

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

**THÈSE DE DOCTORAT**

Spécialité : Science des Matériaux

**ASSEMBLAGE PAR PROCÉDÉ TIG DE Ti<sub>2</sub>AlC 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 des joints 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

<b>INTRODUCTION</b> .....	17
<b>PRÉSENTATION DU SUJET ET PROBLÉMATIQUE</b> .....	20
<b>CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE SUR LES PHASES MAX</b> .....	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

<b>CHAPITRE 2 : ASSEMBLAGE DES CÉRAMIQUES</b> .....	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
 <b>CHAPITRE 3 : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES</b> .....	 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
 <b>CHAPITRE 4 : ÉLABORATION ET ASSEMBLAGES</b> .....	 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
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE .....</b>	<b>134</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>139</b>
ANNEXE 1 .....	139
ANNEXE 2 .....	140
ANNEXE 3 .....	141
<b>LISTE DES SYMBOLES ET DES ABRÉVIATIONS .....</b>	<b>142</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>146</b>

## 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

<b>Figure 1.13</b> : 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
<b>Figure 1.14</b> : Micrographie MEB montrant les délaminations associées aux murs de dislocations (KB) dans un composite $Ti_2AlC/Ti_3AlC_2$ .....	41
<b>Figure 1.15</b> : Étapes de formation d'un KB, d'après le modèle de Hess et Barrett .....	42
<b>Figure 1.16</b> : KB sous-critique : paires de dislocations assemblées suivant un contour elliptique .....	43
<b>Figure 1.17</b> : Représentation schématique de la formation d'un kink band .....	44
<b>Figure 1.18</b> : 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
<b>Figure 1.19</b> : Compactage isostatique à chaud (CIC) .....	47
<b>Figure 1.20</b> : Schéma représentatif du principe de Pressage à chaud .....	48
<b>Figure 1.21</b> : Schéma d'une enceinte de frittage SPS .....	49
<b>Figure 1.22</b> : 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
<b>Figure 1.23</b> : Airbus PW4000 Twinjet A330 .....	51
<b>Figure 2.1</b> : Bilan des forces de tension de surface au niveau de la ligne de contact triple pour une goutte sessile .....	54
<b>Figure 2.2</b> : différents cas de mouillage du liquide sur un substrat solide .....	55
<b>Figure 2.3</b> : La rupture de l'assemblage $sl$ qui a l'énergie interfaciale $\gamma_{sl}$ , produit deux nouvelles surfaces $s$ et $l$ , d'énergie superficielle $\gamma_{sv}$ et $\gamma_{lv}$ .....	57
<b>Figure 2.4</b> : Comparaison du comportement de mouillage d'une céramique avec (a) un fil de brasage métallique classique ; (b) un fil de brasage actif .....	59

<b>Figure 2.5</b> : Métallisation avec Mo/Mn .....	61
<b>Figure 2.6</b> : Micrographies SEM en mode rétrodiffusé représentant : a) l'interface Ti/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> ; b) la zone II avec un haut grossissement .....	66
<b>Figure 2.7</b> : a) macrographie optique du système acier 308 SS/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> , montrant l'initiation de fissures (point X), b) macrographie optique du système Al/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> .....	67
<b>Figure 3.1</b> : Schéma du principe du pressage à chaud .....	71
<b>Figure 3.2</b> : Schéma de principe du soudage TIG .....	73
<b>Figure 3.3</b> : Caractéristiques des modes de fonctionnement possibles pour le soudage TIG .....	74
<b>Figure 3.4</b> : Schéma général du procédé TIG .....	78
<b>Figure 3.5</b> : La condition de Bragg pour la réflexion des rayons X par un cristal ..	81
<b>Figure 3.6</b> : Illustration schématique des positions pour l'analyse DRX .....	82
<b>Figure 3.7</b> : Schéma de la courbe charge-déplacement enregistrée lors d'une mesure de nano-indentation .....	85
<b>Figure 3.8</b> : Schéma de la surface d'un solide au contact avec une pointe d'indentation et après avoir retiré la pointe chargé .....	86
<b>Figure 4.1</b> : Diagramme de DRX de la poudre Maxthal 211 .....	90
<b>Figure 4.2</b> : Diagramme de DRX de l'échantillon TAC .....	92
<b>Figure 4.3</b> : Micrographie (MEB) d'une surface de l'échantillon TAC, et les spectres d'analyse chimique des points A et B .....	94
<b>Figure 4.4</b> : Fractographie de l'échantillon TAC .....	95
<b>Figure 4.5</b> : schéma représentatif du processus de brasage .....	95
<b>Figure 4.6</b> : Micrographie optique du système Ti/TAC. Le courant utilisé : 60 A ..	96
<b>Figure 4.7</b> : (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) représentent 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) représentent 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 ( $\Delta G$ ) 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
<b>Figure 4.18</b> : 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
<b>Figure 4.19</b> : 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
<b>Figure 4.20</b> : Microdureté Vickers de différentes zones à l'interface de l'échantillon Cu/TAC. Le courant utilisé : 60 A .....	122
<b>Figure 4.21</b> : Courbes charge-déplacement pour l'essai de nano-indentation des zones I et II (Figure 4.17a) du système Cu/TAC (60 A) .....	122
<b>Figure 4.22</b> : Micrographie optique du système Al/TAC .....	127
<b>Figure 4.23</b> : (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
<b>Figure 4.24</b> : 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
<b>Figure 4.25</b> : Énergie libre de formation de différents composés intermétalliques Ti-Al en fonction de la température .....	132
<b>Tableau 1.1</b> : Paramètres de mailles pour quelques phases MAX .....	27
<b>Tableau 1.2</b> : Les différentes phases connues à ce jour (la masse volumique théorique est représentée en gras (g/cm <sup>3</sup> ), suivie des paramètres de maille <i>a</i> et <i>c</i> en angström Å) .....	29
<b>Tableau 2.1</b> : Alliages de brasage sous vide pour l'assemblage des céramiques métallisées .....	60

<b>Tableau 2.2</b> : Alliages de brasage actif disponibles industriellement .....	62
<b>Tableau 3.1</b> : Caractéristiques des métaux d'apport utilisé .....	79
<b>Tableau 3.2</b> : Conditions opératoires des assemblages effectués .....	79
<b>Tableau 4.1</b> : Résumé de la quantification des phases et leurs paramètres de mailles de la poudre Maxthal 211 .....	91
<b>Tableau 4.2</b> : Résumé de la quantification des phases et leurs paramètres de mailles du composite TAC .....	92
<b>Tableau 4.3</b> : Paramètres de brasage .....	97
<b>Tableau 4.4</b> : Les Données de DRX des phases $Ti_2AlC$ , $Ti_3AlC_2$ et $TiC$ .....	100
<b>Tableau 4.5</b> : 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
<b>Tableau 4.6</b> : Le résumé des résultats d'EDSX en at.% obtenues à partir des diverses régions indiquées sur la figure 4.9) .....	103
<b>Tableau 4.7</b> : 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
<b>Tableau 4.8</b> : Les valeurs d'enthalpie et entropie standard de la formation des composés ternaires et $TiC_{0.6}$ .....	111
<b>Tableau 4.9</b> : Paramètres de brasage .....	115
<b>Tableau 4.10</b> : 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
<b>Tableau 4.11</b> : Le résumé des résultats d'EDSX en at.% obtenues à partir des diverses régions indiquées sur la figure 4.17) .....	119

<b>Tableau 4.12</b> : 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
<b>Tableau 4.13</b> : Le résumé des résultats d'EDSX en at.% obtenues à partir des diverses régions indiquées sur la figure 4.24) .....	130
<b>Tableau 4.14</b> : 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<sup>ème</sup> 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  $Ti_3SiC_2$  effectuèrent 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 étudié depuis par un certain nombre de laboratoires de recherche dans le monde.

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

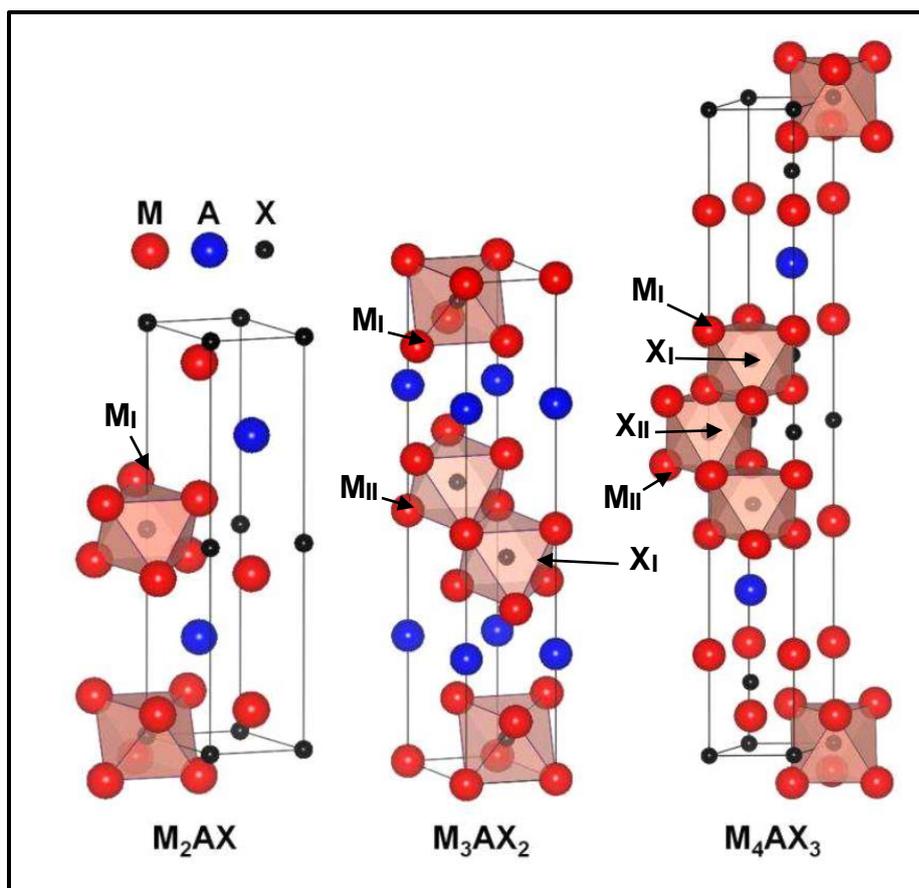
### 1.2. STRUCTURE DES PHASES MAX

#### 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.



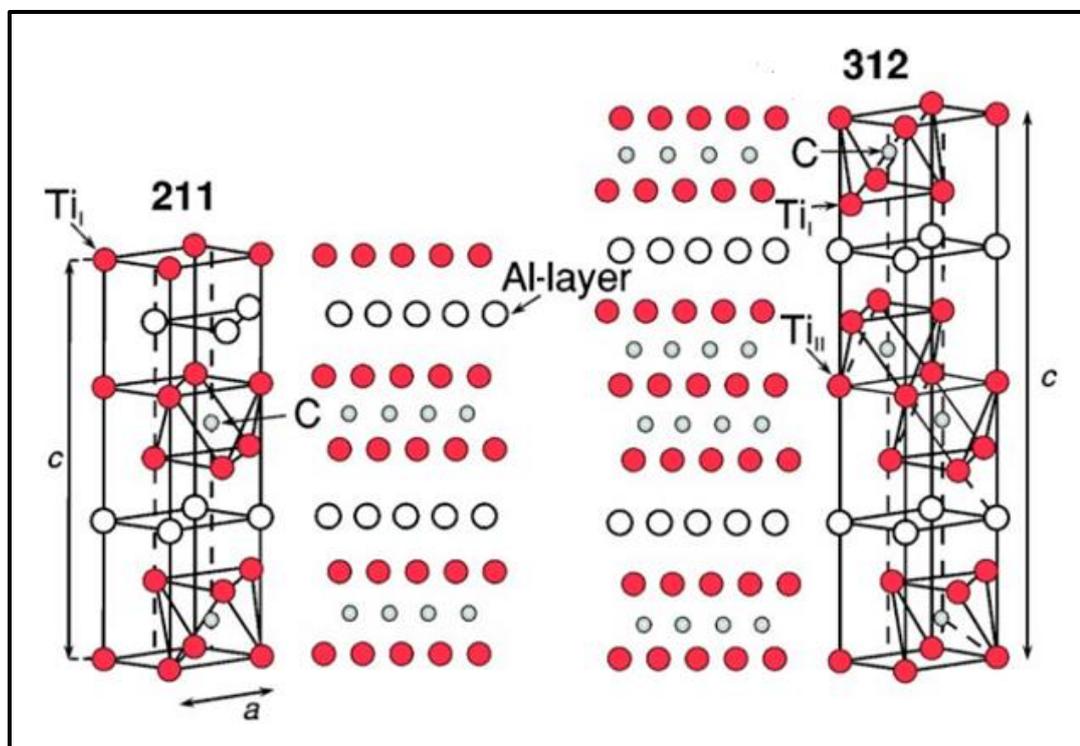
Les structures 312 et 413 sont plus compliqué que la structure 211 avec deux différents sites de l'élément M, notés  $M_I$  et  $M_{II}$ . La structure 413 a également deux sites X différents, notés  $X_I$  et  $X_{II}$ . Suivant *Etzkorn et al* [34], les atomes M liés aux atomes A on les désigne comme  $M_I$  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)	$c/a$
<b>Ti<sub>2</sub>AlN</b>	<b>2.99</b>	<b>13.61</b>	<b>4.55</b>
<b>Ti<sub>2</sub>AlC</b>	<b>3.04</b>	<b>13.60</b>	<b>4.47</b>
<b>Cr<sub>2</sub>AlC</b>	<b>2.86</b>	<b>12.80</b>	<b>4.48</b>
<b>Ti<sub>2</sub>SC</b>	<b>3.22</b>	<b>11.22</b>	<b>3.48</b>
<b>Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub></b>	<b>3.07</b>	<b>17.67</b>	<b>5.76</b>
<b>Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub></b>	<b>3.08</b>	<b>18.58</b>	<b>6.03</b>
<b>Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub></b>	<b>2.99</b>	<b>23.37</b>	<b>7.81</b>

### 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.

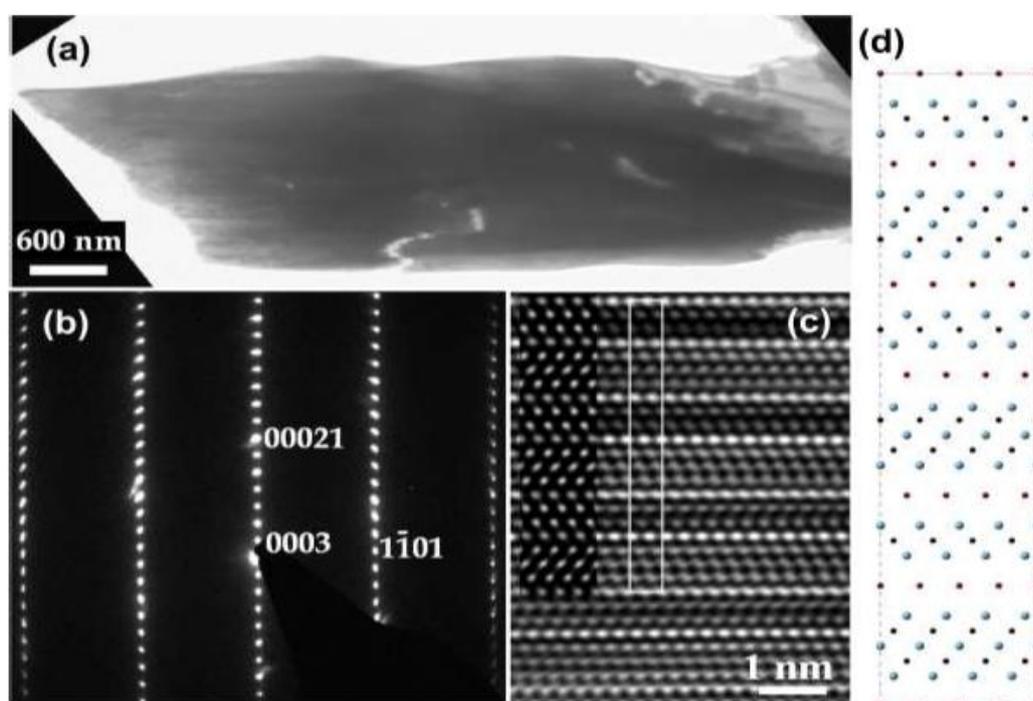
Le tableau 1.2 regroupe les différentes phases MAX connues jusqu'à ce jour, où la majorité appartiennent à la série 211 (plus de 50 découvertes par Nowotny *et al* [4], à part la phase  $Zr_2AlC$  synthétisée pour la première fois par Lapauw *et al* [41] en 2015). Pour la série 312, 6 phases existent 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  $-23^\circ$  avec celui de son premier cousin  $Ti_3AlC_2$  (dont le paramètre de la maille  $c$  est plus proche de  $18^\circ$ ), 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/cm<sup>3</sup>), suivie des paramètres de maille *a* et *c* en angström Å) [48].

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

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 ( $Ti_5Si_2C_3$  et  $Ti_7Si_2C_5$ ). 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  $1500^\circ C$  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  $Ti_5Al_2C_3$  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  $Ti_5Al_2C_3$  [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

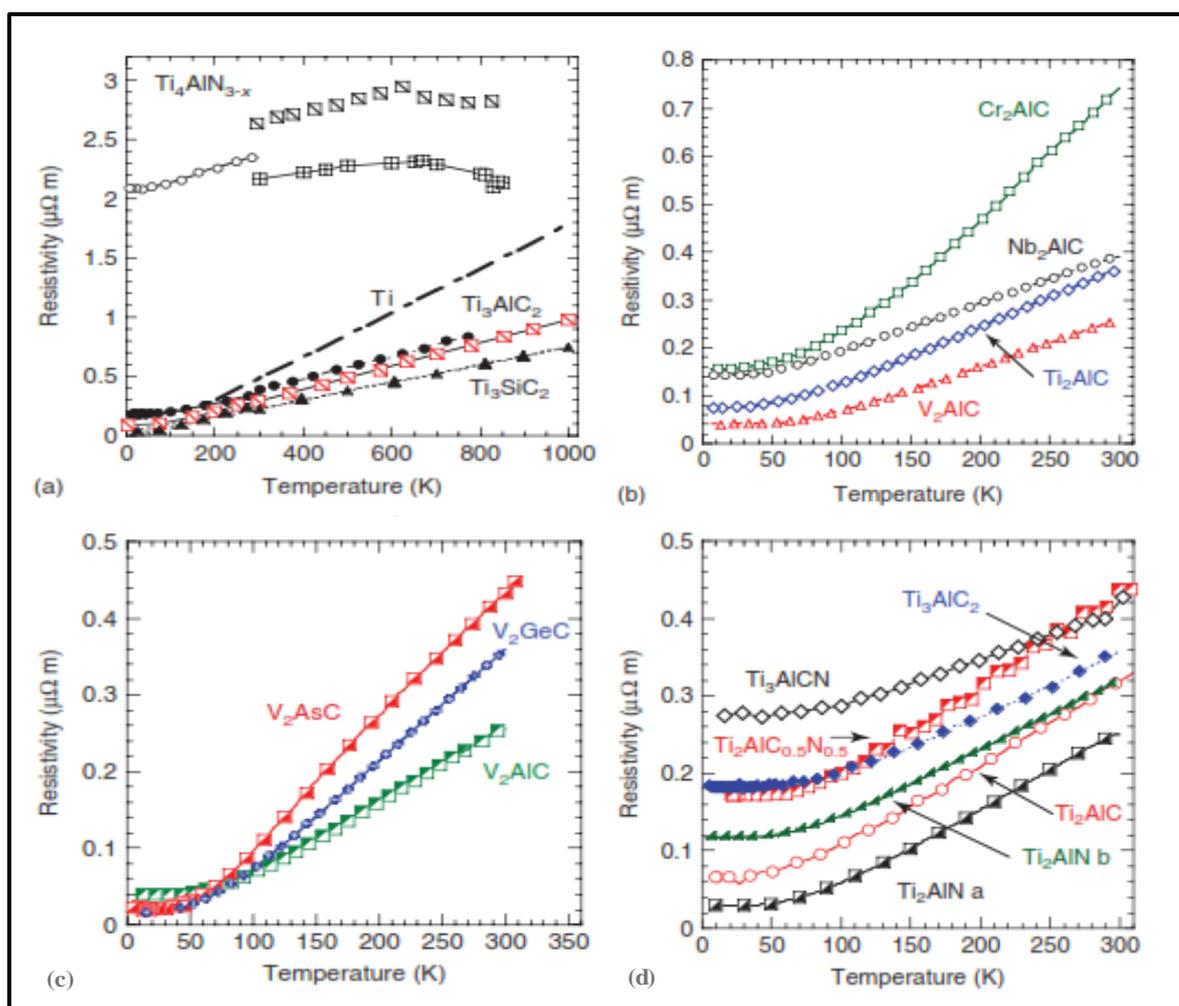
Les phases MAX sont de bons conducteurs électriques avec des résistivités qui se situent dans la gamme entre 0.07 et 2.7  $\mu\Omega.m$  à température ambiante (Figure 1.5), ce qui les place dans le domaine de la conduction métallique. Comme les autres conducteurs métalliques, leurs résistivités augmentent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

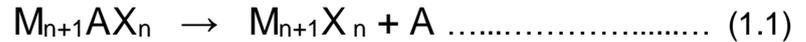
La bonne conductivité des phases MAX peut être expliquée par la contribution des porteurs de charges qui peuvent se manifester comme des électrons ou des trous, ou les deux au même temps dans la même phase comme c'est le cas du  $Ti_3SiC_2$ , et avec une grande mobilité [51].



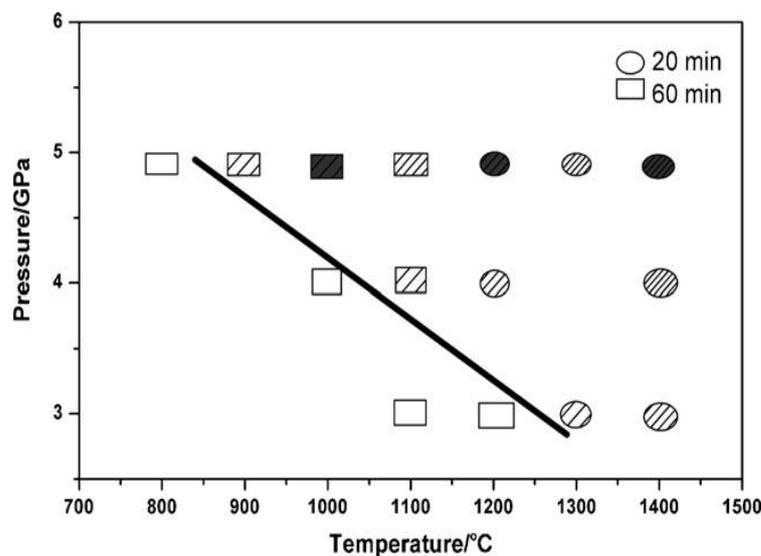
**Figure 1.5** : Dépendance de la résistivité à la température : a) du Ti et des phases MAX sélectionnés dans la gamme 0-1000k [51–53], b) Des phases MAX avec l'Al comme élément A [54], c) Des phases avec V comme élément M [24], d) Des phases sélectionnés avec différents éléments X (C, N) [55].

