

UNIVERSITÉ DE BLIDA 1
Faculté des Technologie
Département de génie Mécanique

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Science des Matériaux

**ASSEMBLAGE PAR PROCÉDÉ TIG DE Ti₂AlC AVEC
DIFFÉRENTS MÉTAUX D'APPORT**

Par

Nabil CHIKER

devant un Jury composé de:

Y. Benkedda	Professeur, U. de Blida 1	Président
M. Derbal	Professeur, U. de Blida 1	Examineur
D. Miroud	Professeur, U.S.T.H.B., Alger	Examineur
R. Badji	Directeur de recherche CRTI	Examineur
M. Hadji	Professeur, U. de Blida 1	Directeur de thèse

Blida, 2018

RÉSUMÉ

L'objectif de la présente étude, est de trouver le meilleur moyen pour faire assemblé les phases MAX et particulièrement la phase Ti_2AlC avec différents métaux d'apport (Ti, Cu, Al). Cette phase a démontré des propriétés exceptionnelles qui peuvent être résumées comme la combinaison des propriétés des métaux et des céramiques, tels que : la résistance aux chocs thermiques, la ténacité, la conductivité thermique et électrique, et sa très bonne usinabilité. La particularité de cette phase (Ti_2AlC) nous a conduit à penser à un procédé utilisé généralement pour le soudage des métaux et des alliages métalliques, c'est le procédé TIG (tungstène inerte gaz). Mais vu l'importante résistance thermique de Ti_2AlC , le soudage n'est pas applicable puisque l'énergie fournie par l'arc du TIG est insuffisante pour atteindre le point de fusion de Ti_2AlC , donc l'assemblage dans ce cas s'effectuera par le brasage, où l'adhésion entre le Ti_2AlC et le métal d'apport est assurée par l'inter-diffusion des éléments et la création d'une interface formée par des nouvelles phases. Le métal utilisé est un facteur essentiel qui détermine la nature des interfaces créées et par conséquent les propriétés du joint de l'assemblage.

Les interfaces Métal/MAX ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS). Lorsque le substrat MAX entre en contact avec le métal fondu (Ti, Cu ou Al) il commence à se décomposer en TiC_x ou TiC (à cause de la température élevée durant le brasage). Cette décomposition se manifeste par l'enlèvement des atomes d'Al à partir de la maille de Ti_2AlC , qui est accompagnée avec un rétrécissement volumique. Ce dernier, conduit à la formation des micro-vides, ce qui est considéré comme un chemin libre pour l'infiltration du métal liquide dans le substrat, donnant naissance à des nouveaux composés. Notant qu'aucune fissure n'a été observée après le brasage TIG. Les résultats des essais mécaniques ont révélé que la zone la plus dure dans les différents systèmes Métal/MAX est la zone de la phase MAX décomposée.

Mots-clés : Phases MAX, TIG, microscopie, décomposition, inter-diffusion, rétrécissement volumique, infiltration, essais mécanique.

ABSTRACT

The objective of the present study is to find the best way to join the MAX phases and particularly the Ti_2AlC phase with different filler metals (Ti, Cu, Al). This phase has demonstrated exceptional properties that can be summarized as the combination of properties of metals and ceramics, such as : thermal shock resistance, toughness, thermal and electrical conductivity, and it's very good machinability. The particularity of this phase (Ti_2AlC) led us to think about a process generally used for the welding of metals and metals alloys, TIG process (tungsten inert gas). Because of the high thermal resistance of Ti_2AlC , welding is not applicable since the energy provided by the arc of TIG process is insufficient to reach the melting point of Ti_2AlC . Therefore, the joining in this case will be done by brazing, where adhesion between Ti_2AlC and the filler metal is ensured by the interdiffusion of the elements and the creation of an interface formed by new phases. The metal used is an essential factor that determines the nature of the interfaces created and therefore the properties of the joint.

The Metal/MAX interfaces were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (EDS). When the MAX substrate comes into contact with molten metal (Ti, Cu or Al) it start decomposing into TiC_x or TiC (due to the high temperature during brazing). This decomposition is manifested by the de-intercalation of Al atoms from Ti_2AlC , which is accompanied by a volume shrinkage. The latter leads to the formation of micropores, which can be considered as a free path for the infiltration of the liquid metal into the substrate, giving rise to new compounds. In particular, no crack was observed after TIG brazing. The results of the mechanical tests revealed that the decomposed zone is the hardest in all Metal/MAX systems studied herein.

Keywords : MAX Phases, TIG process, microscopy, decomposition, inter-diffusion, volume shrinkage, infiltration, mechanical properties.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو البحث على أفضل طريقة لتجميع مادة خزفية تنتمي إلى عائلة MAX (وخاصة المرحلة Ti_2AlC) مع معادن مختلفة (التنغستين، النحاس، الألومينيوم). وقد أظهرت هذه المرحلة خصائص استثنائية يمكن تلخيصها على أنها مزيج من خصائص المعادن والسيراميك، مثل: مقاومة الصدمة الحرارية، المتانة، التوصيل الحراري والكهربائي، وقابلية التشكيل بواسطة آلات الخراطة و غيرها. خصوصية هذه المادة الخزفية (Ti_2AlC) أدت بنا إلى التفكير في عملية تستخدم عادة لتلحيم المعادن وسبائك المعادن (التلحيم بواسطة القوس الكهربائي باستعمال الغاز الخامل (TIG)). ونظرا لأن الحرارة التي يولدها قوس التلحيم غير كافية للوصول إلى نقطة انصهار Ti_2AlC , التجميع في هذه الحالة يتم بواسطة الإلتصاق بين Ti_2AlC والمعدن عن طريق تبادل العناصر(الذرات) وخلق واجهة تشكلها مركبات جديدة. المعدن المستخدم هو عامل أساسي يحدد طبيعة الواجهات التي يمكن إنشاؤها وبالتالي خصائص مفاصل التجميع.

تمت دراسة واجهات معدن/MAX عن طريق المسح المجهر الإلكتروني (MEB) وطيف تشتت الطاقة (EDS). عندما تتصل قطعة السيراميك مع المعدن المنصهر (التنغستين، النحاس أو الألومينيوم) فإن هذه الأخيرة تبدأ في التحلل إلى كربيد التنغستن (TiC) (بسبب ارتفاع درجة الحرارة أثناء لحام). ويكون هذا التحلل من خلال إزالة ذرات الألومينيوم من خلية السيراميك، الذي يصاحبه انكماش في الحجم. هذا الأخير يؤدي إلى تشكيل مسامات، التي يمكن اعتبارها مسار حر لتسلل المعدن السائل داخل قطعة السيراميك، مما أدى إلى ظهور مركبات جديدة. يجب التنويه أنه لم يلاحظ أي تصدع بعد اللحام. و كشفت نتائج الإختبارات الميكانيكية أن أفضى منطقة (المنطقة الأصلب) في مختلف أنظمة معدن/MAX المدروسة هي منطقة السيراميك المتحللة.

الكلمات الرئيسية : عائلة MAX , المسح المجهر الإلكتروني, التحلل, تبادل العناصر, انكماش في الحجم, الإختبارات الميكانيكية.

REMERCIEMENTS

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

Mes remerciements aux membres du jury pour avoir accepté de participer au jury et juger mon travail de thèse. Merci pour toutes vos remarques et discussions enrichissantes.

Monsieur Mohamed HADJI, Directeur de ce travail, je vous remercie de m'avoir encadré pendant ces années d'études, m'avoir fait bénéficier de votre expérience, et m'avoir fait partager votre passion pour la recherche, merci pour votre disponibilité. Et merci de m'avoir accordé une large liberté d'action pour mener ce travail dans d'excellentes conditions.

Beaucoup d'autres ont contribué à la réalisation de ce travail de thèse. Je voudrais les remercier tous. Je pense plus particulièrement à : Fayçal pour la réalisation des dépôts métallique par le procédé TIG (CRTI) ; Fayrouz ZAHRA et Meziane CHERIF pour l'observation des échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB) et Monsieur Mohammed AZZAZ pour l'analyse par DRX. Je remercie également Brahim MEHDI pour m'avoir accordé une partie de son temps en m'aidant à ajuster les courbes de DRX par raffinement rietveld.

Merci aux docteurs Adel HADDAD, Youcef HADJI et Yacine NEMRI, et aux doctorants Saber BENOMARE, Nacer DILMI, Bendiba GUEDOUAR, qui m'ont aidé, conseillé et supporté durant ces années ; J'ai trouvé en eux des experts et des amis dans le travail. Je suis fasciné par leur grande curiosité et rigueur scientifique et ils ont su me motiver dans les moments difficiles.

Ma famille a été présente tout au long de ce travail et je tiens à les remercier pour cela. J'adresse une pensée particulière à mes parents.

Enfin l'envie est forte de remercier mes amis qui ont contribué à leur manière à ce travail.

TABLES DES MATIÈRES

INTRODUCTION	17
PRÉSENTATION DU SUJET ET PROBLÉMATIQUE	20
CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE SUR LES PHASES MAX	23
1.1. INTRODUCTION	23
1.2. STRUCTURE DES PHASES MAX	23
1.2.1. Élément chimique	23
1.2.2. Structure cristallographique	24
1.2.3. Liaisons atomiques	27
1.3. PRINCIPALES PROPRIÉTÉS DES PHASES MAX	31
1.3.1. Propriétés physiques	31
1.3.1.1. Propriétés électriques	31
1.3.1.2. Propriétés thermiques	33
1.3.1.3. Propriétés élastiques	36
1.3.2. Propriétés mécaniques	39
1.3.2.1. Caractéristiques microstructurales des phases MAX	39
1.3.2.2. Les bandes de kink (Kink Bands)	41
1.4. ÉLABORATION DES PHASES MAX	46
1.4.1. Compactage isostatique à chaud (CIC)	46
1.4.2. Pressage uniaxial à chaud (HP)	47
1.4.3. Le frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS)	48
1.5. APPLICATIONS POTENTIELLES DES PHASES MAX	50
1.6. CONCLUSION	52

CHAPITRE 2 : ASSEMBLAGE DES CÉRAMIQUES	53
2.1. INTRODUCTION	53
2.2. ADHÉSION SOLIDE-LIQUIDE	54
2.2.1. Mouillabilité	54
2.2.1.1. Angle de contact	54
2.2.1.2. Paramètre d'étalement	55
2.2.2. Énergie d'adhésion	56
2.2.2.1. Equation de Dupré	56
2.3. DIFFICULTÉS DE BRASAGE AVEC LES CÉRAMIQUES ET LES SOLUTIONS.....	58
2.3.1. Le brasage indirect	59
2.3.2. Le brasage réactif	61
2.4. ASSEMBLAGE DES PHASES MAX	64
2.4.1. Assemblage des phases MAX par procédé TIG (Tungsten Inert Gaz) ...	66
2.5. CONCLUSION	67
 CHAPITRE 3 : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	 69
3.1. INTRODUCTION	69
3.2. SYNTHÈSE DE LA PHASE MAX	70
3.2.1. Pressage à chaud (Hot Pressing, HP)	70
3.2.1.1. Principe	70
3.2.2. Mode opératoire	71
3.3. ASSEMBLAGE	72
3.3.1. Procédé d'assemblage TIG (tungstène inerte gaz)	72
3.3.1.1. Principe	72
3.3.1.2. Paramètres technologiques du soudage TIG	74
3.3.2. Appareillage et conditions opératoires	77

3.4. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE	80
3.4.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	80
3.4.1.1. Appareillage et mode opératoire	82
3.4.1.2. Raffinement par Rietveld	83
3.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par dispersion d'énergie EDS-X	83
3.4.3. Nano-indentation et module d'élasticité à température ambiante	85
3.4.3.1. Principe	85
3.4.3.2. Appareil utilisé et mode opératoire	88
 CHAPITRE 4 : ÉLABORATION ET ASSEMBLAGES	 89
4.1. INTRODUCTION	89
4.2. ÉLABORATION	90
4.2.1. Matériaux de départ	90
4.2.2. Echantillon synthétisé	91
4.2.3. Observation au microscope électronique à balayage	93
4.3. ASSEMBLAGE DU COMPOSITE (TAC) AVEC DIFFERENTS METAUX D'APPORT	95
4.3.1. Etude microstructurales et Caractérisation des propriétés mécaniques des différents systèmes Métal/TAC réalisés	96
4.3.1.1. Le système Ti/TAC	96
• Caractérisation des propriétés mécaniques	107
• Microdureté	107
• Nano-indentation	108
• Discussion	110
4.3.1.2. Le système Cu/TAC	115
• Caractérisation des propriétés mécaniques	121
• Microdureté	121
• Nano-indentation	122
• Discussion	123

4.3.1.3. Le système AI/TAC	127
• Discussion	131
CONCLUSION GÉNÉRALE	134
ANNEXES	139
ANNEXE 1	139
ANNEXE 2	140
ANNEXE 3	141
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABRÉVIATIONS	142
RÉFÉRENCES	146

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

- Figure 1.1** : Extrait du tableau périodique indiquant les éléments M, A et X pouvant réagir pour former une phase MAX 24
- Figure 1.2** : Les trois mailles élémentaires (211, 312 et 413) des phases MAX ... 25
- Figure 1.3** : Les structures cristallines 211 (Ti_2AlC) et 312 (Ti_3AlC_2) 26
- Figure 1.4** : microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) d'un échantillon de $Ti_5Al_2C_3$ traité thermiquement (a) grain contenant la phase $Ti_5Al_2C_3$, (b) diffraction de la zone sélectionnée, (c) image par microscope électronique à haute résolution (HRTEM) et simulation de structure, et (d) maille élémentaire de $Ti_5Al_2C_3$ 30
- Figure 1.5** : Dépendance de la résistivité à la température. a) du Ti et des phases MAX sélectionnés dans la gamme 0-1000k. b) Des phases MAX avec l'Al comme élément A. c) Des phases avec V comme élément M, d) Des phases sélectionnés avec différents éléments X (C,N) 32
- Figure 1.6** : Région de ségrégation de phase P–T pour Ti_2AlC 33
- Figure 1.7** : La conductivité thermique de certaines phases Max en fonction de la température 34
- Figure 1.8** : a) Élément chauffant à base de Ti_2AlC chauffé par résistance à 1350 °C dans l'air. b) Micrographie de la couche d'oxyde d' Al_2O_3 après 10.000 cycles thermiques jusqu'à 1350 °C ne montre aucune fissuration de la couche d'oxyde 35
- Figure 1.9** : Les valeurs théoriques et expérimentales de (a) module de Young et (b) module de cisaillement des phases MAX 36
- Figure 1.10** : valeurs de rigidité spécifique vs carte de densité pour certaines phases MAX et céramiques structurales 37
- Figure 1.11** : Dépendances de E et G sur (a) Z_{av} et (b) r_A 38
- Figure 1.12** : système vis –écrou usiné à partir d'un morceau de Ti_3SiC_2 39

Figure 1.13 : Forme des grains dans les phases MAX : (a) micrographie de la surface du Ti_2AlN réalisée avec un microscope électronique à balayage, (b) vue schématique de la forme en latte d'un grain	40
Figure 1.14 : Micrographie MEB montrant les délaminations associées aux murs de dislocations (KB) dans un composite Ti_2AlC/Ti_3AlC_2	41
Figure 1.15 : Étapes de formation d'un KB, d'après le modèle de Hess et Barrett	42
Figure 1.16 : KB sous-critique : paires de dislocations assemblées suivant un contour elliptique	43
Figure 1.17 : Représentation schématique de la formation d'un kink band	44
Figure 1.18 : a) Schémas d'une IKB de forme ellipsoïde et des boucles carrées de dislocation. b) Schéma de la formation d'IKB dans un échantillon polycristallin. c) Courbes, contrainte/déformation en compression cyclique pour Ti_2AlC	45
Figure 1.19 : Compactage isostatique à chaud (CIC)	47
Figure 1.20 : Schéma représentatif du principe de Pressage à chaud	48
Figure 1.21 : Schéma d'une enceinte de frittage SPS	49
Figure 1.22 : a) Exemple d'un élément chauffant à base de Ti_2AlC , b) Composants de contact électrique (remplacement de la couche d'Or par des couches minces de Ti_3SiC_2)	50
Figure 1.23 : Airbus PW4000 Twinjet A330	51
Figure 2.1 : Bilan des forces de tension de surface au niveau de la ligne de contact triple pour une goutte sessile	54
Figure 2.2 : différents cas de mouillage du liquide sur un substrat solide	55
Figure 2.3 : La rupture de l'assemblage sl qui a l'énergie interfaciale γ_{sl} , produit deux nouvelles surfaces s et l , d'énergie superficielle γ_{sv} et γ_{lv}	57
Figure 2.4 : Comparaison du comportement de mouillage d'une céramique avec (a) un fil de brasage métallique classique ; (b) un fil de brasage actif	59

Figure 2.5 : Métallisation avec Mo/Mn	61
Figure 2.6 : Micrographies SEM en mode rétrodiffusé représentant : a) l'interface Ti/Ti ₃ SiC ₂ ; b) la zone II avec un haut grossissement	66
Figure 2.7 : a) macrographie optique du système acier 308 SS/Ti ₃ SiC ₂ , montrant l'initiation de fissures (point X), b) macrographie optique du système Al/Ti ₃ SiC ₂	67
Figure 3.1 : Schéma du principe du pressage à chaud	71
Figure 3.2 : Schéma de principe du soudage TIG	73
Figure 3.3 : Caractéristiques des modes de fonctionnement possibles pour le soudage TIG	74
Figure 3.4 : Schéma général du procédé TIG	78
Figure 3.5 : La condition de Bragg pour la réflexion des rayons X par un cristal ..	81
Figure 3.6 : Illustration schématique des positions pour l'analyse DRX	82
Figure 3.7 : Schéma de la courbe charge-déplacement enregistrée lors d'une mesure de nano-indentation	85
Figure 3.8 : Schéma de la surface d'un solide au contact avec une pointe d'indentation et après avoir retiré la pointe chargé	86
Figure 4.1 : Diagramme de DRX de la poudre Maxthal 211	90
Figure 4.2 : Diagramme de DRX de l'échantillon TAC	92
Figure 4.3 : Micrographie (MEB) d'une surface de l'échantillon TAC, et les spectres d'analyse chimique des points A et B	94
Figure 4.4 : Fractographie de l'échantillon TAC	95
Figure 4.5 : schéma représentatif du processus de brasage	95
Figure 4.6 : Micrographie optique du système Ti/TAC. Le courant utilisé : 60 A ..	96
Figure 4.7 : (a) Micrographie MEB en mode d'électrons rétrodiffusés de l'interface Ti/TAC montrant trois zones, marquées I, II et III. (b), (c) et (d) représentent les Cartographies élémentaires de : Al, Ti et C, respectivement. Le courant utilisé : 60 A	98

- Figure 4.8** : Diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon Ti/TAC brasée par TIG, La courbe inférieur (noir) montre le diffractogramme du matériau TAC de départ. La courbe au milieu (rouge) est celui de la zone I. La courbe supérieur (bleu) est celui de la zone II. Le courant utilisé : 60 A 99
- Figure 4.9** : Microscopie MEB en mode d'électrons secondaires de l'interface Ti/TAC : (a) Faible grossissement, montrant trois zones, étiquetées I, II et III. (b), (c) et (d) représentes les zones III, II et I, respectivement avec un haut grossissement. Le courant utilisé : 60 A 102
- Figure 4.10** : (a) Micrographie MEB en mode d'électrons rétrodiffusés de l'interface Ti/TAC montrant trois zones, marquées I, II et III. (b), (c) et (d) représentes les Cartographies élémentaires de : Al, Ti et C, respectivement. Le courant utilisé : 50 A 105
- Figure 4.11** : Micrographie MEB de l'échantillon Ti/TAC (60 A) fracturée : (a) Zone I ; (b) zone II montrant une fracture typique de $TiC_{0.6}$; (c) Un haut grossissement de b 106
- Figure 4.12** : Microdureté Vickers de différentes zones à l'interface de l'échantillon Ti/TAC. Le courant utilisé : 60 A 107
- Figure 4.13** : Courbes charge-déplacement pour l'essai de nano-indentation des zones I et II du système Ti/TAC (60 A) (Figure 4.9) 108
- Figure 4.14** : La variation d'énergie libre (ΔG) en fonction de la température calculée à partir des réactions possibles (1, 2 3) dans le système Ti/TAC 111
- Figure 4.15** : Micrographie optique du système Cu/TAC : (a) 40 A, (b) 60 A 115
- Figure 4.16** : Diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu/TAC brasée par TIG. La courbe en bas (rouge) montre le diffractogramme de la zone I. La courbe supérieur (bleu) est celui de la zone II. Le courant utilisé : 60 A 116
- Figure 4.17** : Microphotographie MEB en mode d'électrons secondaires de l'interface Cu/TAC : (a) Faible grossissement, montrant deux zones, étiquetées I et II. (b) la zone II ; (c) identique à b mais avec un

grossissement plus élevé et (d) zone I. Courant utilisé : 60 A	118
Figure 4.18 : Microphotographie MEB en mode d'électrons secondaires de l'interface Cu/TAC : (a) Faible grossissement, montrant deux zones, étiquetées I et II. (b) la zone II ; (c) identique à b mais avec un grossissement plus élevé et (d) zone I. Courant utilisé : 40 A	119
Figure 4.19 : Micrographie MEB de l'échantillon Cu/TAC (60 A) fracturé : (a) Zone I ; (b) Un haut grossissement de a ; (c) zone II, la figure insérée est un agrandissement de la région indiquée par le petit carré jaune ; (d) Un haut grossissement de c	120
Figure 4.20 : Microdureté Vickers de différentes zones à l'interface de l'échantillon Cu/TAC. Le courant utilisé : 60 A	122
Figure 4.21 : Courbes charge-déplacement pour l'essai de nano-indentation des zones I et II (Figure 4.17a) du système Cu/TAC (60 A)	122
Figure 4.22 : Micrographie optique du système Al/TAC	127
Figure 4.23 : (a) Micrographie MEB en mode d'électrons rétrodiffusés de l'interface Al/TAC montrant trois zones, marquées I, II et III. (b), (c) et (d) représentent les Cartographies élémentaires de : Ti, Al et C, respectivement	128
Figure 4.24 : Microscopie MEB en mode d'électrons secondaires de l'interface Al/TAC : (a) zone III, (b) zone II, (c) zone I ; (d), (e) et (f) montrent un haut grossissement de a, b et c, respectivement	129
Figure 4.25 : Énergie libre de formation de différents composés intermétallique Ti-Al en fonction de la température	132
Tableau 1.1 : Paramètres de mailles pour quelques phases MAX	27
Tableau 1.2 : Les différentes phases connues à ce jour (la masse volumique théorique est représentée en gras (g/cm ³), suivie des paramètres de maille <i>a</i> et <i>c</i> en angström Å)	29
Tableau 2.1 : Alliages de brasage sous vide pour l'assemblage des céramiques métallisées	60

Tableau 2.2 : Alliages de brasage actif disponibles industriellement	62
Tableau 3.1 : Caractéristiques des métaux d'apport utilisé	79
Tableau 3.2 : Conditions opératoires des assemblages effectués	79
Tableau 4.1 : Résumé de la quantification des phases et leurs paramètres de mailles de la poudre Maxthal 211	91
Tableau 4.2 : Résumé de la quantification des phases et leurs paramètres de mailles du composite TAC	92
Tableau 4.3 : Paramètres de brasage	97
Tableau 4.4 : Les Données de DRX des phases Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 et TiC	100
Tableau 4.5 : Résumé des quantités et des paramètres de maille des phases Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , $Ti_5Al_2C_3$, TiC , $TiC_{0.6}$, Ti_3AlC et Ti obtenues à partir de l'analyse Rietveld des courbes de DRX des échantillons TAC et Ti/TAC (60 A)	101
Tableau 4.6 : Le résumé des résultats d'EDSX en at.% obtenues à partir des diverses régions indiquées sur la figure 4.9)	103
Tableau 4.7 : Propriétés mécaniques des zones I et II du système Ti/TAC (60A) obtenues par nano-indentation instrumentée. Pour la zone II, 5 points ont été choisis	109
Tableau 4.8 : Les valeurs d'enthalpie et entropie standard de la formation des composés ternaires et $TiC_{0.6}$	111
Tableau 4.9 : Paramètres de brasage	115
Tableau 4.10 : Résumé des quantités et des paramètres de maille des phases Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , $Ti_5Al_2C_3$, TiC , $AlCu_2Ti$ et $Cu(Al)$ obtenues à partir de l'analyse Rietveld des courbes de DRX de l'échantillon Cu/TAC (60 A)	117
Tableau 4.11 : Le résumé des résultats d'EDSX en at.% obtenues à partir des diverses régions indiquées sur la figure 4.17)	119

Tableau 4.12 : Propriétés mécaniques des zones I et II du système Cu/TAC (60A) obtenues par nano-indentation instrumentée. Pour la zone II, 5 points ont été choisis	123
Tableau 4.13 : Le résumé des résultats d'EDSX en at.% obtenues à partir des diverses régions indiquées sur la figure 4.24)	130
Tableau 4.14 : La dépendance de la température de l'énergie libre de la formation de divers composés intermétalliques Ti–Al. Toutes les valeurs sont données en (J/mol)	131

INTRODUCTION GÉNÉRALE :

De simples marchandises à la technologie avancée, les céramiques et les métaux sont les matériaux les plus utilisés, bien que les deux aient des propriétés presque opposées. Les céramiques sont de bons isolants, présentent une bonne résistance à la corrosion, mais sont extrêmement fragiles. Par ailleurs, les métaux sont de bons conducteurs électriques et thermiques, usinables, ont des modules d'élasticité élevés, mais présentent souvent une faible résistance à la corrosion. La recherche de matériaux qui combinent à la fois les propriétés du métal et de la céramique devient de plus en plus importante au 21^{ème} siècle.

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

La particularité des phases MAX réside dans leurs propriétés exceptionnelles qui résultent de leur structure nanolamellaire et peuvent être résumées comme la combinaison des propriétés des métaux et des céramiques. Les phases MAX sont généralement rigides, légères et plastiques à haute température. Elles sont de bons conducteurs électriques et thermiques et sont résistantes à la corrosion et à l'usure. Les phases MAX possèdent aussi des propriétés mécaniques uniques : tolérantes à l'endommagement, résistantes aux chocs thermiques et usinables. Ce qui leur permet d'être des candidats favorables pour leurs utilisation dans la fabrication des différentes pièces mécaniques dans des domaines de grand potentiel tels que, l'aéronautique, l'énergie,...etc. 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.

Pour cette raison, les études sur l'assemblage des phases MAX sont importantes pour promouvoir les applications des céramiques. Ces dernières années, quelques études ont focalisé sur l'assemblage de ces derniers (section 2.4)

Les avantages technologiques et industriels amenés par la combinaison de matériaux céramiques et métalliques ont suscité de nombreuses études sur les mécanismes de liaison Métal/Céramique [1–3]. Si on considère qu'actuellement les

procédés techniques d'élaboration sont assez bien maîtrisés, les phénomènes qui en découlent lors de la formation de la liaison ne sont pas parfaitement connus et compris. Réaliser une liaison entre un métal et une céramique pose de multiples problèmes fondamentaux. En particulier les mécanismes d'adhésion et d'adhérence mis en jeu lors de l'établissement de la liaison et le problème des contraintes résiduelles générées au cours du refroidissement de l'assemblage sont des données à maîtriser pour des assemblages fiables.

Notre travail consiste à étudier l'assemblage de la phase Ti_2AlC avec différents métaux d'apport tels que le : Cu, Ti, et Al. Vu la bonne propriété électrique et l'excellente résistance à haute température du Ti_2AlC , on a pensé à un procédé utilisé généralement pour le soudage des métaux et alliages métalliques, c'est le procédé TIG (Tungsten Inert Gaz). Mais le soudage n'est pas applicable dans notre cas, puisque l'énergie fournie par l'arc du TIG est insuffisante pour atteindre le point de fusion du Ti_2AlC , donc l'assemblage dans ce cas s'effectuera par le brasage où l'adhésion entre le Ti_2AlC et le métal d'apport est assurée par l'inter-diffusion des éléments est la création d'une interface formée par des nouvelles phases, et par conséquent on obtient l'assemblage souhaité.

Pour décrire cette démarche, ce mémoire comporte deux parties principales :

La première concerne l'étude bibliographique sur les phases MAX et l'assemblage des céramiques :

- Le premier chapitre est consacré à la présentation des phases MAX, en ce qui concerne leurs structures, les différentes propriétés physiques et mécaniques, techniques d'élaboration et les potentiels domaines d'application.
- Le deuxième chapitre est consacré à une étude bibliographique sur l'assemblage des céramiques en générale et les phases MAX en particulier, et aborde aussi les difficultés concernant la réalisation des assemblages céramique/métal.

La seconde partie est consacrée aux moyens mis en œuvre pour la réalisation des liaisons Métal/MAX, ainsi qu'aux résultats expérimentaux obtenus :

- Le chapitre 3 est réservé à la technique mise en œuvre pour l'élaboration de Ti_2AlC , description des différents assemblages et démarches expérimentales retenues.
- Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux concernant les systèmes Métal/MAX réalisés avec l'étude microstructurale et la caractérisation des propriétés mécaniques.

PRÉSENTATION DU SUJET ET PROBLÉMATIQUE

Dans les années soixante du vingtième siècle, Nowtony et ses collègues ont mené des travaux de recherche sur la synthèse d'un grand nombre de carbures et de nitrures [4–20]. C'était une réalisation impressionnante, au cours de cette décennie, son groupe a découvert plus de 100 nouveaux carbures et nitrures où 30 parmi eux appartiennent à la famille appelée à l'époque H- ou Hägg phases [4], dont la composition chimique est M_2AX , où M est un métal de transition, A un élément des groupes IIIA et/ou IVA et X représente le carbone C et/ou l'azote N. De plus, les phases de Hägg sont des céramiques conductrices électrique et thermique, qui présentent un intérêt particulier pour ce travail.

Le cristallographe G. Hägg [21] a établi une règle empirique qui renseigne sur la structure adoptée par la phase donnée M_2AX . Cette règle concerne le rapport des rayons des atomes X et M qui doit être tel que $\frac{r(X)}{r(M)} < 0.59$, auquel cas, le métalloïde X occupera les sites octaédriques d'insertion : ceci confère au carbone (ou à l'azote) sa position dans une cavité octaédrique du métal M.

Cette famille de matériaux était totalement ignorée après sa découverte à part quelques articles russes publiés en mi- années soixante-dix [22, 23] sur la synthèse des phases Ti_2AlC , et Ti_2AlN . Mais les résultats de caractérisation par rapport à la dureté rapportés dans ces études (21-24GPa) étaient contradictoires avec les valeurs connues actuellement pour les phases MAX (3-6 GPa) [24]. Certaines mesures de perméabilité magnétique sur les phases Ti_2AlC et Cr_2AlC ont également été rapportées [13].

Pour l'histoire des phases MAX actuelles (Le terme MAX phase est utilisé pour la première fois par le professeur Barsom [25]), le Ti_3SiC_2 est considéré comme la phase qui a permis leur redécouverte après de longues années d'ignorance vue la particularité de leurs propriétés qui ont attiré l'attention de la communauté scientifique. Plusieurs tentatives de fabrications des massifs de Ti_3SiC_2 effectuaient sans atteindre la pureté et la densité souhaitée [26–29], pour la majorité des cas le TiC était présent comme une phase secondaire et quelques fois le SiC. C'est qu'à 1996 que Barsom et al [30] à l'Université de Drexel (Philadelphie, USA) 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 1.2).

Les phases MAX les mieux caractérisés à ce jour sont Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 et Ti_2AlC . Nous connaissons actuellement leur résistance à la compression et à la flexion et leurs dépendances à la température, en plus de leur dureté, leur résistance à l'oxydation, leur résistance à la fracture et leurs propriétés tribologiques. En outre, leurs conductivités électriques et thermiques ont été quantifiées [24]. Ces matériaux ont la particularité de conjuguer certaines propriétés des métaux aux propriétés caractéristiques des céramiques. Ainsi, elles sont rigides tout en présentant une faible dureté et en étant étonnamment tolérantes aux dommages, réfractaires et résistantes aux chocs thermiques, conductrices de la chaleur et de l'électricité et usinables avec les outils traditionnels pour les aciers (scies, perceuses, etc.) sans apport de lubrifiant [31]. Les phases MAX possèdent des propriétés mécaniques intéressantes (relativement faible dureté mais grande rigidité) et des systèmes de glissement de dislocation particulièrement simples et actifs dès la température ambiante [31]. Par ailleurs, les phases MAX présentent, comme les céramiques, une résistance aux acides et aux bases, de bonnes propriétés mécaniques à haute température, une résistance à l'oxydation à haute température, une faible masse volumique, un module d'Young élevé et un caractère réfractaire [31].

Notre étude sur l'assemblage de ces phases portera essentiellement sur le Ti_2AlC et le Ti_3AlC_2 , l'une des phases les mieux caractérisées par ailleurs [24].

La technique la plus courante dans le domaine d'assemblage des céramiques en générale et les phases MAX en particulier est la thermocompression «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 [32]. 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 à géométrie complexe. L'un des procédés pour résoudre ce problème est le procédé TiG (Tungsten Inert Gas Welding Process). Ce procédé est connu par sa souplesse où on peut souder des zones inaccessibles vu la simplicité de sa technologie. Le bon fonctionnement de

ce procédé a besoin d'une bonne conductivité électrique, et une autre fois les propriétés des phases MAX interviennent avec une très bonne conductivité électrique.

L'incompatibilité des propriétés physiques entre la céramique et le métal de brasage ou la céramique et le substrat du métal, engendrent des concentrations de contraintes résiduelles au niveau des joints d'assemblage pendant le refroidissement, et conduit à un affaiblissement du système. Qui se manifeste comme des fissures au niveau du conjoint Métal/MAX [135]. Donc il faut bien choisir le métal d'apport.

CHAPITRE 1

BIBLIOGRAPHIE SUR LES PHASES MAX

1.1. INTRODUCTION

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

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

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

1.2. STRUCTURE DES PHASES MAX

1.2.1. Élément chimique

Les phases MAX tirent leur nom de leur formule chimique : $M_{n+1}AX_n$, où M représente un métal de transition (titane, vanadium, chrome, ..), A est un élément du groupe A (colonnes 3, et 4) du tableau périodique, et X représente le carbone ou bien l'azote. L'indice n varie de 1 à 3, et les structures M_2AX , M_3AX_2 et M_4AX_3 correspondantes, sont nommées respectivement 211, 312 et 413. La figure 1.1), montre les éléments M, A et X qui peuvent réagir pour former des phases MAX.

1 IA																18 VIIA		
H	2 IIa		M Métal de transition M				A Elément A			X Cou N			13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	He
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

Figure 1.1 : Extrait du tableau périodique indiquant les éléments M, A et X pouvant réagir pour former une phase MAX [33].

1.2.2. Structure cristallographique

Généralement, les phases MAX ont une structure cristalline hexagonale (qui cristallisent dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$) dont la figure 1.2 présente les différentes mailles élémentaires selon la valeur de n. Ces structures peuvent être décrites comme la superposition de plans monoatomiques de l'élément A et de plans plus complexes formés à partir des éléments M et X, où les atomes X remplissent les sites octaédriques entre les atomes M (M_6X). Les éléments A sont situés au centre des prismes trigonaux qui sont plus grands que les sites octaédriques M_6X . La principale différence entre les structures 211, 312 et 413 est le nombre de couches M séparant les monocouches A : deux couches pour la série 211, trois pour la série 312, et quatre pour la série 413. Les rapports A/M sont de 0,5, 0,33 et 0,25 pour les structures 211, 312 et 413, respectivement. Cette différence est cruciale et fondamentale pour comprendre les propriétés des phases MAX en général, et leurs propriétés mécaniques en particulier.

Les structures 312 et 413 sont plus compliqué que la structure 211 avec deux différents sites de l'élément M, notés M_I et M_{II} . La structure 413 a également deux sites X différents, notés X_I et X_{II} . Suivant *Etzkorn et al* [34], les atomes M liés aux atomes A on les désigne comme M_I et ceux liés seulement aux atomes X comme M_{II} . La même chose vaut pour les atomes X ; ceux liés à un atome M_I on les désigne comme X_I , et ceux liés seulement à M_{II} comme X_{II} .

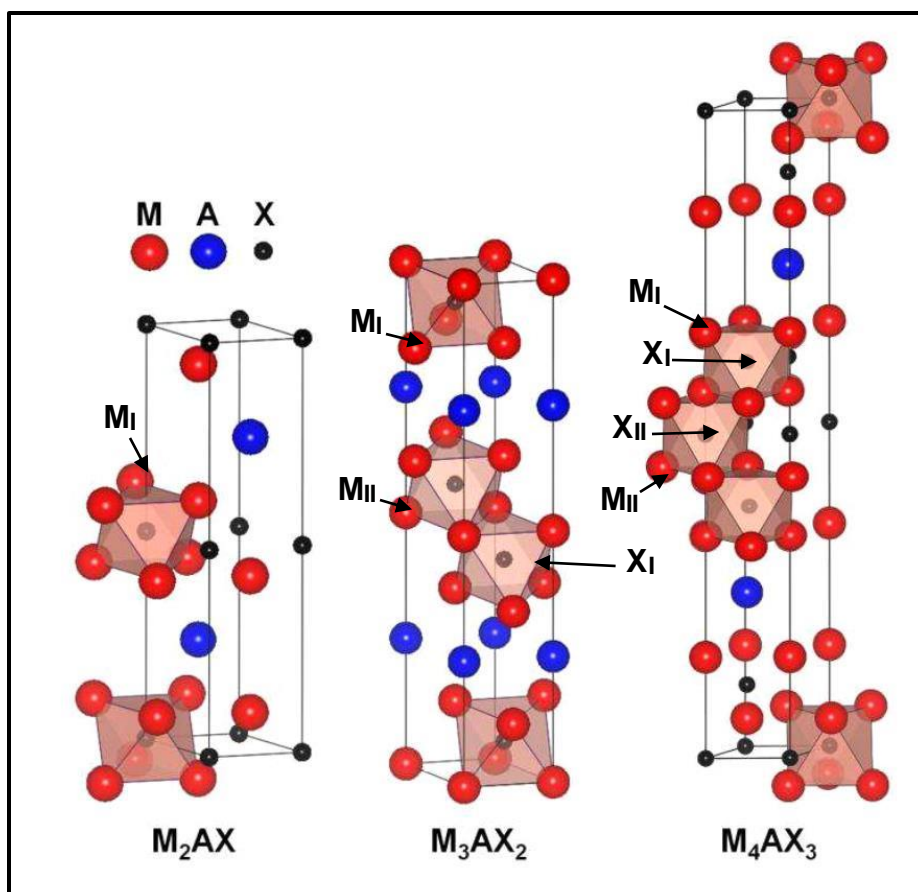


Figure 1.2 : Les trois mailles élémentaires des trois structures (211, 312 et 413) des phases MAX.

Le système Ti-Al-C (utiliser dans notre étude) est l'ensemble le plus important et stable des phases MAX grâce à une excellente résistance à l'oxydation à haute température au-dessus de 1100 °C.

L'insertion de monocouches d'Al dans une matrice de TiC implique que les fortes liaisons Ti-C sont rompues et remplacées par des liaisons Ti-Al plus faibles. Ainsi, dans Ti_2AlC , chaque deuxième monocouche des atomes de carbone doit être remplacée par une monocouche de Al. Les blocs de TiC entourant les monocouches d'Al sont ensuite jumelés avec la couche d'Al en tant que plan miroir. La figure 1.3 montre la structure cristalline de Ti_2AlC (211), construit avec des plans de Ti-C-Ti binaires séparés par des plans de Ti-Al-Ti plus souples avec des liaisons plus faibles [35]. A titre de comparaison, la structure cristalline 312 est également représentée, où il y a deux différents atomes de Ti, nommés : Ti_I et Ti_{II} . Comme observé sur la figure 1.3, la structure cristalline 211 contient des atomes Ti_I avec des liaisons chimiques à la fois aux atomes C et A, tandis que la structure 312 contient également des atomes Ti_I qui se lient uniquement à C.

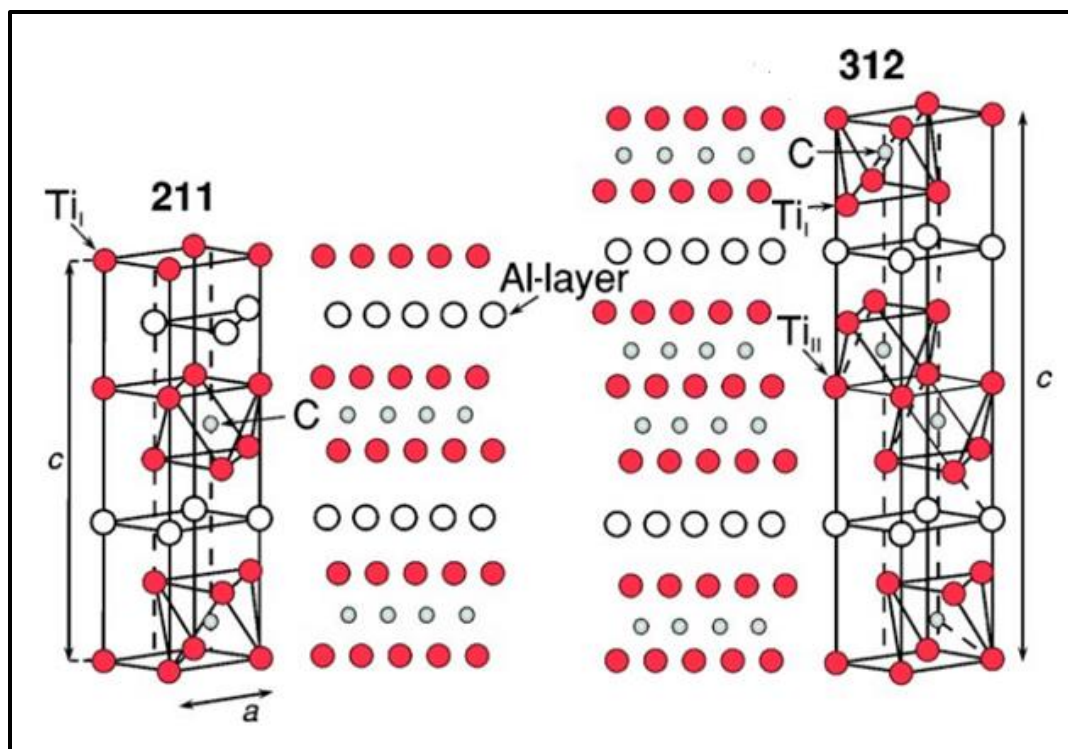


Figure 1.3 : Les structures cristallines 211 (Ti_2AlC) et 312 (Ti_3AlC_2).

Les paramètres de maille mesurés par différentes méthodes pour plusieurs phases MAX, montrent une anisotropie cristalline très importante ($c/a > 3$; Tableau 1.1). La combinaison de cette dernière avec l'aspect lamellaire lié aux différents types de liaisons inter-planaires, suggère que les mécanismes de déformation des phases MAX sont proches de ceux des matériaux lamellaires comme le graphite [36]. Ces mécanismes sont détaillés plus loin.

Tableau 1.1 : Paramètres de mailles pour quelques phases MAX [37].

	a (Å)	c (Å)	c/a
Ti₂AlN	2.99	13.61	4.55
Ti₂AlC	3.04	13.60	4.47
Cr₂AlC	2.86	12.80	4.48
Ti₂SC	3.22	11.22	3.48
Ti₃SiC₂	3.07	17.67	5.76
Ti₃AlC₂	3.08	18.58	6.03
Ti₄AlN₃	2.99	23.37	7.81

1.2.3. Structure électronique

Pour comprendre les propriétés affichées par les phases MAX, nous devons jeter un coup d'œil à leur structure électronique. Les liaisons chimiques dans ces matériaux sont basées sur des transferts de charges complexes impliquant des liaisons métalliques, ioniques et covalentes [38]. De manière générale, les principales liaisons interatomiques dans les phases MAX sont les suivantes :

a) Une liaison covalente forte formée par les atomes M et X dans les couches M-X.

Tous comme les phases MX correspondantes, les liaisons entre les atomes M et X dans les phases MAX sont assez fortes. Cela est dû à l'hybridation entre les orbitales d des atomes M et les orbitales 2p des atomes X. Cette liaison contribue à la grande rigidité des phases MAX.

La liaison M–A est généralement moins forte que la liaison M–X.

b) La liaison métallique M_d – M_d domine la densité d'état au niveau de Fermi. Cette dernière est généralement la responsable de la bonne conductivité électrique de type métallique affichée par les phases MAX.

c) Liaison ionique : comme on a déjà mentionné, les liaisons entre les atomes M et X sont des liaisons covalentes, vu la faible différence d'électronégativité $\Delta\chi < 1.7$ [39]. En d'autres lieux, on ne trouve jamais une céramique avec un caractère covalent à 100%. Il y a donc des liaisons ioniques manifestées par les atomes M et X. La contribution ionique à la liaison M–X résulte d'un transfert de charge partiel à partir des atomes M vers les atomes X ou vice versa [24], ce qui a été prouvé par *Neckel* [40], pour le TiC et le TiN.

Le tableau 1.2 regroupe les différentes phases MAX connues jusqu'à ce jour, où la majorité appartient à la série 211 (plus de 50 découvertes par *Nowotny et al* [4], à part la phase Zr_2AlC synthétisée pour la première fois par *Lapauw et al* [41] en 2015). Pour la série 312, 6 phases existent dont la première était la phase Ti_3SiC_2 découverte par *Jeitshko et al* [14], et la dernière est récemment (2016) découverte par *Lapauw et al* [42] il s'agissait du Zr_3AlC_2 . À la fin des années 90, *Barsoum* et ses collègues ont commencé à s'intéresser aux phases MAX dans le système Ti–Al–N. Ils ont rencontré un document qui prétendait l'existence de la phase Ti_3AlN_2 ; quand ils ont comparé le paramètre de la maille c rapporté pour cette phase $-23^\circ A^\circ$ avec celui de son premier cousin Ti_3AlC_2 (dont le paramètre de la maille c est plus proche de $18^\circ A^\circ$), ils ont écrit un article [43] faisant valoir que la structure déclarée ne serait tout simplement pas une structure 312. Une année plus tard (1999), ils ont montré par microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) que la phase rapportée comme Ti_3AlN_2 était en fait Ti_4AlN_3 [44]. Pour cette dernière, quatre couches de Ti sont séparées par une couche d'Al (Figure 1.3). Et depuis cette découverte d'autres phases ont vu le jour, tels que : le Nb_4AlC_3 [45], Ta_4AlC_3 , V_4AlC_3 [46] et le Ti_4GaC_3 [47].

Tableau 1.2 : Les différentes phases connues à ce jour (la masse volumique théorique est représentée en gras (g/cm³), suivie des paramètres de maille *a* et *c* en angström Å) [48].

IIB	IIIA	IVA	VA	VIA
	Al Ti ₂ AlC 4.11 (3.04, 13.60) Ti ₂ AlN 4.31 (2.989, 13.614) V ₂ AlC 4.07 (3.1, 13.83) Cr ₂ AlC 5.24 (2.86, 12.8) Nb ₂ AlC 6.5 (3.1, 13.8) Ta ₂ AlC 11.82 (3.07, 13.8) Ti ₃ AlC ₂ 4.5 (3.075, 18.578) Ti ₄ AlN ₃ 4.76 (2.988, 23.372) α-Ta ₄ AlC ₃ 12.9 (3.11, 24.12) β-Ta ₄ AlC ₃ 13.2 (3.087, 23.70) Nb ₄ AlC ₃ 7.09 (3.123, 24.109) Ta ₄ AlC ₃ 13.18 (3.092, 22.708) V ₄ AlC ₃ 5.16 (2.9302, 22.745)	Si Ti ₃ SiC ₂ 4.52 (3.066, 17.67) Ti ₄ SiC ₃ 4.65 (3.05, 22.67)	P V ₂ PC 5.38 (3.077, 10.91) Nb ₂ PC 7.09 (3.28, 11.5)	S Ti ₂ SC 4.62 (3.216, 11.22) Zr ₂ SC 6.2 (3.4, 12.13) Hf ₂ SC (3.36, 11.99)
Zn	Ga Ti ₂ GaC 5.53 (3.07, 13.52) V ₂ GaC 6.39 (2.93, 12.84) Cr ₂ GaC 6.81 (2.88, 12.61) Nb ₂ GaC 7.73 (3.13, 13.56) Mo ₂ GaC 8.79 (3.01, 13.18) Ta ₂ GaC 13.05 (3.1, 13.57) Ti ₂ GaN 5.75 (3.00, 13.3) Cr ₂ GaN 6.82 (2.875, 12.77) V ₂ GaN 5.94 (3.00, 13.3) Ti ₄ GaC ₃ 5.17 (3.069, 23.44)	Ge Ti ₂ GeC 5.68 (3.07, 12.93) V ₂ GeC 6.49 (3.00, 12.25) Cr ₂ GeC 6.88 (2.95, 12.05) Ti ₃ GeC ₂ 5.55 (3.07, 17.76)	As V ₂ AsC 6.63 (3.11, 11.3) Nb ₂ AsC 8.025 (3.31, 11.9)	Se
Cd Ti ₂ CdC 9.71 (3.21, 4.41)	In Ti ₂ InC 6.2 (3.13, 14.06) Zr ₂ InC 7.1 (3.34, 14.91) Nb ₂ InC 8.3 (3.17, 14.37) Hf ₂ InC 11.57 (3.3, 14.73) Ti ₂ InN 6.54 (3.07, 13.97) Zr ₂ InN 7.53 (3.27, 14.83)	Sn Ti ₂ SnC 6.36 (3.163, 13.679) Zr ₂ SnC 7.16 (3.357, 14.57) Nb ₂ SnC 8.4 (3.241, 13.802) Hf ₂ SnC 1.8 (3.32, 14.388) Hf ₂ SnN 7.72 (3.31, 14.3) Ti ₃ SnC ₂ 5.99 (3.136, 18.65)	Sb	Te
	Ti Ti ₂ TiC 8.63 (3.15, 13.98) Zr ₂ TiC 9.17 (3.36, 14.78) Hf ₂ TiC 13.65 (3.32, 14.62) Zr ₂ TiN 9.6 (3.3, 14.71)	Pb Ti ₂ PbC 8.55 (3.2, 13.81) Zr ₂ PbC 9.2 (3.38, 14.66) Hf ₂ PbC 12.13 (3.55, 14.4)	Bi	

Ils existent aussi des structures hybrides. Les premiers rapportés étaient dans le système Ti-Si-C par *Palmquist et al* [49]. Ils ont montré qu'en fonction de la concentration du Si dans leurs films minces, ils pourraient croître, en plus des phases 312 et 413, deux régions ($\text{Ti}_5\text{Si}_2\text{C}_3$ et $\text{Ti}_7\text{Si}_2\text{C}_5$). Par exemple, la phase 523 peut être considérée comme composé de deux demi-maillages élémentaires de 312 et 211. De même, la phase 725 à une structure peut être considérée comme deux demi-maillages élémentaires des phases 312 et 413, en alternant trois et quatre couches M entre les couches de l'élément A. Jusqu'à très récemment, ces structures ont été observées en tant que phases minoritaires dans des films minces et ont donc fait l'hypothèse d'être métastables [49].

