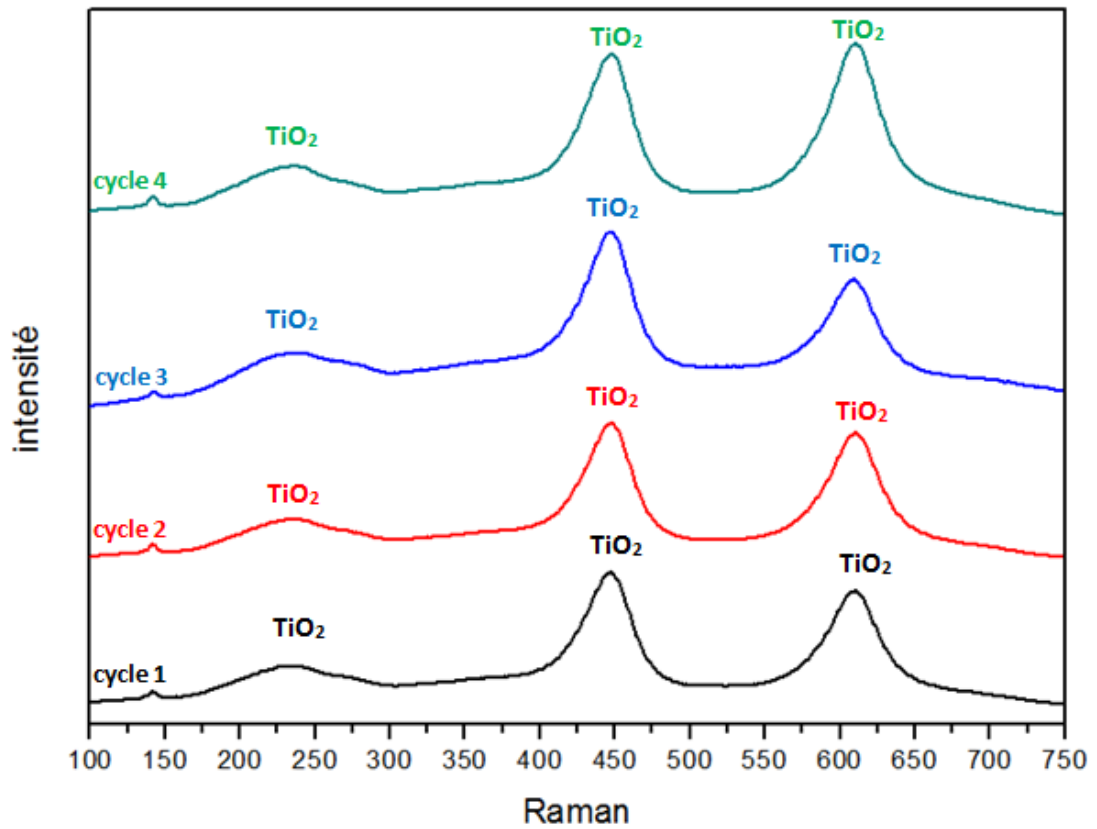


Figure III.14: analyse par spectromètre Raman sur la surface dès échantillons pondant les 4 cycles.

