

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



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

Laboratoire des études de recherche en technologie industrielle

Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du Diplôme de Master en Génie Mécanique  
Option : Ingénierie Des Matériaux et Traitement des Surfaces

L'étude de l'oxydation de la phase Max  $Ti_2AlN$

Proposé et encadré par : Dr Hadji Youcef

Réalisé par : REFSOUN MOHAMED

Année universitaire 2018/2019

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à :*

*Mes chers Parents*

*Ma Sœur*

*Et Tout La Famille*

*Pebsoun*

## Remerciements

Ce mémoire a été effectué au Laboratoire de science des matériaux, au niveau de l'université de Blida 1.

Je remercie avant tout le Dieu tout puissant de m'avoir prêté santé et volonté durant tous ces années d'étude pour mener à terme cette mémoire.

Je tiens 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.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères envers mon promoteur Docteur Mr. Hadji Youcef, d'avoir accepté de me soutenir et de chaperonner l'aventure de ce mémoire. Je lui suis reconnaissante, de m'avoir apporté son aide, de me faire part de ses connaissances et précieux conseils, et d'avoir contribué à l'élaboration de ce travail. Je pense à remercier également Professeure Mr. Hadji Mohamed.

Merci aux docteurs et doctorants qui m'a aidé, conseillé et supporté durant notre projet de fin d'études : Adèle HADDAD, Nabil CHIKER, saber BENAMOR.

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.

Un grand merci également à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

♣ *Merci à tous* ♣ !!!

# Table des Matières

---

Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Recherche bibliographique sur les phases MAX	
I. Histoire des phases MAX .....	3
I.1. Présentation générale des phases MAX .....	4
I.2. Structure des phases MAX .....	4
I.2.1. Éléments chimiques.....	4
I.2.2. Structure cristallographique.....	5
I.2.3 Les liaisons des phases MAX.....	7
I.2.4. Microstructure.....	8
I.3 Le mécanisme de formation des bandes.....	10
I.4 Principales propriétés des phases MAX.....	11
I.4.1 Propriétés mécanique.....	11
I.4.2 Propriétés électrique.....	14
I.4.3 Propriétés thermique.....	15
I.5. Caractéristiques microstructurales des phases MAX.....	15
I.6. L'élaboration des phases MAX.....	16
I.6.1 Techniques d'élaboration.....	16
I-6.1.1 Frittage.....	16
I.6. 1.1.1 Les procédés de frittage.....	17
1.1 Frittage phase solide.....	17
1.2 Frittage phase liquide.....	17
1.3 Frittage réactif.....	18

# Table des Matières

---

1.4 Frittage sous pression mécanique.....	18
I.6.1.2. Technique du pressage à chaud unidirectionnel « HP ».....	19
I.6.1.3. Technique du pressage isostatique à chaud « HIP ».....	19
I.6.1.4. Technique du Spark Plasma Sintering « SPS ».....	22
I.7. Conclusion sur leurs propriétés générales.....	22

## Chapitre II : l'oxydation des phases max

II.1. Introduction.....	24
II.2. Résistance à L'oxydation .....	24
II.3. Caractéristiques de TiO <sub>2</sub> .....	26
II.4. Stabilité des phases cristallines.....	28
II.5. Le rôle de la brookite.....	29
II.6. Caractéristiques d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	29
II.7. Propriétés d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	30

## Chapitre III : techniques expérimentales

III.1. Introduction .....	31
III.2. Matériau étudié.....	31
III.3. Préparation métallographique.....	31
III.3.1. Découpages des échantillons.....	31
III.3.2. polissage des échantillons.....	32
III.4. Procédé de traitement thermique .....	33
III.5. Oxydation des échantillons.....	34
III.6. Estimation de la variation relative de gain de masse .....	35
III.7. caractérisation microstructurale.....	37
III.7.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	37

## Table des Matières

---

III.7. 2. Microanalyse par dispersion d'énergie EDS .....	38
III.7. 3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	39

### Chapitre IV : Interprétation

IV.1. Introduction.....	40
IV.2. La microstructure d'échantillons teneur de $Ti_2AlN$ .....	40
IV.3. Estimation de la variation relative de gain de masse.....	41
IV.4. étude de la cinétique d'oxydation de $Ti_2AlN$ .....	42
IV.5. étude microstructurale de la couche d'oxyde formée de $Ti_2AlN$ .....	44
Conclusion.....	54
Référence.....	55

## Liste des Figures

**Figure I.1 :** Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX et liste des différentes phases thermodynamiquement stables.

**Figure I.2 :** Les trois mailles élémentaires des trois structures des phases MAX de gauche à droite : (a) structure 211, (b) structure 312, et (c) structure 413.

**Figure I.3 :** Enchainements des plans pour les structures 211, 312 et 413.

**Figure I.4 :** Structure générale d'une céramique poly cristalline.

**Figure I.5 :** 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.6 :** Empreinte de micro dureté à 500 g montrant la structure lamellaire du  $Ti_3SiC_2$ .

**Figure I.7 :** Formation des bandes de kink (a), (b).

**Figure I.8 :** Représentation schématique du mécanisme de formation des "kink band"(c), (d).

**Figure I.9:** Courbes déformation-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.10 :** Variation de la résistivité électrique en fonction de la température des phases MAX.

**Figure I.11 :** Forme des grains dans les phases MAX, a. micrographie de la surface du  $Ti_2AlN$  réalisée avec un microscope électronique à balayage, b. vue schématique de la forme en latte d'un grain.

**Figure I.12 :** Le principe de frittage en phase solide.

**Figure I.13 :** Représentation schématique des contributions respectives des trois grandes étapes du frittage en phase liquide.

**Figure I.14 :** Schéma de l'enceinte du four HIP.

**Figure I.15 :** Principe de : a) compaction isostatique à chaud (HIP). b) frittage sous charge (HP).

**Figure II.1:** Images de SEM rétrodiffusée d'échantillons (a)  $Ti_3SiC_2/SiC$  et (b)  $Ti_3SiC_2/TiC$  oxydent dans l'air à 1125 °C pendant 9h.

**Figure II.2 :** 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  $Ti_2AlN$ .

**Figure III.2 :** Machine de découpage par électroérosion ROBOFIL 200.

**Figure III.3:** Polisseuse.

**Figure III.4:** four électrique à moufle de labo SDM.

**Figure III.5 :** représente les 20 cycles en fonction de la température.

**Figure III.6:** Echantillon de  $Ti_2AlN$  après le traitement.

**Figure III.7 :** Balance de précision.

**Figure III.8 :** microscope électronique MEB (JEOL JSM).

**Figure III.9 :** Diffractomètre rayon x (D8 ADVANCE).

**Figure IV.1 :** la microstructure de  $Ti_2AlN$  sans traitement d'oxydation.

**Figure IV.2 :** Diffractogramme de rayons X de l'échantillon  $Ti_2AlN$  utilisée dans L'étude.

**Figure IV.3:** Évolution de gain de masse après le traitement d'oxydation des échantillons de  $Ti_2AlN$  Pendant 20 heures à températures de  $1100^{\circ}C$ .

**Figure IV.4:** Gain de masse par unité de surface en fonction du temps pour  $Ti_2AlN$  oxydé dans l'air à  $1100^{\circ}C$  pendant 20 h.

**Figure IV.5:** Carré de gain de masse par unité de surface en fonction du temps pour  $Ti_2AlN$  Oxydé à l'air à  $1100^{\circ}C$  pendant 20 h.

**Figure IV.6:** micrographie électronique à balayage des sections droites d'un échantillon de  $Ti_2AlN$ , oxydé pendant 10 heures.

**Figure IV. 7:** micrographie électronique à balayage des sections droites d'un échantillon de  $Ti_2AlN$ , oxydé pendant 20 heures.

**Figure IV.8:** Analyse chimique EDS de la zone 1.

**Figure IV.9 :** Analyse chimique EDS de la zone 2.

**Figure IV.10:** Analyse chimique EDS de la zone 3.

**Figure IV.11:** Analyse chimique EDS de la zone 4.

**Figure IV.12 :** Analyse chimique EDS de la zone 5.

**Figure IV.13:** Analyse chimique EDS de la zone 6.

**Figure IV.14 :** Analyse chimique EDS de la zone 7.

**Figure IV.15:** Analyse chimique EDS de la zone 8.



## Liste des Tableaux

**Tableau I.1 :** Densité, module de cisaillement (G), module d'Young (E) et le coefficient de Poisson de certaines phases MAX.

**Tableau I.2 :** Résumé des principales propriétés des phases MAX.

**Tableau II.1:** les caractéristiques de TiO<sub>2</sub>.

**Tableau III.1:** variation de gain de masse après le traitement d'oxydation d'un échantillon de Ti<sub>2</sub>AlN à 1100°C pendant 20 cycles de 1 heures.

**Tableau IV.1:** variation de gain de masse par unité de surface après le traitement d'oxydation des échantillons de Ti<sub>2</sub>AlN Pendant 20 heures à températures de 1100°C.

**Tableau IV.2 :** Analyses de composition chimique par EDS de la zone1 représentés dans la (figure IV.6).

**Tableau IV.3 :** Analyses de composition chimique par EDS de la zone2 représentés dans la (figure IV.6).

**Tableau IV.4 :** Analyses de composition chimique par EDS de la zone3 représentés dans la (figure IV.6).

**Tableau IV.5 :** Analyses de composition chimique par EDS de la zone4 représentés dans la (figure IV.6).

**Tableau IV.6 :** Analyses de composition chimique par EDS de la zone5 représentés dans la (figure IV.6).

**Tableau IV.7 :** Analyses de composition chimique par EDS de la zone6 représentés dans la (figure IV.6).

**Tableau IV.8 :** Analyses de composition chimique par EDS de la zone7 représentés dans la (figure IV.6).

**Tableau IV.9 :** Analyses de composition chimique par EDS de la zone8 représentés dans la (figure IV.6).

### Introduction générale :

La famille des phases dites MAX est constituée de céramiques nano lamellaires découvertes à l'origine par Jeitschko et Nowotny dans les années soixante, et peu étudiées depuis. Leur redécouverte il y a quelques années, notamment par l'équipe du professeur Barsoum de l'université Drexel de Philadelphie, a amorcé leur étude intensive. Ces céramiques possèdent des propriétés intéressantes, intermédiaires entre les métaux et les céramiques.

Dans le cadre de la présente étude, les phases MAX, connus pour leurs excellentes propriétés, ont été choisis comme matériaux les mieux représentatifs des céramiques.

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 céramiques. Les phases MAX sont généralement rigides, légères et plastiques à haute température, Stable chimiquement, et ils ont une très bonne résistance contre l'oxydation, 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. Ce qui leur permet d'être des candidats favorables pour leurs utilisation dans la fabrication des différentes pièces mécaniques dans des domaines de grand potentiel tels que, l'aéronautique, l'énergie,...etc.

Souvent étudiées pour d'éventuelles applications à haute température, la phase max ont fait l'objet de nombreux travaux afin d'évaluer leur résistance à l'oxydation. S'il est communément admis que cette classe de matériaux présente des propriétés en oxydation prometteuses, des divergences ont néanmoins pu être constatées quant à la nature et à la teneur des produits d'oxydation ; mais également au niveau des cinétiques d'oxydation. La résistance à l'oxydation sous air des phases max considérées dans cette étude mettent en évidence une oxydation compétitive entre les éléments M et les éléments A de la maille cristalline. Celle-ci se produit par diffusion interne d'anions  $O^{2-}$  et par une diffusion externe de cations métalliques ( $Ti^{4+}, Al^{3+}, Si^{4+}$ ). ainsi, à haute température, l'oxydation sous air de  $Ti_2AlN$  conduit à l'obtention de couches  $TiO_2$  et formation de couches d  $Al_2O_3$ .

La résistance à l'oxydation des céramiques et des alliages à haute température dépend de la formation d'un oxyde protecteur en surface. Dans un cas idéal, la couche d'oxyde est très stable, à croissance lente, sans pores ni fissures, adhérente et cohérente. Dans de nombreux cas, l'a-

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fournit un oxyde qui satisfait presque à ces exigences. Le taux de croissance lent est lié à sa structure très stœchiométrique et aux faibles coefficients de dilatation de Al<sup>3+</sup> et de O<sup>2-</sup> dans α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La résistance à l'oxydation des matériaux à haute température est donc étroitement liée à la composition et à la microstructure des dépôts calcaires formés lors de l'oxydation à haute température.

Le but de cette recherche est de comprendre le mécanisme d'oxydation cyclique de Ti<sub>2</sub>AlN en étudiant la nature fondamentale de l'évolution microstructurale de l'échelle d'oxydes au cours de l'oxydation à haute température.

L'oxydation cyclique si la plus un portant a couté application et pratique comme les machine pare ce que il Ya un contraint thermique plus un portant.

D'après littérature ils sont focalisée Just pour les phases max avec C comme élément X, l'oxydation de notre étude en vue voire l'effet du azote sur le comportement de l'oxydation des phases max pour cela nous avons donc choisir le Ti<sub>2</sub>AlN comme phase max pour notre étude.

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

Ce mémoire est organisé selon quatre chapitres :

- Le premier chapitre résume les connaissances actuelles concernant les phases MAX, il dresse l'état de l'art et les principales propriétés des phases MAX et leurs applications et les différents techniques pour les élaborer.
- Le deuxième chapitre présente sur Comportement à haute Température et l'oxydation d'une Phase MAX.
- Le troisième chapitre portera sur le protocole expérimental ainsi que sur les différentes techniques, d'analyse et de caractérisation utilisant : le four, le microscope électronique à balayage, la diffraction des rayons X, microanalyse par dispersion d'énergie (EDS), et la technique de la pesée pour le gain de masse.
- Le quatrième chapitre a pour objectif de présenter les résultats expérimentaux et interprétation.

On termine cette étude, par une conclusion générale.



# **Chapitre I**

## **Recherche**

### **Bibliographique sur**

#### **Les phases max :**

#### **Structure et divers**

#### **Propriétés**

## I. Histoire des phases MAX :

Les phases MAX sont une famille de matériaux découverte à l'origine au cours des années soixante après les travaux de l'équipe menée par W.Jeitschko et H.Nowonty [1] à Vienne, entraînant la synthèse de plus de 100 nouveaux carbures et nitrures intitulées à l'époque, les phases de Hagg « H Phases », dont la formule chimique est de  $M_2AX$ , où le M est un métal de transition, X du carbone ou de l'azote. Une quarantaine de phases  $M_2AX$  a été synthétisée par la suite par Nowonty, mais aussi d'autres composés tels que  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_3GeC_2$  [2].

En 1970 [3,4] une publication sur la synthèse des phases  $Ti_2AlN$  et  $Ti_2AlC$  par une équipe russe, révèle que la micro - dureté des phases synthétisées était entre 21GPa et 24GPa, résultats qui ne correspondent pas aux valeurs trouvées plus récemment par d'autres équipes de recherches.

C'est plus tard dans les années 90 que les « H Phases » ont connu une hausse d'intérêt de la part de la communauté scientifique, après avoir été abandonnés jusqu'à 1996 [5,6], lorsque Barsoum et El-Raghy [7] de l'Université de Drexel, Philadelphie (USA) ont réussi à synthétiser sous forme massive, et caractériser des échantillons monophasés de composition  $Ti_3SiC_2$ , dont les propriétés sont une combinaison intermédiaire alliant celles des matériaux céramiques et celles des matériaux métalliques. Tout comme les céramiques, ils possèdent une forte rigidité, une faible densité et sont très résistants à l'oxydation et aux chocs thermiques. Cependant, ils sont usinables et présentent de bonnes conductivités, électriques et thermiques.

Au début des années 2000, cette même équipe synthétise une nouvelle phase  $Ti_4AlN_3$  [8,9], ayant des propriétés semblables et partageant la même structure de base que la phase  $Ti_3SiC_2$ . Les conclusions tirées, ces matériaux, nombreux qu'ils soient, connaissent des compositions chimiques différentes tout en partageant une même structure cristallographique et des propriétés identiques. Ils sont désormais appelés les phases  $M_{n+1}AX_n$  (avec  $n = 1, 2, \text{ ou } 3$ ) ou plus fréquemment « Phases MAX ».

## **I.1. Présentation générale des phases MAX :**

Les phases MAX sont des matériaux céramiques qui constituent une nouvelle classe de matériaux nano lamellaires, avec des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et celles des céramiques. Pour les propriétés thermiques, élastiques, chimiques et électriques, ils ont de nombreux points communs avec les carbures ou nitrures correspondants : leur module d'Young est élevé et ce sont de bons conducteurs électriques et thermiques. Cependant, mécaniquement, ils en sont extrêmement différents : ils sont usinables, ont des valeurs de dureté plus faibles, résistent aux chocs thermiques et ont une étonnante résistance à la présence de défauts. La combinaison particulière de ces propriétés est l'expression de la combinaison de deux types de liaisons dans leur structure : une majorité de liaisons métalliques fortes au sein de chaque feuillet de la structure nano lamellaire, et de relativement faibles liaisons entre ces feuillets. 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. [36]

## **I.2. Structure des phases MAX :**

### **I.2.1. Éléments chimiques :**

Les phases MAX tirent leur nom de leur composition chimique :

$M_{n+1}AX_n$ , avec M un métal de transition (titane, chrome, zirconium...), A un élément du Groupe A (silicium, aluminium, étain...), et X l'azote ou le carbone. L'indice n varie de 1 à 3, et les structures  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  et  $M_4AX_3$  correspondantes sont nommées respectivement 211, 312 et 413. Figure I.1 montre les différents éléments utilisés, et donne la liste des phases thermodynamiquement stables [10]. Toutes n'ont pas été synthétisées à ce jour.



H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ms	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo	

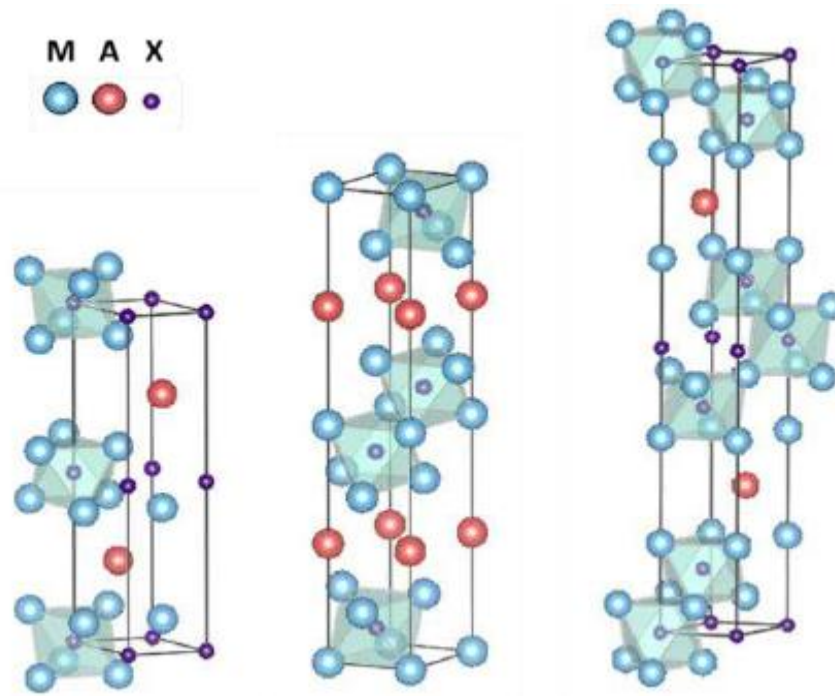
**Figure I.1 :** Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX et liste des différentes phases thermodynamiquement stables [11].

