



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



UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1 FACULTE DE
TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE MECANIQUE

Projet de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de
Master en Génie Des Matériaux

Thème

**Synthèse (in situ) des composites Ti_3SiC_2 / TiB_2 étude microstructurale
et mécanique**

Propose et encadre par :

DR. Haddad Adel

réalisé par :

Oualid Mohamed

Ouadah Abdeljalil

Année universitaire 2024/2025

Remerciements

Avant tout, je remercie Allah pour m'avoir accordé la force, la patience et la guidance tout au long de ce parcours.

Je suis profondément reconnaissant(e) envers mes parents pour leur amour inconditionnel, leur soutien constant et leurs encouragements dans tous les aspects de ma vie. Leur confiance en moi a été ma plus grande motivation.

J'exprime également ma sincère gratitude à **mon docteur encadrant Monsieur HADDAD Adel**, dont le dévouement, les conseils et les remarques précieuses ont été essentiels à la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Monsieur le Professeur HADJI Mohamed**, mon co-encadrent de mémoire, pour son encadrement, ses conseils éclairés, ainsi que sa disponibilité tout au long de ce travail.

Mes remerciements les plus sincères vont également à **Docteur HADJI Youcef** pour son accompagnement scientifique et son soutien constant durant toutes les étapes de cette étude.

Je remercie chaleureusement les membres du jury :

- **Docteur CHIKER Nabil,**
- **Docteure RAMDON Sara,**
- **Docteur NEMRI Yacine,**
- **Docteur BENAMOR Abdesabor,**

pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'évaluer ce travail, ainsi que pour leurs remarques constructives et enrichissantes.

Merci à vous tous du fond du cœur.

DEDICACE

À mes chers parents,

À mes trois sœurs chéries,

Pour votre amour, votre soutien et votre présence inestimable dans ma vie.

Merci d'avoir toujours cru en moi.

Ce travail vous est dédié avec tout mon cœur.

Pour vos sacrifices, votre amour inconditionnel et vos prières silencieuses... Ce travail est
avant tout le fruit de votre soutien sans faille.

À toute ma famille **Oualid**,

À mes chers amis **Ouleld Boukhitine Abderrahim, Seradj Sofian et Amine Serah**,

Merci pour votre amitié sincère, votre aide précieuse et les moments partagés qui m'ont
toujours motivé à aller de l'avant.

Mohamed....

DEDICACE

Je dédie ce travail à mes chers parents, pour leur amour, leurs sacrifices et leur soutien inestimable tout au long de mon parcours.

À ma famille **Ouadah**, source de force et d'équilibre.

À mon frère **Aymen Abdelrahim** et à ma sœur, pour leur affection, leur encouragement et leur présence constante.

À mes chers amis **Tarek Chettah**, **Abad Abdelhak**, **Bounab Ishak**, pour leur fidélité, leur soutien et les moments partagés.

Et à toute la promotion **Génie des Matériaux**, avec qui j'ai vécu une belle aventure humaine et académique.

Merci à vous tous. Ce travail est aussi le fruit de votre soutien.

Abdeldjalil...

ملخص:

من خلال معالجته حرارياً عند B_4C المدعم بجزيئات Ti_3SiC_2 هدفت هذه الدراسة إلى تحسين الخصائص الميكانيكية والتركيبية لمركب نتيجة التفاعل بين المادتين الأساسيتين تحت TiB_2 تكون طور جديد من (XRD) $1000^\circ C$ لمدة ساعتين. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية تأثير الحرارة. كما كشفت الصور المجهرية الضوئية عن تحسن ملحوظ في تجانس المادة وتوزيع الحبيبات بعد المعالجة

أثبتت الاختبارات العملية تحسناً كبيراً في أداء المركب، حيث زادت صلابته بنسبة واضحة، وانخفض معامل احتكاكه بشكل ملموس، كما تحسنت مقاومته للتآكل. هذه النتائج تؤكد فعالية المعالجة الحرارية في تعزيز خصائص المركب، مما يجعله مرشحاً واعداً للاستخدام في التطبيقات الصناعية التي تتطلب مواد متينة ذات أداء عالٍ تحت الظروف القاسية. تفتح هذه الدراسة الباب أمام أبحاث مستقبلية لتحسين إضافي عبر تعديل ظروف المعالجة أو نسب المكونات

RESUME :

Cette étude a examiné l'effet d'un traitement thermique à $1000^\circ C$ pendant 2 heures sur les propriétés mécaniques et structurales du composite Ti_3SiC_2 renforcé par B_4C . Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont révélé la formation d'une nouvelle phase de TiB_2 résultant de la réaction à haute température. Les observations en microscopie optique ont montré une microstructure plus homogène avec une meilleure distribution des particules après traitement.

Les tests mécaniques ont démontré une amélioration significative des propriétés : augmentation de la dureté, réduction du coefficient de frottement et meilleure résistance à l'usure. Ces résultats confirment l'efficacité du traitement thermique pour optimiser les performances du composite, le rendant prometteur pour des applications industrielles exigeantes. Des recherches futures pourraient explorer l'optimisation des paramètres de traitement ou des ratios de composition pour des améliorations supplémentaires.

Abstract:

This study investigated the effects of a 2-hour thermal treatment at $1000^\circ C$ on the mechanical and structural properties of B_4C -reinforced Ti_3SiC_2 composite. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed the formation of a new TiB_2 phase due to high-temperature reaction. optical microscopy observations revealed a more homogeneous microstructure with improved particle distribution post-treatment.

Mechanical testing demonstrated significant property enhancements: increased hardness, reduced friction coefficient, and improved wear resistance. These results validate the thermal treatment's effectiveness in optimizing the composite's performance, making it promising for demanding industrial applications. Future research could explore further optimization through adjusted treatment parameters or composition ratios.

Table des matières

Remerciements.....	
DEDICACE.....	
RESUME :.....	
Introduction :	1

La partie théorique

CHAPITRE I : LES PHASES MAX

I.1. Histoire de la phases max Ti_3SiC_2 :.....	3
I.2.Introduction :.....	3
I.3. Structure cristallographique :	4
I.4. Propriétés des phases MAX :.....	7
I.5. Elaboration des phases max :	14
Conclusion :.....	17

CHAPITRE II : Traitements thermochimiques

II.1 .Introduction :	19
II.2 Traitement thermochimique :.....	19
Conclusion :.....	26

CHAPITRE III : LA TRIBOLOGIE

III.1. Introduction :.....	28
III. 2. Application de la tribologie :.....	28
III.3. Mesure du frottement :	29
II.4.1.1 L'usure par adhésion :.....	31
Conclusion :.....	33

la partie pratique

CHAPITRE IV : EXPEREMENTATION

IV.1. Introduction :.....	35
IV.2. Récupération de la poudre Ti_3SiC_2 :	36
IV.3. La pesée des poudres :.....	39
IV.4. Homogénéisation des poudres :.....	40
IV5 Le frittage :.....	42
IV.6 Préparation métallographique :.....	43

IV.7. Technique et caractérisation :.....	45
CHAPITRE V : RESULTATS ET INTERPRETATION	
V.1. Introduction :.....	53
V.2. Observation microscope optique :.....	56
V.3. La micro dureté :.....	57
Conclusion:.....	64
Les références.....	65

Liste des figures

figure 1 Éléments ayant été incorporés dans les phases MAX (M en gris, A en orange et X en rouge), avec ou sans substitution, adapté de [4].....	4
figure 2 Structure des phases MAX (a) 211 (b) 312 et (c) 413[2].....	4
figure 3 Fractographie par MEB d'un échantillon riche en phase MAX (obtenu dans ces travaux.....	5
figure 4 Structures cristallines selon le plan (1120) des différents types de phases MAX	6
figure 5 Coefficients de dilatation thermiques de quelques phases MAX, céramiques et métaux.....	8
figure 6 Conductivité thermique de quelques phases MAX entre 200 et 1600 K [16].....	9
figure 7 Résistivité électrique, déterminée expérimentalement, de quelques phases MAX et de Ti entre 5 et 1000 K [2].....	9
figure 8 Représentation A. du gain de masse ($\Delta W/A$), B. de $(\Delta W/A)^2$ et C. de $(\Delta W/A)^3$ en fonction du temps [20]	11
figure 9 Schéma de la formation d'une couche d'oxyde à la surface d'un matériau de Ti_2AlC , selon Cui et al. [25]	13
figure 10 Compactage isostatique à chaud (CIC).	15
figure 11 Schéma représentatif du principe de Pressage à chaud.....	16
figure 12 Schéma d'une enceinte de frittage SPS [31].....	17
figure 13 les relations qui existent entre les trois aspects de la tribologie.....	28
figure 14 Tribomètre de type (pion/bille)-disque.....	29
figure 15 Schématisation de l'essai pion disque.....	30
figure 16 schéma des quatre modes d'usure abrasive [89].....	31
figure 17 Cisaillement des jonctions a l'interface et caractéristique de l'usure adhésive [90].	32
figure 18 illustration de l'usure par fatigue.....	32
figure 19 Les outils de récupération de la poudre	36
figure 20 La pièce au cours de la récupération.....	37
figure 21 La pièce au cours de la récupération.....	37
figure 22 La pièce après la récupération.....	38
figure 23 La poudre de Ti_3SiC_2 récupérer.....	38
figure 24 Balance de précision 10-4 g.....	39
figure 25 ethanol (C_2H_6O).....	40

figure 26 : l'agitateur.....	41
figure 27 Une presse hydraulique de type SPECAC	41
figure 28 Un four électrique de marque Naberthermfigure 29 Porte de pastilles en graphite	42
figure 30 Four haute pression (HP).....	43
figure 31 Polisseuse mécanique	44
figure 32 Etuve (MEMMERT).....	44
figure 33 La méthode de calcule posée d'Archimède	44
figure 34 La microscope optique.....	46
figure 35 micro dureté Vickers (HV) modèle NEMESIS 9100.....	47
figure 36 CMS tribomètre Switzerland	47
figure 37 Profilomètre 2D.....	48
figure 38 Phénomène de diffraction sur les atomes	49
figure 39 Schéma explicatif de la DRX présentant les différents angles.....	50
figure 40 Diffractomètre de type Bruker ADVANCE 8.....	51
figure 41 Moyen la porosité.....	54
figure 42 Diffraction des rayons x a) 5B4C b) 10B4C c)20B4C d) HP	56
figure 43 Micrographie optique des échantillons A)5% B4C B)10% B4C C) 20% B4C.	57
figure 44 Courbe de microdurté 500 g force.....	58
figure 45 Moyenne de microdurté.....	59
figure 46 variation de coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue sous une charge de a)10N b)5 (HP).....	59
figure 47 variation de coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue sous une charge de a)10N b)5N (HP)	60
figure 48 variation de coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue sous une charge de a)10N b) 5N (HP)	60
figure 49 variation de coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue sous une charge de 10N	61
figure 50 Micro graphies de microscope optique des traces d'usure de 5N de echantillon	61
figure 51 Micro graphies de microscope optique des traces d'usure de 10N de echantillon.....	62
figure 52 variation du taux d'usure en fonction des échantillons	63

Liste des tableaux

tableau 1Quelques types de traitement thermochimique selon l'élément diffusé.[32]	20
tableau 2 Composition chimique des mélanges de poudres commerciales[45].....	25
tableau 3 Masse requise de Ti2AlC et B4C de Si en fonction des pourcentages donnés pour chaque échantillon	39
tableau 4 Un tableau que présenter les masses (sèche et mouille et immergée)	45
tableau 5 Détermination de la porosité par la méthode de poussée d'Archimède :	54
tableau 6 les resultats de microdurté	58
tableau 7 Le taux d'usure (WR).....	63

Introduction générale

Introduction :

Les matériaux céramiques avancés, tels que les phases MAX (notamment le Ti_3SiC_2), allient des propriétés métalliques et céramiques, offrant une excellente résistance mécanique, une bonne conductivité thermique et électrique, ainsi qu'une stabilité à haute température. Cependant, leurs performances en conditions sévères (frottement, usure, températures élevées) peuvent être améliorées via des traitements thermochimiques ou la formation de composites. Dans cette étude, nous avons mélangé le Ti_3SiC_2 avec du B_4C , puis soumis le mélange à un traitement thermique à 1000°C pendant 2 heures afin d'en analyser les effets sur la microstructure et les propriétés tribologiques. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique et tests tribologiques, permettant d'évaluer la formation de nouvelles phases (comme le TiB_2) et leur influence sur le comportement mécanique. Cette approche vise à optimiser les performances du Ti_3SiC_2 pour des applications industrielles exigeantes, telles que les revêtements résistants à l'usure ou les composants haute température.

La partie théorique

CHAPITRE I : LES PHASES

MAX

I.1. Histoire de la phases max Ti_3SiC_2 :

La famille des phases dites MAX a été découverte dès 1970 par Jeitschko et Nowotny qui ont synthétisé et déterminé la structure cristallographique de plusieurs phases de type M_2AC , nommées phases de Hägg. Ces matériaux nanolamellaires constituent une famille de carbures et nitrures ternaires. L'intérêt porté à ces phases est cependant resté assez limité pendant de nombreuses années. En effet, d'une part peu d'informations fiables étaient disponibles. Par exemple, Ti_3SiC_2 était annoncé comme n'étant pas stable à très haute température. Le regain d'intérêt pour ces matériaux n'est survenu qu'en 1996 lorsque Barsoum et El-Raghy ont synthétisé et caractérisé Ti_3SiC_2 .¹ Des études ultérieures ont montré que ces composés ne se décomposent qu'à haute température et possèdent des propriétés exceptionnelles. De nombreuses recherches ont suivi ces premiers travaux, aboutissant à la synthèse de plusieurs composés de formule générale $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, où M est un élément métallique du groupe M, A un élément du groupe A, et X correspond à C ou N. La caractérisation et la compréhension des propriétés chimiques, physiques et mécaniques de ces matériaux répondent à des objectifs de connaissance fondamentale mais aussi d'applications industrielles. Plusieurs articles de revues ont été publiés sur les composés les plus étudiés comme Ti_3SiC_2 , Cr_2AlC , Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 , ou encore plus spécialement sur leurs propriétés élastiques et mécaniques [1]

I.2.Introduction :

La présente étude s'inscrit dans un contexte plus large visant à caractériser le plus complètement possible les propriétés des Phase MAX afin de dégager les applications potentielles de ces matériaux.

Les phases MAX sont des matériaux céramiques nanolamellaires redécouverts au années 1990 et abondamment étudié depuis par un certain nombre de laboratoires de recherche dans le monde.

Ce chapitre propose une description de la structure et des principales propriétés de ces phases en les situant au sein de la famille des céramiques. Et aussi des différentes techniques d'élaboration de ces derniers et les applications

. La Figure I.1 4 présente les différents éléments du tableau périodique retrouvés en tant qu'éléments M, A et X. Les éléments A les plus fréquemment rencontrés dans ces structures sont l'aluminium et le gallium, formant respectivement 18 et 13 structures connues, carbures et nitrures confondus. Le nombre de phases MAX possibles augmente drastiquement avec la

possibilité de substituer partiellement les éléments M, A et X par d'autres éléments.

$M_{n+1}AX_n$

Periodic Table of the Elements

figure 1 Éléments ayant été incorporés dans les phases MAX (M en gris, A en orange et X en rouge), avec ou sans substitution, adapté de [4]

I.3. Structure cristallographique :

Les phases MAX possèdent une structure hexagonale et cristallisent dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ (194). Le paramètre de maille a est généralement de l'ordre de 3 Å et le paramètre de maille c d'environ 13 Å pour une phase 211, 18 Å pour une 312 et 24 Å pour une 413. Le ratio c/a est compris entre 4 et 8 [1].

Deux unités structurales sont présentes par maille. La structure (Figure 1) est constituée d'un enchainement de $n+1$ couches d'éléments M, dont les sites octaédriques sont remplis par les . atomes X, séparées entre elles par une couche pure d'éléments A

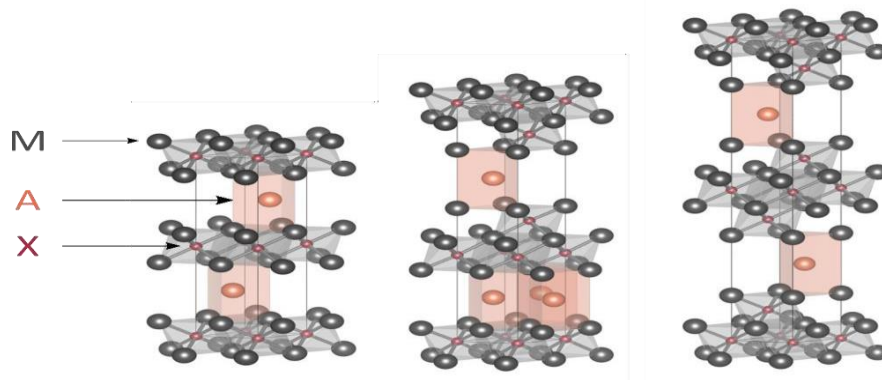


figure 2 Structure des phases MAX (a) 211 (b) 312 et (c) 413[2]

Les phases 211, 312 et 413 correspondent donc à un enchainement de, respectivement, 2, 3 ou 4 couches M-X et 1 couche de l'élément A intercalée. Les octaèdres M₆X sont liés entre eux par les arêtes tandis que les atomes A sont placés dans des sites trigonaux prismatiques, offrant plus d'espace, et permettant donc d'abriter des atomes plus volumineux.

Les liaisons M-X sont covalentes, mais les atomes A ne sont liés dans la structure qu'avec des liaisons de plus faible énergie, expliquant ces feuillets visibles par microscopie électronique (Figure 2) lors de la fracture de grains : en effet, la rupture va préférentiellement se faire entre les couches M-X et A.