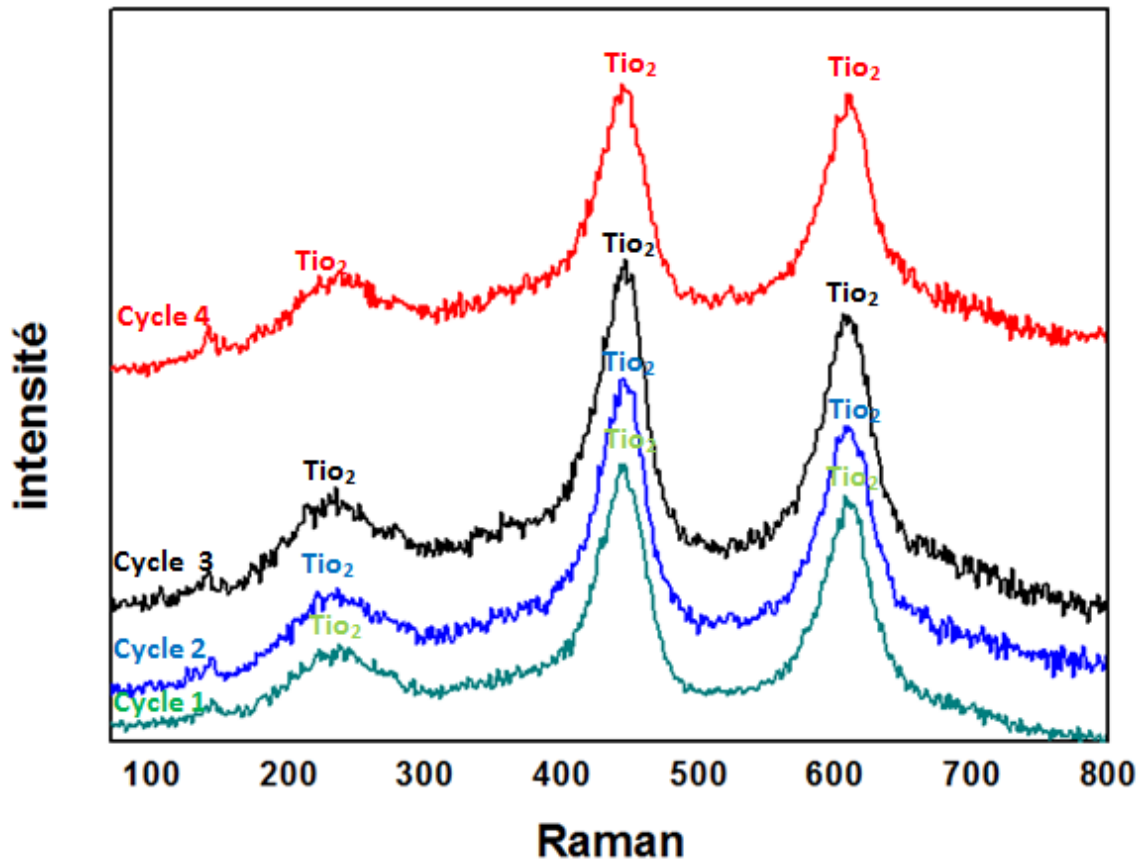


Figure III.15 : Analyse spectromètre Raman sur le profile

Le spectromètre Raman c'est une opération ponctuelle.

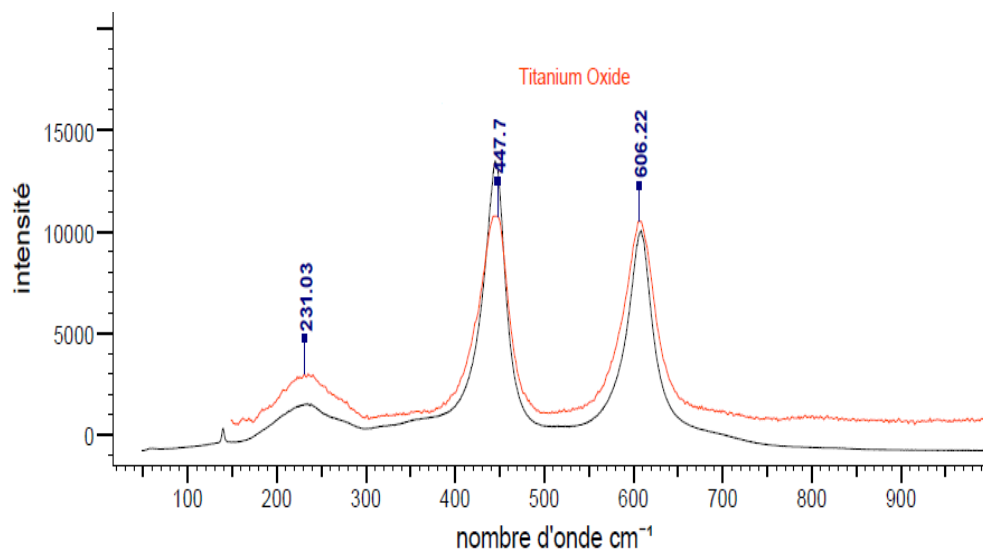


Figure III.16 : la base de donner de l'oxyde de TiO_2 analysée par spectromètre Raman.

l'analyse par le spectroscopie Raman des surface des échantillons traités ainsi que les profils des couches d'oxydes formés a révélé l'existence du TiO_2 en se référant aux pics de Raman qui représentent cette phase indiquée dans la base de données (figure .) se qui est concordant avec les analyses DRX effectués. mais le fait que l'analyse par spectroscopie Raman est ponctuel et le TiO_2 est la phase prédominante dans les couches d'oxydes formé dans tous les cycles effectués que se soit en surface ou bien en profil, tous les points analysés par spectroscopie Raman sont identifiés comme TiO_2 , vu que la probabilité de tomber sur une autre phase qui constituent les couches d'oxydes passives formés est faible.

Introduction générale:

Les céramiques comme classe sont dures, résistantes à l'usure, stable chimiquement, et ils ont une très bonne résistance contre l'oxydation ce qui leurs permet d'attirer l'attention des industriels pour les applications mécaniques dans les conditions hostiles. En revanche les céramiques présentent quelques désavantages tels que, la fragilité, la faible résistance au choc thermique, et surtout leur mauvaise usinabilité ce qui rend la fabrication des composantes mécaniques avec une certaine complexité impossible. A la fin de 1995 une autre classe de céramiques est apparue, c'est les phases MAX. Aujourd'hui, on compte plus de 60 phases MAX fabriqués en massif. Ces phases ont pratiquement des propriétés, des comportements, et des microstructures relativement proches malgré leur composition chimique différente. La phase Ti_3SiC_2 et la phase la plus caractérisée parmi les phases déjà synthétisées vu ces propriétés remarquables qui combinent entre les propriétés intéressantes des céramiques mentionnées au-dessus et les propriétés des métaux. Donc, une grande ténacité, une faible dureté (4Gp), une bonne résistance à la fatigue, une bonne résistance au choc thermique et une très bonne usinabilité avec les procédés conventionnels de fabrication.

L'objectif principal de ce travail est l'étude d'oxydation à haute température pour voir les différentes couches d'oxyde, la microstructure de la phase MAX à base composites de Ti_3SiC_2 avec TiC et Ti_5Si_3 .

Ce mémoire est organisé selon trois chapitres :

- Le premier chapitre expose le contexte de l'étude. Il dresse des principales propriétés des phases MAX, et notamment du Ti_3SiC_2 , en les situant au sein de la classe des céramiques.
- Le deuxième chapitre Technique de caractérisation de différente caractérisation utilisant : le microscope optique, le microscope électronique à balayage, le spectromètre Raman la diffraction des rayons X et la technique de la pesée pour le gain de masse.
- Le troisième chapitre interprétation.

On termine cette étude, par une conclusion générale.