### I.2.2. Structure cristallographique :

Les phases MAX ont une structure hexagonale dont la Figure (I.2) présente les différentes mailles élémentaires selon la valeur de n.

La structure 312 (figure I.2.b) peut être décrite comme la superposition de plans monoatomiques de l'élément A et de plans plus complexes formés à partir des éléments M et X. Ces plans ont pour unité de base des groupements XM<sub>6</sub>, qui sont des sites octaédriques du métal de transition M occupés par un atome de X. La répétition de deux de ces groupements partageant une liaison M-M constitue le plan en question. Les différentes structures de ces céramiques sont lamellaires à l'échelle atomique [12].

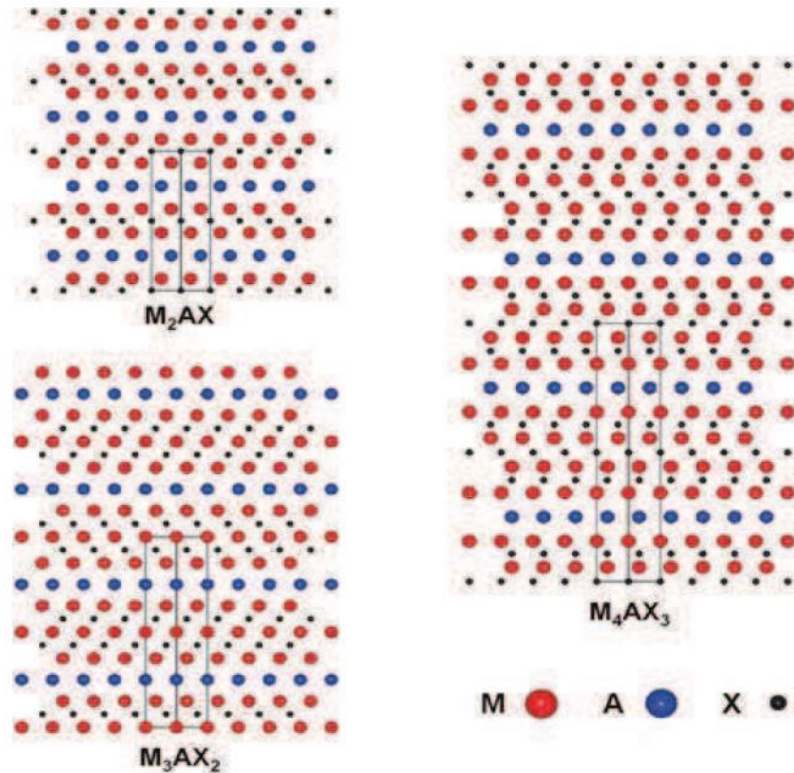




**Figure I.2 :** Les trois mailles élémentaires des trois structures des phases MAX de gauche à droite : (a) structure 211, (b) structure 312, et (c) structure 413. [13].

Les trois structures se différencient par leur nombre de couches octaèdres séparant les plans métalliques A.

Pour une phase  $M2AX$  (211) on compte une couche d'octaèdres  $M6X$ , deux couches pour une phase  $M3AX2$  (312), et trois couches pour une phase  $M4AX3$  (413), les qualifiant ainsi comme étant des matériaux nano-lamellaires.



**Figure 1.3 :** Enchainements des plans pour les structures 211, 312 et 413 [14].

### I.2.3 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  $\Delta x$  entre les éléments M, et X (liaison covalente prédominante pour  $\Delta X < 1.7$  [15]). 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 [16]. Pour le TiC et le TiN.

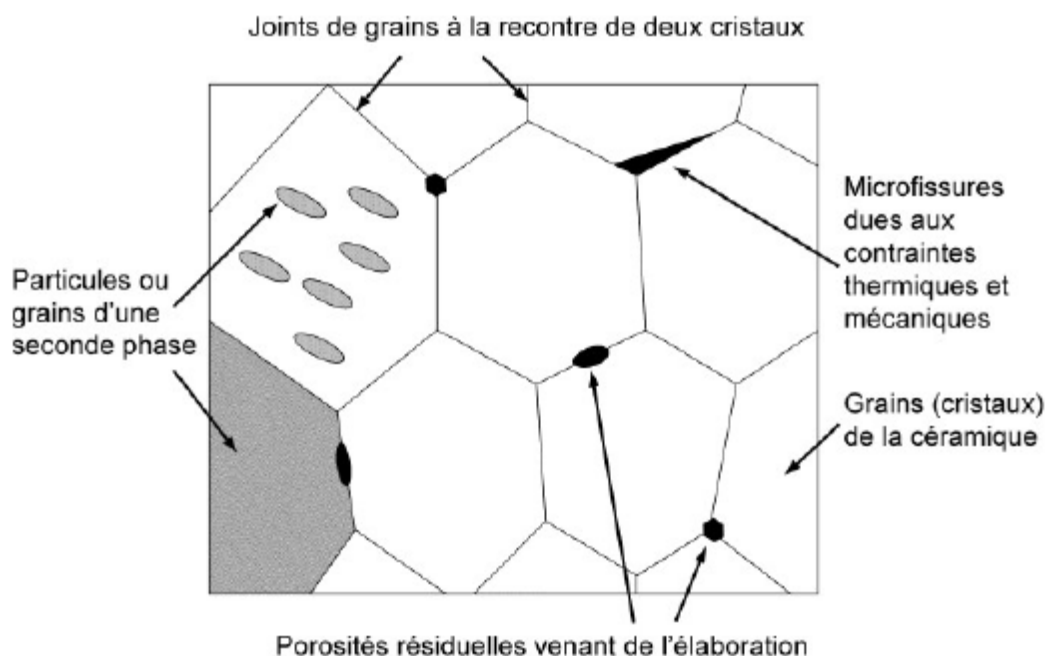
### **Liaison métallique :**

Cette liaison est représentée dans la structure des phases MAX par Md-Md. 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.2.4. Microstructure :**

La structure générale d'une céramique est schématisée sur la Figure 1.4 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 1.4 :** Structure générale d'une céramique poly cristalline.

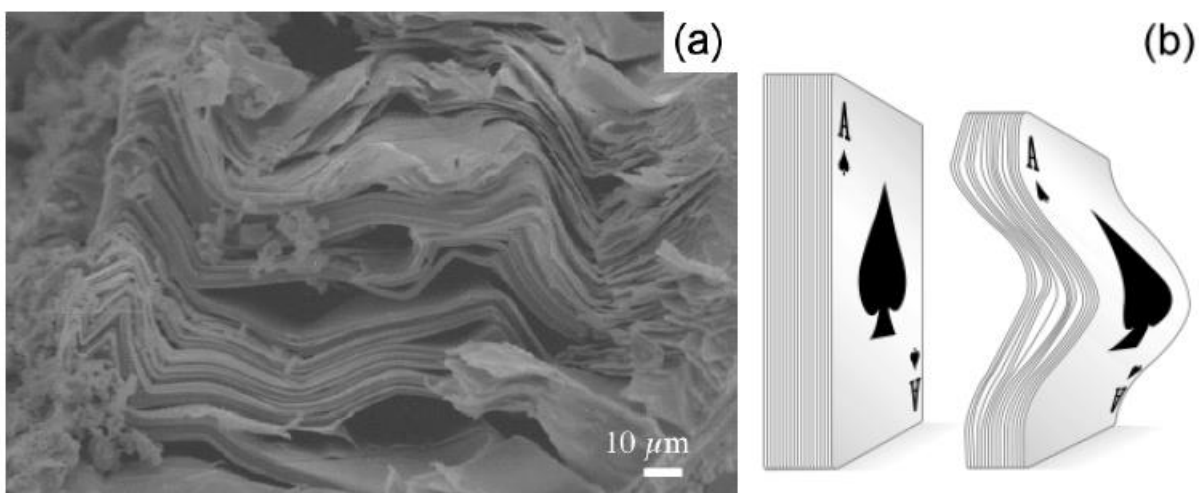
El-Raghy et al. ont étudié les structures finales obtenues lors de la synthèse du  $Ti_3SiC_2$  par pressage isostatique à chaud. Ils ont obtenu trois types de microstructures différents en faisant varier la température et le temps de maintien :

- une microstructure à grains fins (autour du micron, notée FG).
- une microstructure à gros grains (entre quelques dizaines et quelques centaines de microns, notée CG).
- une microstructure intermédiaire avec de gros grains dans une matrice de grains fins.

Le passage entre ces différentes microstructures semble se faire de façon continue, et plus on augmente le temps et la température, plus les grains obtenus sont gros.

Les études sur les propriétés mécaniques de ce matériau tiennent souvent compte de la distinction entre les structures à gros grains et à grains fins en étudiantes deux cas. La porosité peut être réduite de façon importante dans ce matériau, qui a par ailleurs une grande résistance à la présence des défauts comme on le verra dans la suite. Aucune étude à notre connaissance à ce jour n'a montré la présence de microfissuration dans la structure.

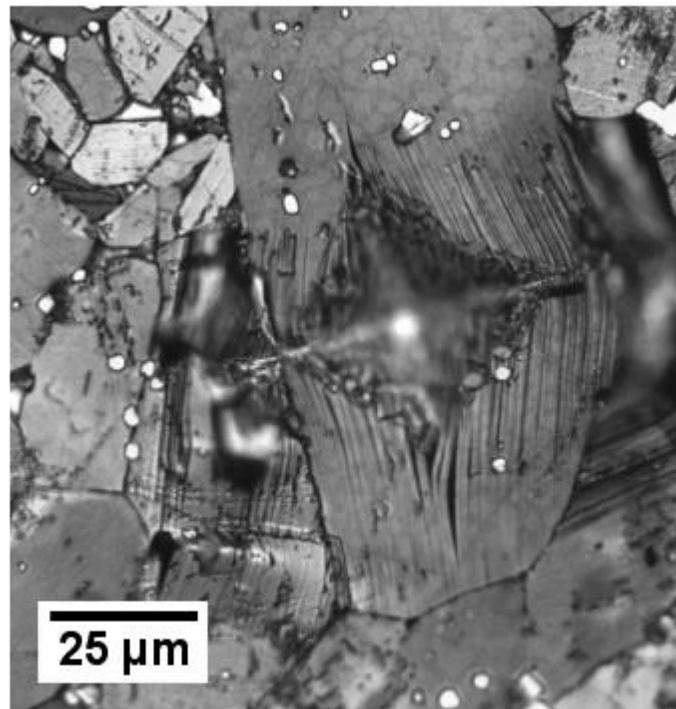
Les phases MAX sont des céramiques nano lamellaires. La figure I.5 montre une image de cette structure sur une surface fracturée de  $Ti_3SiC_2$ . Cette image présente la structure à lamelles flexibles de ce matériau et montre sa propension à se dé laminer. Cette structure peut être comparée à celle d'un jeu de carte déformée comme celui schématisé sur la figure I.5 .b, chaque lamelle visible dans la structure étant elle-même composée de feuilletts [12].



**Figure I.5 :** 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.6, montre une empreinte de micro dureté 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 [12].



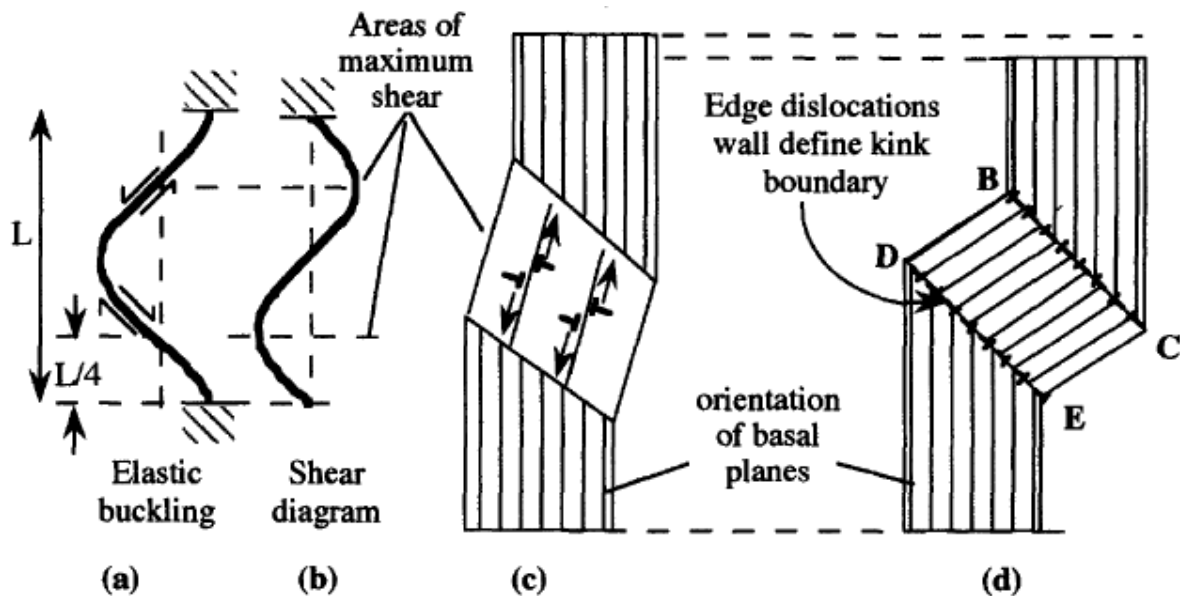
**Figure I.6 :** Empreinte de micro dureté à 500 g montrant la structure lamellaire du  $Ti_3SiC_2$ .

### **I.3Le 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 [17].

Hess et Barrette [18] 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.7), 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 opposées qui se déplacent en direction opposée (Figure I.8). 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 [19]. Selon ce modèle il n'est pas nécessaire que le plan où apparaît le sous-joint de flexion coïncide avec un plan cristallographique, son orientation dépend simplement de la contrainte.



**Figure I.7 :** Formation des bandes de kink (a), (b) **Figure I.8 :** Représentation schématique du mécanisme de formation des "kink band"(c), (d)

#### I.4 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.4.1 Propriétés mécanique :

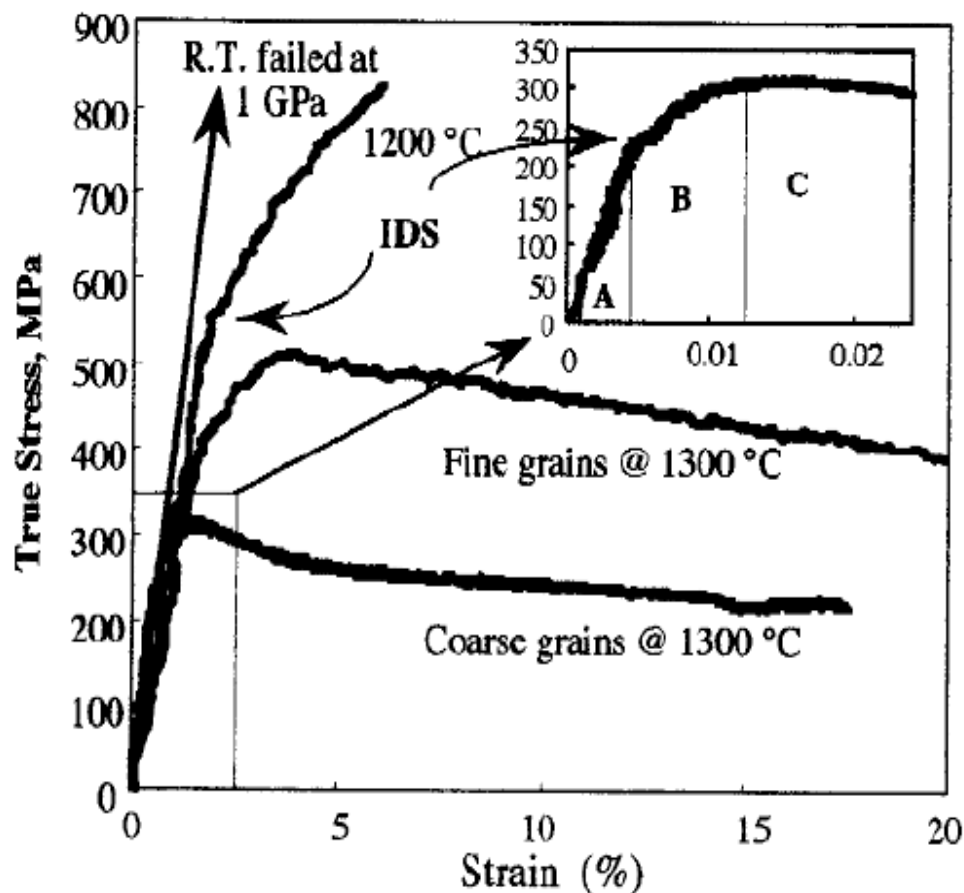
Les propriétés mécaniques des phases MAX sont étonnantes. La majorité des études effectuées sur la phase  $Ti_3SiC_2$ . Comme la plupart des matériaux, les propriétés mécaniques de  $Ti_3SiC_2$  dépendent de la taille des grains. Dans les prochains paragraphes, on fera a deux types de

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.9) [20]. 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.9) (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.9 :** Courbes déformation-contrainte de  $Ti_3SiC_2$  à différentes températures pour différentes tailles de grains. On remarquera ici l'apparition de 3 régimes en compression [20].

