

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 II en  
Génie-Mécanique

Option :

Matériaux et traitement de surfaces

Présenté par :

**Mazoun Abderrahmane**

Sur le thème :

**Comportement à haute température et  
caractérisation microstructurale d'une phase**

**MAX Ti<sub>2</sub>AlC**

**Promoteur :** Pr. Hadji Mohamed.

**CO-promoteur :** Chiker Nabil.

Année universitaires 2016-2017

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à :*

*Mes chers parents*

*Ma sœur et frères*

*Mohamed farouk et toute la famille.*



## **Remerciements**

*Je remercie tout d'abord ALLAH de m'avoir prêté santé et volonté pour mener à terme cette mémoire.*

*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 2<sup>ème</sup> co-promoteur Monsieur Bendiba Guedouar charge d'étude au centre de développement technologies avancées de m'avoir accueilli dans l'organisme.*

*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.*

*Mes remerciements les plus chaleureux vont à Mme Bouafia, la responsable du Labo SDM de notre département.*

*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.*

**Table de matière**

**Chapitre I :Recherche bibliographique sur les Phases MAX**

<b>I.1.Introduction générale.....</b>	<b>01</b>
<b>I. 2. GENERALITES SUR LES PHASES <math>M_{n+1}AX_n</math>.....</b>	<b>03</b>
<b>I.3. Composition chimique.....</b>	<b>04</b>
<b>I.4. Structure cristallographique.....</b>	<b>05</b>
<b>I.5. Structure électronique.....</b>	<b>06</b>
<b>I.6. Critère de rupture.....</b>	<b>07</b>
<b>I.7.Propriétés mécaniques.....</b>	<b>08</b>
<b>I.8. Propriétés Physiques.....</b>	<b>09</b>
I.8.1. Propriétés électriques.....	09
I.8.2. Propriétés thermiques.....	10
I.8.3. Propriétés élastiques.....	11
<b>I.9. Caractéristiques microstructurales des phases MAX.....</b>	<b>14</b>
<b>I.10. Conclusion sur leurs propriétés générales.....</b>	<b>14</b>
<b>I.11. TECHNIQUES D'ELABORATION.....</b>	<b>15</b>
I.11.1. Préparation des échantillons.....	16
I.11.2. Broyage à haute énergie.....	16
I.11.3. Elaboration du matériau.....	16
I.11.3.1. Compression uniaxiale à froid.....	16
I.11.3.2. Compression isostatique à chaud.....	16

**Chapitre II : Comportement à haute température d'une phase MAX**

**Ti<sub>2</sub>AlC**

II.1. Résistance à l'oxydation.....	20
II.2. Caractéristiques de TiO <sub>2</sub> .....	21
II.3. Stabilité des phases cristallines.....	22
II.4. Le rôle de la brookite.....	23
II.5. Caractéristiques de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	24
II.6. Propriétés de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	24

**Chapitre III : Chapitre II : Etude Expérimentale de l'oxydation sur le substrat de phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC.**

III.1. Introduction.....	25
III.2. Procédé de traitement thermique.....	26
III.3. Oxydation des échantillons.....	26
III.4. Préparation métallographique.....	27
III.4.1. Découpages des échantillons.....	27
III.4.2. Enrobage.....	27
III.4.3. polissage des échantillons.....	28
III.5. Microscopie optique.....	28
III.6. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	29
III.7. Essai de microdureté Vickers.....	29
III.8. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	31
III.9. Analyse par la spectroscopie Raman.....	32
III.10. Estimation de la variation relative de gain de masse.....	33

**Chapitre IV : interprétation.**

<b>IV.1. Introduction.....</b>	<b>34</b>
<b>IV.2. Analyse des phases par diffractions des rayons X (DRX).....</b>	<b>34</b>
<b>IV.3. Analyse des phases par la spectroscopie Raman.....</b>	<b>36</b>
<b>IV.4. Observation au microscope optique.....</b>	<b>37</b>
<b>IV.5. Observation au microscope électronique à balayage.....</b>	<b>38</b>
<b>IV.5.1.Fractographie .....</b>	<b>39</b>
<b>IV.6. Analyse des profils microdureté.....</b>	<b>41</b>
<b>IV.7. Estimation de la variation relative de gain de masse.....</b>	<b>42</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>46</b>

## *Liste des tableaux*

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

**Tableau II.1** : Le dioxyde de Titane.

**Tableau IV.1** : la microdureté en fonction de profondeur de  $Ti_2AlC$  après oxydation à  $1000^{\circ}C$  durant 4 cycles de 4 heures.

**Tableau IV.1:** variation de gain de masse après le traitement d'oxydation d'un échantillon de  $Ti_2AlC$  à  $1000^{\circ}C$  pendant 4 cycles de 4 heures.

### Conclusion générale

Une méthode d'oxydation simple et efficace a été proposée afin de modifier les propriétés de surface de  $Ti_2AlC$  à  $1000^{\circ}C$  de température. L'oxydation de  $Ti_2AlC$  résulte la formation de  $TiO_2$  et  $Al_2O_3$ , et ils sont devenus progressivement une zone évidente à l'interface avec augmentation de la température et le temps de traitement, Dans cette température de traitement pendant 4 heures on voit que la microdureté Vickers a été augmentée ce qui indique que le traitement d'oxydation est un prometteur moyen de modification de surface pour  $Ti_2AlC$ .

Une fine forme d' $Al_2O_3$  riche sur la surface de  $Ti_2AlC$ . Après court terme d'oxydation dans l'air, mais son effet protecteur n'est pas suffisant en raison de la porosité de surface, et par conséquent il ne peut pas empêcher efficacement l'oxydation.

Le contenu de  $TiO_2$  augmente avec le temps de plus en plus couvrant l'ensemble surface par la suite. Pour l'oxydation on trouve trois types de l'oxyde de Ti ( $TiO_2$  : Brookite, Anatase, Rutile), des couches d'oxydes se trouvent en surface, à des hautes températures le  $TiO_2$ (Brookite, Anatase) se transformes complètement en  $TiO_2$  (Rutile).

On aura un gain de masse important après la réalisation de ce traitement, et il est attaché avec l'augmentation de température et du temps des traitements.

## **Liste des figures**

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

**Figure I. 2 :** Géométrie des phases MAX [9].

**Figure I.3:** Structure nanolamellaire 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:** Empreinte de microdureté à 500 g montrant la structure lamellaire du  $Ti_3SiC_2$ .

**Figure I.5:** Courbes de traction du  $Ti_3SiC_2$ -FG à différentes températures (de l'ambiante à 1300 °C). [14].

**Figure I.6:** Variation avec la température de la résistivité électrique de quelques phases MAX [17,18].

**Figure I.7 :** Variation avec la température de la conductivité thermique de phases MAX particulières [15,16].

**Figure I.8 :** Les valeurs théoriques et expérimentales de module de Young de phases MAX [23,24].

**Figure I. 9 :** Gant réalisé par coulée en barbotine et frittage. Outre ses bonnes propriétés thermiques et mécaniques, cette phase assure un bon mouillage puis démoulage du polymère, et résiste parfaitement aux acides utilisés (d'après le site de [www.3one2.com](http://www.3one2.com)).

**Figure I.10 :** Forme des grains dans les phases MAX; a. micrographie de la surface du  $Ti_2AlN$  réalisée avec un microscope électronique à balayage [27] ; b. vue schématique de la forme en latte d'un grain.

**Figure I.11 :** Schéma de l'enceinte du four HIP.

**Figure II.1 :** 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 III.1 :** échantillon Phase Max  $Ti_2AlC$  élaboré.

**Figure III .2 :** four électrique à moufle.

**Figure III .3 :** Courbe de traitement des échantillons.

**Figure III.4 :** Machine de découpage par électroérosion ROBOFIL 200.

**Figure : III.5:** Enrobeuse automatique MECAPRESS II .

**Figure : III.6:** Polisseuse automatique Mecapol 230.

**Figure : III.7 :** microscope optique.

**Figure : III.8 :** microscope électronique à balayage.

**Figure III.9 :** La forme de pénétrateur Vickers.

**Figure III.10 :**Microduromètre.

**Figure III.11 :** Diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 ADVANCE.

**Figure III.12 :** spectroscopie Raman.

**Figure III.13:** balance de précision.

**Figure IV.1:** Le diagramme des rayons X d'un échantillon  $Ti_2AlC$  sans traitement.

**Figure IV.2:** Le diagramme des rayons X des échantillons après oxydation à 1000°C.

**Figure IV.3 :** Le diagramme de spectroscopie Raman  $Ti_2AlC$ .

**Figure IV.4:** Les schémas du déplacement atomique associant aux quatre modes actifs Raman dans l'échantillon  $Ti_2AlC$ .

**Figure IV.5:** diagramme de spectroscopie Raman des échantillons après oxydation à 1000°C.

**Figure IV.6:** micrographie optique des sections droites d'un échantillon de  $Ti_2AlC$ , Oxydée pendant 4 cycles de 4 heures a) X10 B) X20.

**Figure IV.7:** micrographie électronique à balayage des sections droites des échantillon de  $Ti_2AlC$  , Oxydé durant 4 cycles de 4 heures a):1C,X500, b):2C,X500,c):3C,X500,d):4C,X500.

**Figure IV.8 :** Une discussion détaillée du phénomène d'oxydation consécutif et des effets d'orientation des cristaux sur l'oxydation .

**Figure IV.9:** Fractographie de la phase MAX  $Ti_2AlC$  sans traitement.

**Figure IV.10:** Fractographie de la phase MAX  $Ti_2AlC$  avec traitement.

**Figure IV.11:** courbe de microdureté en fonction de profondeur de  $Ti_2AlC$  après oxydation à 1000°C durant 4 cycles de 4 heures.

**Figure IV.12:** Évolution de gain de masse après le traitement d'oxydation à 1000°C pendant 4 cycles de 4 heures.

**Figure IV.13 :** Évolution de la différence de masse après le traitement d'oxydation à 1000°C pendant 4 cycles de 4 heures.

# *Introduction générale*

# *Chapitre I*

## *Recherche bibliographique sur les Phases MAX*

# *Chapitre II*

*Comportement à haute  
température d'une phase*

*MAX  $Ti_2AlC$*

# *Chapitre III*

## *Etude Expérimentale de l'oxydation sur le substrat de phase MAX $Ti_2AlC$*

*Chapitre IV*  
*Interprétation*

# *Conclusion Générale*

# *Liste des figures*

# *Liste des tableaux*

# *Table de matière*

**I.1.Introduction générale :**

Durant les années soixante, Nowotny et Al. [1] ont synthétisé un grand nombre de carbures et de nitrures, environ une centaine de nouvelles phases respectivement à base de carbone et d'azote, éléments légers des groupes IIIA et IVA. Parmi cet éventail de carbures et de nitrures, une trentaine, catégorie appelées "phases de Hägg" ou "phases H" retiennent l'attention car elles présentent des qualités originales qui les placent à mi chemin entre le métal et la céramique. Ces phases ont suscité un vif intérêt pour certains chercheurs tels que Jeitschko et Nowotny[2]- [3] .dans les années 60-70 et ce n'est que 30 ans après qu'un regain d'intérêt sera ressenti en 1996 avec la parution d'un premier article édité par Barsoum[4] . Celui-ci explorera un grand nombre de ces phases qu'il nommera par la suite "phases MAX"[5]. En fait, il est le premier à avoir compris que ce type de matériaux a des spécificités intéressantes. En effet, ils ont la particularité d'être à la fois rigide et tenace (bonne tolérance aux sollicitations mécaniques) tout en ayant une bonne conductivité thermique.

En vue de protéger les surfaces des pièces tout en gardant les propriétés de leurs substrats, on est appelé à utiliser les traitements de surfaces.

L'objectif principal de ce travail est l'étude expérimentale de l'oxydation d'une phases MAX **Ti<sub>2</sub>AlC**.

Ce mémoire est organisé selon quatre chapitres :

- Le premier chapitre expose le contexte de l'étude. Il dresse des principales propriétés des phases MAX.
- Le second chapitre décrit le comportement à haute température d'une phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude expérimentale de l'oxydation sur le substrat de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC.
- Le quatrième chapitre fait l'objet de différente caractérisation utilisant :

le microscope optique, le microscope électronique à balayage, la microdureté, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et la technique de la pesée pour le gain de masse.

On termine cette étude, par une conclusion générale.

**I. 2. GENERALITES SUR LES PHASES  $M_{n+1}AX_n$  :**

Ainsi qu'il a été cité au début de ce mémoire en introduction générale, les phases MAX proviennent des phases de Hägg, appelées phases H, connues depuis les années soixante et dont la composition chimique est  $M_2AX$ , où M est un métal de transition, A un élément des groupes IIIA et/ou IVA et X représente C et/ou N. De plus, les phases de Hägg sont des céramiques conductrices électrique et thermique.

Le cristallographe G. Hägg[6] a établi une règle empirique qui renseigne sur la structure adoptée par la phase donnée  $M_2AX$ . Cette règle concerne le rapport des rayons des atomes X et M qui doit être tel que :  $\frac{r(x)}{r(m)} < 0.59$ , auquel cas, le métalloïde X occupera les sites octaédriques d'insertion : ceci confère au carbone (ou à l'azote) sa position dans une cavité octaédrique du métal M.

Malgré leur découverte relativement ancienne, les propriétés physiques de ces phases n'ont été que peu étudiées et ce n'est que depuis quelques années que des travaux systématiques de synthèse et de caractérisation ont été entrepris par une équipe américaine de l'université de Drexel, à Philadelphie, dirigée par le professeur Michel Barsoum

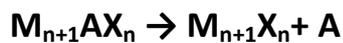
Ces matériaux ont la particularité de conjuguer certaines propriétés des métaux aux propriétés caractéristiques des céramiques. Ainsi, ils sont rigides tout en présentant une faible dureté et en étant étonnamment tolérants aux endommagements, réfractaires et résistants aux chocs thermiques, conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Ils sont usinables, à température ambiante tout comme les métaux, avec les outils traditionnellement utilisés pour les aciers (scies, perceuses, etc.) et sans apport de lubrifiant[7].

Les phases MAX possèdent des propriétés mécaniques intéressantes (faible dureté mais grande rigidité) et des systèmes de glissement de dislocation particulièrement simples et actifs dès la température ambiante[7]. Par ailleurs, les phases MAX présentent, comme les céramiques, une résistance aux acides et aux bases, de bonnes propriétés mécaniques à haute température, une résistance à l'oxydation à haute température, une faible masse volumique, un module d'Young élevé et un caractère réfractaire.

En effet, comme les carbures et les nitrures, le module de Young des phases MAX est élevé et elles présentent de bonnes conceptions électrique et thermique. En outre, les propriétés mécaniques des phases MAX sont meilleures que celles des carbures et des nitrures dont elles proviennent, aussi bien du point de vue de la résistance aux chocs thermiques que de celui de la résistance à l'usure et à l'endommagement. De plus, elles sont usinables, leur résistance à la présence des défauts est accrue et leur dureté est plus faible.

Les phases MAX sont des matériaux céramiques nano lamellaires redécouverts il y a quelques années et abondamment étudiés depuis par un certain nombre de laboratoires de recherche dans le monde. Cependant, les études sur leur comportement tribologique sont à ce jour très peu nombreuses.

Comme la majorité des céramiques techniques, les phases MAX sont de très bons conducteurs de la chaleur, leur conductivité thermique se situe autour de  $30 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ . 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 suivante :



La température de début de décomposition varie de  $850^\circ\text{C}$  pour le  $\text{Cr}_2\text{GaN}$  [10] à plus de  $2300^\circ\text{C}$  pour le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  qui est particulièrement réfractaire [9] .

