

République algérienne démocratique populaire
Ministère l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1

Faculté des Sciences
Département de mécanique

Mémoire de fin d'études
Option :génie des matériaux

THEME

Etude de la synthèse par la méthode de sels en fusion " molten salts " de la phase MAX Cr_2AlC et la phase MAB Fe_2AlB_2 .

Réalisé par :

- *Chahinez DIFFEL*
- *Rania Nourhane MEBARKI*

Promoteur :

- *Dr . BENAMOR Abdessabour*

Co-promotrice :

- *Dr .BENAMOR Hiba*

Juillet 2021

Remerciement

Nous sommes tous d'accord que cette partie est certainement la plus agréable à écrire. Il est satisfaisant de rédiger ces ultimes phrases dans un doux moment de relâchement intellectuel.

Nous tenons à s'excuser par avance auprès de toutes les personnes que nous aurions pu oublier de citer dans ces remerciements, et qu'elles reçoivent ici toute notre gratitude et sympathie.

Nous remercions tout d'abord Allah le tout puissant et miséricordieux de nous avoir donné le courage, la confiance en soi, la sagesse, et la patience de terminer ce travail.

Nous remercions nos familles pour leurs aides, sans leurs présences nous aurions jamais pu en arriver ou nous sommes aujourd'hui

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au centre de recherche en technologies industrielles de Cheraga, Alger

En suite, nous remercions nos familles

Ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas eu avoir le jour sans l'encadrement de monsieur Benammour Saber, pour cela nous tenons à le remercier tout particulièrement pour avoir accepté d'encadrer ce travail, pour son aide, ses encouragements, et son soutien sans faille. Les nombreuses heures passées à discuter les résultats ont contribué à l'achèvement de ce mémoire

Nous tenons à remercier monsieur Hadji de nous avoir accueilli dans son laboratoire nous tenons à remercier sincèrement et cordialement l'ensemble des membres du jury d'avoir fait l'honneur de juger ce travail afin d'en améliorer le contenu. nous adressons également nos remerciements à tous nos enseignants sans exception de nous avoir guidés tous ces années, et au personnel du centre de recherche de nous avoir accueilli chaleureusement dans leur laboratoire

Problématique :

La présente étude s'intéresse à la synthèse de la phase MAX et la phase MAB sans l'utilisation du four sous vide. En protégeant le mélange de poudre de la phase MAX (Cr, Al et le C) et la phase MAB (Fe, Al, B, Sn) avec des sels fondus protecteurs (KBr et NaBr) contre l'oxydation sous 3 différentes températures (900°C, 1000°C, 1050°C) pour obtenir la phase voulue.

Sommaires

- Remerciement
- Problématique et résumé
- Présentation du projet et problématique
- Introduction générale1

Chapitre I : présentation des Phases MAX et phases MAB

1.1	Presentation des phases MAX	2
1.1.1	-Introduction	2
1.1.2	- Historique.....	3
1.1.3	- Application.....	3
1.1.3.1	- Eléments chauffants	4
1.1.3.2	- Buse de bruleur a gaz.....	4
1.1.3.3	- Pièces tribologiques.....	5
1.1.4	- Structures des phases MAX.....	6
1.1.4.1	- Structures cristallographique.....	6
1.1.4.2	- Liaison atomique	7
1.1.5	- Propriétés	8
1.1.5.1	- Propriétés physiques.....	8
1.1.5.2	- Propriétés électriques.....	8
1.1.5.3	- Propriétés élastiques.....	9
1.1.5.4	- Propriétés mécaniques.....	9
	➤ Dislocation.....	10
	➤ Mécanisme de la formation des bands de king.....	11
	➤ Résistance a l'oxydation.....	11
1.1.6	- Propriétés de Cr ₂ AlC.....	12
1.2	- Présentation des phases MAB.....	13
1.2.1	- Introduction.....	13
1.2.2	- Le système cristallin des phases	13
1.2.2.1	- Microstructure des phases MAB.....	13
1.2.2.2	- Structure cristalline des phases MAB.....	14

1.2.3- Propriétés des phases MAB.....	15
---------------------------------------	----

1.3- Conclusion	16
-----------------------	----

Chapitre 2 :

2.1- Méthode d'élaboration des phases MAX.....	17
--	----

2.2- Métallurgie des poudres.....	18
-----------------------------------	----

2.3- Frittage.....	19
--------------------	----

2.3.1- Frittage en phase liquide.....	20
---------------------------------------	----

2.3.2- Frittage en phase solide.....	21
--------------------------------------	----

2.3.3- Frittage réactif	22
-------------------------------	----

2.4- Pressage a chaud unidirectionnel HP.....	23
---	----

2.5- Pressage a chaud isostatique HIP.....	23
--	----

2.6- Technique du spark Sintering SPS.....	24
--	----

Chapitre 3 :

3.1- Introduction	25
-------------------------	----

3.2- Elaboration.....	25
-----------------------	----

3.3- Mode opératoire.....	25
---------------------------	----

3.3.1- Pesage.....	27
--------------------	----

3.3.2- Broyage.....	28
---------------------	----

3.3.3- Compactage.....	29
------------------------	----

3.3.4- L'encapsulation.....	31
-----------------------------	----

3.3.5- Four.....	32
------------------	----

3.3.6- Récupération des poudres	35
---------------------------------------	----

3.3.7- Filtration.....	35
------------------------	----

3.3.8-Rinçage.....	36
--------------------	----

3.4- Caractérisation.....	39
---------------------------	----

3.5- Diffraction par rayon X DRX.....	39
---------------------------------------	----

Chapitre 4

4.1-Introduction	41
------------------------	----

4.2- le sel protecteur	42
------------------------------	----

4.2.1-le KBr (bromure de sodium) est le NaBr(bromure de potassium).....	42
4.3- Diffraction des rayons X de la phase MAX traités avec le KBr.....	42
4.4 -Diffraction des rayons X de la phase MAB traités avec le KBr	44
4 .5- Diffraction des rayons X de la phase MAX traités avec le NaBr.....	45
4.6- Diffraction des rayons X de la phase MAB traités avec le NaBr.....	46
5 -conclusion générale	48

1-Introduction générale :

les céramiques et les métaux sont les matériaux les plus utilisés, Durant ces dernières années, les céramiques ternaires ont attirées une grande attention de la communauté scientifique, à cause de leurs grande résistance à l'usure et l'oxydation[1] [2] En revanche les céramiques présentent quelques désavantages tels que, la fragilité, la faible résistance au choc thermique, et surtout leur mauvaise usinabilité ce qui rend la fabrication des composantes mécaniques avec une certaine complexité impossible.

Parmi ces céramiques on trouve les phases MAX et les phases MAB, qui sont des phases céramiques nano-lamellaires avec des propriétés intermédiaires entre celles des céramiques et celles des métaux [3], [4]

Les phases MAB sont des borures ternaires ; ils sont très récents et à ce jour ils présentent plusieurs formules chimique du type : M_2AlB_2 [5]–[6], $MAIB$ [7], [8], [9] et $M_{n+1}AlB_n$ [10], [11], avec M : métal de transition, A : Al ou Si [12], [13], et B : Bore.

Ils présentent une combinaison de propriétés intéressantes comme : leur grand module de Young [14], leur conductivité thermique et électrique qui est proches de celle des métaux [15], résistants aux chocs thermiques [16], grande résistance à la présence de défauts [17], [18], résistance à l'oxydation [19], [20], et seulement pour les phases MAX, une bonne usinabilité [14].

La synthèse des phases MAX et MAB se font par frittage réactif métallurgique et céramique, sauf que ces méthodes utilisent du gaz protecteur (Argon) .

Dans ce travail . La synthèse du Cr_2AlC et Fe_2AlB_2 par la méthode de sels en fusion est présenté. Pour faire ce résultat organisé comme suite :

- Le chapitre 1 sera consacré a l'étude bibliographique
- Le chapitre 2 consiste les méthodes de la synthétisation
- Le chapitre 3 explique la partie expérimentale du travail
- Le chapitre 4 représente le résultat des phases obtenues par le DRX

Chapitre I : présentation des Phases MAX et phase MAB

1.1 Présentation des phases MAX :

1.1.1 Introduction :

Les phases $M_{n+1}AX_n$, ou MAX, sont des matériaux nano-lamellaires, hexagonales, usinables, classé avec les céramiques, où $n = 1, 2$ ou 3 , M est un métal de transition, A est un élément du groupe A (principalement groupes 13 et 14), et X est C et / ou N.

Les phases MAX ne sont que des carbures ou bien des nitrures ternaires qui ont de nombreux points en commun avec les carbures ou bien les nitrures correspondants (MX). Ces phases sont caractérisées par une combinaison unique de propriétés à la fois métalliques et céramiques. La particularité de cette nouvelle classe de matériaux, c'est qu'elle présente une combinaison des propriétés des métaux et des céramiques. Où les phases MAX sont de très bons conducteurs thermiques et électriques, ont des valeurs de dureté relativement faible par rapport aux céramiques, résistantes au choc thermique, ont une grande résistance à la présence des défauts, et ils ont une très bonne aptitude à l'usinabilité avec les procédés conventionnelle de fabrication.

Le diagramme illustre la localisation des éléments constitutifs des phases MAX dans le tableau périodique. Les éléments sont classés en groupes (IA à VIIA) et périodes (1 à 7). Les éléments M (Métal de transition) sont en rouge, A (Élément A) est en bleu, et X (C ou N) est en noir.

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

Figure1.1 : Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX.

1.1.2 Historique :

La découverte des phases MAX pour la première fois remonte aux années soixante-dix du vingtième siècle lorsque Nowtony et ses collègues ont mené des travaux de recherche sur la synthèse de nouveaux carbures et nitrure ce qui a abouti à la découverte de 100 nouvelles phases où 30 parmi eux appartiennent à la famille MAX phase, appeler à l'époque Hag phases ou bien H-phases [21]. [22]. [23].

Cette famille de matériaux était totalement ignorée après ça découverte à part quelques articles russes publiés en 1975-1976 [24],[25] sur la synthèse des phases Ti_2AlC , et Ti_2AlN . Mais les résultats de caractérisation par apport à la dureté rapportés dans ces études (21-24GPa) étaient contradictoires avec les valeurs connues actuellement pour les phases MAX (3-6 GPa) [26].

Pour l'histoire des phases MAX actuelles, 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. La particularité des propriétés du Ti_3SiC_2 était mentionnée pour la première fois dans les travaux de Nickle et al [27] sur la croissance de monocristal du Ti_3SiC_2 par le procédé PVD lorsqu'ils ont trouvé que ce matériau est anormalement ductile par rapport aux carbures et nitrures métalliques connus pour leur dureté. Plusieurs tentatives de fabrications des massifs de Ti_3SiC_2 effectuait sans atteindre la pureté et la densité souhaitée, et c'est qu'à 1996 que barsoum et al [28] 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 .

1.1.3 Applications :

Les phases MAX on plusieurs applications spécifiques et appropriés, ils ont été proposés dans plusieurs domaines par des travaux de recherche certifiés, dans l'industrie d'aujourd'hui ont la possibilité d'avoir un impact principal car ils peuvent remplacer un grand nuancer des métaux et alliages, sachant que leur propriété mécanique est proche de celle de ces derniers avec une capacité de résistance a des températures très élevées et a des milieux corrosifs plus leur faible densité . Les phases MAX peuvent êtres comme des céramiques et être utilisés dans les domaines qui nécessitent la particularité des propriétés des céramiques

1.1.3.1 Éléments chauffants :

La première application ciblée pour les phases MAX, c'était leurs introductions comme des éléments chauffants par une société suédoise (kanthalcorp) spécialisée dans le chauffage, qui ont eu la licence de la technologie des phases MAX de la part de l'université Drexel. L'utilisation des phases MAX et spécifiquement le Ti_2AlC comme des éléments chauffants n'étaient pas surprenante (figure 1.2). Étant donné qu'il peut résister à des températures qui dépassent $1400^{\circ}C$ sous différentes atmosphères, et à 10000 cycles de refroidissement à la température ambiante, plus leurs stabilités, et la formation d'une couche protectrice et adhérente d'oxyde sur la surface[29]. La réponse de cette phase MAX a été très appréciée à cause de sa bonne résistance à l'usure et sa résistance à la corrosion par rapport au graphite.

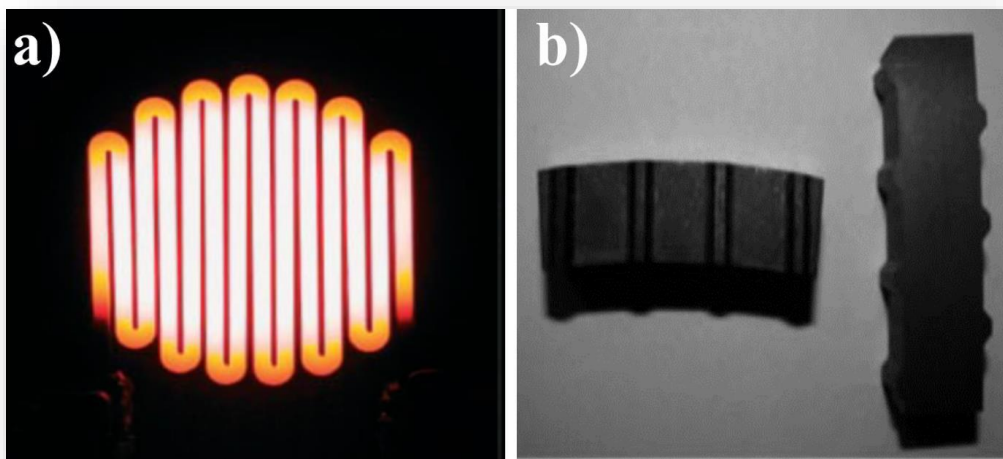


Figure 1.2 : (a) Exemple d'un élément chauffant à base de Ti_2AlC , résistant à une température de $1450^{\circ}C$, (b) Moule en Ti_2AlC utilisé industriellement [14].

