

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

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA
FACULTE DE SCIENCE
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de Master en
Génie-Mécanique

Option : Matériaux et traitement de surface

Présenté par :
CHIKER NABIL

Sur le thème :

Traitement thermo-chimique
d'une phase MAX Ti_3SiC_2

Promoteur : Pr Hadji

Co-promoteur : Mr Haddad Adel

Année universitaires 2013-2014

Dedicace

Je dedie ce modeste travail, tout d'abord a
mes chers parents

Combien vous avez peiné pour que la joie couvra mon visage

Aucune dedicace pourront pas exprimer la profonde affection que nous cesserons
jamais de la porter pour vous.

Pour tout le soutien que vous m'avez apporté, vous avez été toujours le symbole de
sacrifice total et de dévouement.

A mes tres cher freres Abdou Abderaouf qui compte beaucoup pour moi

A mon cher sœur Lamia que je l'aime beaucoup

sans oublier le petit adorable Abdelmounim que j'aime tres fort

Sans oublier de citer mes chers aimables oncles et toutes personne de ma grande
famille

A toute personne chere pour moi et a tous mes amis que je ne peux pas tous les citer

A mon chers amis Racine et Ghani qui m'ont supporté tout le long de ce travail avec
le quel j'ai trouvé l'entente dont j'avais besoin.

A toute la promotion de ; Master 2 MTS

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de science des matériaux, au niveau de l'université de Blida 1. Je tiens à remercier le chef de département de génie mécanique Mr Brahimi, la responsable du laboratoire SDM Mm Hnifa de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie Mr Haddad Adel qui m'a encadré au quotidien. Sa rigueur scientifique sa discrétion et son franc parlé m'ont beaucoup apporté tant du point de vue personnel que professionnel. Il a su me faire part de ses critiques et me guider tout au long de ce travail. C'est avec respect et une grande estime que je lui adresse ma reconnaissance.

Je remercie Pr Hadji mon promoteur officiel que j'admire en tant que scientifique et en tant qu'homme. Il a joué un grand rôle dans ce travail. Sans lui la partie théorique n'aurait pas vu le jour. Ses précieux conseils ont toujours marqué un tournant dans mon mémoire. Il a su m'orienter et m'épauler quand j'en avais besoin. Pour tout cela je lui en serais éternellement reconnaissant et lui exprime mon entière gratitude.

Merci à Benchamma Mohamed Yacine, Benzohra Oussama et à Bahlouli Hamza. Tous trois ont fait preuve d'une grande générosité à mon égard. 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.

Je remercie Pr Nacer Eddin Bacha et le doctorant Dilmi Nacer pour la mise à disposition du microscope. Leur professionnalisme et leur bonne humeur m'ont toujours touché.

Je salut les membres du jury pour l'intérêt porté aux travaux de ce mémoire.

Ma famille a été présente tout au long de ce travail et je tiens à les remercier pour cela. Au cours de cette thèse une petite créature est venue gonfler les rangs de la famille déjà grande. Salue à toi Abdelmounim ! J'adresse une pensée particulière à mes parents et mon frère Abdou.

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

RESUME

Les phases MAX sont des matériaux céramiques qui constituent une nouvelle classe de matériaux nanolamellaire qui ont été longtemps négligés mais depuis une dizaine d'années elles ont été largement étudiées à cause de leurs propriétés intermédiaires entre celles des métaux et celles des céramiques. Pour leurs propriétés thermiques, chimiques et électriques. Ils ont de nombreux points communs avec les carbures et les nitrures tels qu'un module de Young élevé cependant ils n'ont pas leurs fragilités ils sont usinables, moins durs et résistants au choc thermique grâce à leur combinaison particulière de deux types de liaisons dans leur structures nanolamellaires. Le Ti_3SiC_2 est la phase MAX la mieux caractérisée à ce jour, bien que de nombreuses questions subsistent sur les différentes facettes de son comportement.

La nécessité de prolonger la durée de vie des pièces mécaniques à un prix réduit a incité au développement des traitements de surfaces. Les surfaces des pièces sont soumises à différents environnements agressifs et des sollicitations thermiques et mécaniques répétées. En vue de protéger les surfaces des pièces tout en gardant les propriétés de leurs substrats. On est appelé à utiliser les traitements de surfaces de type thermo-chimique.

Les traitements thermo-chimiques font intervenir un élément diffusant qui peut être soit du carbone, l'azote ou le bore...etc. Qui forme des couches compactes protégeant ainsi les surfaces des pièces mécaniques.

Un durcissement superficiel d'une phase MAX Ti_3SiC_2 peut être réalisé par un traitement thermo-chimique : Boruration, nitruration, cémentation ...etc.

Dans ce travail nous allons faire un traitement thermique et thermo-chimique sur la phase MAX Ti_3SiC_2 et nous allons faire la caractérisation de ce traitement thermo-chimique, par la diffraction des rayons X (DRX), par la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'essai de microdureté Vickers.

Mots clés : Phase MAX- Ti_3SiC_2 -Traitement thermo-chimique – Boruration– Nitruration– diffraction des rayons X (DRX) – Microscopie optique – Microscopie électronique à balayage – Microdureté Vickers.

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I : recherche bibliographique sur les phases max

I.1. présentation	4
I.2. structure des phases max	4
I.2.1. Elément chimique.....	4
I.2.2. Structure cristallographique.....	5
I.2.3. Impuretés et composition chimique de la surface.....	5
I.2.4. Microstructure.....	6
I.3. principales propriétés	9
I.3.1. Propriétés thermique.....	9
I.3.2. Propriétés électrique.....	9
I.3.3. Résistance à l'oxydation.....	10
I.3.3.1 Caractéristiques de TiO ₂	11
I.3.1.2 Stabilité des phases cristallines.....	12
I.3.1.2.1 Le rôle de la brookite.....	13
I.3.4. Propriétés mécanique.....	14

Chapitre II : Elaboration d'une phase max

II.1. Technique d'élaboration	16
II.1.1. Le frittage naturel.....	16

II.1.1.1. Le frittage en phase solide.....	17
II.1.1.2. Le frittage en phase liquide.....	19
II.1.1.3. Le frittage réactif.....	22
II.1.1.4. Les paramètres influençant sur le frittage.....	22
II.1.2. Le pressage a chaud : HIP et HP.....	23
II.2. Equipement et atmosphère utilisés.....	24
II.2.1. Fours discontinus et continus.....	25
II.2.1.1. Fours continus.....	25
II.2.1.2. Fours discontinus.....	27
II.2.2. Hot isostatic pressing.....	29

Chapitre III : Les traitements thermochimique

III.1. Introduction.....	30
III.2. Traitements thermochimique.....	30
III.3. Le traitement de boruration	30
III.4. Les différents types de boruration.....	31
III.4.1. La boruration par voie liquide	31
III.4.2. La boruration par voie solide.....	31
III.4.2.1. La technique des poudres	32
III.4.2.2. Technique des pates.....	32
III.4.3. La boruration par voie gazeuse	33
III.5.Le traitement de nitruration.....	34
III.5.1.Principe.....	34

III.5.2. Les paramètres influençant le traitement de nitruration.....	35
III.5.3. Les différents types de nitruration	35
III.5.3.1. Nitruration gazeuse	35
III.5.3.2. Nitruration liquide	35
III.5.3.3. Nitruration ionique	35
III.5.4. Avantages et inconvénients de la nitruration	36

Chapitre IV: Étude expérimentale de la boruration sur le substrat de la phase max Ti_3SiC_2

IV.1. Introduction	38
IV.2. Matériau étudié	38
IV.3. Découpages des échantillons.....	39
IV.4. Procédé de boruration par les poudres	39
IV.5. Boruration d'échantillon.....	40
IV.6. L'oxydation du Ti_3Si.....	40
IV.7. Préparation métallographique.....	41
IV.7.1. Enrobage et polissage des échantillons.....	41
IV.7.2. Microscopie optique.....	42
IV.7.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	42
IV.7.4. Essai de microdureté Vickers.....	43
IV.7.5. Analyse par Diffraction des Rayons X(DRX).....	44

Chapitre V : Interprétation

V.1: Introduction.....	46
V.2: Observation au microscope optique.....	46
V.3: Observation au microscope au microscope électronique à balayage.....	48
V.4 : Analyse des profils microdureté.....	49
V.5: Analyse des phases par diffractions des rayons X (DRX).....	50

V.5 : Estimation de la variation relative de gain de masse	51
V.5.1 : Échantillon boruré.....	51
V.5: Échantillon oxydé.....	52
Conclusion	55
Liste des figures	56
Liste des tableaux	58
Références	59

Introduction générale :

Au cours des années soixante, les travaux de Jeitschko, Nowotny et leurs collègues sur l'élaboration des carbures et nitrures, ont permis la découverte de plus d'une centaine de nouveaux matériaux. Les phases H₂ ou Hägg₂ firent partie de cette découverte, mais n'attirèrent pas l'attention de la communauté scientifique de l'époque. Ce n'est que depuis une dizaine d'années que l'étude de ces phases particulières, précurseurs de ce que Barsom et son équipe ont par la suite nommé les phases MAX, s'est réellement amorcée.

Les phases MAX sont des matériaux céramiques qui constituent une nouvelle classe de matériaux nanolamellaires, avec des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et celles des céramiques. Pour les propriétés thermiques, élastiques, chimiques et électriques, ils ont de nombreux points communs avec les carbures ou nitrures correspondants : leur module d'Young est élevé et ce sont de bons conducteurs électriques et thermiques. Cependant, mécaniquement, ils en sont extrêmement différents : ils sont usinables, ont des valeurs de dureté plus faibles, résistent aux chocs thermiques et ont une étonnante résistance à la présence de défauts. La combinaison particulière de ces propriétés est l'expression de la combinaison de deux types de liaisons dans leur structure : une majorité de liaisons métalliques fortes au sein de chaque feuillet de la structure nanolamellaire, et de relativement faibles liaisons entre ces feuillets. Le Ti₃SiC₂ est la phase MAX la mieux caractérisée à ce jour, bien que de nombreuses questions subsistent sur les différentes facettes de son comportement. [7]

La nécessité de prolonger la durée de vie des pièces mécaniques, à un prix de revient réduit, a incité au développement des traitements de surfaces. Les surfaces de ces pièces sont soumises aux différents environnements souvent agressifs et à des sollicitations thermiques et mécaniques répétées. [11]

En vue de protéger les surfaces des pièces tout en gardant les propriétés de leurs substrats, on est appelé à utiliser les traitements de surfaces de type thermo-chimique.

Le traitement thermochimique fait intervenir un élément diffusant qui peut être soit le carbone, l'azote ou le bore qui forme des couches compactes protégeant ainsi les surfaces des pièces mécanique. [11]

L'objectif principal de ce travail est l'étude expérimentale de la boruration et la nitruration des phases max.

Ce mémoire est organisé selon cinq chapitres :

- Le premier chapitre expose le contexte de l'étude. Il dresse des principales propriétés des phases MAX, et notamment du Ti_3SiC_2 , en les situant au sein de la classe des céramiques.
- Le second chapitre décrit les différentes techniques d'élaborations des phases max, et les différents équipements utilisés.
- Le troisième chapitre à fait l'objet d'une recherche bibliographique à travers laquelle on présent des différents types de traitement thermochimique.
- Le quatrième chapitre a été consacré à l'étude expérimentale de la boruration sur le substrat de la phase max Ti_3SiC_2 .
- Le cinquième chapitre à fait l'objet de différente caractérisation utilisant : le microscope optique, le microscope électronique à balayage, la microdureté, la diffraction des rayons X et la technique de la pesée pour le gain de masse.

On termine cette étude, par une conclusion générale.

Liste des figures

Figure I.1: Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX et liste des différentes phases thermodynamiquement stables.

Figure I.2: Les trois mailles élémentaires des trois structures des phases MAX.

Figure I.3: Structure générale d'une céramique polycristalline.

Figure I.4: Structure nanolamellaire du Ti_3SiC_2 . La face fracturée (a), (b) ce principe de déformation se rapproche de celui d'un jeu de cartes sollicité parallèlement aux plans des cartes.

Figure I.5: Empreinte de microdureté à 500 g montrant la structure lamellaire du Ti_3SiC_2 .

Figure I.6: Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaèdres TiO_6 de chacune des trois variétés cristallines courantes de TiO_2 :

a) rutile. b) anatase. c) brookite.

Figure I.7: Courbes de traction du Ti_3SiC_2 -FG à différentes températures (de l'ambiante à 1300 °C).

Figure II.1: Les mécanismes de frittage : Croissance de grains et frittage.

Figure II.2: Evolution de la densité au cours du frittage.

Figure II.3: Empilement de cuboctaèdres tronqués pour représenter l'empilement des grains lors de l'élimination de porosité.

Figure II.4: Différents stades d'évolution de la microstructure au cours du frittage.

Figure II.5: Représentation schématique des contributions respectives des trois grandes étapes du frittage en phase liquide.

Figure II.6: Représentation schématique de microstructures envisageables après réarrangement des grains sous l'effet des forces capillaires.

Figure II.7: Représentation schématique des transferts chimiques intervenant après l'étape de réarrangement dans un pont liquide entre deux grains.

Figure II.8: Schéma d'un four continu de type poussoir.

Figure II.9: Schéma d'un four discontinu (« four batch »).

Figure II.10: schéma d'une hot isostaic press.

Figure III.1: Evolution du revêtement avec différent temps de traitement en 1200°C et 1400°C de température. L'insert est Arrhenius des constantes de vitesse linéaire pour les revêtements du bore sur Ti₃SiC₂.

Figure IV.1: la microstructure de Ti₃SiC₂ après observations au microscope électronique.

Figure IV.2 : L'échantillon de Ti₃SiC₂.

Figure IV.3: four électrique a moufle.

Figure IV.4: creuset.

Figure IV.5: mélange de poudre (5%B₄C, 5% NaBF₄ et 90% SiC).

Figure IV.6: enrobeuse.

Figure IV.7: polisseuse.

Figure IV.8: polisseuse de finition.

Figure IV.9: pénétrateur utilisé lors de l'essai de microdureté Vickers et la vue de dessus de l'empreinte laissée sur la surface de l'échantillon.

Figure V.1: micrographie optique des sections droites d'un échantillon de Ti₃SiC₂, boruré pendant 5 heures a) X50 b) X100.

Figure V.2: micrographie électronique à balayage des sections droites d'un échantillon de Ti₃SiC₂, boruré pendant 5 heures a) x400 b) x650.

Figure V. 3: courbe de microdureté en fonction de profondeur de Ti₃SiC₂ après boruration à 1000°C pendant 5 heures.

Figure V.4: le diagramme des rayons X après oxydation à 1250°C pendant 2 heures.

Figure V.5: le diagramme des rayons X après oxydation à 1450°C pendant 2 heures.

Figure V.6: Évolution de gain de masse après le traitement de boruration à 1000°C pendant 5h.

Figure V.7: Évolution de gain de masse après le traitement d'oxydation à 850°C pendant 4h.

Figure V.8: Évolution de gain de masse après le traitement d'oxydation à 1250°C pendant 4h.

Figure V.9: Évolution de gain de masse après le traitement d'oxydation à 1450°C pendant 4h.

Figure V.10: Évolution de gain de masse après le traitement d'oxydation des échantillons de Ti₃SiC₂ pendant 4 heures à des températures de (850°C, 1050°C, 1250°C, 1450°C).

