

**UNIVERSITE DE BLIDA 1**  
**Faculté des Technologie**  
**Département de génie Mécanique**

**THESE DE DOCTORAT**

Spécialité : Science des Matériaux

**Assemblages des Phases MAX par le procédé TIG**

Par

**Youcef HADJI**

devant un Jury composé de:

Younes Benkhedda	Prof à l'université de Blida 1	Président
Mustapha Temmar	MCA à l'université de Blida 1	Examineur
Mohamed Azzaz	Prof à l'université d'USTHB	Examineur
Mohamed Hadji	Prof à l'université de Blida 1	Directeur de thèse
Arnaud Tricoteaux	Prof à l'Université de Valenciennes	Co-Directeur de thèse

Blida, mai 2017

## Remercîment.

---

Avant d'entrer dans le cœur du sujet, une petite digression s'impose pour remercier tous ceux qui ont apporté leur aide, savoir, soutien, technique... bref, tous ceux qui ont fait de ces trois années de thèse une expérience enrichissante.

Ainsi, je remercie mon directeur de thèse, Mohamed HADJI et mon co-directeur de thèse Arnaud TRICOTEAUX, pour leur confiance lors des différentes manip que j'ai pu faire, merci pour leur disponibilité, leurs bons conseils et leur aide toujours précieuse, merci pour nos discussions, scientifiques ou non, merci aussi pour avoir largement contribué à ce que cette thèse se déroule bien. Je remercie chaleureusement Christelle NIVOT de son aide et sa gentillesse, Anthony THUAULT pour son aide et ces informations consistantes concernant l'élaboration par Miro-ondes. Ghailen BENGHORBAL et tous les membres du laboratoire LMCPA qui m'ont soutenu durant mon séjour en France.

Je tiens à remercier tout particulièrement Jean pierre ERAUW, docteur au centre de recherche BCRC, d'abord d'avoir m'accueillir dans son établissement, et sa contribution enrichissante dans l'élaboration du  $Ti_3SiC_2$  par SPS. Un grand merci également à Védi DUPONT de sa grande aide, sa gentillesse et sa générosité. Ainsi, je remercie tous les membres du BCRC qui ont contribué aux différentes manipulations que j'ai effectuées.

Je suis reconnaissant à Younes BENKHADA, professeur à l'université de BLIDA 1, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury d'examen de ce doctorat, ainsi que tous les membres de jury. Mohamed AZAZ, professeur à l'université USTHB, Mustapha TEMMAR, maître de conférences à l'université de BLIDA 1, et Djafar SAIDI maître de recherches au centre CRND.

Merci aux doctorants qui m'ont aidée, conseillée et supportée durant ces années : Adel HADDAD, Nabil CHIKER, Guedouar BENDIBA, Sabe BENOMAR, Nacer DELMI, Yacine NEMRI, Kurt HERMANGE.

Merci à toute ma famille qui me soutient et qui me motive à persévérer dans mon travail de thèse.

# TABLE DES MATIERES

---

Introduction générale.....	1
<b>CHAPITRE 1 : PHASES MAX</b>	
1.1. Présentation des phases MAX .....	4
1.1. introduction .....	4
1.2. Historique .....	5
1.3. Applications .....	6
1.1.2. Structures et liaisons des phases MAX .....	9
1.2.1. Cristallographie .....	9
1.2.2. Liaisons atomiques .....	15
• Liaison covalente .....	15
• Liaison ionique .....	16
• Liaison métallique .....	16
1.2.3. Longueurs des liaisons .....	16
1.1.3. Principales Propriétés des phases MAX.....	18
1.3.1. Propriétés électriques .....	18
1.3.2. Propriétés thermiques.....	22
1.3.3. Oxydation .....	26
1.3.4. Propriétés mécaniques .....	27
1.3.4.1. Dislocations .....	27
1.3.4.2. Mécanisme de formation des bandes de Kink .....	27
1.3.4.3. Principales propriétés mécaniques .....	31
1.1.4. La phase $Ti_3SiC_2$ .....	35
1.4.1. $Ti_3SiC_2$ en poudre .....	36
1.4.2. $Ti_3SiC_2$ massif .....	36
1.4.3. Microstructure .....	37

1.4.3. Stabilité thermique du $Ti_3SiC_2$ .....	38
Conclusion.....	41

## **CHAPITRE 2 : ASSEMBLAGE METAL/ CERAMIQUE**

Introduction.....	43
2.1. Techniques d'assemblages .....	43
2.1.1. Assemblage par la thermocompression.....	43
2.1.2. Assemblage par la méthode de l'eutectique gaz-métal .....	44
2.1.3. Assemblage par les techniques de brasage .....	45
2.2. Définition de l'adhérence dans la liaison métal/céramique .....	45
2.2.1. Notion de la tension superficielle .....	46
2.2.1.1. Mesure de la tension superficielle et l'angle de contact .....	47
2.2.2. Aspect de l'adhésion métal/céramique .....	48
2.2.2.1. Mouillabilité .....	49
2.2.2.2. Effet de la réactivité sur le travail d'adhésion.....	50
2.2.3. Comportement mécanique .....	51
2.2.3. Assemblages des phases MAX .....	52
2.3.1. Assemblage du $Ti_3SiC_2$ .....	53
Conclusion.....	54

## **CHAPITRE 3 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.**

Introduction.....	56
3.3.1. Préparation des Mélanges de poudres .....	56
3.1.2. Homogénéisation.....	56
3.1.2.1 Homogénéisation au turbulat .....	57

3.1.2.2 Homogénéisation au broyeur planétaire .....	57
3.1.2 Poudres utilisées pour l'élaboration du $Ti_3SiC_2$ .....	58
3.1.3 Caractérisation de la granulométrie des poudres .....	59
3.2. Elaboration du $Ti_3SiC_2$ .....	60
3.2.1. Teste DSC .....	60
3.2.1.1. Principe .....	61
3.2.2. Frittage micro-ondes.....	62
3.2.2.1. Principe .....	62
3.2.2.2. Appareillage et conditions opératoires .....	64
3.2.3. Frittage SPS .....	65
3.2.3.1. Principe et paramètres .....	66
3.2.3.2. Mécanisme du frittage SPS.....	69
3.2.3.3. Appareillage et conditions opératoires .....	69
3.3. Assemblage.....	70
3.3.1. Procédé d'assemblage TIG (tungstène inerte gaz).....	70
3.3.1.1. Principe .....	71
3.3.1.2. Paramètres du soudage TIG .....	72
3.3.1.3 Métaux d'apports.....	74
3.3.1.4. Appareillage et conditions opératoires .....	74
3.4. Caractérisation .....	76
3.4.1. Calcule de la densité des échantillons .....	76
4.1.2. Mode opératoire .....	77
3.4.2. Caractérisation par micro-indentation instrumentée.....	78
3.4.2.1. Principe .....	78
3.4.2.2. Appareillage et conditions opératoires .....	83
3.4.3. Caractérisation par diffraction des rayons-X .....	83
3.4.3.1. Appareillage et mode opératoire .....	84

3.4.4. Caractérisation microstructurale par microscopie à balayage (SEM)	84
3.4.4.2. Appareillage et Mode opératoire .....	84
3.4.5. Imagerie optique et topographique .....	85

## **CHAPITRE 4 : FABRICATION DES MASSIFS DE $Ti_3SiC_2$ .**

Introduction.....	87
4.1. Matériau utilisé dans les premiers dépôts.....	87
4.2. Équilibre de phases .....	90
4.2.1 Système Ti-C.....	90
4.2.2. Système Ti-Si .....	91
4.2.3. Système Si-C.....	91
4.2.4. Système Ti-Si-C.....	91
4.2.5. Etude de réactivité dans le système Ti-SiC-C .....	92
4.3. Élaboration .....	94
4.3.1. Elaboration du $Ti_3SiC_2$ par micro-ondes.....	94
4.3.2. Elaboration du $Ti_3SiC_2$ par SPS.....	97
4.3.2.1. Frittage SPS d'un mélange de poudre stœchiométrique (3Ti-SiC-C)	97
4.3.2.1. Effet de l'excès de Si sur la formation du $Ti_3SiC_2$ .....	101
4.3.2.3. Effet de l'aluminium sur la formation du $Ti_3SiC_2$ .....	109
4.3.2.4. Caractérisation des propriétés mécaniques par indentation .....	115
Bilan.....	117

## **CHAPITRE 5 : ASSEMBLAGES DU $Ti_3SiC_2$ PAR LE PROCEDE TIG.**

Introduction.....	119
5.1. Etude des systèmes métal/ $Ti_3SiC_2$ réalisés .....	119

5.1.1. Etude microstructurales des différents systèmes métal/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> réalisés	121
5.1.1.1. Le système acier 308SS/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	121
5.1.1.2. Le système Al/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	127
5.1.1.3. Système Ti/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	131
5.1.2. Caractérisation des propriétés mécaniques	137
5.1.2.1. Caractérisation par micro-indentation conventionnelle Vickers	137
5.1.2.3. Caractérisation par indentation instrumentée	138
5.2. Assemblage des pièces de Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	143
5.2.1. Etude microstructurale	144
Conclusion	149
Conclusion générale et perspectives	150
<b>Annexes</b>	
• Annexe 1	155
• Annexe 2	156
• Annexe 3	158
Références bibliographique	160

## LISTE DES FIGURES

---

Figure 1.1 : Exemple d'un élément chauffant à base de $Ti_2AlC$ chauffée par résistivité à $1450^{\circ}C$ à l'air (courtesy of kanthal) réf [8].....	7
Figure 1.2 : Des photos de buses en $Ti_2AlC$ et en aciers après leurs usages. Les conditions de test qui ont provoqué une grande corrosion des buses en aciers n'ont pas affecté celles du $Ti_2AlC$ réf [8].....	7
Figure 1.3 : Outil de perçage à sec avec, a) avec des segments de $Ti_3SiC_2$ /diamant. b) Co/diamant réf [8].....	8
Figure 1.4 : Les mailles (a,b,c) qui correspondent aux séries 211, 312,et 413 respectivement. Avec $d_x$ représente l'épaisseur des lamelles $M_{n+1}X$ ; $d_{\alpha}$ représente l'épaisseur des lamelles formé par les atomes de l'élément A ; et les différents Z représentent les différentes hauteurs entre les différents plans atomiques réf [8] .....	10
Figure 1.5. Enchainements des plans pour les structures 211, 312 et 413 orientées suivant l'axe $[11\bar{2}0]$ . Une maille élémentaire est dessinée dans chaque schéma réf [8] .....	11
Figure 1.6 : a) plans (1120) de $Ti_3SiC_2$ . b) remplacement des atomes Si par C et illustration de la rotation supprimant le maillage. c) structure finale où l'on observe les plans (110) de la phase cubique de TiC de structure NaCl) réf [2] .....	15
Figure 1.7 : Distance inter couches en $A^{\circ}$ pour a) $Ta_2AlC$ , b) $Ta_3AlC_2$ , c) $Ta_4AlC_3$ , et d) TaC réf [8] .....	17



Figure 1.8 : Dépendance de la résistivité à la température dans la gamme [0-100k].a) du Ti et des phases MAX sélectionnés réf [36, 37,38]. b) Des phases MAX avec l'Al comme élément A réf [39]. c) Des phases avec V comme élément M réf [8], d) Des phases sélectionnés avec différents éléments X (C,N) réf [40] ..... 19

Figure 1.9 : l'effet de la température sur le coefficient seebeck du  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_4AlN_3$  réf [41], Ti réf [42]..... 21

Figure 1.10 : l'influence de la température sur la conductivité des : a) des phases  $T_{n+1}AlX_n$  réf [43]. b) du  $Ti_3SiC_2$  et quelques phases MAX avec le Al comme élément A réf [39] ..... 22

Figure 1.11 : Dépendance de la conductivité phononique au rapport de résistivité résiduel RRR de quelques phases MAX réf [8] ..... 24

Figure 1.12 : Variation de la conductivité thermique totale en fonction de la température [300-1200k] réf [8] ..... 25

Figure 1.13 : SEM image pour ; a) un échantillon de  $Ti_2AlC$  après 8000 cycles chauffée à 1350 en air. b) oxydation en air après 2800h réf [8,52]..... 27

Figure 1.14 : a) Formation d'une KB, d'après le modèle de Hess et Barrett[59]. b) KB sous-critique : paires de dislocations assemblées suivant un contour elliptique réf [60] ..... 29

Figure 1.15 : a) Schémas d'une IKB de forme ellipsoïde et des boucles carrées de dislocation réf [8]. b) Courbes, contrainte/déformation en compression pour le  $Ti_3SiC_2$ -FG et -CG,  $Al_2O_3$  et l'Al réf [61], le trait pointillé représente le comportement attendu pour le  $Ti_3SiC_2$ . Trois cycles de charge ont été effectués sur le  $Ti_3SiC_2$ -CG, jusqu'à 1 GPa montrant la préservation de la trajectoire de déformation en boucles d'hystérésis..... 30

Figure 1.16 : La dureté Vickers en fonction de la charge et la taille des grains, a)  $Cr_2AlC$  d'après réf [71, 72,73]. b)  $Ti_3SiC_2$  avec l'influence de la variation de la température représentée dans le petit carré réf [74]..... 32

Figure 1.17 : Courbes de charge décharge d'indentation instrumenté Berkovich, a) parallèle à la surface du plan de base. b) perpendiculaire à la surface du plan de base [77].....	33
Figure 1.18 : Micrographie SEM de, a) empreinte d'une indentation Vickers, b) enlèvement de grains autour de l'empreinte. C) formation de multiple kink bandes dans un grain réf [79].....	34
Figure 1.19 : Résistance à la flexion 4 points en fonction de la température de température de trempe à l'eau de, a) $Ti_3GeC_2$ à gros grains, $Ti_3SiC_2$ à gros et fins grains réf [82]. b) $Ti_4AlN_3$ réf [83], $Nb_2AlC$ réf [84], $Ta_2AlC$ réf [85], $V_2AlC$ [86] ....	35
Figure 1.20 : Micrographie SEM et EDS d'une poudre de $Ti_3SiC_2$ fabriqué par Micro-Ondes réf [89].....	36
Figure 1.21 : Cartographie des différentes structures obtenues (FG, CG et duplex) en fonction de la température de pressage isostatique et du temps de maintien à cette température réf [92] .....	38
Figure 1.22 : Micrographie SEM. a) mode SE. b) mode BSE d'une section d'un échantillon de $Ti_3SiC_2$ chauffée à 1500°C pendant 1h réf [112].....	40
Figure 1.23 : Schéma illustratif des étapes de transformation de phase durant la décomposition du $Ti_3SiC_2$ (0001) réf [113].....	40
Figure 2.1 : Figure 1 : Représentation schématique d'un assemblage métal/céramique réalisé dans un four-presse de thermocompression réf [116] ...	44
Figure 2.2 : Lame mince d'eau savonneuse de longueur x et de largeur l. L'aire superficielle est 2lx réf [120] .....	47
Figure 2.3 : Définition des paramètres géométriques utilisés pour la mesure de la tension de surface dans la technique de la goutte posée réf [123].....	48

Figure 2.4 : différents cas de mouillage du liquide sur un substrat solide réf [125] .....	50
Figure 2.5 : Schéma illustratif de l'effet du changement de la nature de l'interface par la formation de nouveaux composés sur la mouillabilité.....	51
Figure 2.6 : micrographies SEM des sections transversales des échantillons $Ti_3SiC_2$ /Ti-6Al-4V assemblés pour un temps de maintien de 1h et des températures de ; a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1350°C, d) 1400°C réf [136] .....	53
Figure 3.1 : le Turbulat utilisé .....	57
Figure 3.2 : Le Calorimètre différentiel à balayage utilisé.....	62
Figure 3.3 : four micro-ondes utilisée. a)image du four, b) vue schématique de l'ensemble du four .....	65
Figure 3.4 : Principe du frittage SPS .....	67
Figure 3.5 : exemple d'enregistrement des paramètres de frittage SPS (température, pression de la chambre, courant, la charge appliqué) lors de la fabrication d'un $Ti_3SiC_2$ [139].....	68
Figure 3.6 : Machine SPS utilisé.....	70
Figure 3.7 : Principe du procédé de soudage TIG simple flux réf [147] .....	72

Figure 3.8 : Caractéristiques des modes de fonctionnement possibles pour le soudage TIG réf [147].....	73
Figure 3.9 : Schéma général du procédé TIG réf [174] .....	75
Figure 3.10 : dispositif de la mesure de densité. a) dispositif de la création du vide. b) balance .....	78
Figure 3.11 : Schéma d'une courbe de déplacement charge- déplacement d'un test d'indentation instrumentée Vickers.....	79
Figure 3.12 : représentation des modes de déformation "pilling-up"et "sinking-in" durant une indentation instrumentée avec un identeur Vickers .....	81
Figure 3.13 : Appareille d'indentation instrumentée utilisé.....	83
Figure 4.1 : Diffractogramme DRX d'un échantillon de $Ti_3SiC_2$ reçu de la part du professeur barsoum (drexel University). Les pics de $Ti_3SiC_2$ sont marqués par ✦, et les pics de TiC par ● .....	89
Figure 4.2 : Digramme d'équilibre ternaire du système T-Si-C à 1250°C [164] ....	92
Figure 4.3 : Diffractogramme d'un mélange de poudre d'une stœchiométrie de 3Ti-SiC-C .....	93
Figure 4.4 : a) Schéma illustratif du mécanisme de réaction dans le système Ti-SiC. b) courbe DSC d'un échantillon d'un mélange de poudre composé du Ti, SiC, C avec la même stœchiométrie du $Ti_3SiC_2$ . L'échantillon de référence utilisé dans ce teste est l'alumine, et la vitesse de chauffage est 20°C/min jusqu'à 1500°C .....	94

Figure 4.5 : Diffractogramme RX des mélanges 3Ti-SiC-C frittés par micro-Ondes à différentes températures, 1250°C ; 1450°C ; 1500°C ..... 95

Figure 4.6 : Microstructure du matériau produit d'un frittage Micro-onde à 1500°C. a) analyse EDS. b) micrographie SEM ..... 96

Figure 4.7 : Courbes de densification représentant la variation de la température, la pression, et le déplacement des pistons lors de la densification d'un mélange stœchiométrique à base de Ti, SiC, C pour une vitesse de chauffage de 50°C/min, et un temps de maintien de 20min à 1250°C..... 98

Figure 4.8 : Diffractogramme DRX d'une pièce fabriqué par SPS à partir d'un mélange stœchiométrique à base de : Ti, SiC, C. pour une température de frittage de 1250°C, et un temps de maintien de 20min..... 99

Figure 4.9 : Courbes de densification représentant la variation de la température, la pression, et le déplacement des pistons lors de la densification d'un mélange stœchiométrique à base de Ti, SiC, C pour une vitesse de chauffage de 50°C/min, et un temps de maintien de 20min à 1425°C..... 100

Figure 4.10 : Diffractogramme DRX d'une pièce fabriqué par SPS à partir d'un mélange stœchiométrique à base de : Ti, SiC, C. pour une température de frittage de 1425°C, et un temps de maintien de 20min..... 100

Figure 4.11 : Diffractogrammes R-X des échantillons M1, M2, M3 fabriqués par SPS pour une température de frittage de 1250°C ..... 102

Figure 4.12 : Diffractogrammes R-X des échantillons M1, M2, M3 fabriqués par SPS pour une température de frittage de 1425°C ..... 102

Figure 4.13 : Micrographie SEM et analyse EDS d'un échantillon M2 densifier par SPS pour une température de 1425°C. a) micrographie avec un détecteur SEI à faible grossissement. b) micrographie avec un détecteur BEC. C) spectre de l'analyse EDS du point A ..... 105

Figure 4.14 : Granulométrie laser de la poudre du SiC broyer par voie liquide. a) avant séchage. b).Après séchage ..... 105

Figure 4.15 : Diffractogrammes R-X des échantillons M1, M2, et M3 fabriquées par SPS avec une température de frittage de 1500°C..... 107

Figure 4.16 : Courbes de densification représentant la variation de la température, la pression, et le déplacement des pistons lors de la densification pour une vitesse de chauffage de 50°C/min, et un temps de maintien de 20min à 1500°C des échantillons : a) M1.b) M3 ..... 107

Figure 4.17 : Diffractogrammes R-X des échantillons fabriqués par SPS à partir des mélanges de poudre avec les stœchiométries M1 et M2 préparés avec une poudre SiC de 18µm de taille. Les diffractogramme représentés avec les couleurs noir et rouge correspondent à M1 et M2 respectivement pour un temps de frittage de 20 min. alors que le diffractogramme bleu correspond à M2 pour un temps de frittage de 40min..... 109

Figure 4.18 : Courbes de densification lors de frittage SPS des échantillons à partir des mélanges de poudres de stœchiométries : a) M1 + 3%at d'Al. b) M2 + 3%at d'Al ..... 111

Figure 4.19 : Diffractogramme R-X des échantillons M1+2%at D'Al et M2 + 3%at d'Al, fabriquées par SPS avec une température et temps de frittage de 1425°C, 20min respectivement .....	111
Figure 4.20 : a) Micrographie SEM de l'échantillon M2+3%at d'Al fabriqué par SPS à une température et un temps de frittage de 1425°C, et 20m respectivement. b) enceinte de densification (piston et matrice) de cette échantillon après frittage ...	113
Figure 4.21 : Image macrographique d'un échantillon fabriqué à partir d'une stœchiométrie de M2 +3%t d'Al pour une température et temps de frittage de 1425°C, et 20min respectivement, avec 40Ømmx10mm de dimension .....	114
Figure 4.22 : Fractographie SEM d'un échantillon fabriqué à partir d'une stœchiométrie de M2 +3%at d'Al pour une température et temps de frittage de 1425°C, et 20min respectivement. a) faible grossissement. b) gros grossissement .....	115
Figure 4.23 : Courbes charge décharge d'indentation instrumentée correspondantes à l'échantillon M2+2% fritté par SPS à 1425°C. a) charge maximale atteint 5N. b) charge maximale atteint 200N .....	116
Figure 4.24 : a) Micrographie SEM d'une empreinte d'indentation Vickers pour une charge de 200N. b) image 3D de cette empreinte obtenue par un microscope confocal .....	117
Figure 5.1 : a) Schéma illustratif du dépôt du métal sur le Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> par le procédé TIG. b) macrographie optique du système acier 308SS/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> .....	120
Figure 5.2 : Micrographies optique des différents systèmes réalisés, a)Al/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> , b) Ti/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> .....	121

Figure 5.3 : a) Micrographie SEM de l'interface acier 308SS/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ; b) représentation schématique de la réaction des différentes zone à l'interface : W et G représentent les phases claire et grise respectivement, et le point noir représente les pores..... 121

Figure .4 : Micrographies SEM en mode rétrodiffusé représentant les différentes zones : a) l'interface Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> décomposé ; b) Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> décomposé ; c) les zones D, E et F ; d) la zone F et l'acier 308SS ..... 123

Figure 5.5 : Micrographie SEM typique de la microstructure de l'interface acier 308SS/ Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (a) ; et ces cartographies EDS correspondantes : b) Si ;c) Fe ; d) Cr ; e) Ni ; f) C ..... 124

Figure 5.6 : Fractographie SEM dans une partie de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> proche de l'interface de brasage représentant : a) région décomposé et non décomposé du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ; b) zone non décomposé avec un grand grossissement ; c) zone décomposé avec un grand grossissement ..... 127

Figure 5.7 : Micrographies SEM en mode rétrodiffusé représentant : a) l'interface Al/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ; b) Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> décomposé ..... 128

Figure 5.8 : Micrographie SEM de la microstructure typique de l'interface Al/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (a) et les cartographies EDS correspondantes ; b)Al ; c) Ti ; d) Si ; e) C..... 129

Figure 5.9 : a) Image SEM d'une surface de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> chauffé par TIG sans métal déposée ; b) Dfractogramme des R-X d'un échantillon de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> chauffé par TIG (trait noir) et un échantillon témoin (trait rouge). Les pics de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et TiC sont marqué par un carré et un cercle, respectivement ..... 132



Figure 5.10 : Micrographies SEM en mode rétrodiffusé représentant : a) l'interface Ti/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> ; b) la zone II avec un grand grossissement .....	133
Figure 5.11 : Diffractogramme des rayons-X de la zone II présenté dans la figure 10a) .....	134
Figure 5.12 : Micrographie SEM de la zone III représenté dans la figure 10a). a) faible grossissement, b) grand grossissement.....	135
Figure 5.13 : Fractographie SEM des régions, a) zone I, b) zone II .....	136
Figure 5.14 : Courbes charge-décharge correspondantes à la zone de brasage Ti/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> (zone II ; figure 10), obtenues par un test de micro-indentation instrumentée Vickers pour différentes charges maximales .....	139
Figure 5.15 : Une image de la morphologie d'une empreinte en 3D correspondante à une charge maximale de 8N obtenu par un microscope confocal dans la zone de brasage Ti/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> (zone II ; figure 10) .....	140
Figure 5.16 : Courbe expérimentale de la rigidité totale Ct de la zone de II (figure 10) en fonction de la racine carré de l'inverse de l'air de contact, obtenu à partir de plusieurs charge maximales appliqués dans un intervalle de 2 à 25N .....	141
Figure 5.17 : Empreintes résiduelles d'une indentation Vickers obtenues pour une charge de 20N dans : a) la zone de brasage Ti/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> (zone II). b) zone de Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> (zone I) .....	142

Figure 5.18 : a) Image d'une pièce utilisé pour les assemblages ; b) positionnement des pièces avant l'assemblage ; c) surface de deux pièces assemblés ; d) la surface opposé au joint de l'assemblage ..... 144

Figure 5.19 : Une micrographie SEM d'une section transversale de l'interface Ti déposée/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (région de la surface du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) (I=45A) ..... 145

Figure 5.20 : Image SEM de la zone décomposée (zone de brasage) Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> avec un grand grossissement (I=45A)..... 146

Figure 5.21 : Micrographies SEM des sections transversales de l'interface des pièces assemblées Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ; a) I=40A. b) I=50A ..... 147

Figure 5.22 : Micrographie SEM du Ti déposée sur la surface du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Pour I=50A ..... 148

Figure 5.23 : Micrographie SEM du Ti déposée sur la surface du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Pour I=50A ..... 149

## LISTE DES TABLEAUX

---

Tableau 1.1 : Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX .....	5
Tableau 1.2 : résumer de toutes les phases $M_{n+1}AX_n$ connus jusqu'à présent avec leurs densité théoriques et leurs paramètres de maille (a, et c) [8] .....	12
Tableau 1.3 : Résultats expérimentaux sur les longueurs de liaisons en $\text{Å}$ , déduits à partir des paramètres des mailles et les valeurs $Z_i$ des phases MAX à base de Ti .....	18
Tableau 1.4 : Paramètres de transport électrique du $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ , $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , Ti, et TiC avec leur conductivité, et le coefficient de hall mesuré [42] .....	21
Tableau 1.5 : $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ produits à partir de différents mélange de poudre par SPS (la charge appliqué pour tous les cas est 50MPa).....	37
Tableau 3.1 : Indice de réfraction des poudres de base utilisée ainsi que les milieux de dispersion correspondant .....	60
Tableau 3.2 : Caractéristiques des métaux d'apport utilisé .....	74
Tableau 3.3 : Conditions opératoires des assemblages effectués.....	76
Tableau 4.1. Caractéristiques d'un échantillon de $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ reçu de la part du professeur barssoum (drexel University) .....	90
Tableau 4.2 : Quantification des densités et porosités ouvertes ainsi que les teneurs des phases qui constituent les échantillons M1, M2, et M3, fabriquées pour une température de frittage de $1425^\circ\text{C}$ .....	103

Tableau 4.3 : Quantification des densités et porosités ouvertes ainsi que les teneurs des phases qui constituent les échantillons M1+2%at d'Al et M2 +2%at d'Al fabriquées pour une température et un temps de frittage de 1425°C, 20min respectivement .....	112
Tableau 4.4 : Résultats de l'analyse EDS des points représentés dans la figure 20) .....	113
Tableau 5.1 : Composition chimique des points marqué dans la figure 4), détectés par EDS at%).....	124
Tableau 5.2 : Composition chimique des points marqués dans la figure 7), détecté par EDS at%).....	130
Tableau 5.3 : Composition chimique des points marqués dans la figure 10b), détecté par EDS at%).....	134
Tableau 5.4 : Composition chimique des points marqués dans la figure 12b), détecté par EDS at%).....	135
Tableau 5.5 : Dureté conventionnelle Vickers des différentes zones des différents systèmes réalisés .....	137
Tableau 5.6 : Propriétés mécanique de la zone II (figure 10) obtenues par micro-indentation instrumentée Vickers .....	142

Tableau 5.7 : Analyses de composition chimique par EDS des points représentés dans la figure 20)..... 146

Tableau 5.8 : Analyses de composition chimique par EDS des points représentés dans la figure 22)..... 148

## ملخص

في إطار هذا العمل، اهتمنا بدراسة قابلية التلحيم بواسطة اللحام بالقوس الكهربائي TIG لمادة خزفية تنتمي لعائلة MAX التي هي معرفة بالتركيبية الكيميائية  $Ti_3SiC_2$  وذلك باستعمال عدة معادن خلال التلحيم.

ال  $Ti_3SiC_2$  يتميز بناقلية حرارية و كهربائية جيدة، ومقاوم جيد للصدّات الحرارية . هذه الخصائص هي التي سمحة باستعمال هذه الطريقة في التلحيم، مع استعمال وسائط معدنية مختلفة بين الأطراف المجمعّة التي تفاعلت خلال الحالة السائلة مع ال  $Ti_3SiC_2$  تحت وسط خامل.

يمكن وصف آلية تلحيم ال  $Ti_3SiC_2$  في دراستنا ب: إنقسام  $Ti_3SiC_2$  وتحوله إلى  $TiC_x$  في منطقة تلامسه مع المعدن المستعمل في التلحيم في حالته السائلة، عند تعرضه للقوس الكهربائي خلال استعمال جهاز التلحيم (TIG) . هذا الانقسام يكون مرافقاً لتبخّر جزئي ل Si المحرر ، و تقلص ناتج عن تحول ال  $Ti_3SiC_2$  إلى  $TiC_x$  وهذا ما يؤدي الى ظهور فراغات صغيرة في منطقة الملامسة للمعدن السائل، مما يسمح بمروره ، و بالتالي الحصول على منطقة تلحيم مشكّلة من  $TiC_x$  و مواد مركبة من العناصر المحررة من  $Ti_3SiC_2$  و المعدن المستعمل لتلحيم

## Résumé.

Dans ce travail, on a étudié la faisabilité d'un assemblage d'une céramique qui appartient à la famille des phases MAX connue sous le nom de  $Ti_3SiC_2$  par le procédé TIG (Tungstène inerte gaz) en utilisant différents métaux d'apport. C'est la particularité des propriétés du  $Ti_3SiC_2$  tels que sa bonne conductivité électrique et sa bonne résistance aux chocs thermiques qui nous ont permis de réussir à assembler ce matériau par ce type de procédé en utilisant des intermédiaires de joints métalliques qui réagissent à leurs états liquide avec le  $Ti_3SiC_2$  sous atmosphère inerte en formant des zones de brasages à l'interface métal/ $Ti_3SiC_2$ . Ces zones de brasages ou d'interaction sont composées de différentes phases selon le métal d'apport utilisé.

Les métaux d'apport utilisés dans notre travail d'assemblage de  $Ti_3SiC_2$  sont l'acier A308SS, l'Al, et le Ti. Où la microstructure de chaque zone de brasage de ces systèmes métal/ $Ti_3SiC_2$  était étudiée ainsi que les propriétés mécaniques.

Le mécanisme de l'assemblage métal/ $Ti_3SiC_2$  dans notre cas peut être exprimé par : une décomposition du  $Ti_3SiC_2$  en  $TiC_x$  dans la région en contact avec le métal liquide à température élevée lors de l'application de l'arc du TIG. Cette décomposition est accompagnée avec une évaporation partielle du Si diffusé et un rétrécissement causé par la transformation du  $Ti_3SiC_2$  en  $TiC_x$ , en créant des micro-vides au niveau de la région du  $Ti_3SiC_2$  en contact avec le métal. Ce qui a permis l'infiltration de ce dernier, et par conséquent, l'obtention d'une zone de brasage constitué du  $TiC_x$  et des phases composés des éléments diffusés du  $Ti_3SiC_2$  et des éléments du métal infiltré.

Mots clés : Phases MAX,  $Ti_3SiC_2$ , frittage SPS, brasage, décomposition, infiltration, évaporation, rétrécissement, indentation instrumentée.

**Abstract:**

In this work, we studied the feasibility of an assembly of the Max Phase  $Ti_3SiC_2$ , by TIG (Tungsten Inert Gas) process, using different metal fillers. The  $Ti_3SiC_2$  have a good thermal and electrical conductivity, and thermal choc resistant, these properties provided the possibility of using this type of process, with different metallic joints intermediates interacting in liquid forms. The brazed joints were characterized by the presence of different phases depending on the filler material nature.

The filler metals used in our  $Ti_3SiC_2$  assembly work are: 306SS Steel, Al, and Ti. Where the microstructure and the mechanical properties in every case were carried out.

The  $Ti_3SiC_2$ /metal joining mechanism in our study may be expressed by :  $Ti_3SiC_2$  decomposition to  $TiC_x$  in the contact region between the hot liquid metal and the MAX phase. This decomposition is accompanied with the diffused Silicon evaporation, and a shrinkage caused by the transformation of  $Ti_3SiC_2$  to  $TiC_x$ , which led to the apparition of micro-voids in the  $Ti_3SiC_2$ /metal contact region. Therefore, the infiltration of the liquid metal was permitted, and consequently the brazed area was characterized by  $TiC_x$  presence and different phases composed of diffused elements from the  $Ti_3SiC_2$  and the filler metals.

**Keywords:** MAX Phases,  $Ti_3SiC_2$ , SPS sintering, brazing, decomposition, infiltration, evaporation, shrinkage, instrumented indentation.



## INTRODUCTION

Les céramiques comme classe sont dures, résistantes à l'usure, stable chimiquement, et ils ont une très bonne résistance contre l'oxydation ce qui leurs permettre d'attirer l'attention des industriels pour les applications mécaniques dans les conditions hostiles. En revanche les céramiques présentent quelques désavantages tels que, la fragilité, la faible résistance au choc thermique, et surtout leur mauvaise usinabilité ce qui rend la fabrication des composantes mécaniques avec une certaine complexité impossible. A la fin de 1995 une autre classe de céramiques est apparue, c'est les phases MAX [1]. Aujourd'hui, on compte plus de 60 phases MAX fabriqués en massif. Ces phases ont pratiquement des propriétés, des comportements, et des microstructures relativement proches malgré leur composition chimique différente. La phase  $Ti_3SiC_2$  et la phase la plus caractérisée parmi les phases déjà synthétisées vu ces propriétés remarquables qui combinent entre les propriétés intéressantes des céramiques mentionnées au-dessus et les propriétés des métaux. Donc, une grande ténacité, une faible dureté (4Gp), une bonne résistance à la fatigue, une très bonne résistance au choc thermique et une très bonne usinabilité avec les procédés conventionnels de fabrication [2], ce qui lui permettre d'être un candidat favorable pour son utilisation dans la fabrication des différentes pièces mécaniques dans des domaines de grand potentiel tels que, l'aéronautique, l'aérospatiale, et l'énergie. Mais l'introduction de ces pièces dans des systèmes mécaniques nécessite un assemblage avec les différentes composantes constituantes que ce soit de même nature ou de natures différentes.

Le procédé TIG (tungstène inerte gaz) est un procédé d'assemblage utilisé principalement pour le soudage des métaux et alliages en produisant un arc électrique qui apporte la chaleur nécessaire pour fondre localement la matière. Ce procédé est connu par sa souplesse où on peut souder des zones inaccessibles vues la simplicité de sa technologie. En outre, il assure une soudure de haute qualité. Le principe de ce procédé consiste à faire jaillir un arc électrique entre une électrode infusible de tungstène et la pièce à soudé de polarité opposée [3]. Donc le bon fonctionnement de ce procédé a besoin d'une bonne conductivité électrique, et une autre fois les propriétés du  $Ti_3SiC_2$  interviennent avec une très bonne

conductivité électrique ( $4,5\Omega$ ) qui résulte de la grande densité des porteurs de charges qui se manifestent comme des trous et des électrons [4], cette conductivité est plus importante à celle de la phase M-X correspondante (TiC) [5], et même meilleur que celle du Ti dans son état métallique pure [6].

La technique la plus courante dans le domaine de l'assemblage des céramiques en générale est la thermocompression, connue sous le nom anglo-saxon de « diffusion bonding ». Cette technique se base sur l'application d'une pression uniaxiale à des températures élevées en intercalant un joint métallique entre les deux surfaces à lier. Donc l'assemblage dans ce cas est assuré par une liaison intermédiaire métal/céramique. En revanche, cette technique ne permet pas la réalisation de tous types d'assemblage tels que, l'assemblage des pièces minces ou des pièces à géométrie complexe.

Donc l'objectif de ce travail est l'étude de faisabilité de l'assemblage d'une phase MAX ( $Ti_3SiC_2$ ) par le procédé TIG en utilisant un métal d'apport. L'énergie fournie par l'arc du TIG au point de contact métal/céramique dans ce cas permet la fusion du métal d'apport, mais elle est loin du point de fusion du  $Ti_3SiC_2$  ( $2300^\circ C$ ) [7]. Donc l'assemblage dans ce cas peut être s'établis par un brasage et non pas un soudage.

Ce mémoire est organisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre expose une étude bibliographique sur les phases MAX en générale et le  $Ti_3SiC_2$  en particulier, en tout ce qui concerne leurs cristallographies, propriétés, et élaboration.

Le deuxième chapitre est consacré à une étude bibliographique sur l'assemblage des céramiques en générale et les phases MAX en particulier.

Troisième chapitre décrit les différentes techniques mises en œuvre depuis l'élaboration du  $Ti_3SiC_2$  jusqu'à la réalisation des assemblages. Les techniques de caractérisation microstructurales et propriétés mécaniques y sont aussi exposés.

Le quatrième chapitre traitera la fabrication de la phase MAX ( $Ti_3SiC_2$ ) en massif recherché pour la réalisation des assemblages.

Le cinquième chapitre présente les résultats expérimentaux concernant les systèmes métal/ $Ti_3SiC_2$  réalisés avec l'étude microstructurale et la caractérisation des propriétés mécaniques.

## CHAPITRE 1 :

### PHASES MAX

#### 1.1. PRESENTATION DES PHASES MAX.

##### Introduction.

Les phases MAX sont des matériaux nanolamellaires classés avec les céramiques. Le terme MAX phase est utilisé pour la première fois par le professeur Barsom [2] qui est tiré à partir de leur formule chimique.  $M_{n+1}AX_n$ , où M représente un métal de transition, A est un élément du groupe A (colonnes 3, et 4) du tableau périodique, et X représente le carbone ou bien l'azote. Le tableau 1.1) donne un aperçu de la localisation des éléments constitutifs des phases MAX. Donc les phases MAX ne sont que des carbures ou bien des nitrures ternaires qui ont de nombreux points en commun avec les carbures ou bien les nitrures correspondants (MX). En particulier un module de Young élevée, et des coefficients de dilatation proches. La particularité de cette nouvelle classe de matériaux, c'est qu'elle présente une combinaison des propriétés des métaux et des céramiques. Où les phases MAX sont de très bons conducteurs thermiques et électriques, ont des valeurs de dureté relativement faible par rapport aux céramiques, résistantes au choc thermique, ont une grande résistance à la présence des défauts, et ils ont une très bonne aptitude à l'usinabilité avec les procédés conventionnelle de fabrication.

Les phases MAX les plus caractérisées jusqu'à présent sont ;  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_2AlC$ . Où leur résistance à la compression et à la flexion avec leur dépendance à la température, la dureté, la résistance à l'oxydation, ténacité, propriétés tribologiques, conductivité électrique, capacité calorifique sont connues, en plus les propriétés élastiques et leurs dépendances à la température, les conductivités thermiques, les coefficients de délation sont aussi quantifiés [8].



leur dureté. Plusieurs tentatives de fabrications des massifs de  $Ti_3SiC_2$  effectuèrent sans atteindre la pureté et la densité souhaitée, et c'est qu'à 1996 que Barsom et al [13] ont pu fabriquer un  $Ti_3SiC_2$  dense et pure par un frittage réactif en utilisant un pressage à chaud ce qui a ouvert la voie pour la synthèse d'autres phases dont on compte plus de 60 phases (tableau 1.1).

### 1.1.3. Applications.

Les phases MAX peuvent avoir un impact principal sur l'industrie d'aujourd'hui. Où plusieurs applications spécifiques et adéquates avec leurs propriétés dans divers domaines ont été proposées à travers des travaux de recherche brevetés. Les phases MAX peuvent remplacer une grande gamme des métaux et alliages vues leurs propriétés mécaniques proches de ces derniers avec l'avantage de leur résistance à des températures élevées et à des milieux corrosifs plus leur faible densité, et autant que céramiques les phases MAX peuvent être aussi utilisées dans les domaines qui nécessitent la particularité des propriétés des céramiques.

#### ➤ éléments chauffants.

La première application ciblée pour les MAX phases, c'était leurs introductions comme des éléments chauffants par une société suédoise (kanthal corp) spécialisé dans le chauffage, qui ont eu la licence de la technologie MAX phases de la part de l'université Drexel. L'utilisation des phases MAX et spécifiquement le  $Ti_2AlC$  comme des éléments chauffants n'étaient pas surprenante (figure 1.1). étant donné qu'il peut résister à des températures qui dépassent  $1400^\circ C$  sous différents atmosphères, et à 10000 cycles de refroidissement à la température ambiante, plus leurs stabilités, et la formation d'une couche protectrice et adhérente d'oxyde sur la surface[14].



Figure 1.1 : Exemple d'un élément chauffant à base de  $Ti_2AlC$  chauffée par résistivité à  $1450^{\circ}C$  à l'air (courtesy of kanthal) réf [8].

➤ buse de bruleur à gaz

En raison de ses excellentes propriétés à des températures élevées, et à cause de ça capacité de former une couche protectrice à base d'alumine. Le  $Ti_2AlC$  qui appartient aux phases MAX peut être utilisé dans les applications de brûleurs à gaz. Où les alliages métalliques traditionnels ont une durée très limitée (figure 1.2)

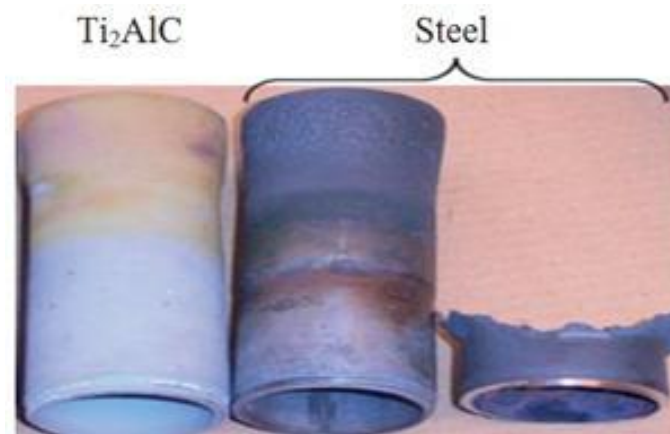


Figure 1.2 : Des photos de buses en  $Ti_2AlC$  et en aciers après leurs usages. Les conditions de test qui ont provoqué une grande corrosion des buses en aciers n'ont pas affecté celles du  $Ti_2AlC$  réf [8].

➤ Outil de perçage à sec de béton.

Au début de l'année 2000, 3-ONE-2 (petite compagnie). Développe un outil de perçage à sec de béton. Cet outil est composé d'un diamant synthétique incorporé dans une matrice de  $Ti_3SiC_2$  en poudre et pressé à chaud dans des petits segments. Ces derniers sont brasés dans un arbre en acier comme il est montré dans la figure 1.3a), et il s'est avéré que les segments à base de MAX phase ( $Ti_3SiC_2$ ) sont plus performants par rapport aux segments à base de diamant/Co (figure 1.3b) couramment utilisés dans ce genre d'applications

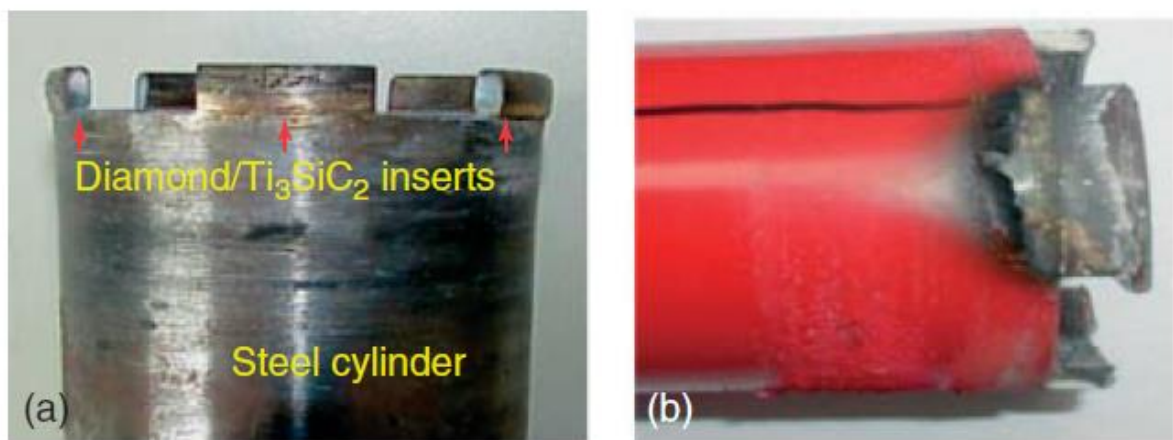


Figure 1.3 : Outil de perçage à sec avec, a) avec des segments de  $Ti_3SiC_2$ /diamant. b) Co/diamant réf [8]

On peut trouver aussi les phases MAX dans des autres applications récentes dans des domaines industriels intéressants. Tels que l'électrochimie [15], l'industrie nucléaire [16], les éléments de cuisine [17], les contacts électriques [18], et autres applications tribologiques [19].

Les phases MAX ont attiré considérablement l'attention, en accueillant plus en plus des intéressés à cette classe de matériaux à cause de leur unique combinaison de propriétés. Le fait que leurs compositions chimiques peuvent être modifiées tout en gardant la même structure, rend leur compréhension relativement rapide. L'émergence d'autres éventuelles phases MAX est un développement passionnant qui renforce énormément leurs potentielles d'applications.

## 1.2. STRUCTURES ET LIAISONS DES PHASES MAX.

### 1.2.1. Cristallographie.

Les phases  $M_{n+1}AX_n$  ont un réseau cristallin hexagonal avec un groupe d'espace :  $D_{6h}^4 - p6_3/mmc$ . Où on peut distinguer trois différentes séries de ces phases selon le nombre  $n$  qui varie de 1 à 3. 211, 312, et la série 413. L'élément X réside dans les sites octaédriques formés par les atomes M en formant des groupements de  $M_6X$  dans la maille, séparées par des plans monoatomiques d'élément A. la figure 1.4). Représente les mailles qui correspondent aux trois séries des phases MAX qui existent. Il est clair d'après cette figure que les mailles des séries 312, et 413 comportent deux emplacements différents pour les atomes des éléments M, et A. ce qui conduit à une éventuelle confusion dans leurs désignations. Pour cela, plusieurs auteurs se sont arrangés à une désignation unique. Lorsque l'atome M est lié avec l'atome A, on désigne l'atome M comme  $M_I$ , et quand l'atome M est lié uniquement avec l'atome X, on le désigne par  $M_{II}$ . Idem pour l'atome X ; lorsqu'il est lié avec l'atome  $M_I$ , on le désigne comme  $X_I$ , et lorsque il est lié seulement avec  $M_{II}$ , on le désigne par  $X_{II}$  [8].



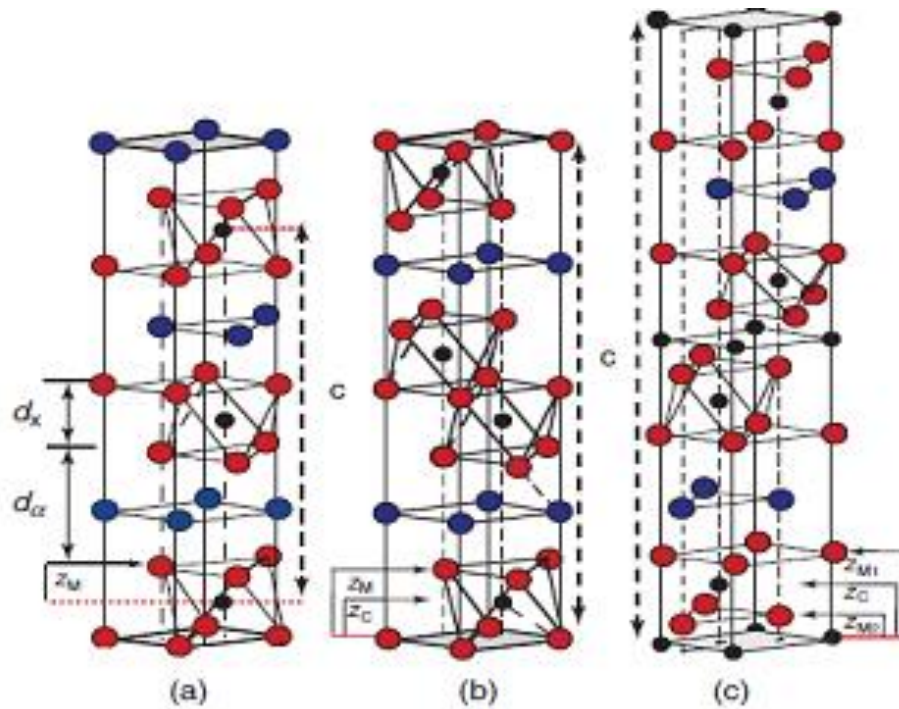


Figure 1.4 : Les mailles (a,b,c) qui correspondent aux séries 211, 312, et 413 respectivement. Avec  $d_x$  représente l'épaisseur des lamelles  $M_{n+1}X$  ;  $d_a$  représente l'épaisseur des lamelles formé par les atomes de l'élément A ; et les différents Z représentent les différentes hauteurs entre les différents plans atomiques réf [8].

La différence entre les séries des phases MAX réside dans les structures cristallographiques. Pour toutes les séries, on trouve une superposition des plans de base formés par les atomes de l'élément A, et des plans complexes formés à partir des éléments (M.X), qui constituent les octaèdres dans la maille. La figure 1.5) représente une section du plan (1120) des différentes séries des phases MAX. Où on peut bien apercevoir la différence entre les séries de ces dernières à partir du nombre de plans constitués par les atomes de l'élément M, qui séparent deux plans consécutifs formés par les atomes de l'élément A ; deux plans pour le série 211, trois plans pour la série 312, et 4 plans pour la série 413.

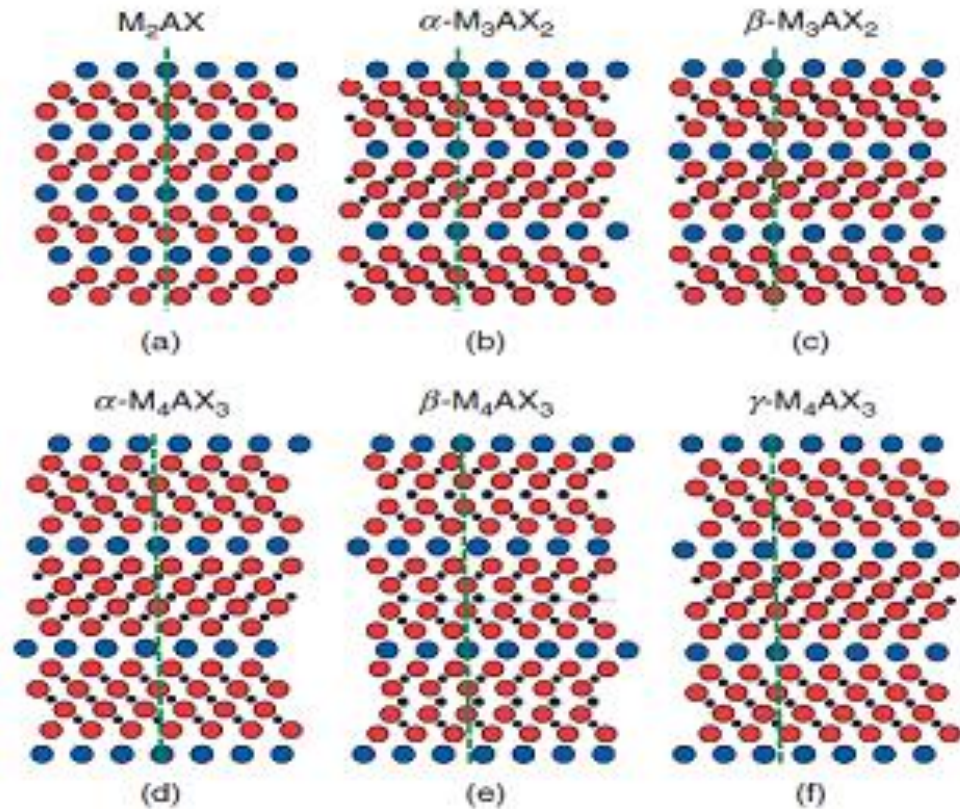


Figure 1.5. Enchainements des plans pour les structures 211, 312 et 413 orientées suivant l'axe  $[11\bar{2}0]$ . Une maille élémentaire est dessinée dans chaque schéma réf [8]

Toutes les phases MAX connues jusqu'à ce jour sont regroupé dans le tableau 1.2. Avec leurs paramètres de maille et leurs densités théoriques. La majorité des phases MAX qui existent actuellement, appartiennent à la série 211 ( $M_2AX$ ). Où on compte plus de 50 découvraient tous par nowotny et ces collègues [20], à part la phase  $Zr_2AlC$  synthétisé pour la première fois par Lapauw et al [21] en 2015. Pour les phases  $M_3AX_2$ , 6 phases existent dont la première était le phase  $Ti_3SiC_2$  découverte par jeitshko et al [22] et la dernières est récemment (2016) découverte par Lapauw et al [23] il s'agissait du  $Zr_3AlC_2$ . Concernant la série 413 ( $M_4AX_3$ ), c'est jusqu' à l'année 2000 que Barsoum et al [24] ont pu avoir le  $Ti_4AlN_3$  par coïncidence lorsqu'ils ont voulu fabriquer le  $Ti_3AlN_2$ , et depuis cette découverte d'autre phases ont vu le jour tels que le  $Nb_4AlC_3$ ,  $Ta_4AlC_3$ , et le  $Ti_4GaC_3$  [8].