1.1.3.2 Buse de brûleur à gaz :

En raison de ses excellentes propriétés à des températures élevées, et à cause de sa capacité de former une couche protectrice à base d'alumine. Le Ti_2AlC qui appartient aux phases MAX peut être utilisé dans les applications de brûleurs à gaz. Où les alliages métalliques traditionnels ont une durée très limitée (figure 1.3)



Figure 1.3: Des photos de buses en Ti_2AlC et en aciers après leurs usages. Les conditions de test qui ont provoqué une grande corrosion des buses en aciers n'ont pas affecté celles du Ti_2AlC réf [14].

1.1.3.3 Pièces tribologiques :

On peut trouver aussi les phases MAX dans des autres applications récentes dans des domaines industriels intéressants. Tels que l'électrochimie [44], l'industrie nucléaire [45], les éléments de cuisine [46], les contacts électriques [47], et autres applications tribologiques[48]. En 2009, S. Gupta et al. [30] ont testés des composites Ag/Ta_2AlC et Ag/Cr_2AlC pour des applications tribologique à haute température au contact d'une tôle mince en Inconel713. Le pouvoir lubrifiant des phases MAX à haute température diminuait le coefficient de friction entre les deux surface en contact. Il faut noter que cette application a été testée spécialement pour l'usinabilité et la conception complexe de la pièce en question.

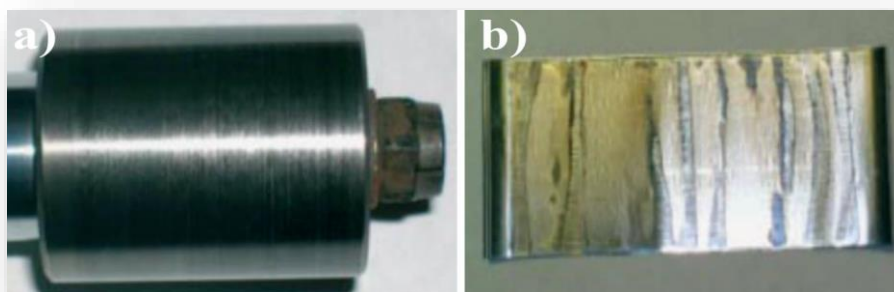


Figure 1.4 : (a) Composite Ti_2AlC/Ag (b) Tôle mince en Inconel713, après 10000 cycles [30].

1.1.4 STRUCTURE DES PHASES MAX

1.1.4.1 Structure cristallographique :

Généralement, les phases MAX ont une structure cristalline hexagonale (qui cristallisent dans le groupe d'espace P63/mmc) dont (la figure 1.5) présente les différentes mailles élémentaires selon la valeur de n. Ces structures peuvent être décrites comme la superposition de plans monoatomiques de l'élément A et de plans plus complexes formés à partir des éléments M et X, où les atomes X remplissent les sites octaédriques entre les atomes M (M6X). Les éléments A sont situés au centre des prismes trigonaux qui sont plus grands que les sites Octaédriques M6X. La principale différence entre les structures 211, 312 et 413 est le nombre de couches M séparant les monocouches A : deux couches pour la série 211, trois pour la série 312, et quatre pour la série 413. Les rapports A/M sont de 0,5, 0,33 et 0,25 pour les structures 211, 312 et 413, respectivement. Cette différence est cruciale et fondamentale pour comprendre les propriétés des phases MAX en général, et leurs propriétés mécaniques en particulier.

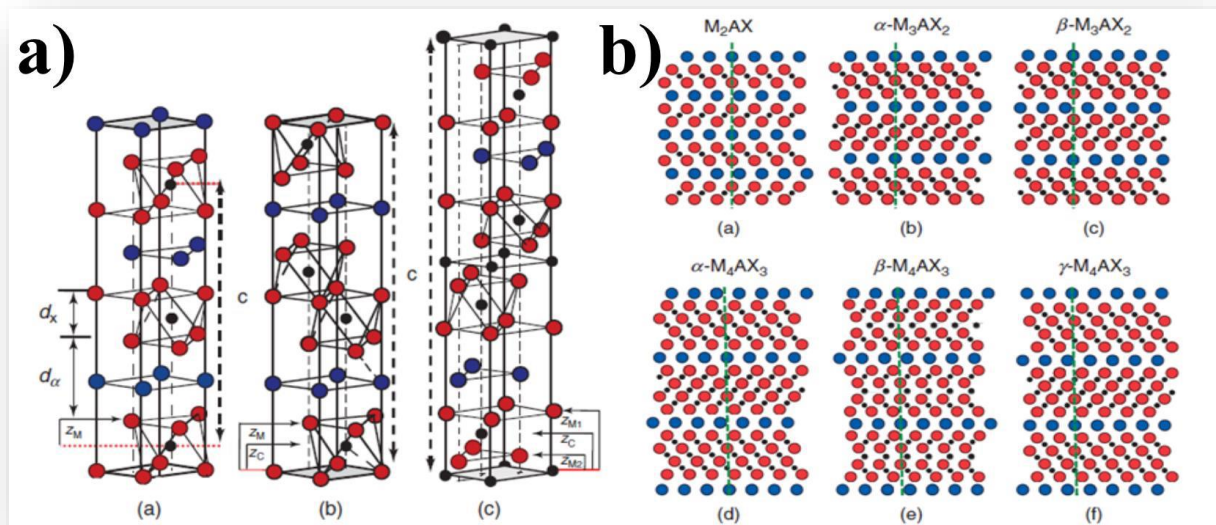


Figure 1.5 : (a) Structures cristallines des phases MAX ou n=1, 2, ou 3. Les atomes de l'élément M (en rouge), X (en noir) et A (en bleu). (b) L'empilement des couches atomiques des phases [14].

Les trois structures se différencient par leur nombre de couches octaédres séparant les plans métalliques A. Pour une phase M₂AX (211) on compte une couche d'octaédres M₆X, deux couches pour une phase M₃AX₂ (312), et trois couches pour une phase M₄AX₃ (413), les qualifiant ainsi comme étant des matériaux nano-lamellaires.

1.1.4.2 Liaisons atomiques :

Les phases MAX représentent les trois types de liaisons atomiques, à savoir : covalente, ionique et métallique. La différence en matière de structure cristallographique et la densité des liaisons atomique, fait la différence en quelques propriétés telles que : la conductivité électrique, rigidité, dureté, comportement tribologique, ...etc.

➤ **Liaison covalente :**

Elle se manifeste dans les phases MAX par la liaison entre les atomes M et X, C'est les liaisons la plus forte dans la structure des phases MAX

➤ **Liaison ionique :**

Les liaisons entre les atomes M et X sont des liaisons covalente vu la faible différence d'électronégativité $\Delta x < 1.7$. 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

➤ **Liaisons métalliques :**

Elle est présente dans les phases MAX entre les atomes M-M, elle est généralement responsable de la bonne conductivité électrique et thermique des phases MAX

1.1.5 PROPRIETES

1.1.5.1 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.

1.1.5.2 Propriétés électriques :

Les phase MAX sont de bons conducteurs électriques : Leurs conductivités électriques se situent dans la gamme entre $0.37 \cdot 10^6 (\Omega \cdot m)^{-1}$ et $14.3 \cdot 10^6 (\Omega \cdot m)^{-1}$ correspondant des valeurs de résistivité entre $0.07 \cdot 10^6 (\Omega \cdot m)$ et $2.7 \cdot 10^6 (\Omega \cdot m)$ ce qui les place dans le domaine de la conduction métallique, comme dans le cas des métaux, leur conductivité augmente linéairement avec la diminution de la température et les résistivités décroissent linéairement lorsque la température décroît [14] (voir la figure 1.6) et leur comportement peut être décrit par la relation :

$$\rho(T) = \rho_{300} [1 + \alpha (T - 300)] \text{ pour } T > 100K$$

Où α est le coefficient de température de la résistivité.

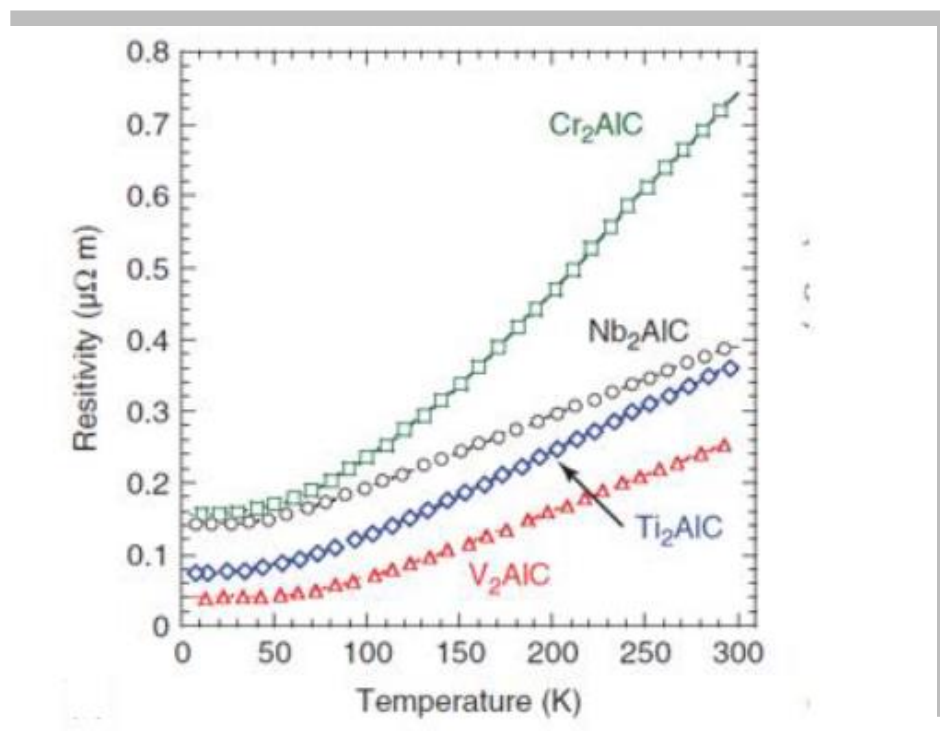


Figure 1.6: Dépendance de la résistivité à la température dans la gamme [0-100k] des phases MAX avec l'Al comme élément A réf [31].

1.1.5.3 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 1.7) [32].

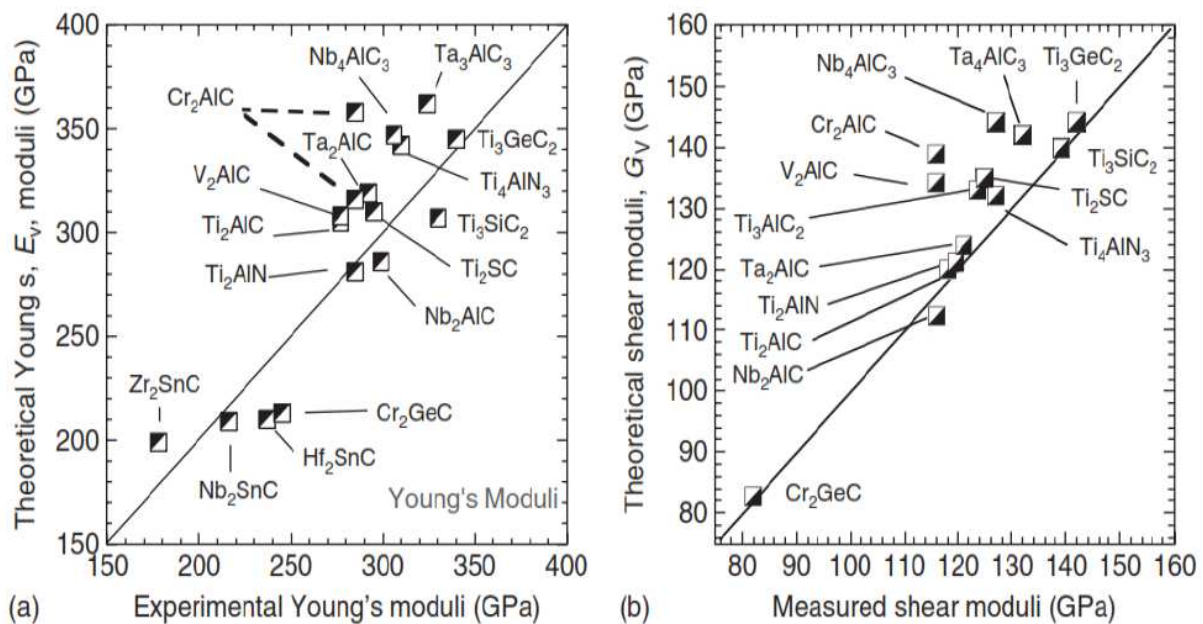


Figure 1.7 : Les valeurs théoriques et expérimentales de (a) module de Young et (b) module de cisaillement des phases MAX [32].

