

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRAIRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT MÉCANIQUE

Pour l'obtention du diplôme de Master
Génie des Matériaux

Thème :

Synthèse par frittage flash et caractérisation
Microstructurale d'une Phase Max utilisé comme
renfort dans un matériau composite

Promoteur :

Dr.KHELOUI Kahina

Dr.NECHICHE Mustapha

Réaliser Par :

-LALLOUNI Zakaria

-DJEMIL Zakaria wail

Co-Promoteur:

MAAMACHE BOUZID

2024_2025

Dédicace

Au nom d'ALLAH, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux.

Je dédie ce travail, fruit de patience et de persévérence :

À mes très chers parents, ma mère et mon père, pour leur amour inconditionnel, leur soutien moral et matériel, et leurs prières qui m'ont accompagné à chaque étape de mon parcours. Que le Tout-Puissant leur accorde longue vie, santé et bonheur.

À mon frère et ma sœur, pour leur affection et leurs encouragements constants.

À mon binôme et ami DJEMIL WAIL ZAKARIA, pour sa collaboration, son sérieux et les bons moments partagés durant ce travail.

À ma promotrice Dr. KAHINA KHALOUI et mon co-promoteur NECHICHE MUSTAPHA, pour sa disponibilité, ses conseils avisés et son accompagnement sérieux tout au long de ce travail.

À mes fidèles amis et camarades, pour leur soutien, leur motivation et les bons moments partagés durant ces années d'études.

Enfin, à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce mémoire.

LALLOUNI ZAKARIA

Dédicace

Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux, je rends grâce au Tout-Puissant pour m'avoir accordé la force, la patience et la santé tout au long de mon parcours.

Je dédie ce travail à :

Mes parents bien-aimés, pour leur amour inconditionnel, leurs prières et leur soutien moral et matériel inestimables,

Mes frères, sœurs et toute ma famille, pour leur présence constante et leurs encouragements,

*Mes amis fidèles, pour leur soutien tout au long de cette aventure universitaire,
L'ensemble de mes enseignants et formatrices du département de génie mécanique pour la qualité de leur encadrement,*

Ma promotrice Dr. Kahina Kheloui et NECHICHE MUSTAPHA, pour sa précieuse orientation, sa disponibilité et ses conseils éclairés,

Mon binôme et ami Lallouni Zakaria, pour sa collaboration, son sérieux et les efforts partagés avec loyauté et respect.

À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce mémoire, je dis : merci.

DJEMIL WAIL ZAKARIA

Remerciement

*Louange à **ALLAH**, Seigneur des mondes, de m'avoir accordé la santé et la force pour mener à bien ce travail.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon promoteur **Dr. Kakhina kheloui** pour sa disponibilité, ses conseils avisés et son encadrement tout au long de ce mémoire.*

*Je remercie également l'ensemble des enseignants du **Département de Génie Mécanique** et de la **Faculté de Technologie de l'Université Saad Dahleb Blida 1** pour la qualité de l'enseignement dispensé et leur engagement envers la formation des étudiants.*

Une pensée reconnaissante à mes parents et mes proches amis, ainsi qu'à toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu, de près ou de loin, durant ce parcours.

LALLOUNI ZAKARIA

DJAMIL WAIL ZAKARIA

Résumé

Ce mémoire porte sur la synthèse de la phase MAX Ti_3AlC_2 par la technique de frittage flash (Spark Plasma Sintering - SPS) et son utilisation comme phase de renfort dans un composite à matrice métallique à base de cobalt et d'aluminium. La phase MAX a été obtenue à partir d'un mélange stœchiométrique de poudres de Ti, TiC et Al, homogénéisé, compacté à froid puis fritté sous vide. Le matériau obtenu est ensuite intégré à une matrice Co-Al pour élaborer un composite, qui est soumis à des traitements thermiques à différentes températures. Les propriétés des matériaux ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et microdureté Vickers. Les résultats confirment la réussite de la synthèse de la phase Ti_3AlC_2 et montrent qu'elle améliore notablement les propriétés microstructurales et mécaniques du composite, le rendant adapté aux applications à haute température et aux environnements exigeants.

Abstract

This thesis focuses on the synthesis of the MAX phase Ti_3AlC_2 using the flash sintering technique (Spark Plasma Sintering - SPS) and its integration as a reinforcing phase in a metal matrix composite composed of cobalt and aluminum. The work begins with the preparation of the MAX phase through a controlled mixture of Ti, TiC, and Al powders, followed by compaction and sintering under vacuum. The synthesized phase is then combined with a Co-Al matrix to develop composite materials, which are compacted and subjected to thermal treatments at varying temperatures. Several characterization techniques were employed, including X-ray diffraction (XRD) for phase identification, scanning electron microscopy (SEM) for microstructural analysis, and Vickers microhardness testing to assess mechanical performance. The results demonstrate successful synthesis of the Ti_3AlC_2 phase and reveal that its inclusion significantly enhances the structural and mechanical properties of the composite, making it a promising candidate for applications requiring high-temperature resistance and structural durability

ملخص

يتناول هذا البحث تحضير الطور MAX من نوع Ti_3AlC_2 باستخدام تقنية التليد السريع (Spark Plasma Sintering - SPS)

واستعماله كطور تدعيم داخل مادة مركبة ذات مصفوفة معدنية مكونة من الكربالات والألمنيوم. تم الحصول على هذا الطور من خلال مزج مسحوق التلبيه، كربيد التلبيه والآلمنيوم بشب سوكوسنرية، تلاه ضغط بارد وتليد تحت فراغ بعدها، ثم دفع الطور المحضر داخل مصفوفة Co-Al لتشكيل مركب خضع لمعالجات حرارية بدرجات حرارة مختلفة. تم استخدام تقنيات تحليق متعددة، منها حود الأشعة السينية (XRD)، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، واختبار القساوة الثقيلة بطريقة فيكرز. أظهرت النتائج نجاح تحضير الطور Ti_3AlC_2 ، وتحسينا ملحوظاً في البنية المجرية والخواص البكاليكية للمادة المركبة، مما يجعلها مناسبة للتطبيقات التي تتطلب مقاومة حرارية عالية وقدرة بكاليكية قوي

Table des matières

Introduction générale.....	
CHAPITRE I.....	
I.1. Introduction.....	1
I.2. Procédés d'obtention des poudres	1
I.2.1. Procédés mécaniques	2
I.2.2. Procédés physiques	2
I.2.3. Procédés chimiques.....	2
I.3. Procédés de mise en forme a partir des poudres.....	2
I.3.1. Pressage uniaxial.....	3
I.3.2. Le pressage isostatique à froid	4
I.3.3. Le pressage isostatique à chaud.....	5
I.4. Le frittage.....	5
I.4.1. Température de frittage.....	5
I.4.2. Durée de frittage	6
I.4.3. Énergies motrices du frittage.....	6
I.4.4. Différents types de frittage.....	6
I.4.4.2. Le frittage en phase liquide	8
I.4.4.3. Frittage reactif.....	9
CHAPITRE II	10
II.1. Historique des phases MAX	9
II.2. Structure cristallographie	10
II.3. Structure électronique des phases MAX	11
II.4. Propriétés Mécaniques.....	12
II.5. Propriétés thermiques	12
II.6. Résistance à l'Oxydation.....	12
II.7. Technique d'élaboration.....	13
II.8. Le frittage naturel.....	13
CHAPITRE III.....	15
III.1. Introduction.....	16
III.2. Matières premières.....	16
III.3. Techniques d'élaboration	16
III.4. Compression uniaxiale à froid	17
III.5. Dispositif du frittage flash.....	17
III.6. Four de traitement thermique	18
III.7. Techniques de caractérisation	20

Chapitre IV.....	27
Résultats et discussion	27
IV.1. Introduction.....	28
Ces composites vont être caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X puis on passe à la caractérisation mécanique par microdureté.....	28
IV.2. Synthèse de la phase Max Ti_3AlC_2 par frittage	28
Les étapes de synthèse de la phase Max sont les suivantes.....	28
IV.3. Le protocole d’élaboration des composites Ti_3AlC_2 -Co-Al.....	28
IV.4. Interprétation des résultats	29
IV.4.1. Caractérisation des poudres de départ	29
IV.5. Elaboration du Ti_3AlC_2 par frittage	32
IV.6. Caractérisation par microscopie électronique à balayage du composite Ti_3AlC_2 -Co-Al	34
IV.6.1. Composite Ti_3AlC_2 -Co-Al fritté à 700°C	34
IV.6.2. Composite Ti_3AlC_2 -CoAl fritté à 850°C	36
IV.7. Caractérisation mécanique des composites	38
Conclusion générale	40
Références Bibliographiques.....	41

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1 : Caractéristiques des poudres de départ	16
Tableau IV.1 : Résultats de microdureté du Composite fritté à 700°C.....	38
Tableau IV.2 : Résultats de microdureté du Composite fritté à 850 °C	38

LISTE DES FIGURES

FigureI- 1 les différentes étapes de compression d'une poudre	4
FigureI- 2 Les différents types de frittage	7
FigureI- 3 Représentation schématique des contributions respectives des trois grandes étapes du frittage en phase liquide.....	8
Figure II- 1 Les emplacements des composés des phases MAX.....	10
Figure II- 2 Les trois mailles élémentaires des trois structures des phases MAX : (a) structure 211, (b) structure 312, et (c) structure 413 . [12]	11
FigureIII-1 montre le dispositif et le principe du frittage flash	17
FigureIII-2 Dispositif(a)et principe du frittage flash (b)	18
FigureIII-3 Schéma du four de traitement thermique	19
FigureIII-4 Cycle thermique du frittage des deux composites fritté à 700 et 850°C.....	20
FigureIII-5 Représentation de l'espace réciproque d'un cristal cubique orienté avec vecteur d'onde incidente et vecteur d'onde diffusée.....	21
FigureIII-6 Diffractomètre de type Bruker D8 a goniometre	22
FigureIII-7 Condition de diffraction (sphere d'Ewald)	23
FigureIII-8 Principaux constituants d'un microscope électronique à balayage (MEB).....	24
FigureIII-9 Différentes interactions électron-matière	25
FigureIII-10 Microduromètre Vickers de type ZVP	26
FigureIV-1 Microographies MEB des poudres élémentaires : (a) poudre Al, (b) poudre de cobalt.....	30
FigureIV-2 Diffractogrammes des poudres élémentaires (a) Al, (b) TiC et (c) Co	32
FigureIV-3 Micrographie MEB de la phase Max Ti ₃ AlC ₂	33
FigureIV-4 Micrographie MEB de la phase Max Ti ₃ AlC ₂	34
Figure IV-5 Micrographie MEB du composite Ti ₃ AlC ₂ -Co-Al fritté à 700°C	35
Figure IV-6 Deux Parties agrandi (zoomée) de la micrographie MEB du composite Ti ₃ AlC ₂ -CoAl fritté à 700°C	36
Figure IV-7 Deux Parties agrandi (zoomée) de la micrographie MEB du composite Ti ₃ AlC ₂ -CoAl fritté à 700°C	37
Figure IV-8 Evolution de la microdureté des composites Ti ₃ AlC ₂ -Co-Al fritté à 700 et 850°C.....	39

Introduction Générale

L'innovation dans le domaine des matériaux avancés constitue un levier essentiel pour répondre aux exigences croissantes de performance, de fiabilité et de durabilité imposées par les secteurs industriels stratégiques. Parmi les pistes les plus prometteuses figure le développement de composites à matrice métallique, capables d'associer légèreté, résistance mécanique et stabilité en conditions extrêmes.

Dans cette optique, les phases MAX, en particulier celles de type Ti_3AlC_2 , suscitent un intérêt croissant en raison de leur architecture cristalline particulière et de leurs propriétés hybrides, mêlant caractéristiques des métaux (conductivité électrique, résistance au choc thermique) et des céramiques (dureté, résistance à l'oxydation). Leur intégration dans des matrices métalliques permet de concevoir des composites hautes performances, adaptés aux environnements sévères.

Le recours à la technique du frittage assisté par courant pulsé (Spark Plasma Sintering – SPS) offre un moyen efficace de synthétiser ces phases tout en maîtrisant finement leur microstructure. Ce procédé rapide et énergétiquement efficient permet d'obtenir une bonne densification tout en préservant les qualités intrinsèques des composants.

Ce travail de recherche a pour objectif d'élaborer un matériau composite à matrice Co-Al renforcée par la phase MAX Ti_3AlC_2 , en s'appuyant sur la méthode du frittage flash. À travers une étude expérimentale rigoureuse, il s'agit d'analyser l'impact des paramètres de traitement thermique sur la microstructure finale et les performances mécaniques du composite obtenu, dans l'objectif de proposer des solutions matérielles adaptées aux applications de pointe.

CHAPITRE I

GENERALITE SUR LA METALLURGIE

DES POUDRES

CHAPITRE I : GENERALITE SUR LA METALLURGIE DES POUDRES

I.1. Introduction

La métallurgie des poudres est une discipline spécifique de la science des matériaux qui a connu une évolution marquante au fil des années. Contrairement aux techniques métallurgiques traditionnelles, qui reposent sur la fusion et la solidification des métaux, cette approche innovante consiste à fabriquer des pièces ou matériaux à partir de poudres métalliques ou céramiques, qu'on consolide à travers des procédés particuliers de mise en forme, suivis d'un frittage. Ainsi, elle se présente comme une alternative à la fois efficace et durable face aux méthodes de fabrication classiques.

L'attrait grandissant pour la métallurgie des poudres s'explique par ses nombreux avantages. Elle permet de produire des composants aux formes complexes, souvent impossibles à obtenir par usinage, tout en réduisant les pertes de matière. De plus, elle garantit une meilleure homogénéité des matériaux et offre la possibilité de concevoir de nouveaux alliages ou composites avec des propriétés sur mesure. Ces atouts font de cette technologie un élément clé dans divers secteurs industriels tels que l'aéronautique, l'automobile, l'électronique de pointe, la biomédecine et les énergies renouvelables.

Au-delà de ses bénéfices techniques, la métallurgie des poudres répond également aux impératifs environnementaux de plus en plus présents. En limitant les déchets de matières premières et en favorisant des procédés énergétiquement plus efficaces, elle s'inscrit dans une dynamique écoresponsable, renforçant ainsi son attrait dans un contexte où l'industrie cherche à devenir plus verte [1, 2].

Ce chapitre a pour objectif de poser les bases essentielles de la métallurgie des poudres, en expliquant les différentes méthodes de fabrication des poudres, les techniques de mise en forme, ainsi que le processus de frittage. Cette introduction générale offrira une meilleure compréhension des enjeux et des applications de cette discipline dans le cadre plus large de la conception de matériaux avancés.