12	13	14	15	16
	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>
Ti <sub>2</sub> SC,4.62 (3.21,11.22)	Ti <sub>2</sub> AlC, 4.11 (3.04,13.60)	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> PC	
Zr <sub>2</sub> SC,6.20 (3.40,12.13)	V <sub>2</sub> AlC, 4.87 (2.91,13.10)	4.52	5.38	
	Cr <sub>2</sub> AlC, 5.24 (2.86,12.8)	(3.07,17.67)	(3.08,10.91)	
	Nb <sub>2</sub> AlC, 6.50 (3.10, 13.8)		Nb <sub>2</sub> PC	
	Ta <sub>2</sub> AlC,11.82 (3.07, 13.8)		(3.28,11.5)	
	Ti <sub>2</sub> AlN,4.31(2.99,13.61)		Nb <sub>2</sub> SC0.4,	(3.27,11.)
	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> ,4.50(3.07,18.58)			Hf <sub>2</sub> SC,
	Ta <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> , 12.20(3.09,19.16)			(3.36,11.)
	Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub> , 4.76(2.99,23.37)			
	α-Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub> ,12.92(3.11,24.10)			
	β-Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub> , 13.36(3.09,23.71)			
	Nb <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub> ,7.06(3.13,24.12)			
	V <sub>4</sub> AlC <sub>2</sub> ,7,5.16(2.93,22.74)			
	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>
	Ti <sub>2</sub> GaC,5.53(3.07,13.52)	Ti <sub>2</sub> GeC,5.68	V <sub>2</sub> AsC	
	V <sub>2</sub> GaC,6.39(2.93,12.84)	(3.07,12.93)	6.63	
	Cr <sub>2</sub> GaC,6.81(2.88,12.61)	V <sub>2</sub> GeC,6.49	(3.11,11.3)	
	Nb <sub>2</sub> GaC,7.73(3.13,13.56)	(3.00,12.25)	Nb <sub>2</sub> AsC	
	Mo <sub>2</sub> GaC,8.97(3.0,13.18)			
	Ta <sub>2</sub> GaC,13.05(3.10,13.57)	Cr <sub>2</sub> GeC,6.88	8.025	
	Ti <sub>2</sub> GaN,5.75(3.00,13.3)	(2.95,12.08)	(3.31,11.9)	
	Cr <sub>2</sub> GaN,6.82(2.87,12.70)	Ti <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub> ,5.55		
	V <sub>2</sub> GaN,5.94(3.00,13.3)	(3.07,17.76)		
	Ta <sub>4</sub> GaC <sub>3</sub> ,13.99(3.07,23.44)			
<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>
Ti <sub>2</sub> CdC	Sc <sub>2</sub> InC	Ti <sub>2</sub> SnC,6.36		

9.71	Ti <sub>2</sub> InC,6.2(3.13,14.06)	(3.163,13.679)
(3.1,14.41)	Zr <sub>2</sub> InC,7.1(3.34,14.91)	Zr <sub>2</sub> SnC,7.16
	Nb <sub>2</sub> InC,8.3(3.17,14.37)	(3.3576,14.57)
	Hf <sub>2</sub> InC,11.57(3.30,14.73)	Nb <sub>2</sub> SnC,8.4
	Ti <sub>2</sub> InN,6.54(3.07,13.97)	(3.24,13.80)
	Zr <sub>2</sub> InN,7.53(3.27,14.83)	Hf <sub>2</sub> SnC,11.8
		(3.32,14.39)
		Hf <sub>2</sub> SnN,7.72
		(3.31,14.3)
		Ti <sub>3</sub> SnC <sub>2</sub> ,5.95
		(3.14,18.65)

---

**Ti**

Ti<sub>2</sub>TiC,8.63(3.15,13.98)  
 Zr<sub>2</sub>TiC,9.17(3.36,14.78)  
 Hf<sub>2</sub>TiC 13.65(3.32,14.62)  
 Zr<sub>2</sub>TiN,9.60(3.3,14.71)

**Pb**

Ti<sub>2</sub>PbC,8.55  
 (3.20,13.81)  
 Zr<sub>2</sub>PbC,9.2  
 (3.38,14.66)  
 Hf<sub>2</sub>PbC,12.13  
 (3.55,14.46)

**Bi**

Tableau 1.2 : Résumé de toutes les phases M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> connus jusqu'à présent avec leurs densité théoriques et leurs paramètres de maille (a, et c) ref [8].

Les phases MAX ont trois types de structures possibles α, β, et δ (figure 5). Notant que la structure α est la plus courante dans toutes les séries 211, 312, et 413 avec ces arrangements respectives suivants.



Dans cet arrangement. Les lettres majuscules et minuscules représentent les plans d'atomes des éléments M, et A respectivement. Tandis que les positions des

atomes X sont indiquées par des lettres romaines selon le site correspondant dans la maille.

Notant que pour les phases 312 on peut trouver la structure de type  $\beta$ , et pour la série 413 il est possible de trouver les structures  $\beta$ , et  $\delta$ . Avec ces arrangements suivants.



La transformation de la structure  $\alpha$  en  $\beta$  et  $\delta$  des séries 312, et 413 respectivement ne nécessite qu'un glissement des plans d'atomes A avec une faible énergie d'activation [25]. Alors que l'énergie d'activation de la transformation de la structure  $\alpha$  en  $\beta$  de la série 413 est plus importante puisqu'elle nécessite la restructuration des groupements MX [26].

Notant que dans toutes les phases MAX avec ses trois séries. Les couches d'atomes A se manifestent comme des plans miroirs. Alors que les couches  $M_{n+1}X_n$  sont maclées les unes par rapport aux autres, résultant de la structure en zig zag des blocs MX dans les mailles des phases MAX (figure 1.4).

Pour les structures des phases MAX. On trouve une forte relation avec celles des phases MX correspondantes. Ce qui explique leurs ressemblances dans plusieurs propriétés. La structure des phases MAX peut passer à la structure des phases MX, Lorsque les atomes de l'élément X remplacent les atomes de l'élément A en gardant le même caractère miroir de ces derniers. Ce qui donne un réseau cristallin similaire à l'NaCl (structure cubique) [2]. Le maillage entre les unités  $Ti_3C_2$  adjacentes est supprimé par une rotation autour d'un axe perpendiculaire à l'axe de c ce qui permet d'aboutir à la structure du TiC à la fin comme il est montré dans la figure 6.

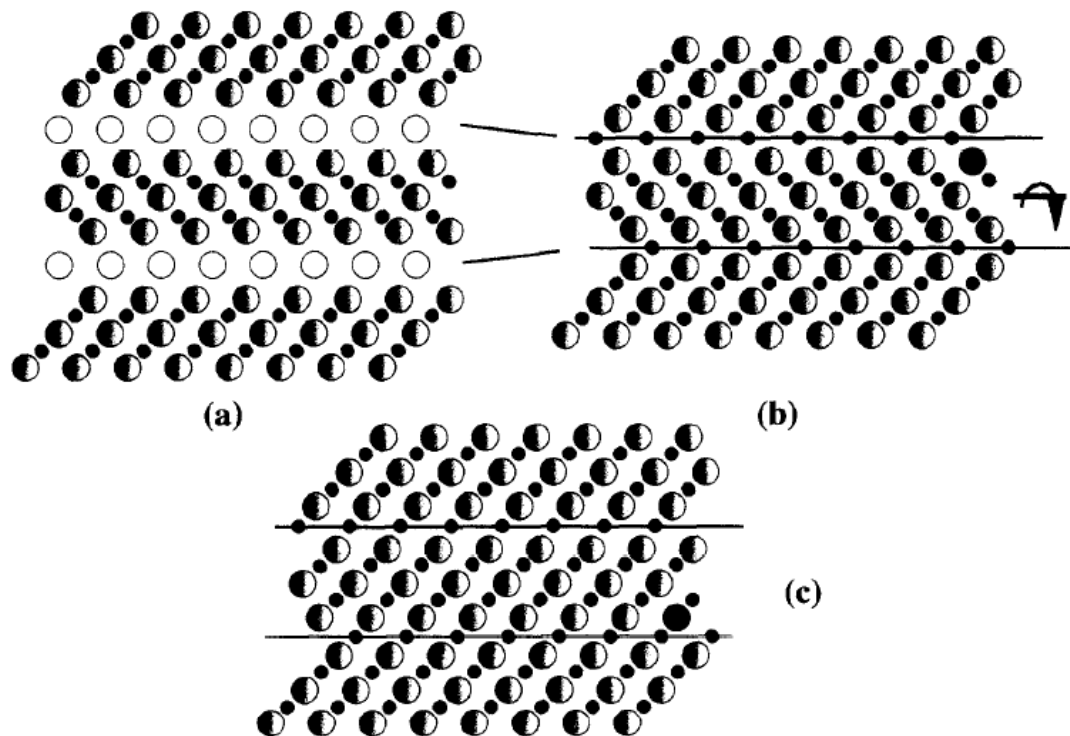


Figure 1.6 : a) Plans (1120) de  $Ti_3SiC_2$ . b) remplacement des atomes Si par C et illustration de la rotation supprimant le maillage. c) structure finale où l'on observe les plans (110) de la phase cubique de TiC de structure NaCl) réf [2]

### 1.2.2. Liaisons atomiques.

Tous comme les phases MX correspondantes aux phases MAX, on peut trouver les trois types de liaison interatomique dans ces dernières ; métalliques, ioniques, et covalentes. Il n'est pas surprenant de trouver plusieurs similitudes entre les configurations électroniques des phases MAX et celles des phases binaires correspondantes. Mais il y a aussi quelques différences qui sont importantes ce qui fait la différence en quelques propriétés telles que ; la conductivité électrique, la rigidité, et la dureté.....etc.

**Liaison covalente** : elle se manifeste dans les phases MAX par la liaison entre les atomes M et X, c'est la liaison la plus forte dans la structure des phases MAX. Notant qu'il peut y avoir plusieurs types de liaison M-X selon la désignation des atomes comme il est mentionné dans le début de cette section (cristallographie).  $M_I-X_I$  existe dans toutes les séries des phases MAX,  $M_{II}-X_I$  on la trouve dans les phases  $M_3AX_2$ , et  $M_4AX_3$ , et la liaison  $M_{II}-X_{II}$  existe seulement pour les phases  $M_4AX_3$ . La liaison M-

A dans la structure des phases MAX est aussi considérée comme covalente, mais elle est faible par rapport à la liaison M-X

**Liaison ionique** : il est clair que les liaisons dans les blocs MX ont un caractère covalent vu la faible différence d'électronégativité  $\Delta x$  entre les éléments M, et X (liaison covalente prédominante pour  $\Delta X < 1.7$  [1]). Par contre, on ne trouve jamais une céramique avec un caractère covalent à 100%. Donc il y a des liaisons ioniques dans le système M-X, et ce qu'était prouvé par Neckel [27]. Pour le TiC et le TiN.

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

### 1.2.3. Longueurs des liaisons.

La connaissance des distances entre les atomes qui constituent la maille des phases MAX avec leurs paramètres permet la détermination des longueurs de toutes les liaisons ainsi que leurs angles [8]. Le tableau 1.3) compare les longueurs des différentes liaisons des phases MAX à base de Ti avec celles du TiC, et TiN. En général, les longueurs des liaisons pour les phases binaires et ternaires sont similaires. Mais on peut apercevoir d'après ce tableau que la liaison  $M_I-X_I$  dans tous les séries des phases MAX ; 211, 312, et 413 est plus courte par rapport à celles des binaires (TiC, et TiN). Notant que pour les phases 413 les liaisons entre les atomes  $M_I$  et  $X_I$  ( $2.09 \text{ \AA}$ ) est plus courte par rapport aux liaisons  $M_{II}$  et  $X_{II}$  ( $2.14 \text{ \AA}$ ) qui se trouvent au centre de la maille.

Pour généraliser, ces résultats. Il est instructif de faire la comparaison entre les phases 211, 312, 413, et la phase MX constitués des mêmes éléments. Le seul système qui permet cette comparaison est : Ta-Al-C. la figure 1.7) compare les distances entre les différentes couches d'atomes dans le  $Ta_2AlC$ ,  $Ta_3AlC_2$ ,  $Ta_4AlC_3$ , et le TaC [28]. À partir de cette figure, on peut conclure que.

1) La compression des octaèdres  $M_6X$  le long de la direction  $[0001]$  augmente lorsque ce dernier est proche du plan d'atome A. cela se manifeste par le fait que dans tous les cas, on trouve,  $d_1 < d_2 < d_3$  (figure 1.7c).

2) La distance entre les plans d'atomes M, et A est peu influencé par le nombre n.

3) La distance  $D_1$  entre les plans d'atomes MI et XI est plus faible par rapport à la phase binaire correspondante Alors qu'elle est plus importante par rapport à la distance  $D_2$  entre MII et XII (figure 1.7c, d).

Sachant que ces résultats sont valables pour plusieurs phases MAX de type  $\alpha$ .

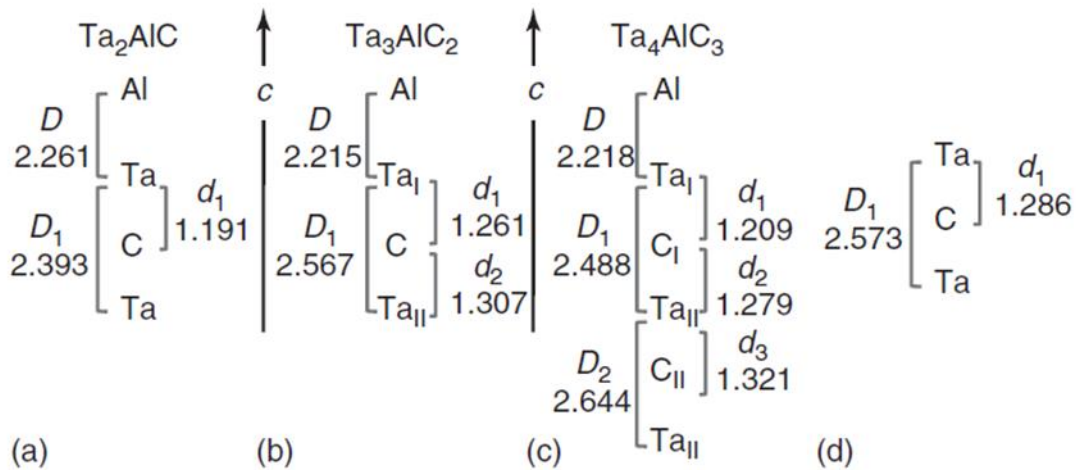


Figure 1.7 : Distances inter couches en Å pour a)  $Ta_2AlC$ , b)  $Ta_3AlC_2$ , c)  $Ta_4AlC_3$ , et d)  $TaC$  réf [8].



	MI-A	MI-XI	MI-MII	MI-MI	MII-XI	MII-XII
références						
Ti <sub>2</sub> AlC [29]	2.846	2.116	2.905	3.064	-	-
	2.855	2.119	2.942	3.054	-	-
Ti <sub>2</sub> AlN [30]	2.823	2.087	2.910	2.994	-	-
[29]	2.837	2.086	2.905	2.995	-	-
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> [31]	2.696	2.135	2.971	3.068	2.135	-
[32]	2.693	2.085	2.963	3.066	2.181	-
[33]	2.681	2.088	2.963	3.058	2.176	-
Ti <sub>4</sub> AlN <sub>2.9</sub> [24]	2.818	2.087	2.913	2.988	2.093	2.141
TiC [34]	-	2.165	-	3.062	-	-
TiN [34]	-	2.120	-	2.997	-	-

Tableau 1.3 : Résultats expérimentaux sur les longueurs de liaisons en Å°, déduits à partir des paramètres des mailles et les valeurs Zi des phases MAX à base de Ti

### 1.3. PRINCIPALES PROPRIETES DES PHASES MAX.

Les phases MAX ont plusieurs similitudes avec leurs phases MX correspondantes, plus certaines propriétés des métaux usuels. Ce qui fait leurs particularités.

#### 1.3.1. Propriétés électriques.

Plusieurs phases MAX sont des excellents conducteurs tous comme les métaux, et même plus conducteurs par rapport à leurs métaux M correspondants. Tels que le

$Ti_3SiC_2$  et le  $Ti_3AlC_2$ . Où leurs conductivités dépassent celle du Ti dans son état métallique pur [35].

La bonne conductivité des phases MAX vient du fait que leur niveau d'énergie de fermi est dominé par les orbitales d des atomes M. l'effet de la température sur la résistivité pour les phases MAX est similaire aux métaux. Où elle diminue linéairement en fonction de la température comme il est exprimé dans cette équation.

$$\rho(T) = \rho_{ref}[1 + \alpha(T - T_{ref})] \dots \dots \dots (1.1)$$

Où  $\rho_{ref}$  représente la résistivité à la température de référence (275 à 300K), et  $\alpha$  représente le coefficient de résistivité. Avec  $d\rho/dT = \rho_{ref} \cdot \alpha$

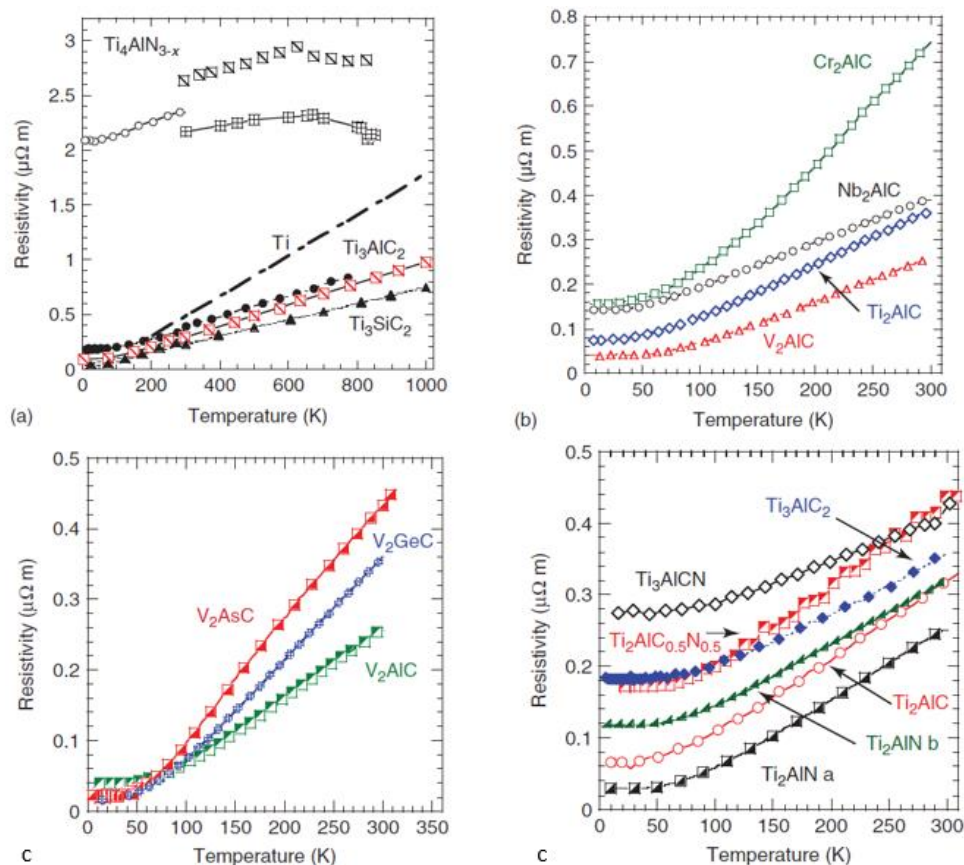


Figure 1.8 : Dépendance de la résistivité à la température dans la gamme [0-100k].a) du Ti et des phases MAX sélectionnés réf [36, 37,38]. b) Des phases MAX avec l'Al comme élément A réf [39]. c) Des phases avec V comme élément M réf [8], d) Des phases sélectionnés avec différents éléments X (C,N) réf [40].

D'après la figure 1.8a). Il est clair que le  $Ti_3SiC_2$  et le  $TiAlC_2$  ont une meilleure conductivité par rapport au titane métallique. A l'exception du  $Ti_4AlN_3$  qui se comporte comme un semi-métal. Où sa résistivité atteint le maximum à 620K suivis par une chute légère. La majorité des phases MAX ont une faible résistivité et sa variation en fonction de la température est influencé par les éléments qui constituent la phase MAX. d'après la figure 1.8b), il est évident que le changement de l'élément M dans un système  $M_2AlC$  influe sur la résistivité à la température ambiante, et surtout sur ça variation sous l'effet de la température ( $dp/dt$ ). L'influence de la variation de la résistivité en fonction de la température peut être plus prononcée même si l'écart entre les résistivités à la température ambiante n'est pas important lorsqu'il s'agit d'un changement par rapport à l'élément A des phases MAX comme on peut l'apercevoir dans le système  $V_2AC$  d'après la figure 1.8c). Par contre, la nature de l'élément X (C ou N) dans la phase MAX, n'a pas un effet considérable sur la résistivité, comme on peut le voir dans le système  $M_{n+1}AX_n$  (figure 8d) même si la différence entre les résistivités à la température ambiante est importante. Notant qu'un remplacement d'une quantité de C par N ou le contraire peut avoir une influence dramatiquement sur la résistivité comme le cas du  $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$  représenté dans la figure 1.8d).

La bonne conductivité des phases MAX peut être expliquée par la contribution des porteurs de charges qui peuvent se manifester comme des électrons ou des trous, ou les deux au même temps dans la même phase comme c'est le cas du  $Ti_3SiC_2$ , et avec une grande mobilité[36]. La mesure du coefficient seebeck  $\Theta$  effectué sur le  $Ti_4AlN_4$ ,  $Ti_3AlC_2$ , et le  $Ti_3SiC_2$  représentée dans la figure 9). Montre qu'à température ambiante. Le  $Ti_4AlN_3$  et le  $Ti_3AlC_2$  ont un  $\Theta$  positif qui augmente légèrement avec la température en premier temps, après ils se comportent comme dans le cas des métaux, où leur  $\Theta$  diminue vers zéro. Le tableau 1.4) montre que les valeurs du coefficient hall (R) du  $Ti_4AlN_3$  et le  $Ti_3AlC_2$  sont positifs à la température ambiante ce qui confirme que les porteurs de charges à la température ambiante se manifestent comme des trous uniquement et avec l'augmentation de la température, la contribution des électrons devient plus importante ce qui explique leurs comportements similaires aux métaux à des températures élevées. Le nombre des porteurs de charges peut être estimé en connaissant la mobilité, et le coefficient de hall [2] comme il est représenté dans le tableau 1.4). Concernant le

$\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , son  $\Theta$  est nul à la température ambiante et il ne change pas avec la température (figure 9). Ce résultat peut être interprété par la contribution des deux porteurs de charges (trous, et électrons) avec un nombre égal ( $n_e=n_p$ ), et des mobilités égales ( $\mu_e=\mu_p$ ) (tableau 1.4).

En se basant sur ces résultats. On peut dire que le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  est le meilleur conducteur à cause de la contribution des électrons et des trous avec une grande densité, même si leur mobilité est inférieure à celles des porteurs de charges du  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . Par contre, la faible mobilité des porteurs de charges du  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  lui rend moins conducteur même si la densité de ses porteurs de charges est relativement élevée (tableau 1.4).

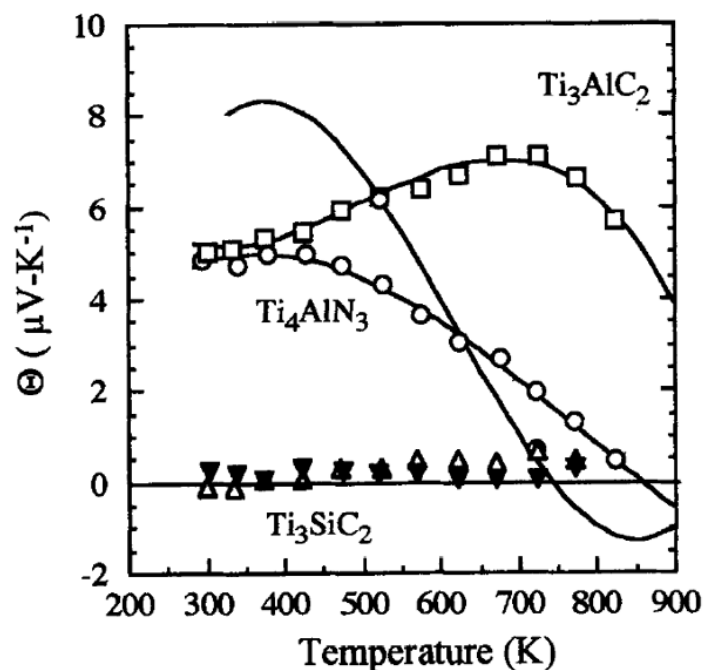


Figure 1.9 : l'effet de la température sur le coefficient seebeck du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ,  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  réf [41], Ti réf [42].

	$R \times 10^{11}$ $m^3/C$	$\sigma_{300}$ $(M\Omega \cdot m)^{-1}$	$\mu_p \times 10^5$ $m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	$\mu_n \times 10^5$ $m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	$p \times 10^{28}$ $(m^{-3})$	$n \times 10^{28}$ $(m^{-3})$
$Ti_3SiC_2$	$\pm 0$	4.5	$\approx 6\ddagger$ $10\ddagger\ddagger$	$\approx 6\ddagger$ $10\ddagger\ddagger$	24 14	24 14
$Ti_3Al_{1.1}C_{1.8}$	$7 \pm 1$	$2.75 \pm 0.2$	$\approx 19 \pm 0.3$		$9 \pm 1$	
$Ti_4AlN_{2.9}$	$3.5 \pm 1$	$0.23 \pm 0.5$	$0.8 \pm 0.3$		$18 \pm 5$	

Tableau 1.4 : Paramètres de transport électrique du  $Ti_4AlN_3$ ,  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$ , avec leur conductivité, et le coefficient de hall mesuré réf [42].

### 1.3.2. Propriétés thermiques.

Le fait que les phases MAX sont de très bons conducteurs électriques. Cela implique qu'ils sont aussi de très bons conducteurs thermiques. Vu le changement de comportement en fonction de la variation de température enregistré, il est utile de séparer l'étude de conductivité thermique des phases MAX en deux intervalles : basse température [4-300k], et haute température [300-1300k] [8]. Notant que la conductivité thermique totale dans les matériaux se manifeste par la contribution électronique et phononique. Où on peut l'exprimer par ;

$$K_T = K_e + K_{ph} \dots \dots \dots (1.2)$$

$K_T$  représente la conductivité thermique totale,  $K_e$  et  $K_{ph}$  représente la conductivité thermique électronique et phononique respectivement.

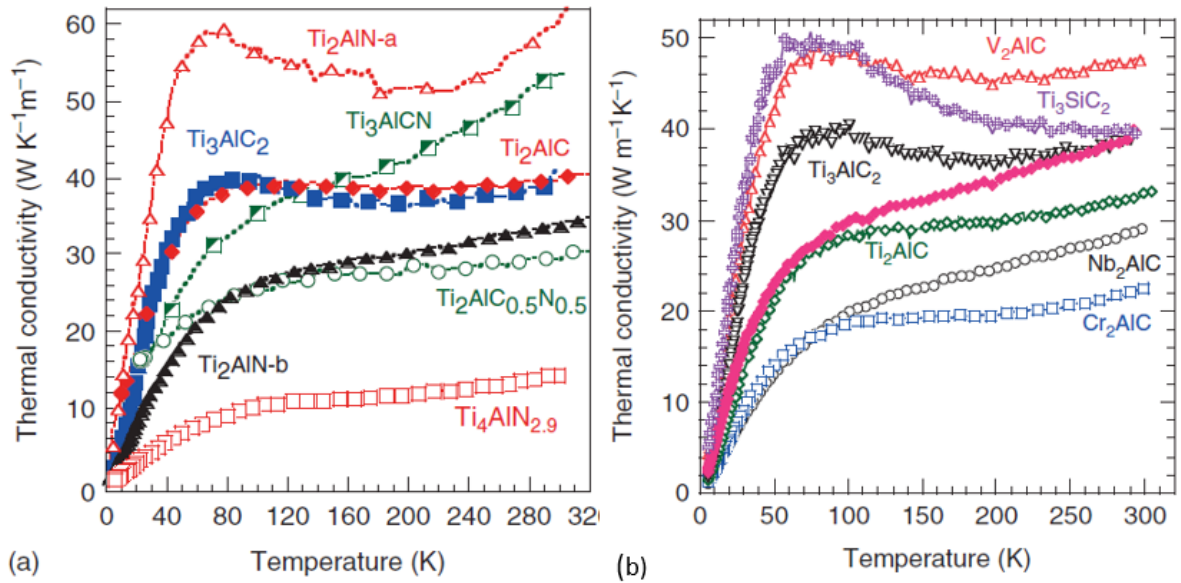


Figure 1.10 : l'influence de la température sur la conductivité des : a) phases  $T_{n+1}AlX_n$  réf [43]. b)  $Ti_3SiC_2$  et quelques phases MAX avec le Al comme élément A réf [39].

Pour les températures basses [4-300K]. Il est trouvé que plusieurs phases MAX ont des conductivités thermiques plus importantes que leurs métaux de transition correspondants M, comme c'est le cas du  $Ti_2AlN$ , et le  $V_2AlC$  représentés dans les figures 1.10 a) respectivement (les conductivités des phases MAX représentés dans la figure sont résumées en annexe 1). D'après les figures 1.10a, b). On peut constater que la contribution de  $K_{ph}$  varie d'une phase à une autre ; Par exemple, la conductivité thermique  $K_T$  du  $Ti_3SiC_2$  est plus importante par rapport à celle du  $Ti_3AlC_2$ . Par contre, la contribution de  $K_{ph}$  dans ce dernier est plus prononcée. Malgré leur similarité par rapport aux propriétés élastiques, poids moléculaire, et la température de Debye (la température qui correspond à la vibration maximale des atomes). Cette différence peut être expliquée par l'effet Rattler qui est dû à la vibration plus intense de certains atomes dans leurs positions d'équilibre par rapport à l'ensemble des atomes qui constituent la structure. Ce qui induit une perte dans l'énergie des phonons [44,45]. Pour les phases MAX, il est trouvé que les atomes A correspondant sont susceptibles à cet effet, et précisément les phases qui ont un atome A plus lourd que le S [2]. Comme c'est le cas pour le  $Ti_2InC$ ,  $Hf_2LnC$ , et le  $Nb_2SnC$ . Où ils ont un  $K_{ph}$  faible (annexe 1).

Le  $K_{ph}$  peut être aussi influencé par les défauts cristallins et spécifiquement les défauts ponctuels. Ces défauts peuvent être mesurés par le rapport de résistivité résiduel RRR (rapport de la résistivité à température T sur la résistivité à T=4K). Des grandes valeurs de RRR signifient que le cristal contient moins de défauts. La figure 1.11) représente les valeurs  $K_{ph}$  en fonction de RRR. Où on peut apercevoir l'influence de la présence des défauts sur le  $K_{ph}$  du  $Ti_2AlN$  à température ambiante représenté par deux types a, et b selon leurs RRR.

Donc l'effet Rattler et les défauts cristallins influence considérablement la conductivité phononique  $K_{ph}$ . Comme on peut le constater pour le  $Cr_2GeC$  où malgré la bonne qualité de son cristal (figure 11) son  $K_{ph}$  ne dépasse pas  $10 W m^{-1} K^{-1}$  [46] à cause de la présence des atomes de Ge susceptible à l'effet rattler. Alors que, le  $Ti_2AlN$  qui est considéré comme l'un des phases MAX qui ont le plus grand  $K_{ph}$ , où ce dernier diminue considérablement avec la présence des défauts cristallins (figure 1.11)  $Ti_2AlN$ -a, et b [47].

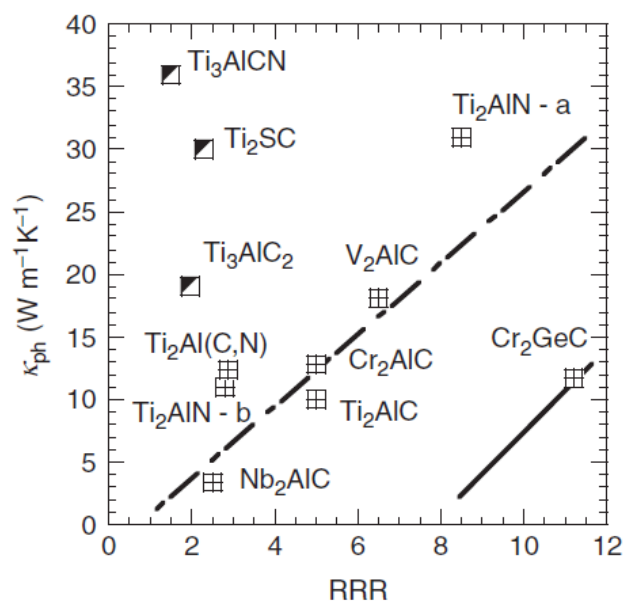


Figure 1.11 : Dépendance de la conductivité phononique au rapport de résistivité résiduel RRR de quelques phases MAX réf [8].

La conductivité thermique à températures élevées [300-1300K] varie linéairement avec la température pour les phases MAX comme on peut l'observer dans la figure

1.12). Il est connu que la contribution de  $K_{ph}$  diminue avec l'augmentation de la température à cause de la faible énergie de vibration des atomes A vu leur nature rattler. Ce qui explique l'identique dépendance de la conductivité thermique totale à la température de certaines phases MAX avec celle de  $K_{ph}$  vu la dominante contribution de cette dernière dans la conductivité thermique totale  $K_T$ . Comme c'est le cas pour le  $Ti_2AlC$ , et le  $Ta_4AlC_3$  [48,49]. Représentés dans la figure 1.12). Lorsque la contribution de  $K_e$  dans la conductivité thermique totale n'est pas négligeable où dominante. La variation de la conductivité thermique de certaines phases MAX est proportionnelle avec la température (figure 1.12). Surtout lorsqu'il s'agit des phases qui ont un RRR (rapport de résistivité résiduelle) faible relatif à un taux de défauts cristallins important. Pour le cas du  $Ti_3SiC_2$ , on constate que sa conductivité thermique est moins influencée par la température (figure 1.12) à cause de la négligeable contribution de la conductivité phononique  $K_{ph}$  d'une part [50], et la bonne qualité de son cristal d'une autre part [8].

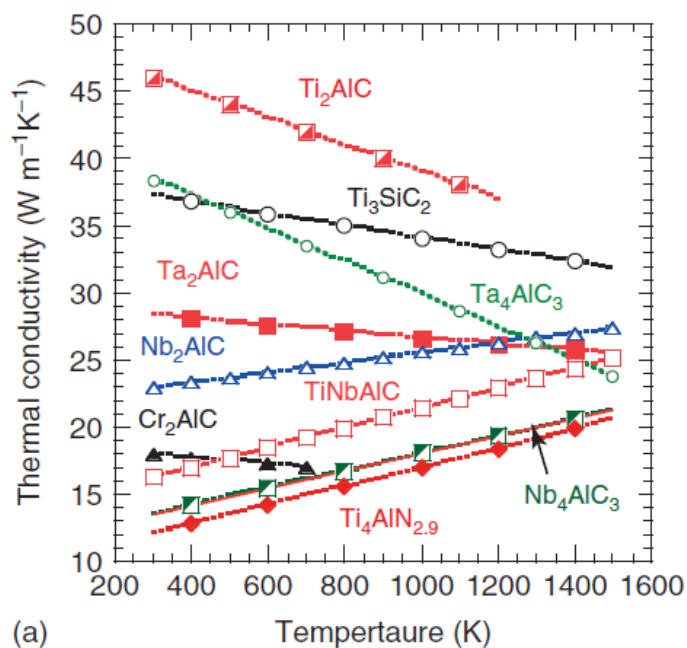


Figure 1.12 : Variation de la conductivité thermique totale en fonction de la température de différentes phases MAX [300-1200k] réf [8].

Les coefficients de dilatation thermique des phases MAX sont compris entre 5 et  $15 \cdot 10^{-6} k^{-1}$  (annexe 2). Notant que pour les structures hexagonales. Il est consistant



de calculer la moyenne du coefficient, vu leur anisotropie structurale qui peut causer une éventuelle anisotropie du coefficient de dilatation thermique. Cette moyenne est définie comme :

$$\alpha_m = \frac{2\alpha_a + \alpha_c}{3} \dots\dots\dots (1.3)$$

$\alpha_a$  et  $\alpha_c$  représentent les coefficients de dilatation thermique dans les directions a, et b de la maille respectivement.

Il est trouvé que l'anisotropie du coefficient de dilatation thermique a une relation avec la nature de l'élément A des phases MAX [51]. Où les phases avec un élément A appartenant à la colonne AIII tels que le Al, et Ln ont une anisotropie plus faible par rapport aux phases MAX avec les autres éléments A, comme l'exemple du As dans la phase Nb<sub>2</sub>AsC dont l'anisotropie du coefficient de dilatation est la plus importante parmi les phases MAX existantes (annexe 2). Notant que dans la majorité des cas, on trouve que  $\alpha_a < \alpha_c$ . Ceci n'est surprenant puisque les liaisons M-X sont parmi les liaisons les plus fortes qui existent. Mais pour certains cas, on trouve des phases avec  $\alpha_a > \alpha_c$ , comme c'est le cas pour le Nb<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>2</sub>SC et Ti<sub>2</sub>AlN [51, 52,53]. Cela signifie que les liaisons M-A sont plus fortes ou plus stables thermiquement que les liaisons M-X dans ces phases. Ce qui est étonnant comme résultats.

### 1.3.3. Oxydation.

Parmi les propriétés les plus intéressantes des phases MAX. leurs excellentes propriétés mécaniques à des températures élevées. Ce qui leurs permette d'être des candidats favorables pour des applications industrielles à haute température. Par contre, une application à haute température sous air nécessite une bonne résistance à l'oxydation, et cela n'est possible qu'avec une formation d'une couche protectrice. Pour les phases MAX en général, le mécanisme d'oxydation est exprimé par la réaction suivante.



Cette équation est adéquate avec plusieurs résultats expérimentaux aboutis par des études d'oxydation de plusieurs phases MAX. tels que le  $Ti_3SiC_2$ , où on peut trouver la formation des couches de  $TiO_2$ , et  $SiO_2$  [54].  $Ta_2AlC$  avec la formation du  $Ta_2O_5$ , et  $TaAlO_4$  [50]. La formation des couches  $SnO_2$ , et  $TiO_2$  pour les phases MAX avec le Sn comme élément A [51].

Jusqu'à présent, la phase  $Ti_2AlC$  est la phase la plus résistante à l'oxydation à cause de la formation d'une couche superficielle d'alumine ( $Al_2O_3$ ) qui est considérée comme l'un des meilleurs matériaux résistants contre l'oxydation. La figure 1.13). Montre que l'épaisseur la couche du  $Al_2O_3$  qui se forme sur le  $Ti_2AlC$  est importante et adhérente [8]. Ce qui lui permet de résister jusqu' à  $1350^\circ C$  pour un grand nombre de cycles (>8000 cycles), et un temps long (>2800) [52].

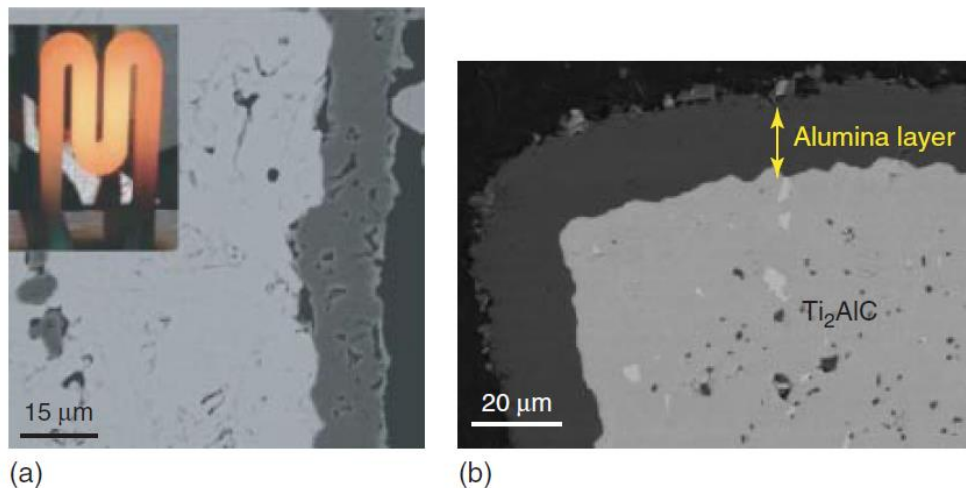


Figure 1.13 : Image SEM pour ; a) un échantillon de  $Ti_2AlC$  après 8000 cycles chauffée à  $1350^\circ C$  en air. b) oxydation en air après 2800h réf [8,52].

#### 1.3.4. Propriétés mécaniques.

Les phases MAX se distinguent essentiellement des autres matériaux métalliques ou céramiques y compris leurs phases MX correspondantes par la particularité de leurs propriétés mécaniques. Cette particularité vient principalement d'un mécanisme de déformation particulier qui permet la dissipation de l'énergie. Ce mécanisme est dû à la participation des bandes de kink qui se forment à partir d'un arrangement de dislocations mobiles dans la structure des phases MAX.

#### 1.3.4.1. Dislocations.

Il est admis que les phases MAX se déforment via le mouvement de dislocation. Généralement, les dislocations dans les matériaux qui ont une structure hexagonale se trouvent dans les plans de base (0001) avec un vecteur de Burgers de type  $a$  ( $\vec{b} = \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ ) [58]. Vu que le plan (0001), et l'orientation  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  sont les plus denses dans la structure hexagonale. Donc il n'est pas surprenant de trouver que seules les dislocations situées dans les plans de base qui existent et participent à la déformation des phases MAX [59].

#### 1.3.4.2. Mécanisme de formation des bandes de Kink.

Les bandes de kink sont observé dans plusieurs domaines tels que la géologie, le bois, et les composites fibreux [60, 61, 62]. Ces bandes sont aussi découvertes dans les métaux pour la première fois par Orowan [63] dans les Cd monocristallin. En générale, les bandes de kink se forment dans les matériaux qui présentent une grande anisotropie au cisaillement. Mais il est plutôt rare de les observer dans des poly-cristaux comme le cas des phases MAX.

Hess et Barret's ont proposé un modèle qualitative qui explique la formation des bandes de kink Bk en étudiant le Zinc [64]. Ce modèle est basé sur un glissement régulier de dislocations comme il est représenté dans la figure 1.14a). L'application d'une charge provoque initialement une flexion élastique. Ce qui crée une contrainte maximale au cisaillement au centre de la colonne ou le grain. Au-dessus d'une contrainte critique de cisaillement, des paires de dislocations de signe inverse apparaisse. Où le déplacement de ces dernières dans des sens opposés permet une création d'une région cristallographique différente et séparée du reste du cristal par deux plans de kink, BC et DE.

Le modelé de Hess et Barret's reste qualitatif et il présente des lacunes. En 1952 Frank et Stoh [65] propose un autre modèle plus détaillée sur la formation des bandes kink. Des paires de dislocations de signes opposés naissent et croître à l'extrémité d'un kink de forme elliptique de grand axe  $2\alpha$  et de petit axe  $2\beta$  (figure 1.14b) lorsque une contrainte de cisaillement dépasse une valeur critique tel que :

$$2\beta = \frac{2\alpha(1-\nu)}{G\gamma} \tau \dots\dots\dots (1.5)$$

Avec  $\tau, \gamma, \nu, G$  représentent la contrainte de cisaillement, angle du kink, coefficient de poisson, et le module de cisaillement respectivement.

Une rotation de maille permet une croissance des murs de dislocation via ce mécanisme, et l'application continue de contrainte force des parties des murs à former des murs mobiles de dislocation qui deviennent des plans parallèles, et ils s'éloignent peu à peu les uns des autres ce qui forme les plans de kink

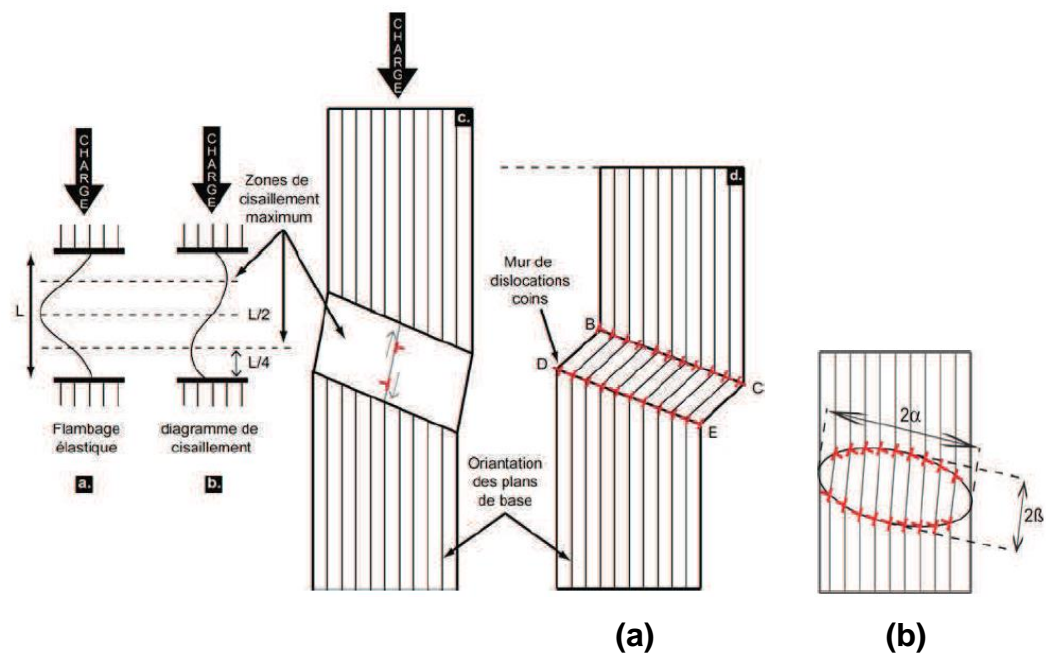


Figure 1.14 : a) Formation d'une KB, d'après le modèle de Hess et Barrett réf [64].  
b) KB sous-critique : paires de dislocations assemblées suivant un contour elliptique réf [65].

Notant qu'il existe de bandes de kink dont les frontières ne sont pas dissociées en murs de dislocation mobiles appelées les bandes de kink naissantes (incipients bands kink (IKB)) [66]. Une IKB se compose de multiples boucles de dislocations dans des plans de base parallèles, et ils s'arrangent en ellipsoïde comme il est schématisé dans la figure 15a). La particularité de ces bandes, est l'annulation de ses murs de dislocation à signes inverses après le relâchement de la contrainte ce qui explique le comportement réversible des phases MAX à l'échelle macroscopique comme on peut l'apercevoir dans la figure 1.15b). Où leur courbe de charge-déformation présente des cycles ouverts qui proviennent d'une dissipation

d'énergie. Notant que les cycles d'hystérésis produits de la déformation préservent leur trajectoire avec l'augmentation progressive de la charge (petit carré inséré dans la figure 15b). Donc les phases MAX sont classés avec les matériaux kinking nonlinear elastic (KEN) tels que le saphir [62], graphite [63], magnésium [64] et autres.

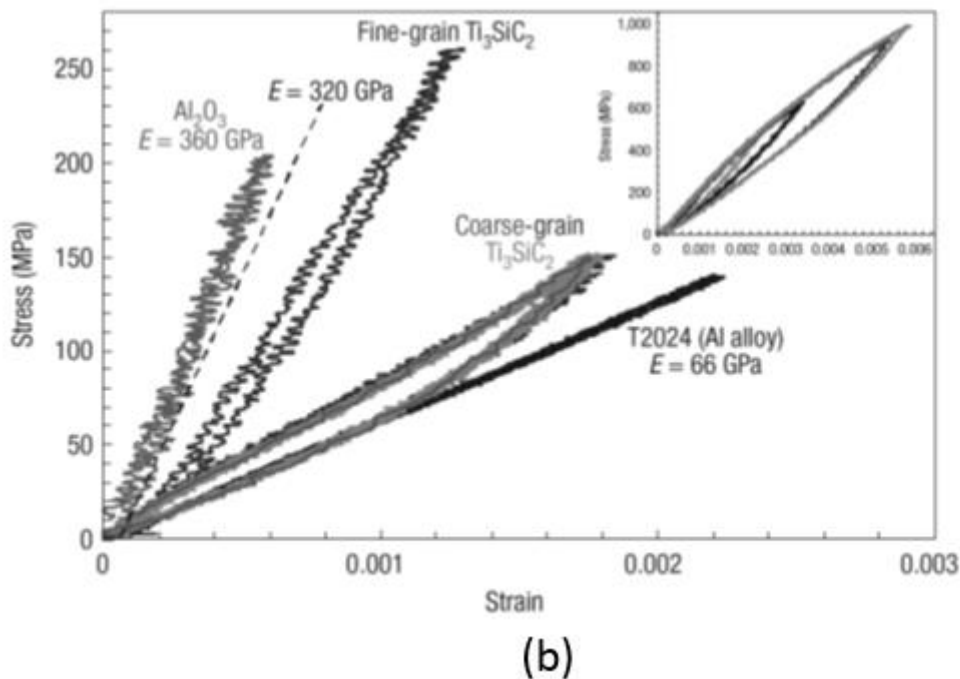
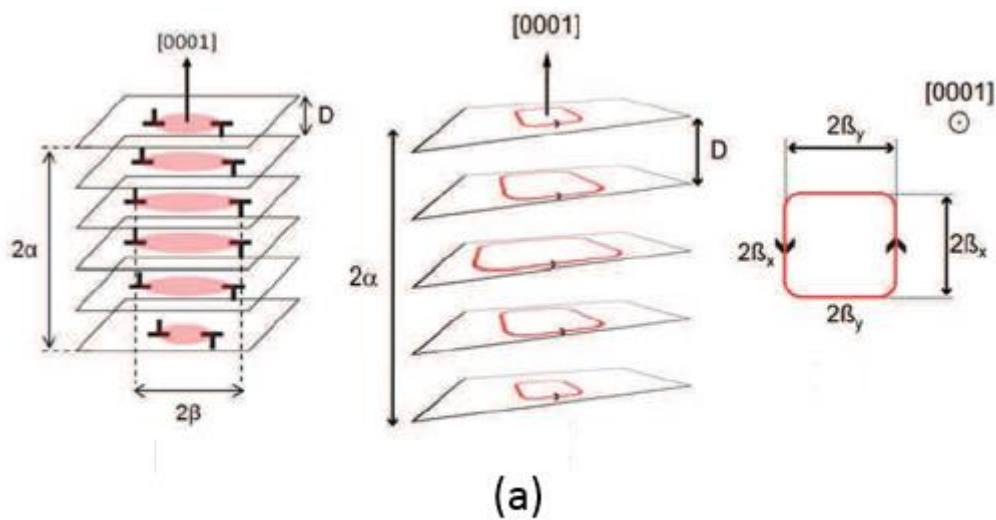


Figure 1.15) : a) Schémas d'une IKB de forme ellipsoïde et des boucles carrées de dislocation réf [8]. b) Courbes, contrainte/déformation en compression pour le  $Ti_3SiC_2$ -FG et -CG, l' $Al_2O_3$  et l'Al réf [66], le trait pointillé représente le comportement attendu pour le  $Ti_3SiC_2$ . Trois cycles de charge ont été effectués sur le  $Ti_3SiC_2$ -CG, jusqu'à 1 GPa montrant la préservation de la trajectoire de déformation en boucles d'hystérésis.

#### 1.3.4.3. Principales propriétés mécaniques.

Les phases MAX ont une très bonne usinabilité avec les procédés conventionnelle de fabrication d'usinage. À titre d'exemple Hwang et al [70] ont comparé la résistance au découpage du  $Ti_3SiC_2$  avec un acier au carbone SM45C. La valeur principale de la force mesurée trouvée pour le cas du  $Ti_3SiC_2$  est inférieure à celle du SM45C. Après l'usinage, la rugosité de la surface du  $Ti_3SiC_2$  était inférieure à celle de cet acier. Alors que l'endommagement de l'outil causé par l'usinage de ce dernier était plus faible par rapport à celui qui est causé par l'usinage du  $Ti_3SiC_2$ . Notant que L'usinage de ces matériaux ne se fait pas avec déformation plastique préalable, comme pour les métaux, mais par cassure et enlèvement de particules microscopiques en forme de paillettes.

Malgré leur très bonne usinabilité, les phases MAX sont considérées comme des matériaux rigides avec un module de Young de l'ordre de 300 à 400 GPa pour les phases MAX avec  $n > 1$ . Et un module un peu plus faible autour de 200GPa pour les phases  $M_2AX$  vu que ces dernières ont moins de liaison M-X (forte et rigide).

Pour la dureté des phases MAX elle est relativement faible par rapport aux autres céramiques, les valeurs de la dureté Vickers varient d'une phase à une autre et selon la microstructure, de l'ordre de 2 à 8 GPa [8]. Pour certaines phases, il est trouvé que leur dureté dépend de la charge appliquée comme c'est le cas du  $Cr_2AlC$  (figure 16a), et pour certaines phases ça ne change pas avec la charge appliquée comme le cas du  $Ti_3SiC_2$  (figure 1.16b).

En se basant sur les études menées sur la dureté des phases MAX, on peut dire que.

- Pour des charges faibles, la dureté augmente avec la diminution de la charge à un point où elle devient non mesurable à cause de la disparition de la trace de l'empreinte de l'indentation.
- La dureté  $H_v$  dépend considérablement de la taille des grains, une microstructure à gros grains est moins dur par rapport à une microstructure à fin grains (figure16).
- Plus les grains sont fins plus la dépendance de la dureté à la charge devient moins prononcée.
- La variation de la dureté en fonction de la température n'est pas brutale au moins dans un l'intervalle de 77-300K. Ce qui signifie que les dislocations sont mobiles et elles se multiplient même à 77K [8].

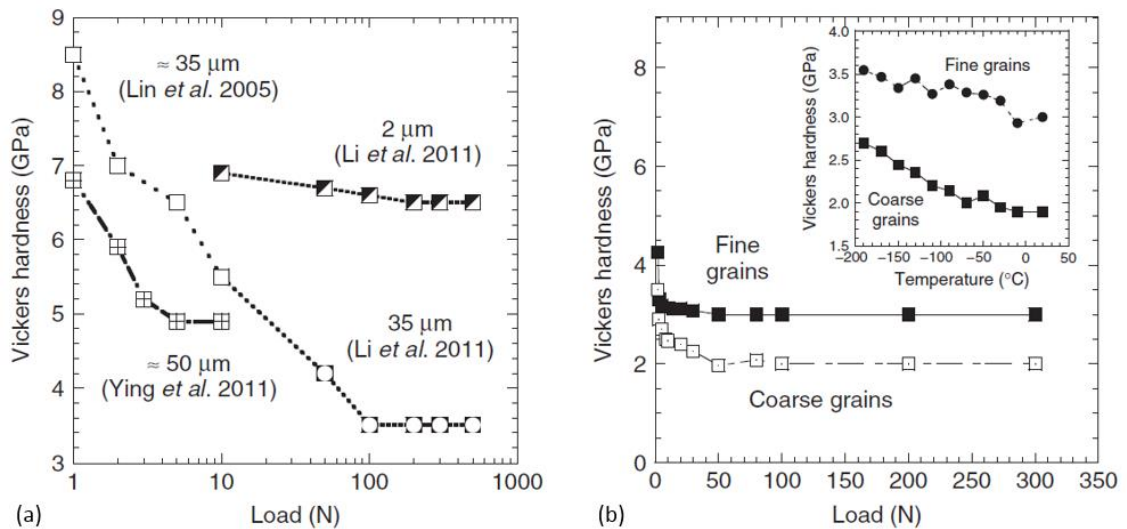


Figure 1.16 : La dureté Vickers en fonction de la charge et la taille des grains, a)  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  d'après réf [71, 72,73]. b)  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  avec l'influence de la variation de la température représentée dans le petit carré réf [74].

Il est trouvé que les phases MAX présentent une anisotropie dans leurs certaines propriétés telles que leur dureté et module d'élasticité. Nickl et al [75] sont les premiers qui ont constaté la grande anisotropie de la dureté Vickers du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  entre les plans de base et les plans perpendiculaires où la différence de la valeur de dureté est 4 fois pour la faveur de la direction des plans perpendiculaire. Tandis que l'anisotropie du module d'élasticité n'est pas aussi prononcée, comme c'est le cas pour un  $\text{Nb}_4\text{AlC}_3$  avec une grande orientation cristallographique où la mesure du E par ultrasons a montré une anisotropie entre les plans de base et les plans perpendiculaires à ces plans 365 et 355 respectivement [76]. Les courbes de charge/décharge représentées dans la figure 1.17) de la nano-indentation Berkovich appliqué sur les surfaces parallèles et perpendiculaires aux plans de bases du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  confirme cette anisotropie par rapport à la dureté, ainsi que la différence entre les déformations plastique enregistrées, implique une anisotropie de E qui atteint environ 10% , soit 302 et 346 GPa pour les surfaces parallèles et perpendiculaires respectivement [77].

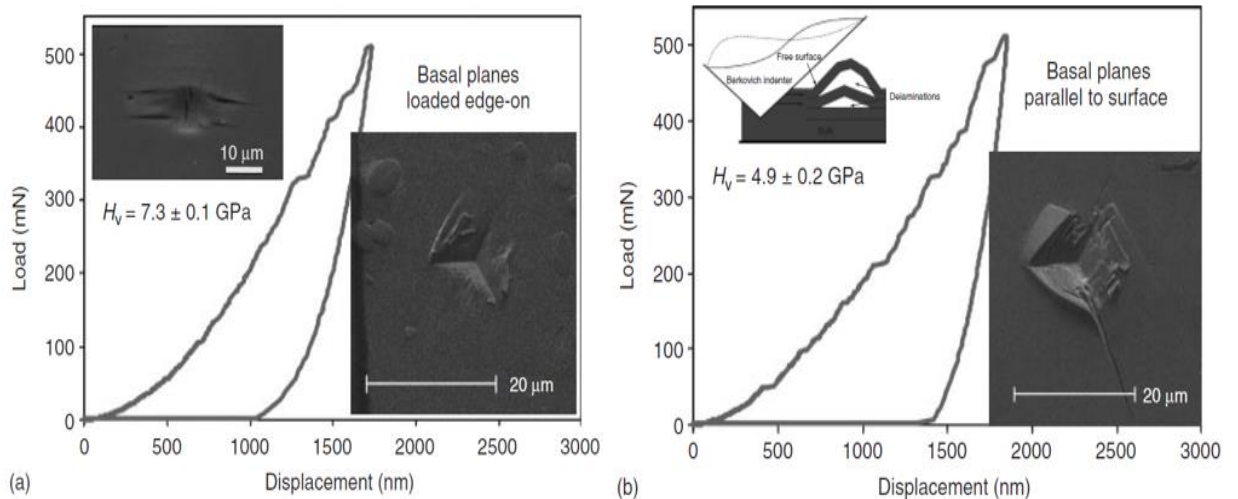


Figure 1.17 : Courbes de charge décharge d'indentation instrumentée Berkovich, a) parallèle à la surface du plan de base. b) perpendiculaire à la surface du plan de base [77].