### **I.3. Composition chimique :**

Les phases MAX tirent leur nom de leur composition chimique. Elles ont pour formule générale  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$  (où  $n=1, 2$  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.

La figure I. 1. Donne un aperçu de la localisation des éléments constitutifs des phases MAX.

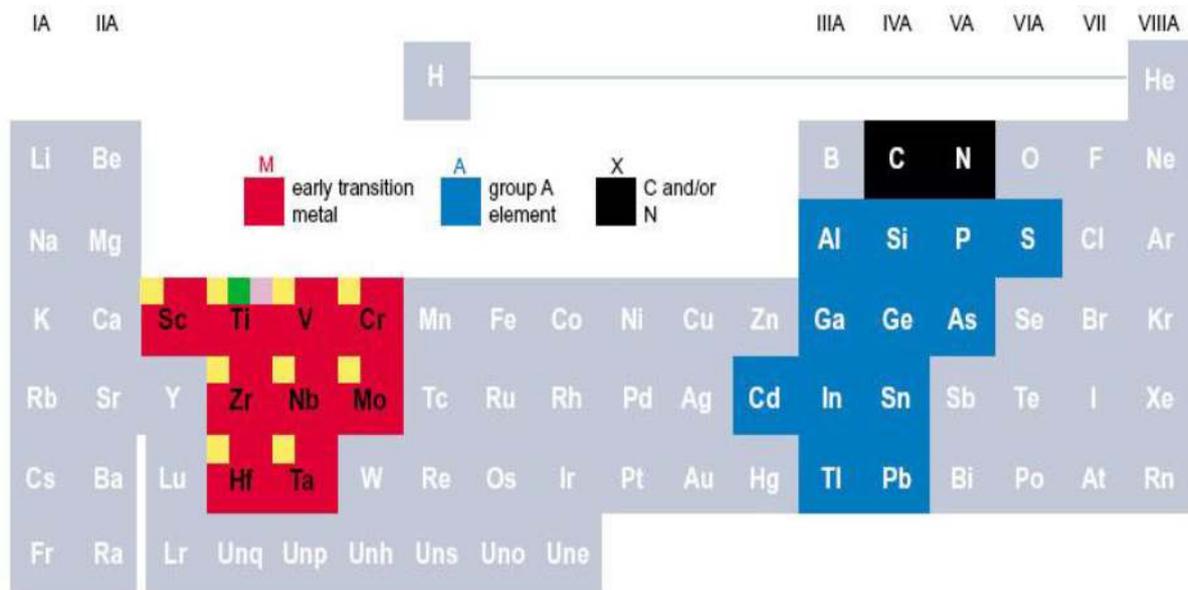


Figure I. 1. : Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX

#### I.4. 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 [9].

La figure I. 2. présente la géométrie des trois types de phases MAX, soient  $M_2AX$ ,

$M_3AX_2$  et  $M_4AX_3$ .

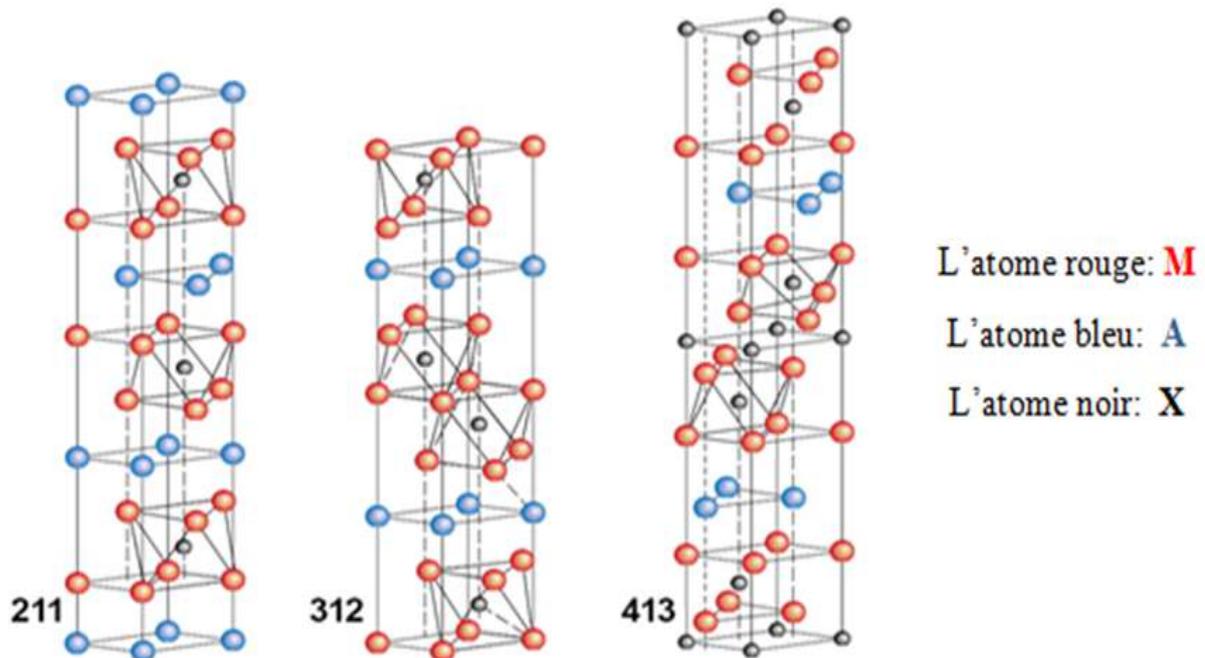


Figure I. 2. : Géométrie des phases MAX [9]

### I.5. 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 Md-Md 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 [11].

### I.6. Critère de rupture :

Les phases MAX sont des céramiques nanolamellaires. La figure I.3 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 délaminer. Cette structure peut être comparée à celle d'un jeu de carte déformée comme celui schématisé sur la figure 1.3.b, chaque lamelle visible dans la structure étant elle-même composée de feuilletts [12].

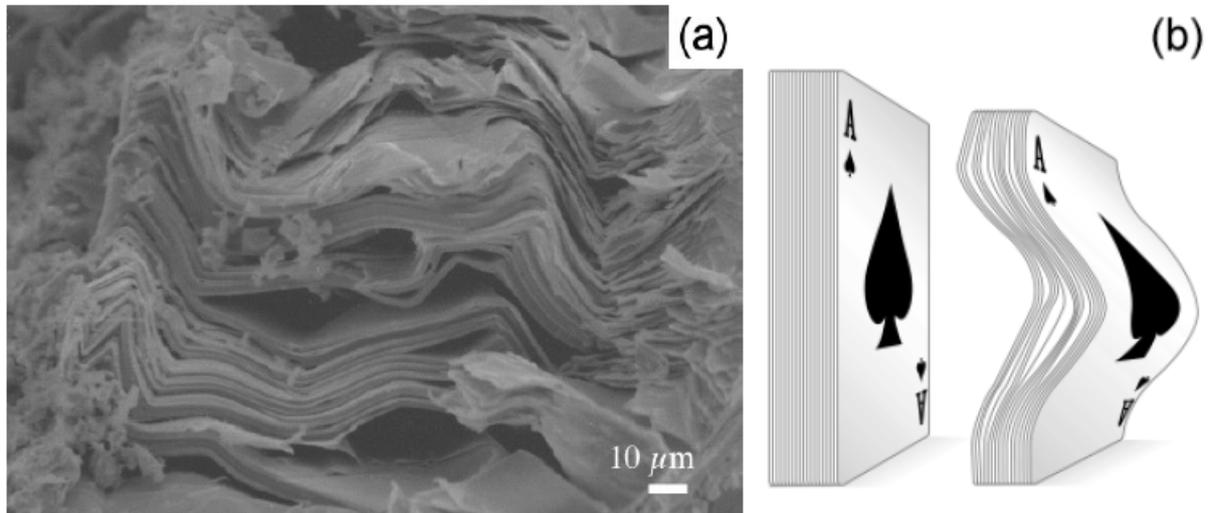


Figure I.3: Structure nanolamellaire du  $Ti_3SiC_2$ . La face fracturée (a), (b) ce principe de déformation se rapproche de celui d'un jeu de cartes sollicité parallèlement aux plans des cartes.

La figure I.4, montre une empreinte de microdureté Vickers effectuée en appliquant une charge de 500 g, pendant 10 s sur un grain de  $Ti_3SiC_2$ . La dureté correspondant à cette empreinte est de 378 Vickers. La structure lamellaire de ce matériau est visible à plus grande échelle sur cette figure. La surface a été révélée à l'aide d'une solution à base d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique ( $HF : HNO_3 : H_2O$ ) permettant ainsi de distinguer les différents grains. Les grains apparaissant blancs sur la photo sont des grains de  $TiC$  en impureté qui ne réagissent pas au révélateur [13].

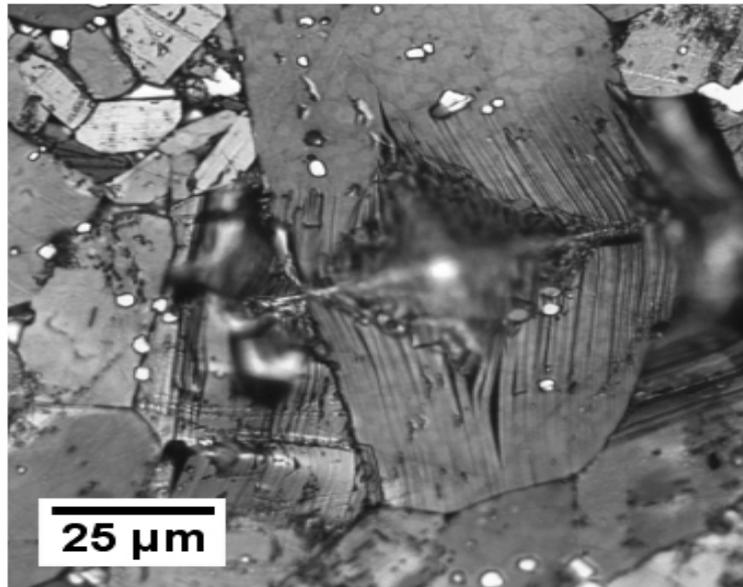


Figure I.4: Empreinte de microdureté à 500 g montrant la structure lamellaire du  $Ti_3SiC_2$ .

### **I.7. Propriétés mécaniques :**

Un des principaux désavantages des céramiques est leur mauvaise usinabilité.

Certaines Céramiques sont usinables mais pas sur la structure du matériau final : un traitement thermique postérieur est nécessaire pour densifier la structure, induisant une diminution des côtes. Les phases MAX se distinguent par leur très grande usinabilité, l'usinage de ces matériaux ne se fait pas avec déformation plastique préalable, comme pour les métaux, mais par cassure et enlèvement de particules microscopiques en forme de paillettes.

Le module d'Young d'une céramique est généralement plus fort que celui d'un métal (entre 250 et 500 GPa pour la plupart des céramiques techniques) du fait de la grande rigidité des liaisons mises en jeu. Le  $Ti_3SiC_2$  a un module d'Young d'environ 320 GPa et un module de cisaillement de 140 GPa [14].

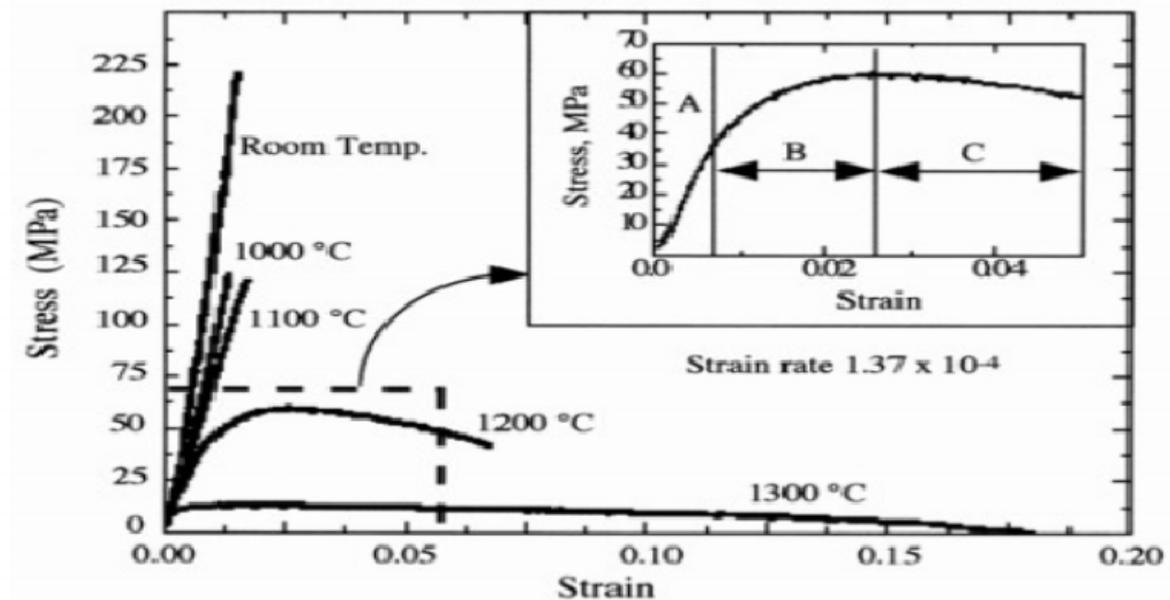


Figure I.5: Courbes de traction du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-FG}$  à différentes températures (de l'ambiante à 1300 °C).[14].

## I.8. Propriétés Physiques :

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

### I.8.1. Propriétés électriques :

Les phases  $\text{MAX}$  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 [15,16]. Comme les autres conducteurs métalliques, leurs résistivités augmentent linéairement avec la température.

On peut constater (Figure I.6) que la phase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  présente une meilleure conduction électrique que la phase  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , ces deux phases  $\text{MAX}$  conduisant mieux l'électricité que le Titane pur [16].

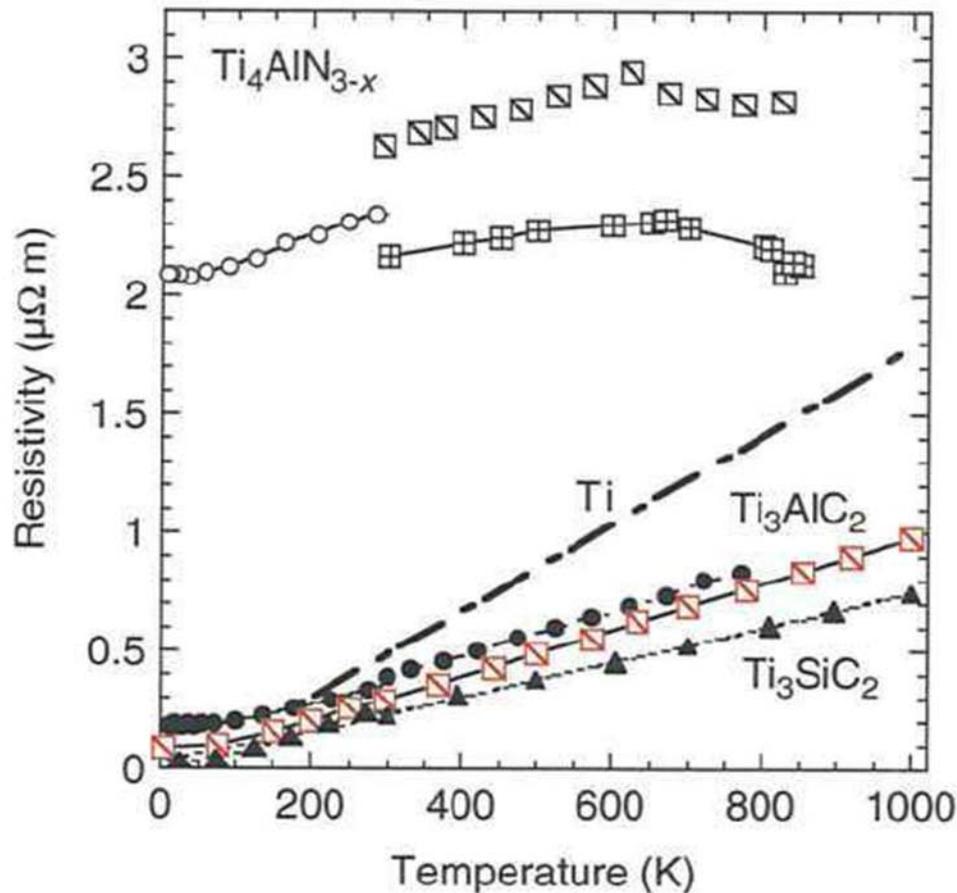


Figure I.6: Variation avec la température de la résistivité électrique de quelques phases MAX [17,18].