I.2. Procédés d'obtention des poudres

La métallurgie des poudres repose sur la transformation de matériaux en fines particules, permettant la fabrication de pièces et de composants aux propriétés particulières. L'obtention de ces poudres métalliques peut se faire par différentes méthodes, classées en trois grandes catégories : les procédés mécaniques, les procédés physiques et les procédés chimiques. Chaque technique influe sur la taille des grains, leur répartition, leur forme, leur microstructure et le coût des poudres obtenues, ce qui les rend adaptées à diverses applications industrielles [2, 3].

CHAPITRE I : GENERALITE SUR LA METALLURGIE DES POUDRES

I.2.1. Procédés mécaniques

Reposent sur la fragmentation des matériaux solides en particules plus petites. Le broyage est une technique clé où les particules sont fragmentées par choc dans des broyeurs équipés d'une enceinte fermée contenant des billes ou des galets, animés d'un mouvement rotatif ou vibratoire. Pendant le broyage, trois phénomènes peuvent survenir : la fracturation, la déformation et le soudage à froid des particules. Ce dernier phénomène, fréquent dans les matériaux ductiles, peut entraîner leur agglutination. Pour surmonter cet obstacle, des broyeurs à hélices (Hametag) sont utilisés. Ces équipements disposent de deux hélices en acier dur tournant à grande vitesse dans une enceinte remplie de gaz inerte ou d'hydrogène, favorisant la fragmentation des particules[2].

I.2.2. Procédés physiques

Se réfèrent essentiellement aux techniques d'atomisation. L'atomisation consiste à faire couler le métal en fusion et à le soumettre à des jets de fluide (eau, gaz ou huile), isolant ainsi les gouttelettes qui se solidifient pour former des grains solides. D'autres méthodes physiques, comme l'utilisation des ultrasons ou des orifices vibrants, peuvent améliorer la qualité et la régularité des poudres obtenues[2].

I.2.3. Procédés chimiques

Exploitent des réactions spécifiques pour transformer des composés métalliques en poudre. Parmi ces procédés, la réduction des oxydes est particulièrement utilisée : elle implique le broyage mécanique des oxydes métalliques, suivi d'une réduction par chauffage à une température inférieure à celle de la fusion du métal en présence d'un agent réducteur. D'autres techniques chimiques incluent l'électrolyse, qui dépose électrochimiquement des métaux sous forme de poudre, et les procédés basés sur des réactifs liquides, comme la précipitation, l'élimination du solvant ou le procédé sol-gel, permettant d'obtenir des poudres ultra-fines et homogènes[2].

I.3. Procédés de mise en forme a partir des poudres

Enfin, après obtention des poudres, le processus de mise en forme vise à densifier et à déformer les grains solides sous pression, pour produire des comprimés adaptés aux dimensions et aux formes souhaitées [2, 3].

CHAPITRE I : GENERALITE SUR LA METALLURGIE DES POUDRES

I.3.1. Pressage uniaxial

Le pressage uniaxial, ou compactage uniaxial, est l'un des procédés les plus couramment utilisés pour la mise en forme des poudres. Ce procédé consiste à appliquer une pression externe dans une direction unique, généralement verticale, afin de compacter les particules de poudre dans un moule. Il se déroule en plusieurs étapes :

La première étape est le remplissage du moule. La poudre est introduite dans un moule rigide correspondant à la forme finale souhaitée de la pièce. Cette opération doit être réalisée avec soin pour assurer une répartition uniforme de la poudre dans le moule.

La deuxième étape est l'application de la pression. Une presse exerce une force uniaxiale sur les particules de poudre. Sous l'effet de cette pression, les particules se rapprochent, se déforment légèrement et deviennent plus cohérentes, augmentant ainsi la densité et la résistance mécanique du compact formé.

Enfin, la dernière étape consiste à éjecter le compact. Une fois la compression terminée, la pièce est extraite du moule. Cette opération doit être réalisée avec précaution pour éviter tout endommagement de la pièce ou toute altération de ses dimensions.

Le pressage uniaxial, ou compactage uniaxial, est l'un des procédés les plus couramment utilisés pour la mise en forme des poudres. Ce procédé suit plusieurs étapes :

- Une quantité contrôlée de la poudre est introduite dans la matrice, qui correspond à la forme finale souhaitée de la pièce.
- Les poinçons supérieur et inférieur se déplacent l'un vers l'autre, appliquant une pression pré-déterminée sur la poudre. Cette compression génère un comprimé conforme à la forme et à la taille de la matrice et des poinçons.
- Après la compression, le poinçon supérieur est retiré et le poinçon inférieur se déplace vers le haut pour éjecter la pièce compacte de la matrice.

CHAPITRE I : GENERALITE SUR LA METALLURGIE DES POUDRES

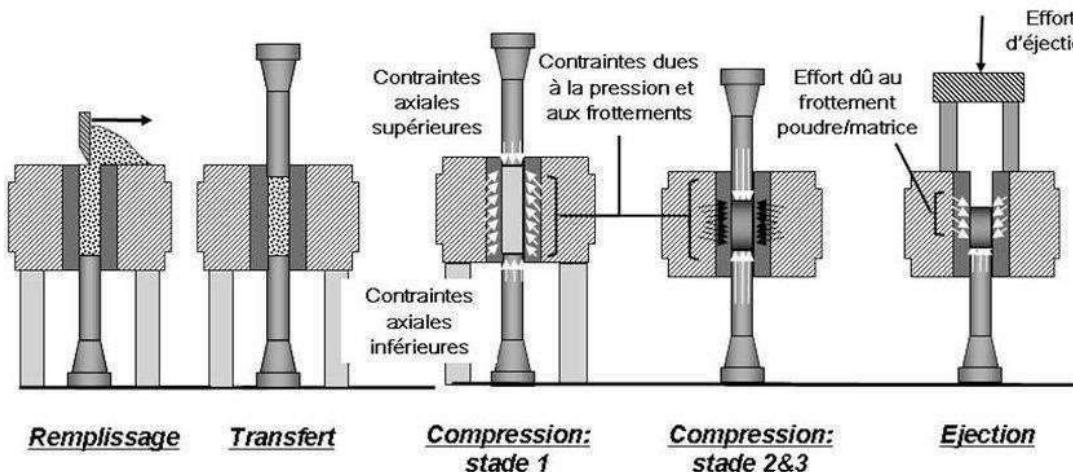


Figure 1.1 : Les différentes étapes de compression d'une poudre.

Les pressions utilisées pour cette méthode varient généralement entre 138 et 827 MPa, et peuvent être encore plus élevées en fonction de la densité et des dimensions de la pièce désirée. La majorité des pièces produites par l'industrie de la métallurgie des poudres (MDP) sont consolidées selon ce procédé, bien que des méthodes plus spécifiques existent pour des besoins particuliers.

Lors de la phase de compression, trois phénomènes physiques contribuent à la densification de la poudre :

- **Le réarrangement des particules** : les grains de poudre se déplacent pour occuper les vides, ce qui entraîne parfois leur fragmentation.
- **La déformation locale aux points de contact** : sous l'effet de la pression, les particules s'aplatissent légèrement à leurs zones de contact, créant des surfaces planes favorables à la cohésion.
- **La déformation plastique généralisée** : à plus haute pression, les particules, notamment les plus ductiles, subissent une déformation permanente, augmentant fortement la densité de l'ensemble.

I.3.2. Le pressage isostatique à froid

Le pressage isostatique à froid est un procédé purement mécanique. Il consiste à immerger un conteneur souple rempli de poudre dans un liquide, généralement de l'eau, qui est comprimé à une haute pression uniforme. Cette pression, appliquée de manière approximativement identique dans toutes les directions, permet de compacter la poudre de façon homogène, ce qui assure une bonne uniformité de densité. Ce procédé est particulièrement adapté à la production de pièces élancées, telles que des barres[2].

CHAPITRE I : GENERALITE SUR LA METALLURGIE DES POUDRES

I.3.3. Le pressage isostatique à chaud

combine quant à lui des sollicitations mécaniques et thermiques. La poudre est placée dans un conteneur soumis à une pression isotrope, tout en étant portée à une température proche de la température de fusion du matériau. Cette méthode est utilisée pour consolider des matériaux comme les outils en acier, les superalliages à base de nickel ou de titane, ainsi que les composites à matrice d'aluminium. Les pièces obtenues présentent des propriétés physiques et mécaniques isotropes avec une porosité réduite au minimum, ce qui est particulièrement adapté pour des pièces massives[2].

I.4. Le frittage

C'est un traitement thermique qui vise à consolider les pièces préalablement compactées (pièces vertes). Il s'effectue à une température inférieure à celle de fusion du constituant principal, ce qui permet de densifier le matériau et d'améliorer ses propriétés mécaniques. Lors de ce processus, les grains s'unissent et se renforcent en formant des joints de grains, tout en éliminant la porosité.

L'atmosphère utilisée lors du frittage est un paramètre clé qui influence la qualité du produit final. Par exemple, un frittage réalisé sous air expose les pièces à l'oxygène et à la vapeur d'eau, ce qui peut altérer leurs propriétés physico-chimiques à cause de l'inclusion d'oxydes. Ces derniers, souvent fragiles, réduisent la résistance et la qualité des produits obtenus.

Les propriétés mécaniques peuvent être affectées par une atmosphère différente lors du processus de frittage. Une atmosphère neutre ou contrôlée, comme l'azote ou l'argon, protège le matériau contre la corrosion à haute température pendant le frittage. Toutefois, les oxydes présents avant le début du frittage ne sont pas éliminés [4, 5].

I.4.1. Température de frittage

Pendant la montée en température du comprimé, le liant et le lubrifiant sont éliminés à des températures inférieures à 300 °C. Le processus de frittage commence réellement au-delà de 400 °C, où il s'accompagne d'un retrait croissant en fonction de la température. Les températures de frittage sont généralement situées entre 60 % et 80 % de la température de fusion du matériau[5].

CHAPITRE I : GENERALITE SUR LA METALLURGIE DES POUDRES

I.4.2. Durée de frittage

La durée nécessaire pour densifier complètement un matériau dépend de divers paramètres, principalement de la température de frittage. Une densification incomplète peut bénéficier d'un temps prolongé pour éliminer la porosité résiduelle. Cependant, un frittage excessivement long entraîne une croissance de la microstructure et augmente la taille des pores. Selon le matériau, la durée de frittage varie de 15 minutes pour les coussinets poreux à plusieurs heures pour les alliages au carbone [5].

I.4.3. Énergies motrices du frittage

L'évolution du système nécessite un apport énergétique pour activer le transport des atomes par diffusion, réduisant ainsi l'enthalpie. Les énergies motrices du frittage varient en fonction des étapes du processus. On distingue notamment [4] :

- l'énergie de surface ;
- l'énergie liée au gradient de défauts physiques ;
- l'énergie associée aux équilibres entre les phases.

I.4.4. Différents types de frittage

Du point de vue technologique, le frittage se décline en deux catégories. On distingue ainsi :

- **Le frittage naturel**, qui s'effectue sans contrainte mécanique, par chauffage sous air ou dans une atmosphère contrôlée.
-

Le frittage sous charge Dans certaines conditions, le frittage peut être couplé à l'application d'une pression externe, une méthode connue sous le nom de frittage sous charge. Ce procédé est particulièrement adapté aux matériaux difficiles à densifier par frittage classique, ou lorsqu'on cherche à atteindre une densité très proche de la densité maximale théorique. L'ajout de pression durant le chauffage améliore la compaction des particules et renforce leur liaison, conduisant à des pièces plus homogènes et à très faible porosité.

D'un point de vue physico-chimique, on distingue deux grandes catégories de frittage. Le premier est le frittage en phase solide, dans lequel les poudres sont consolidées uniquement par diffusion à l'état solide, sans apparition de phase liquide. Ce procédé est souvent utilisé pour des matériaux métalliques ou céramiques qui conservent leur structure cristalline durant le traitement thermique. Le second est le frittage en phase liquide, où une partie du matériau fond partiellement pendant le processus. Cette phase liquide facilite le réarrangement des particules et permet une réduction plus efficace

CHAPITRE I : GENERALITE SUR LA METALLURGIE DES POUDRES

de la porosité, accélérant ainsi la densification du matériau.

Par ailleurs, le frittage peut être qualifié de réactif ou non réactif, selon la nature chimique des transformations qui s'opèrent pendant le traitement. Dans le cas du frittage non réactif, la composition chimique du matériau final reste identique à celle des poudres de départ. En revanche, lors d'un frittage réactif, des réactions chimiques se produisent entre les constituants initiaux, menant à la formation d'un nouveau composé, tout en assurant la densification de la pièce. Ce dernier type est couramment utilisé pour élaborer des matériaux composites ou des composés intermétalliques à partir de mélanges de poudres réactives [4, 6, 7].

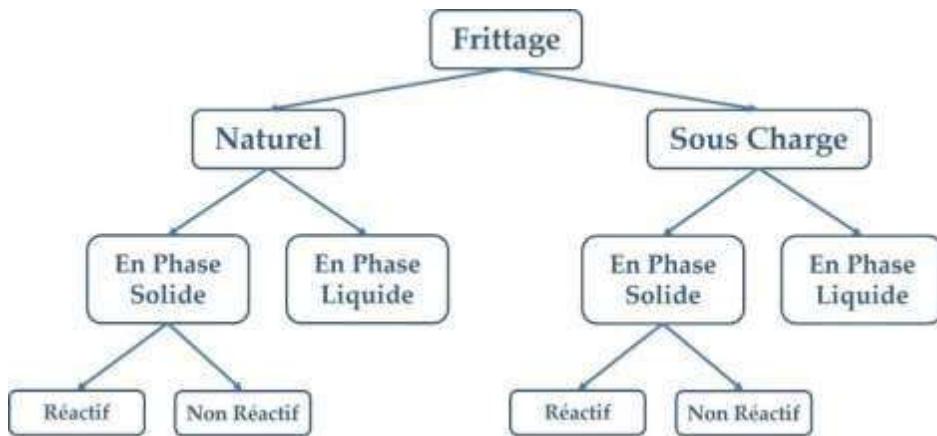


Figure1.2 : les différents types de frittage

I.4.4.1. Frittage en phase solide

Ce procédé s'effectue à une température avoisinant la température de fusion du constituant le plus fusible, grâce à l'activation de la diffusion à l'état solide. Il peut être mis en œuvre pour des systèmes mono ou polyphasés. Dans l'industrie, cette méthode est particulièrement utilisée pour la fabrication de pièces dont les propriétés exigent une grande pureté des joints de grains. L'étude du frittage en phase solide repose sur des concepts éprouvés et nécessite une maîtrise précise des paramètres liés à la poudre, lesquels influencent directement le processus ainsi que les propriétés finales du fritté.