Récemment, *Lane et al* [50] ont pu convertir les poudres de Ti_2AlC en phase 523 prédominante, avec un recuit du premier en Ar à 1500°C pour 8 heures. La maille élémentaire de la phase 523 a une structure trigonale, avec des paramètres de maille a et c égale à 3.067 et 48.16 Å, respectivement. Notez que le motif en chevauchement de couches MX est maintenu (Figure 1.4).

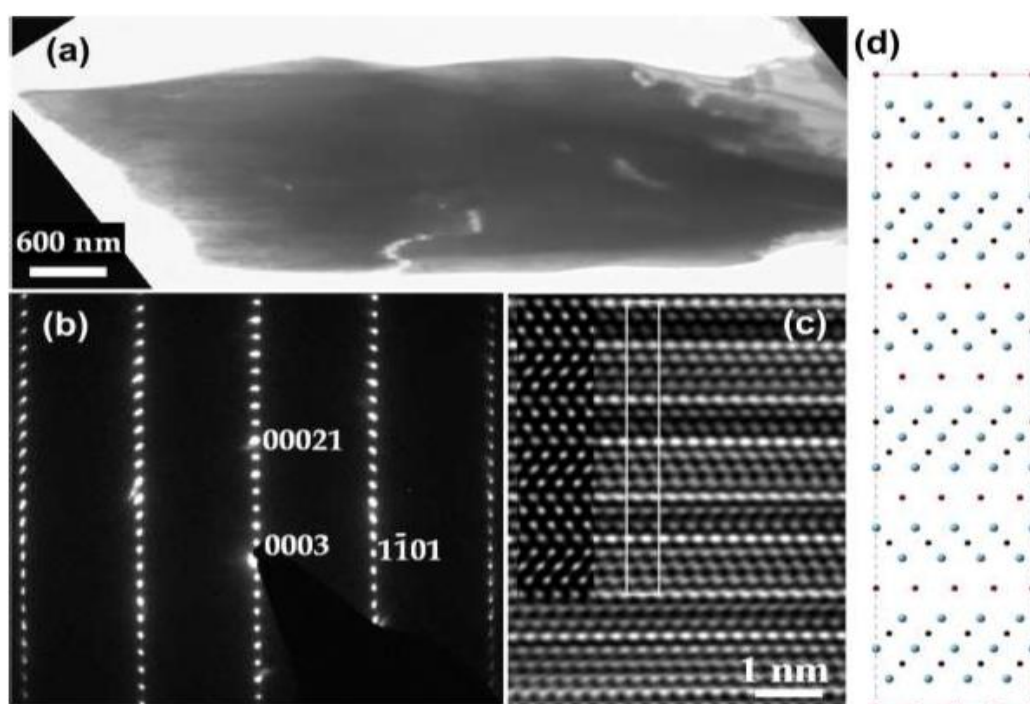


Figure 1.4 : microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) d'un échantillon de $\text{Ti}_5\text{Al}_2\text{C}_3$ traité thermiquement (a) grain contenant la phase $\text{Ti}_5\text{Al}_2\text{C}_3$, (b) diffraction de la zone sélectionnée, (c) image par microscope électronique à haute résolution (HRTEM) et simulation de structure, et (d) maille élémentaire de $\text{Ti}_5\text{Al}_2\text{C}_3$ [50].

1.3. PRINCIPALES PROPRIÉTÉS DES PHASES MAX

La particularité des phases MAX est qu'elles combinent des propriétés caractéristiques des céramiques et certaines propriétés usuelles des métaux. Les propriétés d'une phase $M_{n+1}AX_n$ présentent souvent des similitudes avec la phase MX correspondante.

1.3.1. Propriétés physiques

La particularité des phases MAX réside dans leurs propriétés exceptionnelles, qui peuvent être résumées comme la combinaison des propriétés des métaux avec ceux des céramiques.

1.3.1.1. Propriétés électriques

Les phases MAX sont de bons conducteurs électriques avec des résistivités qui se situent dans la gamme entre 0.07 et 2.7 $\mu\Omega\cdot m$ à température ambiante (Figure 1.5), ce qui les place dans le domaine de la conduction métallique. Comme les autres conducteurs métalliques, leurs résistivités augmentent linéairement avec la température [24].

D'après la figure 1.5a), il est clair que le Ti_3SiC_2 et le Ti_3AlC_2 ont une meilleure conductivité par rapport au titane (Ti). A l'exception du Ti_4AlN_3 qui se comporte comme un semi-métal. La figure 1.5b) représente la variation de résistivité (ρ) en fonction de température pour quatre phases MAX contenant de l'aluminium, il est évident que le changement de l'élément M influe sur la résistivité à la température ambiante, et surtout sur ça variation sous l'effet de la température ($d\rho/dt$).

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 (Figure 1.5c). 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 1.5d) 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 dramatique sur la résistivité comme le cas du $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ représenté dans la figure 1.5d).

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 [51].

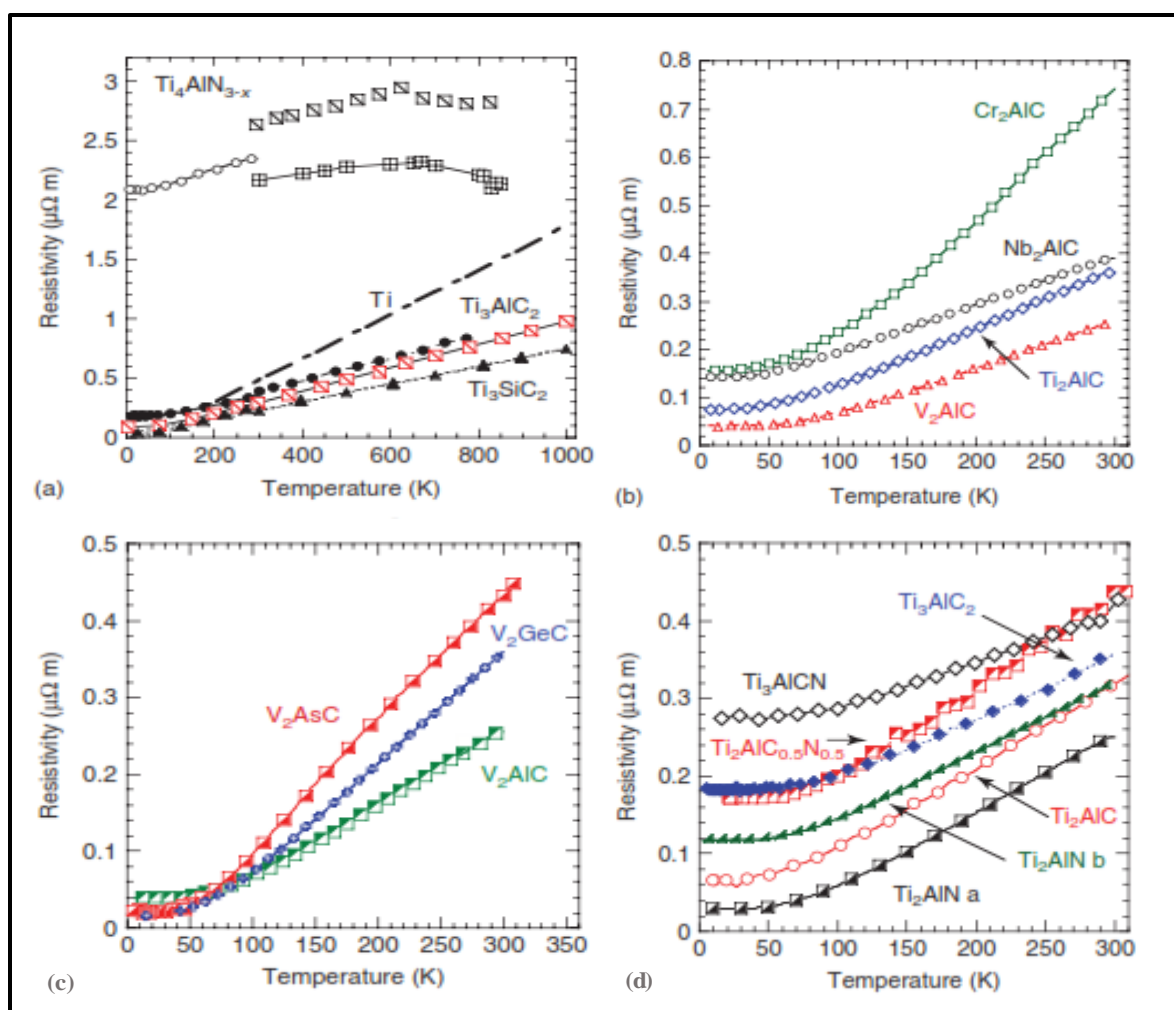
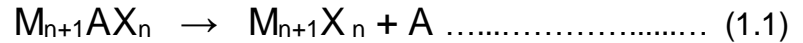


Figure 1.5 : Dépendance de la résistivité à la température : a) du Ti et des phases MAX sélectionnés dans la gamme 0-1000k [51–53], b) Des phases MAX avec l'Al comme élément A [54], c) Des phases avec V comme élément M [24], d) Des phases sélectionnés avec différents éléments X (C, N) [55].

1.3.1.2. Propriétés thermiques

Les phases MAX ne fondent pas, mais se décomposent à des températures élevée. Cette décomposition produit le carbure ou le nitrure du métal de transition et l'élément du groupe A selon l'équation suivant :



La température du début de décomposition varie de 850°C pour le CrGaN [56] à plus de 2300°C pour le Ti₃SiC₂ qui est particulièrement réfractaire [57]. Plusieurs chercheurs ont rapporté que la phase Ti₃SiC₂ devient instable à des températures plus grandes que 1400°C dans une atmosphère inerte [58–62]. Un phénomène similaire a également été observé pour le Ti₃AlC₂ [63–66]. Dans une autre étude *Zhang et al* [67] ont signalé que le Ti₃SiC₂ est thermiquement stable jusqu'à 1300°C dans l'azote. *Qin et al* [68] ont utilisé la méthode d'analyse thermique différentielle est appliquée pour étudier la ségrégation de la phase Ti₂AlC à haute pression hydrostatique (jusqu'à 5GPa). Les résultats révèlent que la température de décomposition de Ti₂AlC été 890°C pour une pression de P= 5 GPa et 1030°C pour P= 4 GPa ; la figure 1.6, montre la région de ségrégation de phase P–T pour Ti₂AlC. On constate que les limites de basse température pour la ségrégation de la phase Ti₂AlC dépendent fortement de la pression.

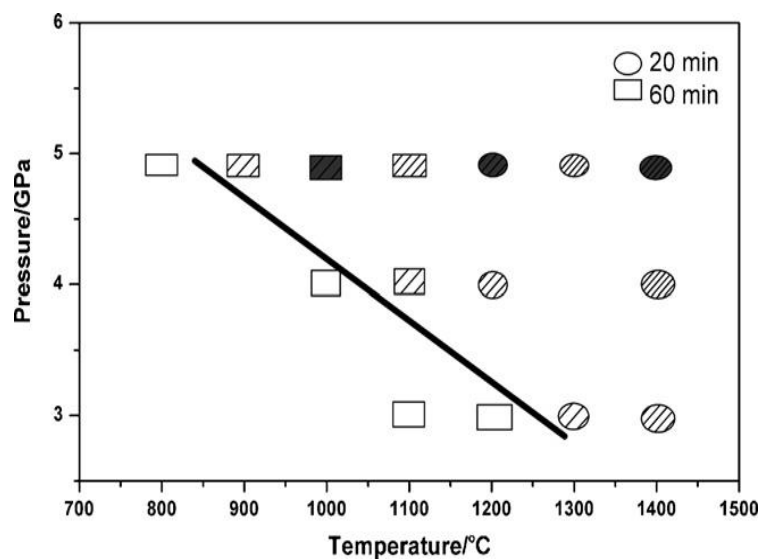


Figure 1.6 : Région de ségrégation de phase P–T pour Ti₂AlC [69].

Ces résultats contradictoires suggèrent que la stabilité thermochimique des phases MAX est encore mal comprise bien que sa susceptibilité à la décomposition thermique est fortement influencée par des facteurs tels que :

- La pureté des poudres et des matériaux frittés.
- La pression de vapeur de l'élément A.
- La température.
- L'atmosphère.

Les phases MAX sont de bons conducteurs thermiques car ils sont des bons conducteurs électriques. Leurs conductivités thermiques se situent dans la gamme de 12 à 60 $W/(m \cdot K)$ à température ambiante (Figure 1.7).

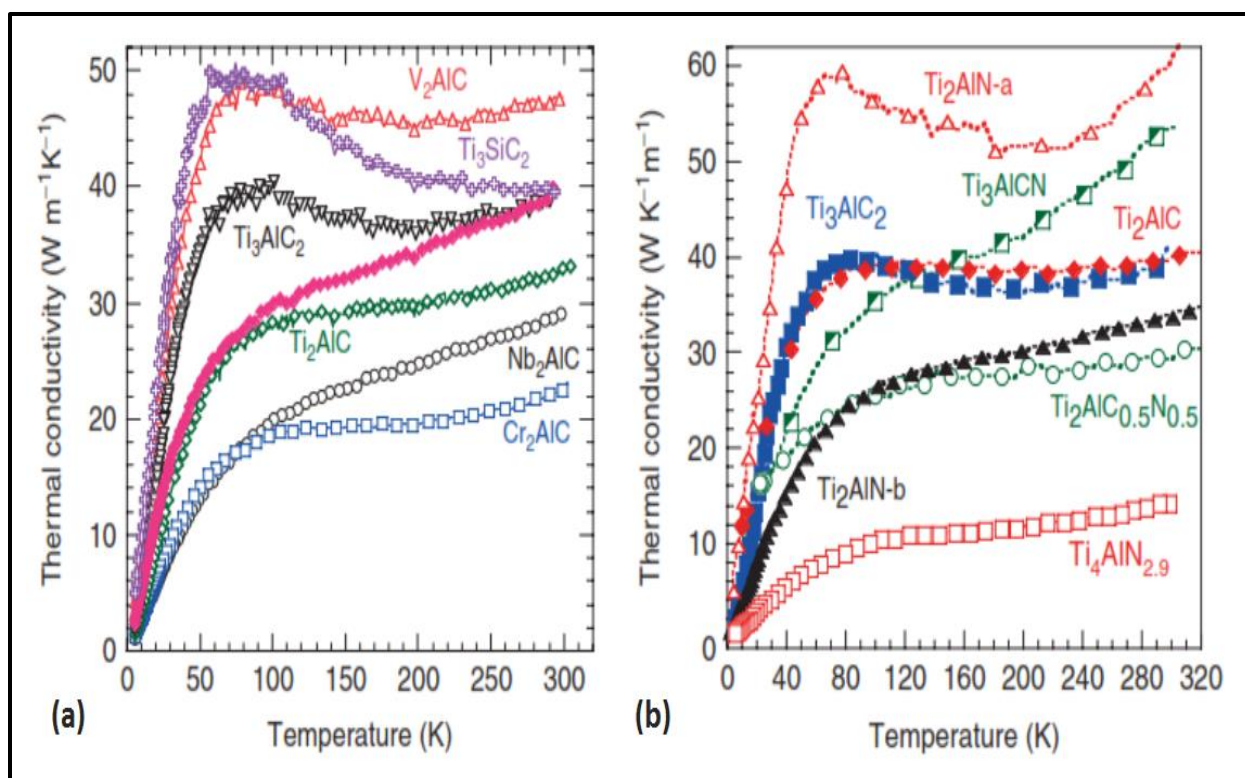


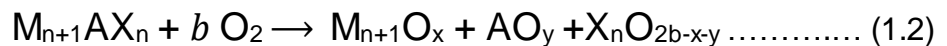
Figure 1.7 : La conductivité thermique de certaines phases MAX en fonction de la température (a) [54] (b) [73].

Dans l'intervalle de températures 25°C à 1000°C, le coefficient de dilatation thermique des phases MAX se situe dans l'intervalle compris entre 7,5 μK^{-1} et 10.5 μK^{-1} [70]. Quelques phases, contenant du chrome, ont des coefficients de dilatation thermique plus élevés, entre 12 à 14 μK^{-1} [71]. Ce coefficient est toujours un peu plus fort que celui de la phase MX correspondante, mais lorsque M et X varient pour un même élément A, le même écart est conservé entre le coefficient de la structure $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ et celui de la structure MX [24].

A titre de comparaison, le cuivre possède une conductivité thermique de l'ordre de 300 $\text{W}/(\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1})$ et un coefficient de dilatation thermique de 16.5 μK^{-1} [72].

❖ Résistance à l'oxydation :

En raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, électriques et thermiques à haute température, certaines phases MAX sont actuellement envisagées pour des applications structurelles et non structurelles à haute température. Leur résistance à l'oxydation, cependant, détermine leurs utilités dans l'air. Dans la plupart des cas, les phases MAX s'oxydent selon l'équation (1.2) [74].



Par conséquent, leur résistance à l'oxydation dépend de la nature des oxydes qui se forment.

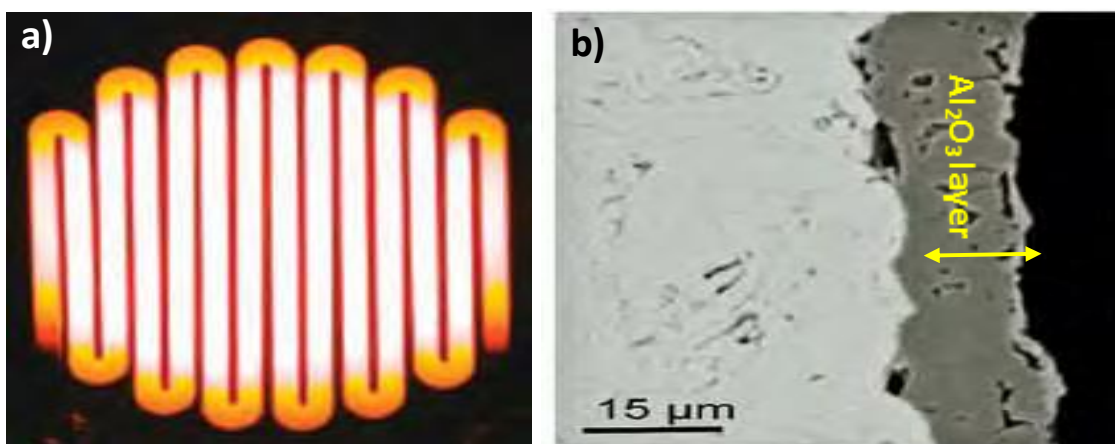


Figure 1.8 : a) Élément chauffant à base de Ti_2AlC chauffé par résistance à 1350 °C dans l'air. b) Micrographie de la couche d'oxyde d' Al_2O_3 après 10.000 cycles thermiques jusqu'à 1350 °C ne montre aucune fissuration de la couche d'oxyde [75].

La phase MAX la plus résistante à l'oxydation est Ti_2AlC , car elle forme une couche d' Al_2O_3 stable et protectrice qui peut résister à des cycles thermiques jusqu'à 1350 °C pendant 10 000 cycles sans fissuration (Figure 1.8b) [75]. La résistance à l'oxydation de Cr_2AlC est également superbe car elle forme également une couche protectrice d' Al_2O_3 , mais, l'oxyde s'épuise pendant le cycle thermique [74].

1.3.1.3. Propriétés élastiques

Le module d'Young d'une céramique est généralement plus fort que celui d'un métal (entre 250 et 500GPa pour la plupart des céramiques techniques) du fait de la grande rigidité des liaisons mises en jeu. Les phases MAX ne font pas exception à cette règle, ils sont très rigides, avec des valeurs de module de Young et de cisaillement se situant respectivement dans les gammes de 178 à 362 GPa et de 80 à 142 GPa à la température ambiante (Figure 1.9) [24].

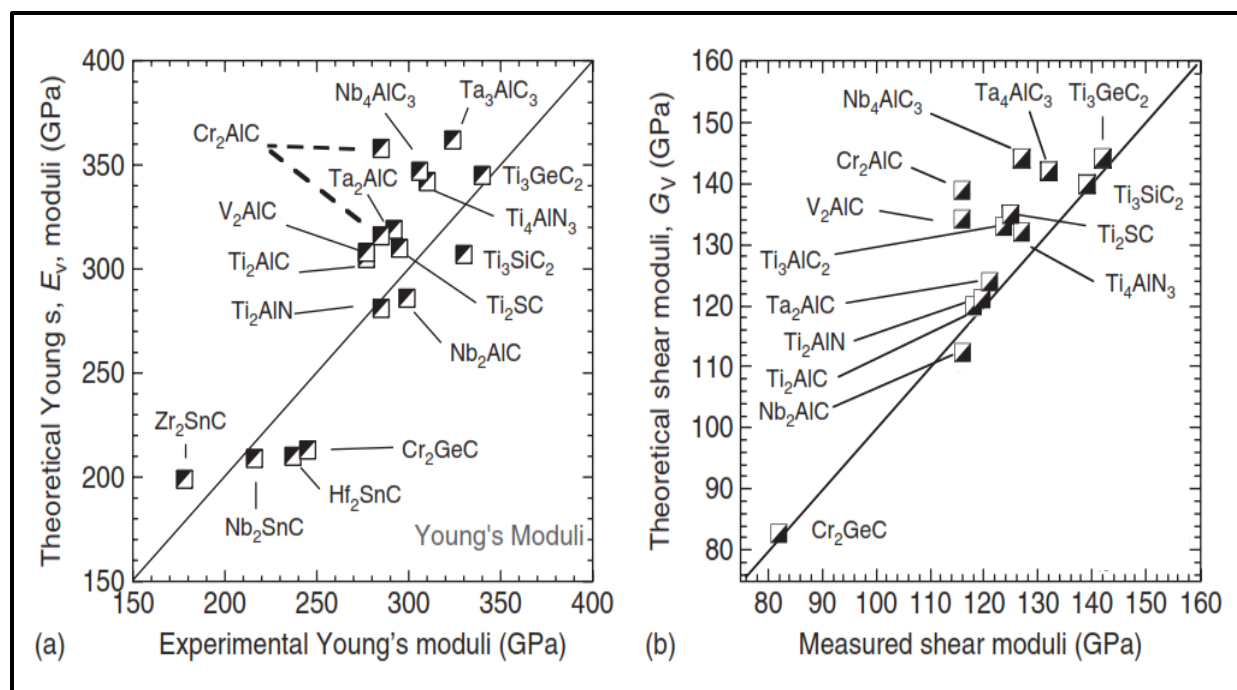


Figure 1.9 : Les valeurs théoriques et expérimentales de (a) module de Young et (b) module de cisaillement des phases MAX [24].

Le Ti_3SiC_2 a un module d'Young et de cisaillement d'environ 320 GPa et 140 GPa, respectivement. Qui, comme pour la majorité des solides, décroissent linéairement avec la température.

Les phases 211 comptant moins de liaison M–X que les autres, sont un peu moins rigides ($E \sim 200\text{--}250\text{GPa}$).

Comme les densités de certaines des phases MAX sont relativement faible, $\sim 4.1\text{--}5 \text{ g/cm}^3$, leurs valeurs de rigidité spécifiques peuvent être élevées (Figure 1.10). Par exemple, la rigidité spécifique de Ti_2AlC est presque trois fois que celle du titane. Lorsque ce dernier est combiné avec le fait que les phases MAX sont plus facilement usinables, leurs valeurs de rigidité spécifiques commencent à empiéter sur le domaine d'autres céramiques plus traditionnelles avec des valeurs de rigidité spécifiques comparables qui ne sont pas facilement usinable (Figure 1.10). Par ailleurs, avant la découverte des phases MAX, le prix payé pour des valeurs élevées de rigidité spécifique été le manque d'usinabilité. Ce n'est plus nécessairement le cas.

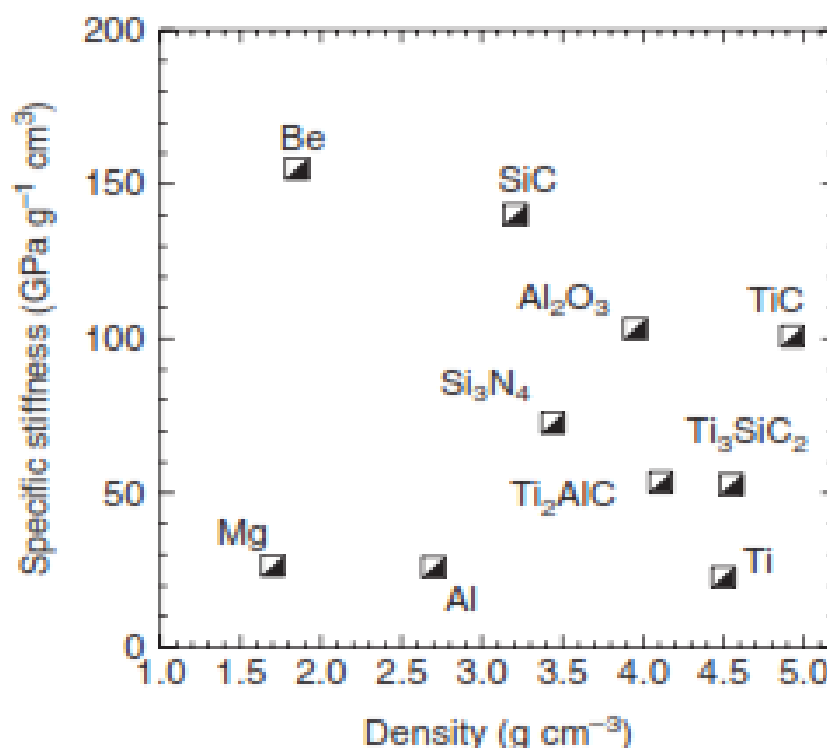


Figure 1.10 : valeurs de rigidité spécifique vs carte de densité pour certaines phases MAX et céramiques structurales [24].

❖ L'effet d'électrons de valence (z_{av}) :

Il existe d'autres façons d'examiner les tendances de module Young et de cisaillement (E et G , respectivement). La figure 1.11a), trace ces derniers en fonction de z_{av} pour des phases MAX sélectionnées. Deux effets - esquissé par les lignes solides et pointillées - peuvent être discernés : le premier est l'effet "trop d'électrons", l'autre est la taille de l'élément du groupe A. Barsoum [24], postule que lorsque z_{av} est trop grand, les électrons sont poussés dans des orbitales anti-déprimantes (antibonding), déstabilisant la structure. La chute abrupte de E et G pour le Cr_2GeC est probablement la meilleure preuve de cette hypothèse.

❖ L'effet de rayon atomique de l'élément A (r_A) :

Les résultats montrés dans la figure 1.11a) suggèrent également que le rayon de l'élément du groupe A, r_A , joue également un rôle important. Ceci est mieux apprécié, et clairement démontré, lorsque E et G sont tracés en fonction de r_A (Figure 1.11b). Dans les deux cas, E et G diminuent en augmentant r_A .

Un certain nombre de documents théoriques ont prédit des changements systématiques dans E ou G en fonction de l'élément M dans la famille M_2AlC , [76–79]. Cependant, lorsque les résultats G et E expérimentaux ont été tracés en fonction de z_{av} , aucune corrélation n'a été trouvée.

En général, l'effet de l'élément X sur les propriétés élastiques est le plus faible [24].

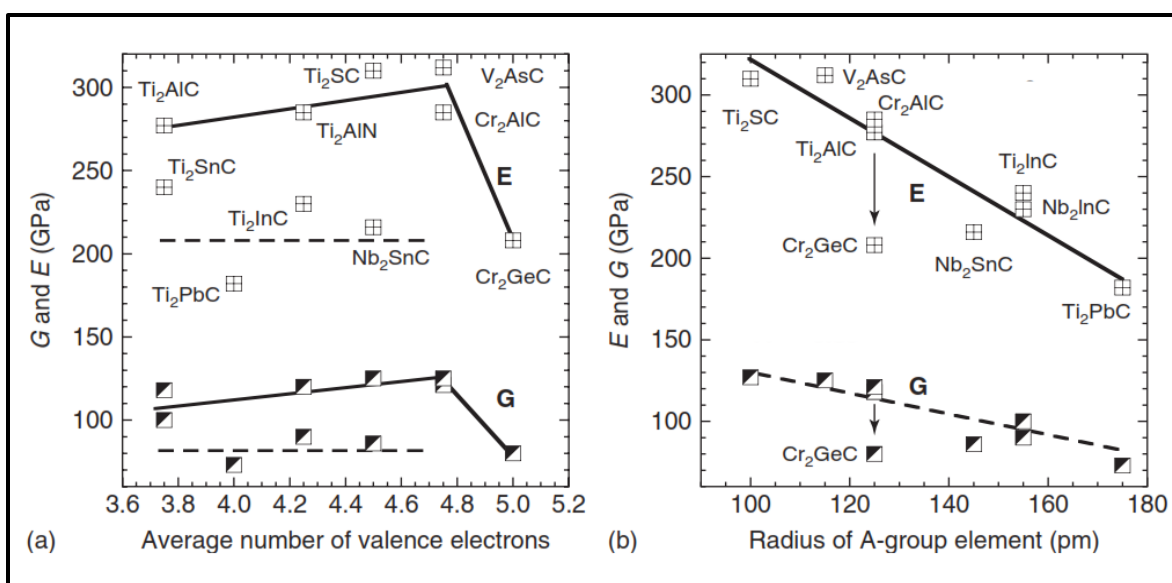


Figure 1.11 : Dépendances de E et G sur (a) z_{av} et (b) r_A [24].

1.3.2. Propriétés mécaniques

Un des principaux désavantages des céramiques est leur mauvaise usinabilité. Certaines Céramiques sont usinables mais pas sur la structure du matériau final : un traitement thermique postérieur est nécessaire pour densifier la structure.

Malgré les similitudes de plusieurs propriétés physiques entre les phases MX et les phases MAX, les différences entre leurs propriétés mécaniques sont frappantes. Les phases MX ne sont pas usinables, intolérantes à l'endommagement, et sont sensibles aux chocs thermiques. Au contraire, les phases MAX sont extrêmement tolérantes à l'endommagement, résistantes aux chocs thermiques et facilement usinables à température ambiante (Figure 1.12). 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 (section 1.3.2.2) qui se forment à partir d'un arrangement de dislocations mobiles dans la structure des phases MAX.

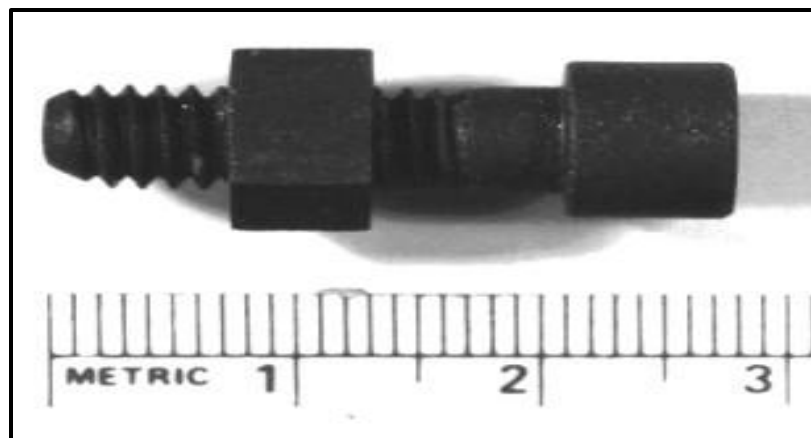


Figure 1.12 : système vis –écrou usiné à partir d'un morceau de Ti_3SiC_2 [80].

1.3.2.1. Caractéristiques microstructurales des phases MAX

Une bonne connaissance des caractéristiques microstructurales des phases MAX est essentielle dans l'étude de leurs propriétés. Elle est également impérative pour comprendre leurs mécanismes de déformation.

Grains :

Les phases MAX synthétisées par métallurgie des poudres sont des échantillons massifs polycristallins avec des grains orientés aléatoirement. Il est généralement observé que, durant la synthèse par compression isostatique à chaud (CIC), les grains de phases MAX croissent en forme de lattes. Grâce à la forte anisotropie de la maille cristalline, les surfaces de ces dernières sont parallèles aux plans de base (Figure 1.13). C'est la raison pour laquelle les projections des grains sur les surfaces observées présentent majoritairement une forme rectangulaire avec un fort rapport de forme.

Concernant leur taille, la littérature fait état d'une grande gamme de valeurs allant de quelques μm à quelques centaines de μm , en fonction des conditions de synthèse utilisées [37, 81].

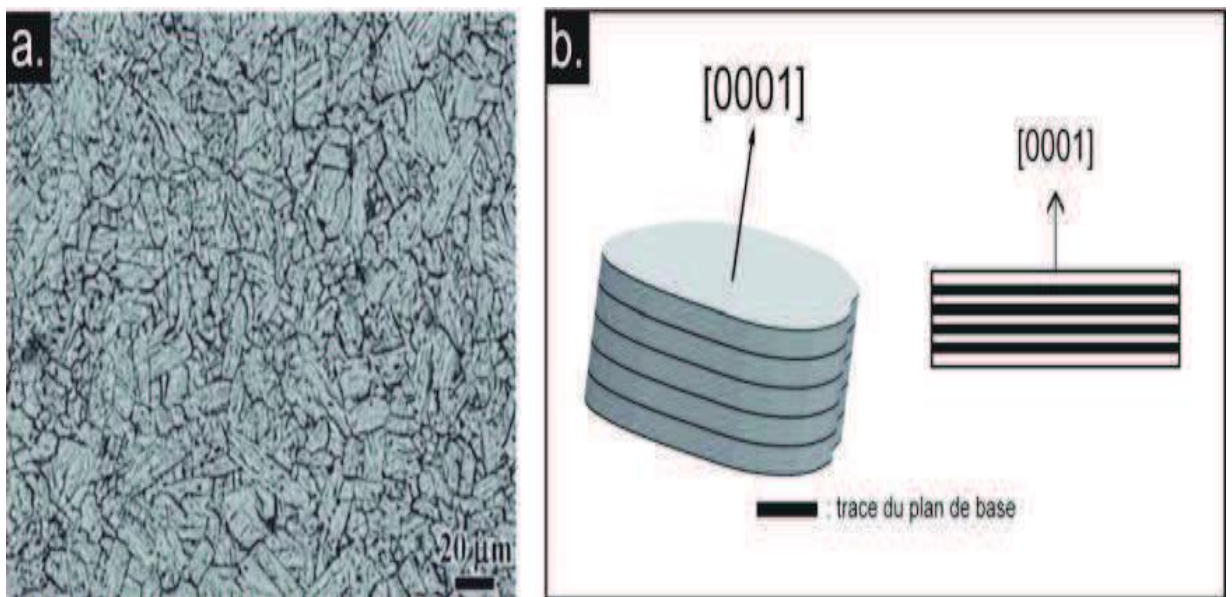


Figure 1.13 : Forme des grains dans les phases MAX : (a) micrographie de la surface du Ti_2AlN réalisée avec un microscope électronique à balayage [82], (b) vue schématique de la forme en latte d'un grain [83].

Dislocations :

Généralement, les dislocations dans les matériaux qui ont une structure hexagonale se trouvent dans les plans de base (0001). Vu que les plans (0001), et les directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ sont les plus denses dans la structure hexagonale [84].

En se basant sur le critère de *Frank*, faisant appel à la minimisation de l'énergie d'une dislocation dans une structure hexagonale à c/a très élevé ($c/a > 3$), *Barsoum et El-Raghy* [85], proposent alors que seules les dislocations situées dans les plans de base qui existent, participent à la déformation des phases MAX. Ce qui a été confirmé trois ans plus tard par *Barsoum et Radovic* [86].

1.3.2.2. Les bandes de kink (Kink Bands ; KB)

Barsoum et El-Raghy [86], interprètent la déformation des phases MAX par la délamination de grains et la formation des plans de Kink (KB), caractéristiques des matériaux lamellaires [87–89]. 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 polycristaux comme le cas des phases MAX (Figure 1.14).

Dans la plupart des cas, la formation de KB dans un matériau résulte d'une chute de l'intégrité mécanique. Cependant dans les phases MAX, les KB peuvent encore supporter des chargements supplémentaires, même après l'initiation de l'endommagement.

Le tout premier à décrire le principe des KB à partir des dislocations est *Orowan* en 1942 [90]. Il a remarqué ce phénomène dans des métaux à maille hexagonale tels que le zinc et le cadmium.

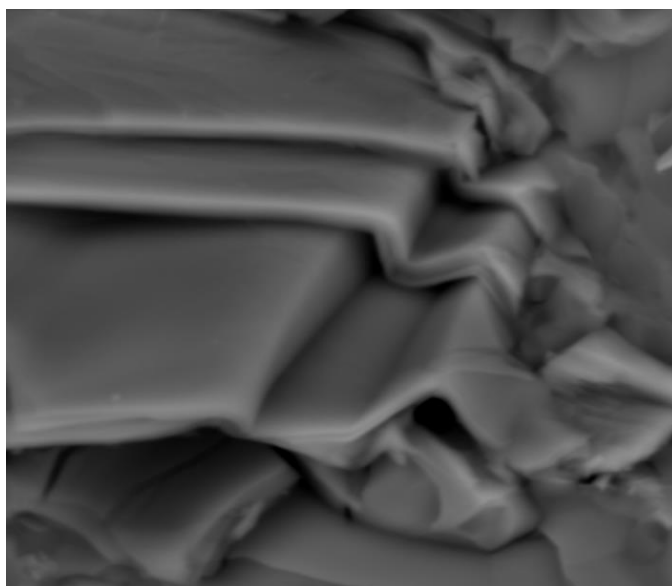


Figure 1.14 : Micrographie MEB montrant les délaminations associées aux murs de dislocations (KB) dans un composite Ti_2AlC/Ti_3AlC_2 [91].

Modèle de Hess et Barrett :

En étudiant le zinc, quelques années après *Orowan*, *Hess et Barrett* [92], ont proposé un modèle de formation basé uniquement sur le glissement de paires de dislocations confinées dans des plans de base. La figure 1.15 illustre ce modèle. La déformation élastique d'une fine colonne de longueur L sollicitée parallèlement à cette longueur induit l'apparition de deux points de cisaillement maximum, situés en $L/4$ et $3L/4$ si en considère le problème comme parfaitement symétrique (Figure 1.15b). Lorsque ce cisaillement atteint une certaine valeur, il permet l'apparition de paires de dislocations de signes opposés. Ces dernières se déplacent dans des directions inverses, pour créer une région d'orientation cristallographique différente (Figure 1.15c). Elles séparent ainsi le cristal en deux plans de kink BC et DE (Figure 1.15d). L'excès d'un signe par rapport à l'autre des dislocations accumulées aux frontières de kink est responsable de la rotation d'une partie du cristal.

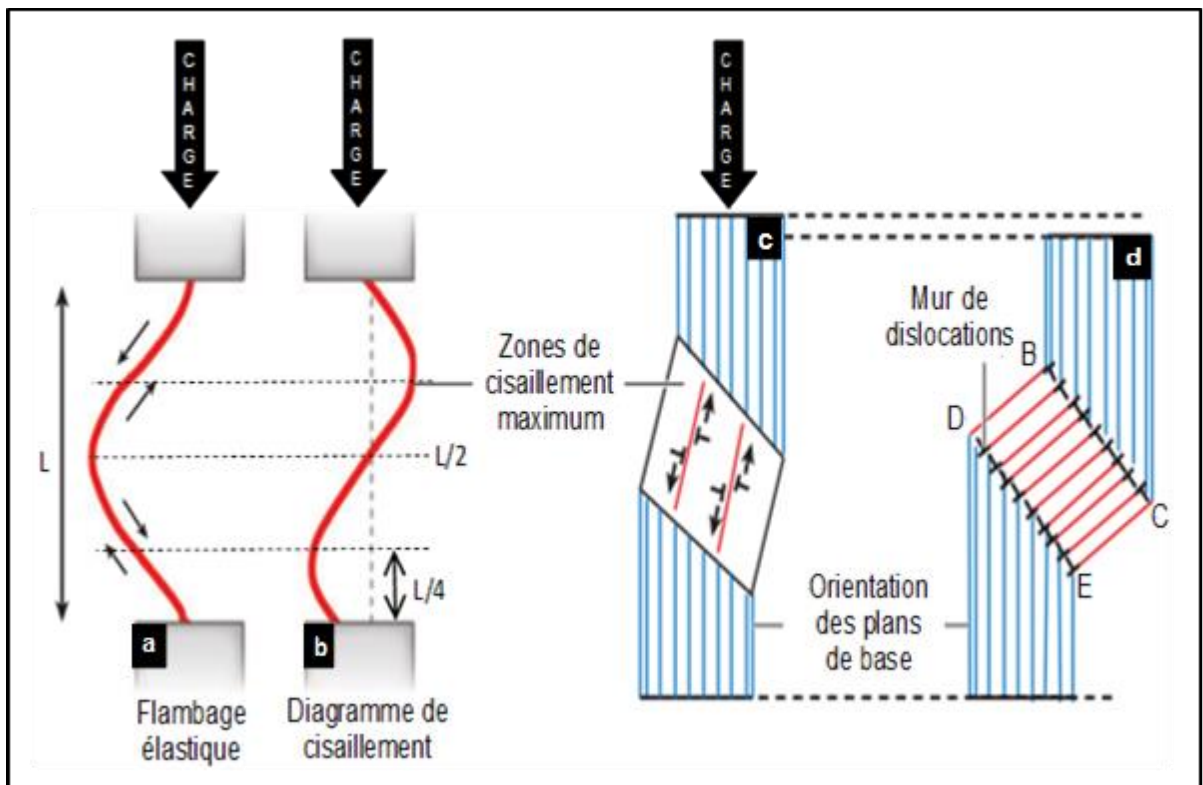


Figure 1.15 : Étapes de formation d'un KB, d'après le modèle de Hess et Barrett [92].

Modèle de *Frank et Stroh* :

Le modèle de *Hess et Barrett* souffre néanmoins d'une lacune : il ne détaille pas la formation des murs de dislocations. Ce modèle a été affiné pour la première fois par *Frank et Stroh* dans les années 50, où ils ont proposé une explication pour la formation de ces derniers [93]. Ils supposent que les paires de dislocations de signes opposés naissent et croître à l'extrémité d'un kink de forme elliptique lorsqu'une contrainte de cisaillement dépasse une valeur critique (Figure 1.16), en formant des murs de dislocations.

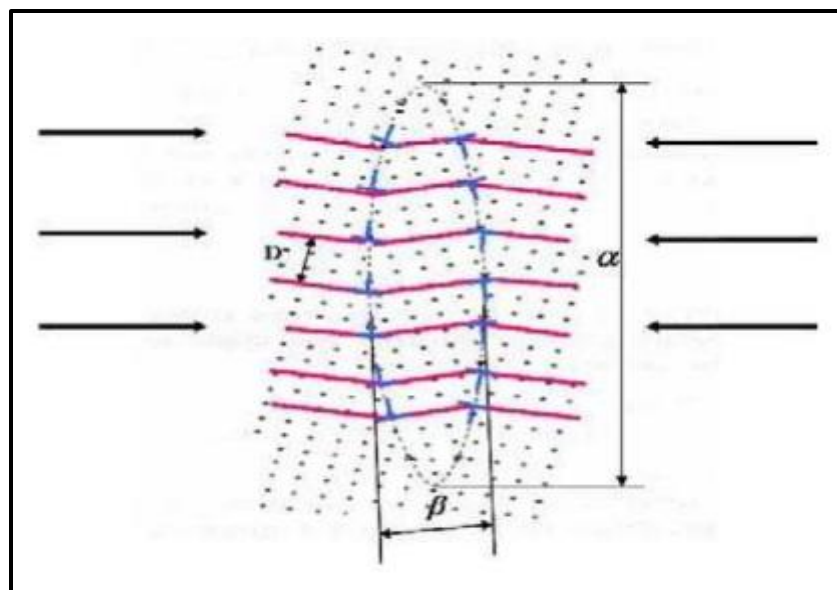


Figure 1.16 : KB sous-critique : paires de dislocations assemblées suivant un contour elliptique [93].

Les paires de murs de dislocations ainsi créées ont tendance à s'attirer immédiatement, mais restent séparées sous l'action de la contrainte extérieure appliquée (Figure 1.17a). Ces murs s'allongent par création de plus en plus de dislocations et dès qu'ils débouchent sur une surface libre l'attraction entre eux disparaît, les murs devenant des plans parallèles et s'éloignant peu à peu les uns des autres (Figure 1.17b). D'autres murs peuvent se créer (Figure 1.17b) et se rejoindre, ce qui forme les plans de Kink (Figure 1.17c).

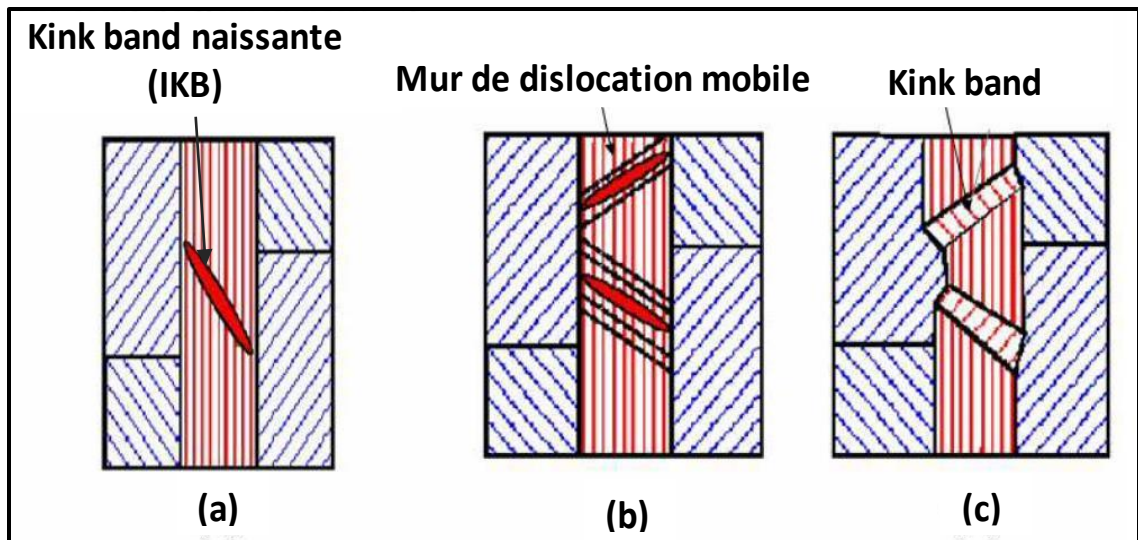


Figure 1.17 : Représentation schématique de la formation d'un kink band (La contrainte appliquée est suivant la verticale) [24].

Le mécanisme élémentaire responsable de la formation d'une bande de kink est censé être la bande de kink naissante (incipient kink band ; IKB) [94]. Une IKB se compose de plusieurs boucles de dislocation parallèles, coaxiales, séparées par une distance D (Figure 1.18a) ; en raison de leur forme, les IKB ne restent ouverts que lorsqu'une charge (sur un certain seuil) est appliquée ; après l'enlèvement de la charge, les murs de dislocation se rétrécissent (Figure 1.18b).