### I.8.2. 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.7) [15,16]. Leurs coefficients de dilatation thermique linéaire sont généralement compris entre 5 et 10  $\mu\text{K}^{-1}$  [19]. Quelques phases, contenant du chrome, ont des coefficients d'expansion thermique plus élevés, entre 12 à 14  $\mu\text{K}^{-1}$  [20]. 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  $\mu\text{K}^{-1}$ .

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  $M_{n+1}X_n$  de carbures ou de nitrures.

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  $MX_1$  (e.g.  $M_{n+1}X_n$ ). Certaines phases MAX comme  $Ti_3SiC_2$  sont réfractaires jusqu'à des températures supérieures à 2300 °C.

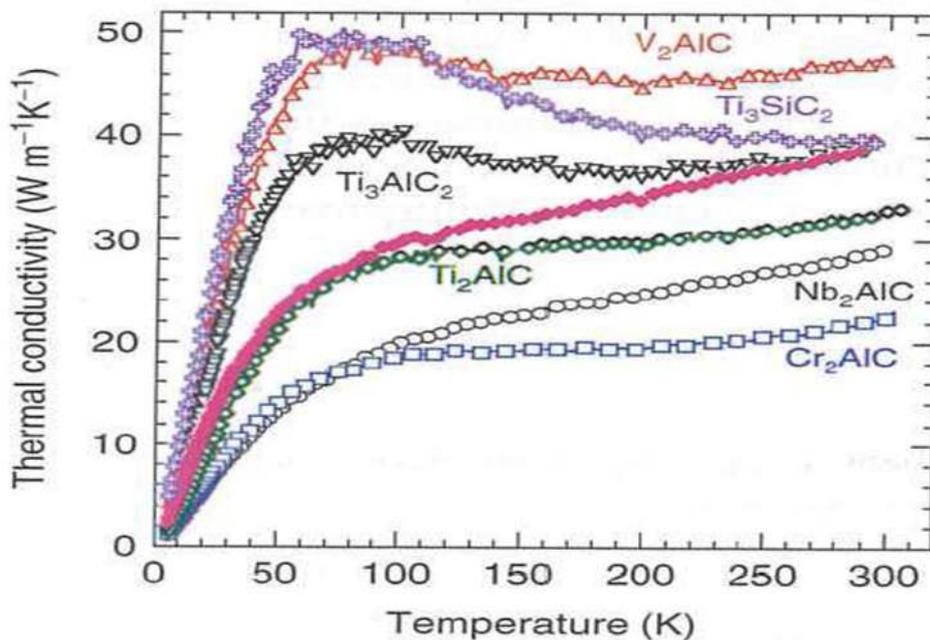


Figure I.7 : Variation avec la température de la conductivité thermique de phases MAX particulières [15,16].

### I.8.3. 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.8) [21,22]. Comme les densités de certaines des phases MAX sont inférieures à 4-5 g/cm<sup>3</sup>, leurs valeurs de rigidité spécifiques peuvent être élevées. Par exemple, la rigidité spécifique de  $Ti_3SiC_2$  est comparable à  $Si_3N_4$  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.5).

Cette dernière caractéristique particulière les rend très attractive pour de nombreux domaines d'applications [21,22].

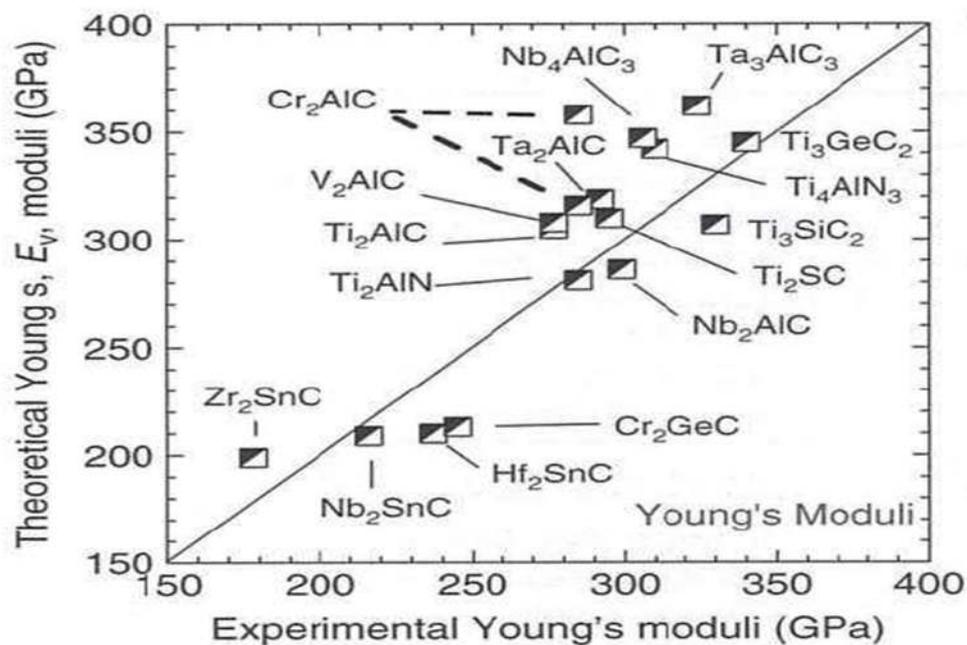


Figure I.8 : Les valeurs théoriques et expérimentales de module de Young de phases MAX [21,22].

Ces propriétés peuvent déjà permettre d'envisager ces matériaux pour un certain nombre d'applications dès le stade de massif. Par exemple,

- comme éléments chauffants sous diverses atmosphères (avec l'atout de leur usinabilité),
- comme outils de pressage (usinabilité, haut module d'Young, tenue en température sous diverses atmosphères et bonne conductivité thermique justifient cette hypothèse),

- ou comme matériaux de structure à haute température (du fait que leur densité est à peu près la moitié et leur raideur à peu près le double de celles des superalliages de nickel, et leur usinabilité meilleure) [23] .

Certaines de ces applications sont actuellement en cours d'étude par la société 3one2, créée par T. El-Raghy et M.W. Barsoum, en partenariat avec des entreprises américaines.

Ils envisagent par exemple l'utilisation d'une phase MAX comme élément chauffant ou bien pour remplacer les céramiques utilisées traditionnellement comme moules pour gants en latex comme le montre l'image de la figure I. 9.



Figure I. 9 : Gant réalisé par coulée en barbotine et frittage. Outre ses bonnes propriétés thermiques et mécaniques, cette phase assure un bon mouillage puis démouillage du polymère, et résiste parfaitement aux acides utilisés (d'après le site de [www.3one2.com](http://www.3one2.com))

Ces propriétés intéressantes proviennent de la structure géométrique des différents éléments constitutifs de ces phases, de leur contribution spatiale et de leur répartition dans la phase MAX elle-même hexagonale [24].

En outre, il est à noter aussi qu'une phase  $M_{n+1}AX_n$  a des propriétés qui présentent souvent des similitudes avec la phase MX correspondante [24] .

### I.9. 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.

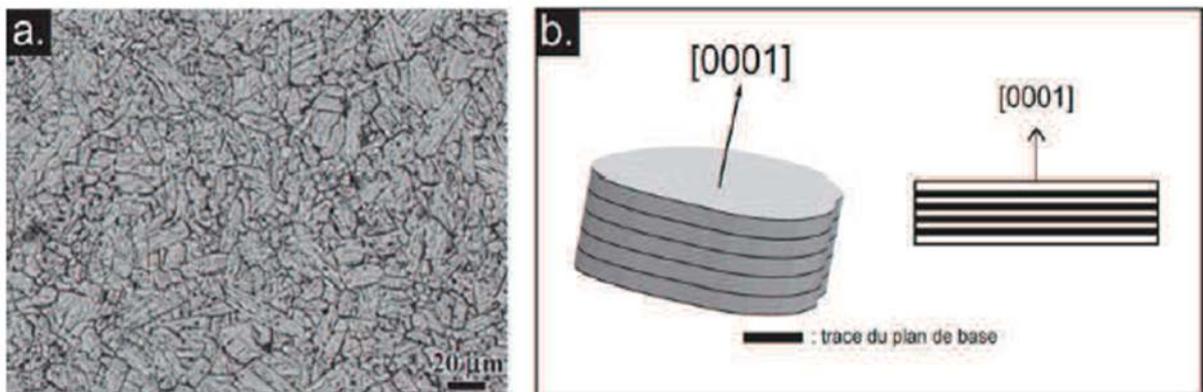


Figure I.10 : Forme des grains dans les phases MAX, a. micrographie de la surface du  $Ti_2AlN$  réalisée avec un microscope électronique à balayage [25] , b. vue schématique de la forme en latte d'un grain.

### I.10. 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. -Très résistants aux chocs thermiques. -Tolérants à l'endommagement. -Facilement usinables. -Faible dureté. -Ténacité élevée.	-Bonne résistance à l'oxydation. -Bonne résistance aux acides et aux bases. -Bonne résistance à la fatigue. -Réfractaires à haute température(>1300°C). -Conservation de l'essentiel des propriétés mécaniques à haute température. -Grande rigidité et faible densité.

Tableau I.1 : Résumé des principales propriétés des phases MAX [15,22].

### I.11. TECHNIQUES D'ELABORATION :

Les poudres utilisées sont homogénéisées dans un Turbula, co-broyées dans l'enceinte d'un broyeur de type vibratoire.

Les poudres une fois co-broyées sont mises en forme par compaction :

- à froid dans une presse uniaxiale ou-
- à chaud dans un four à pression isostatique

### **I.11.1. Préparation des échantillons :**

Le mélangeur Turbula de type T2C est utilisé afin d'homogénéiser les mélanges de poudres. Après avoir pesé les quantités stoechiométriques voulues, les différentes poudres sont introduites dans un flacon fixé sur le mélangeur. Ce dernier confère un mouvement de turbulence à la poudre permettant d'homogénéiser sa concentration. Le degré d'homogénéité du mélange dépend de la vitesse du mouvement et du degré de remplissage du flacon.

### **I.11.2. Broyage à haute énergie**

Le broyage à haute énergie (ou B. H. E.) permet d'élaborer des poudres à grains nanométriques avec une densité importante de défauts. Ces matériaux ont des propriétés physico-chimiques originales. En particulier, le fait que leur réactivité de surface puisse être modifiée par simple effet de broyage permet d'envisager l'amélioration, entre autres, de l'activité catalytique d'un matériau par ce procédé [26].

Le broyage agit par chocs et/ou par frottement des billes sur la poudre, suivant le type de broyeur utilisé.

Il existe plusieurs types de broyeurs dont trois sont principalement utilisés :

- Les broyeurs planétaires
- Les broyeurs attriteurs
- Les broyeurs vibratoires

### **I.11.3. Elaboration du matériau :**

#### **I.11.3.1. Compression uniaxiale à froid :**

Avant de procéder aux différents traitements thermiques, les poudres sont mises en forme par compression. La compression peut être réalisée à froid ou à chaud, à sec ou par voie humide, d'une façon uniaxiale, la pression est alors appliquée dans une seule direction, ou isostatique et dans ce cas la pression agit sur la poudre selon toutes les directions de l'espace.

### I.11.3.2. Compression isostatique à chaud :

La compression isostatique à chaud (C.I.C.) ou highisostatic pressing (H.I.P.) est utilisée pour densifier des poudres pulvérulentes ou préalablement compactées.

L'échantillon est enfermé dans une capsule étanche scellée sous vide ou sous atmosphère inerte selon le cas. L'ensemble est introduit dans l'enceinte du four où il est soumis à l'action simultanée de la pression et de la température. La pression est dite isostatique car elle est développée par la pressurisation d'un gaz qui peut être de l'argon ou de l'azote et agit sur l'échantillon selon les trois directions de l'espace. La pression et la température peuvent y atteindre respectivement 2000 bars et 2000°C.

Pendant que la température est produite par un résistor en graphite, alimenté par un courant maximal de 140A, un compresseur comprime l'argon injecté dans l'enceinte de la presse isostatique.

La figure II.1. représente le schéma de principe du four isostatique à chaud.

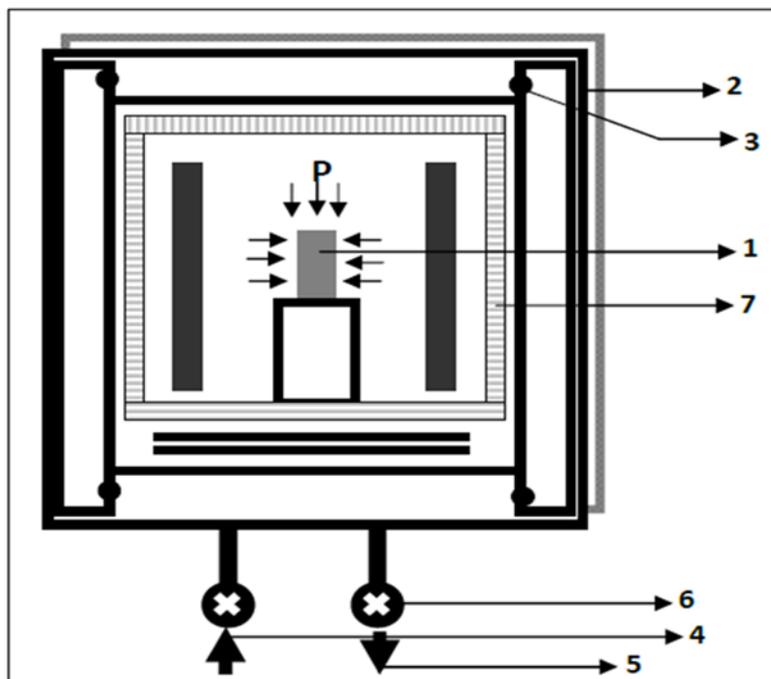


Figure I.11 : Schéma de l'enceinte du four HIP

- ✓ L'échantillon est enfermé dans une capsule (1) scellée sous vide et placée dans l'enceinte au centre du résistor.
- ✓ Le tout est enfermé à l'intérieur du four (2). Dans la zone chaude du four, deux thermocouples Tungstène/Tungstène-Rhénium sont utilisés pour la régulation et l'enregistrement instantanés de la température.
- ✓ L'étanchéité est assurée par des joints (3) pour haute pression
- ✓ L'arrivée (4) et la sortie (5) d'argon sont assurées par deux électrovannes situées sous le four (6).
- ✓ -Le refroidissement du système est géré par un serpentin d'eau
- ✓ Trois thermocouples contrôlant les températures des deux obturateurs et de la paroi du four sont reliés au circuit d'alarme dont les seuils sont gérés par trois Programmeurs de type Eurotherm 94.
- ✓ L'isolation thermique est maintenue par des membranes fibreuses empilées et retenues par une cloche métallique amovible (7).
- ✓ Les cycles de pression et de température sont contrôlés par deux Programmeurs de type Eurotherm 902 P.