1.1.5.4 Propriétés mécaniques :

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

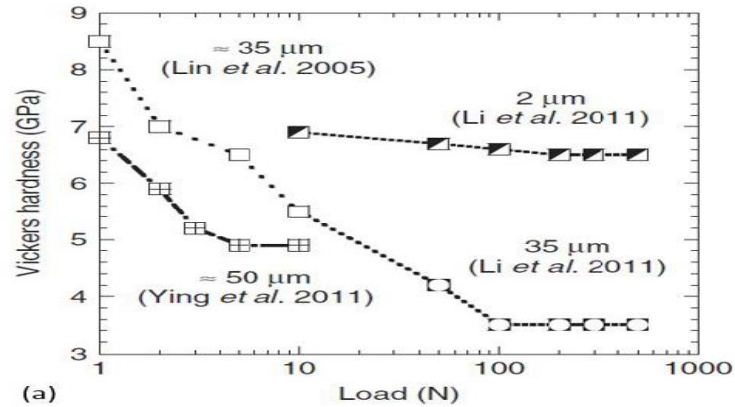


Figure 1.8 : La dureté Vickers en fonction de la charge et la taille des grains de Cr₂AlC d'après réf [33 ,34,35].

➤ Dislocations :

Les dislocations mobiles dans les phases MAX sont seulement des dislocations appartenant aux plans de bases, ils sont abondants, multipliable, et mobile. Ceci dit ils sont seulement concentrés et ils ne peuvent pas se propager en-dehors des grains sollicités parallèlement aux plans de bases. Ceci fait que les dislocations dans les phases MAX ne présentent pas les cinq mécanismes de glissement connus chez les matériaux ductiles. Pour cela, les phases MAX occupe une place intermédiaire entre les métaux et les céramiques [17], [18], [36], [37], [38].

➤ **Mécanisme de la formation des bandes de KINK :**

Barsoum et El-Raghy [39][40], interprètent la déformation des phases MAX par la délamination de grains et la formation des plans de Kink (KB), caractéristiques des matériaux lamellaires [41], [42]. 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 1.9). 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 [43]. Il a remarqué ce phénomène dans des métaux à maille hexagonale tels que le zinc et le cadmium.

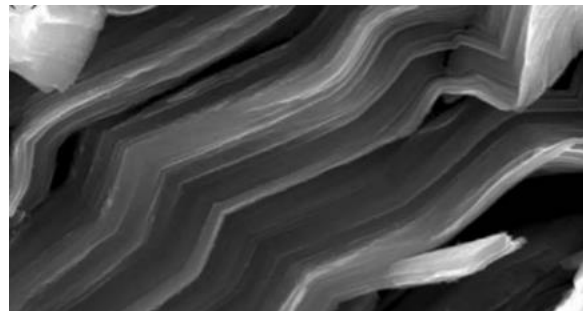


Figure 1.9 : Micrographie MEB montrant les délaminations associées aux murs de dislocations (KB) dans le Cr₂AlC

➤ **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.

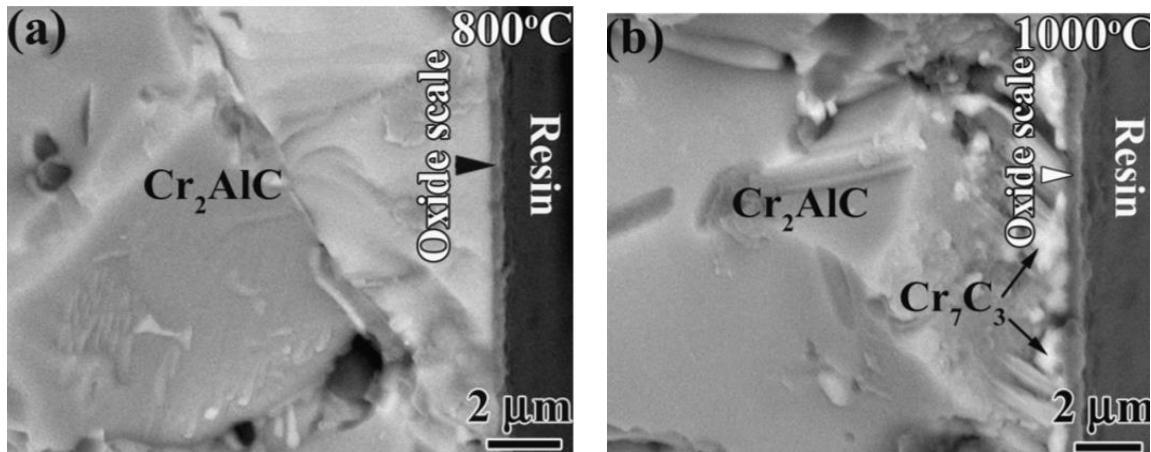


Figure 1.10: Surfaces de rupture du Cr₂AlC après oxydation dans l'air pendant 20 h à (a) 800 C et (b) 1000 C.

1.1.6 Les propriétés de Cr₂AlC :

Le paramètre de maille (Å)	a = 2.86, c = 12.82
Densité (g/cm ³)	5.1 - 5.24
Dureté Vickers (GPa)	5.5 ± 0.4
Module d'Young (GPa)	288
Résistance à la flexion (MPa)	483
Résistance à la compression (MPa)	1159
Résistivité électrique (μΩm)	0.71 - 0.74
Coefficient de dilatation thermique (K ⁻¹)	1.26 X 10 ⁻⁰⁵

Tableau 1.1: les propriétés de Cr₂AlC[44,45,46,47]

1.2 Présentation des phases MAB :

1.2.1 Introduction :

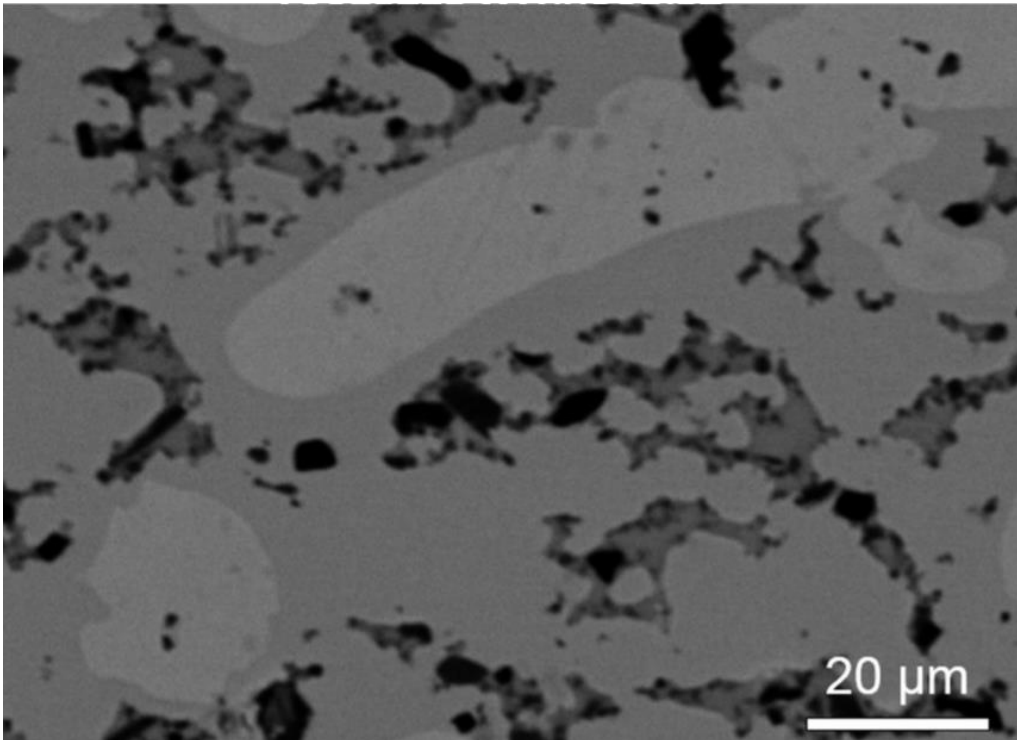
La métallurgie des poudres rassemble les procédés thermomécaniques d'élaboration et de mise en forme de matériaux métalliques à partir de poudres. Bien que les premiers objets métalliques artisanaux aient été obtenus dans la préhistoire par des techniques s'appartenant à la métallurgie des poudres et à la forge, l'industrie de la MDP est véritablement née au début du XX^{ème} siècle. Un peu plus tard, les premiers matériaux élaborés à partir des poudres. Mais c'est le développement de l'industrie automobile à partir des années 1950, qui donne véritablement son essor à cette activité de mise en forme de métaux. La MDP a de nouvelles voies technologiques, c'est un métier dans lequel la place laissée à l'imagination technologique, et grande. Ces dix dernières années ont un deux tendances contradictoires dans la structure de l'industrie de la métallurgie des poudres : le regroupement à l'échelle de la France puis de l'Europe, et maintenant du monde des entreprises produisant des pièces mécaniques frittées par voie classique et une éclosion de nouvelles petites sociétés produisant des pièces en moulages par injection. Le concept des MDP existe toujours dans différents matériaux dans de nombreux domaines. Il a ouvert une naissance à des nouvelle matériaux qui possèdent des caractéristiques mécaniques améliorés, ces matériaux deviennent du plus en plus considérables. Ainsi qu'ils combinent entre les métaux et les céramiques qui s'appellent les phases MAB.

1.2.3 Le système cristallin des phases MAB :

La cristallographie devient une partie d'une science plus vaste qui traite la structure de la physique condensée et plus précisément les nouveaux matériaux qui permet de faire évoluer d'une manière considérable la notion et les concepts des phases MAB qui s'appliquent à tout matériau quel que soit son type. En conséquence, les phases MAB ont une structure cristalline orthorhombique.

1.2.3.1 Microstructure des phases MAB :

La microstructure est définie par les phases et les défauts de manière qualitative et quantitative. Elle se caractérise par la forme, la taille, la proportion et la texture des phases. Et on a parlé dans la partie précédente sur la structure nano lamellaire des phases MAB comme montre la figure ci-dessous une microstructure nano lamellaires d'une phase MAB [4].



1.2.3.2 Structure cristalline des phases MAB :

En ce qui concerne les phases MAB on peut distinguer plusieurs structures cristallines, les plus fréquemment trouvés sont deux types M2AlB₂ et AlB (figure 1.15).

La structure cristalline M2AlB₂ a une structure cristalline orthorhombique d'un groupe d'espace Cmmm, les sous mailles des éléments MB sont séparés par une couche monoatomique de l'élément Al. Alors que dans la structure AlB, (orthorhombique, groupe d'espace Cmcm), les sous mailles des éléments MB sont séparés par deux couches monoatomiques de l'élément Al [85] ; les différentes structures cristallines des phases MAB découvertes à ce jour sont présentées dans l'Annexe 2.

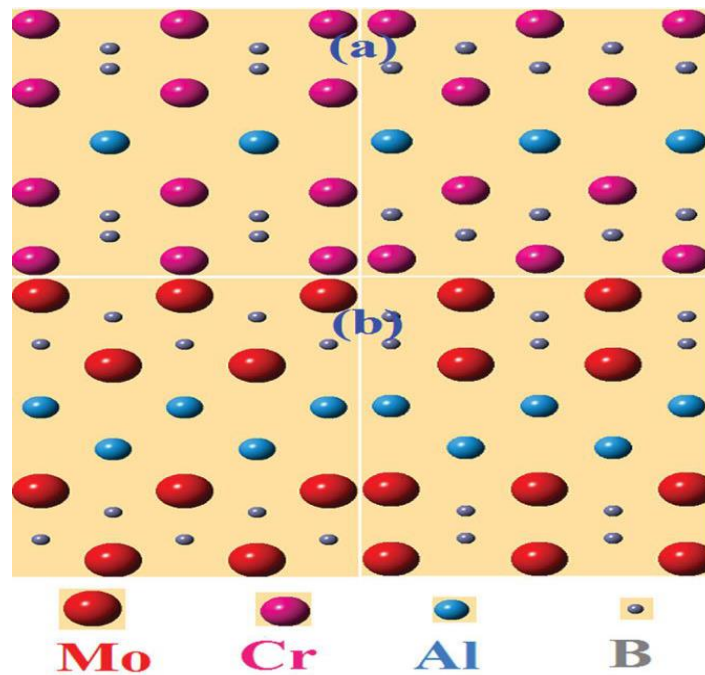


Figure 1.15 : Structure cristalline des phases MAB, (a) type Ma_1B , (b) type M_2AlB_2 [85].

1.2.6 Les Propriétés des phases MAB :

Dureté :

Les valeurs de la dureté Vickers (H_v) des phases MAB se trouve dans un intervalle allant de 6 à 22 Gpa (Tableau 1.1). Okada et al. [87] et Ade et Hillebrecht [40] ont les deux montrés que la phase la plus durs à ce jour est le Wa_1B , avec une dureté d'environ 19-21 Gpa. Les auteurs ont aussi mesurés d'autres phases MAB (Cr_2AlB_2 , Cr_3AlB_4 , Mn_2AlB_2 et Fe_2AlB_2) ils ont montrés que ces phases ont relativement faible dureté par rapport au Wa_1B , car ce dernier possède des liaisons M-M, M-B et BB très fortes.