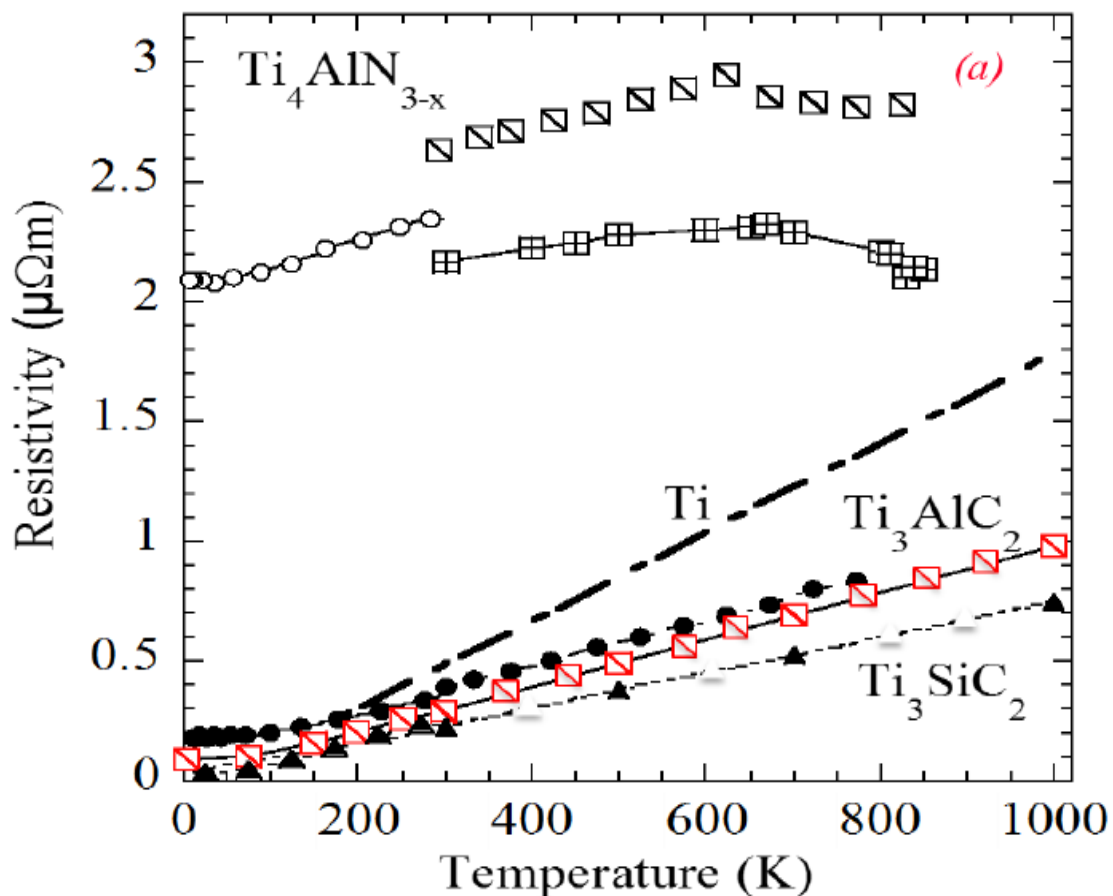
**Tableau I.1** : Densité, module de cisaillement (G), module d'Young (E) et le coefficient de Poisson de certaines phases MAX.

Phase MAX	Densité ( $Mg.m^{-3}$ )	G (G Pa)	E (G Pa)	$\nu$
Phase 413				
Ti4AlN3	4.7	127	330	0.22
Nb4AlC3	7	127	306	0.2
Ta4AlC3	13.2	132	324	0.23
Phase 312				
Ti3SiC2	4.5	139	343	0.2
Ti3GeC2	5.6	142	343	0.19
Ti3AlC2	4.2	124	297	0.2
Phase 211				
Ti2AlC	4.1	118	277	0.19
Ti2AlN	4.25	120	285	0.18
Ti2SC	4.62	129	293	0.16
V2AlC	4.8	116	235	0.2
Cr2AlC	5.1	116	288	0.24
Cr2GeC	6.9	80	208	0.29
Nb2AlC	6.3	117	286	0.21
Nb2SnC	8.0	-	216	-
Ta2AlC	11.46	121	292	0.2
Hf2SnC	11.2	-	237	-
Zr2SnC	6.9	-	178	-



### I.4.2 Propriétés électrique :

Les céramiques MAX sont des bons conducteurs électriques : comme  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_3AlC_2$ , sont meilleurs conducteurs que le métal de Ti lui-même. La résistivité électrique des phases MAX ( $\rho$ ) 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.10) 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). [21]



**Figure I.10 :** Variation de la résistivité électrique en fonction de la température des phases MAX.

A l'exception de  $Ti_4AlN_3$ , les résistivités des composés contenant du Ti sont moins élevées que celles du titane pur et de  $TiC$ .

### I.4.3 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 ( $30 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ) Cette valeur est comparable à celle du nitrure de silicium ( $k \text{ Si}_3\text{N}_4 = 25 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ) ou de l'alumine ( $k \text{ Al}_2\text{O}_3 = 32 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ). Avec une conductivité thermique à température ambiante de ( $34 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ) le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  est un conducteur thermique comparable au titane métallique ( $k \text{ Ti} = 31 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ). 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:

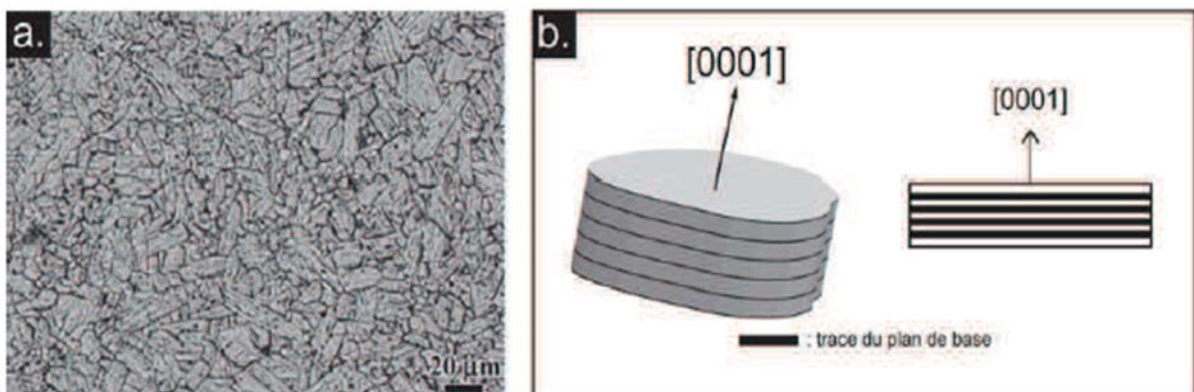


La température de début de décomposition varie de  $850 \text{ C}^\circ$  pour le  $\text{Cr}_2\text{GaN}$  à plus de  $2300 \text{ C}^\circ$  pour le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  qui est particulièrement réfractaire.

### I.5. 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.11 :** Forme des grains dans les phases MAX, a. micrographie de la surface du  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  réalisée avec un microscope électronique à balayage [22], b. vue schématique de la forme en latte d'un grain.

## **I.6. L'élaboration des phases MAX :**

Divers chercheurs ont essayé de synthétiser des phases MAX en employant différentes méthodes de synthèses. Il est possible aujourd'hui d'élaborer des phases MAX sous plusieurs formes distinctes, sous forme de matériaux massif poly cristallins ou monocristallins ou bien sous forme de films minces.

Les échantillons massifs poly cristallins sont obtenus à partir de la métallurgie des poudres, principalement par de nombreuses techniques parmi lesquelles on cite :

- La technique HP « Hot pressing » [23]
- La technique SPS « Spark Plasma Sintering » [24]
- La technique SC « Slip Casting » [25]
- La technique HIP « Hot Isostatic Pressing » [26].

Ces techniques donnent des matériaux très denses de faible porosité et avec des tailles de grains de l'ordre du micron.

Concernant les films minces, trois techniques de synthèse de phases MAX sont généralement utilisées [27] :

- Dépôts physiques par phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition)
- Dépôts chimiques en phases vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition)
- Réactions de synthèse à l'état solide.

### **I.6.1 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-6.1.1 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

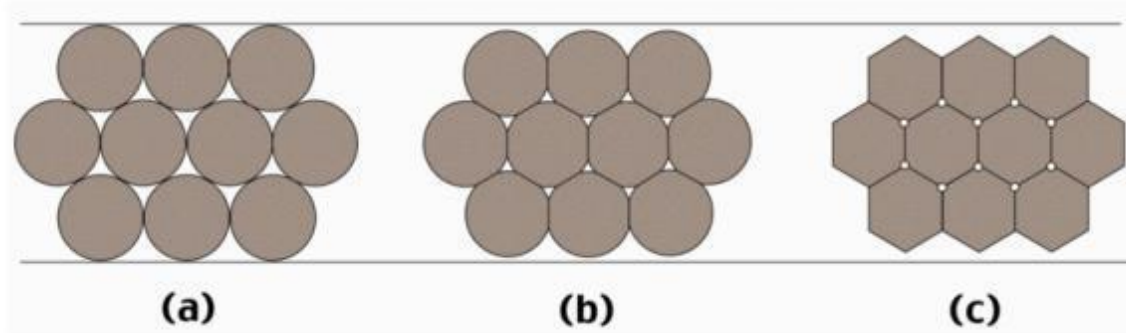
retrait (réduction des dimensions de la pièce) et donc d'une densification (réduction de volume de la pièce). Le cycle de frittage comprend généralement une période de chauffage à la température de frittage, ensuite une période isotherme et finalement un refroidissement. Les vitesses de chauffage et 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.6.1.1.1 Les procédés de frittage :**

#### **1.1 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.

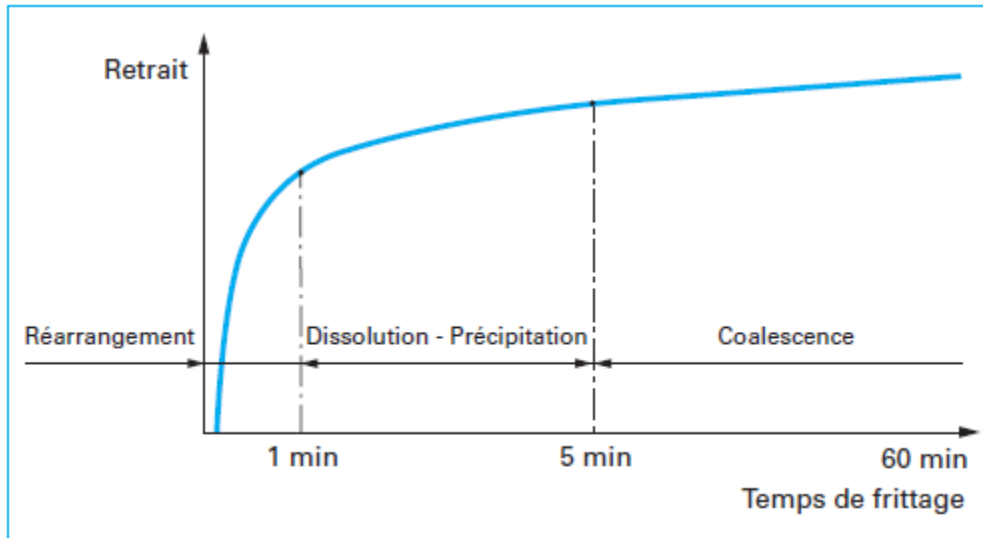


**Figure I.12 :** Le principe de frittage en phase solide.

#### **1.2 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 inter faciale 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- précipitation 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.



**Figure I.13 :** Représentation schématique des contributions respectives des trois grandes étapes du frittage en phase liquide.

### 1.3 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.

### 1.4 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 particulaires 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 [28].

### **I.6.1.2. Technique du pressage à chaud unidirectionnel « 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.6.1.3. Technique du pressage isostatique à chaud « HIP » :**

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

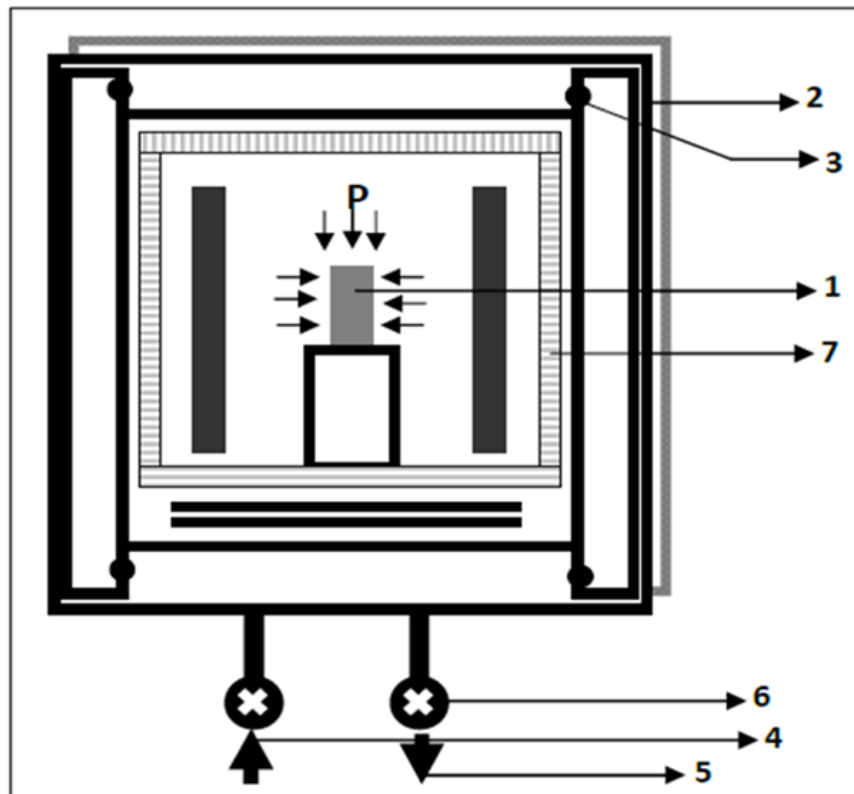
Permet d'appliquer la même pression dans toutes les directions pour le frittage de la céramique. Cette technique est abondamment utilisée pour le frittage réactif de phases MAX.

La poudre initiale est constituée d'un mélange des différentes poudres des éléments de départ (par exemple Ti, Si et C, ou bien Ti, SiC et C), dans les proportions stœchiométriques du Matériau final. Ces poudres sont mélangées pendant quelques heures à l'aide de billes d'alumine dans un mélangeur rotatif.

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 y 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.

Figure I.14. Représente le schéma de principe du four isostatique à chaud.



**Figure I.14 :** 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.

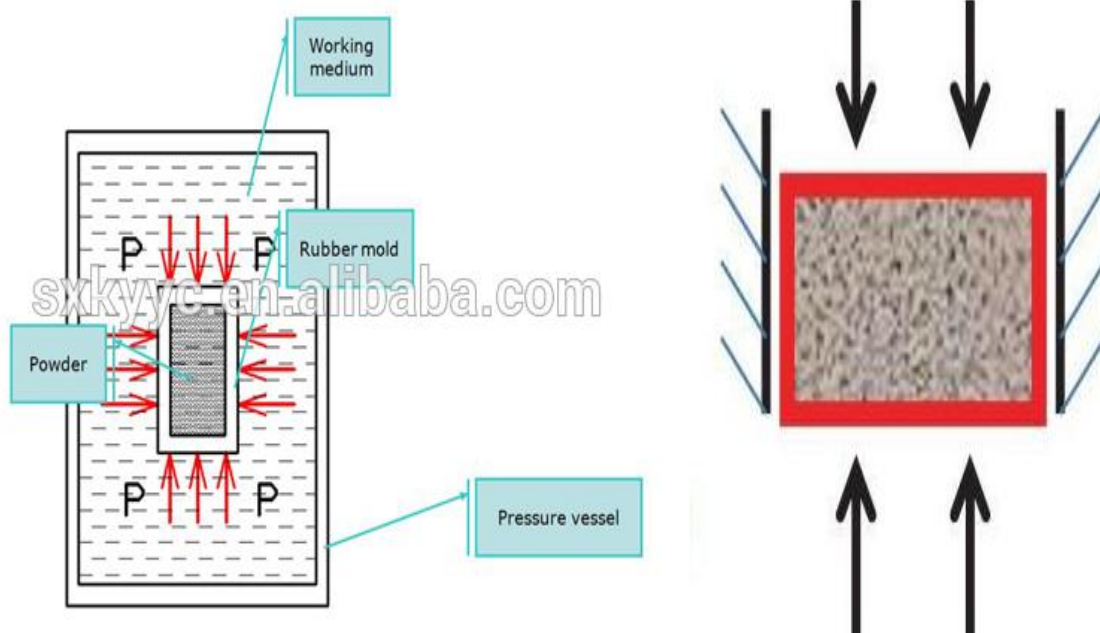
Contrairement au frittage, la compression isostatique à chaud permet de densifier à plus basse température limitant ainsi le grossissement des grains, d'où son intérêt pour élaborer des matériaux nanocristallins [29].

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. La poudre de départ doit être fine et avoir subi un dégazage préalable poussé.

a) Compression isostatique

b) compression uni axiale



**Figure I.15 :** Principe de : a) compaction isostatique à chaud (HIP). b) frittage sous charge (HP),



#### I.6.1.4. Technique du Spark Plasma Sintering « SPS » :

Durant le SPS, le chauffage n'est pas conférée de l'extérieur comme pour le HP, mais plutôt généré par effet Joule sur l'ensemble « moule-pistons-échantillon ». En fonction de l'intensité du courant pulsé, il est possible d'effectuer des cycles thermiques très courts de l'ordre de quelques minutes. Par ailleurs l'application de pression pouvant atteindre les 100 MPA permet de diminuer les cycles thermiques du frittage, ce qui permet de considérablement diminuer le phénomène de croissance granulaire et de conserver des tailles de grains nanométriques.

A noté qu'il existe d'autres types de synthèse par dépôt comme le CVD « Chemical Vapeur Déposition », PVD « Physical Vapeur Déposition », et Dépôt par PLD « Pulsed Laser Déposition ».

#### I.7. Conclusion sur leurs propriétés générales :

Les phases MAX sont des matériaux de structure nano-lamellaire à maille cristallographique hexagonale dues aux propriétés physiques, chimiques et mécaniques remarquablement exceptionnelles, Ceci dit, leurs propriétés peuvent être résumées comme étant une forte combinaison des propriétés métalliques et céramiques illustrées dans le Tableau I.2. Un tel panel de propriétés mérite donc qu'on leur porte attention.

Propriétés métalliques	Propriétés céramiques
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Excellents conducteurs électriques et Thermiques.</li> <li>- Très résistants aux chocs thermiques.</li> <li>- Tolérants à l'endommagement.</li> <li>- Facilement usinables.</li> <li>- Faible dureté.</li> <li>- Ténacité élevée.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bonne résistance à l'oxydation.</li> <li>- Bonne résistance aux acides et aux bases.</li> <li>- Bonne résistance à la fatigue.</li> <li>- Réfractaires à haute température (&gt;1300°C).</li> <li>- Conservation de l'essentiel des propriétés mécaniques à haute température.</li> <li>- Grande rigidité et faible densité.</li> </ul>

**Tableau I.2 :** Résumé des principales propriétés des phases MAX.

De nos jours, plusieurs différentes phases MAX ont été synthétisées sous plusieurs formes distinctes, divers chercheurs y-ont arrivé en employant différentes méthodes de synthèses basées sur le principe de métallurgie des poudres.

**Chapitre II**

**Recherche**

**Bibliographique sur**

**L'oxydation des**

**Phase MAX**

## II.1.Introduction :

L'oxydation se traduit pour un élément par la perte d'un ou de plusieurs électrons. Ce phénomène se produit à travers une réaction chimique d'oxydo-réduction dans laquelle un autre composé, appelé oxydant, va être réduit, c'est-à-dire qu'il va gagner des électrons.