Le tout est piloté par un automate veillant au bon déroulement des opérations. En cas de défaillance d'une étape ou d'un mauvais fonctionnement le système d'alarme, signalant l'erreur survenue, est déclenché par l'automate et l'arrêt immédiat de la machine est actionné en cas de danger.

Contrairement au frittage, la compression isostatique à chaud permet de densifier à plus basse température limitant ainsi le grossissement des grains, d'où son intérêt pour élaborer des matériaux nanocristallins[27].

La technique de pressage isostatique, en comprimant une poudre dans toutes les directions, évite l'hétérogénéité de compacité observée dans le pressage uniaxial et procure ainsi une meilleure densification.

Cette technique compacte et fritte simultanément. Il en résulte une accélération de la densification et/ou une température de frittage plus basse. Aussi, permet-elle de fritter des matériaux durs difficiles à compacter. Cette technique permet d'obtenir en une seule opération des pièces à la cote définitive. Elle permet aussi d'améliorer la densification des

échantillons en facilitant la fermeture des pores entre les grains. Lapoudre de départ doit être fine et avoir subi un dégazage préalable poussé.

Il existe d'autres méthodes d'élaborations pour des films minces avec des méthodes ci-dessous :

-1) dépôts physiques par phase vapeur (PVD : PhysicalVaporDeposition)

-2) dépôts chimiques en phases vapeur (CVD : ChemicalVaporDeposition) et réactions de synthèse à l'état solide . Un inventaire détaillé de ces méthodes est présenté dans la référence [7].

### II.1. Résistance à l'oxydation :

Une résistance à l'oxydation est nécessaire pour un matériau susceptible d'être utilisé à l'air à haute température. 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 de sa capacité à créer en surface une couche protectrice d'oxyde imperméable. Peu d'éléments forment des couches d'oxyde suffisamment protectrices pour être appliquées comme barrière d'oxydation à des températures supérieures à 1000°C. Les oxydes les plus connus ayant ces propriétés sont l'aluminium, le silicium, le chrome. Les superalliages utilisés aujourd'hui dans les moteurs d'avions sont des alliages à base de nickel mais ils contiennent suffisamment de chrome pour les rendre résistants à l'oxydation. En présence d'oxygène, ils se forment à leur surface une couche mince d'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), protectrice et suffisamment adhérente, jusqu'à 1000°C. Soulignons que c'est en ajoutant du chrome à l'acier que celui-ci devient inoxydable.

Au-dessus de 1200°C, le meilleur oxyde connu est  $\text{SiO}_2$ . 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 à contenir du silicium est  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .

Malheureusement, la concentration en silicium dans cette phase 312 est insuffisante pour stabiliser une couche de  $\text{SiO}_2$  pure ; au lieu de cela, il se forme une double couche mixte de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$ . À 1000°C, cette couche est aussi protectrice que l'oxyde de chrome mais on observe, à 1400°C, une augmentation de la vitesse d'oxydation. Pour améliorer la résistance à l'oxydation de ce composé au-delà de 1500°C, un procédé a été imaginé pour que la surface réagisse avec le silicium pour former  $\text{Ti}_2\text{SiC}$  et  $\text{SiC}$ . Une fois cette couche formée, la résistance à l'oxydation est améliorée d'un facteur 5 car la couche protectrice d'oxyde est désormais du  $\text{SiO}_2$ .  $\text{Ti}_2\text{SiC}$  et  $\text{SiC}$  à la surface améliorent aussi la dureté et la résistance à l'usure. Le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  a une excellente résistance à l'oxydation jusqu'à 1400°C, avec une énergie d'activation élevée ( $370 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [28].

### II.2. Caractéristiques de TiO<sub>2</sub> :

TiO<sub>2</sub> existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, plus rarement la variété bronze (TiO<sub>2</sub>-B) et des phases obtenues sous haute-pression (Tableau I.1).

De plus, TiO<sub>2</sub> existe sur un domaine de composition non stœchiométrique de formule générale TiO<sub>2-x</sub>. Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications de TiO<sub>2</sub>. Leurs structures sont présentées sur la Figure I.6. Dans le rutile, les ions O<sup>2-</sup> 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<sup>4+</sup> occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO<sub>6</sub> s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969 Å dans le rutile et 1,93 Å dans l'anatase. La brookite (Br) a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes (Figure II.1). La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire TiO<sub>2</sub> dans les trois structures (Tableau II.1) montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile > brookite > anatase. L'anatase est la moins compacte des trois [29].

Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV), Titania		
Formule Chimique	TiO <sub>2</sub>		
Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>	79,890		
Apparence	Solide blanc		
Phase Cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Groupe	P42/mnm	I41/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 <sub>2</sub> (Å <sup>3</sup> )	31,0	34,1	32,2

Tableau II.1 : Le dioxyde de Titane.

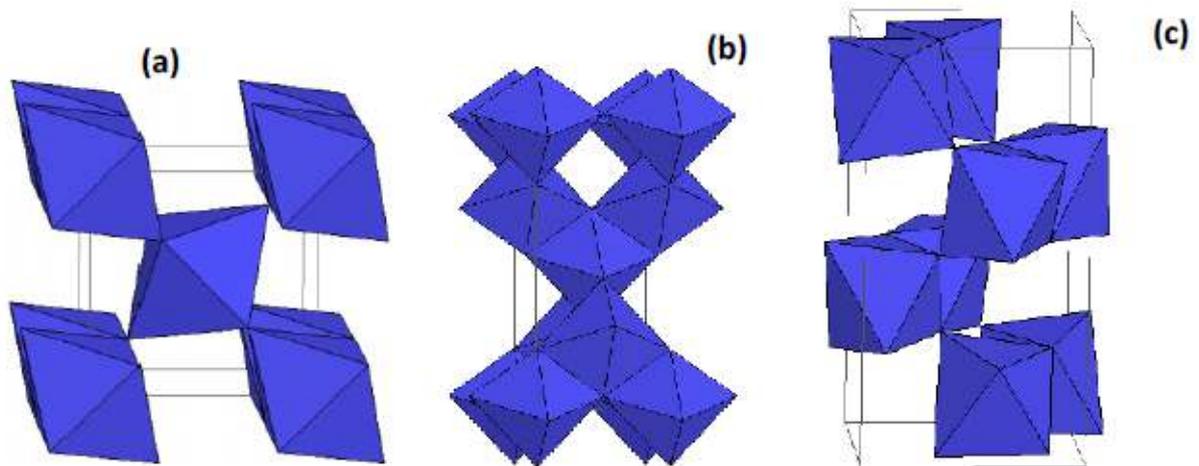


Figure II.1 : Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaèdres  $\text{TiO}_6$  de chacune des trois variétés cristallines courantes de  $\text{TiO}_2$  : a) rutile. b) anatase. c) brookite.

### II.3. Stabilité des phases cristallines :

Du point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane dans les conditions standard. La stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique. Zhang et al. ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm.

Des analyses expérimentales, des calculs thermodynamiques et des calculs basés sur la structure confirment que quand la taille des cristallites diminue suffisamment, l'énergie libre de formation du rutile devient plus grande (moins négative) que celle de l'anatase. Ainsi, la stabilité relative des phases s'inverse et l'anatase devient la phase la plus stable.

Cette différence s'explique par la différence d'énergie de surface entre les deux variétés allotropiques. D'après Gibb et al. L'anatase présente une énergie de surface inférieure de 15% à celle du rutile et devient donc la forme stable de  $\text{TiO}_2$  lorsque les cristaux sont de taille nanométrique [29].

### II.4. Le rôle de la brookite:

Lors des dépôts d'anatase, des germes de brookite peuvent se former aux joints des grains orientés (112). La brookite se transforme en rutile plus rapidement que l'anatase. Du rutile apparaît aux environs de 500°C et se forme en quantité de plus en plus grande quand la température augmente. Dès sa formation sa taille de grain est de l'ordre de 30 nm, supérieure à celle de l'anatase ou de la brookite.

Au-delà de 920°C, l'anatase et la brookite sont totalement transformés en rutile. Zhu et al. ont identifié les domaines de stabilité des trois variétés anatase, rutile et brookite élaborées par sol-gel, en fonction de la taille des cristallites. L'anatase est stable pour une taille inférieure à 4,9 nm, la brookite pour une taille comprise entre 4,9 et 30 nm et le rutile pour une taille supérieure à 30 nm.

La formation de brookite et la taille de ses grains jouent un rôle essentiel dans la transition anatase-rutile.

Les auteurs ont mis en évidence pour la brookite une taille de grain critique  $D_c$  déterminée par analyse thermodynamique en supposant que l'énergie libre de l'anatase est égale à celle de la brookite. Cette taille critique est donnée par l'équation :

$$D_c = \frac{192.55 D_c}{5.67 D_a + 165.01}$$

Où  $D_a$  désigne la taille des grains d'anatase. Quand la taille de grain de la brookite est égale à  $D_c$ , l'anatase et la brookite se transforment directement en rutile. Si la taille de grain de la brookite est supérieure à  $D_c$ , l'anatase se transforme en brookite qui ensuite se transforme en rutile, ou bien l'anatase se transforme directement en rutile. Si la taille de grain de la brookite est inférieure à  $D_c$ , la brookite se transforme en anatase qui ensuite se transforme en rutile, ou bien la brookite se transforme directement en rutile [29].

### II.5. Caractéristiques de $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

L'oxyde d'aluminium, communément appelée alumine, possède une forte liaison interatomique ionique donnant lieu à ses caractéristiques matérielles souhaitables. Il peut exister dans plusieurs phases cristallines qui reviennent tous à la phase alpha hexagonale la plus stable à des températures élevées.

L'alumine à phase alpha est la plus forte et la plus rigide de la céramique d'oxyde. Sa dureté élevée, ses excellentes propriétés diélectriques, sa réfraction et ses bonnes propriétés thermiques. L'alumine de haute pureté est utilisable dans des atmosphères oxydantes et réductrices à 1925 ° C. La perte de poids dans le vide varie entre  $10^{-7}$  et  $10^{-6}$  g / cm<sup>2</sup> .sec sur une plage de température de 1700 ° à 2000 ° C. Il résiste à l'attaque de tous les gaz, à l'exception du fluor humide et résiste à tous les réactifs courants, à l'exception de l'acide fluorhydrique et de l'acide phosphorique. Une attaque de température élevée se produit en présence de vapeurs de métaux alcalins, en particulier à des niveaux de pureté inférieurs.

### II.6. Propriétés de $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

- Très bonne isolation électrique ( $1 \times 10^{14}$  à  $1 \times 10^{15}$   $\Omega\text{cm}$ )
- Force mécanique modérée à extrêmement élevée (300 à 630 MPa)
- Très haute résistance à la compression (2 000 à 4 000 MPa)
- Haute dureté (15 à 19 GPa)
- Conductivité thermique modérée (20 à 30 W / mK)
- Haute résistance à la corrosion et à l'usure
- Haute résistance à la corrosion et à l'usure
- Bonnes propriétés de glisse
- Faible densité (3,75 à 3,95 g / cm<sup>3</sup> )
- Température de fonctionnement sans charge mécanique de 1 000 à 1 500 ° C.

**III.1.Introduction :**

Le but de cette partie expérimentale est l'étude de l'oxydation de la phase max  $Ti_2AlC$ . Des caractérisations physico-chimique et mécanique ont été effectuées dans le but d'identifier les types d'oxydes obtenus après ce traitement et de déterminer leurs propriétés.

Les techniques qui ont été employées sont : la microscopie optique(**MO**), la microscopie électronique(**MEB**), microdureté Vickers(**HV**), La spectroscopie Raman(**RAM**), la diffraction des rayons X(**DRX**), et la pesée d'échantillon avant et après traitement.

La Phase MAX  $Ti_2AlC$  a été élaborée à l'université de Poitiers (France) par pressage isostatique à chaud avec les paramètres suivants:

**T** = 1500°C, **P** = 50Mpa, **t** = 4 h



Figure III.1 : échantillon Phase Max  $Ti_2AlC$  élaboré.

**III.2. Procédé de traitement thermique :**

Le traitement d'oxydation a été réalisé à l'aide d'un four électrique à moufleau niveau de labo SDM de l'université de Blida.



Figure III .2 : four électrique à moufle.

### III.3. Oxydation des échantillons:

Le traitement de l'oxydation a été effectué sur 4 échantillons de  $Ti_2AlC$  à une température de  $1000^{\circ}C$ , avec différents cycles (1 à 4, pendant 4 h pour chaque cycle).

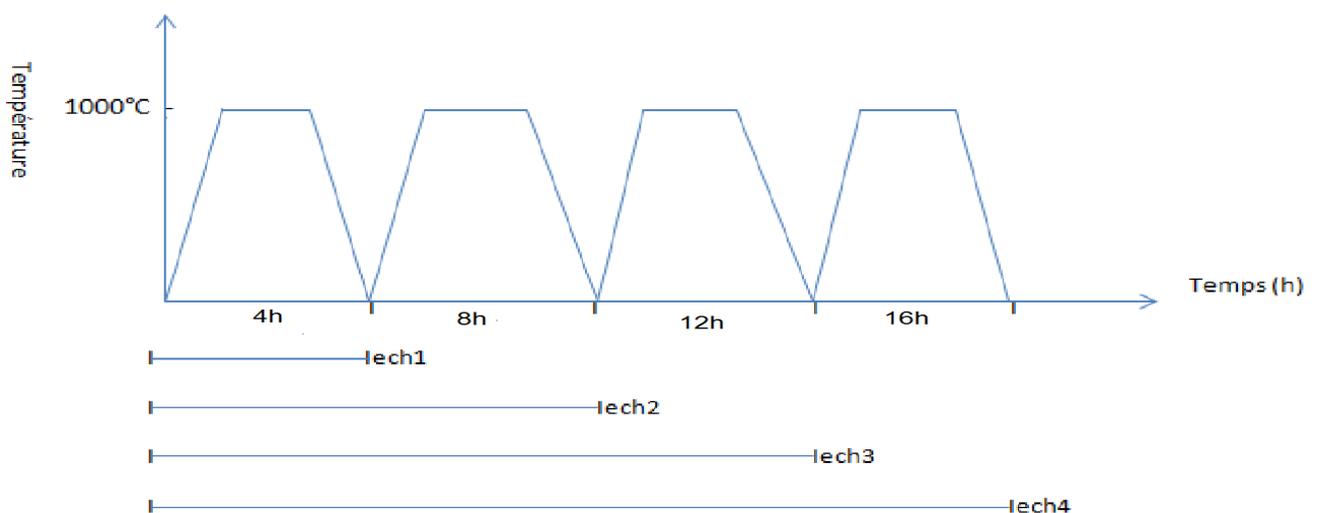


Figure III .3 : Courbe de traitement des échantillons.

### III.4. Préparation métallographique:

### III.4.1. Découpages des échantillons :

L'échantillon obtenu après l'oxydation ont été découpés en deux par électroérosion ,(ROBOFIL 200 / fil=0.25mm) au sein de la société DEFI à Draria Alger.