1.3 Conclusion :

L'étude bibliographique sur les matériaux utilisés dans cette thèse à savoir les phases MAX et MAB, peut être résumée par les points suivants :

La structure cristalline des phases MAX et MAB est une structure dérivée de leurs carbure/nitride (MX) et Borure (MB), intercalés et nano laminés par une ou deux couches mono atomique de l'élément A.

Elles sont de bons conducteurs électriques et thermiques et sont résistantes à la corrosion et à l'usure.

.Les phases MAX sont généralement rigides, légères et plastiques à haute température. Elles partagent leurs propriétés thermiques, élastiques, chimiques et électriques avec la phase MX correspondante.

- Les phases MAX possèdent aussi des propriétés mécaniques uniques : tolérantes à l'endommagement, résistantes aux chocs thermiques et usinables.

Chapitre 2 :

2.1-Methode d'élaboration des phases MAX:

Divers chercheurs ont essayé de synthétiser des phases MAX en employant différentes méthodes de synthèses.

Il est possible aujourd'hui d'élaborer des phases MAX sous plusieurs formes distinctes, sous forme de matériaux massif poly cristallins ou monocristallins ou bien sous forme de films minces.

Les échantillons massifs poly cristallins sont obtenus à partir de la métallurgie des poudres, principalement par de nombreuses techniques parmi les quelles on cite :

- La technique HP « Hot pressing »[55]
- La technique SPS « Spark Plasma Sintering »[56]
- La technique SC « Slip Casting »[57]
- La technique HIP « Hot Isostatic Pressing »[58]

Ces techniques donnent des matériaux très denses de faible porosité et avec des tailles de grains de l'ordre du micron.

Concernant les films minces, trois techniques de synthèse de phases MAX sont généralement utilisées : [59]

- Dépôts Physiques Par phase vapeur (PVD:Physical Vapor Déposition)
- Dépôts chimiques en phases vapeur (CVD: Chemical Vapor Deposition)
- Réactions de synthèse à l'état solide.

2.2 -Métallurgie des poudres:

Contrairement aux procédés de la métallurgie classique, qui font toujours intervenir la solidification d'un métal fondu, la métallurgie des poudres part d'une poudre métallique et utilise un procédé de consolidation appelé frittage.

Celui-ci peut être défini comme une réaction entre particules d'une masse de poudre qui entraîne la formation d'un solide continu cohérent.

La réalisation de multilatéraux par métallurgie des poudres a déjà été étudiée pour différentes géométries :

Multicouche, bibague, matrice-inclusions, film sur substrat, composition à gradient...

D'autres études ont mis en évidence les difficultés de mise en œuvre de ce type de pièces, avec des biomatériaux:

-métal/métal (Ti/Al₃Ti, acier/acier)

-céramique/céramique (Al₂O₃/Ti₃SiC₂, Al₂O₃/ZrO₂)

-ou encore métal/céramique (W/Al₂O₃, Ti/TiB₂/B, NiCr/ZrO₂,acier/Al₂O₃).

Dans les fabrications qui sont les plus importantes en tonnage, la filière comprend trois opérations essentielles:

- L'élaboration de poudres métalliques compressibles; les poudres peuvent être des métaux purs ou des alliages, elles peuvent être mélangées entre elles ou à d'autres poudres, des non-métaux ou des composés métalliques tels que les oxydes ou les carbures; le mélange comprend, en outre, une faible proportion d'une poudre d'un lubrifiant solide;

- La compression à froid de la poudre dans des outillages qui donne une pièce agglomérée, manipulable, de forme et de dimensions précises; la pression uni axiale est comprise entre 200 et 800MPa;

- Le frittage qui consiste à chauffer les comprimés à une température élevée mais nettement inférieure à la température de fusion du métal pur ou de l'alliage obtenu; une atmosphère contrôlée et réductrice est nécessaire dans la plupart des cas.

Dans cette filière, la forme et les dimensions des pièces ne varient que très peu et le matériau final a donc une porosité résiduelle non négligeable. Exceptionnellement, au cours du frittage, un retrait dimensionnel peut conduire à une porosité nulle.

2.3 Frittage:

Le frittage est un procédé de fabrication de pièces consistant à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion.

Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce.

Le cas le plus connu est celui de la cuisson des poteries.

Le frittage est utilisé pour obtenir la densification de matériaux céramiques. Le frittage n'est pas un phénomène encore bien connu, de nombreux articles de la littérature s'attachent pour améliorer la compréhension ainsi qu'à tenter de le simuler, L'enjeu pour les céramistes est de réussir d'obtenir une densité égale la valeur théorique Pour la céramique, en apportant la plus faible quantité d'énergie possible. Le principe de Frittage sans ajout de pression est appelé frittage naturel, il existe trois types de frittage :

- Le frittage en phase solide
- Le frittage en phase liquide
- Le frittage réactif (voir fig. 2.1)

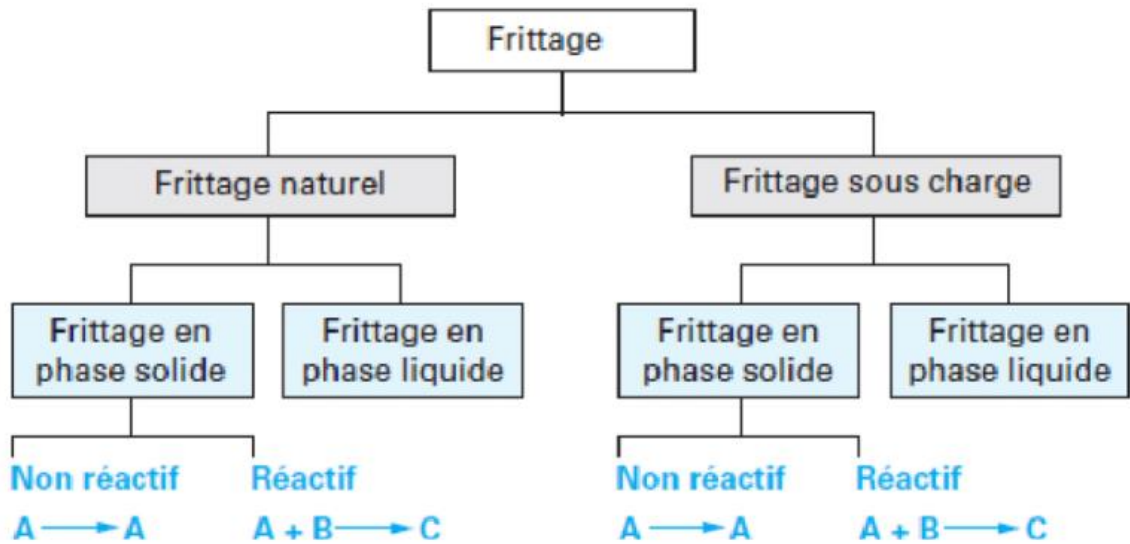


Figure 2.1 : Les différents types du frittage.[2.6]

2.3.1 Frittage en phase liquide:

Un liquide visqueux se forme, remplissant plus ou moins complètement les espaces poreux du compact initial, la densification se produit principalement par dissolution et précipitation du solide, ce qui permet un transport de matière rapide.

La densification durant le frittage en phase liquide connaît 3 étapes : un réarrangement, une dissolution-précipitation et enfin un grossissement de grains. (Fig. 2.2)

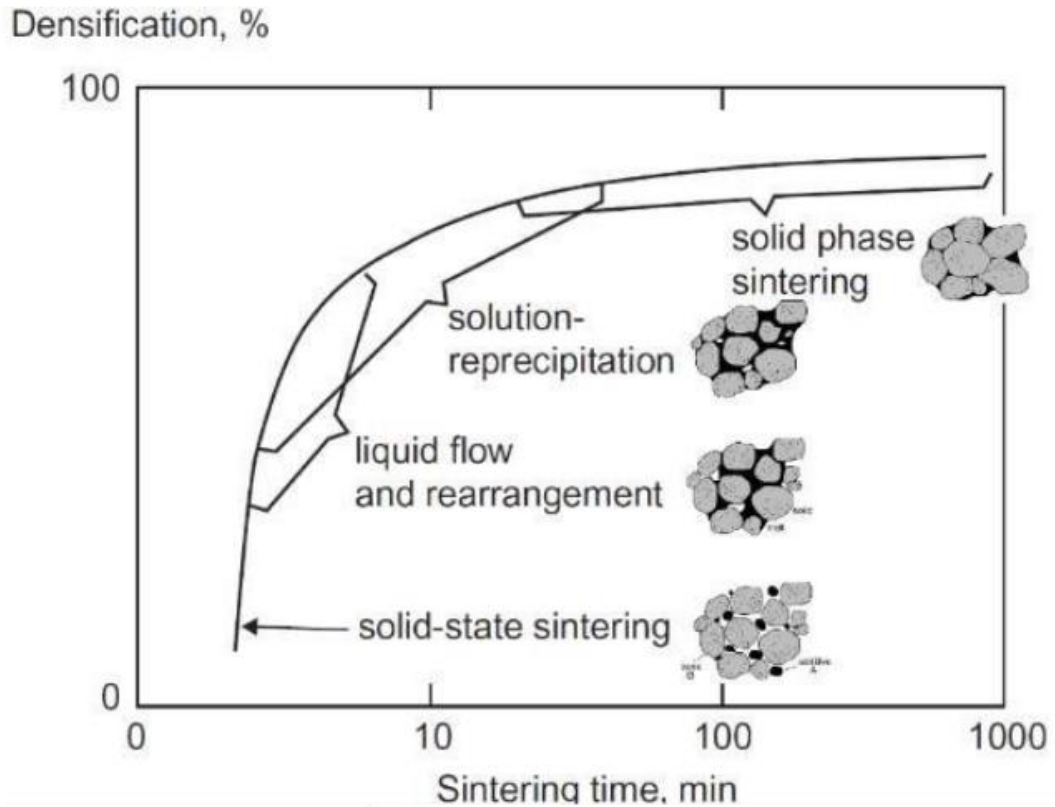


Figure 2.2 : Étapes du frittage en phase liquide.[61]

2.3.2 Frittage en phase solide: au cours duquel tous les constituants restent solides. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Ce frittage peut donc être monophasé à un constituant ou polyphasé.

On peut, de façon ponctuelle, ajouter des additifs qui permettent, sans créer de phase liquide, d'accélérer la densification. Ce mode de frittage est particulièrement utilisé pour les céramiques techniques dont la pureté des joints de grains est importante pour les propriétés d'usage: thermomécaniques (outils de coupe, barrières thermiques, combustible nucléaire), électriques ou magnétiques (diélectriques, varistances, supraconducteurs), optiques, et Tous les constituants restent l'état solide tout au long du frittage, la densification passe par un changement de forme des grains, Le transport de matière se produisant principalement par diffusion aux joints de grains.

-La vitrification qui correspond à l'apparition d'une phase vitreuse importante lors du chauffage, la quantité est alors suffisante pour combler la porosité. Ce procédé est largement utilisé pour densifier les céramiques dites traditionnelles telles que les porcelaines... L'obtention d'une phase liquide en plus de la phase solide nécessite la réaction entre plusieurs constituants ou la fusion de l'un d'eux à l'exclusion des autres ; c'est donc un frittage polyphasé à plusieurs constituants. Ce cas sera traité conjointement au frittage en phase liquide.

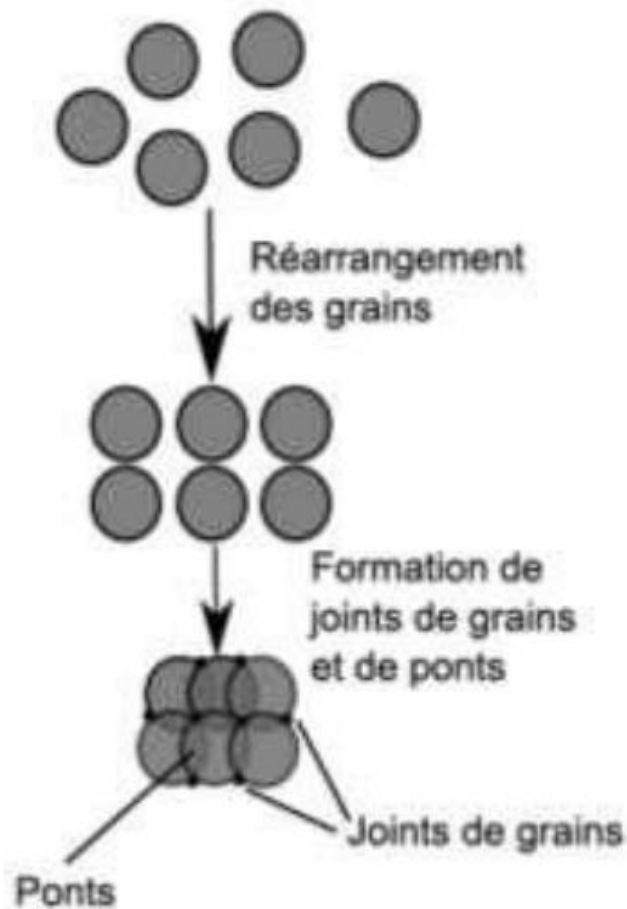


Figure 2.3 : Principe du frittage en phase solide.