Les phases MAX ont démontré une importante tolérance à la présence des défauts comme il est rapporté par Ganguly et al., concernant leurs travaux sur la mesure de la résistance à la flexion du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  et le  $\text{Ti}_3\text{GeC}_2$  avec des défauts effectués par indentation Vickers en fonction de la charge appliquée [78]. Cette tolérance à la présence des défauts peut être expliquée par des micro-mécanismes d'absorption d'énergie tels qu'ils sont observés autour des empreintes d'indentations Vickers (figure 1.18). Ceux-ci incluent les phénomènes de délamination, l'enlèvement de grain, formation des bandes de kink dans les grains, de la micro-fissuration, le tout sur de très petites distances autour de l'empreinte [79]. La figure 1.18a) montre une déformation en « pilling-up » de la matière autour de l'empreinte qui est une caractéristique des métaux malgré la rigidité des phases MAX. Mais le fait que le rapport  $H_v/E$  est faible (plus proche des métaux à faible ductilité que les céramiques), les phases MAX sont considérés comme des matériaux non-fragiles. Où leur ténacité varie de plus de  $5 \text{ m}^{1/2}$  pour le  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  jusqu' à plus de  $20 \text{ MPa m}^{1/2}$  pour le  $\text{Nb}_4\text{AlC}_3$  [80,81].



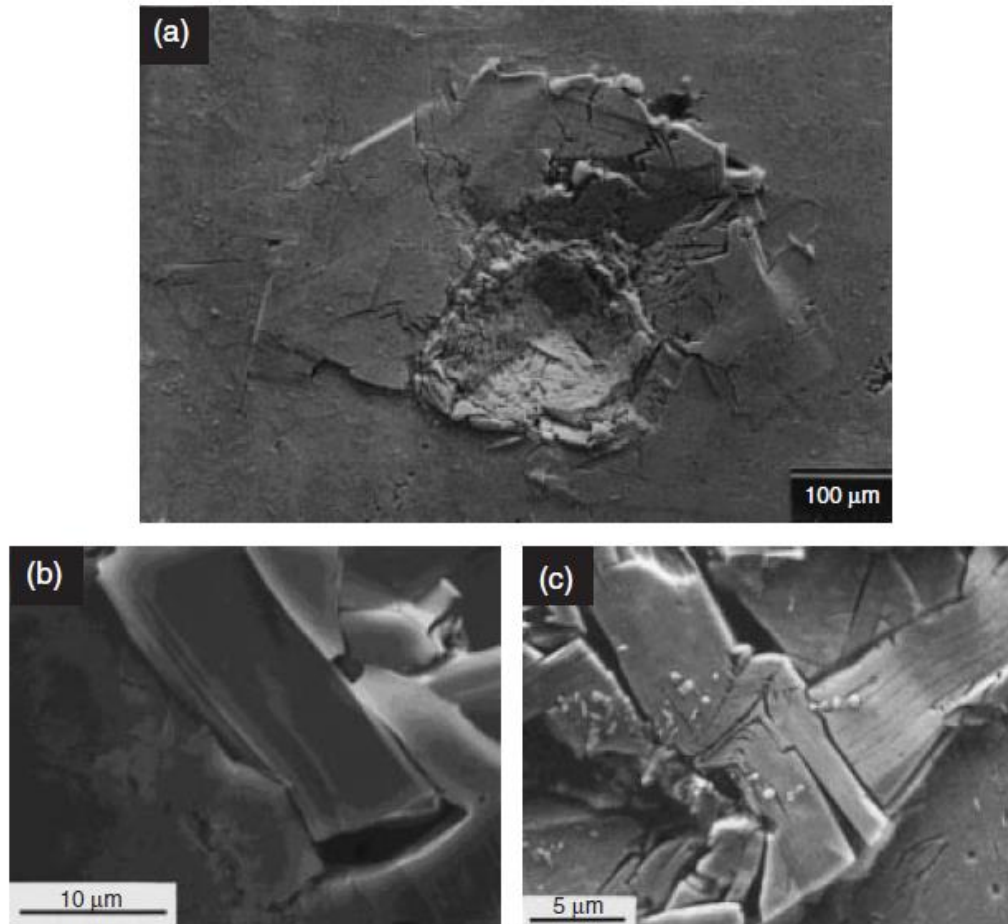


Figure 1.18 : Micrographie SEM de, a) empreinte d'une indentation Vickers, b) enlèvement de grains autour de l'empreinte. C) formation de multiple kink bandes dans un grain. Réf [79].

Contrairement à la majorité des céramiques. Les phases MAX ont une très bonne résistance aux chocs thermiques comme on peut le constater dans le cas du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  à gros-grains qui peut résister à un gradient de température qui dépasse  $1400^\circ\text{C}$  sans qu'il n'y ait une influence significative sur son comportement à la flexion. Par contre, le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  à fins-grains se comporte typiquement comme une céramique. Où ça résistance chute après un refroidissement à partir de  $500^\circ\text{C}$  [82]. Notant que pour certaines phases, leur résistance augmente étonnement à partir d'une certaine température de refroidissement comme c'est le cas pour le  $\text{TiSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{C}_2$  où ça résistance augmente avec 20% par rapport à ça résistance initiale (figure 1.19a), et d'autres phases représentées dans la figure 1.19b).

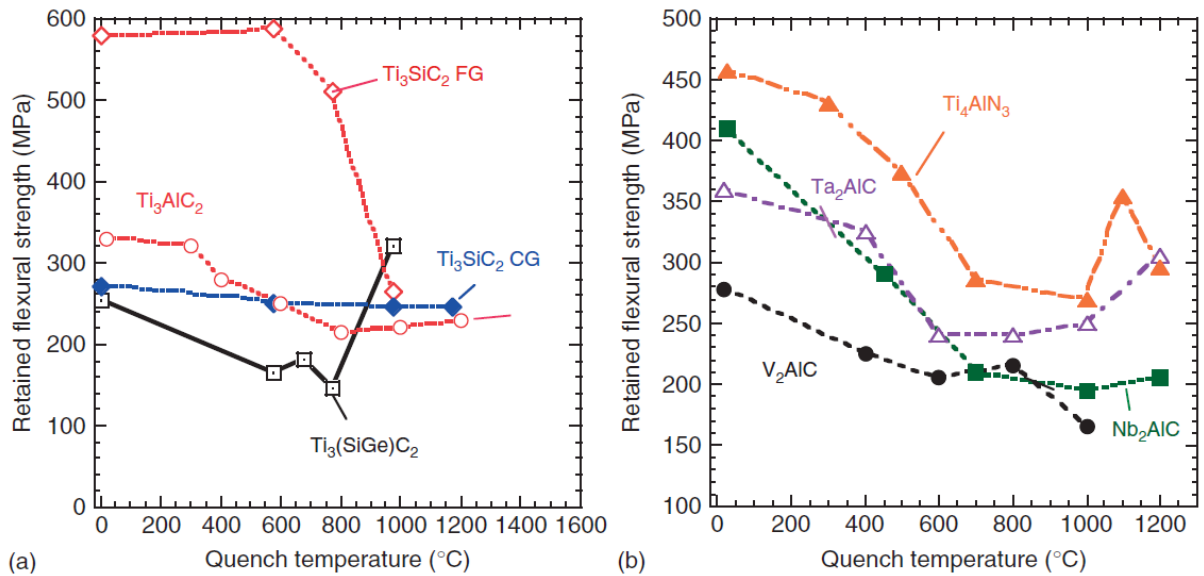


Figure 1.19 Résistance à la flexion 4 points en fonction de la température de trempe à l'eau de, a)  $Ti_3GeC_2$  à gros grains,  $Ti_3SiC_2$  à gros et fins grains [82]. b)  $Ti_4AlN_3$  [83],  $Nb_2AlC$  [84],  $Ta_2AlC$  [85],  $V_2AlC$  [86].

#### 1.4. LA PHASE $Ti_3SiC_2$ .

Le  $Ti_3SiC_2$  est la phase la plus étudiée et caractérisée parmi les phases MAX connues jusqu'à ce jour, vu ses propriétés particulières. Cette phase peut être synthétisée en film mince par les techniques de : dépôts physiques par phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition), dépôts chimiques en phases vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) et réactions de synthèse à l'état solide [87]. Elle peut être fabriquée aussi en poudre par mécano-synthèse [88], Micro-Ondes [89], et SHS (self propagating high temperature) [90]. Mais le plus intéressant pour notre travail est le  $Ti_3SiC_2$  massif et dense. Ce dernier peut être fabriqué à partir d'une poudre de  $Ti_3SiC_2$  fine avec un pressage à chaud où on peut atteindre une densité de 99% de la densité théorique [91]. Comme on peut l'avoir par un frittage réactif avec les procédés de pressage à chauds tels que : le HP (hot pressing) [13], HIP (hot isostatic pressing) [92], et le SPS (spark plasma sintering) [93], avec un mélange de poudre constituée par plusieurs phases en respectant la stœchiométrie du  $Ti_3SiC_2$ . Sachant qu'il existe plusieurs mélanges de poudre qui permettent la synthèse du  $Ti_3SiC_2$  comme le T/SiC/C, Ti/Si/TiC, Ti/SiC/TiC, Ti/TiSi<sub>2</sub>/TiC, Ti/Si/C [94]. Où la nature du mélange utilisée influe sur la pureté, la microstructure, et la cinétique de formation du  $Ti_3SiC_2$  fabriquée.

#### 1.4.1. $Ti_3SiC_2$ en poudre.

Il est connu que la mecano-synthèse est la méthode idéal pour la fabrication des poudres de différents matériaux, vu la simplicité de sa technologie et le coût faible de fabrication. Mais malheureusement les travaux menés sur l'élaboration de cette phase n'ont pas abouti à une bonne pureté. Où les phases secondaires telles que le  $TiC$ ,  $Ti_5Si_3$ , et le  $TiSi_2$  restent présentes avec une grande quantité [95]. Donc le  $Ti_3SiC_2$  en poudre est fabriqué principalement à partir des massifs avec faible densité par un frittage sans pression [96]. Mais on peut l'avoir aussi directement et sans phases secondaires par les méthodes de frittage SHS [90], et Micro-Ondes [89].

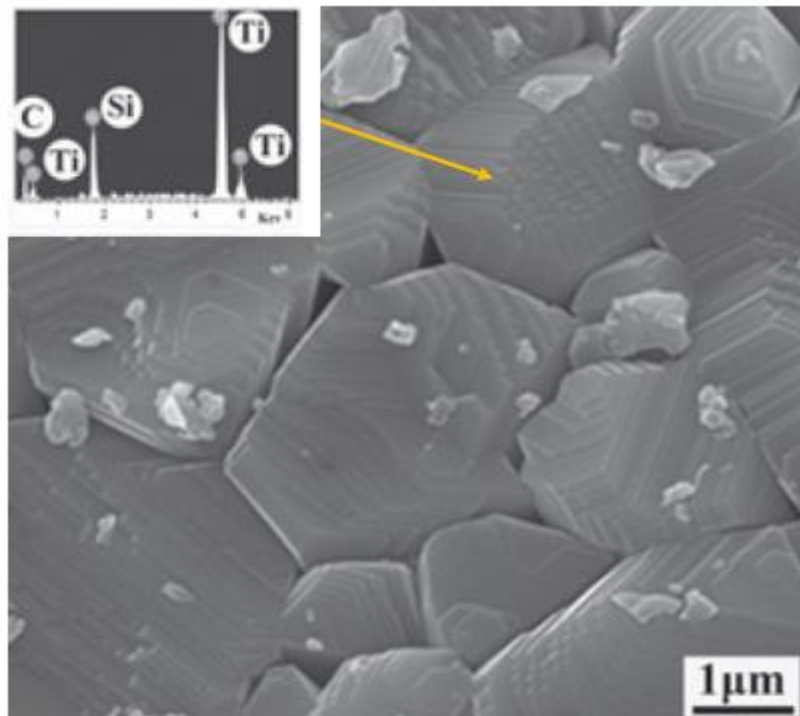


Figure 1.20 : Micrographie SEM et EDS d'une poudre de  $Ti_3SiC_2$  fabriqué par Micro-Ondes réf [89].

#### 1.4.2. $Ti_3SiC_2$ massif.

Le  $Ti_3SiC_2$  en massif avec une grande pureté est fabriqué pour la première fois en 1996 par le procédé Hp (hot pressing) à partir d'un mélange composé de :  $Ti/SiC/C$  [13]. Ce même mélange était utilisé après par El-raghi et al [92] où ils ont pu avoir des massifs plus denses (98%) et sans phases secondaires pour une température

de frittage de 1600°C et un temps de maintien de 4h. Notant qu'il y a d'autres études sur l'élaboration du  $Ti_3SiC_2$  massif avec d'autres mélanges de poudres où ils montrent qu'il est possible d'avoir un produit avec de bonnes caractéristiques pour des temps et des températures moins importantes [97,98]. Après l'apparition du procédé de frittage rapide SPS (spark plasma sintering) Z.F Zang et al [94] ont pu fabriquer un  $Ti_3SiC_2$  dense pour la première fois, mais avec une pureté de 93% en présence du TiC et  $TiSi_2$  comme phases secondaires, en utilisant un mélange de Ti/SiC/C. par la suite, plusieurs mélanges ont été étudiés, où il est montré qu'il est possible d'avoir des produits denses et avec une grande pureté pour certains cas (tableau 1.5). Sachant que l'excès de Si dans le mélange de poudre initial par rapport à la stœchiométrie du  $Ti_3SiC_2$  améliore considérablement la teneur de ce dernier à cause de la perte du Si par évaporation durant le frittage dans certains cas, ce qui explique l'effet bénéfique de son ajout excessif dans les mélanges de poudres [99]. Il est possible aussi d'améliorer la pureté du  $Ti_3SiC_2$  massif en augmentant la réactivité de certains mélanges de poudre en ajoutant de l'Al avec de faibles proportions (moins 3% en masse) [100].

Reactants	Ti:Si:C (molar)	Sintering temperature (°C)	Sintering time (min)	$Ti_3SiC_2$ (wt%)	Density (%)
Ti-Si-C [101]	3:(1,1.05,1.10,1.15):2	1250	15	65	—
	3:1.5:2	1250–1300	15	90	—
	3:1.2:1.8	1250–1300	15	94	99
Ti-SiC-C [102]	3:1:2	1250–1400	15	< 50	—
	3:1.5:2	1250–1300	15	< 50	—
	3:1.1:2	1250	15	93	99
	3:1.2:1.8	1300	15	93	99
TiH <sub>2</sub> -SiC-C [103]	3:1:2	1400	20	84	97
	3:1.2:1.8	1400	20	94	> 99
	3:1.1:1.9	1400	20	100	> 99
Ti-TiSi <sub>2</sub> -TiC [104]	3:1:2	1225–1325	15	93	> 99
	3:1.2:1.8	1225–1325	15	95	> 98
Ti-SiC-TiC [105]	3:1.2:1.8	1350	15	92	> 99
Ti-Si-	3:1:2	1250–1300	15–30	96–97	—
TiC [106]	3: (1.05,1.10, 1.15):2	1300	15	~ 97	—
	<b>3:1.2:1.8</b>	1300	<b>8–240</b>	<b>&gt; 99</b>	<b>&gt; 99</b>
TiH <sub>2</sub> -Si-TiC [107]	3:1.1:1.9	1400	20	> 99	> 99

Tableau 1.5 :  $Ti_3SiC_2$  produits à partir de différents mélanges de poudres par SPS (la charge appliqué pour tous les cas est 50 MPa).

### 1.4.3. Microstructure.

En général, la microstructure des matériaux a une relation directe avec leurs propriétés. Le  $Ti_3SiC_2$  ne fait pas une exception puisque, on trouve une grande différence dans certaines propriétés, par exemple la résistance à la flexion 4 points d'un  $Ti_3SiC_2$  à fins grains est supérieur plus de deux fois d'un  $Ti_3SiC_2$  à gros-grains (600, 260MPa, respectivement) [82,13]. La taille des grains peut être contrôlée par les paramètres de frittage (température et temps de frittage) comme on peut le constater d'après les travaux de El-Raghy et all représentés dans la figure 1.21) où ils ont pu avoir trois types de microstructures, microstructures à fin grain, microstructures à gros-grains, et des microstructures duplex [92]. Notant qu'il peut y avoir une orientation préférentielle des grains dans la direction du plan de base et parallèle au sens de la charge appliqué lors du frittage dans le cas d'un pressage uni-axial à chaud que ce soit HP ou SPS. La cause de cette orientation préférentielle peut être attribuée à la contrainte de cisaillement appliquée dans la phase liquide lors du pressage uni-axial ce qui conduit les lamelles du  $Ti_3SiC_2$  à s'orienter suivant la direction de la charge appliquée [108,109].

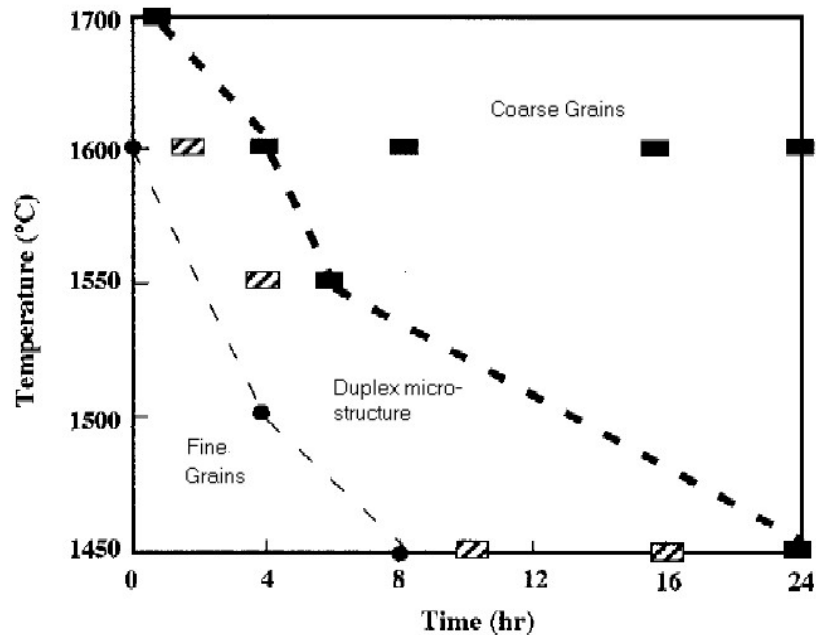
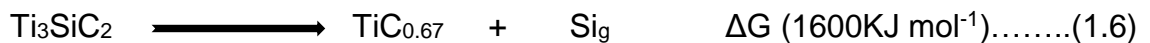


Figure 1.21 : Cartographie des différentes structures obtenues (FG, CG et duplex) en fonction de la température de pressage isostatique et du temps de maintien à cette température réf [92].

### 1.4.3. Stabilité thermique du $Ti_3SiC_2$ .

Le  $Ti_3SiC_2$  ne se fond pas à haute température, par contre il se décompose. Jeitschko et al [30] ont fabriqué le  $Ti_3SiC_2$  par une réaction chimique  $TiH_2$ , Si, et le graphite à  $2000^\circ C$ , ce qui nous permet à dire que le  $Ti_3SiC_2$  est stable jusqu' à cette température. Tandis que, plusieurs tentatives de fabrication du  $Ti_3SiC_2$  n'ont pas abouti à une température pareille [13,92]. D'après Barsoum [8] le  $Ti_3SiC_2$  est stable jusqu'à  $1700^\circ C$  dans les bonnes conditions. Mais cette stabilité est très sensible à la présence des impuretés. Comme il est rapporté dans les travaux de Tezonov et al [110] où la présence d'une faible quantité de Fe ou V (1 at%), diminue dramatiquement la température de décomposition du  $Ti_3SiC_2$ . Racault et al [111] ont exprimé la décomposition du  $Ti_3SiC_2$  par la formation du carbure de titane non-stœchiométrique et dégagement du Si sous forme de gaz, comme il est montré dans cette équation.



Zang et al ont trouvés que la décomposition sous vide du  $Ti_3SiC_2$  commence à  $1300^\circ C$ , et à  $1500^\circ C$ , il se transforme entièrement en  $TiC_x$  après 1h de chauffage. Le mécanisme de décomposition dans ce cas était expliqué par la diffusion du Si du  $Ti_3SiC_2$  d'abord vu sa faible liaison atomique avec l'ensemble de la structure, suivi par sa sublimation à cause de sa grande pression sursaturante ce qui lui permette de se volatiliser à travers les joints de grains et les défauts présents tels que les trous et les cracks qui présentent une faible pression [112]. Cette décomposition est accompagnée avec la formation de trous comme on peut le voir dans la figure 1.22). Le schéma représenté dans la figure 1.23) illustre les étapes de décomposition du  $Ti_3SiC_2$  et la formation de ces trous, qui se résulte d'un rétrécissement causé par la relaxation du  $Ti_3C_2$  formé après la diffusion du Si ce qui conduit à la formation du  $TiC_x$  après la redistribution du C [113]. Notant qu'il possible de trouver la phase  $Ti_5Si_3$  comme un produit de la décomposition du  $Ti_3SiC_2$ , la formation de cette phase peut avoir lieu par une réaction local du Si libérée soit avec le  $Ti_3C_2$ , ou avec le  $Ti_3SiC_2$  comme il est illustré dans les deux équations suivantes [112].





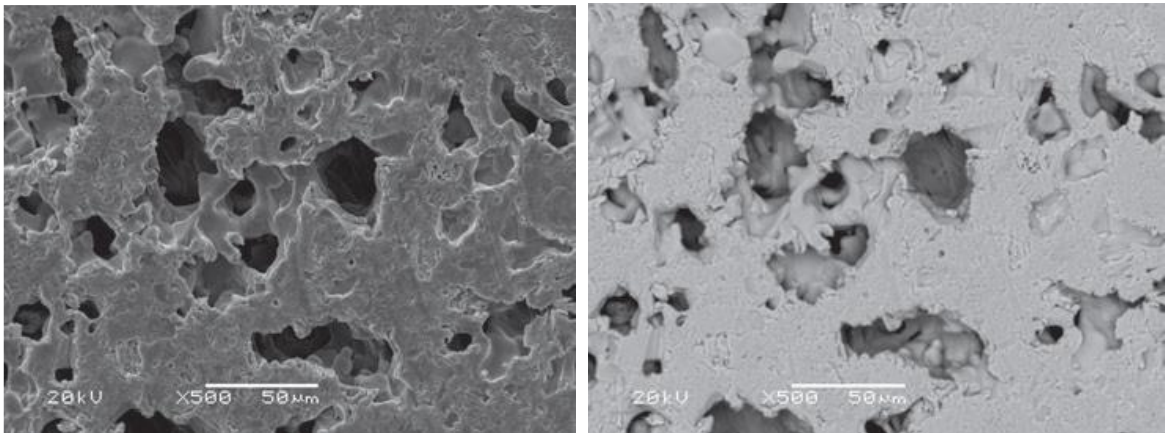


Figure 1.22 : Micrographie SEM. a) mode SE. b) mode BSE d'une section d'un échantillon de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  chauffée à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 1h réf [112]

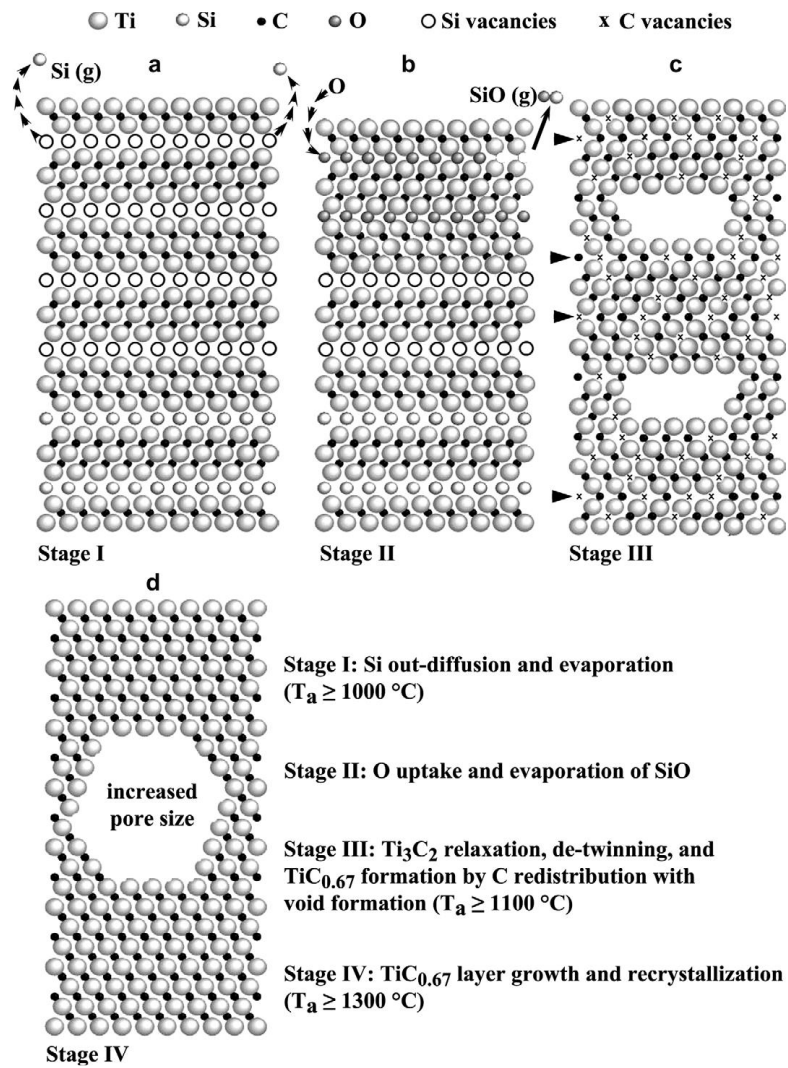


Figure 1.23 : Schéma illustratif des étapes de transformation de phase durant la décomposition du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  (0001) réf [113].

**Conclusion.**

Les phases MAX sont des matériaux de structure lamellaire à l'échelle nanométrique. Qui partagent les mêmes caractéristiques mécaniques, thermiques, électriques, et chimiques malgré leurs compositions chimiques différentes. Beaucoup de caractéristiques avantageuses des phases MAX sont attribuées à leurs phases MX correspondantes même si ces derniers sont des matériaux durs, rigides, moins résistants aux chocs thermiques, et ils ne sont pas tolérants à la présence des défauts contrairement aux phases MAX. Leurs propriétés mécaniques remarquables sont attribuées à leurs mécanismes de déformation particuliers, essentiellement par la formation des bandes de kink. La synthèse des phases MAX est possible à partir d'un frittage réactif par différents procédés, où le produit peut être en poudre ou bien en massif.

Le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  est choisi parmi la grande famille des phases MAX pour notre travail d'assemblage par rapport aux caractéristiques favorisant l'optimisation de l'assemblage utilisé dans notre cas. Notamment, sa très bonne conductivité électrique et thermique, et sa bonne résistance aux chocs thermiques.



## **CHAPITRE 2 :**

### **ASSEMBLAGE METAL/ CERAMIQUE**

#### Introduction.

L'assemblage céramique/ céramique ou métal/céramique se base principalement sur l'établissement de liaisons interatomiques et intermoléculaires à l'interface du joint de l'assemblage de nature métallique en générale et la céramique à assemblée. Plusieurs méthodes étaient développées pour l'assemblage des céramiques telles que : la thermocompression ; méthode de l'eutectique gaz-métal ; et les techniques de brasages. Mais vu la simplicité des procédés de brasages et le faible cout, ce dernier est plus intéressant du point de vue pratique. Le problème majeur qui peut être rencontré dans le brasage des céramiques par l'intermédiaire de joint métallique, c'est bien les contraintes résiduelles générés au cours du refroidissement de l'assemblage, qui sont dues à la différence des coefficients de dilatation entre les métaux et les céramiques. Un autre problème de l'assemblage des céramiques avec l'intermédiaire des métaux qui peut apparaitre, c'est la différence des liaisons chimiques. Dans les céramiques, on trouve des liaisons covalentes ou/et ioniques. Tandis que dans les métaux, on trouve des liaisons métalliques. Où la couche d'électrons superficielle des atomes dans la structure devient délocalisée dans le cas d'une liaison métal/céramique.

#### **2.1. TECHNIQUES D'ASSEMBLAGES.**

Malgré la difficulté de l'assemblage des céramiques avec eux-mêmes ou bien avec des métaux, il existe plusieurs manières de l'établir que ce soit par des méthodes mécaniques ou chimiques [114.115].

Nous nous présentons ici quelques techniques pour avoir une idée globale sur l'assemblage de ce genre de matériaux.

##### 2.1.1. Assemblage par la thermocompression.

Le procédé thermocompression est couramment utilisé dans l'assemblage des céramiques. Connu sous le nom « diffusion bonding », cette technique se base sur l'application d'une pression uni axiale à une température élevée sur deux blocs de céramiques en contact dans les surfaces à lier qui sont intercalés par un joint métallique pendant une période de temps, le tout déroulera sous vide ou bien sous atmosphère contrôlée (figure 2.1). Notant que la température de fusion du joint doit être supérieure à celle appliquée pour éviter la formation de phases liquides. En générale, cette température ne dépasse pas  $0.75T_f$  ( $T_f$  température de fusion du joint) pour les joints à basse température de fusion, et la pression appliquée peut être dans un intervalle de 1 jusqu'à 200N. Où il faut qu'elle soit assez faible pour éviter une macro-déformation de l'échantillon, mais assez importante pour provoquer de micro-déformations à travers des aspérités locales aux points de contact des surfaces d'attaque [116].

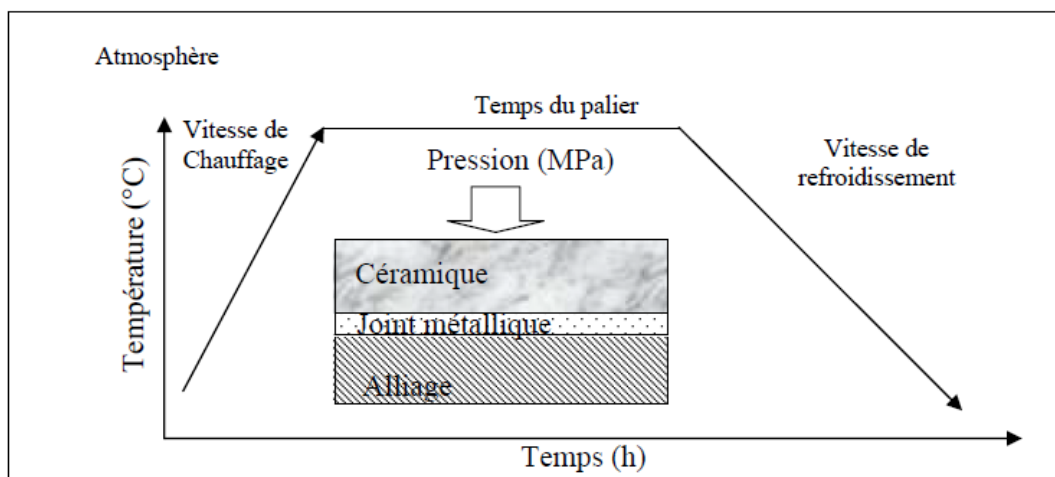


Figure 2.1 : Représentation schématique d'un assemblage métal/céramique réalisé dans un four-presse de thermocompression réf [116]

### 2.1.2. Assemblage par la méthode de l'eutectique gaz-métal.

Cette méthode d'assemblage repose sur une transformation eutectique d'un système binaire du métal utilisé comme joint d'assemblage et l'oxygène, le sulfure, ou bien le phosphore. Où le principe de ce procédé consiste à mouiller les deux surfaces à lier par l'eutectique formé à une température donnée.

L'obtention de la phase liquide dans les systèmes métal/céramique est possible lorsqu'un eutectique métal-gaz existe. Où la formation de cette phase liquide peut se faire dans un four sous atmosphère réactif contenant l'élément (O, Su, ou P) sous forme de gaz nécessaire pour la transformation eutectique recherché. Ce procédé peut donner de bon résultats d'assemblage dans différents systèmes comme c'est le cas du couple Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec l'introduction de 0.39% en poids d'oxygène, largement utilisé dans l'industrie vue les propriétés mécaniques de l'assemblage obtenu [117].

### 2.1.3. Assemblage par les techniques de brasage.

Le brasage dans le cas de l'assemblage des céramique consiste à réaliser une liaison par l'intermédiaire d'un métal d'apport sous forme liquide appelé brasure qui vient en contact avec les surfaces céramique/céramique ou céramique/métal à lier. Où l'adhésion métal (liquide)/céramique est conditionné par le pouvoir mouillant de la brasure sur la céramique à assemblée. Donc la caractérisation de la mouillabilité du métal d'apport utilisé comme brasure sur la céramique à assemblé est cruciale pour la détermination du travail d'adhésion des liaisons métal/céramique. L'interaction métal/céramique sous l'action de la température conduit à l'interdiffusion des éléments des deux matériaux en contact. Dans le cas d'éléments non-réactif, en générale la mouillabilité du métal d'apport sur la céramique est mauvaise contrairement aux éléments réactifs. Ceci se traduit par un faible travail d'adhésion. Pour augmenter ce dernier, il faut améliorer la mouillabilité du métal d'apport en ajoutant des éléments réactifs. Mais il faut faire attention à la nature des composés et intermétalliques, produits des réactions des éléments métal/céramique interdiffusés, qui peuvent fragiliser l'interface et influent considérablement sur les propriétés mécanique des joints de brasage. Les techniques de brasage sont largement utilisées pour l'assemblage dans différents systèmes métal/céramiques, en citant à titre d'exemple les systèmes Ti/SiC et (Ni-Cr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) [118.119].

## 2.2. DEFINITION DE L'ADHERENCE DANS LA LIAISON METAL/CERAMIQUE.

On dit que deux corps solides adhèrent quand il existe entre eux une interface qui persiste si le système est sollicité dans n'importe quelle direction. L'origine microscopique du phénomène de l'adhérence remonte à l'établissement de liaisons atomiques ou moléculaires dans l'interface formée entre deux surfaces proches, ceci est défini par le terme adhésion. Donc la liaison entre le métal et la céramique est exprimé par le travail d'adhésion  $W_{ad}$ . Mis à part les phénomènes microscopiques, pour définir l'adhérence, il faut aussi tenir compte du comportement mécanique de l'interface et des corps en présence.

### 2.2.1. Notion de la tension superficielle.

La tension de surface des métaux et alliages liquides est un paramètre important intervenant dans de nombreux procédés d'élaboration et de mise en forme des matériaux. Cette grandeur a une relation directe avec l'aptitude d'un liquide à mouiller la surface d'un solide. Donc la détermination de la tension superficielle est essentielle pour la caractérisation de la mouillabilité d'un métal liquide sur une surface d'une céramique.

La tension superficielle peut être exprimée par la tendance d'un liquide à se contracter de manière à présenter la surface la plus faible possible. Ce phénomène peut être expliqué par une simple expérience illustrée dans la figure 2.2) [120]. Considérons une lame mince d'eau savonneuse fixée sur un cadre constitué par des fils rigides, l'un des côtés du cadre étant mobile (figure 2.2). L'expérience met en évidence une force  $f$  de tension agissant parallèlement à la surface et résistant à son allongement. Le travail  $dW$  à fournir pour déplacer à température constante le côté mobile d'une distance  $dx$  sera :

$$dW = f dx = 2\gamma l dx \dots \dots \dots (2.1)$$

où  $\gamma$  est appelée tension superficielle et elle est exprimée en  $N \cdot m^{-1}$  (ou  $mN \cdot m^{-1}$ ).

Le terme tension superficielle dans ce cas s'emploie en principe pour la surface d'un liquide en équilibre avec sa propre vapeur  $\gamma_{l/v}$ , où il faut la différencier aux autres tensions ou énergies de surface qui se présentent dans des autres interfaces (solide/liquide ( $\gamma_{s/l}$ ), et solide/vapeur ( $\gamma_{s/v}$ )).

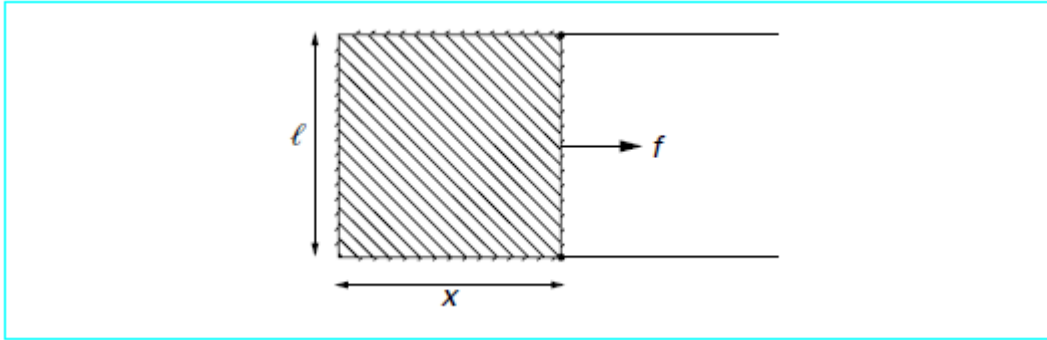


Figure 2.2 : Lame mince d'eau savonneuse de longueur  $x$  et de largeur  $l$ . L'aire superficielle est  $2lx$  réf [120]

### 2.2.1.1. Mesure de la tension superficielle et l'angle de contact.

Pour la caractérisation de la mouillabilité des métaux sur les solides et particulièrement les céramiques à partir de la détermination de la tension superficielle liquide vapeur  $\gamma_{l/v}$  et l'angle de contact, on utilise la méthode de la goutte posée. Le principe de cette dernière consiste à photographier la forme adoptée par une goutte liquide posée sur une surface plane, comme il est représentée sur la figure 2.3). L'image est prise généralement en lumière visible, mais peut l'être également en rayons X [121]. Les techniques récentes utilisent des systèmes vidéo à haute résolution pour l'acquisition des images [122].

La goutte est supposée être suffisamment petite pour être considérée de symétrie de révolution autour de l'axe central, où la forme de la goutte, est déterminée par l'équilibre entre les forces gravitationnelles et les forces capillaires. Elle dépend donc de la tension de surface, des dimensions de la goutte et de la masse spécifique du liquide. L'équation de Laplace bien connue relie l'énergie de la surface et la courbure de la goutte ; elle s'écrit de la façon suivante :

$$\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right) \gamma_{l/v} = 2 \frac{\gamma_{l/v}}{b} + pg(h - y) \dots \dots \dots (2.2)$$

Avec :

$R$ , et  $R'$  représentent rayons de courbure du plan parallèle à la section transversale de la goutte et perpendiculaire à la première courbure respectivement (figure 2.3).

$H$ , et  $b$  sont la hauteur et le rayon de courbure respectivement au sommet de la goutte  $T$  (figure 2.3)

$Y$  : ordonnée du  $P$ .

$\rho$  et  $g$  représentent la masse volumique du liquide et accélération due à la pesanteur respectivement.

Notant que la détermination de l'angle de contact  $\Theta$  et la tension superficielle  $\gamma_{LV}$  avec une grande précision à besoins de prendre en considération les grandeurs de mesures, notamment les rayons de courbures et l'angle  $\Phi$  (figure 2.3) de plusieurs points suivant le contour  $p(x,y)$  (contour de la goutte posée). En se basant sur l'analyse des images et les méthodes de calculs numériques.

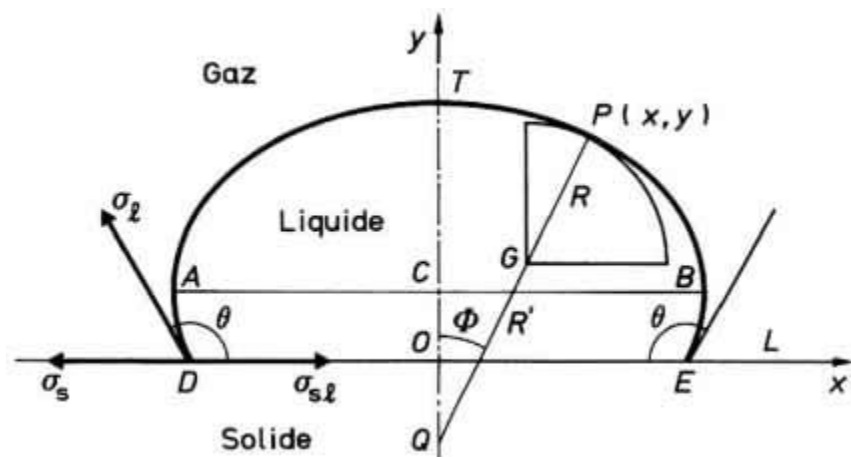


Figure 2.3 : Définition des paramètres géométriques utilisés pour la mesure de la tension de surface dans la technique de la goutte posée réf [123].

### 2.2.2. Aspect de l'adhésion métal/céramique.

Les phénomènes d'accrochage à l'interface métal/céramique peuvent être expliqués par des approches physiques [124] ou thermodynamique. Mais l'approche thermodynamique est la plus adoptée pour décrire l'adhésion dans le cas des systèmes métal/céramique. Dans ces derniers, les mesures directes d'énergie d'adhésion à l'état solide sont peu nombreuses ; elles sont délicates à mettre en œuvre. Pour cela, la plupart des mesures de travail d'adhésion des

systèmes métal liquide/céramique sont effectuée à partir de la notion de mouillabilité.

### 2.2.2.1 Mouillabilité.

La liaison établie entre la céramique à assemblée et le métal de brasage à l'état liquide reste permanente après la solidification de ce dernier. D'où vient l'importance de la caractérisation de la mouillabilité. La mouillabilité est définie comme la tendance d'un liquide à étaler la surface d'un substrat solide. Elle Correspond en fait à la variation d'énergie libre produite lors de la rupture du contact d'un solide et d'un liquide sur une unité de surface. Lorsqu'un solide est en contact avec un liquide, l'énergie libre du système diminue de cette quantité par unité de surface. Le degré de mouillabilité est généralement indiqué par l'angle établie  $\Theta$  entre le métal liquide et le solide. D'après l'équation de young, cet angle de contact est liés avec : la tension de surface du substrat solide  $\gamma_{s/v}$ , la tension de surface du métal liquide  $\gamma_{l/v}$ , et la tension de surface de l'interface solide/liquide  $\gamma_{s/l}$ .

$$\cos\theta = (\gamma_{s/v} - \gamma_{s/l})/\gamma_{l/v} \dots\dots\dots(2.3)$$

Comme il est illustré dans la figure 2.4), la mouillabilité est caractérisée selon l'angle de contact.

- un mouillage partiel caractérisé par un angle de contact compris entre 0 et 180°. Le liquide tend à prendre la forme d'une calotte sphérique. Si l'angle de contact est supérieur à 90°, le liquide est dit non-mouillant, dans le cas contraire, il est dit mouillant.
- un mouillage parfait, caractérisé par un angle de contact nul, conduit à la formation d'un film liquide recouvrant le solide.
- Un angle de contact de 180° indique qu'il n'y a aucune adhésion entre le liquide et le solide. Ce qui représente donc, la condition totale de la non-mouillabilité.

Comme il est déjà cité au-dessus, la détermination simultanée de l'angle de contact est la tension de surface  $\gamma_{l/v}$  est possible par la méthode de la goutte

posée. Ce qui est suffisant pour la mesure du travail d'adhésion  $W_{ad}$  qui correspond à la configuration métal/céramique, on se basant sur la relation de Young-Dupré :

$$W_{ad} = \gamma_{l/v}(1 + \cos\theta) = \gamma_{l/v} + \gamma_{s/v} - \gamma_{s/l} \dots \dots \dots (2.4)$$

Ce travail d'adhésion  $W$  se reflète directement sur l'énergie d'interaction entre le solide et le liquide. Un  $W$  plus important signifie une interaction plus forte, et vice-versa.

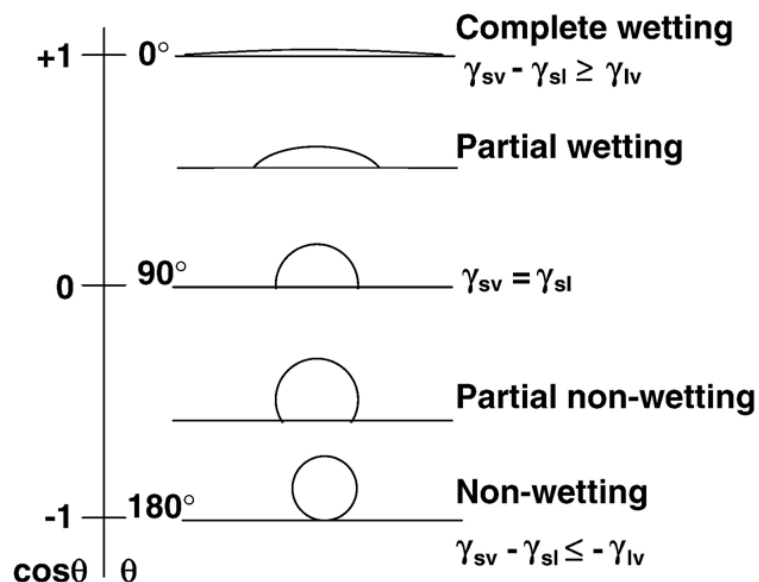


Figure 2.4 : différents cas de mouillage du liquide sur un substrat solide réf [125]

#### 2.2.2.2. Effet de la réactivité sur le travail d'adhésion.

La mouillabilité peut être classée en deux catégories ; mouillabilité réactive, et mouillabilité non-réactive. Un système non-réactif, est caractérisé par une cinétique de mouillage extrêmement rapide et une très faible dépendance à la température, et la nature du solide n'est pas significativement modifiée par son contact avec le métal liquide. Le degré de mouillabilité est dû seulement à l'établissement de liaisons en équilibre chimique par la saturation mutuelle des bandes de valence des surfaces en contact.



Pour un système réactif, le mouillage du métal liquide sur le substrat solide s'effectue fréquemment avec des réactions chimiques entre les éléments à l'interface métal liquide/substrat solide et par conséquent, une formation de nouveaux composés. Ce type de système est caractérisé par une cinétique de mouillage prononcée (importante variation de  $\Theta$  avec le temps) et une grande dépendance de la variation de l'angle  $\Theta$  à la température.

L'effet de la réactivité peut être marqué par la contribution de l'énergie libre fournie par les réactions chimiques et le changement de la nature de l'interface, sur la diminution de la tension de surface  $\gamma_{s/l}$  [126], ce qui augmente le travail d'adhésion métal liquide/solide. Cet effet bénéfique de la réactivité sur la mouillabilité peut être utile dans le cas des céramiques qui présentent une mauvaise aptitude à la mouillabilité avec les métaux non-réactifs tels que ; l'alumine, les nitrites de silicium, et les carbures de silicium avec le Cu, Ag, et Sn. Où l'ajout d'éléments réactifs tel que le Ti améliore considérablement la mouillabilité dans ces systèmes comme il est illustré dans le schéma de la figure 2.5). Naidich et al [127.128] ont montré que l'ajout du Ti au système Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  permet une diminution dramatique de l'angle de contact  $\Theta$  (de  $130^\circ$  à  $14^\circ$ ), sous la contribution de l'énergie libre fournie par les réactions chimiques produites et l'apparition de la phase TiO à cette interface.

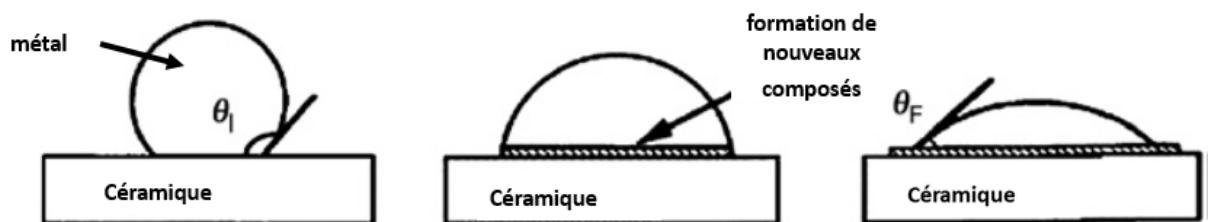


Figure 2.5 : Schéma illustratif de l'effet du changement de la nature de l'interface par la formation de nouveaux composés sur la mouillabilité.

### 2.2.3. Comportement mécanique.

D'un point de vue microscopique, nous avons vu que la force de la liaison à l'interface est caractérisée par le travail d'adhésion. D'un point de vue

macroscopique, il faut prendre en considération le comportement mécanique de l'interface métal/céramique. Où la résistance de l'interface métal/ céramique est quantifié par l'énergie de rupture de l'interface. Cette rupture est due à l'initiation et la propagation de la fissure. L'origine de la fissuration dans un système métal/céramique est la création d'un champ de contraintes résiduelles multiaxial généré principalement par la formation de nouvelles phases à l'interface (liaisons réactives), provoquant une augmentation du blocage des dislocations à courte distance, et des contraintes thermiques lors du refroidissement, qui sont dues à la différence des coefficients de dilatation des nouvelle phases formés est ceux du métal et de la céramique en liaison. Donc, du fait de l'hétérogénéité de l'interface dans les systèmes d'assemblages métal/céramique, les mécanismes mis en jeux sont anisotropes, et l'endommagement peut intervenir soit par rupture fragile dans la céramique, soit par rupture fragile ou ductile dans l'interface ou encore par rupture ductile dans le métal [129.130].

### **2.3. ASSEMBLAGES DES PHASES MAX.**

Comme la plupart des céramiques, l'obtention des massifs de grandes dimensions en phase MAX est très difficile vu les performances limitées des techniques de frittages réactifs utilisées actuellement pour la synthèse des phases MAX, et la plage étroite de la stabilité des phases MAX dans leurs systèmes M-A-X correspondants. Ce problème peut être résolu par l'assemblage de pièces de petites pièces, faciles à fabriqué.

Plusieurs études étaient effectuées sur l'assemblage de quelques phases MAX tels que le  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$ , et le  $Ti_2AlC$ . Par différentes techniques, comme la thermocompression (diffusion bonding), TLP (transient liquide bonding), et la pulvérisation magnétron (magnetron sputtering). En utilisant différents intermédiaires de nature métallique, tels que le Ni, le Cu, Zn, l'Al, l'Ag, et le Ti. L'assemblage dans les systèmes métal/Phases MAX est caractérisé dans la majorité des cas étudiés par la décomposition de la région de la phase MAX en contact avec le métal à haute température, l'inter-diffusion des éléments à l'interface métal/Phases MAX, l'infiltration du métal liquide à travers les joints de grain de la

phase MAX, et la formation de nouvelles phases à l'interface métal/Phase MAX, qui résulte de la réactivité des éléments diffusés [131.132.133.134.135.136].

### 2.3.1. Assemblage du $Ti_3SiC_2$ .

Le  $Ti_3SiC_2$  peut être assemblé en utilisant un intermédiaire métallique comme l'Al, le Ni, ou le Cu en phase solide ou liquide selon la température et la pression atteinte lors de l'assemblage [131.132.133]. Où le mécanisme de l'assemblage dans ce cas en générale ne fait pas l'exception de celui des autres phases MAX étudiés, comme il est cité dans le paragraphe précédent. Gao et al [136] ont pu assembler avec succès le  $Ti_3SiC_2$  avec un alliage de Ti-6Al-4V ce qui représente un intérêt potentiel vu l'utilisation courante de cet alliage dans différentes industries (Aéronautique, Aérospatiale. Fabrication des prothèses de chirurgie...etc). La figure 2.6) représente une micrographie SEM d'une section transversale des échantillons réalisés à différentes température, où il est montré que la zone de brasage dans ce système est constituée de deux phases, le  $Ti_5Si_3Cx$  et le TiC qui résultent de la décomposition du  $Ti_3SiC_2$  et l'inter-diffusion des éléments. Cette étude a montré aussi que la constante de diffusion  $K_p$  augmente d'une manière dramatique lorsqu'on passe de la diffusion à l'état solide à la diffusion à l'état liquide après la fusion de l'alliage de Ti au-dessus de 1350°C ce qui se répercute sur la largeur de la zone de brasage obtenue (figure 2.6).

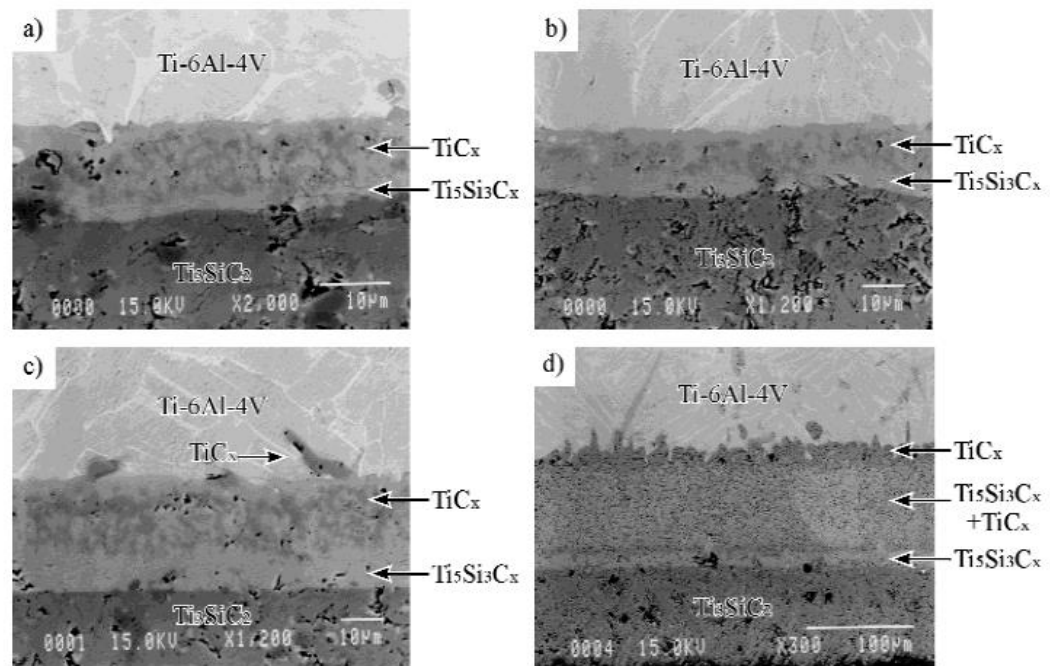


Figure 2.6 : Micrographies SEM des sections transversales des échantillons  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  /Ti-6Al-4V assemblés pour un temps de maintien de 1h et des températures de ; a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1350°C, d) 1400°C. réf [136].

### Conclusion.

L'assemblage des céramiques en générale et les phases MAX en particulier à besoin d'un intermédiaire de nature métalliques dans la plupart des cas pour assurer l'adhérence recherchée dans l'ensemble du système d'assemblage. L'origine microscopique de cette adhérence est définie par le terme adhésion qui correspond à l'établissement de liaisons interatomiques et intermoléculaires à l'interface métal/céramique. L'énergie de liaison de la céramique avec l'intermédiaire métallique peut être caractérisée par l'étude de mouillabilité du système, en déterminant le travail d'adhésion correspondant. La réactivité des éléments du métal utilisé comme intermédiaire et ceux de la céramique conduit au changement de la nature de l'interface par la formation de nouveaux composés, ce qui peut améliorer considérablement la mouillabilité, et par conséquent augmenté le travail d'adhésion. Mais il faut faire attention aux propriétés de ces nouveaux composés qui peuvent influencer considérablement les propriétés mécaniques de l'interface, et donc l'adhérence du système.

## **CHAPITRE 3 :**

### **TECHNIQUES EXPERIMENTALES.**

#### Introduction

Cette partie portera sur les techniques expérimentales utilisées durant cette étude ainsi que les équipements mis en œuvre pour l'élaboration, la caractérisation microstructurale et mécanique.