Figure III.4 : Machine de découpe par électroérosion ROBOFIL 200.

### III.4.2. Enrobage :

Les échantillons ont été enrobés l'aide d'une enrobeuse MECAPRESS II au niveau de laboratoire de caractérisation du centre de développement des technologies avancées (CDTA).



Figure : III.5: Enrobeuse automatique MECAPRESS II.

### III.4.3. polissage des échantillons :

Le but de cette opération est l'obtention d'un bon état de surface sur la face de l'échantillon à examiner. Le polissage mécanique s'effectue en premier lieu à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie croissante (de 80 à 2400) sur une polisseuse rotative avec lubrification à l'eau permettant de limiter l'échauffement de l'échantillon.



Figure : III.6: Polisseuse automatique Mecapol 230.

### III.5. Microscopie 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 de type (Zeiss) équipé d'une caméra et relié à un microordinateur. au niveau de laboratoire de (CDTA)

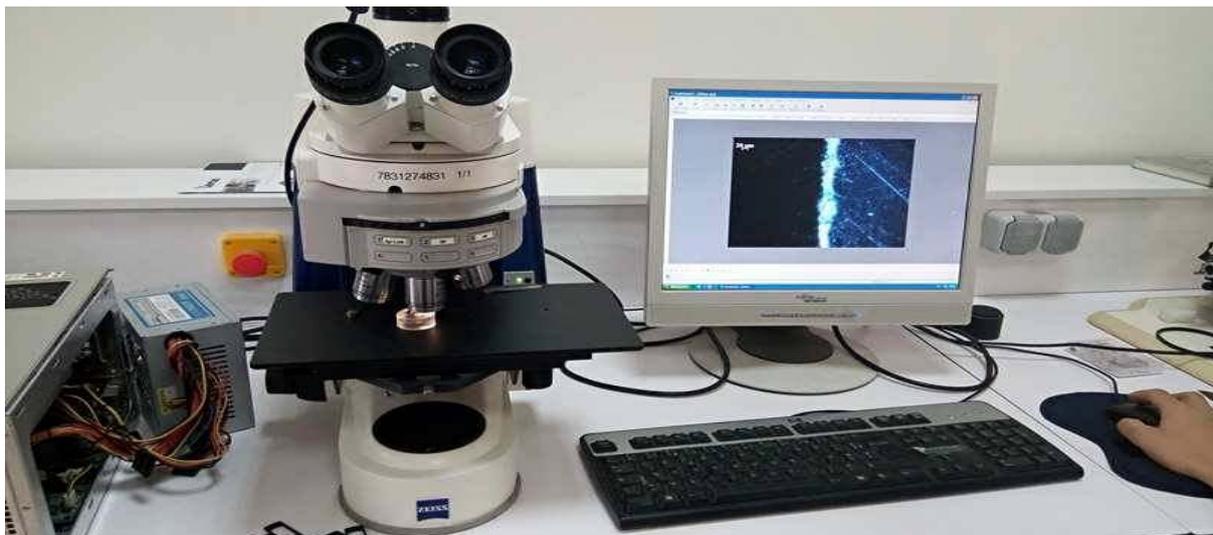


Figure : III.7 : microscope optique.

### III.6. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

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 électronique à balayage de type ( Jeol JSM 6360LV ) est piloté au moyen de deux microordinateurs sur lesquels sont installés les logiciels de commande du microscope, d'acquisition et de traitement des résultats. au niveau de laboratoire de caractérisation (CDTA)



Figure : III.8 : microscope électronique à balayage.

### III.7. Essai de microdureté Vickers :

L'essai consiste à déterminer la résistance d'un matériau à une force de pénétration.

L'essai Vickers consiste à utiliser un pénétrateur de forme pyramidale à base carré. L'angle entre 2 faces opposées est de  $136^\circ$  (Figure III.8). L'empreinte a donc la forme d'un carré, on mesure les deux diagonales  $d_1$  et  $d_2$  de ce carré à l'aide d'un appareil optique.

On obtient la valeur  $d$  en effectuant la moyenne de  $d_1$  et  $d_2$ . C'est  $d$  qui sera utilisé pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées.

$$HV \cong 0.189 * \frac{F}{d^2}$$

**HV** = Dureté Vickers

**F** = Force appliquée [N]

**d** = Moyenne des diagonales de l'empreinte [mm]

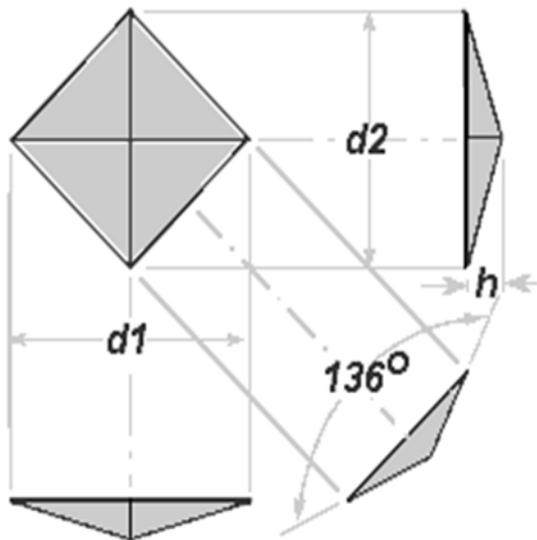


Figure III.9 : La forme de pénétrateur Vickers.

On a effectué l'essai avec une charge de 500g et un temps de maintien de 5 seconds à l'aide d'une machine de Micro- dureté Vickers au niveau du société Algesco SPA GE(Guerouaou).



Figure III.10: Microduromètre.

### III.8. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

Cette technique est utilisée pour caractériser les matériaux cristallins. Un rayonnement X de longueur d'onde  $\lambda$  lorsqu'il entre en collision avec un matériau cristallin, il se diffracte dans la direction du même angle d'incidence selon la loi de Bragg définie par:

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Les mesures de diffraction aux rayons X (DRX) ont été effectuées via un diffractomètre de marque Bruker D8 Advance (Figure III.11) au centre de développements des technologies avancées C.D.T.A (Baba Hssen). Les mesures sont faites à température ambiante avec une longueur d'onde du cuivre ( $K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Le domaine angulaire de  $20^\circ$  à  $60^\circ$  est balayé par pas de  $0.05^\circ$  et un temps de comptage d' 1s par pas.



Figure III.11 : Diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 ADVANCE.

### III.9. Analyse par la spectroscopie Raman :

La spectroscopie non destructive permet de caractériser la composition moléculaire et la structure externe d'un matériau. On envoie un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et la lumière diffusée est analysée après avoir été recueillie par une autre lentille et envoyée dans un monochromateur permettant de mesurer son intensité grâce à un détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou CPM, multicanal type CCD).

Lorsque le champ électrique d'une excitation laser interagit avec le milieu à l'étude il se produit un transfert d'énergie du champ vers la molécule et un moment dipolaire  $P$  est induit :

$$P = \alpha E_0 \cos ( 2\pi V_0 t )$$

$\alpha$  : est la polarisabilité

$E_0$  : l'amplitude de vibration du champ

$V_0$  : La fréquence du lase

Les mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées via un spectromètre RAMAN de marque Horiba (Figure III.12) au centre de développements des technologies avancées C.D.T.A (Baba Hssen).

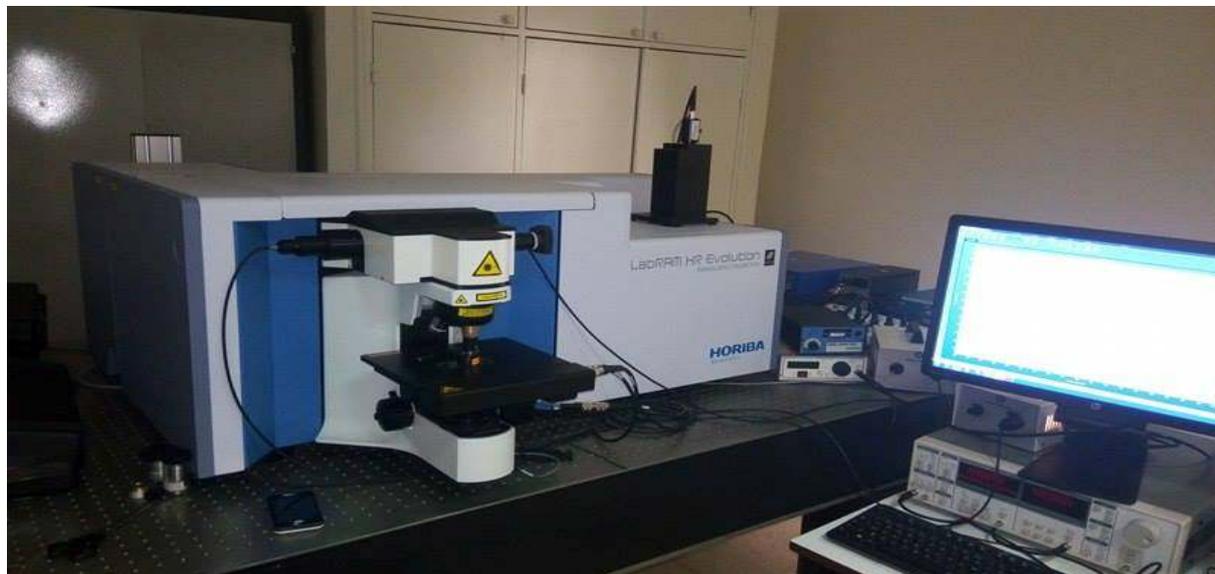


Figure III.12 : spectroscopie Raman.

### III.10. Estimation de la variation relative de gain de masse :

Nous avons effectués des pesées, avant et après traitement, sur les échantillons de  $Ti_2AlC$  oxydés durant 4 cycle de 4 heures avec une températures de  $(1000^{\circ}C)$  à l'aide d'une balance de marc (adventurer) ayant une précision de  $0.0001g$  , au niveau de laboratoire de chimie université de Blida



Figure III.13: balance de précision.

### IV.1. Introduction :

Notre travail consiste à étudier les propriétés du traitement d'oxydations d'une phase MAX  $Ti_2AlC$

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.

### IV.2. Analyse des phases par diffractions des rayons X (DRX) :

La figure IV.1 .montre le diagramme des rayons X d'un échantillon de  $Ti_2AlC$  non traité.

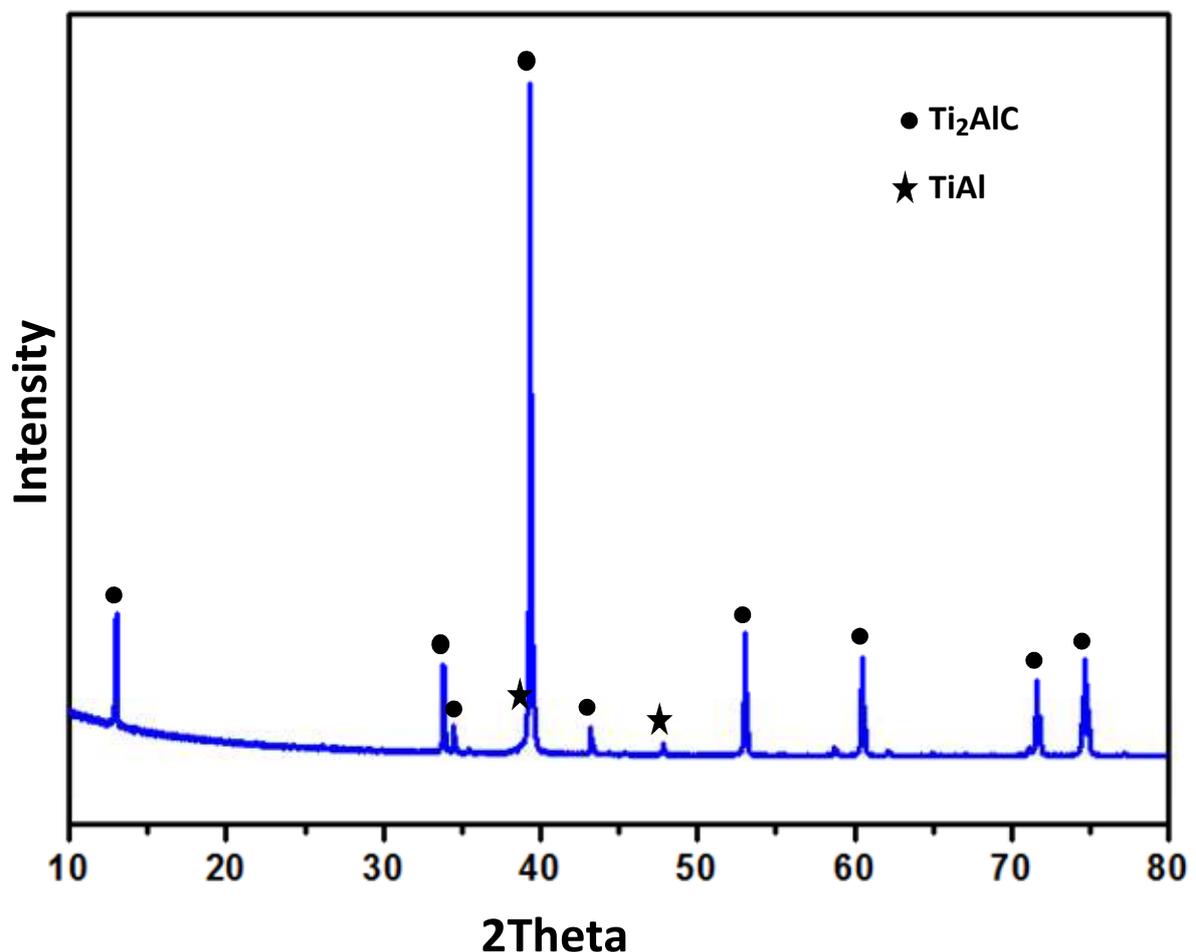


Figure IV.1 : Le diagramme des rayons X d'un échantillon de  $Ti_2AlC$  non traité.

Cette courbe de DRX (figure IV.1) d'un échantillon témoin représente la phase MAX  $Ti_2AlC$ , et la présence de la phase  $TiAl$  avec une très faible quantité comme impureté.

La figure IV.12. montre les diagrammes des rayons X au niveau de surface des échantillons oxydés à 1000°C avec différents cycles de 4 heure. Au-delà de ce paragraphe, les échantillons traité avec 1 cycle, 2cycles, 3cycles, 4cycles on les nommera 1C, 2C, 3C, 4C respectivement.