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Le dioxyde de Titane.

Tableau II.1: Exemples de fours continus et discontinus.

Tableau V.1 : la microdureté en fonction de profondeur de Ti_3SiC_2 après boruration à $1000^{\circ}C$ pendant 5 heures.

Tableau V.2: variation de gain de masse après le traitement de boruration d'un échantillon de Ti_3SiC_2 à 1000° pendant 5 heures.

Tableau V.3: variation de gain de masse après le traitement d'oxydation des échantillons de Ti_3SiC_2 Pendant 1,2et4 heures à des températures de ($850^{\circ}C$, $1050^{\circ}C$, $1250^{\circ}C$, $1450^{\circ}C$).

Chapitre I

Recherche bibliographique sur les phases max

I.1. Présentation :

La famille des phases dites MAX est constituée de céramiques nanolamellaires découvertes à l'origine par Jeitschko et Nowotny dans les années soixante, et peu étudiées depuis. Leur redécouverte il y a quelques années, notamment par l'équipe du professeur Barsoum de l'université Drexel de Philadelphie, a amorcé leur étude intensive. Ces céramiques possèdent des propriétés intéressantes, intermédiaires entre les métaux et les céramiques.

I.2. Structure des phases MAX :

I.2.1. Éléments chimiques :

Les phases MAX tirent leur nom de leur composition chimique : $M_{n+1}AX_n$, avec M un métal de transition (titane, chrome, zircon...), A un élément du groupe A (silicium, aluminium, étain...), et X l'azote ou le carbone. 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 montre les différents éléments utilisés, et donne la liste des phases thermodynamiquement stables [10]. Toutes n'ont pas été synthétisées à ce jour.

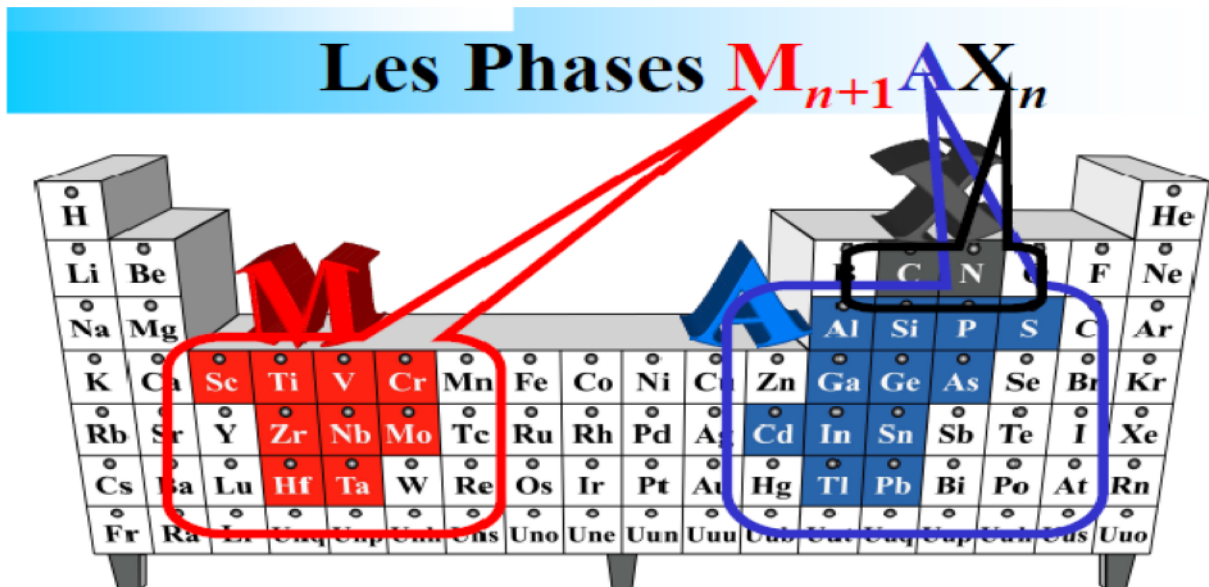


Figure I.1: Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX et liste des différentes phases thermodynamiquement stables [9].

I.2.2. Structure cristallographique :

Les phases MAX ont une structure hexagonale dont la figure 2 présente les différentes mailles élémentaires selon la valeur de n.

La structure 312 (figure I.2) peut être décrite comme la superposition de plans monoatomiques de l'élément A et de plans plus complexes formés à partir des éléments M et X. Ces plans ont pour unité de base des groupements XM_6 , qui sont des sites octaédriques du métal de transition M occupés par un atome de X. La répétition de deux de ces groupements partageant une liaison M-M constitue le plan en question. Les différentes structures de ces céramiques sont lamellaires à l'échelle atomique[7].

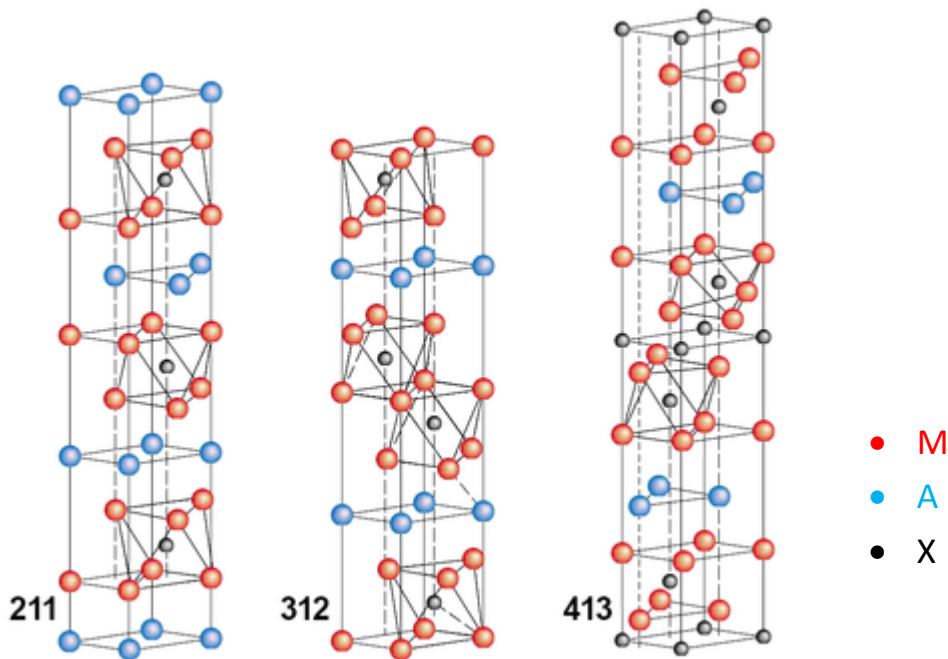


Figure I.2: Les trois mailles élémentaires des trois structures des phases MAX.

I.2.3. Impuretés et composition chimique de la surface :

De nombreux auteurs ont mis en évidence la présence d'impuretés dans la structure du Ti_3SiC_2 massif. Morgiel et al. ont détecté des impuretés de TiC , SiC et $TiSi_2$ dans un échantillon préparé par synthèse autopropagée à haute température (Self-propagating High-temperature Synthesis - SHS).

Les grains de TiC dans cette structure ont plutôt une forme arrondie, alors que les grains de SiC ont une structure anguleuse. Le $TiSi_2$, phase prédite thermodynamiquement dans la synthèse du Ti_3SiC_2 , a été détecté à l'interface entre les différents grains. Il semble jouer un rôle de phase « mouillante » améliorant la cohésion de la structure. Des fissures ont également été détectées à l'interface TiC/ Ti_3SiC_2 dans cet échantillon, laissant à penser que la technique SHS affaiblit la cohésion entre les grains de ces deux phases, peut-être en raison de la différence de coefficient de rétraction thermique entre elles. Les travaux de El-Raghy et al. ont confirmé la présence d'impuretés dans le matériau préparé par pressage isostatique à chaud (HIP, cf. paragraphe II.1.2 du chapitre 2), essentiellement du TiC_x . Ils n'ont pas observé de $TiSi_2$, le passage au four enrichissant l'atmosphère en carbone et favorisant donc les phases carbonées.

Des analyses par spectroscopie des rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS) de certains représentants des différentes classes des phases MAX (211, 312, 413) ont été effectuées. Elles ont permis d'affiner la connaissance des structures cristallographiques de ces familles, et des types de liaisons mis en jeu. (L'étude de Kisi et al) sur le Ti_3SiC_2 a notamment apporté des précisions sur la composition de la surface de ce matériau. Observant une faible abondance de silicium en surface de leur échantillon et une plus forte abondance de titane par rapport à la stœchiométrie du matériau, ils ont émis l'hypothèse que les plans de clivage préférentiels se situent entre les blocs de CTi_6 de la structure. Aucune mention claire des types de couches d'oxydes en surface n'est faite dans cette étude, bien que des oxydes aient été détectés sur les spectres XPS[7].

I.2.4. Microstructure :

La structure générale d'une céramique est schématisée sur la figure I.3. Elle peut être composée de grains d'une même phase, ou de phases différentes, séparés par des joints de grains. Des défauts, liés aux procédés d'élaboration, peuvent également être présents et fragiliser la structure. Ces défauts sont soit des porosités résiduelles après frittage, soit des microfissures apparaissant aux joints de grains lors du refroidissement. La connaissance de la microstructure (taille de grains) ainsi que du type et de la taille des défauts présents initialement dans la structure est essentielle, ces informations pouvant influencer de façon importante le comportement du matériau (par exemple le comportement à la rupture dans le cas des défauts).

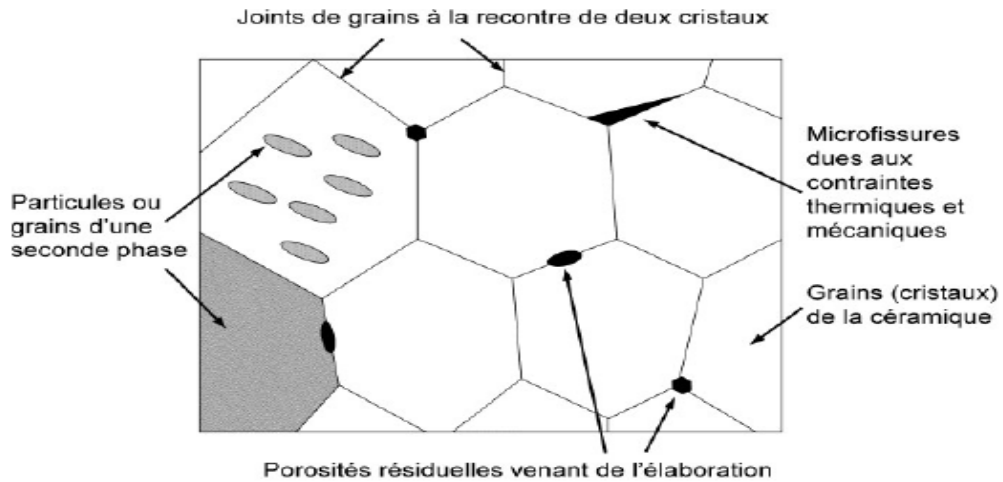


Figure I.3: Structure générale d'une céramique polycristalline.

El-Raghy et al. ont étudié les structures finales obtenues lors de la synthèse du Ti_3SiC_2 par pressage isostatique à chaud. Ils ont obtenu trois types de microstructures différents en faisant varier la température et le temps de maintien : une microstructure à grains fins (autour du micron, notée FG), une microstructure à gros grains (entre quelques dizaines et quelques centaines de microns, notée CG) et une microstructure intermédiaire avec de gros grains dans une matrice de grains fins. Le passage entre ces différentes microstructures semble se faire de façon continue, et plus on augmente le temps et la température, plus les grains obtenus sont gros.

Les études sur les propriétés mécaniques de ce matériau tiennent souvent compte de la distinction entre les structures à gros grains et à grains fins en étudiant les deux cas. La porosité peut être réduite de façon importante dans ce matériau, qui a par ailleurs une grande résistance à la présence des défauts comme on le verra dans la suite. Aucune étude à notre connaissance à ce jour n'a montré la présence de microfissuration dans la structure.

La partie 1 du chapitre 2 reviendra plus en détail sur les techniques d'élaboration de ces matériaux et sur les différentes structures possibles.

Les phases MAX sont des céramiques nanolamellaires. La figure I.4 montre une image de cette structure sur une surface fracturée de Ti_3SiC_2 . Cette image présente la structure à lamelles flexibles de ce matériau et montre sa propension à se délaminer. Cette structure peut être comparée à celle d'un jeu de carte déformée comme celui schématisé sur la figure 1.4.b, chaque lamelle visible dans la structure étant elle-même composée de feuillets [7].

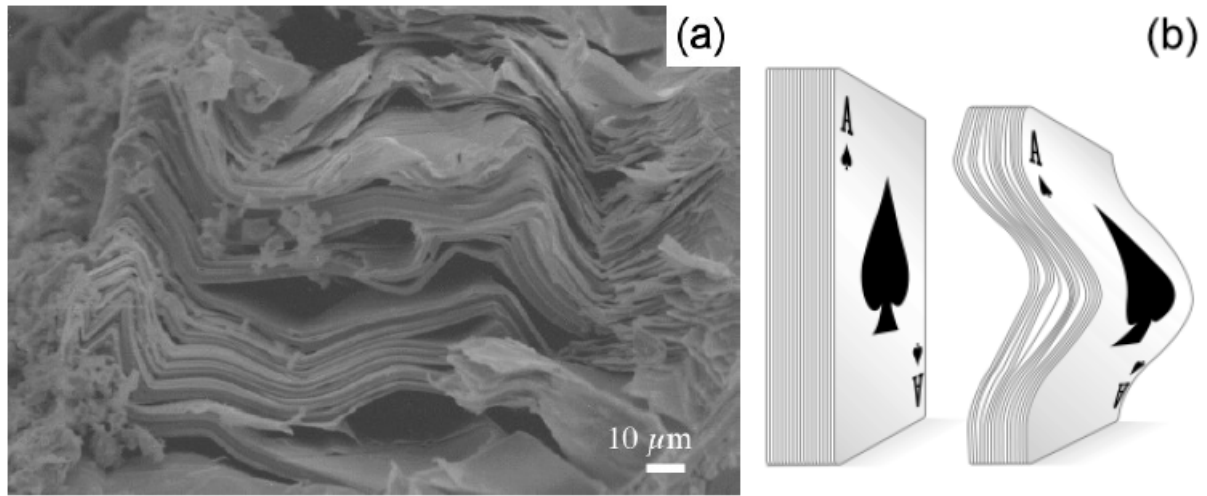


Figure I.4: Structure nanolamellaire du Ti_3SiC_2 . La face fracturée (a),(b) ce principe de déformation se rapproche de celui d'un jeu de cartes sollicité parallèlement aux plans des cartes.

La figure I.5, montre une empreinte de microdureté Vickers effectuée en appliquant une charge de 500 g, pendant 10 s sur un grain de Ti_3SiC_2 . La dureté correspondant à cette empreinte est de 378 Vickers. La structure lamellaire de ce matériau est visible à plus grande échelle sur cette figure. La surface a été révélée à l'aide d'une solution à base d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique (HF : HNO_3 : H_2O) permettant ainsi de distinguer les différents grains. Les grains apparaissant blancs sur la photo sont des grains de TiC en impureté qui ne réagissent pas au révélateur [7].