L'objectif de notre étude est la réalisation des assemblages de  $Ti_3SiC_2$  par le procédé TIG en utilisant différents métaux d'apport. Au début on a commencé l'assemblage en Algérie au laboratoire des aéronefs de Blida avec des échantillons de  $Ti_3SiC_2$  fourni par l'université de Drexel Philadelphie (USA). Où on a effectué la caractérisation microstructurale des différents systèmes d'assemblage métal/ $Ti_3SiC_2$  réalisé. La caractérisation des propriétés mécaniques par indentation a été effectuée au laboratoire LMCPA (France). Où on a procédé aussi à l'élaboration du  $Ti_3SiC_2$  en poudre, et en massif avec la collaboration du centre BCRC(Belgique) qui a mis à notre disposition le matériel d'élaboration nécessaire.

#### **3.1. PREPARATION DES MELANGES DE POUDRE.**

L'élaboration des phases MAX en générale et le  $Ti_3SiC_2$  en particulier s'effectue par un frittage réactif, en utilisant des mélanges de poudre composés des éléments qui constituent la phase recherchée, en prenant en compte sa stœchiométrie pour obtenir un matériau sous forme de poudre ou bien massif selon la méthode d'élaboration appliquée.

Comme il est mentionné dans le chapitre I. Il existe plusieurs mélanges de poudres qui nous permet d'avoir le  $Ti_3SiC_2$  et qui peuvent être à base de Ti, TiC, SiC, Si, C. Pour notre cas on s'est intéressé a un seul mélange composé du Ti, SiC, C.

##### 3.1.2. Homogénéisation.

Après la pesée de chaque poudre des mélanges utilisés, en se basant sur la stœchiométrie de chaque mélange destiné au frittage pour l'obtention du matériau

recherché. Ces mélanges de poudre doivent être bien homogénéisés et concassés pour assurer une bonne réactivité des poudres de base.

### 3.1.2.1 Homogénéisation au turbulat

L'homogénéisation des mélanges de poudre préparés avec les poudres de base avec les stœchiométries voulues était effectuée par un turbulat de type (WILLY BACHOFEN Turbula Blender T2F) représenté dans la figure 3.1). Le fonctionnement de ce dernier repose sur la combinaison de trois mouvements : une translation, une rotation et une inversion). Cette combinaison entraîne un mouvement tridimensionnel proche d'un mouvement chaotique et permet l'obtention rapide de mélanges avec une concentration bien homogénéisée

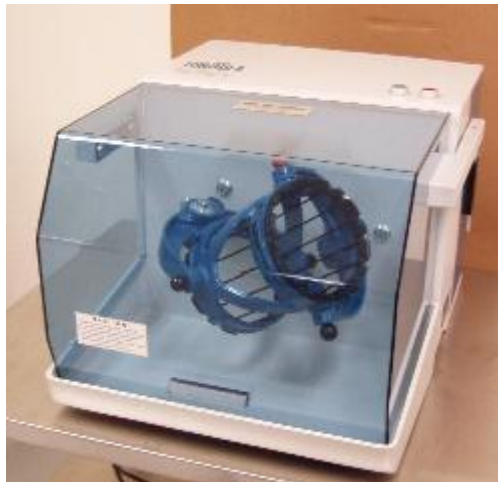


Figure 3.1 : Le Turbulat utilisé

La qualité de mélange peut être influencée par le taux de remplissage des cuves insérées dans les paniers de mélange. Où il est conseillé de travailler avec un taux de remplissage compris entre 33%et 70%.

### 3.1.2.2 Homogénéisation au broyeur planétaire.

Le broyeur planétaire, encore appelé la pulvérisette, permet de mélanger des produits aussi bien à sec, qu'en milieu humide. Le broyeur utilisé dans notre travail est de type (Fritsch) doté de deux jarres de volume (100 ml) pouvant contenir des

billets de diamètre de 3 à 10mm en zircone pour éviter toute sorte de contamination. Chaque jarre est en rotation sur son axe est fixée sur un plateau, lui-même en rotation inverse. La vitesse du plateau peut varier de 50 à 350tr/min. le broyage peut durer de 24h à 100h, et La granulométrie de la poudre obtenue après cette opération est de l'ordre du micron.

### 3.1.3.1. Poudre utilisées pour l'élaboration du $Ti_3SiC_2$

#### Poudre de graphite.

Le graphite est une espèce minérale qui représente un des allotropes du carbone naturel. Donc le graphite est considéré dans notre cas, comme une source de carbone pour l'élaboration du  $Ti_3SiC_2$  à partir du système Ti/SiC/C. la teneur en carbone du graphite fourni est de l'ordre de 99.9% avec une moyenne de taille de  $5\mu m$ .

#### Poudre de carbure de silicium.

Le carbure de silicium est un minérale essentiellement artificiel de formule SiC a une masse molaire de 40. Il a été découvert, dit-on accidentellement, par Johan Berzélius en 1824 lors d'une réaction d'essai de synthèse à haute température du diamant par réaction parasite entre le carbone et la silice. La structure du carbure de silicium est marquée comme pour le graphite et le diamant par l'arrangement régulier de tétraèdres de silicium et de carbone qui peuvent s'arranger en une structure cubique de type ZnS : le  $\beta$ -SiC, mais aussi en des structures hexagonales ou rhomboédriques :  $\alpha$ -SiC qui est la structure habituelle des hautes températures, cependant la structure  $\beta$ -SiC peut être stabilisée par de faibles quantités d'impuretés.

La synthèse du carbure de silicium se fait par réaction à haute température entre la silice et le carbone au-dessus de  $2\ 500\ ^\circ C$ , la réaction globale s'écrit :



Deux poudres de SiC avec différentes tailles ont été utilisées pour la préparation de nos mélanges de poudre, une poudre de SiC fine avec une moyenne de taille de

l'ordre de 0.5  $\mu\text{m}$  et une autre avec une moyenne de taille de 18  $\mu\text{m}$ , avec une pureté qui dépasse 99%.

### Poudre de titane.

Le titane est un métal de transition léger et de bonne propriétés existe en massif et en poudre. La poudre de titane est généralement fabriquée avec des tailles inférieures à 150 $\mu\text{m}$  et elle est utilisée comme un matériau brut pour la fabrication des pièces en titane avec des géométries complexes par les procédés de consolidation tels que ; le pressage uni-axial à chaud (HP) ou bien le moulage métallique par injection (MM). La poudre de titane utilisé dans nos mélanges à une moyenne de taille de l'ordre de 44 $\mu\text{m}$ , avec une pureté de 99.8%.

### 3.1.3. Caractérisation de la granulométrie des poudres.

Toutes les poudres de base utilisées dans nos mélanges destinés à l'élaboration du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  ont été caractérisées par un granulomètre laser de marque (Mastersizer 3000) afin de mesurer la taille de leurs particules. Le principe de cette technique se base sur la diffraction de la lumière, où lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, on peut observer des franges de diffraction, et selon la théorie de fraunhofer on trouve que L'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. Mais dans le cas où la longueur d'onde est inférieure à la particule, le faisceau laser et non seulement diffracté mais il est réfléchi et diffusé. La lumière va se propager jusqu'à ce qu'il y ait une variation dans l'indice de réfraction du milieu de propagation et cette variation d'indice va créer une réfraction du faisceau monochromatique. Donc le laser arrivera sur le détecteur en ayant subi plusieurs variations de sa direction de propagation. Par conséquent, il est nécessaire de prendre en considération les propriétés optiques des particules et du milieu de dispersion tableau 3.1).



La poudre	Dispersant	Indice de réfraction des particules	Indice d'absorption des particules	Indice de réfraction des dispersants
Ti	eau	2.15	0.1	1.33
SiC	eau	2.61	0.1	1.33
C	alcool	2.42	0.1	1.32

Tableau 3.1 : Indice de réfraction des poudres de base utilisée ainsi que les milieux de dispersion correspondant

### 3.2. ELABORATION DU $Ti_3SiC_2$ .

L'élaboration de  $Ti_3SiC_2$  était effectuée dans notre travail par deux méthodes différentes.

- par frittage micro-ondes : pour avoir un  $Ti_3SiC_2$  en poudre dans le but d'étudier le comportement des mélanges de poudres et leur réactivité, vu que cette méthode nous permet une mesure précise de la température sous différentes atmosphères dans l'échantillon, durant le frittage, ce qui nous donne une idée sur les conditions de formation de la phase recherché, qui vont être utiles pour la fabrication de ce matériau par d'autres techniques.
- Par frittage SPS (spark plasma sintering) : cette technique permet la fabrication de  $Ti_3SiC_2$  sous forme massif comme il est mentionné dans le chapitre I. l'élaboration était effectuée sous différentes conditions opératoires et à partir de différents mélanges de poudre. Où la différence se manifeste dans la stœchiométrie ou bien la taille des poudres de base utilisées.

#### 3.2.1. Teste DSC.

Avant d'entamer la phase de l'élaboration de  $Ti_3SiC_2$  par les deux procédés de frittage mentionnée, avec les mélanges de poudre préparés préalablement. Il était

important de faire une analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage afin d'étudier les transformations de phases apportées lors du chauffage des mélanges de poudre destiné à l'élaboration.

De façon générale, l'analyse thermique consiste à mesurer les évolutions d'une propriété physique d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation linéaire de température avec le temps dans une atmosphère contrôlée. L'analyse thermique couvre plusieurs domaines tels que L'Analyse Thermique Différentielle (ATD), thermogravimétrie, la dilatométrie, Ainsi que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) utilisé dans notre étude.

L'analyse était effectuée par un calorimètre différentiel à balayage de type (SETARAM, France) (figure 3.2). Doté d'une tête de mesure constituée d'une enceinte dans laquelle, la température varie d'une façon programmée. Un creuset en alumine contenant l'échantillon, et un autre creuset en alumine qui est inerte dans le domaine de température étudié dans notre cas comme référence. En fin, un thermocouple en platine pour la mesure de la différence de température entre l'échantillon et la référence.

Pour le chauffage du système. La montée de la température était programmé à 20°/min jusqu' à 1500°c en deux cycles pour distinguer les transformations réversibles et irréversibles

### 2.1.1. Principe.

Cette technique repose sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour être maintenue à la même température que la référence. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. Par exemple, un solide qui fond va absorber plus de chaleur pour pouvoir augmenter sa température au même rythme que la référence. La fusion (passage de l'état solide à l'état liquide) est en effet une transition de phase endothermique, car elle absorbe la chaleur. De même, l'échantillon peut subir des processus exothermiques, tels que la cristallisation, lorsqu'il transmet de la chaleur au système, en mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un calorimètre différentiel à

balayage peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition.

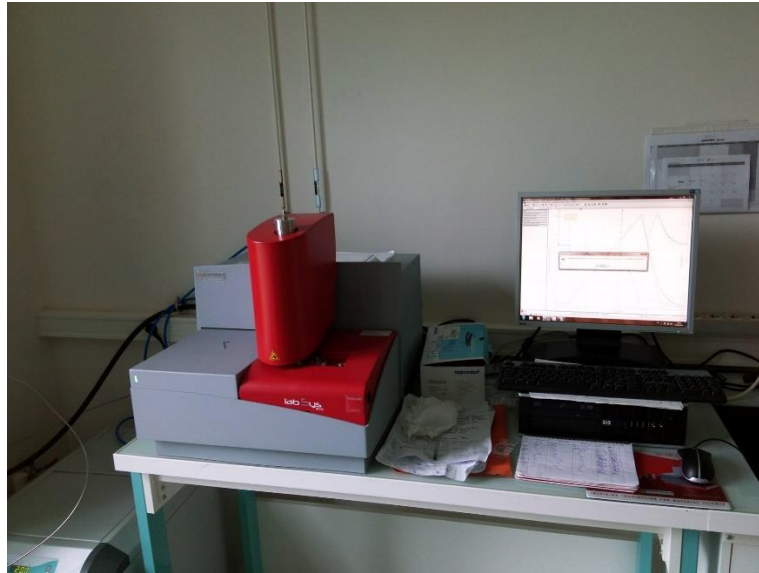


Figure 3.2 : Le Calorimètre différentiel à balayage utilisé

### 3.2.2. Frittage micro-ondes

Le frittage micro-ondes est une nouvelle technique pour le frittage de différents matériaux, qui présente des avantages significatifs, en comparant avec les techniques de frittage conventionnelles. Dans ces dernières, le chauffage s'effectue par le chauffage des éléments en assurant le transfert de chaleur par : radiation, convection, et conduction. Par contre, dans le frittage micro-ondes le chauffage est volumique puisque c'est l'échantillon qui absorbe de l'énergie des micro-ondes et par conséquent, il se réchauffe par lui-même. Ce qui améliore la diffusion des éléments, diminue la température de frittage, diminue la consommation d'énergie, améliore les propriétés mécaniques et physiques.

#### 3.2.2.1. Principe.

Le principe du frittage micro-ondes se base sur l'interaction des ondes électromagnétiques avec la matière à fritté. Les micro-ondes ont une fréquence ( $f$ )

comprise entre 300 MHz et 300 GHz, soit des longueurs d'onde ( $\lambda$ ) de 1 m à 1 mm. Les micro-ondes, comme le reste des ondes électromagnétiques, sont caractérisées par la propagation libre et guidée d'un champ électrique  $E$  (V/m) et d'un champ magnétique  $H$  (A/m) transverse. La fréquence la plus répondu dans les applications des micro-ondes notamment dans le chauffage est de l'ordre de 2,45 GHz.

Pour chauffer un matériau par son interaction avec des micro-ondes, il faut que ce matériau soit absorbant de ces micro-ondes et qu'il dissipe suffisamment d'énergie. Tandis que la profondeur de pénétration du champ électrique (ou magnétique) est inversement proportionnelle à sa conductivité électrique. Donc le comportement du matériau par rapport au chauffage micro-onde dépend de ces caractéristiques physiques. De ce fait, Sutton [137] a classé les matériaux en trois catégories selon leurs interactions avec le champ.

Matériau opaque : l'onde est réfléchi, ne pénètre pas dans le matériau et il n'y a pas d'énergie absorbée. C'est le cas des conducteurs métalliques massifs tels que l'argent, le cuivre ou le laiton. Cependant, à l'état pulvérulent, le champ peut pénétrer sur une profondeur équivalente à la taille des grains et permettre d'amorcer le chauffage même avec de tels matériaux.

Matériau transparent : l'onde est intégralement transmise. Le matériau n'absorbe pas ou peu d'énergie du rayonnement et il peut être qualifié de système à faibles Pertes diélectriques. Ces matériaux sont en général des céramiques diélectriques telles que l'alumine, l'oxyde de magnésium ou la silice.

Matériau absorbant : l'onde est absorbée et cède une partie de son énergie fonction des pertes diélectriques. Certains oxydes tels que NiO sont absorbants même à température ambiante.

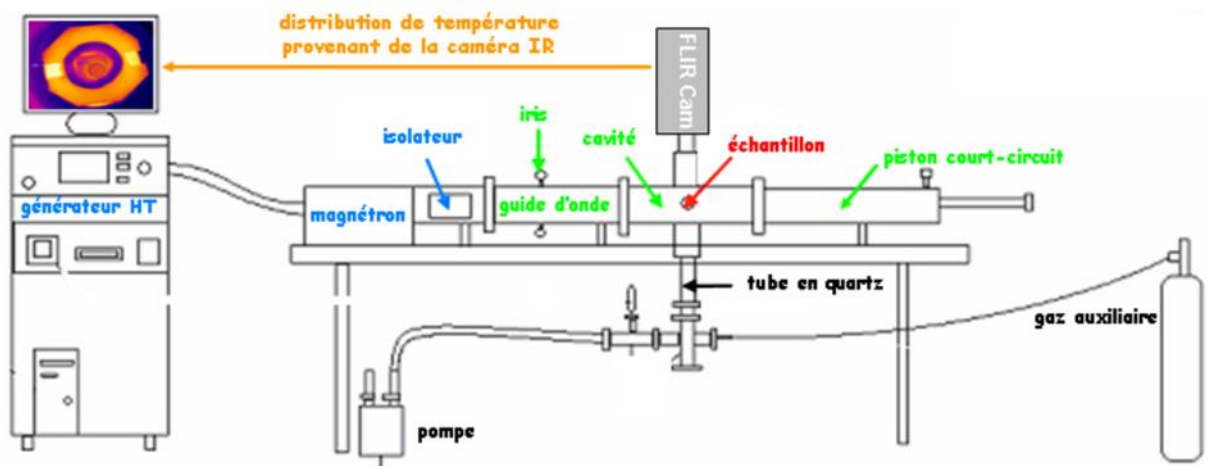
D'après cette classification, il est clair que c'est les matériaux absorbants qui représentent les meilleurs candidats pour le frittage micro-onde vu leur capacité d'absorption et de dissipation d'énergie. Mais il faut noter que cette capacité peut être influencée par la température, où certains matériaux peuvent soudainement devenir très absorbants à partir d'une certaine température dite « critique » ce qui conduit à un chauffage très rapide. A l'inverse, un matériau dont la conductivité

électrique devient très grande avec la température va réfléchir le champ, ce qui peut conduire à un arrêt du chauffage.

Notant qu'il est possible d'amorcer le chauffage micro-ondes de matériaux opaques ou transparents, en utilisant des "suscepteurs", matériau couplant avec les micro-ondes à basse température, et chauffant l'échantillon par rayonnement et/ou conduction. Selon les matériaux, le suscepteur permet d'atteindre des températures auxquelles les propriétés diélectriques augmentent. On parle dans ce cas d'un chauffage hybride, puisque l'échantillon s'échauffe par son interaction directe avec les micro-ondes plus le transfert de chaleur fourni par le suscepteur.

#### 3.2.2.2. Appareillage et conditions opératoires.

Le micro-ondes utilisé dans notre étude est un micro-ondes à cavité monomode fabriqué par l'entreprise (SAIREM, France), permet de travailler à une fréquence de 2,45GHz. La cavité monomode est utilisée spécifiquement pour le chauffage des pièces à petites tailles (1 à 5cm). La figure 3.3) représente une image du four micro-ondes que nous avons utilisé pour nos élaborations avec un schéma illustratif de l'ensemble de ces constituants. Un four micro-ondes à cavité monomode permet la propagation de l'onde par canalisation et guidage, depuis le générateur jusqu'à la cavité où est disposée la charge à chauffer grâce aux guides d'onde qui rentrent dans la structure du four (figure 3.3). Notant que la cavité est fermée dans son extrémité par une paroi conductrice perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde incidente ce qui permet sa réflexion, où la superposition de l'onde incidente et réfléchie conduit à l'établissement d'une onde stationnaire. Sachant que la puissance dissipée par le matériau à chauffer est proportionnelle au champ appliqué. Donc il est nécessaire de positionner le matériau diélectrique à un maximum du champ électrique ou magnétique pour obtenir un rendement énergétique optimal [138].



(b)

Figure 3.3 : Four micro-ondes utilisée. a)image du four, b) vue schématique de l'ensemble du four.

### 3.2.3. Frittage SPS.

Dans le but d'avoir des échantillons de  $Ti_3SiC_2$  massif. On a choisi une nouvelle technique d'élaboration basée sur une consolidation des poudres par un frittage sous charge. Le frittage SPS (spark plasma sintering) est actuellement connu pour

la fabrication de différentes gamme de matériaux tels que les métaux et alliages réfractaires, les céramiques, et même des matériaux transparents pour des applications optique vu le taux de porosité réduit quand on peut l'obtenir ce qui répercute sur les propriétés optiques du matériau produit. Cette technique était utilisée aussi pour l'élaboration de plusieurs phases MAX tels que le  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_2AlC$ ,  $Cr_2AlC$ ,  $Ti_2AlN$ , et le  $Cr_2GaC$  [139]. L'appellation SPS vient de l'idée que lors du frittage il y a une production d'un arc ou une décharge plasma entre les grains des particules. Mais en réalité depuis le développement de cette technique après toutes les études menées pour la compréhension du mécanisme de l'SPS aucun arc ou décharge plasma n'est démontré.

Malgré la divergence dans le concept du mécanisme du frittage SPS, personne ne peut ignorer ses mérites.

#### **Avantage :**

- Un frittage très rapide (quelque minutes) ce qui permet d'avoir une microstructure fine. Donc des propriétés meilleures par rapport aux autres procédés de frittage.
- La température nécessaire pour la consolidation des pièces est significativement basse.
- Ce procédé capable de fritter des matériaux qui sont connus pour leur mauvaise aptitude au frittage.

#### 3.2.3.1. Principe et paramètres.

##### Principe.

En apparence, le principe de fonctionnement du procédé SPS peut être assimilé à un pressage uni-axial (HP) à chaud. Car la consolidation des poudres se fait par chauffage sous pression uni-axiale. Mais la différence majeure entre les deux procédés réside dans la nature de la source de chaleur fournie. Contrairement au frittage uni-axial à chaud où le chauffage s'effectue par un apport thermique de l'énergie en chauffant la poudre par rayonnement après le chauffage du substrat par convection, le chauffage dans le procédé SPS s'effectue directement par effet joule qui résulte d'un passage de courant électrique via des électrodes lors du

frittage à travers une enceinte (matrice + piston) conductrice ainsi que l'échantillon dans le cas où ce dernier est aussi conducteur (figure 3.4)

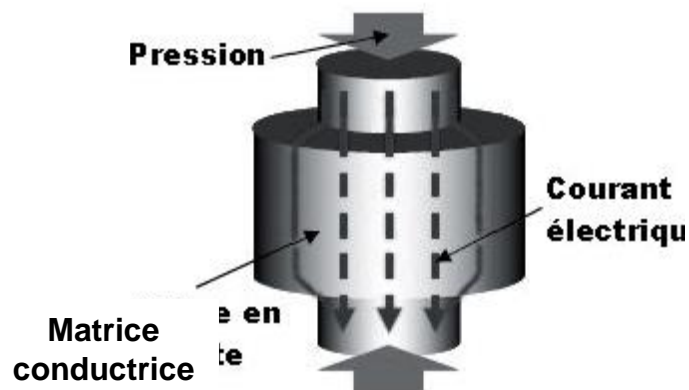


Figure 3.4 : principe du frittage SPS

#### Paramètres du frittage SPS.

Il est connu que l'élaboration par frittage en générale est influencée essentiellement par la température, le temps de frittage, et la pression appliquée. En outre, le courant électrique appliqué et l'atmosphère durant le frittage SPS rentrent en considération aussi. L'appareillage de l'SPS nous offre la possibilité de l'enregistrement de la variation de tous ces paramètres. Ce qui permet d'interpréter et de comprendre les mécanismes et les phénomènes produits en phase d'élaboration (figure 3.5).

Température : l'échantillon peut atteindre des températures très élevés. Mais tous dépendent de l'enceinte utilisée. Si elle est en graphite, la température peut atteindre 2000°C, mais elle ne dépasse pas les 500°C pour le cas d'une enceinte en acier.

Pression : Tous comme la température, la pression appliquée lors du frittage SPS est limité selon la nature de l'enceint. Où elle ne dépasse pas les 200 Mpa pour le graphite alors que les aciers et les carbures permettent des pressions beaucoup plus importantes.

Temps : le temps de frittage dans le procédé SPS est partagé en deux étapes. La première concerne le temps qu'il faut pour atteindre la température recherchée, et elle et en fonction de la vitesse de chauffage qui peut être très élevée (de l'ordre de



1000°C/s et plus), et la deuxième concerne le temps palier qui signifie le temps écoulé à la température de frittage et qui est très courte en comparant avec les procédés conventionnels de frittage (2 à 20min).

Courant électrique. La température désirée est obtenue par le courant électrique produit par le système lors de l'opération de frittage. Ce courant peut être continu ou pulsé avec un ordre de grandeur des courants qui peut varier entre 3000, et 20000 A.

Atmosphère : le procédé SPS permet un frittage sous atmosphère contrôlée. Que ce soit sous vide secondaire (pouvant aller jusqu'à  $6 \cdot 10^{-3}$  Pa) ou sous atmosphère neutre (azote, argon...) et même sous atmosphère oxydant, mais dans ce cas les chemises sont à proscrire au-delà de quelque centaine de degrés celsius lorsqu'on utilise le graphite comme enceinte.

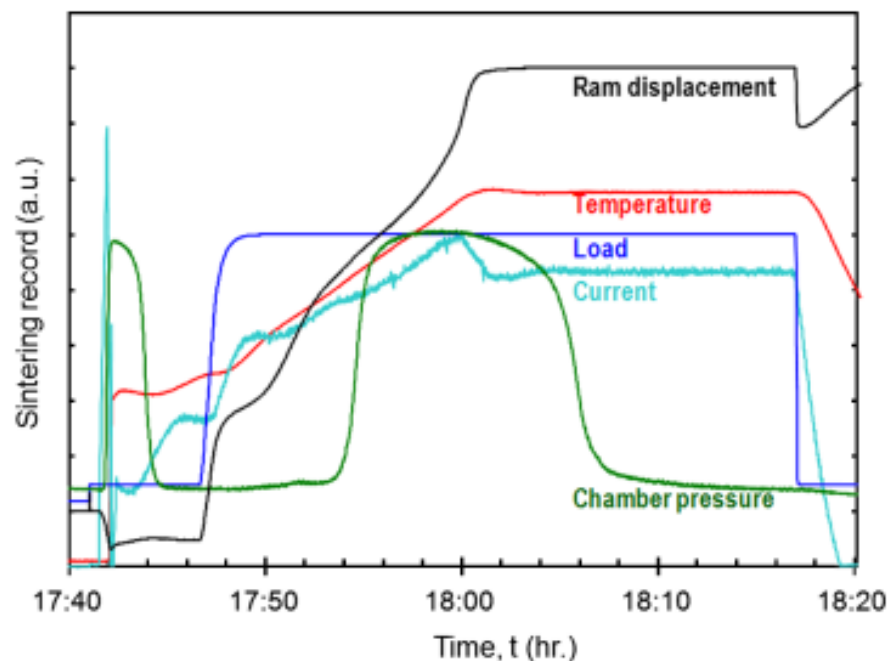


Figure 3.5 : Exemple d'enregistrement des paramètres de frittage SPS (température, pression de la chambre, courant, la charge appliquée) lors de la fabrication d'un  $Ti_3SiC_2$  réf [139].

### 3.2.3.2. Mécanisme de frittage SPS.

Il est trouvé dans la plupart des études menées sur l'élaboration par les procédés de frittage qui existent que le frittage SPS est le plus performant vu qu'il permet d'obtenir des matériaux de grande compacité pour des température plus basses et un temps beaucoup plus court. Pour comprendre l'origine de la performance de cette technique. Plusieurs auteurs ont proposé des modèles pour expliquer le mécanisme de frittage dans ce cas en prenant en compte les phénomènes de diffusion thermique et les effets dus aux phénomènes électriques.

Une grande partie de la communauté scientifique pense que la capacité spectaculaire de frittage est attribuée à une génération d'une décharge plasmas entre les grains de particule ce qui conduit à la création de ponts en améliorant les phénomènes thermiques de diffusion [140.141]. Ainsi, il sert au début de frittage au nettoyage de surface des grains en améliorant leur réactivité [142]. Mais le fait que les tensions appliquées dans le SPS restent faibles par rapport à la tension qui conduit au claquage des matériaux, d'autres modèles ont été proposés pour expliquer le mécanisme de frittage dans ce cas. Où certains auteurs pense que le SPS n'est seulement qu'un procédé de frittage comme les autres avec une manière de chauffe différente (chauffage par effet joule)[143] et ce qui est courant sur les températures basses de frittage n'est qu'une imprécision de mesure de température, puisque cette dernière est mesurée à partir d'un milieu extérieur de l'échantillon (matrice ou piston) [144.145].

### 3.2.3.3. Appareillage et conditions opératoires.

Après avoir préparé les mélanges avec les différentes stœchiométries choisies. La quantité de poudre destinée à la densification de chaque mélange doit être préalablement pesée et introduite dans une enceinte en graphite constitué d'une matrice et renferme par un piston et un contre piston. Il faut noter aussi qu'on a séparé l'intérieur de la matrice de la poudre par une feuille de papille en graphite (PAPYEXTM), recouvert d'une couche mince de nitrure de bore pour éviter le contact entre la poudre et l'enceinte. Cela permettra d'une part, d'éviter toute réaction entre la matrice et la poudre, et d'autre part, de faciliter le démoulage de la pièce. L'ensemble est introduit dans une chambre à atmosphère contrôlée d'un

appareil SPS de marque (FCT, Allemagne), représenté dans la figure 3.6). Le courant électrique est généré par deux électrodes qui sont en contact avec le système. L'évolution de la température est suivie à l'aide d'un pyromètre digital pointant sur le piston.

Les poudres ont été frittées sous deux atmosphères différentes (un vide secondaire, et argon) en utilisant un cycle thermique constitué d'une montée en température avec une vitesse de 100°C/min jusqu'à une température variant entre 1250°C et 1500°C, suivi d'un maintien à la température choisie pendant 20 minutes. La pression uni-axiale appliquée est de l'ordre de 50 MPa



Figure 3.6 : Machine SPS utilisé

### **3.3. ASSEMBLAGE.**

#### 3.3.1. Procédé d'assemblage TIG (tungstène inerte gaz).

Le procédé TIG est utilisé principalement pour le soudage des métaux et alliages par fusion localisé en utilisant un arc électrique. Cet arc électrique peut être facilement contrôlé et concentré ce qui permet une meilleure maîtrise de la chaleur

nécessaire pour la fusion. Le soudage TIG peut être effectuée sans métal d'apport contrairement aux procédés de soudage à électrode fusible, comme on peut utiliser un métal d'apport si besoin. L'avantage du TIG c'est qui nous permet l'assemblage d'une grande gamme de métaux avec une haute qualité du soudage même pour les métaux qui ont une mauvaise aptitude au soudage tels que l'aluminium et le magnésium, et il peut être utilisé particulièrement pour le soudage des tôles mince allant jusqu'à 0.3 mm d'épaisseur. En plus, ce procédé nous permet d'effectuer des joints de soudage dans des zones difficile d'accès vue la simplicité de la technologie de son dispositif

#### 3.3.1.1. Principe.

Le principe du soudage TIG se base sur la création d'un arc électrique entre une électrode réfractaire et la pièce à soudé de polarité opposée à l'aide d'un courant électrique dans un gaz de couverture qui va s'ioniser pour former un plasma, comme il est illustré dans la figure 3.7). Ce plasma est constitué des particules d'ionisation du gaz de protection, des électrons de l'arc électrique et d'éléments métalliques vaporisés ce qui permet de fournir une énergie suffisante pour une fusion locale de la zone à assemblée de la pièce et le métal d'apport simultanément. Cette énergie  $Q$  appelé (heat impout) à une relation directe avec l'intensité de courant appliqué ( $I$ ), la vitesse de soudage ( $S$ ), le rendement de l'appareillage ( $h$ ), et la tension du courant qui est liée à son tour avec la distance qui sépare les électrodes à polarité opposé (l'électrode infusible et la pièce). Cette relation peut être exprimée par l'équation suivante

$$Q = \frac{h(IV)}{s} \dots\dots\dots(3.2)$$

Le rendement de l'énergie généré ( $h$ ) est estimé à 70% [146]

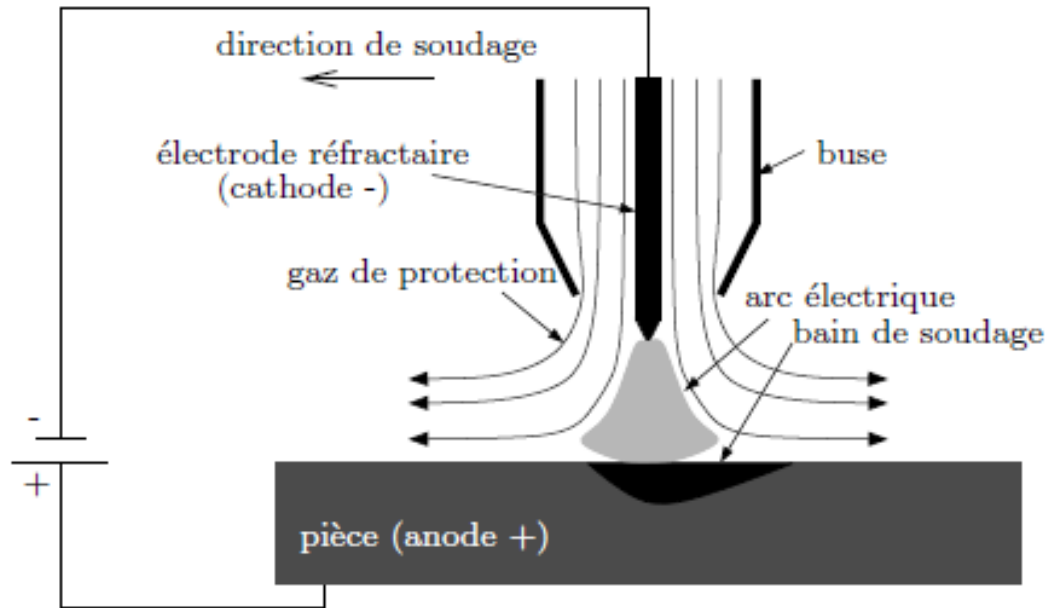


Figure 3.7 : Principe du procédé de soudage TIG simple flux réf [174].

### 3.3.1.2. Paramètres du soudage TIG.

Le soudage TIG est contrôlée par plusieurs paramètres qui varient selon la nature du métal, et la géométrie des pièces à soudés.

- Intensité de courant :

Comme il est montré dans la figure 3.8) il y a plusieurs configurations possibles par rapport au courant appliqué lors du soudage TIG selon la morphologie du bain de fusion souhaité. Le courant continu avec électrode négative est la configuration la plus courante dans le soudage TIG. Dans cette dernière, l'électrode est liée au pôle négatif du générateur et la pièce au pôle positif ce qui signifie que les électrons sont émis de l'électrode de tungstène vers la pièce de travail de polarité positive. Ces électrons hautement énergétiques rentrent en collision avec la pièce en générant un échauffement considérable. Ce qui permet une importante pénétration. Mais l'apport de chaleur significatif peut aussi crée des contraintes résiduelles et provoquer des déformations non-désirables. Il est possible aussi de connecter l'électrode infusible du tungstène avec le pôle positif du générateur pour certaines applications, lorsqu'on cherche une faible pénétration, un cordon de soudure plus large, et un faible échauffement de la pièce. Mais cette configuration nécessite un

refroidissement plus important des électrodes à cause de leurs collisions avec les électrons émis de la pièce cette fois-ci. Notant qu'il est possible d'appliquer le courant continu en mode pulsé pour une meilleure maîtrise de la chaleur apporté à la pièce. Pour les métaux qui ont une aptitude à s'oxyder a une température ambiante en formant une couche passive d'oxyde tels que, l'aluminium et le magnésium. L'application d'un courant alternatif est l'idéal, le fait que les ions positifs qui rentrent en collision avec la pièce de travail en provenance de l'électrode positive lorsque le courant appliqué change de signe, ont un effet nettoyant sur la surface oxydée, ce qui augmente le rendement du chauffage.

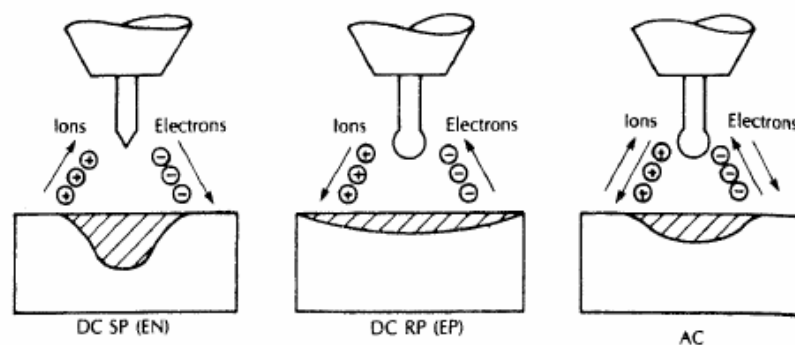


Figure 3.8 : Caractéristiques des modes de fonctionnement possibles pour le soudage TIG réf [147].

- Vitesse de soudage :

La vitesse de soudage est un paramètre très important à contrôler parce qu'il a une relation directe avec la profondeur de pénétration, à la largeur du bain de fusion, et à la qualité du joint soudé. Une augmentation de la vitesse de soudage défavorise la pénétration et diminue la largeur du cordon de soudure. Un cordon avec une faible largeur présente une meilleure résistance mécanique puisque la taille des grains dans la zone de fusion est inversement proportionnelle avec la largeur du cordon. Donc il y a un compromis entre la pénétration atteinte et la largeur du cordon pour avoir une soudure de qualité avec une bonne résistance mécanique ce qui nécessite un bon choix de la vitesse de soudage.

- Gaz de protection :

Le procédé TIG exige un gaz inerte afin de protéger le bain de soudage et l'électrode de l'oxydation qui peut être causé par l'air ambiant. En générale il y a deux gaz inertes utilisés comme gaz de protection dans le soudage TIG, il s'agit de l'argon et

l'hélium. L'argon est le gaz le plus utilisé actuellement dû à son moindre coût et à son faible potentiel d'ionisation qui favorise la formation d'un plasma au passage de l'arc électrique. Par contre le potentiel d'ionisation élevé de l'hélium et sa meilleure conductivité thermique, conduit à une tension d'arc supérieure et donc à une énergie transférée plus importante et par conséquent, permet une pénétration et une vitesse de soudage plus importante.

### 3.3.1.3 Métaux d'apports.

Comme il est mentionné dans l'introduction de cette thèse, notre objectif, c'est d'assembler le  $Ti_3SiC_2$  massif par le procédé TIG. L'assemblage par le procédé TIG peut être effectué sans métal d'apport, où l'assemblage s'établit par une fusion localisée des pièces à assembler. Ou bien avec un métal d'apport comme c'est le cas dans notre étude. Les métaux utilisés pour nos assemblages sont en forme de baguette de 1.5 mm de diamètre avec une grande pureté. Le tableau 3.2) représente les principales caractéristiques de ces métaux d'apport.

Matériaux	Point de fusion (°C)	Module de young (GPa)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
308 ss	1410	193	8.00
Al	660	135	2.96
Ti	1668	114	4.51

Tableau 3.2 : Caractéristiques des métaux d'apport utilisés.

### 3.3.1.4. Appareillage et conditions opératoires.

Au début on a commencé avec des dépôts de différents métaux et alliages sur des plaques de  $Ti_3SiC_2$  de 2 mm d'épaisseur. Ces dernières ont été préparées préalablement par découpage électroérosion de marque (ROBOFIL 200), et un nettoyage par un bain ultrason en acétone. La machine de soudage TIG utilisé dans notre étude de marque (Lincoln Electric Square Wave TIG 355, USA) avec une torche simple flux, en utilisant un gaz de protection d'argon et une électrode de

tungstène. L'ensemble de l'installation de soudage est représenté sur la figure 3.9). Une mesure approximative de la température sur la surface du  $Ti_3SiC_2$  était effectuée en utilisant un pyromètre (Impact IGA 8 pro, Luma Sense Technologies, USA).

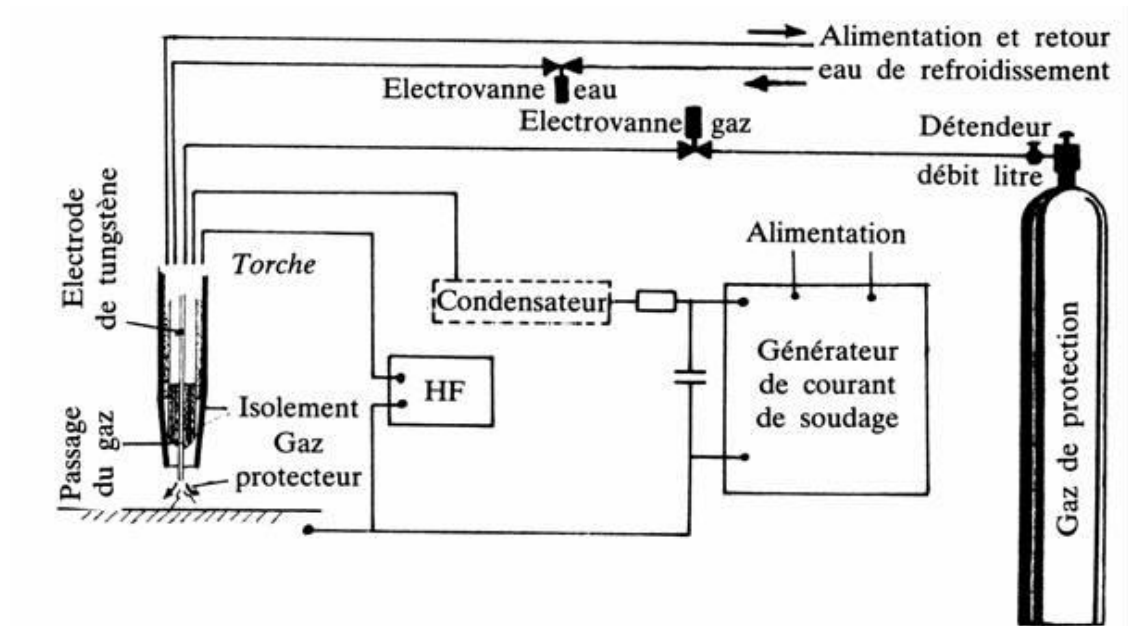


Figure 3.9 : Schéma général du procédé TIG réf [147].

Les dépôts ont été effectués en utilisant l'acier 308SS ; Al ; Ti à différentes intensités de courant dans le but de déterminer l'intensité optimale pour avoir une meilleure mouillabilité et adhérence, et au même temps évité l'endommagement du  $Ti_3SiC_2$  qui peut être causé par les contraintes thermiques qui résultent de l'énergie fournie par l'arc électrique. Après plusieurs essais de dépôts, une intensité de courant de 45A était choisie pour tous les systèmes  $Ti_3SiC_2$ /métal étudiés comme il est représenté dans le tableau 3.3), afin de comparer les résultats, et ce qui nous a permis à la fin de choisir le Ti comme métal d'apport pour la réalisation des assemblages par TIG des pièces de  $Ti_3SiC_2$  avec 40x15x1.5 mm de dimensions. Notant que la tension appliquée est liée directement avec l'intensité de courant appliqué par l'équation suivant :

$$I = \frac{U-10}{0.04} \dots \dots \dots (3.3)$$



Mais expérimentalement, on peut apercevoir une variation de cette tension, ceci est dû à la variation de distance entre l'électrode de tungstène et la pièce lors du dépôt du métal. Le débit de gaz est aussi choisi de manière qu'il n'y ait pas une perturbation du bain liquide.

Métal d'apport	Intensité (A)	Tension (V)	Nature du courant	Débit de gaz (l/min)	
Acier (308 SS)	45	12-15	Continue	9	Dépôt
Al	45	11-13	alternatif	6	
Ti	45	10-12	Continue	6	
Ti	35	10-12	Continue	6	Assemblage
	40	10-13			
	45	11-13			
	50	12-14			

Tableau 3.3 : Conditions opératoires des assemblages effectués.

### 3.4. CARACTERISATION.

Elle comprend la caractérisation de la densité des échantillons élaborés, les propriétés mécaniques, la microstructure.

#### 3.4.1. Calcule de la densité des échantillons.

Pour la détermination de la densité des échantillons massifs fabriqués, on a utilisé la méthode d'Archimède, cette dernière nous permet également de déterminer le taux de porosité ouverte. Pour se faire, il faut d'abord calculer le volume apparent ( $v_{app}$ ) qui représente la somme des volumes ; réel du solide ( $v_s$ ) ; de la porosité ouverte ( $v_o$ ) ; et de la porosité fermé ( $v_f$ ) en se basant sur l'équation (4). Ce volume peut représenter le volume d'eau déplacé en cas d'immersion de l'échantillon dans

ce dernier si on considère que la poussée d'Archimède ( $P_A$ ) s'exerce sur le volume réel de matière solide ( $V_s$ ) et sur les pores fermés ( $V_f$ ).

$$v_{app} = p_A \times \rho_{eau} = (m_h - m_l)\rho_{eau} \dots \dots \dots (3.4)$$

Où  $m_h$  et  $m_l$  représentent la masse humide (après immersion) et sous eau respectivement.

Donc : 
$$\rho_{réel} = \frac{m_s}{m_h - m_l} \dots \dots \dots (3.5)$$

Où  $m_s$  représente la masse sèche

Le taux de porosité ouverte ( $p_o$ ) peut être aussi calculé en se basant sur l'équation suivante.

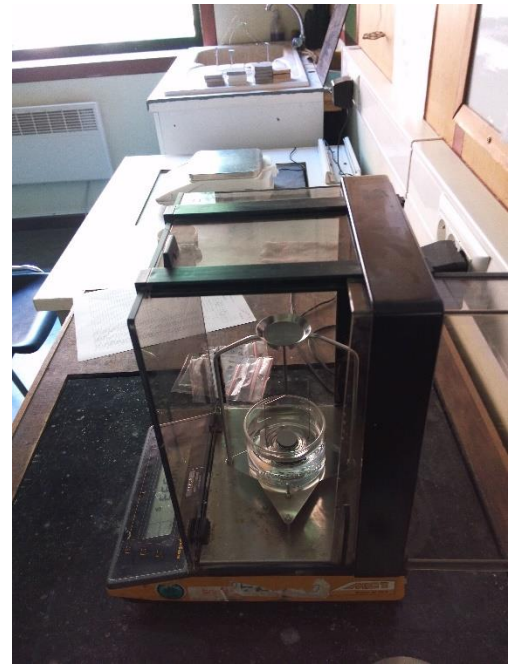
$$p_o = \frac{v_o}{v_{app}} \times 100 = \frac{m_h - m_s}{m_h - m_l} \times 100 \dots \dots \dots (3.6).$$

#### 3.4.1.1. Mode opératoire.

Tout d'abord, les échantillons étaient placés dans une étuve à 60°C pendant 24h pour éviter une éventuelle influence de l'humidité sur la pesée à sec ( $m_s$ ) des échantillons. La pesée était effectuée avec une balance de précision à quatre chiffres significatifs. Pour la pesée de la masse humide ( $m_h$ ) et sous eau ( $m_l$ ), les échantillons étaient placés d'abord dans une enceinte en verre comme il est montré dans la figure 3.10a), où il faut créer le vide à l'aide d'une pompe pendant 2h pour libérer l'air piégé dans les pores, puis faire immerger les échantillons dans une eau pendant 2h à température ambiante pour éviter des variations de masse volumique. Après l'immersion, les échantillons étaient légèrement essuyés pour enlever l'eau étalée sur la surface puis, pesés en utilisant une balance équipée d'un dispositif qui nous permet d'avoir  $m_s$  et  $m_l$  (figure 3.10b)



(a)



(b)

Figure 3.10 : Dispositif de la mesure de densité. a) dispositif de la création du vide. b) balance

### 3.4.2. Caractérisation par micro-indentation instrumentée.

La micro-indentation instrumentée est une méthode utilisée couramment pour la caractérisation des propriétés mécaniques, où elle a prouvé son utilité pour l'évaluation des propriétés mécaniques de différents matériaux, que ce soit d'une microstructure homogène ou hétérogène.

#### 3.4.2.1. Principe.

Le principe de cette méthode consiste à enregistrer l'évolution de la charge appliquée ( $P$ ) en fonction du déplacement de l'indenteur dans la matière durant le test. La dureté et le module d'élasticité peuvent être calculés à partir de la pénétration de l'indenteur en analysant la courbe charge décharge de l'indentation, on se basant sur une méthode développée par Oliver and Pharr [148]. D'après le schéma de la courbe charge décharge représenté dans la figure 3.11), on peut définir différentes profondeurs de pénétration :  $h_{\max}$  et  $h_f$  représente la profondeur

maximale atteinte par l'indenteur, et la hauteur résiduel de l'indentation après enlèvement de la charge respectivement. Le  $h_c$  représente la profondeur de contact entre l'indenteur et la matière après la déformation de cette dernière autour de l'indenteur.

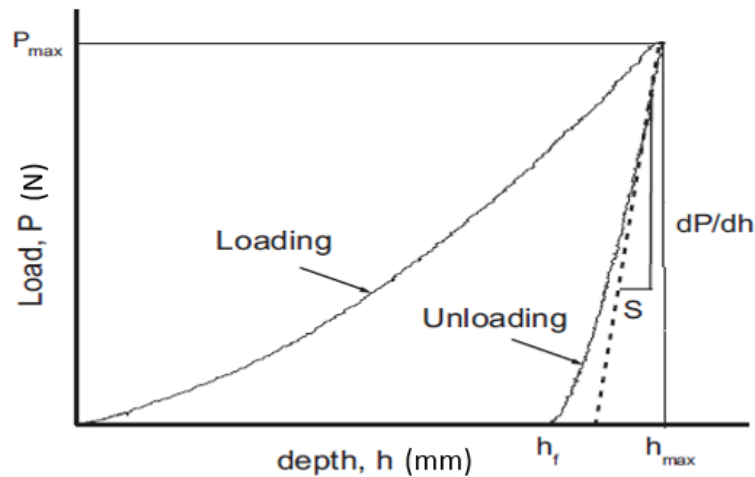


Figure 3.11 : Schéma d'une courbe de déplacement charge- déplacement d'un test d'indentation instrumentée Vickers

Comme un test d'indentation conventionnel, pour déterminer la dureté d'un matériau, il faut d'abord déterminer la zone de déformation plastique qui a une relation directe avec la géométrie de l'indenteur. Dans l'indentation instrumentée, deux zones de déformation plastique qui peuvent être déterminées : i) la zone de contact réel entre l'indenteur et la matière de l'échantillon  $A_r$ . ii) et la zone de contact projeté sur la surface de l'échantillon  $A_p$ .

Donc, en utilisant un indenteur Vickers, deux différentes valeurs de dureté peuvent être déterminées :

La dureté Martens, qui est équivalente à la dureté conventionnelle de Vickers.

$$H_M = \frac{P}{A_T} = \frac{P}{26.43 \cdot h_c^2} \dots \dots \dots (3.7)$$

Et la dureté Meyer qui est en fonction de la zone de contact projetée.

$$H_{IT} = \frac{P}{A_p} = \frac{P}{24.56 \cdot h_c^2} \dots \dots \dots (3.8)$$

Un module d'élasticité équivalent ( $E_r$ ) du contact entre l'indenteur et la matière peut être déterminé à partir de la tangente de la courbe de décharge  $S=dP/dh$  au début du déchargement suivant la relation d'Oliver et Pharr [148].

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A_p}} \dots \dots \dots (3.9)$$

où  $\beta$  est un facteur de correction lié à la géométrie de l'indenteur et qui égal à 1.05 [149].

Le module d'élasticité peut être déterminé à partir de  $E_r$  suivant cette relation :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \dots \dots \dots (3.10)$$

$E$ ,  $\nu$  et  $E_i$ ,  $\nu_i$ , représentent le module d'élasticité et le coefficient de poisson du matériau et l'indenteur respectivement. À partir de ces équations, il est clair que la clé de la détermination de la dureté et le module de young par cette méthode est la détermination de la profondeur de pénétration de l'indenteur  $h_c$ . Mais la détermination de ce dernier peut être affectée par plusieurs facteurs impliquant une mesure imprécise tels que : i) le mode de déformation de la matière autour de l'indenteur [150], ii) le défaut de la pointe de l'indenteur [151], iii) la complaisance [152]. Donc il est nécessaire de prendre en compte ces facteurs pour avoir un résultat fiable.

i) le mode de déformation de la matière autour de l'indenteur est directement liée à la nature du matériau. Un matériau rigide présente un mode en "sinking-in" où la matière est tirée vers le bas par l'indenteur. Alors que les matériaux ductiles présentent un mode en "pilling-up" où la matière refoule autour de l'indenteur. La détermination du mode de déformation est cruciale, puisque ce phénomène peut induire une erreur de 30% dans les résultats [153]. La figure 3.12) est une représentation schématique des deux modes de déformation possibles

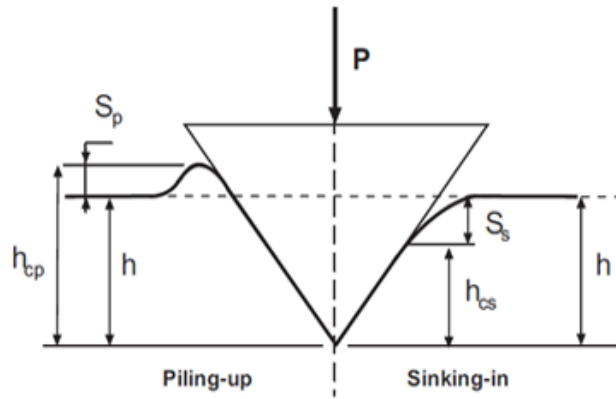


Figure 3.12 : Représentation des modes de déformation “piling-up”et “sinking-in” durant une indentation instrumentée avec un identeur Vickers

Dans le cas d’une déformation en “sinking-in”, la profondeur de contact  $h_c$  peut être déterminée, en appliquant le modèle d’Oliver et Pharr[148].

$$h_c = h_{max} - h_s = h_{max} - 0.75 \cdot \frac{P_{max}}{S} \dots \dots \dots (3.11)$$

Mais dans le cas d’un “piling-up”. Le modèle d’Oliver et Pharr ne peut pas exprimer la profondeur de contact ( $h_c$ ) d’une manière adéquate. Dans ce cas le  $h_c$  peut être déterminée par le modèle de Loubet et al [154].

$$h_c = 1.2 \cdot \left( h_{max} - \frac{P_{max}}{S} \right) \dots \dots \dots (3.12)$$

Pour la détermination du mode de déformation produit, si le matériau est inconnu, différentes études ont trouvé que ce phénomène dépend du rapport de la profondeur de pénétration résiduel sur la profondeur de pénétration maximale  $h_f/h_{max}$  [155]. Généralement, quand ce rapport dépasse 0.83 le mode “piling-up” est dominant, et quand il est inférieur de cette valeur, c’est le mode “sinking-in” qui se produit.

ii) Dans le cas où le matériau à indenté est rigide, une déformation de l’instrument se provoque durant l’indentation. En fait, toute déformation de l’instrument est considérée par le capteur de déplacement comme un déplacement dans le matériau, ce qui donne des résultats erronés [156]. Donc la rigidité totale  $C_t$ , inclut la rigidité de l’instrument appelé la complaisance  $C_i$ , et la rigidité du matériau. Ainsi,

la complaisance peut être soustraite de la rigidité totale  $C_t$ , en se basant sur l'expression proposé par Chicot et al[157].

$$c_T = \frac{1}{S} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\beta E_r \sqrt{A_c}} + c_f \dots \dots \dots (3.13)$$

D'après cette équation, il est Clair que la rigidité totale est linéaire en fonction de  $1/\sqrt{A}$ . Où la valeur de la complaisance peut être facilement déterminée après une série de tests à différentes charges maximales ou l'intersection de la courbe de  $C_t$  en fonction de  $1/\sqrt{A}$  avec l'axe des y représente cette complaisance recherchée.

Prenant en compte ce facteur, la profondeur de pénétration devient.

$$h' = h_{\text{measured}} - PC_f \dots \dots \dots (3.14)$$

Où  $h'$  est la profondeur de pénétration mesurée après la prise en compte de la complaisance.

iii) dans toutes les hypothèses mentionnées au-dessus, l'indenteur est considéré comme une pyramide d'une géométrie parfaite, alors qu'en réalité les indenteurs utilisés sont fabriqués en diamant où leur pointe présente des défauts géométriques puisqu'ils sont difficiles à découpés lors de leur fabrication. Différentes approches peuvent être trouvées dans la littérature. Mais d'après notre avis, L'approche la plus pertinente et la plus simple est celle proposée par Troyon et Huang[158], qui proposent une addition d'une troncature du défaut de pointe mesuré par microscope à balayage (SEM) à la profondeur de pénétration d'indentation mesurée pour obtenir la profondeur réel qui peut être atteinte par un indenteur d'une géométrie parfaite. Donc la profondeur de pénétration mesurée peut être corrigée par la relation suivante.

$$h = h' + h_b \dots \dots \dots (3.15)$$

Avec  $h_b$  est la troncature du défaut de pointe, et  $h$  représente la profondeur de pénétration corrigé.

Cette profondeur de pénétration ( $h$ ) (mesurée et corrigée) nous permet d'avoir l'air de contact de l'indenteur avec la matière, avec une grande précision, et par

conséquent, on peut déterminer la dureté et le module d'élasticité d'une manière fiable.