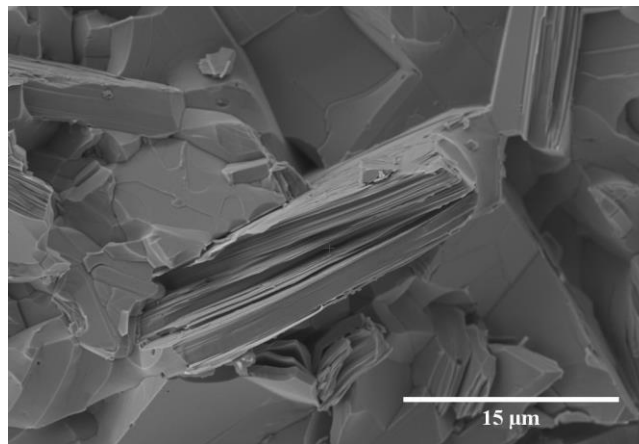


figure 3 Fractographie par MEB d'un échantillon riche en phase MAX (obtenu dans ces travaux

La majorité des phases connues sont des phases 211, 312 et 413 mais des phases hybrides de stoechiométrie M₅A₂X₃ et M₇A₂X₅ ont aussi été découvertes. En 2004, Palmquist *et al.* rapportent l'existence des composés Ti₅Si₂C₃ et Ti₇Si₂C₅ [3]. Ces phases correspondent à l'inter-croissance, respectivement, des phases 211 et 312 avec 2 et 3 couches M-X entre les couches d'élément A, et des phases 312 et 413 avec 3 et 4 couches M-X entre les couches d'élément A. Des phases possédant une valeur de n plus élevée (n=4 : (Ti_{0,5}Nb_{0,5})₅AlC₄ [4] ; n=5 : Ta₆AlC₅ [5] ; n=6 : Ti₇SnC₆ [6]) existent mais n'ont jamais été synthétisées avec une pureté suffisante pour permettre une identification sans équivoque.

Dans les phases 312 et 413, il existe deux sites M non équivalents : MI correspond au site adjacent à A et MII au site adjacent à X (Figure 3). Pour la structure 413, il y a en plus deux sites X possibles : XI correspond à un atome lié à MI et XII à un atome lié à MII. Les plans M-X sont placés en zig-zag et les plans A sont toujours des plans miroirs. Pour les phases 312, deux structures polymorphes existent, et trois pour les phases 413. La transformation de α -M₃AX₂ à

β -M₃AX₂ correspond à un cisaillement du plan A, nécessitant une faible énergie d'activation. Au contraire, pour les phases 413, les polymorphes α et β diffèrent par la façon dont les plans M-X s'enchainent dans les blocs, mettant en jeu plus d'énergie. La transformation de α -M₄AX₃ à γ -M₄AX₃ correspond, elle, à un cisaillement du plan C, et a donc une énergie d'activation plus faible [7].

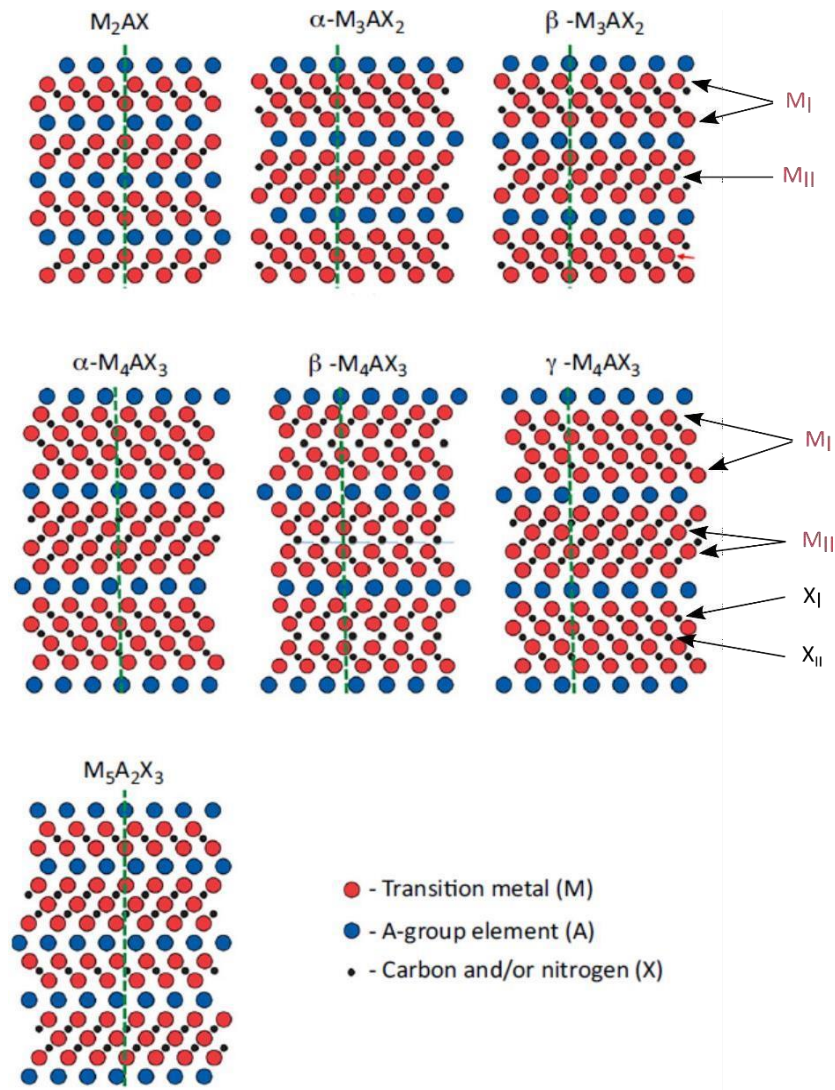


figure 4 Structures cristallines selon le plan (1120) des différents types de phases MAX

Dès les années 1980, Schuster *et al.* synthétisent des phases (M₁,M₂)₂AlC (M = Ti, Cr, V) avec une solution solide de substitution sur le site M [8]. Il est aussi possible de partiellement substituer les éléments A et X dans la structure, formant pour ce dernier un carbonitride [9–11].

Ces solutions solides permettent ainsi de moduler les propriétés des phases MAX obtenues, comme par exemple l'apparition de propriétés magnétiques avec la substitution de l'élément M par Fe ou Mn dans Cr_2AlC ou V_2AlC [12,13]. À ce jour, plus d'une quarantaine de compositions de phases MAX quaternaires, avec substitution sur un seul site, ont été synthétisées. D'autres phases avec des substitutions multiples telles que $(\text{Zr}_{0,8}\text{Nb}_{0,2})_2(\text{Al}_{0,5}\text{Sn}_{0,5})\text{C}$ ont aussi pu être obtenues [10].

La composition de ces phases influençant directement leurs propriétés, celle-ci peut donc être ajustée selon les applications visées. Les propriétés observées dans les phases MAX sont présentées dans les paragraphes suivants.

I.4. Propriétés des phases MAX :

L'intérêt des phases MAX découle de leur particularité à allier les avantages des métaux et des céramiques. Ce sont des matériaux réfractaires possédant une bonne stabilité chimique, des propriétés thermomécaniques remarquables, une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation et des conductivités thermiques et électriques élevées. Ils présentent aussi l'usinabilité des alliages métalliques. Ils peuvent être utilisés dans des conditions extrêmes, *i.e.*

à haute température et sous atmosphère oxydante. Ils sont donc pressentis pour des applications dans le domaine de la propulsion, tant civile que militaire.

L'intérêt de ces phases réside aussi dans leur masse volumique relativement faible. Celle-ci se situe entre 4 et 6 g.cm^{-3} pour la majorité des phases bien que dans certains systèmes, avec des métaux de transition plus denses, elles puissent monter jusqu'à 14 g.cm^{-3} . Ces valeurs sont comparables à celles rencontrées pour les matériaux céramiques techniques tels que Al_2O_3 (4,0 g.cm^{-3}), SiC (3,2 g.cm^{-3}), Si_3N_4 (3,2 g.cm^{-3}) ou 8YSZ (6,1 g.cm^{-3}), mais plus basses que les super-alliages hautes températures comme l'EMP102 (9,2 g.cm^{-3}), l'Inconel 738 (8,1 g.cm^{-3}) ou le René N5 (8,6 g.cm^{-3}).

I.4.1. Propriétés thermiques :

Les phases MAX sont des matériaux avec un point de fusion non congruent : le carbure ou nitrure binaire se forme ainsi qu'une phase liquide riche en élément A. Ti_3SiC_2 , par exemple, a une température de décomposition supérieure à 2300 °C sous vide ce qui en fait un matériau réfractaire [14]. Mais cette température en milieu oxydant est diminuée jusqu'à environ 1000

°C.

Le coefficient de dilatation des phases MAX est compris entre celui des métaux et des céramiques, entre 8.10^{-6} K^{-1} et $10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ce qui en fait un bon candidat pour des barrières thermiques (TBC : Thermal Barrier Coatings). Les matériaux couramment utilisés comme l'YSZ (zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium, $10-11.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ou les TGO (thermally grown oxide, Al_2O_3 , entre 8 et $10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) possèdent un coefficient de dilatation proche permettant de réduire les contraintes internes (Figure 5).

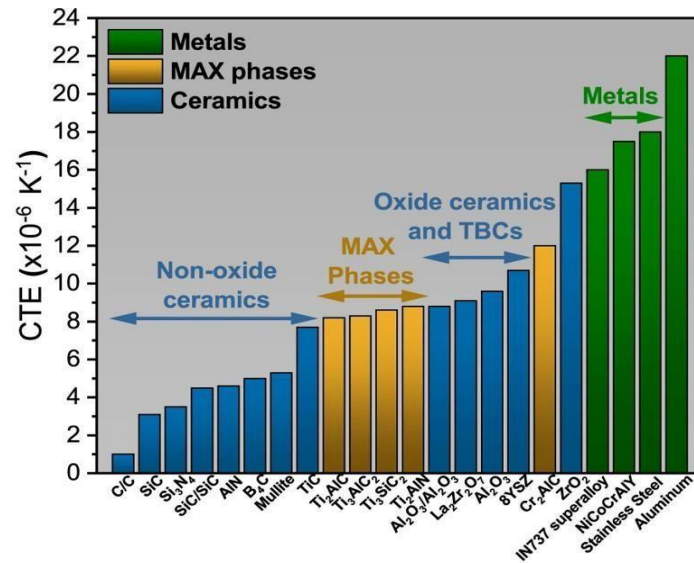


figure 5 Coefficients de dilatation thermiques de quelques phases MAX, céramiques et métaux

Les phases MAX sont considérées comme de bons conducteurs thermiques avec des conductivités comprises entre 12 et $60 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [15]. Ti_2AlC présente une des plus hautes conductivités thermiques, même pour de hautes températures, avec une valeur de $36,0 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ vers 1300°C (Figure 6) [68].

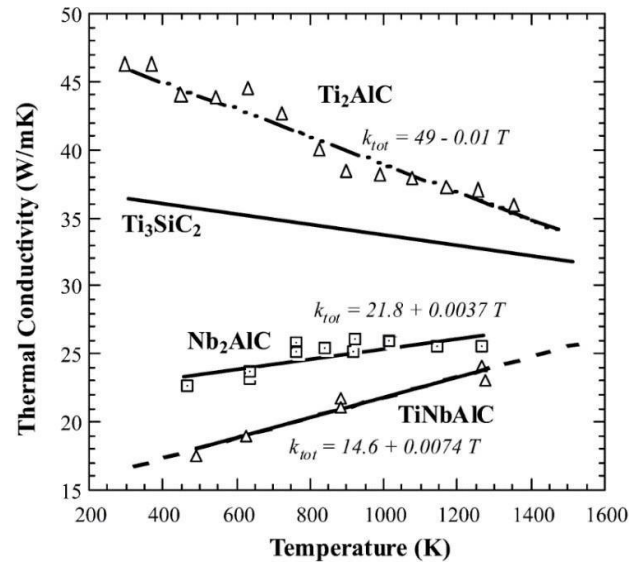


figure 6 Conductivité thermique de quelques phases MAX entre 200 et 1600 K [16]

I.4.2 Propriétés électriques :

Les phases MAX sont de bons conducteurs électriques avec des résistivités à température ambiante comprises entre 0,02 et 2,5 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ [1,16,17]. Étonnamment, ces valeurs sont parfois plus basses que celles de leur métal M seul. Ti_2AlC par exemple a une résistivité d'environ 0,35 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ alors que celle de Ti est de l'ordre de 0,40 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ [18]. Le comportement en température des phases MAX est similaire à celui observé pour les métaux et leur résistivité croît linéairement avec la température (Figure 7).

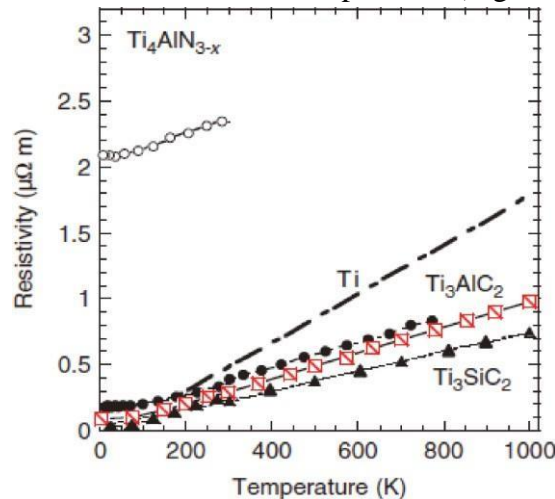
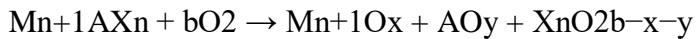


figure 7 Résistivité électrique, déterminée expérimentalement, de quelques phases MAX et de Ti entre 5 et 1000 K [2]

I.4.3. Résistance à l'oxydation :

Pour des applications, notamment dans le domaine des transports, la résistance à l'oxydation en température est un paramètre critique pour les phases MAX. Leur composition les rend d'autant plus vulnérables à ce phénomène, du fait de l'affinité des métaux et du carbone avec l'oxygène. Ces phases commencent à s'oxyder dès 600 °C environ en suivant la réaction suivante :



Certaines phases MAX ont néanmoins démontré leur résistance aux atmosphères oxydantes. Celle-ci dépend de la capacité de la phase à former une couche passivante d'oxyde (dense et imperméable) à sa propre surface pour empêcher la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur et donc la consommation du matériau sous-jacent.

jusqu'à des températures pouvant atteindre 1400 °C. Toutes les phases MAX contenant de l'aluminium ne sont néanmoins pas protégées des conditions oxydantes. Ceci est lié à des phénomènes de compétition entre les réactions d'oxydation de l'élément A et de l'élément M. V₂AlC, Ta₂AlC et Nb₂AlC, par exemple, forment les composés M₂O₅, qui ne donnent pas de couche adhérente, dès des températures relativement basses (600 °C-900 °C)

Deux facteurs sont favorables à l'obtention d'une couche continue Al₂O₃ : Al doit avoir une grande diffusivité dans le substrat et la solubilité de l'oxygène doit être négligeable dans le matériau. La force de la liaison entre le métal et le carbone est aussi un point important : cette interaction forte décroît l'activité du métal de transition et accroît celle de l'aluminium. Celui-ci sera donc oxydé préférentiellement [19].

Le comportement de ces phases MAX sous atmosphère oxydante a donc été étudié afin de déterminer les mécanismes mis en jeu ainsi que les conditions d'existence de cette couche d'oxyde protectrice. Wang *et al.* [20] ont étudié l'oxydation de Ti₂AlC entre 1000 °C et 1300

°C pendant 20 heures sous air. Un revêtement protecteur composé d'une couche interne continue en α-Al₂O₃ et d'une couche externe discontinue en TiO₂ (rutile) est formé. La Figure 8 montre le gain de masse de l'échantillon en fonction du temps, ainsi que la représentation de son gain de masse au carré et au cube.

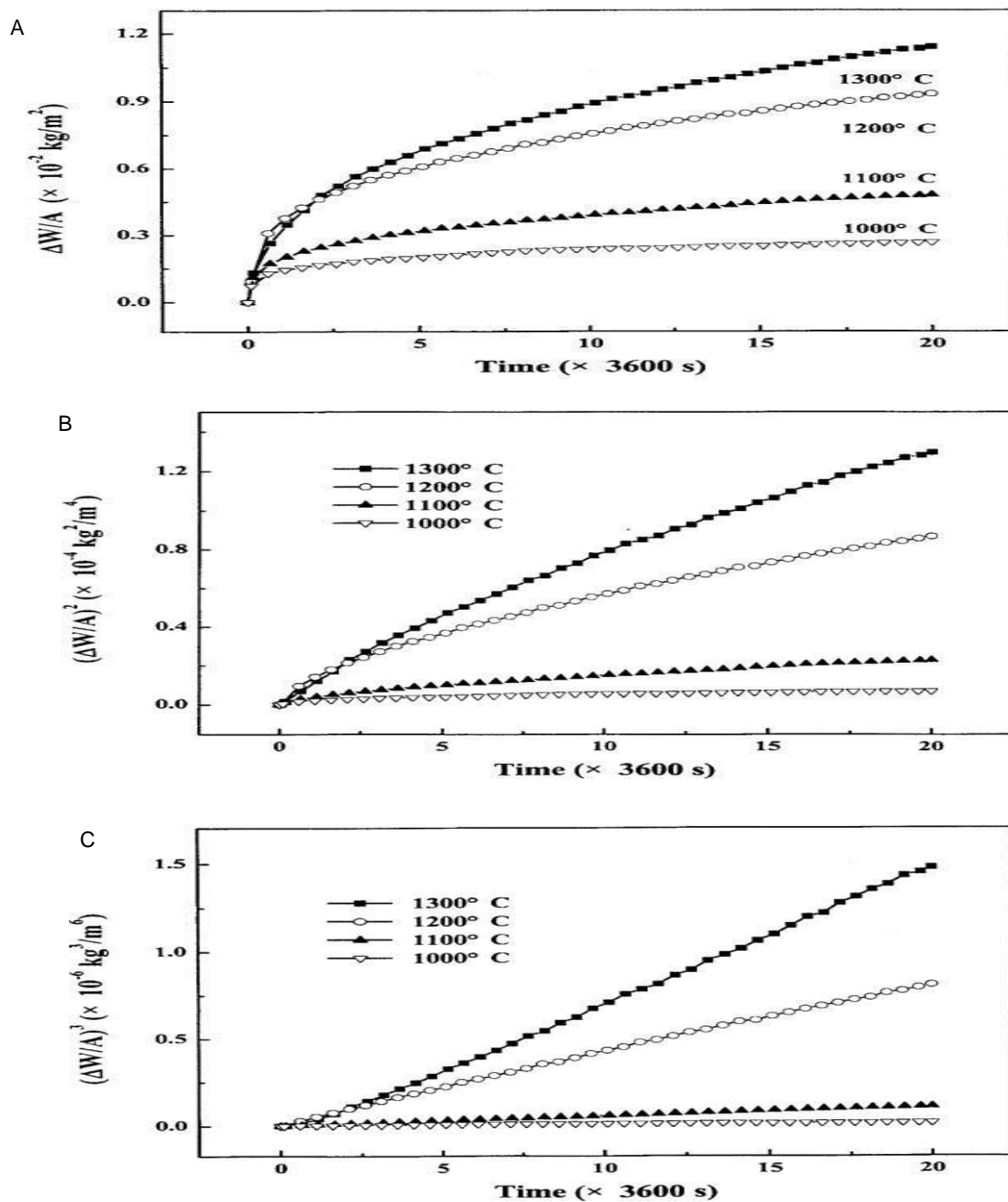


figure 8 Représentation A. du gain de masse ($\Delta W/A$), B. de $(\Delta W/A)^2$ et C. de $(\Delta W/A)^3$ en fonction du temps [20]

Les auteurs concluent que l'oxydation suit une cinétique cubique ($(\Delta W/A)^3$ varie linéairement avec le temps) dont les constantes k_c aux différentes températures sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Constantes d'oxydation cubiques k_c ($\text{kg}^3 \cdot \text{m}^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$) pour l'oxydation de Ti_2AlC [20]

	Ti_2AlC
1000 °C	$2,38 \cdot 10^{-12}$
1100 °C	$1,54 \cdot 10^{-11}$
1200 °C	$1,12 \cdot 10^{-10}$
1300 °C	$2,13 \cdot 10^{-10}$

Ces valeurs sont proches de celles observées pour Ti_3AlC_2 , montrant que ces deux composés ont un comportement similaire [21]. De plus, l'échantillon a présenté une prise de masse, après 20 heures à 1200 °C sous air, de seulement $1,14 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$, ce qui est inférieur à ce qui est mesuré pour les alliages Ti-Al et qui confirme sa bonne résistance à l'oxydation [22].