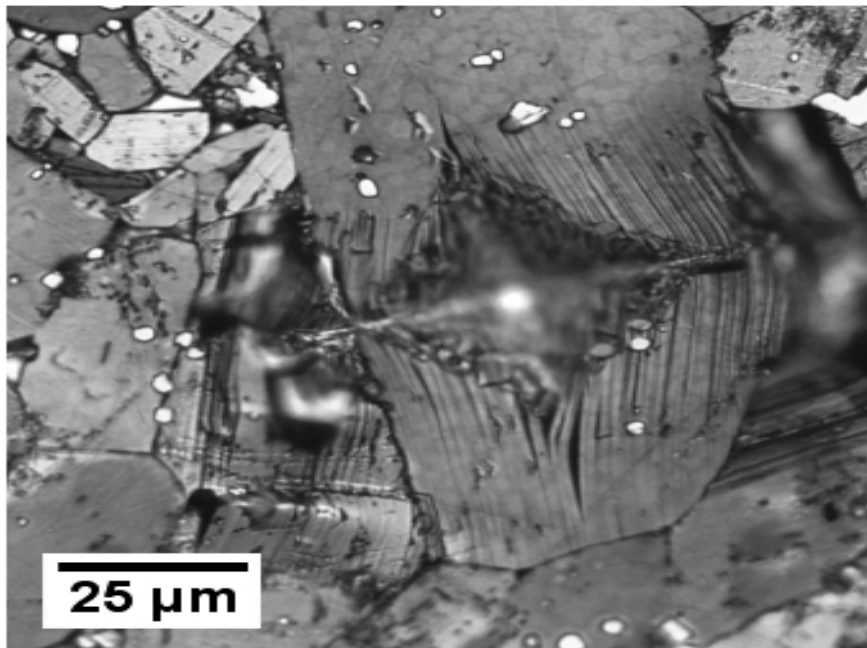


Figure I.5: Empreinte de microdureté à 500 g montrant la structure lamellaire du Ti_3SiC_2 .

I.3.Principales propriétés :

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 également souvent des similitudes avec la phase MX correspondante.

I.3.1.Propriétés thermiques :

Comme la majorité des céramiques techniques, les phases MAX sont de très bons conducteurs de la chaleur : leur conductivité thermique k se situe autour de $30W.m^{-1}.K^{-1}$. Cette valeur est comparable à celle du nitrure de silicium ($k_{Si_3N_4} = 25W.m^{-1}.K^{-1}$) ou de l'alumine ($k_{Al_2O_3} = 32W.m^{-1}.K^{-1}$).

Avec une conductivité thermique à température ambiante de $34W.m^{-1}.K^{-1}$, le Ti_3SiC_2 est un conducteur thermique comparable au titane métallique ($k_{Ti} = 31W.m^{-1}.K^{-1}$).

Les phases MAX ne fondent pas, mais se décomposent à haute température. Cette décomposition produit le carbure ou le nitrure du métal de transition et l'élément du groupe A selon la réaction : $M_{n+1}AX_n \rightarrow M_{n+1}X_n + A$

La température de début de décomposition varie de $850^\circ C$ pour le Cr_2GaN à plus de $2300^\circ C$ pour le Ti_3SiC_2 qui est particulièrement réfractaire.

I.3.2.Propriétés électriques :

Les céramiques MAX sont de bons conducteurs électriques :

Leurs conductivités électriques se situent dans la gamme entre $0,37.10^6$ et $14,3.106 \Omega^{-1}.m^{-1}$ « Correspondant à des valeurs de résistivité ρ entre $0,07.10^{-6}$ et $2,7.10^{-6} \Omega .m$ » ce qui les place dans le domaine de la conduction métallique. Cette propriété les distingue donc de l' Al_2O_3 , du Si_3N_4 , ou du TiO_2 qui sont des céramiques isolantes ($\rho_{TiO_2} \approx 10^{10}\Omega.m$).

Comme dans le cas des métaux, leur conductivité augmente linéairement avec la diminution de la température.

La conductivité électrique du Ti_3SiC_2 à température ambiante est $4,5.106\Omega^{-1}.m^{-1}$ (i.e. $\rho_{Ti_3SiC_2} = 0,22.10^{-6}\Omega .m$), soit le double de celle du titane métallique.

I.3.3. Résistance à l'oxydation :

Une résistance à l'oxydation est nécessaire pour un matériau susceptible d'être utilisé à l'air à haute température. Les matériaux les plus résistants à l'oxydation sont les oxydes mais ils présentent le désavantage d'être sensibles aux chocs thermiques. La résistance d'un matériau à l'oxydation dépend de sa capacité à créer en surface une couche protectrice d'oxyde imperméable. Peu d'éléments forment des couches d'oxyde suffisamment protectrices pour être appliquées comme barrière d'oxydation à des températures supérieures à $1000^\circ C$. Les oxydes les plus connus ayant ces propriétés sont l'aluminium, le silicium, le chrome.

Les superalliages utilisés aujourd'hui dans les moteurs d'avions sont des alliages à base de nickel mais ils contiennent suffisamment de chrome pour les rendre résistants à l'oxydation. En présence d'oxygène ils se forment à leur surface une couche mince d'oxyde de chrome (Cr_2O_3), protectrice et suffisamment adhérente, jusqu'à $1000^\circ C$. Soulignons que c'est en ajoutant du chrome à l'acier que celui-ci devient inoxydable.

Au dessus de $1200^\circ C$, le meilleur oxyde connu est SiO_2 . En effet il est imperméable à la diffusion de l'oxygène et résiste à des températures pouvant aller jusqu'à $1700^\circ C$. De toutes les phases MAX existantes la seule à contenir du silicium est Ti_3SiC_2 . Malheureusement, la concentration en silicium dans cette phase 312 est insuffisante pour stabiliser une couche de SiO_2 pure ; au lieu de cela il se forme une double couche mixte de TiO_2 et de SiO_2 . A $1000^\circ C$, cette couche est aussi protectrice que l'oxyde de chrome mais on observe, à $1400^\circ C$ une augmentation de la vitesse d'oxydation. Pour améliorer la résistance à l'oxydation de ce composé au delà de $1500^\circ C$, un procédé a été imaginé pour que la surface réagisse avec le silicium pour former Ti_2SiC et SiC . Une fois cette couche formée, la résistance à l'oxydation est améliorée d'un facteur 5 car la couche protectrice d'oxyde est désormais du SiO_2 . Ti_2SiC et SiC à la surface améliore aussi la dureté et la résistance à l'usure. Le Ti_3SiC_2 a une excellente résistance à l'oxydation jusqu'à $1400^\circ C$, avec une énergie d'activation élevée ($370 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [13].

I.3.3.1 Caractéristiques de TiO_2 :

TiO_2 existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, plus rarement la variété bronze (TiO_2 -B) et des phases obtenues sous haute-pression (Tableau I.1). De plus, TiO_2 existe sur un domaine de composition non stoechiométrique de formule générale TiO_{2-x} . Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications de TiO_2 . Leurs structures sont présentées sur la Figure I.6. Dans le rutile, les ions O^{2-} forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti^{4+} occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO_6 s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets.

La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969 Å dans le rutile et 1,93 Å dans l'anatase. La brookite (Br) a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes (Figure I.6). La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire TiO_2 dans les trois structures (Tableau I.1) montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile > brookite > anatase. L'anatase est la moins compacte des trois [15].

Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV), Titania		
Formule Chimique	TiO ₂		
Masse molaire g.mol ⁻¹	79,890		
Apparence	Solide blanc		
Phase Cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Groupe	P42/mnm	I41/amd	Pbca
a(Å)	4,5845	3,7842	9,184
b(Å)	-	-	5,447
c(Å)	2,9533	9,5146	5,145
Densité	4,27	3,89	4,12
Volume d'espace par unité TiO ₂ (Å ³)	31,0	34,1	32,2

Tableau I.1 : Le dioxyde de Titane.

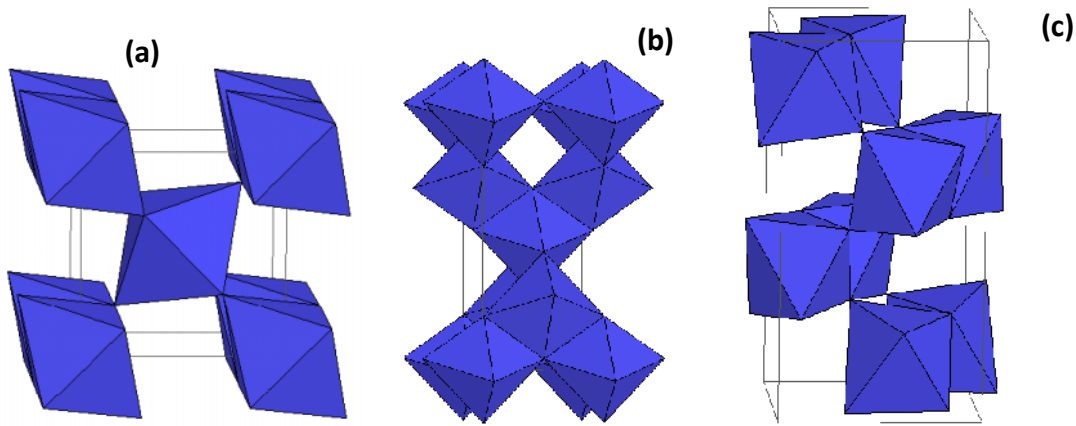


Figure I.6: Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaédres TiO_6 de chacune des trois variétés cristallines courantes de TiO_2 :
a) rutile. b) anatase. c) brookite.

I.3.1.2 Stabilité des phases cristallines :

Du point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane dans les conditions standard. La stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique. Zhang *et al.* ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm.

Des analyses expérimentales, des calculs thermodynamiques et des calculs basés sur la structure confirment que quand la taille des cristallites diminue suffisamment, l'énergie libre de formation du rutile devient plus grande (moins négative) que celle de l'anatase. Ainsi, la stabilité relative des phases s'inverse et l'anatase devient la phase la plus stable. Cette différence s'explique par la différence d'énergie de surface entre les deux variétés allotropiques. D'après Gribb *et al.* L'anatase présente une énergie de surface inférieure de 15% à celle du rutile et devient donc la forme stable de TiO_2 lorsque les cristaux sont de taille nanométrique [15].

I.3.1.2.1 Le rôle de la brookite:

Lors des dépôts d'anatase, des germes de brookite peuvent se former aux joints des grains orientés(112). La brookite se transforme en rutile plus rapidement que l'anatase. Du rutile apparaît aux environs de 500°C et se forme en quantité de plus en plus grande quand la température augmente. Dès sa formation sa taille de grain est de l'ordre de 30 nm, supérieure à celle de l'anatase ou de la brookite.

Au-delà de 920°C, l'anatase et la brookite sont totalement transformés en rutile. *Zhu et al*, ont identifié les domaines de stabilité des trois variétés anatase, rutile et brookite élaborées par sol-gel, en fonction de la taille des cristallites. L'anatase est stable pour une taille inférieure à 4,9 nm, la brookite pour une taille comprise entre 4,9 et 30 nm et le rutile pour une taille supérieure à 30 nm.

La formation de brookite et la taille de ses grains jouent un rôle essentiel dans la transition anatase/rutile.

Les auteurs ont mis en évidence pour la brookite une taille de grain critique D_c déterminée par analyse thermodynamique en supposant que l'énergie libre de l'anatase est égale à celle de la brookite. Cette taille critique est donnée par l'équation :

$$D_c = \frac{192.55D_c}{5.67 D_a + 165.01}$$

Où D_a désigne la taille des grains d'anatase. Quand la taille de grain de la brookite est égale à D_c , l'anatase et la brookite se transforment directement en rutile. Si la taille de grain de la brookite est supérieure à D_c , l'anatase se transforme en brookite qui ensuite se transforme en rutile, ou bien l'anatase se transforme directement en rutile. Si la taille de grain de la brookite est inférieure à D_c , la brookite se transforme en anatase qui ensuite se transforme en rutile, ou bien la brookite se transforme directement en rutile[15].

I.3.4. 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, induisant une diminution des cotes. Les phases MAX se distinguent par leur très grande usinabilité, l'usinage de ces matériaux ne se fait pas avec déformation plastique préalable, comme pour les métaux, mais par cassure et enlèvement de particules microscopiques en forme de paillettes.

Le module d'Young d'une céramique est généralement plus fort que celui d'un métal (entre 250 et 500 GPa pour la plupart des céramiques techniques) du fait de la grande rigidité des liaisons mises en jeu. Le Ti_3SiC_2 a un module d'Young d'environ 320 GPa et un module de cisaillement de 140 GPa.

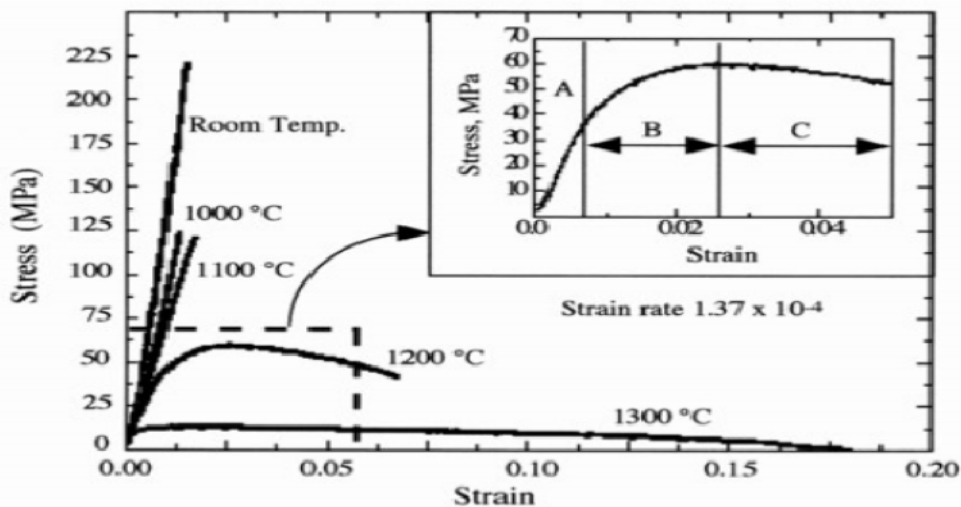


Figure I.7: Courbes de traction du Ti_3SiC_2 -FG à différentes températures (de l'ambiante à 1300 °C).

Chapitre II

Elaboration d'une phase max

Elaboration d'une phase max (Ti₃SiC₂) :

Différentes techniques de synthèse utilisées classiquement par les céramistes sont mises en œuvre pour fabriquer les phases MAX.

II.1. Techniques d'élaboration :

Contrairement aux métaux et aux polymères qui peuvent être moulés, forgés ou usinés, les céramiques sont en général difficiles à mettre en forme. Seul le verre peut être fondu, ayant une température de fusion relativement faible. Les matériaux comme l'argile peuvent également être facilement travaillés après un ajout d'eau qui les rend malléables. Cependant, étant donné leur caractère réfractaire et leur grande fragilité, la plupart des céramiques techniques ne sont pas si facilement mises en forme : cette étape se fait donc en même temps que la synthèse du matériau dense, basée sur le principe de frittage. Ce principe consiste en l'utilisation de poudres de base concassées, mélangées, puis pressées dans la forme désirée et cuites selon différents procédés jusqu'à obtenir la pièce finale.