2.3.3 Frittage réactif: Deux ou plusieurs constituants réagissent ensemble lors du frittage, la densification se faisant par la précipitation du nouveau composé, le principe du frittage est l'utilisation de l'énergie de surface disponible lorsque le matériau est sous forme de poudre afin d'obtenir une structure dense, dans ce cas deux phénomènes entrent en compétition pour minimiser l'énergie du système en minimisant cette énergie de surface.

Techniques Pressage à chaud :

Les techniques de pressage à chaud permettent d'améliorer la densification de la céramique en facilitant la fermeture des pores entre les grains, la pression et la température sont appliqués simultanément la poudre de base, ce qui augmente leur efficacité par rapport un frittage nature, ces techniques présentent l'avantage de permettre une densification Très rapide du matériau, et donc dévier une croissance de grains trop importante si nécessaire, cependant, ces techniques sont difficilement utilisables dans le milieu industriel cause des couts élevés des fours et outils, ainsi que leur difficile adaptation une production en continu, le pressage étant effectué soit sous vide, soit sous atmosphère inerte.

2.4 Pressage à chaud unidirectionnel «HP»:

HP consiste à appliquer aux pièces un cycle de pression et de température élevée (jusqu'à 2000 bars et 2000°C) à l'aide d'un gaz confiné dans une enceinte comprenant un résistor Cette méthode a été utilisée pour l'élaboration du carbure mixte à partir d'un mélange de poudres.

L'échantillon est scellé sous vide dans une ampoule en pyrex soumise à la compression de 25 MPa à une plage de température 800-1600°C.

La technique du pressage à chaud est utile en particulier pour les matériaux dont la vitesse de croissance granulaire est élevée.

2.5 Pressage à chaud isostatique « HIP»:

La compression isostatique à chaud est une forme de traitement thermique qui utilise une pression élevée pour améliorer les propriétés d'un matériau. Cette pression est appliquée via un gaz inerte, habituellement de l'argon. La mise sous une température et d'une pression élevées pendant un certain intervalle de temps permet d'obtenir une déformation plastique, un fluage et une diffusion. Les fonderies pour les applications critiques sont soumise à une compression isostatique à chaud afin d'éliminer la porosité interne et améliorer les propriétés mécaniques en éliminant les défauts. La compression isostatique à chaud permet également l'assemblage, ou le soudage, de deux ou plusieurs matériaux, à l'état solide ou en poudre. Cette technique est abondamment utilisée pour le frittage réactif des phases MAX [60], et consiste à suivre d'un traitement thermique sous une pression isostatique une poudre déjà compacté à froid. La température peut atteindre 2000 °C et la pression 400 MPa

2.6 Technique du Spark Plasma Sintering «SPS»:

Durant le SPS, le chauffage n'est pas conférée de l'extérieur comme pour le HP, mais plutôt généré par effet Joule sur l'ensemble « moule-pistons-échantillon » (voir fig2.4).

En fonction de l'intensité du courant pulsé, il est possible d'effectuer des cycles thermiques très courts de l'ordre de quelques minutes. Par ailleurs l'application de pression pouvant atteindre les 100 MPa permet de diminuer les cycles thermiques du frittage, ce qui permet de considérablement diminuer le phénomène de croissance granulaire et de conserver des tailles de grains nanométriques.

A noté qu'il existe d'autres types de synthèse par dépôt comme le CVD « Chemical Vapour Deposition », PVD « Physical Vapour Deposition », et Dépôt par PLD « Pulsed Laser Deposition ».

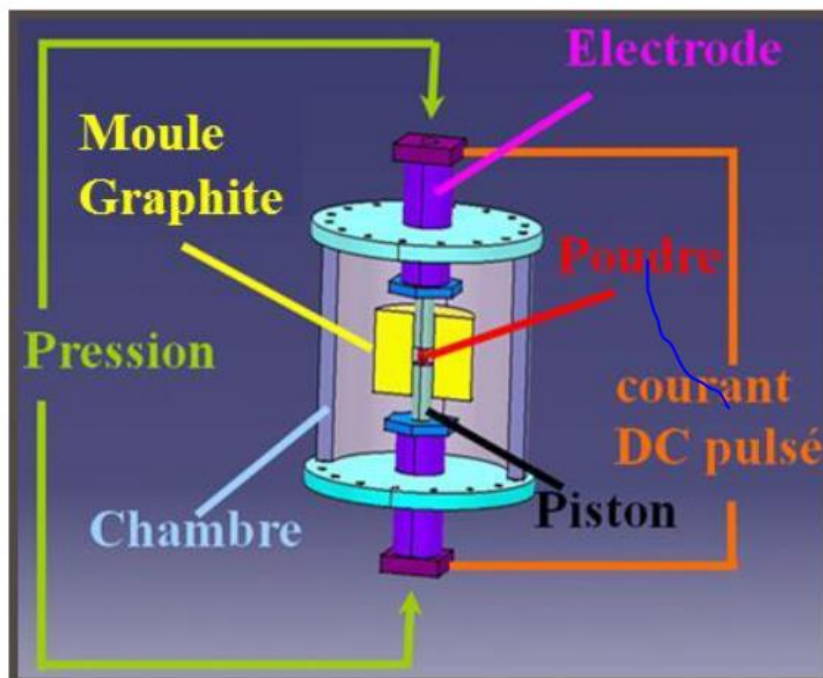


Fig. 2.4. Procédure SparkPlasmaSintering (SPS)

Chapitre 3 :

3.1 Introduction :

L'objectif de notre travail est de synthétiser la phase MAX Cr₂AlC et la phase MAB Fe₂AlB₂ sans avoir à utiliser une protection sous gaz d'argon (Ar).

Selon l'objectif de cette étude nous nous sommes penchés sur une nouvelle technique expérimentale que les chercheurs ont découverte en utilisant des sels nommé le Kbr(en l'an 2019, Dash et al. [61])et pour la première fois on va utiliser le NaBr.

3.2 Elaboration :

L'élaboration des échantillons sera des poudres selon leur forme finale, la technique utilisée se fera dans un four à moufle dans une atmosphère sous air. Pour empêcher l'oxydation des poudres (produits initiaux), on va :

-Synthétiser la phase MAX Cr₂AlC et la phase MAB Fe₂AlB₂ par le Kbr à différents température au laboratoire LERTI Université de Bilda 1.

-Synthétiser la phase MAX Cr₂AlC et la phase MAB Fe₂AlB₂ par le NaBr à différents température au laboratoire LERTI Université de Bilda 1.

3.3 Mode opératoire :

Les caractéristiques de poudres utilisées pour la synthèse de la phase MAX Cr₂AlC et la phase MAB Fe₂AlB₂ sont regroupé dans le tableau suivant :

Élément	Taille de la poudre	Marque	Pureté
Cr	400mesh	BIOCHEM	99.0%
Al	25microns	BIOCHEM	98.0%
C	2 microns	PROLABO	99.99%
Fe	400mesh	BIOCHEM	99.5%
B	325mesh	SIGMA ALDRICH	95.0%
Sn	325mesh	BIOCHEM	98.9%

Tableau 3.1 : conditions tribologiques utilisés pour les trois systèmes composites.

Les figure suivantes montrent les poudres utilisées dans ce travail :



Figure 3. 1 : Poudres utilisées pour la synthèse du Cr_2AlC .

Figure 3. 2 : Poudres utilisées pour la synthèse du Fe_2AlB_2 .

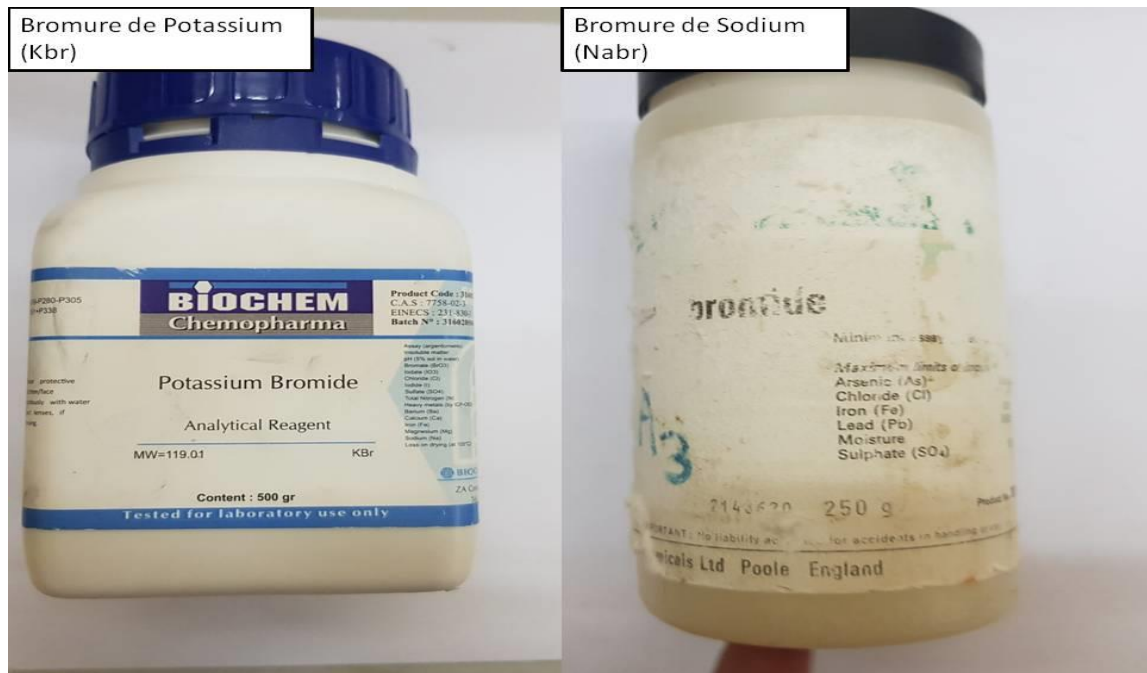


Figure 3.3 : Les sels fondus utilisés pour la synthèse des deux phases (MAX et MAB).

3.3.1 Pesage :

Tout d'abord on a fait un mélange homogène de 10gdes poudres ($n_{Cr}=2\text{mol}, n_{Al}=1\text{mol}, n_C=1\text{mol}$) pour la phase Cr_2AlC et un mélange homogène des poudres ($n_{Fe}=2\text{mol}, n_{Al}=1,5\text{mol}, n_B=2\text{mol}, n_{Sn}=0,2\text{mol}$) pour la phase Fe_2AlB_2 avec une balance de précision 0,001g.

La figure suivante montre le mélange de poudres préparé :



Figure3.4 : balance analytique de précision ADAM

On ajoute une quantité de 10g une fois avec le Kbr et une autre fois avec le NaBr .

On obtient à la fin :

- Deux mélange de Cr_2AlC et Fe_2AlB_2 avec le Kbr.
- Deuxmélange de Cr_2AlC et Fe_2AlB_2 avec le NaBr.

3.3.2 Broyage :

On a fait le broyage de chaque mélange en utilisant un mortier en agate, puis on les remet dans des boites et on ajoute des billes pour avoir une bonne homogénéité des poudres en les agitant, les poudres ont été homogénéisé pendant une période de 72 h.

Figure 3. 5 : Mortier et pilon.

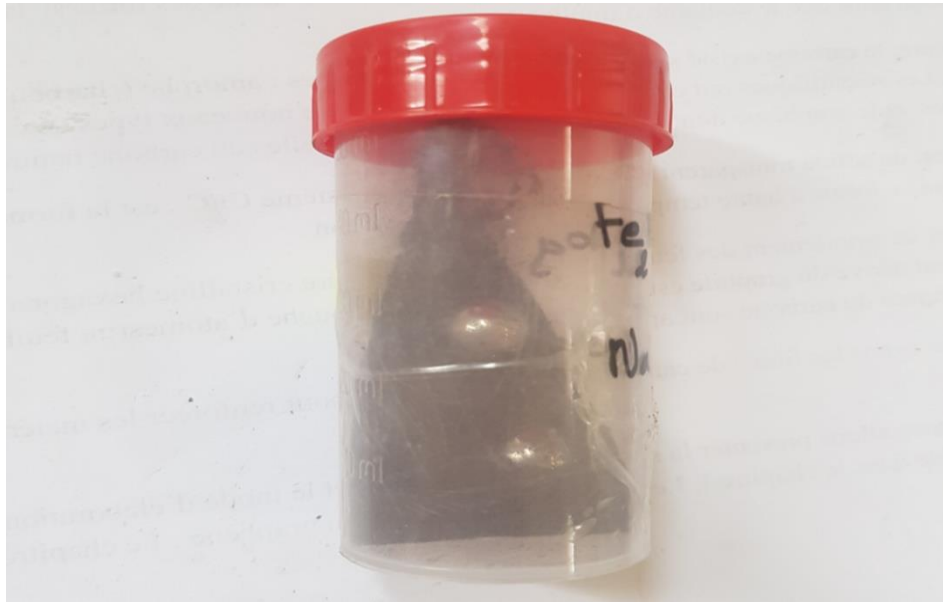


Figure3. 6 :poudre homogénéisée avec des billes.

3.3.3 Compactage :

Après avoir mélangé les poudres, ils ont été mis dans le dispositif de compactage (montré sur la figure 3.7), quatre pastilles pour chaque température et chaque sel ont été préparé.