Les IKB sont censés être le micromécanisme responsable du comportement montré par les phases MAX lorsqu'ils sont soumis à des essais de compression cyclés (Figure 1.18c), leur courbe de déformation présente des cycles ouverts et réversibles qui proviennent d'une dissipation d'énergie. C'est cette réalisation qui a conduit à l'étiquetage de tels solides sous le terme matériaux Kinking Nonlinear Elastic (KNE) (comme le saphir [95], graphite [96], magnésium [97], mica [98] et autres) : élastique en raison de l'absence de déformation plastique ; non linéaire car les courbes contrainte-déformation sont clairement non linéaires, et kinking parce que l'énergie dissipée est due à la formation des IKB. Selon *Barsoum et al.* [94], pour qu'un matériau appartienne au groupe des KNE, il doit seulement présenter un comportement plastique anisotrope.

En ce qui concerne les matériaux à maille hexagonale, le critère le plus commode est d'évaluer le rapport c/a : ceux qui ont un rapport $c/a > 1.4$ sont généralement des KNE [99].

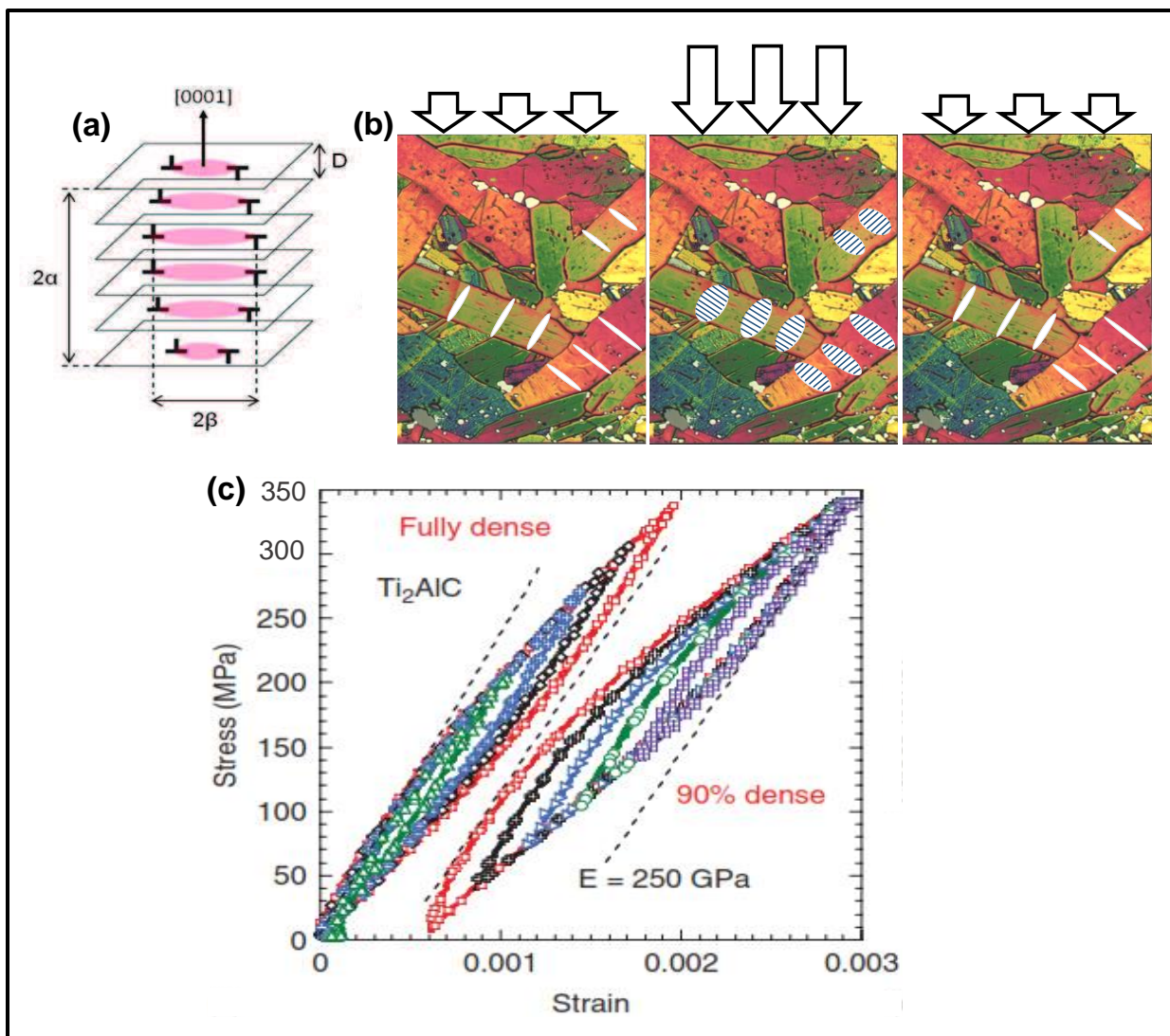


Figure 1.18 : a) Schémas d'une IKB de forme ellipsoïde et des boucles carrées de dislocation. D'après [37] ; b) Schéma de la formation d'IKB dans un échantillon polycristallin [24] ; c) Courbes, contrainte/déformation en compression cyclique pour Ti_2AlC [100].

1.4. ÉLABORATION DES PHASES MAX

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

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

Le principe général de la mise en forme des poudres consiste en l'élaboration d'un matériau compact, de bonne tenue mécanique et de forme définie, à partir d'un milieu pulvérulent. L'état pulvérulent, à température ambiante, autorise le remplissage de moules aux formes complexes par écoulement sous l'action de la gravité ou d'une pression. L'énergie nécessaire à la densification est délivrée sous forme thermique et/ou mécanique. Il est à noter que l'énergie thermique est toujours requise pour aboutir à une tenue mécanique par "soudure" des grains. Les températures de l'étape de frittage (soudure des grains de poudre) sont inférieures (frittage en phase solide) ou égales (frittage en phase liquide) aux températures de fusion des matériaux constitutifs des poudres [101].

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

1.4.1. Compactage isostatique à chaud (CIC)

Ce procédé (Hot Isostatic Pressing, HIP) combine l'action de sollicitations mécanique et thermique. Le principe consiste à placer de la poudre (compacté à froid préalablement) dans un dispositif sur lequel une pression isostatique et une température spécifique au matériau est appliquée, comme l'illustre la figure 1.19).

La conjugaison de la sollicitation mécanique et de l'apport thermique provoque une soudure des grains sous pression [101]. Dans ces conditions, des phénomènes de diffusion ont lieu au sein du matériau et permettent d'augmenter la densité de la pièce notamment. Contrairement au frittage naturel, la compression isostatique à chaud (CIC) permet de densifier à plus basse température limitant ainsi le grossissement des grains, d'où son intérêt pour élaborer des matériaux nanocristallins.

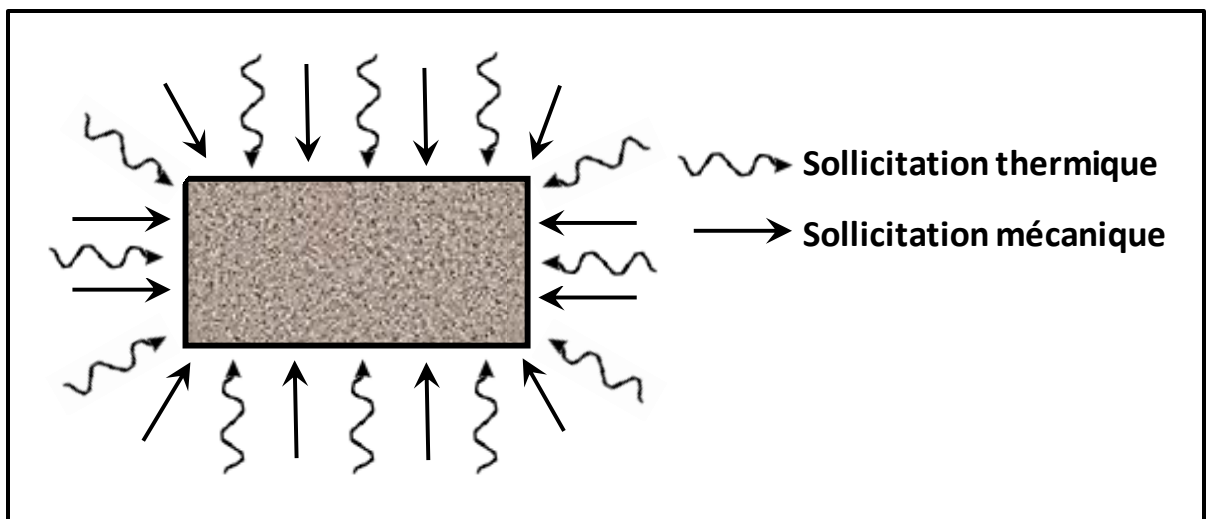


Figure 1.19 : Compactage isostatique à chaud (CIC).

1.4.2. Pressage uniaxial à chaud

Le pressage à chaud unidirectionnel (Hot Pressing, HP) peut également être utilisé et il est plus facile de mettre en œuvre. La poudre, après avoir été mélangée, est préalablement pressée à froid afin de former un solide plus facile à manipuler. Ce solide est placé dans un moule rectangulaire fermé par un piston (Figure 1.20). Comme dans le cas du pressage isostatique, la montée en température se fait à une vitesse définie par l'opérateur. La charge de pressage est appliquée mécaniquement sur le piston jusqu'à une valeur choisie. Le refroidissement après l'enlèvement de la charge se fait naturellement.

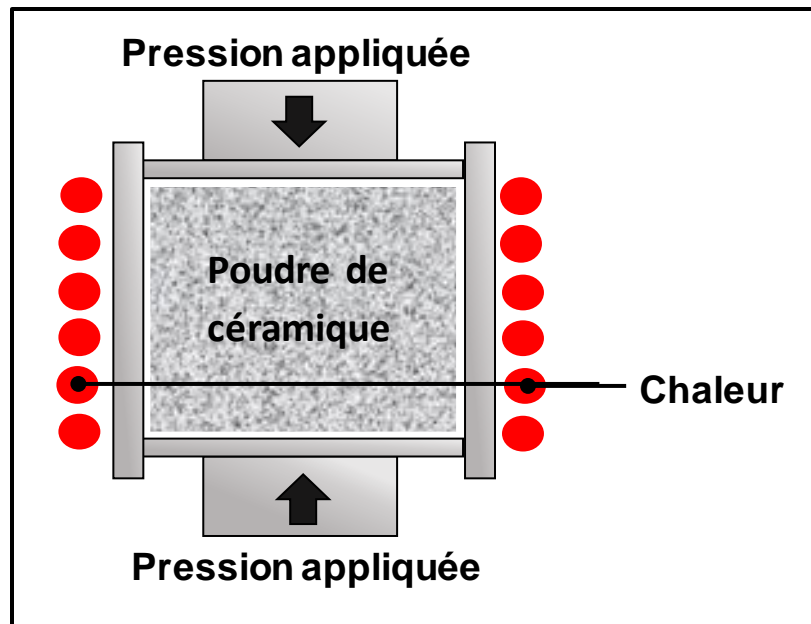


Figure 1.20 : Schéma représentatif du principe de Pressage à chaud.

1.4.3. Le frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS)

Le frittage flash (SPS) est la technique qui connaît le plus grand essor actuellement. Ce procédé se distingue du pressage à chaud par la source de chaleur utilisée (figure 1.21). Le chauffage est réalisé par l'application d'un courant électrique (continu pulsé ou alternatif) à travers l'enceinte de pressage et parfois à travers l'échantillon. De très importantes vitesses de montée en température (jusqu'à 1000 °C/min et plus) sont ainsi atteintes par effet Joule. L'application d'un champ électrique est par ailleurs supposée accélérer les vitesses de transfert de matière par des mécanismes d'électro-migration [102].

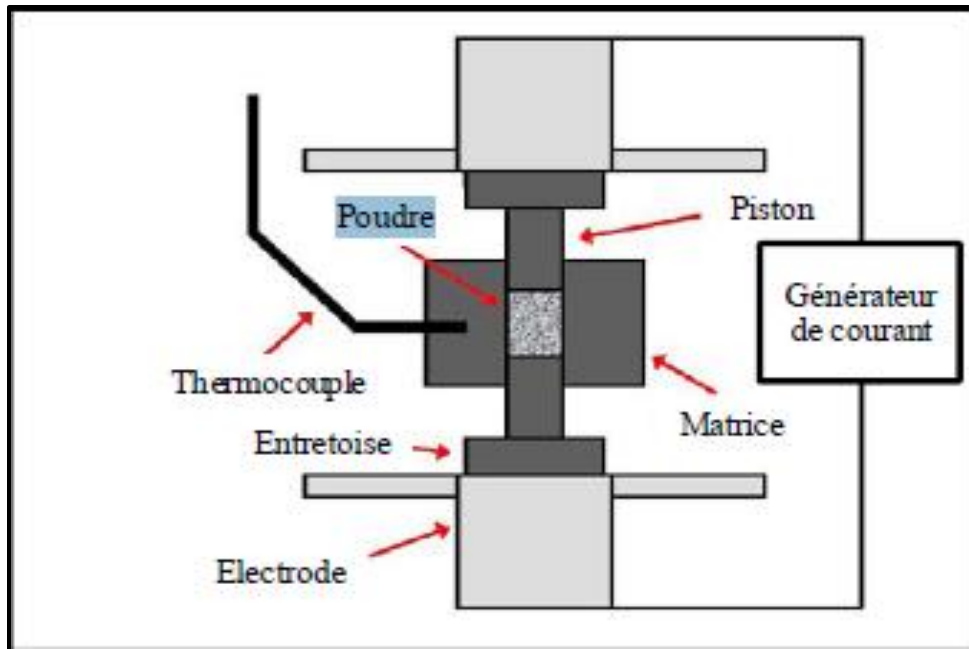


Figure 1.21 : Schéma d'une enceinte de frittage SPS [102].

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

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

1.5. APPLICATIONS POTENTIELLES DES PHASES MAX

Les phases MAX peuvent avoir un impact principal sur l'industrie d'aujourd'hui, où plusieurs applications spécifiques et adéquates dans divers domaines ont été proposées à travers des travaux de recherche brevetés.

❖ Éléments chauffants et contacts électrique :

En prenant les avantages d'une bonne conductivité électrique et thermique, des propriétés mécaniques, résistance à l'oxydation et à la corrosion, Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 tiennent promesse dans l'application en tant qu'éléments chauffants et électrodes. Par exemple, un 211-Maxthal basé sur Ti_2AlC a été développé pour des applications industrielles structurelles à haute température (Figure 1.22a) [74].

P. Eklund [103], a rapporté que des revêtements nanocomposites peuvent être produits en utilisant la pulvérisation par magnétron (PVD) à partir d'une cible de Ti_3SiC_2 sur des composants de contact électrique à une température inférieure à 300 °C. Les nanocomposites déposés ont été utilisés comme matériaux de contact électrique (Figure 1.22b). Les résultats montrent que lorsqu'ils sont mis en contact avec l'Argent (Ag), ils présentaient une résistance de contact un peu plus élevée que Ag contre Ag.

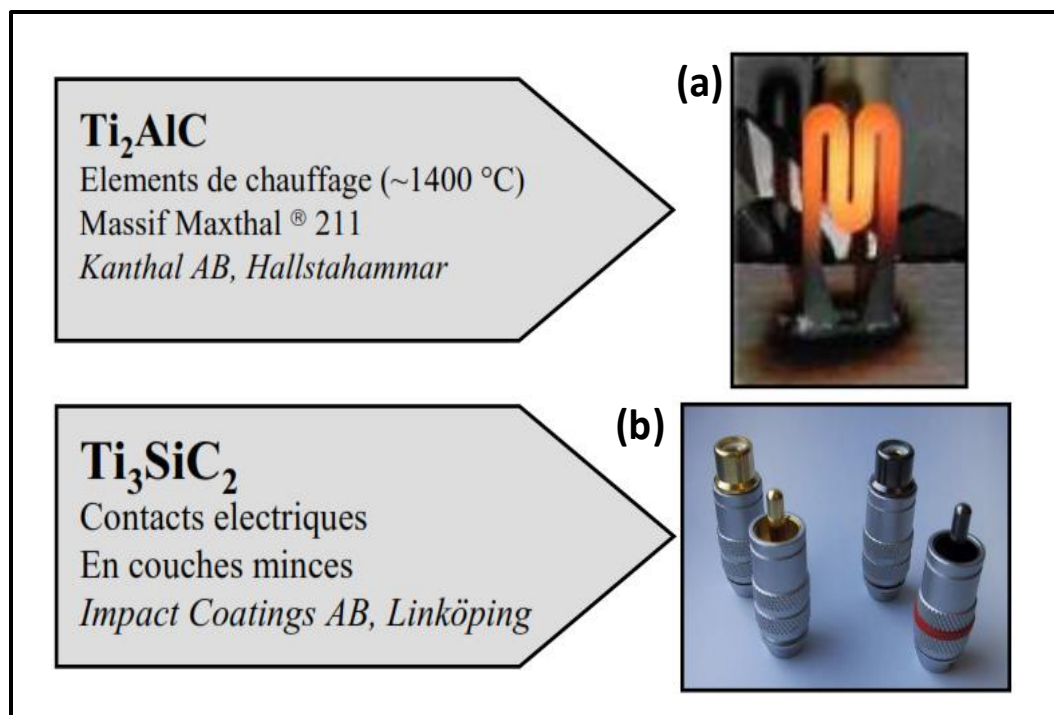


Figure 1.22 : a) Exemple d'un élément chauffant à base de Ti_2AlC [74], b) Composants de contact électrique (remplacement de la couche d'Or par des couches minces de Ti_3SiC_2) [103].

❖ Matériaux légers de blindage :

Une étude préliminaire a démontré que Ti_3SiC_2 peut être utilisé comme en tant que parties en blindage composites [104], dans lequel il agit comme un matériau laminaire combiné avec une couche de métal ou comme un matériau à gradient de fonctionnement avec d'autres matériaux. Dans ce but, la réponse de déformation de Ti_3SiC_2 a été étudiée en effectuant des expériences d'impact balistique [105]. En outre, en tant que matériaux de blindage, Ti_3AlC_2 et Ti_2AlC peuvent trouver une application dans l'industrie aéronautique.

❖ Aéronautique :

Comme indiqué précédemment, les phases MAX sont des matériaux avec une combinaison étonnante de propriétés des céramiques et des métaux. Ces propriétés seraient idéales dans les futures applications hautes performantes telles que les moteurs à réaction pour avions. La technologie actuelle du moteur (telle que la PW4000 de 100 pouces de diamètre (Figure 1.23), développée au début des années 1990 et utilisée dans les avions Twinjet A330 d'Airbus) est limitée par les défaillances de matériaux à haute température [74]. Des matériaux plus légers et des moteurs qui pourraient fonctionner à des températures plus élevées offriraient des avantages immenses en termes d'économies de coûts et d'économie de carburant.



Figure 1.23 : Airbus PW4000 Twinjet A330 [74].

❖ Matériaux de revêtement pour applications nucléaires :

Ti₂AlC a été testé pour la corrosion dans la circulation du plomb fondu à 650 et 800 °C pour une application possible en tant que revêtement ou matériaux structuraux dans un réacteur rapide refroidi au plomb [106]. L'étendue de la réaction était minime. Le Ti₂AlC testé semble être un matériau très attrayant pour cette application.

1.6. CONCLUSION

Jusqu'à ce jour, de nombreuses études ont été effectuées sur les phases MAX ; les phases MAX les mieux caractérisées sont : le Ti₃SiC₂, le Ti₃AlC₂ et le Ti₂AlC. Ces phases sont des matériaux nanolamellaires avec des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et celles des céramiques, comme les métaux ils sont de bon conducteurs thermique et électrique, usinables, ...etc, et comme les céramiques, ils sont rigides, résistants à l'oxydation et ils ont un module de Young élevés. Les propriétés mécaniques intéressantes montrées par ces phases sont attribuées à leurs mécanismes de déformation particuliers, essentiellement par la formation des bandes de kink. La synthèse des phases MAX en poudre ou bien en massif se fait généralement à l'aide d'un des procédés de frittage (Frittage réactif, Compactage isostatique à chaud, Frittage flash, ...).

CHAPITRE 2

ASSEMBLAGES DES CÉRAMIQUES

2.1. INTRODUCTION :

Les céramiques sont des matériaux non métalliques inorganiques fabriqués à l'aide de procédés de façonnage et de frittage à haute température à partir de composés naturels et synthétiques. La famille comprend les oxydes, les carbures, les nitrures et les composites à base de céramique. À l'heure actuelle, les céramiques d'ingénierie, qui présentent une excellente résistance à la chaleur, à la corrosion et à la résistance à l'abrasion, ont été développées sous forme de matériaux de structure à haute performance. Cependant, leur faible plasticité et leur faible résistance aux chocs ont limitées leurs applications. En outre, les céramiques sont très coûteuses, donc elles ne sont utilisées que lorsque leurs propriétés spécifiques sont vraiment nécessaires.

Dans ce contexte, l'assemblage des céramiques avec des matériaux plus résistants comme les métaux pour former des composants structurels à haute performance est une façon d'élargir leurs applications. Pourtant, la forte liaison ionique / covalente dans les céramiques entraîne une faible conductivité thermique et une faible résistance aux chocs thermiques. Cela signifie que les défauts sont facilement formés dans la céramique lorsqu'elles sont chauffées. De plus, la plupart des céramiques sont des isolants ou ont des conductivités électriques très faibles. Les méthodes de soudage conventionnelles ne conviennent donc pas pour l'assemblage de la céramique. Le processus de brasage est considéré comme l'une des approches les plus efficaces pour l'assemblage des céramiques [107].

Il est largement accepté que l'assemblage par brasage est possible si le brasage liquide mouille les solides à joindre. Le critère le plus souvent utilisé pour quantifier cette condition est un angle de contact inférieur à 90°.

2.2. ADHÉSION SOLIDE-LIQUIDE

2.2.1. Mouillabilité

Pour une surface et un liquide stables donnés, la mouillabilité est l'aptitude du liquide à s'étaler sur la surface. L'interaction solide-liquide constitue un modèle du collage lequel commence toujours par le contact du liquide avec le substrat.

2.2.1.1. Angle de contact

Afin de caractériser la mouillabilité, on utilise l'angle de contact entre les différentes phases du système. L'angle de contact est le seul moyen macroscopique de définir quantitativement les différentes forces s'exerçant sur la goutte au niveau de la ligne triple.

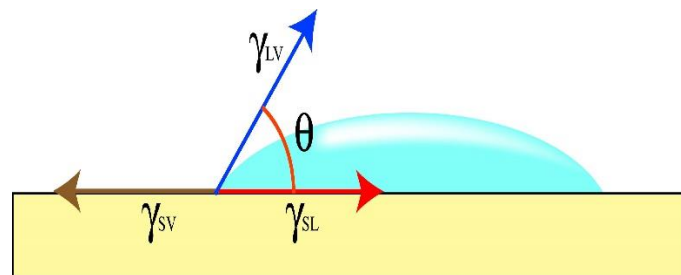


Figure 2.1 : Bilan des forces de tension de surface au niveau de la ligne de contact triple pour une goutte sessile.

Considérons une goutte statique posée sur une paroi comme le montre la figure 2.1). Si on admet que le volume est très faible alors celle-ci prend la forme d'une calotte sphérique. L'intersection des trois phases (liquide, vapeur et solide) est symbolisée par la ligne de contact ou ligne triple. Les forces qui s'exercent sur celle-ci sont les tensions interfaciales solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur, notées respectivement γ_{sv} , γ_{sl} et γ_{lv} . Le bilan des tensions interfaciales sur un élément dl de la ligne de contact à l'équilibre s'écrit donc :

$$\cos \theta_y = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \dots\dots\dots (2.1)$$

On appelle la relation (2.1) l'équation de Young, avec θ_y l'angle de contact apparent ou angle de mouillage tel qu'il a été défini par Young.

L'angle de contact apparent en un point donné de la ligne de contact est défini par l'angle entre le plan tangent à l'interface liquide-vapeur et la surface solide.

Comme il est illustré dans la figure 2.2), la mouillabilité est caractérisée selon l'angle de contact.

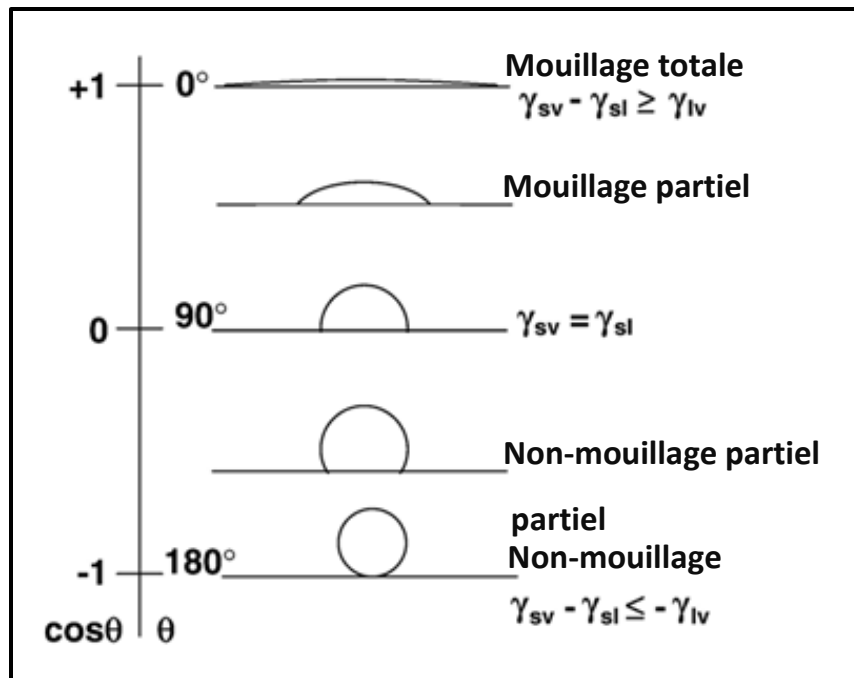


Figure 2.2 : différents cas de mouillage du liquide sur un substrat solide.

2.2.1.2. Paramètre d'étalement

Pour décrire quantitativement le mouillage, on compare les énergies de surface liées aux différentes interfaces : solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur, γ_{sv} , γ_{sl} et γ_{lv} respectivement. On appelle **S** le paramètre d'étalement défini par *Cooper et Nutall* [108] :

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \dots\dots\dots (2.2)$$

Si S est de signe positif, $\gamma_{sl} + \gamma_{lv} < \gamma_{sv}$, on dit alors que le mouillage est total.

Dans le cas contraire, si S est négatif, le mouillage est dit partiel et le liquide prend une forme de calotte sphérique. On peut faire apparaître l'angle de contact apparent dans la relation précédente, ce qui conduit à une deuxième expression du paramètre d'étalement (équation de *Young-Dupré*) :

$$S = \gamma_{lv} (\cos \theta - 1) \dots\dots\dots (2.3)$$

L'expression (2.3) n'admet une solution physique que lorsque $S \leq 0$. La relation de Young (2.1), peut s'écrire en faisant apparaître le paramètre d'étalement de la façon suivante :

$$\cos \theta = 1 + \frac{S}{\gamma_{lv}} \dots\dots\dots (2.4)$$

L'équation de Young-Dupré sous cette forme nous permet de révéler l'angle de contact à condition que S soit strictement négatif.

2.2.2. Énergie d'adhésion

2.2.2.1. Equation de Dupré

Thermodynamiquement, l'énergie échangée au cours d'une transformation menée par petites étapes est égale à la différence entre l'énergie de l'état final et de l'énergie de l'état initial. Si la transformation est réversible, l'énergie de séparation de deux corps est égale à leur énergie d'adhésion, W_a .

Un assemblage composé de deux éléments solide (s) et liquide (l) possède l'énergie interfaciale γ_{sl} . Après rupture, on obtient les deux éléments s et l dont les surfaces ont les énergies γ_{sv} et γ_{lv} par unité de surface (Figure 2.3). La différence entre l'énergie de l'état final et l'énergie de l'état initiale est $(\gamma_{sv} + \gamma_{lv}) - \gamma_{sl}$, d'où

l'équation établie par *Dupré* [109], reliant l'énergie d'adhésion au énergies de surface des deux corps assemblé :

$$W_a = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \dots\dots\dots (2.5)$$

Cette équation est la relation fondamentale de l'adhésion.

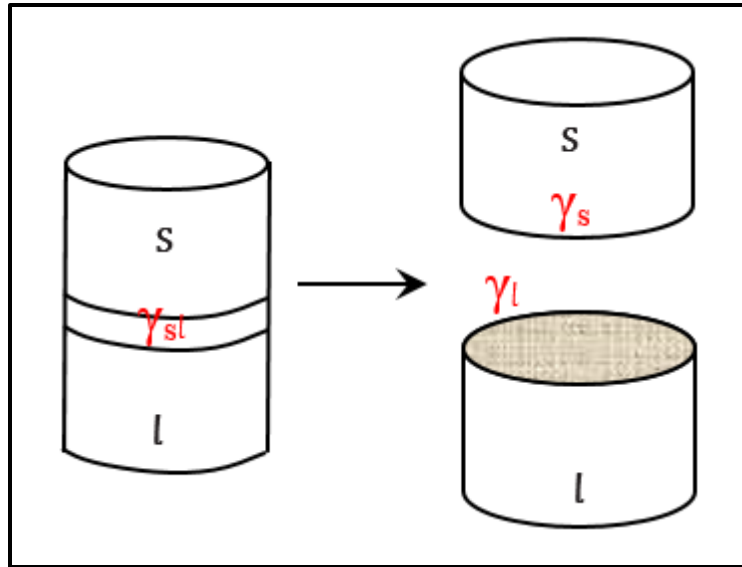


Figure 2.3 : La rupture de l'assemblage sl qui a l'énergie interfaciale γ_{sl} , produit deux nouvelles surfaces s et l , d'énergie superficielle γ_{sv} et γ_{lv} . L'énergie d'adhésion est la différence entre les énergies des états initiales et finals Eq (2.5) [110].

Dans le cas d'un corps homogène ($s \equiv l$), $\gamma_{sl} = 0$, $W_a = 2 \gamma_{sv}$. Il en est de même, si les deux corps s et l ont la même tension superficielle.

En combinant l'équation de *Young* (2.1) et (2.5), on déduit l'équation de *Young-Dupré* :

$$W_a = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \dots\dots\dots (2.6)$$

2.3. DIFFICULTÉS DE BRASAGE AVEC LES CÉRAMIQUES ET LES SOLUTIONS

Comme les céramiques ont une liaison ionique et covalente stable ainsi que d'autres propriétés physico-chimiques spéciales, elles sont incompatibles avec les métaux de brasage pendant le processus de brasage. D'un côté, le métal de brasage fondu ne peut pas s'infiltrer dans la céramique ; il est difficile pour la liaison métallurgique interatomique entre les céramiques et le métal fondu de se produire. De l'autre côté, l'écart ou le décalage au niveau de coefficient de dilatation thermique entre les céramiques et les métaux de brasage conduit à un gradient de contrainte élevé dans le joint brasé, lequel peut induire des concentrations de contraintes ou provoquer une contrainte résiduel dans le joint et, par conséquent, affaiblir les propriétés mécaniques du joint. Donc 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 [111, 112].

Comme indiqué ci-dessus, les céramiques et les métaux ont des structures atomiques différentes, ce qui entraîne une mauvaise mouillabilité. Dans une liaison métallique, les atomes sont aléatoirement entourés d'électrons. Par contre, la liaison ionique / covalente des céramiques est caractérisée par une configuration d'électrons fermée et très stable. Par conséquent, les réactions métallurgiques entre les deux parties d'assemblage, typiques du brasage métallique, sont impossibles lors du brasage des métaux classiques en céramique. Le fil de brasage forme des gouttes sur la céramique sans mouillage suffisant (angle de contact $\theta \approx 180^\circ$; voir Figure 2.4a). Une adhérence minimale du métal de fil de brasage sur la céramique peut être obtenue [113].

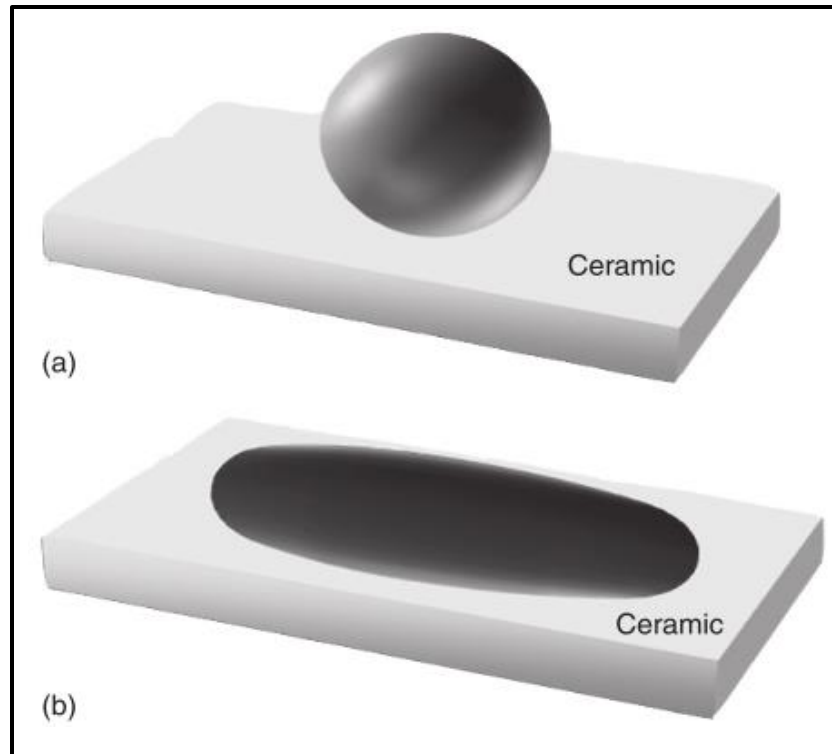


Figure 2.4 : Comparaison du comportement de mouillage d'une céramique avec (a) un fil de brasage métallique classique ; (b) un fil de brasage actif [113].

Pour permettre le mouillage entre une céramique et un métal malgré leurs différentes structures de liaison, deux procédés pour le brasage des composés métalliques-céramiques ont été établies :

Le brasage de la céramique métallisée (brasage indirect) d'une part et le brasage actif (brasage réactif) d'autre part [114, 115].

2.3.1. Le brasage indirect

Le processus de brasage indirect comprend deux étapes : la métallisation de la céramique et le brasage en céramique. L'application d'une couche métallique à la céramique avant le processus de brasage, facilite le mouillage à l'interface entre le métal de brasage et le matériau de base en céramique. La céramique métallisée avec un film métallique peut être brasée avec un processus de brasage standard.

Il existe des différentes méthodes de métallisation. En particulier, la métallisation avec Mo/Mn ou W/Mn a été utilisée à l'échelle industrielle. Dans ce cas, la céramique à métalliser est revêtue d'une poudre (granulométrie 1-2 μm) de MoO_2 et Mn ou MnO dans un liant organique de nitrocellulose de 10-25 μm d'épaisseur.

Les oxydes sont réduits à des températures comprises entre 1000 °C et 1800 °C dans une atmosphère humide de H₂/N₂. Une partie des métaux réagit avec la céramique, formant une phase de verre ; une autre partie est frittée, formant la couche métallique mouillable (d'une épaisseur d'environ 10 μm). La phase de verre, qui présente un coefficient de dilatation thermique très faible ($\alpha_{\text{phase de verre}} < \alpha_{\text{céramique}}$), est située entre la couche métallique frittée et la céramique. Ainsi, des contraintes de compression sont induites dans la phase de verre pendant le refroidissement. Une couche supplémentaire de Ni ou de Cu d'une épaisseur de 2-4 μm est appliquée pour améliorer la mouillabilité. La céramique métallisée peut maintenant être mouillée par des alliages de brasage conventionnels basé sur Ag ou Ag-Cu sous vide (Tableau 2.1). De la même manière une métallisation à base de W/Mn est possible.

Tableau 2.1 : Alliages de brasage sous vide pour l'assemblage des céramiques métallisées [114].

Filler metal	Cu (wt.%)	In (wt.%)	Pd (wt.%)	Ag (wt.%)	T_{Sol} (°C)	T_{Liq} (°C)	T_{Braze} (°C)
Ag-Cu	28	–	–	72	780	780	830
Ag-Cu-In	25	14.5	–	61.5	630	705	755
Ag-Cu-In	27	10	–	63	685	730	780
Ag-Cu-Pd	31.5	–	10	58.5	824	852	900
Ag-Cu-Pd	21	–	25	54	901	950	1000
Ag-Pd	–	–	5	95	970	1010	1050

La méthode de métallisation Mo/Mn ou W/Mn est très souvent utilisée en pratique, notamment en électrotechnique pour les composants de production de masse en alumine. La métallisation de céramiques par la méthode Mo/Mn pour les tubes électroniques de haute puissance ou les traversées électriques est un exemple. Même si cette méthode de métallisation implique des processus très complexes (deux étapes du procédé thermique sont nécessaires, voir la figure 2.5) qui nécessitent une expérience considérable, cette méthode est devenue largement acceptée dans la production en série [114, 116–119].

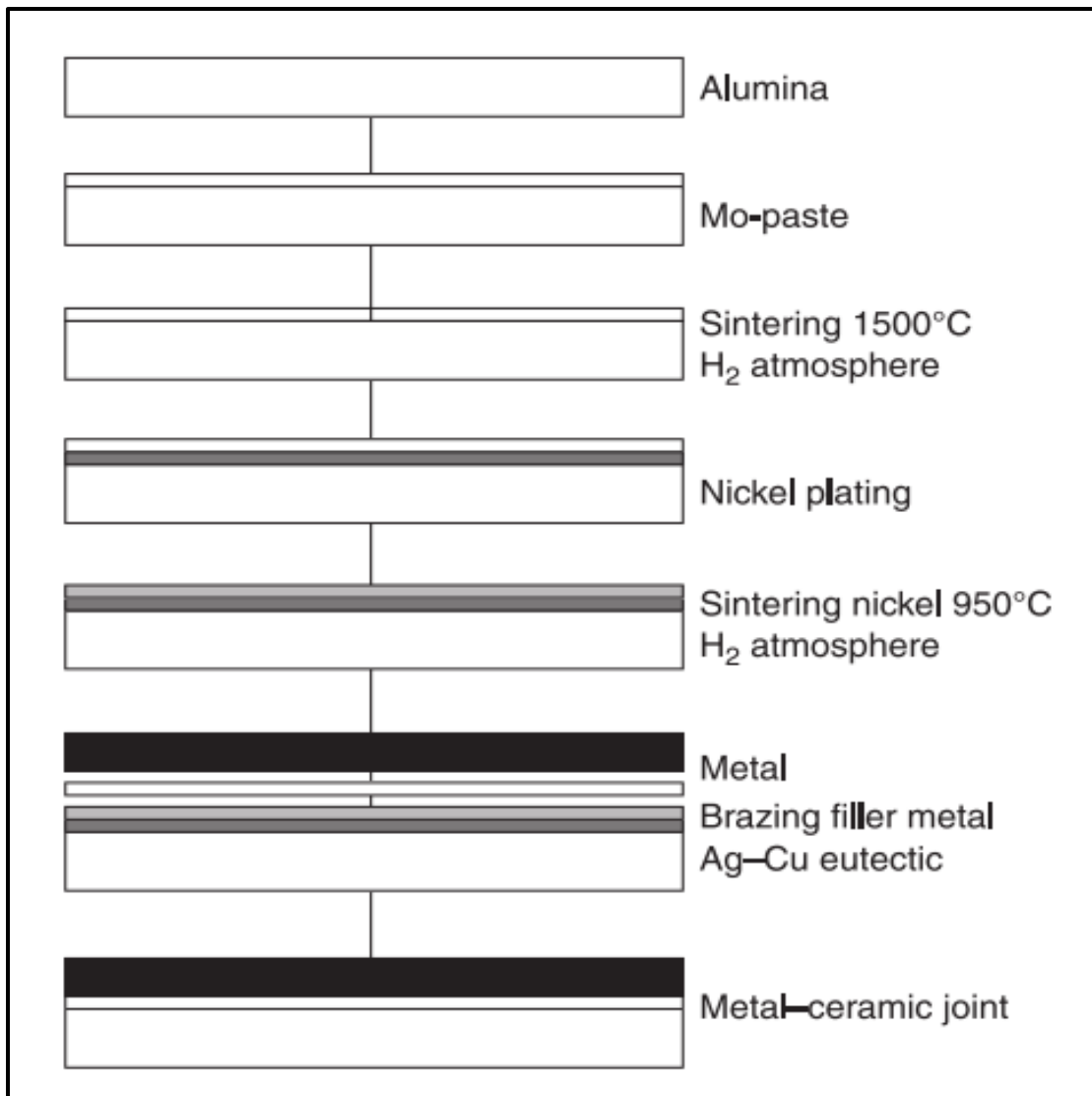


Figure 2.5 : Métallisation avec Mo/Mn [114, 118].

2.3.2. Le brasage réactif

Pendant le processus de brasage réactif, l'alliage de brasage est modifié avec certains éléments d'alliage actif. Une réaction chimique se produira entre la céramique et les éléments actifs, puis une couche de réaction stable se formera. Le métal sera brasé à la céramique par la couche de réaction stable.

En tant que méthode de brasage direct, le brasage réactif présente d'importants avantages procéduraux et technologiques par rapport aux procédés de métallisation précités. Le mouillage entre la céramique et le matériau de brasage se produit directement pendant le processus de brasage.

Les alliages de brasage actif sont principalement basés sur l'élément Ag ou le système Ag-Cu, dans lequel l'eutectique entre Ag et Cu à environ 28% en poids de Cu est utilisé. De plus, Les alliages de brasage actif à base de cuivre, d'or et de palladium sont également connus (Tableau 2.2). Les alliages de brasage actif contiennent des éléments tensioactifs (généralement entre 1% et 4% en masse de Ti, mais aussi du In, Zr, Hf ou Nb), qui permettent un mouillage direct de la céramique en raison de réactions chimiques (Figure 2.4b) [114].

Tableau 2.2 : Alliages de brasage actif disponibles industriellement [114, 120].

Active-brazing filler metal	Chemical composition (wt.%)							Melting range (°C)	Brazing temp. (°C)
	Ag	Cu	Ti	In	Ni	Al	other		
AgCu26.5Ti3	70.5	26.5	3	-	-	-	-	780-805	850-950
AgCu34.2Ti1.8	64	34.2	1.8	-	-	-	-	780-810	850-950
AgCu25.2Ti10	64.8	25.2	10	-	-	-	-	780-805	850-950
AgCu34.5Ti1.5	64	34.5	1.5	-	-	-	-	770-810	850-950
Ag-Ti	96	-	4	-	-	-	-	970	1000-1050
AgIn1Ti0.6	98.4	-	0.6	1	-	-	-	948-959	1000-1050
AgIn1Ti1	98	-	1.0	1.0	-	-	-	948-959	1000-1050
AgCu19.5In5Ti3	72.5	19.5	3	5	-	-	-	730-760	
NiTi67	-	-	67	-	33	-	-	942-980	
CuNi15Ti70	-	15	70	-	15	-	-	910-970	
AuNi3Ti0.6	-	-	0.6	-	3	-	96.4Au	1003-1030	
SnAg10Ti4	10	-	4	-	-	-	86Sn	221-300	850-950
PbIn4Ti4	-	-	4	4	-	-	92Pb	320-325	850-950

Le mécanisme physicochimique du mouillage pendant le processus de brasage réactif est très complexe. Les éléments actifs ajoutés aux alliages de brasage conduisent à des interactions chimiques avec la céramique. Le métal actif décompose la céramique à l'interface entre le substrat en céramique et l'alliage de brasage. Ainsi, des produits de réaction avec une structure métallique ou comme métallique sont formés. Cette zone de réaction donc, se compose à partir des composants métalliques et/ou non métalliques. La structure chimique modifiée de la zone de réaction entraîne une réduction significative de la tension de surface γ_{sl}

de sorte que la zone de réaction peut être mouillée par le matériau de brasage [115]. Dans le brasage des matériaux métalliques, les effets métallurgiques sont responsables du mouillage et de la formation des joints, tandis que pour le brasage des céramiques, la formation de nouvelles phases à l'interface est cruciale. Les paramètres du processus pendant le brasage, tels que la température de brasage et le temps de maintien ainsi que le type et la concentration de l'élément actif et des matériaux de base, sont des facteurs d'influence essentiels [114, 115–118, 120, 121].

Pendant le brasage, la céramique est dissociée par l'élément actif. Ainsi, les produits de réaction dépendent du choix du matériau de base en céramique. En général, la réaction chimique peut être décrite comme suit :



ou



Où : M-N est un composite métal-non métal qui est une céramique et A est un métal actif [114].

Le choix d'alliage de brasage, en particulier le contenu de l'élément actif, dépend de la nature des céramiques, ce qui affecte l'activité thermodynamique du métal actif [113].

Lors du choix du matériau de brasage, un compromis entre un bon mouillage et une ductilité acceptable doit être atteint. Le métal actif doit être disponible en quantité suffisante pour assurer une zone de réaction uniforme pour une bonne adhérence et un bon mouillage de la céramique. Cependant, les produits de réaction influencent non seulement le comportement de mouillage, mais également la qualité mécanique du composé. Donc, la teneur en métal actif doit être limitée à une quantité qui empêche la formation d'une zone de réaction trop large et donc la fragilisation du composé [114, 120, 122, 123].

2.4. ASSEMBLAGE DES PHASES MAX

Comme la plupart des autres céramiques, il est difficile de synthétiser un échantillon de Ti_2AlC de grande taille, en raison de leur plage de phase étroite dans le diagramme de phase ternaire Ti-Al-C [124].

Une approche commune de ce problème consiste à joindre les céramiques, par lequel, la fabrication de grands composants en céramique multifonctionnels et complexes peuvent être réalisées [125].

Pour cette raison, les études sur l'assemblage de Ti_2AlC sont importantes pour promouvoir les applications des céramiques. Ces dernières années, quelques études ont focalisé sur l'assemblage des phases MAX (tels que le Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , et le Ti_2AlC) en utilisant différents intermédiaires de nature métallique, comme le Ni, Cu, Zn, Al, Ag et le Ti (en phase solide ou liquide).

Zhang et al [126], montrent que la phase Ti_2AlC pourrait être assemblée au cuivre par diffusion direct avec des feuilles de brasage Ag-Cu (avec une épaisseur de 40 μm) à 850 °C pendant 40 min, les joints obtenus présentent une résistance au cisaillement maximale de 203,3 MPa. Il a été rapporté que quand ils ont augmenté la température de brasage jusqu'à 900 °C, plus de métal (Ag-Cu) été infiltré dans le substrat en céramique et mis à réagir avec le Ti_2AlC , accélérant la décomposition de ce dernier et la formation de phases de réaction Ti_3AlC_2 , TiC et $AlCu_2Ti$.

Wang et al [127], ont étudié l'assemblage par diffusion direct de Ti_2AlC/Ti_2AlC en utilisant des feuilles de brasage d'Ag pure (avec une épaisseur de 50 μm) à 1030 °C pendant 5 minutes dans un four sous vide. Leurs résultats ont montré que Ti_2AlC été parfaitement lié et que l'Ag a diffusé dans la structure cristalline de Ti_2AlC après la perte partielle d'Al et de Ti, tout en maintenant la structure cristalline de ce dernier.

Li et al [128], montrent qu'en peut atteindre des joints forts de $Ti_3SiC_2/Cu/Ti_3SiC_2$ et $Ti_3SiC_2/Zn/Ti_3SiC_2$ à 950°C et 1100°C, respectivement, pour 120 min sous atmosphère d'Ar, par pulvérisation magnétron (PVD). Les résultats de diffraction des rayons X (DRX) ont montré qu'une couche de Cu_3Si et de Zr-siliciure se forme à l'interface d'assemblage par la diffusion vers l'extérieur des atomes de Si du

substrat de Ti_3SiC_2 dans la couche déposée de Cu ou de Zr. Les essais de résistance à la traction, ont révélé que les joints de $Ti_3SiC_2/Cu/Ti_3SiC_2$ échouent toujours du substrat au lieu de l'interface d'assemblage, tandis que les joints $Ti_3SiC_2/Zn/Ti_3SiC_2$ échouent à partir de l'interface d'assemblage pendant le test de résistance à la traction.

La méthode d'assemblage par la phase liquide transitoire (TLP) a été utilisée pour coller la céramique ternaire Ti_3SiC_2 via l'intercouche d'Al [129]. L'assemblage a été effectué à des températures de 1100 à 1500 °C pendant 120 minutes sous une pression de 5 MPa dans une atmosphère d'Ar. Les analyses par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et DRX ont révélé que la solution solide $Ti_3Si(Al)C_2$ plutôt que les composés intermétalliques formés à l'interface. Le mécanisme de liaison a été attribué à la diffusion d'aluminium dans le Ti_3SiC_2 . Plus tard, ils ont réussi à lier la phase Ti_3AlC_2 par une couche intermédiaire de Si en se basant sur les caractéristiques structurales de Ti_3AlC_2 et la formation facile d'une solution solide de $Ti_3Al_{1-x}Si_xC_2$ [130].

Yin et al [131], ont pu faire l'assemblage de Ti_3SiC_2 avec le Nickel en utilisant la méthode d'assemblage par thermo-compression à des températures de 850-1100°C pour 10-90 min avec des pression de 6-20 MPa, sous vide. La diffusion du nickel à travers la zone de réaction vers Ti_3SiC_2 a été l'étape principale dans le processus d'assemblage. La résistance maximale au cisaillement a été 121 ±7 MPa, proche de la résistance au cisaillement de Ti_3SiC_2 , a été obtenue dans les conditions de 1000 °C pendant 10 min sous 20 MPa.