Selon Smialek *et al.*, une cinétique cubique signifierait que l'oxydation est régie par de la diffusion aux joints de grains [23]. Une étude récente avance que la cinétique cubique est observée lors de la formation d'une couche continue d'alumine à la surface alors que la formation d'une couche discontinue conduirait plutôt à une cinétique d'oxydation parabolique [24].

La formation de la couche d'oxyde se déroule en plusieurs étapes, comme étudié par Cui *et al.* [25] (Figure 9). Dès 600 °C, l'élément M s'oxyde pour former la phase rutile (TiO_2). Avec l'augmentation de la température, l'élément A s'oxyde préférentiellement et la formation de la couche continue d'alumine régit la vitesse d'oxydation. Entre 1000 et 1300 °C, la couche extérieure est donc composée d'alumine et de grains de TiO_2 à sa surface. À des températures autour de 1350 °C, cette couche est stable pour des temps supérieurs à 1000 heures. Pour de plus hautes températures, la formation de Al_2TiO_5 et la présence de fissures peuvent précipiter la dégradation du matériau.

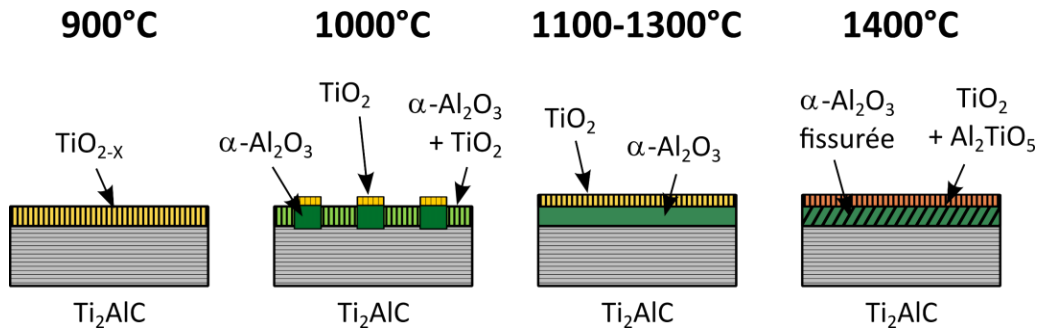


figure 9 Schéma de la formation d'une couche d'oxyde à la surface d'un matériau de Ti_2AlC , selon Cui et al. [25]

L'absence de gain de masse après une oxydation cyclique (1 heure à 1300 °C et 10 min à température ambiante) a permis de conclure sur la bonne adhérence de la couche d'oxyde [20]. Cette caractéristique est un point primordial pour permettre d'utiliser les phases MAX en milieux oxydants. Du fait du bon accord entre les coefficients de dilatation thermique de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et Ti_2AlC (environ $8,0\text{-}10,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour l'alumine et $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour Ti_2AlC), les contraintes résiduelles sont limitées. Byeon *et al.* [26] ont mesuré les contraintes résiduelles à des températures comprises entre 1000 °C et 1400 °C par photoluminescence. Celles-ci étaient homogènes et relativement faibles ($< 0,65 \text{ GPa}$) pour des oxydations isothermes et cycliques.

En 2008, Song *et al.* [27] rapportent pour la première fois la guérison d'une fissure de 7 mm de longueur pour 5 μm de largeur par la croissance d'alumine à la surface de Ti_3AlC_2 après un traitement à 1100 °C pendant 2 heures. Cette caractéristique a aussi été observée avec Ti_2AlC après traitement à 1200 °C pendant 2 heures [28]. Suite aux travaux précédents, des critères portant sur les énergies d'adhésion et de cohésion, les coefficients de dilatation thermiques, et les modules d'Young ont été définis pour prédire le caractère auto-cicatrisant d'une phase MAX [29].

I.4.4. Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques originales des phases MAX ont attiré l'attention par leur capacité à résister à des endommagements plus importants que les céramiques classiques. Ce sont des céramiques relativement tendres, avec des duretés comprises entre 2 et 8 GPa. Elles ont des modules d'Young relativement élevés, compris entre 200 et 350 GPa, des modules de cisaillement compris entre 100 et 180 GPa, et un coefficient de Poisson autour de 0,2 [2]. Avec

des modules d'Young élevés et en considérant la faible masse volumique de certaines de ces phases (entre 4 et 5 g.cm⁻³), leur rigidité spécifique est d'autant plus grande. Jusqu'à la découverte des phases MAX, une grande rigidité spécifique correspondait aussi à une difficulté d'usinage de ces phases, comme c'est le cas avec les carbures binaires. Mais les phases MAX ont la propriété d'être facilement usinables et leur conductivité électrique leur permet aussi d'être usinées par électro-érosion. Elles se différencient par leur faculté à se déformer et à s'endommager en dissipant de l'énergie par le mouvement de surfaces

Les phases MAX présentent donc de nombreuses qualités, tant pour une utilisation dans le domaine du stockage de l'énergie grâce à leurs propriétés électriques et thermiques intéressantes, que pour le secteur des transports avec leur capacité à résister à des milieux exigeants. En effet, elles combinent des propriétés mécaniques originales, avec la dissipation d'énergie sous contrainte, avec une capacité à se protéger dans des conditions oxydantes, par la formation d'une couche d'oxyde à leur surface. Ces caractéristiques les rendent intéressantes pour des applications dans des domaines technologiques comme l'aéronautique, en remplacement de supers alliages métalliques présentant des densités plus élevées. Ce gain de masse est critique pour cette industrie, car il permettrait des économies de carburant et donc, par extension, une réduction de la pollution associée à ce mode de transport.

I.5. Elaboration des phases max :

Contrairement aux métaux et aux polymères qui peuvent être moulés, forgés ou usinés, les céramiques sont en général difficiles à mettre en forme. Cependant, étant donné leur caractère réfractaire et leur fragilité, la plupart des céramiques techniques ne sont pas si facilement mise en forme. L'une des solutions est de basée sur le procédé de frittage.

À ce jour les procédés de mise en forme des poudres ont rencontré un succès croissant dans divers secteurs industriels tels que l'automobile, l'aérospatial, les outils de coupes, l'énergie, les conducteurs électriques, les supports magnétiques et l'électronique. Chacun de ces secteurs emploie des poudres propres à leur activité.

Le principe général de la mise en forme des poudres consiste en l'élaboration d'un matériau compact, de bonne tenue mécanique et de forme définie, à partir d'un milieu pulvérulent. L'état pulvérulent, à température ambiante, autorise le remplissage de moules aux formes complexes par écoulement sous l'action de la gravité ou d'une pression. L'énergie nécessaire à la densification est délivrée sous forme thermique et/ou mécanique. Il est à noter que l'énergie thermique est toujours requise pour aboutir à une tenue mécanique par "soudure" des grains. Les

températures de l'étape de frittage (soudure des grains de poudre) sont inférieures (frittage en phase solide) ou égales (frittage en phase liquide) aux températures de fusion des matériaux constitutifs des poudres [30].

La présentation ci-dessous aborde les procédés qui mettent en jeu les techniques de densification des phases MAX :

I.5.1 Compactage isostatique à chaud (CIC) :

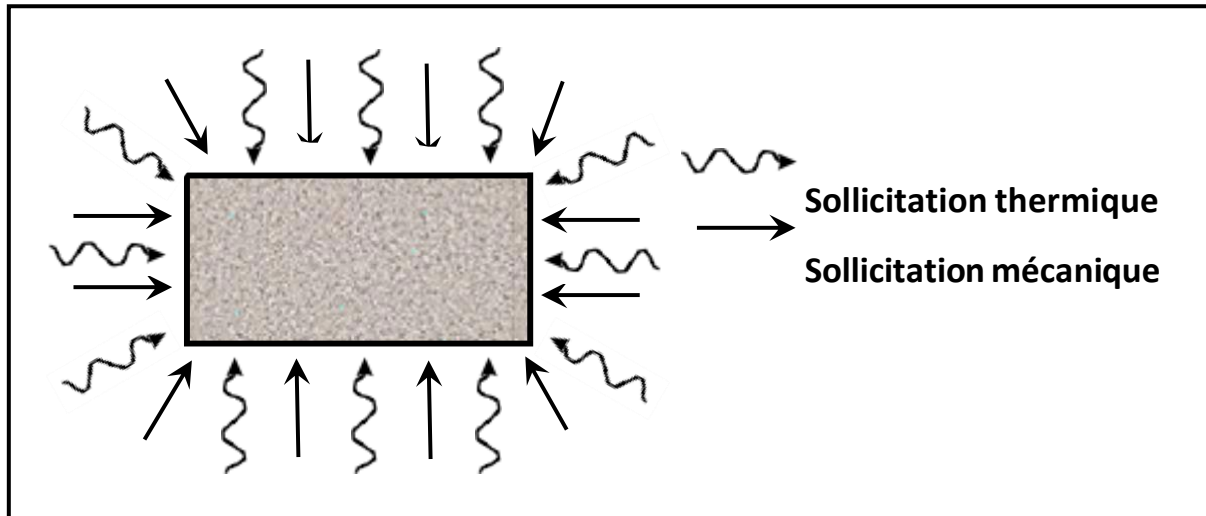


figure 10 Compactage isostatique à chaud (CIC).

Ce procédé (Hot Isostatic Pressing, HIP) combine l'action de sollicitations mécanique et thermique. Le principe consiste à placer de la poudre (compacté à froid préalablement) dans un dispositif sur lequel une pression isostatique et une température spécifique au matériau est appliquée, comme l'illustre la figure 1.10).

La conjugaison de la sollicitation mécanique et de l'apport thermique provoque une soudure des grains sous pression [30]. Dans ces conditions, des phénomènes de diffusion ont lieu au sein du matériau et permettent d'augmenter la densité de la pièce notamment. Contrairement au frittage naturel, la compression isostatique à chaud (CIC) permet de densifier à plus basse température limitant ainsi le grossissement des grains, d'où son intérêt pour élaborer des matériaux nanocristallins.

I.5.2. Pressage uniaxial à chaud :

Le pressage à chaud unidirectionnel (Hot Pressing, HP) peut également être utilisé et il est plus facile de 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 (Figure 1.11). 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 jusqu'à une valeur choisie. Le refroidissement après l'enlèvement de la charge se fait naturellement.

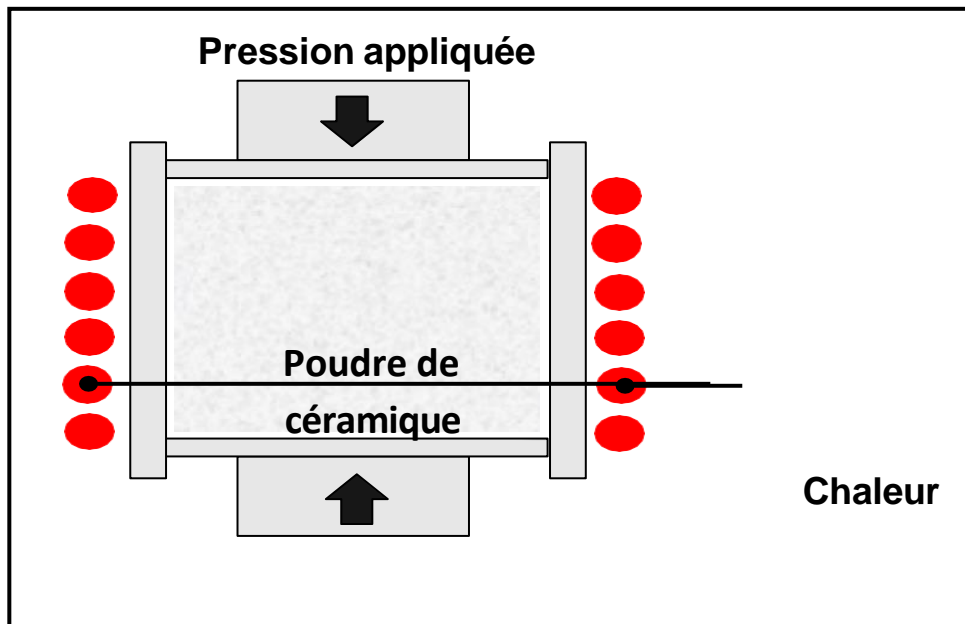


figure 11 Schéma représentatif du principe de Pressage à chaud.

I.5.3. Le frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS):

Le frittage flash (SPS) est la technique qui connaît le plus grand essor actuellement. Ce procédé se distingue du pressage à chaud par la source de chaleur utilisée (figure 1.12). Le chauffage est réalisé par l'application d'un courant électrique (continu pulsé ou alternatif) à travers l'enceinte de pressage et parfois à travers l'échantillon. De très importantes vitesses de montée en température (jusqu'à 1000

°C/min et plus) sont ainsi atteintes par effet Joule. L'application d'un champ électrique est par ailleurs supposée accélérer les vitesses de transfert de matière par des mécanismes d'électromigration [31].

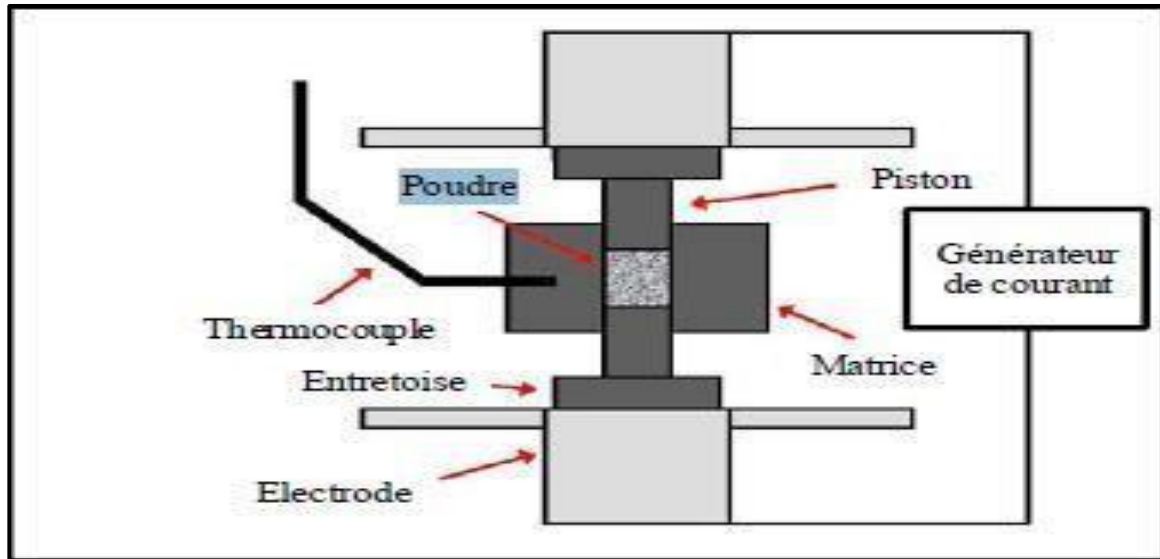


figure 12 Schéma d'une enceinte de frittage SPS [31].

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

- 1) Dépôts physiques par phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition).
- 2) Dépôts par PLD (Pulsed Laser Deposition).
- 3) Dépôts chimiques en phases vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition).

Conclusion :

Jusqu'à ce jour, de nombreuses études ont été effectuées sur les phases MAX ; les phases MAX les mieux caractérisées sont : le Ti_3SiC_2 , le Ti_3AlC_2 et le Ti_2AlC . Ces phases sont des matériaux nanolamellaires avec des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et celles des céramiques, comme les métaux ils sont de bon conducteurs thermique et électrique, usinables, ...etc, et comme les céramiques, ils sont rigides, résistants à l'oxydation et ils ont un module de Young élevés. Les propriétés mécaniques intéressantes montrées par ces phases sont attribuées à leurs mécanismes de déformation particuliers, essentiellement par la formation des bandes de kink. La synthèse des phases MAX en poudre ou bien en massif se fait généralement à l'aide d'un des procédés de frittage (Frittage réactif, Compaction isostatique à chaud, Frittage flash ...).

CHAPITRE II : Traitements thermochimiques

II.1 .Introduction :

Un traitement thermochimique est un traitement thermique effectué dans un milieu convenablement choisi pour obtenir une modification surfacique de la composition chimique du métal de base, par échange avec ce milieu. Dans le cas de ces traitements, les éléments mis en jeu pour enrichir la couche superficielle du métal sont apportés par des milieux qui peuvent être solides (ciments), liquides (bain de sels), gazeux. L'opération de diffusion est suivie ou non, selon la nature des éléments apportés, d'un traitement thermique de durcissement par trempe provoquant la transformation austénite martensite de la couche enrichie. Il existe de nombreux types de traitements thermochimiques ayant pour but d'améliorer la résistance des pièces à la fatigue, à l'usure, au frottement, au grippage, à la corrosion...etc, on se limitera à décrire quelques traitements à savoir la cémentation par le carbone, la nitruration, la carbonitruration et la boruration.