Dans le cas de l'oxydation à l'air, les corps oxydables (métaux, céramiques covalentes...) s'oxydent par réaction avec le dioxygène de l'air ou la vapeur d'eau. Vis-à-vis d'O<sub>2</sub>, ils se comportent en réducteurs. En fonction de la noblesse du réducteur, la réaction d'oxydation sera possible ou non à température ambiante. Ainsi le titane, l'aluminium et le chrome se recouvrent quasi instantanément d'une couche d'oxyde protectrice à l'inverse des métaux.

Nobles comme l'or ou le platine sont difficilement oxydables et il faut leur apporter une forte énergie pour que la réaction, s'opère. Il en va de même pour les céramiques nitrurées.

La question de toute réaction chimique est de savoir s'il y a opposition ou non entre les approches thermodynamiques et cinétiques, et si c'est le cas, de savoir quel aspect sera prépondérant. La thermodynamique impose de former le composé le plus stable, c'est-à-dire celui dont l'enthalpie libre est la plus faible.

La cinétique peut permettre de former un produit moins stable, à condition que l'énergie requise pour amorcer la réaction (énergie d'activation) soit la plus faible.

Ti<sub>2</sub>AlN appartient à une nouvelle classe de composés ternaires stratifiés de formule générale  $M_n + 1AX_n$  ( $n = 1-3$ ), appelées phases MAX (groupe d'espace P63 / mmc), où M est un métal de transition, A est un élément IIIA ou IVA, et X est N. Il combine bon nombre des meilleurs attributs de la céramique et des métaux : comme un métal, il est facilement usinable, résiste aux chocs thermiques, est conducteur thermique et électrique et tolère les dommages ; comme une céramique, il est léger (4,30 g / cm<sup>3</sup>), réfractaire et élastiquement stable. Cette combinaison unique fait de Ti<sub>2</sub>AlN un candidat prometteur pour de nombreuses applications à haute température.

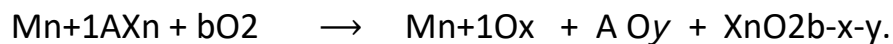
## II.2.Résistance à L'oxydation :

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 de 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.

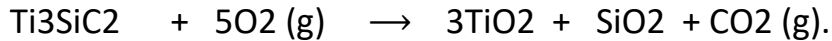
Les phases MAX possèdent une excellente résistance et conductivité thermiques, ils sont des excellents candidats pour les applications à haute température, cependant leur résistance à l'oxydation est un facteur majeur pour les applications à haute température car que dans le cas où il va y avoir une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

Les premiers résultats d'oxydation sur Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 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 :

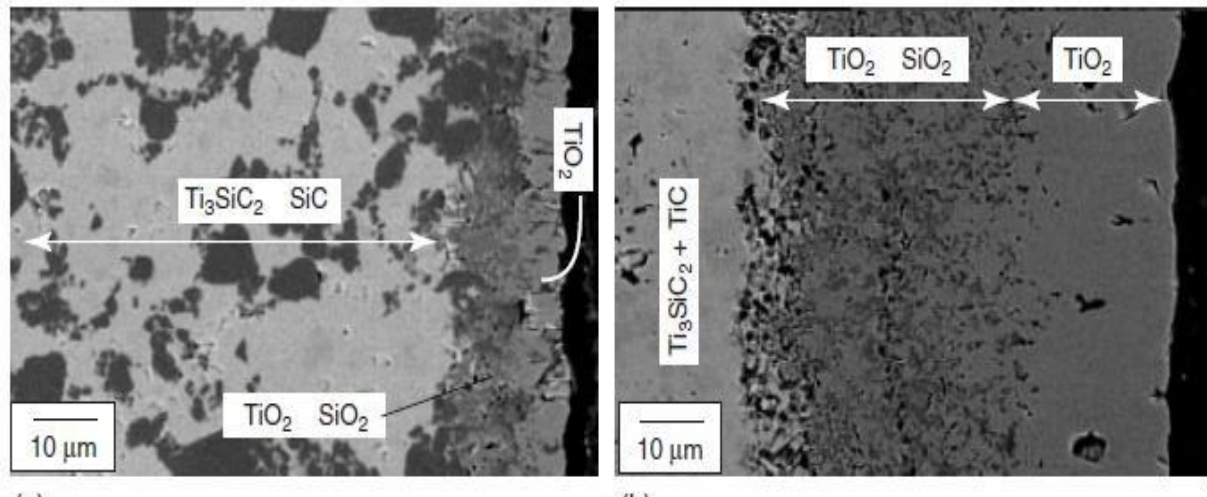


La réaction d'oxydation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> :



Ils ont étudiée également l'oxydation du composite (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> avec 30% de TiC) et (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> avec 30 % de SiC pour une température de traitement de 1125C° pendant 9h, (les figures II.1-a et II.1-b) représentent l'image de microscopie électronique à balayage (SEM) de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> avec 30% de Tic et (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> avec 30 % de SiC) après traitement, où on peut voir la formation des couches d'oxyde. Pour le composite à base de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et Sic l'oxydation conduit à la formation de deux couches superposé : une couche extérieur à base de TiO<sub>2</sub> et une couche intérieure de rutile et de silice (la Figure II.1a). Pour le composite à base de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et TiC (Figure II.1 b) l'oxydation a conduit aussi à la formation des couches de TiO<sub>2</sub> et (TiO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>). Mais ils ont montré que la résistance à l'oxydation de composite (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> avec 30 % de SiC) est meilleur que (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> avec 30% de TiC) vu l'importante proportion de SiO<sub>2</sub> dans le composite qui contient le SiC qui représente une source de Si pour la formation de cet oxyde [30].

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<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> avec 30 % de SiC) a été améliorée avec l'augmentation de la proportion en SiC [Zhang et al. 2008].



**Figure II.1:** Images de SEM rétrodiffusée d'échantillons (a)  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$  et (b)  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$  oxydés dans l'air à  $1125\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 9h.

Au-dessus de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , 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  $1700\text{ }^\circ\text{C}$ .

De toutes les phases MAX existantes la seule qui contienne du silicium c'est bien le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Malheureusement, la concentration en silicium dans cette phase ( $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ) est insuffisante pour stabiliser une couche de  $\text{SiO}_2$  pure, à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  il y'a deux formes cristallines de  $\text{SiO}_2$  (tridymite et la cristobalite), la cristobalite possède une transformation allotropique, parce que il se forme une couche mixte de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$ . Pour améliorer la résistance à l'oxydation de ce composé il faut dépasser la température  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , la résistance à l'oxydation est améliorée car la couche protectrice de  $\text{SiO}_2$  est stable au-dessus de  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  a une excellente résistance à l'oxydation jusqu'à  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , avec une énergie d'activation élevée ( $370 \pm 20\text{ kJ.mol}^{-1}$ ).  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$  à la surface améliore aussi la dureté et la résistance à l'usure. [31].

### II.3. Caractéristiques de $\text{TiO}_2$ :

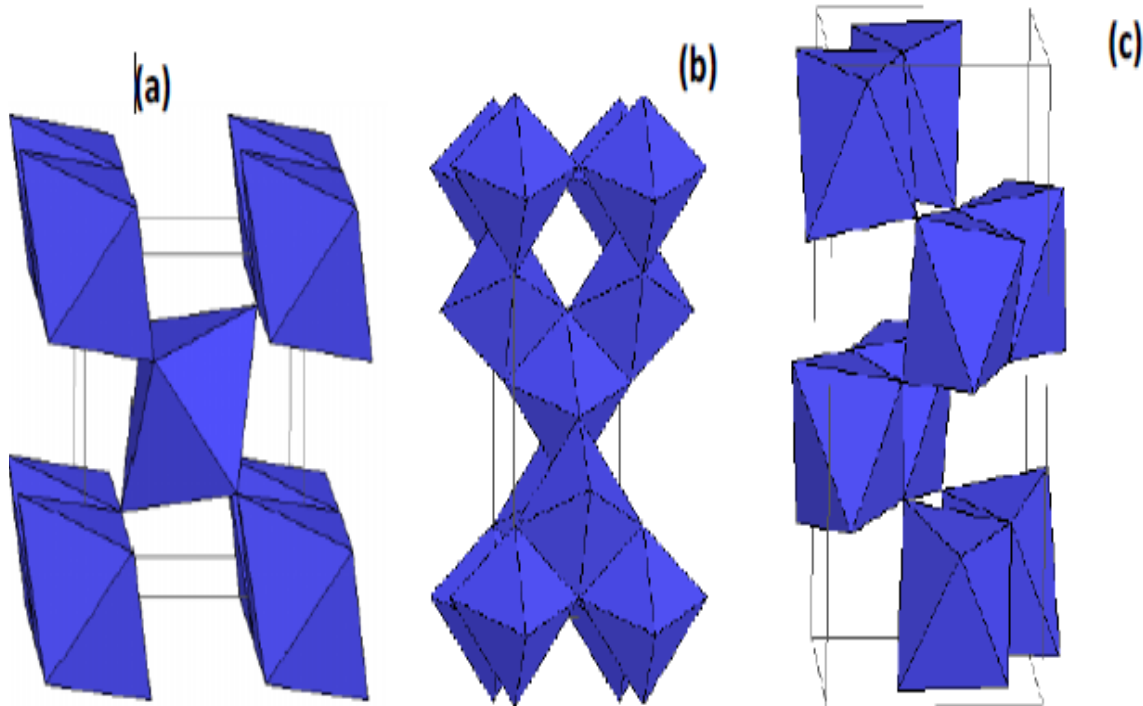
Le  $\text{TiO}_2$  existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, plus rarement la variété bronze ( $\text{TiO}_2\text{-B}$ ) et des phases obtenues sous haute-pression [Tableau II.1]. De plus,  $\text{TiO}_2$  existe sur un domaine de composition non stœchiométrique de formule générale  $\text{TiO}_{2-x}$ . Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications de  $\text{TiO}_2$ .

Leurs structures sont présentées sur (la Figure II.2) Dans le rutile, les ions  $\text{O}^{2-}$  forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations  $\text{Ti}^{4+}$  occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres  $\text{TiO}_6$  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 1,93Å dans l'anatase. La brookite (Br) a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que la précédente (Figure II.2). La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire  $\text{TiO}_2$  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 [32].

**Tableau II.1:** les caractéristiques de  $\text{TiO}_2$ .

Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV), Titania		
Formule Chimique	$\text{TiO}_2$		
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 $\text{TiO}_2$ (Å <sup>3</sup> )	31,0	34,1	32,2



**Figure II.2 :** 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.4. 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 [33].



### II.5. 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 :

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

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 [33].

### II.6. Caractéristiques d' $Al_2O_3$ :

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.7. Propriétés d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

- Très bonne isolation électrique ( $1 \times 10^{14}$  à  $1 \times 10^{15}$  Ωcm)
- 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
- 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.

# **CHAPITRE III**

## **TECHNIQUES**

### **EXPERIMENTALES**

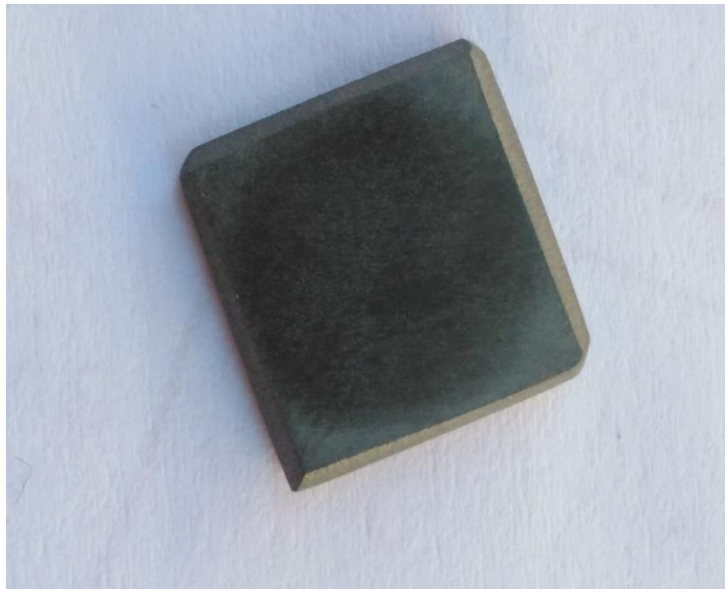
### III.1. Introduction :

Le but de cette partie expérimentale est l'étude de l'oxydation de la phase max  $Ti_2AlN$ . 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 équipements de cette étude : four, balance de précision pour la pesée des échantillons avant et après le traitement, polisseuse, Microscope électronique à balayage (MEB), microanalyse par dispersion d'énergie (EDS), la diffraction des rayons X (DRX).

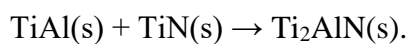
### III.2. Matériau étudié :

Le matériau étudié et la phase MAX ( $Ti_2AlN$ ).



**Figure III.1 :** échantillon Phase Max  $Ti_2AlN$ .

Ce matériau a été obtenu par pressage isostatique à chaud. L'élaboration était effectuée à partir d'un mélange de poudre constitué du  $TiAl$  et  $TiN$  pendant  $t = 4$  h avec une pression  $P = 50$  Mpa à  $T = 1600^\circ C$ .



### III.3. Préparation métallographique:

#### III.3.1. Découpages des échantillons :

Avant de faire le traitement on a découpé le disque de la phase MAX  $Ti_2AlN$  à des petits échantillons de longueur moyenne de 10 mm, 10 mm de largeur et 2mm d'épaisseur Par Electroérosion de types d'usinage par fil (ROBOFIL 200 / fil=0.25mm), est un fil conducteur

animé d'un mouvement plan et angulaire découpe une pièce suivant une surface réglée, au sein de la société DEFI à Draria Alger.



**Figure III.2 :** Machine de découpage par électroérosion ROBOFIL 200.

L'électroérosion, appelée aussi EDM (**Electrical discharge machining**), est un procédé d'usinage qui consiste à enlever de la matière dans une pièce en utilisant des décharges électriques de quatre éléments sont nécessaires :

Une électrode, une pièce, Un diélectrique (liquide isolant électrique), de l'électricité.

### **III.3.2. polissage des échantillons :**

Pour la préparation de l'état de surface, les échantillons ont subi des opérations de polissage à l'aide d'une polisseuse mécanique au niveau de laboratoire SDM (Université de Blida 1).

Le but de cette opération est l'obtention d'un bon état de surface sur la face de l'échantillon à examiner. Le polissage mécanique s'effectue en premier lieu à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie croissante (de 80 à 1200) sur une polisseuse rotative avec lubrification à l'eau permettant de limiter l'échauffement de l'échantillon.



**Figure III.3:** Polisseuse.

#### **III.4. Procédé de traitement thermique :**

Cette expérience demande d'utiliser le four électrique à moufle au niveau de labo SDM de l'université de Saad Dahleb Blida 1.



**Figure III.4:** four électrique à moufle de labo SDM.

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.

### III.5. Oxydation des échantillons:

Le traitement de l'oxydation a été effectué sur 3 échantillons de  $Ti_2AlN$  à une température de  $1100^{\circ}C$ , avec différents cycles (vingt cycle, pendant 1 h pour chaque cycle), puis laisse refroidis à l'air.

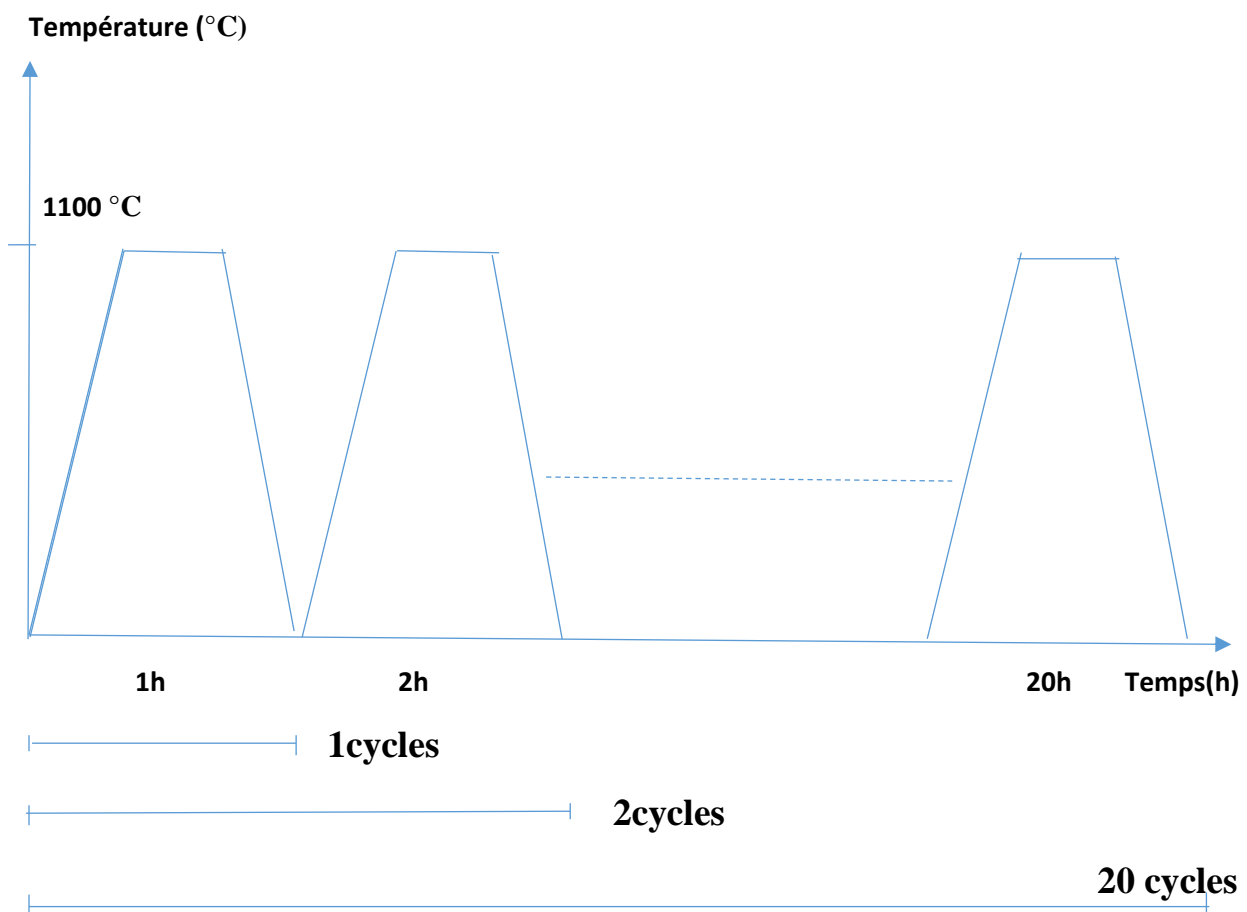


Figure III.5 : représente les 20 cycles en fonction de la température.