L'assemblage par thermo-compression de Ti_3SiC_2 avec Ti_3AlC_2 a été réalisé dans un four de pressage à chaud (HP) sous atmosphère d'Ar [132]. Les températures vont de 1100 à 1300 °C, tandis que le temps de maintien a été réglé sur 30-120 minutes et la pression entre 10-30 MPa. Les résultats révèlent que des joints forts de Ti_3SiC_2/Ti_3AlC_2 peuvent être obtenus par thermo-compression, ce qui a été attribué à une interdiffusion remarquable de Si et d'Al à l'interface conjointe. Avec l'augmentation de température d'assemblage la résistance au cisaillement augmente.

Dezellus et al [133], ont rapporté que pendant un traitement thermique de courte durée entre la phase MAX Ti_3SiC_2 et l'alliage Ag-Cu, à 800-900 °C, l'expérience a

montré un mouillage parfait illustrer par une infiltration profonde du liquide le long des joints de grains du substrat de Ti_3SiC_2 , et que le Cuivre peut entrer dans la structure cristallographique de la phase MAX Ti_3SiC_2 .

2.4.1. Assemblage des phases MAX par procédé TIG (Tungsten Inert Gaz)

Avant notre travail, il existait juste deux articles qui ont rapporté sur l'assemblage des phases MAX en utilisant le procédé TIG. *Hadji et al* [134], ont pu joindre le Ti_3SiC_2 avec un fil de Ti par procédé TIG, leurs résultats ont montré que le Ti fondu s'est infiltré dans le substrat de Ti_3SiC_2 résultant en une région duplex de $\approx 200 \mu m$ d'épaisseur (Figure 2.6), composée de TiC_x et d'une phase riche en Ti avec un peu de Si dissous.

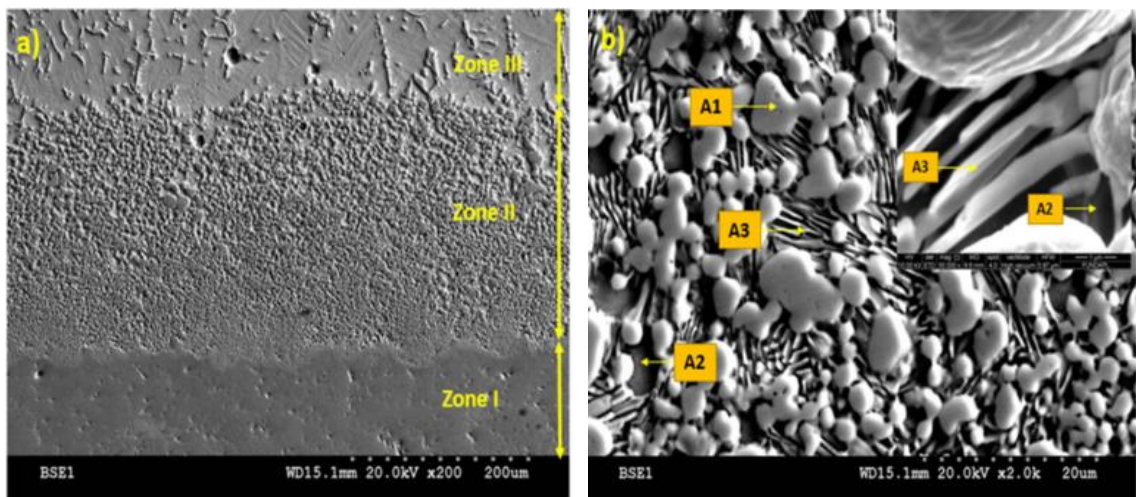


Figure 2.6 : Micrographies SEM en mode rétrodiffusé représentant : a) l'interface Ti/ Ti_3SiC_2 ; b) la zone II avec un haut grossissement.

Avant ça, *Hadji et al* [135], ont montré que Ti_3SiC_2 pouvait être brasé avec succès par procédé TIG en utilisant une baguette d'acier inoxydable 308 SS ou d'Al. Dans ce travail des preuves ont été trouvées pour la perte de Si par évaporation à partir des régions décomposées de Ti_3SiC_2 . Des fissures à l'interface entre le Ti_3SiC_2 décomposé et l'acier inoxydable 308 ont été observées. Cependant, aucune fissure n'a été observée pendant le brasage de Ti_3SiC_2 avec l'Al (Figure 2.7).

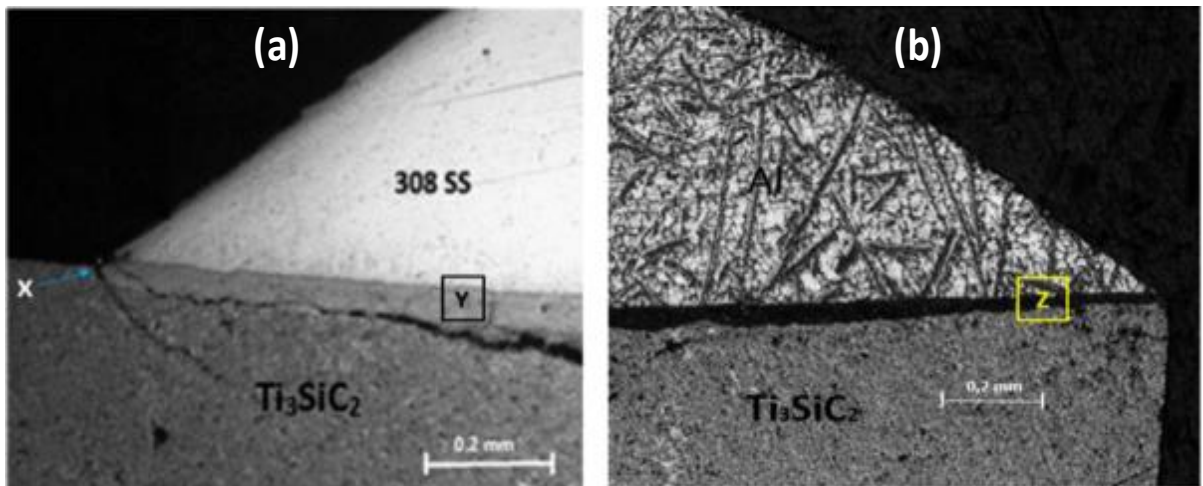


Figure 2.7 : a) macrographie optique du système acier 308 SS/Ti₃SiC₂, montrant l'initiation de fissures (point X), b) macrographie optique du système Al/Ti₃SiC₂, [135].

2.5. CONCLUSION

Les céramiques sont caractérisées par un certain nombre d'excellentes propriétés. Puisque les demandes sur les matériaux augmentent régulièrement, la céramique est une alternative très intéressante et importante aux matériaux conventionnels. Dans ce contexte, l'assemblage des céramiques et des métaux joue un rôle important. En raison de sa flexibilité et de son universalité considérable, le brasage s'est imposé comme un procédé standard largement utilisé pour l'assemblage des céramiques et des métaux.

L'assemblage des céramiques en générale et les phases MAX en particulier a besoin d'un intermédiaire de nature métallique dans la plupart des cas pour assurer l'adhérence recherchée dans l'ensemble du système d'assemblage. La réactivité du métal avec la céramique, conduit au changement de la nature de l'interface par la formation de nouveaux composés.

La résistance de ces composés peut également être influencée par le procédé de brasage. Avec une température de brasage appropriée, temps de maintien et le

taux de chauffage et de refroidissement, l'optimum entre une bonne mouillabilité et la formation minimale de phases fragiles peut être trouvés [113].

Il existe un problème d'incompatibilité des propriétés physiques entre la céramique et le métal de brasage ou la céramique et le substrat du métal. Ce qui engendre des concentrations de contraintes résiduelles au niveau des joints d'assemblage pendant le refroidissement, et conduit à un affaiblissement du système. Pour cela, il faut bien choisir les matériaux à assemblée.

CHAPITRE 3

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

3.1. INTRODUCTION

L'objectif de notre travail est la réalisation des assemblages Métal/MAX en utilisant le procédé TIG (Tungsten Inert Gaz).

Selon l'objet de cette étude, plusieurs techniques expérimentales ont été adoptées pour réaliser ce travail :

- Elaboration :
 - Le Pressage à chaud (HP) est utilisé pour synthétiser des échantillons massifs à haute densité.
 - L'assemblage Métal/MAX a été fait en utilisant le procédé TIG.
- Caractérisation :
 - Pour optimiser la procédure de synthèse des phases MAX et détecter la composition chimique des échantillons, la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) a été mise en œuvre, pour mesurer la teneur en Ti, Al et C.
 - L'identification des phases avant et après l'élaboration de la phase MAX, et après l'assemblage au niveau des interfaces Métal/MAX a été faite par diffraction des rayons X (DRX).
 - Pour comprendre l'évolution des paramètres de maille a et c en fonction des traitements, la méthode d'affinement par Rietveld est adoptée pour extraire les paramètres de maille et la quantité des différentes phases dans chaque échantillon à partir du logiciel MAUD (Materials Analysis Using Diffraction).
 - Afin d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes de décomposition et de diffusion au niveau des joints Métal/MAX, des études par microscopies électronique à balayage (MEB) ont été effectués.

- Pour investigué l'influence des métaux d'apports sur les propriétés mécanique des phases MAX après le brasage par TIG, l'essai de microdureté et la technique de nano-indentation ont été utilisé pour extraire les valeurs de dureté et du module d'élasticité intrinsèques.

3.2. SYNTHÈSE DE LA PHASE MAX

3.2.1. Pressage à chaud (Hot Pressing, HP)

C'est un processus impliqués dans la production de céramiques denses à partir de matériaux en poudre (pré-compacté à froid) par l'effet simultané de la pression et de la chaleur à des températures allant jusqu'à 2400 °C. La conjugaison de la sollicitation mécanique (pression uniaxial) et de l'apport thermique provoque une soudure des grains sous pression et permet d'améliorer la densification. Cette technique est abondamment utilisée pour le frittage réactif des phases MAX [30, 42, 136–140].

3.2.1.1. Principe

Par HP, la poudre est introduite et pressé dans un système «matrice + pistons» (Figure 3.1). Le cycle thermique s'effectue également sous vide. La matrice contenant la poudre est chauffée par radiation d'éléments chauffants, positionnés autour du système matrice/pistons destiné à la compaction de la poudre. Ainsi l'échantillon est chauffé par conduction thermique de la surface externe de la matrice vers la poudre elle-même. La montée en température est lente, au maximum 20-30 °C/min. le refroidissement prend quelque heures parce qu'il se fait naturellement.

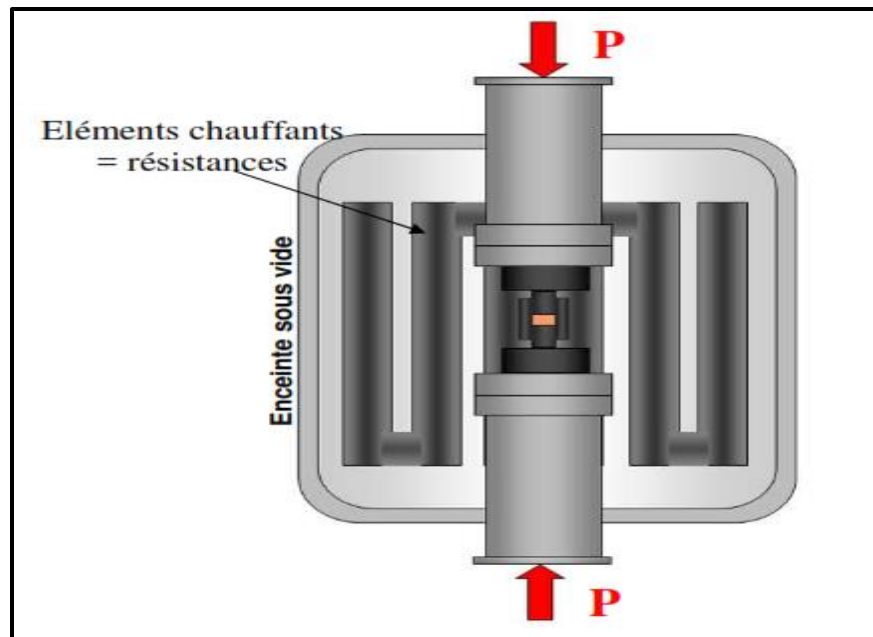


Figure 3.1 : Schéma du principe du pressage à chaud.

3.2.2. Mode opératoire

Pour la synthèse, on a utilisé une poudre de phase MAX déjà formé comme matériau de départ, la poudre était sous le nom Maxthal 211 (Sandvik Heating Technology, Sweden). L'opération a été effectuée par l'équipe de MAX/MXene research groupe au sein de laboratoire de Science des Matériaux et Ingénierie, Drexel University, Philadelphia, USA.

Avant de passer vers l'opération de frittage, la poudre a subi un compactage à froid en appliquant une pression entre 200 et 300 Bar, afin de former un solide. Ce solide est introduit dans une matrice en graphite installé dans le four de frittage (HP).

Les paramètres opératoires du Pressage à chaud utilisé sont :

- Pression = 30 MPa.
- Température = 1300 °C.
- Temps de maintien = 4 heures.

3.3. ASSEMBLAGE :

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

Le procédé de soudage TIG (Tungsten Inert Gas), couramment employé en industrie, permet d'obtenir des soudures d'excellente qualité à partir d'une source thermique d'origine électrique stable. 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.

Avec ce procédé, l'arc électrique est créé entre une électrode infusible en tungstène et la pièce à souder. Le métal d'apport (si utilisé) est amené manuellement (sous forme de baguette) et le gaz de protection est inerte (argon pur ou mélange d'argon et d'hélium). Le niveau élevé de la température de fusion de l'électrode de tungstène ($T_f = 3410^\circ\text{C}$) permet de créer une source thermique puissante et concentrée qui aboutit à des cordons très réguliers, esthétique, avec une déformation limitée des tôles pour nombreux métaux, même pour les métaux qui ont une mauvaise aptitude au soudage tels que l'aluminium et le magnésium. Ce processus peut être utilisé pour le soudage des tôles allant jusqu'à 0.3 mm d'épaisseur. Et vue la simplicité du dispositif de ce procédé, il nous permet d'effectuer des joints de soudage dans des endroits difficiles d'accès.

3.3.1.1. Principe

Le principe du soudage TIG se base sur la création d'un arc électrique entre une électrode réfractaire en tungstène et la pièce à soudé de polarité opposée à l'aide d'un courant électrique protégé par un gaz inerte (Figure 3.2), qui va s'ioniser pour former un plasma.

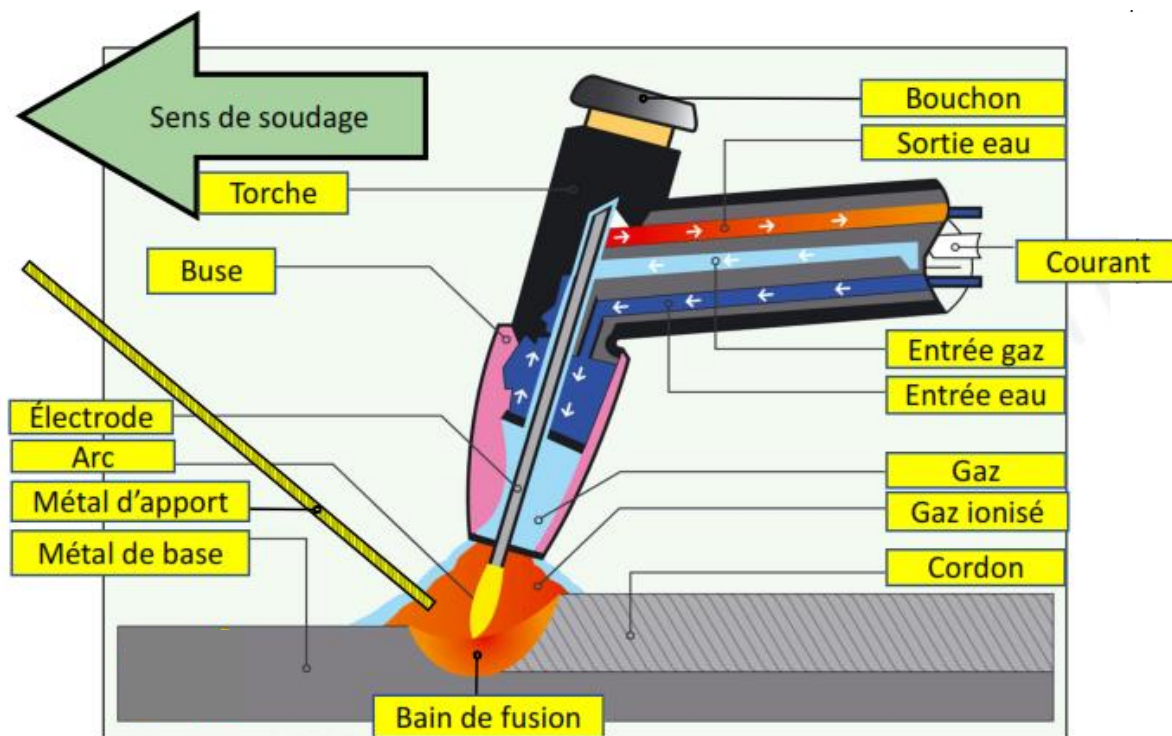


Figure 3.2 : Schéma de principe du soudage TIG.

Plasma et apport d'énergie :

La différence de potentiel entre anode (pièce à souder) et cathode (électrode) crée un courant électrique, qui engendre un champ magnétique auto-induit. Ce champ magnétique crée à son tour des forces de Lorentz qui vont entraîner le gaz en projection vers la surface de la pièce. Ce gaz possède une résistance électrique. L'énergie produite par effet Joule, due au passage du courant, va garder le gaz dans un état ionisé (plasma), à haute température. C'est l'énergie calorifique provenant de ce plasma, constitué d'électrons, de particules lourdes (ions, atomes de gaz de protection), d'éléments métalliques vaporisés, et possédant une forte conductivité électrique, qui permet de faire fondre la pièce. Le plasma agit donc à la fois comme un flux de chaleur à la surface et comme une source de courant non uniforme à travers le métal de base.

3.3.1.2. Paramètres technologiques du soudage TIG

a) Nature du courant de soudage :

Les procédés de soudage à l'arc peuvent être utilisés en courant continu (DC), avec l'électrode négative (EN) ou positive (EP), ou en courant alternatif (AC). Ces différentes configurations présentées sur la figure 3.3 se traduisent par des différences de morphologies du bain de fusion [141].

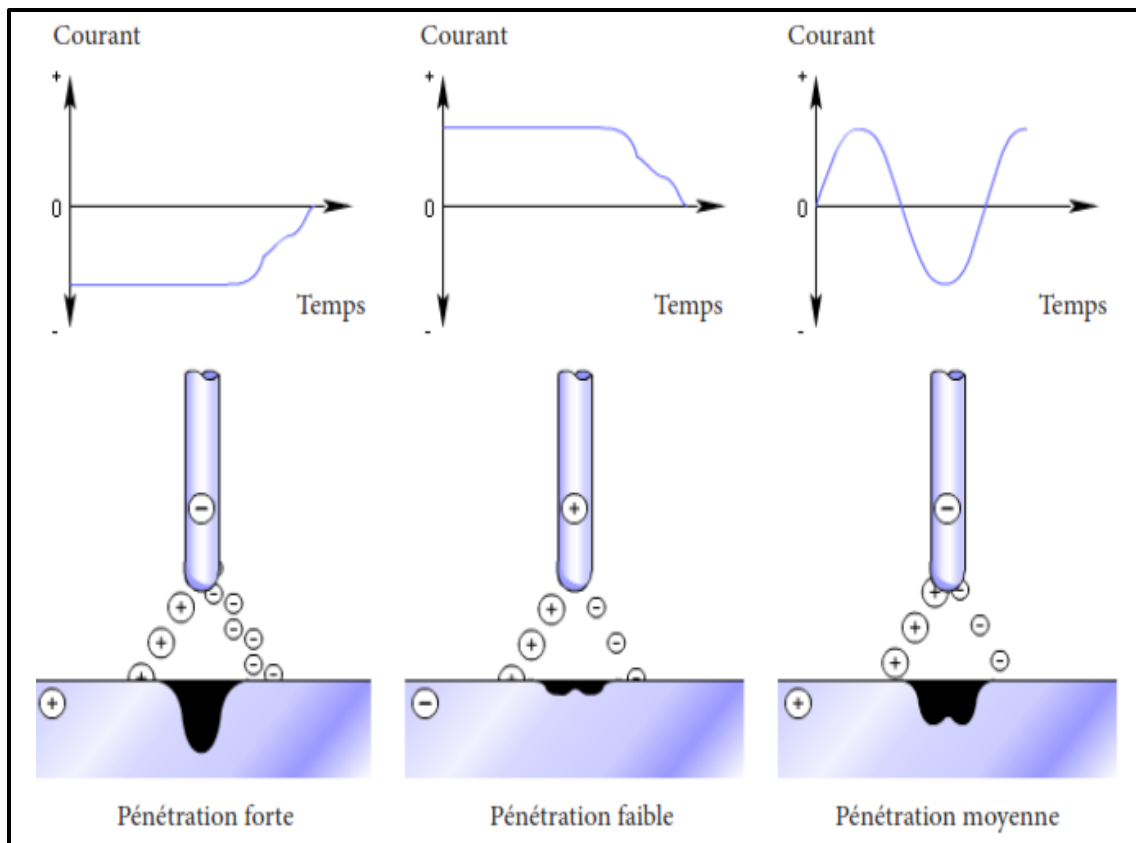


Figure 3.3 : Caractéristiques des modes de fonctionnement possibles pour le soudage TIG [142].

Électrode négative (-) :

- Un échauffement considérable de la pièce de travail.
- Très bonne pénétration et un cordon de soudure étroit.

Ce mode est le plus employé pour des procédés comme le TIG où l'électrode est non consommable.

Électrode positive (+) (idéal pour les revêtements) :

- Accumulation de chaleur à l'électrode (limite de courant).
- Cordon Large et pénétration peu profonde.
- Un faible échauffement de la pièce de travail.
- Bonne élimination de l'oxyde.

Ce mode de soudage est préconisé pour le soudage de faibles épaisseurs des métaux s'oxydant rapidement comme l'aluminium et le magnésium.

Alternatif ~ :

- Nécessaire pour Al/Mg.
- Pointe de l'électrode = arrondie.

Le courant alternatif peut être utilisé pour alterner les avantages des deux modes cités précédemment ; la pénétration est assez bonne avec une action de nettoyage des surfaces oxydées.

b) Puissance effective de soudage (P) :

L'arc électrique est utilisé comme source de chaleur du soudage TIG. La quantité d'énergie délivrée dépend de la puissance électrique utilisée pour le soudage. Les paragraphes suivants précisent les conditions nécessaires à la formation d'un arc électrique et à son entretien.

Relation (Hauteur – Tension) d'arc :

Lorsque l'arc électrique est entretenu entre l'électrode et la pièce à souder, une tension U apparaît. Cette différence de potentiel est liée à l'intensité du courant I en fonction de la hauteur d'arc h , de la composition et du diamètre de l'électrode, de la nature du gaz de protection [143].

Le Bourgeois précise que la tension, pour une intensité constante, varie de manière quasi linéaire avec l'augmentation de la longueur d'arc [144].

Puissance électrique :

La puissance de soudage est fonction de la tension d'arc U (V) dépendante de h , de l'intensité I (A) et du rendement η :

$$P = \eta \cdot U(h) \cdot I \dots\dots\dots (3.1)$$

On définit le rendement η par le rapport entre l'énergie absorbée par la pièce et celle fournie par l'arc. Sa valeur est difficilement quantifiable lors d'une opération de soudage TIG, elle varie entre 30 et 90% selon les études de *Kerrouault* [145].

Vitesse D'avance :

L'énergie apportée au cours du soudage est fonction de la puissance électrique appliquée choisie (P) et de la vitesse d'avance de la torche. On exprime l'énergie linéaire moyenne de soudage par la relation suivante :

$$E_l = \frac{\eta \cdot U \cdot I}{\text{Vitesse d'avance}} \dots\dots\dots (3.2)$$

Elle définit l'énergie apportée à la pièce pour une longueur unitaire 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 et la largeur du bain de fusion. En diminuant l'intensité, il devient nécessaire, pour conserver les dimensions de la zone fondue, de diminuer la vitesse d'avance.

c) Gaz de protection :

Afin d'éviter l'oxydation des soudures, le plasma est protégé par un flux de gaz inerte imposé par la buse de la torche. Il existe plusieurs types de gaz de protection tels que l'argon, qui est le plus utilisé, l'azote ou l'hélium. La nature du gaz utilisé modifie le comportement de la zone fondue. *Huang* [146], montre qu'une augmentation de la proportion d'azote dans un mélange argon-azote tend à augmenter la pénétration du cordon de soudure. En générale les gaz inertes les plus utilisés comme gaz de protection dans le soudage TIG, sont l'argon et l'hélium :

Argon :

- Plus lourd que l'air, tombe comme une couverture sur la fusion.
- Pureté : min 4.0 (pur à 99,99 %).
- Relativement peu coûteux (par rapport à l'hélium).
- Arc stable, démarrage facile.

Hélium :

- Plus léger que l'air (augmentation du débit : 1,5 à 3 x ar).
- Énergie supérieure d'ionisation : tension d'arc supérieure (une pénétration plus importante et une plus grande vitesse de soudage).
- Augmentation de la conductivité thermique (petit arc).
- Plus cher que l'argon.
- Difficile à enflammer (soudage manuel pourcentage d'hélium limité).

Afin d'obtenir une protection optimale contre l'oxydation, un flux de gaz est envoyé sur la soudure. Le débit de gaz neutre est couramment compris entre 5 et 18 L/min [142].

Le débit varie en fonction de :

- Matière à souder.
- Géométrie et diamètre de la buse en céramique.
- Type de gaz.
- Forme du cordon (V, I, L, T,...).

3.3.2. Appareillage et conditions opératoires

Avant de passer vers l'assemblage, deux étapes ont été exécutées, on a d'abord découpé l'échantillon de la phase MAX synthétisé au sein du laboratoire MAX/MXene research group (université de Drexel en Philadelphie, USA) à l'aide d'une machine de découpage par électroérosion ROBOFIL 200. Les échantillons étaient de l'ordre de $20 \times 7 \times 2.5 \text{ mm}^3$ de dimension. Après le découpage, on a passé vers la préparation des surfaces à assembler ; un bon polissage a été fait avec un

papier abrasif (SiC) de granulométrie allant de 280 à 4000, et un nettoyage par ultrason dans un bain d'acétone afin d'éliminer tous les débris de SiC.

Dans notre étude, l'assemblage a été effectué à l'aide d'un poste de soudage TIG de marque (Lincoln Electric Square Wave TIG 355, USA), équipé d'une torche simple flux avec une électrode de tungstène en utilisant un gaz de protection d'argon.

L'ensemble de l'installation du procédé TIG est représenté sur la figure 3.4). Au cours de brasage par TIG, un pyromètre de type (Impact IGA 8 pro, Luma Sense Technologies, USA) a été mis en place pour mesurer la température approximative sur la surface des échantillons.

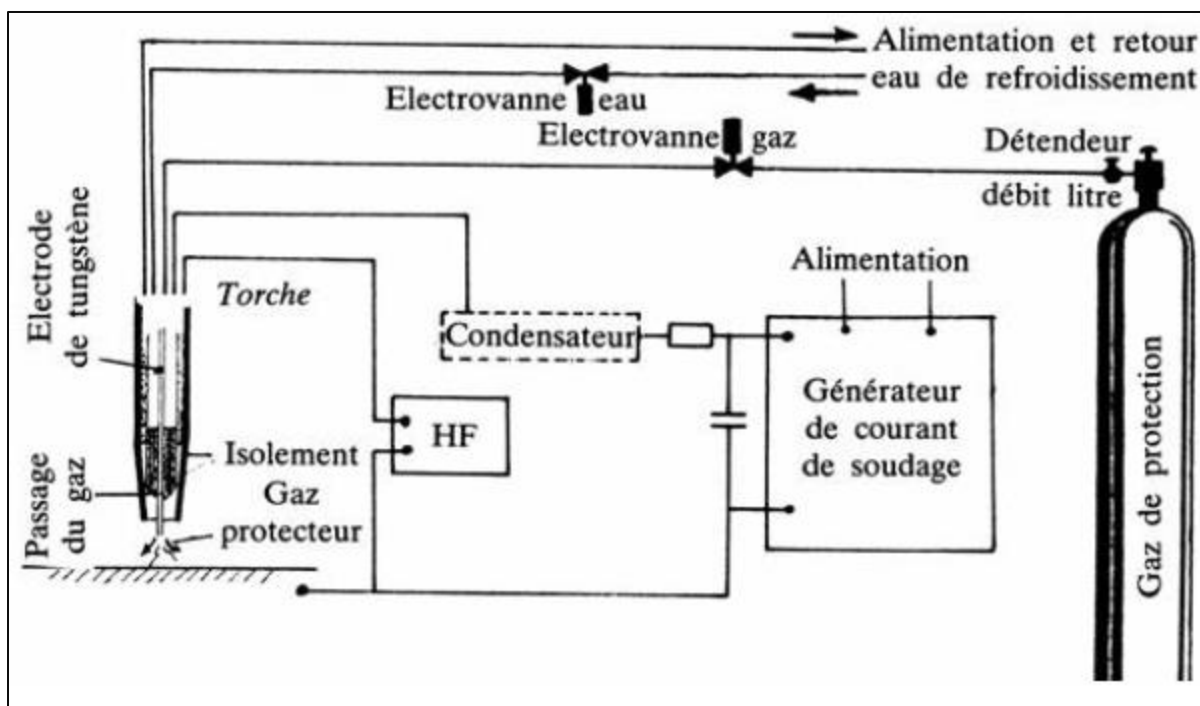


Figure 3.4 : Schéma général du procédé TIG [147].

Les dépôts métalliques sur la phase MAX élaborée, ont été effectués en utilisant différents métaux. Le tableau 3.1 représente les principales caractéristiques de ces métaux d'apport. Ces derniers étaient sous forme de baguettes ($\varnothing 1.2$ mm), et avec une grande pureté (99 %).

Tableau 3.1 : Caractéristiques des métaux d'apport utilisés.

Matériaux	Tf (°C)	Module de Young (GPa)	Densité (g/cm ³)	CTE à 25°C (μ/K)
Al	660	70	2.96	23.1
Ti	1660	114	4.51	8.6
Cu	1084	110–128	8.96	16.5

Les paramètres de soudage, résumés dans le tableau 3.2), ont été établis en collaboration avec les opérateurs de soudage TIG du centre de recherche et technologie industrielle (CRTI, Chéraga Alger).

Tableau 3.2 : Paramètres de soudage des assemblages effectués.

Métal d'apport	Intensité (A)	Tension (V)	Nature du courant	Débit de gaz (L/min)
Al	60	10-12	Alternatif	9
Ti	50	11-13	Continue (–)	8
	60	12-14		
Cu	40	10-11	Continue (–)	8
	60	12-13		

Le but principale c'était d'avoir une meilleure mouillabilité et adhérence, et au même temps évité l'endommagement du MAX à cause des contraintes thermiques résultants de l'énergie fourni par l'arc électrique. Après plusieurs essais, une intensité de courant de 60 A était choisie pour tous les systèmes Métal/MAX, afin de comparer les résultats. Notant que la tension appliquée est liée directement avec l'intensité de courant par l'équation suivante [148] :

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

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 de métal. Le débit de gaz est choisi de manière qu'il n'y ait pas une perturbation du bain liquide.

3.4. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE

3.4.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive qui permet, d'identifier les différentes phases et leur distribution dans l'échantillon, de déterminer la texture cristallographique, d'évaluer la taille moyenne des grains et les contraintes résiduelles. En envoyant des rayons X sur une cible, ces derniers sont diffusés par chacun des atomes de la cible (Figure 3.5). Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux : si les atomes sont ordonnés, alors ces interférences vont être constructrices dans certaines directions et destructrices dans d'autres. Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction.

La condition de diffraction, par une famille de plans (hkl) définie par une distance inter-réticulaire d_{hkl} , est donnée par la relation de *Bragg* :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots (3.4)$$

θ : angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire.

n : ordre de diffraction.

λ : longueur d'onde du faisceau incident.

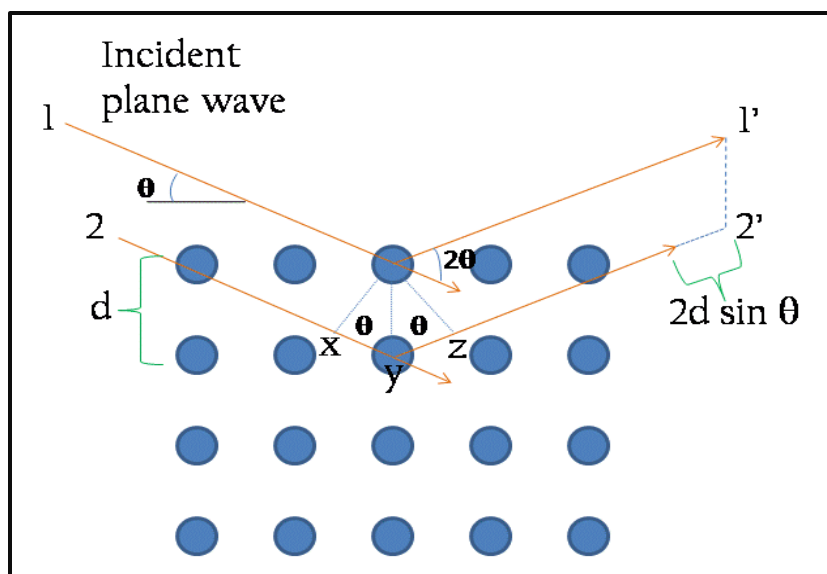


Figure 3.5 : La condition de Bragg pour la réflexion des rayons X par un cristal [149].

Dans un diffractomètre à rayons X, Les électrons sont émis par un filament, généralement du tungstène, et accélérés par une forte différence de potentiel (20 - 50 kV) pour frapper l'anode (refroidie à l'eau) qui émet des pics de rayons X nets et intenses ($K\alpha$, $K\beta$) superposés à un spectre continu de radiation X. $K\alpha$ et $K\beta$ ont des fréquences caractéristiques du métal utilisé comme une anode. Ils dépendent de la différence d'énergie entre l'électron éjecté de la couche interne K ($n = 1$) par les électrons bombardant, et l'électron des couches externes pour combler cette lacune. Les électrons descendant de la couche L ($n = 2$) donnent les lignes $K\alpha$ et les électrons de la couche M ($n = 3$) donnent les lignes $K\beta$.

Les métaux les plus couramment utilisés comme cibles en cristallographie aux rayons X sont le cuivre (Cu) et le molybdène (Mo), choisis parce que leurs longueurs d'onde sont proches des distances interatomiques des cristaux (lignes $K\alpha$ à 1,5418 Å pour Cu et $K\alpha$ à 0,7107 Å pour Mo) [149].

Le rayonnement monochromatique est souvent utilisé, produit en filtrant la ligne $K\beta$ en utilisant une feuille mince de métal de l'élément précédent ($Z-1$) dans le tableau périodique en tant que filtre ; (par exemple, le nickel (Ni) filtre la ligne $K\beta$ de Cu, tandis que le niobium (Nb) est utilisé pour Mo) [149].

Donc, lorsqu'un faisceau de rayons X est dirigé sur un matériau polycristallin, il doit se réfléchir par les plans atomiques de certains cristaux, ce qui résulte un diagramme de diffraction, qui peut être interprété pour donner un aperçu de la structure cristalline de l'échantillon.

3.4.1.1. Appareillage et mode opératoire

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur la poudre de phase MAX (Maxthal 211), et sur les échantillons massifs après la synthèse par pressage à chaud. Pour les échantillons des différents systèmes d'assemblage (Ti,Cu)/MAX, une opération de polissage a été entreprise, en éliminant la gouttelette du métal (Ti, Cu), utilisant des papiers de carbure de silicium de granulométries allant de 280 à 4000 et un nettoyage par ultrason dans un bain d'acétone. Afin de produire des surfaces très planes, et atteindre les différentes zones du joint Métal/MAX. La figure 3.6 représente un schéma descriptif, montrant les différentes zones qui ont subi une analyse par DRX.

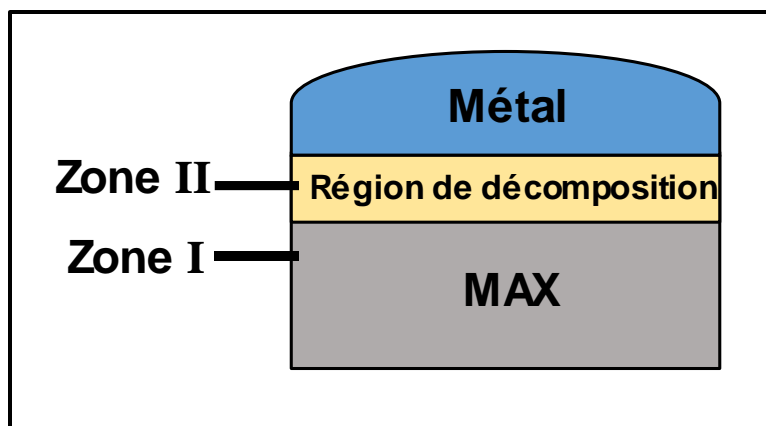


Figure 3.6 : Illustration schématique des positions pour l'analyse par DRX.

L'analyse a été faite en utilisant un diffractomètre de type PANalytical (X'Pert3 Powder). La technique d'analyse par DRX repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La source des rayons X est constituée d'un tube scellé à anticathode en cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) couplé à un filtre en nickel. La tension appliquée aux bornes du tube et l'intensité

de courant étaient 45 kV et 40 A, respectivement. L'intervalle de balayage choisi est de 5 à 100° avec un pas de 0,02° et un temps d'exposition de 2 s/pas.

L'identification des phases a été faite avec le logiciels (X'Pert High Score Plus), qui permet d'identifier les phases par comparaison du diffractogramme de notre échantillon à ceux des matériaux de référence regroupées dans une banque de données PDF2 (Powder diffraction File), qui contient plus de 160 000 fiches.

3.4.1.2. Affinement par Rietveld

Les diffractions des rayons X ont été ajustées en utilisant la méthode de Rietveld. L'affinement par Rietveld est une technique développée par le cristallographe *Hugo Rietveld* à la fin des années soixante, pour caractériser les matériaux cristallins [150, 151]. La diffraction des rayons X des échantillons conduit à un modèle caractérisé par des réflexions à une certaine position (la loi de *Bragg*). La hauteur, la largeur et la position de ces réflexions peuvent être utilisées pour déterminer de nombreux aspects de la structure des matériaux, tels que les paramètres de maille, la texture, la quantification des phases, .. etc. La procédure d'affinement, assez complexe, se fait automatiquement avec la méthode des moindres carrés implémentée dans le logiciel MAUD [150–154].

3.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par dispersion d'énergie EDS

Les microstructures ont été examinées par un microscope électronique à balayage (MEB) de type (Quanta 650; FEI Netherlands) équipé d'un système de microanalyse par dispersion d'énergie (EDS-X) (Brucker X-Flash 6/10).

Le microscope est piloté au moyen de deux microordinateurs sur lesquels sont installés les logiciels de commande du microscope, d'acquisition et de traitement des résultats.

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

- Vérifier si la phase MAX a été décomposée.
- Voir la distribution des éléments au niveau du joint Métal/MAX.

- Mesurer la taille des grains de la phase MAX.
- Déterminer les différentes phases présentes dans les différentes zones des échantillons.
- Déterminer les modes de rupture.

Les images obtenues suite à la détection des électrons rétrodiffusés (Backscattered electrons, BSE) permettent d'avoir des contrastes de couleur traduisant la répartition des éléments chimiques dans les phases. En effet, les éléments lourds renvoient davantage d'électrons rétrodiffusés du fait de leur nombre atomique élevé, ce qui produit des zones claires sur la micrographie, contrairement aux éléments légers qui produisent des zones sombres.

Les images obtenues en mode d'électrons secondaires (Secondary electron image, SEI) permettent d'obtenir la topographie de l'échantillon. Ceci du fait que les électrons secondaires ont une faible énergie et proviennent de la surface de l'échantillon.

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

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

- Découpage des échantillons (coupe transversale) à l'aide d'une machine de découpage par électroérosion (ROBOFIL 200).
- La procédure de polissage a été la même que celle détaillée dans la section (3.4.1.1), mais sur une coupe transversale.
- Une attaque chimique par une solution de (50%HF + 50%H₂O) pour une durée de 30 secondes.

On a aussi utilisé un microscope optique de marque (NIKON ; Eclipse LV150) pour avoir des images microscopiques des cordons de soudures.

3.4.3. Nano-indentation et module d'élasticité à température ambiante

Depuis plus d'un siècle, la communauté scientifique dans le domaine de science des matériaux a reconnu que les contacts de surfaces entre matériaux dépendent fortement de leurs propriétés mécaniques. De nombreux tests d'indentation ont été développés dans le but de mesurer de telles propriétés mécaniques à partir d'un contact de géométrie connue. La nano-indentation, est maintenant omniprésente pour les mesures de propriétés mécaniques des matériaux. L'utilisation la plus courante est pour la mesure de dureté et du module d'élasticité, que ce soit d'une microstructure homogène ou hétérogène [155,156]. Les charges appliquées avec cette technique restent faibles, allant de la centaine de micro-newtons à la centaine de milli-newtons.

3.4.3.1. Principe

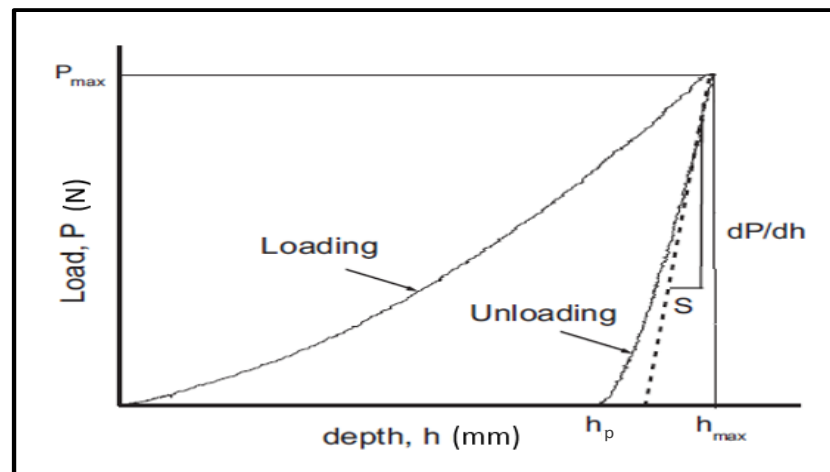


Figure 3.7 : Schéma de la courbe charge-déplacement enregistrée lors d'une mesure de nano-indentation.

L'essai de nano-indentation conventionnelle consiste, comme dans le cas de la mesure de dureté, à faire pénétrer une pointe (appelée indenteur) dans un matériau et observer sa réponse, afin de déduire ses propriétés mécaniques. En suivant

l'évolution de la charge appliquée (P) en fonction du déplacement de la pointe dans le matériau à partir de la courbe charge-décharge enregistré durant le test (Figure 3.7) ; on peut déduire deux principales propriétés, qui sont la dureté " H " et le module d'élasticité (Young) " E ". Tout en basant sur le modèle développé par *Oliver et Pharr* [155].

La figure 3.8 montre un schéma de la surface du matériau, au cours du contact avec la pointe d'indentation (charge) et après l'enlèvement de la pointe (décharge). Elle peut être divisée en deux étapes différentes. Pendant le chargement, la pointe pénètre à l'intérieur du matériau jusqu'à la profondeur de pénétration maximale, h_{max} . Après le déchargement, le retrait de la pointe conduit à un retrait résiduel de profondeur h_p (Figure 3.7 et 3.8). A condition que la forme du pénétrateur soit parfaitement connue, la véritable profondeur de pénétration (h_c) qui correspond à la profondeur de pénétration sous la ligne de contact à la charge maximale (Figure 3.8) permet de déterminer la surface de contact projetée sous charge maximale (A dans Figure 3.8). h_s est le déplacement de la surface au périmètre du contact.

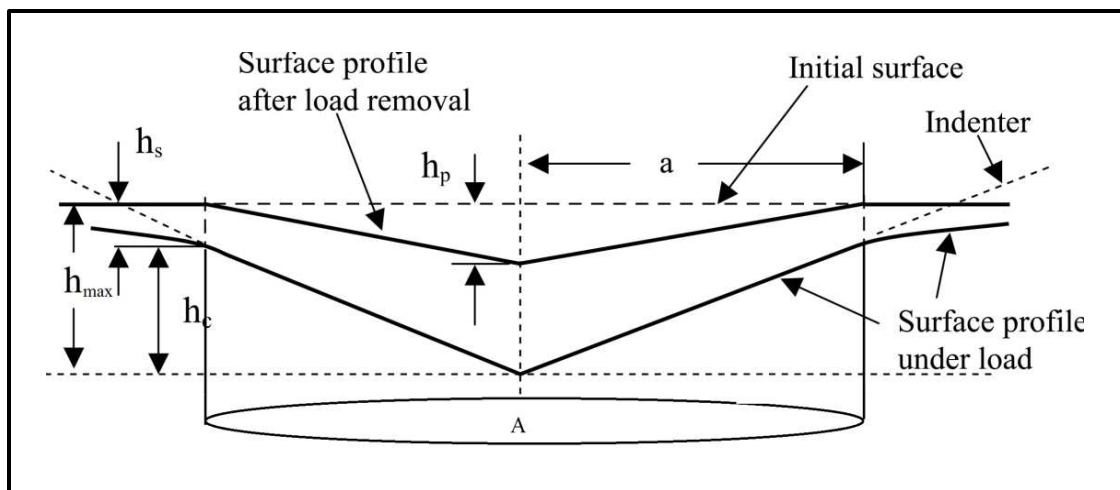


Figure 3.8 : Schéma de la surface d'un solide au contact avec une pointe d'indentation et après avoir retiré la pointe chargée.

La dureté H est exprimée par le quotient de deux grandeurs, la charge appliquée P et la surface de contact projetée par la charge A , selon l'équation :

$$H = \frac{P}{A} \dots\dots\dots (3.5)$$

Pour un pénétrateur *Berkovich* parfait, la relation entre la profondeur de pénétration réelle h_c et la zone de contact (A) entre la pointe du pénétrateur et l'échantillon suit la relation suivante :

$$A = 25.4 h_c^2 \dots\dots\dots (3.6)$$

La profondeur de contact (h_c) est donnée par l'équation :

$$h_c = h_p - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \dots\dots\dots (3.7)$$

Où :

ε : est un constant égale à 0.75 [157].

P_{max} : la charge maximale.

S : est la rigidité ou raideur de contact, qui peut être déterminé à partir de la tangente de la courbe de décharge ($S = d_p/d_h$) au début du déchargement (Figure 3.7).

Le module d'élasticité de l'indentation (Er), défini par le contact entre l'indenteur et le matériau à tester, peut être déterminé suivant la relation d'Oliver et Pharr [155] :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}} \dots\dots\dots (3.8)$$

Où β est un facteur de correction lié à la géométrie du l'indenteur et qui égal à 1.034 [155, 157, 158].

Le module d'élasticité du matériau testé E peut être déterminé à partir de Er suivant cette relation :

$$\frac{1}{Er} = \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \frac{(1-\nu^2)}{E} \dots\dots\dots (3.9)$$

Où

E : module d'élasticité du matériau.

ν : coefficient de poisson du matériau ($\nu = 0.2$ pour tous les phases MAX) [25].

E_i : module d'élasticité de l'indenteur *Berkovich* ($E_i = 1141\text{GPa}$).

ν_i : coefficient de poisson de l'indenteur *Berkovich* ($\nu=0.07$) [157].

E_r : module de l'indentation.

À partir des équations (3.5–9), on peut clairement apercevoir que le paramètre principal pour déterminer la dureté et le module d'élasticité est la profondeur h_c . Bien que, pour des résultats plus précis, il faut prendre en considération les facteurs qui peuvent affecter les mesures :

- le mode de déformation de la matière autour de l'indenteur [159].
- le défaut de la pointe de l'indenteur [160].
- la complaisance [161].

3.4.3.2. Appareil utilisé et mode opératoire

L'appareil de nano-indentation utilisé dans notre étude été de marque (N.H.T.), Continuous Multi Cycles (C.S.M.), elle possède d'un indenteur Berkovich, et permet d'appliquer des forces normales comprises entre 0,1 et 500 mN.

Pour une bonne statistique, plus de 15 mesures ont été effectuées pour chaque échantillon, avec une charge de 50mN et un temps de maintien de 10 secondes pour chaque essai afin de laisser le système se stabiliser.

Avant de faire les tests d'indentation sur les échantillons, ces derniers ont été enrobés et bien polis pour éliminer toute sorte de rugosité et avoir une bonne planéité de la surface a testé.

Des mesures de la microdureté (en utilisant une machine de type Buehler Micromet 3 avec une charge de 500 g) ont été effectuées au niveau de différentes zones présentes dans les joints Métal/MAX, dans le but de voir l'effet de la microstructure sur les propriétés mécanique.