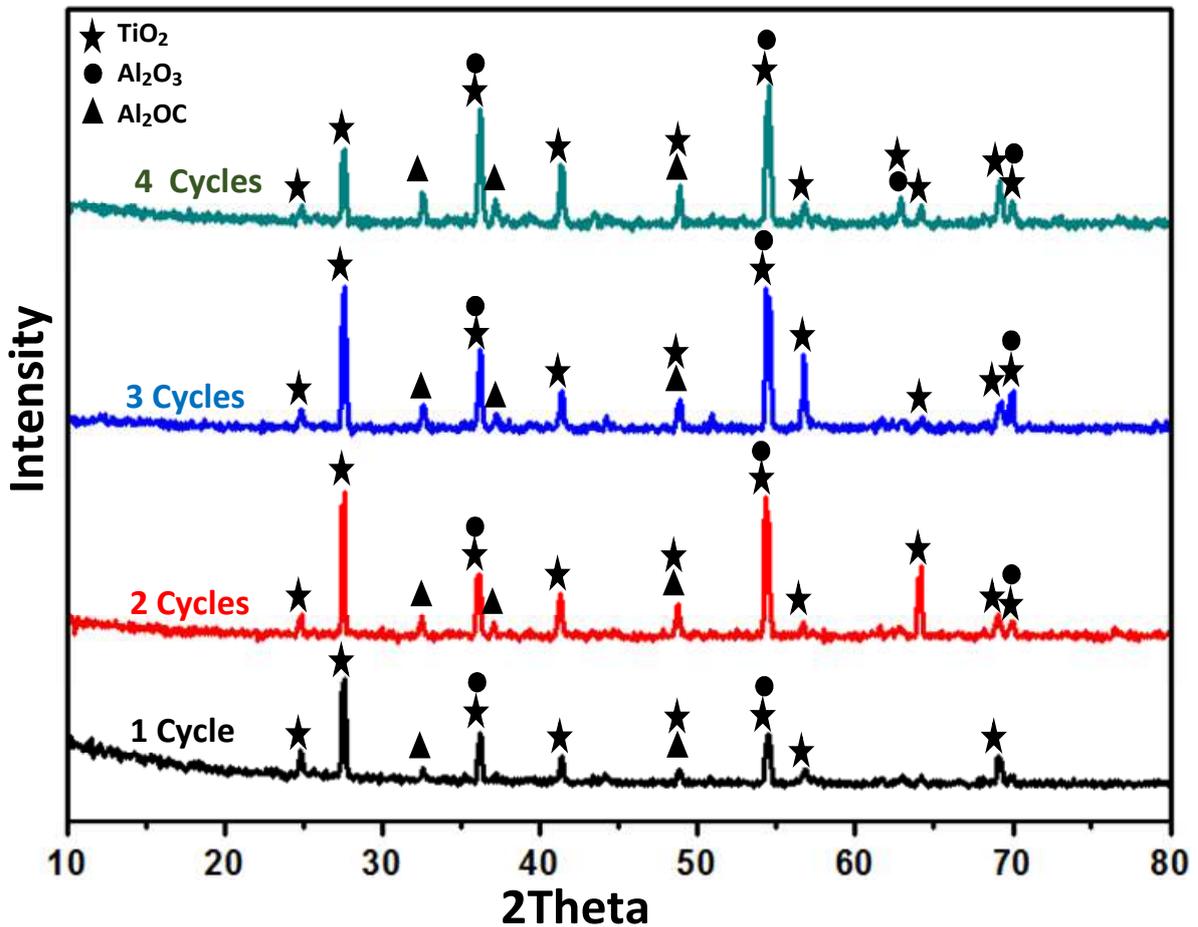
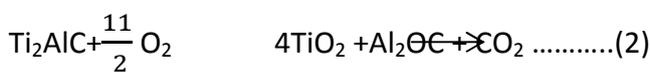


Figure IV.2 : Le diagramme des rayons X des échantillons après oxydation à 1000°C.

les courbes de DRX montrent la disparition de la phase  $Ti_2AlC$  après traitement d’oxydation à 1000°C pour les différents échantillons (1C, 2C, 3C, 4C), cette disparition est due à la formation d’une couche passive d’oxyde composé de  $TiO_2$  (Rutile, anatase) et  $Al_2O_3$  avec quelque trace de la phase  $Al_2OC$ . les réactions les plus probables pour la formation de ces phases sont :



Pour les échantillons traités, on peut voir un changement au niveau des intensités des pics sur les courbes de différents cycles, cela est due à la différence au niveau de quantité des phases. L'intensité des pics change avec le changement de la température.

### IV.3. Analyse des phases par la spectroscopie Raman:

La figure IV.3. montre le diagramme de spectroscopie Raman de la surface d'un échantillon de  $Ti_2AlC$  non traité.

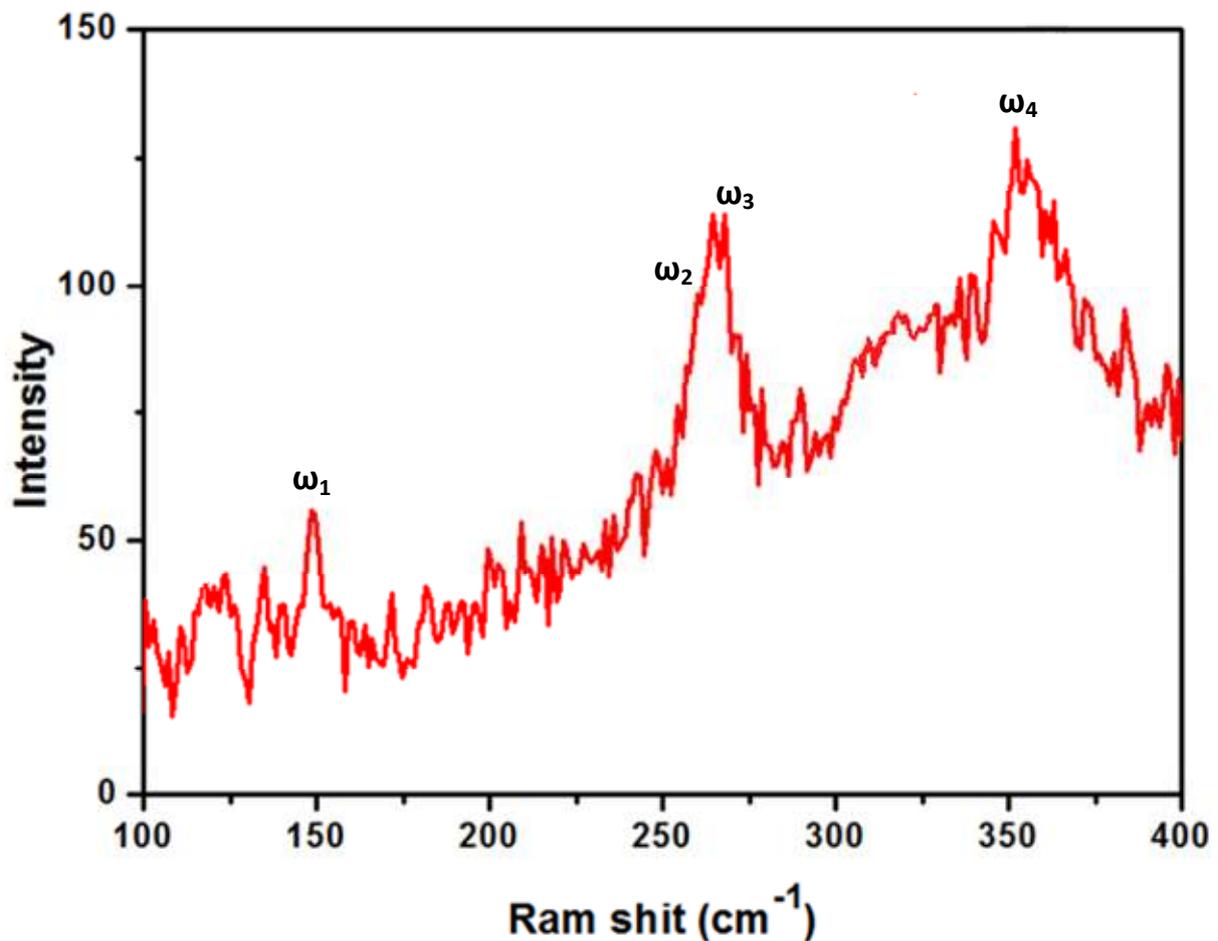


Figure IV.3 : Le diagramme de spectroscopie Raman  $Ti_2AlC$

La figure IV.3. de spectroscopie Raman résume les fréquences de Raman pour l'échantillon  $Ti_2AlC$  non traité dans lequel quatre modes sont clairement visibles ( $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$ ). Ces modes représentés dans la figure IV.4. impliquent seulement sur les atomes M et A, Le mode d'énergie le plus élevé  $\omega_4$  implique des vibrations atomiques sur le plan [0001]. Les trois autres impliquent des vibrations sur les plans basaux [31].

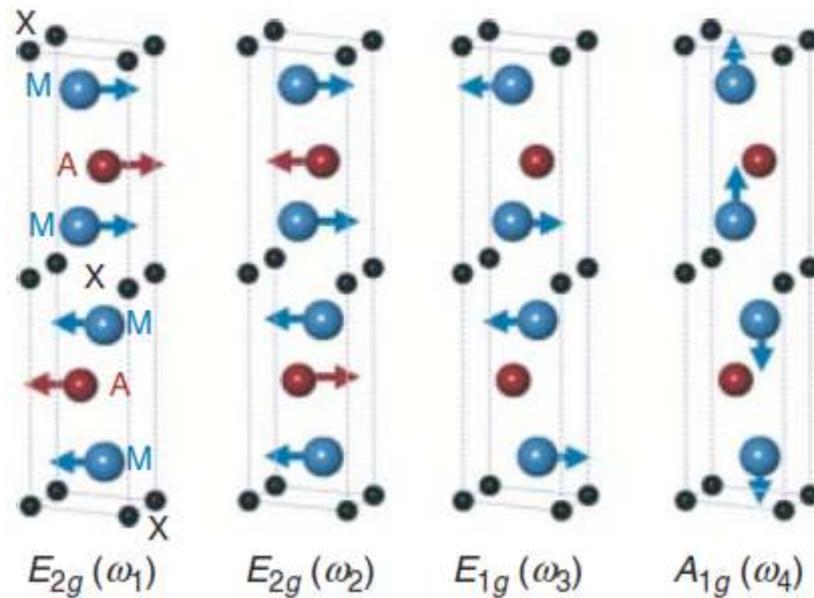


Figure IV.4 :Les schémas du déplacement atomique associé aux quatre modes actifs Raman dans l'échantillon  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ [31].

La figure IV.4 montre le diagramme de spectroscopie Raman de la surface des échantillons oxydés à  $1000^\circ\text{C}$  pour chaque cycle (4h par cycle), d'après la fiche de base d'oxyde de Titane présente sur la base de donnée fourni avec la machine d'essai, on peut dire que les courbes (pour les quatre cycles) représentent l'oxyde de Titane ( $\text{TiO}_2$ ). Ces résultats sont en concordance avec les résultats de DRX.

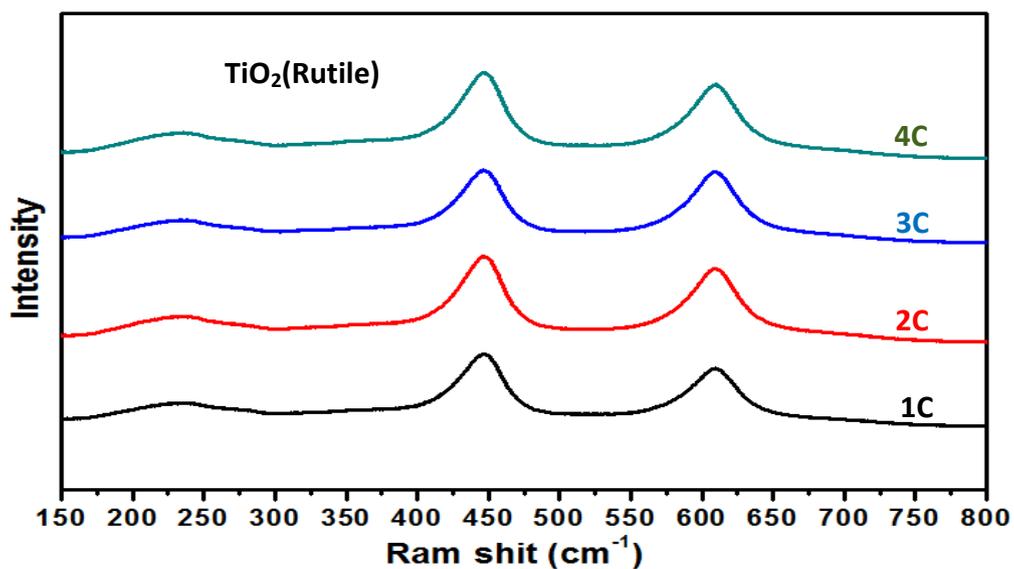


Figure IV.5 : diagramme de spectroscopie Raman des échantillons après oxydation à  $1000^\circ\text{C}$ .

#### IV.4. Observation au microscope optique :

La figure IV.6. présente les micrographies optiques réalisées sur des sections droites de la phase MAX  $Ti_2AlC$  oxydée à  $1000^\circ C$  durant 4 cycles de 4 heures. On voit que la couche d'oxydes est compacte, bien collée sur le substrat. Aucune fissure ou des zones de spallation ne trouvent sur la surface d'oxydes.

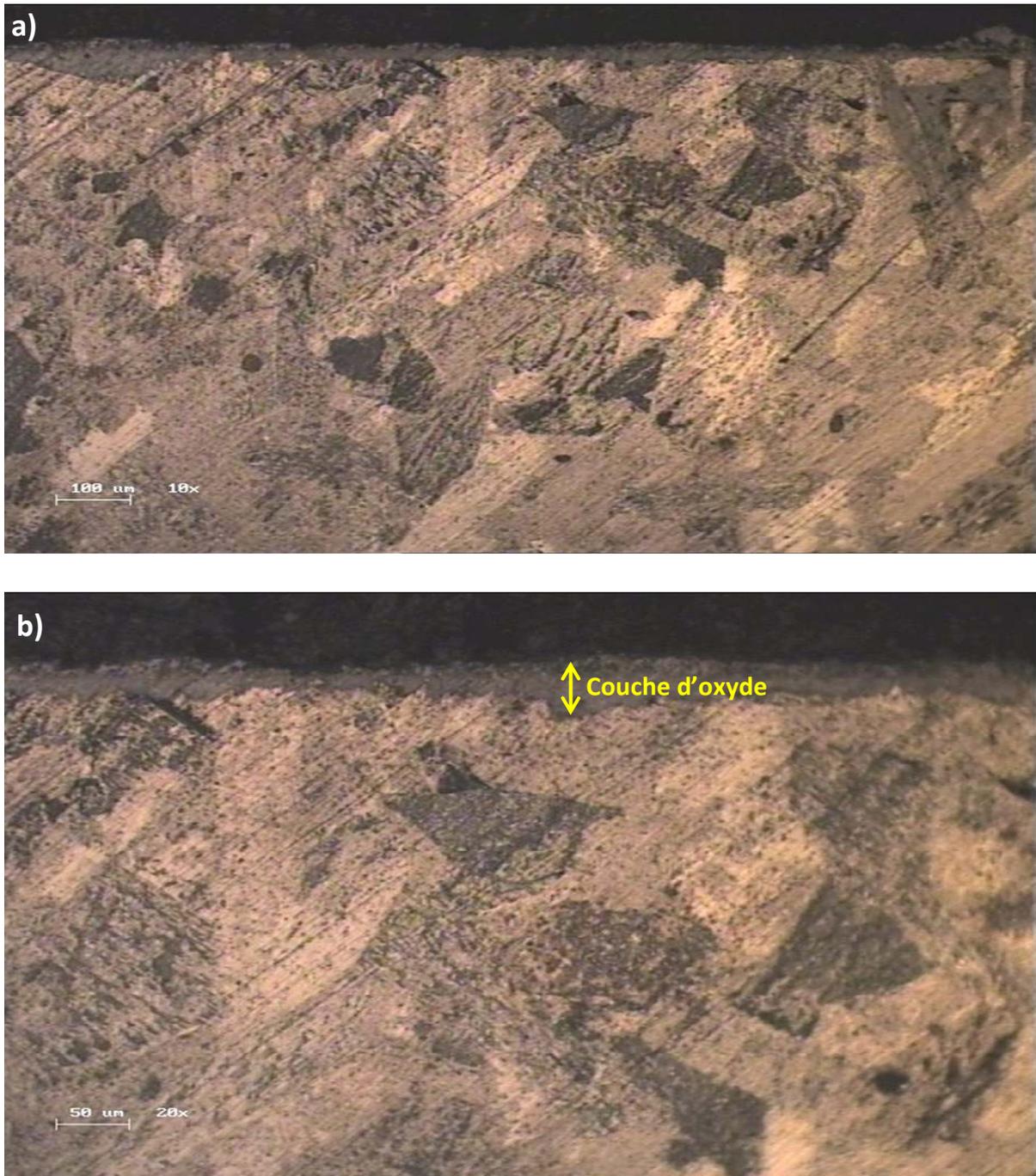


Figure IV.6 : micrographie optique des sections droites d'un échantillon de  $Ti_2AlC$ , Oxydée pendant 4 cycles de 4 heures a) X10 B) X20.