II.1.1. Le frittage naturel:

Définition :

Le frittage est un processus physico-chimique qui consiste en une consolidation d'un compact pulvérulent en un matériau cohérent sous l'effet de la chaleur, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants.

On distingue trois types de frittages, suivant les réactions qui se produisent pendant la consolidation:

- Le frittage en phase solide (tous les constituants restent solides).
- La vitrification (apparition d'une phase vitreuse).
- Le frittage en phase liquide (apparition d'une quantité de liquide suffisante pour permettre un réarrangement des particules)[1].

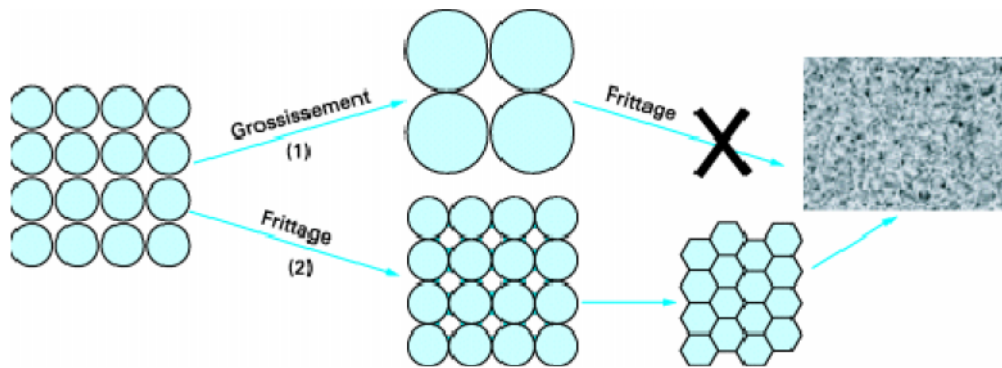


Figure II.1: Les mécanismes de frittage : Croissance de grains et frittage.

II.1.1.1. Le 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, voire biologiques [3].

Les différentes étapes de frittage en phase solide :

Le frittage en phase solide se déroule en trois étapes : le stade initial, le stade intermédiaire et le stade final. La densité relative ρ évolue au cours de ces étapes (Figure II.2).

Stade initial : $0,5 < \rho < 0,65$

Il y a d'abord formation rapide des ponts entre les particules par transport de matière, diffusion en surface, en volume, aux joints de grains ou en phase vapeur.

La courbure convexe des surfaces des grains et la courbure concave des cous se rapprochent. On considère le stade initial terminé lorsque le rayon des ponts ou des cous atteint 40 à 50 % du rayon des particules.

Stade intermédiaire : $0,65 < \rho < 0,92$

Au cours de cette étape, la porosité ouverte est éliminée et on observe une densification importante.

Stade final : $\rho > 0,92$

Le stade final conduit à l'élimination de la porosité fermée. La microstructure peut évoluer avec des phénomènes plus ou moins marqués de croissance granulaire. Si toute la porosité disparaît, on atteint la densité théorique du matériau. Cette densité est difficile à atteindre.

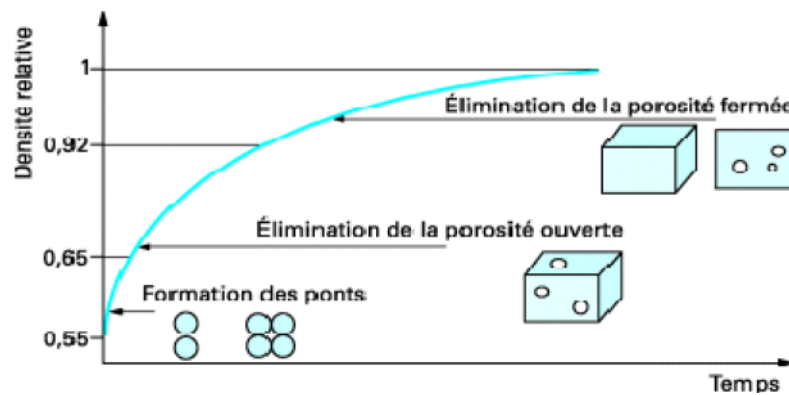


Figure II.2: Evolution de la densité au cours du frittage.

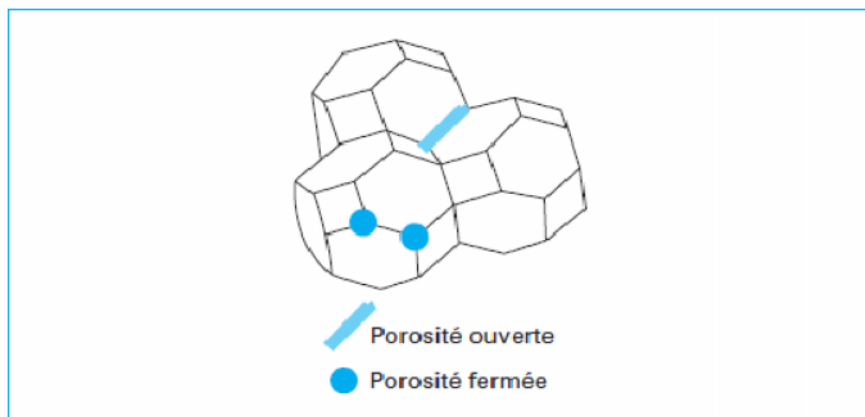


Figure II.3: Empilement de cuboctaèdres tronqués pour représenter l'empilement des grains lors de l'élimination de porosité.

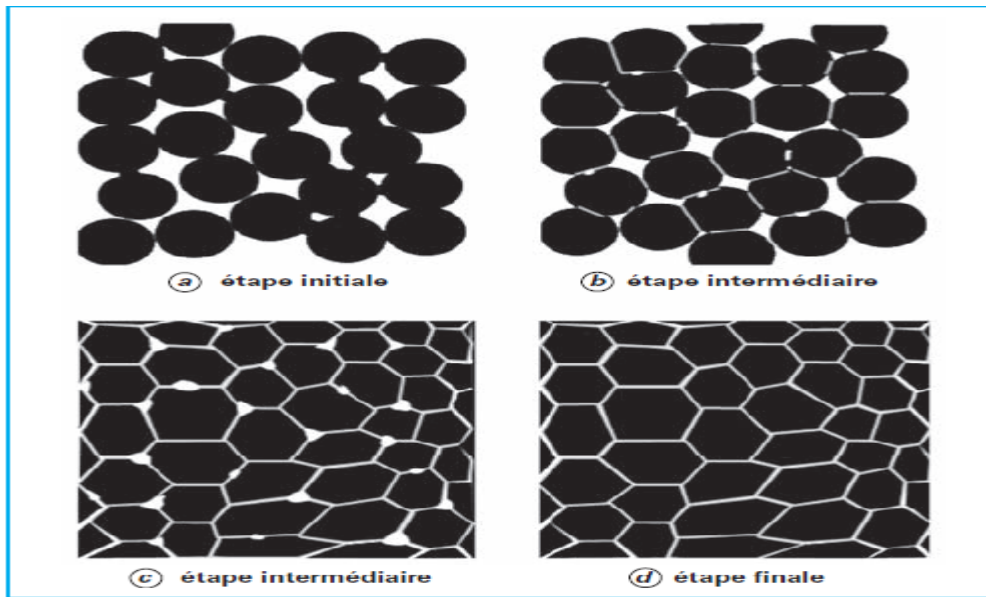


Figure II.4: Différents stades d'évolution de la microstructure au cours du frittage.

II.1.1.2. Le frittage en phase liquide :

On distingue habituellement trois étapes principales lors du frittage en présence d'une phase liquide, correspondant successivement au réarrangement, à la dissolution-précipitation et à la coalescence des grains[4].

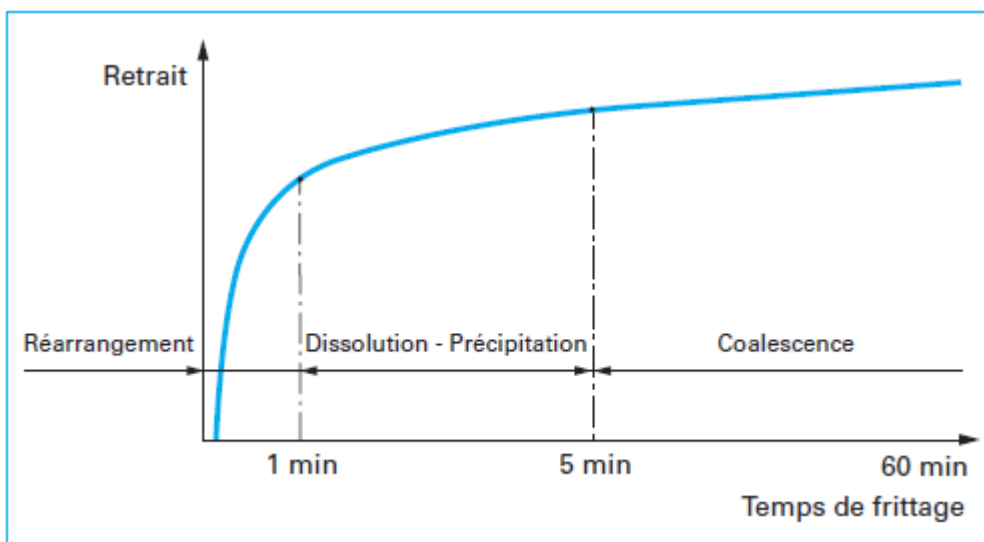


Figure II.5: Représentation schématique des contributions respectives des trois grandes étapes du frittage en phase liquide.

Dans ce cas, l'aggloméré de départ est en réalité un mélange d'une poudre à haut point de fusion et d'assez fine granulométrie avec une poudre à plus bas point de fusion et de granulométrie quelconque. De nombreux phénomènes interviennent : diffusion en phase liquide, mouillage, remplissage des pores par la phase liquide, frittage entre particules solides en contact mutuel[5].

Si l'on suppose que le mouillage est parfait, lorsqu'on arrive à la température où l'un des deux éléments du système commence à fondre, les interfaces solide-gaz disparaissent. Ou bien les gaz enfermés primitivement dans les pores lors de la compression sont chassés vers l'extérieur, et il ne reste plus de pores à l'intérieur du compact, ou bien, et c'est le cas le plus probable, les gaz occlus constituent des bulles qui persistent plus ou moins longtemps dans le liquide. La pression interne qui règne dans ces bulles atteint une valeur considérable et crée une pression hydrostatique dans l'ensemble, permettant un déplacement des particules solides dans le liquide[5].

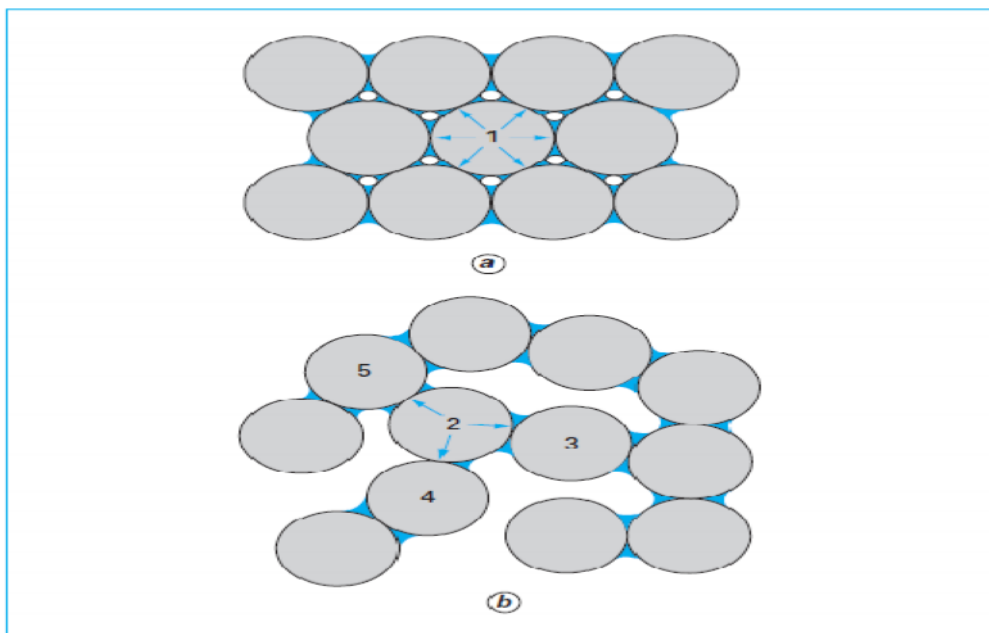


Figure II.6: Représentation schématique de microstructures envisageables après réarrangement des grains sous l'effet des forces capillaires.

Lorsque le réarrangement des particules solides est terminé, ces dernières arrivent à être localement en contact les unes avec les autres, le liquide créant au voisinage des points de contact des « veines » liquides capables d'engendrer une pression capillaire.

Cette pression a pour conséquence d'augmenter la solubilité du solide aux points de contact. Cette dissolution est complétée par une précipitation en des zones plus éloignées : c'est le mécanisme de dissolution-précipitation[5].

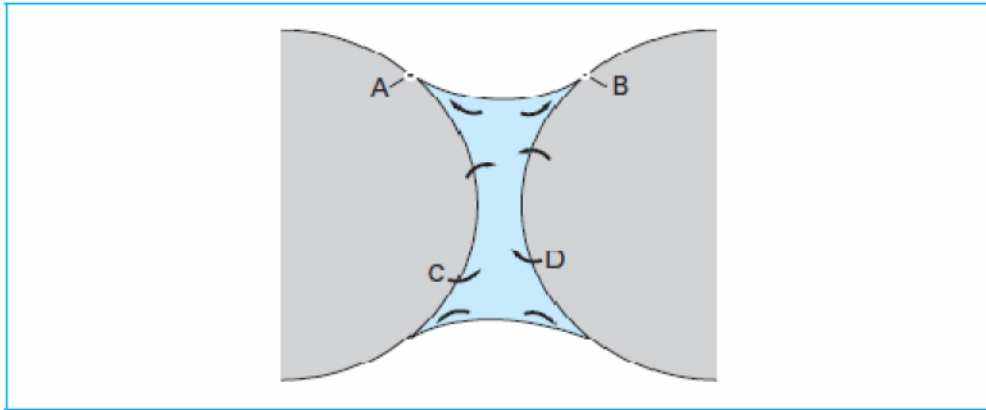


Figure II.7: Représentation schématique des transferts chimiques intervenant après l'étape de réarrangement dans un pont liquide entre deux grains.

Le frittage en phase liquide s'accompagne d'un grossissement des grains dû à la dissolution des petites particules et à leur précipitation sur les plus grosses.

En fin de densification, quand l'essentiel de la porosité a disparu, la microstructure de la céramique peut encore subir une évolution importante du fait de l'intervention de cette coalescence. Lorsque la solubilité du liquide dans le solide qui précipite est suffisamment importante pour que la phase liquide disparaisse totalement au cours du frittage, le grossissement des grains (et éventuellement la fin de la densification) est alors régi par les mêmes mécanismes que le frittage en phase solide.

Le frittage en phase liquide présente un certain nombre d'avantages :

- durée de l'opération en général plus courte.
- pression de mise en forme préalable des agglomérés nettement réduite.
- meilleure possibilité de réaliser des pièces de grandes dimensions et.
- obtention relativement facile de densités très voisines de la densité théorique du métal[4].