### 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 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> qui est particulièrement réfractaire [57]. Plusieurs chercheurs ont rapporté que la phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 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 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> [63–66]. Dans une autre étude *Zhang et al* [67] ont signalé que le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 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 Ti<sub>2</sub>AlC à haute pression hydrostatique (jusqu'à 5GPa). Les résultats révèlent que la température de décomposition de Ti<sub>2</sub>AlC 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 Ti<sub>2</sub>AlC. On constate que les limites de basse température pour la ségrégation de la phase Ti<sub>2</sub>AlC dépendent fortement de la pression.

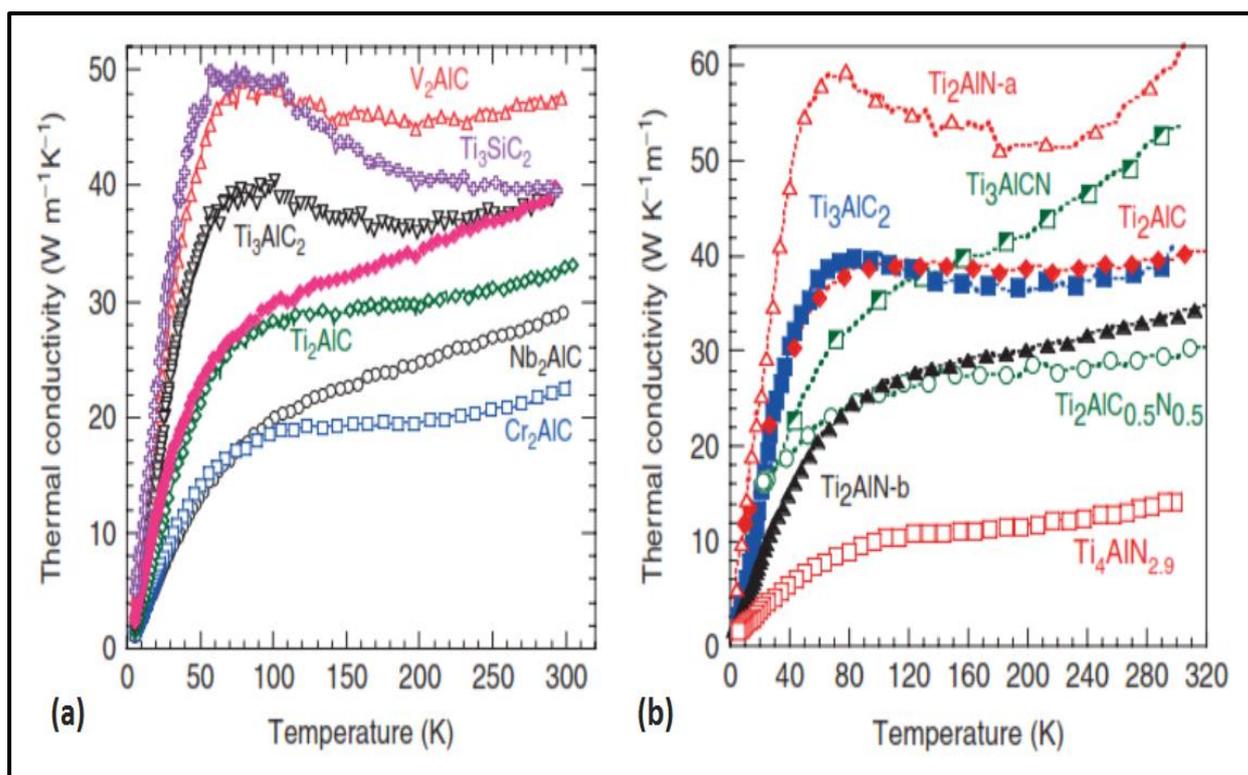


**Figure 1.6** : Région de ségrégation de phase P–T pour Ti<sub>2</sub>AlC [69].

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).



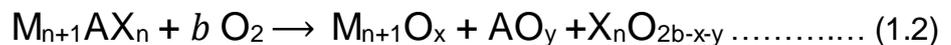
**Figure 1.7** : La conductivité thermique de certaines phases MAX en fonction de la température (a) [54] (b) [73].

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  $\mu\text{K}^{-1}$  et 10.5  $\mu\text{K}^{-1}$  [70]. Quelques phases, contenant du chrome, ont des coefficients de dilatation thermique plus élevés, entre 12 à 14  $\mu\text{K}^{-1}$  [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].

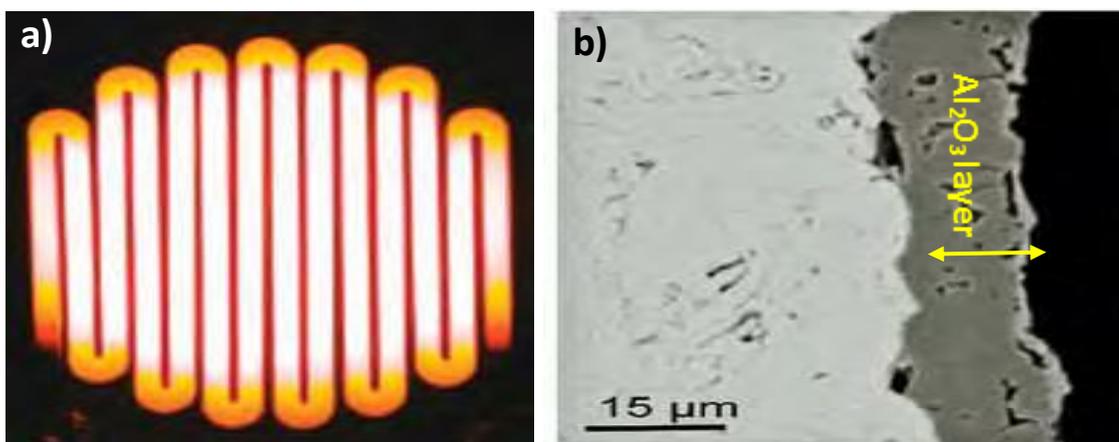
A titre de comparaison, le cuivre possède une conductivité thermique de l'ordre de 300  $\text{W}/(\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1})$  et un coefficient de dilatation thermique de 16.5  $\mu\text{K}^{-1}$  [72].

#### ❖ 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.

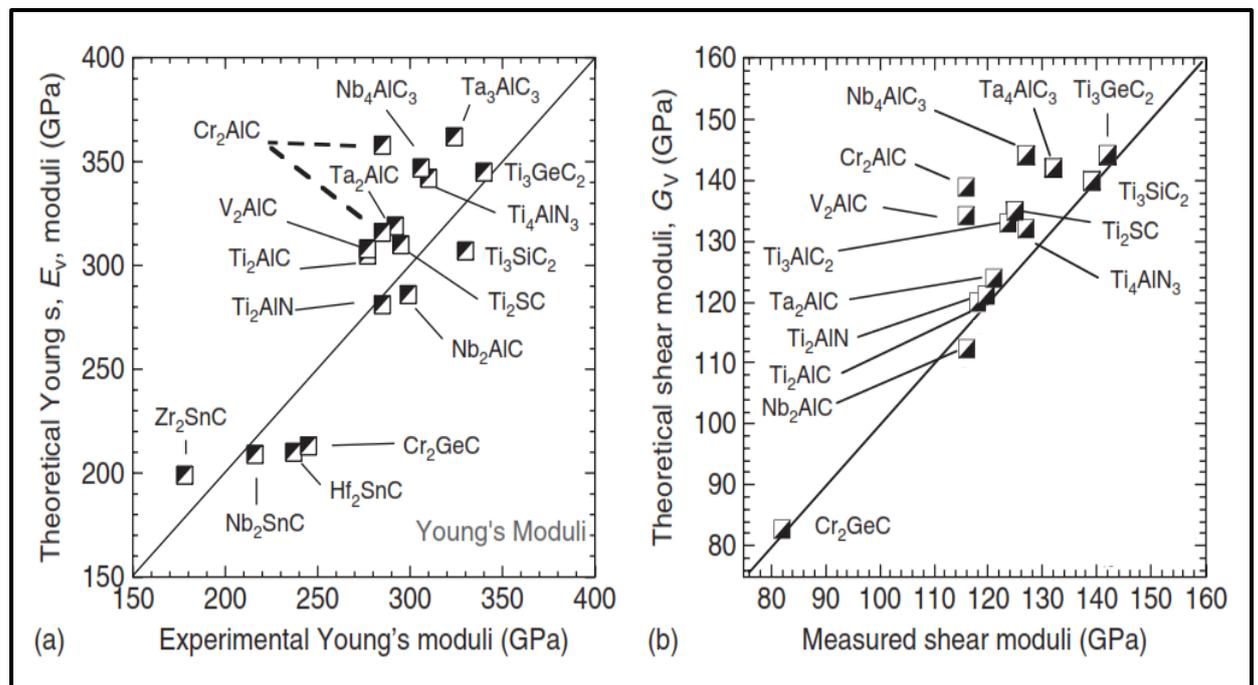


**Figure 1.8** : a) Élément chauffant à base de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  chauffé par résistance à 1350 °C dans l'air. b) Micrographie de la couche d'oxyde d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  après 10.000 cycles thermiques jusqu'à 1350 °C ne montre aucune fissuration de la couche d'oxyde [75].

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].

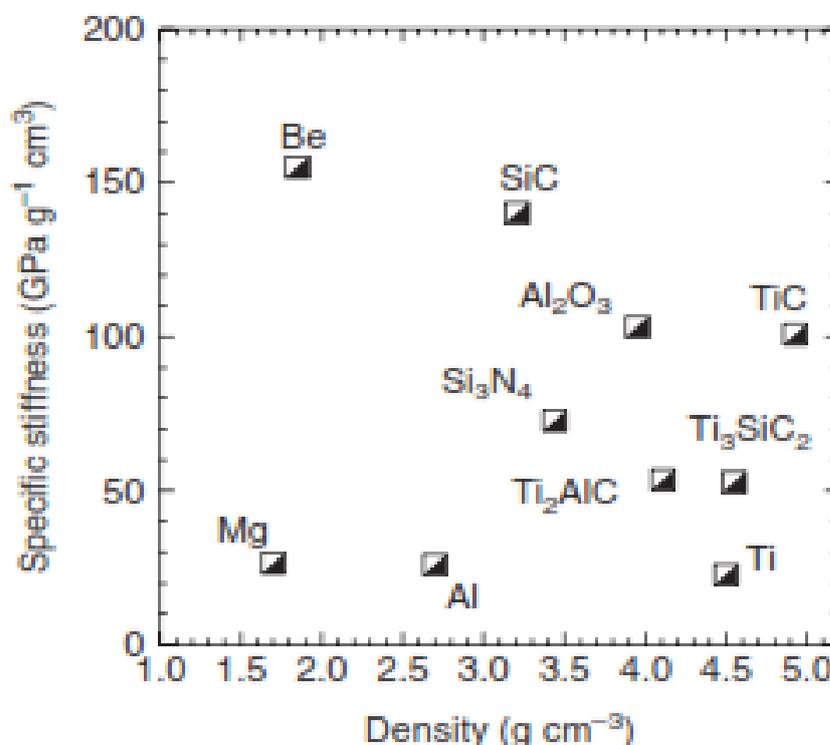


**Figure 1.9 :** Les valeurs théoriques et expérimentales de (a) module de Young et (b) module de cisaillement des phases MAX [24].

Le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  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  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  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 ( $z_{av}$ ) :

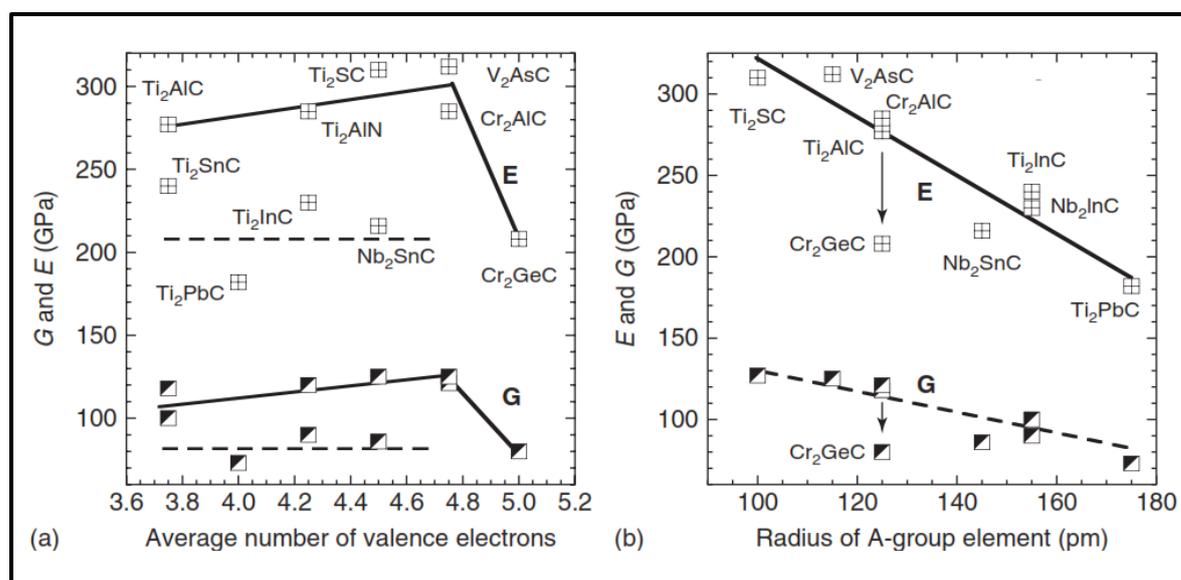
Il existe d'autres façons d'examiner les tendances de module Young et de cisaillement ( $E$  et  $G$ , respectivement). La figure 1.11a), trace ces derniers en fonction de  $z_{av}$  pour des phases MAX sélectionnées. Deux effets - esquissé par les lignes solides et pointillées - peuvent être discernés : 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].

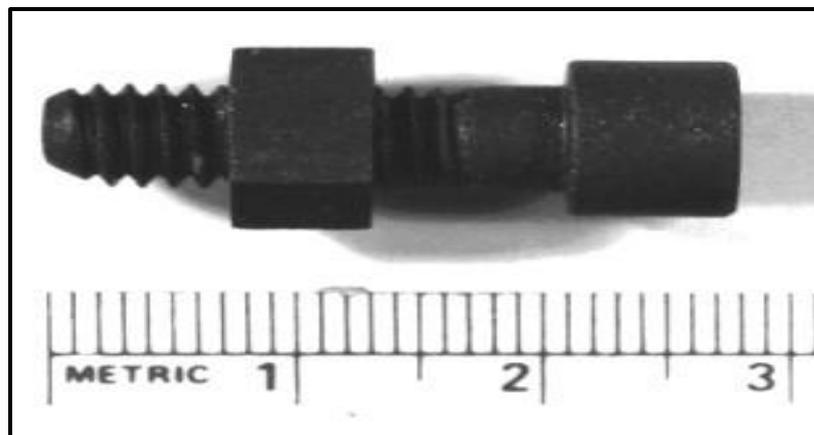


**Figure 1.11 :** Dépendances de  $E$  et  $G$  sur (a)  $z_{av}$  et (b)  $r_A$  [24].

### 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].

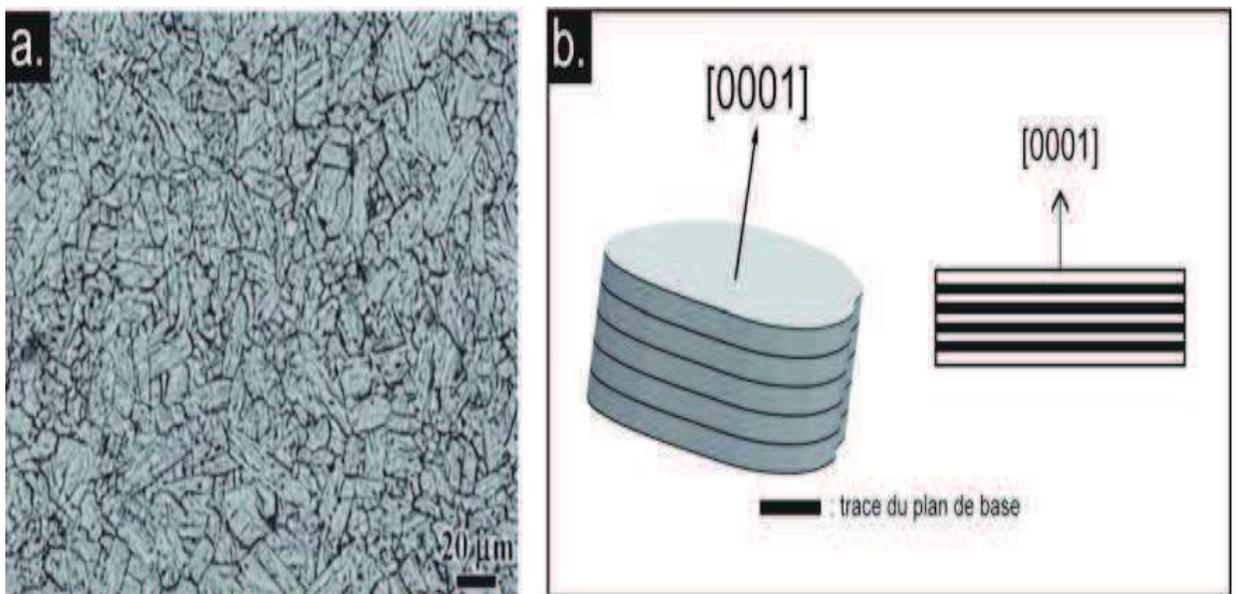
#### 1.3.2.1. Caractéristiques microstructurales des phases MAX

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  $\mu\text{m}$  à quelques centaines de  $\mu\text{m}$ , 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  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  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].

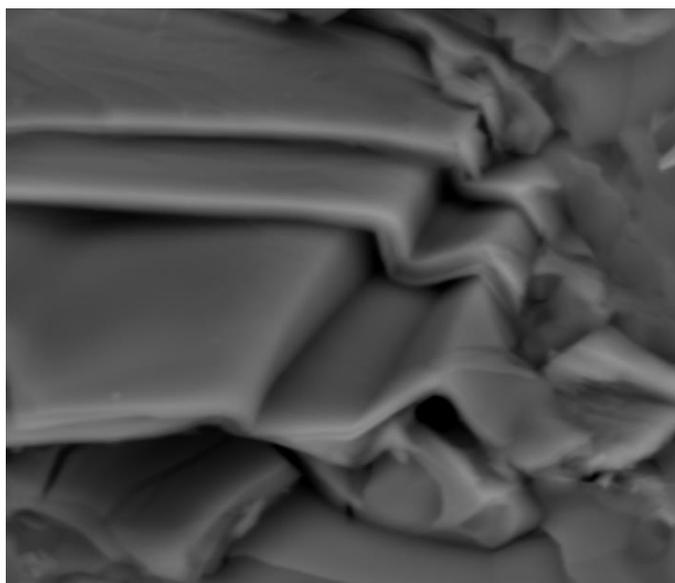
En se basant sur le critère de *Frank*, faisant appel à la minimisation de l'énergie d'une dislocation dans une structure hexagonale à  $c/a$  très élevé ( $c/a > 3$ ), *Barsoum et El-Raghy* [85], proposent alors que seules les dislocations situées dans les plans de base qui existent, participent à la 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.

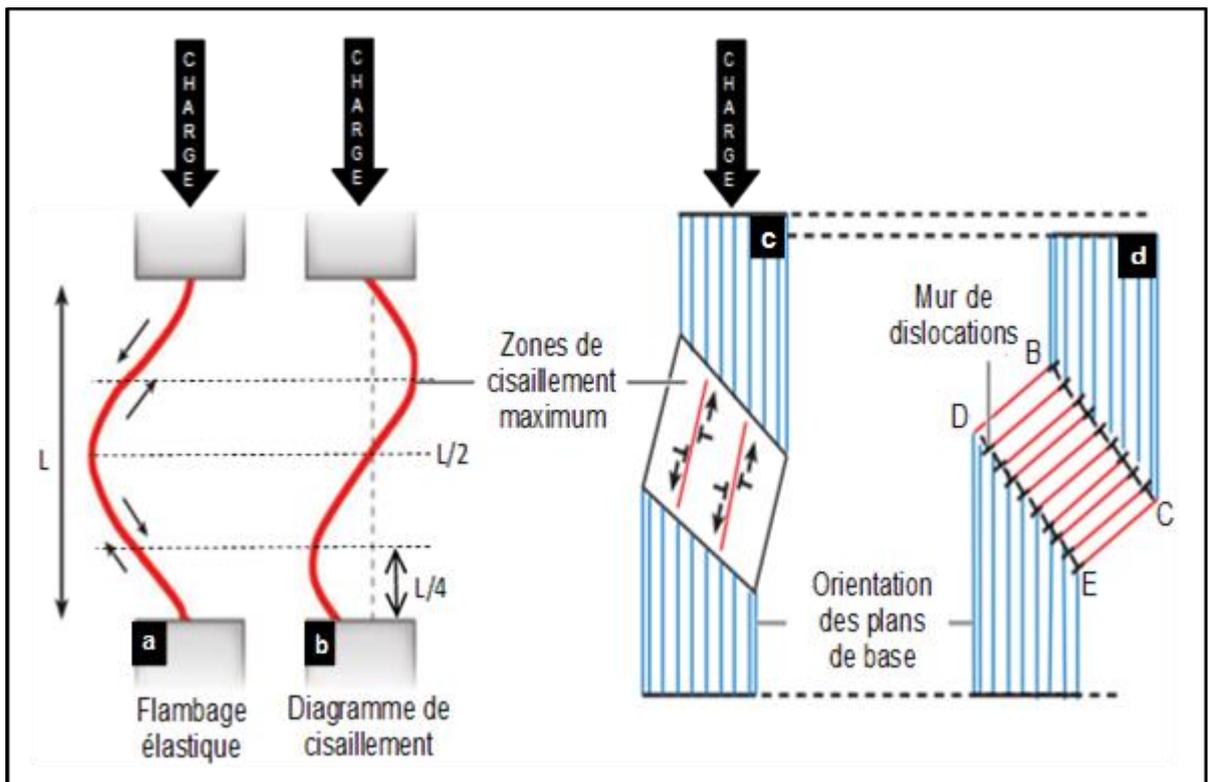
Le tout premier à décrire le principe des KB à partir des dislocations est *Orowan* en 1942 [90]. Il a remarqué ce phénomène dans des métaux à maille hexagonale tels que le zinc et le cadmium.