#### 3.4.2.2. Appareillage et conditions opératoires.

Avant d'effectuer les tests d'indentation sur les échantillons, ces derniers ont été bien polis avec une pâte diamanté jusqu'à  $1\ \mu\text{m}$  de taille pour éliminer toute sorte de rugosité et avoir une bonne planéité de la surface a testé. Une machine de marque (Zwick rowel, Germany) comme il est montré dans la figure 3.13), était utilisé avec un indenteur Vikers en diamant. La vitesse d'enfoncement de l'indenteur dans la matière était fixé à deux fois la charge maximale appliqué par minute exprimé en  $\text{mN}/\text{min}$ ) selon la loi proposé par Quinn et al [159], et un temps de maintien de 15s selon la procédure standard de test d'indentation ASTM E92 et E384-10e2



Figure 3.13 : Appareil d'indentation instrumentée utilisé



### 3.4.3. Caractérisation par diffraction des rayons-X.

La diffraction des RX nous permet d'identifier les phases présentes à partir de leurs structures cristallographiques. La méthode d'analyse DRX ou diffractométrie DRX utilise une technique radio-cristallographique non destructive d'analyse de diffraction spectrale [160].

#### 3.4.3.1. Appareillage et mode opératoire.

La caractérisation DRX des massifs fabriqués ainsi que les poudres étaient effectuées par un appareil de marque (Panalytical X'Pert Pro diffractometer), et le traitement des données pour l'identification des phases et la quantification était effectué avec le logiciels (x'pert high score). Avec le mode opératoire suivant :

- la source des rayons X est produite par une anticathode cuivre  $\text{CuK}\alpha$  avec une longueur d'onde  $\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ .
- Les spectres de DRX des échantillons ont été enregistrés pour  $2\theta$  compris entre  $20^\circ$  à  $80^\circ$ .
- Pas de  $0.02^\circ$  et un temps et un temps d'exposition de 2s/pas.
- La tension du générateur et l'intensité de courant étaient fixées à 45V, et 40A respectivement.

### 3.4.4. Caractérisation microstructurale par microscopie à balayage (SEM).

On peut décrire brièvement le microscope électronique à balayage en le décomposant en quatre parties principales : un dispositif électronique qui produit un faisceau focalisé sur l'échantillon, un système porte échantillon, un système de détection de divers signaux qui seront utilisés pour faire l'image et une électronique de visualisation de l'image. Le microscope électronique à balayage (MEB) est basé sur le principe d'interaction électrons matière [161].

#### 3.4.4.1. Appareillage et Mode opératoire.

Un appareilles SEM de type (Quanta 650), équipé d'un dispositif d'analyse de spectroscopie de dispersion d'énergie des rayon-X (EDXS) de type (Bruker X-Flash 6/10), était utilisé pour l'observation et l'identification des phases. Avant la

caractérisation SEM, les échantillons étaient découpés par électroérosion de manière à avoir les coups recherchés à la caractérisation, enrobés dans une résine conductrice, et polissaient en utilisant un papier abrasifs en carbure de silicium, puis une finition été entreprise, en utilisant une pate diamanté de 0.2 $\mu$ m de granulométrie. Suite à cela, une attaque chimique a été effectué en utilisant une solution à base HF ; HnO<sub>3</sub> ; H<sub>2</sub>O avec un rapport de 1 :1 :1. Enfin les échantillons étaient lavés avec de l'eau puis séchés à l'air comprimé.

#### 3.4.5. Imagerie optique et topographique.

Un microscope optique de marque (Nikon, japon) est utilisé pour avoir des images microscopiques des échantillons ainsi qu'un microscope confocal de type (LEICA DCM 3D, Germany) est utilisé pour effectuer une analyse topographique en 3D des empreintes d'indentation afin de déterminer le mode de déformation de la matière autour de l'identeur.

## **CHAPITRE 4 :**

### **FABRICATION DES MASSIFS DE $Ti_3SiC_2$ .**

#### Introduction.

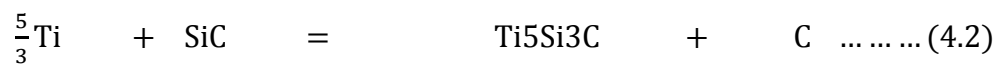
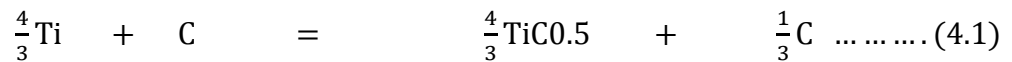
Comme il est cité dans ce mémoire. L'objectif de cette étude est la réalisation de l'assemblage du  $Ti_3SiC_2$  massif par le procédé TIG. Notre étude était débutée avec des échantillons de faibles dimensions de  $Ti_3SiC_2$  livré par le professeur M.W.Barssoum (departement of materials science and engenering. at drexel university, USA). Où notre première idée, c'était juste d'effectuer des dépôts avec le procédé TIG de différents métaux afin de voir le comportement de ce matériau vis-à-vis ce procédé et étudier l'interaction métal/ $Ti_3SiC_2$  des différents systèmes.

Après la réalisation de plusieurs dépôts avec différents métaux et alliages. Les caractérisations microstructurales et propriétés mécanique des interfaces des systèmes étudiés ont révélés une bonne adhérence entre le métal déposé et le  $Ti_3SiC_2$  et de bonnes propriétés pour les zones d'interactions métal/ $Ti_3SiC_2$  pour certains systèmes, ce qui nous a permis de focaliser nos études sur un nombre limité de systèmes et penser à un vrai assemblage de pièces de  $Ti_3SiC_2$ , qui nécessite des dimensions plus importantes que celles utilisés pour les dépôts.

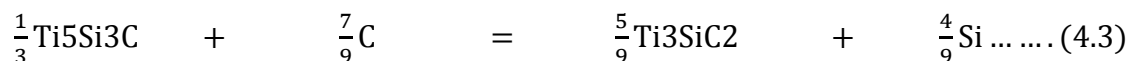
La fabrication des massifs de  $Ti_3SiC_2$  était effectuée par le procédé SPS (spark plasema sintering) au niveau du BCRC (Belgium Ceramic Reserch center) lors de mon séjour à l'université de Valenciennes. Le choix de cette méthode d'élaboration est basé sur sa particularité par apport à la vitesse rapide de frittage qu'elle peut assurer (quelque minute), en comparant avec d'autres méthodes qui prennent des heures de frittage. En outre, elle nous permet d'avoir des échantillons de grandes dimensions vu le mécanisme de chauffage particulier dans ce procédé qui assure une bonne homogénéisation de la température dans tous les points de la pièce à fabriqué, et par conséquent, ça nous permet d'obtenir un matériau homogène et dense.

#### 4.1. MATERIAU UTILISE DANS LES PREMIERS DEPOTS.

Le  $Ti_3SiC_2$  utilisé dans nos premiers essais de dépôts métalliques par le procédé TIG étaient fabriquées par un frittage réactif à partir d'un mélange à base de Ti, SiC, C. En utilisant le procédé HIP (hot isostatic pressing). Le système Ti/SiC/C peut conduire à la formation du  $Ti_3SiC_2$  comme on peut le voir dans le diagramme d'équilibre Ti-Si-C (figure 4.2). En passant par des phases intermédiaires, principalement le  $Ti_5Si_3$ , et le TiC. El-raghy et barsoum [92] ont étudiés profondément la synthèse du  $Ti_3SiC_2$  à partir de ce système avec le HIPing où ils ont trouvés qu'à partir de  $1200^\circ C$ , la majorité des phases qui constituent le mélange de poudre initiale se transforme en  $TiC_x$ , et  $Ti_5Si_3C_x$ , et au-dessus de là, on peut apercevoir l'apparition du  $Ti_3SiC_2$ . Le mécanisme de formation des phases intermédiaires est expliqué par la diffusion du Si, et le C dans le Ti ce qui conduit à la formation du  $TiC_x$ , et le  $Ti_5Si_3C_x$ , cette hypothèse se base sur le fait qu'à l'échelle atomique la taille de Ti et relativement plus importante par rapport au Si, et le C, comme il est confirmé indirectement dans l'étude de la silicidation et la carburisation du  $Ti_3SiC_2$  [162]. Ce qui nous mène à exprimer la formation des phases intermédiaires  $TiC_x$ , et  $Ti_5Si_3C_x$  au début du frittage HIP par ces deux équations au-dessous.



Au-dessus, de  $1200^\circ C$ , les phases intermédiaires déjà formés comme il est indiqué dans les équations (1), et (2) commencent à réagir par la diffusion du C dans le  $Ti_5Si_3C_x$  qui rejette quant à lui du Si. Le Si rejeté du  $Ti_5Si_3$  peut conduire aussi à la formation du  $Ti_3SiC_2$  par sa diffusion dans le TiC. Donc on peut expliquer la formation du  $Ti_3SiC_2$  par deux voies exprimée par ces deux équations au-dessous.



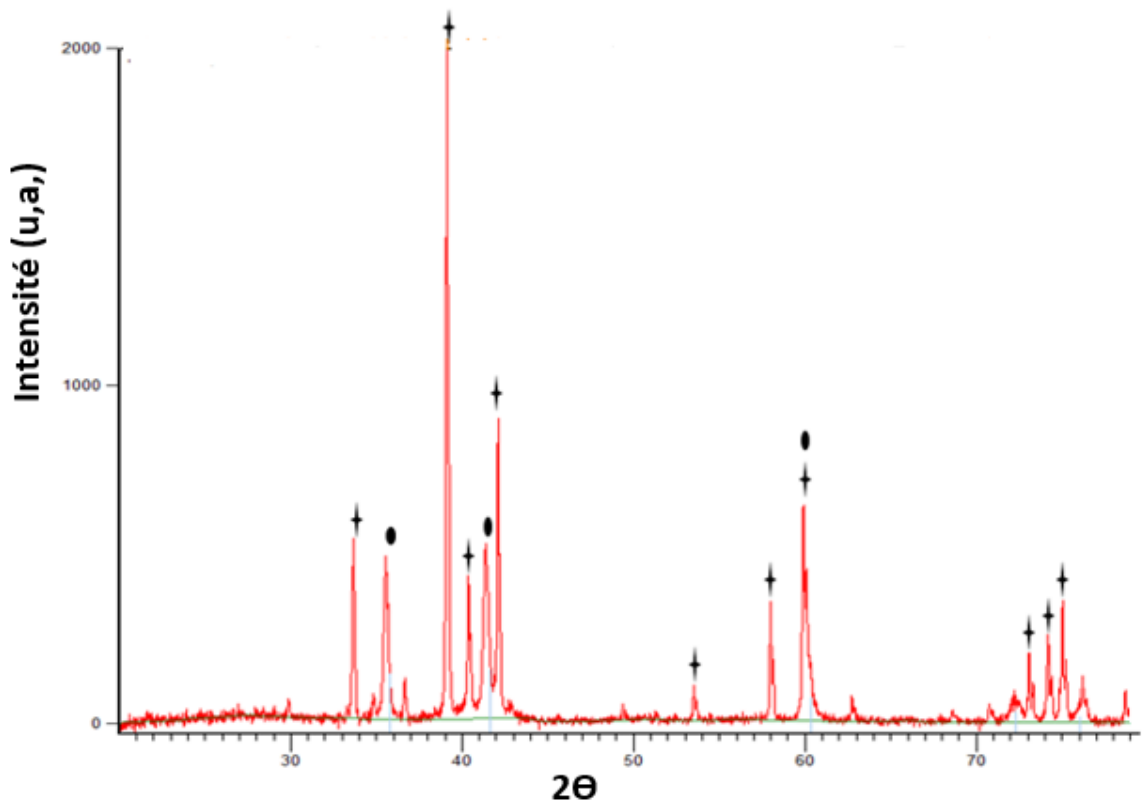


Figure 4.1 : Diffractogramme DRX d'un échantillon de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  reçu de la part du professeur Barsoum (drexel University). Les pics de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  sont marqués par ✦, et les pics de TiC par ●

El-raghy et Barsoum [92] ont pu avoir un  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  d'une grande pureté environ 99% et une très bonne densité (98%) à partir d'une température de frittage de 1600 C° et un temps de frittage de 4h en utilisant un mélange avec la même stœchiométrie du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  (3Ti/SiC/C). Par contre, les massifs qui nous ont fournis ne possèdent pas les caractéristiques de leurs massifs dont ils ont les meilleurs résultats atteints, comme il est représenté dans la figure 4.1. Et le tableau 4.1. Le diffractogramme RX (figure 4.1) montre que les pics de TiC sont intenses où la mesure quantitatif a révélé que la proportion en cette phase est environ 20% en masse. Sachant qu'on n'a pas détecté la moindre trace de la phase  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ . Cela signifie d'une manière implicite qu'il y a un déficit en Si en comparant la stœchiométrie du produit avec le mélange de départ, ce qui renforce l'hypothèse de la volatilisation du Si comme il est discuté dans le chapitre I. Donc l'apparition du TiC dans nos échantillons est probablement due à la décomposition du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  après sa formation, en TiC lors de

l'élaboration. Cette décomposition est très sensible aux conditions de fabrication, dont on n'a pas assez d'informations pour le cas de nos échantillons.

Concernant les propriétés mécaniques, on voit bien d'après le Tableau 4.1) que la dureté des échantillons (4.4GPa) est proche de celle d'un  $Ti_3SiC_2$  pur et dense [2]. Alors que, pour notre cas, on a 20% de TiC comme phase secondaire qui est très dur (26-34 GPa) [163] ce qui fait que normalement, on aura une dureté plus importante. Mais le fait que le taux de porosité est très élevé dans nos massifs. La valeur de la dureté mesurée est surestimée, et on peut confirmer cela, en regardant le module d'élasticité qui est habituellement plus sensible à la présence de la porosité. Où on a trouvé que sa valeur ne dépasse pas 180 GPa (mesuré par indentation instrumentée), alors que les valeurs du module d'élasticité du  $Ti_3SiC_2$ , et le TiC, sont 320, 450 GPa respectivement.

Mélange	procédé	$Ti_3SiC_2$ (Wt%)	TiC (Wt%)	Densité $G/cm^3$	Porosité ouverte (%)	Dureté (GPa)	Module de young (GPa)
3Ti/SiC/C	HIP	80	20	4.48	9.4	4.4	180

Tableau 4.1 : Caractéristiques d'un échantillon de  $Ti_3SiC_2$  livré par l'université de drexel (USA).

## 4.2. ÉQUILIBRE DE PHASES.

Plusieurs sections iso-thermiques des diagrammes ternaires du système Ti-Si-C à différentes températures (1250 à 2877°C) ont été proposés [164]. Mais avant l'étude de la stabilité des phases dans ce système, il est instructive de voir les systèmes binaires qui le constituent : Ti-C ; Ti-Si ; Si-C.

### 4.2.1. Système Ti-C.

Le carbure de titane est le seul composé qu'on peut le trouver dans le système Ti-C avec une structure de type NaCl. Comme on peut le voir d'après le diagramme d'équilibre [165], plusieurs carbures de titane non-stœchiométriques peuvent être

existés ( $\text{TiC}_{1-y}$ ) selon les sites de carbone vacants dans la maille du TiC. Notant qu'il y a deux transformations eutectiques, et une transformation peritectoïde, qui apparaissent à 1646, 2776, et 920 °C, respectivement dans ce système annexe 3).

#### 4.2.2. Système Ti-Si.

Le diagramme d'équilibre binaire du système Ti-Si est caractérisé par trois transformations eutectiques et deux transformations péritectiques. Où il y a l'apparition de plusieurs intermétalliques ( $\text{Ti}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_4$ ,  $\text{Ti}_6\text{Si}_5$ ,  $\text{TiSi}$ , et  $\text{TiSi}_2$ ) [166]. D'après ce diagramme, on peut voir qu'environ 3.5% de Si peut être dissous dans le  $\beta$ -Ti (annexe 3). Par contre, aucune trace de Ti n'est détectée dans la solution solide du Si.

#### 4.2.3. Système Si-C.

Le carbure de silicium est le seul composé qui peut être formé dans ce système. Le diagramme d'équilibre Ti-Si montre qu'il y a une transformation péritectique, et une autre eutectique à 2545 et 1404 °C, respectivement [167]. Le SiC existe en deux types :  $\alpha$ -SiC à des températures basses, et  $\beta$ -SiC à des températures élevées. La température de transition d'après Ness et Page, est 2273K [168]. Notant que le SiC existe seulement comme un composé stœchiométrique (annexe 3)

#### 4.2.4. Système Ti-Si-C.

L'étude de stabilité des phases dans le système T-Si-C à 1250°C [164], a mis en évidence l'apparition d'une phase ternaire, il s'agit du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , et une solution solide d'insertion du carbone dans la phase  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ . Comme il est montrée dans la section iso-thermique de ce système à 1250°C représenté dans la figure 4.2). Ratliff et Powell [169]. Pensent qu'il est probable que les joints des phases ainsi que l'équilibre des phases connecté restent insensibles à la variation de la température dans la plage de 1095 à 1603°C. En se basant sur la stabilité des phases binaires qui existent dans ce système, et leurs taux de solubilité.

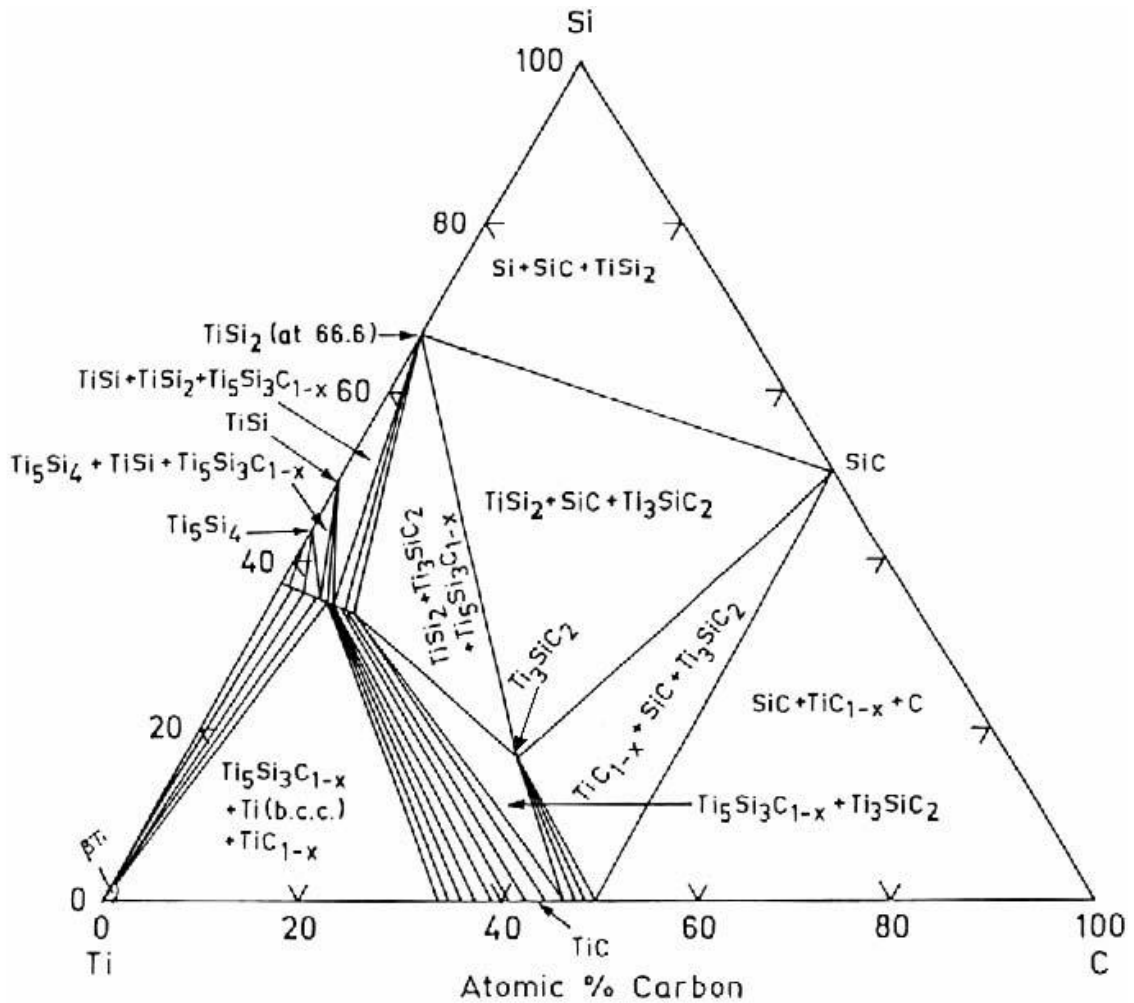


Figure 4.2 : Digramme d'équilibre ternaire du système T-Si-C à 1250°C réf [164].

#### 4.2.5. Étude de réactivité dans le système Ti-SiC-C.

Afin de voir le comportement des phases qui constituent ce système en fonction de la température. Un mélange de poudre composé du Ti, SiC, C (voir chapitre III), était préparé par homogénéisation avec un broyeur planétaire. La figure 4.3) représente un diffractogramme des rayons X. Où les pics de ce dernier ne révèlent aucun changement par rapport aux phases existantes au début. Ce qui signifie que cette opération n'influe pas sur la réactivité et la transformation de ces phases.



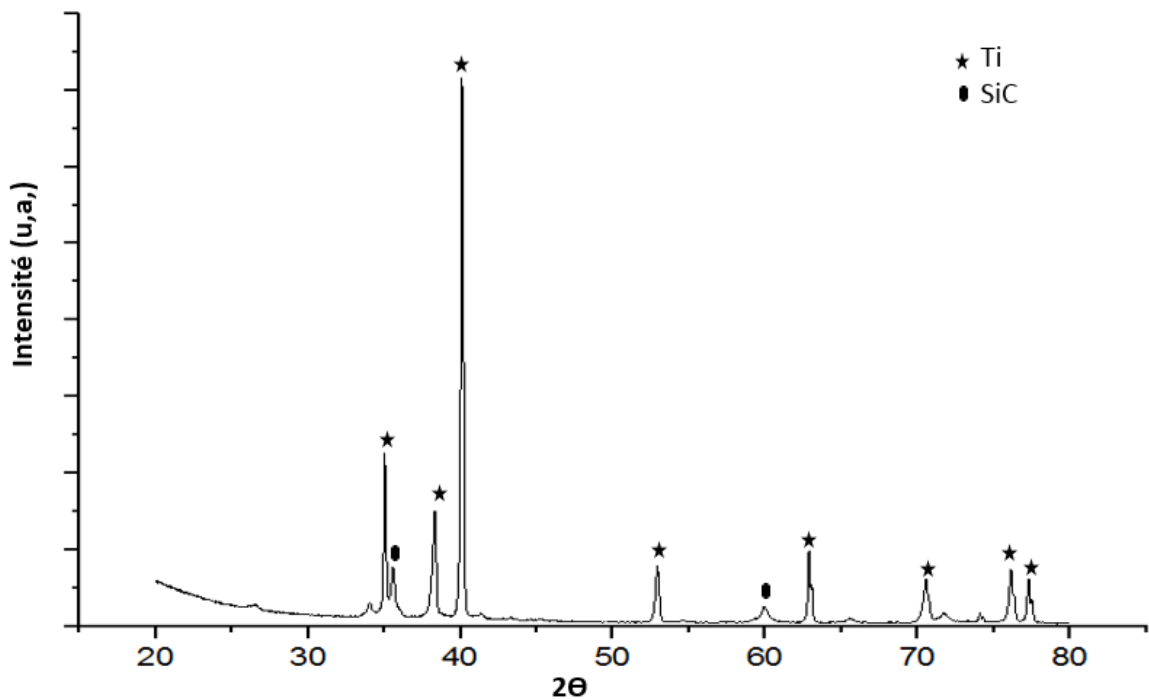


Figure 4.3 : Diffractogramme d'un mélange de poudre d'une stoechiométrie de 3Ti-SiC-C

Le mécanisme de réaction dans le système : SiC-Ti, était rapporté par naka et al, en étudiant l'assemblage du SiC par le Ti [170]. Où ils ont prouvé une inter-diffusion des éléments des deux phases à des températures élevées, et comme la diffusion du C est plus rapide par rapport à celle du Si. Des couches de TiC et de  $Ti_5Si_3C_x$  croît à côté du Ti, et SiC respectivement en première étape, comme il est schématisé dans la figure 4.4a), et lorsque la couche de  $Ti_5Si_3C_x$  devient plus épaisse dans une zone adjacente au SiC, le Ti n'atteint plus cette zone. Tandis que, la diffusion du C continue. Ce qui conduit à la saturation du  $Ti_5Si_3C_x$ , et par conséquent, la formation du  $Ti_3SiC_2$  en deuxième étape (figure 4.4a). Un échantillon du mélange 3Ti-SiC-C que nous avons préparé, était testé par DSC (calorimétrie différentielle à balayage). Comme il est représenté dans la figure 4.4b). Où on peut apercevoir deux transformations exothermiques : la première, elle est progressive et elle commence à partir de 800°. Alors que la deuxième, elle est intense et elle commence à 1375°C. En comparant ces résultats avec les diagrammes d'équilibres du système et le mécanisme de réaction dans le système

Ti-SiC étudié par Naka et al [170]. La première transformation peut être attribuée à la formation du TiC,  $TiSi_2$   $Ti_5Si_3C_x$ , et la deuxième transformation peut correspondre à la formation du  $Ti_3SiC_2$  à partir du TiC et  $Ti_5Si_3$  déjà formés suivant les équations (4.3) et (4.4). Ou bien à partir du TiC et  $TiSi_2$ .

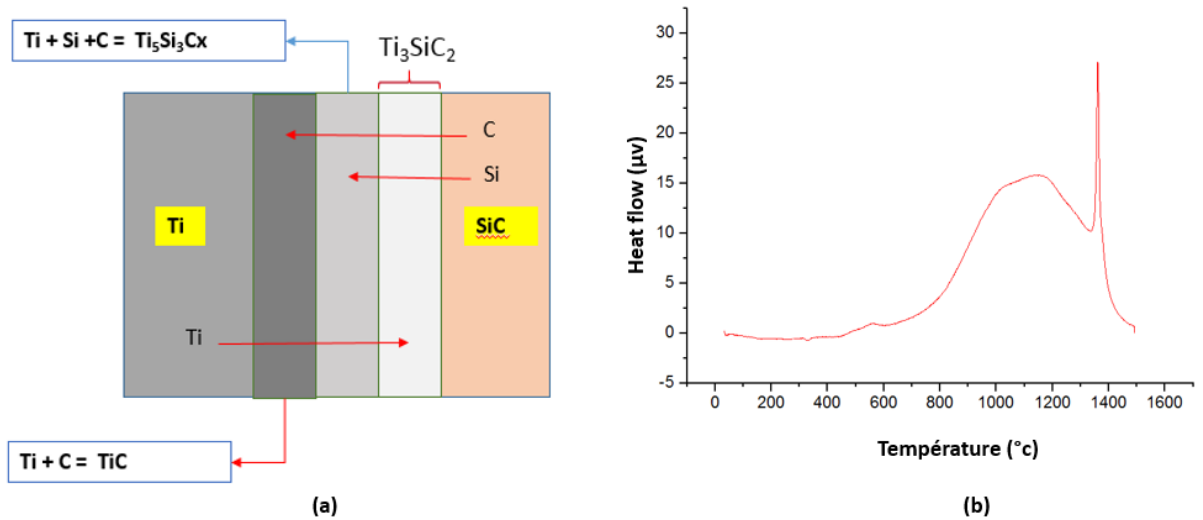


Figure 4.4 : a) Schéma illustratif du mécanisme de réaction dans le système Ti-SiC. b) courbe DSC d'un échantillon (mélange de poudre) composé du Ti, SiC, C avec la même stœchiométrie du  $Ti_3SiC_2$ . L'échantillon de référence utilisé dans ce test est l'alumine, et la vitesse de chauffage est  $20^{\circ}C/min$  jusqu'à  $1500^{\circ}C$  (voir chapitre III).

### 4.3. ELABORATION.

#### 4.3.1. Elaboration du $Ti_3SiC_2$ par Micro-Ondes.

L'élaboration du  $Ti_3SiC_2$  poudre par micro-Ondes était effectué à partir du mélange de poudre stœchiométrique à base de : Ti, SiC, C. préparé préalablement. L'intérêt de cette étude est la détermination de la température nécessaire à la formation du  $Ti_3SiC_2$ . Vu que ce procédé nous permet une mesure directe de la température de l'échantillon. Le chauffage par micro-Ondes dans ce cas est considéré comme volumique puisque, la poudre se réchauffe elle-même en absorbant l'énergie des ondes électromagnétique transmises (voir chapitre 3). Le chauffage de notre poudre

est assuré par la présence du SiC dans la composition initiale à cause de ses propriétés diélectriques. La répartition des particules chauffante (SiC) est indispensable pour l'homogénéisation du chauffage, et c'est le cas pour notre mélange de poudre (préparé par un broyage planétaire).

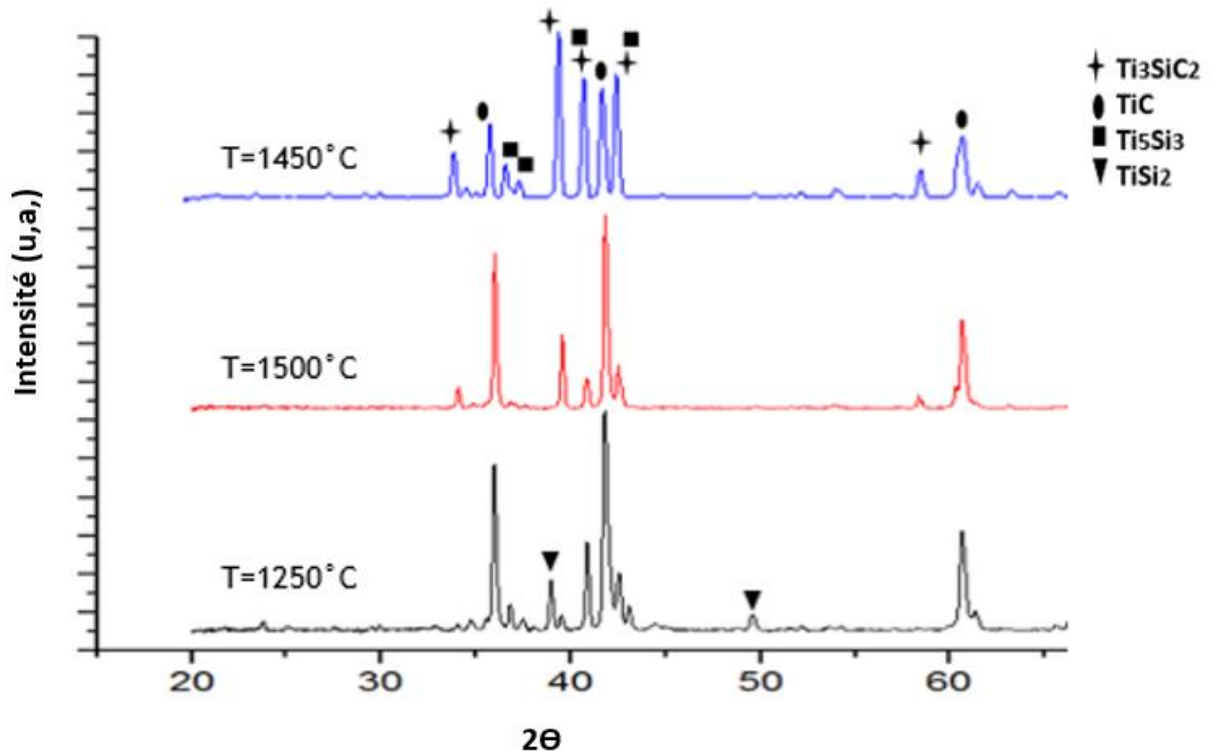


Figure 4.5 : Diffractogramme RX des mélanges 3Ti-SiC-C frittés par micro-Ondes à différentes températures, 1250°C ; 1500°C ; 1450°C.

La figure 4.5), représente un diffractogramme des RX des mélanges de la même stœchiométrie du  $Ti_3SiC_2$ , traités à, 1250°C ; 1450°C ; 1500°C par micro-Ondes. Où on peut voir que le chauffage à 1250°C conduit à la formation des phases intermédiaires, TiC,  $Ti_5Si_3$ ,  $TiSi_2$ . Mais cette température n'est pas suffisante pour la formation du  $Ti_3SiC_2$ . À 1450°C, on constate que la phase  $Ti_3SiC_2$  recherché devient dominante avec une proportion de 65%. Pour les phases intermédiaires, on remarque la disparition des pics de la phase  $TiSi_2$  et la diminution de l'intensité des pics du TiC, ce qui signifie que ces deux phases réagissent pour la formation Du  $Ti_3SiC_2$ . Concernant le  $Ti_5Si_3$  on voit bien la diminution de l'intensité de ses pics ce qui signifie qu'il réagisse aussi avec le TiC pour donner le  $Ti_3SiC_2$ . Pour des

températures élevées, on a remarqué que les pics de la phase  $Ti_5C_3$  disparaissent comme c'est le cas pour une température de frittage de  $1500^{\circ}C$  (figure 4.5). Donc on peut dire qu'avant d'atteindre cette température il y a eu une réaction complète des phases intermédiaires le fait que le  $Ti_5Si_3$ , et le  $TiSi_2$  étaient entièrement consommés. Par contre, la teneur en  $TiC$  augmente, et celle du  $Ti_3SiC_2$  diminue, ce qui confirme la décomposition de ce dernier. La comparaison de la quantité du Si du mélange de poudre initiale équivalente à la stœchiométrie du  $Ti_3SiC_2$  avec le produit après un frittage à  $1500^{\circ}C$ , nous montre qu'il y a grand déficit par rapport à cet élément, vu que la phase majoritaire à cette température ( $TiC$ ) ne contient pas le Si, et la proportion du  $Ti_3SiC_2$  ne le couvre pas. Cette diminution de Si est expliquée par l'évaporation de ce dernier après la décomposition du  $Ti_3SiC_2$  tel qu'il est cité dans le chapitre 1 (stabilité du  $Ti_3SiC_2$ ).

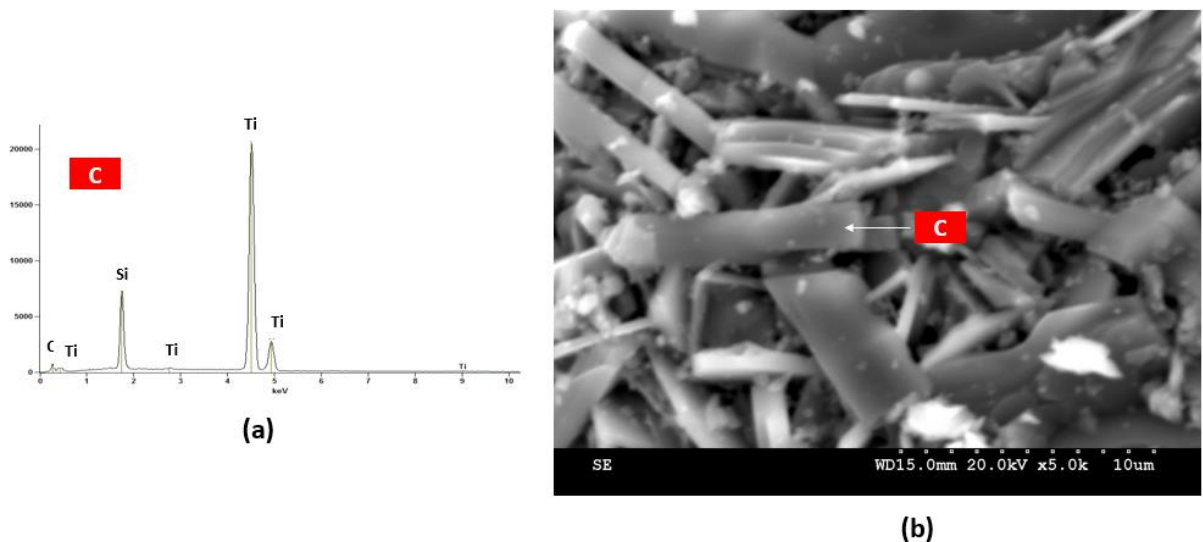


Figure 4.6 : Microstructure du matériau produit d'un frittage Micro-onde à  $1450^{\circ}C$ .  
a) analyse EDS. b) micrographie SEM.

L'analyse EDS (figure 4.6a) de la phase représentée dans la figure 4.6b) par le point C montre une parfaite correspondance par rapport aux proportions des éléments qui constituent la phase  $Ti_3SiC_2$ . Où on peut voir ça structure lamellaires en feuillet typique. Notant qu'on a obtenu par ce procédé une microstructure à fin grains avec une taille d'environ, 5 et  $2\mu m$  de longueur et de largeur, respectivement.

#### 4.3.2. Elaboration du $Ti_3SiC_2$ par SPS.

Après l'étude des transformations de phases dans le système Ti-SiC-C, et les essais Micro-ondes. L'élaboration du  $Ti_3SiC_2$  massif pour avoir les pièces recherchées était entamée avec des mélanges de poudre contenant les phases de ce système. Mais pour des stœchiométries différentes, en se basant sur les travaux menés sur l'élaboration du  $Ti_3SiC_2$  par SPS avec le système Ti; SiC; C et d'autres systèmes. Les pièces ont été fabriquées en deux dimensions : 20Øx5mm, et 40Øx8mm.

##### 4.3.2.1. Frittage SPS d'un mélange de poudre stœchiométrique (3Ti-SiC-C).

Durant le pressage SPS. L'enregistrement du déplacement des pistons de pressage nous permet d'avoir des idées sur les différentes étapes de frittage comme le représente la courbe de la figure 4.7). La première étape de déplacement se distingue pour une température inférieure à 800°C, et elle peut être attribuée au réarrangement et ramollissement de la poudre. Vu que cette température est insuffisante pour induire des transformations de phase. Pour des températures plus élevées, on peut apercevoir une autre étape de déplacement qui correspond probablement aux transformations des phases moins denses en phases plus denses. Durant le temps de maintien à 1250°C le déplacement augmente légèrement. Ceci, est expliqué par la diminution de la cinétique de transformation de phases. Notant que le déplacement enregistré juste après le début du refroidissement à la fin de la densification est due à la dilatation des pistons de pressage et non pas à une autre étape de transformation.

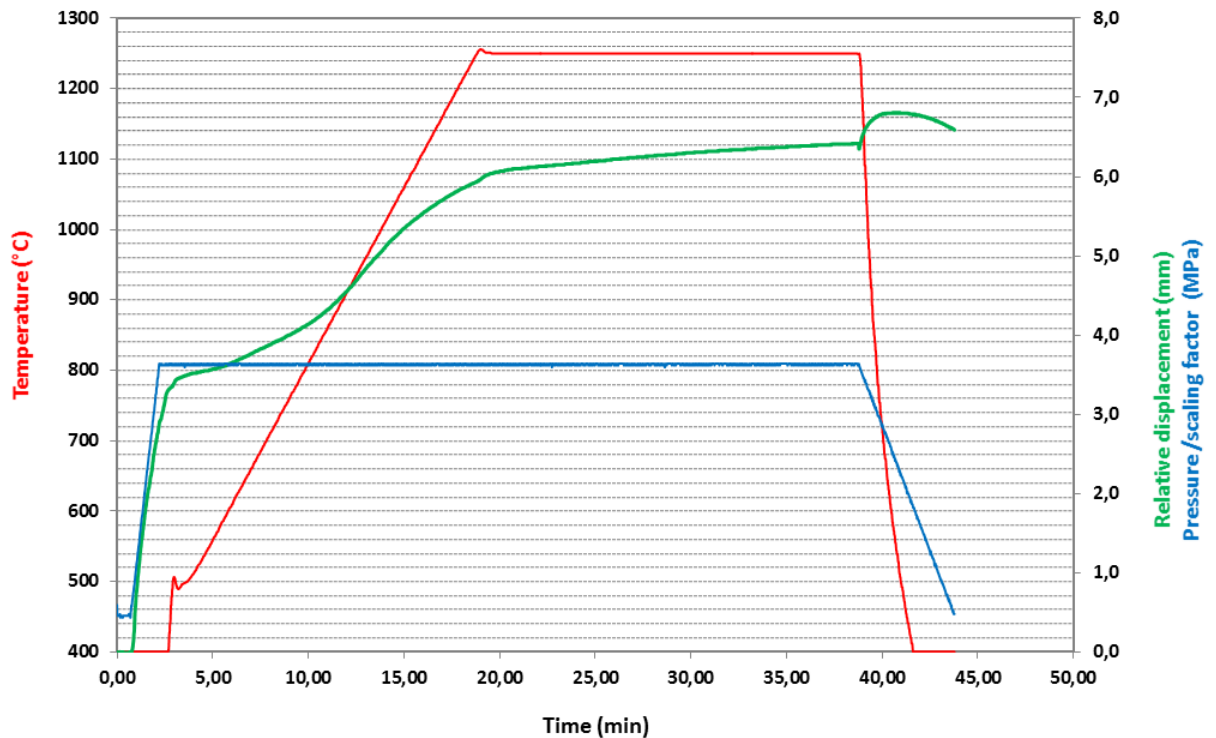


Figure 4.7 : Courbes de densification représentant la variation de la température, la pression, et le déplacement des pistons lors de la densification d'un mélange stœchiométrique à base de Ti, SiC, C pour une vitesse de chauffage de 100°C/min, et un temps de maintien de 20min à 1250°C.

Le résultat des Rayons-X effectué sur la pièce fabriqué sous ces dernières conditions (figure 4.7) est représenté par un diffractogramme dans la figure 4.8). Ce dernier montre que la majorité des phases qui constituent le mélange de poudre initiale (Ti, SiC, C) sont transformé en TiC, et  $Ti_5Si_3$ . Ce qui implique que les phases intermédiaires pour la formation du  $Ti_3SiC_2$  se forment à des températures inférieurs à 1250, et cela est concordant avec : les études d'équilibre de phases dans le système Ti- SiC-C [164], notre test DSC (figure 4.4b), et l'étape de déplacement enregistrée entre 800 et 1250°C lors du frittage SPS (figure 4.7).

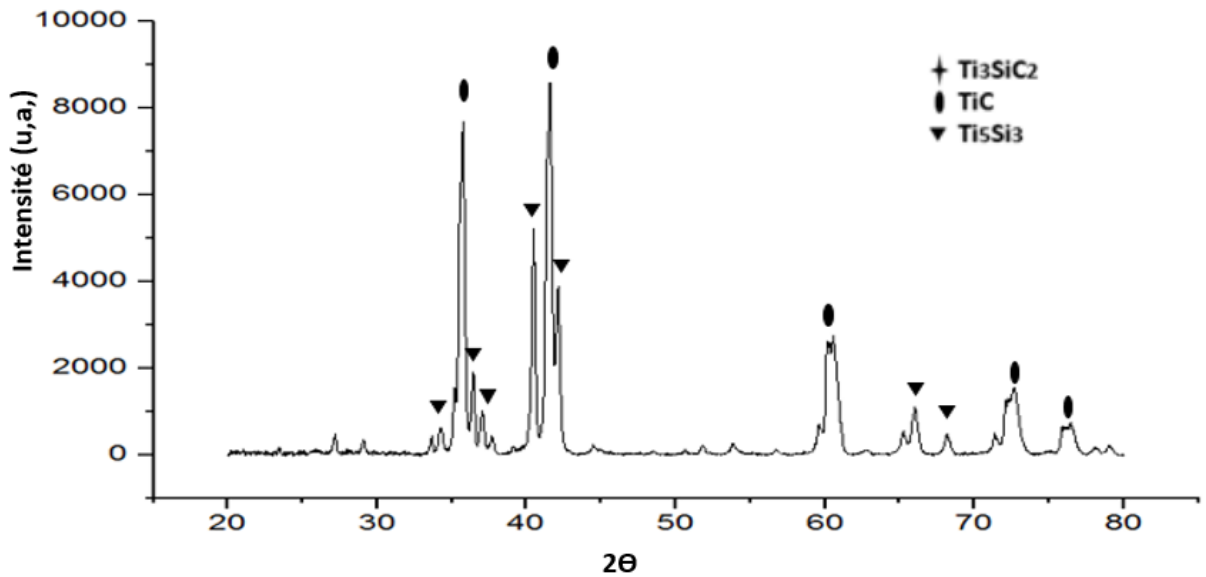


Figure 4.8 : Diffractogramme DRX d'une pièce fabriqué par SPS à partir d'un mélange stœchiométrique à base de : Ti, SiC, C. pour une température de frittage de 1250°C, et un temps de maintien de 20min, et une pression de 50 MPa.

Pour des températures plus élevées comme il est représenté dans la figure 4.9) (chauffage jusqu'à 1425°C). On peut apercevoir une autre étape de transformation qui commence aux environs de 1380°C. Cette température correspond parfaitement au deuxième pic exothermique observé dans le test DSC (figure 4.4b), ce qui renforce l'hypothèse de la transformation des phases intermédiaires déjà formées à des températures inférieures (TiC,  $Ti_5Si_3$ ) en  $Ti_3SiC_2$ . Cette étape de déplacement peut être attribuée aussi à l'apparition d'une phase liquide vu l'existence d'un point eutectique dans le système Ti- $Ti_5Si_3$  [171] ce qui accélère le déplacement des pistons sous la pression appliqué.

Effectivement, l'analyse par rayons-X a confirmé la présence de la phase  $Ti_3SiC_2$  représenté principalement par le pic (104) à  $2\theta=39.6$ . La quantification des proportions de phases, on se basant sur les intensités des pics des phases constitutifs à partir du diffractogramme R-X représenté dans la figure 4.10) a révélé que la proportion du  $Ti_3SiC_2$  ne dépasse pas 14.67%. Cette proportion est très faible en comparant avec les résultats obtenus d'après la littérature en ignorant la nature et la stœchiométrie du mélange de poudre initiale utilisée. Donc il nous a fallu travailler sur l'amélioration de la réactivité des phases intermédiaires pour avoir des massifs avec un taux en  $Ti_3SiC_2$  acceptable.

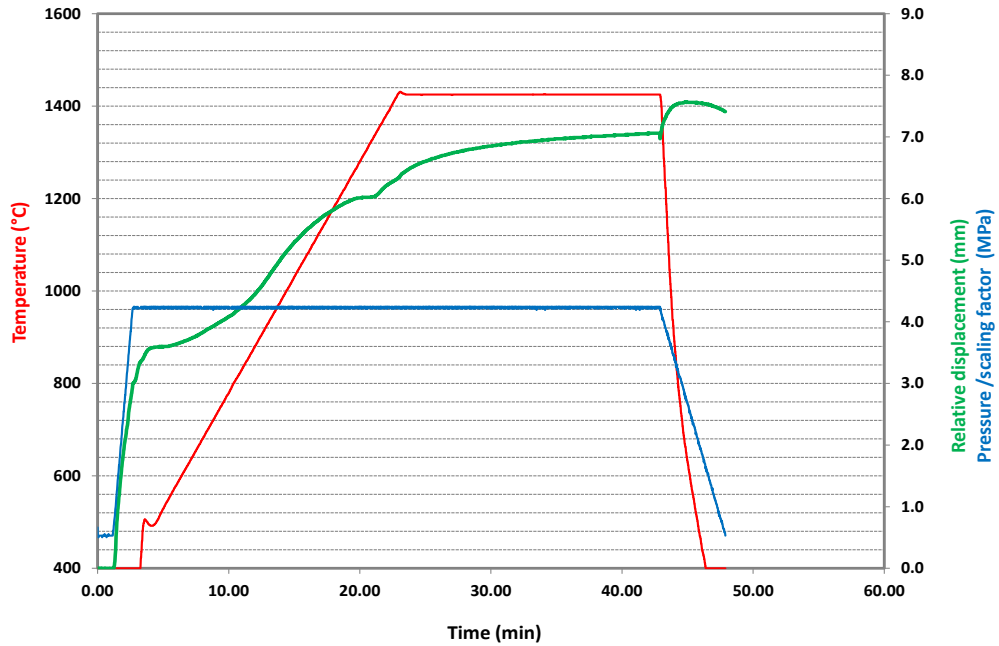


Figure 4.9 : Courbes de densification représentant la variation de la température, la pression, et le déplacement des pistons lors de la densification d'un mélange stœchiométrique à base de Ti, SiC, C pour une vitesse de chauffage de 100°C/min, un temps de maintien de 20min à 1425°C, et une pression de 50MPa

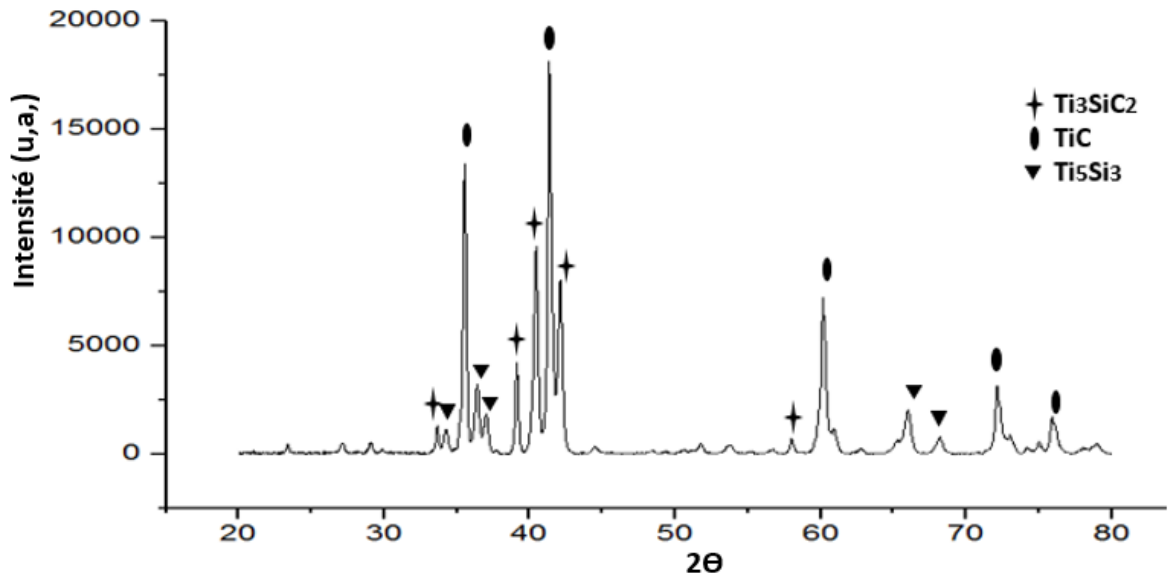


Figure 4.10 : Diffractogramme DRX d'une pièce fabriqué par SPS à partir d'un mélange stœchiométrique à base de : Ti, SiC, C. pour une température de frittage de 1425°C, un temps de maintien de 20min, et une pression de 50MPa.



#### 4.3.2.2. Effet de l'excès de Si sur la formation du $Ti_3SiC_2$ .

Il est trouvé dans plusieurs études que l'utilisation d'un mélange de poudre stœchiométrique (même stœchiométrie du  $Ti_3SiC_2$ ) ne permet pas d'avoir un produit avec une grande pureté en  $Ti_3SiC_2$  pour certains procédés d'élaboration [172,93]. Où la présence des phases intermédiaires tels que le TiC, le  $Ti_5Si_3$ , et parfois le  $TiSi_2$  restent importante. En revanche, l'utilisation des mélanges non-stœchiométriques avec un excès en Si améliore considérablement la pureté du produit final en  $Ti_3SiC_2$  [94]. L'excès de Si dans ce cas peut intervenir par. i) la compensation du Si qui s'évapore lors du frittage, ce qui permet d'éviter son déficit dans le système [172]. ii) l'apparition d'une phase liquide à base de Si et Ti durant le chauffage pour des températures inférieures à celle de la formation du  $Ti_3SiC_2$  ce qui favorise la réactivité des phases intermédiaires pour la formation du  $Ti_3SiC_2$ . Où l'excès en Si permet d'avoir une quantité plus importante de la phase liquide et par conséquent, une réactivité plus importante.

Pour voir l'effet de l'excès de Si sur le système utilisé pour la fabrication des massifs de  $Ti_3SiC_2$ . Trois mélanges de poudre ont été étudiés avec différentes stœchiométries : 3Ti-SiC-C, 3Ti-1.2SiC-0.8C, 3Ti-1.5SiC-0.5C désignées comme M1, M2, et M3 respectivement. La figure 4.11) représente les diffractogrammes R-X des trois échantillons fabriqués par SPS pour une température de chauffage de 1250°C. Le pic principal du  $Ti_3SiC_2$  (104) commence à apparaître à cette température pour l'échantillon M2 contrairement à l'échantillon M1 (sans excès de Si). Pour un excès de Si plus important (M3) les pics correspondants au  $Ti_3SiC_2$  deviennent plus intenses ce qui confirme l'effet bénéfique de l'excès de Si sur la réactivité des phases intermédiaires. Pour la phase  $Ti_5Si_3$ , l'intensité de leurs pics et proportionnelle avec l'excès de Si contrairement aux pics correspondants à la phase TiC. Ce qui n'est pas surprenant vu que le Si rentre dans la constitution du  $Ti_5Si_3$  et non pas le TiC. La figure 4.12) représente les diffractogrammes des échantillons fabriqués à partir des trois stœchiométries (M1, M2, et M3), et chauffés jusqu'à 1425°C. Où on peut bien voir que la teneur en  $Ti_3SiC_2$  augmente dans tous les échantillons et sa variation reste proportionnelle avec l'excès de Si à cette température, jusqu'à elle devient la phase majoritaire pour l'échantillon M3 (50% at d'excès de Si).