II.2 Traitement thermochimique :

D'après la norme NF A 02-010, un traitement thermochimique est effectué dans un milieu convenablement choisi pour obtenir une modification de la composition chimique à la surface du métal de base, par échange avec ce milieu. Le principe de ces traitements est d'enrichir la couche superficielle du métal par des éléments issu d'un milieu qui peut être solides (ciments), liquides (bain de sels), gazeux, et même plasma afin d'obtenir des propriétés nouvelles :

- Dureté plus élevée.
- Augmentation à la résistance à la fatigue.

Amélioration de la résistance à la corrosion et au grippage. Selon l'élément diffusé, on distingue plusieurs types de

tableau 1 Quelques types de traitement thermochimique selon l'élément diffusé.[32]

Eléments Diffusant	Traitement Correspondant
Carbone	Cémentation
Bore	Boruration
Azote	Nitruration
Carbone + Azote	Carbonitruration

II.2.1 La cémentation :

Cémentation est un traitement thermochimique qui consiste à enrichir la surface d'un matériau en carbone, par diffusion à haute température, afin d'améliorer ses propriétés mécaniques, telles que la dureté et la résistance à l'usure.[33]

II.2.1.1 Les différents types de Cémentation :

On distingue trois autres procédés de cémentation, en l'occurrence la cémentation gazeuse, la cémentation solide, et la cémentation par des agents liquides.

- **Cémentation gazeuse :**

La Cémentation gazeuse consiste à exposer le matériau à une atmosphère gazeuse riche en carbone (comme le méthane CH_4 ou le monoxyde de carbone CO) à des températures élevées (généralement entre 850 °C et 950 °C). Le carbone diffuse dans la surface du matériau, formant une couche dure.

- **Cémentation liquide :** (trempe au bain de sel): Le matériau est immergé dans un bain de sels fondus contenant des composés carbonés (comme le cyanure de potassium KCN) à des températures élevées. Le carbone diffuse dans la surface du matériau.

- **Cémentation solide :** (pack carburizing): Le matériau est entouré d'un mélange solide de poudres carbonées (comme le charbon de bois) et d'un activateur (comme le carbonate de baryum BaCO_3). Le tout est chauffé à haute température pour permettre la diffusion du carbone.[34]

II.2.2 La nitruration:

La nitruration est un traitement thermochimique qui consiste à enrichir la surface d'un matériau en azote (N) pour former des nitrures, améliorant ainsi ses propriétés mécaniques et chimiques.

Dans le cas des céramiques ternaires, ce procédé permet de créer des couches superficielles de nitrures métalliques (ex. : TiN, AlN, ZrN) au sein d'une matrice céramique composée de trois éléments (ex. : Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2).

II.2.2.1 Les différents types de la nitruration :

- **Nitruration gazeuse**

La nitruration gazeuse est un procédé où le matériau est exposé à une atmosphère riche en azote (généralement de l'ammoniac NH_3) à des températures élevées (entre 500°C et 600°C). L'ammoniac se décompose en azote actif, qui diffuse dans la surface du matériau pour former des nitrures.[35]

- **Nitruration liquide (ou bain de sels):**

La nitruration liquide est réalisée en immergeant le matériau dans un bain de sels fondus contenant des composés cyanurés (par exemple, des sels de cyanure et de cyanate) à des températures comprises entre 500°C et 600°C . Les ions azote diffusent dans la surface du matériau pour former une couche nitrurée.[36]

- **Nitruration solide :**

un traitement thermochimique où le matériau est placé dans un milieu solide contenant des composés azotés (comme le cyanure de potassium KCN ou le cyanate de sodium NaCNO). À haute température, ces composés libèrent de l'azote actif, qui diffuse dans la surface du matériau pour former des nitrures, **température** : $500\text{--}600$

$^\circ\text{C}$ pour les aciers, et jusqu'à $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ pour les céramiques et les alliages de titane.[37]

II.2.3. La carbonitruration :

La carbonitruration est un traitement thermochimique où la surface d'un matériau (céramique ou alliage de titane) est enrichie simultanément en carbone et en azote à haute température. Ce procédé forme une couche superficielle composite de **carbures** et de, **nitrures** qui améliore significativement les propriétés de surface.

- **Pour les céramiques** : La carbonitruration peut être appliquée à des matériaux comme le nitrure de silicium (Si_3N_4) ou le carbure de silicium (SiC) pour améliorer leur dureté et leur résistance à l'usure.

- **Pour les alliages de titane** : La carbonitruration est utilisée pour former des couches de nitrures (TiN) et de carbures (TiC) à la surface, ce qui améliore la résistance à l'usure et à la

corrosion.[38]

II.2.3.1. Les différents types de Carbonitruration :

- **Carbonitruration gazeuse :**

La carbonitruration gazeuse est réalisée dans une atmosphère contenant à la fois du carbone (généralement sous forme de méthane CH_4 ou de propane C_3H_8) et de l'azote (sous forme d'ammoniac NH_3). Le traitement est effectué à haute température pour permettre la diffusion simultanée du carbone et de l'azote dans la surface du matériau.[39]

- **Carbonitruration liquide (bain de sels):**

La carbonitruration liquide est réalisée dans un bain de sels fondus contenant des cyanures (comme le cyanure de sodium NaCN ou le cyanure de potassium KCN). Ces sels libèrent à la fois du carbone et de l'azote, qui diffusent dans la surface du matériau.[40]

- **Carbonitruration sous vide:**

La carbonitruration sous vide est réalisée dans un environnement sous vide avec une atmosphère contrôlée de carbone et d'azote. Ce procédé permet une carbonitruration précise et uniforme, souvent utilisée pour les matériaux de haute performance.[41]

II.2.4. La boruration :

La boruration est un procédé de diffusion thermochimique qui s'effectue dans le domaine de température 800 à 1000°C pour un intervalle de temps allant de 0.5 à 10h. Ce traitement consiste à enrichir la surface du substrat par la diffusion du bore à travers la surface des pièces mécaniques. Il y a formation des couches de borures, d'épaisseur allant de 40 à 300µm. Ce qui a pour conséquence une augmentation de la dureté en surface, une résistance contre l'usure et une amélioration de la tenue à la corrosion.[42]

II.2.4.1. Les différents types de boruration :

La boruration s'effectue par plusieurs techniques et procédés, selon le milieu d'où provient le bore, on distingue trois techniques par voie liquide, gazeux et solide.

- ❖ **Par voie liquide :**

Ce traitement s'effectue dans un milieu liquide. Il y a libération du bore actif grâce à la réduction chimique du composé contenant cet élément, qui se produit par voie électrochimique ou chimique.

- **La boruration chimique dans des sels fondus :**

Cette technique est basée sur la différence de potentiel entre la pièce et l'agent réducteur contenu dans le bain de boruration . Ce bain est constitué d'une source de

bore B_4C et du composé $NaBF_4$ qui se décompose pour former BF_3 gazeux, dont le dégagement provoque une agitation du bain, qui permet au composé B_4C de ne pas rester au fond de la cuve et d'agir au contact de la surface à revêtir.[43]

- **La boruration électrochimique dans des sels fondus :**

Le principe de ce procédé est basé sur la différence de potentiel électrochimique entre la pièce et l'agent réducteur contenu dans le bain liquide de boruration. La pièce à revêtir est la cathode

- ❖ **Par voie gazeuse :**

Dans ce type de traitement, la boruration est basée sur la décomposition thermique des composés volatils à base de bore . Les gaz susceptibles d'apporter le bore sont des halogénures de bore (BF_3 , BCl_3 , BBr_3) de B_2H_6 , de triéthylbore ou de triméthylbore. Cette technique est rarement utilisée dans l'industrie vu la toxicité des gaz mise en jeu par cette dernière, malgré la toxicité de ces gaz cette technique représente quelques avantages tels que la réduction de la main-d'œuvre.

- ❖ **Par plasma :**

La décharge anormale est la technique utilisée, où l'intensité du courant appliqué croît avec la tension qui chute dans l'espace entourant la cathode (le substrat). Ce qui donne lieu à des espèces ionisées qui sont accélérées vers la surface du substrat, provoquant ainsi un échauffement qui conduit à l'implantation des atomes du bore à la surface du substrat[44]

- ❖ **Par voie solide :**

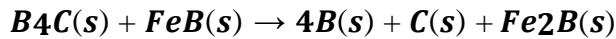
Dans la boruration par voie solide on utilise du bore à l'état solide. Cette technique est la plus utilisée industriellement vu sa facilité de mise en œuvre qui nécessite un minimum d'équipements. Elle s'effectue soit par la méthode des poudres ou des pâtes.

Le mécanisme de boruration par voie solide se produit selon les réactions chimiques suivantes à des températures différentes :

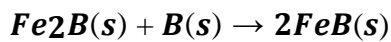
➤ Tout d'abord l'activateur se décompose selon la réaction chimique



➤ Dès l'apparition de la couche Fe_2B , le gaz BF_3 ne réagit plus et la croissance de la couche se poursuit suivant la réaction chimique :



➤ Le bore doit ensuite diffuser à travers la couche Fe_2B , pour donner naissance à la couche FeB si la concentration en bore dépasse 16 % en masse suivant la réaction chimique :



Ainsi, on aura une double couche (Fe_2B , FeB), moins recommandé industriellement vu les risques de rupture à cause de la fragilité importante de la phase FeB et la grande différence entre les coefficients de dilatation thermique de ces deux borures de fer. Pour limiter la formation de la double couche, on utilise un diluant inerte (SiC) .

- **La technique des pâtes :**

La technique des pâtes est utilisée pour la boruration partielle et pour les grosses pièces. La pâte est appliquée sur la partie de la pièce qui sera traitée tandis que les autres surfaces non traitées seront protégées par un dépôt électrolytique de cuivre qui empêche la diffusion de bore. Les pâtes de boruration se composent généralement :

- D'un constituant solide contenant une source riche en bore (Ferrobore B_4C , Bore amorphe).
- D'un activateur (Cryolite ou fluor borate).
- Un diluant inerte (Alumine Al_2O_3 ou carbure de Silicium SiC).

Pour éviter le collage de la pâte sur la surface du substrat, on utilise des liants .

- **La technique des poudres :**

C'est la technique la plus répandue industriellement vu sa simplicité. Le principe de ce procédé consiste à emballer la pièce dans une enceinte (caisse en acier) contenant le mélange de poudres, La pièce à traiter est ensuite placée dans un four à moufles .

Le (**Tableau 2. 3**) donne la compositions chimique des mélanges de poudres utilisé avec B_4C comme source de bore, ce qui est économique par rapport à l'utilisation du bore amorphe.

tableau 2 Composition chimique des mélanges de poudres commerciales[45].

Type	B ₄ C %	SiC %	KBF ₄ %	Na ₂ CO ₃ M %	Na ₂ B ₄ O ₇ %
1	5	90	5	/	/
2	50	45	5	/	/
3	85	/	/	15	/
4	95	/	/	/	5
5	84	/	/	/	16

Conclusion :

La technique de boruration est utilisée pour réaliser des couches dures et résistantes à l'usure. Elle peut être effectuée soit en phase solide, liquide ou gazeuse. Les borures qui sont produits ont des propriétés physico-chimiques et mécaniques intéressantes pour les différentes applications industrielles. On peut réaliser avec cette technique des couches borurées monophasées ou biphasées. La boruration est avantageuse par rapport aux autres procédés de traitement de surface des matériaux. Le mode opératoire est simple, nécessite peu de moyens d'équipement et ne demande pas un personnel qualifié.

CHAPITRE III : LA TRIBOLOGIE

III.1. Introduction :

La tribologie est la branche de la mécanique qui étudie le frottement, l'usure et la lubrification des surfaces de contact entre deux solides. Elle s'intéresse principalement aux corps solides ou à l'interaction entre un solide et un lubrifiant liquide (huile), onctueux (graisse) ou granulaire (poudre).

- L'Usure est la perte progressive du matériau ; est une conséquence du frottement, et se produit

au niveau de la zone de contact entre deux solides (généralement).

- La lubrification permet de séparer les surfaces en contact par un film lubrifiant, et donc de limiter le frottement et l'usure.

La Figure suivante décrit schématiquement les relations qui existent entre les trois aspects de la tribologie.

III. 2. Application de la tribologie :

Même si les questions fondamentales restent encore nombreuses, la tribologie est résolument tournée vers l'application. Ainsi, la tribologie est particulièrement précieuse à l'industrie.

- Quel caoutchouc saisit mieux la route.
- Quel revêtement résiste mieux à l'usure.
- Quel matériau offre la plus longue vie.
- Quel produit offre la meilleure performance.

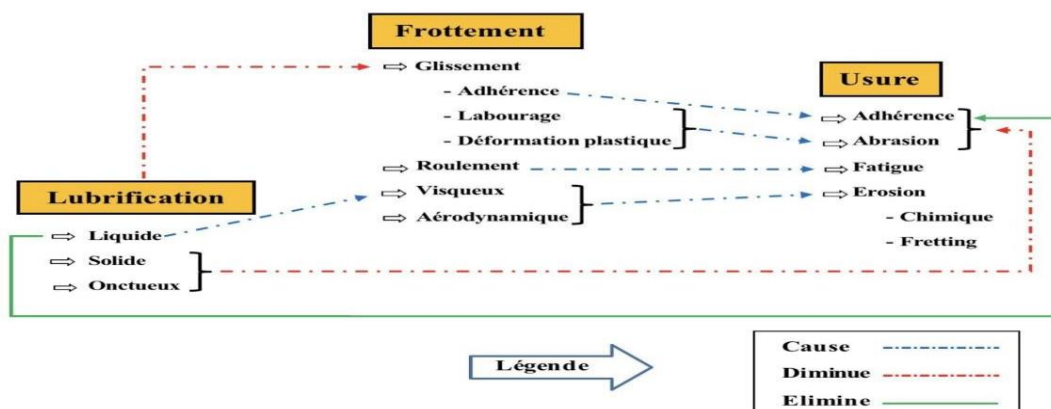


figure 13 les relations qui existent entre les trois aspects de la tribologie.

- Dans ce domaine, l'objectif est de réduire au maximum l'impact des frottements (réduction de l'usure et économiser l'énergie) ; et d'atteindre, pourquoi pas, la suprafriction qui permet à deux surfaces de glisser l'une sur l'autre sans aucun frottement.
- La tribologie peut aussi avoir pour objectif d'augmenter les frottements, lorsqu'on cherche à concevoir des systèmes de freins plus efficaces ou des pneus qui adhèrent mieux.
- La tribologie peut également venir en aide aux archéologues afin de leur permettre de comprendre les techniques employées par nos ancêtres.

III.3. Mesure du frottement :

Le facteur de frottement se mesure au moyen d'un tribomètre. La figure 4 présente un tribomètre (pion/bille)-disque qui est parmi les appareils les plus couramment utilisés. Il se compose d'un arbre en rotation à vitesse variable sur lequel se fixe un disque constituant le premier matériau à tester. Un pion ou une bille réalisée avec le deuxième matériau du couple tribologique se monte sur un support équipé d'un capteur de force normale et tangentiel le.

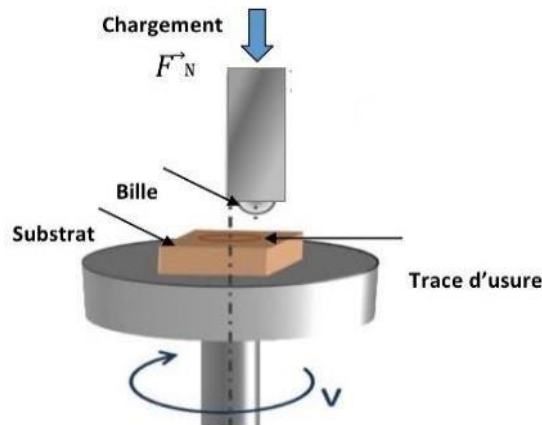


figure 14 Tribomètre de type (pion/bille)-disque.

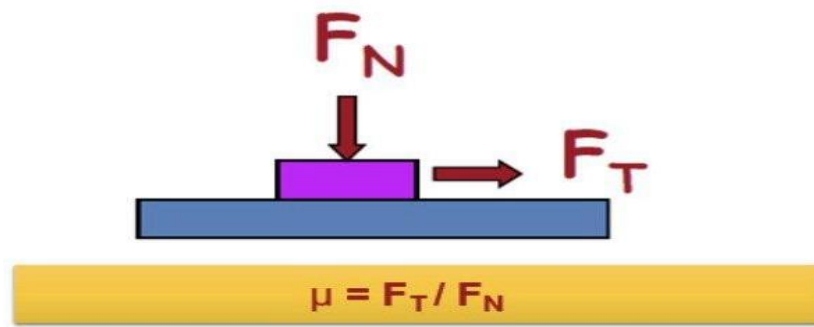


figure 15 Schématisation de l'essai pion disque

Une force normale est appliquée au support de manière à presser le pion sur le disque. Puis le disque est mis en rotation et la force tangentielle est mesurée. L'objectif de cet essai c'est de stimuler différentes conditions tribologiques.

Le coefficient de frottement (μ), est une grandeur adimensionnelle définie par le rapport entre la force tangentielle F_T et la force normale appliquée F_N : $\mu = F_T / F_N$.

Il faut mettre le point sur la réalité que l'essai (pion/bille) -disque, est un système en lui-même, qui dépend de plusieurs paramètres, tel que :

- La Géométrie de la surface,
- La Charge appliquée,
- La vitesse de rotation,
- Les Conditions environnementales (humidité, température)
- Les Propriétés physiques, thermiques et chimiques du lubrifiant (s'il est utilisé durant le test),
- La nature de l'antagoniste (Propriétés mécaniques, thermiques, chimiques et métallurgiques),

Lorsqu'on parle de tribologie, on ne parle pas juste, de deux surfaces qui se frottent, on parle d'un système entier, qui dépend de plusieurs paramètres. Pour améliorer un système tribologique on se réfère généralement à ses 4 solutions :

- Matériaux résistant à l'usure.
- Lubrification.
- Revêtement.
- L'environnement.

II.4.1 Les mécanismes d'usure :

L'usure est un processus complexe, qui correspond à l'endommagement des surfaces en contact. Elle peut être une détérioration physique, une attaque chimique selon l'environnement dans lequel le matériau se trouve et dépend aussi de ses propriétés. Elle peut être générée par plusieurs mécanismes physiques, chimiques ou mécaniques indépendantes ou non. Quatre modes d'usure différents sont couramment proposés [85, 86, 87] :

II.4.1.1 L'usure par abrasion :

Initialement, il est a pensé que l'usure par abrasion par grains ayant été détachés de l'une des deux surfaces ou aspérités dures, ressemblait au processus de coupe sur les machines

- outils. Toutefois, l'examen microscopique a révélé que cette aspérité peut dégrader la surface du solide selon différents mécanismes présentés sur la figure II.7. La sévérité du contact dépend des propriétés et de la géométrie des matériaux en contact [88]. La nature de l'usure abrasive est précisée par le mode d'acheminement de l'aspérité dans le contact

: soit l'aspérité est fixée à l'une des surfaces, et l'on parle alors d'abrasion à deux corps, soit l'aspérité est mobile par rapport aux deux surfaces, et l'on parle alors d'abrasion à trois corps.