**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 :

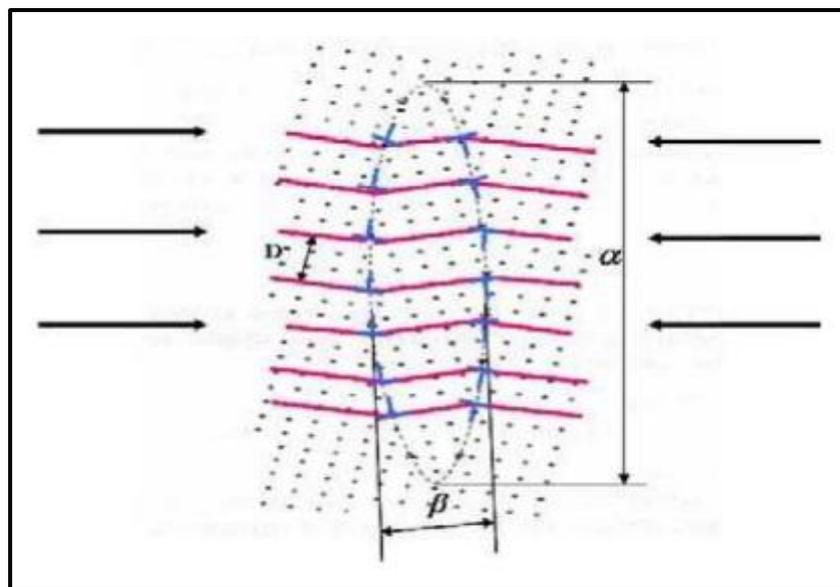
En étudiant le zinc, quelques années après *Orowan*, *Hess et Barrett* [92], ont proposé un modèle de formation basé uniquement sur le glissement de paires de dislocations confinées dans des plans de base. La figure 1.15 illustre ce modèle. La déformation élastique d'une fine colonne de longueur  $L$  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].

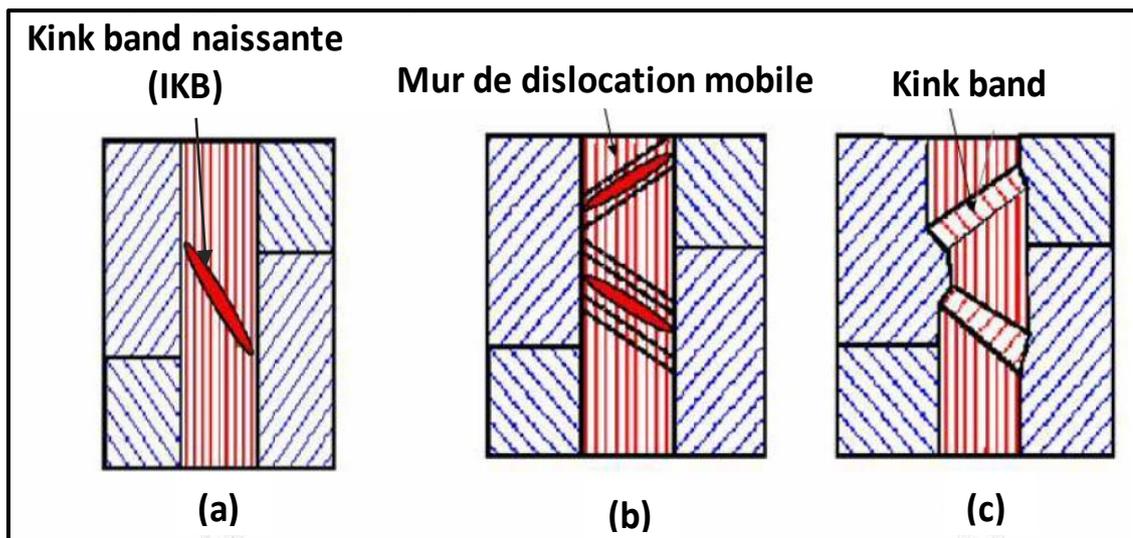
### Modèle de *Frank et Stroh* :

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).

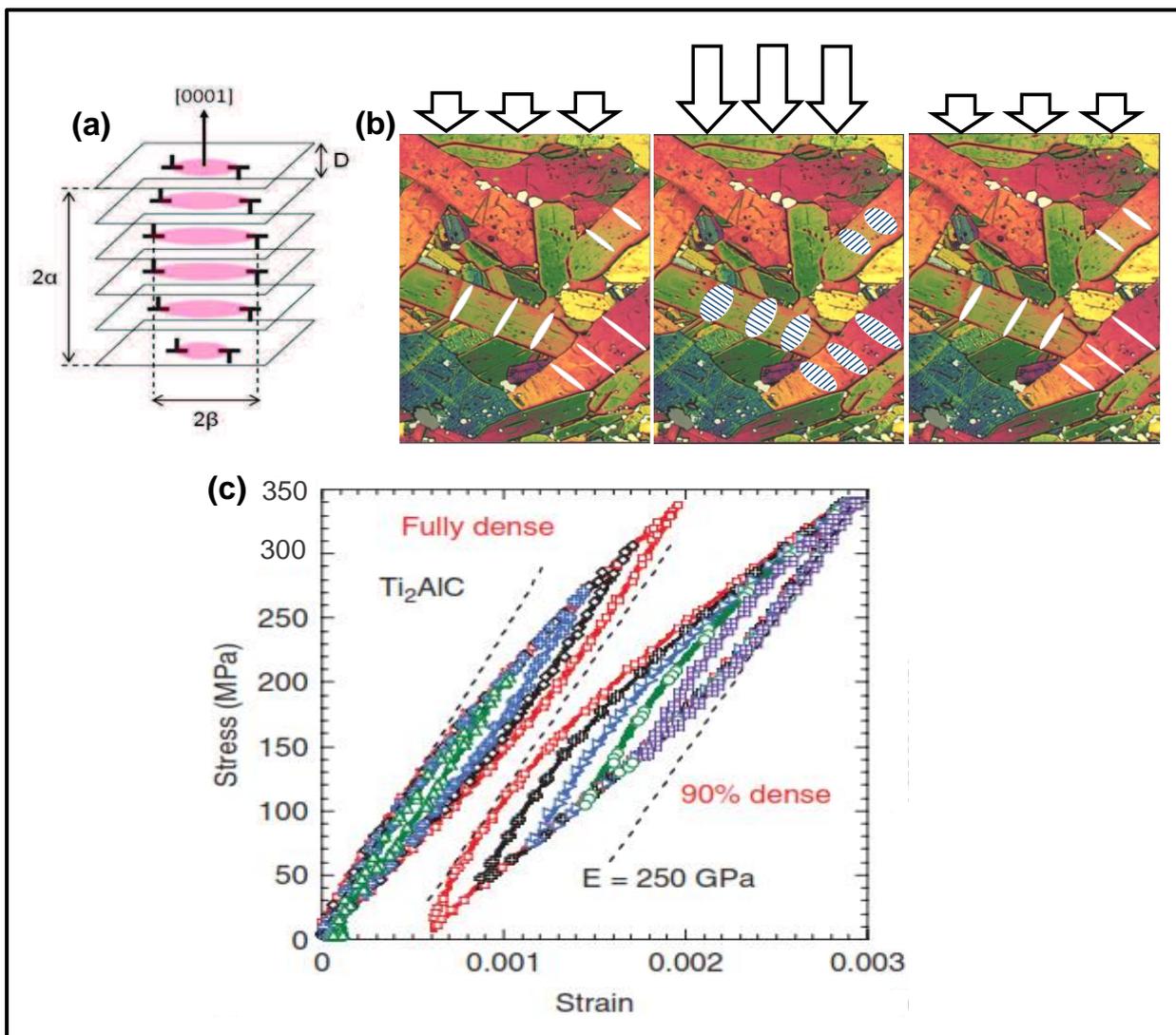


**Figure 1.17** : Représentation schématique de la formation d'un kink band (La contrainte appliquée est suivant la verticale) [24].

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.

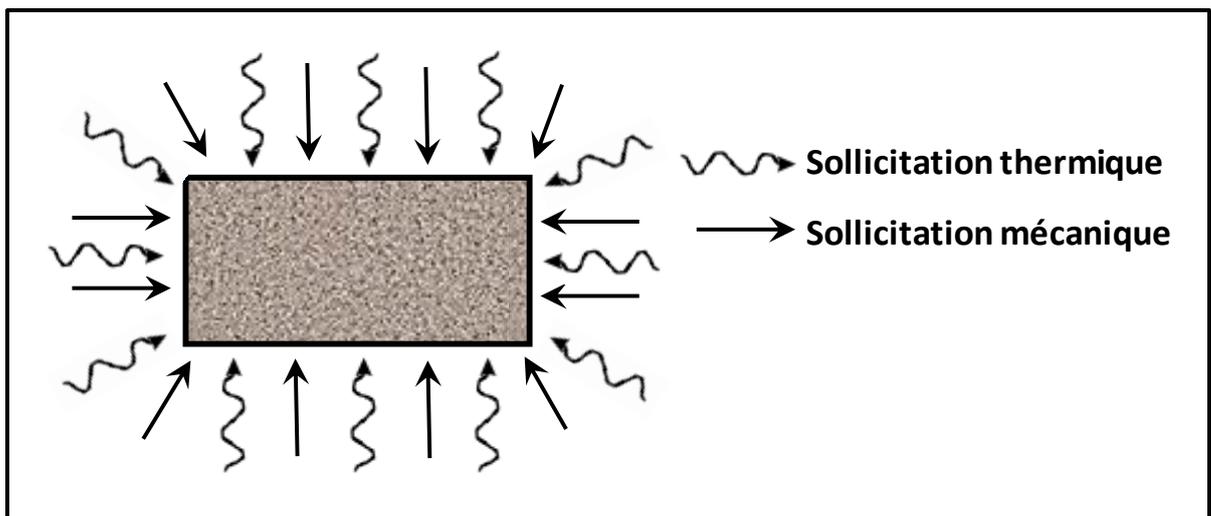
Le principe général de la mise en forme des poudres consiste en l'élaboration d'un matériau compact, de bonne tenue mécanique et de forme définie, à partir d'un milieu pulvérulent. L'état pulvérulent, à température ambiante, autorise le remplissage de moules aux formes complexes par écoulement sous l'action 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).

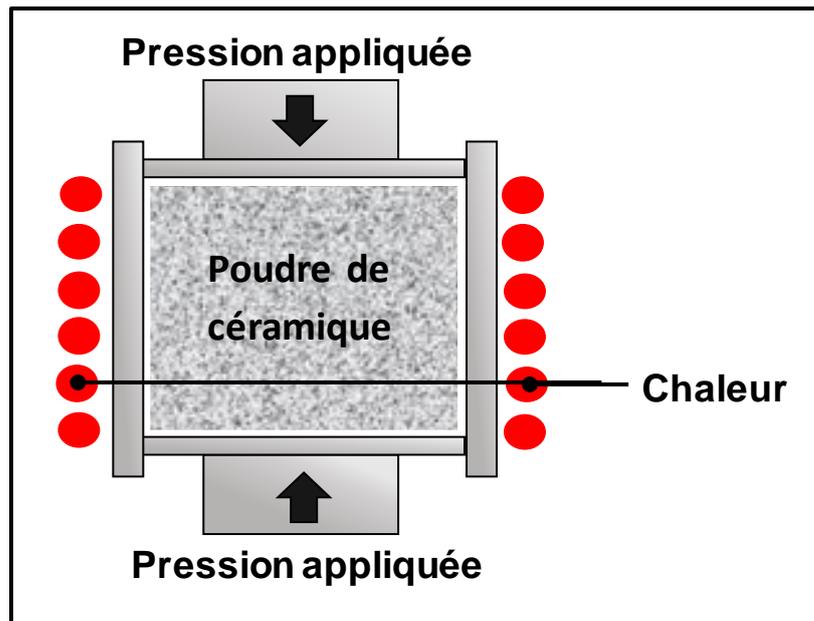
La conjugaison de la sollicitation mécanique et de l'apport thermique provoque une soudure des grains sous pression [101]. Dans ces conditions, des phénomènes de diffusion ont lieu au sein du matériau et permettent d'augmenter la densité de la pièce notamment. Contrairement au frittage naturel, la compression 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

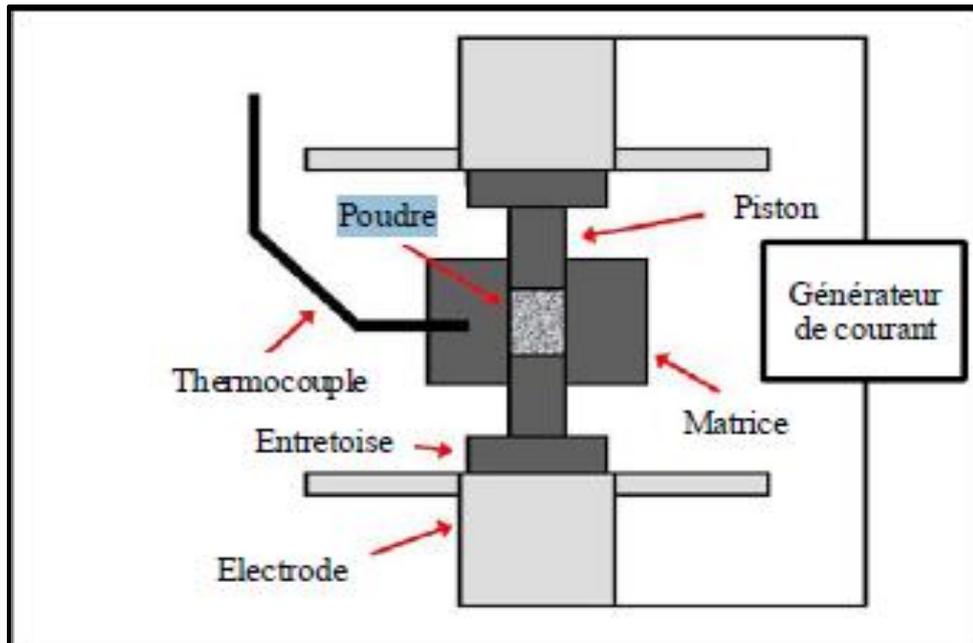
Le pressage à chaud unidirectionnel (Hot Pressing, HP) peut également être utilisé et il est plus facile de mettre en œuvre. La poudre, après avoir été mélangée, est préalablement pressée à froid afin de former un solide plus facile à manipuler. Ce solide est placé dans un moule rectangulaire fermé par 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).

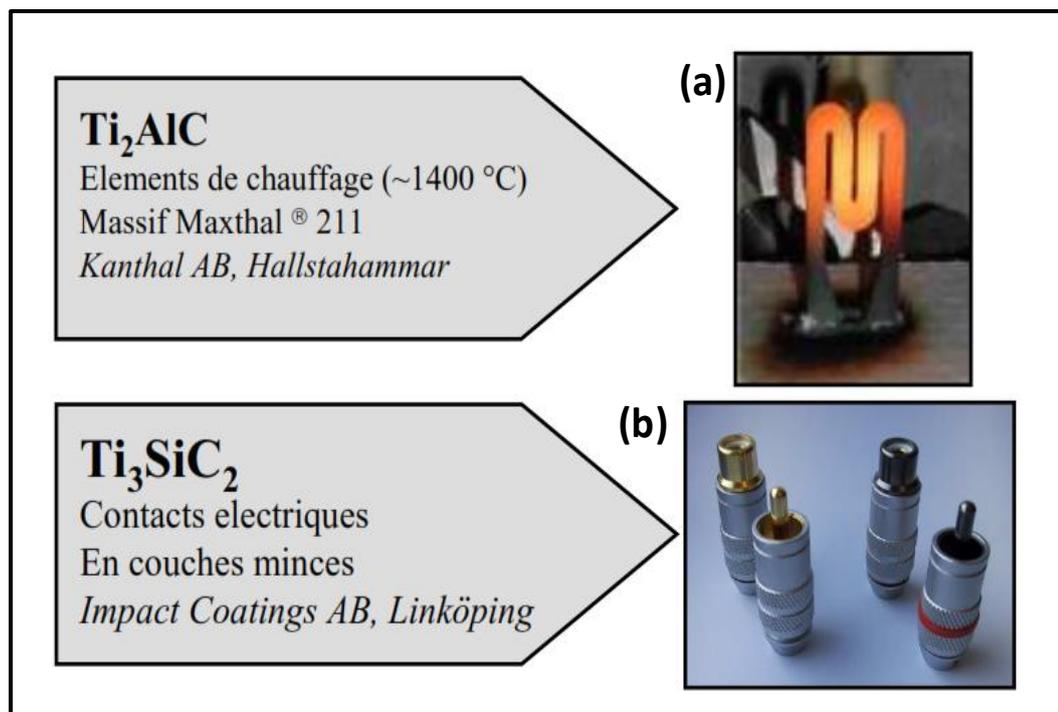
## 1.5. APPLICATIONS POTENTIELLES DES PHASES MAX

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 :**

Ti<sub>2</sub>AlC 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 Ti<sub>2</sub>AlC 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 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, le Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> et le Ti<sub>2</sub>AlC. 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  $90^\circ$ .

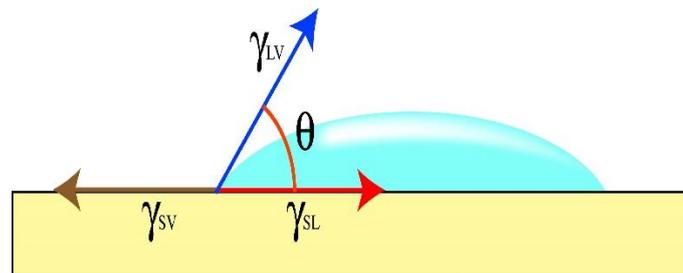
## 2.2. ADHÉSION SOLIDE-LIQUIDE

### 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.

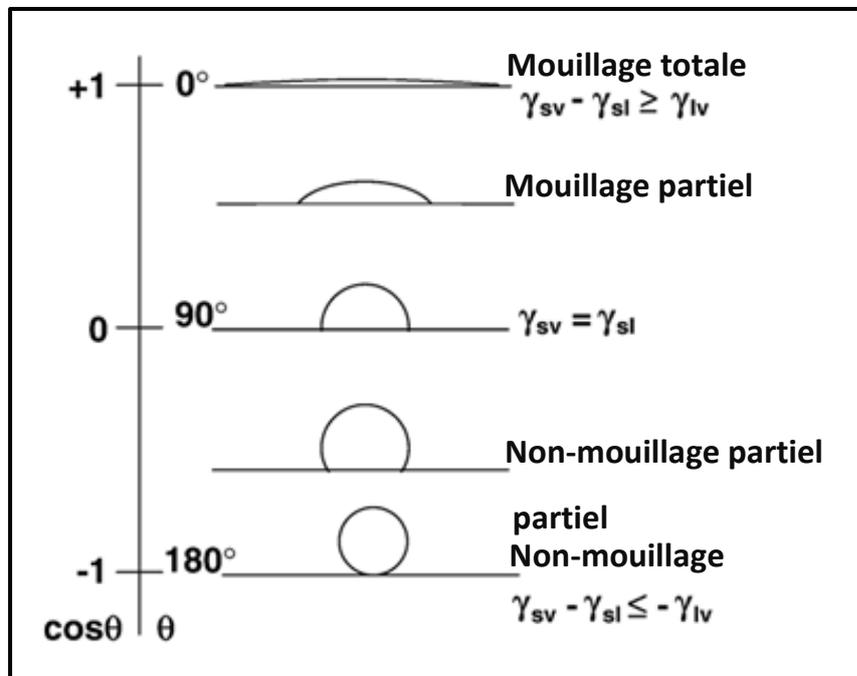
Considérons une goutte statique posée sur une paroi comme le montre la figure 2.1). Si on admet que le volume est très faible alors celle-ci prend la forme d'une calotte sphérique. L'intersection des trois phases (liquide, vapeur et solide) est symbolisée par la ligne de contact ou ligne triple. Les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

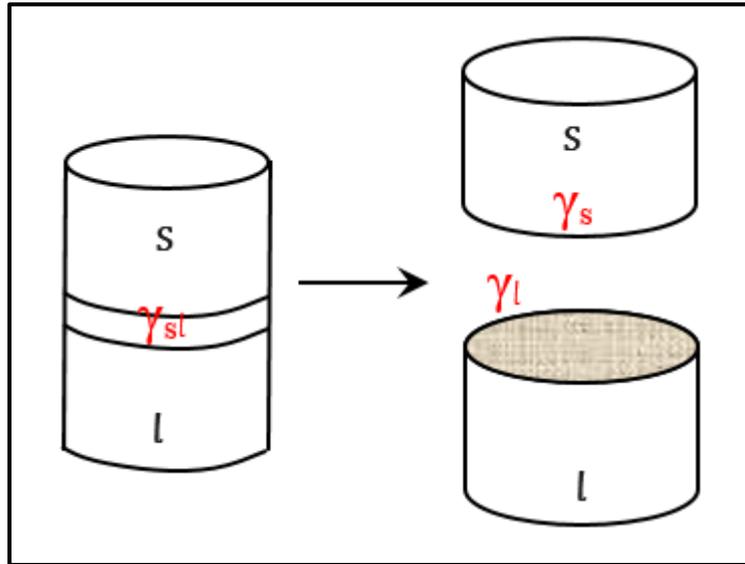
Thermodynamiquement, l'énergie échangée au cours d'une transformation menée par petites étapes est égale à la différence entre l'énergie de l'état final et de l'énergie de l'état initial. Si la transformation est réversible, l'énergie de séparation de deux corps est égale à leur énergie d'adhésion, 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

Un assemblage composé de deux éléments solide (s) et liquide (l) possède l'énergie interfaciale  $\gamma_{sl}$ . Après rupture, on obtient les deux éléments s et l dont les surfaces ont les énergies  $\gamma_{sv}$  et  $\gamma_{lv}$  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  $\gamma_{sl}$ , produit deux nouvelles surfaces  $s$  et  $l$ , d'énergie superficielle  $\gamma_{sv}$  et  $\gamma_{lv}$ . 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.