CHAPITRE 4

ÉLABORATION ET ASSEMBLAGES

4.1. INTRODUCTION

Ce chapitre portera les résultats expérimentaux, de notre étude. Il est divisé en deux parties :

La première partie présente les résultats de la synthèse de la phase MAX par pressage à chaud (HP) ; en commençant avec une analyse par DRX de la poudre utilisée. La microstructure des produits finals a été entièrement caractérisée avec microscopie électronique à balayage (MEB), et en effectuant des analyses de DRX accompagné par l'ajustement des courbes en utilisant la méthode d'affinement par Rietveld, afin de déterminer les paramètres de maille des phases obtenue et définir quantitativement le pourcentage en masse de chaque phase.

La deuxième partie de ce chapitre révèle les résultats expérimentaux des dépôts effectués sur la phase MAX élaboré (Métal/MAX) par le procédé TIG. On a étudié quatre différents systèmes Métal/MAX. Les métaux d'apport été sous forme de baguette, ils s'agissent de : l'Aluminium, le Titane et le Cuivre.

La microstructure des joints de chaque système était profondément étudiée, en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microanalyse par dispersion d'énergie (EDS), afin d'identifier la nature des phases qui constituent ces interfaces et avoir une idée sur la réactivité des éléments des métaux déposés avec les éléments de la phase MAX ; et en déterminant les défauts causés lors du dépôt par le procédé TIG. La comparaison entre les systèmes Métal/MAX réalisés, nous a conduit à choisir deux systèmes, par rapport à la qualité de la zone d'interaction Métal/MAX et l'absence des défauts au niveau de substrat (phase MAX) qui peuvent être créés lors du dépôt. Les systèmes choisis (Ti/MAX et Cu/MAX) ont subi des analyses profondes par DRX ; les courbes résultantes ont été ajusté par la méthode d'affinement par Rietveld en utilisant le logiciel MAUD, dans le but de déterminer les paramètres de maille des phases et la quantification de ces dernières.

La Caractérisation des propriétés mécaniques de la phase MAX synthétisé et de la zone d'interaction des deux systèmes choisis été effectuée en utilisant la méthode de nano-indentation instrumentée, qui nous a permis de déterminer la dureté, le module d'élasticité, et avoir une idée sur la ténacité. Des résultats de microdureté sont aussi montrés dans ce chapitre.

4.2. ÉLABORATION

4.2.1. Matériaux de départ

Comme il est mentionné dans le chapitre 3, La poudre utilisée dans notre travail est sous le nom Maxthal 211 (Sandvik Heating Technology, Sweden) avec une granulométrie de $34 \mu\text{m}$. On a commencé notre étude par une analyse de DRX de la poudre ; la figure 4.1 montre Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX), ou il est clairement visible après l'identification des phases que cette dernière n'est pas monophasée, elle contient deux différents phases qui appartiennent à la famille des phases MAX (Ti_2AlC et Ti_3AlC_2).

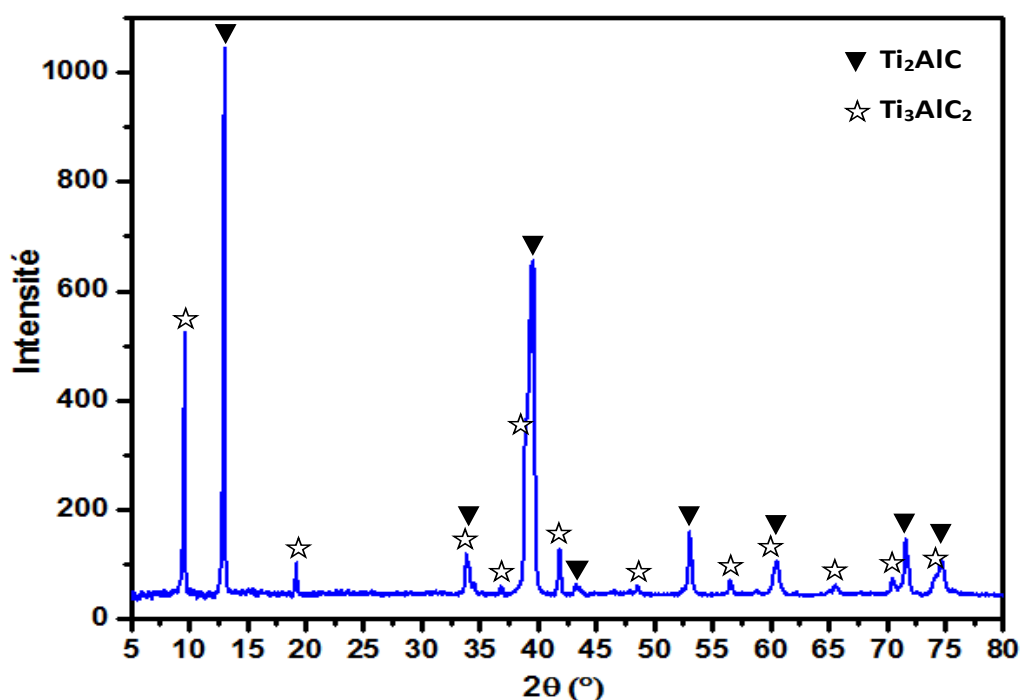


Figure 4.1 : Diagramme de DRX de la poudre Maxthal 211.

Ceci provient du fait que les poudres commerciales de Ti_2AlC ne sont pas généralement monophasées, mais contiennent typiquement des quantités importantes de Ti_3AlC_2 (Tableau 4.1). Il est donc plus difficile de synthétiser du Ti_2AlC ou Ti_3AlC_2 monophasé pur. Mais il est possible d'avoir des composites $Ti_2AlC-Ti_3AlC_2$ sans l'apparition des impuretés (TiC).

On a utilisé la méthode d'affinement par Rietveld pour déduire les quantités des phases. Les résultats ont montré que notre poudre contient le Ti_2AlC avec un pourcentage en masse de (72 wt.%), et une quantité importante de Ti_3AlC_2 (28 wt.%). Le tableau 4.1 résume les résultats obtenus.

Tableau 4.1 : Résumé de la quantification des phases et leurs paramètres de mailles de la poudre Maxthal 211.

Phase	Wt. (%)	Paramètres de maille	
		c (nm)	a = b (nm)
Ti_2AlC	72 ±3.0	1.3641	0.3058
Ti_3AlC_2	28 ±2.0	1.8521	0.3067

4.2.2. Echantillon synthétisé

La figure 4.2 présente Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de l'échantillon synthétisé par pressage à chaud avec une température de 1300 °C et sous une pression de 30 MPa pour 4 heures (À partir de là, on doit appeler notre composite TAC).

L'identification des phases par le logiciel X'Pert High Score a révélé l'existence de trois différentes phases, qui sont : le Ti_2AlC , le Ti_3AlC_2 et une nouvelle phase $Ti_5Al_2C_3$, qui est un hybride des deux [50], et qui apparait de la décomposition partiel des phases Ti_2AlC et/ou Ti_3AlC_2 . D'après différents travaux effectués auparavant, on peut dire que la susceptibilité à la décomposition des phases Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 est fortement influencée par des facteurs tels que :

- le temps de maintien [162],
- la température [163],
- la pression [68].

Pour notre cas, on pense que le temps de maintien et la température sont les responsables de cette décomposition partielle.

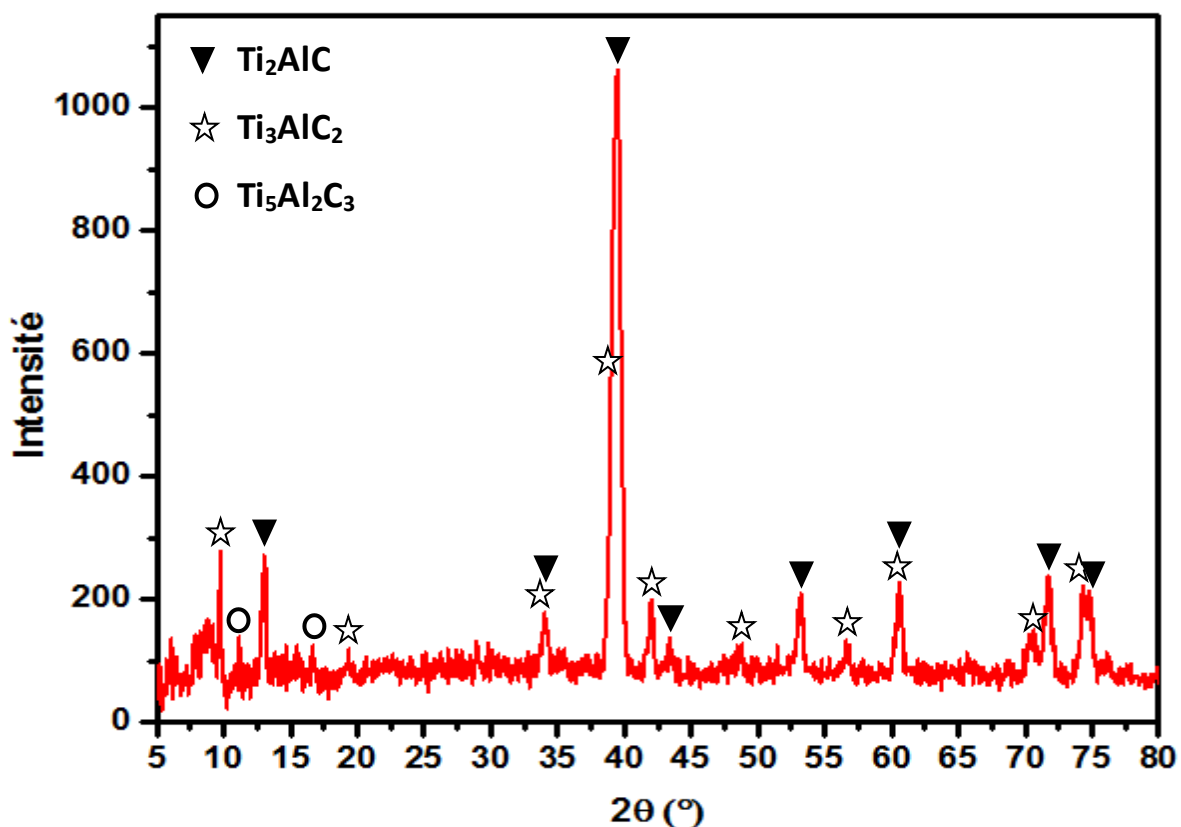


Figure 4.2 : Diagramme de DRX de l'échantillon TAC.

Tableau 4.2 : Résumé de la quantification des phases et leurs paramètres de mailles du composite TAC.

Phase	Wt. (%)	Paramètres de maille	
		c (nm)	a = b(nm)
Ti ₂ AlC	59.5±3.0	1.3672	0.3059
Ti ₃ AlC ₂	35.3±2.0	1.8521	0.3069
Ti ₅ Al ₂ C ₃	5.2±1.0	4.8108	0.3049

Le Tableau 4.2 résume les résultats obtenus après l'affinement par Rietveld de la courbe de DRX (Figure 4.2). Les paramètres de maille obtenus sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature pour ces phases. Le composite TAC synthétisé était ainsi constitué de ≈ 60 wt.% de Ti_2AlC , ≈ 35 wt.% de Ti_3AlC_2 et ≈ 5 wt.% de $Ti_5Al_2C_3$.

La diminution de la quantité du Ti_2AlC dans l'échantillon pressé à chaud (TAC) est due à sa transformation en Ti_3AlC_2 et $Ti_5Al_2C_3$.

Zhou et al [162, 163], montrent dans leurs travaux que Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 se transforment les uns aux autres à certaines conditions spécifiques. Ils ont rapporté que, puisque la liaison Ti–Al est faible, elle peut être remplacée par une liaison Ti–C plus forte à haute température, et Ti_2AlC peut perdre la moitié de ses plans d'Aluminium et se transforme en Ti_3AlC_2 [162] :



Lane et al [50], ont rapporté qu'ils ont obtenu 43 wt.% de carbure ternaire $Ti_5Al_2C_3$ lors du recuit de Ti_2AlC (compacté à froid) à 1500 °C pendant 8 h sous argon, Ar. La formation du $Ti_5Al_2C_3$ s'est produite par la diffusion de Al vers l'extérieur et le réarrangement des octaèdres de TiC dans la maille de Ti_2AlC .

4.2.3. Observation au microscope électronique à balayage

La figure 4.3 montre une micrographie (MEB) d'une surface polis du composite TAC synthétisé, elle révèle que l'échantillon est dense, massif, poly-cristallins et possède des grains orientés de façon aléatoire. L'analyse chimique (EDS) nous a permis de faire l'analyse quantitative des éléments présents dans les points A et B (Figure 4.3). Les résultats ont confirmé que l'échantillon élaboré est un composite Ti_2AlC/Ti_3AlC_2 (TAC). Nous avons déduit la nature des phases présentes dans notre échantillon d'après nos analyses on se référant au rapport Ti/Al qui est théoriquement attendu d'être 2 pour le Ti_2AlC et 3 pour le Ti_3AlC_2 . Il est bien connu que l'analyse chimique (EDS) ne permet pas une analyse quantitative précise, car l'EDS à une mauvaise habilité de quantifier les éléments légers comme le Carbone.

Nos analyses ont données des mesures de 51.15 at.% Ti et 23.79 at.% Al soit un rapport de 2.15 pour le point A qui est proche de la valeur théorique attendu de la phase Ti_2AlC ; et 46.42 at.% Ti et 16.03 at.% Al pour le point B, soit un rapport de $2.89 \approx 3$ où on peut dire que c'est du Ti_3AlC_2 . Ces résultats sont en concordance avec celles de diffraction des rayons X (DRX).

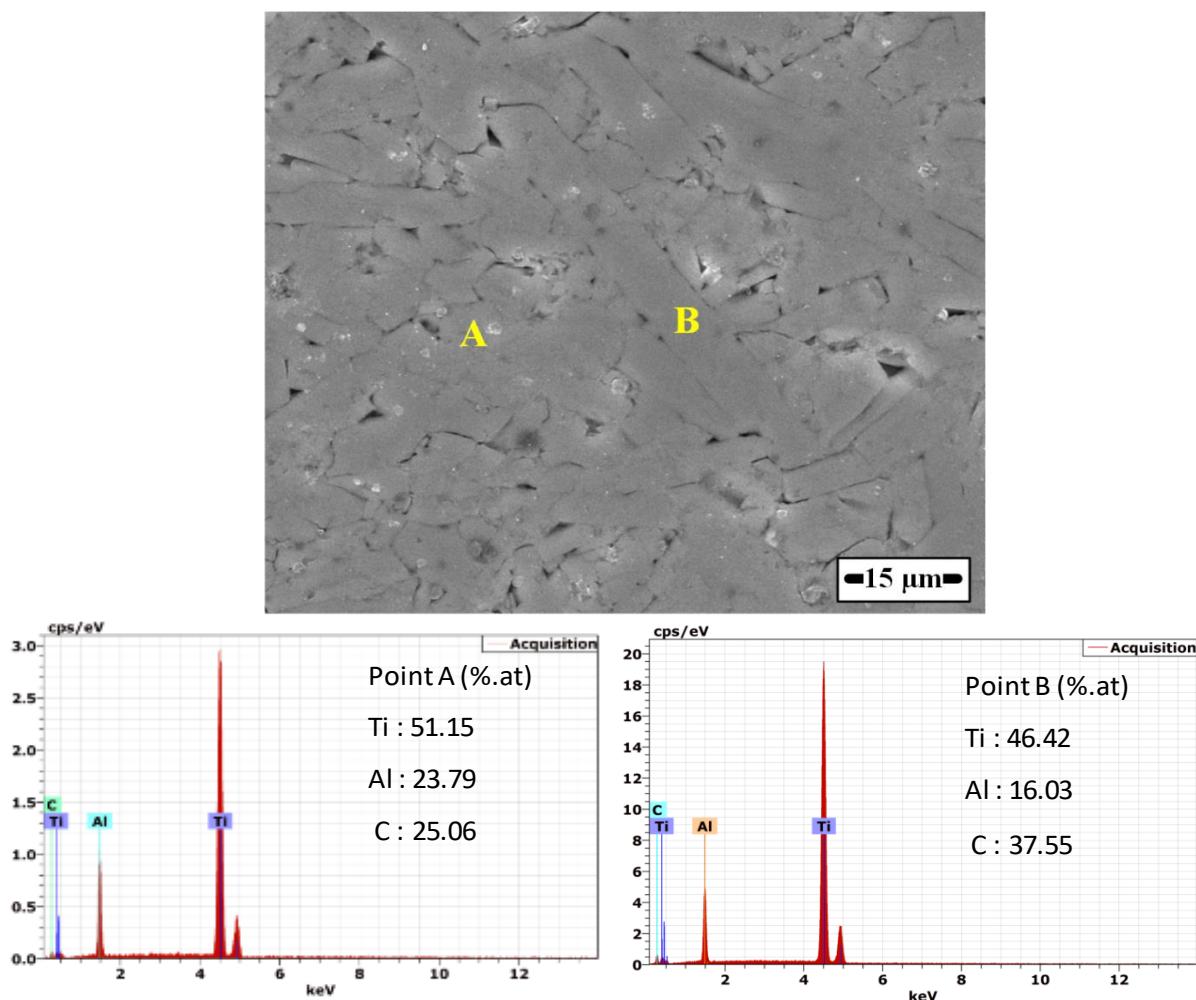


Figure 4.3 : Micrographie (MEB) d'une surface de l'échantillon TAC, et les spectres d'analyse chimique des points A et B.

La figure 4.4 représente une imagerie MEB de l'échantillon TAC fracturé, cet échantillon semble dense et poly-cristallins. On peut voir clairement que la microstructure est principalement constituée de grains en forme de plaques orientés de façon aléatoire et de tailles moyennes d'environ 30 µm. cette micrographie est typique à celle d'une surface fracturé de phase MAX [162, 164, 165].

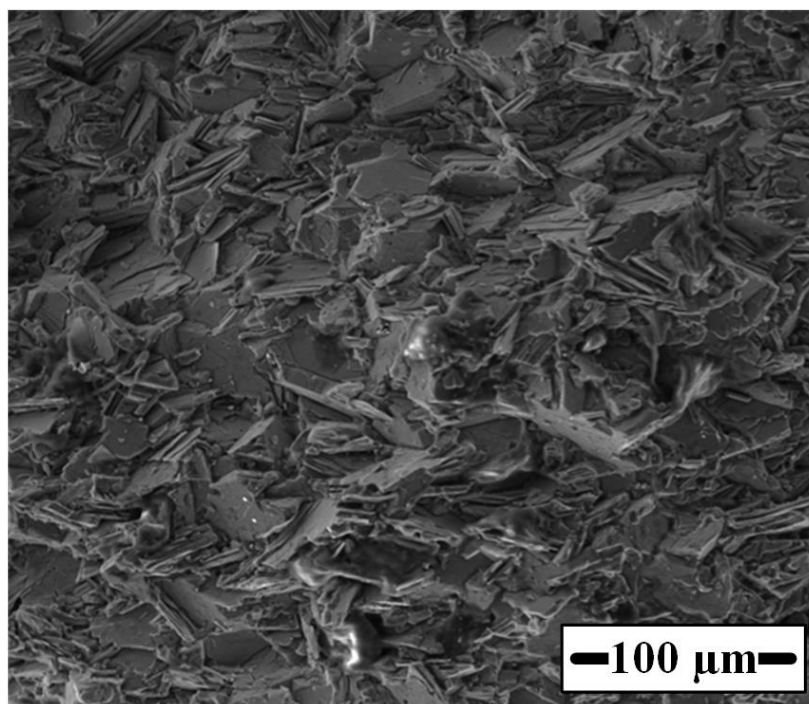


Figure 4.4 : Fractographie de l'échantillon TAC.

4.3. ASSEMBLAGE DU COMPOSITE (TAC) AVEC DIFFERENTS MÉTAUX D'APPORT

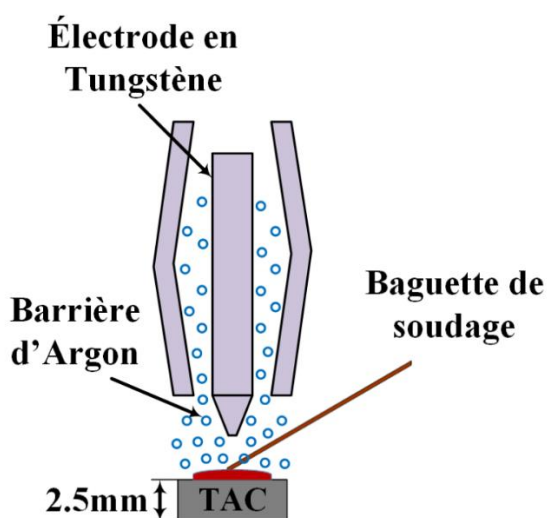


Figure 4.5 : schéma représentatif du processus de brasage.

La figure 4.5), présente un schéma représentatif du processus de brasage appliqué dans notre étude, cette technique est utilisée avec tous les systèmes Métal/TAC cités précédemment (section 4.1).

Les métaux utilisés pour nos assemblages sont en forme de baguette de 1.2 mm de diamètre. Les échantillons de la céramique TAC sont de l'ordre de 20×7×2.5 mm³ de dimension. Afin d'appliquer les métaux sur les céramiques, les surfaces de ces dernières ont été bien nettoyés en faisant un polissage. Après cette opération les échantillons ont été immergés dans un bain ultrasonore, pour avoir un bon état des surfaces, ce qui facilite par conséquent, l'étalement du métal sur la céramique.

4.3.1. ÉTUDE MICROSTRUCTURALES ET CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES DIFFÉRENTS SYSTÈMES Métal/TAC RÉALISÉS :

4.3.1.1. Le système Ti/TAC :

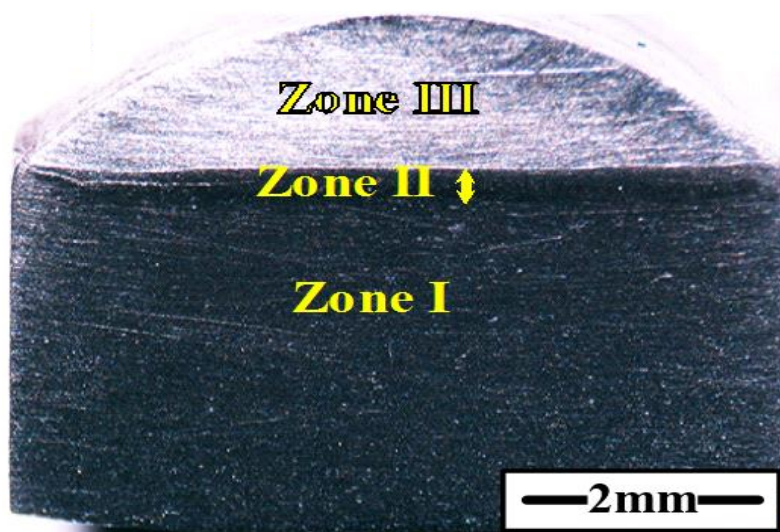


Figure 4.6 : Micrographie optique du système Ti/TAC. Le courant utilisé : 60 A.

La figure 4.6 montre une micrographie optique (OM) d'une section transversale du système Ti/TAC brasée par TIG en utilisant un courant de 60 A.

Il est clair que le Ti (avec un point de fusion de 1660 °C) mouille le TAC avec un angle de mouillage d'environ 40° (le système Ti/TAC en utilisant un courant de 50 A n'est pas présenté parce qu'il a presque la même morphologie).

Pour le calcul de l'apport de chaleur pendant le processus de brasage (Q), la relation suivante a été utilisée :

$$Q = h \left(\frac{IU}{V} \right) \dots\dots\dots (4.1)$$

Où :

h est l'efficacité d'utilisation de la chaleur générée (%), U : est la tension appliquée (V), I : est le courant en (A) et V représente la vitesse de brasage.

Le processus de brasage par TIG a été effectué manuellement avec une vitesse approximative de 1.5 mm.s⁻¹. L'efficacité de l'utilisation de la chaleur générée a été estimée d'être 70% [166]. L'apport de chaleur et la température mesurée par le pyromètre à la surface du TAC pendant le brasage sont regroupés dans le tableau 4.3).

Tableau 4.3 : Paramètres de brasage.

Système	I (A)	U (V)	Q (J.mm⁻¹)	T (°C)
Ti/TAC	50 A	11	260	1580
	60 A	12	330	1630

Une micrographie MEB transversale de la figure 4.6 est représentée sur la figure 4.7). A partir de ces résultats, trois zones dénommées I, II et III, sont clairement identifiables. Les cartographies par EDS des éléments Al, Ti et C sont représentés sur les figures 4.7b, 4.7c et 4.7d, respectivement.

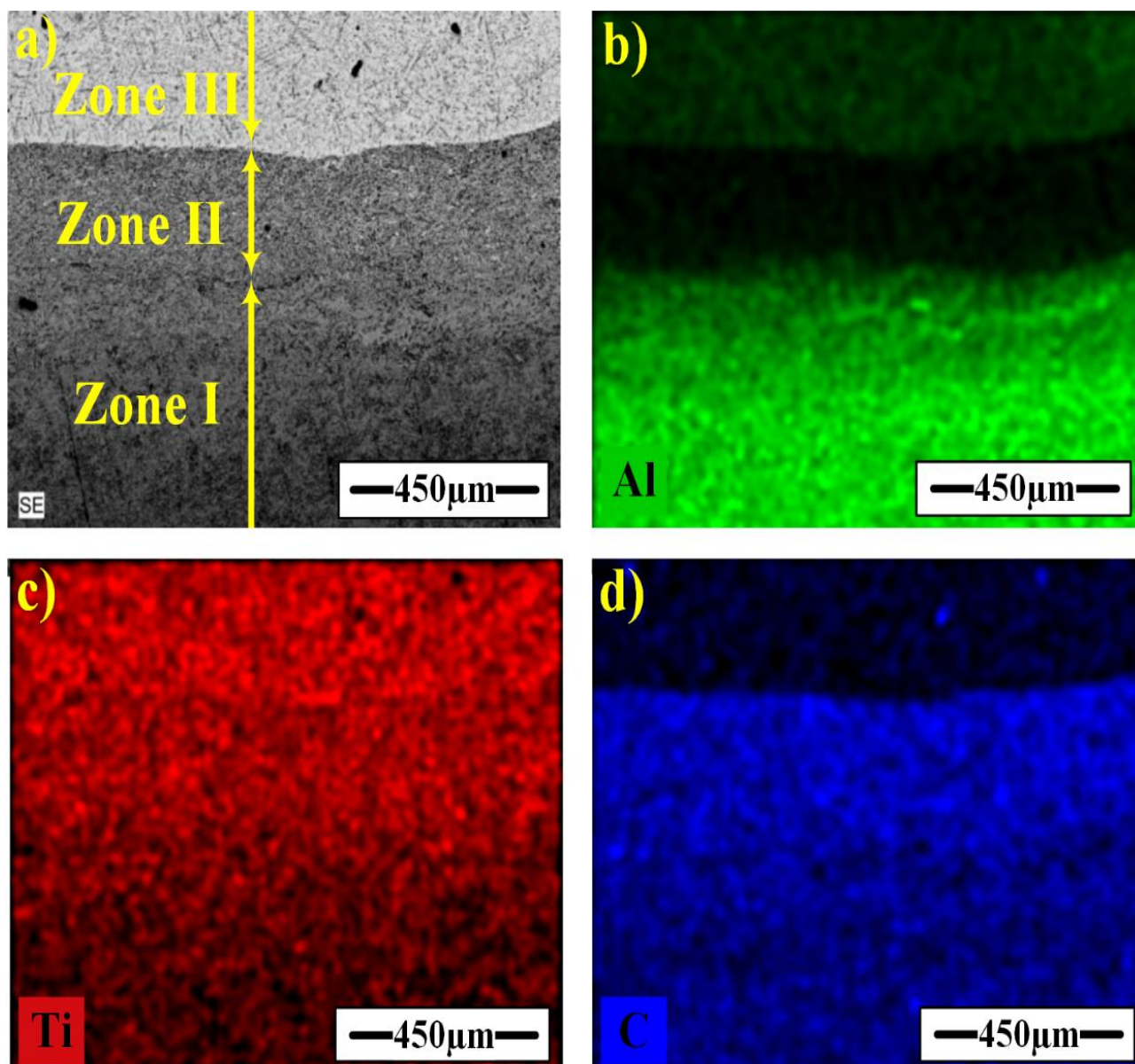


Figure 4.7 : (a) Micrographie MEB en mode d'électrons rétrodiffusés de l'interface Ti/TAC montrant trois zones, marquées I, II et III. (b), (c) et (d) représente les Cartographies élémentaires de : Al, Ti et C, respectivement. Le courant utilisé : 60 A.

La zone I est une zone affectée thermiquement du substrat TAC. La zone II est une zone dans laquelle le Ti est infiltré dans le TAC. La zone III est essentiellement une région riche en Ti, où certains Al et C ont diffusé (zone de brasage). D'après la figure 4.7b), il est clair que la zone II est appauvrie en Al par rapport à sa concentration initiale dans le TAC. Il est remarquable que le signal d'Al soit plus important dans la région III que dans la zone II. Cela implique que l'Al diffuse rapidement dans le Ti fondu.

Nous examinons maintenant chaque zone plus en détail, en commençant par la zone I (zone affectée thermiquement). Le diagramme de DRX de la zone I (courbe central de la figure 4.8) indique qu'il comprend quatre phases Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , $Ti_5Al_2C_3$ et TiC . Ces phases généralement coexistent les uns avec les autres.

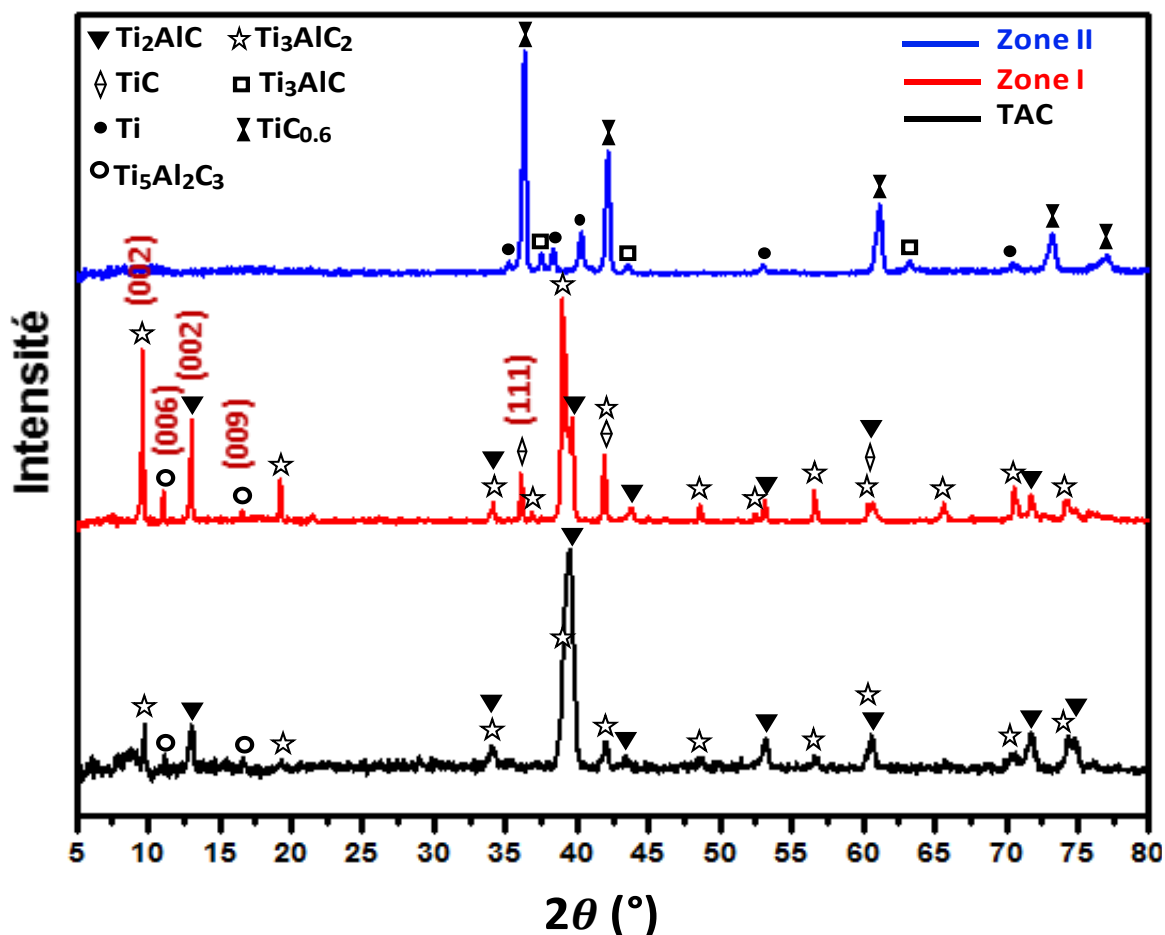


Figure 4.8 : Diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon Ti/TAC brasée par TIG, La courbe inférieure (noir) montre le diffractogramme du matériau de départ TAC. La courbe au milieu (rouge) est celui de la zone I. La courbe supérieure (bleu) est celui de la zone II. Le courant utilisé : 60 A.

Selon les diagrammes de DRX standard des phases Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 et TiC , représentées dans le tableau 4.4 (avec $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$), la plupart des pics de diffraction de ces trois phases ont des valeurs 2θ très proches, il est donc difficile de distinguer une phase par rapport à une autre. Cependant, chaque phase a aussi son propre pic de diffraction spécifique, dont la position 2θ est évidemment différente de celles des autres phases et son intensité est considérablement forte.

Tableau 4.4 : Les Données de DRX des phases Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 et TiC .

Ti_3AlC_2 [167] $2\theta^\circ$	Ti_2AlC [168] $2\theta^\circ$	TiC [169] $2\theta^\circ$
9.5	-	-
-	13.0	-
-	34.0	-
34.1	-	-
-	-	35.9
36.9	-	-
39.1	-	-
-	39.6	-
-	39.8	-
-	-	41.7
41.9	-	-
48.6	-	-
-	53.3	-
56.6	-	-
60.3	-	-
-	-	60.5
-	61.0	-
70.6	-	-
-	72.1	-
-	-	72.4
74.2	-	-
74.6	-	-
-	75.3	-
-	-	76.2

Nous pouvons donc, le sélectionner comme un pic caractéristique d'une phase. Le pic caractéristique de Ti_3AlC_2 correspond à la diffraction du plan (002) avec $2\theta = 9.5^\circ$ le pic caractéristique de Ti_2AlC correspond à la diffraction du plan (002) avec $2\theta = 13.0^\circ$; et le pic de TiC correspond à la diffraction du plan (111) avec $2\theta = 35.9^\circ$. En conclusion, un diagramme de DRX incluant les trois pics caractéristiques

est une condition nécessaire et suffisant pour indiquer l'existence et la quantité relative de ces phases dans les produits obtenus. L'intensités des pics supplémentaires que nous avons identifiée comme $Ti_5Al_2C_3$ a augmenté par rapport a celles de l'échantillon TAC avant le brasage (cercles noir, courbe centrale de la figure 4.8). L'emplacement de ces pics est à $2\theta = 11.0^\circ$ et 16.5° , correspondent respectivement à la diffraction des plans (006) et (009) [50]. A partir de ces pics distincts qui ne peuvent être pris en compte par Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 ou TiC , il est évident que l'échantillon contient une quantité substantielle de cette nouvelle phase (Tableau 4.5). Le diagramme de DRX de la zone II (diffractogramme supérieur sur la figure 4.8) indique qu'il comprend trois phases d'après les intensités des pics de diffraction, qui sont : le Ti_3AlC avec un pourcentage en masse de ≈ 3 wt.%, le $TiC_{0.6}$ ≈ 68 wt.% et le $Ti \approx 29$ wt.%.

Tableau 4.5 : Résumé des quantités et des paramètres de maille des phases obtenues à partir de l'analyse Rietveld des courbes de DRX des échantillons TAC et Ti/TAC (60 A).

Phase	Wt. (%)	Paramètres de maille	
		c (nm)	a = b(nm)
TAC			
Ti_2AlC	59.5±3.0	1.3672	0.3059
Ti_3AlC_2	35.3±2.0	1.8521	0.3069
$Ti_5Al_2C_3$	5.2±1.0	4.8108	0.3049
Zone I (Ti/TAC)			
Ti_2AlC	9.9±1.0	1.3625	0.3054
Ti_3AlC_2	61.8±3.0	1.8520	0.3067
$Ti_5Al_2C_3$	16.7±2.0	4.8014	0.3054
TiC	11.5±1.0	a = 0.4317	
Zone II (Ti/TAC)			
Ti_3AlC	2.7±0.5	a = 0.4153	
$TiC_{0.6}$	68.4±2.0	1.4837	0.6068
Ti	28.9±1.0	0.4698	0.2941

Le tableau 4.5 résume les fractions et les paramètres des mailles des phases déterminées à partir de diffraction des rayons X avant et après le processus de brasage par TIG (Figure 4.8). Les résultats ont été extraits après l'affinement par Rietveld des courbes de DRX.

La figure 4.9 montre une micrographie MEB de l'interface Ti/TAC, montrant les zones I, II et III. Les figures 4.9b, 4.9c et 4.9d) sont des micrographies MEB à grossissement plus élevé des zones III, II et I, respectivement.

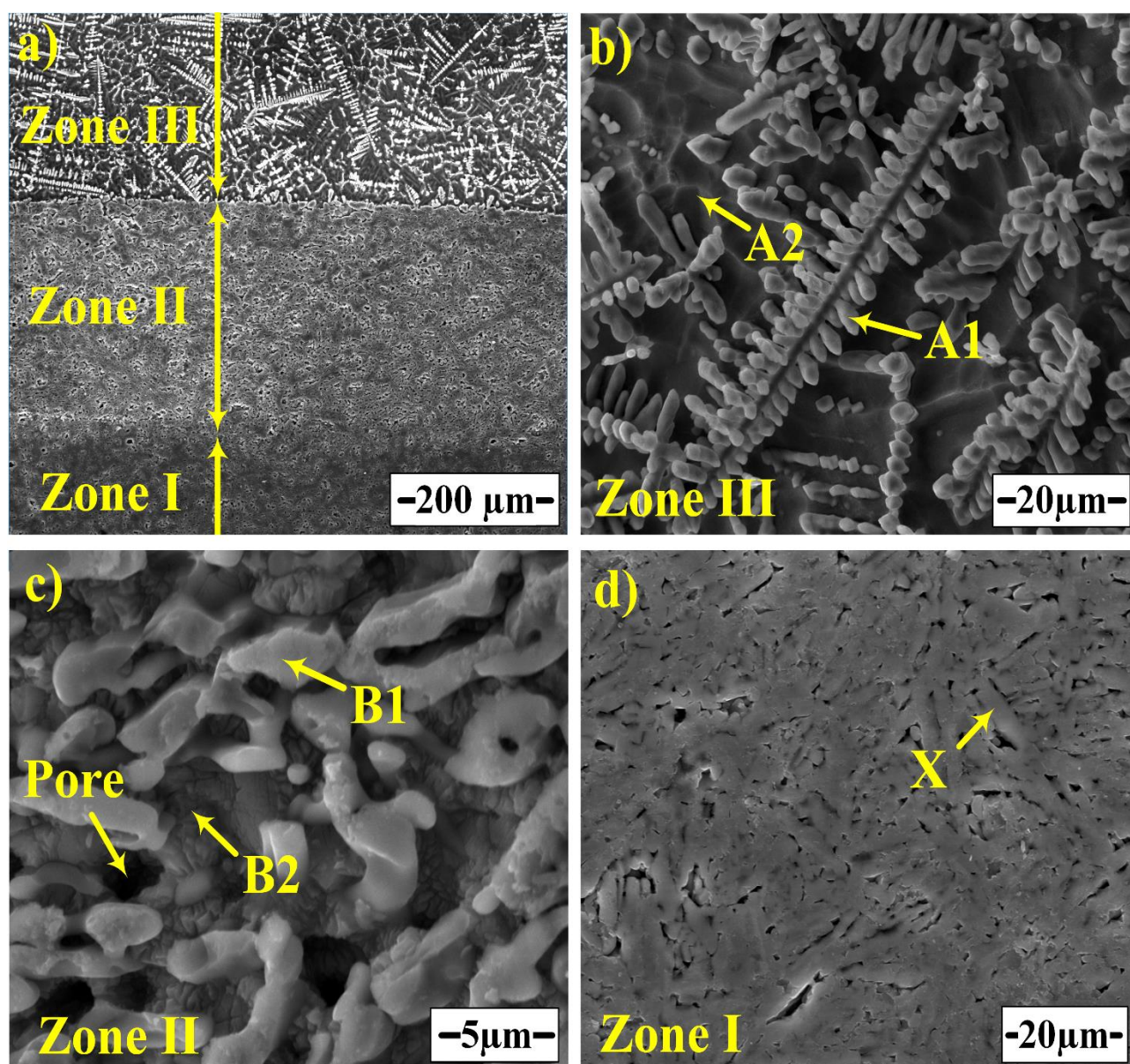


Figure 4.9 : Microscopie MEB en mode d'électrons secondaires de l'interface Ti/TAC : (a) Faible grossissement, montrant trois zones, étiquetées I, II et III. (b), (c) et (d) représentent les zones III, II et I, respectivement avec un haut grossissement. Le courant utilisé : 60 A.

Les pourcentages atomiques (at.%) des éléments constitutifs des différentes phases (marqué dans la figure 4.9) déterminées par EDS sont indiquées dans le tableau 4.6). Notez que toutes les concentrations de Carbone rapportées ici doivent être prises avec un grain de sel étant donné l'incapacité connue de l'EDS à quantifier correctement le Carbone.

Tableau 4.6 : Le résumé des résultats d'EDS en at.% obtenues à partir des diverses régions indiquées sur la figure 4.9).

Région	Ti	Al	C	Zone	Figure
A1	71±7	3 ±0.5	26±5	III	4.9b
A2	93±9	2 ±0.5	5±1.5	III	4.9b
B1	63±7	1±0.6	36±6	II	4.9c
B2	82±8	5±0.6	13±2	II	4.9c
X	51±6	15±2	34±6	I	4.9d

La zone III (figure 4.9b) est essentiellement constituée d'une matrice de Ti (région A2, deuxième rangée sur le tableau 4.6) dans laquelle des dendrites à base de TiC sont présentes (région A1, rangée supérieure sur le tableau 4.6). Notant que dans les deux régions, l'Al est aussi détecté. Sur la base des résultats présentés dans le tableau 4.6), la composition approximative des dendrites est $\approx \text{Ti}_{0.71}\text{Al}_{0.03}\text{C}_{0.26}$, alors que celle de la matrice est $\approx \text{Ti}_{0.93}\text{Al}_{0.02}\text{C}_{0.05}$. Ces résultats impliquent que l'Aluminium et le Carbone diffusent dans la région du Titane pendant les ~15 secondes de brasage. Ces résultats sont en accord avec ceux de *Witusiewicz et al* [170] qui ont montré qu'après la coulée de différents alliages de Titane contenant l'Aluminium et le Carbone, la phase de solidification primaire était le TiC_{1-x} . Ce dernier pourrait se dissoudre jusqu'à 9.1 at.% d'Aluminium.

Nous portons maintenant notre attention sur la zone II représentée sur la figure 4.9c), dans laquelle deux régions sont facilement discernables. La composition de

la phase plus brillante, donnée par le point B1 (tableau 4.6) est $\approx \text{Ti}_{0,63}\text{Al}_{0,01}\text{C}_{0,36}$. En d'autres termes, il s'agit de la phase $\text{TiC}_{0.6}$ identifiée dans le diagramme de DRX de cette zone (courbe supérieur sur la figure 4.8). La composition de la région la moins brillante (point B2, tableau 4.6) est $\approx \text{Ti}_{0.82}\text{Al}_{0.05}\text{C}_{0.13}$. On peut apercevoir dans cette zone l'apparition des micropores ($\sim 11\%$), cette porosité est causée essentiellement par la décomposition du TAC en $\text{TiC}_{0.6}$, ce qui provoque un rétrécissement volumique.

Quand la zone affectée thermiquement (zone I sur la figure 4.9a) a été imagée par MEB, la microstructure était caractérisée par une structure en forme de plaque (Figure 4.9d). Les résultats de l'analyse EDS de la région marquée X sur la figure 4.9d) sont énumérés dans le tableau 4.6). Sur la base de ces résultats, il est raisonnable de supposer que cette région est la phase Ti_3AlC_2 .

La figure 4.10), montre une micrographie MEB de l'interface de l'échantillon Ti/TAC brasé en utilisant une intensité de courant de 50 A, dont trois zones marquées I, II, III, sont clairement visibles (comme le cas de l'échantillon brasé avec un courant de 60A).

Les figures 4.10b, 4.10c et 4.10d représentent les cartographies élémentaire de Al, Ti et C, respectivement. On peut constaté que cet échantillon a la même tendance que celle brasé avec un courant de 60A. La seule différence et au niveau de Al diffusé à partir de TAC vers la zone de brasage ; on comparant la figure 4.10b avec 4.7b), on peut dire que la diffusion de Al vers la zone de brazage (zone III) et plus importante dans l'échantillon brasé par un courant de 60A que celui brasé par 50A. Cela est dû à la température plus élevée générée par un courant de 60A (l'apport de chaleur est plus important) [171], ce qui fournit plus d'énergie aux atomes d'Aluminium et les permettre de se déplacer à partir du TAC vers la gouttelette de Ti (zone de brasage).

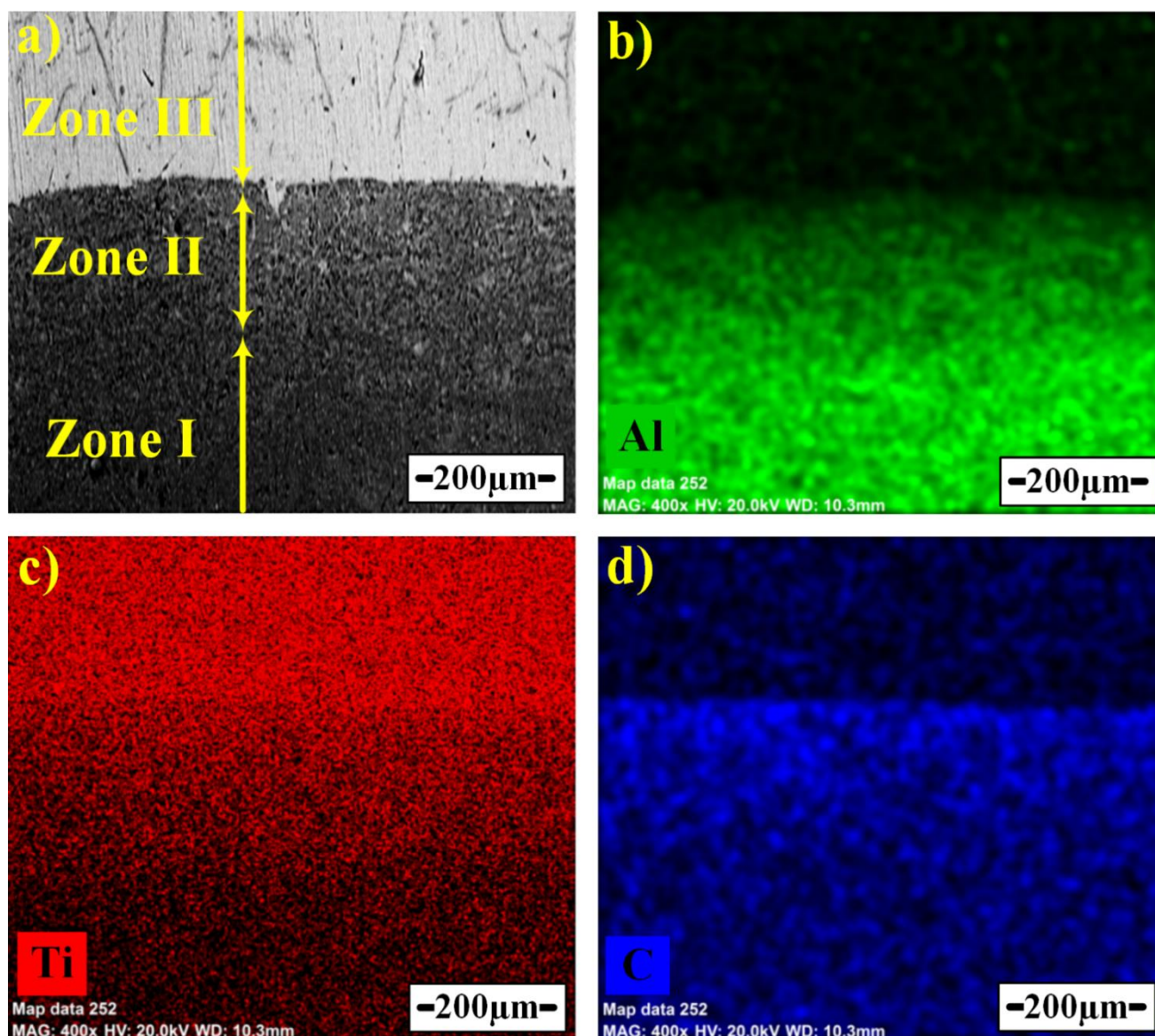


Figure 4.10 : (a) Micrographie MEB en mode d'électrons rétrodiffusés de l'interface Ti/TAC montrant trois zones, marquées I, II et III. (b), (c) et (d) représentent les Cartographies élémentaires de : Al, Ti et C, respectivement. Le courant utilisé : 50 A.