### IV.5. Observation au microscope électronique à balayage :

La figure IV.5. Montre les micrographies MEB réalisées sur les sections droites des échantillons traités à 1000°C (C1, C2, C3 et C4). Les figures indiquent la présence d'une couche d'oxyde au niveau de la surface des échantillons, cette dernière est constituée de deux phases d'après le contraste, et on peut dire qu'ils sont le  $TiO_2$  et l' $Al_2O_3$  selon les résultats présentés par le DRX, et que le cœur des échantillons est constitué d'une seule phase  $Ti_2AlC$  non déformé qui apparaisse avec une couleur grise dans la microstructure.

Ces microstructures montrent aussi que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec la variation de nombre de cycles :

Nombre de Cycles = épaisseur de la couche 

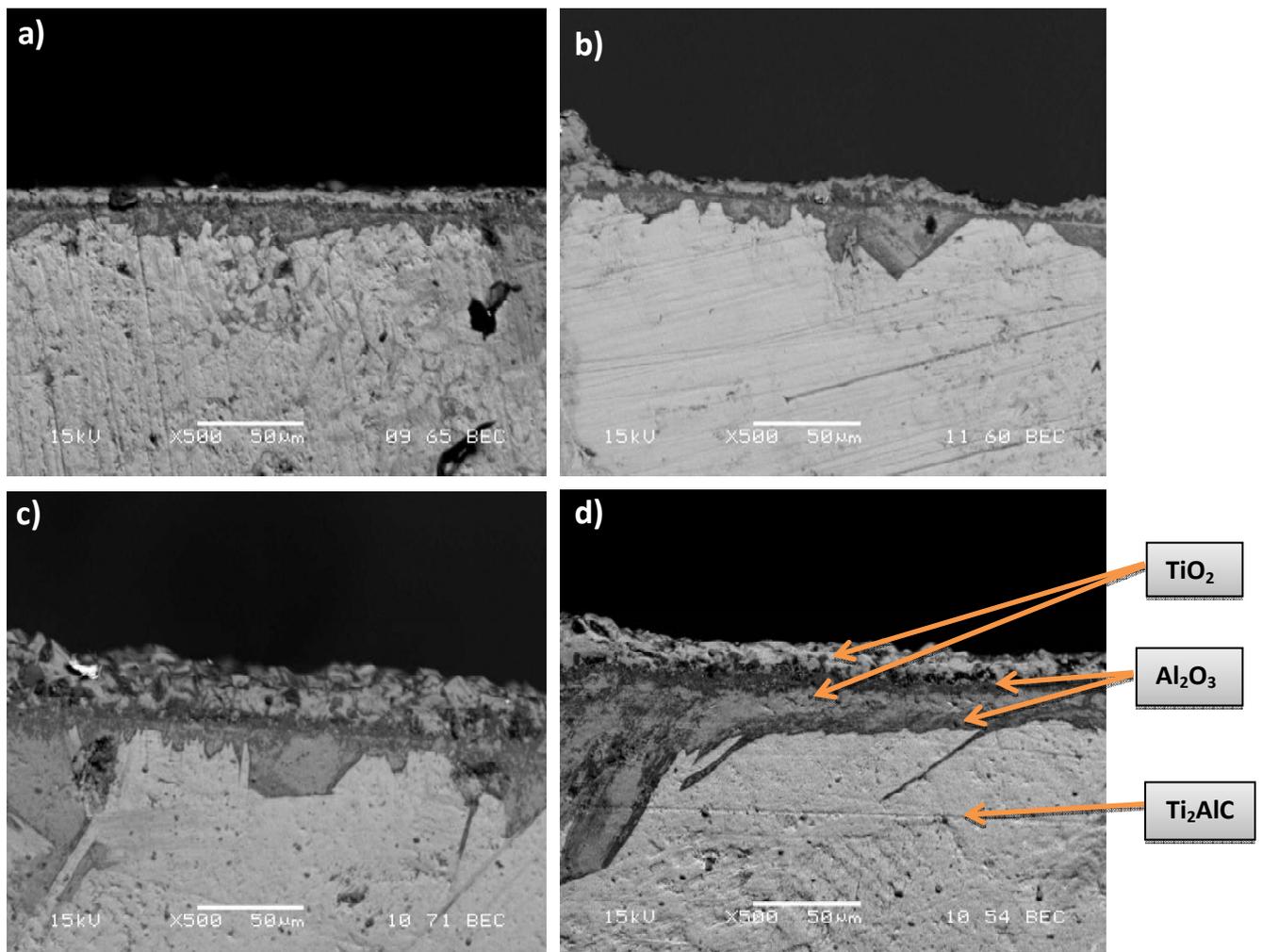


Figure IV.7 : micrographie électronique à balayage des sections droites des échantillons de  $Ti_2AlC$  Oxydé à 1000°C durant différents cycles de 4 heures : a) 1C, b) 2C, c) 3C, d) 4C

D'après le contraste des images de la figure IV.7. On constate que la couche superficielle est composée du  $\text{TiO}_2$  Selon les résultats présentés par la spectroscopie Raman.

La couche qui est au-dessous de cette dernière est du  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui apparaît comme une zone grise foncée.

La couche  $\text{TiO}_2$  apparaît plus claire que la couche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans le microscope électronique à balayage (MEB), cette différence de contraste remonte au fait que le nombre atomique du  $\text{TiO}_2$  est élevé par rapport au  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La figure IV.8. montre les détails des couches d'oxydation sur la phase MAX de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$

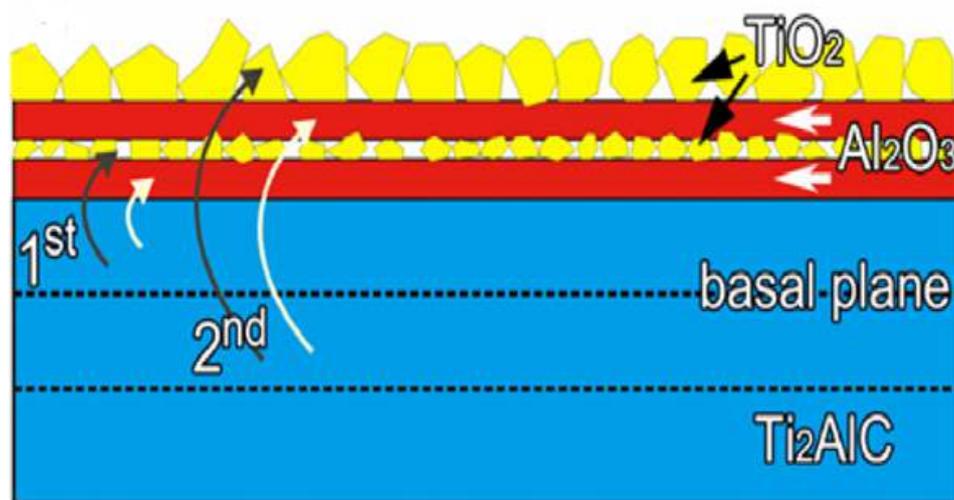


Figure IV.8 : Une discussion détaillée du phénomène d'oxydation consécutif [32].

#### IV.5.1. Fractographie :

La figure IV.9. représente une image de fractographie de la surface par microscope électronique à balayage (MEB) de la phase MAX  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  non traité (témoin). Cette figure montre l'aspect lamellaire associé par les phases MAX.

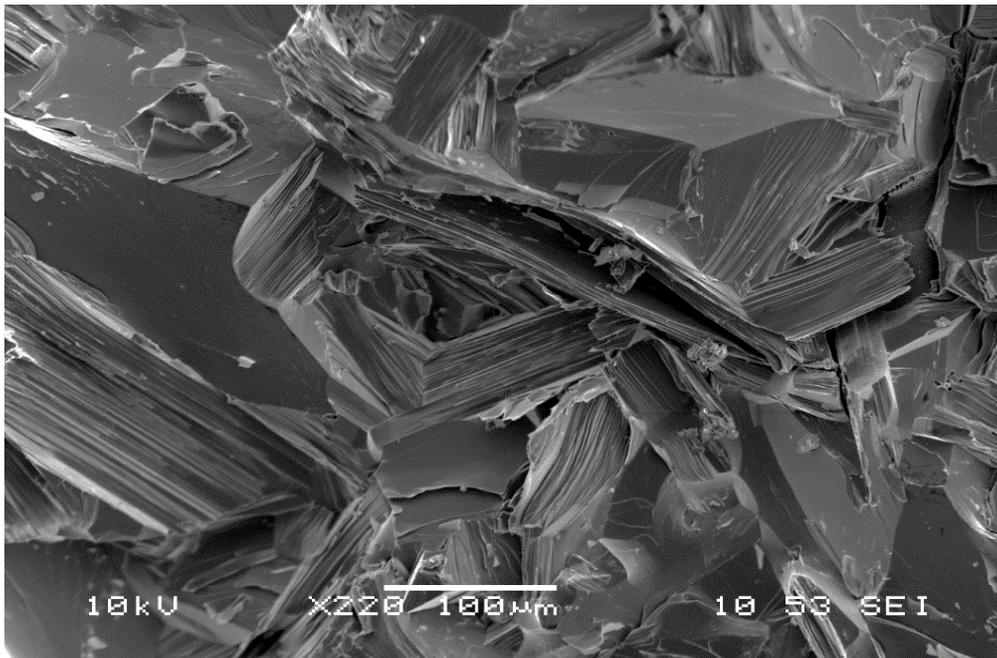


Figure IV.9 : Fractographie de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC sans traitement.

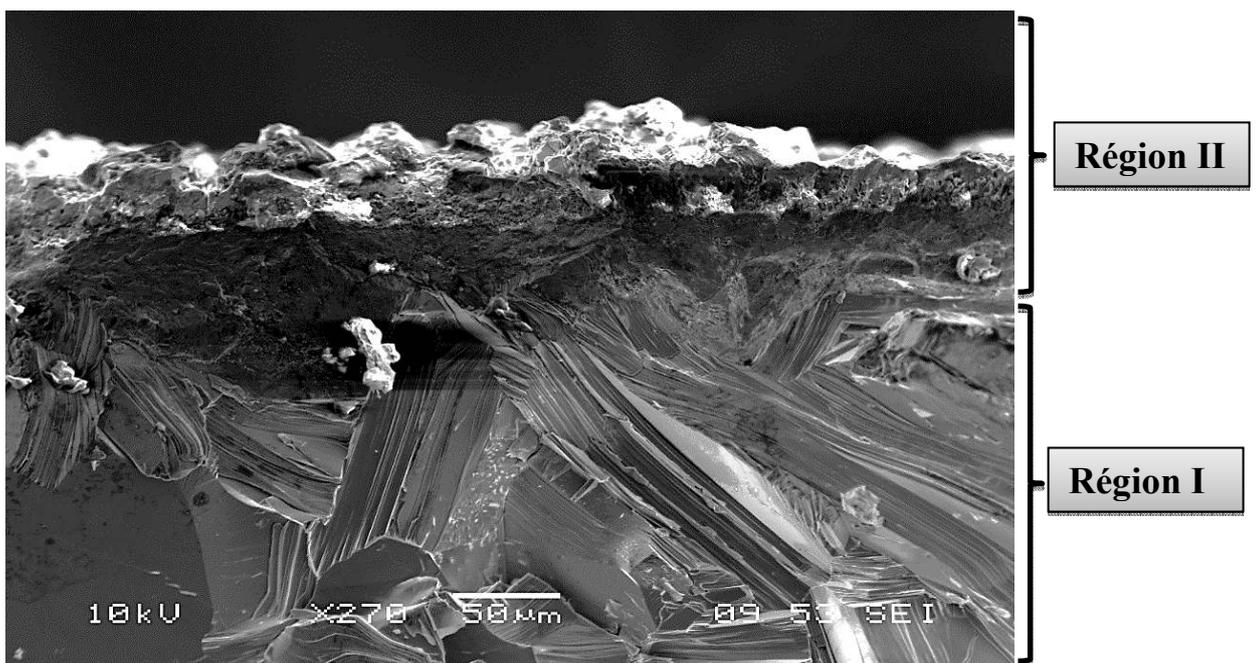


Figure IV.10 : Fractographie de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC avec traitement.

Pour confirmer le changement dramatique au niveau superficiel de nos échantillons traité à cause de la formation d'une couche d'oxyde, On a cassé un échantillon (4C) à l'aide d'un étai. On observe à la micrographie MEB de la surface fracturé (Figure IV.10), deux différents Zones, montrent deux différents modes de rupture.

Il n'est pas surprenant, loin de la couche d'oxyde (région I) la surface fracturée est typique des phases MAX, des grains en forme de plaque qui se fracture le long des plans basaux toute en gardent l'aspect lamellaire de la Phase MAX  $Ti_2AlC$  (rupture fragile). La microstructure de la surface fracturée de la région II est assez différente, dans cette région l'originale caractéristique en feuilletes de  $Ti_2AlC$  est remplacée par une microstructure qui n'est plus lamellaire, cela est dû au différent mode de rupture présenté par cette région (région II), qui est probablement une rupture semi fragile.

#### IV.6. Analyse des profils microdureté :

La figure IV.11. Montrent les profils de microdureté : de la surface vers le cœur de la phase MAX  $Ti_2AlC$  oxydée à  $1000^{\circ}C$  durant 4 heures d'un cycle 4. Chaque point de mesure de microdureté est la moyenne de trois essais effectués au moyen d'un pénétrateur de type Vickers avec une charge de 500g et un temps de maintien de 5 seconds.