II.1.1.3. Le frittage réactif :

Le frittage est dit réactif lorsque la composition du fritté diffère de la composition de la poudre de départ. Le frittage réactif nécessite une présence de deux espèces différentes (système polyphasé) au cours du traitement thermique et c'est un processus exothermique. Il consiste à obtenir après traitement thermique un produit fritté de structure ou composition chimique différente du ou des produits initiaux[6].

II.1.1.4. Les paramètres influençant sur le frittage :

_ **La température:** Le frittage est un procédé de diffusion de la matière des grains de la poudre, soit en surface du grain, soit à cœur, soit par évaporation des petits grains pour aller sur les plus gros. Augmenter la température favorisera la densification en permettant les diffusions à cœur et donc le rapprochement des centres des grains.

_ **La densité du compact initial:** Plus cette densité est grande, plus le volume de pores à éliminer sera faible.

_ **L'uniformité de la microstructure du compact initial:** Il est important qu'il n'y ait pas d'agglomérats, car ceux-ci deviennent des zones poreuses au milieu de zones frittées après chauffage. Ils peuvent également entraîner la création de fissures lors du pressage à froid effectué pour obtenir le compact initial : les propriétés élastiques de ces agglomérats sont en effet différentes de celles de la matrice qui les entoure, ce qui peut entraîner l'apparition de contraintes internes dans le compact après enlèvement de la charge de pressage à froid.

_ **L'atmosphère:** Certaines atmosphères peuvent favoriser le grossissement des particules de la poudre par rapport au frittage en modifiant la pression partielle à la surface des particules de la poudre. Un exemple de ce phénomène est le comportement du Fe_2O_3 qui se fritte très bien dans l'air mais pas sous une atmosphère contenant de l'acide chlorhydrique. De plus le gaz sous lequel on travaille doit être soluble dans le solide afin de ne pas rester piégé dans les pores et empêcher leur disparition.

_ **Les impuretés:** Ajoutées délibérément (même en très faibles concentrations), elles facilitent le frittage en permettant de le réaliser en phase liquide. Elles empêchent le phénomène de grossissement de particules en diminuant la diffusion de surface et l'évaporation (par exemple, l'ajout de bore est obligatoire pour densifier le SiC). Elles diminuent ou suppriment le grossissement de grains dans la structure finale et la mobilité des joints de grains.

_ **La distribution de taille:** Une distribution homogène évitera un grossissement anormal de certains grains de la structure pouvant aboutir à une microstructure intermédiaire avec de gros grains dans une matrice de grains fins.

_ **La taille des particules :** La force pilotant la densification de la structure est la diminution de l'énergie de surface, donc plus les particules seront petites, plus la surface disponible sera grande, plus cette force sera importante. Cependant, la taille des particules est limitée car en dessous d'une certaine valeur les particules ont tendance à s'agglomérer sous l'action notamment de forces électrostatiques, et les agglomérats sont à proscrire comme on l'a vu plus haut[7].

II.1.2. Le Pressage à chaud : HIP et HP

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 appliquées simultanément à la poudre de base, ce qui augmente leur efficacité par rapport à un frittage naturel. Ces techniques présentent l'avantage de permettre une densification très rapide du matériau, et donc d'éviter une croissance de grains trop importante si nécessaire. Cependant, ces techniques sont difficilement utilisables dans le milieu industriel à cause des coûts élevés des fours et outils, ainsi que leur difficile adaptation à une production en continu, le pressage étant effectué soit sous vide, soit sous atmosphère inerte.

HIP. La technique de pressage isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing - HIP) permet d'appliquer la même pression dans toutes les directions pour le frittage de la céramique. Cette technique est abondamment utilisée pour le frittage réactif de phases MAX.

La poudre initiale est constituée d'un mélange des différentes poudres des éléments de départ (par exemple Ti, Si et C, ou bien Ti, SiC et C), dans les proportions stœchiométriques du matériau final. Ces poudres sont mélangées pendant quelques heures à l'aide de billes d'alumine dans un mélangeur rotatif. Le mélange est ensuite transvasé dans un tube en pyrex que l'on scelle sous vide. Ce tube est placé dans un four à une température telle que le pyrex s'écoule, sans pour autant fondre. Le vide à l'intérieur du tube le fait se rétracter une poche de pyrex enveloppe alors parfaitement le volume de poudre initial. Cette poche est placée dans l'enceinte de la presse isostatique, souvent avec plusieurs autres, et le tout est entouré de verre broyé. Ce verre assure l'application isostatique de la pression sur les poches, en fondant sous l'action de la température et de la pression.

Le cycle commence par la mise en température du système, dont la vitesse et la valeur stabilisée dépendent du composé que l'on veut obtenir. Une fois la température atteinte (aux alentours de 850 °C pour le Ti_3SiC_2), de l'argon est introduit dans la chambre, jusqu'à une pression d'environ 40MPa. La montée en température est ensuite poursuivie jusqu'à la température finale (autour de 1600 °C pour le Ti_3SiC_2). Le système est maintenu à cette température pendant un certain temps, pouvant aller de 0 min à 24 h selon la microstructure désirée. Une fois le système refroidi, les échantillons sont extraits du bloc de verre formé.

HP. Le pressage à chaud unidirectionnel (Hot Press - HP) peut également être utilisé et est moins lourd à mettre en œuvre. La poudre, après avoir été mélangée, est préalablement moule rectangulaire fermé par un piston. 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 à une vitesse et jusqu'à une valeur choisies. Elle est maintenue le temps voulu, puis enlevée à une certaine vitesse. Le refroidissement après enlèvement de la charge se fait naturellement [7].

II.2. Équipements et atmosphères utilisés :

Les fours de frittage sont des systèmes relativement complexes. Ils fournissent la chaleur nécessaire pour permettre la densification des pièces, mais leurs éléments constitutifs vont aussi jouer un rôle important.

Ainsi, de nombreux paramètres internes, tels que l'atmosphère, la pression, le matériau support, le type et la nature de l'enceinte, ou encore les éléments chauffants sont primordiaux pour une étape de densification optimale.

Avant de détailler l'influence de quelques-uns de ces facteurs, intéressons-nous brièvement aux différents types de four rencontrés industriellement[2].

II.2.1 Fours discontinus et continus :

Le frittage peut être effectué en discontinu (par batch), ou en continu.

Dans le premier cas, le four présente une enceinte fermée dans laquelle sont appliqués un cycle de température prédéterminé et une atmosphère contrôlée. Ces fours, adaptés aux séries plus faibles, présentent aussi l'avantage d'être plus polyvalents même si, au niveau productivité, ils sont moins performants que les fours de frittage en continu.

Dans le cas des fours en continu, les pièces se déplacent sur un tapis roulant et traversent des zones à températures et sous diverses atmosphères. Le profil de température est alors défini par la longueur du four et la vitesse à laquelle la charge se déplace.

Remarque :

Les installations pour le frittage en continu nécessitent, en général, plus d'espace au sol. Le choix du four va être dicté par différents critères tels que la température, la durée du cycle, l'atmosphère, le nombre de pièces (capacité du four)[2].

II.2.1.1. Fours continus :

Les fours à poussoirs, les fours à tapis ou encore les fours à longerons mobiles (appelés aussi « fours à poutres oscillantes ») sont les systèmes continus les plus couramment rencontrés et reposent sur le même principe. Ils se décomposent en trois zones :

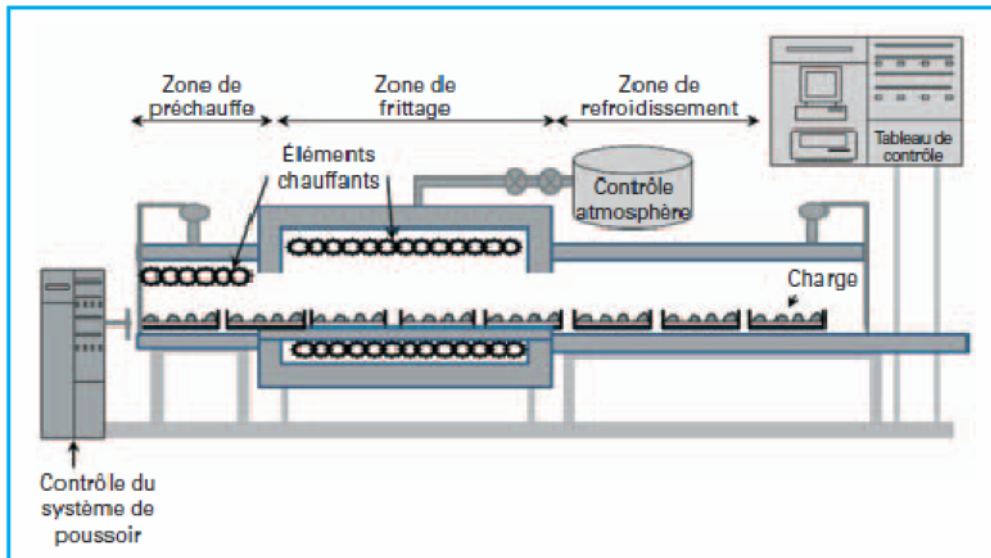
- préchauffe (où le liant résiduel est aussi dégradé).
- frittage.
- refroidissement.

La principale différence entre ces trois fours se situe au niveau du transport des pièces le long de ces zones.

_ Pour les fours à poussoirs (figureII.8), les pièces sont placées sur des plateaux (typiquement en céramique ou en molybdène) et sont poussées par un vérin (pneumatique ou hydraulique).

_ Dans les fours à tapis, les pièces sont déposées sur des plaques qui, elles-mêmes, reposent sur une courroie entraînée par des rouleaux mécaniques.

_ Enfin, dans les fours à longerons mobiles, les pièces déposées dans des bacs se déplacent par répétition de mouvements séquentiels (déplacement par pas). Les bacs sont ainsi successivement soulevés par des systèmes supports appelés « longerons », déplacés sur une petite distance (correspondant en général à la longueur des bacs), puis redéposés sur une partie fixe (généralement en céramique). Les longerons mobiles descendent en dessous du niveau des parties fixes pour recommencer un nouveau cycle.



FigureII.8: Schéma d'un four continu de type poussoir d'après [2].

II.2.1.2.Fours discontinus :

On trouve 3 types de fours (figure II.9) :

- à moufle.
- à cloche.
- à chambre à axe horizontal.

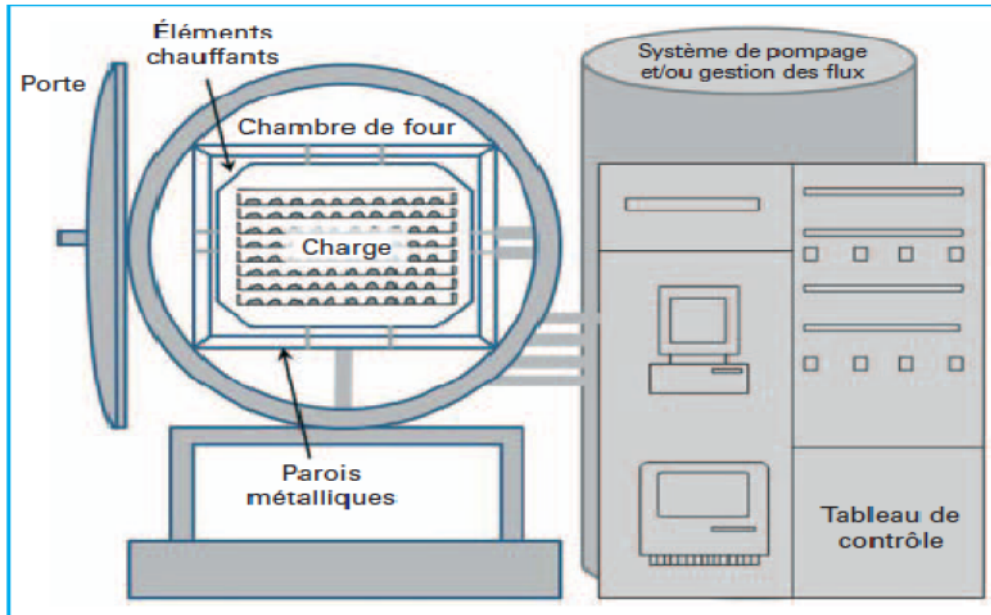


Figure II.9: Schema d'un four discontinue (« four batch »).

	Four continu	Four discontinu (batch)
Principaux avantages	<ul style="list-style-type: none"> •Productivité élevée •Cout final de la pièce 	<ul style="list-style-type: none"> • Adapte' aux petites se' ries • Polyvalents • Pas de vibration
inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> •encombrement •installation couteuse •mauvaise contrôle de la température` l'entre'e et a` la sortie du four	<ul style="list-style-type: none"> • Capacité faible, donc répercussion sur le coût de la pièce
Quelque type de fours	<ul style="list-style-type: none"> • À poussoir • À tapis • À longerons mobiles 	<ul style="list-style-type: none"> • À moufle • À cloche • À chambre a` axe horizontal

Tableau II.1: Exemples de fours continus et discontinus d'après[2].

II.2.2. Hot isostatic pressing :

Pressage isostatique à chaud (HIP), une méthode assistée pression pour le frittage de pièces en céramique de pointe. Une pièce en céramique est insérée dans le compartiment de chauffage d'un récipient sous pression, qui est évacué de l'air au moyen d'une pompe à vide. Un thermocouple placé entre la pièce et les serpentins de chauffage surveille la température du processus, qui est réglée par un contrôleur de la température extérieure. Des commandes électriques sont surveillées par un contrôleur de puissance informatisée. Un gaz inerte est introduit sous pression dans le récipient; à la fin du cycle de CIC, le gaz est évacué à travers une soupape d'échappement et la température est réduite par l'eau froide pompée à travers une chemise de refroidissement[8].

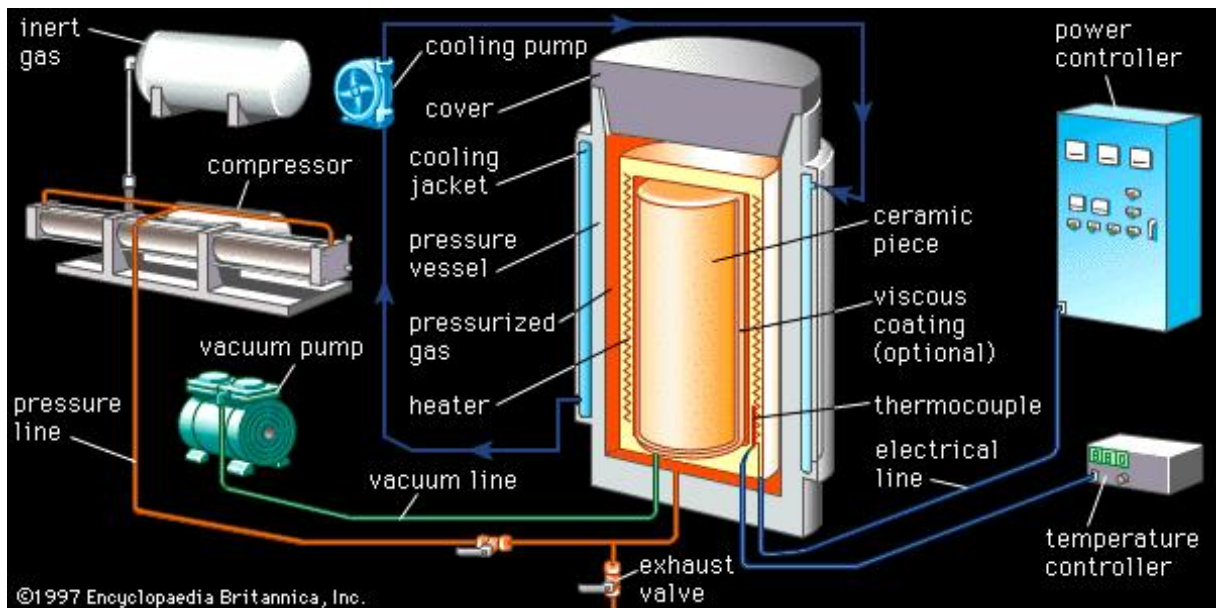


Figure II.10: schéma d'une hot isostatic press.