Fractographie :

Pour confirmer le changement dramatique qui s'est produit dans la zone II lors du brasage, nous avons procédé à fracturer l'échantillon Ti/TAC brasé (60 A). Les surfaces fracturées ont été observées par micrographie MEB (Figure 4.11). Il n'est pas surprenant de voir une structure en feuillet (Figure 4.11a) qui est typique aux phases MAX [25] dans la zone I. Car dans cette zone, selon les résultats de DRX et d'EDS, il existe toujours le Ti_2AlC et le Ti_3AlC_2 comme phases dominantes, avec des grains

allongés de l'ordre de $\sim 40\mu\text{m}$ de longueur qui sont fracturés le long des plans de base.

Les figure 4.11b et 4.11c représentent une micrographie de la surface fracturée en zone II avec différents agrandissements, il est clairement visible que la zone II est totalement différente par rapport à la zone I. La caractéristique originale de la microstructure en feuillets des phases MAX est remplacée par une autre similaire à la fracture de $\text{TiC}_{0.6}$ [172, 173], ce qui est concordant avec nos résultats (DRX et EDS), car après la décomposition totale du TAC, la phase dominante dans la zone II est le $\text{TiC}_{0.6}$ (Tableau 4.5).

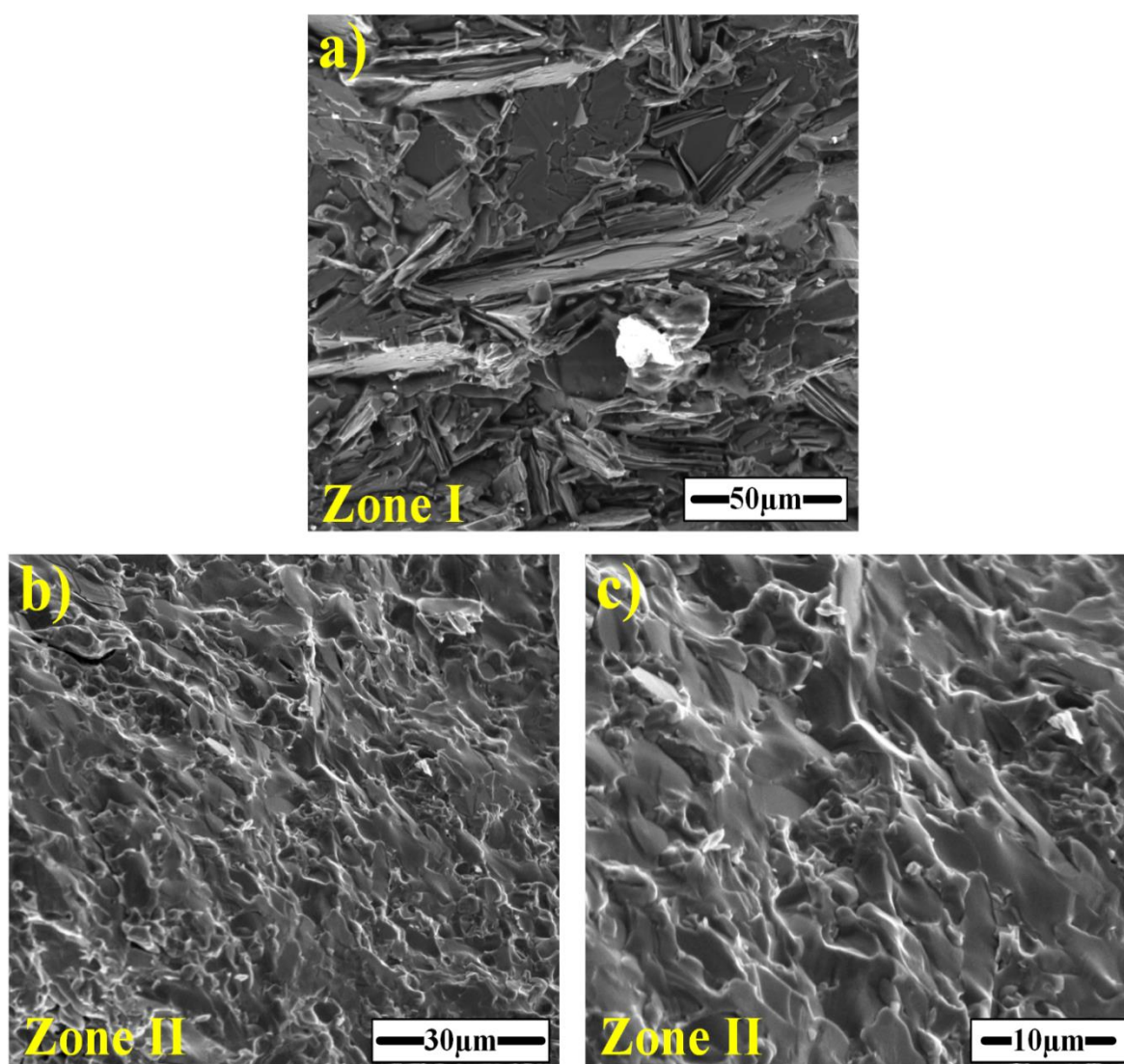


Figure 4.11 : Micrographie MEB de l'échantillon Ti/TAC (60 A) fracturée : (a) Zone I ; (b) zone II montrant une fracture typique de $\text{TiC}_{0.6}$; (c) Un grand grossissement de b.

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 (microdureté et nano-indentation).

Microdureté :

La figure 4.12 représente les valeurs de dureté Vickers de l'échantillon TAC avant le brasage et des zones I, II et III à travers l'interface Ti/TAC (60 A). La valeur de la dureté de l'échantillon TAC est de l'ordre de 3.61 GPa. Dans la zone I du système Ti/TAC la dureté (5.77 GPa) est supérieure à celle du TAC. Ceci peut être expliqué par une décomposition partielle du TAC de la zone I, ce qui a donné naissance à la phase TiC (Tableau 4.5) qui est plus dure par rapport au TAC, et par conséquent, la dureté de cette zone a augmenté.

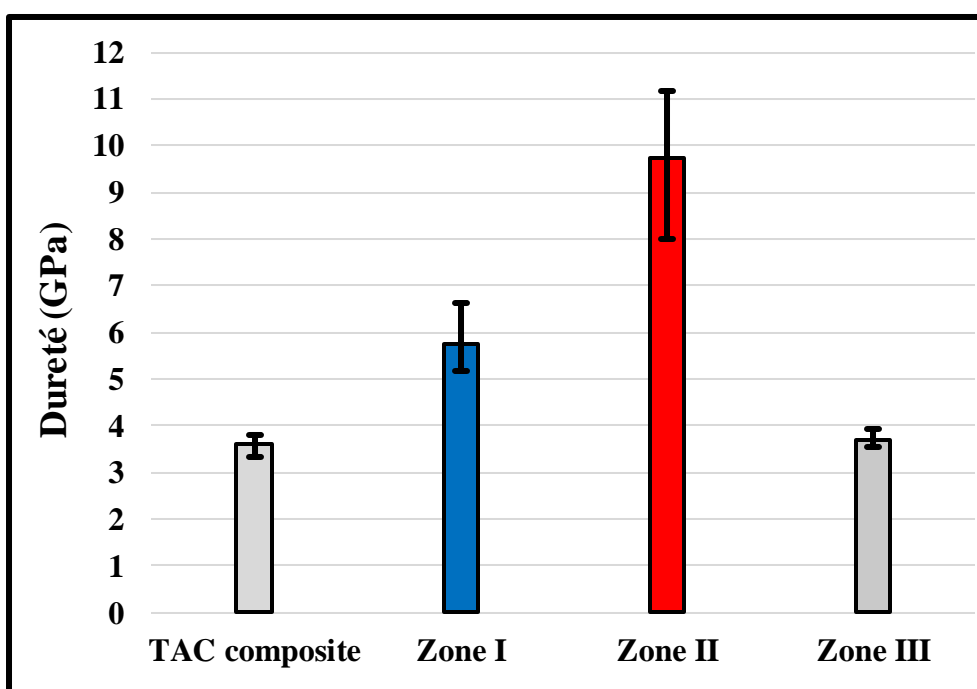


Figure 4.12 : Microdureté Vickers de différentes zones à l'interface de l'échantillon Ti/TAC. Le courant utilisé : 60 A.

Il est clair que la dureté de la zone II (9.73 GPa) est supérieure à celle de la zone I et III, cela est dû au changement dramatique de la structure TAC dans cette zone. Durant le brasage la température au niveau de l'interface Ti/TAC est très

importante, ce qui transfère plus d'énergie au constituant du TAC au voisinage de la surface ; ce qui conduit à sa décomposition en formant le carbure de titane non-stœchiométrique ($\text{TiC}_{0.6}$) qui est connu par sa grande dureté [173]. Selon le tableau 4.5 la phase prédominante dans la zone II est le $\text{TiC}_{0.6}$.

Nano-indentation :

Les tests d'indentation instrumentée étaient effectués avec un indenteur *Berkovich* afin de déterminer la dureté et le module d'élasticité. La figure 4.13 représente les courbes charges-déplacements obtenus avec une charge maximale appliquée de ($P_{\text{max}} = 50 \text{ mN}$) dans les zones I et II de l'échantillon Ti/TAC (60 A) (Figure 4.9).

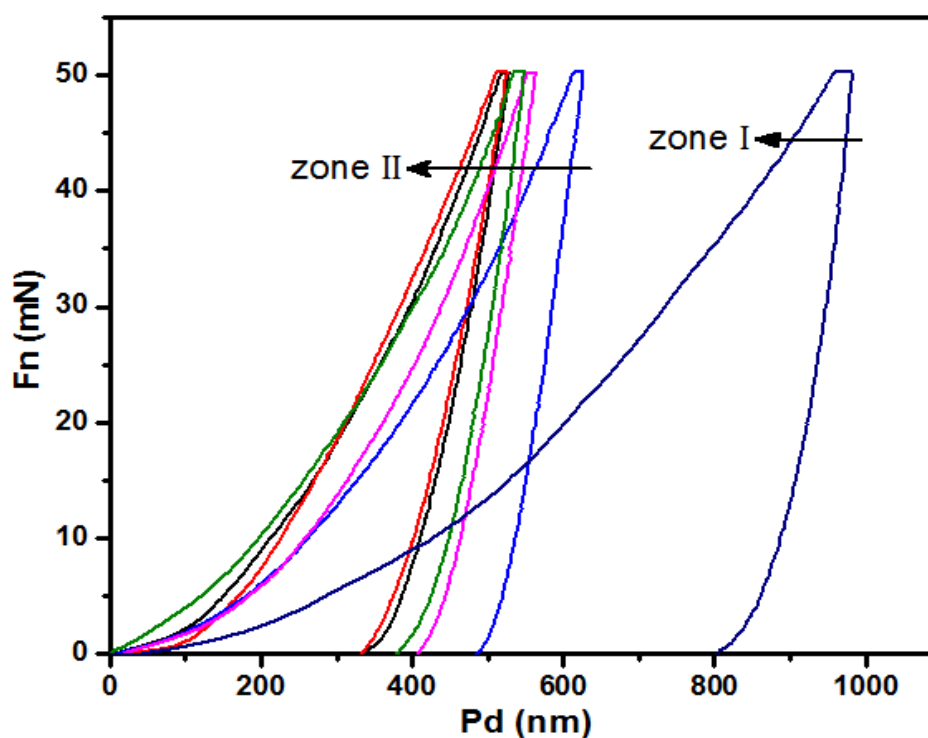


Figure 4.13 : Courbes charge-déplacement pour l'essai de nano-indentation des zones I et II du système Ti/TAC (60 A) (Figure 4.9).

D'après la figure 4.13) il est clair que les courbes de charge déplacement qui correspondent à l'indentation dans la zone II, n'ont pas la même tendance, ceci peut être expliqué par le fait que les charges appliquées dans la nano-indentation ne sont pas importantes. Par conséquent, la taille de l'empreinte correspondante est petite, ce qui ne donne pas une mesure significative pour un matériau hétérogène

comme le cas de la zone II (Ti_3AlC , $\text{TiC}_{0.6}$, Ti), vu que la surface de contact avec l'indenteur est fortement influencé par la variation de la proportion des phases qui constituent la partie indentée. La mesure par indentation dans la zone I par contre, est plus significative, vu que le TAC est dominant. Donc, la mesure dans cette région est très proche du comportement du TAC même si elle est influencé légèrement par la présence du TiC (une seule courbe charge déplacement est représenté, vu que tous les essais effectués ont donné des courbes avec la même tendance). Le comportement de déformation des deux zones peut être divisé en chargement élastique-plastique et déchargement purement élastique. Il est clair que les courbes de charges-déplacements de la zone II sont étroites par rapport à celle de la zone I ; cette dernière présente une grande déformation lors de l'indentation (Figure 4.13), indiquant que la zone II est plus dure.

Les courbes d'indentation nous permettent d'avoir les profondeurs atteintes par l'indenteur (h), et les rigidités S (pentes des courbes de déchargement). Ce qui conduit à la détermination de la dureté d'indentation (H_{it}) et le module d'élasticité d'indentation (E_{it}). Les valeurs H_{it} et E_{it} pour notre étude ont été déterminées automatiquement par le système de calcul installé dans l'appareil de nano-indentation, cette dernière peut aussi mesurer la dureté Vickers (HV) (Tableau 4.7).

Tableau 4.7 : Propriétés mécaniques des zones I et II du système Ti/TAC (60A) obtenues par nano-indentation instrumentée. Pour la zone II, 5 points ont été choisis.

Échantillon Ti/TAC	HV	H_{it} (GPa)	E_{it} (GPa)	W_e (%)
Zone I	327.2	3.7219	140.14	17.85
Zone II				
P1	1295.2	13.985	224.39	34.09
P2	1341.3	14.483	212.52	35.56
P3	827.6	8.936	225.05	21.32
P4	1078.2	11.643	232.80	26.51
P5	1124.4	12.142	254.35	29.39

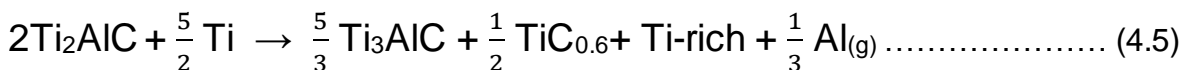
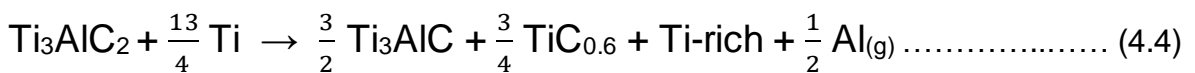
De plus, le paramètre de récupération élastique (W_e) a été utilisé, qui est calculé à partir des profondeurs d'indentation résiduelles (h_p) et maximales (h_{max}) :

$$W_e = 1 - (h_p/h_{max}) \dots\dots\dots (4.2)$$

La zone I a récupéré 175 nm de la profondeur totale d'indentation de 980 nm, ce qui correspond à une récupération élastique de 17.85 %, qui est faible par rapport aux valeurs de W_e présentées par la zone II (Tableau 4.7) (Le module d'Young plus élevé de la zone II a entraîné une déformation plastique plus faible). Cependant, les valeurs de dureté enregistrée à partir des tests de nano-indentation dans la zone II ne sont pas uniformes, qui pourrait être expliqué par le fait que plusieurs phases sont mélangées dans cette zone, tels que : le $TiC_{0.6}$, Ti-rich et Ti_3AlC . Aussi bien qu'il y avait une corrélation entre la dureté et le paramètre de récupération élastique dans cette zone (Tableau 4.7).

Discussion :

Les principales phases dans le diagramme ternaire du système Al-C-Ti (Annexe 1 [170]) sont : Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Ti_3AlC et TiC_{1-x} . Sur la base de l'ensemble de nos résultats, il est raisonnable de supposer que les réactions suivantes (en ignorant la phase 523) se produisent lors de brasage par TIG du TAC avec Ti :



La variation d'énergie libre ΔG des réactions ci-dessus a été calculée par les principes de thermodynamiques. Les valeurs d'enthalpie et d'entropie des différentes phases sont indiquées dans le tableau 4.8).

Tableau 4.8 : Les valeurs d'enthalpie et entropie standard de la formation des composés ternaires [170] et $\text{TiC}_{0.6}$ [174].

Phase	Enthalpie (KJ.mol^{-1})	Entropie ($\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$)
Ti_3AlC	-277	124
Ti_2AlC	-267	84
Ti_3AlC_2	-418	136
$\text{TiC}_{0.6}$	-74	-

La figure 4.14), montre la variation d'énergie libre (ΔG) avec la température des équations (4.3), (4.4) et (4.5).

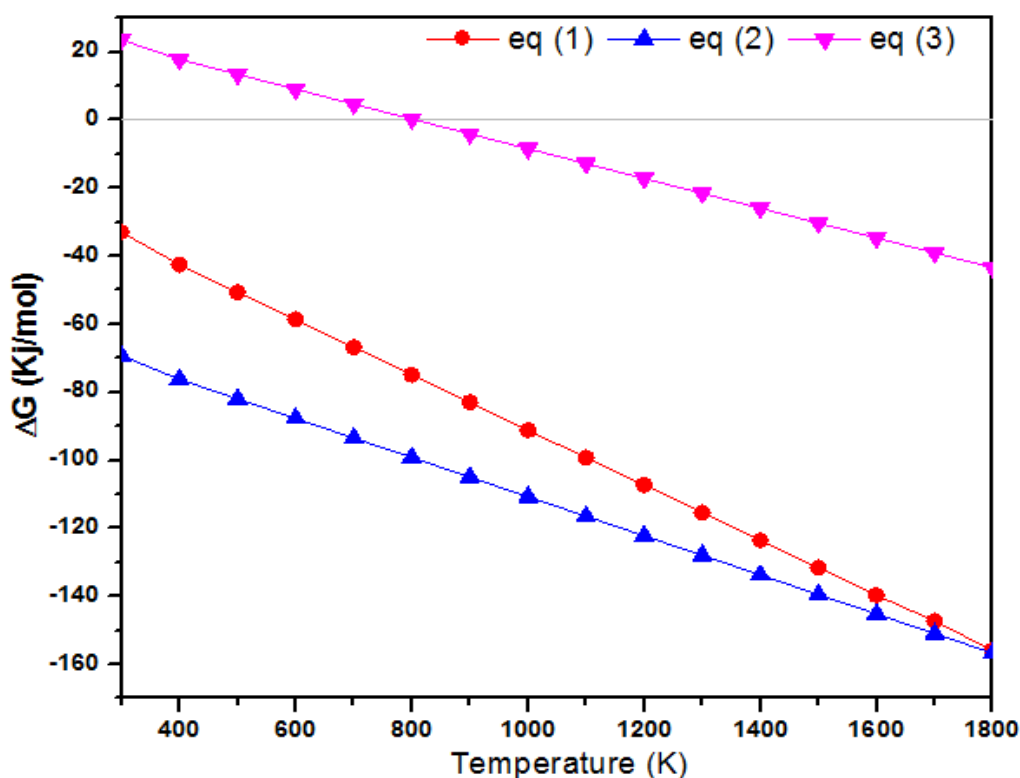


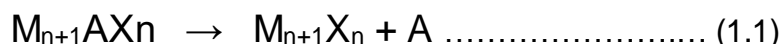
Figure 4.14 : La variation d'énergie libre (ΔG) en fonction de la température, calculée à partir des réactions possibles (4.3), (4.4), (4.5).

Les résultats indiquent que, entre 300–1800 K, l'énergie libre de l'équation (4.3) est inférieure à 0 ($\Delta G_{(4.3)} < 0$), ce qui signifie, que dans cette plage de température les constituants de TAC peuvent se décomposer en Ti_3AlC , $\text{TiC}_{0.6}$ et une phase riche en Titane (Ti-rich). En outre, comme la température est dans la gamme de

300–1800K, l'énergie libre de l'équation (4.4) est inférieure à celle de l'équation (4.3) ($\Delta G_{(4.4)} < \Delta G_{(4.3)}$).

Entre 300–800 K, l'énergie libre de l'équation (4.5) est supérieure à 0 ($\Delta G_{(4.5)} > 0$), indiquant que cette équation n'est pas probable dans cette fourchette de température. Mais, lorsque la température est supérieure à 800 K, $\Delta G_{(4.5)} < 0$, ce qui prouve que l'équation (3) peut avoir lieu au-dessus de 800 K.

Lorsque le TAC entre en contact avec le métal (Ti) pendant le processus de brasage par TIG, il commence à se décomposer selon les équations (4.3), (4.4) et/ou (4.5). L'étalement du Ti fondu est suivi d'une pénétration profonde du liquide de Ti dans les joints de grains du substrat (environ 280 μm de l'interface Ti/TAC ; Figure 4.9a). Une partie de l'Aluminium s'évapore et une partie avec le Carbone, se dissout dans le Titane fondu (zone III Figure 4.7b). Il est bien connu que les éléments A dans les phases MAX tels que l'Aluminium ont des pressions de vapeur élevées et deviennent volatils à des températures élevées [171]. Donc, le processus de décomposition des phases MAX est censé d'être selon l'équation suivante :



À des températures supérieures à 1600 °C utilisées dans notre étude, l'Al sublime facilement et continuellement dans un environnement dynamique d'Argon. La cinétique du processus de décomposition est entraînée principalement par une diffusion externe et une sublimation de Al le long des plans de base (0001) des phases MAX à partir du cœur, à la surface de l'échantillon et vers le vide.

La preuve des réactions (4.3), (4.4) et (4.5) est multiple :

DRX :

Dans le diffractogramme au milieu de la figure 4.8 (zone I), l'apparition des pics de TiC est explicitement visible et ces résultats sont soutenus par le tableau 4.5). Dans la zone II (diffractogramme supérieur de la figure 4.8), la phase dominant est le

TiC_{0.6}. Une augmentation de Ti₃AlC₂ de 28 wt.% (poudre de MAXthal) à 35 wt.% (TAC) et des pics supplémentaires correspondant à Ti₅Al₂C₃ (5 wt.%) ont été observés, comme il est indiqué dans le tableau 4.5). La diminution de Ti₂AlC dans la zone I est due à sa transformation en Ti₃AlC₂ et Ti₅Al₂C₃. *Zhou et al* [162] ont rapporté que, puisque la liaison Ti–Al est faible, elle peut être remplacée par une liaison Ti–C plus forte à haute température, et donc Ti₂AlC peut perdre la moitié de ses plans d'Aluminium et il se transforme en Ti₃AlC₂. *Lane et al* [50], ont montré que lors du recuit à 1500 °C de Ti₂AlC pendant 8 h sous argon, la phase dominante était le carbure ternaire Ti₅Al₂C₃.

Cependant, dans le diagramme de DRX de la zone II, deux nouveaux pics à ~ 37° et ~ 43° apparaissent, qui correspondent aux plans de diffraction (111) et (200) de la phase Ti₃AlC (basant sur les données de diffraction de Ti₃AlC) ayant une structure pérovskite avec un arrangement cfc de Ti et Al avec C dans les sites octaédriques.

MEB :

La carte élémentaire pour Al (Figure 4.7b) montre une déplétion nette de ce dernier dans la zone II. Ceci est encore confirmé par les résultats d'EDS des régions B1 et B2 dans la zone II (Tableau 4.6). Les deux ont une faible concentration d'Aluminium (Ti_{0.63}Al_{0.01}C_{0.36} et Ti_{0.82}Al_{0.05}C_{0.13}).

Fracture :

Les faciès de rupture représentée sur la figure 4.11 montrent que la zone I à une microstructure identique aux phases MAX, et que la Zone II n'est plus représentative de ces derniers, elle ressemble à la fracture de TiC_{0.6} [172, 173].

Dureté :

La dureté de la zone II est significativement plus élevée que celle des deux autres zones, reflétant la présence de la phase dure TiC_{0.6}.

Nano-indentation :

- Les valeurs de la dureté mesurées par l'essai de nano-indentation sont relativement proches à ceux de la micro dureté.
- Les valeurs du module d'élasticité (E) calculées à partir des courbes (charge-déplacement) de la zone II sont plus élevées que celles de la zone I, ce qui explique

la faible déformation plastique enregistré dans cette zone (zone II). Ces résultats peuvent être expliqués par la présence des composés qui ont un module de Young relativement élevé dans la zone II ($\text{TiC}_{0.6}$, Ti_3AlC).

Durant le processus de brasage par TIG du système Ti/TAC, la température est supérieure à 1600 °C, ce qui transfère plus d'énergie aux atomes d'Aluminium et leurs permettre de s'échapper et conduit à une carence d'Aluminium dans le système TAC. La déplétion de l'Aluminium dans le Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 doit mener à la décomposition de ces derniers et la formation de $\text{TiC}_{0.6}$, qui se manifeste par l'augmentation de l'intensité de ses pics de DRX (diffractogramme supérieur dans la figure 4.8). La transformation de Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 en $\text{TiC}_{0.6}$ provoquerait un rétrécissement en volume et l'apparition des micropores (Figure 4.9c). *Hadji et al* [134] ont étudié le brasage de Titane avec le Ti_3SiC_2 en utilisant le procédé TIG, ils ont rapporté que durant le brasage, le Ti_3SiC_2 se transforme en $\text{TiC}_{0.6}$, et cette transformation est accompagné avec un rétrécissement en volume de ~15% [175]. Un rétrécissement volumique provoqué par la transformation de Ti_3AlC_2 en TiC_x a également été observé durant l'oxydation de Ti_3AlC_2 [176]. Des micropores sont formés après l'oxydation et ces pores ont été considérés comme des canaux à travers lesquels les atomes d'Al pourraient migrer vers l'extérieur. Un phénomène similaire a été observé par *Zhang et al* [177], où ils ont étudié la stabilité du Ti_3AlC_2 dans le Cu. Leurs résultats révèlent que Ti_3AlC_2 est transformé en TiC_x après l'enlèvement d'Aluminium, et cette transformation est accompagné avec un rétrécissement en volume de ~ 21 vol. %. Le rétrécissement volumique dans Ti_3AlC_2 et Ti_2AlC est plus important que celui du Ti_3SiC_2 , parce que la densité de $\text{TiC}_{0.6}$ (4.66 g.cm^{-3}) est beaucoup plus élevée que celle de Ti_3AlC_2 (4.24 g.cm^{-3}) et Ti_2AlC (4.11 g.cm^{-3}) comparant avec le Ti_3SiC_2 (4.52 g.cm^{-3}) [175], Ce qui permet au Ti fondu de pénétrer dans le substrat (TAC) plus facilement.

4.3.1.2. Le système Cu/TAC

Des micrographies optiques de l'interface des échantillons Cu/TAC brasée par TIG avec des intensités de courants de 40 et 60 A, sont représentées sur les figures 4.15a et 4.15b, respectivement. Lorsqu'on a utilisé un courant de 60 A, une infiltration plus profonde de Cu dans le TAC a été observé en raison de la température élevée atteinte (1630 °C à la surface) et du point de fusion inférieur de la baguette de Cu (1080 °C). Dans ce cas, seules les zones I et II existent (Figure 4.15b). L'étalement du Cu fondu est suivi d'une pénétration profonde (≈ 1 mm dans le TAC) du liquide dans le substrat TAC. Lors de l'utilisation d'un courant de 40 A, trois zones étiquetées I, II et III sur la figure 4.15a sont apparentes.

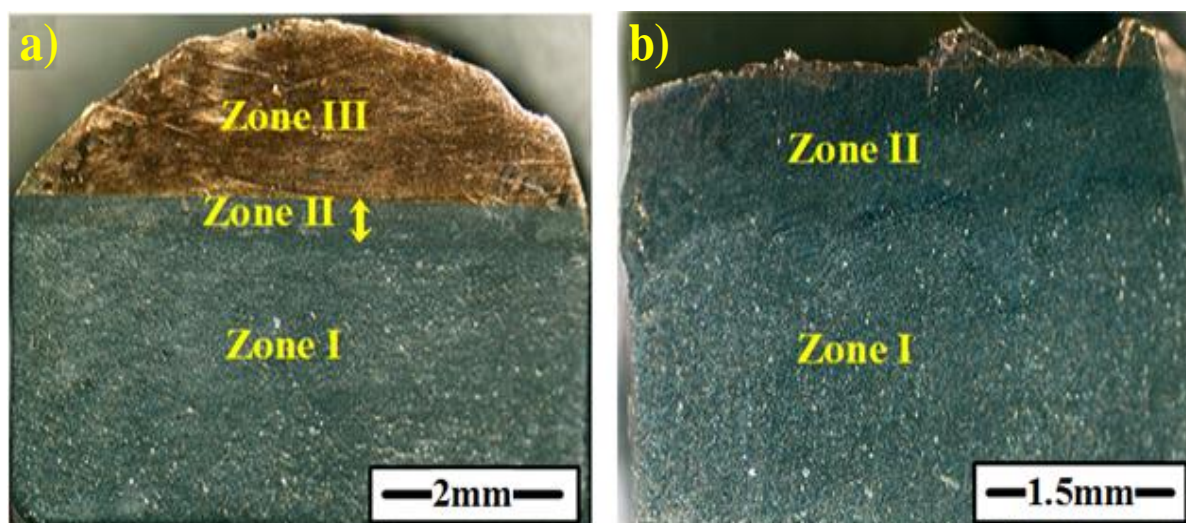


Figure 4.15 : Micrographie optique du système Cu/TAC : (a) 40 A, (b) 60 A.

Comme le cas du système Ti/TAC, le processus de brasage pour le système Cu/TAC a été effectué manuellement avec une vitesse approximative de $1.5\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. L'apport de chaleur calculé à partir de la relation (4.2) et la température mesurée par le pyromètre à la surface du TAC pendant le brasage sont regroupés dans le tableau 4.9).

Tableau 4.9 : Paramètres de brasage.

Système	I (A)	U (V)	Q ($\text{J}\cdot\text{mm}^{-1}$)	T (°C)
Cu/TAC	40 A	10	190	1520
	60 A	12	330	1630

Tableau 4.10 : Résumé des quantités et des paramètres de maille des phases obtenues à partir de l'analyse Rietveld des courbes de DRX de l'échantillon Cu/TAC (60 A).

Phase	Wt. (%)	Paramètres de maille	
		c (nm)	a = b(nm)
Zone I (TAC/Cu)			
Ti ₂ AlC	21.9±2.0	1.3619	0.3059
Ti ₃ AlC ₂	70.4±2.0	1.8512	0.3066
Ti ₅ Al ₂ C ₃	6.0±1.0	4.8008	0.3023
TiC	1.7±0.2	a = 0.4310	
Zone II (TAC/Cu)			
Ti ₂ AlC	42.7±2.0	1.3622	0.3073
Cu(Al)	16.0±1.0	a = 0.3657	
AlCu ₂ Ti	6.2±0.3	a = 0.6028	
TiC	35.1±2.0	a = 0.4315	

Nous commençons par décrire la microstructure obtenue lorsque le courant été de 60 A (Figures 4.15b).

Comme on a déjà noté, seulement deux zones sont présentes (Figure 4.17a). Des grossissements plus élevés de la zone II sont représentés sur les figures 4.17b et 4.17c. Sur la figure 4.17c, quatre micro-constituants, appelés D1, D2, D3 et D4 sont discernables. Les compositions de ces régions, déterminées par EDS, sont listées dans le tableau 4.11). La composition de la région lamellaire D1 ($\approx \text{Ti}_{0.50}\text{Al}_{0.11}\text{Cu}_{0.12}\text{C}_{0.27}$) est en accord avec un Ti₂AlC défectueux contenant du Cu. La composition des lamelles irrégulières D2 ($\approx \text{Ti}_{0.41}\text{Cu}_{0.07}\text{C}_{0.52}$) avec ses teneurs élevées en C et faible en Cu est identifiée comme un TiC contenant du Cu. La région en gris clair D3 ($\approx \text{Cu}_{0.86}\text{Al}_{0.10}\text{Ti}_{0.04}$) représente probablement une solution solide de Cu(Al). La phase en gris foncé D4, avec une composition de $\approx \text{Al}_{0.20}\text{Cu}_{0.49}\text{Ti}_{0.31}$ est répartie autour des lamelles Ti₂AlC et TiC. Cette région représente probablement le AlCu₂Ti identifiée par le DRX dans cette zone (diffractogramme supérieur sur la figure 4.16).

La figure 4.17d), montre une micrographie MEB de la zone I. Cette zone est caractérisée par une morphologie en forme de plaque. Sur la base des résultats d'EDS de la région marquée H (Tableau 4.11), il est raisonnable de supposer que cette région est constituée de Ti_3AlC_2 .

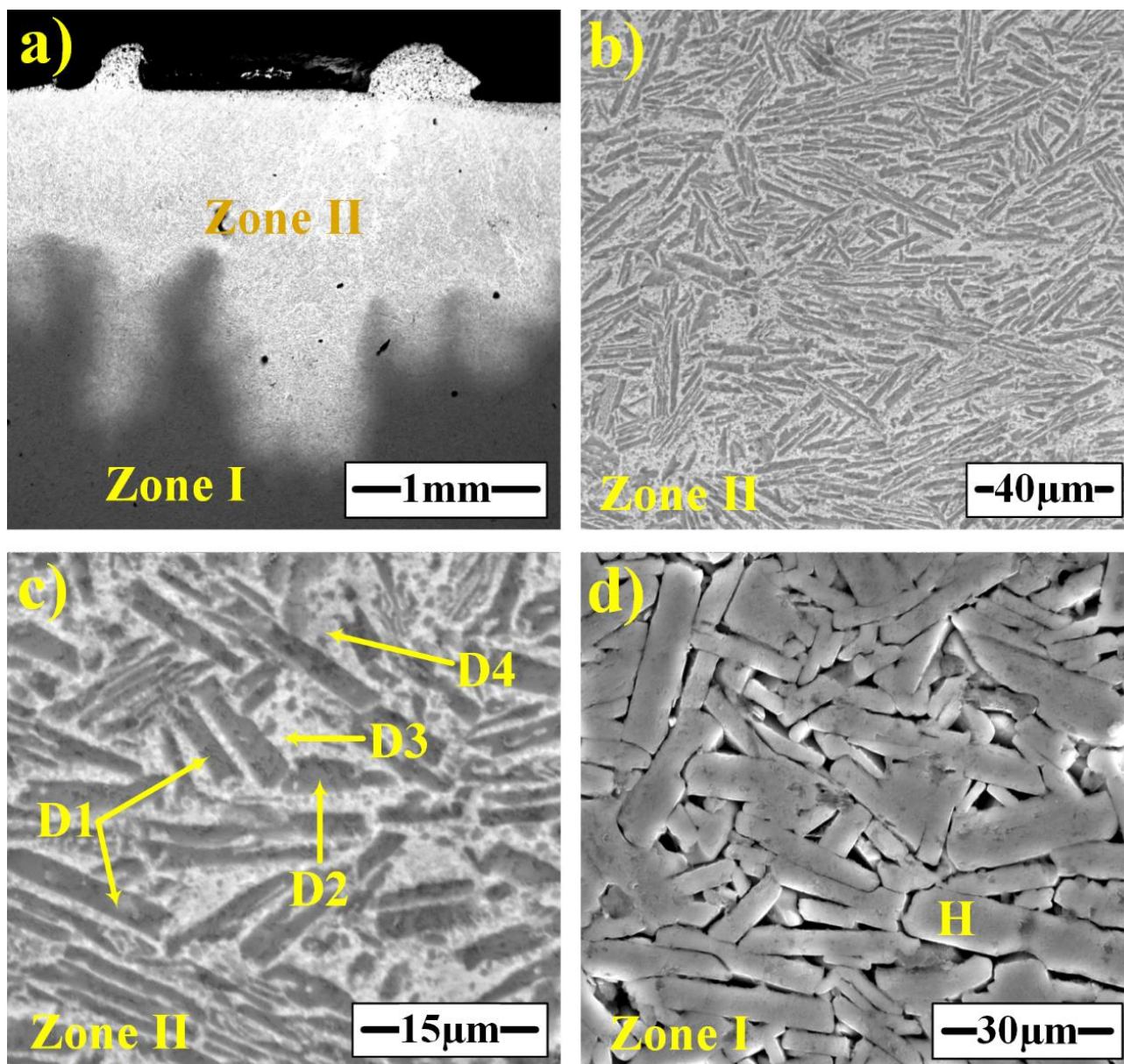


Figure 4.17 : Microphotographie MEB en mode d'électrons secondaires de l'interface Cu/TAC : (a) Faible grossissement, montrant deux zones, étiquetées I et II. (b) la zone II ; (c) identique à b mais avec un grossissement plus élevé et (d) zone I. Courant utilisé : 60 A.

Tableau 4.11 : Le résumé des résultats d'EDS en at.% obtenues à partir des diverses régions indiquées sur la figure 4.17).

Région	Ti	Al	C	Cu	Zone	Figure
D1	50±5.5	11±0.7	27±13	12±2	II	4.17c
D2	41±5	0.6±0.15	52±7	7±1.1	II	4.17c
D3	4±0.4	10±1	-	86±7	II	4.17c
D4	31±2	20±2	-	49±4	II	4.17c
H	47±5	13.5±1.6	39.5±5	-	I	4.17d

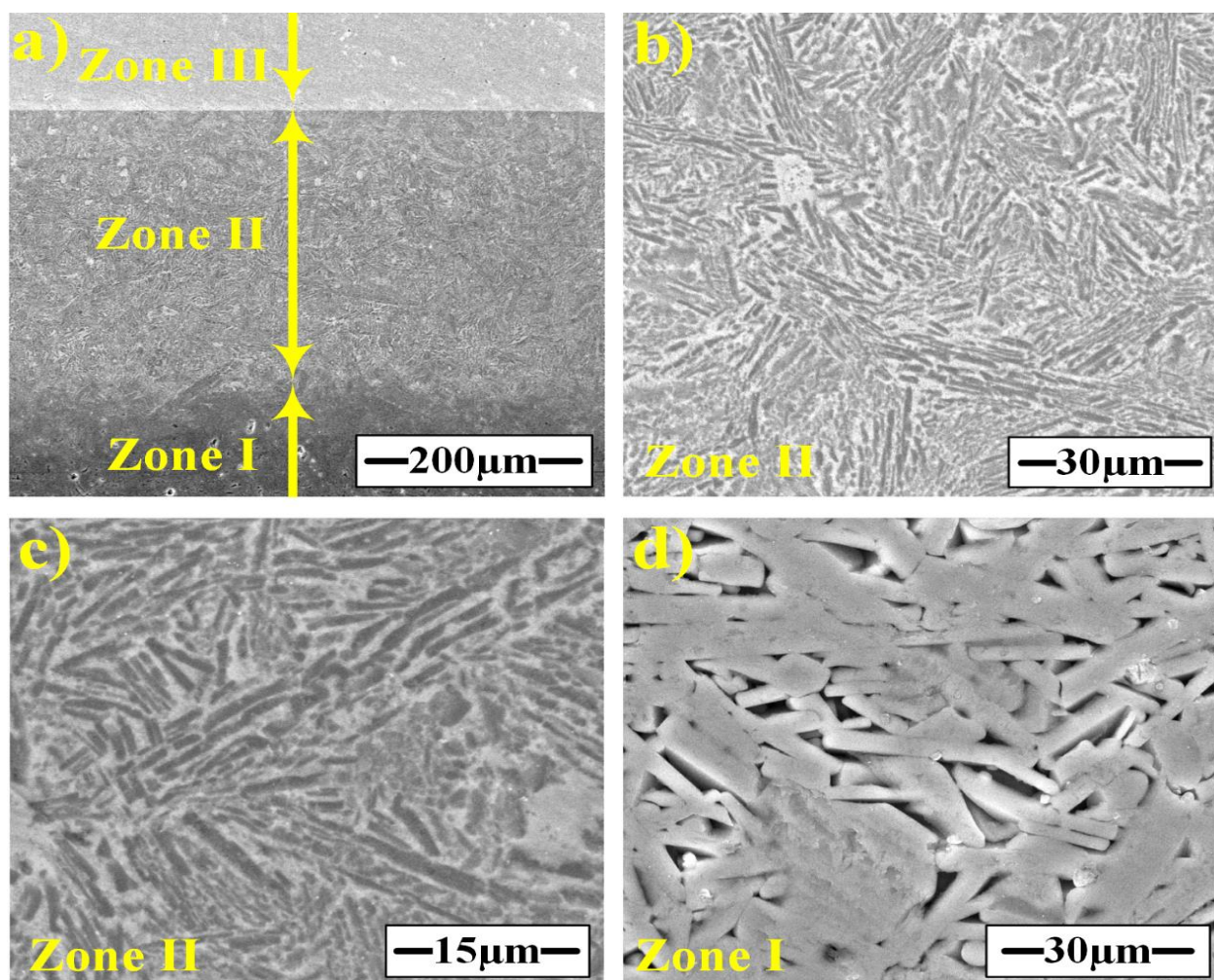


Figure 4.18 : Microphotographie MEB en mode d'électrons secondaires de l'interface Cu/TAC : (a) Faible grossissement, montrant deux zones, étiquetées I et II. (b) la zone II ; (c) identique à b mais avec un grossissement plus élevé et (d) zone I. Courant utilisé : 40 A.

La figure 4.18), montre des micrographies MEB en mode rétrodiffusée des trois zones obtenues lorsque l'intensité du courant était 40 A. en comparant les figures 4.18a et 4.17a ; 4.18b et 4.17b,.. etc, il est clair que les microstructures sont identiques dans les zones I et II. La seule différence évidente est qu'une microstructure plus fine est obtenue lorsque le courant est 40 A (Figure 4.18) par rapport à celle obtenue lorsque le courant est 60 A (Figure 4.17).

Fractographie :

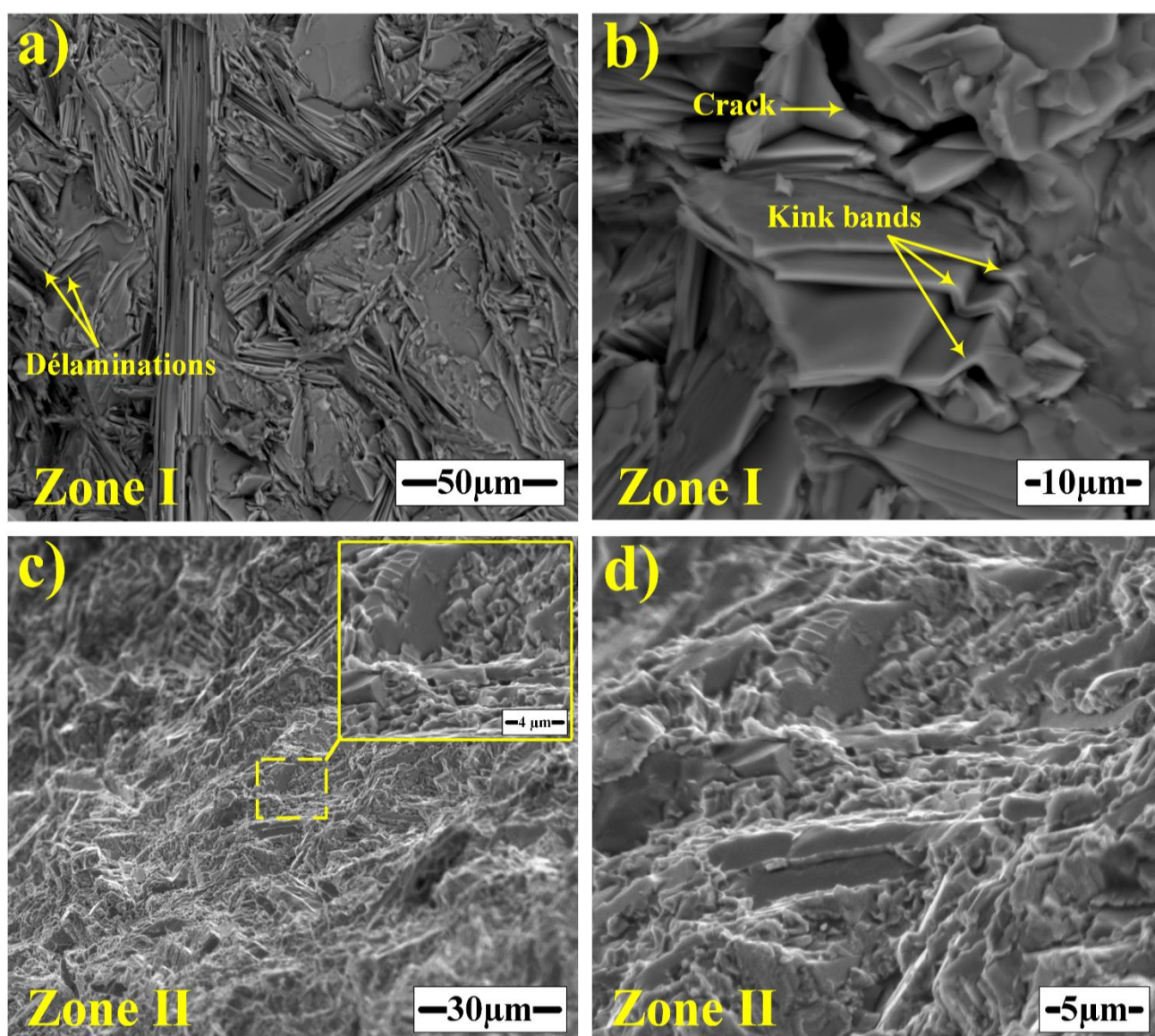


Figure 4.19 : Micrographie MEB de l'échantillon Cu/TAC (60 A) fracturé : (a) Zone I ; (b) Un haut grossissement de a ; (c) zone II, la figure insérée est un agrandissement de la région indiquée par le petit carré jaune ; (d) Un haut grossissement de c.

La figure 4.19), montre des imageries MEB des zones I et II fracturées. Les micrographies de la zone I (Figures 4.19a et 4.19b), montrent des mécanismes de déformation et d'endommagement multiples (similaires aux phases MAX [37, 164,165]). Dans la figure 4.19a), on peut voir que la structure est formée de grains lamellaire orienté aléatoirement ; des délaminations dans quelques grains ont également été observées. La figure 4.19b montre la formation d'une microfissure à la limite de grain (fracture inter-granulaire). D'autres caractéristiques de déformation peuvent également être observées sur cette micrographie, telles que la formation des bandes de Kink (Kinking). Ces mécanismes complexes de déformation et d'endommagement permettent un mécanisme de tolérance aux dommages pour ce matériau, comme dans les autres phases MAX (Chapitre 1, section 1.3.2.1).

Les figures 4.19c et 4.19d), présentent la fractographie de la zone II avec des différents grossissements. Il est bien clair que la microstructure est différente de la zone I, mais elle semble plus proche à celle de la zone II de l'échantillon Ti/TAC, mais avec la présence de quelques grains en forme de plaques qui ressemblent aux phases MAX ; ce qui est concordant avec les résultats de DRX et d'EDS, où on a trouvé le Ti_2AlC défectueux qui contient une petite quantité de Cu dans cette zone (zone I).

Caractérisation des propriétés mécaniques :

Microdureté :

La figure 4.20, présente les valeurs de microdureté Vickers des zones I et II à travers l'interface Cu/TAC lorsque le courant était 60 A. Là encore une fois (comme l'échantillon Ti/TAC), la dureté de la zone II est supérieure à celle de la zone I. Où la dureté élevée de la zone II est liée à la présence d'une quantité considérable du carbure de titane (TiC) (Tableau 4.10), et la formation de la phase durcissante $AlCu_2Ti$ à l'échelle ultrafine [178, 179], comme illustré sur la figure 4.17c (Région D4).

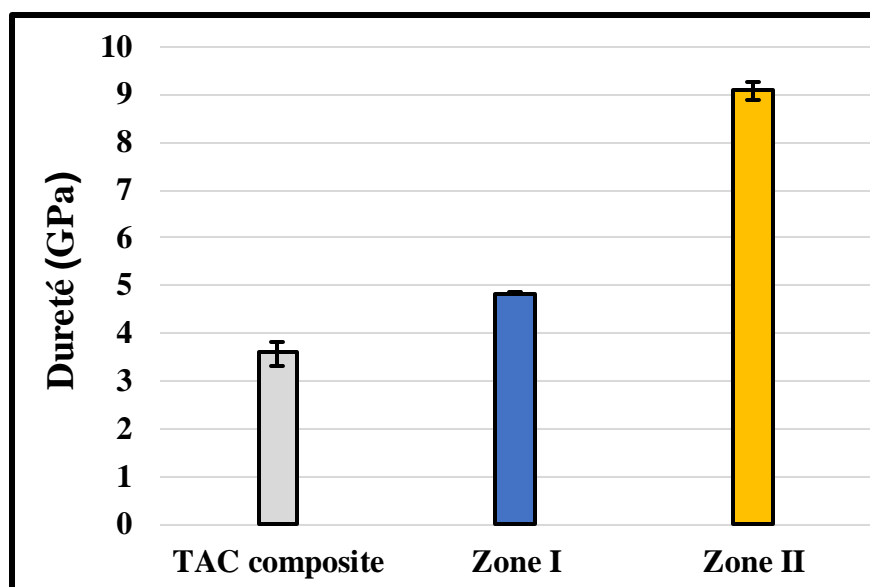


Figure 4.20 : Microdureté Vickers de différentes zones à l'interface de l'échantillon Cu/TAC. Le courant utilisé : 60 A.