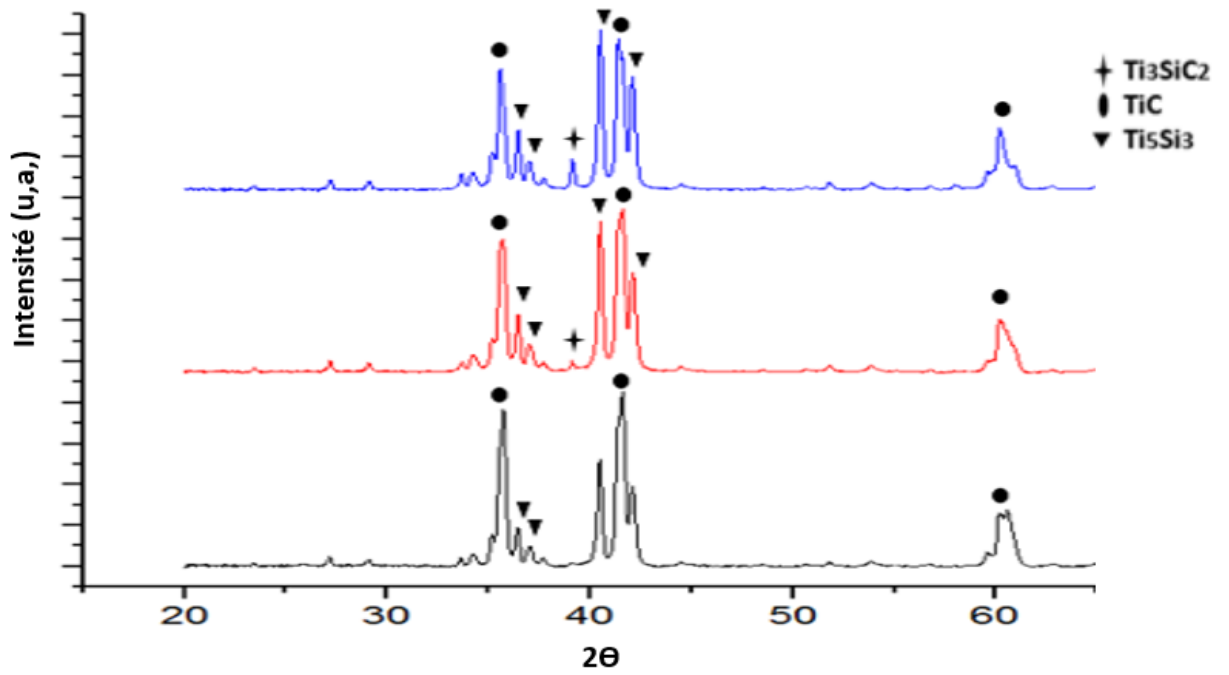


Figure 4.11 : Diffractogrammes R-X des échantillons M1, M2, M3 fabriqués par SPS pour une température de frittage de 1250°C

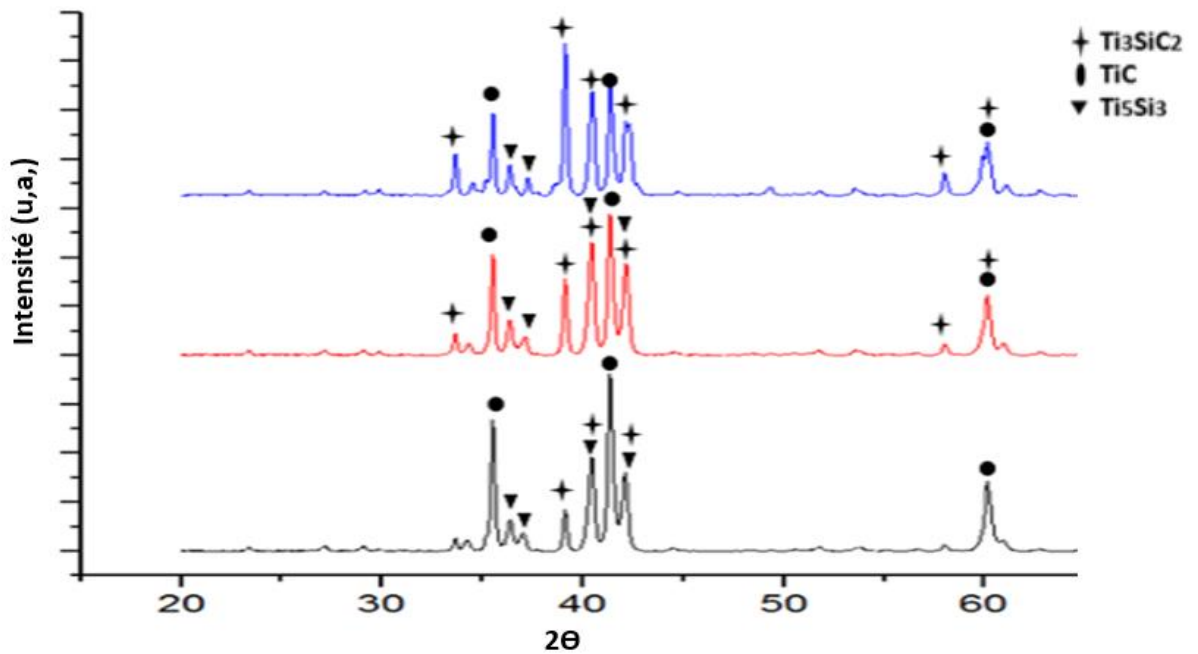


Figure 4.12 : Diffractogrammes R-X des échantillons M1, M2, M3 fabriqués par SPS pour une température de frittage de 1425°C

échantillon	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> at%	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> %	TiC%	SiC%	Porosité ouverte %	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )
M1	14.67	34.32	41.21	9.80	0.43	4.43
M2	17.51	27.51	34.60	20.38	0.52	4.41
M3	30.47	25.68	24.53	16.34	0.74	4.29

Tableau 4.2 : Quantification des densités et les taux de porosités ouvertes ainsi que les teneurs des phases qui constituent les échantillons M1, M2, et M3, fabriqués pour une température de frittage de 1425°C.

Le tableau 4.2) représente les proportions des phases après quantification par rapport à leurs pics DRX correspondants, des échantillons M1, M2, et M3 frittées par SPS à 1425°C. Où on peut constater que la proportion du SiC est importante malgré la faible intensité de ses pics correspondants enregistrées dans les diffractogrammes R-X (non indiqué dans la figure 4.12). La présence du SiC dans les pièces fabriquées est probablement due à la non-réactivité d'une partie du SiC utilisé dans les mélanges de poudre de départ. Concernant la densité des trois échantillons, on peut voir que le taux de porosité est relativement faible dans tous les échantillons, ce qui implique une bonne densité. Mais en revanche, cette densité dépend des proportions des phases qui constituent chaque pièce. Pour l'échantillon M1, on trouve que la phase TiC avec la densité la plus importante parmi les phases existantes (4.93 g/cm<sup>3</sup>) qui est dominante avec 41% at. Pour l'échantillon M2, on constate que sa densité est proche de celle de M1 même si la teneur en TiC (la plus dense) a diminué. Cela peut être expliqué par la forte présence du SiC dans cet échantillon qui a une faible densité. Pour l'échantillon M3, sa faible densité par rapport aux autres échantillons est expliquée par la transformation du TiC en Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> qui est moins dense (4.52 g/cm<sup>3</sup>) plus la présence du SiC.

Les figures 4.13a, 4.13b) représentent des micrographies SEM d'une surface polis de l'échantillon M2 (frittée à 1450°C). Où on peut voir des grains d'une morphologie arrondie et distincte dans la microstructure de ce matériaux. L'analyse EDS représenté dans la figure 4.13c) montre que ces grains correspondent au SiC. Pour connaitre d'où vient ces grains de SiC, on a fait une analyse granulométrique laser de la poudre du SiC utilisé pour la préparation des mélanges de poudres utilisés pour la fabrication des échantillons. Mais avant l'analyse granulométrique de la

poudre de SiC. Cette dernière a subi les mêmes conditions d'homogénéisation (broyage humide sous éthanol comme il est mentionné dans le chapitre III). La figure 4.14) représente les résultats de cette analyse granulométrique juste après le broyage (avant le séchage) (figure 14a), et après séchage (figure 4.14b). Pour la granulométrie de la poudre de SiC avant séchage, sa taille moyenne est aux alentours de  $0.6\mu\text{m}$  ce qui correspond parfaitement à la taille de la poudre de SiC utilisé au départ. Notant, qu'il y avait quand même une petite quantité de particules agglomérées avec des tailles comprises entre 20 et  $100\mu\text{m}$ . Par contre, après séchage, on constate qu'il y a deux plages de tailles de particules. La moyenne de la taille de particules dans la première plage correspond à la taille initiale du SiC, et la deuxième plage représente la taille des particules agglomérées avec une moyenne de  $200\mu\text{m}$ , ce qui correspond à la taille des grains de SiC observés dans les figures 4.13a et 4.13b).

Donc on peut dire que la non-réactivité d'une partie du SiC est due à son agglomération lors de la préparation des mélanges par voie humide. Cette agglomération peut être expliquée par la faible taille de particules de SiC, ce qui implique l'intervention de différentes forces adhésives entre les particules telles que les forces de Van der Waals, les forces électrostatiques, et les forces capillaires [173]. Ces dernières (forces capillaires) sont les prédominantes vu le caractère humide de la poudre après homogénéisation dans notre cas. Où elles interviennent par la formation de ponts capillaires dans la zone de contact entre les particules [174]

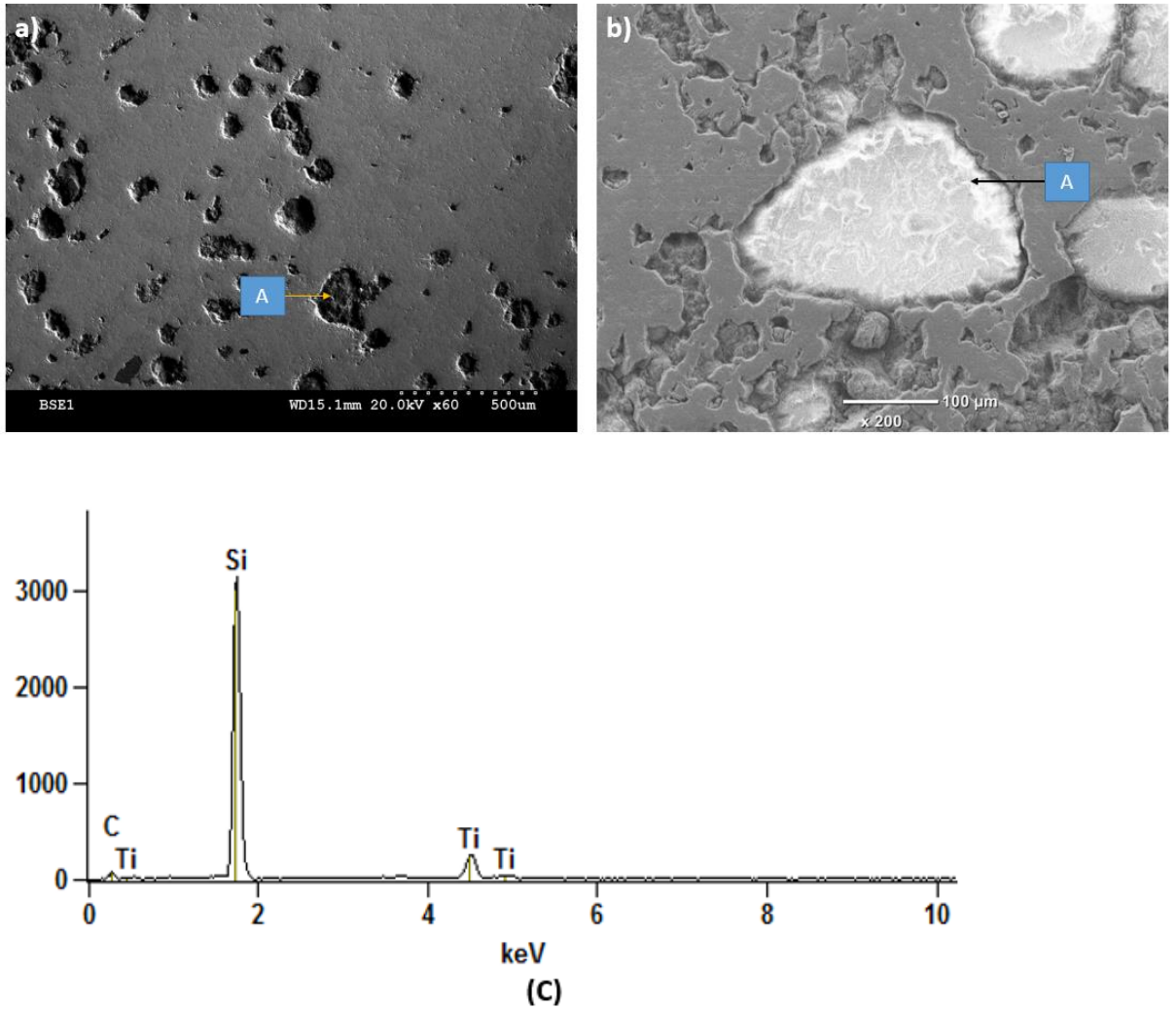


Figure 4.13 : Micrographie SEM et analyse EDS d'un échantillon M2 densifier par SPS pour une température de 1425°C. a) micrographie avec un détecteur SEI à faible grossissement. b) micrographie avec un détecteur BEC. C) spectre de l'analyse EDS du point A.

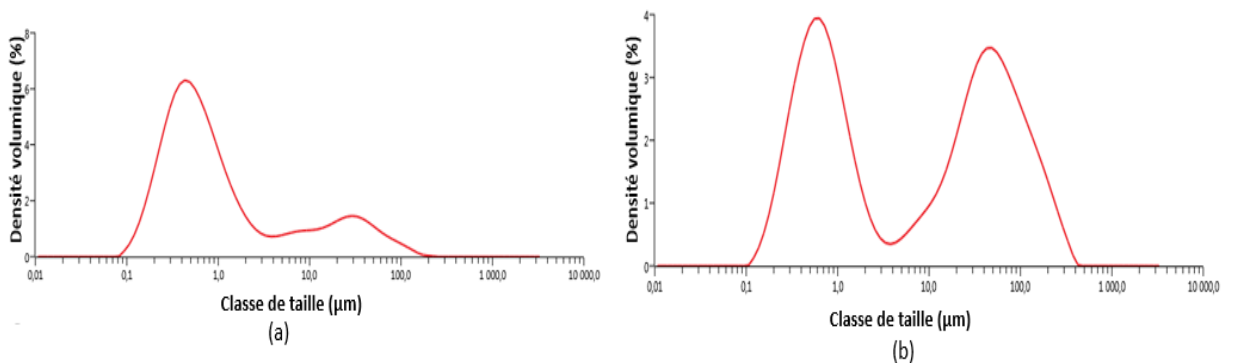


Figure 4.14 : Granulométrie laser de la poudre du SiC broyé par voie liquide. a) avant séchage. b) après séchage

Dans le but d'augmenter la teneur en  $Ti_3SiC_2$  des échantillons en améliorant la réactivité des phases intermédiaires ( $TiC$ ,  $Ti_5Si_3$ ). On a effectué un frittage SPS à  $1500^\circ C$  pour les trois mélanges de poudres étudiés. La figure 4.15) représente les diffractogrammes des échantillons M1, M2, et M3. On peut constater d'après cette figure que la teneur de la phase  $Ti_3SiC_2$  a augmenté dans tous les échantillons, où elle devient la phase majoritaire dans l'échantillon M2, ce qui n'était pas le cas pour le frittage à  $1425^\circ C$ . Par contre, pour l'échantillon M3, malgré l'augmentation de la teneur en  $Ti_3SiC_2$  qui atteint 60%. La stœchiométrie du mélange de la poudre initiale ne permet pas d'avoir des massifs d'une grande pureté à cause de l'excès exagéré du Si (50%at d'excès de Si par rapport à la stœchiométrie du  $Ti_3SiC_2$ ) ce qui conduit à la formation d'autres phases secondaire à base de Si après la consommation de la phase  $Ti_5Si_3$  dans sa transformation en  $Ti_3SiC_2$ . Comme on peut l'apercevoir dans le diffractogramme correspondant à l'échantillon M3 (figure 4.15). Où les pics R-X correspondants à la phase  $Ti_5Si_3$  disparaissent avec l'apparition des pics correspondants à la phase  $TiSi_2$ . Donc pour avoir des résultats plus performants par rapport à la pureté en  $Ti_3SiC_2$  des pièces fabriqué. Il est consistant de travailler avec les mélanges M1, et M2 en essayant d'améliorer la réactivité de leurs phases intermédiaires ( $Ti_5Si_3$ ,  $TiC$ ) pour éviter la formation d'autres phases secondaires à base de Si.

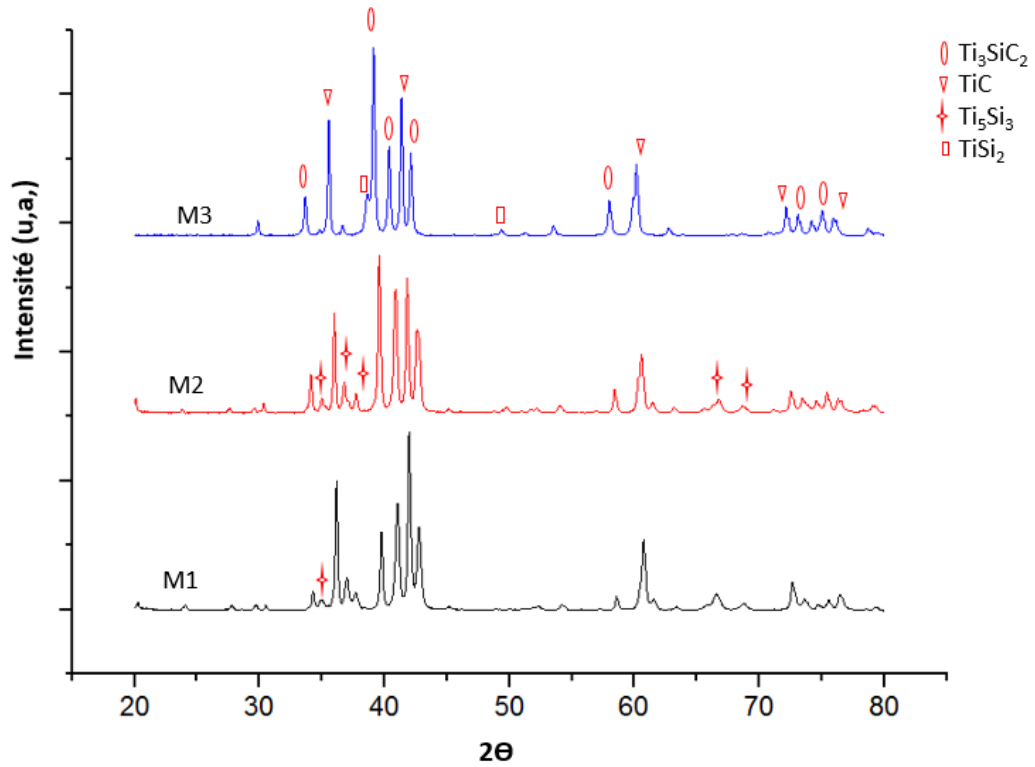


Figure 4.15 : Diffractogrammes R-X des échantillons M1, M2, et M3 fabriquées par SPS avec une température de frittage de 1500°C.

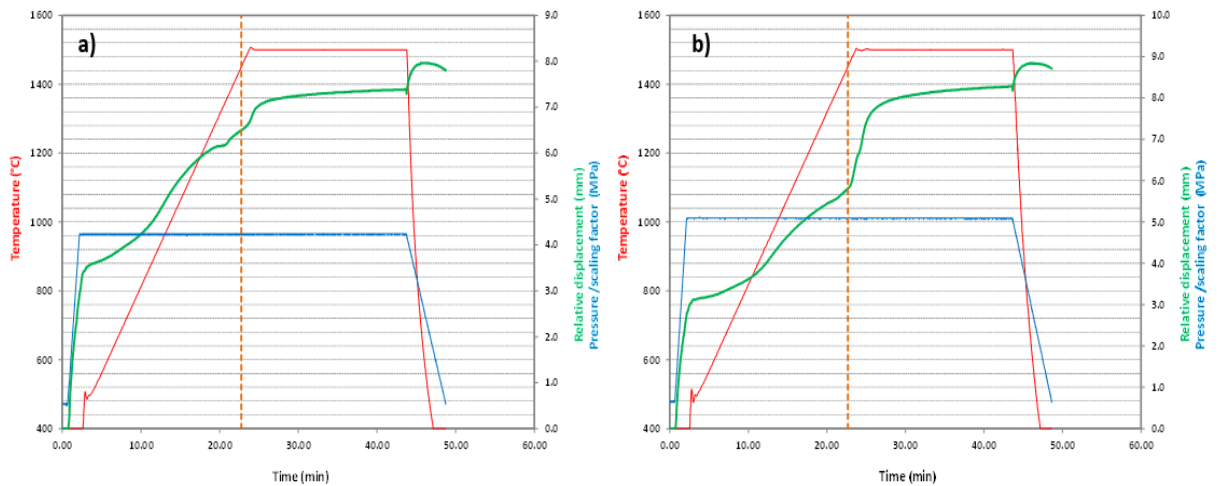


Figure 4.16 : Courbes de densifications représentant la variation de la température, la pression, et le déplacement des pistons lors de la densification pour une vitesse de chauffage de 100°C/min, et un temps de maintien de 20min à 1500°C, des échantillons : a) M1. b) M3

Notant que les grains correspondants au SiC agglomérées observées dans les pièces fabriquées à 1425°C (figure 4.13), Sont disparu à cette température de frittage. En regardant les courbes de densification par SPS des échantillons M1 et M3 représentés dans la figure 4.16). On peut apercevoir une grande différence de déplacement des pistons de pressage entre les deux échantillons lors du pressage aux environs de 1400°C. Ce déplacement correspond éventuellement à une formation d'une phase liquide qui résulte des transformations eutectiques qui peuvent avoir lieu dans ce système, d'où vient l'accélération du déplacement des pistons de pressages à cette température. La quantité de cette phase liquide formée est proportionnelle avec la quantité du SiC constituant le mélange de poudre initial, ce qui explique la différence de rétrécissement des échantillons M1 et M3 (figure 4.16). Donc on peut dire que la disparition du SiC agglomérée à 1500°C est due à sa fusion en réagissant avec l'ensemble des éléments qui constituent le système en formant une phase liquide qui améliore la réactivité des phases intermédiaires et par conséquent, la teneur en  $Ti_3SiC_2$  augmente. Mais le frittage à des températures élevées nous a posé un autre problème. Il s'agit d'un débordement du liquide formé lors de la densification à haute température, ce qui conduit à une adhérence entre les pistons de pressage et la matrice de frittage après refroidissement, où la récupération de l'échantillon n'est possible que par leur destruction. Donc la fabrication des pièces à des températures élevées n'est pas pratique dans notre cas.

Autres mélanges de poudres avec les stœchiométries M1 et M2 ont été préparés. Mais avec une poudre de SiC d'une grande taille (18 $\mu$ m) et le mélange était effectué par voie sèche dans un turbulat. Dans le but de diminuer les forces d'adhésion entre particules lors de l'homogénéisation et donc éviter l'agglomération comme c'était le cas pour les mélanges de poudre avec un SiC de 0.5 $\mu$ m de taille, et effectivement, on a eu des pièces denses après un frittage SPS à 1425°C, avec une microstructure homogène et sans l'apparition des gros- grains du SiC observées précédemment (figure 4.13). Mais en termes de réactivité entre phases intermédiaires et formation du  $Ti_3SiC_2$  recherchée, on peut apercevoir d'après les diffractogrammes R-X représentés dans la figure 4.17), des échantillons M1 et M2 fabriqués pour un temps de frittage de 20min, qu'il n'y avait pas un grand changement par rapport aux échantillons M1, et M2 préparé avec un SiC de 0.5 $\mu$ m de taille et fabriquées dans



les mêmes conditions (figure 4.12). Pour augmenter la teneur en  $Ti_3SiC_2$ , on a augmenté le temps de frittage à 40min pour l'échantillon M2, et effectivement, il avait une amélioration considérable comme on peut le constater d'après l'intensité des pics correspondants aux  $Ti_3SiC_2$  qu'on peut les observer dans le diffractogramme bleu de la figure 4.17), où on a atteint 60 % de  $Ti_3SiC_2$ . Mais cette teneur reste insuffisante par rapport à notre objectif, et le fait d'augmenter le temps de frittage, la fabrication par ce procédé ne devient plus intéressante vu que le frittage SPS est considéré comme un frittage rapide.

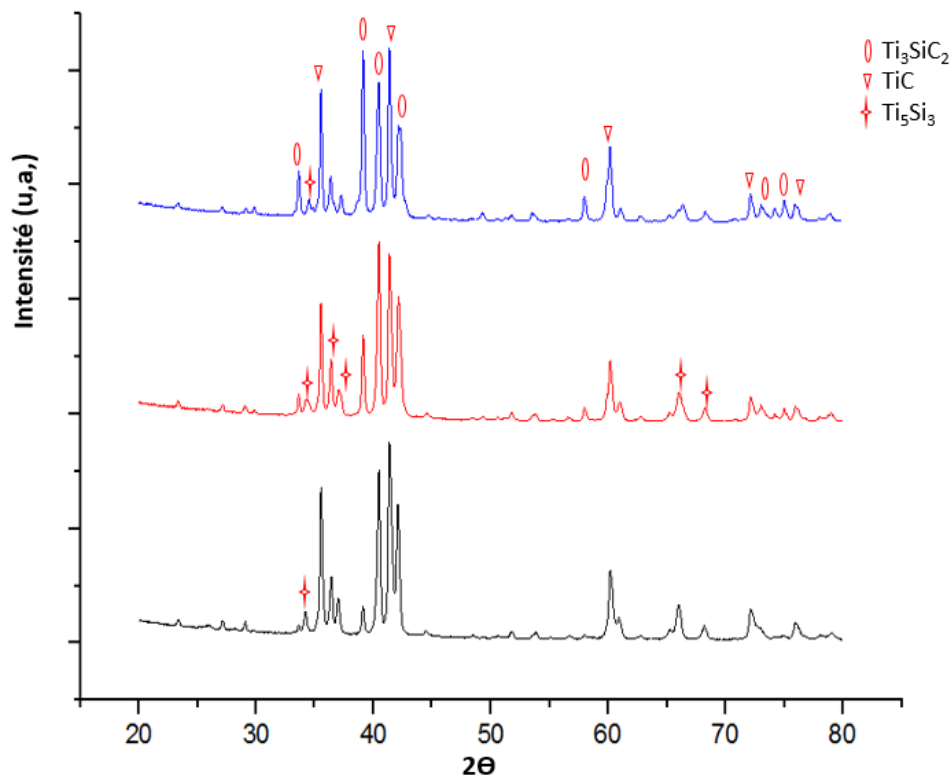


Figure 4.17 : Diffractogrammes R-X des échantillons fabriqués par SPS à partir des mélanges de poudre avec les stœchiométries M1 et M2 préparés avec une poudre SiC de  $18\mu m$  de taille. Les diffractogramme représentés avec les couleurs noir et rouge, correspondent à M1 et M2 respectivement pour un temps de frittage de 20 min, et le diffractogramme bleu correspond à M2 pour un temps de frittage de 40min.

#### 4.3.2.3. Effet de l'aluminium sur la formation du $Ti_3SiC_2$ .

Il est trouvé dans plusieurs travaux d'élaboration du  $Ti_3SiC_2$ , que l'ajout de l'Al avec de faible quantité à un effet bénéfique sur la formation du  $Ti_3SiC_2$  et la diminution de la température nécessaire pour cette formation [175]. Le fait que l'Al à une faible température de fusion, un bain liquide en Al aura lieu lors du frittage réactif des mélanges de poudres utilisé pour l'élaboration, ce qui forme une interface liquide entre les grains des phases intermédiaires en favorisant la diffusion du Ti et le C pour la formation du  $Ti_3SiC_2$  [176]. Pour notre cas, on a ajouté 3% at d'Al au mélange M1 et M2 ce qui correspond à peu près à 0.2 en stœchiométrie. La figure 4.18) représente les courbes de densification lors du frittage SPS de ces derniers échantillons. Où on peut constater l'apparition de la phase liquide en Al d'après l'accélération du déplacement des pistons de pressage à la même température de fusion de l'Al (630°C). À 1425°C, on peut apercevoir que le déplacement des pistons s'effectue en deux étapes distinctes. La première correspond à l'apparition d'une phase liquide à base de Ti-Si, qui résulte des transformations eutectiques possibles dans ce système, puisque des essais de frittage SPS effectuées sur ces mêmes échantillons à 1425°C mais sans un temps de maintien, ont montré que le taux de formation du  $Ti_3SiC_2$  n'était pas important (les résultats ne sont pas représentés). Pour la deuxième étape (son début est marqué par la lettre T), peut être attribué au changement de densité due à la formation du  $Ti_3SiC_2$  plus la poursuite de la formation de la phase liquide à base de Ti-Si, avec un déplacement plus prononcé pour l'échantillon M2 + 3%at d'Al par rapport à M1+ 3%at d'Al (figures 4.18a et 4.18b). Notant que les courbes de densifications des échantillons sans ajout d'Al frittées par SPS à 1425°C (figure 4.9) ne représentent pas les deux parties de déplacement comme il est observé dans les échantillons contenant l'Al. Cela est dû à la faible cinétique de formation du  $Ti_3SiC_2$  ce qui rend la contribution de la formation de la phase liquide à base du Ti-Si est prédominante dans les déplacements des pistons, et par conséquent, la distinction entre la formation de la phase liquide et la formation du  $Ti_3SiC_2$  n'est pas apparente. Donc, on peut dire qu'effectivement l'ajout d'Al a favorisé la formation du  $Ti_3SiC_2$  dans notre cas, et ce qui était confirmé par l'analyse R-X représenté dans la figure 4.19) où on peut constater une amélioration considérable de la réactivité des phases intermédiaires ( $TiC$ ,  $Ti_5Si_3$ ) où le  $TiC$  s'est consommé entièrement dans la formation du  $Ti_3SiC_2$  en

réagissant avec le  $Ti_5Si_3$  pour l'échantillon M2+3%at d'Al. Le tableau 4.3) montre que la teneur en  $Ti_3SiC_2$  atteinte pour l'échantillon M2+3%at d'Al dépasse 80% avec la présence du  $Ti_5Si_3$  comme une seule phase secondaire restante. On peut voir aussi que les deux pièces ne contiennent pas de porosités ouvertes, mais la densité de l'échantillon M2+3%at d'Al est inférieure à celle de l'échantillon M1+3%at d'Al à cause de la présence du TiC dans ce dernier, et elle est inférieure aussi de la densité théorique du  $Ti_3SiC_2$  ( $4.52g/cm^3$ ). Cela est forcément dû à la présence du  $Ti_5Si_3$  qui possède une faible densité ( $4.32 cm^3$ )

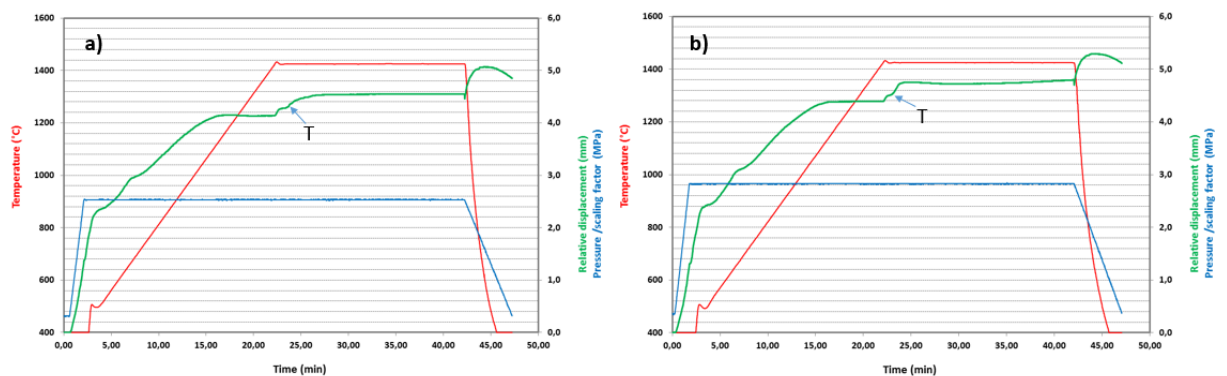


Figure 4.18. Courbes de densification lors du frittage SPS des échantillons à partir des mélanges de poudres des stœchiométries : a) M1 + 3%at d'Al. b) M2 + 3%at d'Al

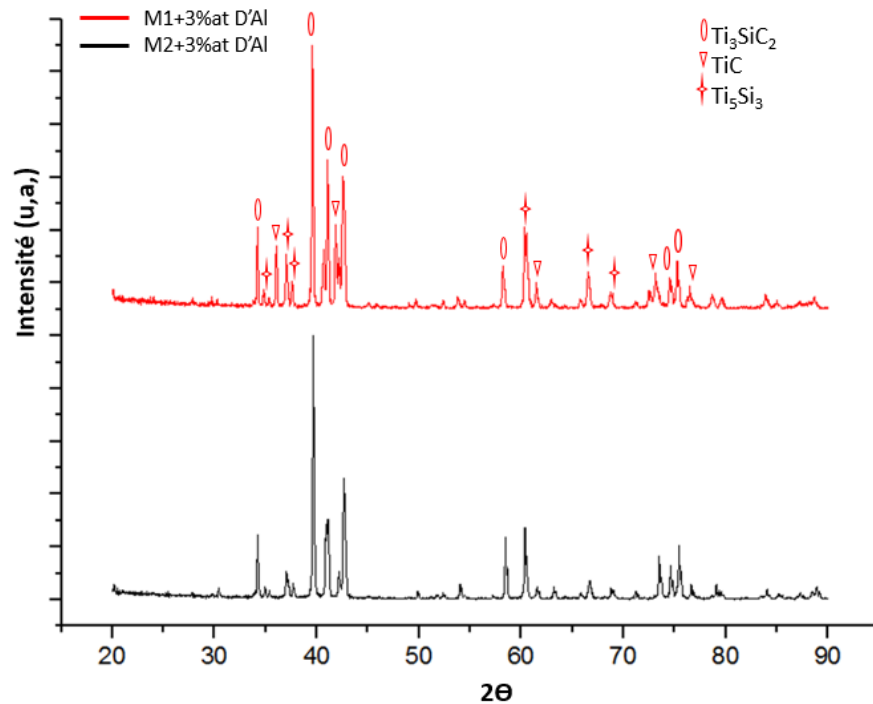


Figure 4.19. Diffractogramme R-X des échantillons M1+3% at D'Al et M2 + 3% at d'Al, fabriquées par SPS avec une température et temps de frittage de 1425°C, 20min respectivement.

Echantillons	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> %at	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> %at	TiC %at	Porosité ouverte %	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )
M1 + 3%Al	62.52	26.15	11.33	00	4.50
M2 + 3%Al	80.26	19.74	-	00	4.36

Tableau 4.3 : Quantification des densités et porosités ouvertes ainsi que les teneurs des phases qui constituent les échantillons M1+3%at d'Al et M2 +3%at d'Al fabriquées pour une température et un temps de frittage de 1425°C, 20min respectivement.

La figure 4.20a) représente une micrographie SEM de la surface de l'échantillon M2+3% at d'Al fabriqué par SPS à une température et un temps de frittage de 1425°C, et 20min respectivement. Où on peut apercevoir deux contrastes différents, marqués par les points A et B dans la figure. L'analyse EDS de ces points (représentées dans le tableau 4.4), a montré que les contrastes des points A et B correspondent aux Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> respectivement. Notant que le C trouvé dans la

phase avec le contraste claire (point B) vient du fait que ce dernier à une grande solubilité dans le  $Ti_5Si_3$  [177]. Concernant le sort de l'Al ajouté dans les mélanges de poudres initiaux, on constate d'après le tableau 4.4) qu'une partie de cette Al rentre dans la solution solide du  $Ti_5Si_3C_x$ , et l'autre partie s'évapore à cause de sa haute pression sursaturante comme on peut le voir dans figure 4.20b) qui représente une image de l'enceinte de frittage SPS de l'échantillon M2+3%at d'Al. Où une quantité d'Al est apparu sur l'extrémité de la matrice et le piston de pressage. Ceci est dû à l'évaporation de cette quantité d'Al lors du frittage, suivie par sa densification et déposition sur les premiers points refroidis (extrémités de la matrice et le piston de pressage) lors du refroidissement. Notant que l'Al peut former aussi une solution solide avec le  $Ti_3SiC_2$  ( $Ti_3Si-Al_xC_2$ ) [98], ce qui explique sa présence dans le contraste foncé (point A) même si sa quantité est faible (0.41%at)

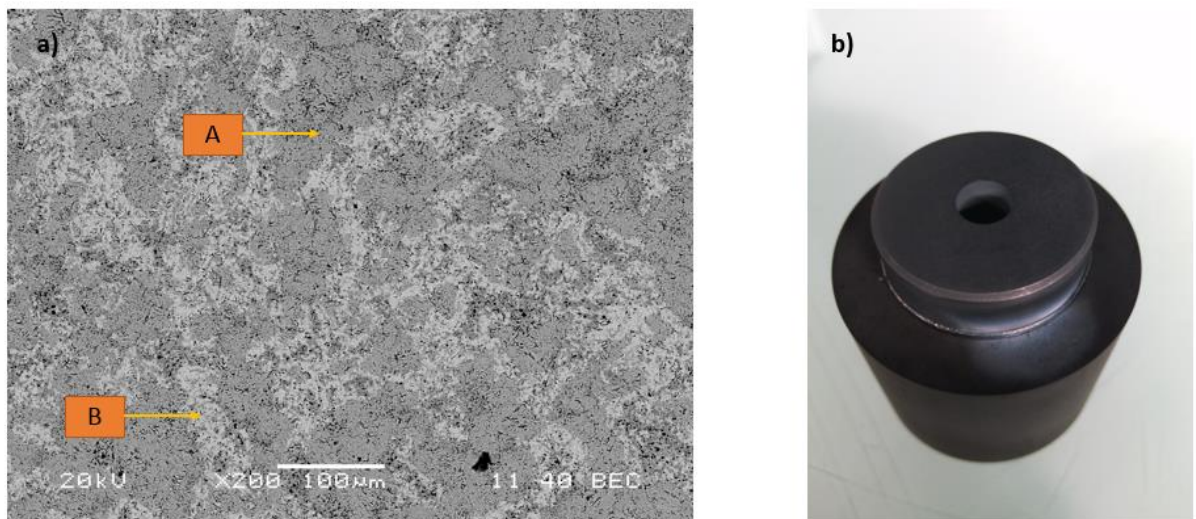


Figure 4.20. a) Micrographie SEM de l'échantillon M2+3%at d'Al fabriqué par SPS à une température et un temps de frittage de 1425°C, et 20m respectivement. b) enceinte de densification (piston et matrice) de cet échantillon après frittage

éléments points	Ti	Si	C	Al
A	51.80	14.33	33.46	0.41
B	50.03	25.70	21.28	3.00

Tableau 4.4 : Résultats de l'analyse EDS des points représentés dans la figure 20)

La figure 4.21), représente une image d'une pièce de grandes dimensions (40Ømmx10mm) fabriquée par SPS à partir d'un mélange de poudre avec la même stœchiométrie de M2+3%at d'Al et sous les mêmes conditions de frittage, où les caractéristiques du produit par rapport à la densité est proportion de phase n'étaient pas influencé

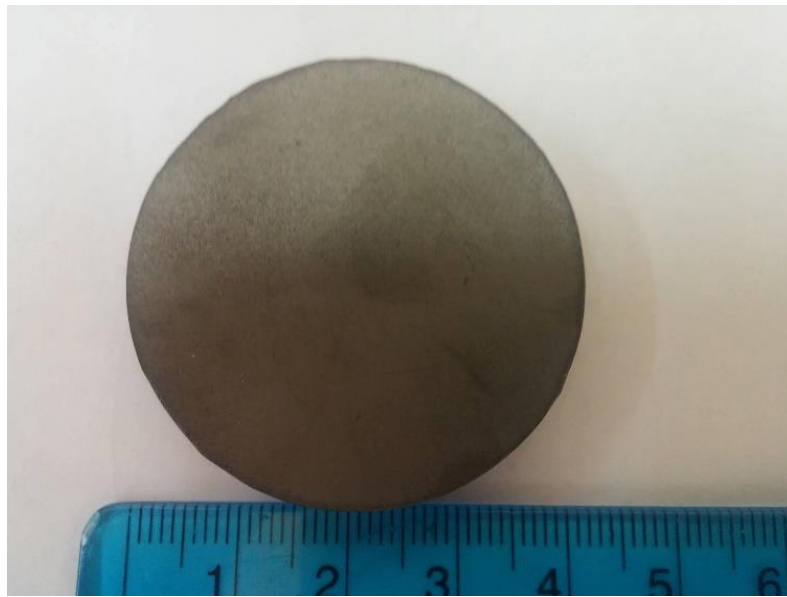


Figure 4.21. Image macrographique d'un échantillon fabriqué à partir d'une stœchiométrie de M2 +3%at d'Al pour une température et temps de frittage de 1425°C, et 20min respectivement, avec 40Ømmx10mm de dimension

La fractographie SEM de l'échantillon M2 +3%at d'Al représentée dans la figure 4.22a) montre que cet échantillon possède une microstructure à fin grain de forme allongée avec une moyenne de dimension de 3µm de largeur et 10µm de longueur. La figure 4.22b) représente une fractographie SEM du même échantillon, mais avec un gros grossissement, où on peut voir la structure en feuillet des lamelles du  $Ti_3SiC_2$  ce qui est typique aux phases MAX.

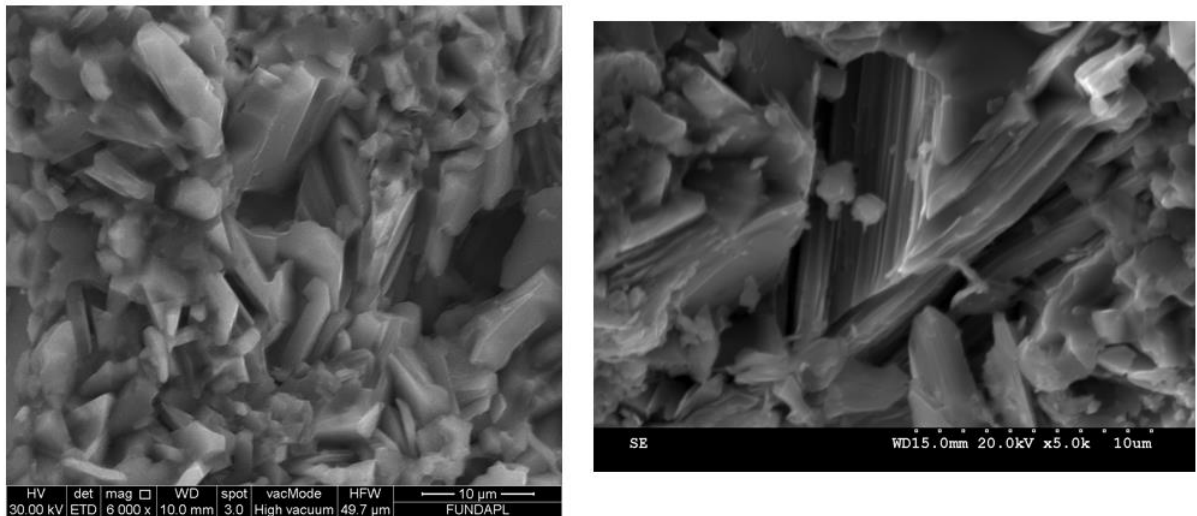


Figure 4.22. Fractographie SEM d'un échantillon fabriqué à partir d'une stœchiométrie de M2 +3%at d'Al pour une température et temps de frittage de 1425°C, et 20min respectivement. a) faible grossissement. b) gros grossissement.

#### 4.3.2.4. Caractérisation des propriétés mécaniques par indentation.

La caractérisation des propriétés mécaniques, été effectué par indentation instrumentée pour les pièces fabriquées à partir des mélanges de poudres avec la stœchiométrie M2+3%at, et frittés à 1425°C par SPS. Vu que c'est la stœchiométrie qui nous a permis d'avoir le meilleur résultat par rapport à la teneur en  $Ti_3SiC_2$  atteinte, et ces pièces qui serrant utilisés pour notre travail d'assemblage par la suite.

Des indentations Vickers avec différentes charges ont été appliquées sur ces pièces ce qui nous a permis de déterminer la dureté Vickers et le module d'élasticité à partir des courbes charge décharge comme il est représenté dans la figure 4.23), en se basant sur la méthode d'Oliver et Pharr [152,148]. La dureté Vickers et le module d'élasticité trouvés sont de l'ordre de 5.5GPa, et 230 GPa, respectivement. La dureté et le module d'élasticité du  $Ti_3SiC_2$  pure d'après la littérature est de l'ordre de 4 GPa et 333 GPa, respectivement [2]. Cette différence peut être expliquée par la présence du  $Ti_5Si_3$  (20%) dans la constitution de ces échantillons, qui possède une dureté plus élevée (9.5 GPA) et un module d'élasticité faible (160 GPa) par rapport au  $Ti_3SiC_2$  [178]. Les courbes charge décharge d'indentation du  $Ti_3SiC_2$  sont

caractérisés par l'apparition des pop-ins [77]. Ces pop-ins ont été observés dans notre cas pour des indentations à des charges élevées comme on peut le voir dans figure 4.23b). L'origine de l'apparition de ces pop-in vient des chute brutale de la force lors de l'enfoncement de l'indenteur ce qui provoque des sauts de déplacement. Cette chute de force peut être causée par plusieurs micro-mécanismes spécifiques aux phases MAX en générale, tels que les phénomènes de délamination, l'enlèvement de grain, formation des bandes de kink dans les grains, de la microfissuration. La micrographie SEM d'une empreinte Vikers pour une charge de 200N (représentée dans la figure 4.24a) nous montre l'endommagement qui peut être causé par ces derniers phénomènes autour de l'empreinte. La figure 4.24b) représente une image 3D de cette empreinte, où on peut bien voir que la matière se déforme en mode « pilling-up » (refoulement de la matière) autour de l'empreinte ce qui n'est pas surprenant du fait que ce mode de déformation est une caractéristique des phases MAX et la phase  $Ti_3SiC_2$  particulièrement [3].

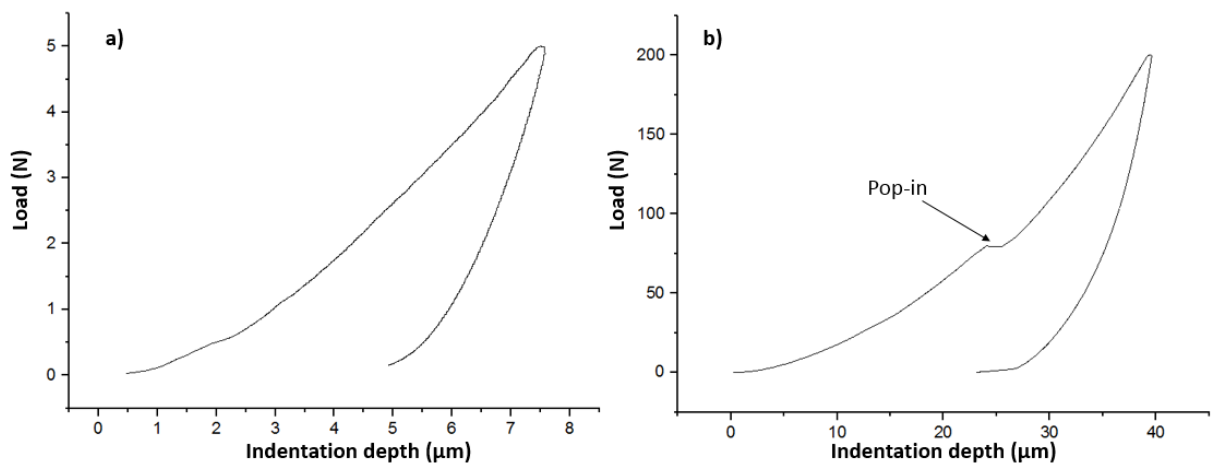


Figure 4.23. Courbes charge décharge d'indentation instrumentée correspondantes à l'échantillon M2+3% fritté par SPS à 1425°C. a) charge maximale atteint 5N. b) charge maximale atteint 200N.



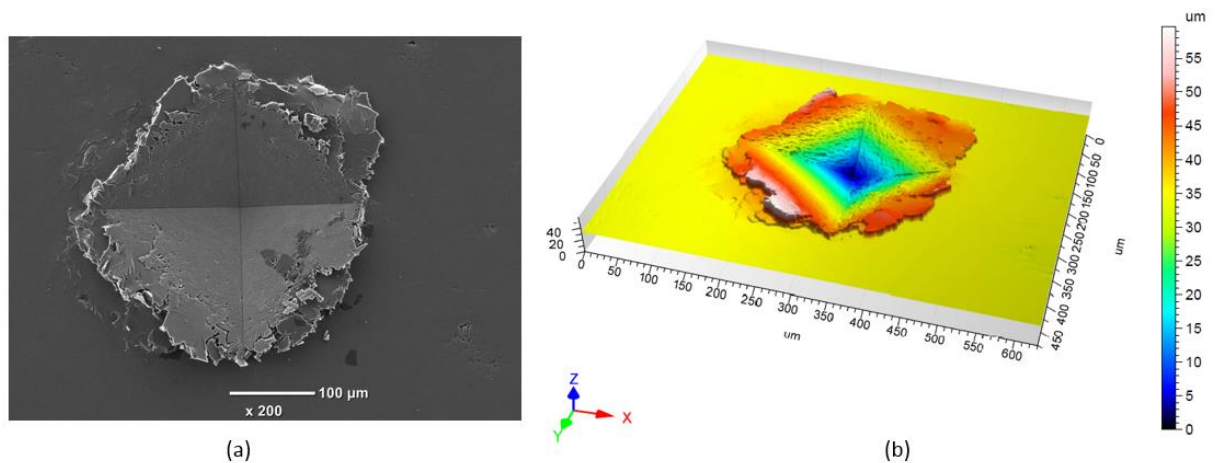


Figure 4.24 : a) Micrographie SEM d'une empreinte d'indentation Vickers pour une charge de 200N. b) image 3D de cette empreinte obtenue par un microscope confocal.

### Bilan.

En comparant les pièces de  $Ti_3SiC_2$  fournis par M.barsoum (drexel university) et les pièces que nous avons fabriquées par le procédé SPS, par rapport à la teneur en  $Ti_3SiC_2$  atteinte, et le taux de porosité des pièces, plus les grandes dimensions qu'on a pu fabriquer. On peut dire qu'on a relativement réussi à atteindre notre objectif d'avoir des pièces aptes pour la réalisation des assemblages envisagés, même si ces dernières présentent quelques défauts, tels que la présence d'une phase secondaire ( $Ti_5Si_3$ ), et leur dureté relativement élevée.

## **CHAPITRE 5 :**

### **ASSEMBLAGES DU $Ti_3SiC_2$ PAR LE PROCÉDE TIG.**

#### Introduction.

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux concernant les dépôts de différents métaux sur le  $Ti_3SiC_2$  par le procédé TIG. Trois systèmes métal/ $Ti_3SiC_2$  étaient étudiés, il s'agit des dépôts ; d'un acier austénitique 308 SS, l'Aluminium, et le Titane. La microstructure de l'interface de chaque système était profondément étudiée, en identifiant la nature des phases qui constituent ces interfaces pour avoir une idée sur la réactivité des éléments des métaux déposés avec les éléments du  $Ti_3SiC_2$ , et en déterminant les défauts causés lors du dépôt par le procédé TIG. La comparaison entre les systèmes métal/ $Ti_3SiC_2$  réalisés nous a permis de choisir un seul système par rapport à la qualité de la zone d'interaction métal/ $Ti_3SiC_2$  et l'absence des défauts au niveau du  $Ti_3SiC_2$  qui peuvent être créés lors du dépôt. Il s'agit du système Ti/ $Ti_3SiC_2$ , où une caractérisation de propriétés mécaniques de la zone d'interaction de ce dernier était effectuée en utilisant la méthode de l'indentation instrumentée ce qui nous a permis de déterminer la dureté, le module d'élasticité, et avoir une idée sur la ténacité de cette zone. Enfin un vrai assemblage de pièces de  $Ti_3SiC_2$  que nous avons fabriqué était réalisé en utilisant le Ti comme métal d'apport à différentes intensités de courant.

#### **5.1. ETUDE DES SYSTEMES METAL/ $Ti_3SiC_2$ REALISES.**

Le premier système étudié dans notre travail d'assemblage du  $Ti_3SiC_2$  par le procédé TIG était le système acier 308 SS/ $Ti_3SiC_2$ . Où on a effectué un dépôt en utilisant une baguette de cet acier comme il est illustré dans le schéma de la figure 5.1). D'après la littérature, le soudage d'un acier 308 SS à besoins d'une grande énergie (heat input) (1002j/mm) pour fondre localement les pièces à souder et le métal d'apport simultanément, ce qui nécessite une intensité de courant importante [179]. Dans notre cas, il ne s'agit pas d'un soudage, où on ne cherche pas la fusion locale du  $Ti_3SiC_2$ , mais seulement la fusion du métal déposé. Donc on parle ici d'un

brasage du  $Ti_3SiC_2$  avec un métal. Par conséquent, on peut utiliser une intensité de courant moins importante, et ce qui nous permet de diminuer les contraintes thermiques qui peuvent être causées par le chauffage durant le dépôt. Notre dépôt de l'acier 308 SS été effectué selon les conditions détaillées dans le chapitre 3. On se basant sur la micrographie optique représentée dans la figure 5.1), on peut constater que l'acier 308SS mouille la surface du  $Ti_3SiC_2$  avec un angle de contact aux environs de  $40^\circ$ . Ce qui signifie qu'il y a une bonne adhésion entre le  $Ti_3SiC_2$  et l'acier déposé. En revanche, on peut marquer une création d'une importante fissuration au niveau du  $Ti_3SiC_2$  et parallèlement à l'interface acier/ $Ti_3SiC_2$ .

La figure 5.2) présente les micrographies optiques des dépôts de l'Al et le Ti réalisés. Où on peut constater que ces deux métaux déposés ont une bonne mouillabilité sur le  $Ti_3SiC_2$  tous comme l'acier 308SS (figure 5.1), avec une variation de l'angle de contact d'un système à l'autre (environ  $30^\circ$  pour l'Al et  $40^\circ$  pour le Ti) selon la réactivité des éléments du métal déposé à l'état liquide et le  $Ti_3SiC_2$ . Contrairement au système acier 308SS/  $Ti_3SiC_2$ , aucune propagation de fissure n'est observé dans les systèmes (Al ou Ti)/ $Ti_3SiC_2$  même si l'intensité de courant appliqué lors du dépôt est la même (45A). L'apparition et la propagation des fissures dans le système acier 308SS/  $Ti_3SiC_2$  est probablement due à la formation d'intermétalliques et des composés à coefficient de dilatation différents à celui du  $Ti_3SiC_2$  à l'interface de ce système, ce qui provoque une importante concentration de contraintes dans la partie  $Ti_3SiC_2$  proche à l'interface lors du refroidissement.

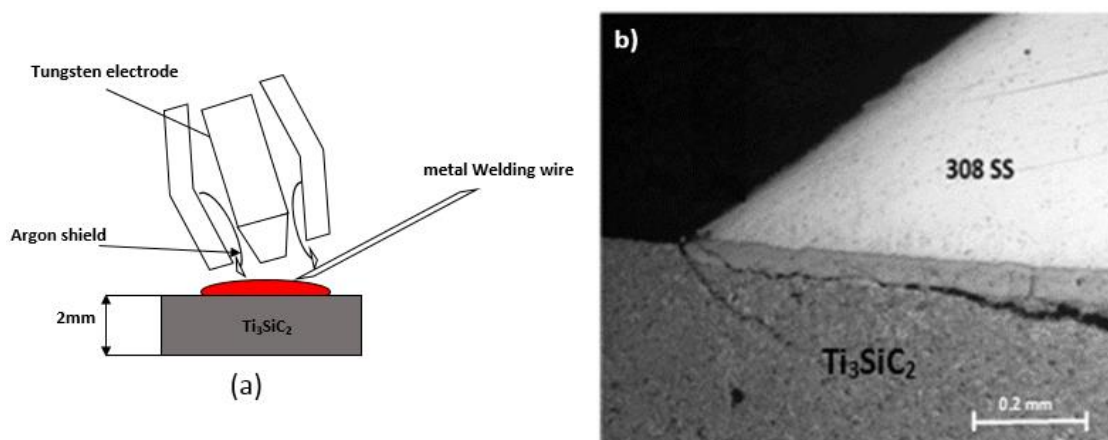


Figure 5.1 : a) Schéma illustratif du dépôt du métal sur le  $Ti_3SiC_2$  par le procédé TIG. b) macrographie optique du système acier 308SS/ $Ti_3SiC_2$ .

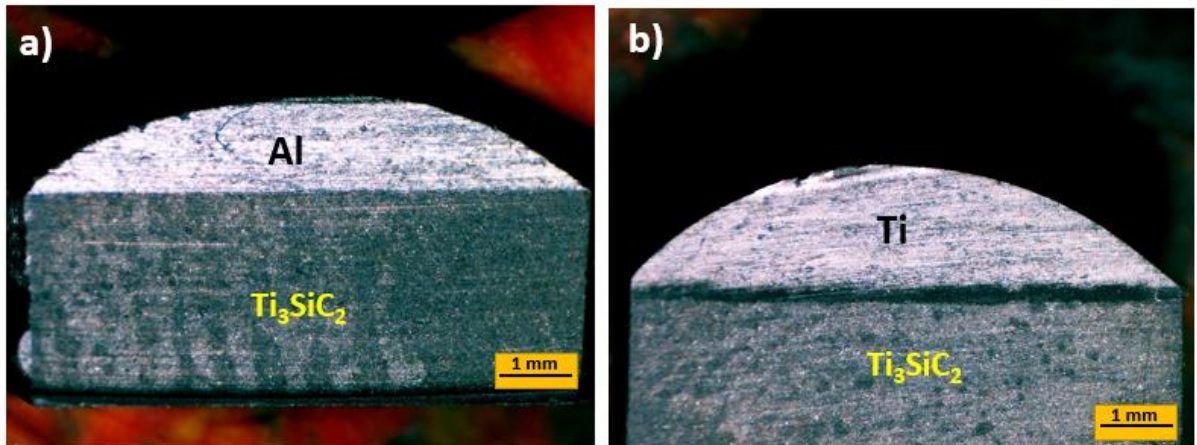


Figure 5.2 : Micrographies optique des systèmes ; a) Al/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, b) Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

### 5.1.1. Etude microstructurales des différents systèmes métal/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> réalisés.

#### 5.1.1.1. Le système acier 308SS/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

La micrographie SEM dans la figure 5.3a) représente une section transversale d'une interface typique du système acier 308SS/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> réalisé. Figure 5.3b) est une représentation schématique des zones d'interaction et la direction de la diffusion des différents éléments qui constituent les deux matériaux (acier déposé et le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>).