Chapitre III

Les traitements thermochimiques

III.1.Introduction :

Les alliages métallique sont très utilisés dans le domaine industriel.vu les insuffisances présentées par ces alliages, telles que les problèmes de corrosion, usure et fatigue de contact, plusieurs recherches ont été menées pour amélioré les propriétés des surfaces de ces alliages sur le plan mécanique, physico-chimique et tribologique. C'est pourquoi, des traitements de surfaces tels que la boruration, la nitruration, la cémentation et la carbonituration sont appliquées pour satisfaire ces exigences sur le plan industriel.

Dans ce chapitre, nous présentons des différents types de traitement thermochimique et les propriétés obtenues après ces traitements.

III.2.Traitements thermochimique :

Le traitement thermochimique de surface est la saturation superficielle de l'alliage par un élément métalloïde (par exemple : le bore, l'azote, le carbone) par sa diffusion a l'état atomique à une température adéquate.

III.3.Le traitement de boruration :

La boruration est l'un des traitements thermochimiques les plus utilisés.

Ce procédé comprend quatre étapes :

- a) Un milieu de réaction qui peut libérer du bore a l'état atomique à partir d'une source en bore.
- b) Le contact des atomes du bore avec la surface du substrat et la formation des liaisons chimiques avec les atomes du substrat à travers le phénomène d'absorption.
- c) Le début de germination des borures métalliques sous forme d'aiguilles.
- d) Fin de croissance de ces aiguilles en donnant naissance à une couche compacte et continue.

La conséquence d'un tel traitement est la formation des borures qui possèdent d'intéressantes propriétés physico-chimique, mécanique et tribologique[11].

III.4. Les différents types de boruration :

Le traitement de boruration sur les pièces peut s'effectuer par trois voies : solide, liquide et gazeuse[11].

III.4.1. La boruration par voie liquide :

Pour ce type de boruration, le traitement des pièces se fait dans un milieu liquide. La libération du bore vers la surface de la pièce traitée nécessite la réduction chimique du composé porteur de bore. Cette réduction peut s'effectuer soit par voie électrochimique sous l'application d'une tension, ou par voie chimique par addition d'un agent réducteur au bain de boruration.

III.4.2. La boruration par voie solide :

Le traitement de boruration est effectué par en utilisant une source du bore à l'état solide. La boruration avec du bore amorphe permet d'avoir des couche minces et poreuses. Les produits les plus utilisés dans se traitement sont les poudre de bore.

Les mélanges de poudres de compositions chimiques ci-dessous sont les plus utilisés à l'échelle industrielle :

- 5% B_4C , 90% SiC , 5% $NaBF_4$
- 5% B_4C , 90% SiC , 5% KBF_4
- 50% B_4C , 45% SiC , 5% KBF_4
- 85% B_4C , 15% Na_2CO_3
- 95% B_4C , 5% Na_2CO_3
- 84% B_4C , 16% $Na_2B_4O_7$

III.4.2.1. La technique des poudres :

En raison de sa simplicité et la propreté des pièces obtenues, la boruration par la technique des poudres est la plus utilisée dans le domaine industriel. Ce procédé consiste à emballer les pièces à traiter dans des caisses en acier contenant les mélanges de poudres, puis à les chauffer dans des fours à moufles.

III.4.2.2. Technique des pates :

Cette technique est surtout utilisée pour la boruration partielle de pièces. Les pièces à traiter sont couvertes d'une pate à base du bore, puis chauffées dans un four sous une atmosphère d'argon. Les zones à ne pas bourrer, sont protégées par un dépôt électrolytique de cuivre qui empêche la diffusion du bore.

Les pates de boruration se composent :

- D'un constituant solide contenant une source riche en bore (carbure de bore, ferrobore, bore amorphe), un activateur (cryolite ou fluoroborate) et un diluant inerte (alumine ou carbure de silicium).
- D'un liant liquide de nature organique (méthyle cellulose, nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle).

L'épaisseur du revêtement augmente linéairement avec le temps du traitement, ce qui indique que l'étape de contrôle de la croissance des revêtements peuvent être des réactions interfaciales entre Ti_3SiC_2 et les atomes actif du bore.

Par conséquent, l'épaisseur du revêtement peut être exprimé sous la forme $\xi = kt$, où k est la constante de taux de croissance, au moment de boruration[14].

Selon la relation d'Arrhenius, $k = A \exp(-Q/RT)$, où A est un coefficient de pré-exponentiel, Q l'énergie d'activation, R constante des gaz parfait, et T la température absolue. Basé su l'épaisseur du revêtement, la constante de taux de croissance peut être déterminé à chaque température en utilisant une analyse de régression, et est présentée comme Arrhenius trace dans l'encart de la figure III.1.

Enfin, l'énergie d'activation a été déterminée comme $121,8 \pm 19,1$ kJ / mol, et la dépendance en température de la constante de vitesse linéaire peut être écrite comme:

$$k = 4.7 \times 10^{-6} \exp \left(-121.8 \frac{\text{kJ}}{RT} \right) \text{ m/s}$$

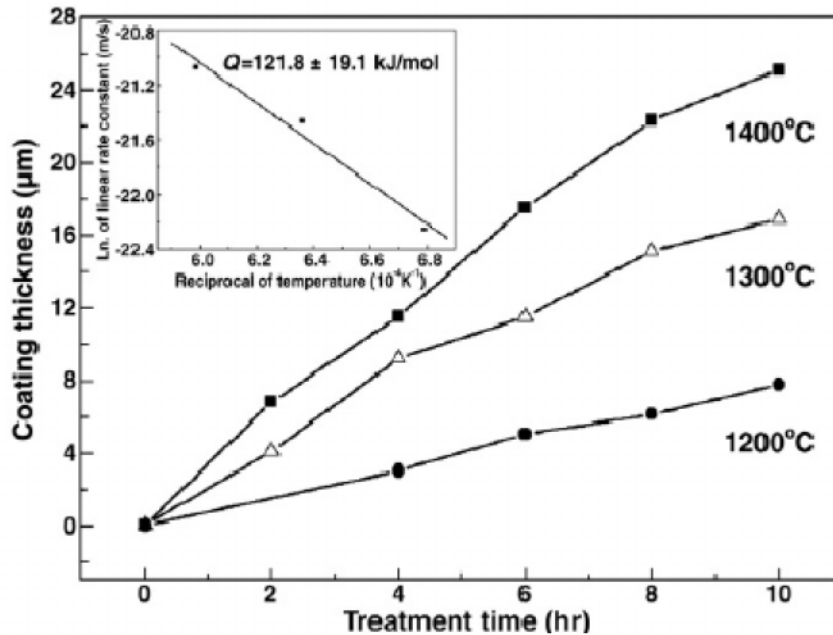


Figure III.1: évolution du revêtement avec différents temps de traitement en 1200°C et 1400°C de température. L'insert est Arrhenius des constantes de vitesse linéaire pour les revêtements du bore sur Ti₃SiC₂.

III.4.3. La boruration par voie gazeuse :

Dans ce type de traitement, la boruration est basée sur la décomposition thermique des composés volatils à base du bore. La décharge anormale est la technique utilisée, où l'intensité du courant appliqué croît avec la tension qui chute dans l'espace entourant la cathode (le substrat). Ce qui donne lieu à des espèces ionisées qui sont accélérées vers la surface du substrat, provoquant ainsi un échauffement qui conduit à l'implantation des atomes du bore à la surface de substrat.

Les composés utilisés dans ce procédé sont les suivants :

a) Le diborane (B₂H₆) :

Le mélange de diborane – hydrogène ($B_2H_6-H_2$) permet d'obtenir des couches de borure de qualité satisfaisante. En raison de la toxicité et de l'inflammabilité du diborane, ce procédé est moins utilisé dans l'industrie.

b) Composés organique à base du bore :

Les composés les plus utilisés sont le triméthyl de bore $(CH_3)_3B$ et le triéthyl de bore $(C_2H_5)_3B$.

Ces composés sont très riches en carbone, leur utilisation provoque couramment la cémentation des aciers traités, ce qui conduit à des couches bourrées de qualité réduite.

c) Les halogénures du bore (BF_4 , BCL_3 ou BBr_3) :

La boruration avec les halogénures du bore s'accompagne d'une corrosion importante des surfaces de pièces traitées. Ce qui engendre des couches bourrées moins compactes et présentent des porosités.

III.5.Le traitement de nitruration:

III.5.1.Principe :

Le traitement de nitruration est un traitement thermochimique de diffusion d'azote, réalisé entre 450 et 600°C. Ce traitements conduisent à un durcissement par formation d'une couche superficielle de nitrures, par précipitation inter- ou intra-granulaire, voire seulement par formation d'une couche de diffusion présentant des contraintes de compression. La nitruration n'est suivie d'aucun traitement ultérieur[16].

Matériaux traitables :

Aciers – Aciers inoxydables – Fonte – Alliages de titane–MAX Phases

III.5.2. Les paramètres influençant le traitement de nitruration :

La profondeur et les qualités de la couche nitrurée dépendent :

- du temps de traitement.
- de la température de traitement.
- du type de matériaux.
- des méthodes de nitruration.
- du mode de nitruration.

La profondeur nitrurée augmente avec la température mais si celle-ci est trop élevée, on a une chute de la dureté superficielle[16].

III.5.3. Les différents types de nitruration :

III.5.3.1. Nitruration gazeuse :

L'azote est apporté par dissociation partielle de l'ammoniac : $\text{NH}_3 = \text{N} + 3\text{H}$.

III.5.3.2. Nitruration liquide :

Le bain est composé de sels fondus à base de cyanure de sodium et de potassium à une température comprise entre 500 et 750°C.

III.5.3.3. Nitruration ionique :

Les pièces sont placées dans un réacteur contenant le mélange gazeux (azote, hydrogène et un hydrocarbure) à une pression comprise entre 66 et 2000 Pascals. On applique une différence de potentiel (400 → 1000 V) entre la pièce et la paroi du réacteur.

III.5.4. Avantages et inconvénients de la nitruration :**Avantage :**

- Faibles variations dimensionnelles.
- Bonnes propriétés mécaniques: dureté, frottement, fatigue.
- Bonne résistance à la corrosion atmosphérique.

Inconvénient :

- Traitement assez long: jusqu'à 100 heures.
- Faible résistance au choc.

Chapitre IV

**Étude expérimentale de la
boruration et l'oxydation sur le
substrat de la phase max Ti_3SiC_2**

IV.1. Introduction :

Le but de cette partie expérimentale est l'étude de la boruration par voie solide de la phase max Ti_3SiC_2 . Des caractérisations physico-chimique et mécanique ont été effectuées dans le but d'identifier les types de borures obtenus après ce traitement et de déterminer leurs propriétés. Les techniques qui ont été employées sont : la microscopie optique, la microscopie électronique, microdureté Vickers, la diffraction des rayons X et la pesée d'échantillon avant et après traitement.

IV.2. Matériau étudié :

Le matériau étudié est la phase MAX (Ti_3SiC_2)

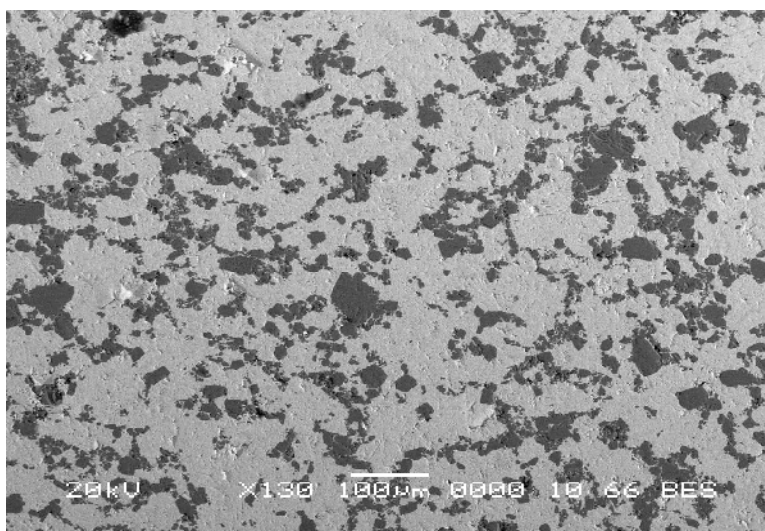


Figure IV.1 : la microstructure de Ti_3SiC_2 après observations au microscope électronique.

Cette structure a été obtenue par pressage unidirectionnel à chaud, après tassage et pressage à froid de la poudre de Ti_3SiC_2 , mais a de plus subi un traitement thermique sous argon. Ce traitement thermique a permis une augmentation globale de la taille des grains en surface et à cœur. Cependant, le polissage a mis en évidence la présence de nombreuses microfissures dans la structure, entraînant des arrachements de grains plus ou moins importants, notamment des grains de TiC qui ne sont plus visibles, bien qu'étant détectés lors des analyses chimiques.

IV.3. Découpages des échantillons :

Avant de faire le traitement on a découpé le disque de la phase MAX Ti_3SiC_2 par électroérosion à des petits échantillons de longueur moyenne de 6 mm ,5mm de largeur et 4mm d'épaisseur, au sein de la société (DEFI à Draria- Alger).

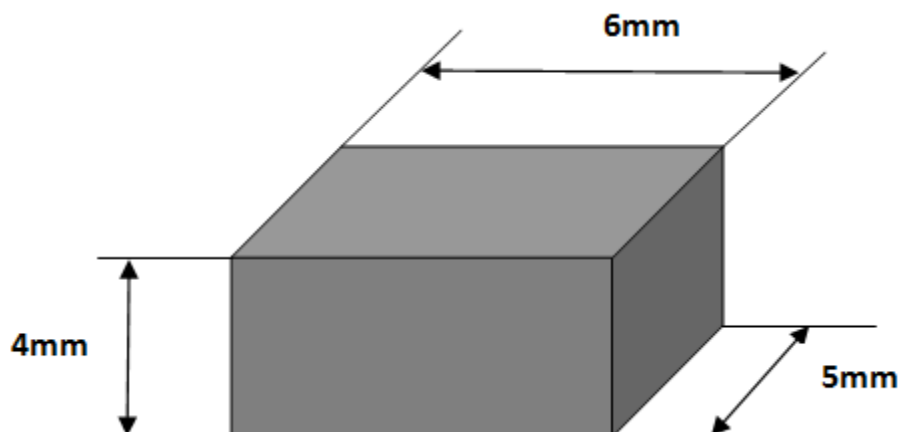


Figure IV.2 : L'échantillon de Ti_3SiC_2 .

IV.4. Procédé de boruration par les poudres :

Le traitement de boruration par voie solide a été réalisé dans un four électrique à moufle au niveau de labo SDM de l'université de Laghouat.