Figure 3.7 : La pastilleuse (marque SPECAC) utilisé est montrée sur la figure suivante :



Figure 3.8 : Pastilleuse de laboratoire SPECAC, capacité maximale 25 tonnes.

Après avoir mis la poudre dans le dispositif, la poudre a été compacté avec une pression de 9 tonnes.

3.3.4 L'encapsulation :

On met la poudre compacté dans le dispositif d'encapsulation avec les sels protecteurs utilisés (KBr) ensuite on le pose dans la pastilleuse avec une pression de 5 tonnes comme montré dans la figure 3.9a. Les pastilles des poudres destinées au frittage doivent être encapsulé et entouré par le KBr de la manière suivante (figure 3.9):



Figure 3.9 : montre la pastille entourée par le sel KBr

Une fois le compactage et l'encapsulation est terminé, les échantillons seront près a être mis dans le four. La figure suivante montre les pastilles (poudres réactif) après encapsulation par le KBr.

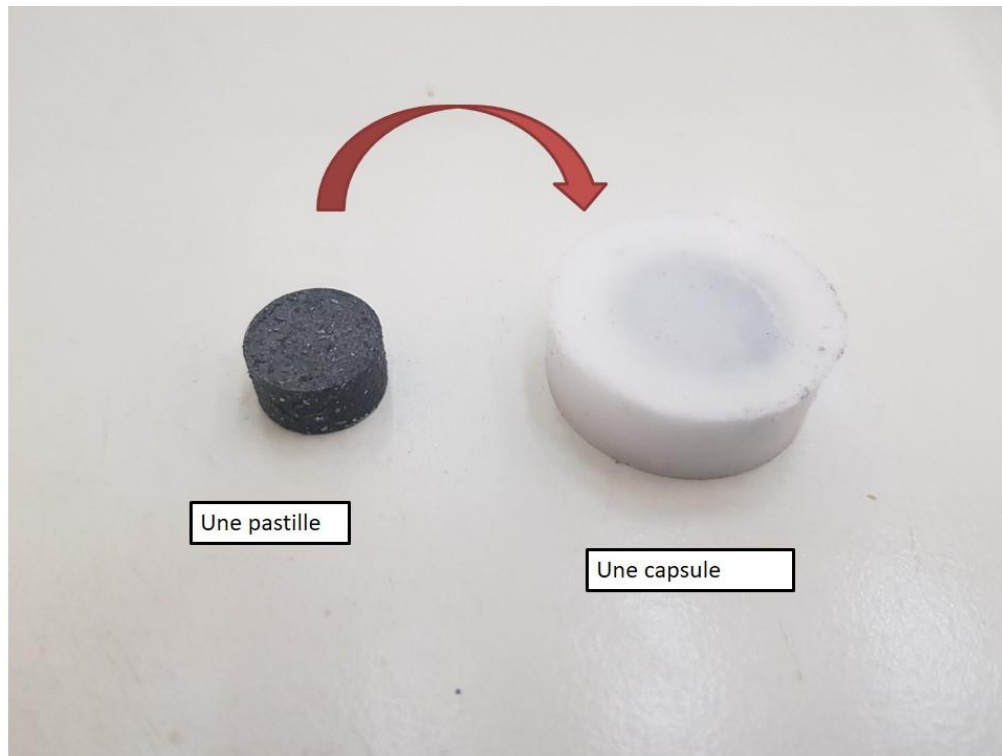


Figure 3.10 : une pastille encapsulée avec le KBr

3.3.5 Four :

On immerge les capsules dans le KBr à l'intérieur des creusées pour assurer une bonne protection contre l'oxydation à haute température. Les creusets doivent être remplis entièrement par le KBr (en poudre) pour assurer la complète protection après que les sels deviennent liquides dans le four.

La figure suivante montre une capsule entourée par le KBr dans le creusé



Figure 3.11 : une capsule entourée par le Kbr

L'élaboration des échantillons dans le four se répartissent en différentes températures pour savoir à quelle température en atteint la phase prévisible, le taux de chauffage pour chaque température est de $5^{\circ}\text{C} / \text{min}$.



Figure 3.12 :afficheur de réglage de la température de fur

a) A 900° : le temps qui a été pour atteindre cette température été de 3h, ensuite un temps de maintien de 1h, après on a laissé les échantillons refroidir dans le four.

b) A 1000° : le temps qui a été pour atteindre cette température été de 3h 20 min, ensuite un temps de maintien de 1h, après on a laissé les échantillons refroidir dans le four.

c) A 1050° : le temps qui a été pour atteindre cette température été de 3h 30 min, ensuite un temps de maintien de 1h, après on a laissé les échantillons refroidir dans le four.

La figure suivante représente le four utilisé dans ces expériences, le four est un four à moufle (NABERTHERM B180).



Figure 3.13 :un four à moufle (NABERTHERM B180).

3.3.6 Récupération des poudres :

Pour récupérer les échantillons après refroidissement, les creusets seront immergés dans l'eau pour permettre que le sel se dissout. L'enlèvement du KBr est aidé aussi par le biais d'une spatule en INOX.

La figure suivante montre l'enlèvement du KBr après le refroidissement des échantillons



Figure 3.14 : l'enlèvement du KBr

3.3.7 Filtration :

Les poudres sont récupérés par le biais d'un dispositif de filtration comme démontré dans la figure suivante :

Figure 3.15 : représente la filtration de la pour

En bref, un papier filtre est mis dans un entonnoir Buchner couplé avec une fiole à vide, cette dernière est raccordé avec une pompe pour accélérer l'aspiration de l'eau.

3.3.8 Rincage :

Les poudres après récupération doivent être lavées (mises dans un Becher remplis d'eau distillé, et ensuite mis sous agitation (agitateur magnétique, figure 3.16), pendant 20 min). Cette étape a été reproduite deux fois, pour assurer le bon nettoyage des poudres des sels utilisés.



Figure 3.16 : un agitateur magnétique

Une fois bien rincées, une dernière étape de filtration est nécessaire, ensuite les poudres sont séchées dans une étuve de marque MEMMERT, à une température de 80 °C pendant 24h.

Ensuite on les met dans des tubes pour les apporter en examens

Les photos suivantes montrent les échantillons élaborés :



Figure 3.17 : les échantillons filtrés dans l'étuve MEMMERT



Figure 3.18 : Echantillon Fe_2AlB_2 après l'étuve.

3.4 Caractérisation :

- 1- La diffraction des rayons X des poudres élaborées. CRTI Chéraga.
- 2- DSC. Differential Scanning Calorimetry. CRTI Chéraga.

3.5 Diffraction par Rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X abrégé DRX, est une technique d'identification de phases présentes dans un matériau donné. Le rayonnement électromagnétique des rayons X dont les longueurs d'onde sont collectées à partir de la réflexion des plans atomiques séparés par une distance d dans un réseau cristallin, permet d'identifier le matériau en question en utilisant la loi de Bragg : $n \lambda = 2 d \sin \theta$. Ou n : ordre de diffraction, d : distance entre deux plans cristallographiques, λ : longueur d'onde des rayons X, θ : Angle de Bragg demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) [150], [151], [153].

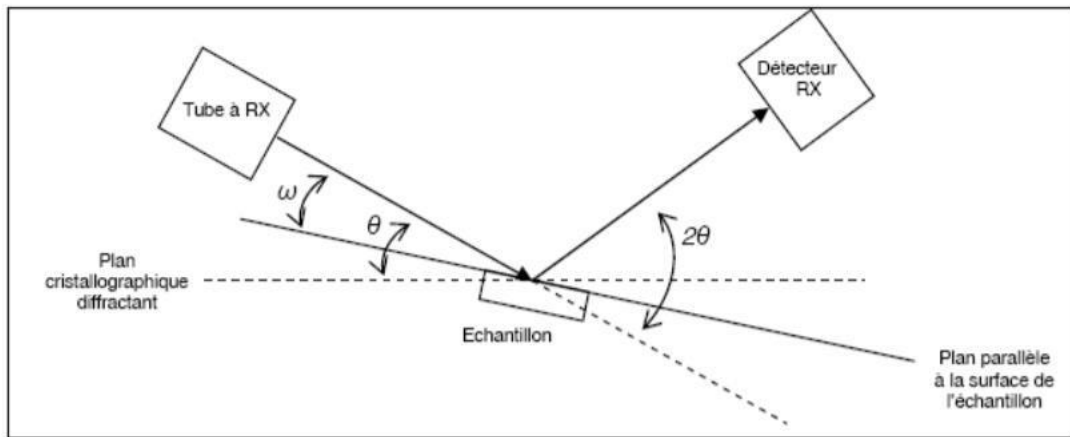


Figure 3.17 : Schéma explicatif de la DRX présentant les différents angles pris en compte [152].

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. Le système est constitué d'un goniomètre θ -

2θ totalement automatisé est commandé par un logiciel. Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas l'échantillon et du détecteur. En d'autres termes un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre où l'échantillon effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire θ , tandis que le détecteur, avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec angle de 2θ . Le diffractomètre utilisé est du type (Panalytical X'pert Pro) avec des radiations Cu- α (1.54 Å) et un pas de 0.02° . L'appareil utilisé est montré dans la figure suivante :



Figure 3.18 : Diffractomètre de Rayons X, PanalyticalX'pert Pro, D8, CRTI, Chéraga.

Chapitre 4 :

4.1 Introduction :

Ce chapitre portera les résultats expérimentaux, de notre étude. Qui consiste à Synthétiser la phase MAX Cr_2AlC et la phase MAB Fe_2AlB_2 avec le KBr à différentes températures analysé par DRX et DSC de la poudre utilisée.

la méthode de synthétiser la poudre de Cr_2AlC et la poudre Fe_2AlB_2 avec le KBr est une méthode nano dimensionnée de Cr :Al :C =2 :1 :1 en poudre dans le sel fondu KBr . et

Fe : Al : B :Sn =2 :1,5 :2 :0,2 pour le Fe_2AlB_2 .

Les effets des paramètres sur la pureté des poudres Cr_2AlC et Fe_2AlB_2 ont également été étudiés en détail.

La synthétisation des poudres céramiques à composition contrôlée, morphologie, phase cristalline, est extrêmement important pour la fabrication de haute performance céramique. Les sels fondus est une technique de synthèse à basse température et sans avoir besoin d'utiliser un four sous gaz d'argon, et des poudres très cristallines peuvent être obtenues grâce à la bonne activité des matières premières dans la solution de sel fondu.

4.2 Le sel protecteur :

Pour notre synthèse on a utiliser des sels fondus comme des protecteurs pour atteindre a notre objectif qui consiste à éviter le four sous gaz d'argon ,et baisser la température de la synthétisation des phase MAX et phase MAB et pour cela on choisit le KBr et le NaBr .

4.2.1 Le KBr (bromure de sodium) est le NaBr (bromure de potassium) :

Et après notre expériences on a trouvé que le KBr est un bon protecteur contre l'oxydation contrairement a le NaBr qui été un mauvais protecteur contre l'oxydation a haut température.(la figure 4.1) montre les résultats obtenue .



Figure 4.1 : les échantillons après 3h30 dans le four et un temps de maintien de 1h
a)avec le NaBr b) avec le KBr .

4.3Diffraction des rayons X de la phase MAX traités avec le KBr :

La figure présente Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de la phase MAX Cr_2AlC à $900^{\circ}C$, $1000^{\circ}C$ et $1050^{\circ}C$.

Les échantillon synthétisé par des température de ($900-1000-1050$) $^{\circ}C$ pour 3h20 min avec l'utilisation du KBr comme réactive et protecteur contre l'oxydation

L'identification des phases par le logiciel X'Pert High Score a révélé l'existence de la phase prévisible Cr_2AlC à $900^{\circ}C$ avec des intermédiaires (Cr_7C_3 , Cr_3C_2 et Cr_2Al)

Et on observe aussi l'existence du KBr due à la mauvaise filtration durant l'expérience.