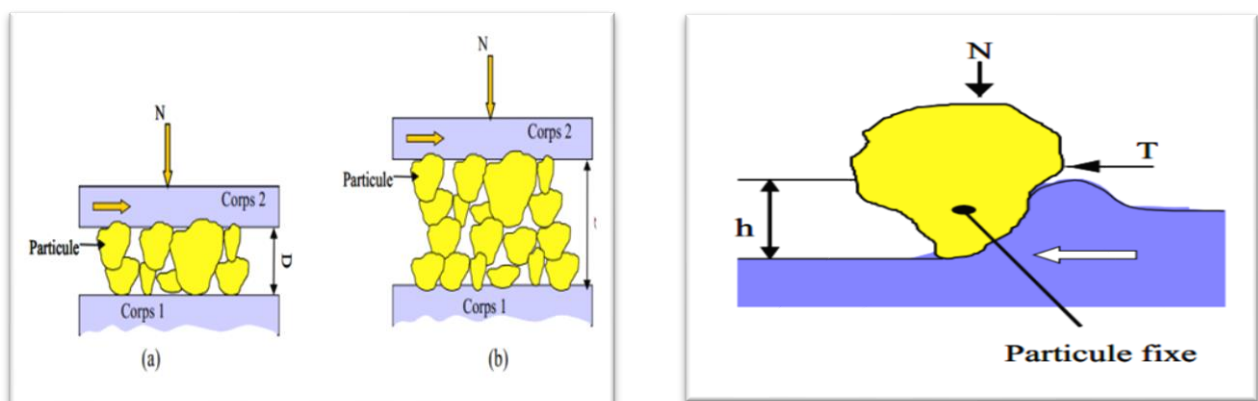


figure 16 schéma des quatre modes d'usure abrasive [89]

II.4.1.1 L'usure par adhésion :

Elle se caractérise par la formation des micro jonctions (micro soudures) au niveau des contacts entre les surfaces flottantes . Dans le cas de jonctions faibles , le cisaillement se produit à l'interface (Figure transféré sur le matériau le plus dur) . Lorsque les jonctions sont fortes , la rupture se produit au sein du matériau le plus mou qui est transféré sur le matériau le plus dur

(figure II.9)

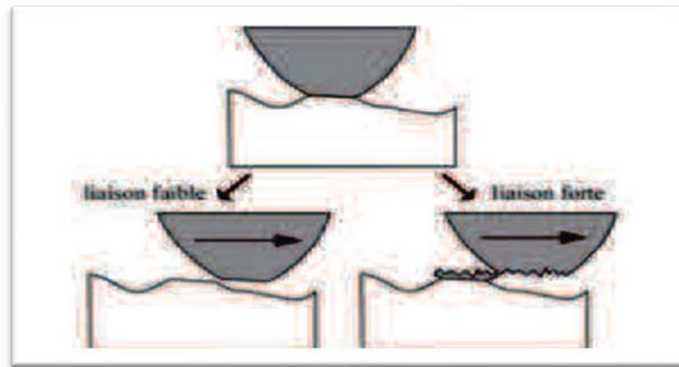


figure 17 Cisaillement des jonctions a l'interface et caractéristique de l'usure adhésive [90].

II.4.1.1 L'usure par fatigue :

Elle est liée à l'action d'un mouvement cyclique et à la capacité des matériaux à absorber les énergies de déformation et les contraintes thermiques générées par frottement. L'usure par fatigue se manifeste par des fissures, des écailles et des changements de la structure métallurgique (Figure II.10).

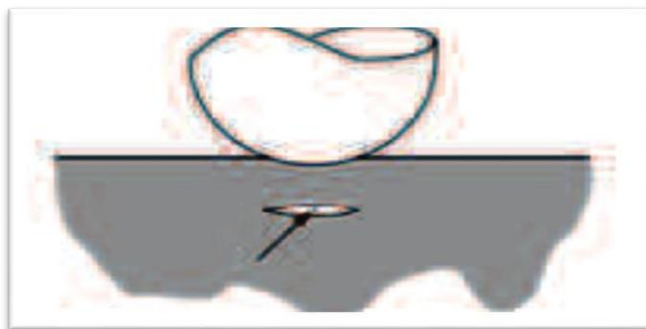


figure 18 illustration de l'usure par fatigue

II.4.1.1 L'usure par réactions tribochimiques [91] :

C'est un système à trois composantes, où interviennent la réactivité chimique entre les surfaces, la réactivité chimique avec le milieu environnant (lubrifiant ...) et la réactivité physico-chimique avec les débris. Dans de nombreux cas de réactions tribochimiques, un film protecteur (tribofilm) est généré sur les surfaces flottantes. Un film protecteur constitué de phosphates se forme sur les surfaces par réactions tribochimiques entre l'oxyde de fer natif et les éléments de décomposition de l'additif.

Conclusion :

Les surfaces métalliques, soumises à un frottement solide ou fluide, en présence ou non de lubrifiants, sont affectées par des formes d'usure qui peuvent aller de l'usure douce régulière et contrôlable (usure normale) à la détérioration brutale entraînant la mise hors service du mécanisme. De ce chapitre on a pu connaître ces types d'usure, que l'on a classés et comment mesurer le frottement.

CHAPITRE IV :

EXPEREMENTATION

IV.1. Introduction :

Le but de cette étude consiste à préparation des composites phases MAX (Ti_3SiC_2) en utilisant diverses combinaisons cette dernier a été fournis de la part M.W Barsoum MAX MXene research group Drexel University philadelphia University USA synthétisé par la méthode HP . Les matériaux céramiques appelés phases MAX ont des caractéristiques intéressantes telles qu'une résistance mécanique élevée, une faible densité, une conductivité thermique et électrique élevée, et bien d'autres encore. Notre attention se porte sur le Ti_3SiC_2 qui est l'une des phases MAX les plus étudiées, ainsi que sur le B_4C et Si

- Nous comparons les avantages et les inconvénients de différentes techniques de synthèse, telles que la métallurgie des poudres ou la méthode de réaction en phase solide. Nous décrivons les étapes spécifiques impliquées dans chaque méthode, comme le mélange et l'homogénéisation, le pressage et le traitement thermique. Nous analysons les paramètres expérimentaux qui influencent la formation et la pureté du composé désiré, comme la composition des poudres de départ, le rapport molaire, la température et le temps de frittage.

Nous exposons également les techniques pour évaluer les caractéristiques physiques et mécaniques du (Ti_3SiC_2). Pour évaluer le taux d'usure, nous employons un microscope optique, des tests tribologiques et la profilométrie, afin d'observer la morphologie et la structure des grains. Le composé est évalué en fonction de sa dureté, de sa densité, de son coefficient de frottement et de sa résistance à l'usure.

IV.2. Récupération de la poudre Ti_3SiC_2 :

Nous adoptons une approche facile et performante pour récupérer la poudr Ti_3SiC_2 e à partir d'un échantillon massif de Ti_3SiC_2 . En général, on obtient ce dernier sous la forme de gros blocs ou de plaques. Afin de produire des échantillons volumineux, il est nécessaire de diminuer la taille des échantillons en utilisant des méthodes de découpe adéquates (Figure III.1).

Le processus que nous utilisons consiste à extraire la poudre d Ti_3SiC_2 'un échantillon dense Ti_3SiC_2 en utilisant une visseuse avec une mèche en céramique. Ce procédé offre l'avanta e de diminuer le temps et les dépenses nécessaires pour préparer la poudre Ti_3SiC_2 , tout en préservant ses caractéristiques mécaniques et thermiques.



figure 19 Les outils de récupération de la poudre

- Le travail a été effectué dans un environnement bien ventilé et sécurisé.
- La plaque a été fixée sur un support solide et la zone à récupérer a été définie.



figure 20 La pièce au cours de la récupération



figure 21 La pièce au cours de la récupération



figure 22 La pièce après la récupération

- En utilisant une visseuse munie d'une mèche en céramique, nous avons percé la plaque en effectuant des trous réguliers sur toute la surface, puis nous avons retiré les fragments de plaque percés avec une pointe de carbure de tungstène.



figure 23 La poudre de Ti₃SiC₂ récupérer.

IV.3. La pesée des poudres :

Pour la préparation des échantillons avant le traitement la poudre a été pesée a l'aide d'une balance de précision de 10^{-4} g de marque Nimbus. (voir figure III.5) Tous les échantillons ont une masse totale de 2g a été utilisée pour l'élaboration des échantillons, la pesée des poudres a été faite au niveau de laboratoire études et recherche en technologie industrielles LERTI au sein de département de mécanique de l'université Blida 1

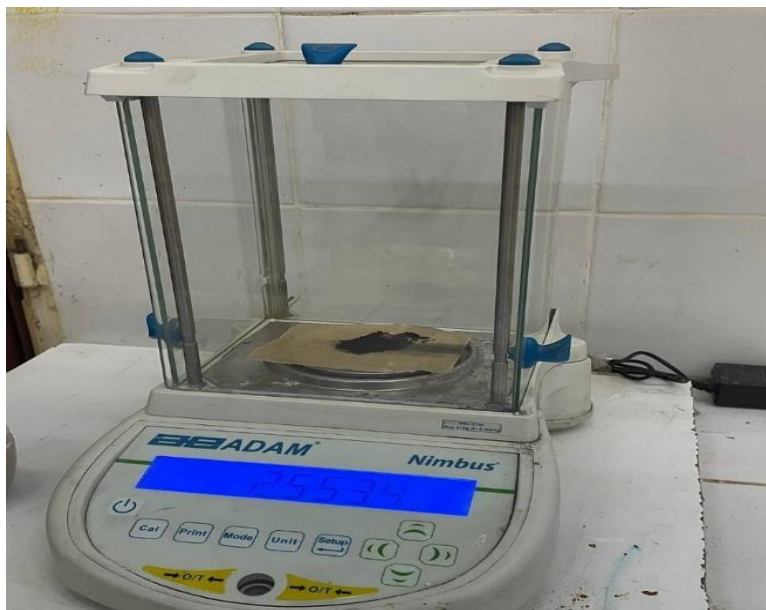


figure 24 Balance de précision 10^{-4} g

Grâce à cette technique, il est possible d'obtenir des proportions du composite Ti_3SiC_2 / B4C / Si précises en fonction des pourcentages fournis pour chaque échantillon. La masse nécessaire de chaque composant pour une masse totale globale de 2 g par échantillon est récapitulée dans le tableau III.1. Les données sont arrondies à deux chiffres. % m :

Pourcentage massique

tableau 3 Masse requise de Ti_2AlC et B4C de Si en fonction des pourcentages donnés pour chaque échantillon

échantillons	Ti_3SiC_2 (%m)	B4C (%m)	Si (%m)	Al (%m)	Masse de Ti_2AlC (g)	Masse de B4c (g)	Masse de Si (g)	Masse de Al
1 (HP)	85%	5%	10%	0%	1.7	0.1	0.2	0

2	70%	5%	5%	20%	1.4	0.1	0.1	0.4
3	65%	10%	5%	20%	1.3	0.2	0.1	0.4
4	55%	20%	5%	20%	1.1	0.4	0.1	0.4

IV.4. Homogénéisation des poudres :

L'homogénéisation des poudres a été réalisé a l'aide d'un agitateur magnétique en versant 20ml d'éthanol (C_2H_6O), dans un becher de 50ml puis faire l'agitation magnétique et a une température de 80°C pendant 1h jusqu'à évaporation totale de l'éthanol, le but est d'obtenir un mélange uniforme et homogène. Les poudres utilisées étaient du Ti_3SiC_2 , du B_4C (carbure de bore) silicium (Si) Après évaporation totale de l'éthanol, les poudres ont été récupérer pour le traitement thermochimique



figure 25 ethanol (C_2H_6O)

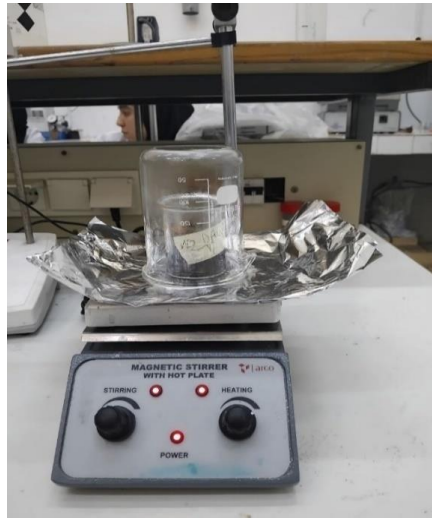


figure 26 : l'agitateur

IV.4. Compactage à froid :

Le compactage uniaxial à froid des échantillons a été fait à l'aide d'une presse hydraulique de marque specac. Sous une charge 10 Tonnes mise dans un dispositif de compactage de 11 mm de diamètre (voir figure)

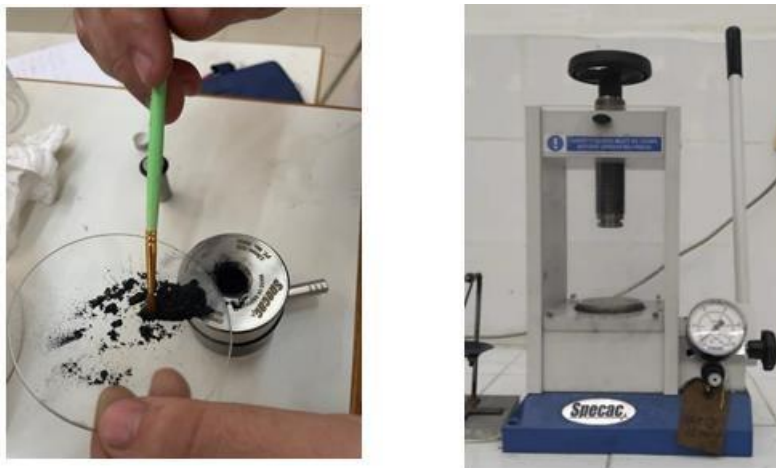


figure 27 Une presse hydraulique de type SPECAC

IV5 Le frittage :**IV5.1 Le frittage naturel :**

Les échantillons ont été insérés dans un creuset en graphite puis placés dans un four électrique de marque Nabertherm a une température de 1000°C et une vitesse de chauffage de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ avec un temps de maintien de 2h mise sous vide et après vide on a injecté le gaz d'azote comme gaz protecteur enfin un refroidissement dans le four fermé le frittage a été réalisé au niveau de laboratoire études et recherche en technologie industrielles au niveau de département de mécanique au sein de l'Université Blida 1



figure 28 Un four électrique de marque Nabertherm



figure 29 Porte de pastilles en graphite

IV52 Le présage à chaud (HP) :

Dans le but de faire le frittage HP nous avons placé la poudre dans un moule en graphite, qui a été enveloppé par du papier graphite pour que l'échantillon après frittage ne colle pas sur les parois du moule. Ensuite, puis le moule a été placé dans le four HP. Pour atteindre la température nécessaire de 1000°C, une vitesse de chauffage a été réglée de 7°C/min, une fois cette température atteinte, le temps de maintien a été estimé de 1 heure de maintien, le refroidissement a été assuré par l'eau durant tout le processus après refroidissement, nous avons récupéré l'échantillon.



figure 30 Four haute pression (HP)

IV.6 Préparation métallographique :

À l'issue de frittage, nous avons procédé au polissage des échantillons pour les préparer à l'examen au microscope. Le polissage est une opération qui consiste à éliminer les rugosités et les rayures de la surface des échantillons. Nous avons réalisé le polissage au niveau du laboratoire lerti (université de Blida 1) à l'aide d'une polisseuse mécanique de marque mechatech 250 (figure).

Le polissage a été réalisé en deux étapes distinctes : un polissage grossier et un polissage de finition. Les papiers abrasifs de granulométrie croissante (de 400 à 2000) ont été utilisés pour effectuer le polissage grossier sur un plateau tournant. En effectuant cette étape, on peut diminuer l'épaisseur de la couche superficielle des échantillons et obtenir une surface plane.



figure 31 Polisseuse mécanique



figure 32 Etuve (MEMMERT)

Détermination de la porosité par la méthode de poussée d'Archimède :

Ensuite, nous avons placé les échantillons dans un Etuve (voir Figure) afin de les sécher de l'humidité et des facteurs externes, pendant une heure à une température de 100 °C.

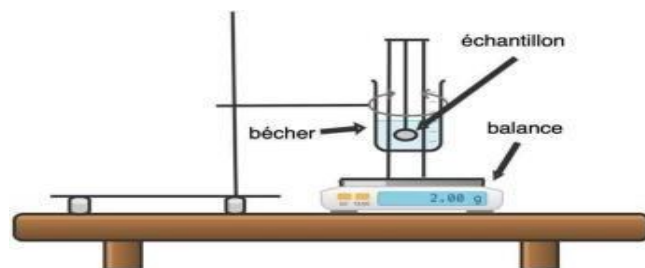


figure 33 La méthode de calcul posée d'Archimède

- dans le cadre de détermination du taux de porosité des échantillons élaborer nous avons procédé au calcul du taux de porosité, pour cela nous avons fait appel à la méthode par poussée d'Archimède qui consiste à faire la pesée des échantillons en masse sèche, mouillée et immergée.

1. masse sèche (m_1) : L'échantillon est pesé juste après sa sortie du four, avant toute immersion dans un liquide.
2. masse mouillée (m_2) : L'échantillon est immergé dans de l'eau contenue dans un bécher, puis retiré et essuyé légèrement avant d'être pesé à nouveau.
3. masse immergée (m_3) : L'échantillon est suspendu et pesé directement dans l'eau, à l'aide d'un dispositif adapté.