Echantillon après le traitement :



**Figure III.6:** Echantillon de Ti<sub>2</sub>AlN après le traitement.

### III.6. Estimation de la variation relative de gain de masse :

Nous avons effectués des pesées, avant et après traitement, sur les échantillons de Ti<sub>2</sub>AlN oxydés durant 20 cycle de 1 heures avec une températures de (1100°C) à l'aide d'une balance de précision de 0.0001g (Figure III.7) au niveau du département de mécanique (Université de Blida1).



**Figure III.7 :** Balance de précision.

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=1100°C, t= 1 heures), sur un échantillon de Ti<sub>2</sub>AlN. Le tableau III.1 permet de voir le gain de masse après chaque cycle.



Echantillons	Temps (h)	$M_0$ (g)	$M_{moy}$ (g)	$\Delta m = M_{moy} - M_0$
1	1 h	0.5581 g	0.5846 g	0.0265 g
2	10 h	0.6992 g	0.7966 g	0.0974 g
3	20 h	0.7278 g	0.8760 g	0.1482 g

**Tableau III.1:** variation de gain de masse après le traitement d'oxydation d'un échantillon de  $Ti_2AlN$  à  $1100^\circ C$  pendant 20 cycles de 1 heures.

$M_0$  Est la masse initiale de l'échantillon avant le traitement.

$M_{moy}$  Est la masse de l'échantillon après le traitement d'oxydation.

$$M_0 = \frac{\sum m_i}{n} \rightarrow \text{pesée } n1, n2 \text{ et } n3.$$

### Exemples :

#### **Échantillon 1 :**

$$M_{1moy} \rightarrow \text{Après le 1 cycle} \rightarrow m_{1Moy} = (m1+m2+m3)/3$$

$$M_{1moy} = (0.5847 + 0.5846 + 0.5846)/3 = 0.5846 \text{ g}$$

#### **Échantillon 2:**

$$M_{2moy} \rightarrow \text{Après les 10 cycles} \rightarrow m_{2Moy} = (m1+m2+m3)/3$$

$$M_{2moy} = (0.7966 + 0.7966 + 0.7966)/3 = 0.7966 \text{ g}$$

#### **Échantillon 3:**

$$M_{3moy} \rightarrow \text{Après le 20 cycle} \rightarrow m_{3Moy} = (m1+m2+m3)/3$$

$$M_{3moy} = (0.8760 + 0.8760 + 0.8760)/3 = 0.8760 \text{ g}$$

$$\Delta m = M_{moy} - M_0$$

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

**Exemples :****Cycle 1 :**

$$\Delta m_1 = 0.5846 - 0.5581 = 0.0265 \text{ g.}$$

**Cycle 2 :**

$$\Delta m_2 = 0.7966 - 0.6992 = 0.0974 \text{ g.}$$

**Cycle 3 :**

$$\Delta m_3 = 0.8760 - 0.7278 = 0.1482 \text{ g.}$$

**III.7.CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE :****Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par dispersion d'énergie EDS :**

Nos objectifs, en utilisant le (MEB, EDS), étaient de :

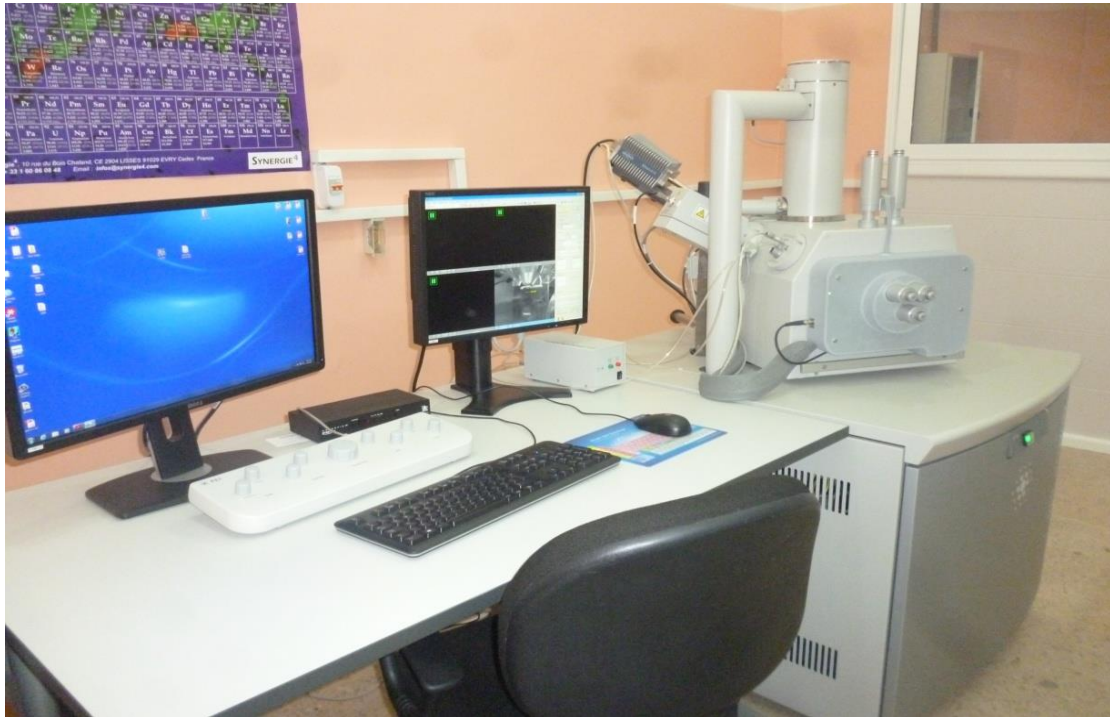
- Vérifier si la phase MAX a été décomposée.
- Mesurer la taille des grains de la phase MAX.
- Déterminer les différentes phases présentes dans les différentes zones des échantillons.

**III.7.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) :**

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie de la surface des échantillons massifs. Les images obtenues suite à la détection des électrons rétrodiffusés 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) 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 du département de Physique (Université Blida 1).



**Figure III.8 :** microscope électronique MEB (JEOL JSM).

### **III.7. 2. Microanalyse par dispersion d'énergie EDS :**

Le système EDS enregistre le rayonnement X produit lorsqu'un point, une ligne ou une surface de l'échantillon est bombardé par les électrons. La détection et le traitement des rayonnements diffusés permettent d'accéder aux teneurs des éléments dans la zone ciblée. De même, le logiciel identifie les rayonnements X caractéristiques émis par une surface de l'échantillon et distingue les différents éléments chimiques correspondants. Ce qui permet d'obtenir une cartographie X où chaque élément est distingué par une couleur.

Pour l'observation au MEB et l'analyse EDS, les échantillons ont été préparés en utilisant les étapes suivantes :

- Découpage des échantillons (coupe transversale) à l'aide d'une machine de découpage par électroérosion (ROBOFIL 200).
- La procédure de polissage été la même que celle détaillée dans la section III.3, mais sur une coupe transversale.

### III.7. 3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

Cette technique basée sur la relation de Bragg, permet notamment de comprendre comment sont organisés les atomes dans la matière.

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 :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

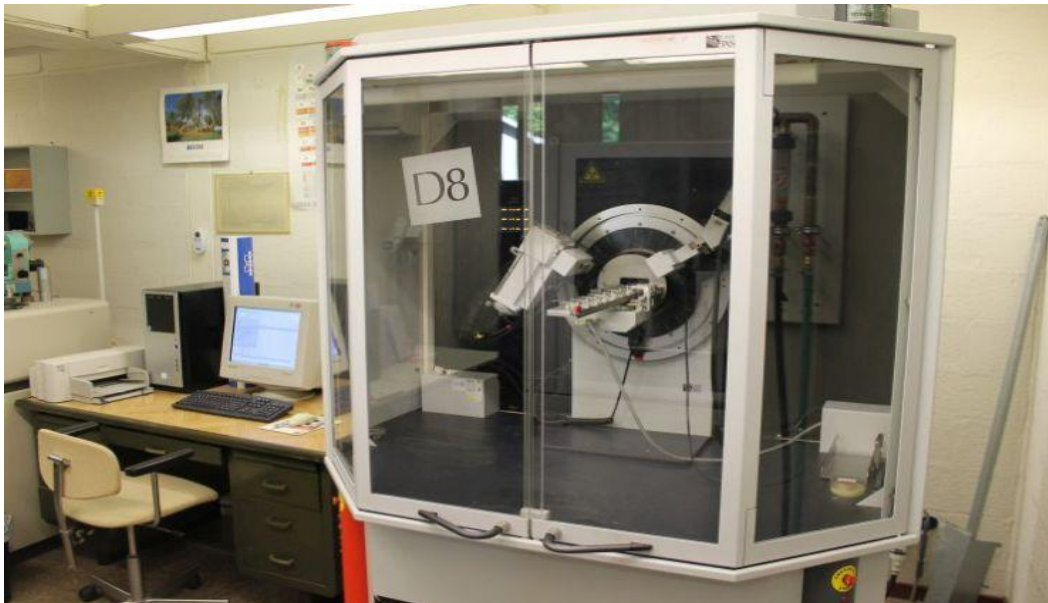
Avec :

$n$  : ordre de diffraction.

$d_{hkl}$  : distance inter réticulaire entre les plans de la famille  $\{hkl\}$ ;

$\theta$  : angle de diffraction.

Les mesures de diffraction aux rayons X (DRX) ont été effectuées via un diffractomètre de marque Bruker D8 Advance. 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  $80^\circ$  est balayé par pas de  $0.05^\circ$  et un temps de comptage d' 1s par pas, au niveau du laboratoire de science des matériaux (USTHB, Alger).



**Figure III.9 :** Diffractomètre rayon x (D8 ADVANCE).

# **Chapitre IV**

## **Interprétation**

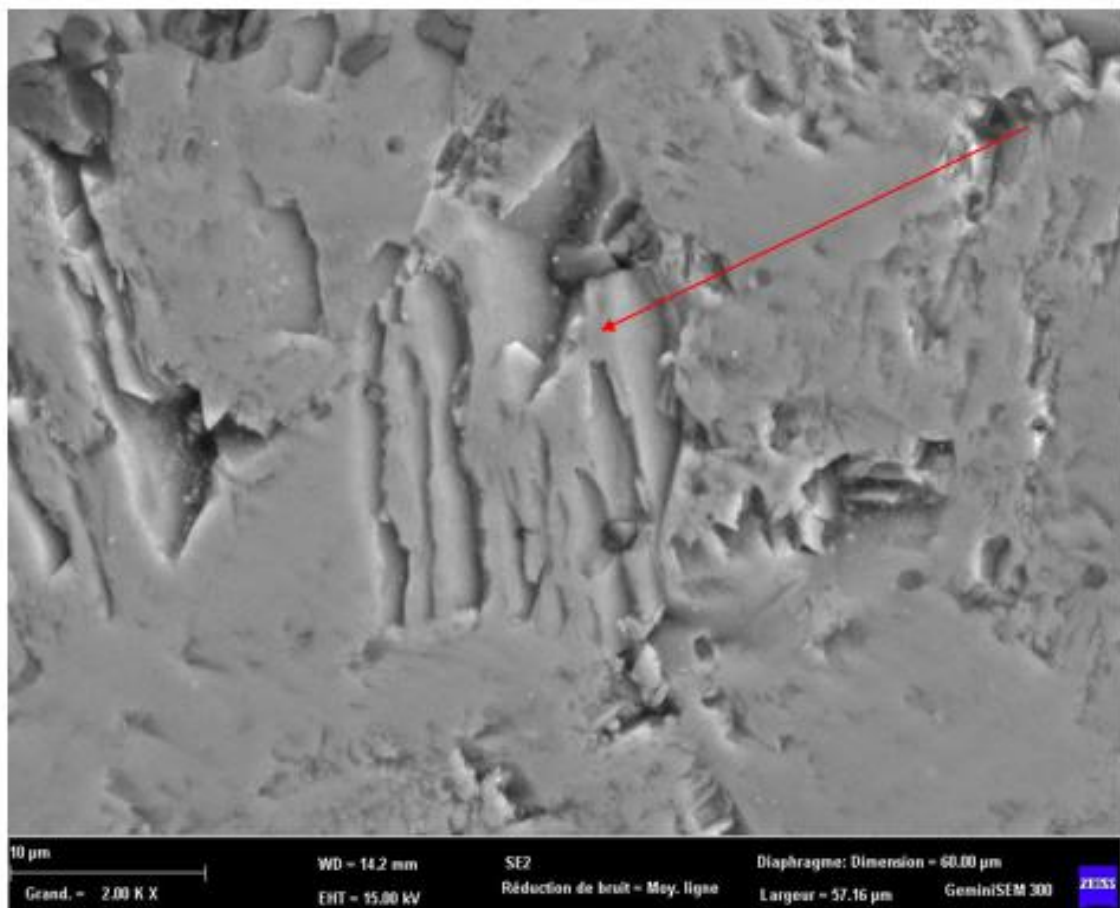
### IV.1. Introduction :

Notre travail consiste à étudier le comportement du traitement d'oxydations d'une phase MAX  $Ti_2AlN$ .

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

### IV.2. La microstructure d'échantillons teneur de $Ti_2AlN$ :

La figure IV.1 montre une image de cette structure sur une surface fracturée de  $Ti_2AlN$ . Cette image présente la structure à lamelles flexibles de ce matériau et montre sa propension à se délaminer, ce qui est typique aux phases MAX.



**Figure IV.1 :** la microstructure de  $Ti_2AlN$  sans traitement d'oxydation.

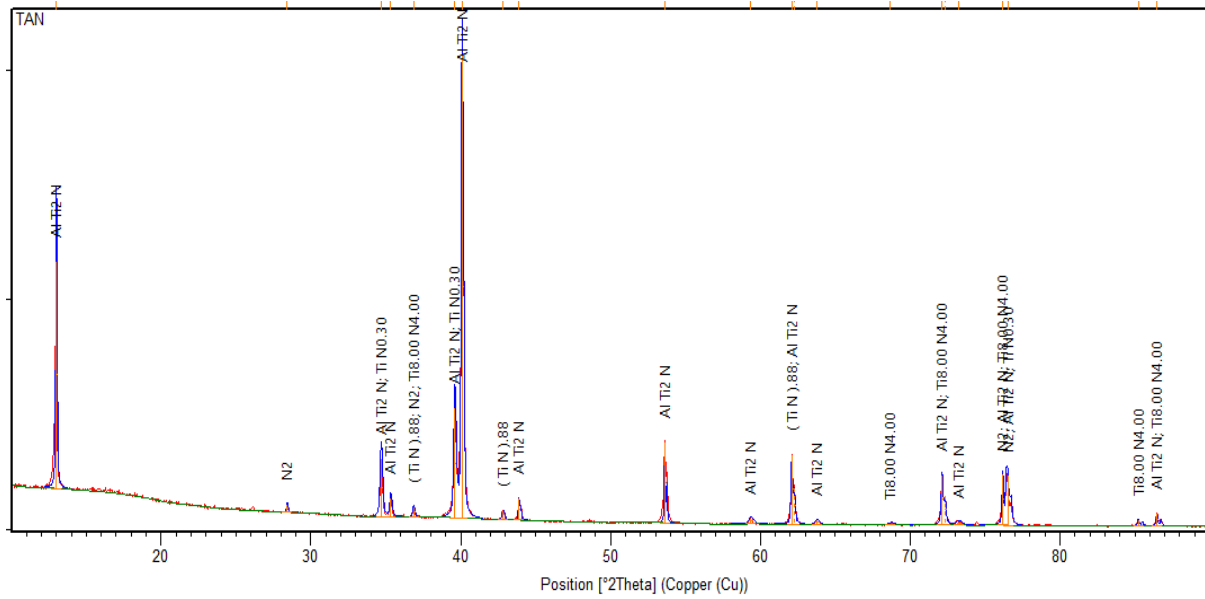


Figure IV.2. Difractogramme de rayons X de l'échantillon Ti<sub>2</sub>AlN utilisée dans l'étude.

La figure IV.2 représente un diffractogramme des rayons X de l'échantillon Ti<sub>2</sub>AlN avant le traitement d'oxydation. L'identification du pic par le logiciel expert high score a révélé la domination de la phase Ti<sub>2</sub>AlN comme on peut l'apercevoir à partir du pic principal qui se positionne à 2θ=40. L'identification a révélé aussi la présence de faible proportion d'impureté qui se manifeste comme nitrure de titane (TiN).

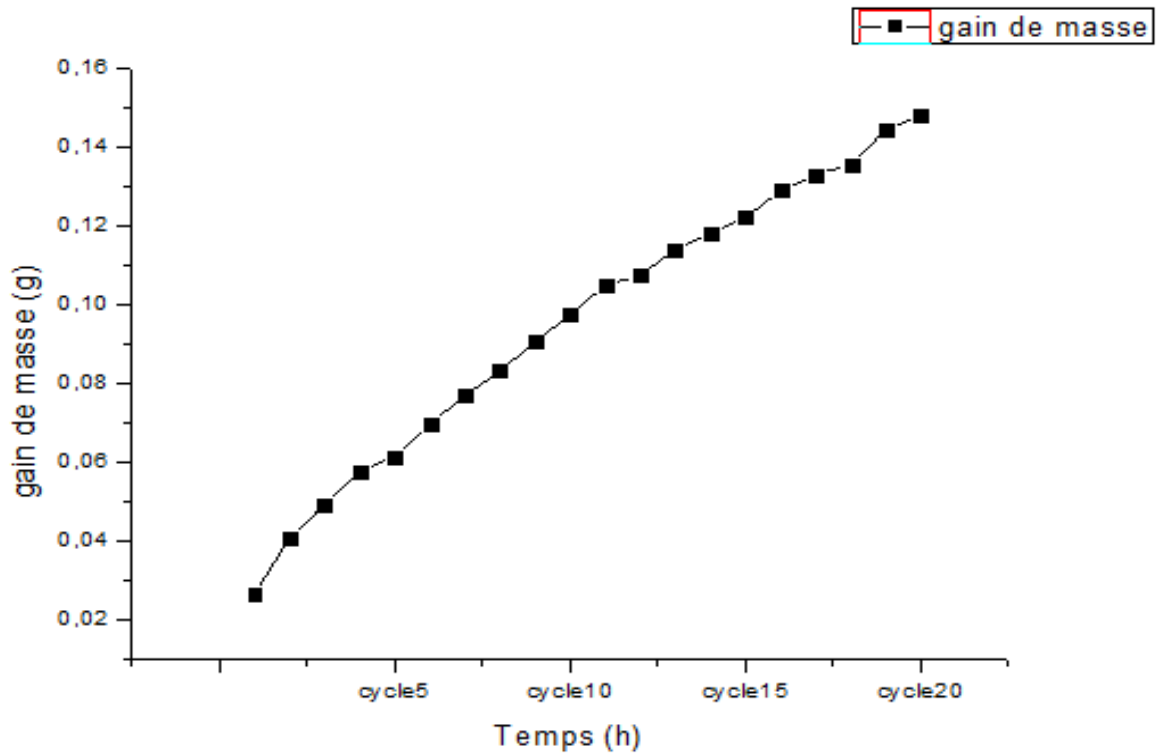
### IV.3. Estimation de la variation relative de gain de masse :

- Tableau des échantillons de Ti<sub>2</sub>AlN oxydé :

Echantillons	Temps (h)	Δm (g)	$\frac{\Delta m}{A}$	$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2$
1	1 h	2.65*10 <sup>-5</sup> kg	0.1325kg/m <sup>2</sup>	0.017kg <sup>2</sup> /m <sup>4</sup>
2	10 h	9.74*10 <sup>-5</sup> kg	0.487kg/m <sup>2</sup>	0.237kg <sup>2</sup> /m <sup>4</sup>
3	20 h	1.482*10 <sup>-4</sup> kg	0.741kg/m <sup>2</sup>	0.549kg <sup>2</sup> /m <sup>4</sup>

Tableau IV.1: variation de gain de masse par unité de surface après le traitement d'oxydation des échantillons de Ti<sub>2</sub>AlN Pendant 20 cycles à températures de 1100°C.