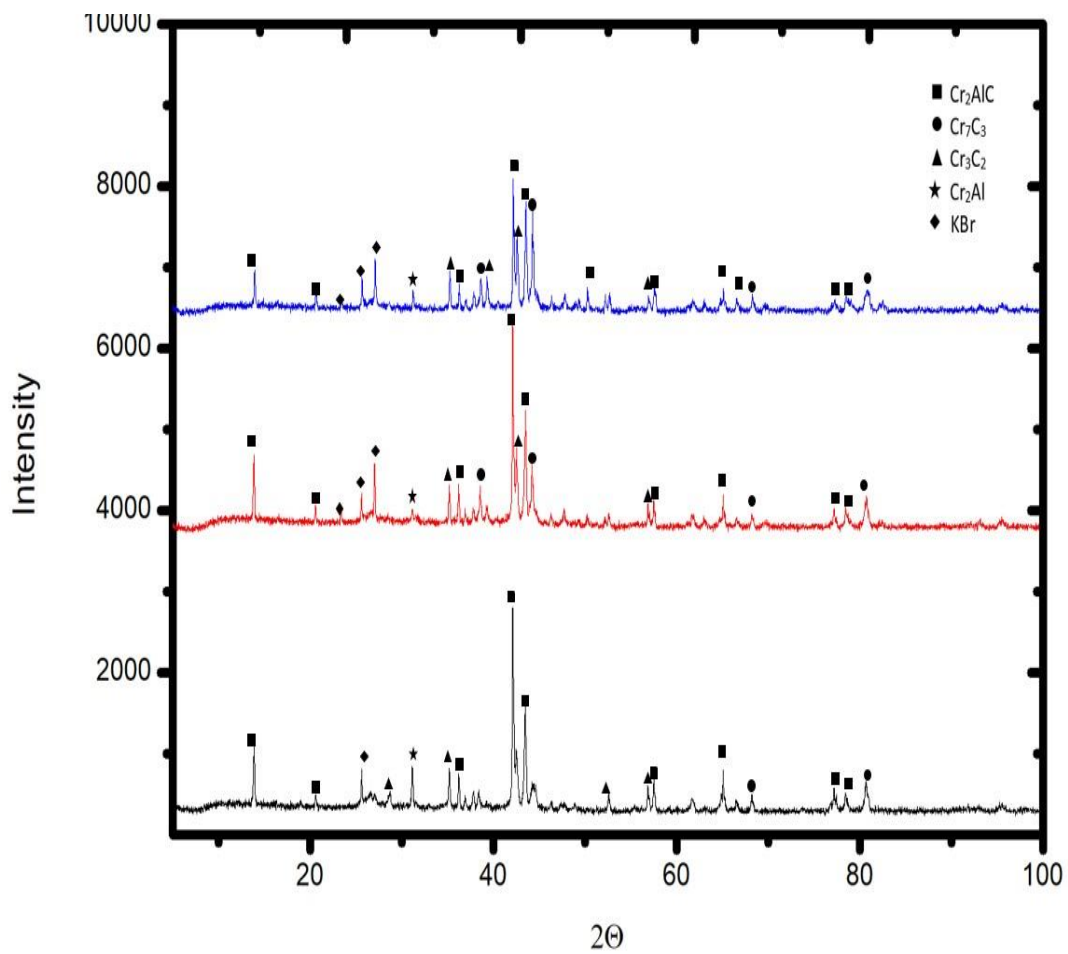


Figure 4.2 : Diffraction des rayons X de la phase MAX Cr₂AlC avec le KBr

4.4 Diffraction des rayons X de la phase MAB traités avec le KBr :

La figure présente Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de la phase MAB Fe_2AlB_2 à 900°C , 1000°C et 1050°C .

L'échantillon a été synthétisé par une température de 1000°C pour 3h20 min avec l'utilisation du KBr comme réactive et protecteur contre l'oxydation (figure4. ?)

L'identification des phases par le logiciel X'Pert High Score a révélé l'existence de la phase prévisible Fe_2AlB_2 à 900°C avec des intermédiaires (FeAl_6 et FeB) et on observe aussi l'existence de l'étain qui a été ajouter comme réactive pour obtenir une meilleure résultat .

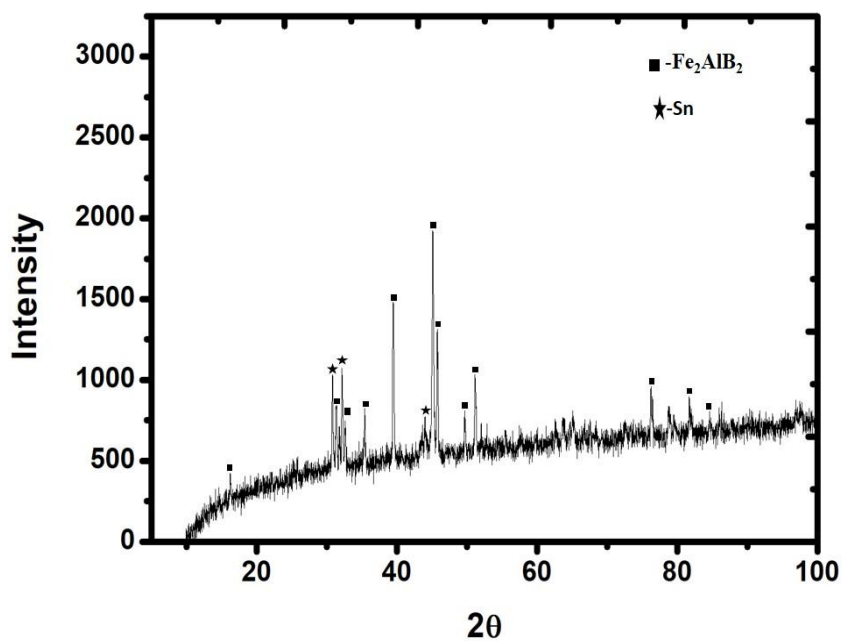


Figure 4.3 : Diffraction des rayons X de la phase MAB Fe_2AlB_2 avec le KBr à 1000°C

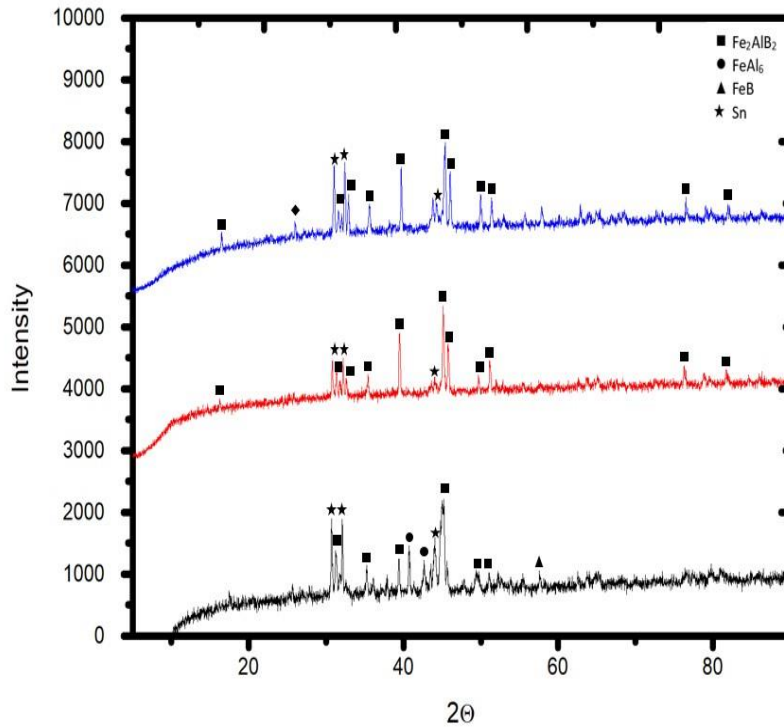


Figure 4.4 : Diffraction des rayons X de la phase MAB Fe₂AlB₂ avec le KBr

4.5 Diffraction des rayons X de la phase MAX traités NaBr :

La figure présente Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de la phase MAX Cr₂AlC à 900°C, 1000°C et 1050°C .

Les échantillon synthétisé par des température de (900-1000-1050)°C pour 3h20 min avec l'utilisation du NaBr comme réactive et protecteur contre l'oxydation

L'identification des phases par le logiciel X'Pert High Score a révélé l'existence de la phase prévisible Cr₂AlC à 900°C avec des intermédiaires (Cr₇C₃, Cr₃C₂ et Cr₂Al)

Et on observe aussi l'existence du NaBr due à la mauvaise filtration durant l'expérience.

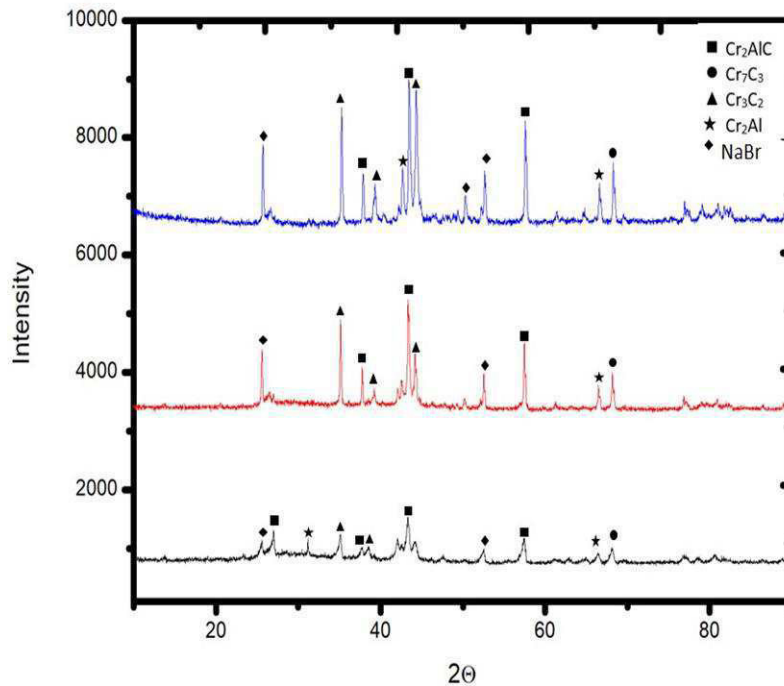


Figure 4.5 : Diffraction des rayons X de la phase MAX Cr₂AlC avec le NaBr.

4.6 Diffraction des rayons X de la phase MAB traités NaBr :

La figure présente Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de la phase MAB Fe₂AlB₂ à 900°C, 1000° C et 1050°C .

L'échantillon a été synthétisé par une température de 1000 °C pour 3h20 min avec l'utilisation du NaBr comme réactive et protecteur contre l'oxydation (figure4.6)

L'identification des phases par le logiciel X'Pert High Score a révélé l'existence de la phase prévisible Fe₂AlB₂ à 900°C avec des intermédiaires (FeAl₆ et FeB) et on observe aussi l'existence de l'étain qui a été ajouter comme réactive pour obtenir une meilleure résultat .

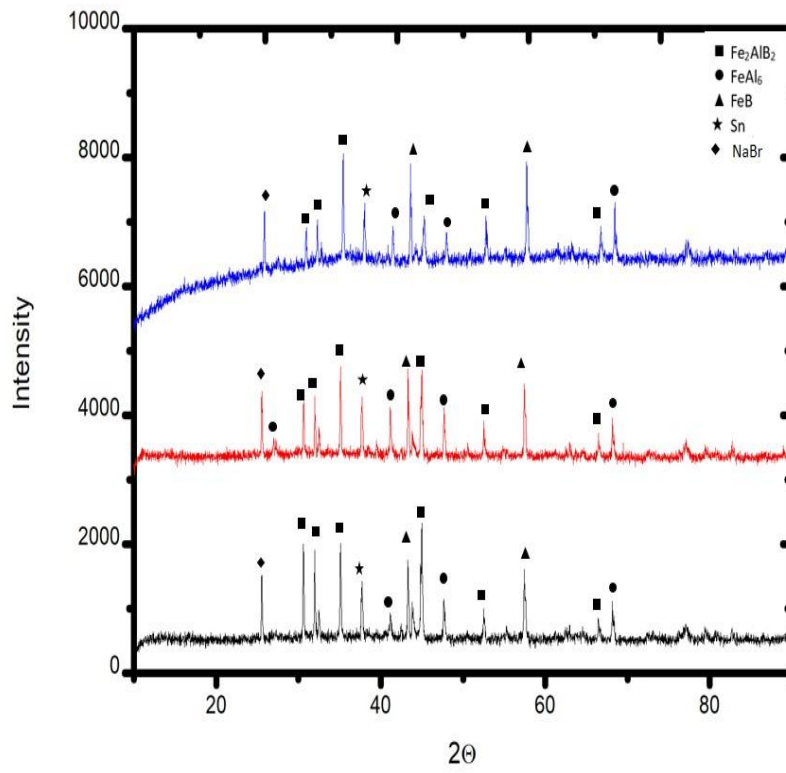


Figure 4.6 : Diffraction des rayons X de la phase MAB Fe₂AlB₂ avec le NaBr

Conclusion :

Ce travail consiste à l'étude de synthèse de deux céramiques ternaires nanolamellaires, une phase MAX qui est le Cr_2AlC et une phase MAB (le Fe_2AlB_2). Par le biais d'un milieu de sels en fusions, les sels utilisés étaient le KBr et le NaBr. Les points les plus importants sont les suivants :

1- La phase MAB (Fe_2AlB_2) a été synthétisée avec une grande pureté (sans impuretés) à 1000°C en utilisant le bromure de potassium (KBr) comme milieu de réaction et protecteur avec un four à moufle et sans l'utilisation de l'argon.

2- Un agent d'aide durant la synthèse du Fe_2AlB_2 qui est l'étain (Sn) a été ajouté durant la synthèse du Fe_2AlB_2 et à prouver son efficacité pour améliorer la pureté des échantillons finales.

2- En ce qui concerne le NaBr, ce sel n'a pas pu protéger les produits initiaux (poudres réactifs), la phase MAX Cr_2AlC et la phase MAB Fe_2AlB_2 ont été oxydées en utilisant le NaBr comme réactif et protecteur (encapsulation) avec un four normal et sans l'utilisation de l'argon.

Pour étudié la réactivité du NaBr et son effet sur le milieu réactif, les poudres ont été mélangé avec du NaBr (comme milieu de réaction) et encapsulé par le KBr (comme sel protecteur), les résultats importants sont les suivants :

1-D'après les analyses de diffraction des rayons X, le milieu NaBr n'a pas pu procurer un bon milieu de réaction dans la marge de température étudiée. Les MAX et MAB ont été formé à des températures plus élevées comparant au KBr, et les impuretés étaient présents avec une grande quantité.