Cette méthode permet d'estimer la quantité de pores ouverts dans l'échantillon, en se basant sur le volume d'eau absorbé.

tableau 4 Un tableau que présenter les masses (sèche et mouille et immergée)

Échantillons	Masse sèche (m_s) (g)	La masse mouille (mm) (g)	masse immergée (m_i) (g)
1	1.7454	1.7524	1.3488
2	1.8602	1.8640	1.3905
3	1.9209	1.9258	1.3953
HP	1.8011	1.8063	1.3221

IV.7. Technique et caractérisation :

IV.7.1 Microscope optique :

La microscopie est une technique utilisée pour inspecter les échantillons au niveau Microstructurale. Pour se faire, on a utilisé un microscope optique de type Nikon Eclipse

LV150N équipé d'une caméra connectée à un ordinateur et permettant d'enregistrer la micrographie observée.

La microscopie optique a été faite au niveau de laboratoire études et recherche en technologie industrielle (LERTI) (université de Blida 1).

L'observation microstructurale est une méthode qui offre la possibilité d'examiner la structure, la composition et la répartition des phases présentes dans les composés. Nous avons notamment examiné la porosité, la taille des grains, les joints de grains, les réactions entre les poudres, et ainsi de suite.

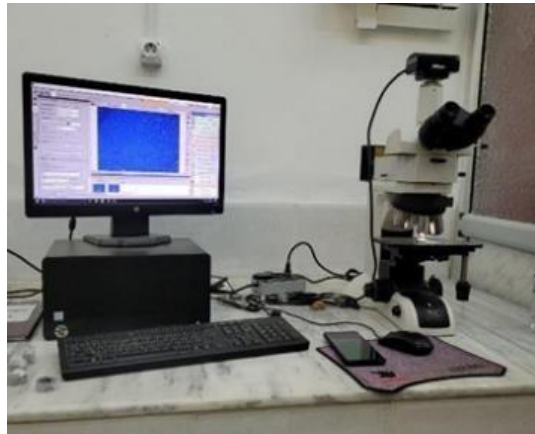


figure 34 La microscope optique

IV.7.2 La micro durezza :

La mesure de la durezza a été effectuée par le test de micro durezza Vickers (HV), en appliquant une charge de 1kgf à l'aide d'un pénétrateur en diamant et un temps de maintien de 10s.

Ce test permet de :

- Comparer la durezza des échantillons avant et après frittage.
- Évaluer l'influence de la densification sur les propriétés mécaniques.



figure 35 micro durezza Vickers (HV) modèle NEMESIS 9100

IV.7.3 Essais tribologiques (Usure et frottement) :

Les tests d'usure ont été réalisés selon le principe pion-disque (type "ball-on-disk").

Un pion en acier est mis en contact avec l'échantillon circulaire placé sur un disque tournant sous une charge constante. (Voir la figure Figure IV 18)

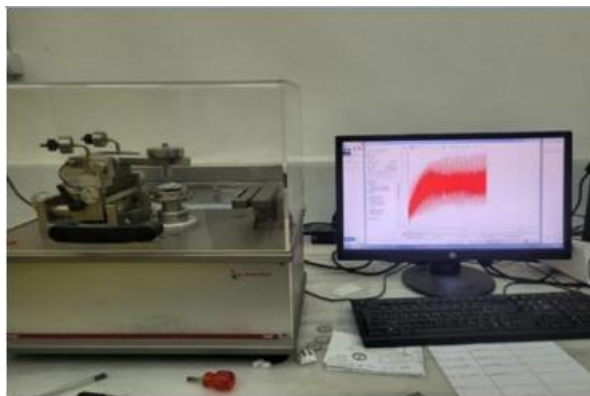


figure 36 CMS tribomètre Switzerland

Les paramètres mesurés sont :

- Le coefficient de frottement (COF) en fonction de la distance ou du temps.
- Le taux d'usure, déterminé par le volume de matière perdue.
- L'analyse de la trace d'usure à l'aide de profilomètre ou observation optique.

Un lubrifiant solide (si utilisé) est également pris en compte pour évaluer son effet sur la réduction de l'usure.

Détermination du taux d'usure

Le taux d'usure (WR) a été déterminé à partir de l'analyse optique des traces d'usure après les essais tribologiques.

Le volume de matière perdue a été mesuré en considérant la section transversale de la trace d'usure (approximée par une calotte sphérique ou une section semi-circulaire).

La formule utilisée est :

$$WR = V / (F \times D)$$

Avec :

- V : le volume de matière perdue (mm³)
- F : la charge appliquée (N)
- D : la distance de glissement (mm)

Les mesures de largeur et de profondeur de la trace ont été effectuées à l'aide d'un profilomètre pour un calcul précis du volume.



figure 37 Profilomètre 2D

IV.7A Analyse par diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction rayons X est un outil efficace pour étudier de façon non destructive la structure cristallographique des matériaux, de poudres, de monocristaux, voire de couches minces

En envoyant des rayons X sur une cible, ces derniers sont diffusés par chacun des atomes de la cible Figure.3.12 Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux : si les atomes sont ordonnés, alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions et destructives dans d'autres. Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction des

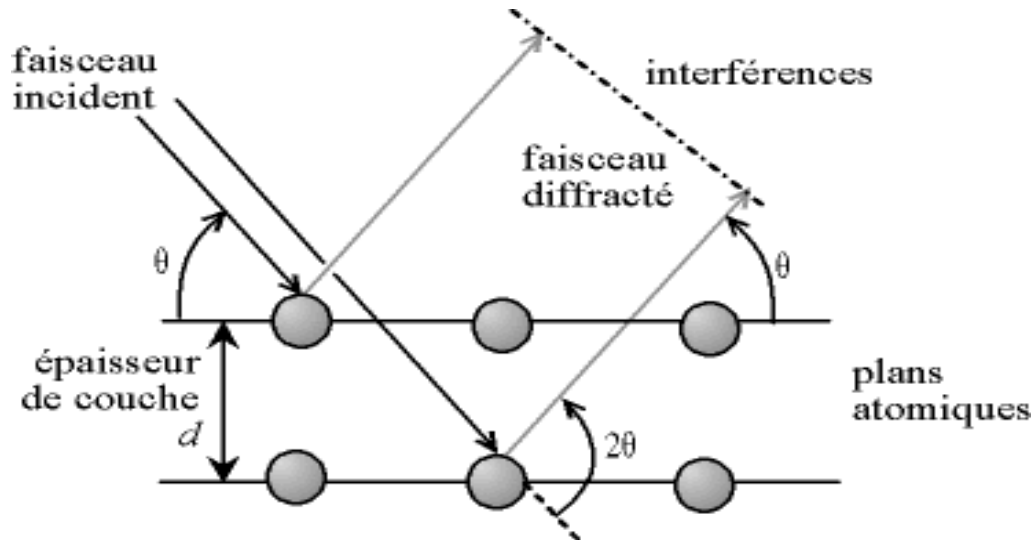


figure 38 Phénomène de diffraction sur les atomes

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires et sont identifié par indice de Miller ($h k l$). Ces indices caractéristiques du cristal peuvent être calculés grâce à la diffraction des rayons X. Lorsqu'un faisceau de rayons x monochromateur est dirigé sur un matériau poly- cristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomique de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier (figure.3.13).

Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phases de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur.

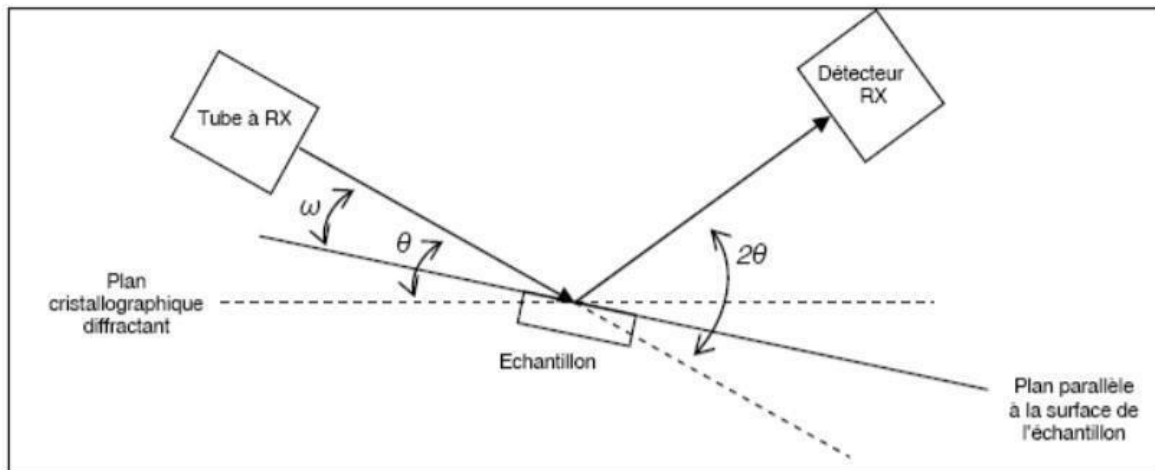


figure 39 Schéma explicatif de la DRX présentant les différents angles

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

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

Où :

λ : la longueur d'onde du rayonnement diffracté n : indice de diffraction

d_{hkl} : La distance interarticulaire du plan cristallographique correspondant

θ : angle qui est mesuré à partir de plan



figure 40 Diffractomètre de type Bruker ADVANCE 8.

L'essai de DRX a été faite au niveau de centre de recherche en technologie industrielles (CRTI) Cheraga Alger.

CHAPITRE V : RESULTATS ET INTERPRETATION

V.1. Introduction :

Les matériaux composites à base de phases MAX, tels que le Ti_2AlC , suscitent un grand intérêt en raison de leurs propriétés uniques combinant celles des céramiques et des métaux : dureté élevée, bonne conductivité thermique et électrique, ainsi qu'une excellente résistance à l'oxydation et à l'usure. Dans ce travail, nous avons renforcé le Ti_2AlC en y incorporant du carbure de bore (B_4C) et du silicium (Si), dans le but d'étudier l'effet de ces ajouts sur la microstructure, les propriétés mécaniques et le comportement tribologique du matériau composite obtenu.

L'observation de la microstructure a été réalisée à l'aide d'un microscope optique, permettant d'évaluer l'homogénéité et la distribution des phases. La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour identifier les phases cristallines présentes et suivre les transformations structurales dues aux ajouts. La micro-dureté a été mesurée afin d'évaluer la résistance mécanique locale du matériau et de mieux comprendre l'influence des renforts introduits.

En outre, des essais tribologiques ont été effectués afin d'analyser le comportement à l'usure et au frottement des échantillons sous différentes conditions. Ces études sont essentielles pour évaluer les performances de ce composite dans des applications soumises à des sollicitations mécaniques sévères, telles que l'aéronautique ou les environnements à haute température.

tableau 5 Détermination de la porosité par la méthode de poussée d'Archimède :

Échantillons	Masse sèche (m_s) (g)	Masse mouillée (m_m) (g)	Masse immergée (m_i) (g)	(P) (%)	(ρ) (g/cm ³)
1	1.7454	1.7524	1.3488	4	
2	1.8602	1.8640	1.3905	12.85	3.92
3	1.9209	1.9258	1.3953	19.68	3.61
4	1.8011	1.8063	1.3221	17.49	3.71

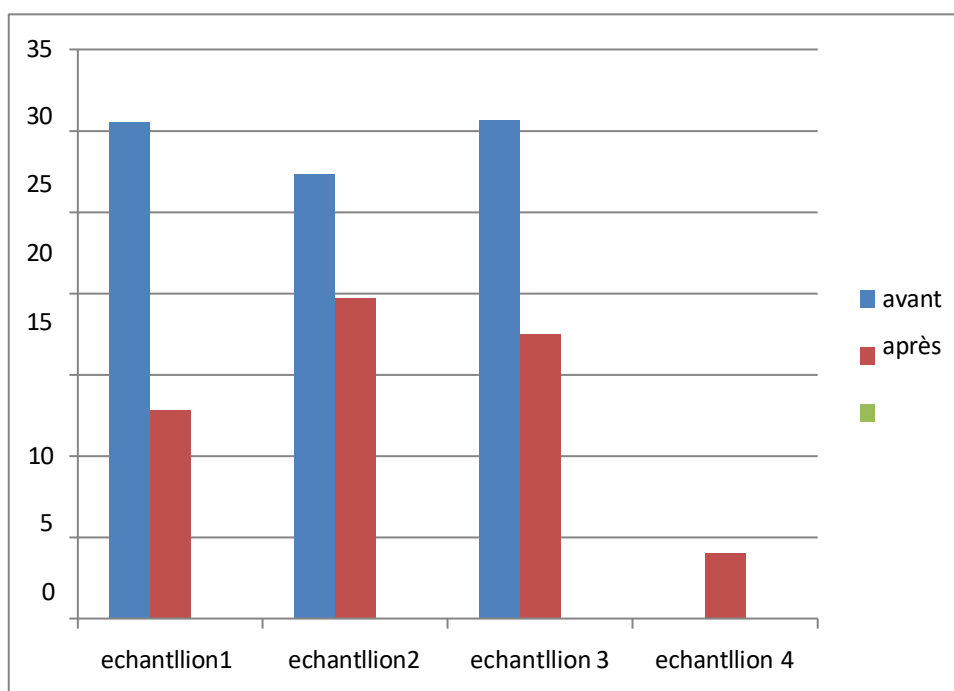


figure 41 Moyen la porosité

Echantillon1 Ti₃SiC₂: 70(%) B₄C 5(%) Si 5(%) Al 20(%)

Echantillon 2 : Ti₃SiC₂ 65(%) B₄C10(%) Si 5(%) Al 20(%)

Echantillon 3 : Ti₃SiC₂ 55(%) B₄C 20(%) Si5(%) Al 20(%)

Echantillon : Ti₃SiC₂ 85(%) B₄C 5(%) Si 10(%)

Les échantillons étudiés présentent des compositions variées en Ti₃SiC₂, B₄C, Si et Al, ce qui influence directement leur microstructure et leur porosité. Le premier échantillon, composé de 70 % Ti₃SiC₂, 5 % B₄C, 5 % Si et 20 % Al, montre une forte proportion de Ti₃SiC₂ (matrice moins dense) et une faible teneur en B₄C (agent densifiant). Cette configuration suggère une porosité élevée, car le B₄C ne suffit pas à combler les vides de la matrice. Le deuxième échantillon, avec 65 % Ti₃SiC₂, 10 % B₄C, 5 % Si et 20 % Al, présente une augmentation modérée de B₄C, ce qui pourrait réduire légèrement la porosité grâce à son effet densifiant. Le troisième échantillon, contenant 55 %, Ti₃SiC₂ 20 % B₄C, 5 % Si et 20 % Al, se distingue par sa teneur élevée en B₄C, ce qui devrait minimiser la porosité en comblant efficacement les pores. En revanche, le quatrième échantillon, composé de 85 % Ti₃SiC₂, 5 % B₄C et 10 % Si (sans Al), présente un excès de

Ti₃SiC₂ et l'absence d'Al, un élément liant, ce qui pourrait entraîner une porosité accrue, notamment si le Si forme des phases poreuses. Ces variations de composition offrent une base pour analyser l'impact des différents éléments sur les propriétés mécaniques et microstructurales des matériaux.

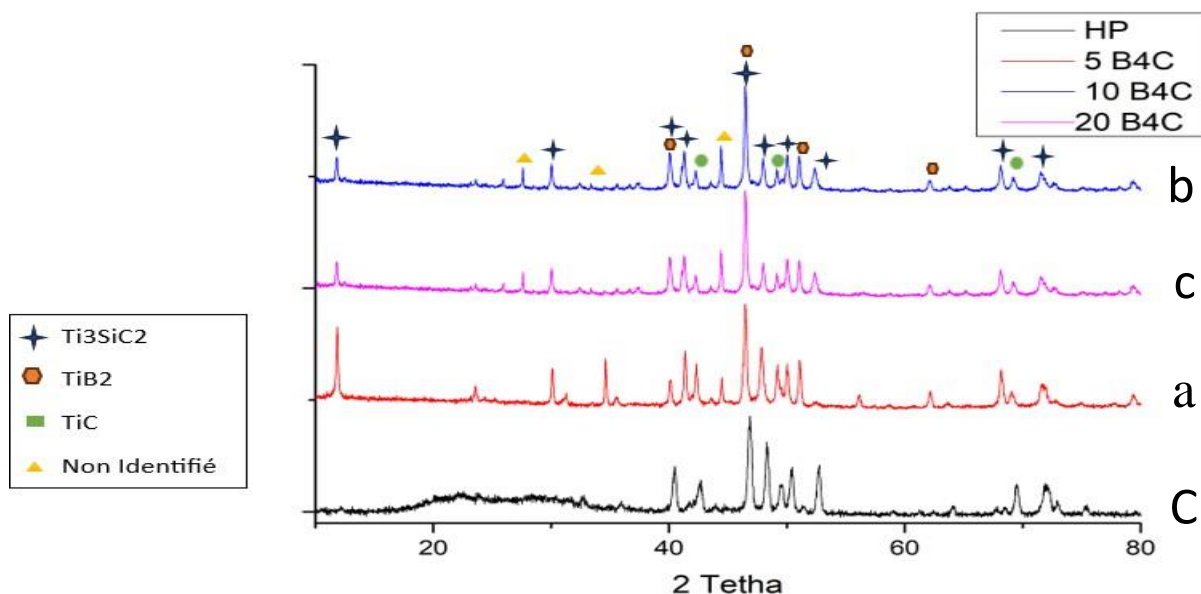


figure 42 Diffraction des rayons x a) 5B4C b) 10B4C c)20B4C d) HP

La figure V.2 montre le diffractogramme des rayons X (DRX) obtenu après synthèse de la phase MAX Ti_3SiC_2 par méthode des sels fondus ($T=1000^\circ\text{C}$, $t=2\text{h}$,).

Le résultats de diffraction des rayons X (DRX) sur la surface de l'échantillon indique la présence de la phase Ti_3SiC_2 comme un phases majoritaire et TiB_2 et TiC comme des phases secondaires, ce qui confirme la réussite de la synthèse de la phase MAX, une quantification par raffinement Rietveld est nécessaire pour l'indication des pourcentage des phases obtenues.

V.2. Observation microscope optique :

L'observation au microscope optique des échantillons sous le microscope optique révèle la présence deux Contrastes différents, une zone avec un contraste sombre qui est majoritaire sur la micrographie qui devrait être la matrice de Ti_2AlC et une zone avec un contraste blanc représenté par des particules Homogène et bien dispersé qui devrait probablement la phase TiB_2 qui a été déjà confirmée par l'analyse de diffraction des rayons X sur la caractérisation précédente.