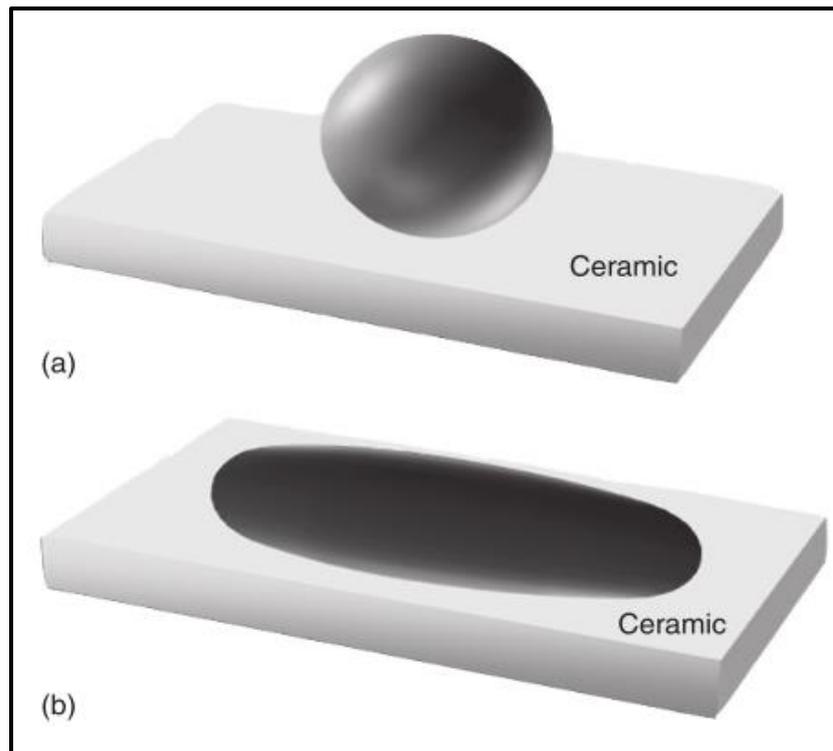
En combinant l'équation de *Young* (2.1) et (2.5), on déduit l'équation de *Young-Dupré* :

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

## 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.

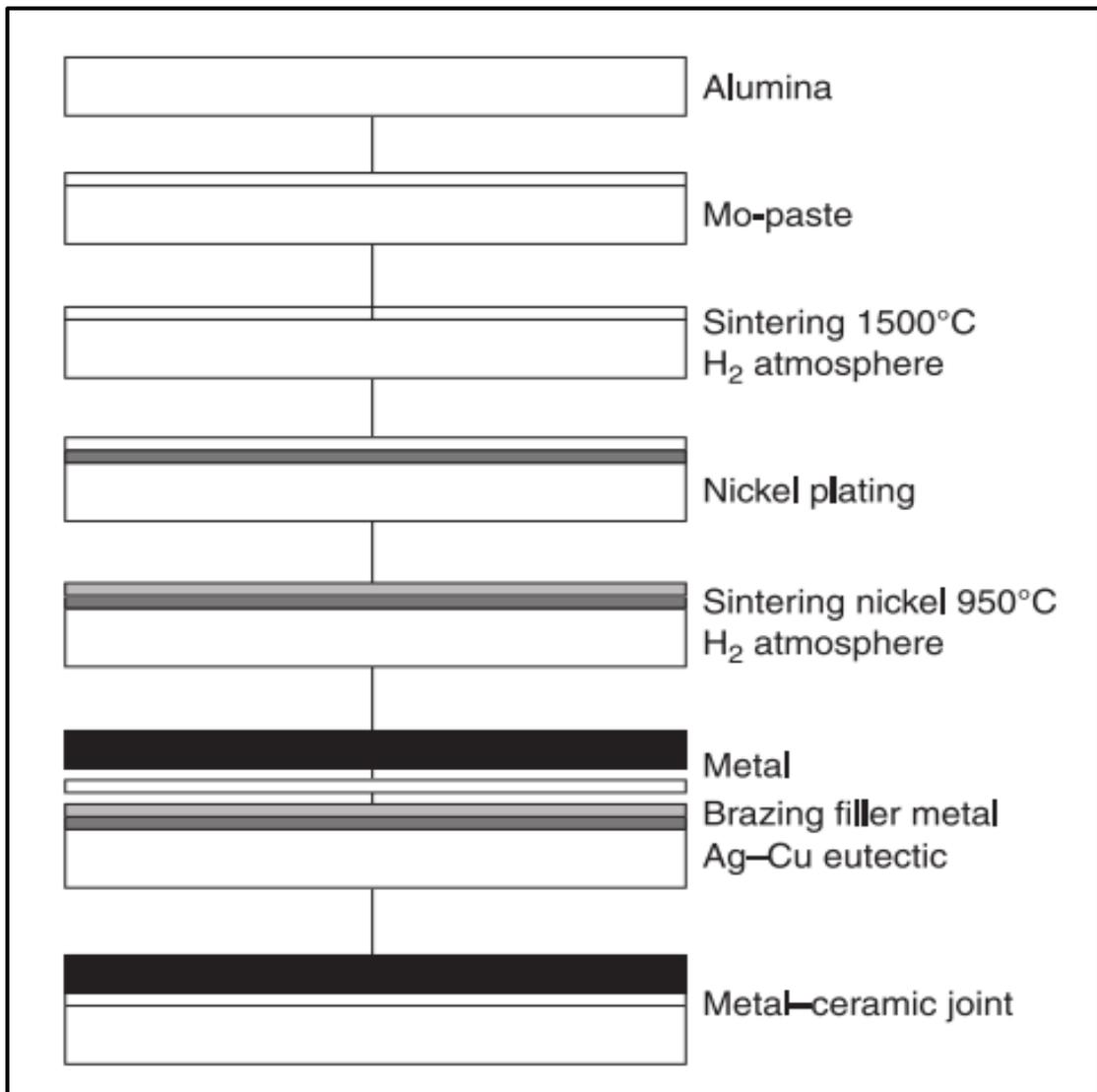
Il existe des différentes méthodes de métallisation. En particulier, la métallisation avec Mo/Mn ou W/Mn a été utilisée à l'échelle industrielle. Dans ce cas, la céramique à métalliser est revêtue d'une poudre (granulométrie 1-2  $\mu\text{m}$ ) de  $\text{MoO}_2$  et Mn ou  $\text{MnO}$  dans un liant organique de nitrocellulose de 10-25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Les oxydes sont réduits à des températures comprises entre 1000 °C et 1800 °C dans une atmosphère humide de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. 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 de 2-4 μm est appliqué pour améliorer la mouillabilité. La céramique métallisée peut maintenant être mouillé 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.%)	$T_{\text{Sol}}$ (°C)	$T_{\text{Liq}}$ (°C)	$T_{\text{Brazé}}$ (°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  $\gamma_{sl}$

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  $\mu m$ ) 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  $\mu m$ ) 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 pressions 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.

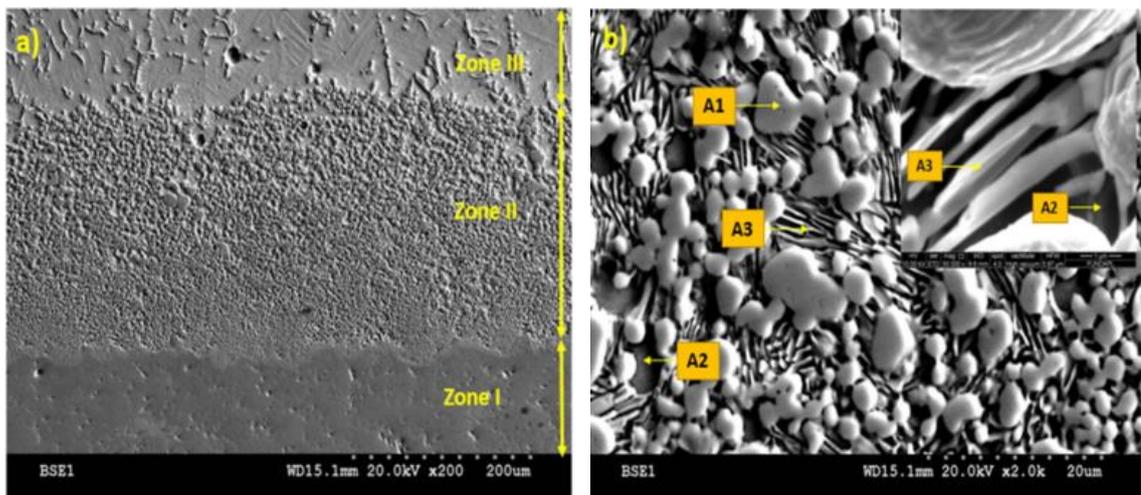
L'assemblage par thermo-compression de  $Ti_3SiC_2$  avec  $Ti_3AlC_2$  a été réalisé dans un four de pressage à chaud (HP) sous atmosphère d'Ar [132]. Les températures vont de 1100 à 1300 °C, tandis que le temps de maintien a été réglé sur 30-120 minutes et la pression entre 10-30 MPa. Les résultats 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  $Ti_3SiC_2$ .

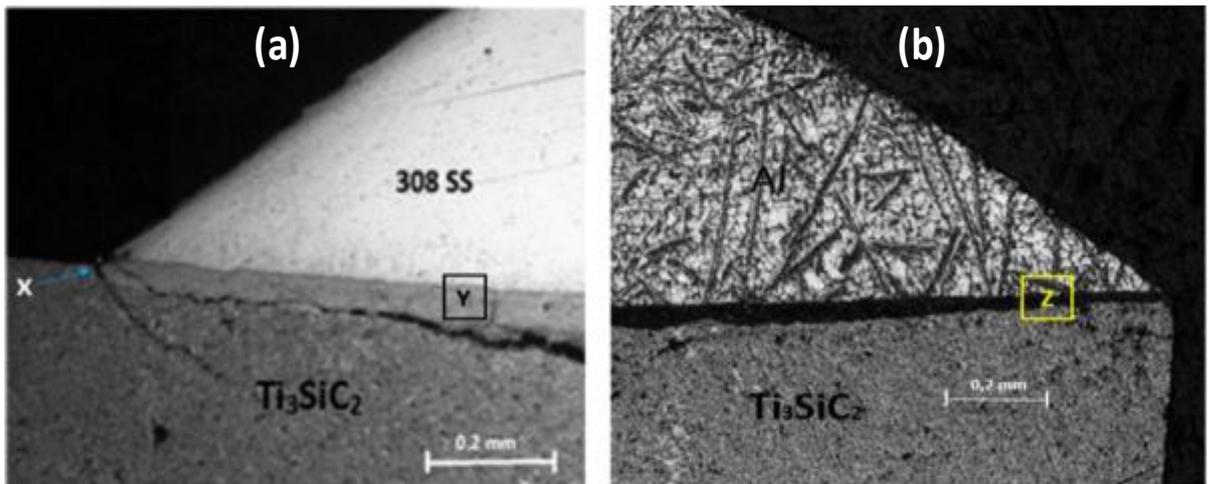
#### 2.4.1. Assemblage des phases MAX par procédé TIG (Tungsten Inert Gaz)

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/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, montrant l'initiation de fissures (point X), b) macrographie optique du système Al/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, [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.

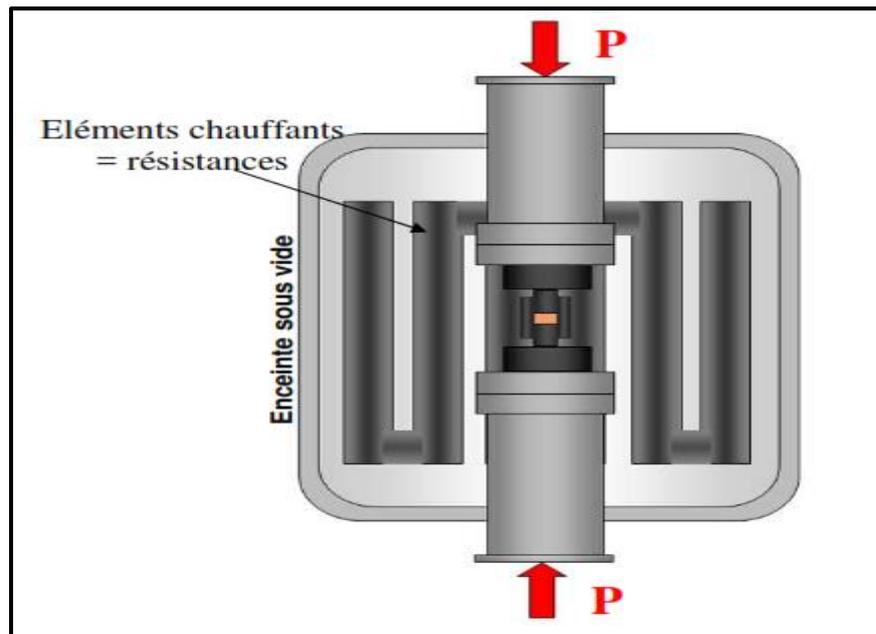
## 3.2. SYNTHÈSE DE LA PHASE MAX

### 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 un peu 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

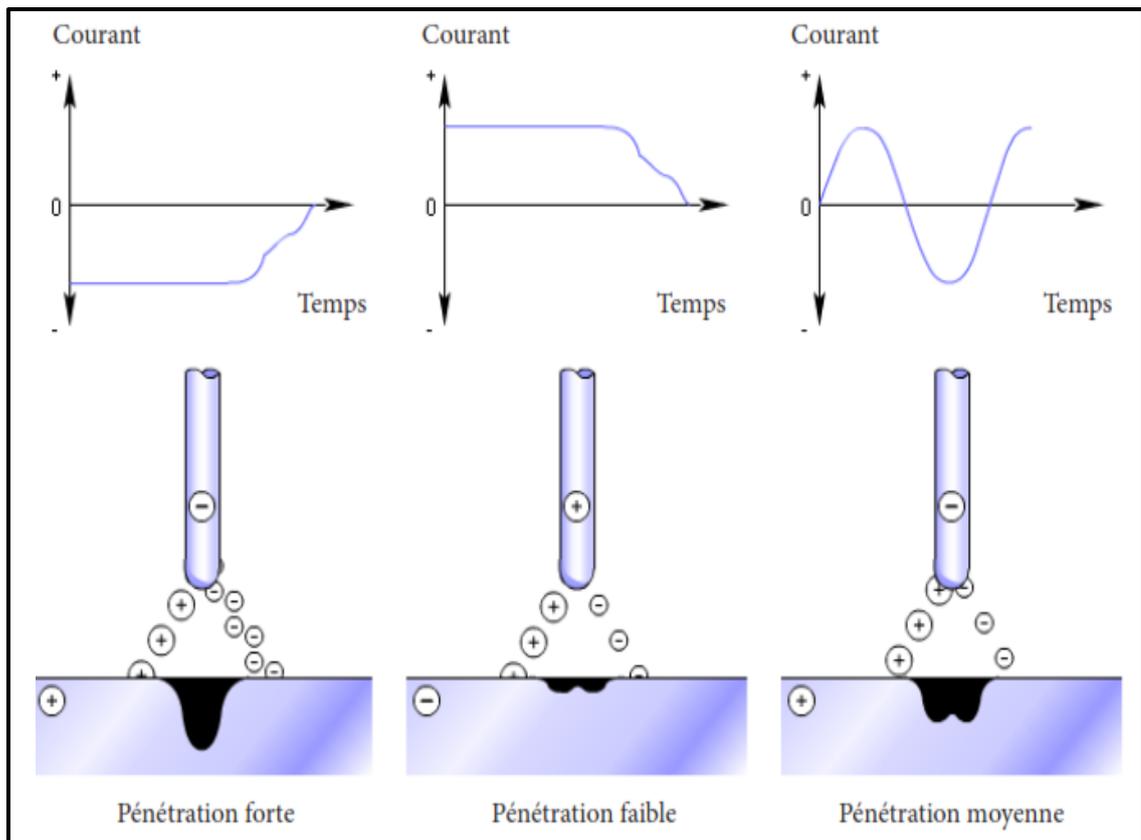
Le principe du soudage TIG se base sur la création d'un arc électrique entre une électrode réfractaire en tungstène et la pièce à soudé de polarité opposée à l'aide d'un courant électrique protégé par un gaz inerte (Figure 3.2), qui va s'ioniser pour former un plasma.



### 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  $\eta$  :

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

On définit le rendement  $\eta$  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 :

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

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,...).

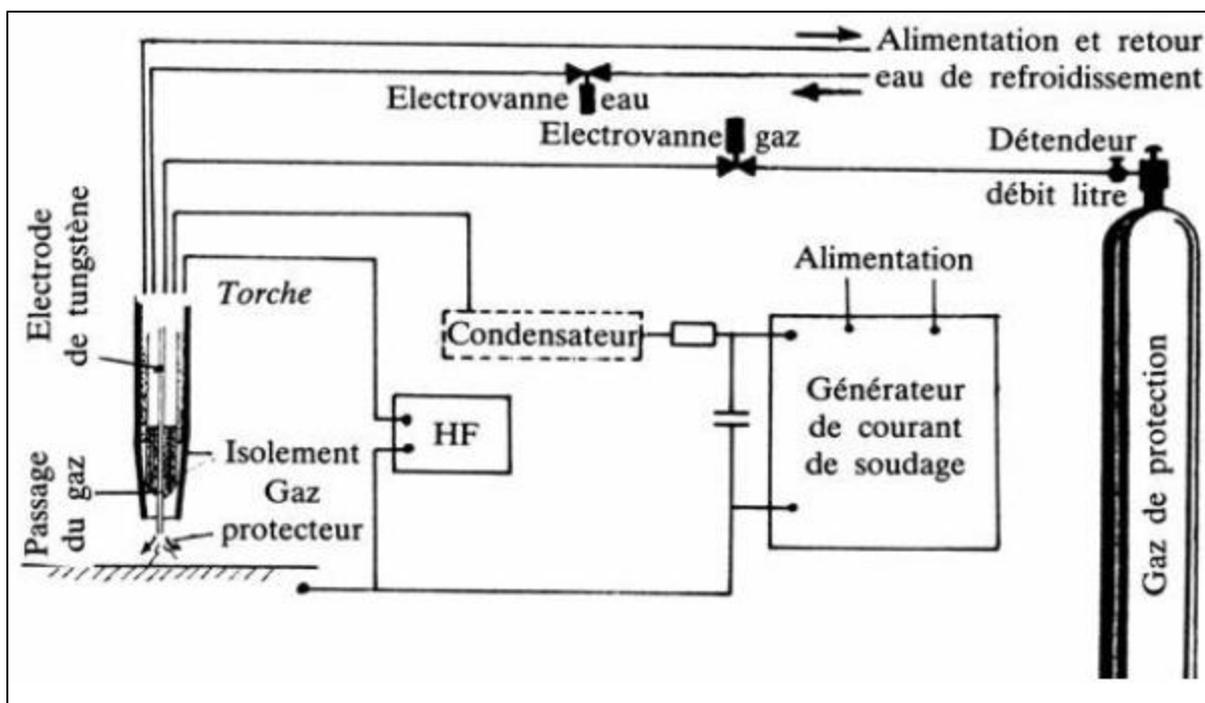
3.3.2. Appareillage et conditions opératoires

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 <sup>3</sup> )	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 constructives dans certaines directions et destructives dans d'autres. Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction.

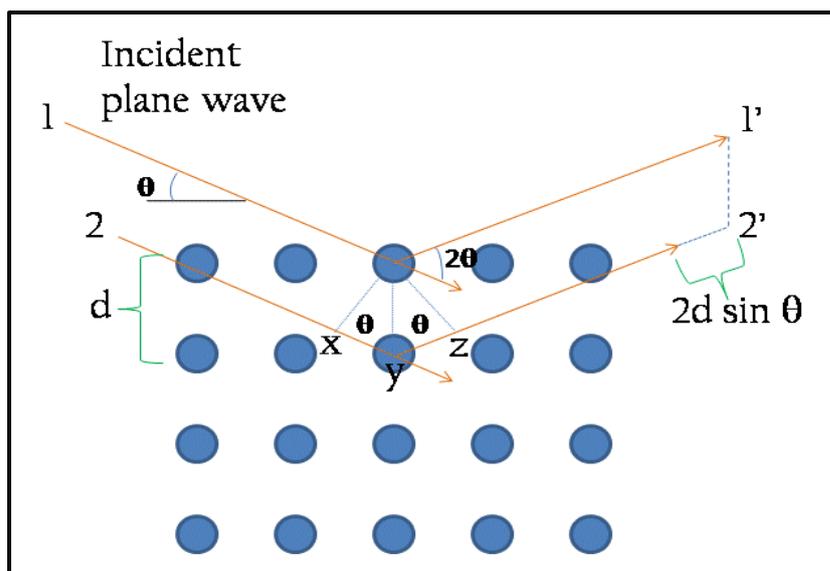
La condition de diffraction, par une famille de plans ( $hkl$ ) définie par une distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ , est donnée par la relation de *Bragg* :

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

$\theta$ : angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire.

$n$  : ordre de diffraction.

$\lambda$  : 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  $K\beta$ .

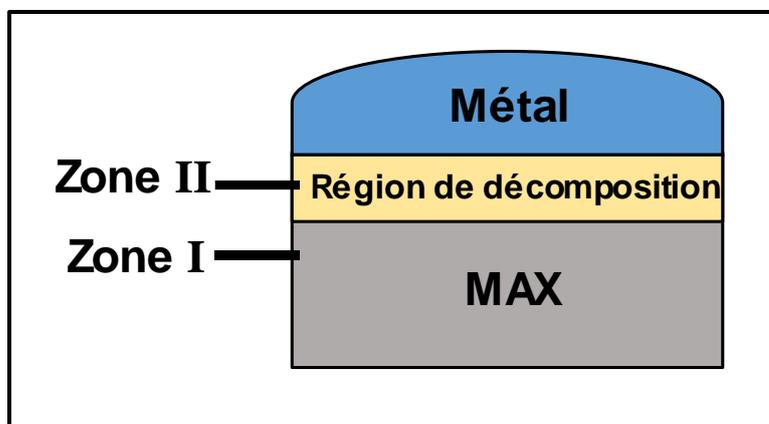
Les métaux les plus couramment utilisés comme cibles en cristallographie aux rayons X sont le cuivre (Cu) et le molybdène (Mo), choisis parce que leurs longueurs d'onde sont proches des distances interatomiques des cristaux (lignes  $K\alpha$  à 1,5418 Å pour Cu et  $K\alpha$  à 0,7107 Å pour Mo) [149].

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 atomique 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 :

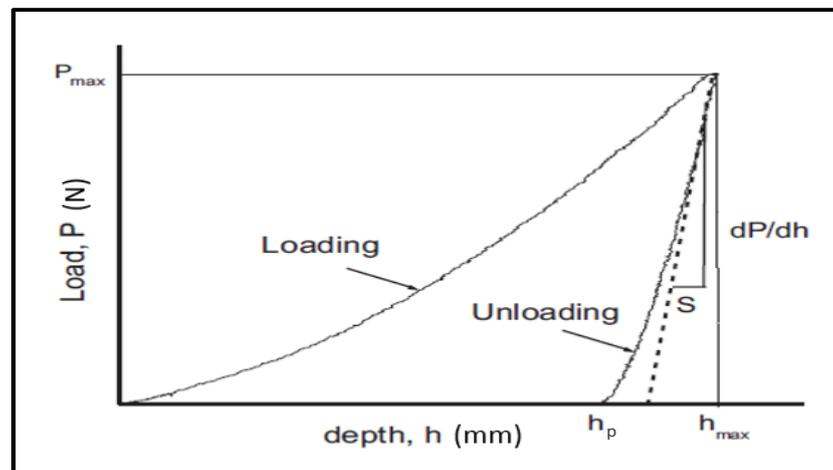
- Découpage des échantillons (coupe transversale) à l'aide d'une machine de découpage par électroérosion (ROBOFIL 200).
- La procédure de polissage a été la même que celle détaillée dans la section (3.4.1.1), mais sur une coupe transversale.
- Une attaque chimique par une solution de (50%HF + 50%H<sub>2</sub>O) 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

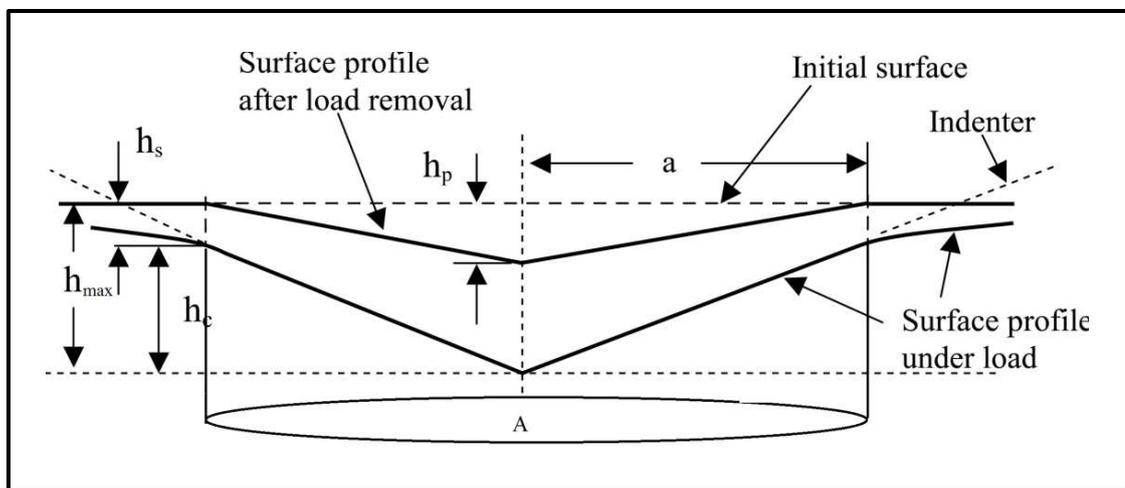


**Figure 3.7** : Schéma de la courbe charge-déplacement enregistrée lors d'une mesure de nano-indentation.

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 :

$\varepsilon$  : 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] :

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

Où  $\beta$  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.