Nano-indentation :

La figure 4.21 représente les courbes charges-déplacements obtenus avec une charge maximale appliquée de ($P_{\max} = 50$ mN) dans les zones I et II (Figure 4.17a) de l'échantillon Cu/TAC (60 A).

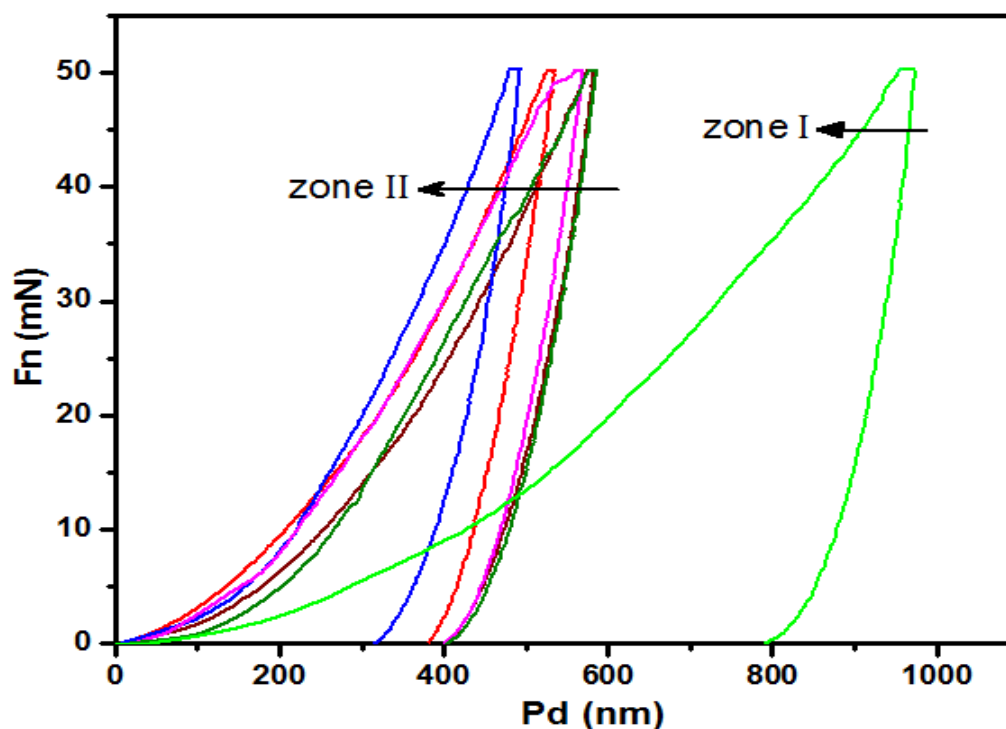


Figure 4.21 : Courbes charge-déplacement pour l'essai de nano-indentation des zones I et II (Figure 4.17a) du système Cu/TAC (60 A).

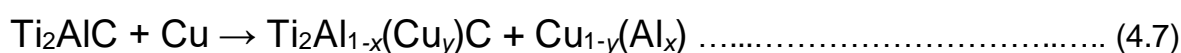
Dans un premier temps, il est possible de constater que la zone I présente une grande déformation lors de l'indentation. Ce comportement a été mis en évidence par les valeurs des propriétés mécaniques (Tableau 4.12). Alors qu'une déformation plus faible est observée dans les différentes courbes (charges - déplacements) de la zone II, dans lesquelles des valeurs plus élevées de dureté et de module d'élasticité ont été trouvées (Tableau 4.12). Notant qu'il n'y avait pas de corrélation entre la dureté et le paramètre de récupération élastique (W_e), qui vient du fait qu'ils existent plusieurs constituants dans cette zone [180], qui ont des duretés dissemblables, i.e. TiC, AlCu₂Ti, Ti₂AlC et Cu(Al).

Tableau 4.12 : Propriétés mécaniques des zones I et II du système Cu/TAC (60A) obtenues par nano-indentation instrumentée. Pour la zone II, 5 points ont été choisis.

Échantillon Cu/TAC	HV	H _{it} (GPa)	E _{it} (GPa)	W_e (%)
Zone I	297.3	3.5336	138.12	16.97
Zone II				
P1	993.5	10.728	219.12	29.70
P2	1119	12.946	257.37	27.80
P3	975.9	10.539	226.12	29.10
P4	1030.9	11.132	244.11	27.93
P5	1394.3	15.055	316.54	34.15

Discussion :

Sur la base de nos résultats (résultats XRD, SEM et EDS), il est raisonnable de supposer que la réaction de décomposition simplifiée suivante est survenue dans la zone II :



Les principales phases dans le diagramme ternaire du système Al-Cu-Ti (Annexe 2 [181]) sont : AlCuTi, AlCu₂Ti, CuTi₂ et (Cu). Les données expérimentales de l'énergie libre (ΔG) de la formation du composé ternaire AlCu₂Ti ne sont pas disponibles dans la littérature, nous ne pouvons donc pas confirmer thermodynamiquement l'équation (4.7), cependant, la même équation a été mentionnée dans des travaux antérieurs [182].

Ici encore une fois (comme le cas de l'échantillon Ti/TAC), la preuve des réactions (4.6) et (4.7) est multiple :

DRX :

Le diagramme de DRX de la zone affectée thermiquement (zone I) est le même que celui de l'échantillon Ti/TAC. A partir du diffractogramme de la zone II, Ti₂AlC, TiC, Cu (Al) et AlCu₂Ti ont été clairement identifiés avec les teneurs suivantes : 42,67 wt%, 35,1 wt%, 16,05 wt% et 6,16 wt%, respectivement. En présence de Cu, à environ 1630 °C, l'Al s'arrache de la maille de Ti₂AlC pour former une solution solide avec le cuivre Cu(Al), et un Ti₂AlC hautement défectueux. *Zhang et al* [177] ont étudié la stabilité structurale de Ti₃AlC₂ dans Cu. Il était rapporté qu'une forte réaction entre Ti₃AlC₂ et Cu s'est produite à 950 °C, la réaction a été identifiée comme la diffusion d'Al à partir de Ti₃AlC₂ dans le Cu pour former une solution solide de Cu(Al) et du Ti₃AlC₂ défectueux.

Concernant la phase Ti₂Al(Cu)C, la structure P63/mmc de Ti₂AlC a été maintenue et une modification des deux paramètres de maille a été observée. *Wang et al* [183] ont rapporté que le Ti₂AlC défectueux conserve sa symétrie et sa structure sous la perte partielle d'Aluminium. L'affinement par Rietveld avec MAUD a révélé une augmentation du paramètre *a* de 0,3059 nm à 0,3073 nm, et une diminution du *c* de 1,3672 à 1,3622 nm.

On pense que la formation de la solution solide Cu(Al), est la responsable du déplacement des pics de Cu aux angles bas, comme il est montré sur la figure 4.16), qui indique que les paramètres de maille de la solution solide Cu(Al) sont plus grands que ceux de Cu pur. *Pradhan et al* [184] ont mesuré les paramètres de maille des solutions solides de Cu(Al) à température ambiante. Les paramètres de maille pour les solutions solides contenant 3.7, 6.7, 12.3 et 18.4 at.% de Al sont 0,3624,

0,3636, 0,3644 et 0,3656 nm, respectivement. Les paramètres de maille précises de Cu dans la zone II étaient de 0,3657 nm. En comparant avec les données rapportées, nous attribuons le déplacement des pics de Cu et l'augmentation des paramètres de maille à la formation de la solution solide Cu(Al).

MEB:

L'enlèvement de Al à partir du TAC s'accompagne avec la diffusion de Cu dans la maille de Ti_2AlC qui est confirmée par les résultats d'EDS de la région D1 dans la zone II (Figure 4.17c ; Tableau 4.11) $Ti_{0.50}Al_{0.11}Cu_{0.12}C_{0.27}$.

Aucune fissure n'a été observée après refroidissement de l'interface Cu/TAC jusqu'à la température ambiante. Pradhan et al., Ont trouvé que les valeurs du coefficient de dilatation thermique (CDT) diminuent presque linéairement avec l'augmentation de la température pour différents alliages Cu-Al. Le CDT de l'alliage Cu-12% Al (similaire à la composition de notre solution solide Cu(Al)) au-dessus de 1000 °C est d'environ $10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [184]. Les valeurs de CDT de Ti_2AlC dans la littérature [185] et TiC [186] au-dessus de 1000 °C sont $9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ et $8.31 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, respectivement.

Ces petites différences au niveau des coefficients de dilatation thermique entre les constituants de la zone II entraînent une contrainte thermique négligeable dans le joint brasé. La valeur de CDT de $AlCu_2Ti$ n'est pas disponibles dans la littérature, donc, nous pouvons dire que son CDT est approximativement le même que les autres phases présentes dans le joint, ce qui explique l'absence de la fissuration dans l'interface Cu/TAC.

Fracture :

A partir des micrographies de la figure 4.19), il est évident que la caractéristique originale de la structure des phases MAX (lamellaire) (Figure 4.19a et 4.19b) est remplacée par une microstructure qui n'est plus lamellaire (Figure 4.19c et 4.19d).

Dureté :

Identique à l'échantillon Ti/TAC. La dureté de la zone II est significativement plus élevée que celle de la zone I, reflétant la présence du TiC et les particules dure du $AlCu_2Ti$.

Nano-indentation :

- Comme dans le système Ti/TAC. Les résultats de nano-indentation sont proches à ceux de la micro dureté.
- La zone II a démontré des valeurs de module d'élasticité (E) supérieures à ceux de la zone I, vu l'existence d'une quantité importante de TiC dans cette zone (zone II), qui a un module de Young élevés.

Donc on peut récapituler ce qui s'est produit durant le brasage dans le système Cu/TAC, comme suit :

Lorsque le Cu fondu s'infiltré dans le TAC, l'affinité intense entre Cu et Al a induit l'enlèvement des atomes d'Al du système TAC. La décomposition totale de Ti_3AlC_2 dans la zone II (comme avec l'échantillon Ti/TAC) est déclenchée par l'enlèvement total des atomes d'Aluminium le long du plan de base de Ti_3AlC_2 . Avec la déplétion des atomes d'Aluminium, Ti_3AlC_2 n'a pas pu maintenir sa structure et finalement se décompose en TiC, Ti et Al ; ces éléments doivent réagir avec le Cu infiltré pour donner la phase $AlCu_2Ti$ selon le diagramme de phase ternaire des éléments Al-Cu-Ti [181]. Le $Ti_2Al(Cu)C$ se forme lorsqu'une petite quantité d'Aluminium s'arrache à partir de Ti_2AlC , laissant la place à la substitution du Cu .

4.3.1.3. Le système Al/TAC

La figure 4.22 montre une micrographie optique (OM) d'une section transversale du système Al/TAC brasé par TIG en utilisant un courant alternatif (nécessaire pour l'Aluminium [142]) avec une intensité de 60 A.

Il est clair que la baguette d'Aluminium (avec un point de fusion de 660 °C) mouille le TAC avec un angle de mouillage d'environ $\sim 30^\circ$. Trois zones dénommées I, II et III sont apparentes.

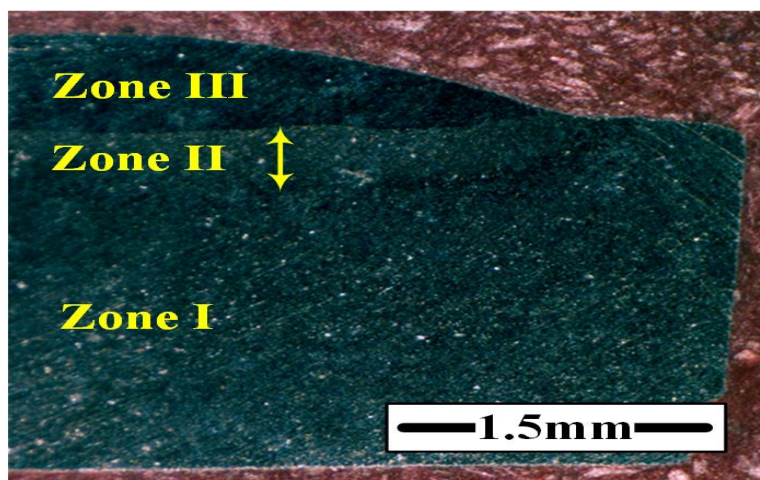


Figure 4.22 : Micrographie optique du système Al/TAC.

Une micrographie MEB de l'échantillon Al/TAC est représentée sur la figure 4.23a), où trois zones sont clairement identifiables. La zone I représente le TAC affecté thermiquement, la zone II représente la région d'inter-diffusion (TAC décomposé), et la zone III c'est la zone de brasage caractérisée par des lamelles. Les cartographies par EDS des éléments Ti, Al et C, sont représentées sur les figures. 4.23b, 4.23c et 4.23d), respectivement.

La zone III est essentiellement une région riche en Al (figure 4.23c), où une partie de Ti et C ont diffusé. La figure 4.23b), révèle que la zone II est un peu pauvre en Ti (région adjacente à la zone III) par rapport à la zone I, cela est due au fait que certain quantité de Ti a été diffusé dans la zone III, en formant des lamelles. D'après la figure 4.23c), il est remarquable qu'il y a un peu plus d'Aluminium dans la zone II que I. Donc, il est raisonnable de dire que certaine quantité d'Aluminium liquide a été infiltré dans le substrat TAC durant le brasage.

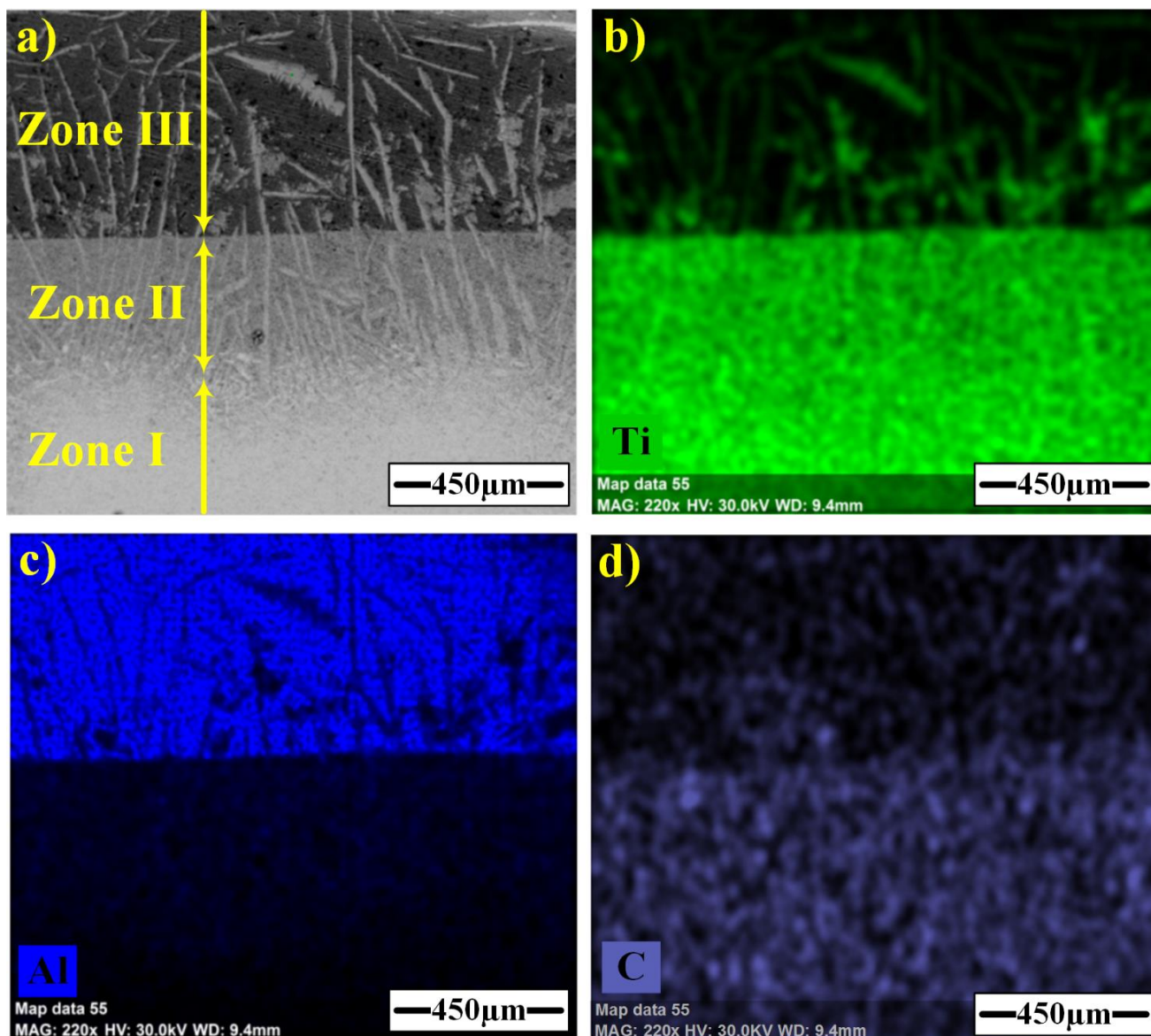


Figure 4.23 : (a) Micrographie MEB en mode d'électrons rétrodiffusés de l'interface Al/TAC montrant trois zones, marquées I, II et III. (b), (c) et (d) représentent les Cartographies élémentaires de : Ti, Al et C, respectivement.

Les figures 4.24a, 4.24b et 4.24c), montrent des micrographies MEB des zones III, II et I de l'interface Al/TAC, respectivement. Les figures 4.24d, 4.24e et 4.24f), sont des micrographies MEB à grossissement plus élevé des zones III, II et I, respectivement. Les pourcentages atomiques (at.%) des éléments constitutifs des différentes phases (marqué dans la figure 4.24) déterminées par EDS sont indiquées dans le tableau 4.13).

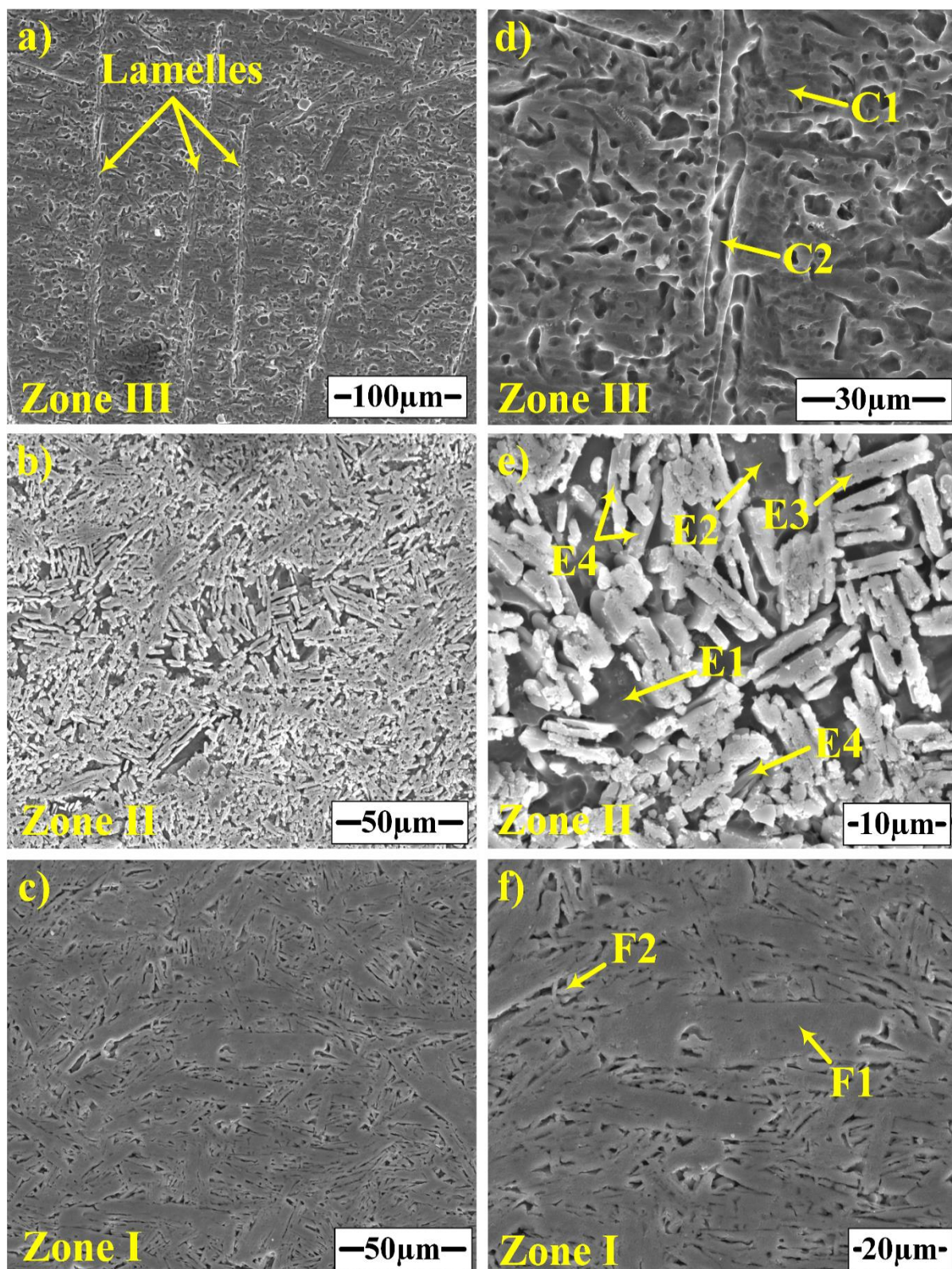


Figure 4.24 : Microscopie MEB en mode d'électrons secondaires de l'interface Al/TAC : (a) zone III, (b) zone II, (c) zone I ; (d), (e) et (f) montrent un haut grossissement de a, b et c, respectivement.

Tableau 4.13 : Le résumé des résultats d'EDS en at.% obtenues à partir des diverses régions indiquées sur la figure 4.24).

Région	Ti	Al	C	Zone	Figure
C1	-	99.8±2	0.2±0.7	III	4.24d
C2	22±2.9	77±9.8	1±0.4	III	4.24d
E1	32.9±3.7	65.1 ±7.2	2±0.6	II	4.24e
E2	42.7±5	48.4 ±5.6	8.9±2.5	II	4.24e
E3	51.1±6.4	2.9±0.4	46±7.9	II	4.24e
E4	44±6	16.7±2.2	39.3±7.6	II	4.24e
F1	49.6±6	16.5±2	33.9±7.2	I	4.24f
F2	45.7±5.9	14.2±1.6	40.1±8.4	I	4.24f

La matrice sombre représentée par le point C1 dans la figure 4.24d (zone III) représente une phase riche en Al dans laquelle une petite quantité de C est dissous ($\text{Al}_{0.99}\text{C}_{0.02}$). Les lamelles qui caractérisent la zone III sont riches en Ti et Al selon les résultats de la cartographie (Figures 4.23b et 4.23c). D'après l'analyse d'EDS du point C2 (figure 4.24d), la composition chimique de ces lamelles est $\text{Ti}_{0.22}\text{Al}_{0.77}\text{C}_{0.1}$; sur la base de ces résultats il est raisonnable de supposer que ces lamelles ne sont que le TiAl_3 .

La zone II (région adjacente à la zone de brasage) corespond au TAC décomposé, elle contient quatres constituants différents (Figure 4.24e). Selon les compositions des points E1 ($\approx \text{Ti}_{0.33}\text{Al}_{0.65}\text{C}_{0.02}$) et E2 ($\approx \text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.48}\text{C}_{0.09}$), on peut dire que la région sombre est un mélange de deux intermétalliques TiAl_2 et TiAl . La composition des plaquettes, E3 ($\approx \text{Ti}_{0.51}\text{Al}_{0.03}\text{C}_{0.46}$) est identifiée comme un TiC contenant une faible quantité d'Al. La région E4 (plaquette lisse), avec une composition de $\approx \text{Ti}_{0.45}\text{Al}_{0.16}\text{C}_{0.39}$, est en accord avec un Ti_3AlC_2 .

Il est clair que la Zone I a la même microstructure que celles des systèmes Ti/TAC et Cu/TAC. Deux micro-constituants sont discernables (Figure 4.24f) ; on a supposé que F1 avec une composition de $\approx \text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.16}\text{C}_{0.34}$ n'est que le Ti_3AlC_2 , et que le point F2 ($\approx \text{Ti}_{0.46}\text{Al}_{0.14}\text{C}_{0.40}$) correspond à un Ti_3AlC_2 ou un Ti_2AlC défectueux.

Discussion :

La figure 4.24a), montre l'existence de plusieurs lamelles dans la matrice d'Al fondu (zone III). D'après les résultats de la cartographie et l'analyse par point (EDS), ces lamelles contiennent le Ti et Al (Figure 4.23b et Tableau 4.13) ; (on les a identifiées comme TiAl_3). Donc on peut dire que, durant le brasage, les atomes de Ti commencent à se diffuser dans la zone III, et quand ils réagissent avec l'Al fondu, ils donnent naissance à l'intermétallique TiAl_3 . Cependant, d'autres intermétalliques comme le Ti_3Al et TiAl peuvent se former par des réactions impliquant de Ti solide et de l'Al liquide [187]. Il ressort clairement à partir du diagramme d'équilibre Ti–Al (Annexe 3) que plusieurs autres composés intermétalliques peuvent être formés.

Les expressions pour les énergies libres de formation des composés Ti_3Al , TiAl , TiAl_3 , TiAl_2 et Ti_2Al_5 , sont présentées dans le tableau 4.14 [188]. Ainsi, les valeurs des énergies libres de formation ont été calculées dans la gamme de température 273–1573 K. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 4.25).

Tableau 4.14 : La dépendance de la température de l'énergie libre de formation de divers composés intermétalliques Ti–Al [188]. Toutes les valeurs sont données en (J/mol).

composé	Énergie libre de formation, ΔG
Ti_3Al	$-29633.6 + 6.70801 T$
TiAl	$-37445.1 + 16.79376 T$
TiAl_3	$-40349.6 + 10.36525 T$
TiAl_2	$-43858.4 + 11.02077 T$
Ti_2Al_5	$-40495.4 + 9.52964 T$

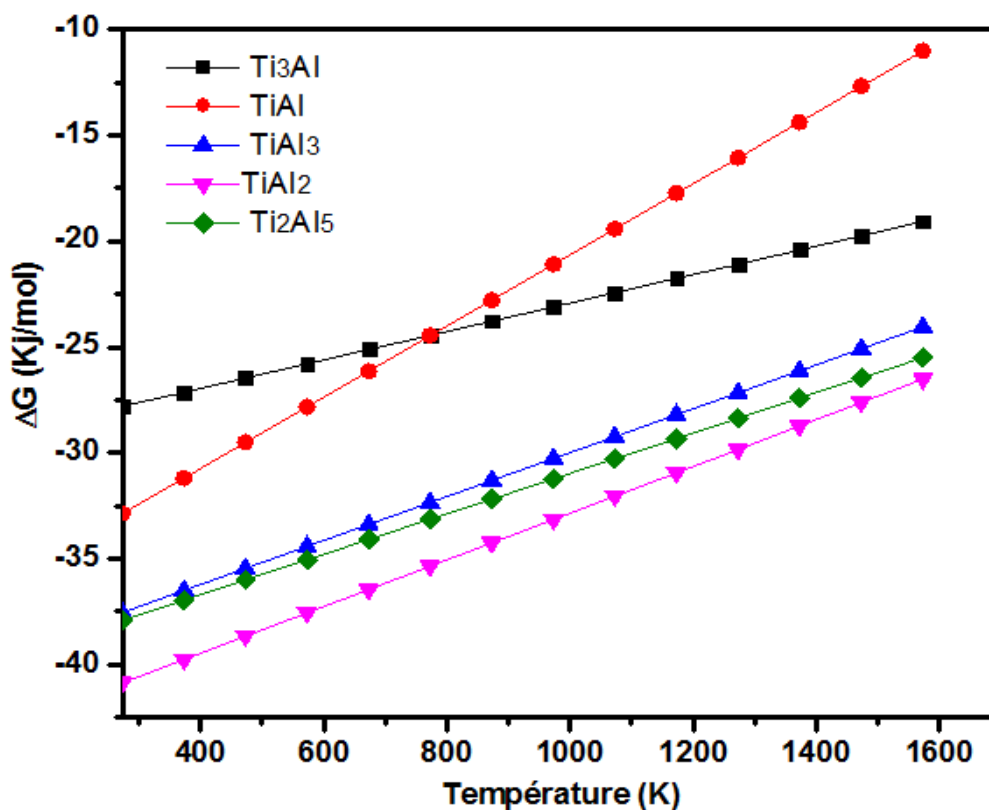
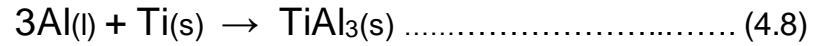


Figure 4.25 : Énergie libre de formation de différents composés intermétallique Ti–Al en fonction de la température.

D'après cette figure (Figure 4.25), il est clair que dans cette plage de température, TiAl₃ a une énergie libre de formation inférieure à celles des composés Ti₃Al et TiAl ($\Delta G_{(TiAl_3)} < \Delta G_{(TiAl)}$ et $\Delta G_{(Ti_3Al)}$). Donc, on peut dire que la formation de TiAl₃ est plus favorable. Par contre l'énergie libre de formation de TiAl₃ est supérieure à celles des composés TiAl₂ et Ti₂Al₅ ($\Delta G_{(TiAl_3)} > \Delta G_{(TiAl_2)}$ et $\Delta G_{(Ti_2Al_5)}$). Selon *Raman et al* [187], la formation de TiAl₂ et TiAl se produit à travers une série de réactions solide-liquide et/ou à l'état solide, impliquant nécessairement le TiAl comme l'une des phases de départ. Par conséquent, on a exclu à partir des considérations thermodynamiques le TiAl₂ et le Ti₂Al₅. Donc, la formation de TiAl₃ en tant qu'un seul produit pendant la réaction entre le Ti solide et l'Al liquide dans notre cas peut être comprise.

De plus, dans la présente situation, un excès d'Al liquide est toujours présent pendant le processus de brasage dans la zone III, donc on ne peut pas s'attendre à la formation des intermétalliques riches en Titane (Ti₃Al et TiAl) durant la réaction entre Ti et Al liquide. Il n'est donc pas surprenant que les résultats de l'EDS (Figure

4.25 ; Tableau 4.14) indiquent que seul $TiAl_3$ est formé dans la zone III. La réaction principale qui s'est produite dans la zone III peut être représentée comme suite [189] :



La diffusion des atomes de Ti à partir du TAC vers la zone de brasage (zone III) est suivie par une infiltration de l'Al liquide dans le substrat TAC (Figure 4.23c) ; le chemin de cette pénétration peut être le long des vides résultants du rétrécissement volumique qui s'est produit après la décomposition du TAC dans cette zone (zone II). Les résultats d'EDS de la région E1 et E2 dans cette zone (zone II ; Figure 4.24e) renforce cette supposition, où une quantité importante d'Al existe dans ces régions (Tableau 4.13), quand les a identifiés comme $TiAl_2$ et $TiAl$, respectivement. Comme il est mentionné précédemment, la formation de Ti_2Al et Ti_2Al_5 peut se produire à travers une série de réactions solide-liquides et/ou à l'état solide impliquant $TiAl$ comme l'une des phases de départ.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de la thèse était double, synthétiser un composite en forme massif à base d'une poudre de phase MAX (Maxthal 211, qui contient deux différentes phases Ti_2AlC et Ti_3AlC_2) par pression à chaud (HP) et étudier leur comportements lors de brasage (par procédé TIG) avec différents métaux d'apport (Al, Ti, Cu).

Pour parvenir à réaliser des bons assemblages Métal/TAC, des différentes intensités de courant ont été utilisées pour déterminer l'intensité convenable et atteindre les assemblages désirés.

L'objectif étant aussi de comprendre les mécanismes de formation des phases, de déterminer les facteurs (effet du métal d'apport, du courant électrique) influençant sur la décomposition des phases MAX existant dans notre composite TAC et enfin proposer un mécanisme réactionnel.

Différentes techniques de caractérisations, ont été utilisées pour mener à bien nos recherches. La caractérisation structurale des interfaces Métal/TAC obtenus après le brasage TIG a été réalisée principalement par DRX, MEB, EDSX tandis que la caractérisation mécanique tels que la dureté et le module d'élasticité se résume à des mesures de microdureté et de Nano-indentation instrumenté sur les différentes zones des interfaces Métal/TAC.

Le brasage TIG d'un composite Ti_2AlC/Ti_3AlC_2 avec des métaux d'apport tels que le Ti, Cu et Al a été réalisé avec succès. Surtout, aucune fissure n'a été observée lors du brasage TIG du composite TAC avec ces métaux. Ces matériaux pourront donc en principe être utilisés pour braser ces composites.

En caractérisant les interfaces brasées, nous concluons que :

Lorsque le composite Ti_2AlC/Ti_3AlC_2 (TAC) est brasé par TIG avec le métal (Ti, Cu ou Al), la région inter-faciale est constituée d'une zone de brasage (zone III) –sauf pour Cu/TAC brasé par une intensité de 60A– ; une zone de TAC décomposée (zone II), et d'une zone qui représente le TAC affecté thermiquement (zone I).

❖ **Système Ti/TAC :**

Une large zone de brasage est formée, de l'ordre de $280\mu\text{m}$, constitué du $\text{TiC}_{0.6}$ résultant de la décomposition du TAC, et deux phases à base de Ti avec différentes teneurs en Al et C. La décomposition du TAC s'est manifesté par l'enlèvement des atomes d'Aluminium à partir du TAC, menant à la formation du $\text{TiC}_{0.6}$; ce qui a causé un rétrécissement volumique dans cette zone (zone II). Ce dernier, conduit à la formation des micropores, ce qu'on peut les considérer comme chemin libre pour l'infiltration du Titane liquide dans le substrat TAC.

L'Aluminium devient volatile à haute température. Durant le processus de brasage TIG, une partie d'Al avec le C s'immigré vers la zone de brasage (zone III), formant des dendrites (Ti_{1-x}) et une matrice à base de Ti (Ti-rich), et une autre partie s'évapore.

La phase principale dans la zone I (TAC affecté thermiquement) est le Ti_3AlC_2 . Cela est dû à la transformation partielle de Ti_2AlC vers Ti_3AlC_2 .

Vu la proportion majoritaire du $\text{TiC}_{0.6}$ dans la zone II dans ce système, et le fait que les coefficients de dilatation thermique (CDT) du Ti, $\text{TiC}_{0.6}$ et les constituant du TAC 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 (TAC).

Il n'y a pas une grande différence entre l'échantillon brasé par une intensité de courant de 60A et celui par 50A, où ils ont la même tendance ; la seule différence est au niveau de quantité d'Al et C diffusé vers la zone de brasage. Ce qui détermine la possibilité de la formation des dendrites.

❖ **Système Cu/TAC :**

Après le brasage TIG du (Cu/TAC) avec une intensité de courant de 50A, trois zones sont apparues (comme le cas du système Ti/TAC). Par contre, lors de l'utilisation d'une intensité de courant de 60A, deux zones seulement ont été observées ; la première (zone I) représente le TAC affecté thermiquement, et la deuxième (zone II) dépend du TAC décomposé, où le Cu liquide a été infiltré profondément ($\approx 1\text{ mm}$) dans le substrat TAC.

Pendant le contact entre le Cuivre et le TAC, la température élevée et l'affinité chimique entre Cu et Al ont induit l'enlèvement des atomes d'Al à partir de Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 . Après la perte d'une certaine quantité d'Al, le Ti_2AlC a pu garder sa structure. Cependant, la quantité d'Al dans le Ti_3AlC_2 est faible par rapport à celle présente dans le Ti_2AlC . Donc, quand il a perdu une certaine quantité d'Al, il n'a pas pu maintenir sa structure, et finalement il s'est décomposé en TiC, Ti et Al. En conséquence, le Cu infiltré a réagi avec les éléments environnants (Al et Ti), formant la solution solide Cu(Al) est le composé ternaire $AlCu_2Ti$; en outre, il s'est diffusé dans la maille de Ti_2AlC défectueux ($Ti_2Al_{1-x}C$), formant le $Ti_2Al(Cu)C$. La formation de la solution solide Cu(Al) a causé un déplacement des pics de Cu vers des angles bas, cela est dû à l'expansion au niveau de paramètre a , induit par la diffusion des atomes d'Al dans la maille de Cu « $r(Al) > r(Cu)$ ». La zone affectée thermiquement (zone I) est presque la même que celle des échantillons du système Ti/TiAC.

❖ **Système Al/TAC :**

Dans ce système, il existe une inter-diffusion entre les éléments du TAC et la baguette d'Aluminium, où on peut la constater d'après les résultats de la cartographie et d'EDS de cet échantillon. Durant le brasage TIG, la diffusion du Ti à partir du TAC vers l'Al déposé (zone III) était très importante, où des lamelles de $TiAl_3$ ont pu être formées dans la matrice d'Aluminium. La diffusion des atomes de Ti est suivie par l'infiltration d'Al liquide dans le substrat le long des vides résultants par le rétrécissement volumique après la décomposition du TAC (zone II), donnant naissance à des composés intermétalliques tels que le $TiAl$ et le $TiAl_2$; aussi bien le TiC et Ti_3AlC_2 .

Contrairement au système Ti/TAC, l'Al n'a pas été évaporé dans le système Al/TAC, parce que la température générée par un courant alternatif est faible par rapport à celle d'un courant continu (faible apport de chaleur durant le brasage TIG).

Afin d'avoir une bonne compréhension des caractéristiques (propriétés mécaniques) des joints (Métal/TAC), on a fait appel à des essais de microdureté et de nano-indentation.

La mesure de microdureté Vickers effectuée sur les différentes zones des échantillons (Ti ou Cu)/TAC a indiqué que la zone II est la région la plus dure pour les deux systèmes. Pour le système Ti/TAC, la domination de la phase dure $TiC_{0.6}$ dans cette région est la responsable de la dureté élevée (9.73 GPa) ; pour l'autre système (Cu/TAC), la présence de particules dures de TiC et la phase durcissante $AlCu_2Ti$, est considérée comme la raison de la dureté élevée présentée par cette région (9.11 GPa). Les résultats de la microdureté ont été supportés par ceux de nano-indentation. Où toujours, la zone II (pour les deux systèmes) a donné les valeurs les plus élevées de dureté et aussi du module d'élasticité (module de Young). Les valeurs de dureté dans cette région (zone II) ne sont pas uniformes à cause de la présence de différentes phases (pour les deux systèmes).

Des perspectives à ce travail sont à envisager. On peut citer par exemple une étude plus approfondie sur l'indentation. Des micrographies par microscopie à force atomique (AFM) doivent également être prises sur les surfaces qui ont subi des essais d'indentation ; l'AFM nous permettra de voir la réponse de la matière autour de l'empreinte, ce qui nous donne une idée sur le mode de déformation dans chaque zone. Une étude est ainsi programmée visant à mieux suivre ou comprendre les propriétés du transport électrique en fonction du métal d'apport.

Les systèmes (Ti ; Cu ou Al)/MAX ont été réalisés avec succès. Il conviendra donc sans doute d'optimiser les paramètres de brasage pour réussir à réaliser d'autres systèmes Métal/TAC.

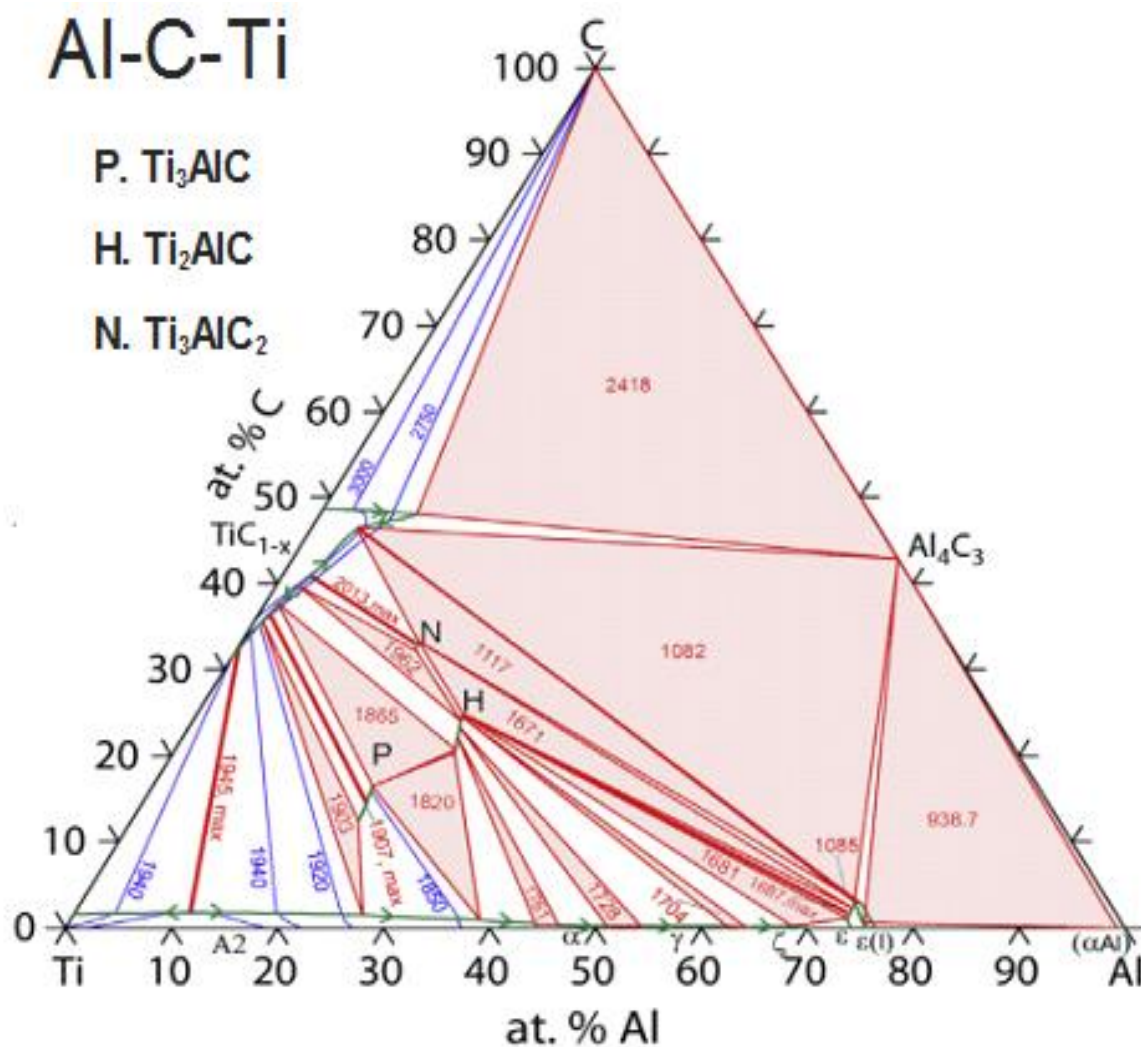
La synthèse de la phase Ti_2AlC massif avec une grande pureté à l'aide d'un des procédés de frittage connus (Pressage à chaud, Pressage isostatique à chaud ou le Spark Plasma sintering) est aussi envisagée, où on peut atteindre la pureté désirée en jouant sur des différents paramètres, tels que : la température, le temps de frittage et le mélange des poudres (composé du Ti, Al et TiC avec différents stœchiométrie).

En ce qui concerne l'assemblage, plusieurs études complémentaires mériteraient d'être menées. Où on peut effectuer des assemblages Ti_2AlC/Ti_2AlC , $Ti_2AlC/PhaseMAX$ ou $Ti_2AlC/Métal$ (avec des pièces de grandes dimensions) en utilisant des intermédiaires métalliques (sous forme de baguette).