La Figure IV.3 montre le gain de masse en fonction de temps après le traitement d'oxydation.



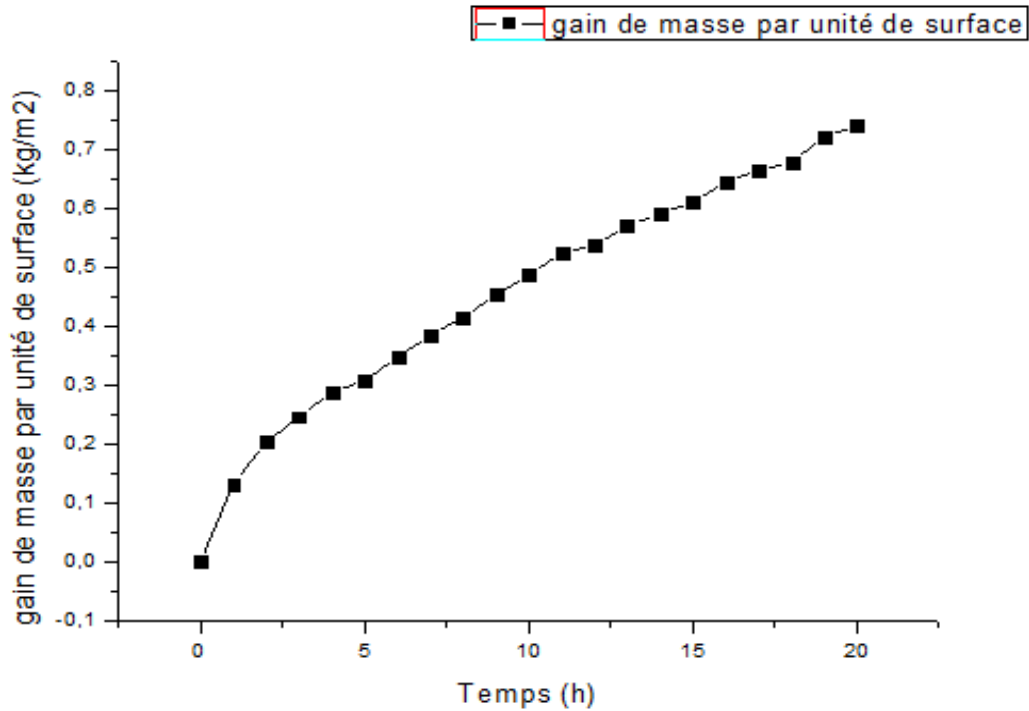
**Figure. IV.3:** Évolution de gain de masse après le traitement d'oxydation des échantillons de  $Ti_2AlN$  Pendant 20 cycles à températures de  $1100^{\circ}C$ .

#### IV.4. étude de la cinétique d'oxydation de $Ti_2AlN$ :

Produit en fonction du temps (t) oxydé à  $1100^{\circ}C$  pendant 20 h dans l'air. Il est constaté que le gain de masse augmente plus rapidement à des températures plus élevées, le gain de masse final après une oxydation de 20 cycles  $0,741 \text{ kg} / \text{m}^2$ , de ce qui suggère le matériau étudié présente une faible résistance à l'oxydation cycliques.

La Figure IV.4 montre le gain de masse par unité de surface ( $DW / A$ ) et le nombre de cycles à  $1100^{\circ}C$  de  $Ti_2AlN$ .





**Figure IV.4:** Gain de masse par unité de surface en fonction du temps pour  $Ti_2AlN$  oxydé dans l'air à  $1100\text{ }^\circ C$  pendant 20 h.

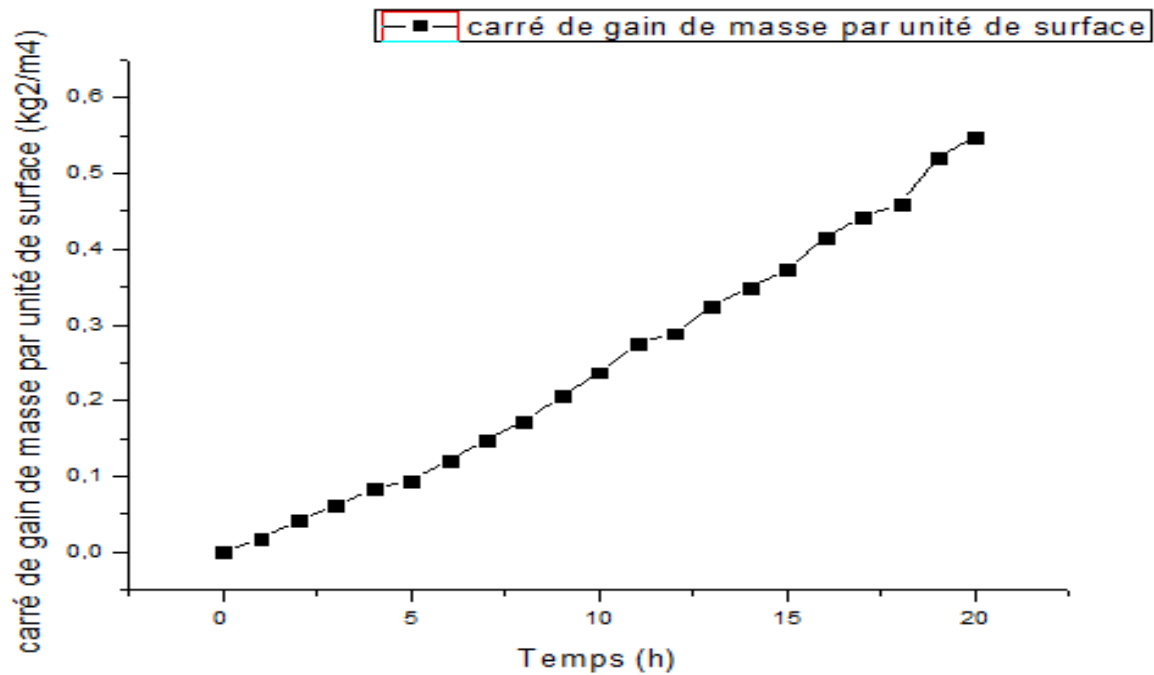
Comme cela sera expliqué par l'observation SEM dans la section suivante. L'inspection visuelle indique que la cinétique d'oxydation à  $1100\text{ }^\circ C$  suit essentiellement une loi de vitesse linéaire. De toute évidence, on peut en conclure que la résistance à l'oxydation de  $Ti_2AlN$  à  $1100\text{ }^\circ C$  est médiocre en raison de gains de masse plus importants. La cinétique d'oxydation des matériaux étudiés à  $1100\text{ }^\circ C$  a été examinée à l'aide d'une loi de vitesse parabolique qui suppose que le taux d'oxydation est contrôlé par la diffusion des ions à travers la couche d'oxydes.

Il est bien connu que pour une loi de vitesse parabolique, la cinétique d'oxydation peut être écrite comme :

$$\left(\frac{DW}{A}\right)^2 = k p t$$

Où  $W / A$  est le gain de masse par unité de surface,  $k p$  est la constante de vitesse parabolique,  $t$  est le nombre de cycles et  $c$ 'est une constante. Le carré du résultat de la masse est égal à la fonction de nombre de cycles est représentée sur la figure IV .5 . On observe que les courbes  $(W / A)^2$  par rapport à  $t$  présentent approximativement une forme linéaire, ce qui confirme que la cinétique d'oxydation à  $1100\text{ }^\circ C$  suit une loi parabolique.

$$K p=0.033264$$

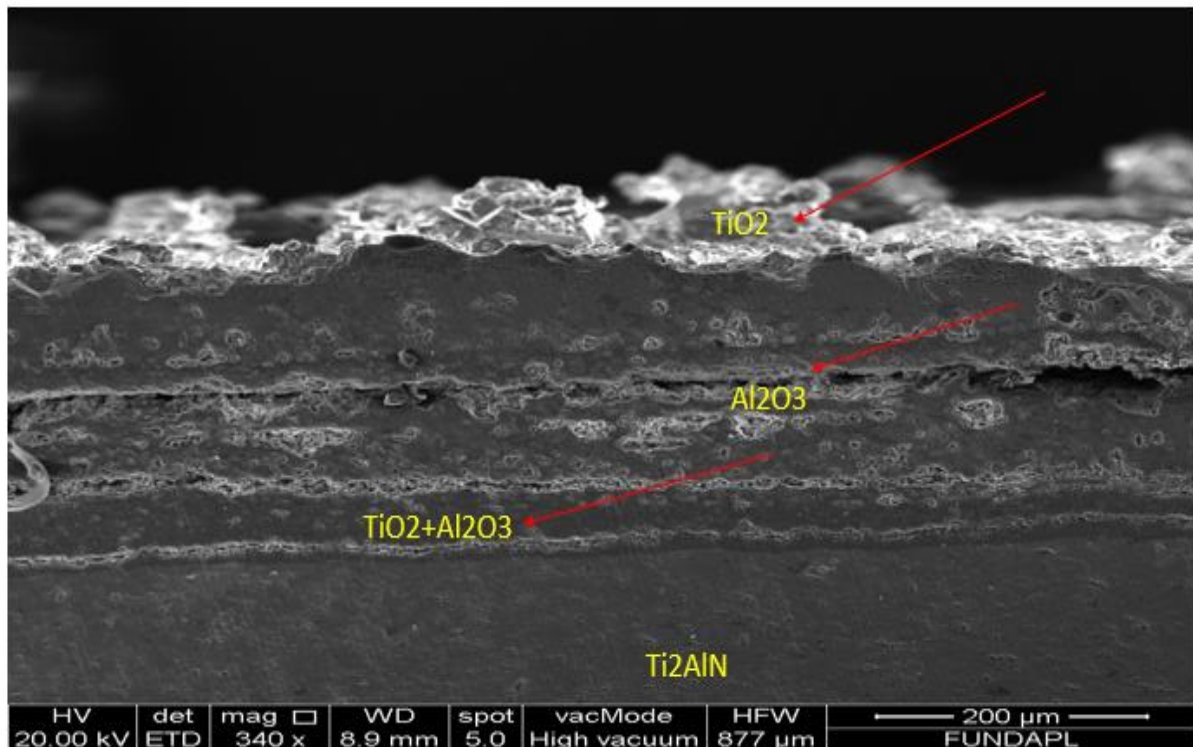


**Figure IV.5:** Carré de gain de masse par unité de surface en fonction du temps pour  $Ti_2AlN$  Oxydé à l'air à 1100 °C pendant 20 h.

#### IV.5. étude microstructurale de la couche d'oxyde formée de $Ti_2AlN$ :

Une image d'une section de l'échantillon oxydée prise par microscope électronique à balayage (MEB) de la phase MAX  $Ti_2AlN$ , est représentée sur la Figure IV.6. L'analyse chimique (EDS) de l'échantillon, nous a permis d'obtenir une quantification des éléments présents, ce qui nous a permis d'établir une comparaison entre le rapport atomique et les éléments de chaque phase, Les résultats d'analyse chimique EDS, nous assure la quantification des phases présentes pour les échantillons de la phase MAX  $Ti_2AlN$ , traités en contact avec la différente section.

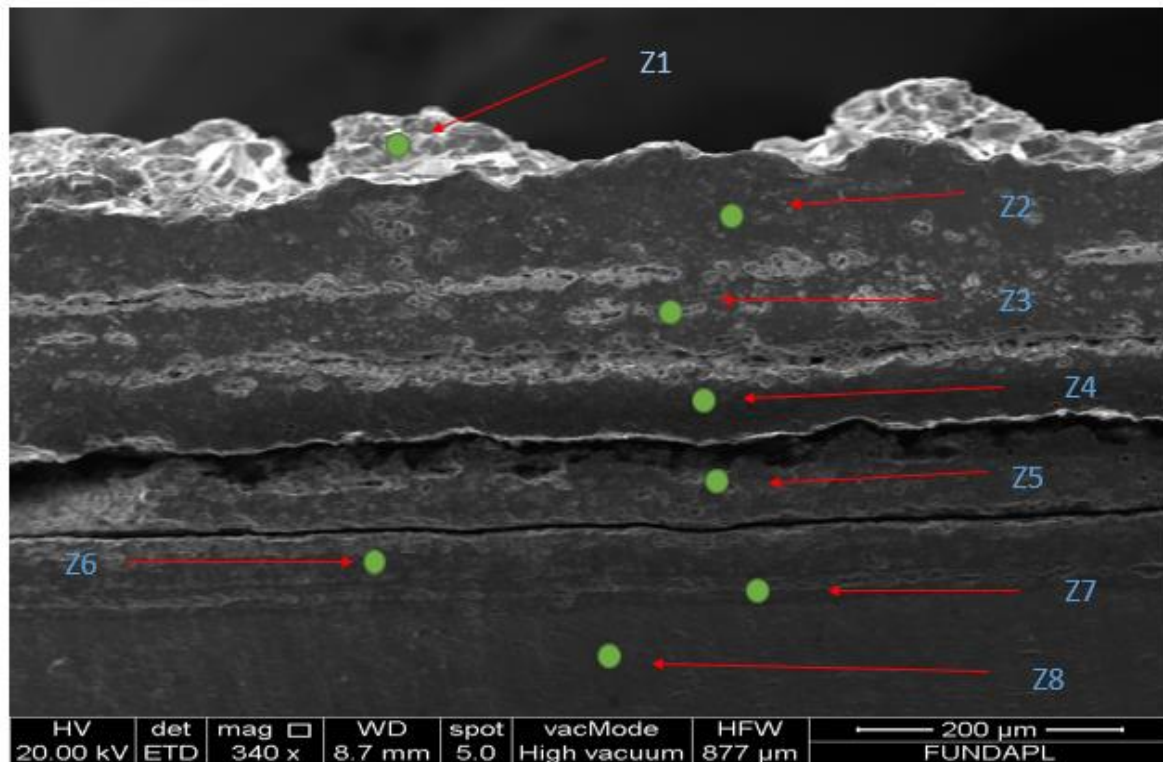
Les échelles sont constituées d'une couche interne continue d' $\alpha$ - $Al_2O_3$  et d'une couche externe discontinue de  $TiO_2$  (rutile) formée sur le substrat  $Ti_2AlN$ .



**Figure IV.6:** micrographie électronique à balayage des sections droites d'un échantillon de  $Ti_2AlN$ , oxydé pendant 10 heures.

La figure IV.7. montre les images SEM d'une section de l'échantillon après oxydation à  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 20 h. montrant que la surface d'oxydation était décorée par les oxydes été congloméré. Les oxydes étaient du  $TiO_2$  identifié par EDS. Les zones ont été identifiées comme étant un mélange d'atomes d'AL, O et Ti, N. Il est suggéré de recouvrir la surface d'oxydation en  $TiO_2$  dans la partie externe et d' $Al_2O_3$  présent de la partie interne à  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Avec l'augmentation du temps d'oxydation, la pression partielle d'oxygène à l'interface  $Ti_2AlN$ – a diminué. Étant donné que l' $Al_2O_3$  est plus stable thermodynamiquement que le  $TiO_2$ , une fois que la pression de l'oxygène est inférieure à la pression d'équilibre  $TiO_2 - Ti_2AlN$ , il cessera de croître à l'interface  $Ti_2AlN$ . Cependant,  $Al_2O_3$  pourrait croître de façon continue en raison du fait que la formation d' $Al_2O_3$  nécessite une pression d'oxygène beaucoup plus faible. C'est pourquoi  $Al_2O_3$  est présent dans la partie interne et  $TiO_2$  dans la partie externe.



**Figure IV. 7:** micrographie électronique à balayage des sections droites d'un échantillon de  $Ti_2AlN$ , oxydé pendant 20 heures.

Par ailleurs, il est à noter que les oxydes formes en surface des phases max qui contiennent Al comme élément A comme le  $Ti_2AlC$  et le  $Ti_3AlC_2$  [37] demeurent adhérents et ne manifestent que peu d'écaillage en oxydation isotherme ou en oxydation cyclique. de plus, aucun appauvrissement en aluminium n'est généralement observe a l'interface de ces phases max, grâce à la grand mobilité de l'aluminium dans l'échantillon massif via les joint de grains et les plans.

Dans cette figure la présence de la adhérence très faible (nés pas adhérent) entre les couches stratifier d'oxyde formés à la surface des échantillons, ceci est dû essentiellement à la différence des coefficients de dilatation thermique de ces couches stratifiées. Et par conséquent, ça provoque leur délamination.

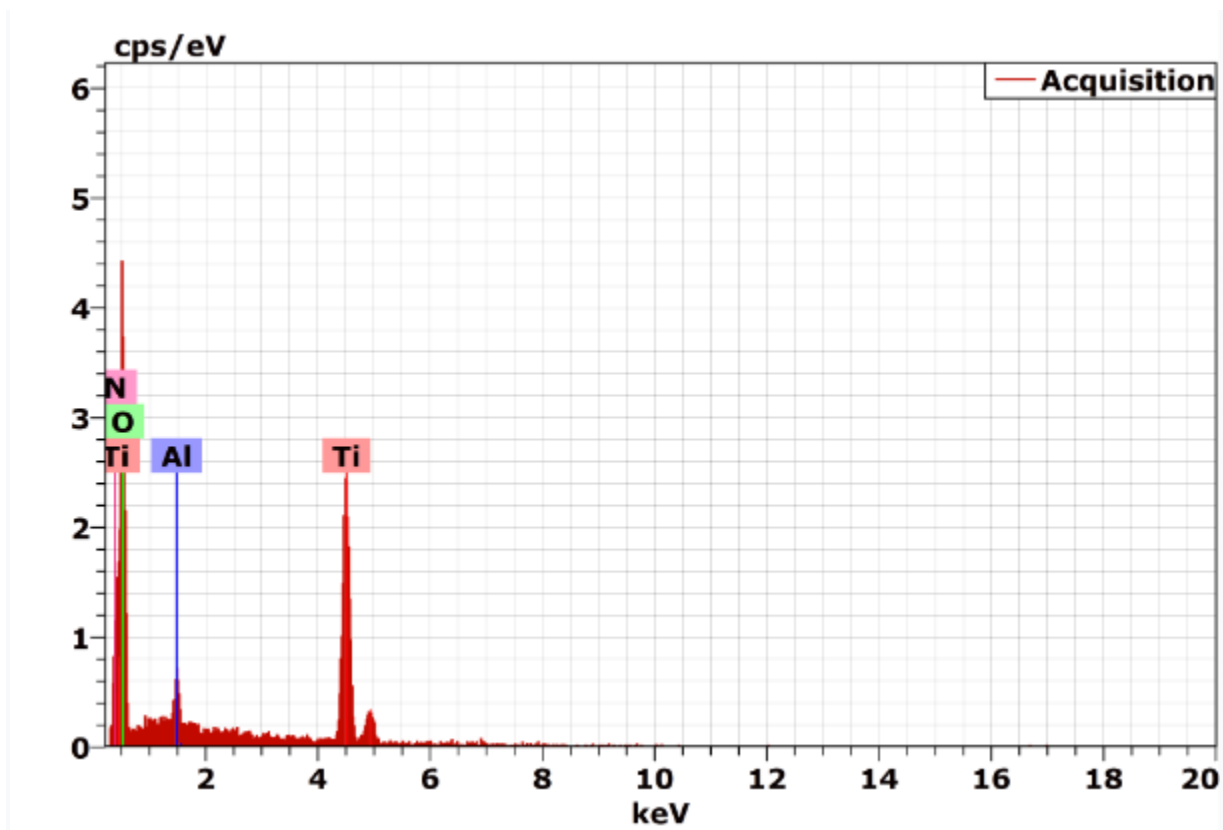


Figure IV.8 : Analyse chimique EDS de la zone 1.