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

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

$\nu_i$  : 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 ( $\text{Ti}_2\text{AlC}$  et  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ).

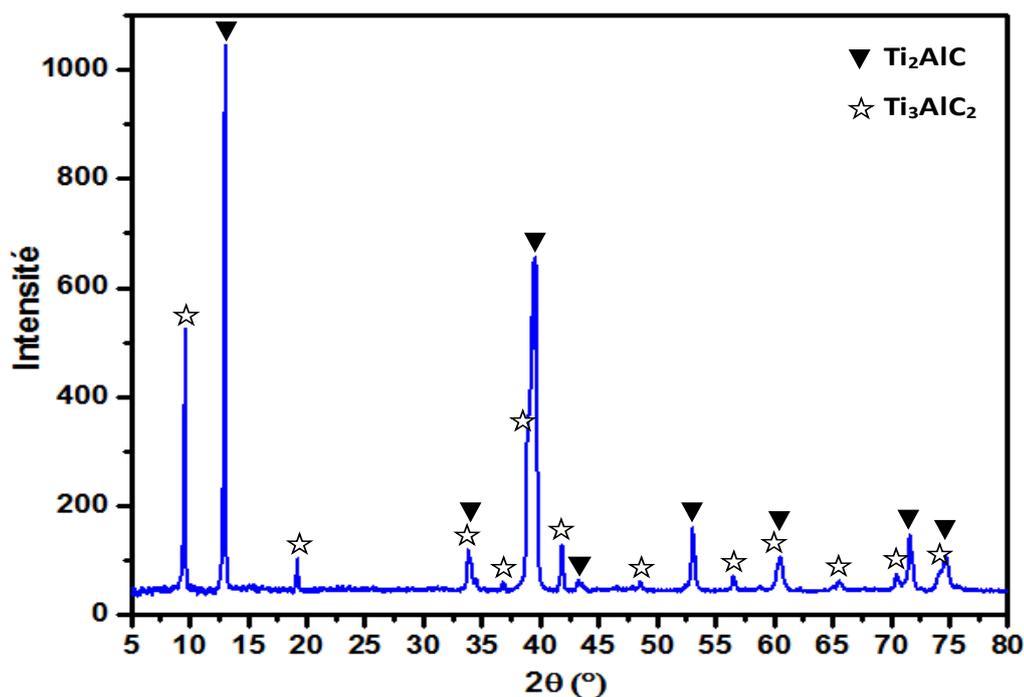


Figure 4.1 : Diagramme de DRX de la poudre Maxthal 211.

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.

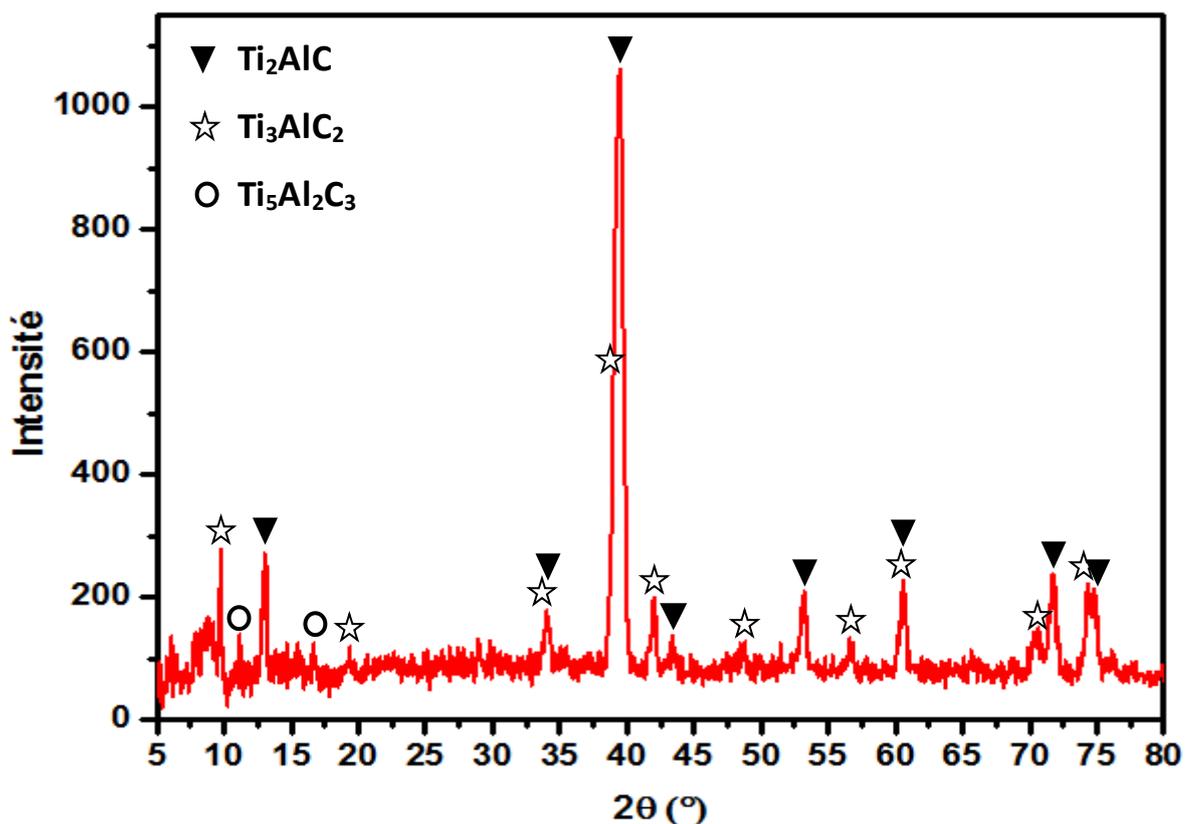


Figure 4.2 : Diagramme de DRX de l'échantillon TAC.

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 <sub>2</sub> AlC	59.5±3.0	1.3672	0.3059
Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	35.3±2.0	1.8521	0.3069
Ti <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	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  $\approx 60$  wt.% de  $Ti_2AlC$ ,  $\approx 35$  wt.% de  $Ti_3AlC_2$  et  $\approx 5$  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] :

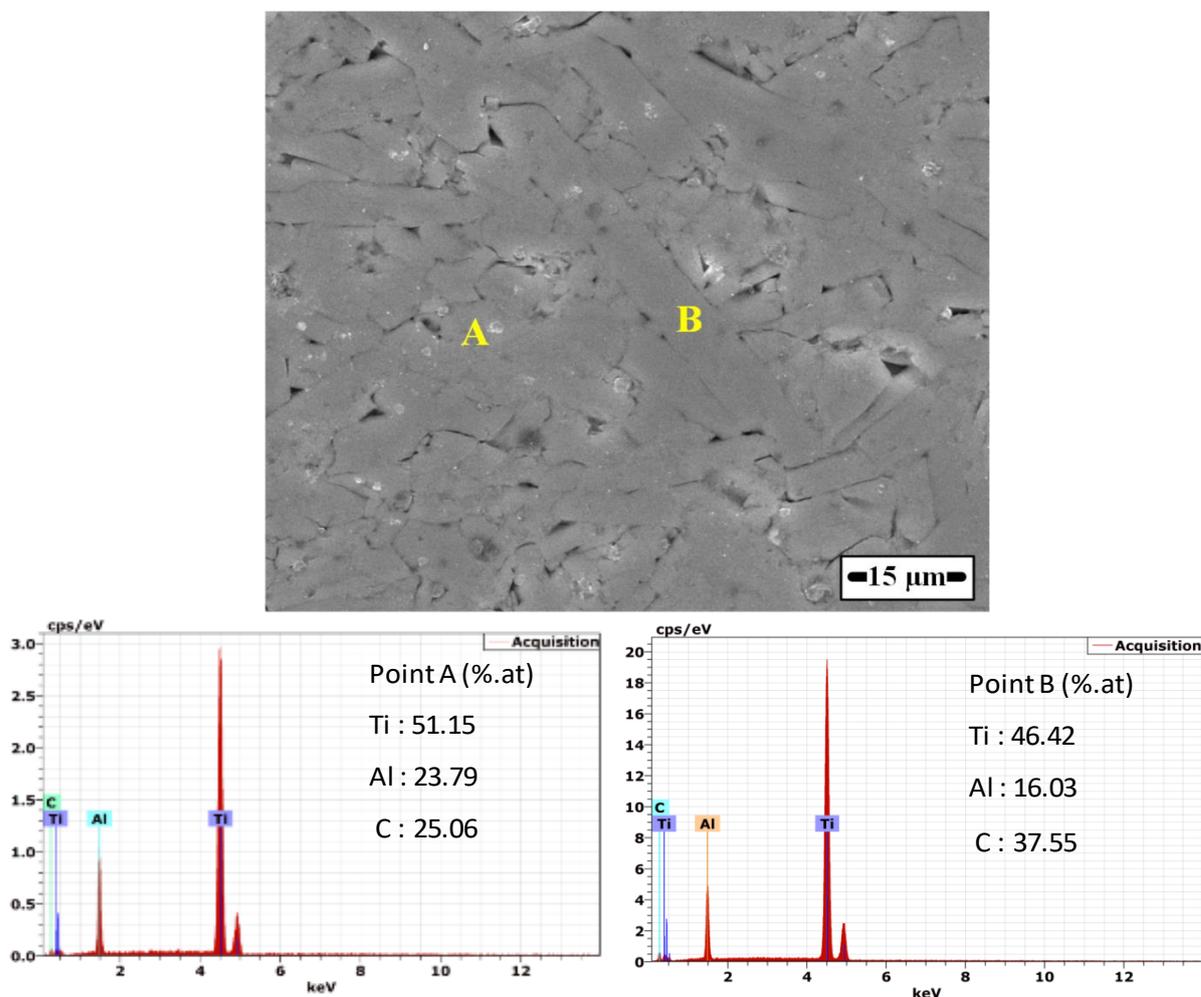


*Lane et al* [50], ont rapporté qu'ils ont obtenu 43 wt.% de carbure ternaire  $Ti_5Al_2C_3$  lors du recuit de  $Ti_2AlC$  (compacté à froid) à 1500 °C pendant 8 h sous argon, Ar. La formation du  $Ti_5Al_2C_3$  s'est produite par la diffusion de Al vers l'extérieur et le réarrangement des octaèdres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

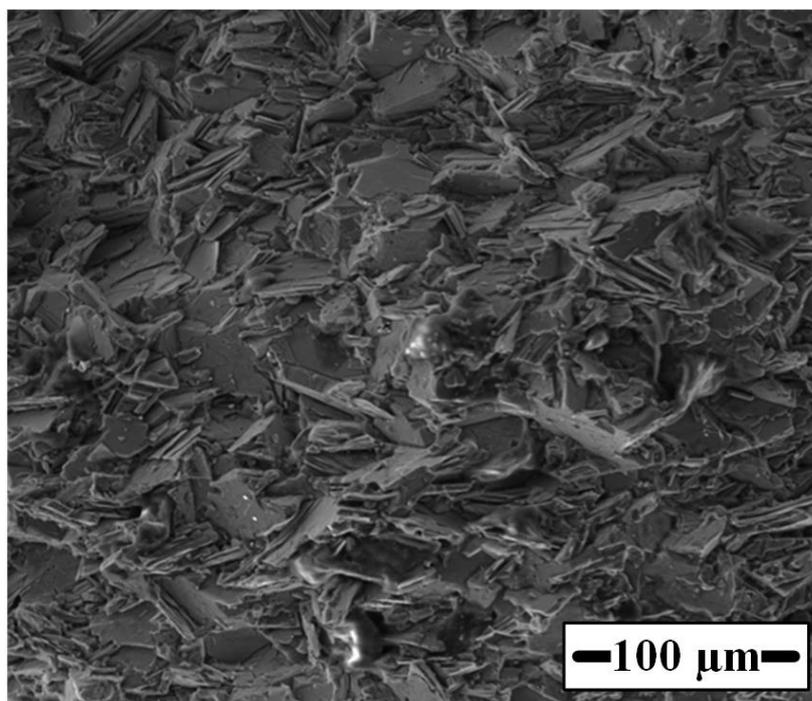


Figure 4.4 : Fractographie de l'échantillon TAC.

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

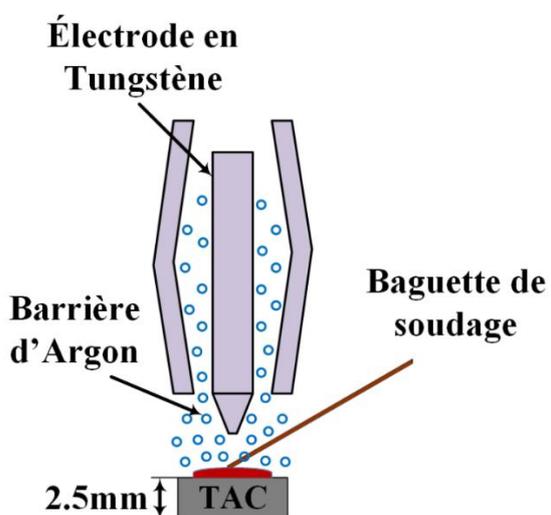


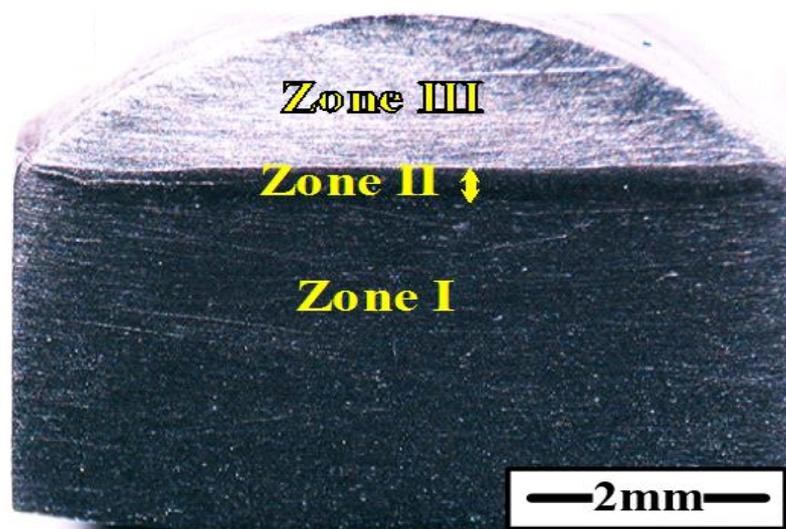
Figure 4.5 : schéma représentatif du processus de brasage.

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 du diamètre. Les échantillons de la céramique TAC sont de l'ordre de 20×7×2.5 mm<sup>3</sup> 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 :

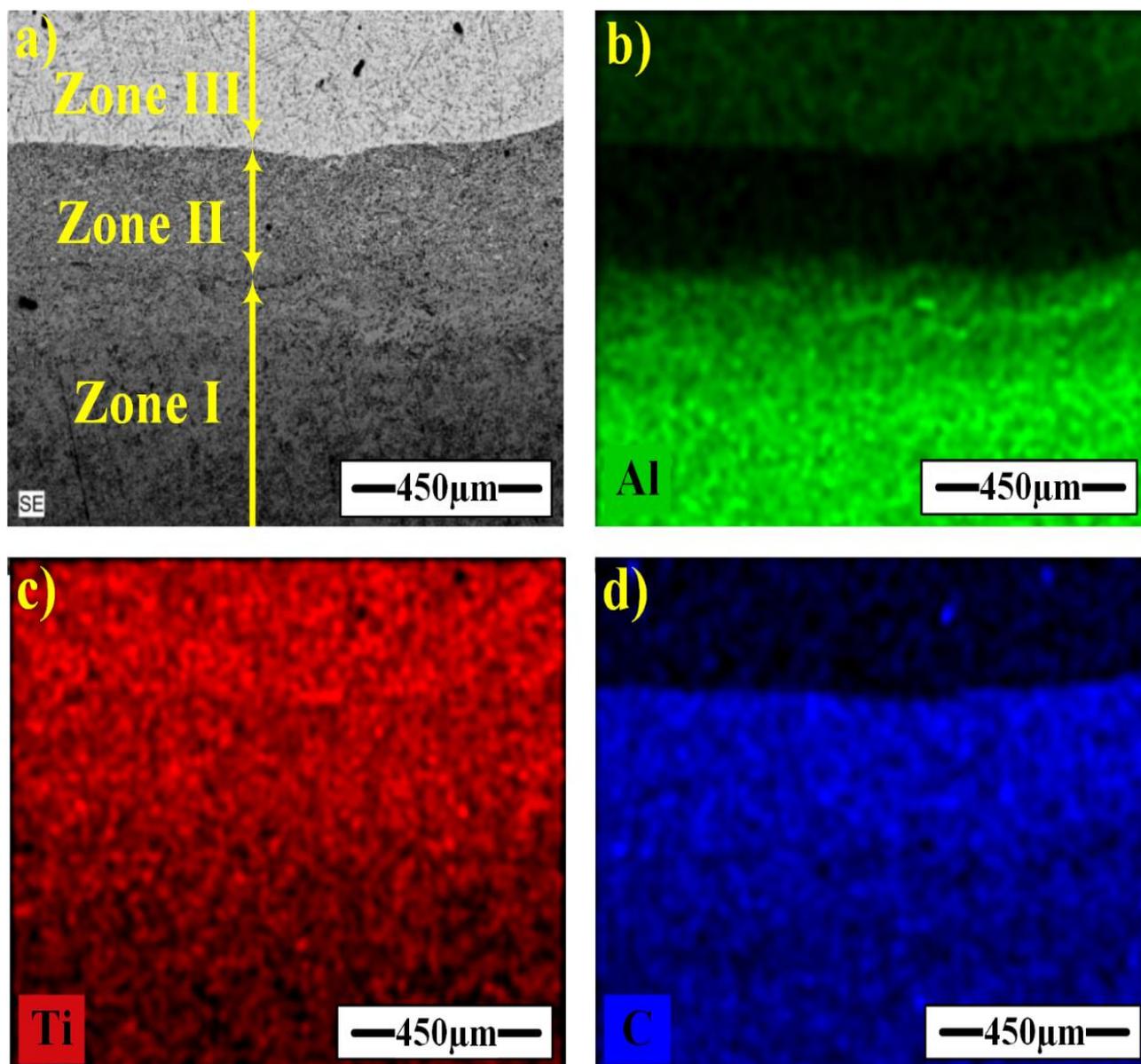
$h$  est l'efficacité d'utilisation de la chaleur générée (%),  $U$  : est la tension appliquée (V),  $I$  : est le courant en (A) et  $V$  représente la vitesse de brasage.

Le processus de brasage par TIG a été effectué manuellement avec une vitesse approximative de 1.5 mm.s<sup>-1</sup>. 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.

<b>Système</b>	<b><math>I</math> (A)</b>	<b><math>U</math> (V)</b>	<b><math>Q</math> (J.mm<sup>-1</sup>)</b>	<b>T (°C)</b>
Ti/TAC	50 A	11	260	1580
	60 A	12	330	1630

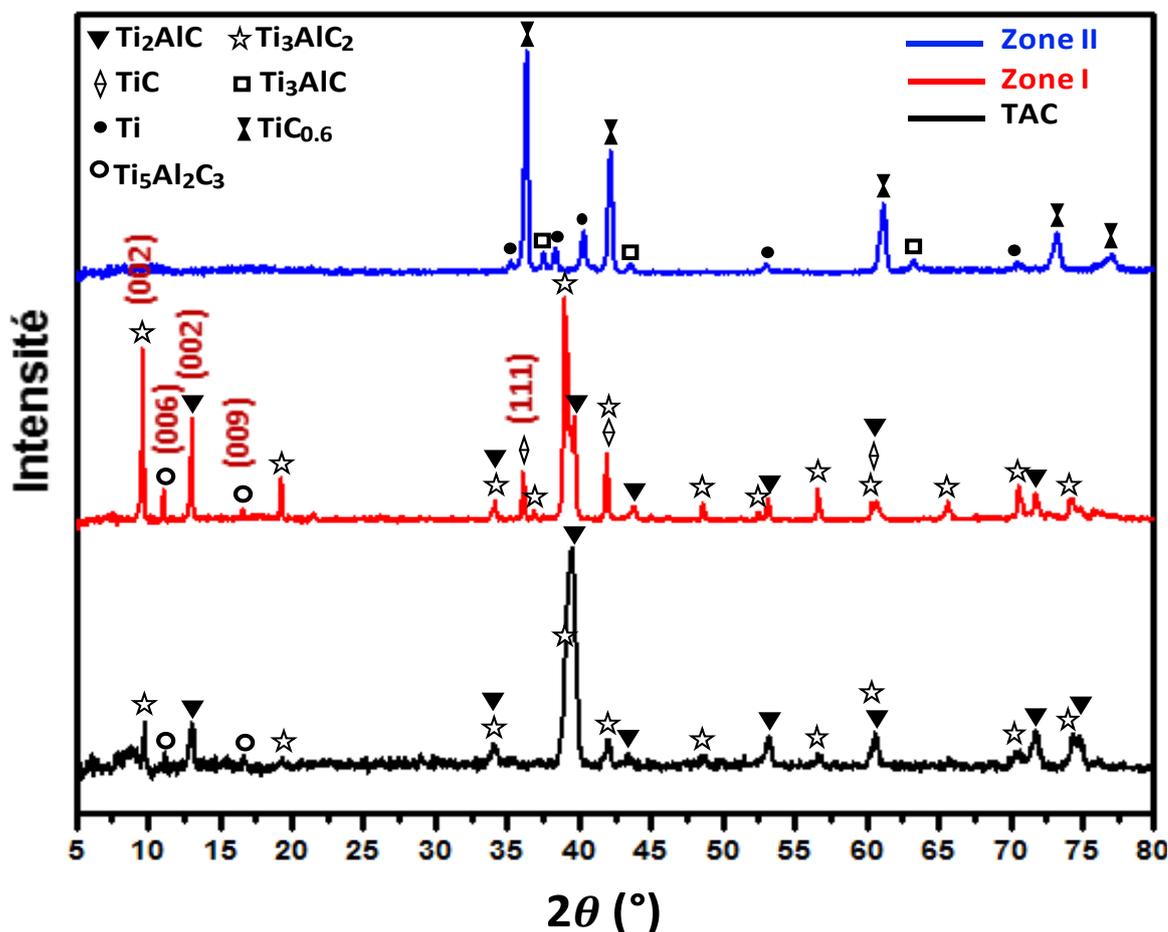
Une micrographie MEB transversale de la figure 4.6 est représentée sur la figure 4.7). A partir de ces résultats, trois zones dénommées I, II et III, sont clairement identifiables. Les cartographies par EDS des éléments Al, Ti et C sont représentés sur les figures 4.7b, 4.7c et 4.7d, respectivement.