Figure IV.3 : four électrique à moufle.

IV.5. Boruration d'échantillon:

L'échantillon est introduit dans un creuset en acier inoxydable contenant un mélange de poudres dont la composition est : (5% B_4C , 5% $NaBF_4$ et 90% SiC). La source du bore est donné par le carbure du bore (B_4C), et le carbure de silicium constitue l'activateur qui permet de libéré du bore à l'état actif.

L'échantillon a été boruré à une température de $1000^{\circ}C$ pendant 5 heures.



Figure IV.4: creuset.

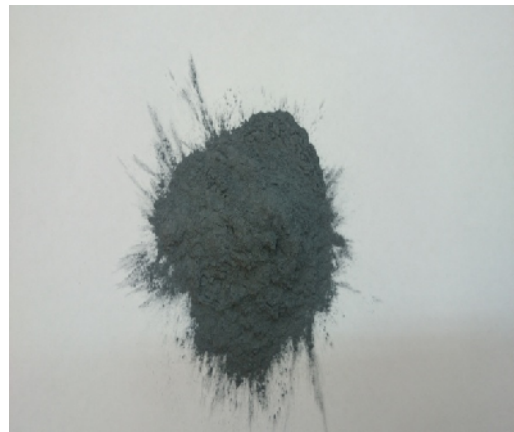


Figure IV.5: mélange de poudre
(5% B_4C , 5% $NaBF_4$ et 90% SiC)

IV.6.L'oxydation du Ti_3SiC_2 :

On a mis douze échantillons de Ti_3SiC_2 dans un four électrique à moufle et en a fait varier la température. On a pris pour chaque échantillon une température différente ($850^{\circ}C$, $1050^{\circ}C$, $1250^{\circ}C$, $1450^{\circ}C$) avec un temps de maintien différent aussi de (1, 2 et 4 heures) puis en a les refroidis à l'air.

IV.7. Préparation métallographique:

IV.7.1. Enrobage et polissage des échantillons :

L'échantillon obtenu après boruration est découpés en deux par électroérosion. Il est ensuite enrobé dans une résine. Pour la préparation de l'état de surface, ce échantillon va subir un polissage mécanique.



Figure IV.6: enrobeuse.

Le but de cette opération est l'obtention d'un bon état de surface sur la face de l'échantillon à examiner au microscope optique. Le polissage mécanique s'effectue en premier lieu à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie croissante (de 80 à 2400) sur une polisseuse rotative avec lubrification à l'eau permettant de limiter l'échauffement et d'éliminer les débris d'usure.



Figure IV.7: polisseuse.

On termine par un polissage de finition qui fait disparaître complètement les rayures de polissage. Il est réalisé sur un feutre très fin lubrifié par une pâte de diamantée à 6μ .



FigureIV.8: polisseuse de finition.

Après le polissage de finition, l'échantillon enrobé est enfin prêts pour les différentes caractérisations.

IV.7.2. Microscopie optique :

L'échantillon est prêt à l'observation au microscope optique sans attaque chimique.

Le polissage de finition permet une observation de la section droite à l'échantillon traité sur un microscope optique de type NIKON eclipse lv100 équipé d'une caméra et relié à un micro ordinateur.

IV.7.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage de type Carl Zeiss piloté par un micro-ordinateur a été utilisé pour obtenir des images sur des sections droites de l'échantillon boruré.

IV.7.4.Essai de microdureté Vickers:

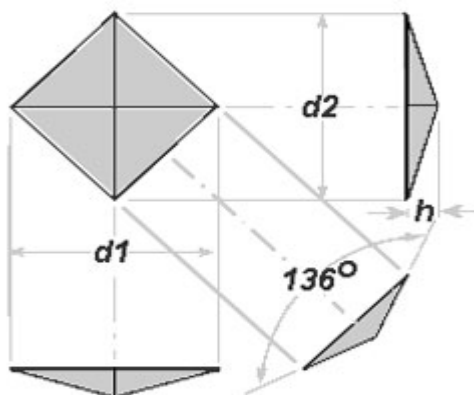
Les mesures de microdureté sont effectuées à l'aide de microduremètre Vickers de type (Buehler) sous une charge de 500g. Cet appareil, équipé d'un microscope optique avec un agrandissement (x200), permet de visualiser l'empreinte laissée par le pénétrateur de géométrie pyramidale à base carré.

Une mesure automatique du diamètre de la diagonale du pénétrateur permet d'accéder à la valeur de la microdureté sous une charge d'essai donnée. Les profils de microdureté sont obtenus sur le long d'une direction normale à la surface et sur une section droite de l'échantillon. L'intervalle entre deux points de mesure est d'au moins de 20µm selon la norme NFA 04-204 [12]; ils sont de plus décalés latéralement en vue d'éviter de erreurs dues aux perturbations locales autour de l'empreinte.

Le pénétrateur est une pyramide en diamant, à base carrée et d'angle au sommet entre faces opposés égal à 136° (figure IV.8). L'empreinte est une pyramide en creux de diagonale moyenne d₁ (en mm, moyenne des deux diagonales du carré de base, mesuré à l'aide d'un appareil optique approprié). La charge d'essai F (en gramme) est choisie dans une gamme normalisée.

La dureté est donnée par le rapport de F (en Kg-force à l'origine) à la surface latérale de l'empreinte pyramidale, exprimée par l'équation :

$$HV = \frac{0.102 \times 2F \sin(136/2)}{d_1^2} = \frac{0.189F}{d_1^2}$$



FigureIV.9: pénétrateur utilisé lors de l'essai de microdureté Vickers et la vue de dessus de l'empreinte laissée sur la surface de l'échantillon.

IV.7.5. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) :

La caractérisation par DRX des Phases cristallines a été réalisée sur un diffractomètre de marque PHILIPS.

L'analyse diffractométrique a été effectuée en utilisant la raie k_{α} du cuivre ($=1.54 \text{ \AA}$) qui constitue l'anticathode, le dépouillement des spectres a été réalisé sur la base des fichiers MATCH2 et FULLPROF. Un balayage de l'angle de diffusion 2θ a été fait entre 0° et 60° .

Conclusion :

Une méthode de boruration simple et efficace a été proposée afin de modifier les propriétés de surface de Ti_3SiC_2 . À $1000^\circ C$ de température la boruration de Ti_3SiC_2 résulte la formation de TiB_2 avec des fins SiC dispersés dans. De plus, certains SiC séparés à l'interface revêtement / substrat, et ils sont devenus progressivement une zone évidente à l'interface avec augmentation de la température et le temps de traitement, Dans cette température de traitement pendant 5 heures on voit que la microdureté Vickers a été augmentée ce qui indique que le traitement de boruration est un prometteur moyen de modification de surface pour Ti_3SiC_2 .

Une fine couche de SiO_2 riche sur la surface de Ti_3SiC_2 après court terme d'oxydation dans l'air, mais son effet protecteur n'est pas suffisant en raison de la porosité de surface, et par conséquent il ne peut pas empêcher efficacement l'oxydation.

Le contenu de TiO_2 augmente avec le temps de plus en plus couvrant l'ensemble surface par la suite. Pour l'oxydation on trouve trois types de l'oxyde de Ti (TiO_2 : Brookite, Anatase, Rutile), des couches d'oxydes se trouvent en surface, à des hautes températures le TiO_2 (Brookite, Anatase) se transforme complètement en TiO_2 (Rutile).

On aura un gain de masse important après la réalisation de ces deux traitements, et il est attaché avec l'augmentation de températures et du temps des traitements.

Chapitre V

Interprétation

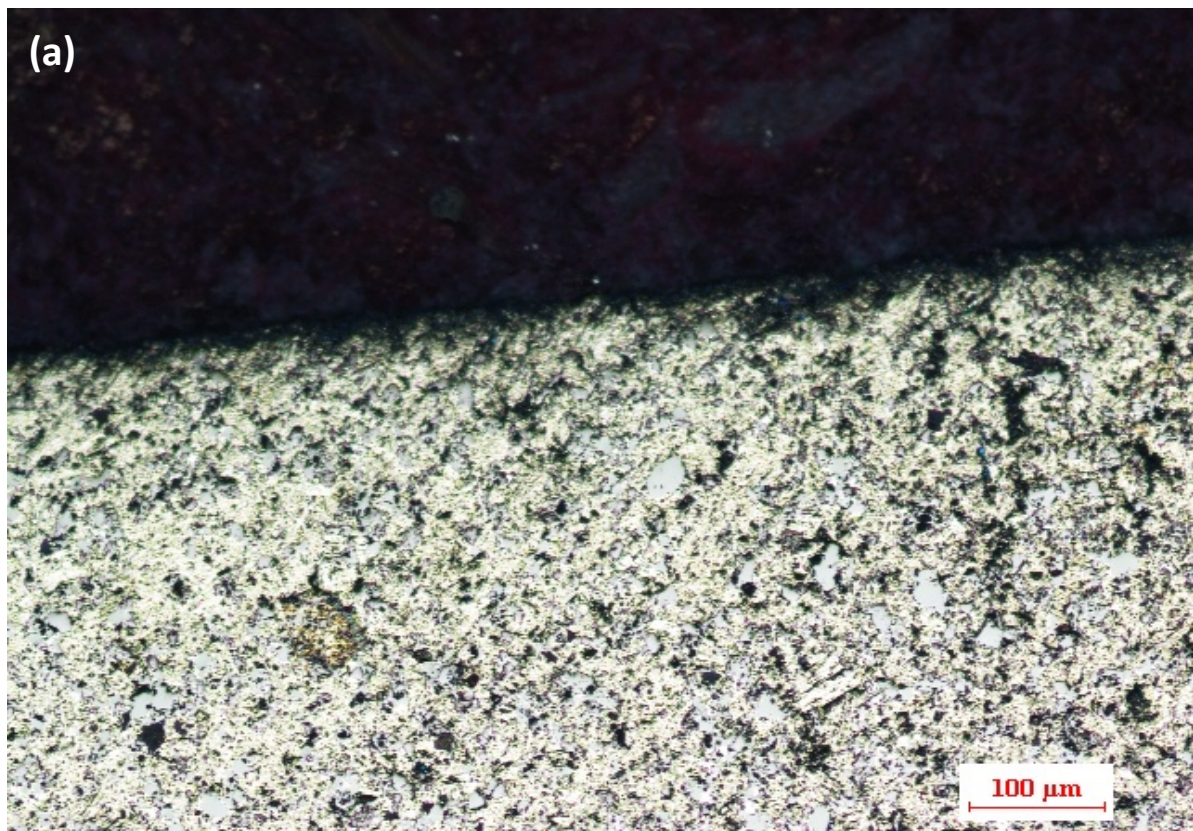
V.1: Introduction

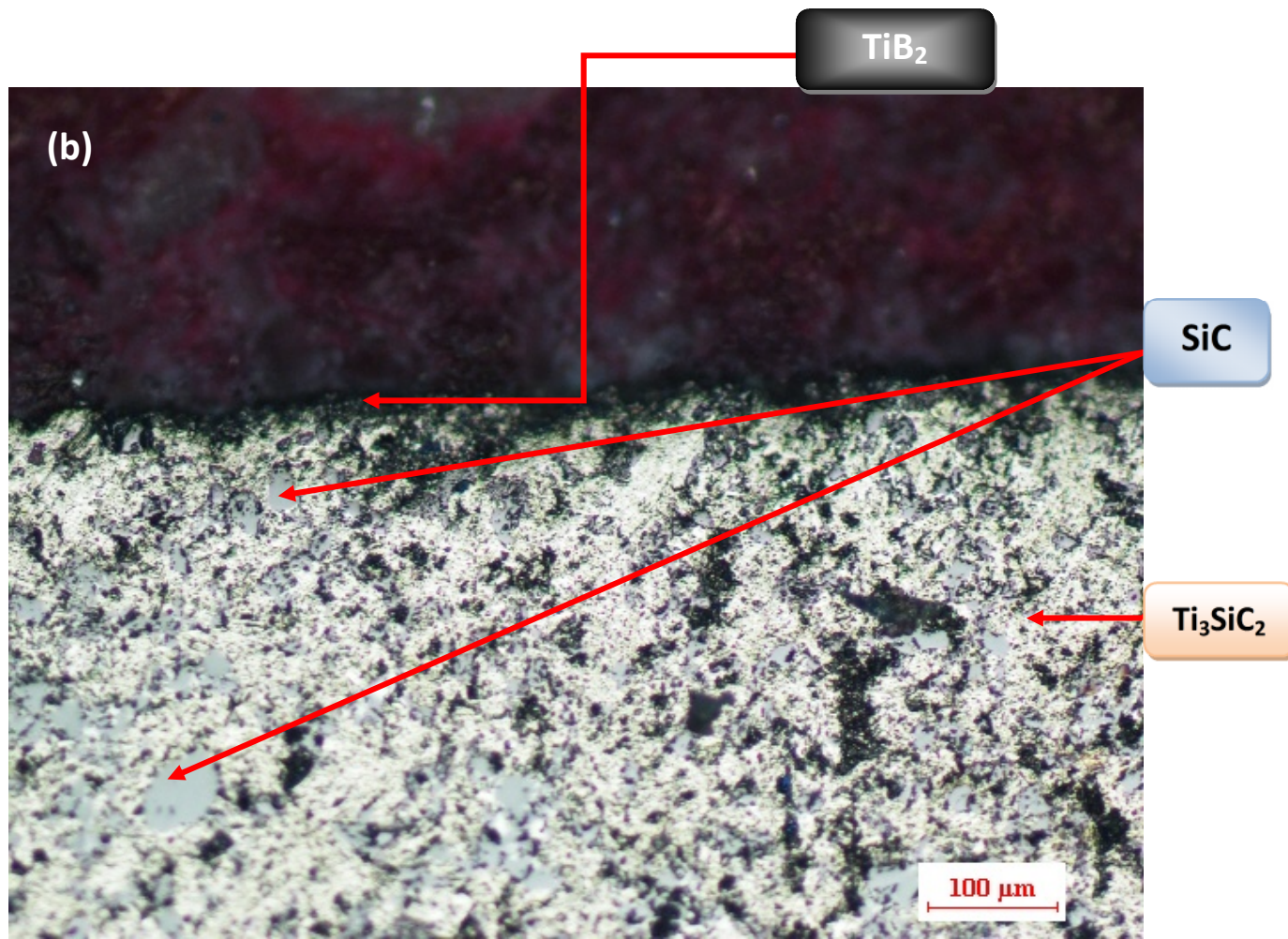
Notre travail consiste à étudier les propriétés du traitement de boruration d'une phase MAX Ti_3SiC_2 .

Après avoir décrit le procédé d'élaboration et les techniques des caractérisations mises en œuvre, nous allons dans ce chapitre rendre compte des résultats relatifs à l'étude métallographique.

V.2: Observation au microscope optique :

La figure V.1 présente les micrographies optiques réalisées sur des sections droites de la phase MAX Ti_3SiC_2 borurée par voie solide à 1000°C durant 5 heures. On voit que le revêtement est compact, bien collé sur le substrat. Aucun des fissures ou des zones de spallation ne se trouvent sur la surface de revêtement. Cette figure met en évidence la présence des phases SiC , Ti_3SiC_2 et TiB_2 .





FigureV.1: micrographie optique des sections droites d'un échantillon de Ti_3SiC_2 , boruré pendant 5 heures
a)X50 b) X100.