Deux mécanismes de frittage en phase solide sont distingués :

- Les mécanismes sans retrait
- Les mécanismes avec retrait

CHAPITRE I : GENERALITE SUR LA METALLURGIE DES POUDRES

Les mécanismes sans retrait consistent à admettre que chaque pont de raccordement (col) grossit, en augmentant le rayon x , aux dépens des parties convexes voisines, sans qu'il en résulte un rapprochement des centres des sphères, donc sans retrait apparent. Les pores initiaux tendent à se sphériser, mais sans changement de volume.

Lorsque la matière diffuse par l'élargissement du pont de raccordement provient de la zone de contact entre les deux particules et de la surface globale des particules, il en résulte un retrait volumique (diffusion en volume) du compacté et une élimination de la porosité. Ce type d'évolution englobe les mécanismes de frittage avec retrait.

I.4.4.2. Le frittage en phase liquide :

Fait intervenir la fusion d'au moins l'un des constituants initiaux. En conséquence, il se fait à une température comprise entre le plus haut et le plus bas des points de fusion des constituants des poudres à fritter. Les mécanismes mis en jeux font intervenir des phénomènes de fusion, de mise en solution, de diffusion, d'écoulement liquide par capillarité, de réarrangement des particules solides et l'élimination de la porosité dans un milieu géométrique tridimensionnel aléatoire[6] .Lors du frittage en phase liquide, trois stades sont observés (figure 1.3).

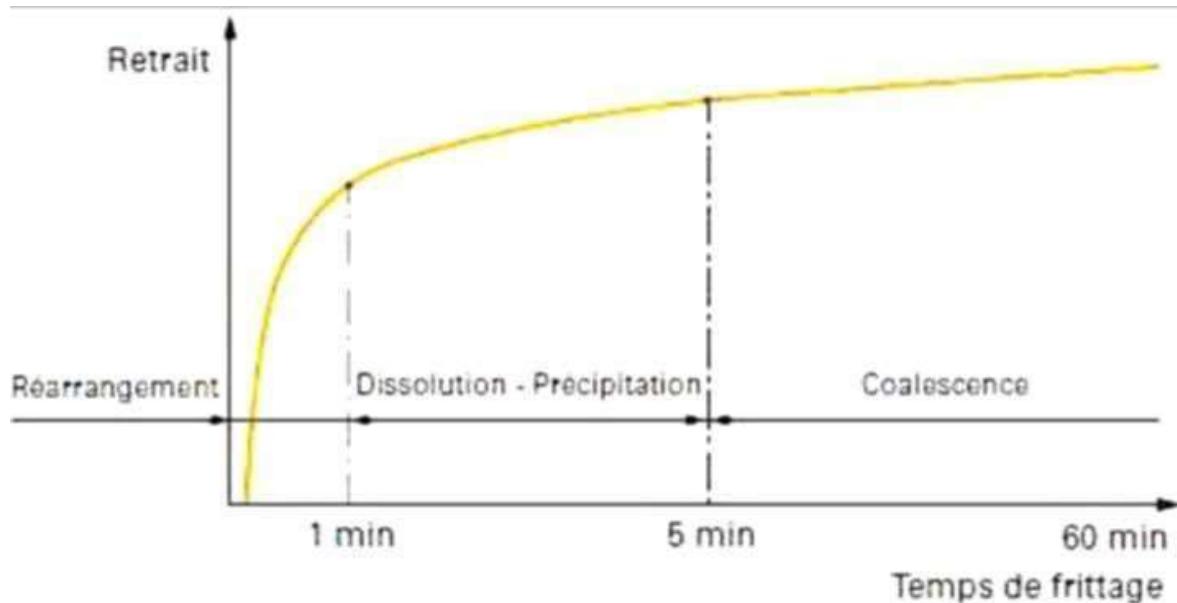


Figure 1.3 : Représentation schématique des contributions respectives des trois grandes étapes du frittage en phase liquide.

- La croissance des grains par dissolution-précipitation: Les petites particules dissoutes se précipitent sur les grandes particules et contribuent à leur grossissement.
- l'élimination de la porosité restante par diffusion vers la surface.

I.4.4.3. Frittage réactif

On appelle frittage réactif, un frittage qui se développe avec une réaction, tels que le produit fritté diffère des composés initiaux. Il se produit dans un mélange porté à une température convenable à l'enclenchement d'une réaction chimique qui donnera par la suite un ou plusieurs composés chimiques différents au niveau de la structure et de la nature chimique. Le changement intervient à des températures voisines des points de changement de phase de l'un des constituants (Fe-Al, Fe-Si) [8]. En outre, la microstructure des produits présente une hétérogénéité due à la différence entre les propriétés et les interfaces entre les éléments entrants en réaction. La réaction de synthèse auto-propagée à haute température SHS (Self-propagating High-température Synthèses) fait l'objet du prochain chapitre.

L'effet Kirckendall est un effet néfaste qui surgit lors du frittage, d'un mélange composé de constituants A et B ayant des grands écarts au niveau des coefficients d'hétérodiffusion ou de solubilités de ces constituants. On le rencontre généralement dans un mélange de poudres à températures de fusions très différentes. ont étudié cet effet dans le cas du composé FeAl élaboré par frittage réactif de poudres élémentaires de fer et d'aluminium. Cet effet se manifeste par un gonflement des particules, une formation de lacunes dans les particules, qui conduisent à l'apparition de porosité.

Afin de pallier cet effet néfaste, l'élaboration des matériaux se fait généralement par l'utilisation de poudre très fine ayant une grande homogénéité, qui sera frittée à de très hautes températures avec des temps suffisamment importants.

CHAPITRE II

CONCEPTS GENEREUX SUR LES

PHASES MAX

II.1. Historique des phases MAX :

Les carbures ternaires à structure stratifiée ont été découverts dans les années 1960, avec une stœchiométrie de type $M_2\text{--}AC$. Dans cette formule, "M" représente un métal de transition et "A" un élément appartenant aux métaux dits "nobles". Ces composés, regroupés sous le nom de phases H, adoptent une structure cristalline similaire à celle du $\text{Cr}_2\text{--AlC}$, caractérisée par un réseau hexagonal compact et ordonné.

Plus tard, la synthèse et la caractérisation du composé $\text{Ti}_4\text{--AlN}_3$, ainsi que la mise en évidence de plusieurs phases de type 312, ont permis d'étendre cette famille de matériaux. On les a alors classés sous l'appellation générale de phases MAX, définies par la formule $M_{nh-1}\text{--AX}_n$. Dans cette formule, "M" désigne un métal de transition, "A" un élément du groupe A de la classification périodique (notamment ceux des groupes 13 à 16, comme l'aluminium ou le silicium), et "X" peut être soit un atome de carbone, soit un atome d'azote. La valeur de "n" est généralement 1, 2 ou 3.

Ces phases sont classées en trois grandes catégories : les types 211, 312 et 413, correspondant respectivement aux structures $M_2\text{--AX}$, $M_3\text{--AX}_2$ et $M_4\text{--AX}_3$. À la fin des années 1990, le terme « phases MAX » a été introduit pour désigner cette famille de plus de soixante composés ternaires, incluant à la fois des carbures et des nitrures. Ces matériaux combinent les propriétés des métaux et des céramiques, et intéressent de nombreux domaines technologiques. [8, 9].

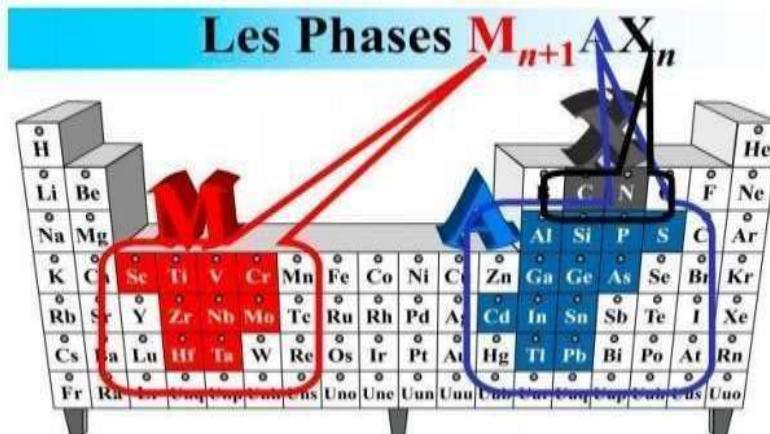


Figure2- 1 Les emplacements des composés des phases MAX

II.2. Structure cristallographie :

Les phases MAX présentent une structure cristalline hexagonale. Comme illustré à la figure 16, leur agencement atomique varie selon la valeur du paramètre n . Dans le cas de la structure de type 312 (voir Fig. 1.2.b), on peut la représenter comme une alternance de couches : une couche constituée uniquement d'atomes de l'élément A, suivie d'une couche plus complexe combinant les éléments M et X.

L'unité structurale de base est un groupe XM_6 , où un atome X est situé au centre d'un octaèdre formé par six atomes du métal de transition M. Ces octaèdres sont reliés entre eux par deux atomes M partagés, ce qui permet la formation d'un plan continu. À l'échelle atomique, ces différentes couches s'empilent de manière régulière, formant l'architecture globale des céramiques MAX [10, 11].

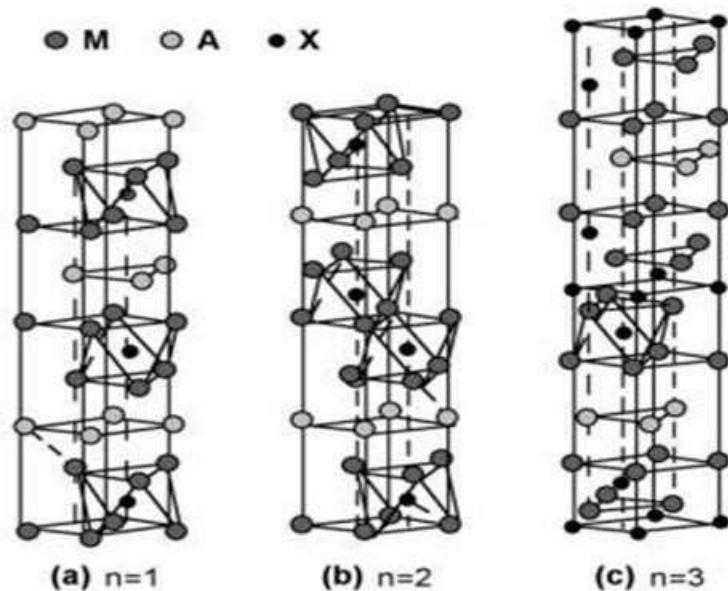


Figure II.2 : Les trois mailles élémentaires des trois structures des phases MAX : (a) structure 211, (b) structure 312, et (c) structure 413 . [12].

II.3. Structure électronique des phases MAX :

Les résultats de calculs ab-initio sont prouvés que les principaux types de liaison qui se trouve dans les phases MAX sont : métalliques, covalentes et ioniques. [11, 12]

II.4. Propriétés Mécaniques :

Les phases MX et MAX partagent des propriétés physiques semblables, mais elles diffèrent grandement en termes de propriétés mécaniques. Les solides MX sont connus pour être extrêmement durs, mais ils sont également fragiles, indestructibles et vulnérables aux chocs thermiques. À l'opposé, les phases MAX sont remarquablement résistantes aux dommages et aux chocs, offrant des mesures très fiables [9, 13]

II.5. Propriétés thermiques :

Comme la majorité des céramiques techniques, les phases MAX possèdent une conductivité thermique k d'environ $30\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$, ce qui en fait des très bonnes conductrices de chaleur [38]. Cette valeur est similaire à celle du nitrure de silicium ($k\text{Si}_3\text{N}_4 = 25\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$) ou de l'oxyde d'aluminium ($k\text{Al}_2\text{O}_3 = 32\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$) [39]. À température ambiante, le Ti_3SiC_2 présente une conductivité thermique de $34\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$, ce qui le rend similaire au titane métallique ($kT_i = 31\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$). La phase MAX ne se décompose pas, mais se vaporise à une température élevée [9, 13]. Cette décomposition génère des carbures ou des nitrures de métaux de transition et des composés du groupe A : $\text{Mn+1AX}_n \Rightarrow \text{Mn+1X}_n + \text{A}$.

II.6. Résistance à l'Oxydation :

La résistance à l'oxydation est cruciale pour les matériaux destinés à être utilisés dans des environnements à haute température. Les oxydes sont les matériaux les plus résistants à l'oxydation, mais ils sont également sensibles aux chocs thermiques. La capacité d'un matériau à former une couche protectrice d'oxyde imperméable sur sa surface détermine sa [14, 15]

résistance à l'oxydation. Seuls quelques éléments peuvent former une couche d'oxyde protectrice efficace contre l'oxydation à des températures supérieures à 1000°C , notamment l'aluminium, le silicium et le chrome.

Les superalliages actuellement utilisés dans les moteurs d'avions sont principalement composés de nickel, mais contiennent aussi du chrome en quantité suffisante pour leur conférer une bonne résistance à l'oxydation. À des températures allant jusqu'à 1000°C et en présence d'oxygène, ils forment une fine couche d'oxyde de chrome (Cr_2O_3), qui est protectrice et adhère bien à la surface. L'ajout de chrome à l'acier le rend inoxydable [14, 15].

II.7. Technique d’élaboration :

Contrairement aux métaux et aux polymères, qui peuvent être facilement façonnés par des procédés tels que le moulage, le forgeage ou l’usinage, les céramiques posent généralement davantage de difficultés en matière de mise en forme. Seuls certains types de verres peuvent être fondus à des températures relativement modérées, tandis que des matériaux comme l’argile deviennent maniables en présence d’eau, facilitant leur mise en forme.

En revanche, les céramiques techniques, en raison de leur nature réfractaire et de leur grande fragilité, ne se prêtent pas aisément aux méthodes classiques de fabrication. Leur élaboration implique souvent une mise en forme simultanée à la densification, généralement par un procédé appelé frittage. Ce procédé consiste à partir d'une poudre fine, préalablement broyée et homogénéisée, qui est ensuite compactée sous pression et soumise à une cuisson dans un moule ou un outillage adapté afin d’obtenir la pièce finale.

Il est également possible d'avoir recours à des méthodes de dépôt, telles que la pulvérisation, pour appliquer ces matériaux sous forme de couches minces. Cette section présente de manière succincte quelques-unes des techniques couramment employées dans ce cadre

II.8. Le frittage naturel

Le frittage demeure un phénomène complexe, encore mal compris dans son ensemble. De nombreux travaux de recherche visent à mieux l’expliquer et à en proposer des modélisations. Pour les céramistes, l’enjeu principal est d’atteindre la densité théorique du matériau tout en minimisant l’apport énergétique.