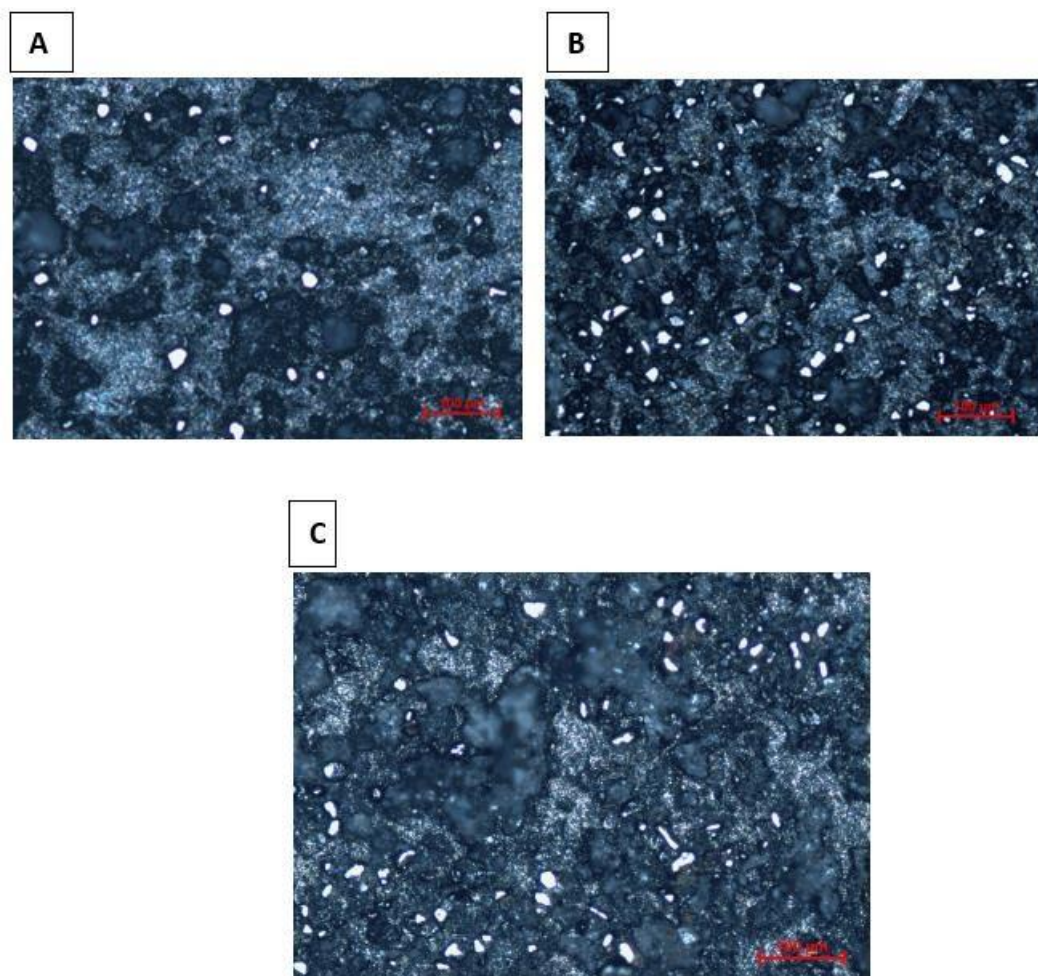


figure 43 Micrographie optique des échantillons A)5% B₄C B)10% B₄C C) 20% B₄C.

V.3. La micro dureté :

Le tableau XX représente les valeurs de micro dureté des différents échantillons sous la charge de 500gf avec cinq essai sur chaque échantillon on remarque que la dureté sur l'échantillon a 5%B₄C été de l'ordre de 1584.152Hv en moyenne, pour l'échantillon de 10% de B₄C la micro dureté moyenne été environs 1410.114 Hv mais cette valeurs a un peu diminuer a cause que la dureté de cette échantillons avait deux valeurs différentes la dureté de la phase TiB₂ et la deuxième valeur qui été d'une valeur d'environs de 600-700Hv cette valeur représente la valeur de dureté de la phase MAX échantillon de 20% de B₄C la micro dureté été de l'ordre de 2294.172Hv on peut constater que avec l'augmentation du pourcentage de B₄C la micro dureté augmente à cause de pourcentage de la phase TiB₂ formé après traitement et ces valeurs sont en concordance totale avec la littérature bibliographique.

tableau 6 les resultats de microdurté

Echantillon	1	2	3	4	5	Hv _{Moy}
5 B4C	1524.91	1554.87	1645.64	1581.92	1613.42	1584.152
10 B4C	755.29	1968.37	1652.77	1975.39	698.75	1410.114
20B4C	2239.43	2449.71	2218.24	2513.59	2049.89	2294.172

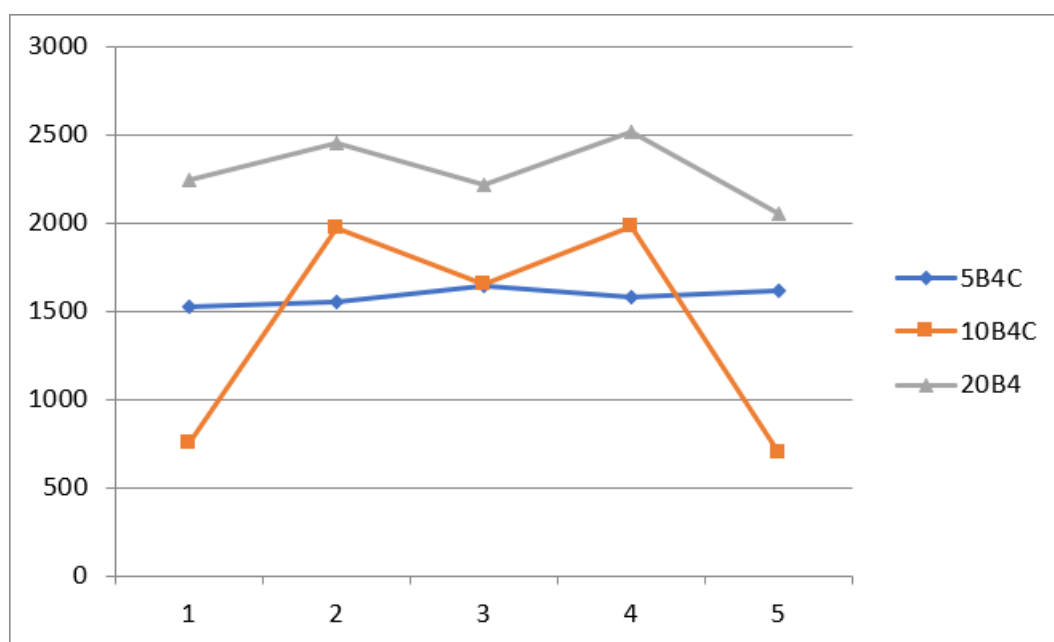


figure 44 Courbe de microdurté 500 g force

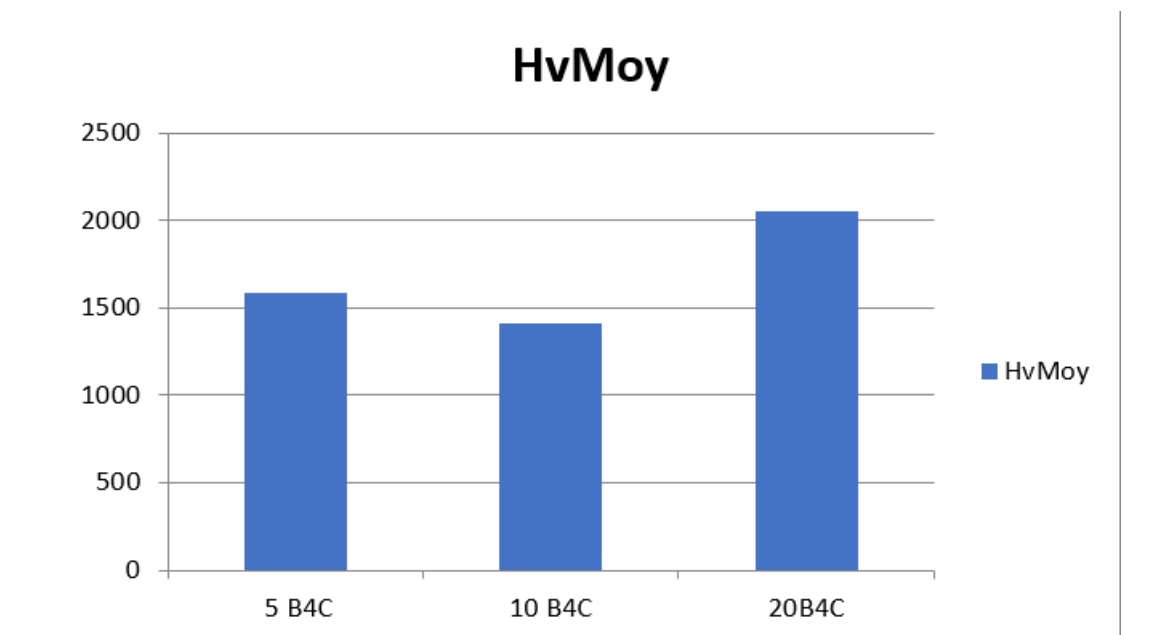


figure 45 Moyenne de microdurté

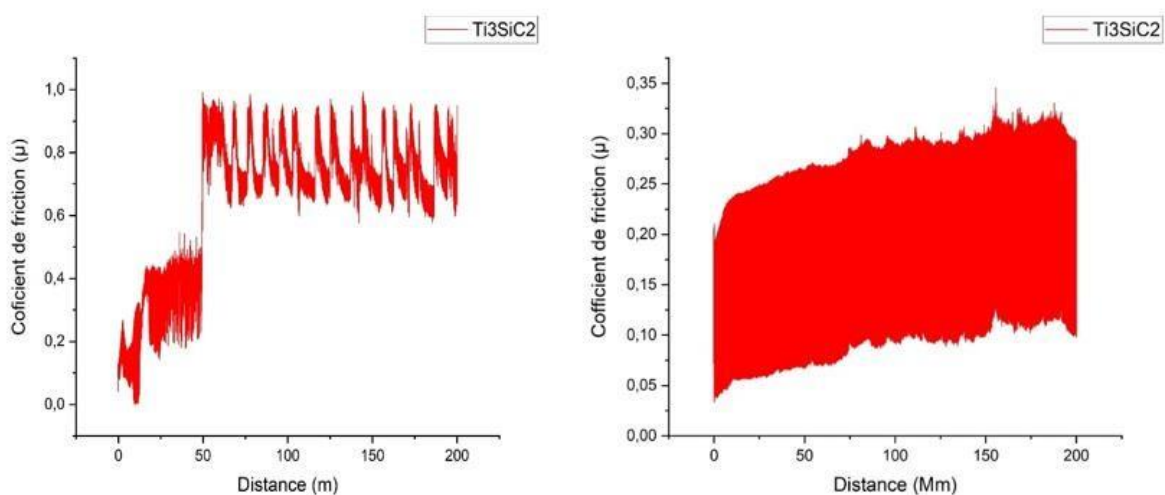


figure 46 variation de coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue sous une charge de a)10N b)5 (HP)

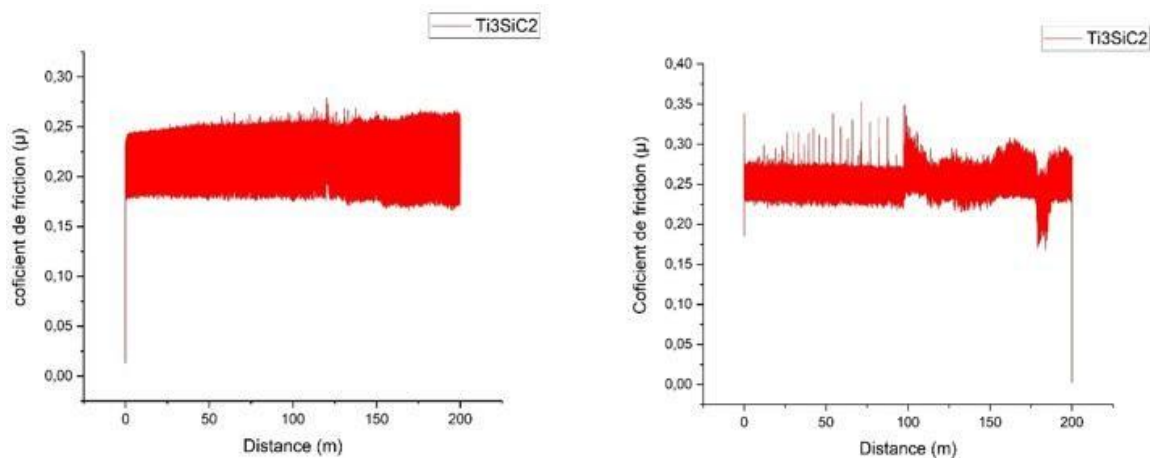


figure 47 variation de coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue sous une charge de a)10N b)5N (HP)

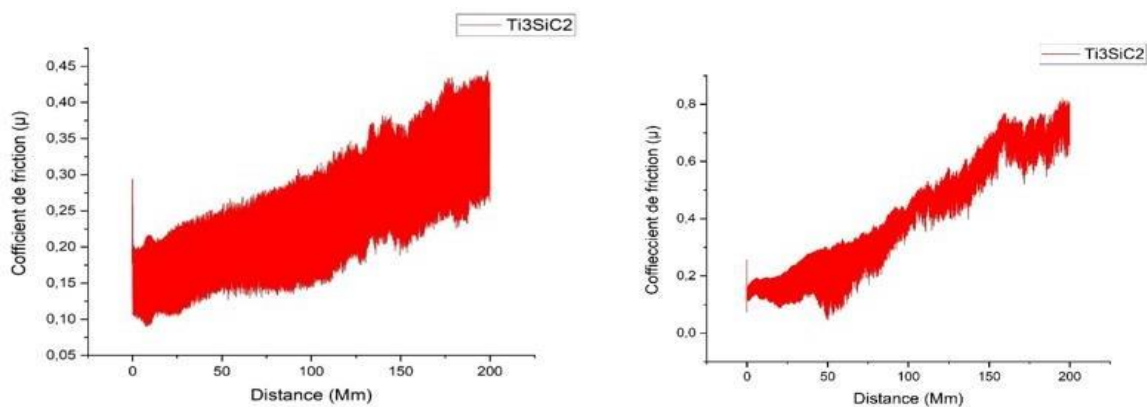


figure 48 variation de coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue sous une charge de a)10N b) 5N (HP)

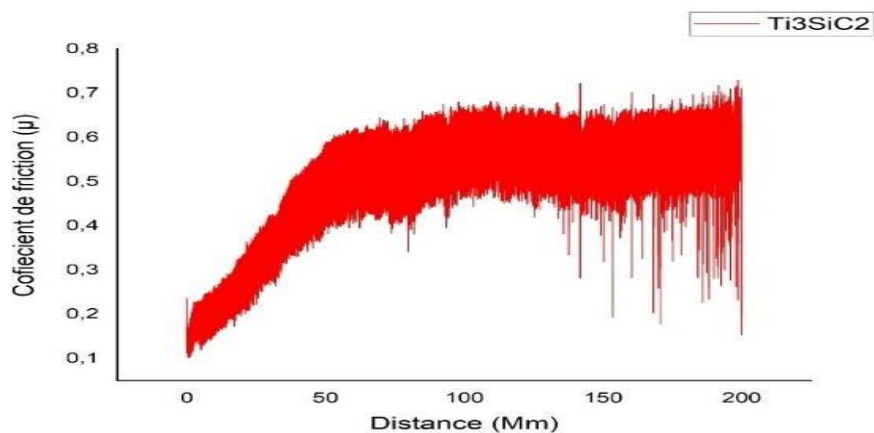


figure 49 variation de coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue sous une charge de 10N

Expertise des traces d'usure :

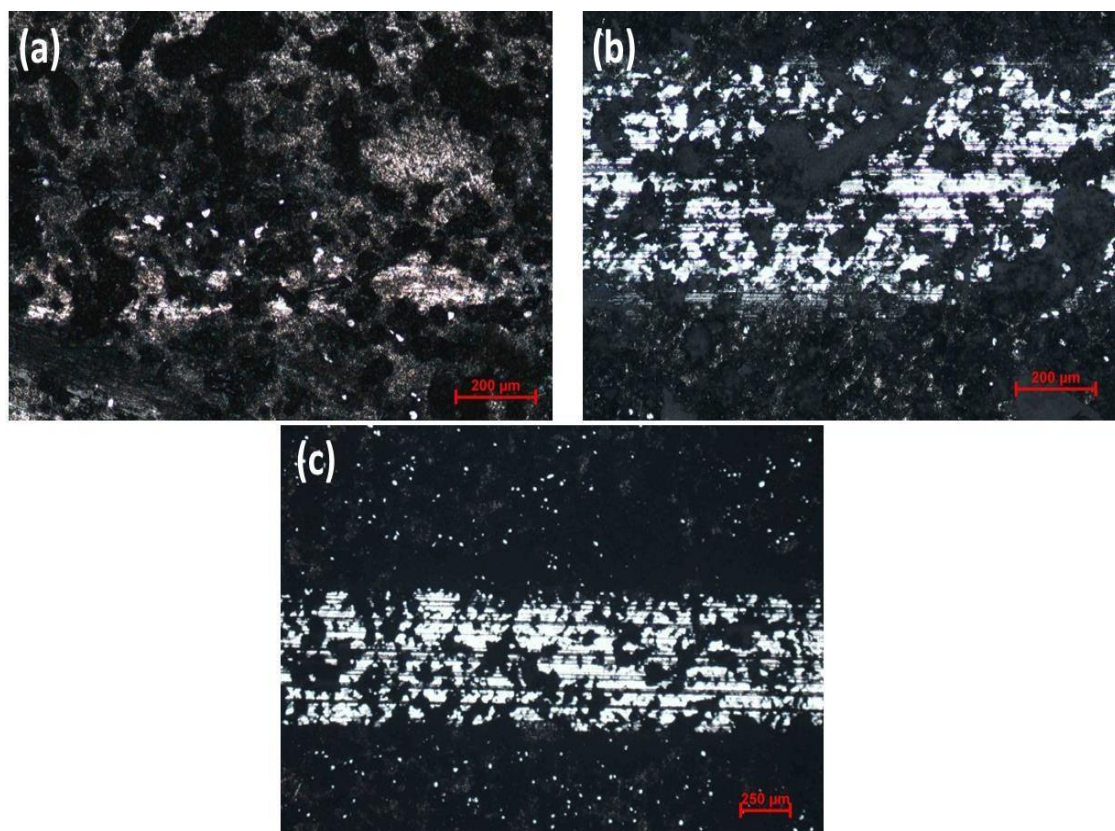


figure 50 Micro graphies de microscope optique des traces d'usure de 5N de echantillon