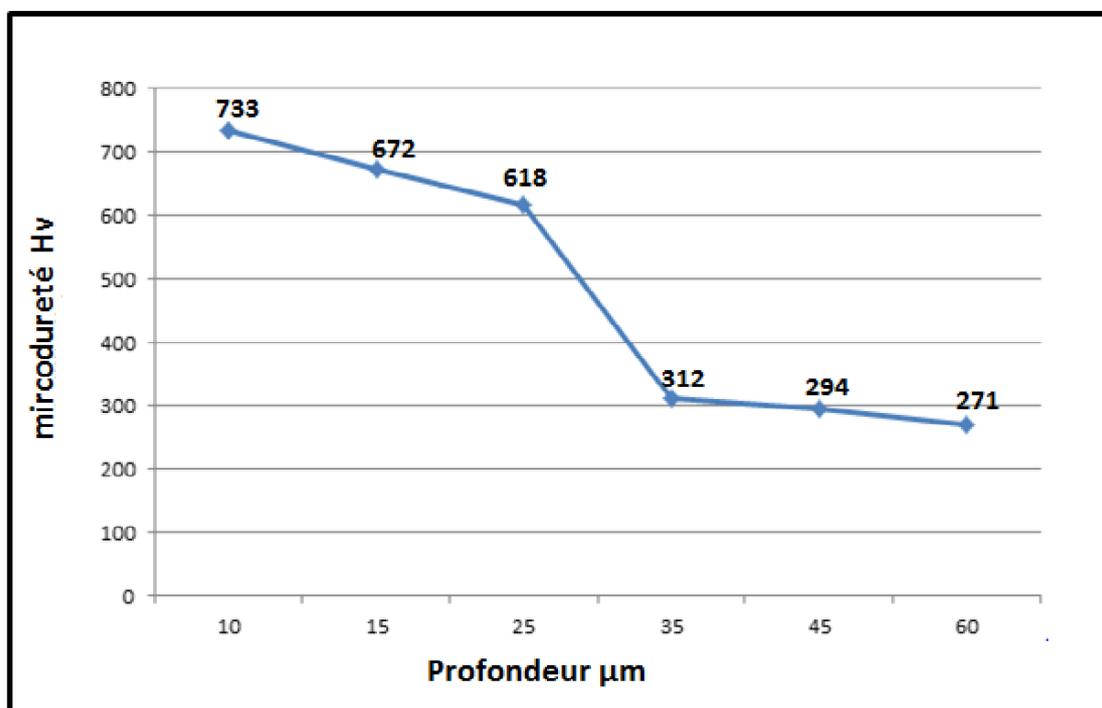


Figure IV.11 : courbe de microdureté en fonction de profondeur de  $Ti_2AlC$  après oxydation à  $1000^{\circ}C$  durant 4 cycles de 4 heures.

Le tableau IV.1 résume les valeurs expérimentales des microduretés en proche de surface mesurées sur la section droite de l'échantillon de  $Ti_2AlC$  oxydée à  $1000^\circ C$  durant 4 cycles de 4 heures.

Les profils de microdureté montrent que les valeurs sont grandes. En proche de surface on voit que les valeurs de microdureté continuent à décroître pour atteindre la zone de substrat.

	Profondeur $\mu m$	Microdureté Hv
<b>échantillon témoin</b>	-	295
<b>Echantillon Oxydée</b>	10	733
	15	672
	25	618
	35	312
	45	294
	60	271

Tableau IV.1 : la microdureté en fonction de profondeur de  $Ti_2AlC$  après oxydation à  $1000^\circ C$  durant 4 cycles de 4 heures.

#### IV.7. Estimation de la variation relative de gain de masse :

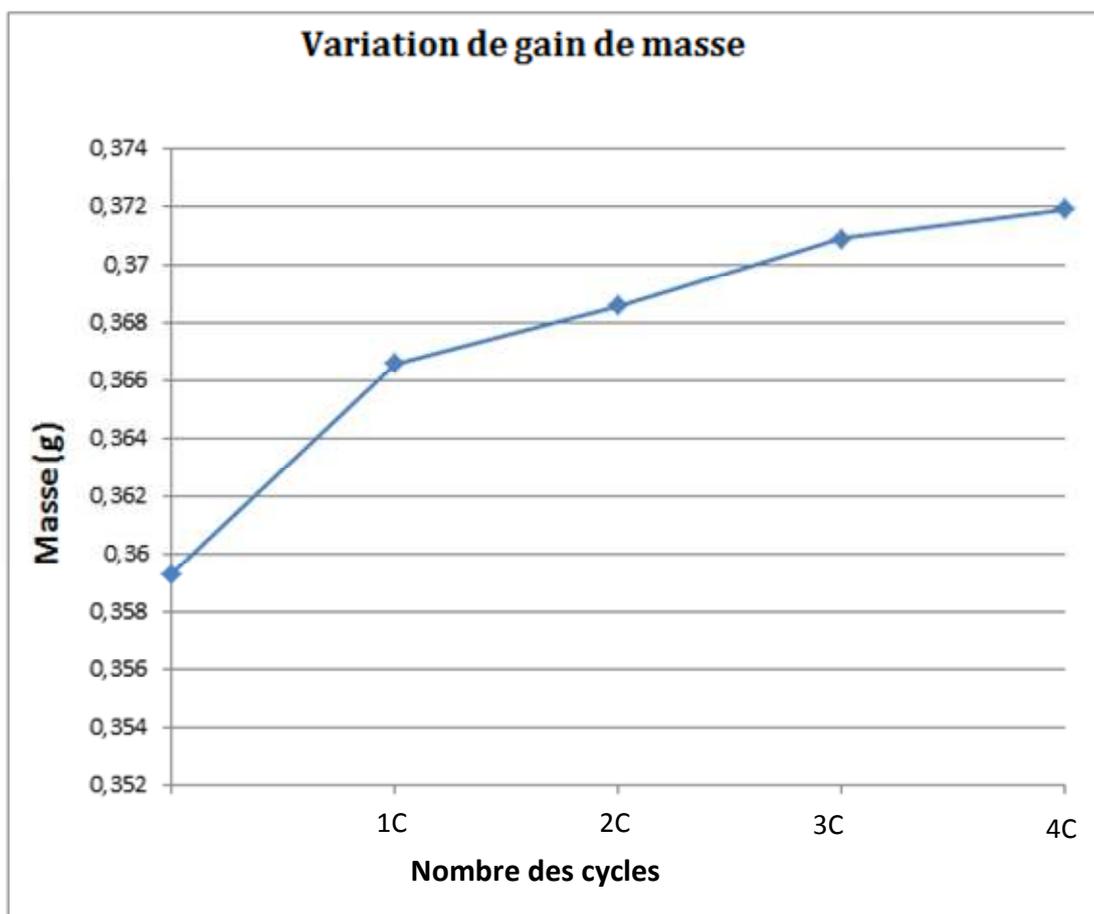
La pesée est un moyen simple qui permet de suivre le gain de masse engendré par la formation de la couche d'oxyde. Nous avons effectués des pesées, avant et après chaque cycle de traitement ( $T=1000^\circ C$ ,  $t= 4$  heures), sur un échantillon de  $Ti_2AlC$ .

Le tableau IV.2 permet de voir le gain de masse après chaque cycle.

	$m_0(g)$	$m_t(g)$	$\Delta m = m_t - m_0 (g)$

<b>1<sup>er</sup> pesé (1C)</b>	0,3593	0,3666	0.0073
<b>2<sup>ème</sup> pesé (2C)</b>	0,3666	0,3686	0.0023
<b>3<sup>ème</sup> pesé (3C)</b>	0,3686	0,3709	0.0013
<b>4<sup>ème</sup> pesé (4C)</b>	0,3709	0,3719	0.0010

Tableau IV.2: variation de gain de masse après le traitement d'oxydation d'un échantillon de  $Ti_2AlC$  à  $1000^{\circ}C$  pendant 4 cycles de 4 heures.



FigureIV.12: Évolution de gain de masse après le traitement d'oxydation à  $1000^{\circ}C$  pendant 4 cycles de 4 heures.

D'après cette figure, on peut conclure que le gain de masse augmente avec le temps de traitement d'oxydation.

$\Delta_m = m_t - m_0$ ,  $m_t$  est la masse de l'échantillon après traitement d'oxydation,  $m_0$  est la masse initiale de l'échantillon avant le traitement.

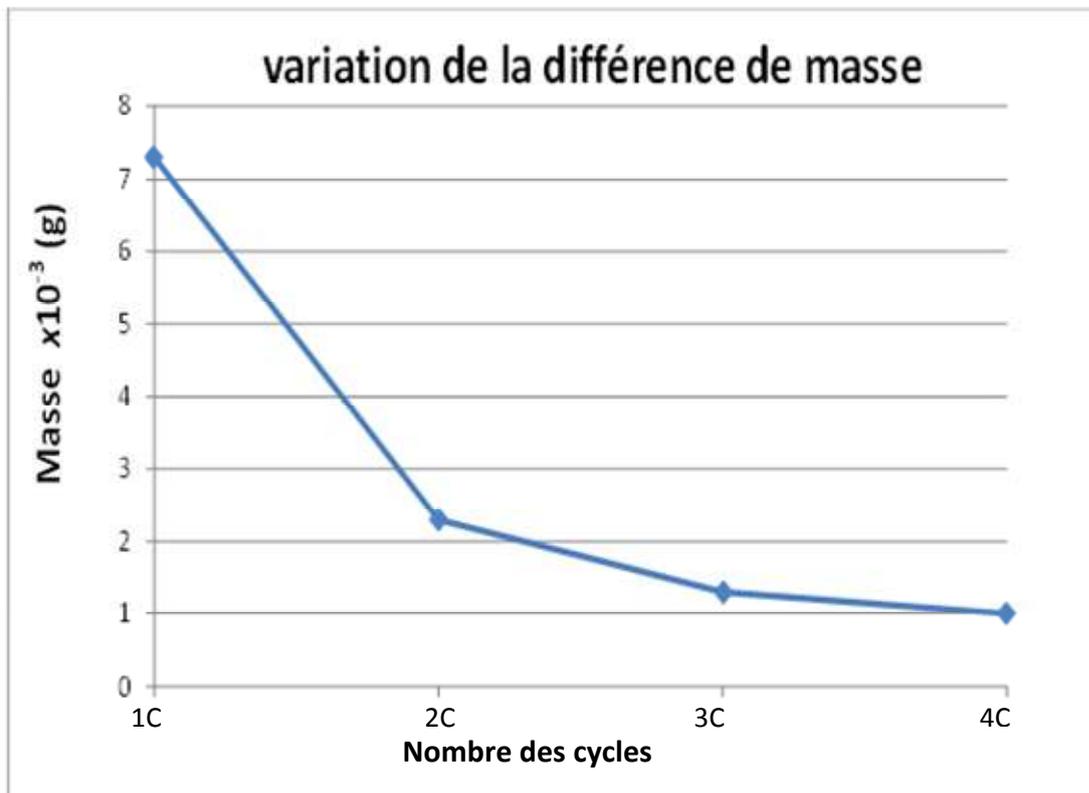


Figure IV.13 : Évolution de la différence de masse après le traitement d'oxydation à 1000°C pendant 4 cycles de 4 heures.

Les valeurs de la différence de masse  $\Delta_m$  cités en (Tableau IV.2) démontrent que la couche d'oxyde progresse vers une saturation après un certain nombre de cycles.

### Références bibliographiques

- [1] : W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky, “Kohlen-Stoffhaltige Ternare Verbindungen H-Phase”, *Monatsh.Chem.*, 94, 672 (1963).
- [2] : W. Jeitschko, H. Nowotny and F. Benesovsky, “Die H-Phasen  $Ti_2TiC$ ,  $Ti_2PbC$ ,  $Nb_3InC$ ,  $Nb_2SnC$  und  $Ta_2GaC$ ”, *Monatsh.Chem.* 95, 435 (1964).
- [3] : W. Jeitschko, H. Nowotny et F. Benesovsky, *J. Less Common Metals* 7,133–138 (1964).
- [4] : M. W. Barsoum et T. El-Raghy, “Synthesis and characterization of a remarkable ceramic:  $Ti_3SiC_2$ ”, *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 1953, (1996).
- [5] : M. W. Barsoum, "The  $M_{n+1}AX_n$  Phases: A New Class of Solids: Thermodynamically Stable Nanolaminates", *Progress in Solid State Chemistry*, 28(1-4),pp. 201-281, (2000).
- [6] : G. Hägg, *Z. Physikal. Chem. B* 12, 33–56, (1931).
- [7] : M.W. Barsoum, T. El-Raghy. “A progress report on  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3GeC_2$  and the Hphases M2BX”, *J. Mater. Synth.Process.*, 197-216, 5 (1997).
- [8] : L. Farber and M.W. Barsoum, “Isothermal sections in the CrGaN system in the 650–1000°C temperature range”, *J. Mater. Res.* , 14 :2560-2566, (1999).
- [9] : Y. Du, J.C. Schuster, H. Seifert, and F. Aldinger, “Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium-silicon-carbon system”, *J. Amer. Cer. Soc.*, 83,197-203, (2000).
- [10] : 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 heattolerant, strong and lightweight”. *American Scientist*, 89, 334-343, (2001).
- [11] M.W. Barsoum and T. El-Raghy. The MAX phases : unique new Carbide and nitride materials. *American Scientist* ,89 :334-343,2001.
- [12] Alexandra SOUCHET. Thèse de doctorat: Comportement tribologique d'une phase Max Transition et effets d'échelle sur différents  $Ti_3SiC_2$  , 2004.
- [13] : S. Dubois, T. Cabioch, P. Chartier, V. Gauthier and M. Jaouen, “A new ternary nanolaminate carbide:  $Ti_3SnC_2$ ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 90[8] p. 2642, (2007).

## Références bibliographiques

---

- [14] M.W. Barsoum, "The  $M_{n+1}AX_n$  Phases: A New Class of Solids; Thermodynamically Stable Nanolaminates", *Prog. Solid St. Chem.*, 28, 201 (2000).
- [15] M. W. Barsoum, *MAX Phases: Properties of Machinable Carbides and Nitrides*, Wiley- Physical review B71, 024105 (2005). VCH, VerlagGmbH&Co. KGaA, (2013).
- [16] M.W. Barsoum , T. El-Raghy, and M.Radovic .  $Ti_3SiC_2$  : a layered machinable ductile carbide.*Interceram*, 49:226-233,2000.
- [17] P. Finkel, M.W. Barsoum, J.D. Hettinger, S.E. Lofland, and H.I. Yoo, Low Temperature transport properties of nanol-aminates  $Ti_3AlC_2$  and  $Ti_4AlN_3$ , *Phys.Rev.B* 67, 235108 (2003).
- [18] 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).
- [19] M.W. Barsoum, Edited by R. Riedel and I-W.Chen. *Wiley-VCH Verlag.Ceramic Science and Technology* 2, (2010).
- [20] T. H. Scabarozi, 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  $M_{n+1}AX_n$ ,  $M$ =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).
- [21] 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).
- [22] Z.M. Sun, *Progress in research and devel-opment on MAX phases: A family of Layered*.
- [23] : M.W. Barsoum, T. El-Raghy, and M. Radovic, “  $Ti_3SiC_2$  : a layered machinable ductilecarbide” , *Interceram*, 49 :226233, (2000).
- [24] : Alexandra Souchet, “Comportement tribologique d'une phase MAX” , Thèse de l'Ecole centrale de Lyon, (2004).
- [25] A. N. Stroh, *Proc. R. Sot. London A*, 223,404(1954).
- [26] : Gaffet sur la mécanosynthèse : M. Abdellaoui, E. Gaffet, *Acta Metal. Mater*, 43, 1087-1098, (1995).
- [27] : *Techniques de l'ingénieur AF 6-620 et M1 135*, (2007).

## Références bibliographiques

---

- [ 28] Noël HADDAD. Thèse de doctorat : Etude des propriétés diélectriques des phases.
- [ 29] Christos SARANTOPOULOS. Thèse de doctorat : Photocatalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$  préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibres, 2007.
- [30] Bai Cui, Daniel Doni Jayaseelan, William Edward Lee : Microstructural evolution during high-temperature oxidation of  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  ceramics
- [31] Michel W. Barsoum: MAX Phases Properties of Machinable Ternary Carbides and nitrides. page:91
- [32] H.J. Yang, a Y.T. Pei, a G.M. Song b and J.Th.M. De Hosson a: Comments on “microstructural evolution during high-temperature oxidation of  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  ceramics”