Le frittage naturel, ou frittage sans pression, repose sur ce principe. On distingue trois grandes catégories de frittage :

- Frittage en phase solide : tous les composants du matériau restent à l’état solide durant l’ensemble du processus. La densification s’effectue par la déformation des grains, avec un transport de matière qui se produit essentiellement par diffusion au niveau des joints de grains.

CHAPITRE II: CONCEPTS GENEREUX SUR LES PHASE MAX

- Frittage en phase liquide : une phase liquide visqueuse apparaît pendant le frittage, remplissant partiellement ou totalement les pores du compact initial. La densification résulte principalement de phénomènes de dissolution du solide suivis de précipitation, permettant ainsi un transfert de matière plus rapide.
- Frittage réactif : dans ce cas, deux ou plusieurs constituants réagissent ensemble pour former un nouveau composé au cours du frittage. La densification se fait alors par précipitation de ce nouveau produit. Le principe général du frittage repose sur l'utilisation de l'énergie de surface des poudres, visant à atteindre une structure dense. Deux phénomènes se font concurrence pour réduire cette énergie :
 1. L'augmentation de la taille des particules, entraînant un grossissement conjoint des grains et des pores.
 2. La formation et l'expansion des joints de grains, suivie par une croissance des grains favorisant la compaction de la structure.

Pour réussir un frittage optimal, il est essentiel de maîtriser plusieurs paramètres : la température, le temps de traitement thermique et la granulométrie initiale de la poudre. Toutefois, les mécanismes responsables de la domination de l'un ou l'autre des phénomènes ne sont pas encore totalement élucidés, ce qui rend indispensable une étude expérimentale spécifique à chaque nouveau matériau.

D'un point de vue pratique, après avoir compacté la poudre par pressage à froid, le matériau est chauffé dans un four à une température de frittage, généralement voisine de 0,7 à 0,9 fois la température de fusion (T_f) dans le cas d'un frittage en phase solide. Durant ce processus, les particules de poudre se soudent progressivement entre elles, formant des "cols" qui s'élargissent au fil du temps . Toutefois, cette méthode laisse subsister des porosités résiduelles entre les grains, dont la taille dépend directement de celle des particules initiales.

Le frittage en phase liquide permet de réduire sensiblement cette porosité, car il facilite le rapprochement des particules et limite la croissance excessive des grains grâce à la rapidité du processus. Néanmoins, il nécessite l'ajout d'un agent liant pour créer la phase liquide, ce qui le rend inadapté pour la synthèse de matériaux dures [5, 6].

CHAPITRE III :

PARTIE EXPERIMENTALE

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter la matière première utilisée qui est la phase max déjà synthétisé Ti₃AlC₂. Cette phase est utilisée comme renfort dans une matrice constitué d'un mélange de poudre Co et la poudre d'Al. [16, 17]

Par la suite, nous allons présenter les techniques expérimentales utilisés qui sont la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que la microdureté.

III.2. Matières premières :

La matière première utilisée est la phase MAX de type Ti₃AlC₂, synthétisée à partir des poudres de Ti pur, TiC et Al. Cette phase est introduite par la suite dans une matrice de cobalt et d'aluminium. Le tableau III.1 résume la pureté et la taille moyenne des grains de ces poudres. La figure III.1 montre les micrographies, en mode d'électrons secondaires, des particules de chaque poudre.

Tableau III.1 : Caractéristiques des poudres de départ.

Poudre	Pureté	Granulométrie
TiC	99,5%	2µm
Al	99,5%	45-150 µm
Co	99,5%	<4 µm
Ti	99,5%	<45µm

III.3. Techniques d'élaboration

Afin de mettre en évidence l'influence de la température de frittage sur l'interdiffusion des éléments de la matrice et ceux de la phase Max, nous avons prévu d'élaborer deux composites de différentes proportions, pour cela nous avons suivi les étapes suivantes :

- Homogénéisation des mélanges dans un turbula
- Mise en forme par compaction à froid sur une presse hydraulique ;
- Obtention de pastilles de 10mm de diamètre et 3mm d'épaisseur
- Densification des composites par frittage au four à deux différentes températures.

III.4. Compression uniaxiale à froid

Les mélanges de poudres à étudier sont homogénéisés dans un turbula pendant 30 minutes et sont soumis à une compression sur un ensemble presse hydraulique-pastilleuse cylindrique.

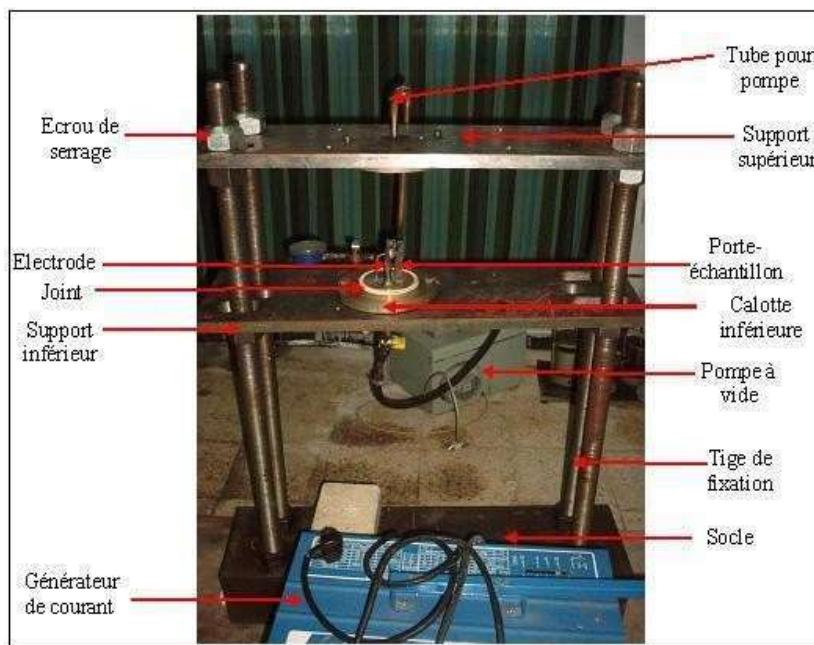
La pastilleuse est constituée d'un corps cylindrique percé d'un trou de 10 mm de diamètre, dans lequel coulissent deux pistons. Le jeu entre les pistons et le corps est minime, de sorte que les particules de poudres ne puissent quitter la cavité de la pastilleuse lors du compactage. Les pièces en contact avec la poudre sont en acier inoxydable.

La poudre à comprimer est placée entre les deux pistons et une pression est appliquée sur un poinçon par le biais d'une presse hydraulique. Lorsque la pression désirée est atteinte, la compression est relâchée et le comprimé à vert est éjecté de la pastilleuse.

III.5. Dispositif du frittage flash

Dans une enceinte en verre, nous avons installé un comprimé vert entre deux électrodes qui sont reliées à l'enroulement secondaire d'un transformateur abaisseur.

L'opération est effectuée sous vide primaire, afin d'éviter l'oxydation de l'échantillon lors de l'expérience.



La Figure. III.1 montre le dispositif et le principe du frittage flash.

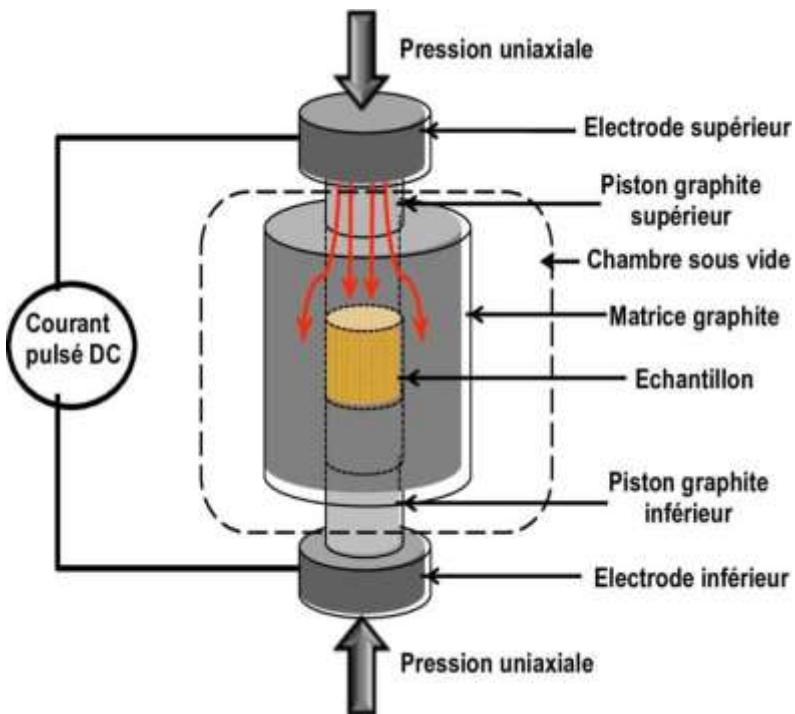


Figure. III.2 : Dispositif et principe du frittage flash.

Le courant électrique appliqué sur les électrodes passe à travers l'échantillon, qui produit une certaine chaleur entre les particules de poudre par effet Joule et la température augmente rapidement jusqu'à l'amorçage de la réaction. Le front de réaction SHS s'initie et se propage rapidement tout le long de l'échantillon en provoquant une expansion brusque de la pastille.

III.6. Four de traitement thermique

Après l'étape de compaction, les comprimés à vert sont soumis à des traitements thermiques de frittage dans un four de type EDWARDS permettant de réaliser des traitements sous vide secondaire de l'ordre de $4 \cdot 10^{-5}$ torr. La température peut atteindre 1300°C avec une vitesse de chauffage très réduite (10°C/min). Un système de pompage primaire et secondaire permet d'atteindre un niveau de vide secondaire et de le maintenir pendant toute la durée du traitement de frittage. Le schéma du four est représenté sur la Figure. III. 3.

Ce four est constitué d'un creuset en céramique dans lequel on place l'échantillon. Ce dernier est entouré d'une résistance chauffante et d'un thermocouple installé sur la paroi interne de l'enceinte du four. Des écrans thermiques sont placés au-dessus de l'enceinte pour prévenir la montée de la chaleur

vers le couvercle. L'ensemble du four est entouré d'un circuit d'eau qui assure le refroidissement pendant le traitement.

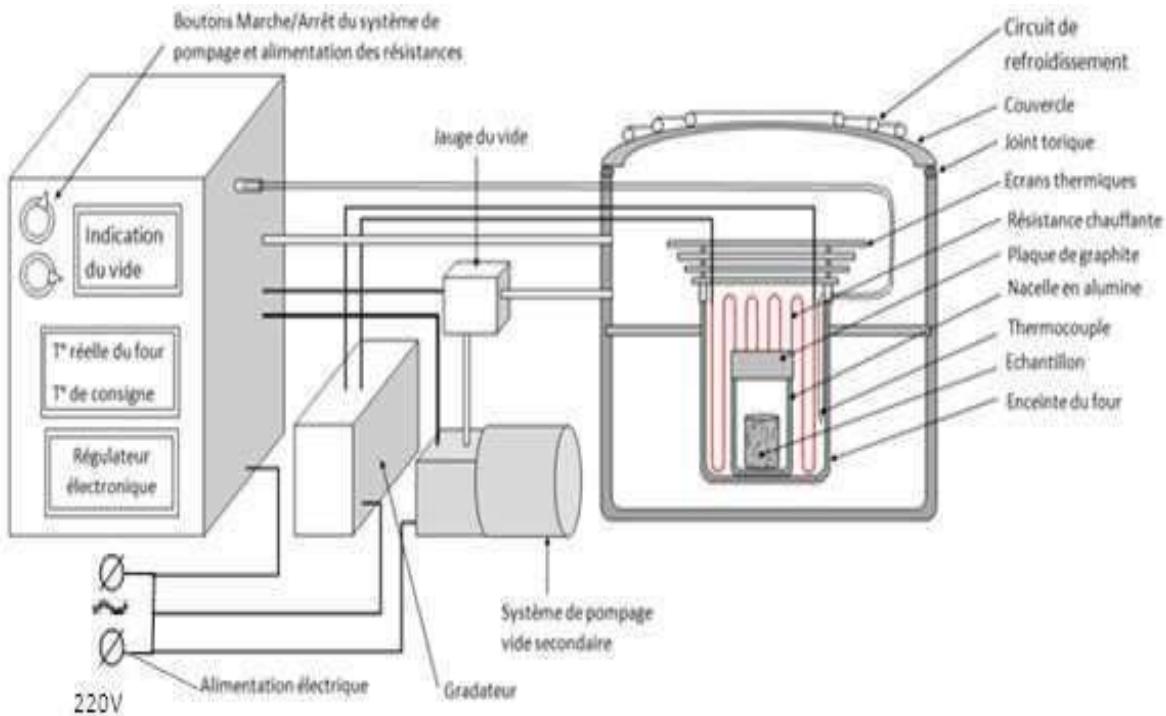


Figure. III.3. Schéma du four de traitement thermique.

La programmation du cycle thermique est assurée par un régulateur électronique. Le thermocouple placé à l'intérieur de l'enceinte capte la température et transmet l'information au régulateur qui agit sur le gradateur jouant le rôle d'interrupteur.

Après l'introduction de l'échantillon et vérification de l'étanchéité du circuit, on applique un vide secondaire qui sera indiqué par la jauge à vide. La programmation du cycle thermique est ensuite effectuée en injectant la vitesse de chauffe, la température à atteindre et le temps de maintien.

Les pastilles sont frittées à 700°C et 850°C pendant une heure sous atmosphère d'argon pour empêcher leurs oxydations. La vitesse de chauffage est de 15°C par minute. Après un temps de maintien d'une heure à 700°C après un autre échantillon à 850°C ces derniers sont refroidis au four avec une vitesse de refroidissement de 15°C par minute.

La figure ci-dessous (Figure III.4) montre le cycle thermique de nos composites (composite 1 : fritté à 700°C composite 2 : fritté à 850°C).