ANNEXES

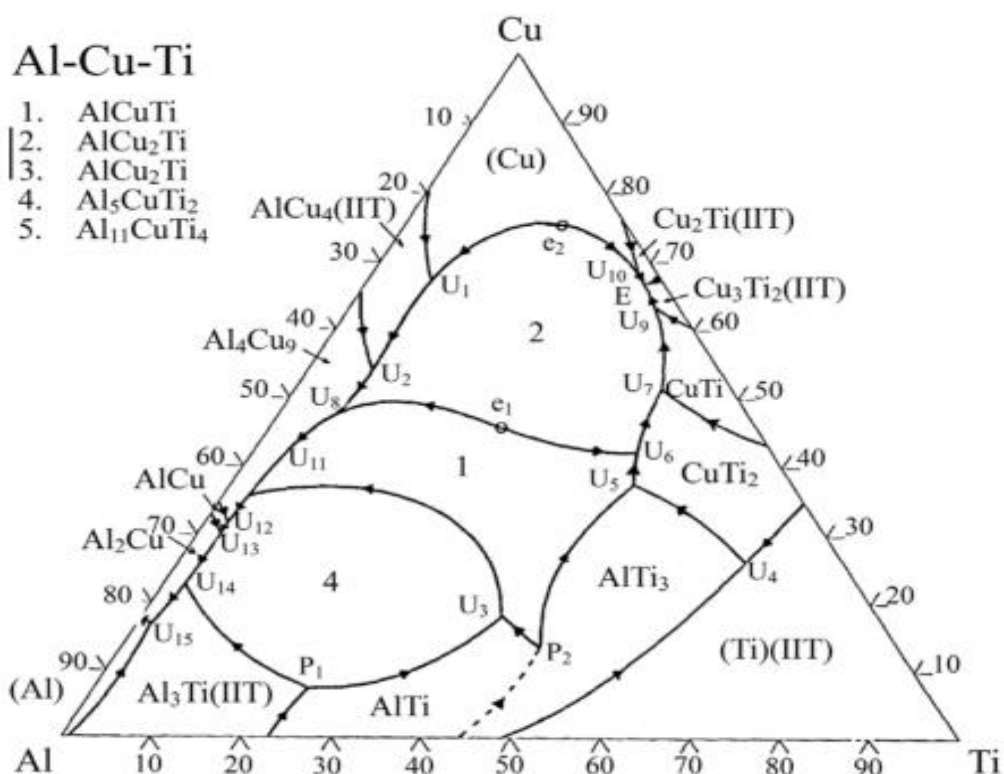
ANNEXE 1

Coupe isotherme du système (Al-C-Ti) avec les différentes phases qui pourraient se produire :



ANNEXE 2

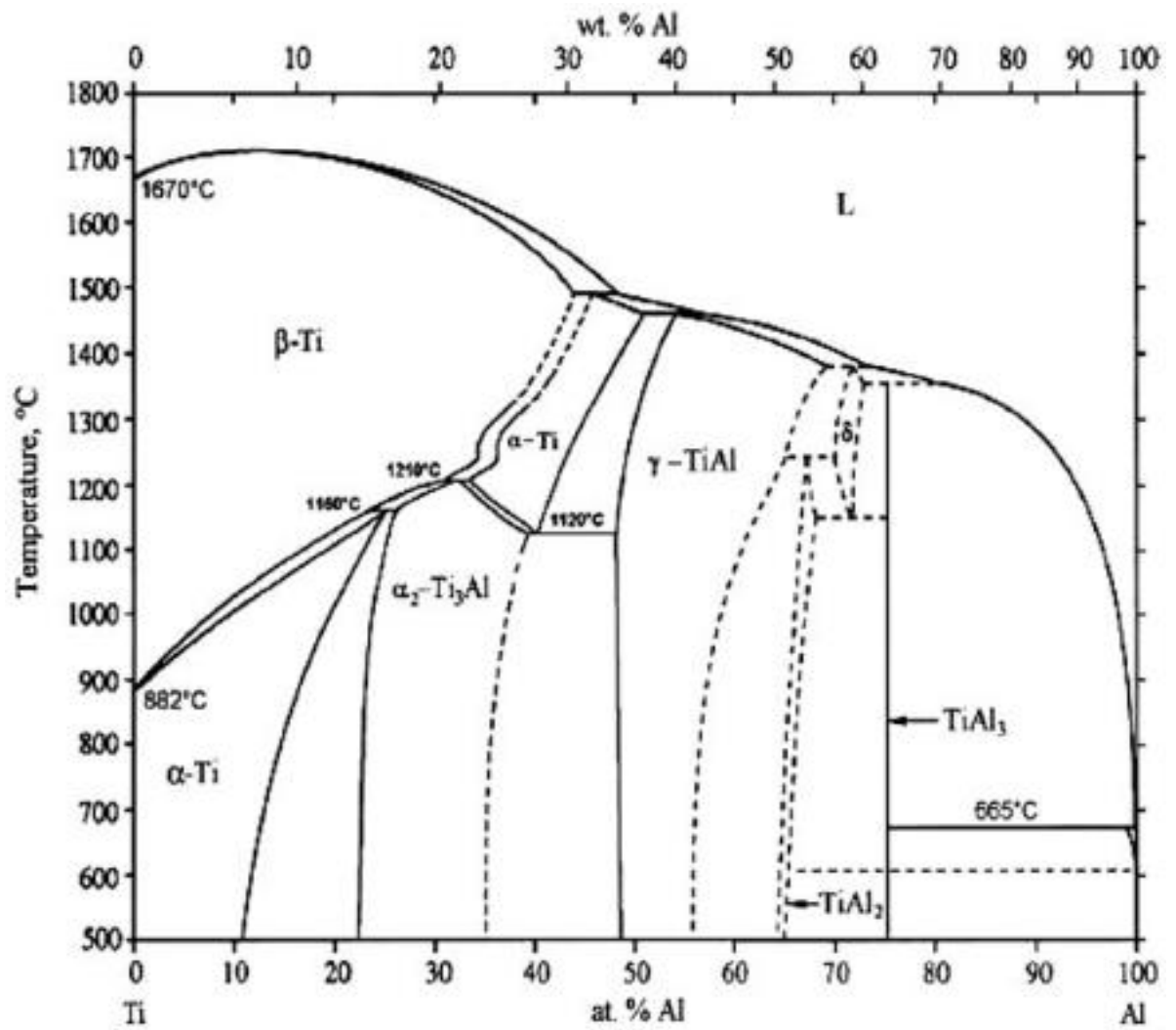
Coupe isotherme du système (Al-Cu-Ti) et les différentes phases qui pourraient se produire dans ce dernier, avec le schéma des réactions :



e ₁ :	$l \rightleftharpoons \text{AlCuTi} + \text{AlCu}_2\text{Ti}$	1100°C	l =	28 at.% Al , 46 at.% Cu
e ₂ :	$l \rightleftharpoons \text{AlCu}_2\text{Ti} + (\text{Cu})$	1020°C	l =	6 at.% Al , 76 at.% Cu
E :	$L \rightleftharpoons \text{AlCu}_2\text{Ti} + \text{Cu}_3\text{Ti}_2(\text{HT}) + \text{Cu}_2\text{Ti}(\text{HT})$	885°C	L =	2 at.% Al , 66 at.% Cu
P ₁ :	$L + \text{AlTi} + \text{Al}_3\text{Ti}(\text{HT}) \rightleftharpoons \text{Al}_5\text{CuTi}_2$	1280°C	L =	68 at.% Al , 8 at.% Cu
P ₂ :	$L + \text{AlTi} + ?\text{AlTi}_3 \rightleftharpoons \text{AlCuTi}$	1150°C	L =	40 at.% Al , 15 at.% Cu
U ₁ :	$\bar{L} + (\text{Cu}) \rightleftharpoons \text{AlCu}_2\text{Ti} + \text{AlCu}_4(\text{HT})$	1010°C	L =	25 at.% Al , 68 at.% Cu
U ₂ :	$L + \text{AlCu}_4(\text{HT}) \rightleftharpoons \text{AlCu}_2\text{Ti} + ?\text{Al}_4\text{Cu}_9$	1000°C	L =	38 at.% Al , 55 at.% Cu
U ₃ :	$L + \text{AlTi} \rightleftharpoons \text{AlCuTi} + \text{Al}_5\text{CuTi}_2$	1000°C	L =	41 at.% Al , 19 at.% Cu
U ₄ :	$L + (\text{Ti})(\text{HT}) \rightleftharpoons \text{CuTi}_2 + ?\text{AlTi}_3$	980°C	L =	10 at.% Al , 27 at.% Cu
U ₅ :	$L + ?\text{AlTi}_3 \rightleftharpoons \text{AlCuTi} + \text{CuTi}_2$	970°C	L =	17 at.% Al , 38 at.% Cu
U ₆ :	$L + \text{AlCuTi} \rightleftharpoons \text{AlCu}_2\text{Ti} + \text{CuTi}_2$	965°C	L =	14 at.% Al , 43 at.% Cu
U ₇ :	$\bar{L} + \text{CuTi}_2 \rightleftharpoons \text{AlCu}_2\text{Ti} + \text{CuTi}$	940°C	L =	7 at.% Al , 52 at.% Cu
U ₈ :	$\bar{L} + \text{AlCu}_2\text{Ti} \rightleftharpoons \text{AlCuTi} + ?\text{Al}_4\text{Cu}_9$	930°C	L =	43 at.% Al , 50 at.% Cu
U ₉ :	$L + \text{CuTi} \rightleftharpoons \text{AlCu}_2\text{Ti} + \text{Cu}_3\text{Ti}_2(\text{HT})$	910°C	L =	2 at.% Al , 63 at.% Cu
U ₁₀ :	$L + (\text{Cu}) \rightleftharpoons \text{AlCu}_2\text{Ti} + \text{Cu}_2\text{Ti}(\text{HT})$	900°C	L =	2 at.% Al , 68 at.% Cu
U ₁₁ :	$L + \text{AlCuTi} \rightleftharpoons \text{Al}_5\text{CuTi}_2 + ?\text{Al}_4\text{Cu}_9$	830°C	L =	62 at.% Al , 36 at.% Cu
U ₁₂ :	$L + ?\text{Al}_4\text{Cu}_9 \rightleftharpoons ?\text{AlCu} + \text{Al}_5\text{CuTi}_2$	610°C	L =	64 at.% Al , 34 at.% Cu
U ₁₃ :	$L + ?\text{AlCu} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_5\text{CuTi}_2$	580°C	L =	68 at.% Al , 30 at.% Cu
U ₁₄ :	$L + \text{Al}_5\text{CuTi}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_3\text{Ti}(\text{HT})$	570°C	L =	74 at.% Al , 24 at.% Cu
U ₁₆ :	$L + \text{Al}_3\text{Ti}(\text{HT}) \rightleftharpoons (\text{Al}) + \text{Al}_2\text{Cu}$	555°C	L =	82 at.% Al , 17 at.% Cu

ANNEXE 3

Diagramme de phase binaire (Ti-Al) :



LISTE DES SYMBOLES ET DES ABRÉVIATIONS

- A : surface de contact projetée par la charge durant l'indentation.
- E : module de Young.
- E_{it}** : module d'élasticité de l'indentation.
- E_l : énergie apportée au cours du soudage.
- G : module de cisaillement.
- H : dureté.
- H_{it}** : Dureté de l'indentation.
- HV** : dureté Vickers.
- I : intensité du courant.
- $K\alpha, K\beta$: fréquences caractéristiques du métal utilisé comme une anode (pour l'analyse DRX).
- P : charge appliquée ou pression.
- P : puissance électrique.
- P_{max} : charge maximale appliquée.
- Q : apport de chaleur pendant le processus de brasage.
- S** : paramètre d'étalement.
- S : rigidité.
- T : température.
- T_f : température de fusion.
- U : tension d'arc.
- V : vitesse de brasage
- W_a** : énergie d'adhésion.

- W_e : paramètre de récupération élastique.
- a, c : paramètres de maille.
- d_{hkl} : distance inter-réticulaire.
- h : hauteur d'arc.
- h : efficacité d'utilisation de la chaleur générée (%).
- h_c : véritable profondeur de pénétration de l'indenteur.
- h_{max} : profondeur de pénétration maximale pénétration de l'indenteur.
- h_p : retrait de la pointe de l'indenteur.
- n : ordre de diffraction.
- r_A : rayon atomique.
- t : temps.
- ν : coefficient de poisson.
- Z_{av} : électrons de valence.
- $2\theta^\circ$: angle de diffraction.
- ΔG : variation d'énergie libre.
- Δx : différence d'électronégativité.
- α : coefficient de dilatation thermique.
- β : facteur de correction lié à la géométrie du l'indenteur.
- γ_{sv}, γ_{sl} et γ_{lv} : tension interfaciales, solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur, respectivement.
- η : rendement.
- λ : longueur d'onde du faisceau incident.
- θ_y : angle de contact.

- ρ : résistivités électriques.
- AC : alternating current (courant alternatif).
- BSE : Backscattered electrons (électrons rétrodiffusés).
- CDT : coefficient de dilatation thermique.
- CIC : compression isostatique à chaud .
- CVD : Chemical Vapor Deposition (Dépôts chimiques en phases vapeur).
- DC : direct current (courant continu).
- DRX : diffraction des rayons X.
- EDS : energy dispersive spectroscopy (spectroscopie à dispersion d'énergie).
- EN : électrode négative.
- EP : électrode positive.
- HIP : Hot Isostatic Pressing.
- HP : Hot pressing (Pressage uniaxial à chaud).
- HRTEM : microscopie électronique à haute résolution.
- IKB : incipient kink band (bande de kink naissante).
- KB : Kink Bands (Plan de Kink).
- KNE : Kinking Nonlinear Elastic.
- MEB : microscopie électronique à balayage.
- MAUD : Material Analysis Using Diffraction.
- OM : optical micrography (micrographie optique).
- PDF2 : Powder diffraction File.
- PLD : Pulsed Laser Deposition.
- PVD : Physical Vapor Deposition (Dépôts physiques par phase vapeur).
- SEI : Secondary electron image (images obtenues en mode d'électrons secondaires).

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

TAC : composite Ti_2AlC/Ti_3AlC_2 .

TIG : Tungsten Inert Gaz.

TLP : transient liquide phase (phase liquide transitoire).

at.% : pourcentage atomique.

vol.% : pourcentage en volume.

wt.% : weight percentage (pourcentage en poid).

RÉFÉRENCES

- [1] D. Treheux, F. Gaillard, and M. Romand, Bull, "Cercle d'étude des métaux", vol. **XVI**, no. **6**, pp. 1.1-1.10 (1993).
- [2] N. Ikhlef, "Influence des éléments d'addition dans le cuivre ou implantés dans l'alumine sur l'adhérence à l'état solide du systèmes cuivre/alumine", Ecole Centrale de Lyon, Lyon, *Thèse de doctorat.*, (1991).
- [3] M. Courbiere, Ecole Centrale de Lyon, Lyon, *Thèse de doctorat.*, (1991).
- [4] H. Nowotny, "Strktuchemie Einiger Vebindungen der Ubergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn", *Prog. Solid State Chem.*, H, Reiss, Ed, **2**, 27, (1970).
- [5] W. Jeitschko, H. Nowotny and F. Benesovsky, "Kohlenstoffhaltige ternare Verbindungen (H-Phase)", *Monatsh. Chem.*, **94**, 672 (1963).
- [6] W. Jeitschko, H. Nowotny and F. Benesovsky, "Kohlenstoffhaltige ternare Verbindungen (V-Ge-C, Nb-Ga-C, Ta-Ga-C, Ta-Ge-C, Cr-Ga-C und Cr-Ge-C)", *Monatsh. Chem.*, **94**, 844 (1963).
- [7] W. Jeitschko, H. Nowotny and F. Benesovsky, "Ti₂AlN, eine Stickstoffhaltige H-Phase", *Monatsh. Chem.*, **94**, 1198 (1963).
- [8] W. Jeitschko, H. Nowotny and F. Benesovsky, "Die H-Phasen: Ti₂CdC, Ti₂GaC, Ti₂GaN, Ti₂InN, Zr₂InN, and Nb₂GaC", *Monatsh. Chem.*, **95**, 178 (1964).
- [9] W. Jeitschko, H.Holleck, H. Nowotny and F. Benesovsky, "Phasen mit Aufgefulitem Ti₂Ni-Tyo", *Monatsh. Chem.*, **95**, 1004 (1964).
- [10] W. Jeitschko, H. Nowotny and F. Benesovsky, "Die H-Phasen Ti₂TiC, Ti₂PbC, Nb₂InC, Nb₂SnC und Ta₂GeC", *Monatsh. Chem.*, **95**, 431 (1964).
- [11] W. Jeitschko, H. Nowotny and F. Benesovsky, "Die H-Phasen Ti₂InC, Hf₂InC und Ti₂GeC", *Monatsh. Chem.*, **94**, 1201 (1963).
- [12] H. Boller and H. Nowotny, "Ronthenographisce Untersuchungen in System: V-As-C", *Monatsh. Chem.*, **97**, 1053 (1966).

- [13] E. Reiffenstein, H. Nowotny and F. Benesovsky, Strukturchemische und magnetochemische Untersuchungen an Komplexcarbiden, *Monatsh. Chem.*, **97**, 1428 (1966).
- [14] W. Jeitschko and H. Nowotny, "Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2 -Ein Neuer Komplexcarbidgebietstyp", *Monatsh. für Chem.*, **98**, 329-337 (1967).
- [15] H. Wolfsgruber, H. Nowotny and F. Benesovsky, "Die Kristallstruktur von Ti_3GeC_2 ", *Monatsh. Chem.*, **98**, 2401 (1967).
- [16] O. Beckmann, H. Boller and H. Nowotny, "Neue H-Phasen", *Monatsh. Chem.*, **99**, 1581 (1968).
- [17] H. Boller and H. Nowotny, "Die Kristallstruktur von V_2PC und V_5P_3N ", *Monatsh. Chem.*, **99**, 672 (1968).
- [18] O. Beckmann, H. Boller, H. Nowotny and F. Benesovsky, "Einige Komplexcarbide und nitride in den Systemen Ti-{Zn,Cd,Hg}-{C,N} und Cr-Ga-N", *Monatsh. Chem.*, **100**, 1465 (1969).
- [19] H. Nowotny and S. Windish, Annual Review of Materials Science, Eds. R. Huggins, R. Bube and R. Roberts. *Annu. Rev. Inc.*, Palo Alto. CA., **3**, 171 (1973).
- [20] J.C. Schuster, H. Nowotny and C. Vaccaro, "The Ternary Systems: Cr-Al-C, V-Al-C, and Ti-Al-C and the behavior of the H-Phases (Mo_2AlC)", *J. of Solid State Chem.*, **32**, 213 (1980).
- [21] G. Hägg, *Z. Physik. Chem.*, **B 12**, 33-56 (1931).
- [22] V.I. Ivchenko, M.I. Lesnaya, V.F. Nemchenko and T.Y. Kosolapova, "Preparation and Some Properties of the Ternary Compound Ti_2AlN ", *Porosh. Metall.*, **MO**, 60 (1976).
- [23] V.I. Ivchenko and T.Y. Kosolapova, "Abrasive Properties of the Ternary Compounds in the System Ti-Al-C and Ti-Al-N", *Porosh. Met.*, **56**, 164 (1976).
- [24] M.W. Barsoum, "MAX Phases. Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides", *WILEY-VCH* (2013).
- [25] M.W. Barsoum, "The $M_{n+1}AX_n$ phase : A New Class of Solids", *Prog. Solid State Chem.*, **28**, 201-281 (2000).

- [26] J. Lis, R. Pampuch, J. Piekarczyk, and L. Stobierski, "New ceramics based on Ti_3SiC_2 ", *Ceram. Int.*, **19**, 91-96, (1993).
- [27] J. Morgiel, J. Lis and R. Pampuch, "Microstructure of Ti_3SiC_2 -based ceramics", *Mater. Lett.*, **27**, 85–89 (1996).
- [28] R. Pampuch and J. Lis, " Ti_3SiC_2 -A Plastic Ceramic Material, in Advances in Science and Technology", Vol. **B 3**, P. Vincenzini, ed. (Faenza, Techna Srl), pp. 725-732 (1995).
- [29] R. Pampuch, J. Lis , L. Stobierski and M. Tymkiewicz, "Solid combustion synthesis of Ti_3SiC_2 ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5**, 283 (1989)
- [30] M.W. Barsoum and T. El-Raghy. "Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1953-1956 (1996).
- [31] M.W. Barsoum and T. El-Raghy, "A progress report on Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 and the H-phases M_2BX ", *J. Mater. Synth. Process.*, **5**,197-216 (1997).
- [32] L. Hattali, "Caractérisation et modélisation thermomécaniques des assemblages métal-céramique élaborés par thermocompression", *Thèse de doctorat.*, 7-16 (2009).
- [33] T. Cabioch, P. Eklund, V. Mauchamp, M. Jaouen and M.W. Barsoum, "Tailoring of the thermal expansion of MAX Phases in the $Cr_2(Al_{1-x}Ge_x)C$ system", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33**(8), 397-904 (2013).
- [34] J.P. Palmquist, S. Li, P.O.Å. Persson, B. Johansson, R. Ahuja, J. Emmerlich, O. Eriksson, O. Wilhelmsson, L. Hultman, H. Högberg and U. Jansson, " $M_{n+1}AX_n$ phases in the Ti-Si-C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **70**, 1-13 (2004).
- [34] J. Etzkorn, M. Ade, D. Kotzott, M. Kleczek and H. Hillebrecht, " Ti_2GaC , Ti_4GaC_3 and Cr_2GaC - synthesis, crystal growth and structure analysis of Ga containing MAX-phases $M_{2n+1}GaC_n$ with $M = Ti, Cr$ and $n = 1-3$ ", *J. Solid State Chem.*, **182**, 995 (2009).
- [35] M. Magnuson, O. Wilhelmsson, J.-P. Palmquist, U. Jansson, M. Mattesini, S. Li, R. Ahuja and O. Eriksson, "Electronic structure and chemical bonding in Ti_2AlC investigated by soft x-ray emission spectroscopy", *Con. Matter. Mater. Phy.*, **74**, 195108 (2006).

- [36] M.W. Barsoum, A. Murugaiah, S. R. Kalidindi, T. Zhen and Y. Gogotsi, "Kink bands, nonlinear elasticity and nanoindentations in graphite", *Carbon.*, **42**(8-9), 1435-1445 (2004).
- [37] M.W. Barsoum and M. Radovic, "Elastic and mechanical properties of the MAX phases", *Annu. Rev. Mater. Res.*, **41**,195-227 (2011).
- [38] G. Hug, M. Jaouen and M. Barsoum, "X-ray absorption spectroscopy, EELS, and full-potential augmented plane wave study of the electronic structure of Ti₂AlC, Ti₂AlN, Nb₂AlC, and (Ti_{0.5}Nb_{0.5})₂AlC", *Physical Review B.*, **71**(2), 024105 (2005).
- [39] M.W. Barsoum, "Fundamentals of ceramics", *Mc Graw-Hill.*, (1997).
- [40] A. Neckel, "Electronic Structure of Stoichiometric and Non-Stoichiometric TiC and TiN", *Kluwer Academic Press, Amsterdam.*, Vol. **485** (1990).
- [41] T. Lapauw, K. Lambrinou, T. Cabioc'h, J. Halim, J. Lu, A. Pesach, O. Rivin, O. Ozeri, E.N. Caspi, L. Hultman, P. Eklund, J. Rosén, M.W. Barsoum and J. Vleugels, "Synthesis of the new MAX phase Zr₂AlC", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**, 1847-1853. (2016).
- [42] T. Lapauw, J. Halim, J. Lu, T. Cabioc'h, L. Hultman, M.W. Barsoum, K. Lambrinou and J. Vleugels, "Synthesis of the novel Zr₃AlC₂ MAX phase", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**, 943-947 (2016).
- [43] M.W. Barsoum, and J.C. Schuster, "Comment on new ternary nitride in the Ti-Al-N system", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 785-786 (1998).
- [44] M.W. Barsoum, L. Farber, I. Levin, A. Procopio, T. El-Raghy and A. Berner, "High-resolution transmission electron microscopy of Ti₄AlN₃, or Ti₃AlN₂ revisited", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2545-2547 (1999).
- [45] B. Manoun, S.K. Saxena, T. El-Raghy and M.W. Barsoum, "High-pressure x-ray study of Ta₄AlC₃", *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 201902 (2006).
- [46] C. Hu, J. Zhang, J. Wang, F. Li, J. Wang and Y. Zhou, "Crystal structure of V₄AlC₃: a new layered ternary carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 636-639 (2008).
- [47] J. Etzkorn, M. Ade, D. Kotzott, M. Kleczek and H. Hillebrecht, "Ti₂GaC, Ti₄GaC₃ and Cr₂GaC – synthesis, crystal growth and structure analysis of Ga containing

MAX-phases $M_{n+1}GaC_n$ with $M = Ti, Cr$ and $n = 1-3$ ", *J. Solid State Chem.*, **182**, 995 (2009).

[48] W. Yu, "Synthesis, microstructural characterization, mechanical and transport properties of $Ti_2Al(C_xN_y)$ MAX phase solid solutions and their related end-members", *Thèse de doctorat.*, 10 (2014).

[49] J.P. Palmquist, S. Li, P.O.A. Persson, J. Emmerlich, O. Wilhelmsson, H. Hogberg, M.I. Katsnelson, B. Johansson, R. Ahuja and O. Eriksson. "M(n+1)AX(n) phases in the Ti-Si-C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations", *Phys. Rev.*, **B 70**, 165401 (2004).

[50] N.J. Lane, M. Naguib, J. Lu, L. Hultman and M.W. Barsoum, "Structure of a new bulk $Ti_5Al_2C_3$ MAX phase produced by the topotactic transformation of Ti_2AlC ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 3485-3491 (2012).

[51] N. Medvedeva, D. Novikov, A. Ivanovsky, M. Kuznetsov and A. Freeman, "Electronic Properties of Ti_3SiC_2 -Based Solid Solutions", *Phys. Rev.*, **B 58**, 16042 (1998).

[52] J.K. Stanely, "Electrical and magnetic properties of metals", *Am. Soc. Metal.*, p. 51 (1963).

[53] X.H. Wang and Y.C. Zhou, "Microstructure and properties of Ti_3AlC_2 prepared by the solid liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process", *Acta Mater.*, **50**, 3141-3149 (2002).

[54] J.D. Hettinger, S.E. Lofland, P. Finkel, J. Palma, K. Harrell, S. Gupta, A. Ganguly, T. El-Raghy and M.W. Barsoum, "Electrical transport, thermal transport and elastic properties of M_2AlC ($M = Ti, Cr, Nb$ and V) phases", *Phys. Rev.*, **B 72**, 115120 (2005).

[55] T.H. Scabarozzi, S. Amini, P. Finkel, M.W. Barsoum, W.M. Tambussi, J.D. Hettinger and S.E. Lofland, "Electrical, thermal, and elastic properties of the MAX phase Ti_2SC ", *J. Appl. Phys.*, **104**, 033502 (2008).

[56] L. Farber and M.W. Barsoum, "Isothermal sections in the Cr-Ca-N system in the 650-1000 °C temperature range", *J. Mater. Res.*, **14**, 2560-2566 (1999).

- [57] Y. Du, J.C. Schuster, H. Seifert and F. Aldinger, "Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium-silicon-carbon system", *J. Amer. Cer. Soc.*, **83**, 197-23 (2000).
- [58] I.M. Low, "Depth-profiling of phase composition in a novel Ti_3SiC_2 -TiC system with graded interfaces", *Mater. Lett.*, **58**, 927-930 (2004).
- [59] I.M. Low and W.K. Pang, "Kinetics of decomposition in MAX Phases at elevated temperature", *Mater. Aust. Mag.*, **6**, 33-35 (2011).
- [60] I.M. Low, Z. Oo and K.E. Prince, "Effect of vacuum annealing on the phase stability of Ti_3SiC_2 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 2610 (2007).
- [61] Z. Oo, I.M. Low and B.H. O'Connor, "Dynamic study of the thermal stability of impure in Argon and air by neutron diffraction", *Physica B.*, **385-386**, 499-501 (2006).
- [62] W.K. Pang, I.M. Low, B.H. O'Connor, A.J. Studer, V.K. Peterson and J.P. Palmquist, "Diffraction study of high-temperature thermal dissociation of Maxthal Ti_2AlC in vacuum", *J. Alloys. Compds.*, **509**, 172-176 (2010).
- [63] W.K. Pang, I.M. Low, B.H. O'Connor, A.J. Studer, V.K. Peterson, Z.M. Sun and J.P. Palmquist, "Comparison of thermal stability in MAX 211 and 312 Phases", *J. Physics: Conference Series.*, **251**, 012025 (2010).
- [64] W.K. Pang and I.M. Low, "Diffraction study of thermal dissociation in the ternary Ti-Al-C system", *J. Aust. Ceram. Soc.*, **45**, 39-43 (2009).
- [65] W.K. Pang, I.M. Low and Z.M. Sun, "In-Situ high-temperature diffraction study of thermal dissociation of Ti_3AlC_2 in vacuum", *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 2871-2876 (2010).
- [66] I.M. Low, W.K. Pang, S.J. Kennedy and R.I. Smith, "High- Temperature thermal stability of Ti_2AlN and Ti_4AlN_3 ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, 159-166 (2011).
- [67] H. Zhang, Y. Zhou, Y. Bao and M. Li, "Titanium Silicon Carbide pest induced by Nitridation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**(2), 494-499 (2008).
- [68] J. Qin, D. He, L. Lei, P. An, L. Fang, Y. Li, F. Wang and Z. Kou, "Differential thermal analysis study of phase segregation of Ti_2AlC under high pressure and high temperature", *J. Alloys. Compds.*, **476**, 8-10 (2009).

- [69] J. Qin, D. He, C. Chen, J. Wang, J. Hu and B. Yang, "Phase segregation of titanium-aluminium carbide (Ti_2AlC) at high pressure and high temperature", *J. Alloys. Compds.*, **462**, 24–27 (2008).
- [70] N. Serkhane, "Synthèse, caractérisation microstructurale et propriétés mécaniques de composés nanolamellaires de type MAX", *Thèse de doctorat.*, 8 (2014).
- [71] T. H. Scabarozi, S. Amini, O. Leaffer, A. Ganguly, S. Gupta, W. Tambussi, S. Clipper, J.E. Spanier, M.W. Barsoum, J.D. Hettinger and S.E. Lofland, "Thermal expansion of select $M_{n+1}AX_n$, M=early transition metal, A=A group element, X=C or N... phases measured by high temperature x-ray diffraction and dilatometry", *J. Appl. Phys.*, **105**, 013543 (2009).
- [72] C.A. Harper, "Electronic Materials and Processes Handbook ", *McGraw-Hill.*, New York (2003).
- [73] T. Scabarozi, A. Ganguly, J.D. Hettinger, S.E. Lofland, S. Amini, P. Finkel, T. El-Raghy and M.W. Barsoum, "Electronic and thermal properties of $Ti_3Al(C_{0.5},N_{0.5})_2$, $Ti_2Al(C_{0.5},N_{0.5})_2$ and Ti_2AlN ", *J. Appl. Phys.*, **104**, 073713 (2008).
- [74] M. Radovic and M.W. Barsoum, "MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics", *Amer. Sci.*, Vol. **92**, No. **3**, 22 (2013).
- [75] M. Sundberg, G. Malmqvist, A. Magnusson and T. El-Raghy, "Alumina forming high-temperature silicides and carbides", *Ceram. Int.*, **30**,1899-904 (2004).
- [76] J. Emmerlich, D. Music, A. Houben, R. Dronskowski and J.M. Schneider, "Systematic study on the pressure dependence of M_2AlC phases (M = Ti, V,Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W)", *Phys. Rev.*, **B 76**, 224111 (2007).
- [77] Z. Sun, R. Ahuja, S. Li and J.M. Schneider, "Structure and bulk modulus of M_2AlC (M = Ti, V and Cr)", *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 899-901 (2003).
- [78] Z. Sun, S. Li, R. Ahuja and J.M. Schneider, "Calculated elastic properties of M_2AlC (M = Ti, V, Cr, Nb and Ta)", *Solid State Commun.*, **129**, 589-59. (2004).
- [79] J. Wang and Y. Zhou, "Dependence of elastic stiffness on electronic band structure of nanolaminate M_2AlC (M = Ti, V, Nb and Cr) ceramics". *Phys. Rev.*, **B 69**, 214111 (2004).

- [80] M.W. Barsoum, T. El-Raghy and M. Radovic, "Ti₃SiC₂: a layered machinable ductile carbide", *Ceram. Int.*, **49**, 226-233 (2000).
- [81] Z.M. Sun, "Progress in research and development on MAX phases: A family of layered ternary compounds", *Int. Mater. Rev.*, **56**, 143-66 (2011).
- [82] Z.J. Lin, M.J. Zhuo, M.S. Li, J.Y. Wang and Y.C. Zhou. "Synthesis and microstructure of layered-ternary Ti₂AlN ceramic", *Scr. Mater.*, **56**(12), 1115-1118 (2007).
- [83] A. Guitton, "Mécanismes de déformation des phases MAX : une approche expérimentale multi-échelle", Thèse de doctorat., 11(2013).
- [84] D. Hull and D.J. Bacon, "Introduction to dislocations", *Butterworth Heinemann.*, (2001).
- [85] M.W. Barsoum and T. El-Raghy, "The MAX phases : Unique new carbide and nitride materials : Ternary ceramics are soft and machinable, yet heat-tolerant, strong and lightweight", *Amer. Sci.*, **89**(4), 334-343 (2001).
- [86] M.W. Barsoum and M. Radovic, "Mechanical properties of the MAX phases", *Encyclopedia of Materials Science and Technology, Elsevier.*, 1-16 (2004).
- [87] J.F. Dewey, "Nature and origin of kink-bands", *Tectonophysics.*, **1**(6), 459-494 (1965).
- [88] P.M. Moran, X.H. Liu and C.F. Shih, "Kink band formation and band broadening in fiber composites under compressive loading", *Acta. Metall. Mater.*, **43**(8), 2943-2958 (1995).
- [89] J.S. Poulsen, P.M. Moran, C.F. Shih and E. Byskov, "Kink band initiation and band broadening in clear wood under compressive loading", *Mech. Mater.*, **25**(1), 67-77 (1997).
- [90] E. Orowan, "A type of plastic deformation new in metals", *Nature.*, **149** (3788), 643-644 (1942).
- [91] N. Chiker, A. Haddad, Y. Hadji, M.E.A. Benammar, M.Azzaz, M. Yahy, M. Hadji, M.W. Barsoum, "Infiltration Behavior of Cu and Ti fillers into Ti₂AlC/Ti₃AlC₂ Composites during Tungsten Inert Gas (TIG) Brazing", *Ceram. Int.*, **44**, 3282-3290 (2018).

- [92] J.B. Hess and C.S. Barrett. "Structure and nature of kink bands in zinc". *Met. Trans.*, **185**, 599-606 (1949).
- [93] F.C. Frank and A.N. Stroh, "On the theory of kinking", *Proc. Phys. Soc.*, **B 65**(10), 811-821 (1952).
- [94] M.W. Barsoum, T. Zhen, S.R. Kalidindi, M. Radovic and A. Murugaiah, "Fully reversible, dislocation-based compressive deformation of Ti_3SiC_2 to 1GPa", *Nat. Mater.*, **2**(2), 107-111 (2003).
- [95] J.S. Poulsen, P.M. Moran, C.F. Shih and E. Byskov, "Kink band initiation and band broadening in clear wood under compressive loading", *Mech. Mater.*, **25**(1), 67-77 (1997).
- [96] M.W. Barsoum, A. Murugaiah, S.R. Kalidindi, T. Zhen and Y. Gogotsi, "Kink bands, nonlinear elasticity and nanoindentations in graphite", *Carbon.*, **42**(8-9), 1435-1445 (2004).
- [97] A. G. Zhou and M. W. Barsoum, "Kinking nonlinear elasticity and the deformation of magnesium", *Metall. Mater. Trans.*, **A40**(7), 1741-1756 (2009).
- [98] M.W. Barsoum, A. Murugaiah, S.R. Kalidindi and T. Zhen, "Kinking nonlinear elastic solids, nanoindentations, and geology", *Phys. Rev. Lett.*, **92**(25), 255508 (1-4) (2004).
- [99] M. W. Barsoum and S. Basu, "Kinking Nonlinear Elastic Solids", *Encyclopedia of Materials Science and Technology*, Elsevier., 1-23 (2010).
- [100] A.G. Zhou, M.W. Barsoum, S. Basu, S.R.Kalidindi and T. El-Raghy, "Incipient and regular kink bands in dense and 10 vol.% porous Ti_2AlC ", *Acta Mater.*, **54**, 1631 (2006).
- [101] A. FRACHON, "Modélisation et Simulation Numérique de la Compression en Matrice de Poudres Métalliques", *Thèse de doctorat.*, 23-25 (2002).
- [102] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini and M. Ohyanagi, "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method", *J. Mater. Sci.*, Vol **41**, 763-777 (2006).
- [103] P. Eklund, "Novel ceramic Ti–Si–C nanocomposite coatings for electrical contact applications", *Surface Engineering.*, Vol **23**, No **6**, 406–411 (2007).

- [104] J. Lis, L. Chlubny, M. Lopacinski, L. Stobierski and M.M. Bucko, "Ceramic nanolaminates-Processing and application", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 1009-1014 (2008).
- [105] W. Lo, C. Jeng, J. Huang, H. Lu and D. Lii, "Investigation of ballistic impact properties and fracture mechanisms of Ti_3SiC_2 ternary ceramics", *J. Alloys. Compds.*, **455**, 413-419 (2008).
- [106] L.A. Barnes, N.L. Dietz Rago and L. Leibowitz, "Corrosion of ternary carbides by molten lead", *J. Nucle. Mater.*, **373**, 424-428 (2008).
- [107] H. Peng, "Brazing of oxide, carbide, nitride and composite ceramics", In: *Advances in brazing Science, technology and applications*, edited by: Dušan P. Sekulic., **7**, 194-220 (2013).
- [108] W.A. Cooper and W.A. Nutall, *J. Agr. Sci.*, **7**, 219-223 (1915).
- [109] A. Dupré, "Théorie mécanique de la chaleur", 369 (1869).
- [110] J. Cognard, "Science et technologie du collage", *Presses Polytechniques et universitaires romandes*, CH- 1015 Lausanne., 31-32 (2003).
- [111] A. Evans, M. Ruhle, B. Dalgleish, and Charalambides, *J. Mater. Sci and Eng.*, **A126**, 53-64 (1990).
- [112] A. Evans, B. Dalgleish, and J. Hutchinson, *Acta. Metal.*, **37**, 3249 (1989).
- [113] S. Hausner and B. Wielage, "Brazing of metal and ceramic joints", in: *Advances in brazing Science, technology and applications*, edited by: Dušan P. Sekulic., **12**, 361- 393 (2013).
- [114] M. Boretius, E. Lugscheider und W. Tillmann, "Fügen von Hochleistungskeramik. Verfahren – Auslegung – Prüfung – Anwendung", Düsseldorf: VDI-Verlag (1995).
- [115] J.V. Naidich, "The wettability of solids by liquid metals", In : *Progress in surface and membrane science*, edited by: D.A. Cadenhead and J.F. Danielli., **14**, 353-484 (1981).
- [116] M. Schwartz, "Ceramic Joining", ASM International, Materials Park, Ohio 44073 (1990).

- [117] W. Kollenberg, "Technische Keramik. Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik", Essen : *Vulkan-Verlag* (2004).
- [118] H. Mizuhara und T. Oyama, "Ceramic/Metal Seals", ASM Handbook, Vol. 4: *Ceramic and Glasses*, ASM International, Materials Park, Ohio, 44073 (1991).
- [119] H. Mayer und E. Heinicke, "Elektrische Isolation mit Aluminiumoxid. Oxidkeramik-Metall Verbundbauteile", *Vakuum in Forschung und Praxis.*, **11**(2), 83-85 (1999).
- [120] DVS, Merkblatt 3102 "Herstellen von Keramik-Keramik- und Keramik-Metall-Verbindungen durch Aktivlöten", *Düsseldorf : DVS.* (2005).
- [121] W. Tillmann, I. Buschke und E. Lugscheider, "Herstellungsmöglichkeiten von hochtemperatur beständigen Verbunden nichtoxidischer Ingenieurs keramiken mittels verschiedener Lotkonzepte", *DVS-Berichte.*, **166** , 110-114 (1995),
- [122] J.J. Pak, M.L. Santella and R.J. Fruehan, "Thermodynamics of Ti in AgCu Alloys", *Metallurgical Transactions.*, **B 21**(2), 349-355 (1990).
- [123] M.G. Nicholas, "Active Metal Brazing", *Br. Ceram. Trans. J.*, **85**, 144-146 (1986).
- [124] M.A. Pietzka and J.C. Schuster, "Summary of constitutional data on the Aluminum-Carbon-Titanium system", *J. Phase Equilib.*, **15**, 392–400 (1994).
- [125] Y.M. He, J. Zhang, C.F. Liu and Y. Sun, "Microstructure and mechanical properties of Si₃N₄/Si₃N₄ joint brazed with Ag–Cu–Ti + SiCp composite filler", *Mater. Sci. Eng.*, **A 527**, 2819-2825 (2010).
- [126] J. Zhang, G.C. Wang, Y.M. He, Y. Sun and X.D. He, "Effect of joining temperature and holding time on microstructure and shear strength of Ti₂AlC/Cu joints brazed using Ag-Cu filler alloy", *Mater. Sci. Eng.*, **A 567**, 58-64 (2013).
- [127] G. Wang, G. Fan, J. Zhang, T. Wang and X. Liu, "Microstructure evolution and brazing mechanism of Ti₂AlC–Ti₂AlC joint by using pure-silver filler metal", *Ceram. Int.*, **41**, 8203-8210 (2015).
- [128] A. Li and Y. Zhou, "Joining of Ti₃SiC₂ by Magnetron Sputtering a Layer of Cu or Zr Followed by Heat Treating at Relatively Low Temperatures", *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 3072-3077 (2011).

- [129] X.H. Yin, M.S. Li and Y.C. Zhou, "Microstructure and mechanical strength of transient liquid phase bonded Ti_3SiC_2 joints using Al interlayer", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 3539-3544 (2007).
- [130] X.H. Yin, M.S. Li, T.P. Li and Y.C. Zhou, "Diffusion bonding of Ti_3AlC_2 ceramic via a Si interlayer", *J. Mater. Sci.*, **42**, 7081-7085 (2007).
- [131] X.H. Yin, M.S. Li and Y.C. Zhou, "Microstructure and mechanical strength of diffusion-bonded Ti_3SiC_2/Ni joints", *J. Mater. Res.*, **21**, No. 9, (2006).
- [132] X. Yin, M. Li, J. Xu, J. Zhang and Y. Zhou, "Direct diffusion bonding of Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 ", *Mater. Res. Bulletin.*, **44**, 1379-1384 (2009).
- [133] O. Dezellus, B. Gardiola, J. Andrieux and S. Lay, Experimental evidence of copper insertion in a crystallographic structure of Ti_3SiC_2 MAX Phase", *Scrip. Mater.*, **104**, 17-20 (2015).
- [134] Y. Hadji, A. Tricoteaux, M.G. Ben Ghorbal, M. Yahi, R. Badji, T. Sahraoui, M. Hadji and M.W. Barsoum, "Microstructure and microindentation of Ti_3SiC_2 -Titanium filler brazed joints by tungsten inert gas (TIG) process", *Ceram. Int.*, **43**, 7290-7294 (2017).
- [135] Y. Hadji, A. Haddad, M. Yahi, M.E.A Benamar, D. Miroud, T. Sahraoui, M. Hadji and M.W. Barsoum, "Joining Ti_3SiC_2 MAX phase with 308 stainless steel and aluminum fillers by tungsten inert gas (TIG)-brazing process", *Ceram. Int.*, **42**, 1026-1035 (2016).
- [136] Y. Zhou, Z. Sun, S. Chen and Y. Zhang, "In-situ hot pressing/solid-liquid reaction synthesis of dense titanium silicon carbide bulk ceramics", *Mater. Res. Innov.*, **2**, 142-146 (1998).
- [137] Y.M. Luo, W. Pan, S.Q. Li and J. Chen, "Synthesis and mechanical properties of in-situ hot-pressed Ti_3SiC_2 polycrystals". *Ceram. Int.*, **28**, 227-230 (2002).
- [138] P. Wang, B.C. Mei, X.L. Hong and W.B. Zhou, "Synthesis of Ti_2AlC by hot pressing and its mechanical and electrical properties", *Transac. Nonferrous. Met. Soc. China.*, **17**, 1001-1004 (2007).
- [139] C. Hu, Z. Lin, L. He, Y. Bao, J. Wang, M. Li and Y. Zhou, "Physical and Mechanical Properties of Bulk Ta_4AlC_3 Ceramic Prepared by an in Situ Reaction Synthesis/Hot-Pressing Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 2542-2548 (2007).

- [140] D.J. Tallman, E.N. Hoffman, E.N. Caspi, B.L. Garcia-Diaz, G. Kohse, R.L. Sindelar and M.W. Barsoum, "Effect of neutron irradiation on select MAX phases", *Acta. Mater.*, **85**, 132-143 (2015).
- [141] R.W. Messler Jr, "Principles of Welding", *John Willey & Sons Edi. New York.*, 50-55 (1999).
- [142] B. Remacle, "Soudage électrode enrobée MIG-MAG-TIG", *ifpm soudage.*, 47 (2014).
- [143] F. Pichot, "Développement d'une méthode numérique pour la prédiction des dimensions d'un cordon de soudure TIG : application aux superalliages bases Cobalt et Nickel", *Thèse de doctorat.*, 7-8 (2012).
- [144] B. Le Bourgeois, "Soudage à l'arc, Tome 1: Notions d'électricité à l'usage du soudage. Généralités sur le soudage à l'arc", *I. de Soudure, Ed. Institut de Soudure.*, (1997).
- [145] N. Kerrouault, "Fissuration à chaud en soudage d'un acier inoxydable austénitique", *Thèse de doctorat.*, (2001).
- [146] H.-Y. Huang, "Effects of shielding gas composition and activating flux on gtaw weldments", *Materials & Design.*, **30**, 7, 2404-2409 (2009).
- [147] C. Ferdinand, "Mise en œuvre et caractérisation d'assemblages soudés par procédés TIG et Laser de tôles d'alliages de titane réfractaires", *Thèse de doctorat.*, 40 (2005).
- [148] Y. Hadji, "Assemblages des Phases MAX par le procédé TIG", *Thèse de doctorat.*, 75 (2017).
- [149] A. Boscaino, "New directions in time-resolved neutron diffraction. Probing high power microwave materials synthesis *in situ*", *Thèse de doctorat.*, 81-95 (2014).
- [150] H.M. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement", *Act. Crystallogr.*, **22**, 151-152 (1967).
- [151] H.M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65-71 (1969).

- [152] L. Lutterotti, S. Matthies and H-R. Wenk, "MAUD: a friendly Java program for Material Analysis Using Diffraction", *Luca Lutterotti. IUCr: CPD Newsletters.*, **21**, 14 (1999).
- [153] L. Lutterotti, "MAUD: Material Analysis Using Diffraction", *Program download, mirrored at CCP14.*, (1997-2009).
- [154] L. Lutterotti, "Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction", *Nucl. Instrum. Method. Phys. Res.*, **B 268**(3-4), 334-340 (2010).
- [155] W.C. Oliver and G.M. Pharr, "Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *J. Mater. Res.*, **7**(6), 1564-1580 (1992).
- [156] J.R. Greer, W.C. Oliver and W.D. Nix, "Size dependence of mechanical properties of gold at the micron scale in the absence of strain gradients", *Act. mater.*, **53**(6), 1821-1830 (2005).
- [157] D.F. Bahr and D.J. Morris, "Nanoindentation: Localized Probes of Mechanical Behavior of Materials", *Springer Handbook of Experimental Solid Mechanics.*, Part **B**, 389-408 (2008).
- [158] J. Woïrgard, C. Tromas, J.C. Girard and V. Audurier, "Study of the Mechanical Properties of Ceramic Materials by the Nanoindentation Technique", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**(15), 2297-XI (1998).
- [159] G. Hochstetter, A. Jimenez and J. Loubet. "Strain-rate effects on hardness of glassy polymers in the nanoscale range. Comparison between quasi-static and continuous stiffness measurements", *J. Macromol Sci.*, **B 38**, 681-692 (1999).
- [160] H. O'Neil, "Hardness measurements of metals and alloys", *New Jersey: Chapman Hall.*, (1951).
- [161] W. Oliver and G. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements of methodology", *J. Mater. Res.*, **19**, 3-20 (2004).

- [162] A. Zhou, C. Wang and Y. Huang, "A possible mechanism on synthesis of Ti_3AlC_2 ", *Mater. Sci. Eng.*, **A352**, 333-339 (2003).
- [163] W. Zhou, B. MEI, J. Zhu and X. Hong, "Fabrication of high purity dense $Ti_2AlC-Ti_3AlC_2$ composite by spark plasma sintering method", *J. Mater. Sci.*, **40** 3559-3560 (2005).
- [164] Y. Zou, Z.M. Sun, H. Hashimoto and S. Tada, "Mechanical behavior of Ti_3AlC_2 prepared by pulse discharge sintering method", *Mater. Trans.*, **48(9)**, 2432 -2435 (2007).
- [165] X. Wang and Y. Zhou, "Solid-liquid reaction synthesis and simultaneous densification of polycrystalline Ti_2AlC ", *Z. Metallkd.*, **93(1)**, 66-71 (2002).
- [166] N. Stenbacka, I. Choquet and K. Hurtig, "Review of Arc Efficiency Values for Gas Tungsten ArcWelding", IIV Commission IV-XII-SG212, BAM, Berlin, Germany, Doc. XII-2070-12/212-1229-12 (2012).
- [167] N.V. Tzenov and M.W. Barsoum, "Synthesis and Characterization of Ti_3AlC_2 ", *J. Amer. Cer. Soc.*, **83(4)**, 825-832 (2000).
- [168] JCPDS card #29-/95.
- [169] JCPDS card #32-/1383.
- [170] V.T. Witusiewicz, B. Hallstedt, A.A. Bondar, U. Hecht, S.V. Sleptsov and T.Ya. Velikanova, "Thermodynamic description of the Al-C-Ti system", *J. All. Comp.*, **623**, 480-496 (2015).
- [171] J. Low, "Thermal decomposition of MAX Phases", *azo. mater.*, 1-10 (2013).
- [172] J. Nguyen, N. Glandut, C. Jaoul, and P. Lefort, "Electrochemical hydrogen insertion in substoichiometric Titanium Carbide TiC: Influence of Carbon Vacancy Ordering", *Amer. Chem. Soc.*, **29(38)**, 12036-12042 (2013).
- [173] A. Rajabi, M.J. Ghazali and A.R. Daud, "Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermet – A review", *Mater. Des.*, **67**, 95-106 (2015)
- [174] K. Frisk, "A revised thermodynamic description of the Ti-C system", *Comp. Coup. Ph. Diag. Therm.*, **27**, 367-373 (2003).

- [175] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, L. Farber, M. Amer, R. Christini and A. Adams "The topotactic transformation of Ti_3SiC_2 into a partially ordered cubic $Ti(C_{0.67}Si_{0.06})$ Phase by the diffusion of Si into molten Cryolite", *J. Elec. chem. Soc.*, **146** (10), 3919-3923 (1999).
- [176] X. H. Wang and Y. C. Zhou, "Stability and Selective Oxidation of Aluminum in Nano-Laminate Ti_3AlC_2 upon Heating in Argon", *Chem. Mater.*, **15**, 3716-3720 (2003).
- [177] J. Zhang, J.Y. Wang and Y.C. Zhou, "Structure stability of Ti_3AlC_2 in Cu and microstructure evolution of Cu- Ti_3AlC_2 composites", *Acta Mater.*, **55**, 4381-4390 (2007).
- [178] H. R. Ammar, K.A. Khalil and E.M. Sherif, "Thermally stable nanocrystalline aluminum alloys processed by mechanical alloying and high frequency induction heat Sintering", *Inter. J. Mater. Metal. Eng.*, **9**(1), 154-164 (2015).
- [179] X. Dai, J. Cao, J. Liu, S. Su and J. Feng, "Effect of holding time on microstructure and mechanical properties of $ZrO_2/TiAl$ joints brazed by Ag-Cu filler metal", *Mater. Des.*, **87**, 53-59 (2015).
- [180] A.A.C. Recco, C.C. Viáfara, A. Sinatora and A.P. Tschiptschin, "Energy dissipation in depth-sensing indentation as a characteristic of the nanoscratch behavior of coatings", *Wear.*, **267**, 1146-1152 (2009).
- [181] P. Villars, A. Prince and H. Okamoto, "Handbook of Ternary Alloy Phase Diagram, ASM International", *Metals Park*, OH, (1995).
- [182] J. Zhang, G.C. Wang, Y.M. He, Y. Sun and X.D. He, "Effect of joining temperature and holding time on microstructure and shear strength of Ti_2AlC/Cu joints brazed using Ag-Cu filler alloy", *Mater. Sci. Eng.*, **A 567**, 58-64 (2013).
- [183] J. Wang, Y. Zhou, T. Liao, J. Zhang and Z. Lin, "A first-principles investigation of the phase stability of Ti_2AlC with Al vacancies", *Scrip. Mater.*, **58**, 227-230 (2008).
- [184] S.K. Pradhan and M. De, "An X-ray determination of the thermal expansion of α -phase Cu-Al alloys at high temperatures", *J. Appl. Cryst.*, **21**, 980 (1988).
- [185] X.H. Wang and Y.C. Zhou, "High-Temperature Oxidation Behavior of Ti_2AlC in Air", *Oxid. Met.*, **59**, 303-320 (2003).

- [186] C.J. Engberg and E.H. Zehms, "Thermal Expansion of Al₂O₃, BeO, MgO, B₄C, SiC, and TiC Above 1000°C", *J. Amer. Cer. Soc.*, **42**, 300-305 (1959).
- [187] A. Raman and K. Schubert, "On the Constitution of some Alloy Series Related to TiAl₃ II", *Z. Metallkd.*, **56**, 44-52 (1965).
- [188] U.R. Kattner J.-C. Lin and Y.A. Chang, "Thermodynamic Assessment and Calculation of the Ti-Al System", *Metall. Mater. Trans.*, **23**, 2081-2090 (1992).
- [189] Z.R. Yang, S.Q. Wang, M.J. Gao, Y.T. Zhao, K.M. Chen and X.H. Cui, "A new-developed magnesium matrix composite by reactive sintering", *Composites.*, **A 39**, 1427-1432 (2008).