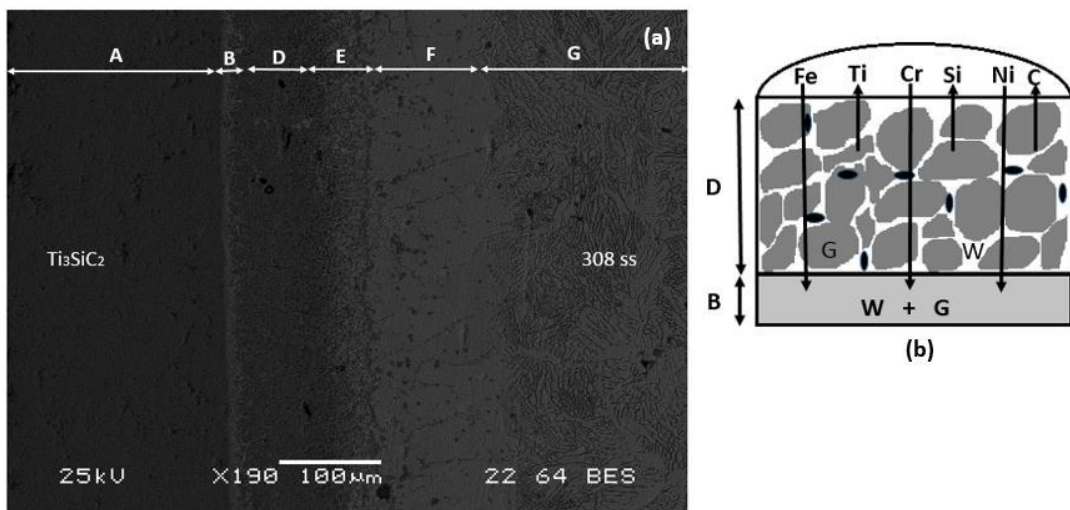


Figure 5.3 : a) Micrographie SEM de l'interface acier 308SS/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ; b) représentation schématique de la réaction des différentes zone à l'interface : W et

G représentent les phases claire et grise respectivement, et le point noir représente les pores.

La figure 5.3) montre clairement la complexe transition microstructurale le long du joint de brasage (zone d'interaction), du  $Ti_3SiC_2$  jusqu'à l'acier déposé. Il est connu que le  $Ti_3SiC_2$  se décompose en  $TiC + Si$  (gaz ou solide) à 1000-1600°C, sous vide ou atmosphère inerte [180.111]. Ceci peut être expliqué par la structure du  $Ti_3SiC_2$  qui possède une faible liaison atomique entre le Si et les octaèdres de  $Ti_3C_2$  par rapport aux autres liaisons qui constituent la structure du  $Ti_3SiC_2$ . Quand le  $Ti_3SiC_2$  rentre en contact avec le métal liquide déposé lors du brasage-TIG, il commence à se décomposer en  $TiC_x + Si_{liquid} + Si_{gas}$ , simultanément avec la pénétration de l'acier 308SS liquide  $[Fe-Cr-Ni-C]_{liquide}$  dans le  $Ti_3SiC_2$  jusqu'à la zone B comme il est représenté dans la figure 5.3a). Une interaction intensive, inclut une dissolution et une diffusion simultanée qui se produit dans le  $Ti_3SiC_2$  et à l'interface acier 308SS/ $Ti_3SiC_2$  durant le brasage-TiG se qui résulte à la formation de 4 quatre zones. En se référant à la figure 5.3a) ces zones sont : zone B avec une largeur de 12µm elle contient des régions à contraste claires et gris ; la zone D avec une largeur de 100µm, c'est la région du  $Ti_3SiC_2$  décomposé ; la zone E, avec une largeur de 35µm ; la zone F, la caractéristique de cette zone de 100µm de largeur est sa pauvreté en C, et la formation de précipité riche en Ti.

La zone B représente l'interface entre le  $Ti_3SiC_2$  non-réagi et décomposé comme il est présenté dans la figure 5.4a). La composition de la phase claire dans la zone B (point A2) est approximativement  $Fe_{30}Cr_6Ni_5Ti_{27}Si_7C_{25}$  at.%. L'étalement de l'acier 308SS  $[Fe-Cr-Ni-C]$  liquide sur le substrat est suivi par une pénétration en profondeur à travers les joints de grains jusqu'à 130µm de l'interface acier 308SS/ $Ti_3SiC_2$ . La pénétration du métal liquide dans le  $Ti_3SiC_2$  décomposé est possible à cause de la microstructure poreuse qui peut être établie lors de la décomposition du  $Ti_3SiC_2$ . La figure 5.4b) représente une image SEM en mode rétrodiffusé dans la zone du  $Ti_3SiC_2$  décomposé. La quantité de Si diffusé des plans de base du  $Ti_3SiC_2$ , se dissout dans le liquide Fe-Cr-Ni-C pénétrant, ce qui conduit à la formation des composés solide à contraste clair. L'analyse quantitative par EDS des éléments constituants, les différentes phases apparentes dans la figure 5.4) est représentées dans le tableau 5.1). Toutes les concentrations de C étaient prises par précaution, vu l'incapacité connue de L'EDS de quantifier correctement le C. en se

basant sur le contraste de chaque phase représenté dans la figure 5.4b), on peut voir que la zone décomposée est composée de trois régions : une région sombre (un vide), une région claire et une région grise marquées comme A3 et A4 respectivement. D'après l'analyse EDS représenté dans le tableau 5.1), la phase claire a une composition chimique, donnée approximativement par le point A3 ( $\text{Fe}_{33}\text{Cr}_8\text{Ni}_6\text{Ti}_{22}\text{Si}_7\text{C}_{24}$  at. %). La composition de la phase grise est approximativement ( $\text{Ti}_{56}\text{C}_{44}$  at. %). La phase claire contient les éléments de l'acier 308SS déposé, mais aussi une fraction de Ti et de Si sortant du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Cela implique qu'une diffusion d'élément s'est produite au niveau de l'interface du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , ce qui a permis une forte liaison entre l'acier 308SS déposé et le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Actuellement, il est impossible de savoir si la phase claire est constituée d'une seule phase à six éléments, ou bien un mélange de phases binaires, ternaires, ou quaternaires à grain fin, d'autre part la phase grise représente fort probablement la phase  $\text{TiC}_x$

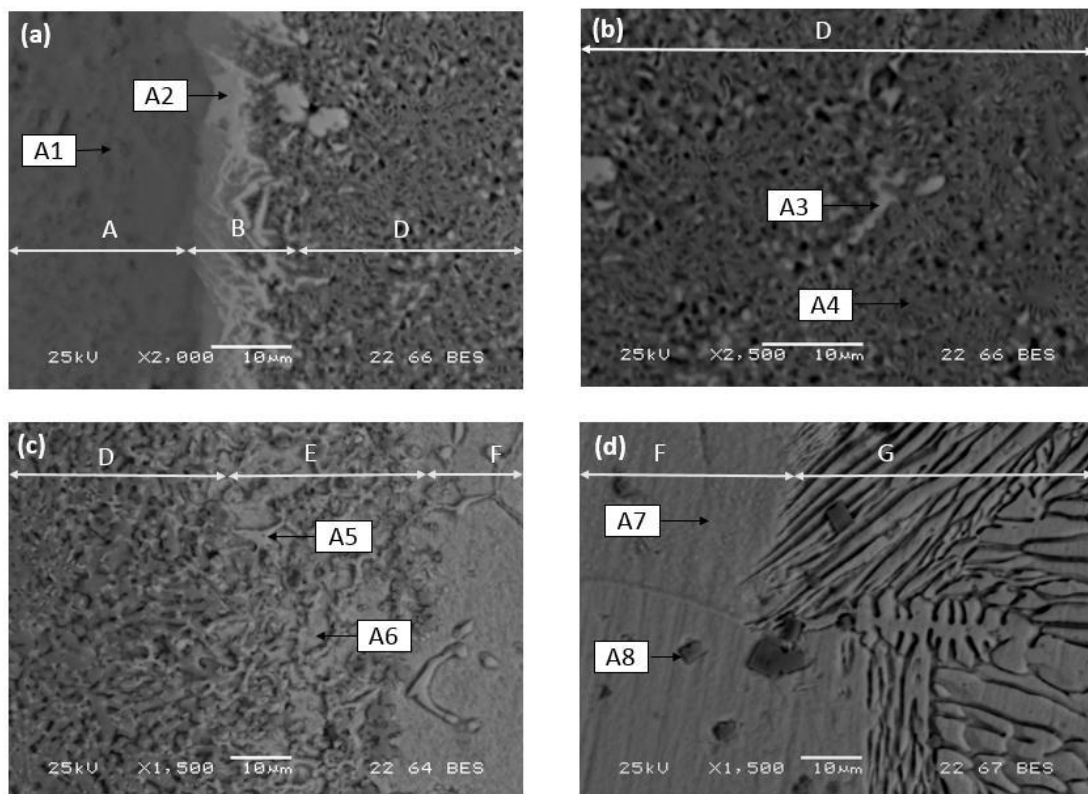


Figure 5.4 : Micrographies SEM en mode rétrodiffusé représentant les différentes zones : a) l'interface  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  décomposé ; b)  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  décomposé ; c) les zones D, E et F ; d) la zone F et l'acier 308SS.



Points	Ti	Si	C	Fe	Cr	Ni
A2	27	7	25	30	6	5
A3	22	7	24	33	8	6
A4	56	-	44	-	-	-
A5	18	6	22	38	9	7
A6	6	2	18	49	16	8
A7	2	1.5	15	55	16.5	9
A8	85	-	15	-	-	-

Tableau 5.1 : Composition chimique des points marqué dans la figure 5.4), détectés par EDS at%

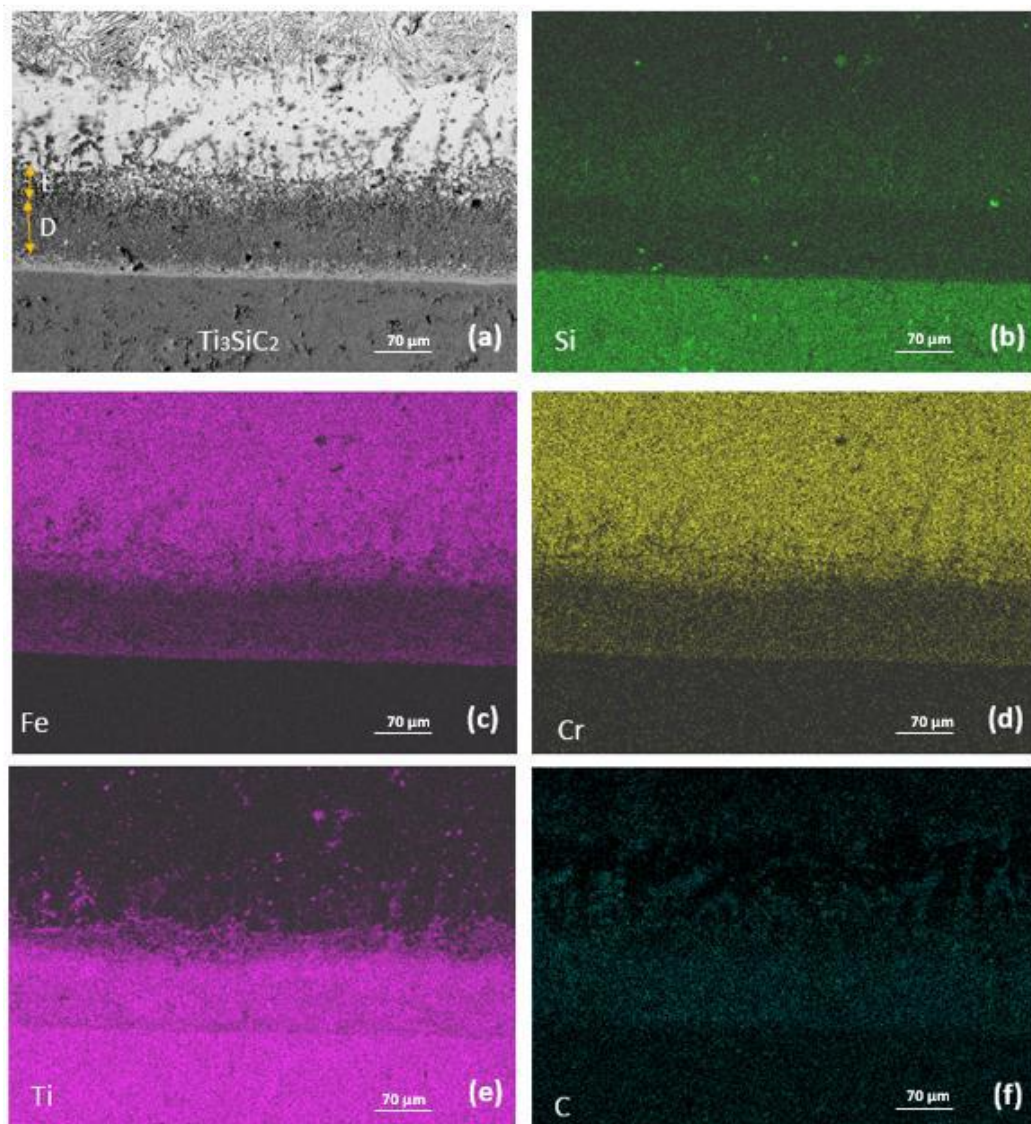


Figure 5.5 : Micrographie SEM typique de la microstructure de l'interface acier 308SS/  $Ti_3SiC_2$  (a) et ces cartographies EDS correspondantes : b) Si, c) Fe, d) Cr, e) Ni, f) C

La cartographie EDS de l'interface acier 308SS/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, est représentée dans la figure 5.5). Nos expériences ont montré que la zone D est appauvrie en Si relativement à sa concentration dans le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> durant le brasage-TIG, comme il est représenté dans la figure 5.5b). Emmerlich et al [113] ont rapporté que la décomposition du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> en film mince en TiC<sub>x</sub> se produit par diffusion et évaporation de Si, suivi par redistribution de C, ce qui conduit à la transformation du Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> en TiC<sub>0.67</sub> avec la création du vide, durant un chauffage à une température de 1100°C sous vide. Donc la disparition du Si dans notre cas (zone D) est attribué à son évaporation durant le brasage du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> avec l'acier 308SS. Il est connu que le Si a une haute pression sursaturante et il devient volatile dans un milieu à basse pression pour des températures inférieures à celle de son évaporation. Dans des travaux antérieurs [112], il est montré que les joints de grains avec la présence des défauts, tels que les fissures et les trous constituent des sites favorables pour l'évaporation du Si vu leur faible seuil d'énergie pour la libération des atomes de Si. Donc les vides observés dans la zone D (figure 5.4b) peuvent être dû au rétrécissement qui résulte de la transformation du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> en TiC lors de la décomposition, et la place cédée par la volatilisation du Si. Notant que le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ne se fond pas, mais il se décompose péritéctiquement en TiC<sub>x</sub> + (liquide riche en Si et Si en gas). La température de décomposition est fortement liée à son environnement. A atmosphère inerte, elle est >1700°C, mais avec la présence du Fe par exemple, même avec de faible quantité, cette température diminue significativement [110]. La faible température de décomposition observée dans ce cas est probablement due à la présence de Fe dans le liquide déposé sur la surface du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. En se basant sur ces résultats expérimentaux, une réaction peut être proposée entre le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et l'acier 308SS dans la zone D :



le (Fe:Cr:Ni:Ti:Si) et le (Ti:C<sub>x</sub>) sont les phases claire et grise respectivement.

La zone E contient une phase de contraste clair de forme irrégulière (A5) avec une composition chimique approximative de (Fe<sub>38</sub>Cr<sub>9</sub>Ni<sub>7</sub>Ti<sub>18</sub>Si<sub>6</sub>C<sub>22</sub> at. %), une phase de brasage modifié (A6), et le TiC<sub>x</sub> comme il est montré dans la figure 5.4c). La position originale de l'interface acier 308SS/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> se trouve fort probablement dans la zone



E, il est impossible de déterminer avec exactitude l'interface initiale dans un cas complexe pareil sans l'utilisation d'un marqueur inerte. La nucléation des phases claires à forme irrégulière commence dans la zone E et elle croit le long des joints de grains de l'acier 308SS dans la zone F qui représente une région de brasage modifié (point A7) comme il est montré dans la figure 5.4d), dans laquelle une quantité de Ti et Si diffusés du  $Ti_3SiC_2$  décomposé, ce qui signifie qu'une certaine dissolution de Ti et Si s'est produite dans la partie Acier. L'appauvrissement de la zone E en C est attribué à la formation de précipité riche en Ti et en C (point A8). La concentration des éléments de la phase MAX (Ti, Si, C) dans les phases claires (A3 et A5) est plus importante par-rapport aux phases de brasage modifier (A6 et A7). Alors que, la concentration des éléments du métal liquide est importante dans les phases de brasage modifié par-rapport aux phases claires. La pénétration du métal liquide, la diffusion du Ti et Si dans la zone brasage modifié, et la perte de Si dans la zone D, sont les événements majeurs durant le brasage du  $Ti_3SiC_2$  avec l'acier 308SS par le procédé TIG.

La figure 5.6) représente une fractographie SEM de la surface de l'interface entre la région décomposée et non-décomposée du  $Ti_3SiC_2$ . Où on peut apercevoir la structure en feuillé du  $Ti_3SiC_2$  non décomposé typique aux phases MAX [2] contrairement à la région décomposé, comme il est montré dans les fractographies à grand grossissement de chaque région représentés dans les figures 5.6a et 5.6b) respectivement. Donc on peut dire que la caractéristique originale de la microstructure (structure en feuillé) est remplacée par une microstructure non-lamellaire. Cette dernière est la microstructure typique de la zone décomposée (D) représenté dans la figure 5.4b). En comparant les figures 5.6b et 5.6c), il est raisonnable de dire que la rupture de l'échantillon a eu lieu le long de l'interface  $Ti_3SiC_2$  décomposé(D)/ $Ti_3SiC_2$  non décomposé(A).

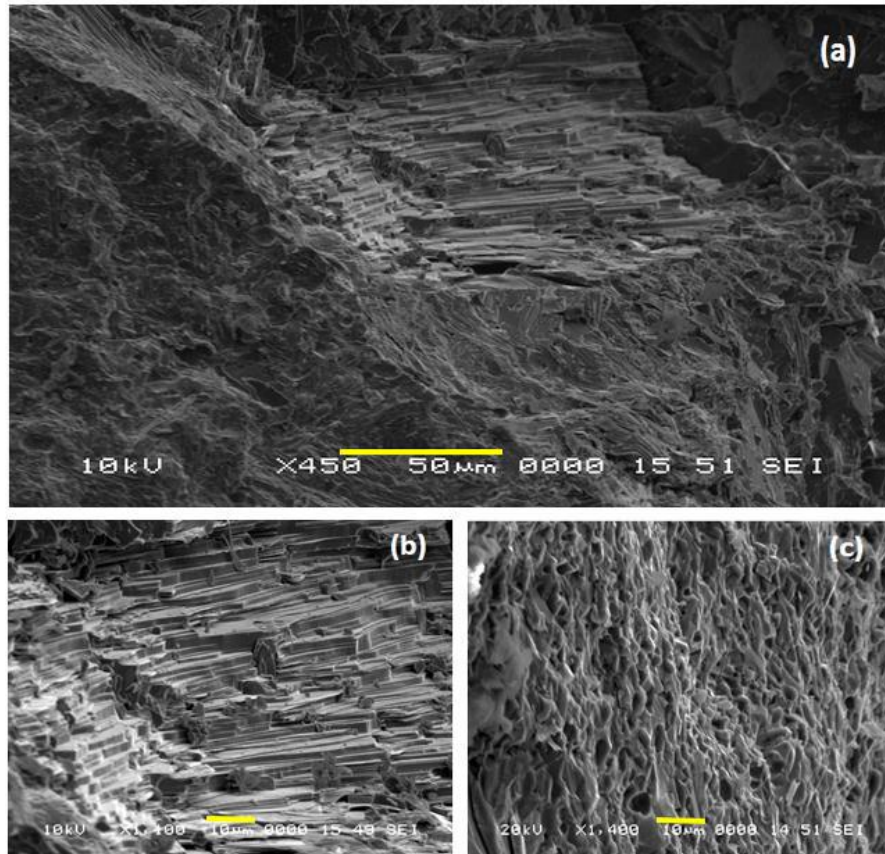


Figure 5.6 : Fractographie SEM dans une partie de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  proche de l'interface représentant : a) région décomposé et non décomposé du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  ; b) zone non décomposé avec un grand grossissement ; c) zone décomposé avec un grand grossissement.

#### 5.1.1.2. Le système Al/ $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$

Des micrographies SEM typiques d'une section transversale du système Al/ $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  sont représentées dans la figure 5.7). Une cartographie EDS a été effectuée aussi à l'interface de ce système comme il est montré dans la figure 5.8). La microstructure dans ce cas est plus simple en comparant avec le système acier/ $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Peu d'étude qui ont été mené sur l'équilibre de phases dans le système Ti-Si-Al-C. Vaiala et al [181] montrent qu'à une température de  $1000^\circ\text{C}$ , le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  est en équilibre avec SiC,  $\text{TiC}_{0.98}$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_{0.1}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ti}(\text{Si})$ ,  $\text{Ti}(\text{Si},\text{Al})_2$  et Al qui peut contenir une quantité de Ti et Si dans sa solution solide. D'un autre côté, le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  n'est pas stable en présence de l'Al. En se référant à la figure 5.8) et l'analyse EDS représenté dans le tableau 5.2). On peut conclure que : la zone

sombre (I) représenté par le point D1 dans la figure 5.7a) ( $Al_{90}Si_{10}$  at. %) est une zone de brasage riche en Al dans laquelle une quantité de Si est dissous. Au-dessous, on trouve une zone de diffusion marquée (H) qui est fort probablement du  $Ti_3SiC_2$  décomposé, comme il est bien montré dans la figure 5.7b).

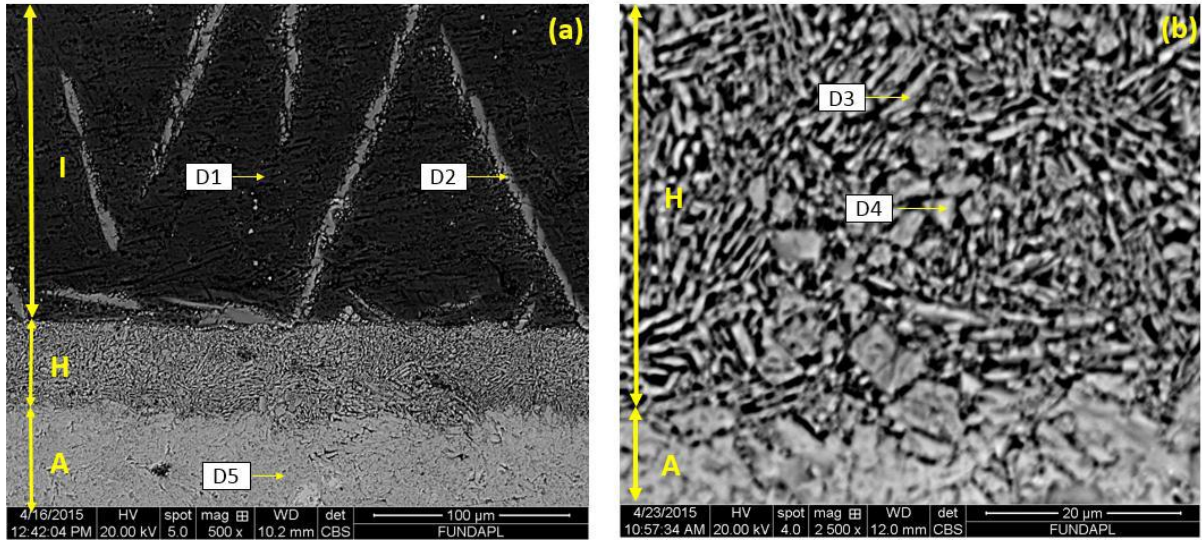


Figure 5.7 : Micrographies SEM en mode rétrodiffusé représentant : a) l'interface Al/ $Ti_3SiC_2$  ; b)  $Ti_3SiC_2$  décomposé.

Dans des travaux antérieurs [182], il est montré que lorsque le  $Ti_3SiC_2$  rentre en contact avec un liquide d'Al, les réactions suivantes se produisent.



D'après ces schémas réactionnels, on peut dire que le Si diffuse des plans de base du  $Ti_3SiC_2$  pour former une solution solide de Si dans Al. Le  $Ti_3SiC_2$  restant se transforme en  $Ti_3C_2$  poreux dans lequel une grande quantité d'Al pénètre. La microstructure finale de la zone de brasage dans ce système est constituée du TiC non-stœchiométrique, et l'Al pénétré en solution solide avec le Si, dans lequel des plaquettes de  $TiAl_3$  se forment suivant l'équation (5.3)



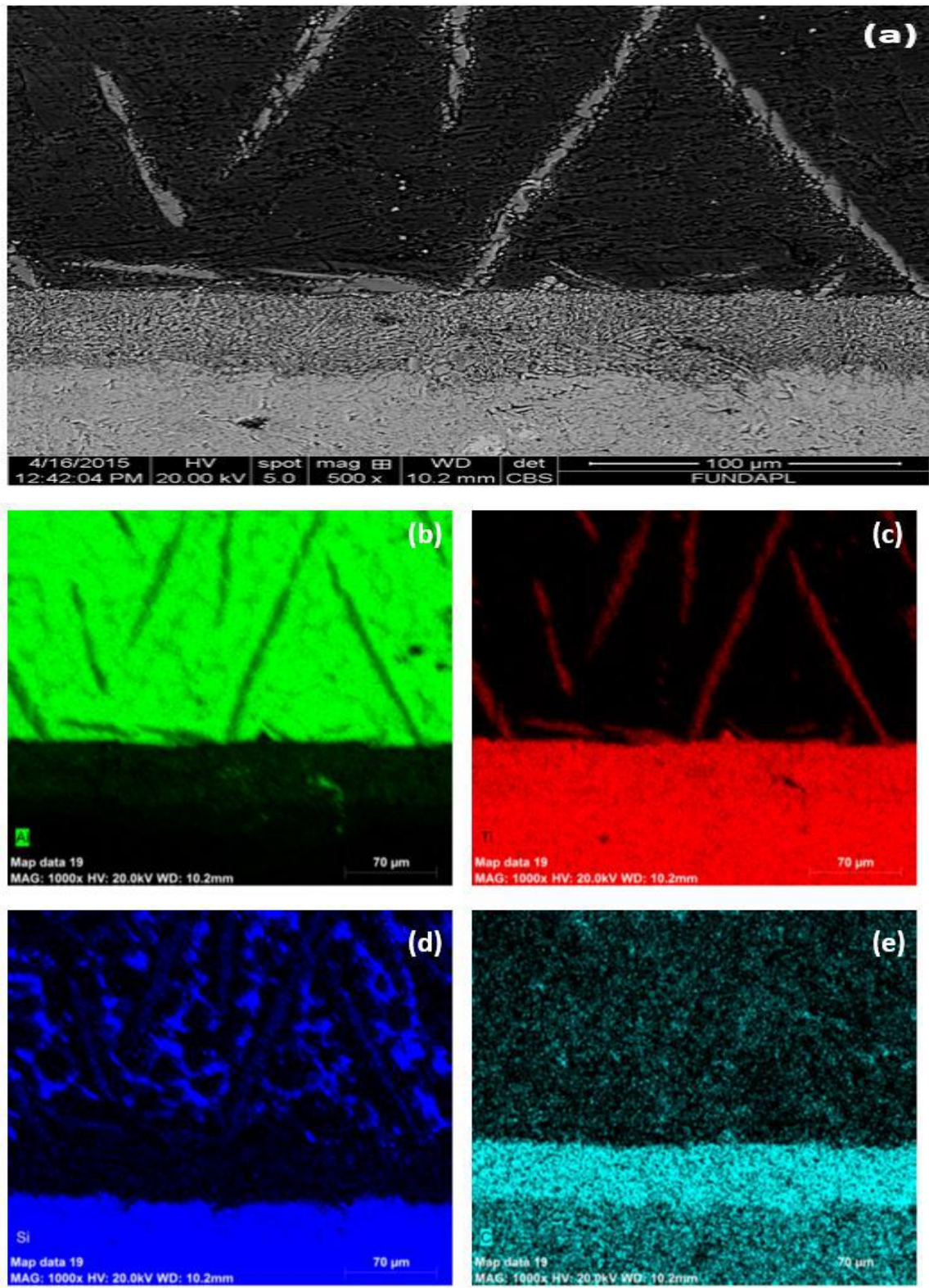


Figure 5.8 : Micrographie SEM de la microstructure typique de l'interface Al/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (a) et les cartographies EDS correspondantes ; b) Al ; c) Ti ; d) Si ; e) C

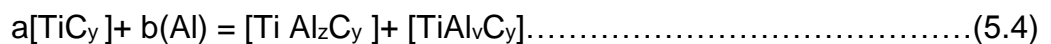
Points	Ti	Si	C	Al
D1	-	10	-	90
D2	26	2	-	72
D3	48	-	40	12
D4	56	-	42	2

Tableau 5.2 : Composition chimique des points marqués dans la figure 5.7), détecté par EDS at%)

Dans la zone de brasage riche en Al (I), on peut voir des plaquettes qui sont riche en Al, mais elles contiennent aussi du Ti, comme il est montré dans la cartographie EDS du Ti et Al (figure b et c). D'après l'analyse EDS représenté dans le tableau 5.2), la composition chimique approximative de ces plaquettes (point D2 de la figure 5.7b)) est  $Ti_{26}Al_{72}Si_2$ . En se basant sur les travaux de T-Raghy et al [182], il est raisonnable de supposer que ces plaquettes ne sont que le  $Al_3Ti$ , dans lesquelles une quantité de Si s'est dissous. D'après les micrographies représentés dans les figures 5.7 et 5.8), ces plaquettes ne peuvent être apercevoir que dans la zone de brasage riche en Al (I). Ceci n'est pas surprenant le fait que la zone du  $Ti_3SiC_2$  adjacente au métal liquide déposé est exposée à une température élevée ce qui favorise la réaction (5.2).

La nucléation des plaquettes de  $Al_3Ti$  commence à l'interface zone décomposé/métal liquide et elles croissent le long de la zone de brasage riche en Al (I). La zone décomposée du  $Ti_3SiC_2$  est constituée du Ti, C et Al. La caractéristique principale de cette zone est l'absence totale du Si. Notant que la majorité de Si avec une quantité de Ti diffusés de la zone décomposé peuvent être trouvé dans la zone brasage riche en Al (I). Il est intéressant de noter ici que thermodynamiquement, la décomposition du  $Ti_3SiC_2$  en présence de l'Al se produit jusqu'à l'activité du Si dans l'Al liquide devient égale à son activité dans le  $Ti_3SiC_2$ , et après, elle s'arrête. C'est pourquoi, par exemple, le  $Ti_3SiC_2$  est stable dans l'Al liquide contenant du Si [182]. L'absence de l'évaporation du Si dans ce système durant le brasage TIG est certainement due à la faible température de fusion de l'Al (faible heat input durant le brasage par le procédé TIG). La dissolution d'une

quantité de Si et Ti dans l'Al liquide explique l'importante fraction volumique des vides créés dans la zone décomposé. La zone décomposée comme il est montré dans la figure 5.7b) est composé de trois régions : une partie sombre (le vide), et des phases de forme lamellaire et équiaxe marqués D3 et D4 respectivement. d'après l'analyse EDS représenté dans le tableau 5.2), on peut constater que la phase en forme lamellaire est une phase riche en Al, où sa composition chimique approximative est  $Ti_{48}Al_{12}C_{40}$  at.%, dans laquelle le rapport T:Al:C est 4:1:3.3 ce qui est proche de la stœchiométrie du  $Ti_4AlC_3$ . La composition chimique approximative de la phase en équiaxe est  $Ti_{56}Al_2C_{42}$  at.%. En se basant sur ces résultats on peut proposer la réaction produite dans la zone décomposée comme suit :



où  $TiAl_zC_y$  et  $TiAl_vC_y$  est les phases lamellaires et équiaxes, respectivement.

Comme il est déjà noté, il est difficile de tranché si la réaction (5.3) ou (5.4) qui s'est produit à partir de la cartographie EDS seul. Alors qu'il est plus probable que les deux s'est produit au même temps avec la réaction (5.2), à proximité de la zone de brasage, et la réaction (5.4) se produit plus loin de cette zone (dans la région de  $Ti_3SiC_2$  décomposée). Donc on peut dire que le brasage dans ce système s'est établi grâce à l'inter diffusion du Ti, et Si vers la zone de brasage riche en Al, et l'Al vers la phase MAX  $Ti_3SiC_2$ . Ce qui a conduit à la formation de l'interface  $Ti_3SiC_2$  décomposé/Al.

#### 5.1.1.3. Système Ti/ $Ti_3SiC_2$ .

Avant d'entamer le dépôt du Ti sur le  $Ti_3SiC_2$  par le procédé TIG. Il est intéressant de voir le comportement du  $Ti_3SiC_2$  vis-à-vis le chauffage par l'arc du TIG sans métal déposé, afin de mieux comprendre le mécanisme d'assemblage métal/ $Ti_3SiC_2$  dans ce système et les systèmes précédents (acier308SS et Al/ $Ti_3SiC_2$ ). La figure 5.9a) représente une micrographie SEM d'un échantillon de  $Ti_3SiC_2$  chauffé par le procédé TIG sans métal déposé. Où on peut distinguer trois régions à différents contrastes : gris clair, gris foncé, et noir ce qui indique qu'il y a 3 phases différentes.

D'après l'analyse EDS représenté dans le tableau 5.3) (référant à la figure 5.3a). La phase en gris clair correspond au  $Ti_3SiC_2$ , les régions en gris foncé et noir correspondent au  $TiC_x$  avec un rapport de  $C/Ti=0.62$ , et le vide, respectivement. Donc on peut constater qu'il y a une décomposition partielle du  $Ti_3SiC_2$  en  $TiC_x + Si$  durant le chauffage par le procédé TIG sans métal déposé. Cette constatation était confirmée par une analyse DRX représenté dans la figure 5.3b) par un diffractogramme R-X. Où il est clair que l'intensité des pics du  $TiC_x$  (cercle) de l'échantillon chauffé est plus importante que celle de l'échantillon non chauffé. Pour éclaircir encore mieux l'effet du chauffage TIG sur la surface du  $Ti_3SiC_2$  par-rapport à la teneur relative des phases, on a calculé la teneur relative  $TiC_x$  et  $Ti_3SiC_2$  selon les équations suivantes [183].

$$W_{TiC} = \frac{I_{TiC}/I_{Ti_3SiC_2}}{1.8 + I_{TiC}/I_{Ti_3SiC_2}} \dots \dots \dots (5.5)$$

$$W_{Ti_3SiC_2} = \frac{1.8}{1.8 + I_{TiC}/I_{Ti_3SiC_2}} \dots \dots \dots (5.6)$$

Où  $W_{TiC}$  et  $W_{Ti_3SiC_2}$  représentent le pourcentage en masse du  $TiC_x$  et  $Ti_3SiC_2$ , respectivement ;  $I_{TiC}$  et  $I_{Ti_3SiC_2}$  sont les intensités des pics de diffractions des plans  $TiC(200)$  et  $Ti_3SiC_2(104)$ . En se basant sur les équations au-dessus, la relative teneur en  $TiC$  avant et après chauffage sont 5wt% et 21wt%, respectivement.

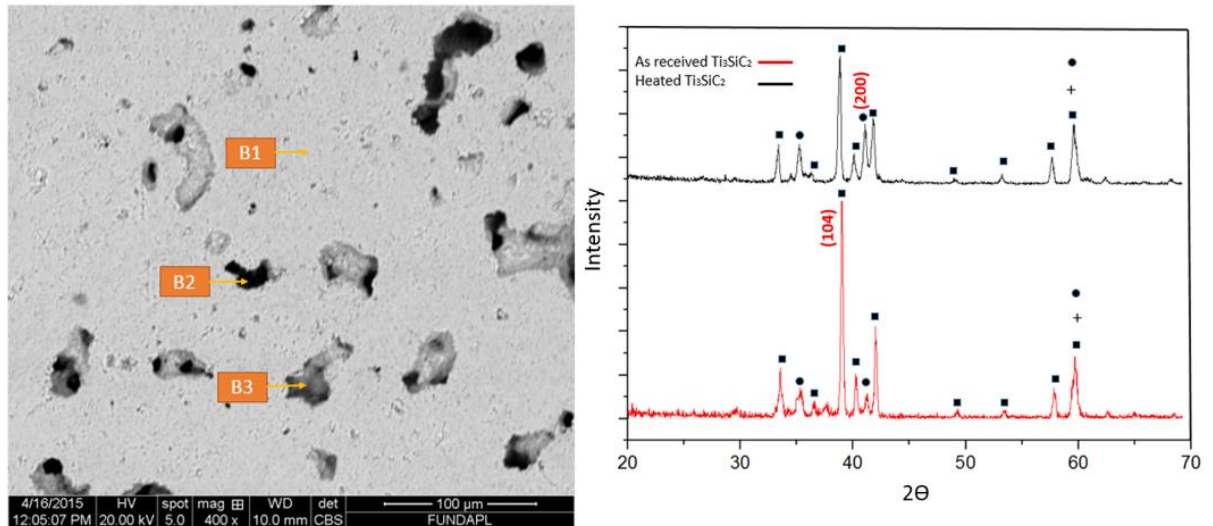


Figure 5.9 : a) Image SEM d'une surface de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  chauffé par TIG sans métal déposée ; b) diffractogramme des R-X d'un échantillon de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  chauffé par TIG (trait noir) et un échantillon témoin (trait rouge). Les pics de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  et  $\text{TiC}$  sont marqués par un carré et un cercle, respectivement.

La figure 5.10a) représente une micrographie de l'interface  $\text{Ti}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  après un brasage TIG. On peut distinguer trois différentes régions ; zone I, zone II, et zone III. La zone I est la région non réagi du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , la zone II est la région décomposée du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , composé de  $\text{TiC}_x$  et une phase riche en Ti (voir au-dessous), et la zone III qui est essentiellement riche en Ti dans lequel une quantité de Si s'est diffusé avec le C. La figure 5.10b) est une micrographie SEM à grand grossissement de la zone II, où on peut apercevoir trois constituants de nature différents selon leur contraste, marqués comme A1, A2, et A3 (voir la micrographie inséré dans la figure 5.10b)). La composition chimique approximative de ces régions est représentée dans le tableau 5.3). La composition chimique de la région A1 est compatible avec le  $\text{TiC}_x$ . Les régions A2 (pauvre en Si) et A3 (riche en Si) sont, tous les deux, pauvre en C. La figure 5.11) représente un diffractogramme des R-X de la région II, où il est clair d'après les intensités des pics de diffraction que les phases essentielles qui constituent cette zone sont bien le



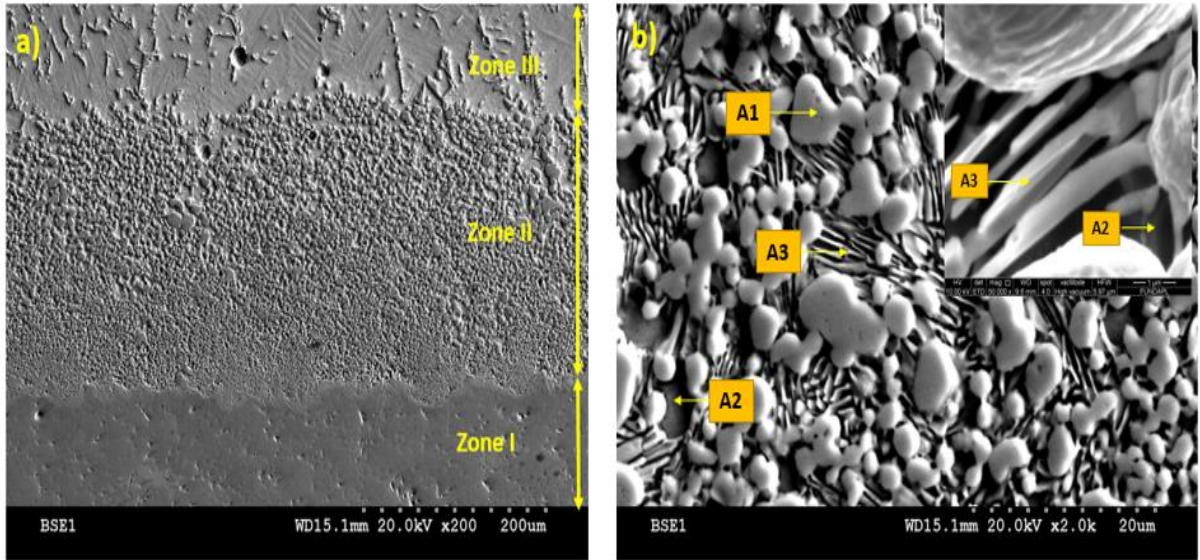
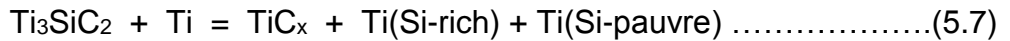


Figure 5.10 : Micrographies SEM en mode rétrodiffusé représentant : a) l'interface Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ; b) la zone II avec un grand grossissement.

Ti<sub>8</sub>C<sub>5</sub>(TiC<sub>0.62</sub>) et le Ti. En se basant sur ces résultats, il est raisonnable de proposer la réaction de décomposition qui s'est produite, comme suit.



Où Ti(Si) représente une solution solide de Si dans le Ti. Ceci n'est pas surprenant, puisqu' à 1330°C une transformation eutectique se produit dans le système Ti-Si pour une concentration de 10% at de Si [184]. En plus de la réaction (5.7), la présence du Si et le C dans le Ti solide (figure 5.15.b ; tableau 5.3) implique qu'une partie des produits de la réaction sont dissous dans le liquide du Ti. Notant que le Si excédentaire doit diffuser dans le Ti déposé.

Location	Ti	Si	C	Figure
A1	64.74	0.21	35.05	10b
A2	91	4	5	10b
A3	77.5	16	5.5	10
B1	51.0.1	14.16	35.83	9a
B2	–	–	–	9a
B3	57.77	1.19	41.04	9a

Tableau 5.3 : Composition chimique des points marqués dans la figure 5.10b), détectés par EDS at%)

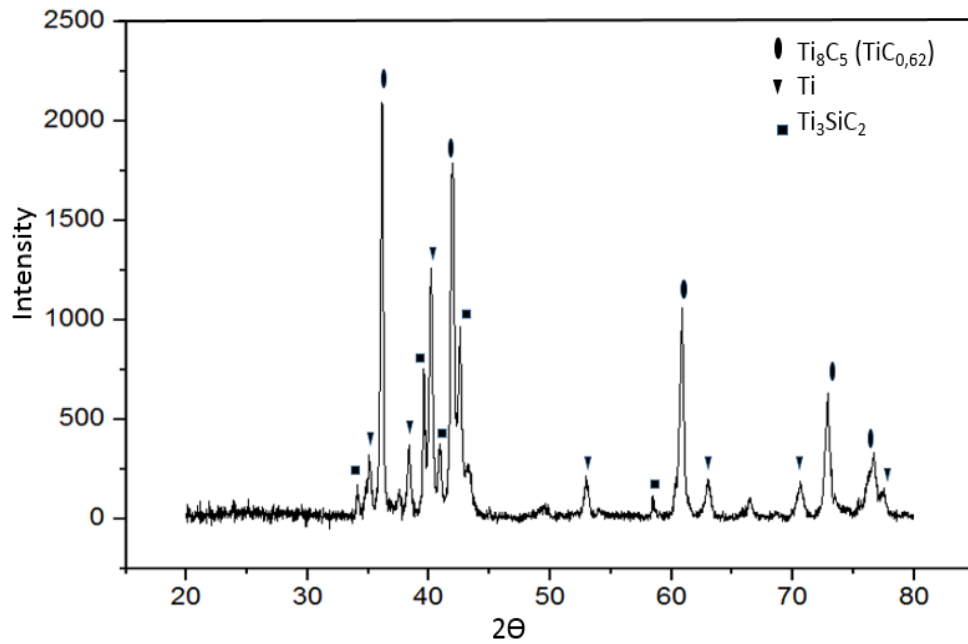


Figure 5.11 : Diffractogramme des rayons-X de la zone II présenté dans la figure 5.10a)

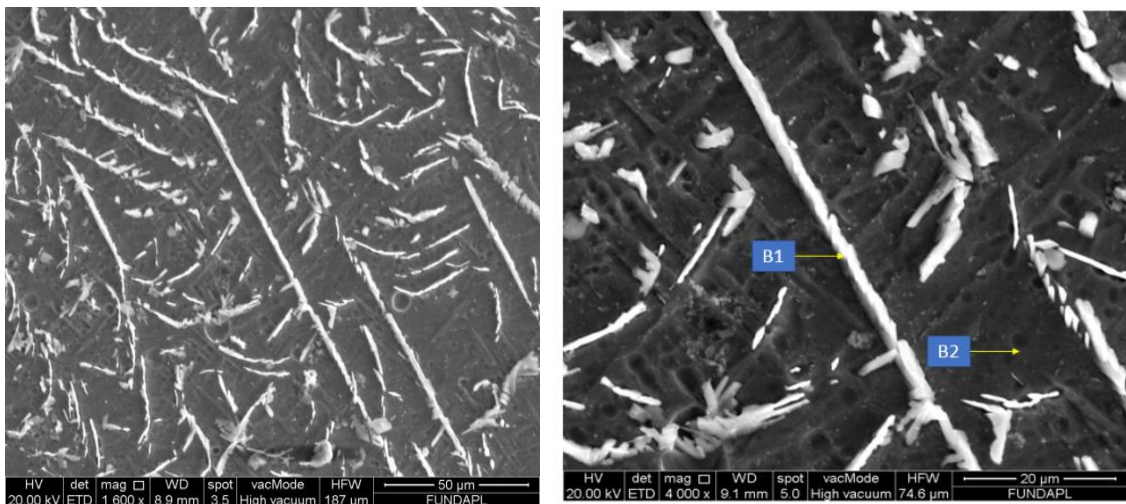


Figure 5.12 : Micrographie SEM de la zone III représenté dans la figure 5.10a) ; a) faible grossissement, b) grand grossissement.

L'image de la micrographie SEM de la figure 15.2a) montre que la microstructure de la zone III est caractérisé par une matrice dans laquelle une structure lamellaire épaisse est observé. Un grand grossissement d'une micrographie SEM de cette région représenté dans la figure 5.12b) nous permet de voir clairement les deux

régions (matrice et lamelle). Où une analyse EDS était effectuée à ce grossissement, la matrice est marquée par le point C1 et la lamelle par C2. Le résultat de l'analyse est représenté dans le tableau 5.4). En se basant sur ces résultats, il est raisonnable de dire que la matrice C1 est une région riche en Ti dans lequel on trouve une dissolution importante du C qui dépasse 8 at%, alors que la région C2 est une région riche en Ti dans lequel le Si est dissous.

Location	Ti	Si	C	Figure
B1	92.4	0.92	6.7	12b
B2	98.33	1.67	-	12b

Tableau 5.4 : Composition chimique des points marqués dans la figure 5.12b), détecté par EDS at%)

Pour confirmer le changement dramatique qui s'est produit dans la zone II lors du brasage, nous avons procédé à fracturer un échantillon de Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> brasé et voir la surface fracturée sous SEM (figure 5.13). Il n'est pas surprenant de voir une structure en feuillet (figure 5.13a) qui est typique aux phases MAX [2] loin de l'interface (zone I) avec des grains allongés de l'ordre de 30µm de longueur qui sont fracturés le long des plans de base. La microstructure de la surface fracturée de la zone II (figure 5.13b) est complètement différente. La caractéristique originale de la microstructure en feuillet est remplacée par une microstructure à grain non allongé de forme en équiaxe et significativement plus petits. On peut apercevoir dans cette microstructure, l'apparition des pores, cette porosité est causée essentiellement par la décomposition du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> en TiC<sub>x</sub> qui résulte à un rétrécissement de 15% en volume.

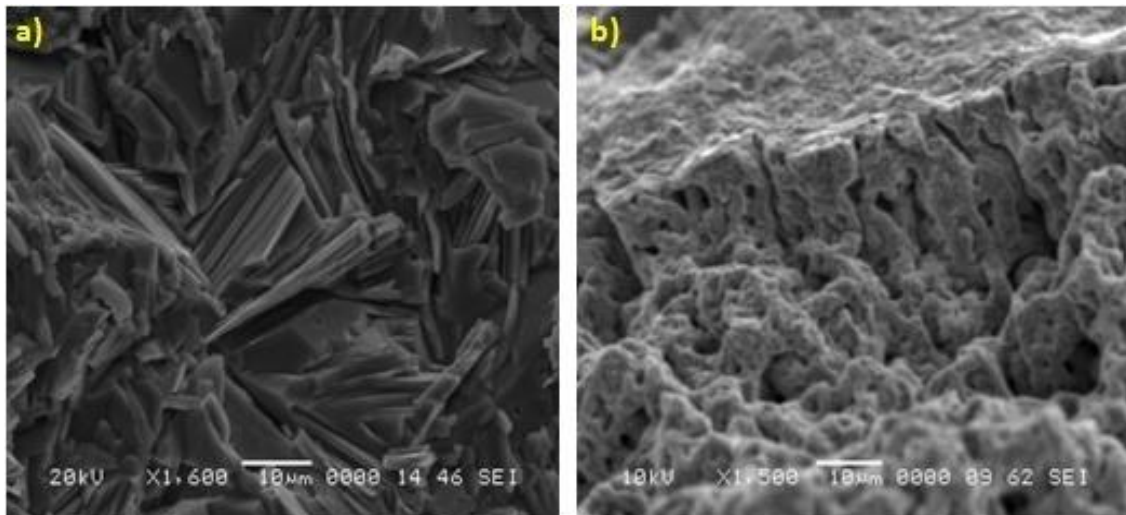


Figure 5.13 : Fractographie SEM des régions, a) zone I, b) zone II

D'après tous ces résultats, on peut récapituler ce qui s'est produit durant le brasage TIG dans le système Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, comme suit. Premièrement, le Ti liquide mouille et réagit avec le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> selon la réaction (V.7). La transformation du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> en TiC<sub>x</sub> est accompagnée avec un rétrécissement de 15% en volume (figure 5.9a), ce qui permet au Ti liquide de pénétrer dans la zone de réaction (figure 5.10). Au même temps le C et la majorité du Si diffusés de la zone décomposé se dissolvent dans le Ti. La température relativement élevée atteinte lors du brasage TIG peut causer l'évaporation du Si résultant de la présence des défauts (porosité et joints de grains). Lors du refroidissement, le Ti se solidifie en formant des lamelles en premier qui contiennent du C, avant la solidification de la matrice de Ti dans laquelle une quantité de Si est dissous.

### 5.1.2. Caractérisation des propriétés mécaniques.

Vu les dimensions des échantillons des brasages réalisés dans les différents systèmes, on s'est procédé qu'à l'indentation pour la caractérisation des propriétés mécaniques.

#### 5.1.2.1. Caractérisation par micro-indentation conventionnelle Vickers.

L'indentation conventionnelle Vickers utilisée dans notre cas nous a permis de mesurer la dureté Vickers des différentes zones qui apparaissent dans les

différents systèmes étudiés (acier 308SS, Al, Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>). Le tableau 5.5) représente la dureté mesurée de ces zones.

système	Zone	Dureté Vickers (GPa)	Figure
Acier 308/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	B	10.82 ± 2.1	3a
	D	3.81 ± 0.9	3a
	E	6.14 ± 1.2	3a
	F	3.15 ± 0.5	3a
	G	1.80 ± 0.22	3a
Al/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	I	1.93 ± 0.21	7a
	H	5.12 ± 1.2	7a
Ti/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	Zone II	5.99 ± 1.3	10a
	Zone III	1.18 ± 0.16	10a
	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> non modifier (A, zone I)	4.21 ± 1.2	3a, 7a, 10a

Tableau 5.5 : Dureté conventionnelle Vickers des différentes zones des différents systèmes réalisés.

D'après le tableau 5.5) on peut constater que la dureté vickers varie d'une zone à une autre selon la nature des phases qui constituent chaque zone. Cette dureté peut atteindre de grandes valeurs dans les zones qui contiennent des intermétalliques durs comme c'est le cas de la zone B du système acier 308SS/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, où elle a dépassé 10 GPa. Mais cette dureté diminue proportionnellement avec la présence du métal infiltré dans ces zones microstructuralement modifiés. La dureté des zones de brasage H, et zone II des systèmes Al, Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, respectivement, ont une dureté relativement proche à la dureté du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> initial (non modifier). Mais en comparant les microstructures de ces deux zones (figures 5.7b et 5.10b), on peut constater que le taux de porosité dans la zone d'interaction du système Al/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est plus important que celui du système Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Ce qui implique que la valeur de dureté mesurée de ce dernier

est plus significative, vu que la dureté est considérablement influencée par la présence de la porosité.

#### 5.1.2.2. Caractérisation par indentation instrumentée.

En comparant les systèmes étudiés par-rapport aux défauts microstructuraux : fissuration du substrat ( $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ) dans le système  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ /acier 308SS, et porosité de la zone d'interaction Al/ $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . On peut dire que le Ti est le meilleur candidat pour effectuer des assemblages de pièces en  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  par le procédé TIG dans notre cas. Avant d'entamer cet assemblage en utilisant le Ti comme métal d'apport, on a caractérisé la zone de brasage Ti/ $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  par indentation instrumentée pour avoir une idée plus précise sur les propriétés mécaniques de cette zone.

Le test d'indentation instrumentée était effectué avec un indenteur Vickers afin de déterminer la dureté et le module d'élasticité. La figure 5.14) représente les courbes charges-déplacements obtenus avec différentes charges maximales appliquées ( $P_{\text{max}}$ ) dans la zone de brasage (zone II, figure 5.10a). Il est clair que toutes les courbes (figure 5.14) ont approximativement la même tendance ce qui confirme que l'intervalle des charges maximales appliqués peuvent représenter parfaitement la réponse du matériau dans la zone de brasage. Ces courbes nous permettent d'avoir les profondeurs atteintes par l'indenteur  $h$ , et les pentes des courbes de déchargement ( $S$ ). Ce qui conduit à la détermination de la dureté Martenz et le module d'élasticité. Mais il faut d'abord prendre en compte les critères de correction (chapitre 3, section 3.4.2).

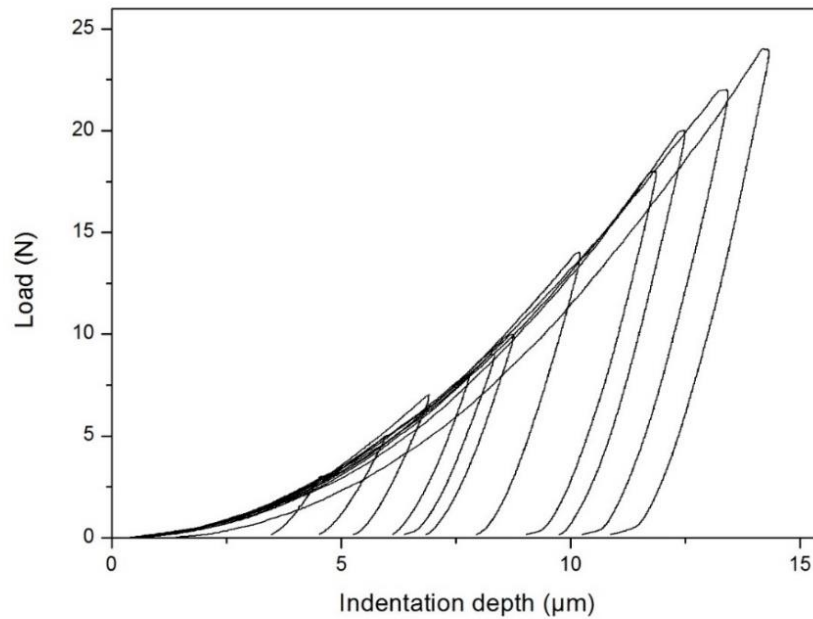


Figure 5.14 : Courbes charge-décharge correspondantes à la zone de brasage Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (zone II ; figure 5.10), obtenues par un test de micro-indentation instrumentée Vikers pour différentes charges maximales

La figure 5.15) représente une image en 3D d'une empreinte résiduel d'une indentation instrumentée pour une charge maximale de 8N prise par un microscope confocal (leica 3DS). Où on peut voir que la matière n'est pas refoulé autour de l'indenteur ce qui signifie que le mode de déformation dans ce cas est en « sinking-in » et non pas en « pilling-up ». Cette constatation peut être aussi confirmée d'après les courbes charge-décharge (figure 5.14), où le rapport  $h_f/h_m$  reste constant et indépendant des charges maximales et il égale 0.7 ce qui est inférieur au rapport critique (0.83) [155]. Donc la valeur de la profondeur de contact  $h_c$  est calculée à partir de l'équation (3.11).