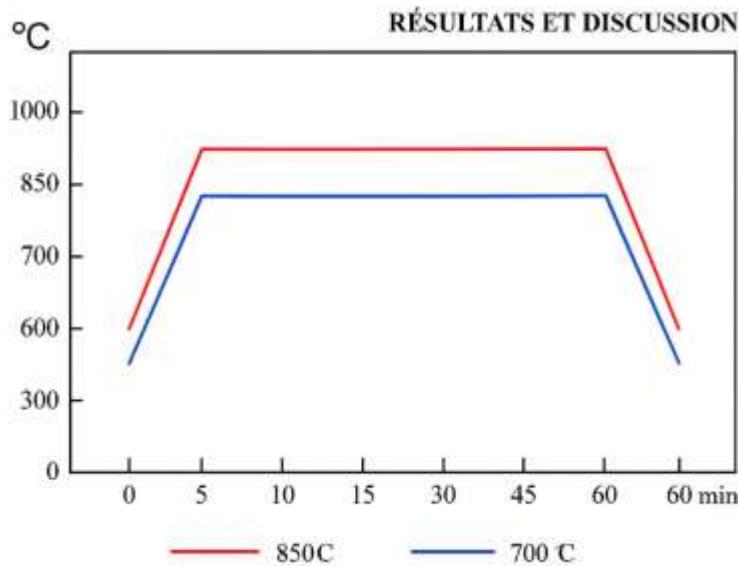


Figure. III.4. Cycle thermique du frittage des deux composites fritté à 700 et 850°C.

III.7. Techniques de caractérisation :

III.7.1. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une technique versatile permettant de caractériser des échantillons en couches minces, sous forme massive ou à l'état de poudres.

Dans notre étude, la diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases présentes dans les matériaux étudiés à l'état initiale (état de poudre), dans les produits formés après synthèse par SHS ainsi que dans les matériaux composites élaborés [19].

Le principe de cette méthode est basé sur l'interaction élastique d'une onde plane de rayons X (RX) avec la matière cristallisée. La technique consiste donc à envoyer un rayonnement X sur la surface de l'échantillon suivant une direction connue et à récolter les rayonnements diffractés.

Les pics de diffraction apparaissent lorsque la relation de Bragg, est satisfaite, c'est à dire lorsque le faisceau X incident et une famille de plan de l'échantillon forment un angle de Bragg. Le pic de Bragg est représenté par un point sur la figure. II.8 dans l'espace réciproque dont les coordonnées se notent \mathbf{q}_x , \mathbf{q}_y et \mathbf{q}_z ou alors \mathbf{H} , \mathbf{K} , \mathbf{L} en coordonnées réduites.

La loi de Bragg (équation. III.1) :

$$n \lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad Eq.III.1$$

Où :

λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé,

$d_{(hkl)}$: la distance interréticulaire entre les plans de la famille (hkl)

n : l'ordre de diffraction.

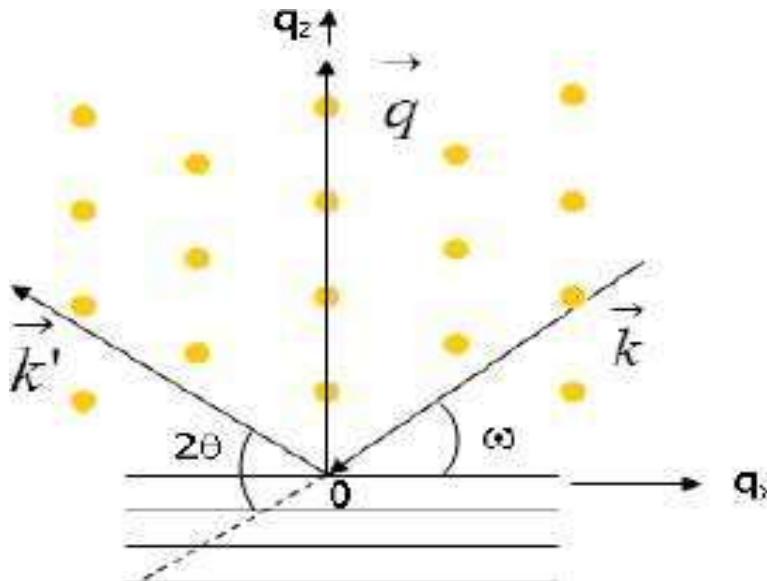


Figure. III.5 : Représentation de l'espace réciproque d'un cristal cubique orienté avec vecteur d'onde incidente et vecteur d'onde diffusée.

Les analyses, de nos échantillons, par DRX ont été effectuées en utilisant le diffractomètre Bruker D8 à goniomètre θ - 2θ (**Figure. III.5**) équipé d'un tube à anticathode de cuivre ($\lambda = 1,540059 \text{ \AA}$) et d'un détecteur, soit ponctuel (scintillateur) ou linéaire rapide (de type LynxEye).

Chaque fois qu'un nœud hkl du réseau réciproque touche la sphère de rayon $1/\lambda$ centrée sur le cristal, la loi de Bragg se trouve vérifiée et par conséquent une réflexion a lieu. La direction du faisceau diffracté est celle du rayon de la sphère d'Ewald passant par le point N^* qui vient toucher la sphère comme le montre la **figure III.6** Pour observer une réflexion hkl , il suffira d'amener le nœud hkl sur

la sphère d’Ewald, et pour cela il faudra tourner l’échantillon et par conséquent le réseau réciproque qui lui est associé.



Figure. III.6. diffractomètre de type Bruker D8 à goniomètre $\theta - 2\theta$

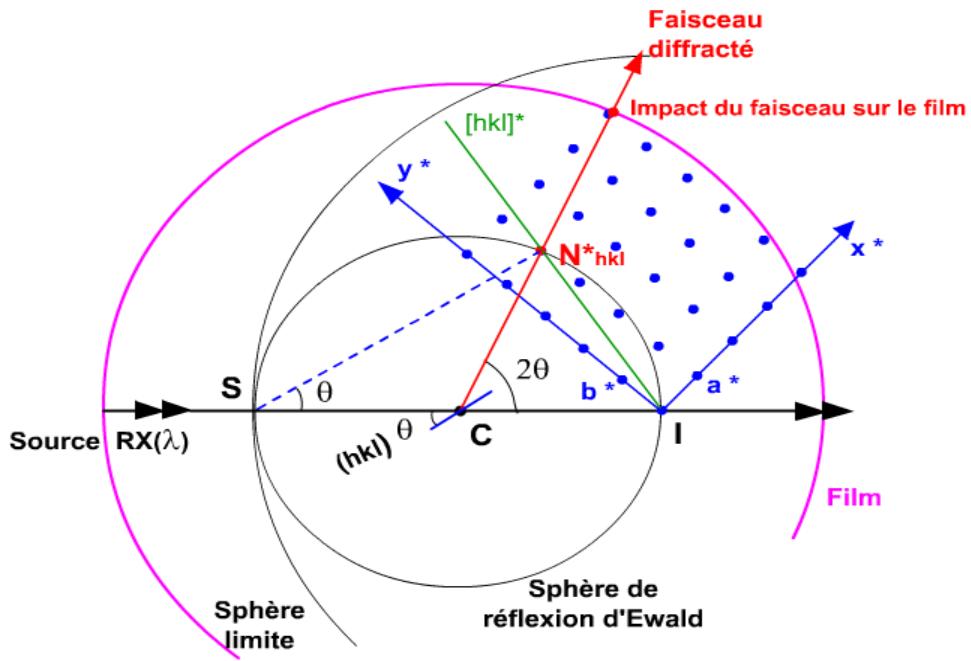


Figure. III.7. Condition de diffraction (sphère d’Ewald)

L’exploitation des diffractogrammes est effectuée à l’aide du logiciel EVA. Le bruit de fond et la raie K α 2 du cuivre ont été atténués pour tous les diffractogrammes.

III.7.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil de technologie utilisé dans le cadre d’analyse de surface de pratiquement tous les matériaux solides, il permet d’obtenir des images en haute résolution de la surface d’un échantillon, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus) en utilisant le principe des interactions électrons -matière.

La figure ci-dessous montre le schéma des principaux constituants d’un microscope électronique à balayage. Il est constitué d'un canon d'électron source, d'une colonne électronique composée de plusieurs lentilles électromagnétiques, d'un dispositif de balayage et de différents détecteurs associés aux diverses émissions électroniques et électromagnétiques issues des interactions entre les électrons et les atomes de la cible.

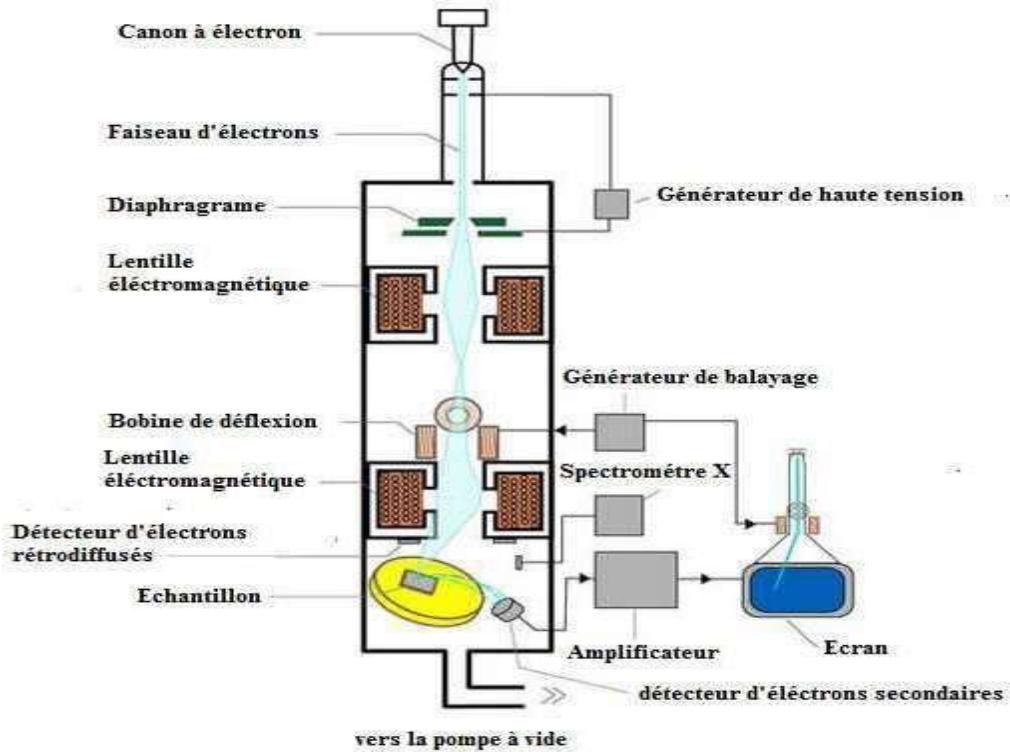


Figure III.8: Principaux constituants d'un microscope électronique à balayage (MEB)

Le principe d'un MEB est le suivant : une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser. Le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde, celui-ci peut servir à former une image provienne d'un mélange en proportion variable d'électrons, proportion dépendante de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire, du matériau observé.

Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a essentiellement :

- Emission d'électrons secondaires de faible énergie (environ 50 eV), provenant des couches externes des atomes de l'échantillon. Ces électrons permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon
- Emission d'électrons rétrodiffusées avec une énergie relativement élevée (environ 30 KeV) plus ou moins de perte d'énergie, ces électrons permettent d'avoir le contraste de phase. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillantes que d'autres. Cette méthode pourra permettre de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative.

- Emission de rayons X et des électrons Auger : Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire à haute énergie, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire de deux façons différentes : en émettant un photon X (transition radiative), ou en émettant un électron Auger (effet Auger).

Les rayons X permettent d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.

Les électrons Auger permettent d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique.

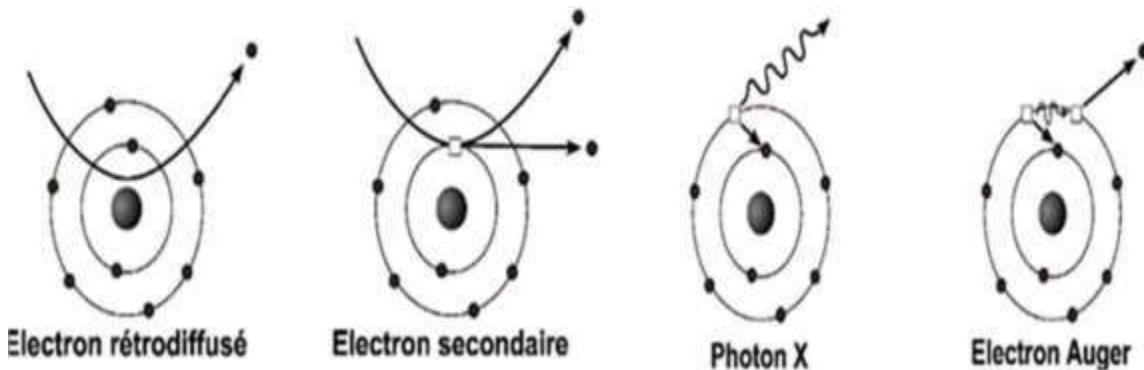


Figure III.9 : Différentes interactions électron-matière.

III.7.2.3. Microdureté

La dureté est la résistance qu'un corps oppose à la pénétration par un autre corps plus dur. Les métallurgistes utilisent plusieurs méthodes d'essai de dureté d'un matériau qui font l'objet de normes précises. On peut citer, entre autres, la dureté Mohs, Brinell, Vickers, Rockwell et Knoop.

Dans notre travail nous avons utilisé un microduromètre Vickers de type ZVP (**Figure. III.10**) avec un pénétrateur en forme de pyramide en diamant à base carrée dont l'angle à une valeur de 136°, sous une charge de 0,2 kgf.

Le microscope optique intégré permet de cibler la phase à essayer et mesurer les diagonales de l'empreinte laissée par le pénétrateur pyramidal, après la suppression de la charge. La valeur de la microdureté est calculée en fonction de la diagonale moyenne de l'empreinte selon la relation (équation. III.5).

$$HV = 1,854 \cdot \frac{F}{d^2} \quad \text{Eq.III.1}$$

HV : Dureté Vickers [kgf mm^{-2}]

F : Force appliquée [Kgf]

d : Moyenne des diagonales de l'empreinte [mm]



Figure. III.10. Microduromètre Vickers de type ZVP.

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction :

Le but de ce travail est de synthétiser par le procédé SHS la phase Ti_3AlC_2 à partir des poudres élémentaires de titane et d'aluminium ainsi qu'une quantité de carbure de titane. La phase ainsi produite va ensuite être utilisé pour renforcer une matrice constituée de Cobalt et d'aluminium pour obtenir un composite à matrice métallique renforcée par ces particules.

Ces composites vont être caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X puis on passe à la caractérisation mécanique par microdureté.