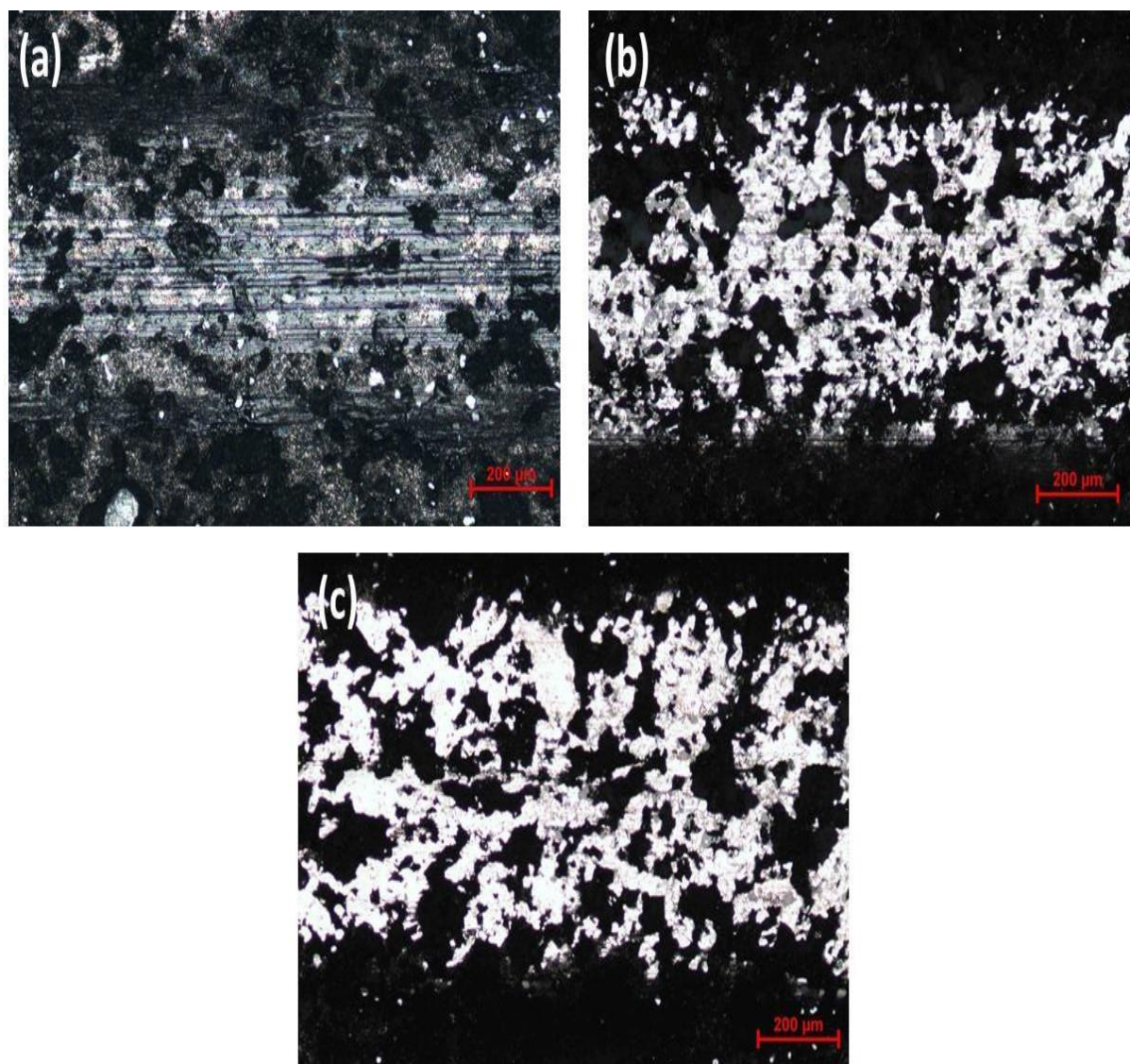


figure 51 Micro graphies de microscope optique des traces d'usure de 10N de
echantillon

taux d'usure (WR) :

Les résultats du taux d'usure (WR) sont présentés dans le tableau suivant :

tableau 7 Le taux d'usure (WR).

	WR(hp)	WR(1)	WR(2)	WR(3)
5N	0,00143x10 ⁻⁶	8,7291x10 ⁻⁶	4,7655x10 ⁻⁶	0,5265x10 ⁻⁶
10N	0,61527x10 ⁻⁶	5,4457x10 ⁻⁶	9,7161x10 ⁻⁶	1,1079x10 ⁻⁶

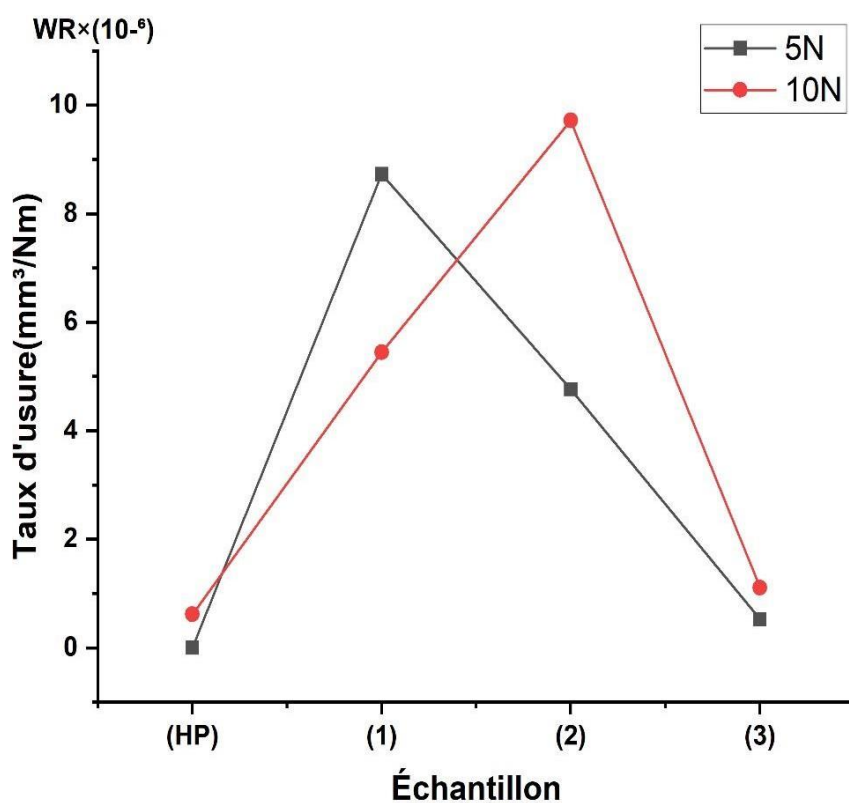


figure 52 variation du taux d'usure en fonction des échantillons

Conclusion:

L'analyse multi-technique du composite $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{B}_4\text{C}$ traité thermiquement a révélé des améliorations significatives de ses propriétés. La DRX a confirmé la formation de phases secondaires (TiB_2) après traitement à 1000°C , tandis que la microscopie électronique a montré une microstructure homogène. Les tests de microdureté ont démontré un durcissement notable du matériau, et les essais tribologiques ont révélé une meilleure résistance à l'usure avec un coefficient de frottement réduit. Ces résultats prometteurs suggèrent que ce composite traité présente un potentiel important pour des applications mécaniques soumises à des conditions sévères. Des études complémentaires pourraient optimiser davantage ces propriétés en ajustant les paramètres du traitement thermique.

Les références

- [1] M.W. Barsoum, The $Mn+1AX_n$ Phases: A New Class of Solids, *Prog Solid St Chem.* 28 (2000) 201–281.
- [2] M.W. Barsoum, *MAX phases - Properties of Machinables Ternary Carbides and Nitrides*, Wiley-VCH, 2013.
- [3] J.-P. Palmquist, S. Li, P.O.Å. Persson, J. Emmerlich, O. Wilhelmsson, H. Högberg, M.I. Katsnelson, B. Johansson, R. Ahuja, O. Eriksson, L. Hultman, U. Jansson, $Mn+1AX_n$ phases in the Ti-Si-C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations, *Phys. Rev. B.* 70 (2004) 165401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.165401>.
- [4] L. Zheng, J. Wang, X. Lu, F. Li, J. Wang, Y. Zhou, $(Ti_{0.5}Nb_{0.5})_5AlC_4$: A New-Layered Compound Belonging to MAX Phases, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3068–3071. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04056.x>.
- [5] Z. Lin, M. Zhuo, Y. Zhou, M. Li, J. Wang, Microstructures and Theoretical Bulk Modulus of Layered Ternary Tantalum Aluminum Carbides, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3765–3769. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01303.x>.
- [6] J. Zhang, B. Liu, J.Y. Wang, Y.C. Zhou, Low-temperature instability of Ti_2SnC : A combined transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, and x-ray diffraction investigations, *J. Mater. Res.* 24 (2009) 39–49. <https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0012>.
- [7] X. He, Y. Bai, C. Zhu, M.W. Barsoum, Polymorphism of newly discovered Ti_4GaC_3 : A first-principles study, *Acta Mater.* 59 (2011) 5523–5533. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.05.025>.
- [8] J.C. Schuster, H. Nowotny, C. Vaccaro, The ternary systems: $CrAlC$, $VAIC$, and $TiAlC$ and the behavior of H-phases (M_2AlC), *J. Solid State Chem.* 32 (1980) 213–219. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90569-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90569-1).
- [9] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, M. Ali, Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , and $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$, *Metall. Mater. Trans. A.* 31 (2000) 1857–1865. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0243-3>.
- [10] T. Lapauw, B. Tunca, D. Potashnikov, A. Pesach, O. Ozeri, J. Vleugels, K. Lambrinou, The double solid solution $(Zr, Nb)_2(Al, Sn)C$ MAX phase: a steric stability approach, *Sci. Rep.* 8 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31271-2>.
- [11] A. Chroneos, D. Horlait, W.E. Lee, S. Grasso, Attempts to synthesise quaternary MAX phases $(Zr,M)_2AlC$ and $Zr_2(Al,A)C$ as a way to approach Zr_2AlC , *Mater. Res. Lett.* 4 (2016) 137–144.
- [12] C.M. Hamm, M. Dürschnabel, L. Molina-Luna, R. Salikhov, D. Spoddig, M. Farle, U. Wiedwald,

- C.S. Birkel, Structural, magnetic and electrical transport properties of non-conventionally prepared MAX phases V₂AlC and (V/Mn)₂AlC, *Mater. Chem. Front.* 2 (2018) 483–490. <https://doi.org/10.1039/C7QM00488E>.
- [13] C.M. Hamm, J.D. Bocarsly, G. Seward, U.I. Kramm, C.S. Birkel, Non-conventional synthesis and magnetic properties of MAX phases (Cr/Mn)₂AlC and (Cr/Fe)₂AlC, *J. Mater. Chem. C.* 5 (2017) 5700–5708. <https://doi.org/10.1039/C7TC00112F>.
- [14] M. Radovic, M.W. Barsoum, MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics, *MAX Phases*. 92 (n.d.) 8.
- [15] Z.M. Sun, Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds, *Int. Mater. Rev.* 56 (2011) 143–166. <https://doi.org/10.1179/1743280410Y.0000000001>.
- [16] M.W. Barsoum, I. Salama, T. El-Raghy, J. Golczewski, H.J. Seifert, F. Aldinger, W.D. Porter, H. Wang, Thermal and electrical properties of Nb₂AlC, (Ti, Nb)₂AlC and Ti₂AlC, *Metall. Mater. Trans. A.* 33 (2002) 2775–2779. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0262-7>.
- [17] X. Wang, Y. Zhou, Solid-Liquid Reaction Synthesis and Simultaneous Densification of Polycrystalline Ti₂AlC, *Z. Für Met.* 93 (2002). <https://doi.org/10.3139/146.020066>.
- [18] J.K. Stanley, *Electrical and magnetic properties of metals*, 1963.
- [19] Y. Zhou, Z. Sun, Electronic structure and bonding properties of layered machinable Ti₂AlC and Ti₂AlN ceramics, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 12570–12573. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.12570>.
- [20] X.H. Wang, Y.C. Zhou, High-Temperature Oxidation Behavior of Ti₂AlC in Air, (2003) 18.
- [21] X.H. Wang, Y.C. Zhou, Oxidation behavior of Ti₃AlC₂ at 1000–1400 °C in air, *Corros. Sci.* 45 (2003) 891–907. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00177-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00177-4).
- [22] R.G. Reddy, X. Wen, M. Divakar, Isothermal oxidation of TiAl alloy, *Metall. Mater. Trans. A.* 32 (2001) 2357–2361. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0209-4>.
- [23] J.L. Smialek, Oxygen diffusivity in alumina scales grown on Al-MAX phases, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.030>.
- [24] W. Yu, M. Vallet, B. Levraut, V. Gauthier-Brunet, S. Dubois, Oxidation mechanisms in bulk Ti₂AlC: Influence of the grain size, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 1820–1828. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.042>.
- [25] B. Cui, D.D. Jayaseelan, W.E. Lee, Microstructural evolution during high-temperature oxidation of Ti₂AlC ceramics, *Acta Mater.* 59 (2011) 4116–4125. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.03.035>.
- [26] J.W. Byeon, J. Liu, M. Hopkins, W. Fischer, N. Garimella, K.B. Park, M.P. Brady, M. Radovic, T. El-Raghy, Y.H. Sohn, Microstructure and Residual Stress of Alumina Scale Formed on Ti₂AlC at High Temperature in Air, *Oxid. Met.* 68 (2007) 97–111. <https://doi.org/10.1007/s11085-007-9063-0>.

Les References

- [27] G.M. Song, Y.T. Pei, W.G. Sloof, S.B. Li, J.Th.M. De Hosson, S. van der Zwaag, Oxidation-induced crack healing in Ti₃AlC₂ ceramics, *Scr. Mater.* 58 (2008) 13–16. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.09.006>.
- [28] S. Li, G. Song, K. Kwakernaak, S. van der Zwaag, W.G. Sloof, Multiple crack healing of a Ti₂AlC ceramic, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.017>.
- [29] A.-S. Farle, C. Kwakernaak, S. van der Zwaag, W.G. Sloof, A conceptual study into the potential of Mn+1AX_n-phase ceramics for self-healing of crack damage, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015)
- [30]. FRACHON, "Modélisation et Simulation Numérique de la Compression en Matrice de Poudres Métalliques", *Thèse de doctorat.*, 23-25 (2002).
- [31] .Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini and M. Ohyanagi, "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method", *J. Mater. Sci.*, Vol 41, 763-777 (2006).
- [33] ASM Handbook, Volume 4: Heat Treating, ASM International, 1991.
- [34]-ASM International (1991) ASM Handbook, Volume 4: Heat Treating. ASM International. Et Callister, W.D. and Rethwisch, D.G. (2018) Materials Science and Engineering: An Introduction. Wiley.
- [35]"Thermochemical Surface Engineering of Steels", Elsevier, 2015 [36]"Surface Hardening of Steels: Understanding the Basics", ASM International
- [37]ASM Handbook, Volume 4A : "Steel Heat Treating Fundamentals and Processes". ASM International, 2013.
- [38] Surface Engineering of Titanium and Titanium Alloys" by G. Lutjering and J.C. Williams. Éditeur : ASM International, 2007.
- [39] Mittemeijer, E.J., et Somers, M.A.J. (2015). Thermochemical Surface Engineering of Steels. Elsevier.
- [40] Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance" by J.R. Davis. ASM International 2001.
- [41] Thermochemical Surface Engineering of Steels" by E.J. Mittemeijer. Elsevier, 2015.
- [42] A.K. SINHA, BORONIZING, HEAT TREATMENT- ASM INTERNATIONAL HANDBOOK, VOL. 4 (1991), P 437 et J.CATALDO, D.HARRADEN,F.GALLIGANI, BORIDESURFACE TREATMENTS, ADV. MATER. PROCESS 157 (4) (2000),

- [43]-O. ALLAOUI, N. BOUAOUADJA, G. SAINDERNAN, SURF. COAT AND TECHNOL. 201 (2006), P.34-75.
- [44]-MATUSHKA, BORONIZING, CARL HANSEN VERLAG, HEYDEN& SON, MINCH- IENNE, PHILADELPHIE, (1980).
- [45]W. GRÄFEN AND B. EDENHOFER, NOUVEAUX DEVELOPPEMENTS DANS LES PROCESSUS DE DIFFUSION THERMOCHIMIQUE, SURFACE AND COATINGSTECHNOLOGY, 200 (2005), P 1830-1836.et ASTM A247-06 STANDARD TEST METHOD FOR EVALUATING THE MICROSTRUCTURE OF GRAPHITE IN IRON CASTINGS.
- [46] J. Blouet, Usure. Techniques de l'Ingénieur, 1978. B585: p. 1 - 34.
- [47] Claudiu Constantin Ionescu, Caractérisation des mécanismes d'usure par tribocorrosion d'a liages modèles Ni-Cr, Thèse de doctorat (2012).
- [48] Noël Brunetière, Introduction à la Tribologie (2016).
- [49] Denape . J.Y.P. , P. Stempfle , Tribologie dans les transports , de l'analyse à l'échelle du contact à la fiabilité des systèmes mécanique . 2006 : Presse Polytechnique et Universitaires Romandes .
- [50] Avel . J .. Lubrifiants pour moteurs thermiques Techniques de l'ingénieur BM 2750 .
- 51- Martin , J. - M .. Etude du mecanisme d'action d'un additif anti - usure en régime delubrification Imite Aspects chimiques dans le cas des organodathosphates métalliques . 1978. These del Université Claude Bemard - Lyon I Lyon
- 52 G. W. Suchowiak . A. W Batchelor , Engineering Tribology BH (Butterworth Heinemann) . 2001
- [53] Source Engineering tribology . GW . Stachowiak . A. W. Batchelor , Butterworth Heinemann
- 53 - Khorramian , B.A. et al Review of antiwcar additives for crankcase oils . Wear . 1993.169(1)
- 55- Sheasty J.S.T.A. Caughlin , and J1 Habech . Observation of the antiwear activity ofzine dhaikyldithophosphate additives . Wear 1991 150 (1-2)
- Colombi, P., Zanola, P., Bontempi, E. & Depero, L. E. Modeling of glancing incidence X-ray for depth profiling of thin layers. Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. 62, (2007)