Élément	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atome. C [at.%]
titane	28.91	23.23	9.25
oxygène	93.66	75.27	89.69
aluminium	1.87	1.50	1.06
azote	0.00	0.00	0.00

Tableau IV.2 : Analyses de composition chimique par EDS de la zone1 représentés dans la (figure IV.7)

Pour la zone (1), nos analyses qualitative par EDS montre qu'il Ya que le Ti et O dans cette zone, ce qui nous permet de dire que cette zone est constitué de l'oxyde de titane. Ce résultat est adéquat avec les travaux menés sur l'oxydation des phases MAX qui contiennent le Ti comme le  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_2AlC$ , et  $Ti_3AlC_2$  [38].

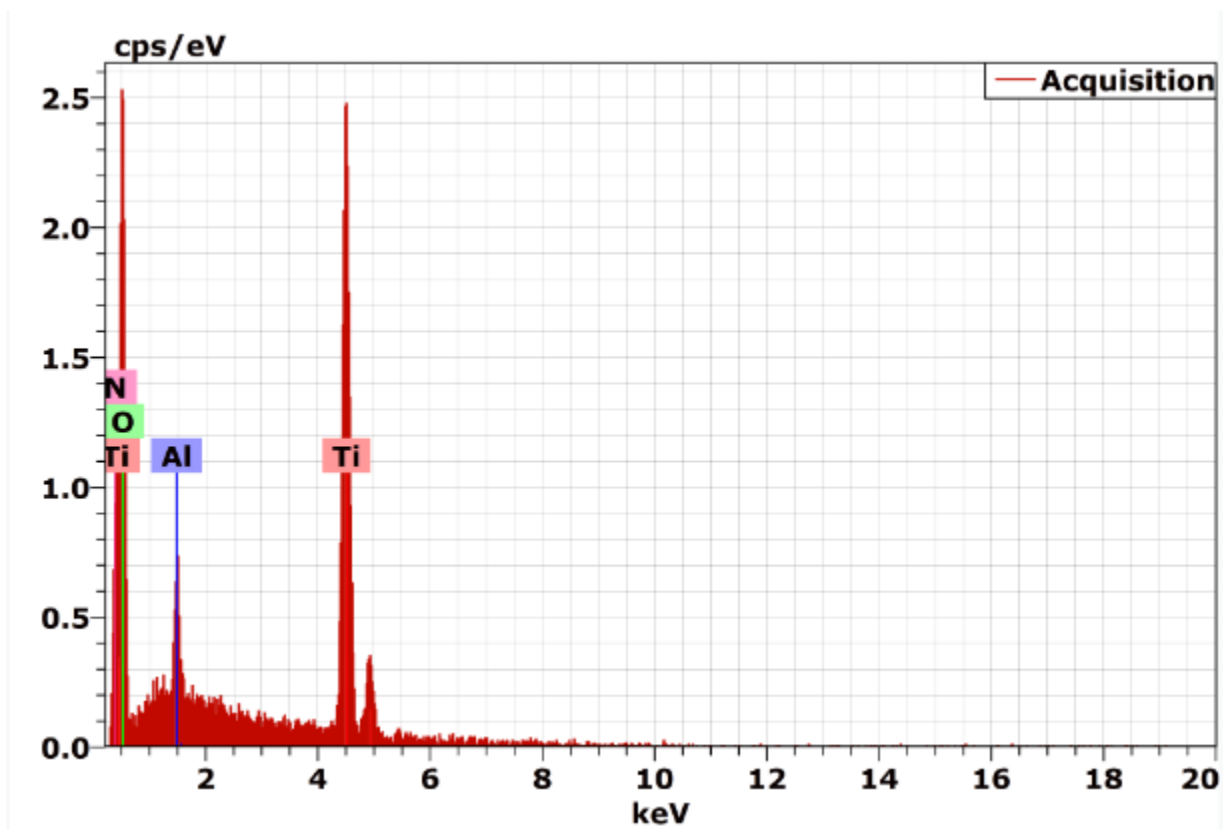


Figure IV.9 : Analyse chimique EDS de la zone 2.

Élément	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atome. C [at.%]
titane	<b>31.87</b>	<b>29.86</b>	<b>12.55</b>
oxygène	<b>73.32</b>	<b>68.71</b>	<b>86.39</b>
aluminium	<b>1.52</b>	<b>1.43</b>	<b>1.06</b>
azote	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>

Tableau IV.3 : Analyses de composition chimique par EDS de la zone2 représentés dans la (figure IV.7)

Pour la zone (2), L'analyses qualitative par EDS nous à donner des résultats similaire à l'analyse de la zone (1). Mais on se basant sur la microstructure de cette zone (Figure 7) on voit qu'est dense en comparant avec la zone (1).

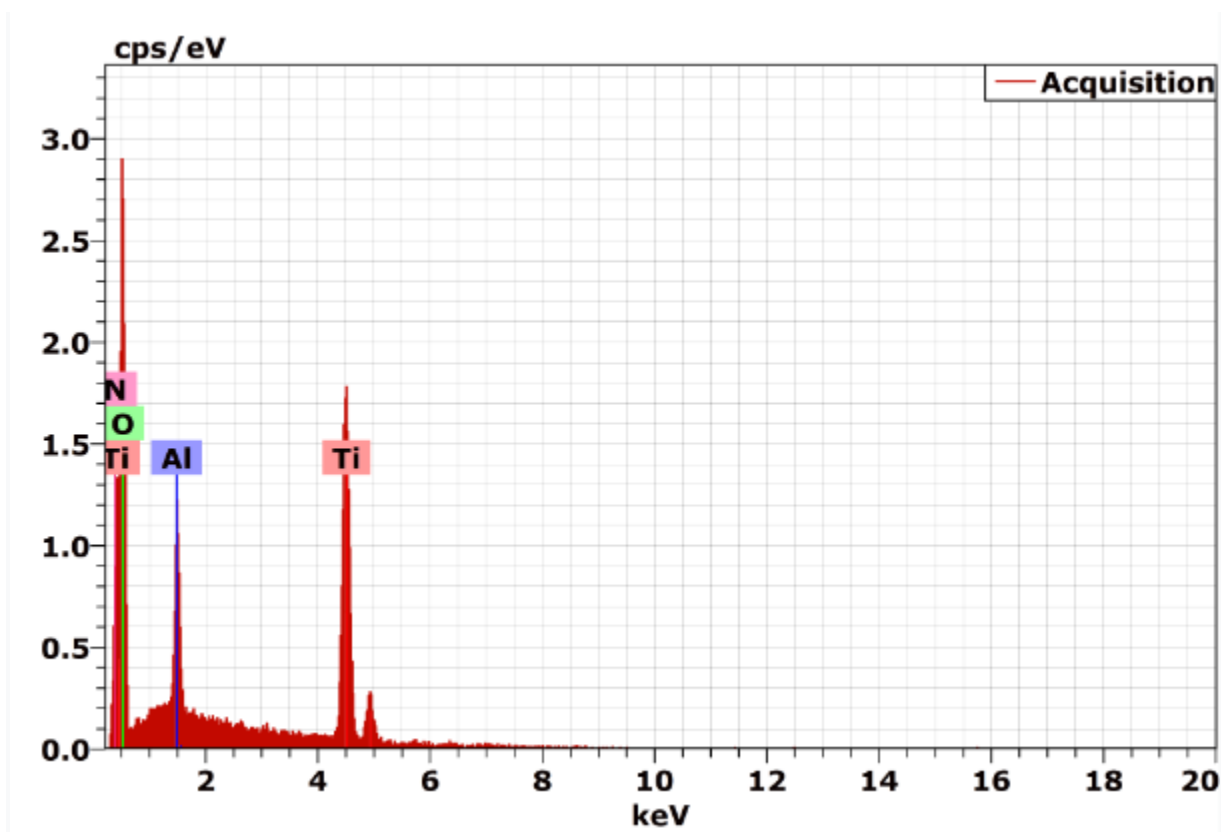


Figure IV.10 : Analyse chimique EDS de la zone 3.

Élément	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atome. C [at.%]
titane	<b>6.91</b>	<b>9.42</b>	<b>3.96</b>
oxygène	<b>40.82</b>	<b>55.67</b>	<b>70.01</b>
aluminium	<b>25.60</b>	<b>34.91</b>	<b>26.03</b>
azote	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>

Tableau IV.4 : Analyses de composition chimique par EDS de la zone3 représentés dans la (figure IV.7)

L'analyse qualitative par EDS de la zone (3), montre aussi la zone (3), la présence dominante du Ti et O mais avec l'apparition remarquable le Al, en se basant sur la littérature, ceci peut être expliqué par la formation de  $L'Al_2O_3$ . Donc on peut dire que cette zone est constituée d'un mélange d'oxyde de Titane et d'aluminium.

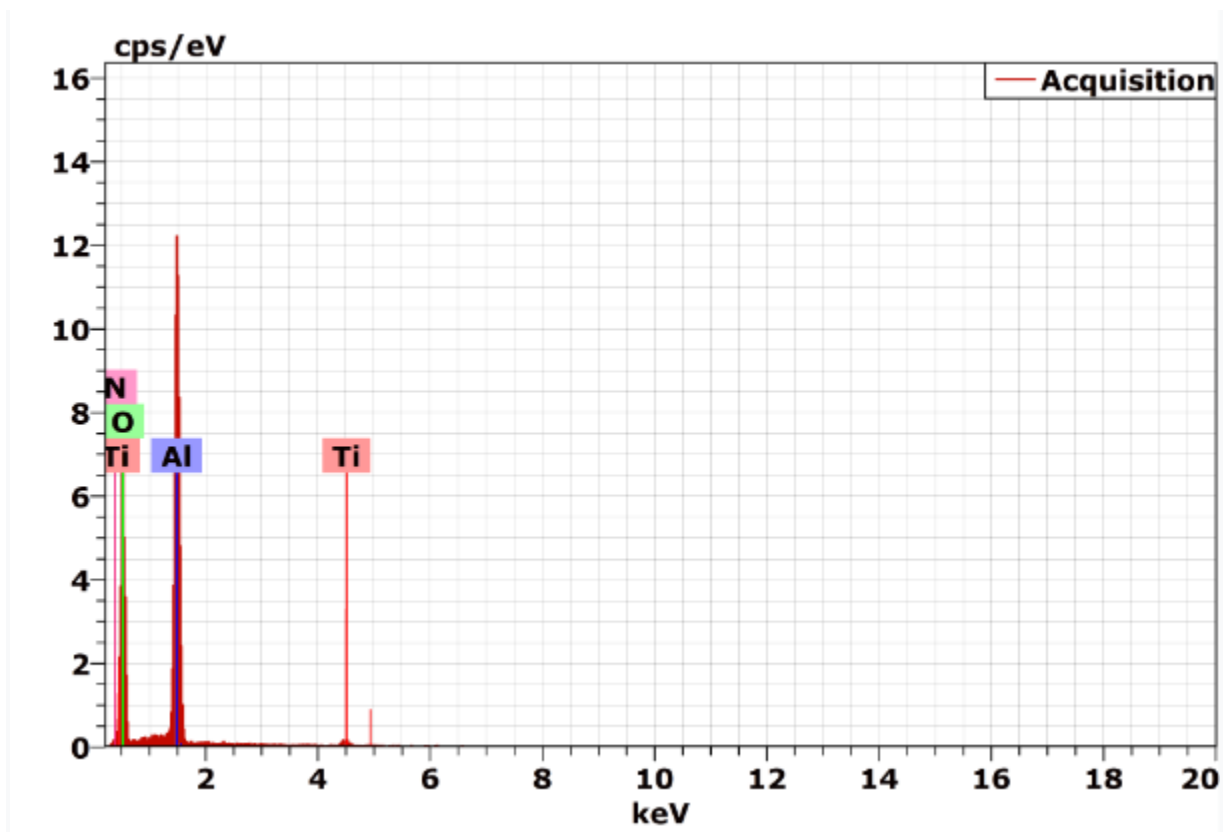


Figure IV.11 : Analyse chimique EDS de la zone 4.

Élément	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atome. C [at.%]
titane	<b>2.78</b>	<b>2.01</b>	<b>0.80</b>
oxygène	<b>83.30</b>	<b>60.26</b>	<b>71.38</b>
aluminium	<b>49.36</b>	<b>35.71</b>	<b>25.08</b>
azote	<b>2.79</b>	<b>2.02</b>	<b>2.73</b>

Tableau IV.5 : Analyses de composition chimique par EDS de la zone4 représentés dans la (figure IV.7)

Pour l'analyse EDS de la zone (4), on a constaté la disparition du Titane, où l'analyse a mis en évidence la domination de l'aluminium et l'oxygène avec la détection des traces d'azote. Ceci nous permet à dire que cette zone est constituée principalement d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



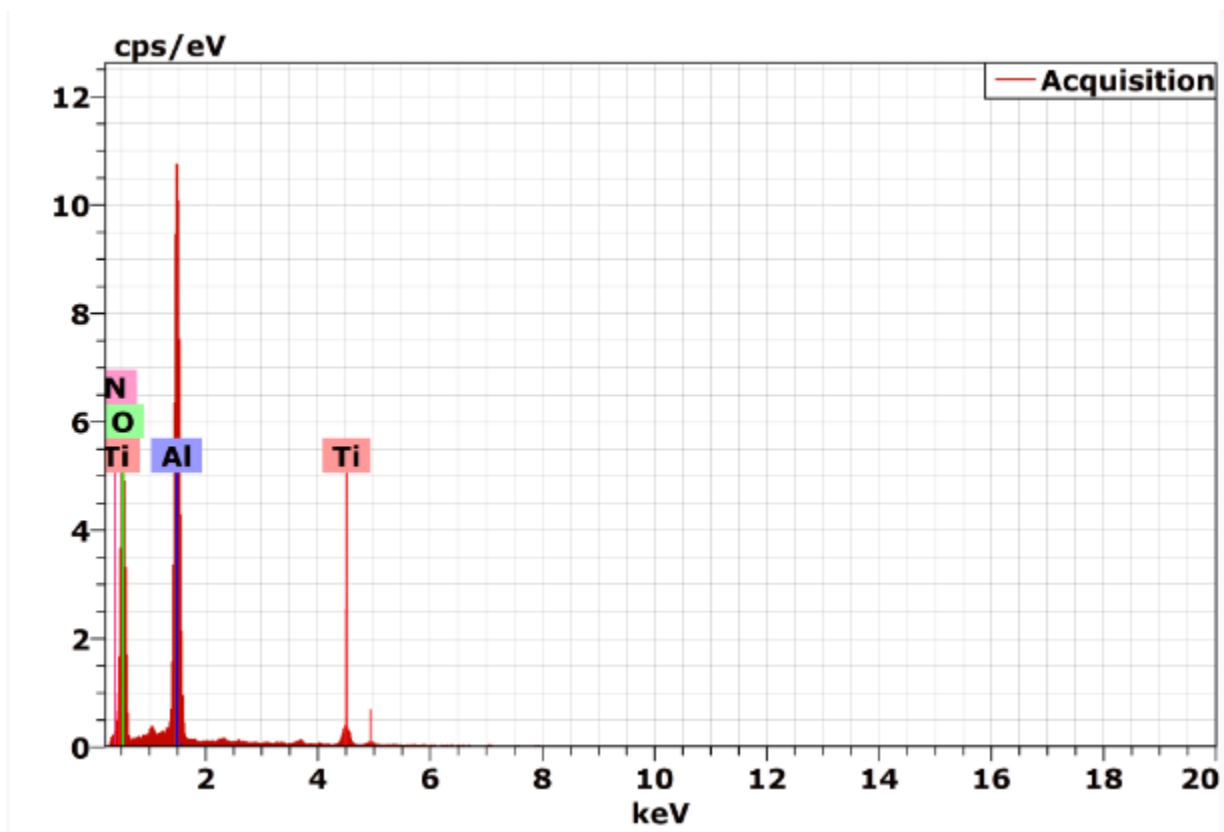


Figure IV.12 : Analyse chimique EDS de la zone 5.