En déduit que :

-Le KBr est un excellent choix pour synthétiser la phase Fe_2AlB_2 , à ce jour on a pu trouver la plus basse température et le temps le plus réduit pour la réussite de l'élaboration de cette phase (Fe_2AlB_2). Avant notre étude, cette phase ne pouvait être synthétisée à moins de 1150°C pendant un temps de frittage de 15h à 14 jours.

Référence :

- [1] Y. C. Chim, X. Z. Ding, X. T. Zeng, and S. Zhang, "Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 17, pp. 4845–4849, 2009.
- [2] S. K. Khrais and Y. J. Lin, "Wear mechanisms and tool performance of TiAlN PVD coated inserts during machining of AISI 4140 steel," *Wear*, vol. 262, no. 1, pp. 64–69, 2007.
- [3] S. Kota, M. Sokol, and M. W. Barsoum, "A progress report on the MAB phases: atomically laminated, ternary transition metal borides," *Int. Mater. Rev.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–30, 2019.
- [4] "Oxidation and Reactivity with Other Gases," *MAX Phases*. pp. 187–235, 25-Sep-2013.
- [5] S. Kota, Y. Chen, J. Wang, S. J. May, M. Radovic, and M. W. Barsoum, "Synthesis and characterization of the atomic laminate Mn_2AlB_2 ," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 16, pp. 5333–5340, 2018.
- [6] Y. Zhou, H. Xiang, F.-Z. Dai, and Z. Feng, "Electrical conductive and damagetolerant nanolaminated MAB phases Cr_2AlB_2 , Cr_3AlB_4 and Cr_4AlB_6 ," *Mater. Res. Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 440–448, Nov. 2017.
- [7] W. Jeitschko, "Die Kristallstruktur von $MoAlB$," *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, vol. 97, no. 5, pp. 1472–1476, 1966.
- [8] S. Okada *et al.*, "Single Crystal Growth of $(MoXCr_{1-X})AlB$ and $(MoXW_{1-X})AlB$
- [9] F.-Z. Dai, Z. Feng, and Y. Zhou, "First-principles investigation on the chemical bonding, elastic properties and ideal strengths of $MoAlB$ and $WAlB$ nanolaminated MAB phases," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 147, pp. 331–337, 2018.
- [10] M. Ade and H. Hillebrecht, "Ternary Borides Cr_2AlB_2 , Cr_3AlB_4 , and Cr_4AlB_6 : The First Members of the Series $(CrB_2)_nCrAl$ with $n = 1, 2, 3$ and a Unifying Concept for Ternary Borides as MAB-Phases," *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 13, pp. 6122–6135, Jul. 2015.
- by Metal Al Solutions and Properties of the Crystals," *J. Solid State Chem.*, vol. 133, no. 1, pp. 36–43, 1997.

- [11] H. Zhang, F. Dai, H. Xiang, Z. Zhang, and Y. Zhou, "Crystal structure of Cr₄AlB₄: A new MAB phase compound discovered in Cr-Al-B system," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 4, pp. 530–534, 2019.
- [12] Y. Zhou, H. Xiang, F.-Z. Dai, and Z. Feng, "Y₅Si₂B₈: A theoretically predicted new damage-tolerant MAB phase with layered crystal structure," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, no. 6, pp. 2459–2470, Jun. 2018.
- [13] Y. Zhou, H. Xiang, F.-Z. Dai, and Z. Feng, "Cr₅Si₃B and Hf₅Si₃B: New MAB phases with anisotropic electrical, mechanical properties and damage tolerance," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 8, pp. 1441–1448, 2018.
- [14] M. W. Barsoum, *MAX Phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides*. 2013.
- [15] M. W. Barsoum, "Thermal Properties," *MAX Phases*. pp. 107–153, 25-Sep-2013.
- [16] M. W. Barsoum, "Mechanical Properties: Ambient Temperature," *MAX Phases*. pp. 307–361, 25-Sep-2013.
- [17] M. W. Barsoum, "Dislocations, Kinking Nonlinear Elasticity, and Damping," *MAX Phases*. pp. 271–305, 25-Sep-2013.
- [18] M. W. Barsoum, A. Murugaiah, S. R. Kalidindi, T. Zhen, and Y. Gogotsi, "Kink bands, nonlinear elasticity and nanoindentations in graphite," *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 8–9, pp. 1435–1445, 2004.
- [19] S. Kota *et al.*, "Synthesis and Characterization of an Alumina Forming Nanolaminated Boride: MoAlB," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 26475, 2016.
- [20] M. W. Barsoum, N. Tzenov, A. Procopio, and M. Ali, "Oxidation of Tin+1AlX_n (n = 1-3 and X = C, N) II. Experimental Results," *J. Electrochem. Soc.*, pp. c551–c562, 2001.
- [21] W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky, "Carbides of formula T₂MC," *J. Less Common Met.*, vol. 7, no. 2, pp. 133–138, 1964.
- [22] W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky, "Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-Phase)," *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, vol. 94, no. 4, pp. 672–676, 1963.
- [23] W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky, "Die H-Phasen: Ti₂CdC, Ti₂GaC, Ti₂GaN, Ti₂InN, Zr₂InN und Nb₂GaC," *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, vol. 95, no. 1, pp. 178–179, 1964.

- [24] V. I. Ivchenko, M. I. Lesnaya and V. F. Nemchenko and T. Y. Kosolapova, "Preparation and Some Properties of the Ternary Compound Ti_2AlN ", *Porosh. Metall.*, MO,60 (1976).
- [25] 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.*, **164,56** (1976).
- [26] M.W. Barsoum. *MAX phases*. WILY-VCH. 2013.
- [27] J. J. Nickl, K. K. Schweitzer and P. Luxenberg, "Gasphasenabscheidung im Systeme Ti-CSi" *J. Less Common Metals*, 26,283 (1972).
- [28] M.W. Barsoum, T. El-Raghy. *Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2* *J. Am. Ceram. Soc.* 79.1953-1956. (1996).
- [29] sundberg, M., Malmqvist, G., Magnusson, A., and El-Raghy, T. "Alumina forming high temperature silicides and carbides". *Ceram. Int.*, 30, 1899-1904 (2004).
- [30] S. Gupta, D. Filimonov, T. Palanisamy, T. El-Raghy, and M. W. Barsoum, "Ta₂AlC and Cr₂AlC Ag-based composites—New solid lubricant materials for use over a wide temperature range against Ni-based superalloys and alumina," *Wear*, vol. 262, no. 11, pp. 1479–1489, 2007.
- [31] Hettinger, J.D., Lofland, S.E., Finkel, P., Palma, J., Harrell, K., Gupta, S., Ganguly, A., El-Raghy, T., and Barsoum, M.W. Electrical transport, thermal transport and elastic properties of M_2AlC ($M = Ti, Cr, Nb$ and V) phases. *Phys. Rev. B*, 72, 115120. (2005).
- [32] M.W. Barsoum, "MAX Phases. Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides", *WILY-VCH* (2013).
- [33] Lin, Z.J., Zhou, Y.C., Li, M.S., and Wang, J.Y. In-situ hot pressing/solid–liquid reaction synthesis of bulk Cr_2AlC . *Z. Metallkd.*, 96, 291–296. (2005).
- [34] Li, S.B., Yu, W.B., Zhai, H.X., Song, G.M., Sloof, W.G., and van der Zwaag, S. Mechanical properties of low temperature synthesized dense and fine-grained Cr_2AlC ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31, 217–224. (2011).
- [35] Ying, G., He, X., Li, M., Du, S., Han, W., and He, F. Effect of Cr_7C_3 on the mechanical, thermal, and electrical properties of Cr_2AlC . *J. Alloys Compd.*, 509, 8022–8027. (2011).
- [36] M. W. Barsoum, T. Zhen, S. R. Kalidindi, M. Radovic, and A. Murugaiah, "Fully reversible, dislocation-based compressive deformation of Ti_3SiC_2 to 1 GPa," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 2, pp. 107–111, 2003.
- [37] M. W. Barsoum, L. Farber, and I. Introduction, "Dislocations, Kink Bands , and Room-Temperature Plasticity," vol. 30, no. JULY, 1999.
- [38] A. G. Zhou, M. W. Barsoum, S. Basu, S. R. Kalidindi, and T. El-Raghy, "Incipient and regular kink bands in fully dense and 10 vol.% porous Ti_2AlC ," *Acta Mater.*, vol. 54, no. 6, pp. 1631–1639, 2006.
- [39] 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).
- [40] M.W. Barsoum and M. Radovic, "Mechanical properties of the MAX phases", *Encyclopedia of Materials Science and Technology*, Elsevier., 1-16 (2004).
- [41] J.F. Dewey, "Nature and origin of kink-bands", *Tectonophysics.*, **1**(6), 459-494 (1965).
- [42] 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).
- [43] E. Orowan, "A type of plastic deformation new in metals", *Nature.*, **149** (3788), 643-644 (1942).
- [44] Jovic, V.D., Barsoum, M.W. "Electrolytic cell and electrodes for use in electrochemical processes. US patent 7,001,494, U.S. Patent Office, ed (USA) (2006).
- [45] Le Flem, M., Liu, X., Doriot, S., and Cozzika, T. "Irradiation damage in Ti₃(Si,Al)C₂: a TEM investigation " *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 7,766-775 (2010).
- [46] El-Raghy, T. and Lyons, P. "stick resistant cooking utensils. US patent 7,217,907, USPTO? ED. (USA) (2007).
- [47] Hajas, D.E., Baben, M.t., Hallstest, B., Iskandar, R., Mayer, J., and Schneider, J.M., "Oxidation of Cr₂AlC coatings in the temperature range of 1230 to 1410°C" *Surface Coating Tech*, 206, 591-598. 2011.
- [48] Sundberg, M., Lindgren, K., El-Raghy, T., and Barsoum, M.W. "method of producing a metal-containing single phase composition. US Patent 6,986,873, U.S. Patent Office, ed.
- [49] X. K. Qian, "Methods of MAX phase synthesis and densification – 1", *Advances in science and technology of Mn+1AX_n Phases*, Woodhead Publishing 2012
- [50] B. B. Panigrahi, M-C Chu, Y-I Kin, S-J Cho and J. J. Gracio, "Reaction Synthesis and Pressureless Sintering of Cr₂AlC Powder", *Journal of American Ceramic Society* 93 [6] (2010) 1530-1533
- [51] 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 selected Mn+1AX_n (M = early transition metal, A = A group element, X = C or N) phases measured by high temperature X-ray diffraction and dilatometry", *Journal of Applied Physics* 105 (2009) 013543
- [52] J. M. Schneider, Z. Sun, R. Mertens, F. Uestel and R. Ahuja, "Ab initio calculations and experimental determination of the structure of Cr₂AlC", *Solid State Communication* 130 (2004) 445-449

- [53]POIRIER, Lionel A., MILLER, James A., MILLER, Elizabeth C., et al. N-Benzoyloxy-N-methyl-4-aminoazobenzene: its carcinogenic activity in the rat and its reactions with proteins and nucleic acids and their constituents in vitro. *Cancer research*, 1967, vol. 27, no 9, p. 1600-1613.
- [54]Séateur, J-P., J-P. Bouchaud, and Robert Fruchart. "Influence des écarts à la composition sur les propriétés magnétiques des phases $Mn_3 Ga C_{1-x}$ et $Mn_5 Si_3 C_x$." *Bulletin de Minéralogie* 90.4 (1967): 537-543.
- [55] M. Beckers, F. Eriksson, J. Lauridsen, C. Baecht, J. Jensen, and L. Hultman. Formation of basal plane fiber-textured Ti_2AlN films on amorphous substrates. *Physica Status Solidi Rapid Research Letters* 4(5-6), 121–123 (2010). 107
- [56]R. Grieseler, T. Kups, M. Wilke, M. Hopfeld, and P. Schaaf. Formation of Ti_2AlN nanolaminate films by multilayer-deposition and subsequent rapid thermal annealing. *Materials Letters* 82, 74 –77 (2012). 107
- [57]V. Dolique. Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti_2AlN . These de Doctorat, Université de Poitiers (2007). 107, 114
- [58]V. Vishnyakov, J. Lu, P. Eklund, L. Hultman, and J. Colligon. Ti_3SiC_2 formation during Ti-C-Si multilayer deposition by magnetron sputtering at 650 C. *Vacuum* 93, 56 –59 (2013). 107
- [59]M. Beckers, N. Schell, R.M.S. Martins, A. Mücklich, W. Möller and L. Hultman, Microstructure and Nonbasal-Plane Growth of epitaxial MAX Phase Ti_2AlN Thin Films, *Journal of Applied Physics* 99 (3), 034902 (2006).
- [60]N.F. Gao, Y. Miyamoto, and D. Zhang. Dense Ti_3SiC_2 prepared by reactive hip. *Journal of Materials Science*, 34 :4385_4392, 1999.
- [61]Barsoum, M. . *Fundamentals of Ceramics*. (2002)
- [62]Dash, A., Vaßen, R., Guillon, O., & Gonzalez-Julian, J. (2019). Molten salt shielded synthesis of oxidation prone materials in air. *Nature materials*, 18(5), 465-470.