**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  $2\theta$  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  $2\theta$  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

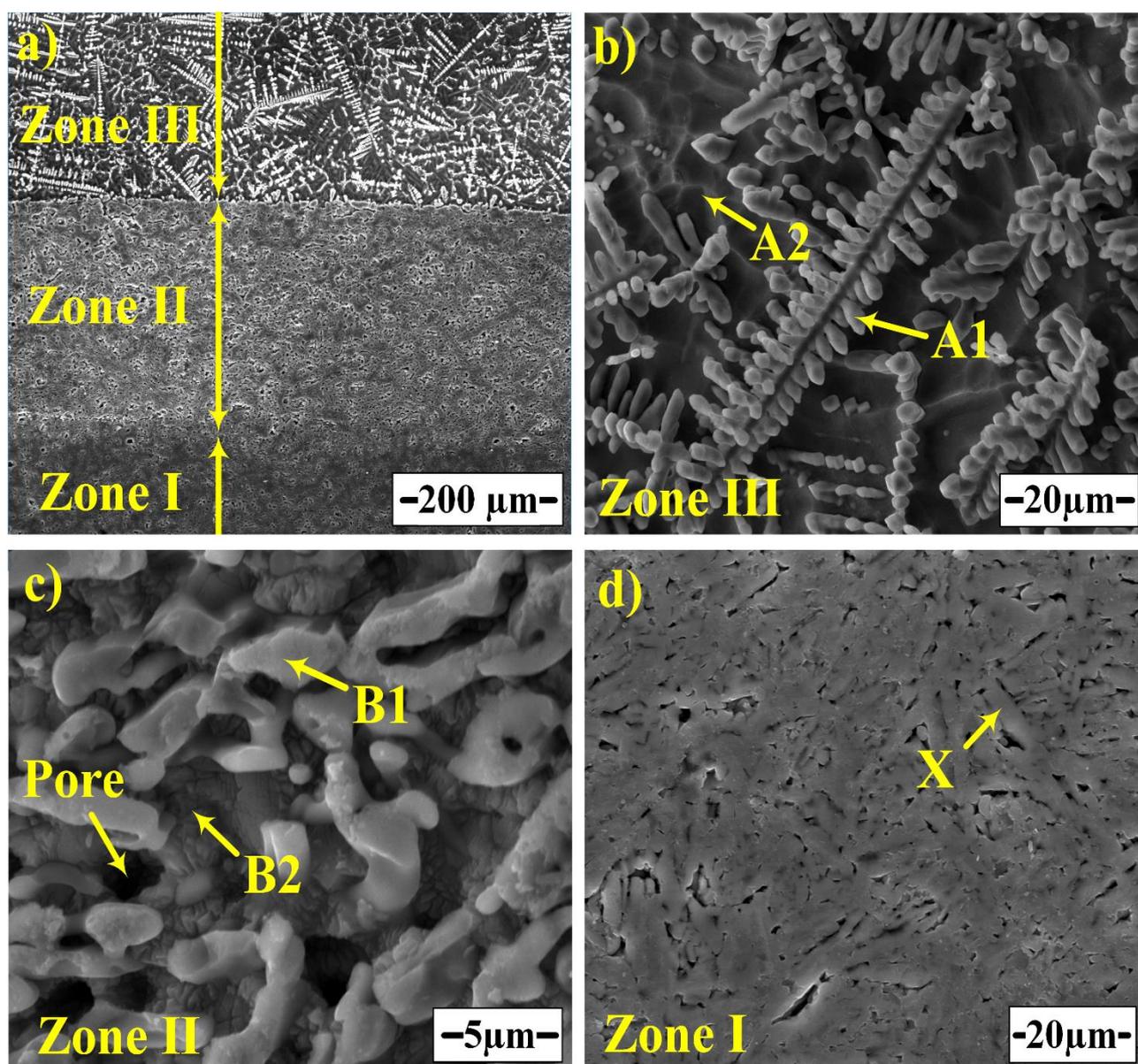
est une condition nécessaire et suffisant pour indiquer l'existence et la quantité relative de ces phases dans les produits obtenus. L'intensités des pics supplémentaires que nous avons identifiée comme  $Ti_5Al_2C_3$  a augmenté par rapport a celles de l'échantillon TAC avant le brasage (cercles noir, courbe centrale de la figure 4.8). L'emplacement de ces pics est à  $2\theta = 11.0^\circ$  et  $16.5^\circ$ , 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  $\approx 3$  wt.%, le  $TiC_{0.6}$   $\approx 68$  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)
<b>TAC</b>			
$Ti_2AlC$	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
<b>Zone I (Ti/TAC)</b>			
$Ti_2AlC$	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	
<b>Zone II (Ti/TAC)</b>			
$Ti_3AlC$	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  $\sim 15$  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  $\text{TiC}_{1-x}$ . Ce dernier pourrait se dissoudre jusqu'à 9.1 at.% d'Aluminium.

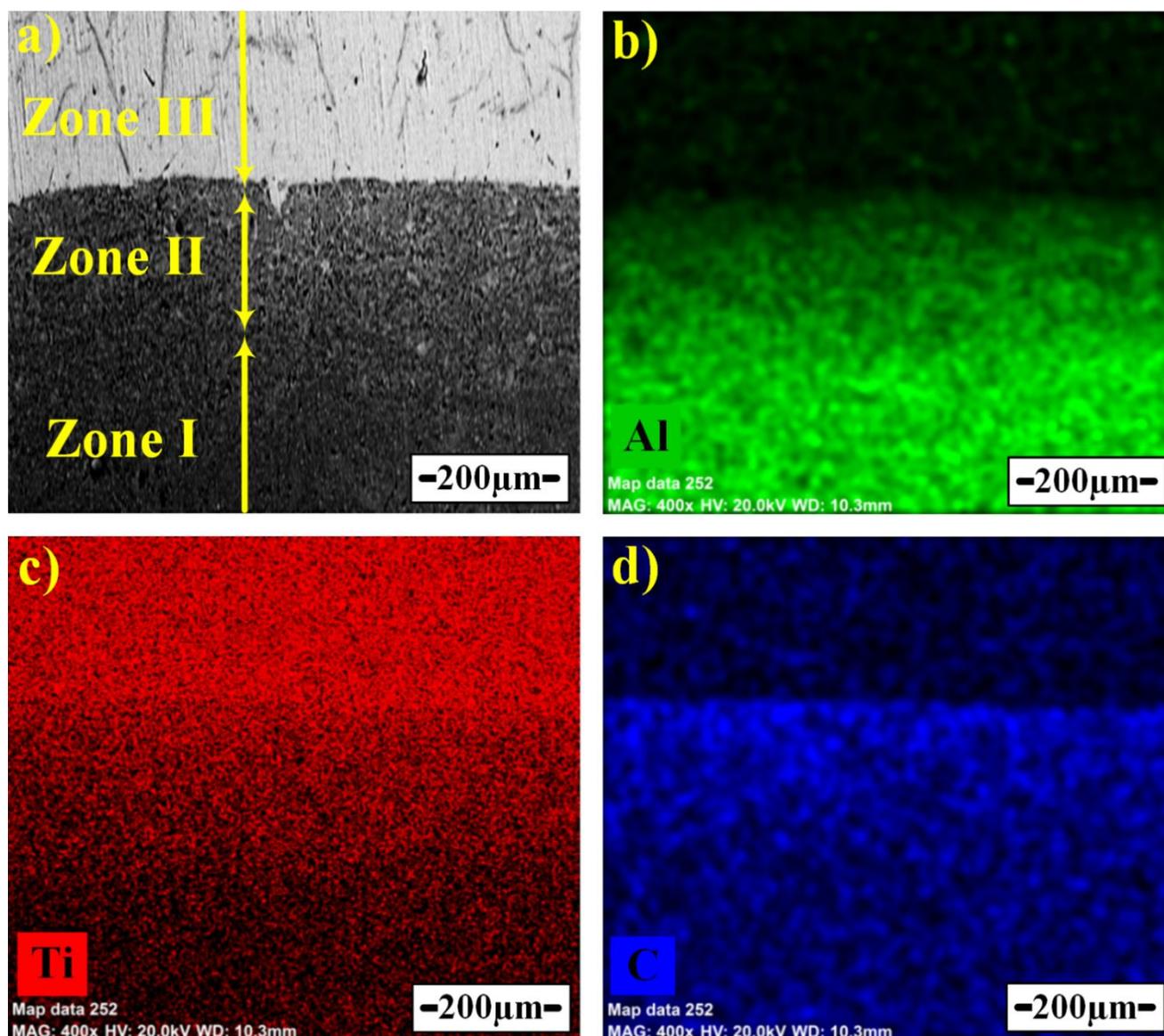
Nous portons maintenant notre attention sur la zone II représentée sur la figure 4.9c), dans laquelle deux régions sont facilement discernables. La composition de

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  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ .

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).



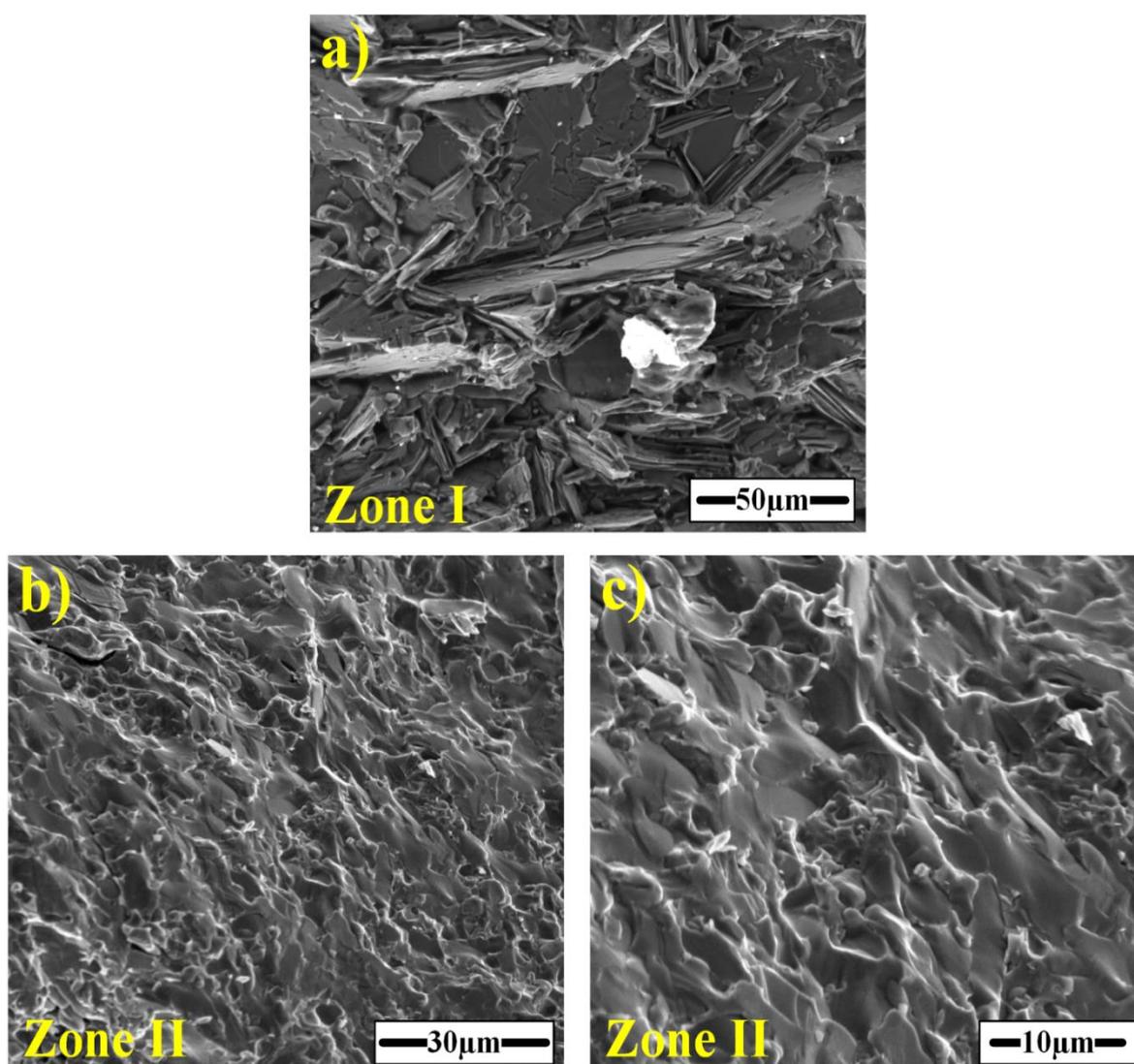
**Figure 4.10** : (a) Micrographie MEB en mode d'électrons rétrodiffusés de l'interface Ti/TAC montrant trois zones, marquées I, II et III. (b), (c) et (d) représentent les Cartographies élémentaires de : Al, Ti et C, respectivement. Le courant utilisé : 50 A.

### 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).



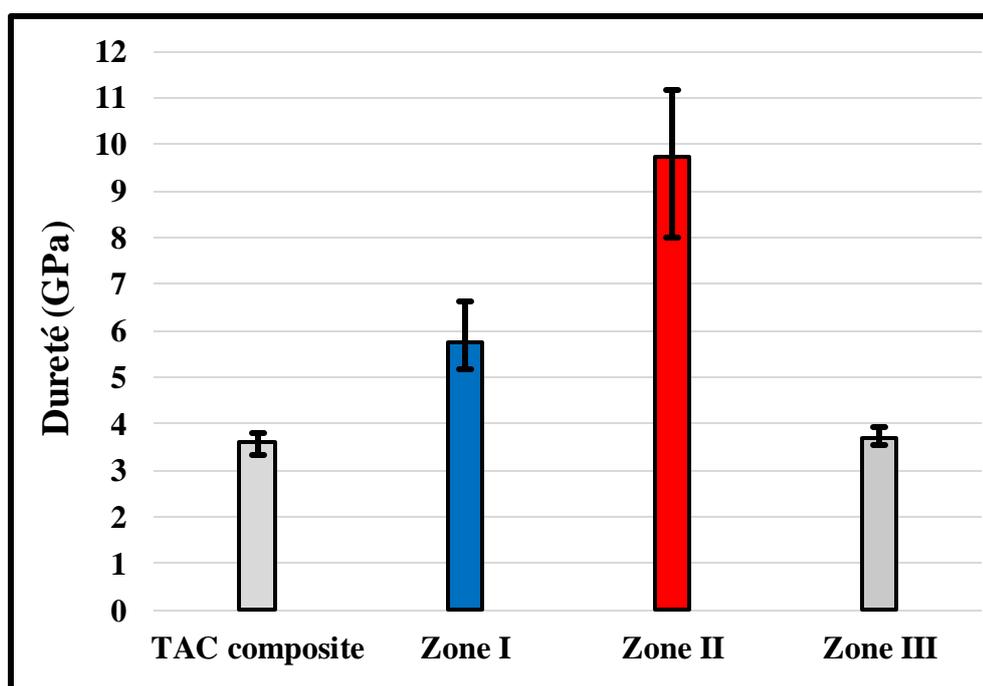
**Figure 4.11** : Micrographie MEB de l'échantillon Ti/TAC (60 A) fracturée : (a) Zone I ; (b) zone II montrant une fracture typique de  $\text{TiC}_{0.6}$  ; (c) Un grand grossissement de b.

## 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.



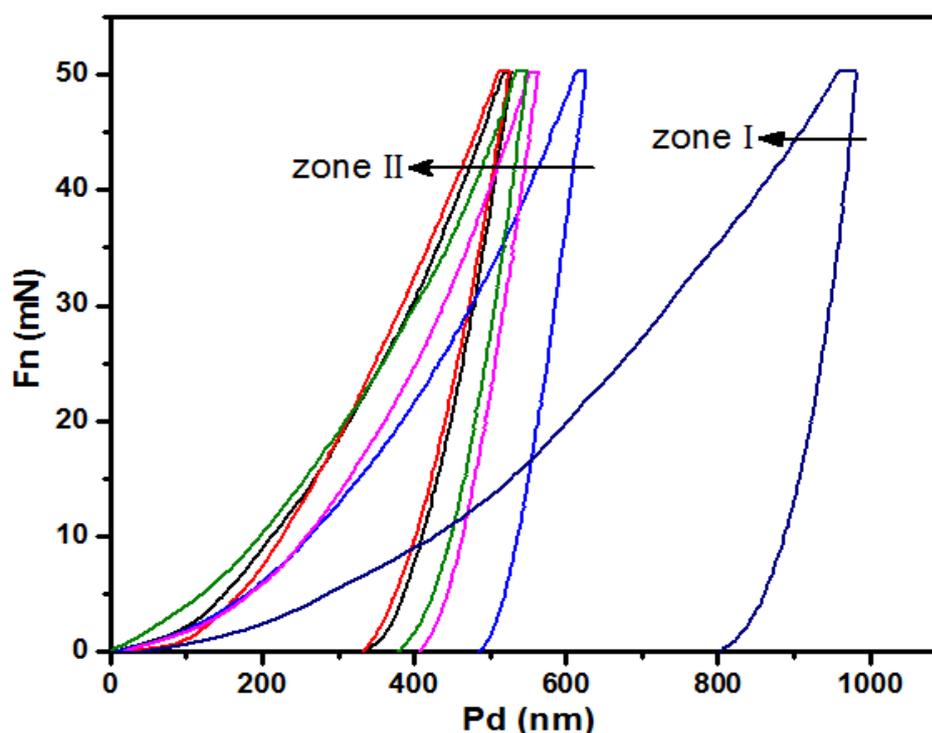
**Figure 4.12** : Microdureté Vickers de différentes zones à l'interface de l'échantillon Ti/TAC. Le courant utilisé : 60 A.

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 ( $Ti_3AlC$ ,  $TiC_{0.6}$ , 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)	$W_e$ (%)
<b>Zone I</b>	327.2	3.7219	140.14	17.85
<b>Zone II</b>				
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

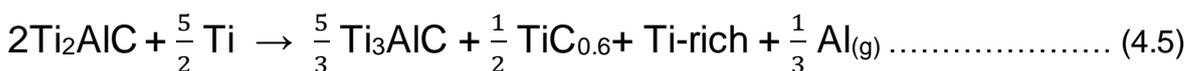
De plus, le paramètre de récupération élastique ( $W_e$ ) a été utilisé, qui est calculé à partir des profondeurs d'indentation résiduelles ( $h_p$ ) et maximales ( $h_{max}$ ) :

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

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 :

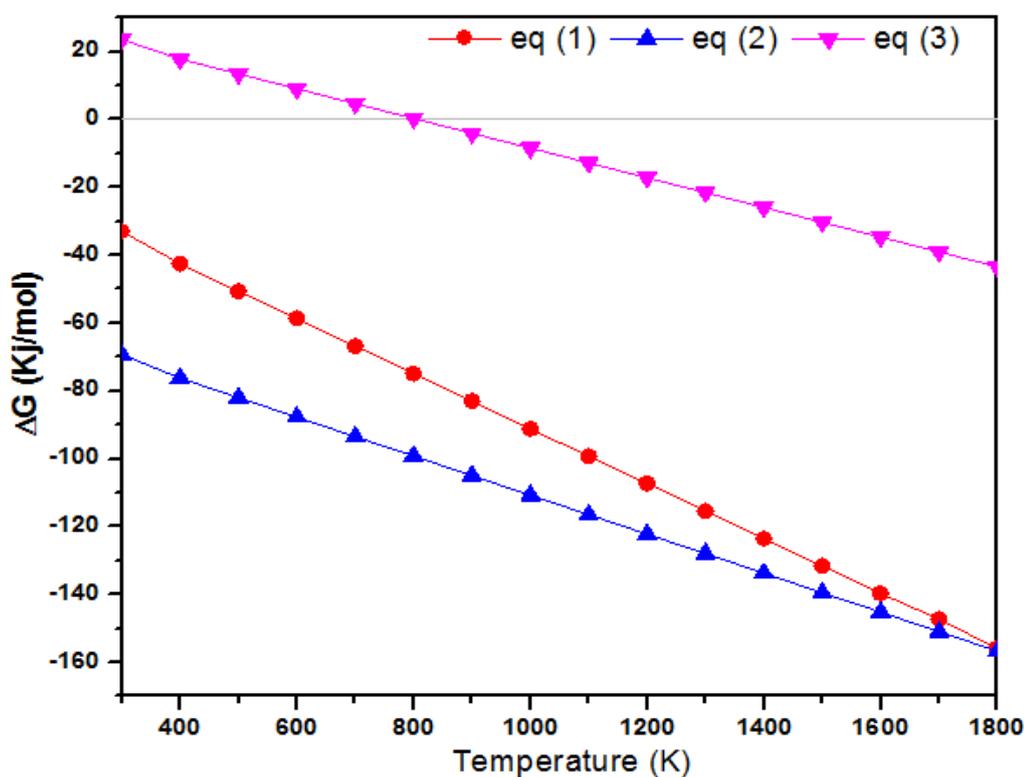


La variation d'énergie libre  $\Delta G$  des réactions ci-dessus a été calculée par les principes de thermodynamiques. Les valeurs d'enthalpie et d'entropie des différentes phases sont indiquées dans le tableau 4.8).

**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 ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ )	Entropie ( $\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$ )
$\text{Ti}_3\text{AlC}$	-277	124
$\text{Ti}_2\text{AlC}$	-267	84
$\text{Ti}_3\text{AlC}_2$	-418	136
$\text{TiC}_{0.6}$	-74	-

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



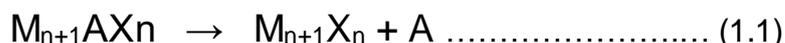
**Figure 4.14** : La variation d'énergie libre ( $\Delta G$ ) en fonction de la température, calculée à partir des réactions possibles (4.3), (4.4), (4.5).

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  $\text{Ti}_3\text{AlC}$ ,  $\text{TiC}_{0.6}$  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  $\mu\text{m}$  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<sub>0.6</sub>. Une augmentation de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> de 28 wt.% (poudre de MAXthal) à 35 wt.% (TAC) et des pics supplémentaires correspondant à Ti<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>C<sub>3</sub> (5 wt.%) ont été observés, comme il est indiqué dans le tableau 4.5). La diminution de Ti<sub>2</sub>AlC dans la zone I est due à sa transformation en Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> et Ti<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. *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 Ti<sub>2</sub>AlC peut perdre la moitié de ses plans d'Aluminium et il se transforme en Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. *Lane et al* [50], ont montré que lors du recuit à 1500 °C de Ti<sub>2</sub>AlC pendant 8 h sous argon, la phase dominante était le carbure ternaire Ti<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>C<sub>3</sub>.

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 Ti<sub>3</sub>AlC (basant sur les données de diffraction de Ti<sub>3</sub>AlC) 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<sub>0.63</sub>Al<sub>0.01</sub>C<sub>0.36</sub> et Ti<sub>0.82</sub>Al<sub>0.05</sub>C<sub>0.13</sub>).

#### 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<sub>0.6</sub> [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<sub>0.6</sub>.