IV.2. Synthèse de la phase Max Ti_3AlC_2 par frittage :

Les étapes de synthèse de la phase Max sont les suivantes :

- 1- Réalisation de mélanges $Ti + 1,1 Al + 2 TiC$ qui ont été fritté à $1500^{\circ}C$ pendant 2 heures. Les pastilles ainsi élaborés sont homogénéisé dans un Tubulaire pendant 30 min.
- 2- compactage du mélange pour fabrication de deux pastilles
- 3- Placer l'échantillon dans le four de frittage.
- 4- Suivre le cycle thermique
- 5- Concasser le comprimé fritté dans un premier temps manuellement
- 6- Broyage de la poudre synthétisé
- 7- Tamisage de la poudre synthétisé

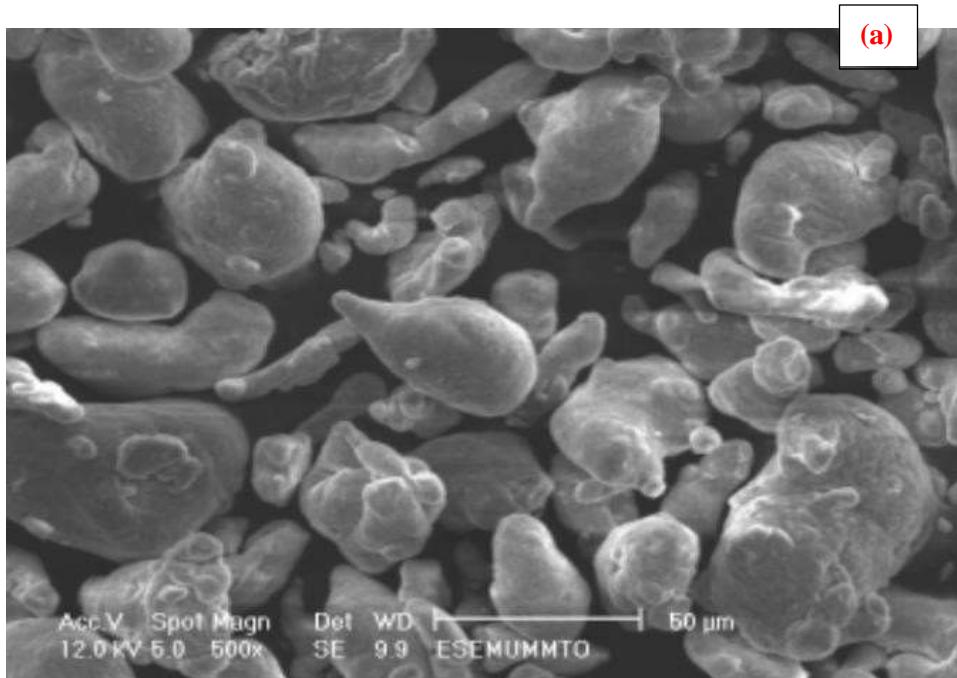
IV.3. Le protocole d'élaboration des composites Ti_3AlC_2 -Co-Al :

Afin d'élaborer les composites que nous allons étudiés, nous avons suivi le protocole ci-contre :

- (a)- Réalisation des mélanges de poudre de 4,5 de phase Max Ti_3AlC_2 et 7,86 d'un mélange de poudre de CoAl (proportion molaire).
- (b)- Mélanger dans un turbulat pour homogénéisation pendant une heure de temps.
- (c)- Compactage avec une presse hydraulique, afin de fabriquer les pastilles.
- (d)- Réalisation des traitements thermiques de frittage sous argon dynamique à différentes température.
- (e)- Caractérisation des composites élaborés.

IV.4. Interprétation des résultats :**IV.4.1. Caractérisation des poudres de départ :**

Pour pouvoir observer nos poudres utilisées dans ce travail, nous les avons soumis à une analyse au microscope électronique à balayage. La figure IV.1 montre les micrographies de nos poudres à l'état initiale.



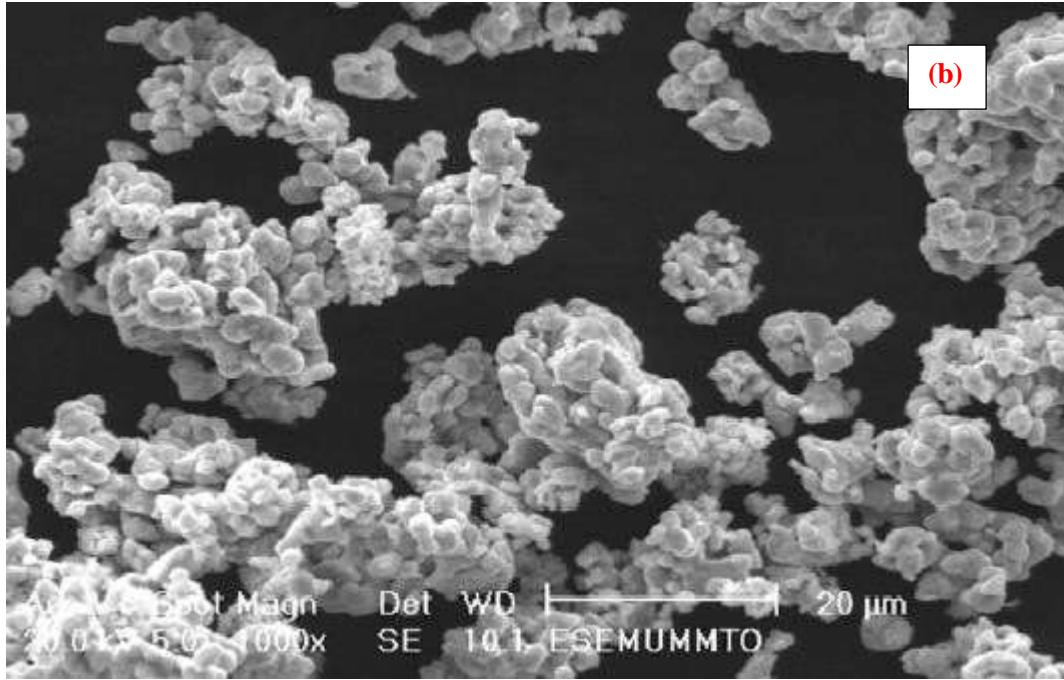
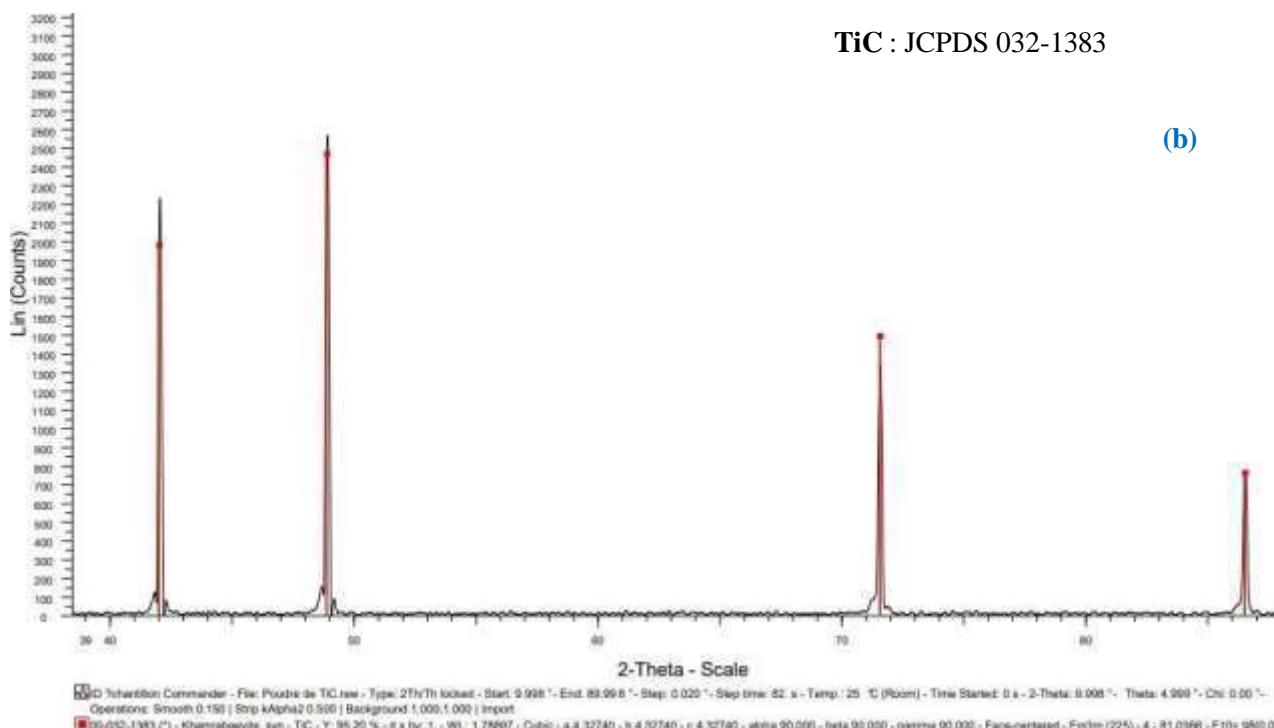
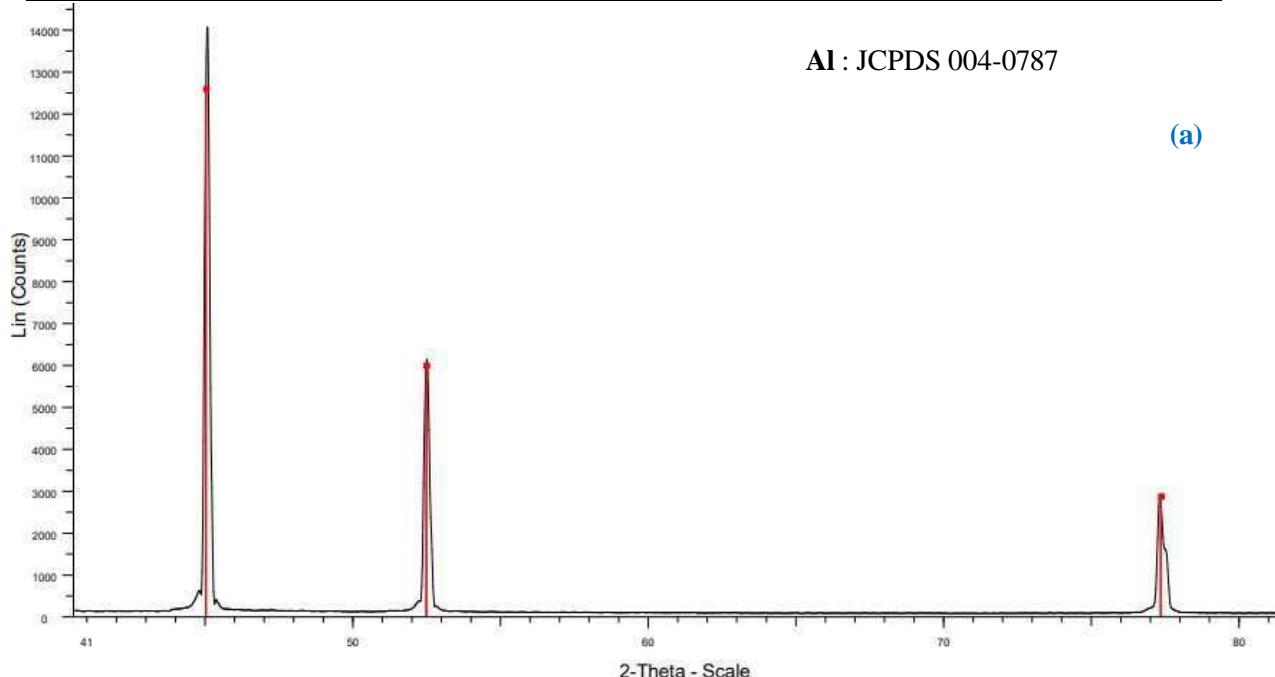


Figure IV .1 : Microographies MEB des poudres élémentaires : (a) poudre Al, (b) poudre de cobalt.

Les micrographies obtenues par observation au microscope électronique à balayage (Figure IV.1), montrent que les particules des poudres ont une forme irrégulière. Cependant la poudre d'aluminium présente une morphologie quasi-sphérique et la poudre de cobalt a un aspect spongieux et poreux.

Les diffractogrammes de la figure IV.2 (a), (b) et (c), nous montre la pureté de la poudre des carbures de titane, poudre d'aluminium et la poudre de cobalt utilisé dans notre travail.



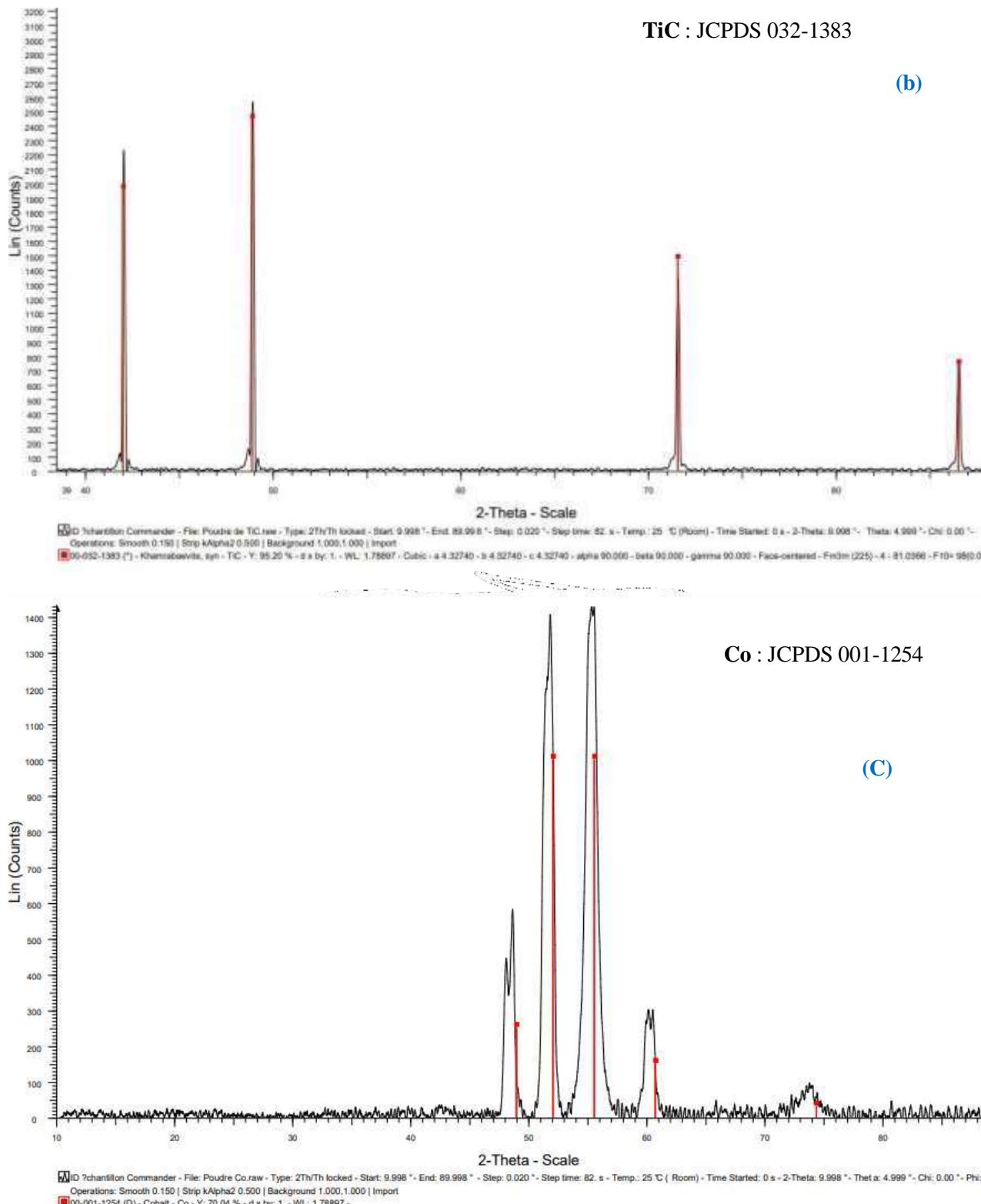


Figure IV.2 : Diffractogrammes des poudres élémentaires (a) Al, (b) TiC et (c) Co.