Élément	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atome. C [at.%]
titane	<b>4.40</b>	<b>2.89</b>	<b>1.13</b>
oxygène	<b>91.95</b>	<b>60.52</b>	<b>70.53</b>
aluminium	<b>48.34</b>	<b>31.82</b>	<b>21.99</b>
azote	<b>7.25</b>	<b>4.77</b>	<b>6.35</b>

Tableau IV.6 : Analyses de composition chimique par EDS de la zone5 représentés dans la (figure IV.7)

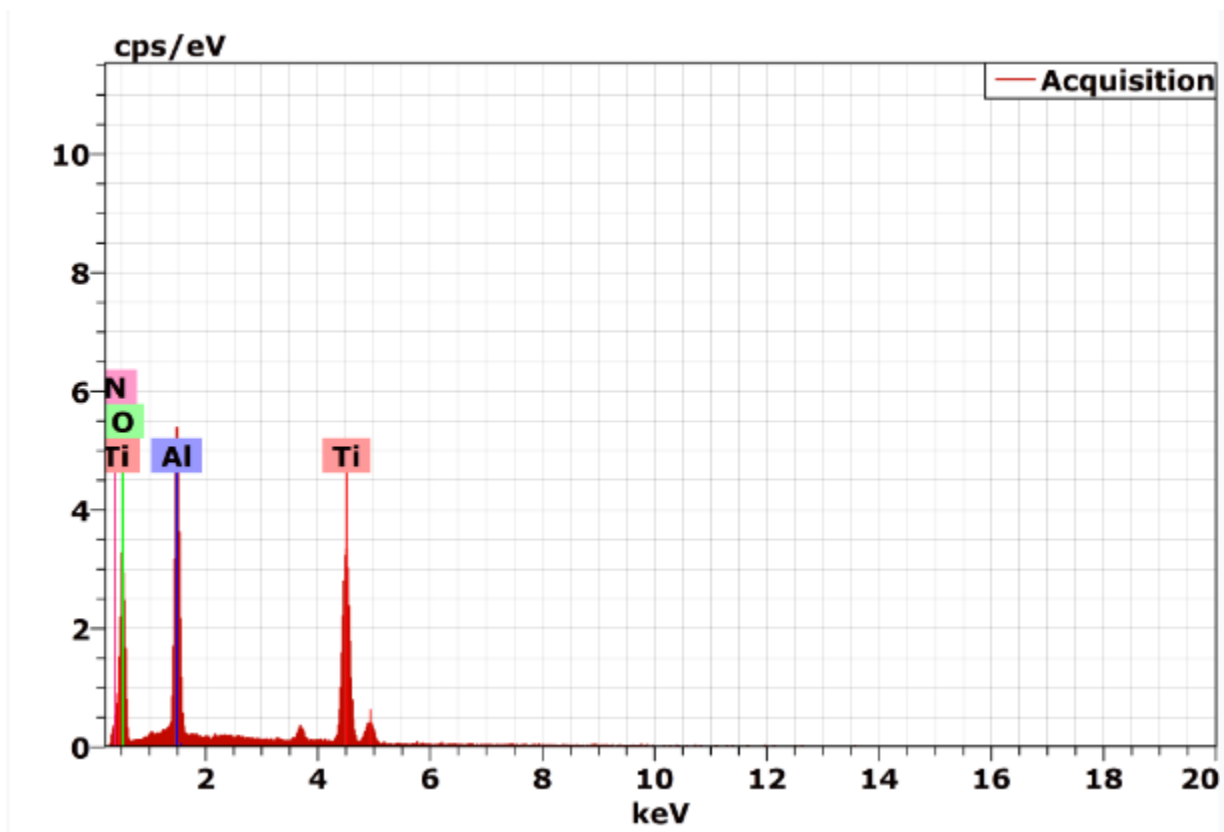


Figure IV.13 : Analyse chimique EDS de la zone 6.

Élément	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atome. C [at.%]
titane	<b>28.03</b>	<b>27.00</b>	<b>11.82</b>
oxygène	<b>58.44</b>	<b>56.28</b>	<b>73.74</b>
aluminium	<b>15.28</b>	<b>14.71</b>	<b>11.43</b>
azote	<b>2.09</b>	<b>2.02</b>	<b>3.02</b>

Tableau IV.7 : Analyses de composition chimique par EDS de la zone6 représentés dans la (figure IV.7)

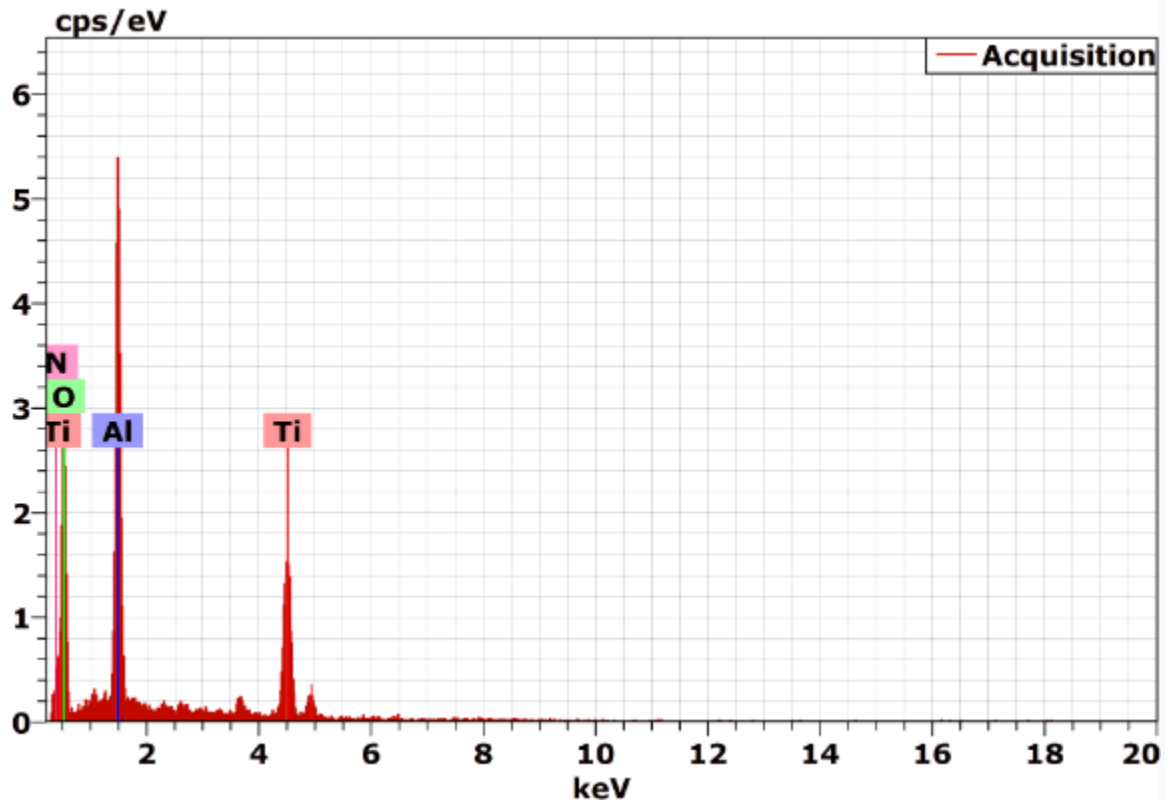


Figure IV.14 : Analyse chimique EDS de la zone 7.

Élément	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atome. C [at.%]
titane	27.54	27.86	12.50
oxygène	36.28	36.70	49.26
aluminium	21.58	21.83	17.38
azote	13.46	13.61	20.87

Tableau IV.8 : Analyses de composition chimique par EDS de la zone7 représentés dans la (figure IV.7)

Au-dessous de la couche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Zone 4), l'analyse de la composition chimique par EDS a mis en évidence la réapparition de Titane avec l'Aluminium et l'Oxygène, et la quantité du Titane augmente d'une zone à une autre (Zone 5, 6, et 7) lorsque en descendant vers l'interface avec le  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ , ce qui veut dire que la proportion de l'oxyde de Titane augmente au-dessous de la couche de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lorsque en se rapproche de l'interface.

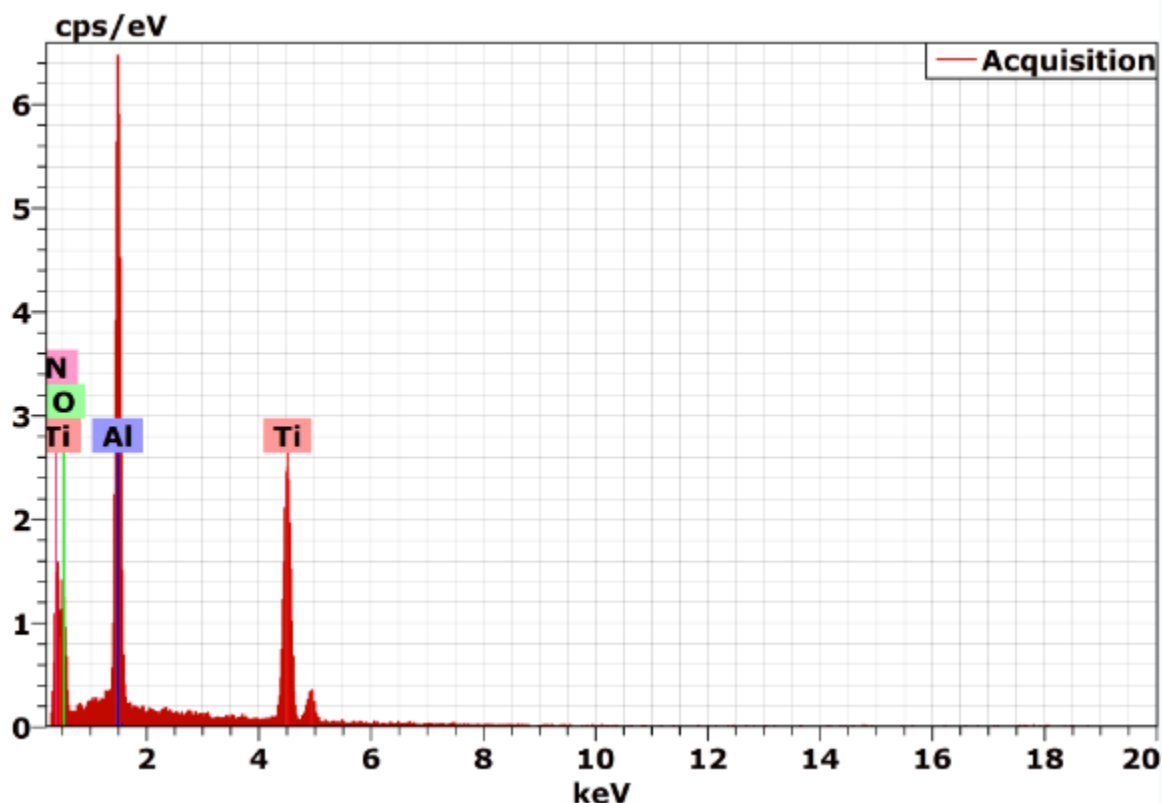


Figure IV.15 : Analyse chimique EDS de la zone 8.

Élément	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atome. C [at.%]
titane	<b>53.92</b>	<b>62.67</b>	<b>41.80</b>
oxygène	<b>5.45</b>	<b>6.34</b>	<b>12.65</b>
aluminium	<b>19.69</b>	<b>22.89</b>	<b>27.09</b>
azote	<b>6.97</b>	<b>8.10</b>	<b>18.46</b>

Tableau IV.9 : Analyses de composition chimique par EDS de la zone8 représentés dans la (figure IV.7)

L'analyse de la zone (8) par EDS nous à donner une quantification des éléments très proche de la stœchiométrie du  $Ti_2AlN$  ce qui confirme que le cœur de l'échantillon traité n'a pas subi de modification par rapport à leur composition chimique.

A la fin, on peut dire que les couches d'oxydes stratifiées qui se forment sur la surface du  $Ti_2AlN$  après le traitement cyclique d'oxydation à  $1100^{\circ}C$  présentent une différence par rapport à leur composition chimique qui est dû aux proportions des phases de chaque zone. Par conséquent, ces zones présentent des coefficients de dilatation thermique différents ce qui génère des contraintes thermique au niveau des interfaces des zones d'oxydes stratifiées en provoquant leur délamination.



### Conclusion Générale :

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 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.

Les oxydes de carbone (CO / CO<sub>2</sub>, produits d'oxydation gazeux de Ti<sub>2</sub>AlC) et d'oxydes d'azote (NO, produits d'oxydation gazeux de Ti<sub>2</sub>AlN) pourraient jouer des rôles différents dans la formation des dépôts d'oxydes. Pour le cas de CO, ce dernier a un effet bénéfique sur la densification de couche d'oxyde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par apport au NO qui n'a pas cet effet de densification d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En raison de la formation de gaz, les atmosphères locales dans la couche d'oxyde sur Ti<sub>2</sub>AlC et Ti<sub>2</sub>AlN peuvent être différentes.

Les conclusions suivantes peuvent être tirées sur la base des résultats :

On considère que l'oxydation à 1100 C° d'après l'expérience que nous avons fait et les résultats obtenue que il y'a plusieurs couches stratifiées d'oxyde formé à base de TiO<sub>2</sub> (rutile), (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) avec la diffusion de l'oxygène à l'intérieur de l'extérieur de Ti et l'azote.

Il Ya une mauvaise adhérence entre les couches d'oxyde stratifier observer dans la microstructure formes de Ti<sub>2</sub>AlN.

Malgré la formation d'une couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1100°C pour le Ti<sub>2</sub>AlN, mais son effet protecteur n'est pas suffisant en raison du taux de porosité, et par conséquent il ne peut pas empêcher efficacement l'oxydation.

Pour cela on peut dire, que la phase max Ti<sub>2</sub>AlN à une faible résistance à l'oxydation.

## Références Bibliographiques

---

- [1] Jeitschko, W., Nowotny, H. & Benesovsky, F. Kohlenstoffhaltige ternaire Verbindungen (H-Phase). Monatshefte für Chemie 332, 2–6 (1963).
- [2] D. B. Williams and C. B. Carter. Transmission Electron Microscopy. Plenum Press - New York Volumes I-IV. (1996).
- [3] V.Ivchenko, M.Lesnaya, V.Nemchencko, T. Y. K. some physical properties of ternary compound in the system Ti-Al-C. Powder Metall. Met. Ceram. 5, 367–369 (1976).
- [4] V.Ivchenko, T. Y. K. Abrasive properties of the ternary compound in the systems TiAlC and Ti-Al-N. Powder Metall. Met. Ceram. 8, 626–628 (1976).
- [5] Barsoum, M. W. & El-Raghy, T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. J. Am. Ceram. Soc. 79, 1953–1956 (1996).
- [6] Procopio, a T. & Barsoum, M. W. Characterization of Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>. Metall. Mater. Trans. A31, 333–337 (2000).
- [7] Pham Tram, Structure et propriétés mécaniques de films minces AlCrN, PhD university of Poitiers (2011).
- [8] S. Shanmugan, D. Mutharasu, P. Anithambigai, N. Teeba and I. Abdul Razak, Synthesis and structural properties of DC sputtered AlN thin films on different substrates, Journal of Ceramic Processing Research 14 (3), 385-390 (2013).
- [9] C. Duquenne, M-P. Besland, E. Gautron, P-Y. Tessier, B. Angleraud, P-Y. Youan, M-A.Djouadi, Dépôt et épitaxie d'AlN à basse température par Pulvérisation Magnétron, Le Courrier 44, 5-7 (2009).
- [10] M.W. Barsoum and T. El-Raghy. The MAX phases : unique new carbide and nitride materials. American Scientist, 89 :334\_343, 2001.
- [11] M. W. Barsoum, Prog. Solid State. Chem. 28, 201 (2000); M. W. Barsoum, American Scientist 89, 334 (2001) ; Image de J. Emmerlich.

## Références Bibliographiques

---

- [12] Alexandra SOUCHET. Thèse de doctorat: Comportement tribologique d'une phase Max Transition et effets d'échelle sur différents  $Ti_3SiC_2$ , 2004.
- [13] 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).
- [14] M. W. Barsoum and M. Radovic, « Elastic and mechanical properties of the MAX phases », *Annu. Rev. Mater. Res.* 41, 9.1–9.33, p. 8, 17, 18, 19, 19, 20, 29, 33, 34, 34 et 131 (2011).
- [15] M.W. Barsoum. *Fundamentals of ceramics*. Mc Graw-Hill, 1997.
- [16] Neckel, A. *Electronic Structure of Stoichiometric and Non-Stoichiometric TiC and TiN* Vol. 485, Kluwer Academic Press, Amsterdam (1990).
- [17] E. Orowan. A Type of Plastic Deformation New In Metals. *Nature*, 149 :463, 1942.
- [18] J. B. Hess and C.S. Baret. Structure and Nature of Kink Bands in Zinc. *Trans. AIME*, 185 :599, 1949.
- [19] E. Orowan. A Type of Plastic Deformation New In Metals. *Nature*, 149 :463, 1942.
- [20] T. El-Raghy, M. W. Barsoum, A.Zavaliangos and S Lalidinidi. Processing and Mechanical Properties of  $Ti_3SiC_2$ , Part II : Effect of Grain Size and Deformation Temperature. *J. Amer. Cer. Soc.*, 82 :2855–2859, 1999.
- [21] (MICHEL W.Barsoum max phases-propreites of machinable carbides and nitrides) page 155 et 156.
- [22] A. N. Stroh, *Proc. R. Sot. London A*, 223,404(1954).
- [23] M. Beckers, F. Eriksson, J. Lauridsen, C. Baehtz, J. Jensen, and L. Hultman. Formation of basal plane fiber-textured  $Ti_2AlN$  films on amorphous substrates. *Physica Status Solidi Rapid Research Letters* 4(5-6), 121–123 (2010). 107
- [24] R. Grieseler, T. Kups, M. Wilke, M. Hopfeld, and P. Schaaf. Formation of  $Ti_2AlN$  nanolaminate films by multilayer-deposition and subsequent rapid thermal annealing. *Materials Letters* 82, 74 – 77 (2012). 107
- [25] V. Dolique. Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de  $Ti_2AlN$ . These de Doctorat, Universite de Poitiers (2007). 107, 114



## Références Bibliographiques

---

- [26] V. Vishnyakov, J. Lu, P. Eklund, L. Hultman, and J. Colligon. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> formation during Ti-C-Si multilayer deposition by magnetron sputtering at 650 C. *Vacuum* 93, 56 – 59 (2013). 107
- [27] M. Beckers, N. Schell, R.M.S. Martins, A. Mücklich, W. Möller and L. Hultman, Microstructure and Nonbasal-Plane Growth of epitaxial MAX Phase Ti<sub>2</sub>AlN Thin Films, *Journal of Applied Physics* 99 (3), 034902 (2006).
- [28] PDF : Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète.
- [29] : Techniques de l'ingénieur AF 6-620 et M1 135, (2007).
- [30] (MICHEL W.Barsoum max phases-propresites of machinable carbides and nitrides) page 188 et 190.
- [31] Noël HADDAD. Thèse de doctorat: Etude des propriétés diélectriques des phases Mn<sub>n</sub>AlX<sub>n</sub> par spectroscopie de pertes d'énergies des électrons, 2009.
- [32] Christos SARANTOPOULOS. Thèse de doctorat: Photo catalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> Préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, 2007.
- [33] Christos SARANTOPOULOS. Thèse de doctorat : Photocatalyseurs a base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, 2007.
- [34]. G.D. Cremer Sintering together Powders Metals such as Bronze, Brass or Aluminum, U. S. Patent 2 355 954, vol. (1944)
- [35]PDF microscope électronique à balayage, FELS/ TEM au centre Ernst Ruska, 2012//investor.fei.com/releasedtail.cfm ?
- [36]Alexandra SOUCHET. Thèse de doctorat: Comportement tribologique d'une phase MAX Transition et effets d'échelle sur différents Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, 2004.
- [37] D.B. Lee, J.H. Han, Y.D. Kim, S.W. Park, Cyclic-oxidation of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> between 900 and 1200°C in air, *Mater. Sci. Forum* 510–511 (2006) 422–425.
- [38] Qian X, He XD, Li YB, Sun Y, Li H, Xu DL. Cyclic oxidation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> at 1000–1300°C in air. *Corros Sci.* 2011;53:290–295

## Références Bibliographiques

---