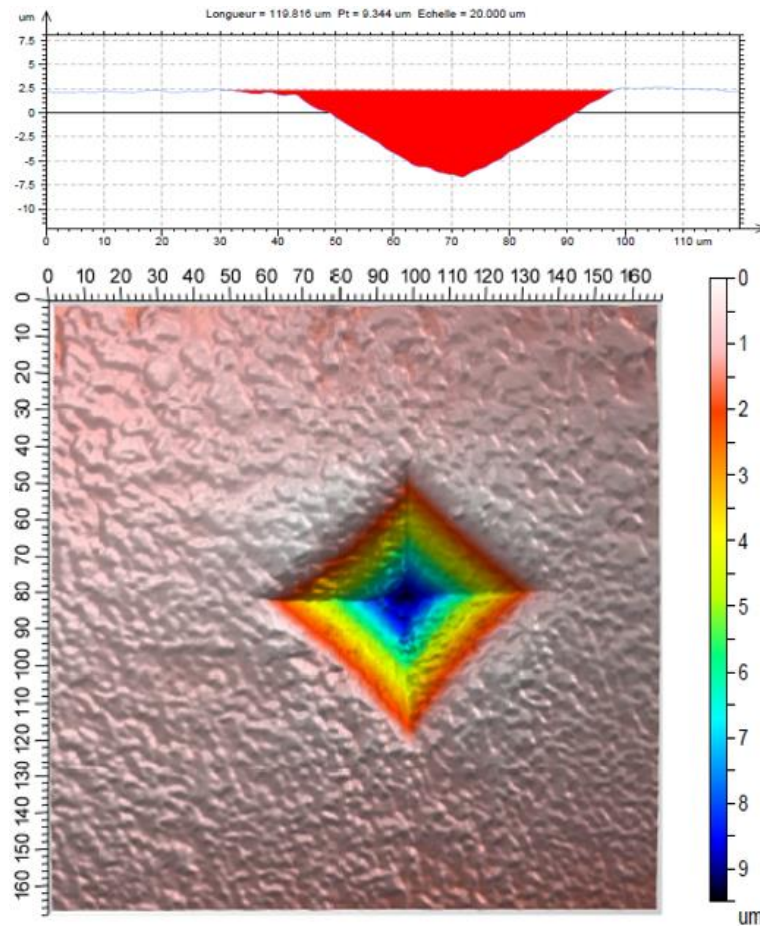


Figure 5.15 : une image de la morphologie d'une empreinte en 3D correspondante à une charge maximale de 8N obtenu par un microscope confocal dans la zone de brasage Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (zone II ; figure 5.10)

Pour l'erreur affectée par la complaisance  $C_f$ , figure 5.16) représente les points obtenus à différentes charges maximales à partir de la relation ente la complaisance totale  $C_T$  et la racine carré de l'inverse de l'air de contact  $A^{-1/2}$  exprimé dans l'équation (3.13), ce qui nous permet d'avoir une droite. Où son intersection avec l'axe des Y nous donne la valeur de  $C_f$  (0.07), la profondeur de pénétration mesurée après la prise en compte de la complaisance ( $h'$ ) peut être donc calculé en utilisant l'équation (3.14).



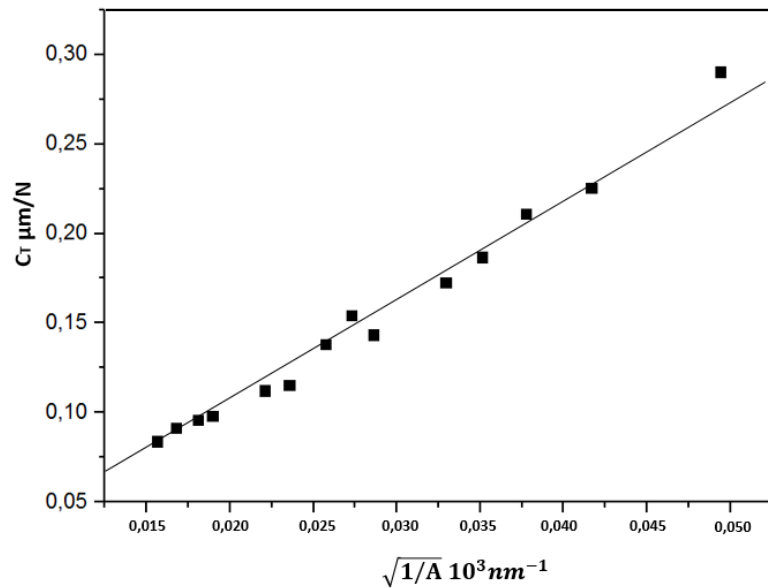


Figure 5.16 : Courbe expérimentale de la rigidité totale  $C_t$  de la zone de II (figure 5.10) en fonction de la racine carré de de l'inverse de l'air de contact, obtenu à partir de plusieurs charges maximales appliquées dans un intervalle de 2 à 25N.

Rappelant que cette profondeur  $h'$  ne représente pas la profondeur atteinte par l'indenteur à cause des défauts géométriques de l'indenteur utilisé. Où on a trouvé en utilisant une image SEM de l'indenteur, en se basant sur la méthode de Troyon et Huang [158], que la longueur de la troncature du défaut de pointe  $h_b$  est égal à 120 nm, ce qui permet d'avoir la profondeur de pénétration  $h$  en employant l'équation (3.15)

À la fin, la valeur réelle de la profondeur de pénétration de l'indenteur obtenu d'après cette dernière équation nous permet d'avoir une valeur précise de l'air de contact, et donc on peut déterminer les valeurs de la dureté Martinez (équivalent à la dureté Vickers) et le module d'élasticité de la zone de brasage du système Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> étudié, en se basant sur les équations ; (3.7), (3.9), et (3.10). Notant que le calcul du module d'élasticité selon l'équation (3.10) nécessite la connaissance du coefficient de poisson du matériau indenté, et comme la zone de brasage de ce système est constitué de deux phases différentes, on a utilisé le coefficient de poisson du TiC [2], puisque c'est la phase prédominante dans cette zone.

Propriétés (GPa)	H(martenz)	H(vickers)	Er	E	H/E
Zone de brasage (zone II)	6.12	5.99	132.12	142.14	0.043

Tableau 5.6 : Propriétés mécaniques de la zone II (figure 5.10) obtenues par micro-indentation instrumentée Vikers.

Le tableau 5.6) résume les propriétés mécaniques de la zone de brasage (zone II, figure 5.10) dans le système Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> déterminés par la micro-indentation instrumenté (H<sub>m</sub> martenz, et E), et par micro-indentation conventionnel Vikers H<sub>v</sub>. La dureté Martenz et le module d'élasticité mesuré par la micro-indentation instrumentée égales à 6 GPa et 142 GPa, respectivement. En comparant avec la valeur de dureté trouvée par indentation conventionnelle (5.99 GPa), on peut dire que les valeurs de dureté sont en excellent accord, ce qui renforce la validité de la mesure par indentation instrumentée effectuée. Il est clair d'après ce résultat que la dureté de la zone de brasage (zone II, figure 5.10a) est plus importante que celle du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (zone 3) (4 GPa) [7] et celle du Ti déposé (zone I). Cette augmentation peut être expliquée par la présence Du TiC<sub>x</sub>. Alors que, la faible valeur de module d'élasticité E mesuré dans cette zone de brasage est due probablement à la présence du Ti infiltré et la porosité qui peut exister dans la microstructure (figure 5.13b).

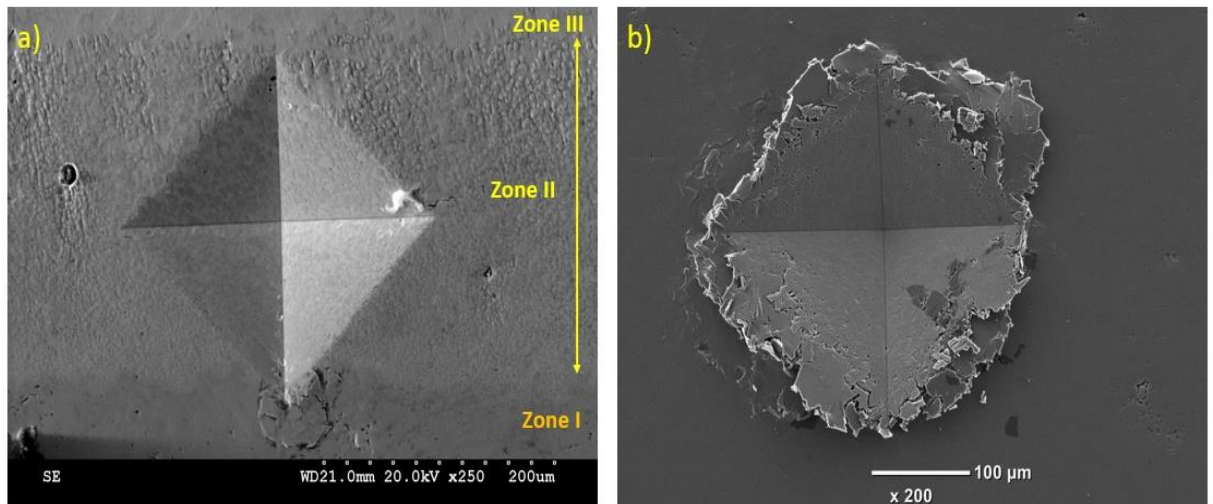


Figure 5.17 : Empreintes résiduelles d'une indentation Vickers obtenues pour une charge de 20N dans : a) la zone de brasage Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (zone II). b) zone de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (zone I).

En comparant les empreintes d'indentation pour une charge de 200N, dans les zones II, et I représentés dans la figure 5.17). On peut constater qu'il n'y a aucune propagation de fissure à partir des bords de l'indenteur (contrairement à la majorité des céramiques indentés avec une charge pareille, d'après la littérature), ce qui nous permet de dire que les deux zones (I, II) possèdent une bonne ténacité. Mais les raisons qui n'ont pas permis la propagation des fissures dans chaque zone est complètement différentes. Pour le cas de la zone II représenté dans la figure 5.17a). L'absence de la fissuration est peut être expliquée par le fait que cette zone est composée de deux matériaux différents ; un TiC<sub>x</sub> fragile et dur, incorporé dans une matrice de Ti qui est ductile et mou, la présence de la porosité peut jouer aussi un rôle. Pour le cas de la zone I, la figure 5.17b) montre l'endommagement causé par cette charge autour de l'indenteur dans Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. D'après les travaux de Al-raghy et al [79], l'apparition de cet endommagement est dû aux micro-mécanismes d'absorption d'énergie typique aux phases MAX en générale et le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> en particulier tels que la délamination, l'enlèvement de grain, formation des bandes de kink dans les grains, de la micro-fissuration, le tout sur de très petites distances autour de l'empreinte. Ce qui ne permet pas l'apparition et la propagation des fissures dans les zones approximatives aux bords de l'indenteur.

## 5.2. ASSEMBLAGE DES PIÈCES DE $Ti_3SiC_2$ .

En se basant sur les résultats obtenus dans l'étude des différents dépôts métalliques sur le  $Ti_3SiC_2$  réalisés par le procédé TIG, on a choisi le Ti comme métal d'apport pour effectuer l'assemblage des pièces par ce procédé vue la qualité de la microstructure de la zone de brasage obtenu (moins de défauts par-rapport aux autres systèmes étudiés), et leurs meilleurs propriétés mécaniques. Les pièces  $Ti_3SiC_2$  utilisés pour l'assemblage étaient usinées à partir des pièces cylindriques de  $40\varnothing$  mm de diamètre que nous avons fabriqués (voir chapitre IV), avec des dimensions de  $40 \times 15 \times 2$  mm (figure 5.18a). Avant l'assemblage, les pièces étaient nettoyées et positionnées bout à bout comme il est montré dans l'image de la figure 5.18b). Les figures 5.18c et 5.18d) montrent deux pièces assemblées, où on peut bien voir la bonne qualité du joint et la bonne pénétration du métal d'apport.

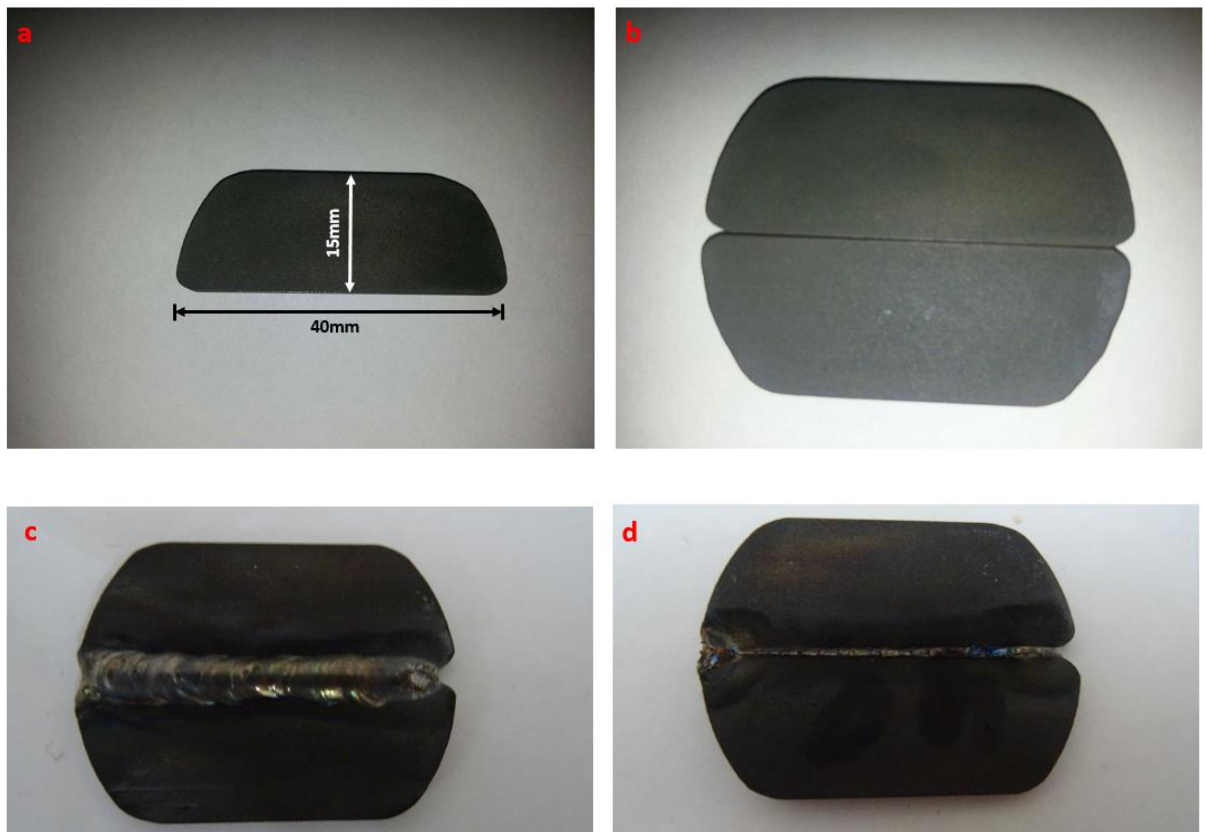


Figure 5.18 : a) Image d'une pièce utilisée pour les assemblages ; b) positionnement des pièces avant l'assemblage ; c) surface de deux pièces assemblés ; d) la surface opposée au joint de l'assemblage.

### 5.2.1. Etude microstructurale.

La figure 5.19) représente une micrographie SEM d'une section transversale de deux pièces en  $Ti_3SiC_2$  assemblés à l'interface  $Ti/Ti_3SiC_2$  (région latérale du  $Ti_3SiC_2$ ). D'après cette figure, on peut constater que la largeur de la zone de brasage établi entre le métal d'apport et le  $Ti_3SiC_2$  non-modifié est inférieure à celle établi dans le dépôt de  $Ti$  sur le  $Ti_3SiC_2$  (système  $Ti/Ti_3SiC_2$  ; figure 5.10) même si l'intensité de courant et les conditions opératoires étaient identiques. Ceci est probablement dû aux grandes dimensions des pièces utilisées pour l'assemblage en comparant avec les échantillons utilisés pour le dépôt, ce qui permet une dissipation de chaleur plus importante, et par conséquent, la température atteinte au point de contact  $Ti-Ti_3SiC_2$  sera moins importante, ce qui fait que la décomposition du  $Ti_3SiC_2$  a cette zone de contact ne serait pas importante comme le cas du dépôt. La différence des caractéristiques du  $Ti_3SiC_2$  utilisé pour l'assemblage et celui qui était utilisé pour le dépôt (pureté, densité, nature des phases secondaires présentes ; voir chapitre IV) peut aussi jouer un rôle sur les caractéristiques de la zone de brasage établi.

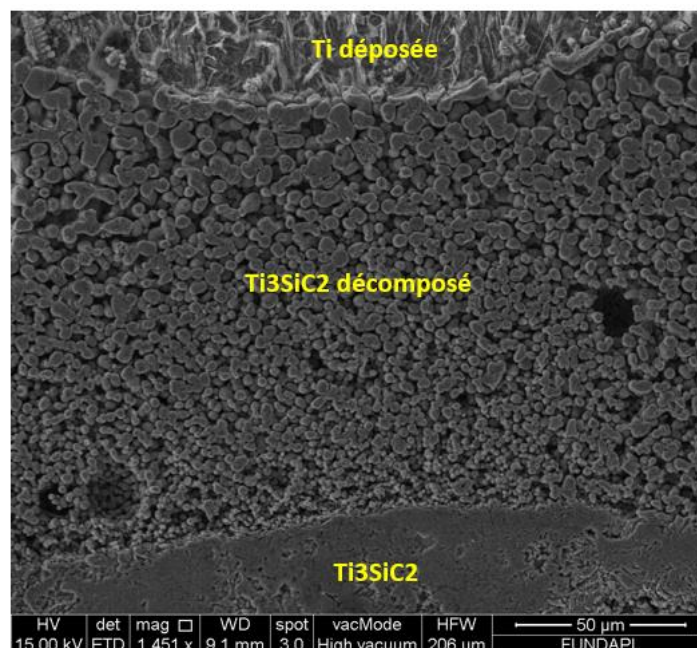


Figure 5.19 : Une micrographie SEM d'une section transversale de l'interface  $Ti$  déposée/ $Ti_3SiC_2$  (région latérale du  $Ti_3SiC_2$ ) ( $I=45A$ )

En revanche, la figure 5.20) et le tableau 5.7) montrent que la nature de la zone de brasage établi dans l'assemblage est la même trouvée dans le système Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (dépôt). Donc le brasage s'effectue de la même manière ; décomposition du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> en TiC<sub>x</sub>, infiltration du Ti liquide à travers la porosité laissé par la décomposition du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, diffusion du Si et C dans le Ti infiltrée en formant deux phases à base de Ti (phase riche en Si et phase pauvre en Si ; figure 5.20).

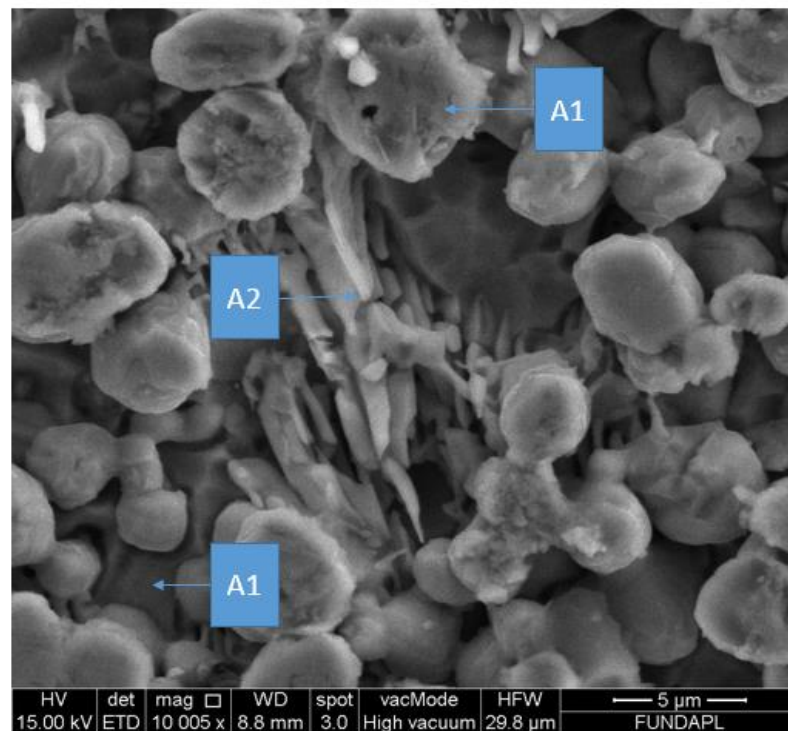


Figure 5.20 : Image SEM de la zone décomposée (zone de brasage) Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> avec un grand grossissement (I=45A)

Points	Ti	Si	C
A1	59.22	0.16	40.82
A2	71.23	21.20	7.31
A3	90.02	3.19	5.69

Tableau 5.7 : Analyses de composition chimique par EDS des points représentés dans la figure 5.20)



La pénétration du métal d'apport est essentielle pour assurer la liaison entre les pièces en contact. La figure 5.21a) représente une micrographie SEM d'une section transversale à l'interface de deux pièces assemblé pour une intensité de courant de  $I=40A$ . où on peut bien voir que l'infiltration de Ti entre les deux pièces a permis une formation d'une zone de brasage partagé par les deux pièces avec la même microstructure de la zone de brasage établi à l'interface  $Ti/Ti_3SiC_2$ , et donc les même propriétés mécaniques (entamé dans la section 5.1.2). La figure 5.21b) représente une micrographie SEM d'un endroit similaire à celui qui est représenté dans la figure 5.21a), mais pour un assemblage effectué avec un  $I=50 A$ . où on peut bien voir que la pénétration du Ti est plus importante ce qui donne une zone de brasage plus large et l'apparition d'une région riche en Ti entre les zones de  $Ti_3SiC_2$  décomposées. On note aussi la formation de précipités au niveau de cette région riche en Ti infiltré qui sont probablement du  $TiC_x$

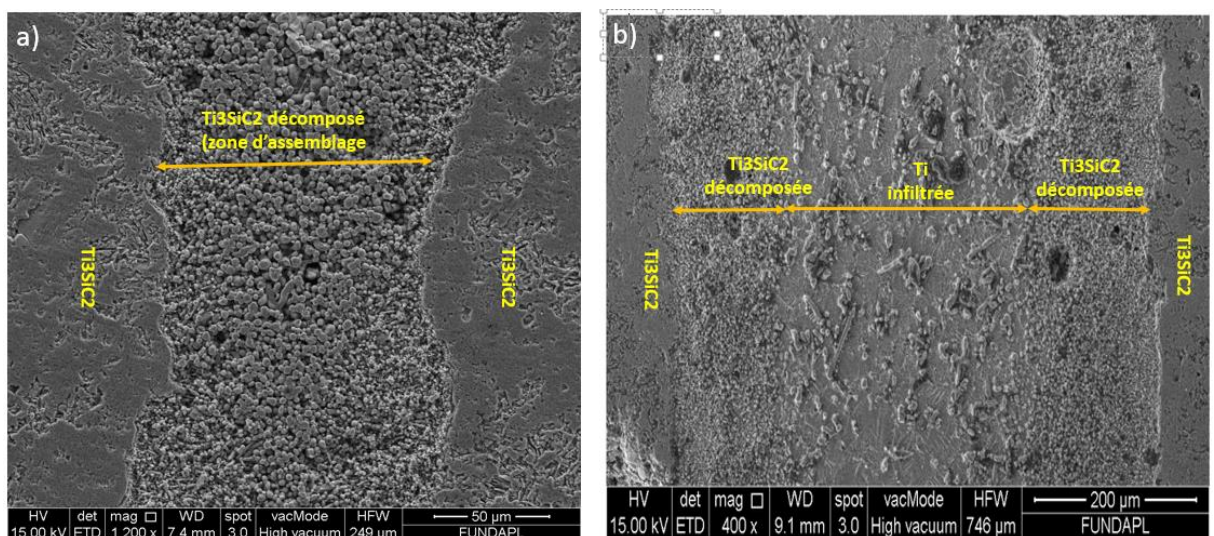


Figure 5.21 : Micrographies SEM des sections transversales de l'interface des pièces assemblées  $Ti_3SiC_2/Ti_3SiC_2$  ; a)  $I=40A$ . b)  $I=50A$ .

La diffusion des éléments du  $Ti_3SiC_2$  qui résulte de sa décomposition (Si, et C) dans le métal d'apport (Ti déposé) est proportionnelle avec l'intensité de courant appliqué. Comme on peut le voir dans la figure 5.22) qui représente une

micrographie SEM d'une région dans le Ti (loin de l'interface (Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) pour une intensité de courant I=50A. où l'importante quantité de Si diffusée dans cette zone a conduit à la formation d'une phase riche en Si comme il est montré dans le tableau 5.8) qui représente les résultats d'une analyse EDS effectuée sur les différentes phases apparues dans cette zone. L'importante diffusion de C dans le Ti a permis aussi la formation d'une phase dendritique comme il est montré dans la figure 5.22). L'analyse EDS de cette phase a révélé la présence du C est l'absence du Si (Tableau 5.8). La présence du C dans le Ti à des températures élevées, peut conduire à la formation de phases dendritiques d'après les travaux de V.T. Witusiewicz et al [185], comme on peut le voir dans notre cas (figure 5.22).

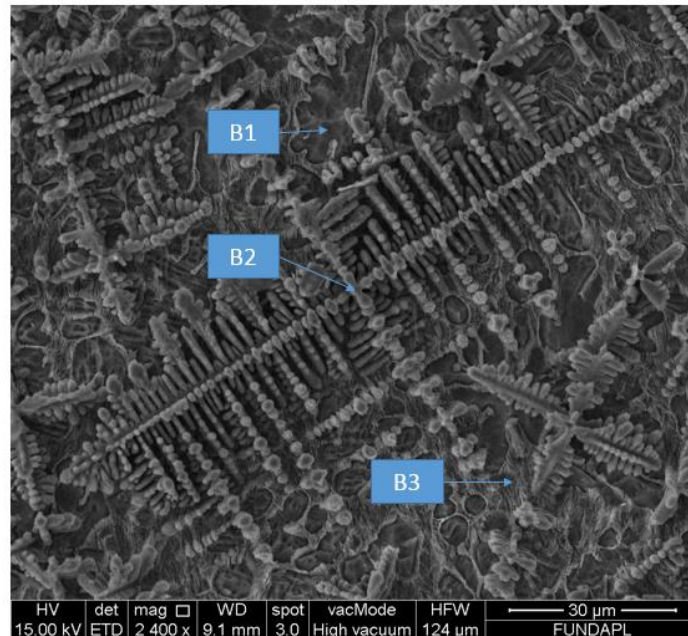


Figure 5.22 : Micrographie SEM du Ti déposée sur la surface de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Pour I=50A

Points	Ti	Si	C
B1	92.44	00	7.56
B2	91.36	1.38	7.26
B3	78.16	21.84	00

Tableau 5.8 : Analyses de composition chimique par EDS des points représentés dans la figure 5.22)



Notant qu'on a observé une propagation des fissures au niveau du  $Ti_3SiC_2$  (loin de l'interface  $Ti/Ti_3SiC_2$ ) pour les pièces assemblées avec  $I=50A$ ) comme il est montré dans la figure 5.23). C'est probablement dû à la présence du  $Ti_5Si_3$  comme phase secondaire ( 20%) ce qui peut éventuellement augmenter les contraintes résiduelles lors du refroidissement à cause de la différence des coefficients de dilatation des deux phases ( $Ti_5Si_3$  et  $Ti_3SiC_2$ ).

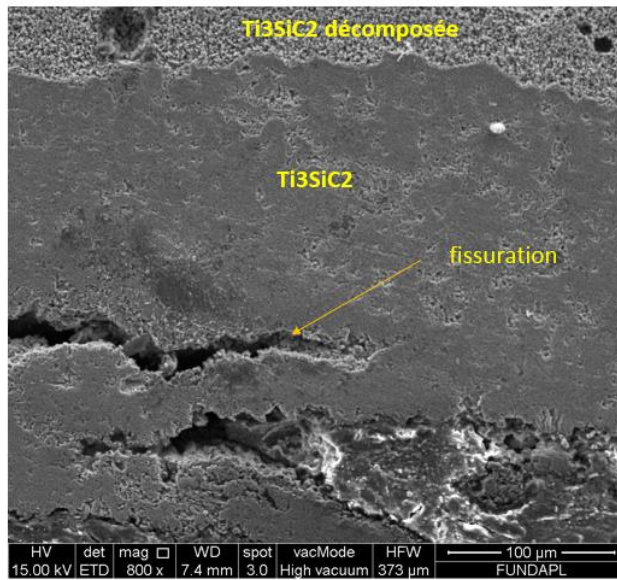


Figure 5.23 : Micrographie SEM d'une section transversale de  $Ti_3SiC_2$  d'un échantillon assemblé Pour  $I=50A$

### Conclusion.

Les résultats obtenus dans notre travail sur la faisabilité de l'assemblage du  $Ti_3SiC_2$  par le procédé TIG ont montré qu'une bonne adhérence peut être établie entre le  $Ti_3SiC_2$  et le métal déposé surtout pour le cas du système  $Ti/Ti_3SiC_2$ . Cette adhérence est assurée par une formation d'une zone de brasage qui peut être constituée de plusieurs phases de natures différentes, selon le métal déposé. Le mécanisme de la formation de cette zone de brasage métal/ $Ti_3SiC_2$  dans notre cas peut être exprimé par : une décomposition du  $Ti_3SiC_2$  en  $TiC_x$  dans la région en contact avec le métal liquide à des températures élevées lors de l'application de l'arc du TIG, cette décomposition est accompagnée avec une évaporation partielle du Si diffusé et un rétrécissement causé par la transformation du  $Ti_3SiC_2$  en  $TiC_x$ , ce qui rend cette zone poreuse. La porosité de la région décomposée du  $Ti_3SiC_2$  permet l'infiltration du métal liquide et donc, on obtient une zone de brasage constituée du produit de la décomposition ( $TiC_x$ ) et des phases composées des éléments diffusés du  $Ti_3SiC_2$  et des éléments du métal infiltré.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.

Les objectifs de ce travail sont : 1) l'étude de la faisabilité et la réalisation des assemblages des pièces de phase MAX  $Ti_3SiC_2$  par le procédé TIG (Tungstène inerte gaz) en utilisant différents métaux d'apport ; 308SS, Al, Ti. 2) La compréhension du mécanisme de l'assemblage, et la caractérisation des zones d'interactions métal/ $Ti_3SiC_2$  des différents systèmes étudiés. 3) L'étude de la synthèse du  $Ti_3SiC_2$  par SPS.

Les mécanismes de l'assemblage métal/ $Ti_3SiC_2$  dans notre cas peuvent être exprimé par :

- Une décomposition du  $Ti_3SiC_2$  en  $TiC_x$  dans la région en contact avec le métal liquide à température élevée lors de l'application de l'arc du TIG.
- Création de micro-vides au niveau de la région du  $Ti_3SiC_2$  en contact avec le métal, qui résultent de l'évaporation du Si et du rétrécissement lors de la transformation du  $Ti_3SiC_2$  en  $TiC_x$ .
- L'infiltration du métal liquide déposé dans le  $Ti_3SiC_2$  réagi, à travers les micro-vides créés.

Les caractéristiques de chaque zone de brasage diffèrent d'un système à l'autre selon le métal d'apport utilisé.

### Systemes de dépôts réalisés.

#### ➤ 308SS/ $Ti_3SiC_2$ .

Dans la zone de brasage formé dans ce système, on peut distinguer quatre régions selon la nature des phases qui constituent chaque région. La composition chimique des phases formées est très complexe vu qu'elles contiennent les trois éléments de l'acier (Fe, Ni, Cr) infiltrés plus les trois éléments du  $Ti_3SiC_2$  décomposée dans cette région. La teneur de ces éléments dans les phases détectés dans chaque région est dépendante de la profondeur atteinte par l'acier liquide infiltré dans la région décomposée du  $Ti_3SiC_2$ . La différence des coefficients de dilatation des phases formés à l'interface de la zone de brasage et le  $Ti_3SiC_2$  a

conduit à l'augmentation des contraintes thermiques lors du refroidissement. Ce qui a provoqué la fissuration du substrat ( $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ).

➤ **Al/ $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .**

La largeur de la zone de pénétration dans ce système n'était pas importante, en comparant avec les systèmes (308SS ou Ti)/ $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Ceci est expliqué par l'influence modeste de l'Al sur la décomposition du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , ce qui a limité la profondeur de pénétration de l'Al liquide déposé. Par contre, la diffusion du Ti dans l'Al déposé était très importante, où des plaquettes de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  naissent à l'interface et croissent dans la zone D'Al. La zone de brasage de ce système est composée du  $\text{TiC}_{0.6}$ , du  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et de l'Al. Le taux de porosité dans la zone de brasage de ce système est important.

➤ **Ti/ $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .**

Une large zone de brasage est formée, de l'ordre de  $200\mu\text{m}$ , constitué du  $\text{Ti}_8\text{C}_5$  ( $\text{TiC}_{0.62}$ ) résultant de la décomposition du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , et deux phases à base de Ti avec différentes teneurs en Si et C résultantes d'une transformation eutectique. Vu la proportion majoritaire du  $\text{TiC}_{0.62}$  dans la zone de brasage dans ce système, et le fait que les coefficients de dilatation du  $\text{TiC}_{0.62}$  et le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  sont proches. Les contraintes thermiques qui peuvent être provoquées lors du refroidissement n'étaient pas aussi importantes pour initier la fissuration au niveau du substrat ( $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ).

**Du point de vue propriétés mécaniques.**

La mesure des dureté Vickers des différentes zones de brasage des systèmes métal/ $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  réalisés a montré que cette grandeur varie d'une zone à une autre, ou même dans les différentes régions de la même zone de brasage comme c'était le cas du système 308SS/ $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , selon la nature des phases et les intermétalliques formé dans chaque région. La dureté de certaines régions augmente considérablement comme c'est le cas de la région E du système 308SS/ $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  qui dépasse 10GPa ce qui fragilise la zone de brasage de ce

système. Par contre, les zones de brasage des systèmes (Al ou/et Ti)/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ont des microstructures homogènes et elles ne présentent pas des régions de natures différentes. La dureté de ces derniers est relativement proche de celle de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (5.12 GPa pour le système Al/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et 5.99 GPa pour le Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>). Mais, en comparant les microstructures de ces deux zones de brasage, on trouve que celle du système Al/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> présente un taux de porosité plus important ce qui influe considérablement sur les propriétés mécaniques, ce qui fait que la valeur de la dureté mesurée dans la zone de brasage du système Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est plus proche de la valeur réelle que celle du système Al/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

Le système Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> était caractérisée aussi par indentation instrumentée ce qui nous a permis de mesurer la dureté Martens et le module d'élasticité de la zone de brasage de ce système qu'on a trouvé leurs valeurs de l'ordre de 6.12GPa, et 142 GPa, respectivement. Le mode de déformation de la matière autour de l'indenteur est en « sink-in » dans la zone de brasage du système Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ce qui est normalement typique aux matériaux fragiles. Alors que l'application des indentations Vickers avec de grandes charges n'a pas causé la propagation des fissures à partir des bords de l'indenteur comme il est connu pour les matériaux fragiles, ce qui prouve la bonne ténacité de cette zone.

### **Elaboration des pièces de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> par SPS et leur assemblage.**

L'élaboration des pièces de grandes dimensions (40 Ømm) de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> destiné à l'assemblage était effectuée avec succès par la méthode de frittage SPS à partir d'un mélange composé de Ti, SiC, C, avec l'ajout de 0.3 at% d'Al, où on a obtenu des pièces denses avec une microstructure fine. Les examens de diffraction de rayons-X ont mis en évidence la présence du Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> comme phase secondaire. L'assemblage de ces pièces par le procédé TIG en utilisant le Ti comme métal d'apport a abouti à une zone de brasage de même caractéristiques trouvés dans le système de dépôt Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> étudié.

Toutefois, nous sommes conscients également que certains points ne sont pas abordés dans ce travail, nous pouvons les traiter ultérieurement et dégager quelques perspectives.

- Elaboration des échantillons de  $Ti_3SiC_2$  avec une pureté plus importante pour éviter l'augmentation des contraintes thermiques causées par la présence des phases secondaire lors de l'application de l'arc du TIG.
- Etudies d'autres systèmes métal/ $Ti_3SiC_2$  tels que ; le Cu/ $Ti_3SiC_2$ , et le Ni/ $Ti_3SiC_2$ . Vu que ces deux métaux (Cu, Ni) ont une bonne mouillabilité sur le  $Ti_3SiC_2$ .
- Effectuer l'assemblage de pièces de  $Ti_3SiC_2$  avec de grandes dimensions de sorte qu'on puisse avoir des éprouvettes avec des dimensions normalisées pour certains essais de caractérisations mécaniques tels que ; l'essai de flexion, l'essai de résilience, et l'essai de traction. Afin d'évaluer les propriétés mécaniques des assemblages.

## Annexe 1

conductivités thermiques (totale, phononique, et électronique) des phases MAX ainsi que. La contribution de la conductivité phononique  $K_{ph}$ , et électronique  $K_e$  dans la conductivité totale est représenté entre parenthèse [8].

Compound	$K_{th}$	$K_e$	$K_{ph}$	References
413 phases				
Ti <sub>4</sub> AlN <sub>2,9</sub>	12.0	2.8 (23%)	9.2 (77%)	Barsourm <i>et al.</i> (2000c)
Nb <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	13.5	9.6 (70%)	3.9 (30%)	Hu <i>et al.</i> (2008b)
Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	38.4	19.0 (50%)	19.0 (50%)	Hu <i>et al.</i> (2007b)
312 phases				
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	34.0	33.0 (97%)	≈1.0 (3%)	Barsourm <i>et al.</i> (1999)
	40.0	36.2 (90%)	3.8 (10%)	Finkel <i>et al.</i> (2004)
Ti <sub>3</sub> Si <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.5</sub> C <sub>2</sub>	39.0	38.0 (97%)	1.0 (3%)	Finkel <i>et al.</i> (2004)
Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	40.0	21.0 (52%)	19.0 (42%)	Scabarozi <i>et al.</i> (2008a)
Ti <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub>	38.0	38.0 (100%)	—	Finkel <i>et al.</i> (2004)
211 phases				
Ti <sub>2</sub> AlC	33.0	20.5 (62%)	12.5 (38%)	Hettinger <i>et al.</i> (2005)
	46.0	20.0 (43%)	26.0 (57%)	Barsourm, Ali, and El-Raghy (2000a)
Ti <sub>2</sub> AlN a	60.0	29.0 (49%)	31.0 (51%)	Scabarozi <i>et al.</i> (2008a)
b	34.0	23.0 (67%)	11.0 (33%)	
Ti <sub>3</sub> AlCN	53.4	18.3 (34%)	36.0 (66%)	Scabarozi <i>et al.</i> (2008a)
Ti <sub>2</sub> AlC <sub>0.5</sub> N <sub>0.5</sub>	29.3	16.9 (58%)	12.4 (42%)	Scabarozi <i>et al.</i> (2008a)
Ti <sub>2</sub> SC	60.0	31.0 (52%)	29.0 (48%)	Scabarozi <i>et al.</i> (2008b)
V <sub>2</sub> AlC	48.0	29.0 (61%)	19.0 (39%)	Hettinger <i>et al.</i> (2005)
Cr <sub>2</sub> AlC	23.0	9.0 (39%)	14.0 (61%)	Hettinger <i>et al.</i> (2005)
Cr <sub>2</sub> AlC	17.8	10.2 (58%)	7.6 (42%)	Tian <i>et al.</i> (2006)
Cr <sub>2</sub> AlC	14.5	12 (83%)	2.5 (17%)	Zhou, Mei, and Zhu (2009)
Cr <sub>2</sub> AlC	15.2	12.7 (81%)	2.5 (19%)	Ying <i>et al.</i> (2011)
Cr <sub>2</sub> GeC	22.0	11.5 (52%)	10.5 (48%)	Barsourm <i>et al.</i> (2011)
Nb <sub>2</sub> AlC	29.0	19.0 (66%)	10.0 (34%)	Hettinger <i>et al.</i> (2005)
	23.0	23.0 (> 100%) <sup>a</sup>		Barsourm <i>et al.</i> (2002b)
	20.0			Zhang <i>et al.</i> (2009)
TiNbAlC	16.6	9.4 (56%)	7.2 (43%)	Barsourm <i>et al.</i> (2002b)
Ta <sub>2</sub> AlC	28.4	28.3 (100%)	—	Hu <i>et al.</i> (2008a)
Nb <sub>2</sub> SnC	17.5	17.5 (100%)	—	Barsourm, El-Raghy, and Chakraborty (2000b)
Ti <sub>2</sub> InC	26.5	26.5 (100%)	—	Barsourm <i>et al.</i> (2002a)
TiHfInC	20.0	20.0 (100%)	—	Barsourm <i>et al.</i> (2002a)
Hf <sub>2</sub> InC	26.5	26.5 (100%)	—	Barsourm <i>et al.</i> (2002a)
Ti <sub>2</sub> SC	60.0	30.0 (50%)	30.0 (50%)	Scabarozi <i>et al.</i> (2008b)
TiC <sub>x</sub>	33.5	12.0 (36%)	21.5 (64%)	Taylor (1961)
TiC <sub>0.96</sub>	14.4	7.3 (50%)	7.1 (50%)	Lengauer <i>et al.</i> (1995)
NbC <sub>x</sub>	14	21 <sup>a</sup>	—	Pierson (1996)

## Annexe 2

Coefficients de dilatation dans les directions a et c de quelques phases MAX mesurés  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$  respectivement. Ainsi que le rapport  $\alpha_c/\alpha_a$  et le coefficient de dilatation moyen  $\alpha_m$  mesuré par diffraction des rayons X à haute température. Les colonnes 6 et 7 représentent les valeurs dilatométriques et le paramètre de Gruneisen réf [8]

Compound	$\alpha_a$ ( $\mu\text{K}^{-1}$ )	$\alpha_c$ ( $\mu\text{K}^{-1}$ )	$\alpha_c/\alpha_a$	$\alpha_m$ ( $\mu\text{K}^{-1}$ )	$\alpha_{\text{dilat}}$ ( $\mu\text{K}^{-1}$ )	$\langle\gamma\rangle$	References
413 phases							
Ti <sub>4</sub> AlN <sub>2,9</sub>	8.3(2) 9.6(1)	8.3(9) 8.8(1)	1.0 0.9	8.3(5) 9.4(1)	9.7(2)	1.33	Scabarozi <i>et al.</i> (2009) Rawn <i>et al.</i> (2000)
Nb <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	—	—	—	—	7.2	—	Hu <i>et al.</i> (2008b)
Nb <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	—	—	—	—	6.7	—	Hu <i>et al.</i> (2009)
Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	—	—	—	—	8.2 ± 0.3	—	Hu <i>et al.</i> (2007b)
312 phases							
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	8.9(1) 8.4(1) 8.6(1) 8.9(1)	10.0(2) 9.3(10) 9.7(1) 9.4(1)	1.1 1.1 1.1 1.1	9.3 (2) 8.7(4) 9.1(2) 9.2	9.1(5) 9.1(2) 9.1(2)	1.64	Scabarozi <i>et al.</i> (2009) Manoun <i>et al.</i> (2005) Barsoum <i>et al.</i> (1999) Lane, Low Vogel, and Barsoum (2010)
Ti <sub>3</sub> AlCN	6.0(2)	11.3(2)	1.9	7.8(2)	7.5(5)	—	Scabarozi <i>et al.</i> (2009)
Ti <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub>	8.1(2)	9.7(2)	1.2	8.6(2)	7.8(2)	1.46	Scabarozi <i>et al.</i> (2009)
Ti <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub>	8.5(1)	9.1(1)	1.1	8.7(1)	—	—	Lane, Vogel, and Barsoum (2010)
Ti <sub>3</sub> SiGeC <sub>2</sub>	8.8(6)	11.1(3)	1.3	9.6(5)	—	—	Scabarozi <i>et al.</i> (2009)
Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	8.3(1)	11.1(1)	1.3	9.2(1)	—	1.34	(Scabarozi <i>et al.</i> 2009)
					9.0(2)	—	Tzenov and Barsoum (2000)
Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	8.5	10.2	1.2	9.2	—	—	Pang, Low, and Sun (2010)
211 phases							
Ti <sub>2</sub> AlN	10.6(2) 8.6(2) 12.75† 10.0†	9.75(2) 7.0(5) 11.5† 9.0†	0.9 0.8 0.9	10.3(2) 8.1(5) 9.7	8.8(2)	1.52	Scabarozi <i>et al.</i> (2009) Barsoum, (2000) Lane, Vogel, and Barsoum (2011) Barsoum, Ali, and El-Ragh (2000a)
Ti <sub>2</sub> AlCN	8.4(1)	8.8(1)	1.0	8.5(1)	7.9(5)	—	Scabarozi <i>et al.</i> (2009)
Ti <sub>2</sub> AlC	7.1(3) 8.6	10.0(5) 9.2	1.42 1.1	8.1(5) 8.8	8.8(2)	—	Barsoum (2000) Lane <i>et al.</i> (2013)
Ti <sub>2</sub> SnC	—	—	—	—	10	—	El-Raghy, Chakraborty, and Barsoum (2000)
Ti <sub>2</sub> GeC	10.3	8.6	0.84	9.7	—	—	N.J. Lane (private communication)
Ti <sub>2</sub> InC	—	—	—	—	9.5	—	Barsoum <i>et al.</i> (2002a)
Ti <sub>2</sub> SC	8.6(1) 8.5(5)	8.7(2) 8.8(2)	1.0 1.04	8.7(1) 8.6(6)	9.3(6)	1.40	Scabarozi <i>et al.</i> (2009) Kulkarni <i>et al.</i> (2009)
V <sub>2</sub> AlC	9.1(2) 9.3(5)	10.0(7) 9.5(4)	1.1 1.0	9.4(10) 9.4(5)	9.4(5)	1.44	Scabarozi <i>et al.</i> (2009) Kulkarni <i>et al.</i> (2007)
V <sub>2</sub> GeC	6.9(1)	15.8(3)	2.3	9.9(2)	9.4(6)	1.63	(Scabarozi <i>et al.</i> 2009)
V <sub>2</sub> AsC	7.2(1)	14.0(1)	1.9	9.5(1)	—	1.69	Scabarozi <i>et al.</i> (2009)



Compound	$\alpha_a$ ( $\mu\text{K}^{-1}$ )	$\alpha_c$ ( $\mu\text{K}^{-1}$ )	$\alpha_f/\alpha_a$	$\alpha_w$ ( $\mu\text{K}^{-1}$ )	$\alpha_{\text{dia}}$ ( $\mu\text{K}^{-1}$ )	$\langle \gamma \rangle$	References
$\text{Cr}_2\text{GeC}$	12.9(1)	17.6(2)	1.4	14.5(2)	9.5(5)	2.38	Scabarozi <i>et al.</i> (2009)
	14.3	17.2	1.2	15.3			Cabioch, <i>et al.</i> (2013)
	12.3	14.4	1.2	13.0			Lane, Vogel, and Barsoum (2011)
$\text{Cr}_2\text{AlC}$	12.8(3)	12.1(1)	0.9	12.6(2)	12.8(5)	1.99	Scabarozi <i>et al.</i> (2009)
	13.3	11.7	0.9	12.8	13.3		Cabioch, <i>et al.</i> (2013)
					13		Tian <i>et al.</i> (2006)
					13		Lin, Zhou, and Li (2007)
$\text{Nb}_2\text{AlC}$	8.8(2)	6.8(3)	0.8	8.1(2)	7.5(2)	1.56	Scabarozi <i>et al.</i> (2009), Barsoum (2000), Barsoum <i>et al.</i> (2002b), and Zhang <i>et al.</i> (2009)
					8.7(2)		
					8.1		
$\text{Nb}_2\text{AsC}$	2.9(1)	10.6(1)	2.6	5.5(1)	7.3(5)	1.40	Scabarozi <i>et al.</i> (2009)
$\text{Nb}_2\text{SnC}$	6.6(4)	14.5(2)	2.2	9.3(3)	7.8(2)	1.72	Scabarozi <i>et al.</i> (2009) and El-Raghy, Chakraborty, and Barsoum (2000)
$\text{Hf}_2\text{InC}$	7.2(1)	7.6(2)	1.0	7.3(2)	7.6(2)	1.07	Scabarozi <i>et al.</i> (2009) and Barsoum <i>et al.</i> (2002a)
$\text{Hf}_2\text{PbC}$	—	—	—	—	8.3	—	El-Raghy, Chakraborty, and Barsoum (2000)
$\text{Hf}_2\text{SnC}$	—	—	—	—	8.1	—	El-Raghy, Chakraborty, and Barsoum (2000)
$\text{Ta}_2\text{AlC}$	—	—	—	—	8.0	1.66	Hu <i>et al.</i> (2008a)
$\text{Zr}_2\text{SnC}$	—	—	—	—	8.3	—	El-Raghy, Chakraborty, and Barsoum (2000)
$\text{Zr}_2\text{PbC}$	—	—	—	—	8.2	—	El-Raghy, Chakraborty, and Barsoum (2000)
$\text{Zr}_2\text{SC}$	—	—	—	—	8.8	—	Opeka <i>et al.</i> (2011)

Annexe 3

Diagrammes d'équilibres binaires dans le système T-Si-C

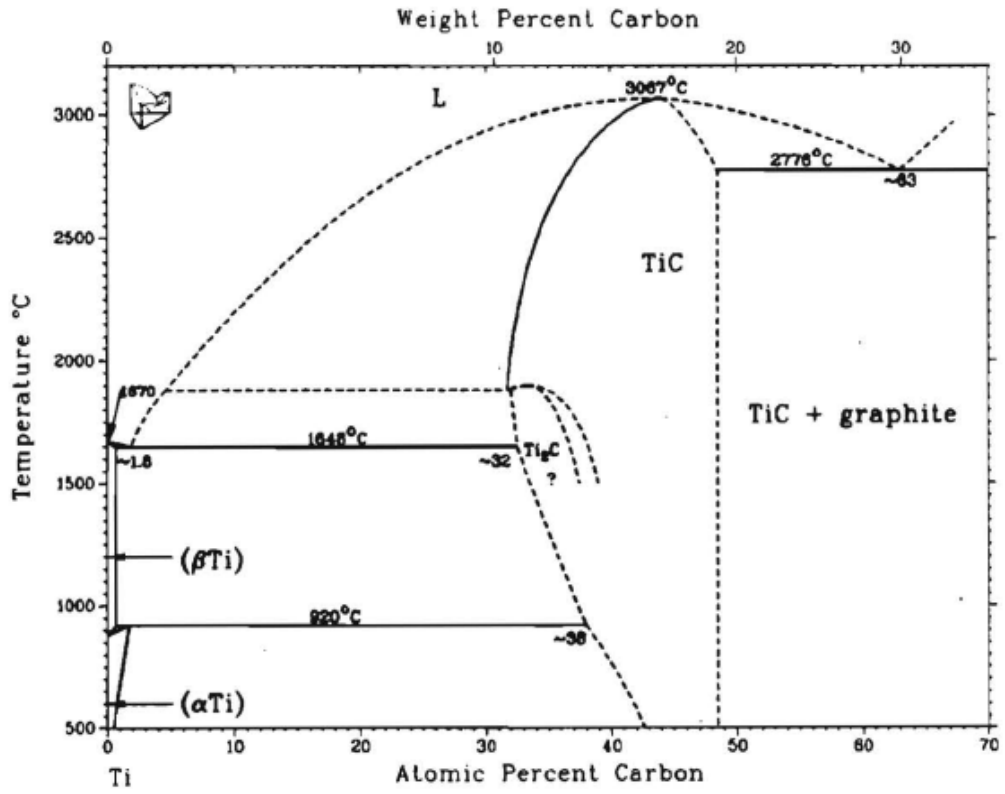


Diagramme d'équilibre binaire Ti-C

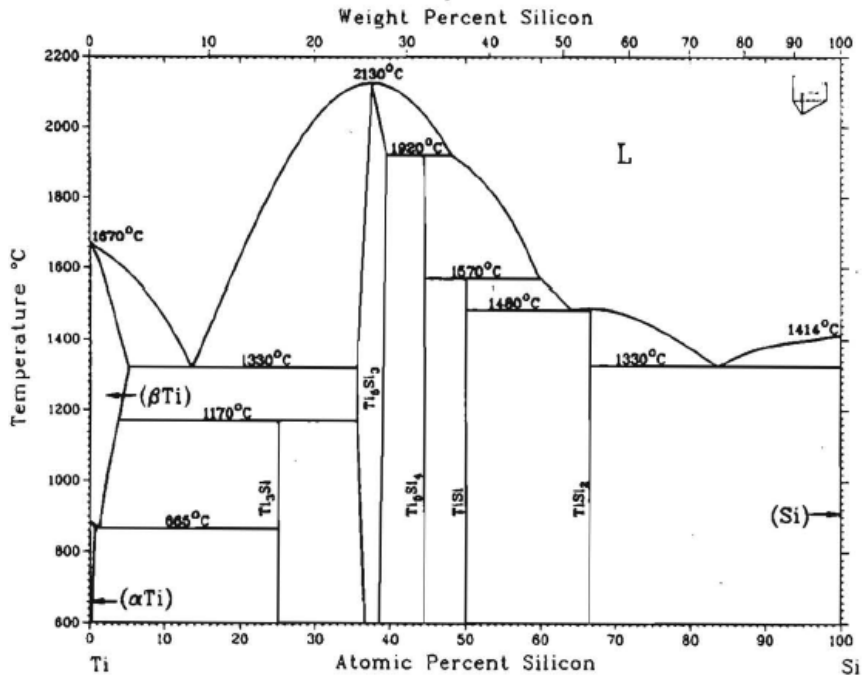


Diagramme d'équilibre binaire Ti-Si

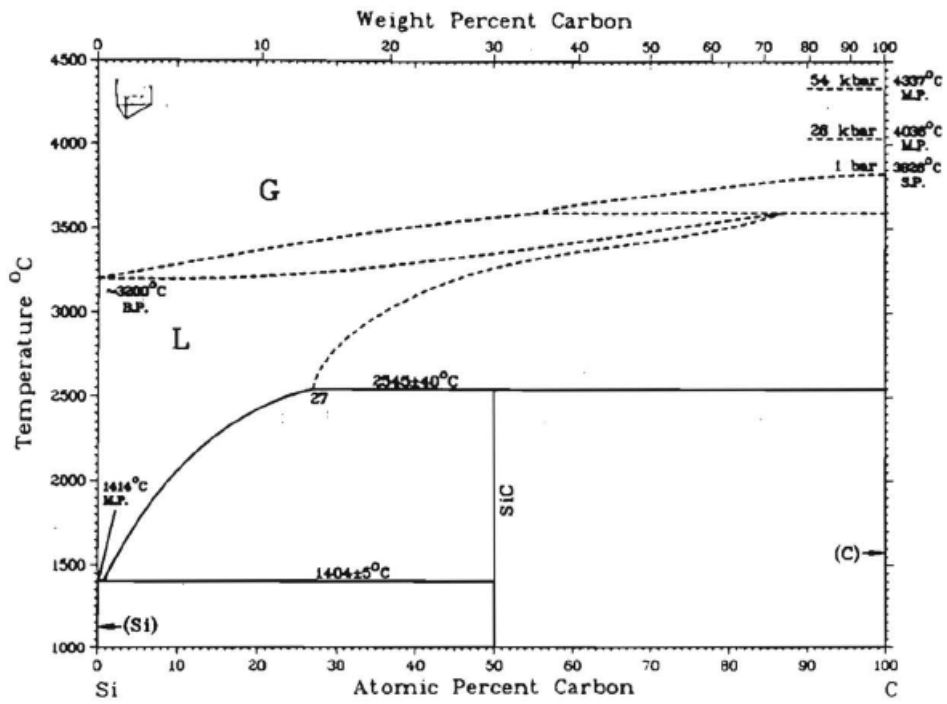


Diagramme d'équilibre binaire Si-C