IV.5. Elaboration du Ti₃AlC₂ par frittage

La poudre obtenue après broyage du comprimé élaboré par frittage sous atmosphère d'argon est analysée par microscopie électronique à balayage ainsi que par diffraction des rayons X.

La figure IV.3 représente le diffractogrammes de cette poudre.

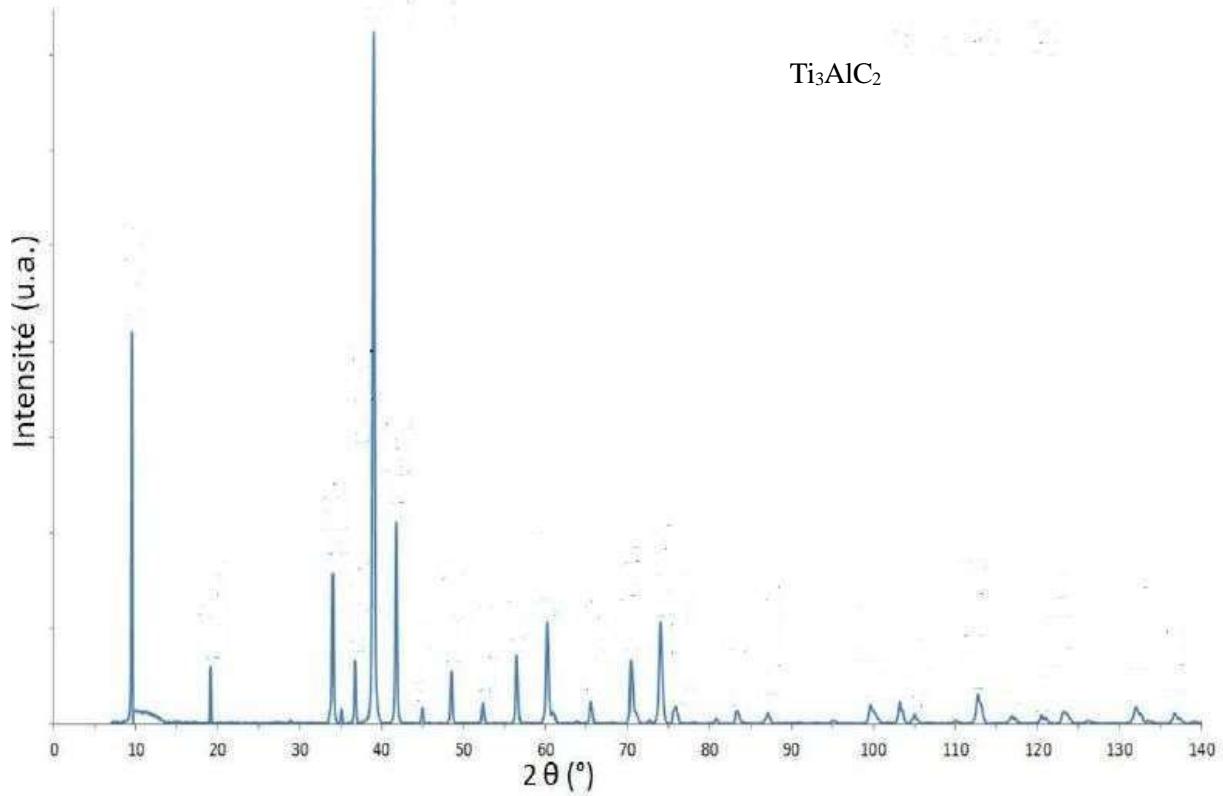


Figure IV.3. Diffractogramme de la poudre Ti_3AlC_2 synthétisée

Le diffractogramme de la phase MAX Ti_3AlC_2 nous révèle des pics caractéristiques de sa structure cristalline hexagonale. Ces derniers sont identifiés par diffraction des rayons X. Ces résultat permettent de confirmer la présence de la phase Ti_3AlC_2 et d'identifier son réseau cristallin. L'absence des autres pics significatifs indique la présence d'une phase pure ou majoritaire.

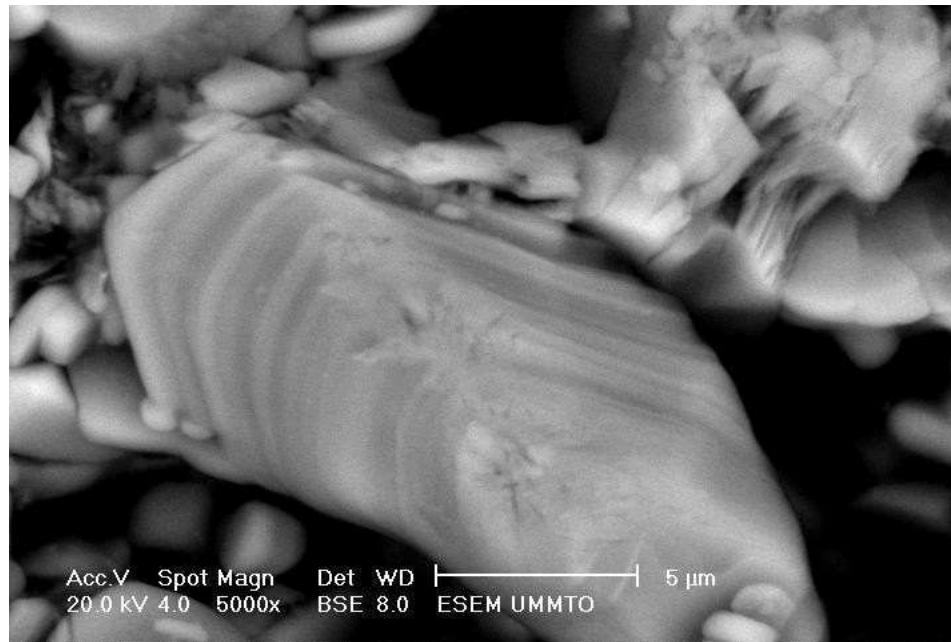


Figure IV.4. Micrographie MEB de la phase Max Ti_3AlC_2

La poudre utilisée comme renfort dans le matériau composite c'est la poudre synthétisée par SPS. La micrographie MEB de la phase est donnée par la figure IV.4. Cette figure montre très bien l'aspect feuilleté de la phase Ti_3AlC_2 ainsi élaborée.

IV.6. Caractérisation par microscopie électronique à balayage du compo- site Ti_3AlC_2 -Co-Al:

Pour l'élaboration des composites à matrice métallique à renforts particulaires (CMMp), nous avons opté pour une matrice de CoAl à renforcer par des particules de phase Max Ti_3AlC_2 de tailles très réduites, obtenues par broyage de cette phase déjà synthétisé par frittage.

Pour cela nous avons préparés deux composites de même composition qui ont été fritté par la suite à deux différentes températures à savoir la température de 700 et 850°C.

IV.6.1. Composite Ti_3AlC_2 -Co-Al fritté à 700°C :

La figure IV.5 montre la micrographie MEB du composite Ti_3AlC_2 -CoAl fritté à 700°C. Nous regardons plusieurs contrastes sur cette micrographie les phases qui apparaissent en gris claire sont probablement les phases riches en Co et Al. D'autre part les phases en gris plus foncé ça doit être la phase MAX Ti_3AlC_2 .

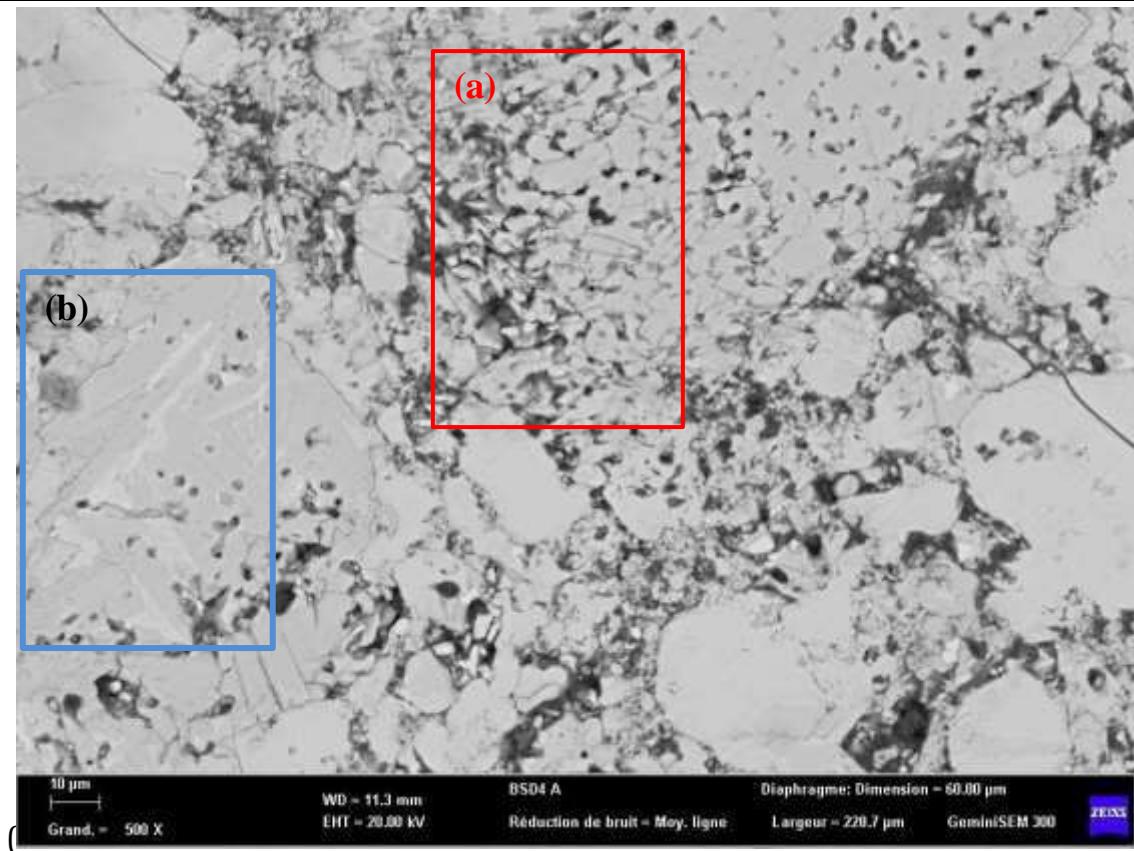
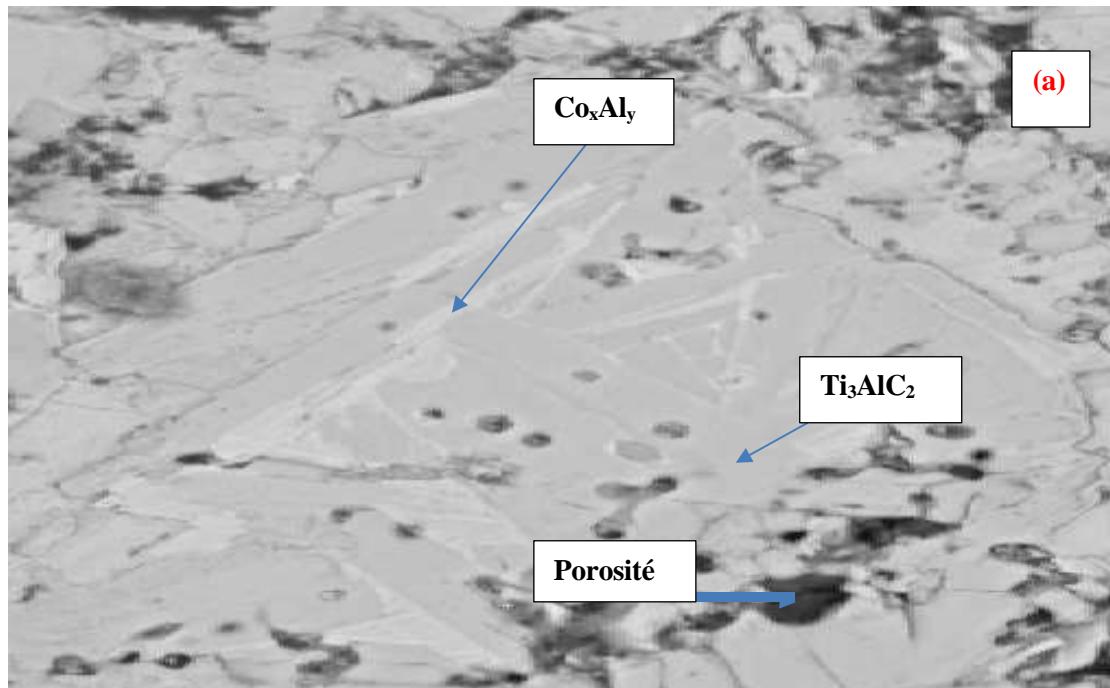


Figure IV.5. Micrographie MEB du composite Ti_3AlC_2 -Co-Al fritté à 700°C.