#### Nano-indentation :

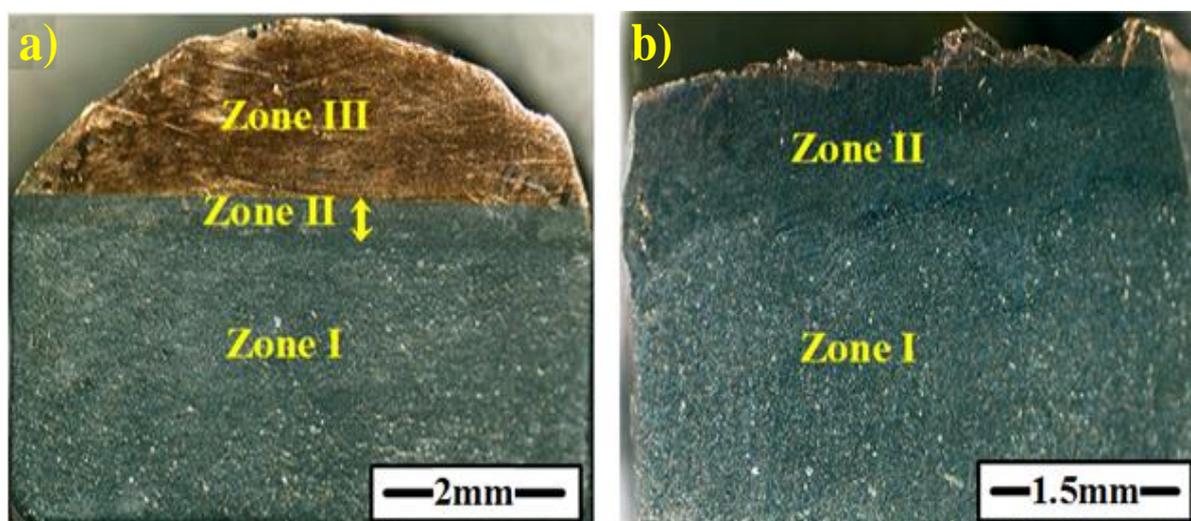
- Les valeurs de la dureté mesurées par l'essai de nano-indentation sont relativement proches à ceux de la micro dureté.
- Les valeurs du module d'élasticité (E) calculées à partir des courbes (charge-déplacement) de la zone II sont plus élevées que celles de la zone I, ce qui explique

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 ( $\text{TiC}_{0.6}$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}$ ).

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  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  et  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  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  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  et  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  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  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  en utilisant le procédé TIG, ils ont rapporté que durant le brasage, le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  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  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  en  $\text{TiC}_x$  a également été observé durant l'oxydation de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  [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  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  dans le Cu. Leurs résultats révèlent que  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  est transformé en  $\text{TiC}_x$  après l'enlèvement d'Aluminium, et cette transformation est accompagné avec un rétrécissement en volume de ~ 21 vol. %. Le rétrécissement volumique dans  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  et  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  est plus important que celui du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , parce que la densité de  $\text{TiC}_{0.6}$  ( $4.66 \text{ g.cm}^{-3}$ ) est beaucoup plus élevée que celle de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  ( $4.24 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  ( $4.11 \text{ g.cm}^{-3}$ ) comparant avec le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  ( $4.52 \text{ g.cm}^{-3}$ ) [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 ( $\approx 1$  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



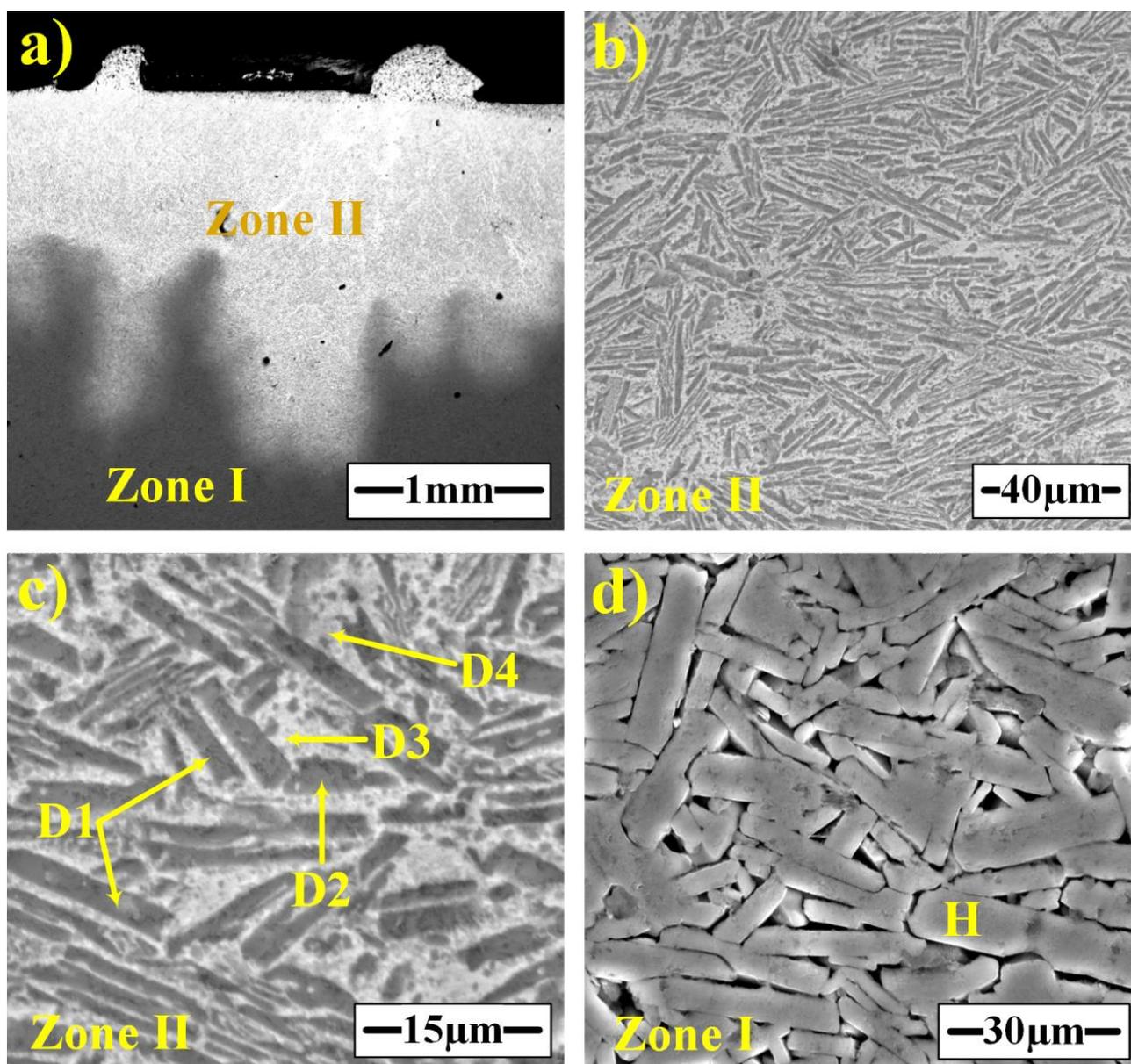
**Tableau 4.10** : Résumé des quantités et des paramètres de maille des phases obtenues à partir de l'analyse Rietveld des courbes de DRX de l'échantillon Cu/TAC (60 A).

Phase	Wt. (%)	Paramètres de maille	
		c (nm)	a = b(nm)
<b>Zone I (TAC/Cu)</b>			
Ti <sub>2</sub> AlC	21.9±2.0	1.3619	0.3059
Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	70.4±2.0	1.8512	0.3066
Ti <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	6.0±1.0	4.8008	0.3023
TiC	1.7±0.2	a = 0.4310	
<b>Zone II (TAC/Cu)</b>			
Ti <sub>2</sub> AlC	42.7±2.0	1.3622	0.3073
Cu(Al)	16.0±1.0	a = 0.3657	
AlCu <sub>2</sub> 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 Ti<sub>2</sub>AlC 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 Ti<sub>2</sub>AlC et TiC. Cette région représente probablement le AlCu<sub>2</sub>Ti identifiée par le DRX dans cette zone (diffractogramme supérieur sur la figure 4.16).

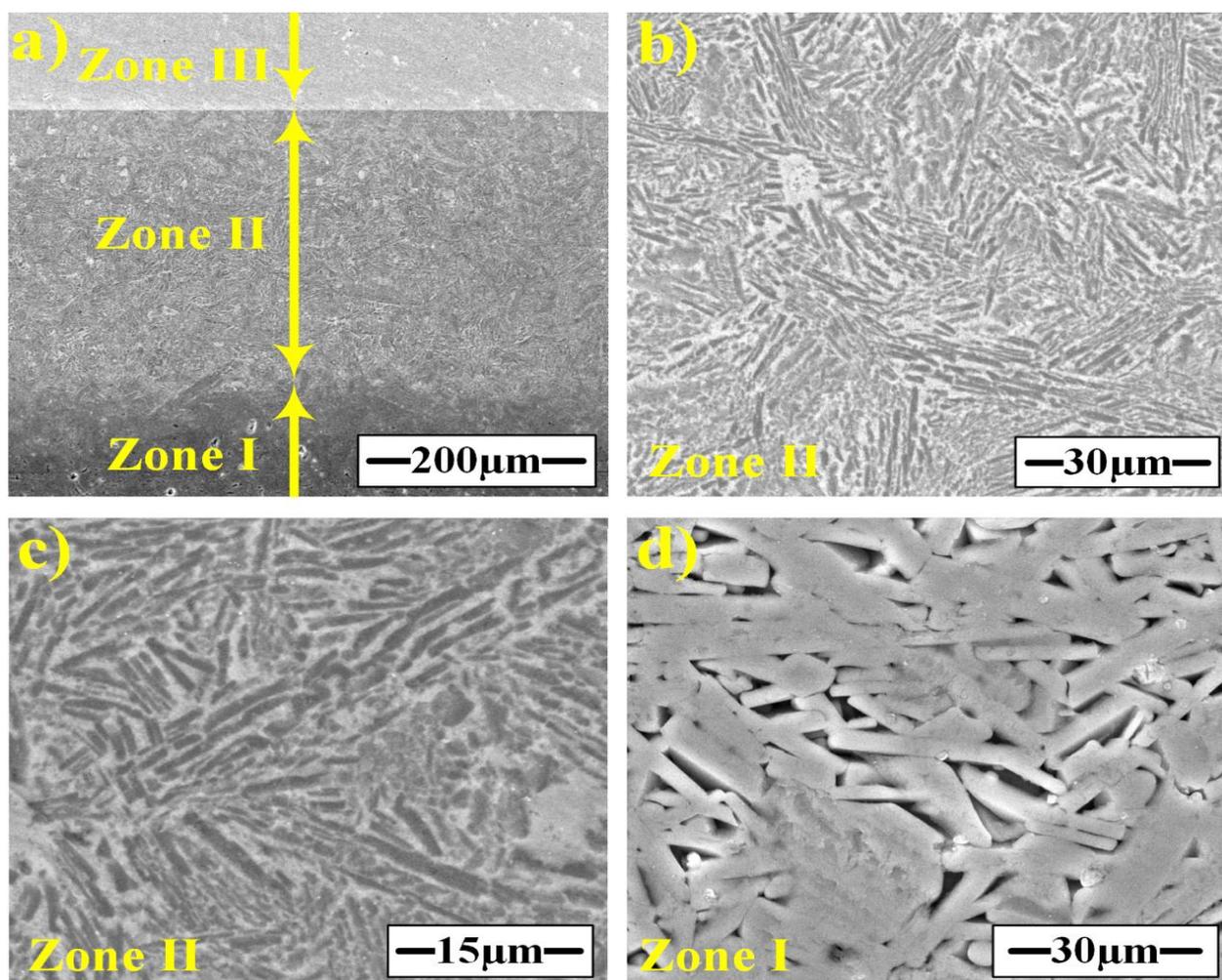
La figure 4.17d), montre une micrographie MEB de la zone I. Cette zone est caractérisée par une morphologie en forme de plaque. Sur la base des résultats d'EDS de la région marquée H (Tableau 4.11), il est raisonnable de supposer que cette région est constituée de  $Ti_3AlC_2$ .



**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).

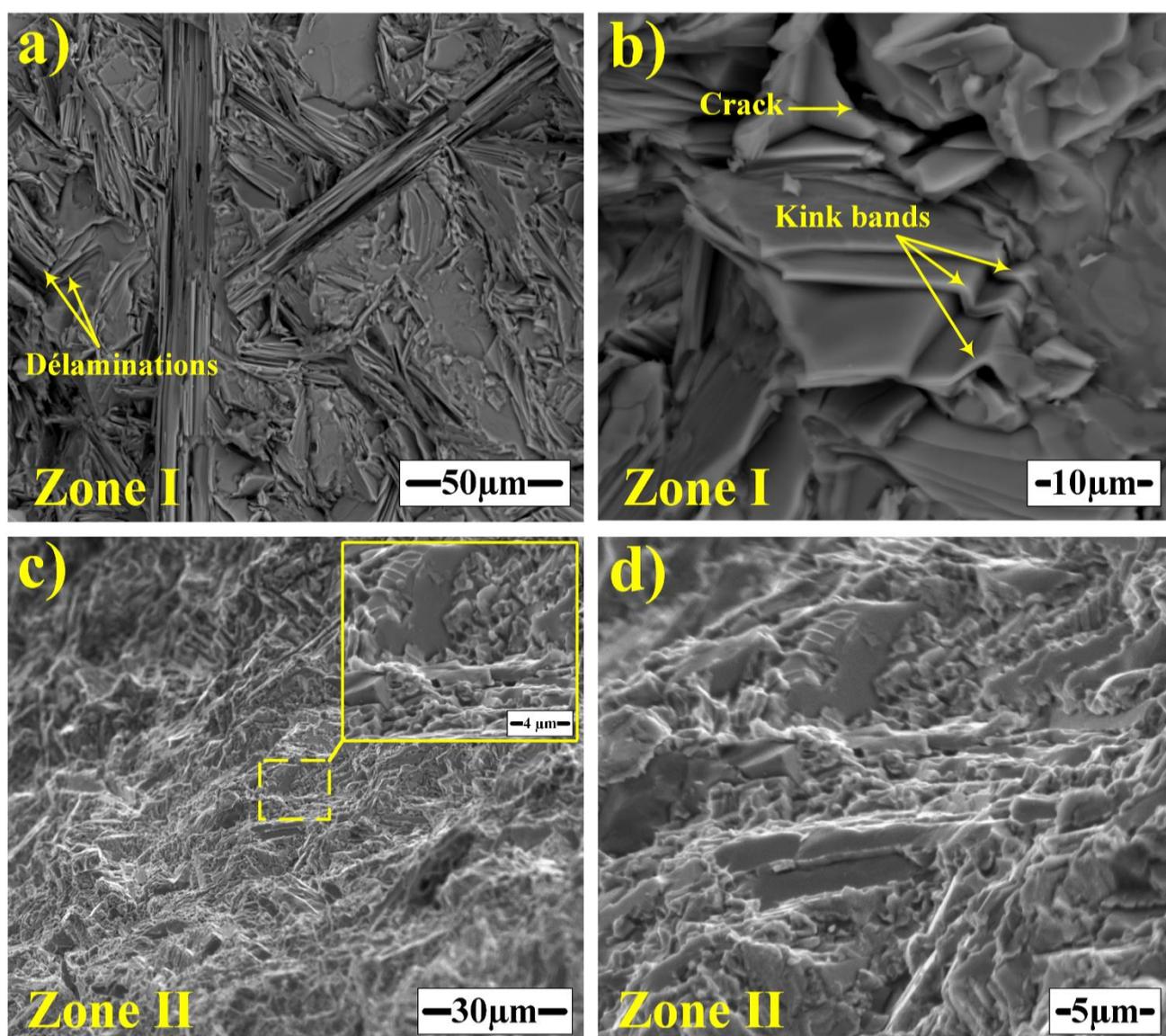
Région	Ti	Al	C	Cu	Zone	Figure
D1	50±5.5	11±0.7	27±13	12±2	II	4.17c
D2	41±5	0.6±0.15	52±7	7±1.1	II	4.17c
D3	4±0.4	10±1	-	86±7	II	4.17c
D4	31±2	20±2	-	49±4	II	4.17c
H	47±5	13.5±1.6	39.5±5	-	I	4.17d



**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.

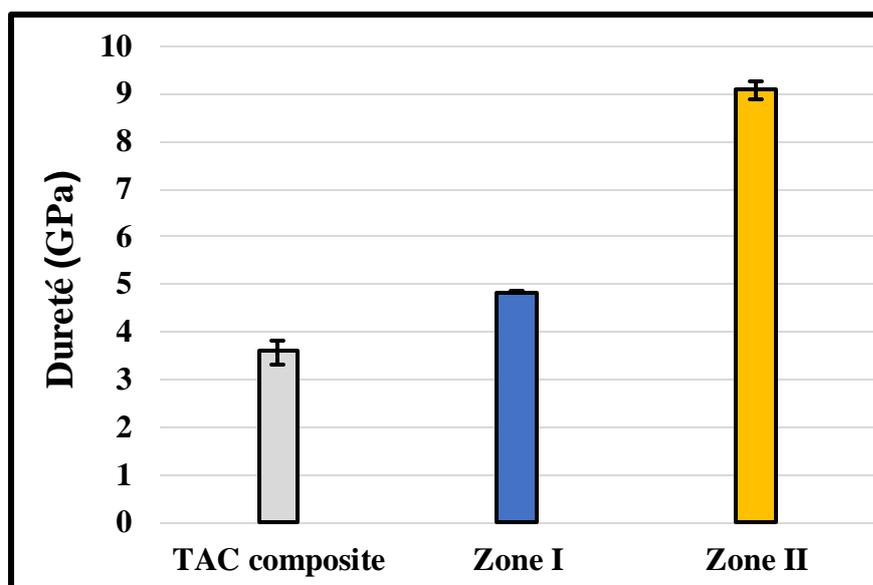
La figure 4.19), montre des imageries MEB des zones I et II fracturées. Les micrographies de la zone I (Figures 4.19a et 4.19b), montrent des mécanismes de déformation et d'endommagement multiples (similaires aux phases MAX [37, 164,165]). Dans la figure 4.19a), on peut voir que la structure est formée 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 :**

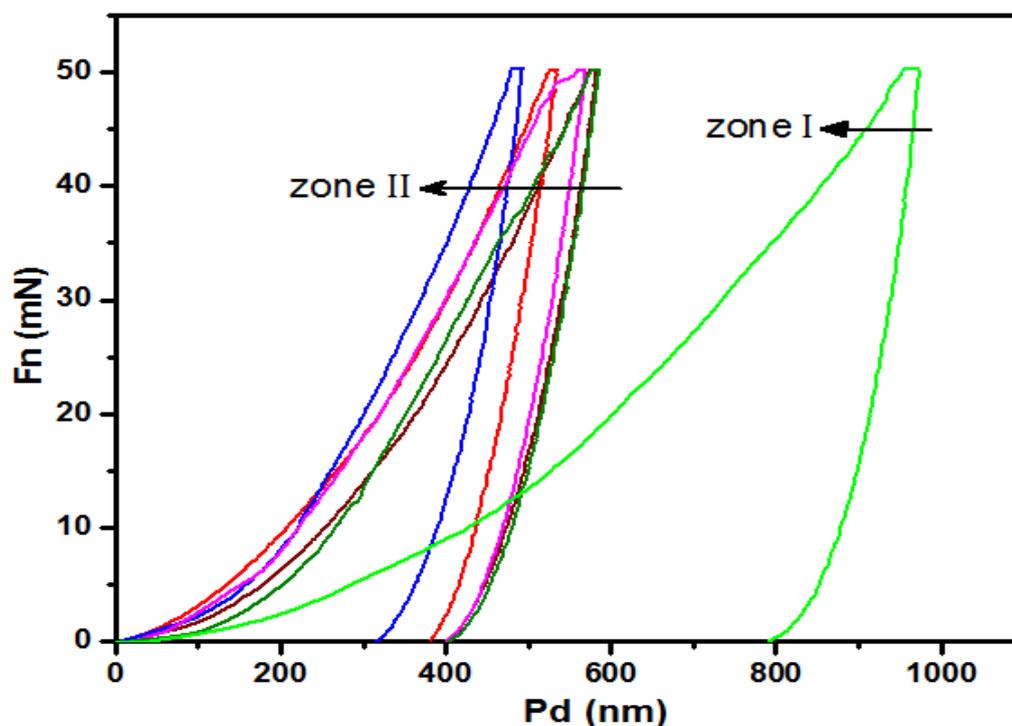
La figure 4.20, présente les valeurs de microdureté Vickers des zones I et II à travers l'interface Cu/TAC lorsque le courant était 60 A. Là encore une fois (comme l'échantillon Ti/TAC), la dureté de la zone II est supérieure à celle de la zone I. Où la dureté élevée de la zone II est liée à la présence 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).

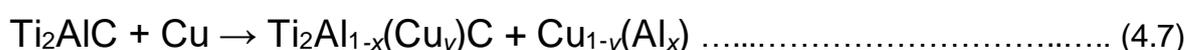
Dans un premier temps, il est possible de constater que la zone I présente une grande déformation lors de l'indentation. Ce comportement a été mis en évidence par les valeurs des propriétés mécaniques (Tableau 4.12). Alors qu'une déformation plus faible est observée dans les différentes courbes (charges - 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, AlCu<sub>2</sub>Ti, Ti<sub>2</sub>AlC 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 <sub>it</sub> (GPa)	E <sub>it</sub> (GPa)	W <sub>e</sub> (%)
<b>Zone I</b>	297.3	3.5336	138.12	16.97
<b>Zone II</b>				
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, AlCu<sub>2</sub>Ti, CuTi<sub>2</sub> et (Cu). Les données expérimentales de l'énergie libre ( $\Delta G$ ) de la formation du composé ternaire AlCu<sub>2</sub>Ti 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, Ti<sub>2</sub>AlC, TiC, Cu (Al) et AlCu<sub>2</sub>Ti 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 Ti<sub>2</sub>AlC pour former une solution solide avec le cuivre Cu(Al), et un Ti<sub>2</sub>AlC hautement défectueux. *Zhang et al* [177] ont étudié la stabilité structurale de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> dans Cu. Il était rapporté qu'une forte réaction entre Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> et Cu s'est produite à 950 °C, la réaction a été identifiée comme la diffusion d'Al à partir de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> dans le Cu pour former une solution solide de Cu(Al) et du Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> défectueux.

Concernant la phase Ti<sub>2</sub>Al(Cu)C, la structure P63/mmc de Ti<sub>2</sub>AlC a été maintenue et une modification des deux paramètres de maille a été observée. *Wang et al* [183] ont rapporté que le Ti<sub>2</sub>AlC 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.