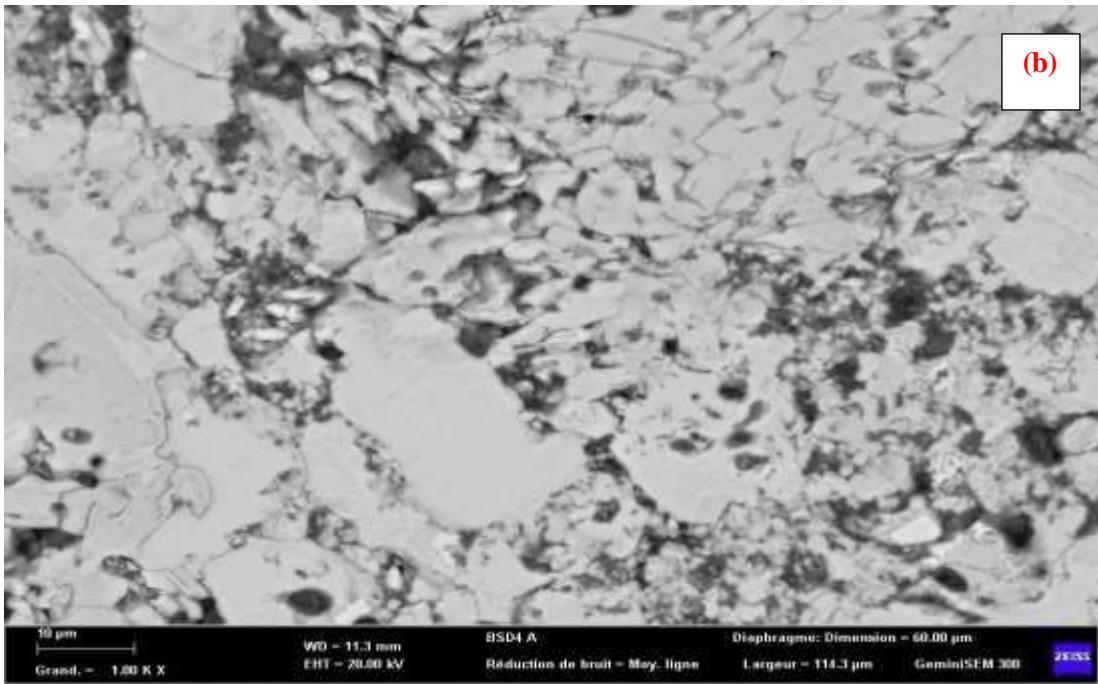


Figure IV.6. Deux Parties agrandi (zoomée) de la micrographie MEB du composite $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{-CoAl}$ fritté à 700°C.

La figure ci-dessus (figure IV.6.a), montre une partie zoomée du composite fritté à 700°C. Cette dernière, nous montre qu'il y a une interdiffusion des éléments après frittage à 700°C. cette interdiffusion est justifié par la présence d'une phase claire dans les particules sombre qui peuvent être probablement des intermétallique Co_xAl_y et les gosse particules poreuse c'est la phase Max qui renforce le matériau composite. La chose qui attire vraiment l'intention dans cette micrographie c'est l'importante porosité qui est présente ce qui induit à une faible densification de ce dernier. Ce résultat nous a poussé à augmenter davantage la température de frittage à 850°C.

IV.6.2. Composite $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{-CoAl}$ fritté à 850°C :

Les micrographie MEB du deuxième composite $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{-CoAl}$ fritté à 850°C est illustré sur la figure IV.7 ci-dessous. On remarque qu'il y a une homogénéité de la microstructure de ce composite par rapport à celui fritté à 700°C. Une interdiffusion des éléments est également constaté, cela est dû à la présence des phases claire qu'on peut attribuer à la phase max Ti_3AlC_2 dans les phases plus sombre.

Le taux de porosité est plus au moins réduit dans le cas du composite fritté à 850°C, ce qui traduit une densité plus importante de ce composite.

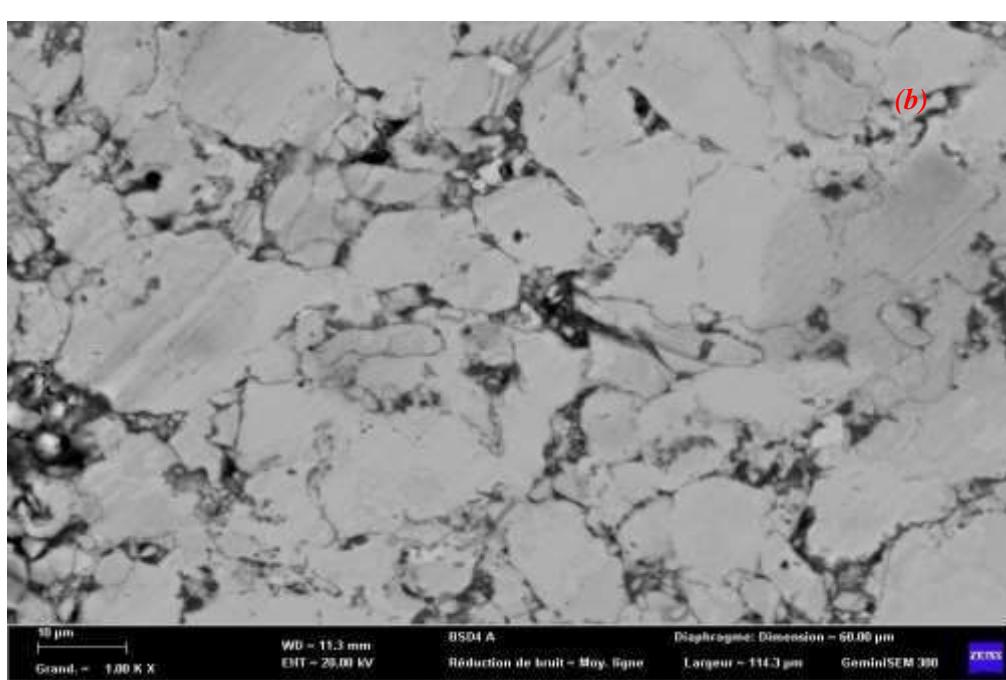
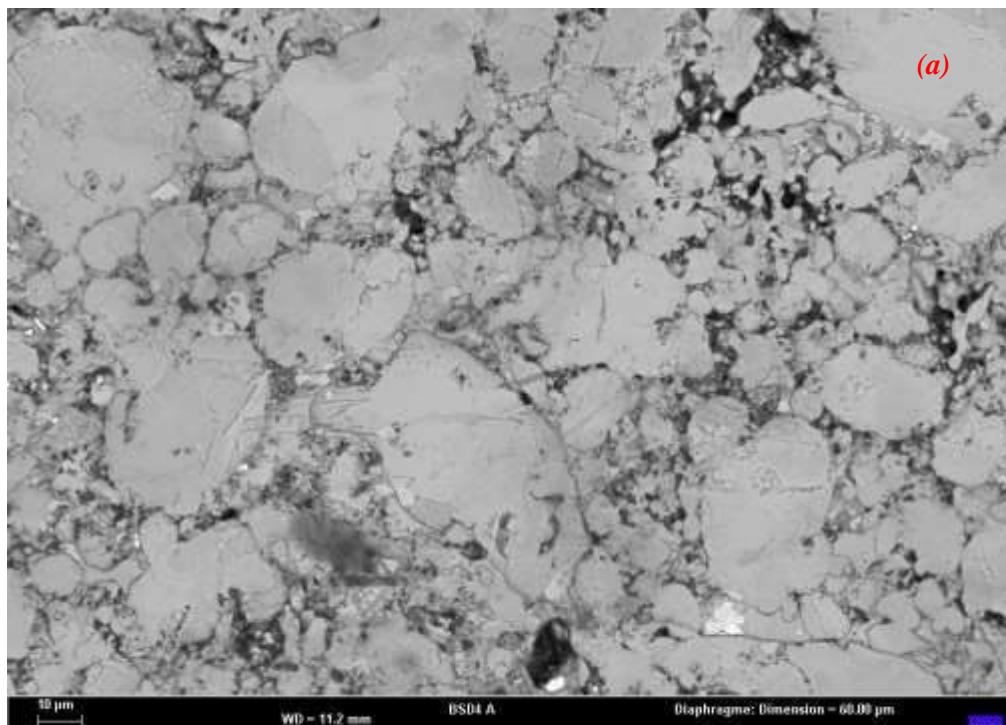


Figure IV-7. Deux Parties agrandi (zoomée) de la micrographie MEB du composite Ti₃AlC₂-CoAl fritté à 850°C..

IV.7. Caractérisation mécanique des composites :

Les produits frittés à de différentes températures, ont été analysés par microdureté. La figure ci-contre (Figure IV.8) nous explique l'évolution de la dureté dans les deux cas de composite selon un segment (AB) en plusieurs points, en ciblant ainsi les phases claires et les phases sombres.

Tableau IV.1. Résultats de microdureté du Composite fritté à 700°C :

Image	Points	Dureté HV_{0.5}
A	1	158
A	2	168
A	3	162
B	1	189
B	2	185
C	1	180
C	2	176
C	3	175
C	4	173

Tableau IV.2. Résultats de microdureté du Composite fritté à 850 °C :

Image	Points	Dureté HV_{0.5}
A	1	198
A	2	200
A	3	218
B	1	224
B	2	202
C	1	197
C	2	199
C	3	219
C	4	228

La figure ci-contre (figure IV.8) montre l'évolution de la microdureté selon les différents points ciblés dans les deux cas de composites.

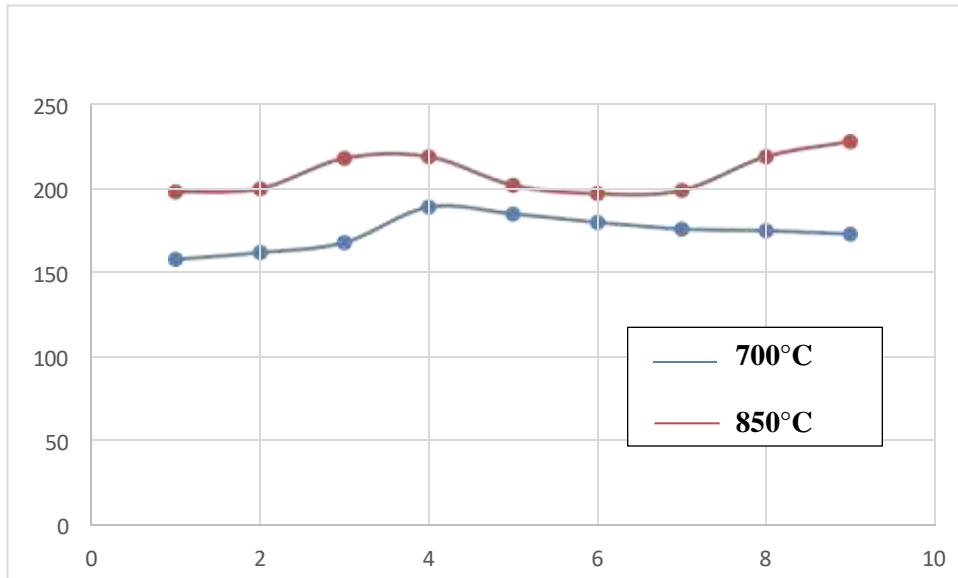


Figure IV.8. Evolution de la microdureté des composites $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{-Co-Al}$ fritté à 700 et 850°C.

On remarque une microdureté notable quand la température de frittage augmente. Selon les courbes ci-contre nous distinguons la différence de microdureté selon les points ciblés ce qui nous montre une grande dureté de la phase claire par rapport à la plus sombre.

Ces résultats confirment les résultats obtenus par microscopie électronique à balayage.

Conclusion générale

Conclusion générale :

La synthèse des matériaux composites à matrice métallique et à renfort particulaire (CMMp) éprouvée par leurs caractères très dures, devient très importante et suscite actuellement un grand intérêt industriel grâce à leurs excellentes propriétés physiques, mécaniques et chimiques.

Ils représentent, en effet, un enjeu majeur pour les applications aéronautiques.

Le but de notre travail est porté sur l'élaboration et la caractérisation microstructurale des composites à matrice métallique (CMMp) à matrice Co-Al et le renforcé par des particules de phase MAX de type Ti_3AlC_2 .

En effet, Ces phases MAX sont des carbures d'une structure lamellaire à base hexagonale. Ce sont des matériaux avec une combinaison étonnante de propriétés céramiques et métalliques.

Dans ce travail, on a pu élaborer nos composites à matrice constitué d'un mélange de poudre de cobalt et d'aluminium et le renfort c'est des particules de phases MAX de type Ti_3AlC_2 par la méthode du frittage à 700°C et 850°C sous argon.

Ces composites ont été synthétisé à partir des mélanges de poudres initialement préparés, mélangés et broyés pendant 30min.

Après frittage, les échantillons obtenus sont polis et caractérisés par la microscopie électronique à balayage.

Les résultats d'analyse au MEB en mode électron rétrodiffusés montre l'existence de deux contrastes différents, un contraste clair et brillant qui caractérise la phase du CoAl qui se trouve répartie d'une manière homogène, par contre le plus sombre est attribué aux phases MAX. Une porosité accrue et profonde est ainsi observée dans le mélange étudié.

Le produit fritté à 700°C révèle la présence la phase Max Ti_3AlC_2 et des zones sombres qui sont très riche en Co et Al. Une importante porosité marque ce composite fritté à 700°C.

De plus en plus la température de frittage augmente, le taux de porosité diminue et le composite devient de plus en plus dense à 850°C.

Ce résultat a été confirmé par les résultats de la microdureté sur les trois composite, qui nous donne une meilleure microdureté du composite fritté à 800°C avec une valeur moyenne de 210,71 HV_{0,5}.

Comme perspectives, pour mieux approfondir les résultats de ce travail, une diffraction des rayons X (DRX) et une microanalyse MEB (EDS-X) de ces composites sont recommandées.

Références Bibliographiques :

1. Bouvard D., Cizeron G. (1994). *La métallurgie des poudres*.
2. Eudier M., *Techniques de l'Ingénieur*, M864/M866.
3. K.H. Roll, *Modern Developments in PM*, 1965.
4. S.J.L. Kang, *Sintering*, 2005.
5. Bernache-Assollant D., *Frittage*, Techniques de l'Ingénieur.
6. Manier C., *Spark Plasma Sintering*.
7. S. Azem et al., Université de Tizi-Ouzou.
8. Nowotny H., 1960. *Revue sur phases MAX*.
9. Barsoum M.W., El-Raghy T., *American Scientist*, 2001.
10. R.W. Cahn, *Nature*, 1978.
11. Alexandra Souchet, *Comportement tribologique des phases MAX*, 2004.
12. Articles ab initio (DRX, structure électronique).
13. Barsoum M.W., *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000.
14. ASM Handbook, Superalloys.
15. Revues sur l'oxydation du chrome et nickel.
16. Charles Manier, *Spark Plasma Sintering : couplage modélisation et instrumentation*.
17. Zhang D. et al., *Effect of TiC content on microstructure and wear*, Vacuum, 2022.
18. Cullity B.D., Stock S.R., *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd Ed.
19. Goldstein J. et al., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer.
20. Tabor D., *The Hardness of Metals*, Oxford Univ. Press.