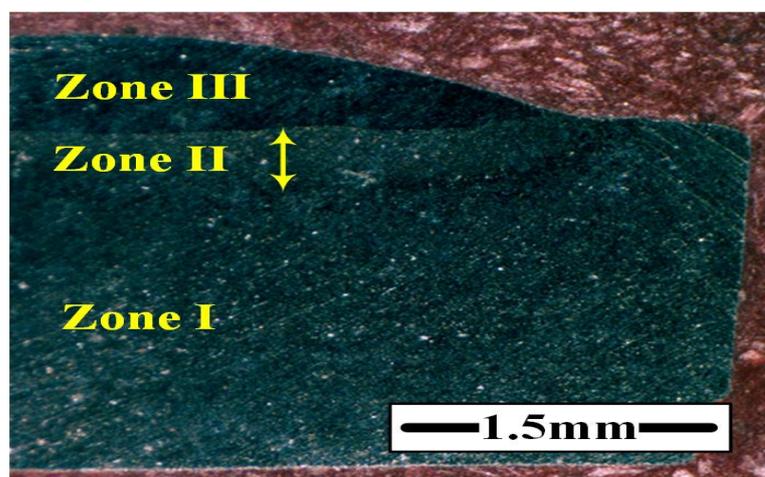
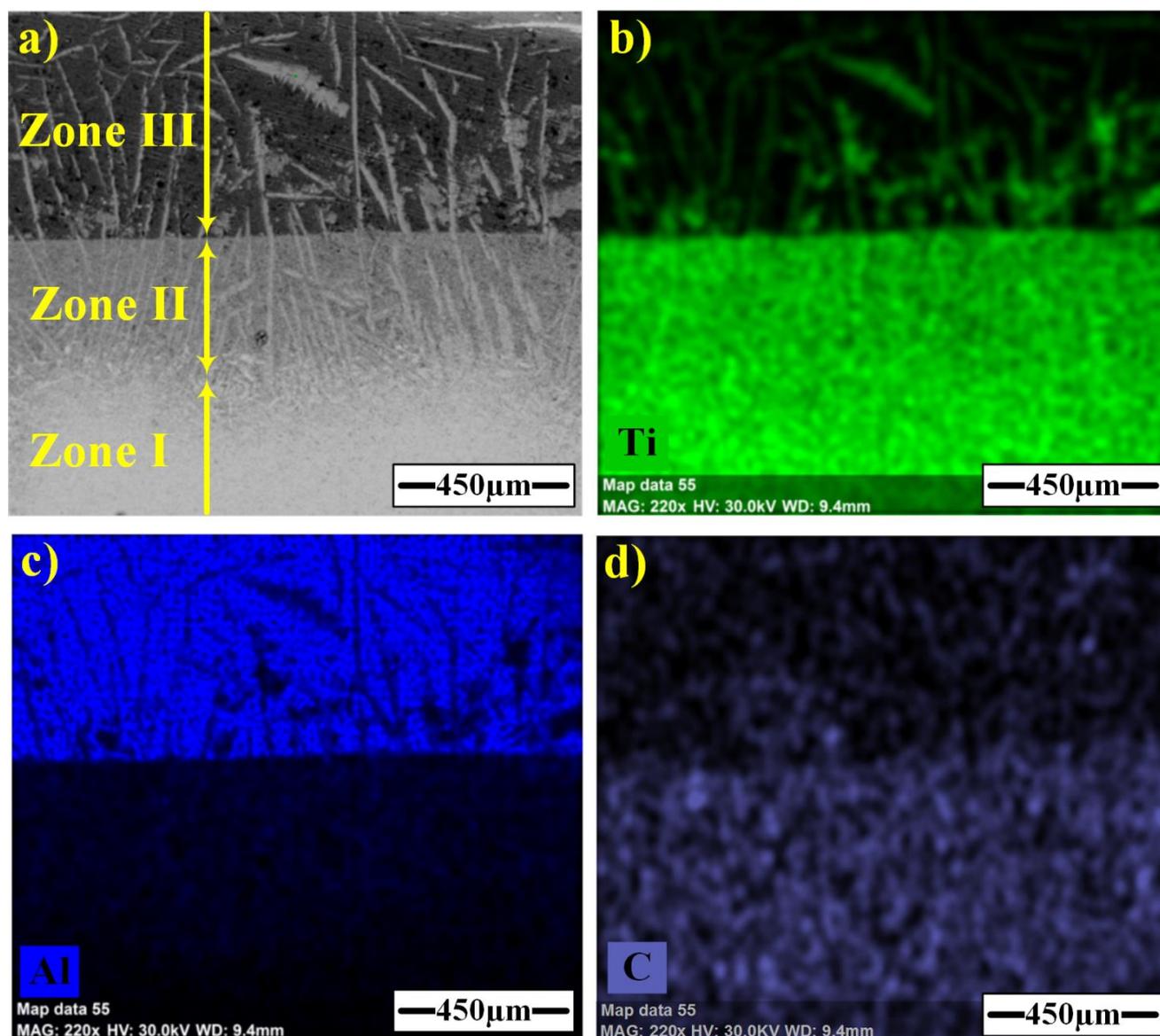


Figure 4.22 : Micrographie optique du système Al/TAC.

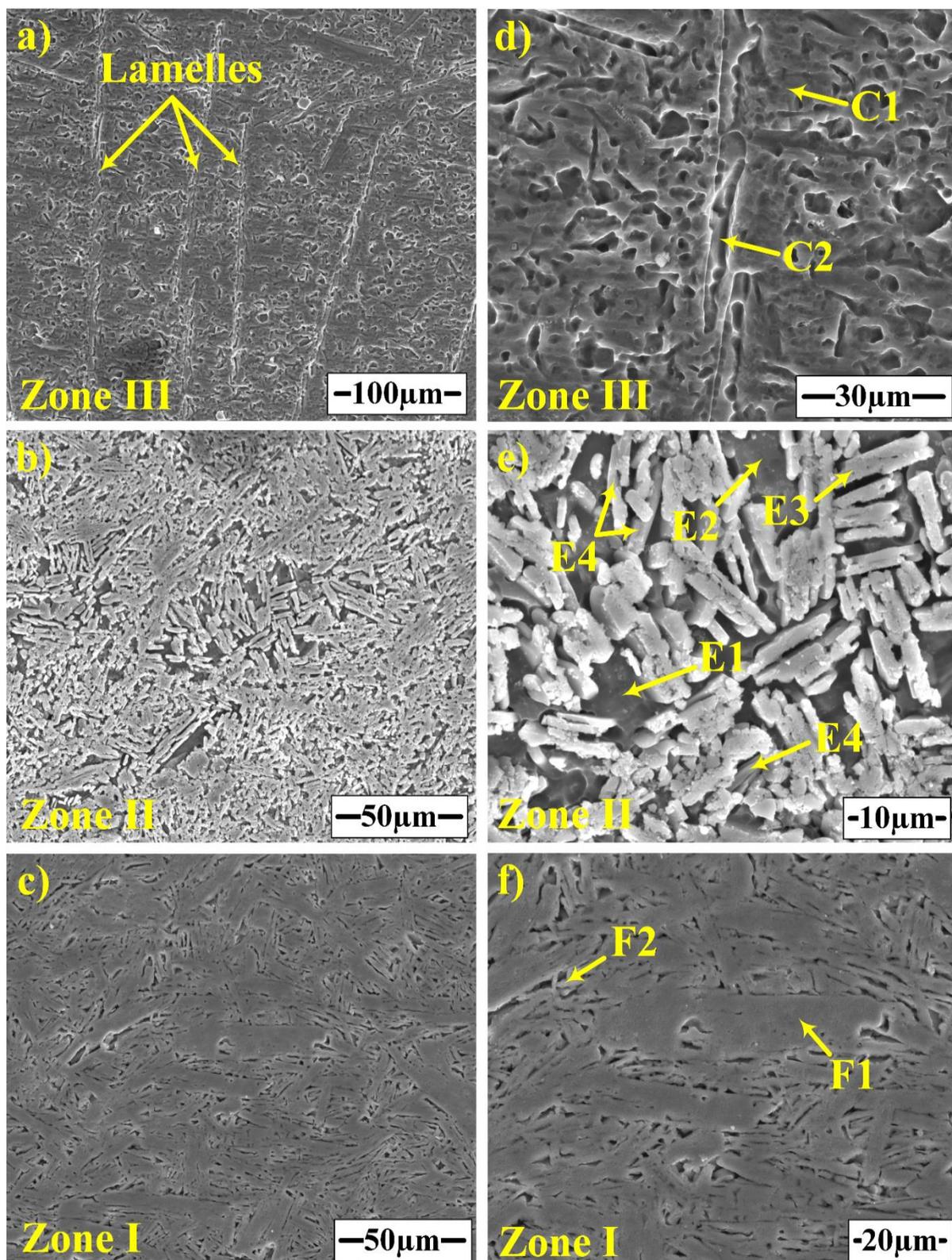
Une micrographie MEB de l'échantillon Al/TAC est représentée sur la figure 4.23a), où trois zones sont clairement identifiables. La zone I représente le TAC affecté thermiquement, la zone II représente la région d'inter-diffusion (TAC décomposé), et la zone III c'est la zone de brasage caractérisée par 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  $\text{TiAl}_3$ .

La zone II (région adjacente à la zone de brasage) corespond au TAC décomposé, elle contient quatre 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  $\text{TiAl}_2$  et  $\text{TiAl}$ . La composition des plaquettes, E3 ( $\approx \text{Ti}_{0.51}\text{Al}_{0.03}\text{C}_{0.46}$ ) est identifiée comme un  $\text{TiC}$  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  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ .

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  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , et que le point F2 ( $\approx \text{Ti}_{0.46}\text{Al}_{0.14}\text{C}_{0.40}$ ) correspond à un  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  ou un  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  défectueux.

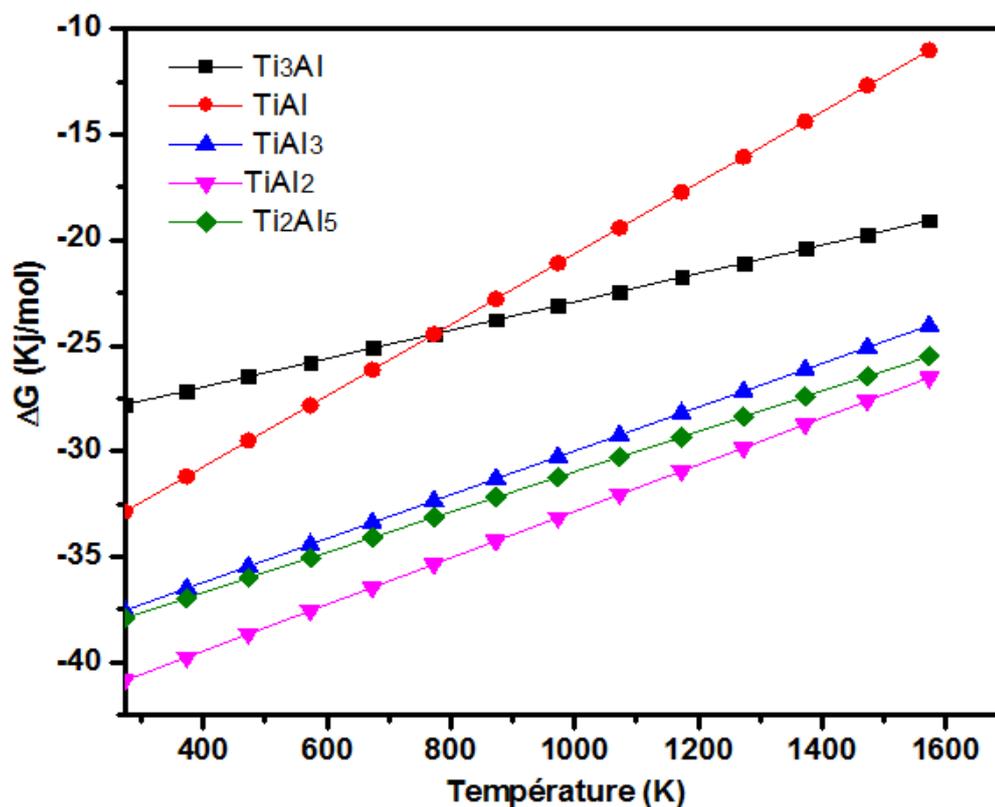
### Discussion :

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  $\text{TiAl}_3$ ). 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  $\text{TiAl}_3$ . Cependant, d'autres intermétalliques comme le  $\text{Ti}_3\text{Al}$  et  $\text{TiAl}$  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  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}$ ,  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{TiAl}_2$  et  $\text{Ti}_2\text{Al}_5$ , 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, $\Delta G$
$\text{Ti}_3\text{Al}$	$-29633.6 + 6.70801 T$
$\text{TiAl}$	$-37445.1 + 16.79376 T$
$\text{TiAl}_3$	$-40349.6 + 10.36525 T$
$\text{TiAl}_2$	$-43858.4 + 11.02077 T$
$\text{Ti}_2\text{Al}_5$	$-40495.4 + 9.52964 T$

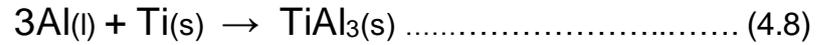


**Figure 4.25 :** Énergie libre de formation de différents composés intermétallique Ti–Al en fonction de la température.

D'après cette figure (Figure 4.25), il est clair que dans cette plage de température, TiAl<sub>3</sub> a une énergie libre de formation inférieure à celles des composés Ti<sub>3</sub>Al et TiAl ( $\Delta G_{(TiAl_3)} < \Delta G_{(TiAl)}$  et  $\Delta G_{(Ti_3Al)}$ ). Donc, on peut dire que la formation de TiAl<sub>3</sub> est plus favorable. Par contre l'énergie libre de formation de TiAl<sub>3</sub> est supérieure à celles des composés TiAl<sub>2</sub> et Ti<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> ( $\Delta G_{(TiAl_3)} > \Delta G_{(TiAl_2)}$  et  $\Delta G_{(Ti_2Al_5)}$ ). Selon *Raman et al* [187], la formation de TiAl<sub>2</sub> 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 TiAl<sub>2</sub> et le Ti<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>. Donc, la formation de TiAl<sub>3</sub> 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 (Ti<sub>3</sub>Al 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 ( $\text{Ti}_{1-x}$ ) 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  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . Cela est dû à la transformation partielle de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  vers  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ .

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.

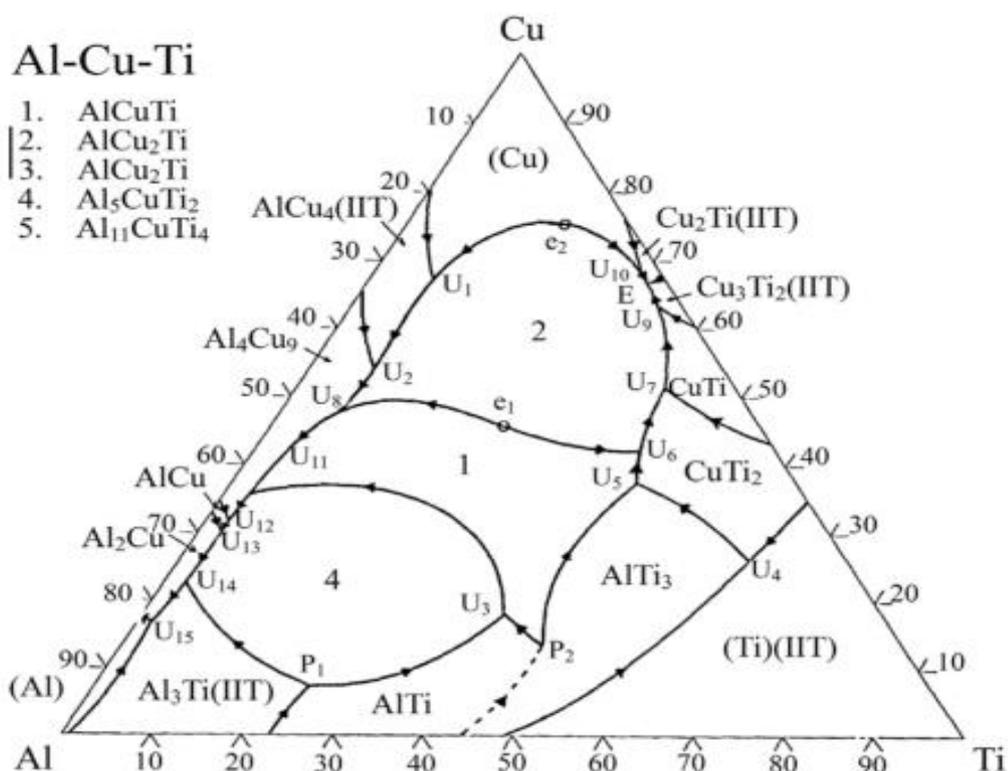
La synthèse de la phase  $Ti_2AlC$  massif avec une grande pureté à l'aide d'un des procédés de frittage connus (Pressage à chaud, Pressage isostatique à chaud ou le Spark Plasma sintering) est aussi envisagée, où on peut atteindre la pureté désirée en jouant sur des différents paramètres, tels que :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



## ANNEXE 2

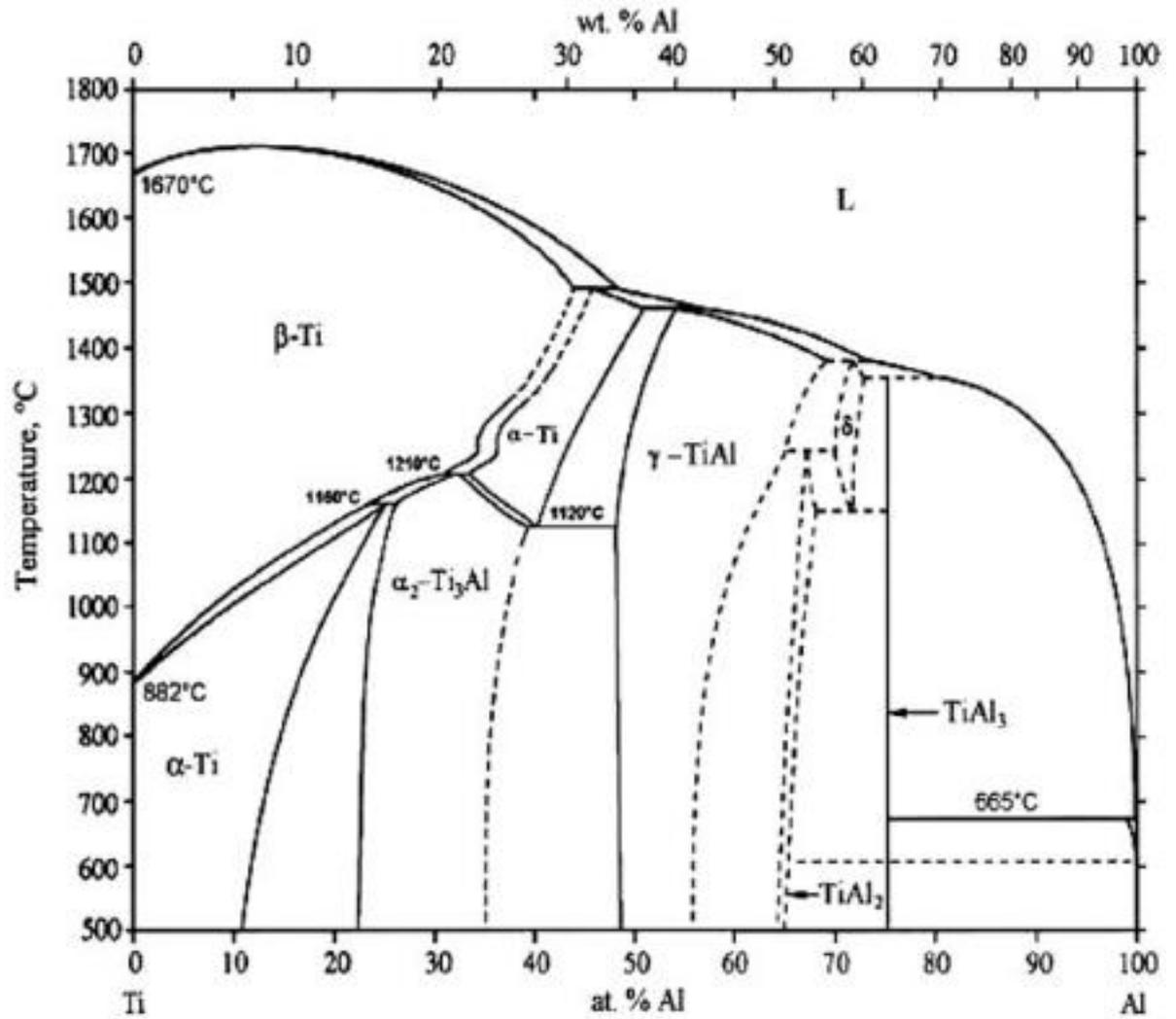
Coupe isotherme du système (Al-Cu-Ti) et les différentes phases qui pourraient se produire dans ce dernier, avec le schéma des réactions :



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

## 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.
- $\nu$  : coefficient de poisson.
- $Z_{av}$  : électrons de valence.
- $2\theta^\circ$  : angle de diffraction.
- $\Delta G$  : variation d'énergie libre.
- $\Delta x$  : différence d'électronégativité.
- $\alpha$  : coefficient de dilatation thermique.
- $\beta$  : facteur de correction lié à la géométrie du l'indenteur.
- $\gamma_{sv}, \gamma_{sl}$  et  $\gamma_{lv}$  : tension interfaciales, solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur, respectivement.
- $\eta$  : rendement.
- $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident.
- $\theta_y$  : angle de contact.

- $\rho$  : 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 poids).

## 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, "Ti<sub>2</sub>AlN, eine Stickstoffhaltige H-Phase", *Monatsh. Chem.*, **94**, 1198 (1963).
- [8] W. Jeitschko, H. Nowotny and F. Benesovsky, "Die H-Phasen: Ti<sub>2</sub>CdC, Ti<sub>2</sub>GaC, Ti<sub>2</sub>GaN, Ti<sub>2</sub>InN, Zr<sub>2</sub>InN, and Nb<sub>2</sub>GaC", *Monatsh. Chem.*, **95**, 178 (1964).
- [9] W. Jeitschko, H.Holleck, H. Nowotny and F. Benesovsky, "Phasen mit Aufgefulitem Ti<sub>2</sub>Ni-Tyo", *Monatsh. Chem.*, **95**, 1004 (1964).
- [10] W. Jeitschko, H. Nowotny and F. Benesovsky, "Die H-Phasen Ti<sub>2</sub>TiC, Ti<sub>2</sub>PbC, Nb<sub>2</sub>InC, Nb<sub>2</sub>SnC und Ta<sub>2</sub>GeC", *Monatsh. Chem.*, **95**, 431 (1964).
- [11] W. Jeitschko, H. Nowotny and F. Benesovsky, "Die H-Phasen Ti<sub>2</sub>InC, Hf<sub>2</sub>InC und Ti<sub>2</sub>GeC", *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 Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>2</sub>AlN, Nb<sub>2</sub>AlC, and (Ti<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>AlC", *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 Zr<sub>2</sub>AlC", *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 Zr<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 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 Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>, or Ti<sub>3</sub>AlN<sub>2</sub> 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 Ta<sub>4</sub>AlC<sub>3</sub>", *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 201902 (2006).
- [46] C. Hu, J. Zhang, J. Wang, F. Li, J. Wang and Y. Zhou, "Crystal structure of V<sub>4</sub>AlC<sub>3</sub>: 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, "Ti<sub>2</sub>GaC, Ti<sub>4</sub>GaC<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>GaC – 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. Stanelly, "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, "Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>: 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 Ti<sub>2</sub>AlN 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 Ti<sub>2</sub>AlC/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 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 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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 Ti<sub>2</sub>AlC/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 Ti<sub>2</sub>AlC–Ti<sub>2</sub>AlC joint by using pure-silver filler metal", *Ceram. Int.*, **41**, 8203-8210 (2015).
- [128] A. Li and Y. Zhou, "Joining of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 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. Woirgard, 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  $\alpha$ -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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, MgO, B<sub>4</sub>C, 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 TiAl<sub>3</sub> 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).