V.3: Observation au microscope au microscope électronique à balayage :

La figure V.2 montre les micrographies au MEB réalisées sur les sections droites de la phase MAX Ti_3SiC_2 boruré par voie solide à $1000^\circ C$ pour un temps de traitement de 5 heures. La figure V.2 indique que le revêtement de boruration est constitué de deux phases TiB_2 et on remarque les phases de SiC et Ti_3SiC_2 qui apparaissent dans la microstructure.

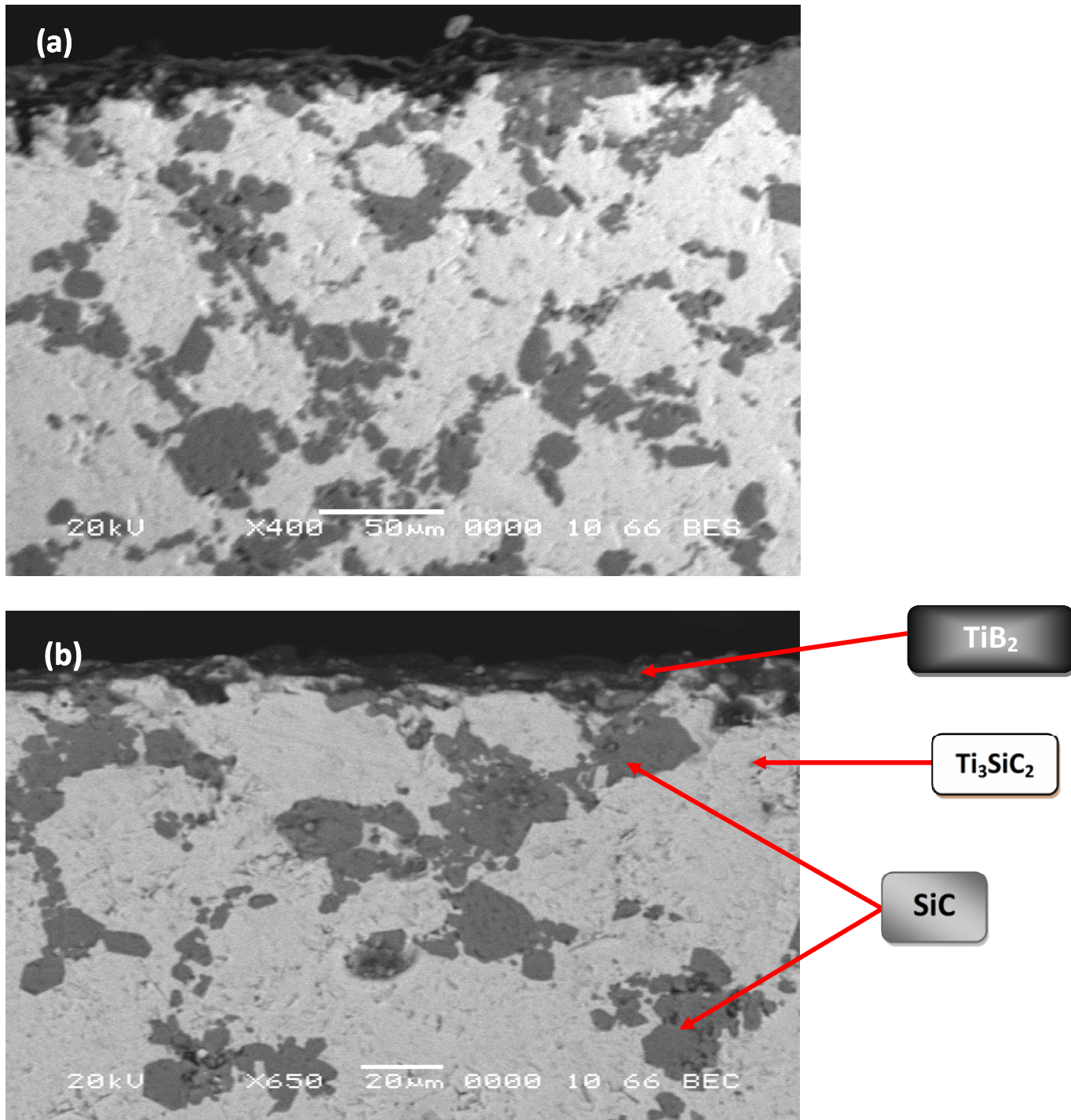


Figure V.2: micrographie électronique à balayage des sections droites d'un échantillon de Ti_3SiC_2 , boruré pendant 5 heures a) x400 b) x650.

V.4 : Analyse des profils microdureté :

La figure V.3 montre les profils de microdureté : de la surface vers le cœur de la phase MAX Ti_3SiC_2 boruré à $1000^\circ C$ pendant 5 heures. Chaque point de mesure de microdureté est la moyenne de cinq essais effectués au moyen d'un pénétrateur de type Vickers avec une charge de 500g.

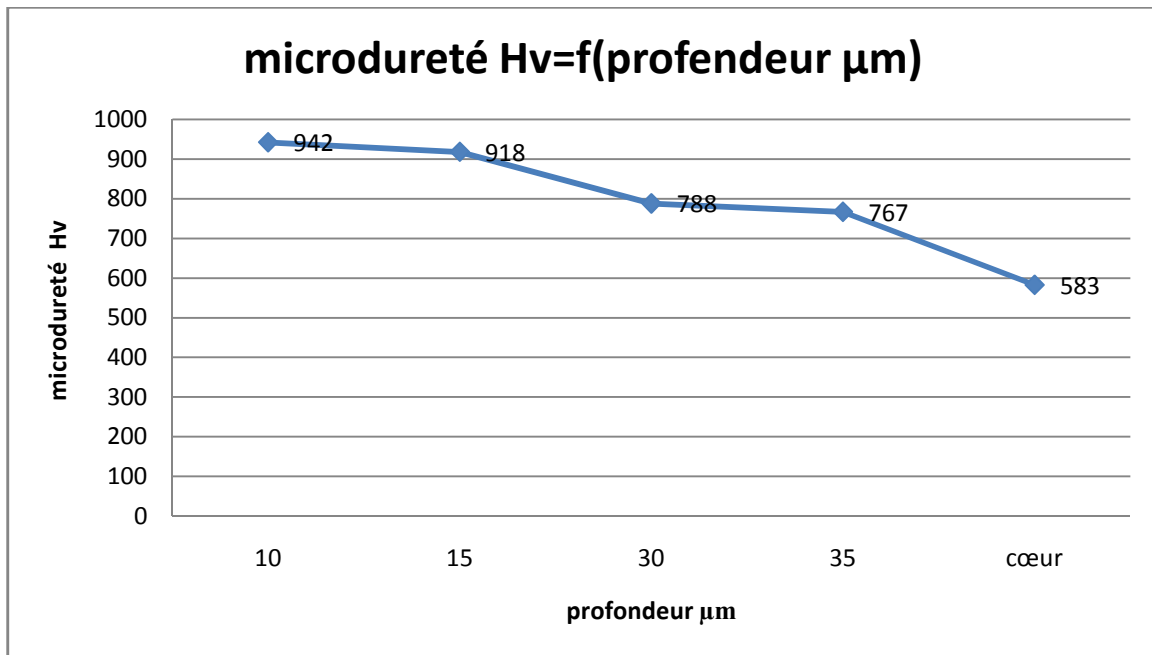


Figure V. 3: courbe de microdureté en fonction de profondeur de Ti_3SiC_2 après boruration à $1000^\circ C$ pendant 5 heures.

Le tableau V.1 résume les valeurs expérimentales des microduretés en proche de surface mesurées sur la section droite de l'échantillon de Ti_3SiC_2 boruré à $1000^\circ C$ pendant 5 heures.

Les profils de microdureté montrent que les valeurs sont grandes en proche de surface et se situent entre 767 et 942 Hv. On voit que les valeurs de microdureté continuent à décroître pour atteindre la zone de substrat.

La microdureté mesurée au niveau du substrat sous une charge d'indentation de 500g, est pratiquement constante dont la valeur moyenne est 460 Hv.

	Profondeur μm	Microdureté Hv
Echantillon boruré	10	942
	15	918
	30	788
	35	767
	cœur	583

Tableau V.1 : la microdureté en fonction de profondeur de Ti_3SiC_2 après boruration à 1000°C pendant 5 heures.

V.5 : Analyse des phases par diffractions des rayons X (DRX) :

Les figures (V.4 et V.5) montrent le diagramme des rayons X de la surface de l'échantillon oxydé à 1250°C pendant 2 heures. Où les pics de réflexions de TiO_2 (rutile, anatase, brookite), SiO_2 et Ti_3SiC_2 peuvent être vus. La présence de Ti_3SiC_2 , est due à la très mince couche d'oxyde (gain de poids peu spécifique a été détecté). Les produits d'oxyde ont ensuite été déterminés pour être TiO_2 avec une quantité mineure de SiO_2 . Lorsque la température augmente jusqu'à 1250°C , les pics de Ti_3SiC_2 n'étaient presque détectés, ce qui indique l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec la température. La phase principale du produit était de l'oxyde TiO_2 avec des traces de SiO_2 . Au-dessus de 1250°C , on n'a observé que le TiO_2 . Par conséquent, les conditions d'oxydation présentes, le produit d'oxyde sur la surface Ti_3SiC_2 développé à partir de TiO_2 et de SiO_2 à basse température (850°C) jusqu'à TiO_2 presque pur à haute température (depuis 1250°C).

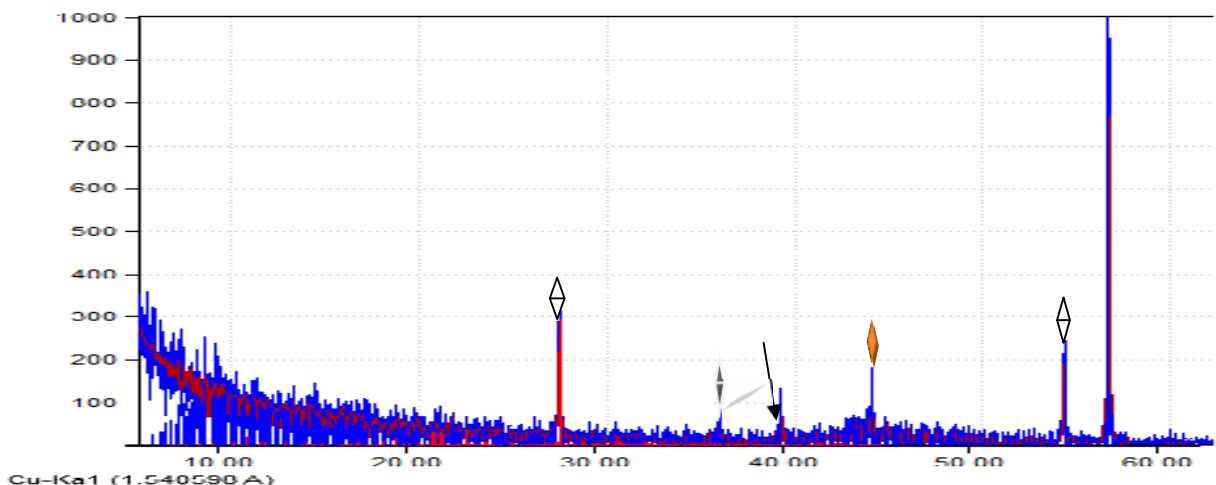


Figure V.4: le diagramme des rayons X après oxydation à 1250°C pendant 2 heures
 ◇ : TiO_2 (rutile) ▲ : TiO_2 (brookite) ◆ : TiO_2 (anatase) ▼ : Ti_3SiC_2

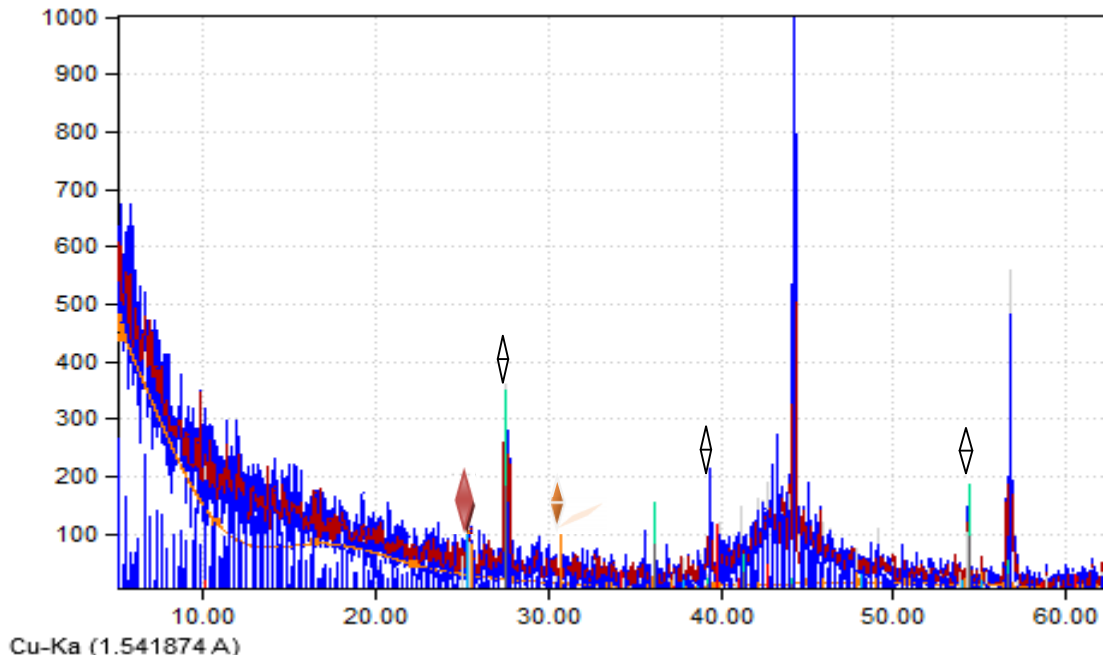
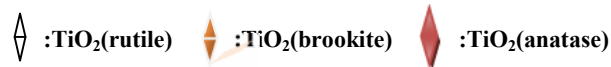


Figure V.5: le diagramme des rayons X après oxydation à 1450°C pendant 2 heures



V.5 : Estimation de la variation relative de gain de masse :

V.5.1 : Échantillon boruré:

La pesée est un moyen simple qui permet de suivre le gain de masse engendré par la formation de borure de titane (TiB₂). Nous avons effectués des pesées, avant et après traitement, sur l'échantillon de Ti₃SiC₂ boruré à 1000°C durant 5 heures avec une balance de marc (SCALETEC SBC31) ayant une précision de 0.0001g. Le tableau IV.2 permet de voir le gain de masse après la réalisation de ce traitement.

	m_0 (g)	m_t (g)	$\Delta m = m_t - m_0$ (g)
1 ^{er} pesé	0.5900	0.5910	0.010
2 ^{eme} pesé	0.5901	0.5911	0.010
3 ^{eme} pesé	0.5899	0.5909	0.010

Tableau V.2: variation de gain de masse après le traitement de boruration d'un échantillon de Ti₃SiC₂ à 1000°C pendant 5 heures.

$\Delta m = m_t - m_0$, m_t est la masse de l'échantillon après traitement de boruration, m_0 est la masse initiale de l'échantillon avant le traitement.

On peut conclure que le gain de masse augmente avec le temps de traitement de boruration.

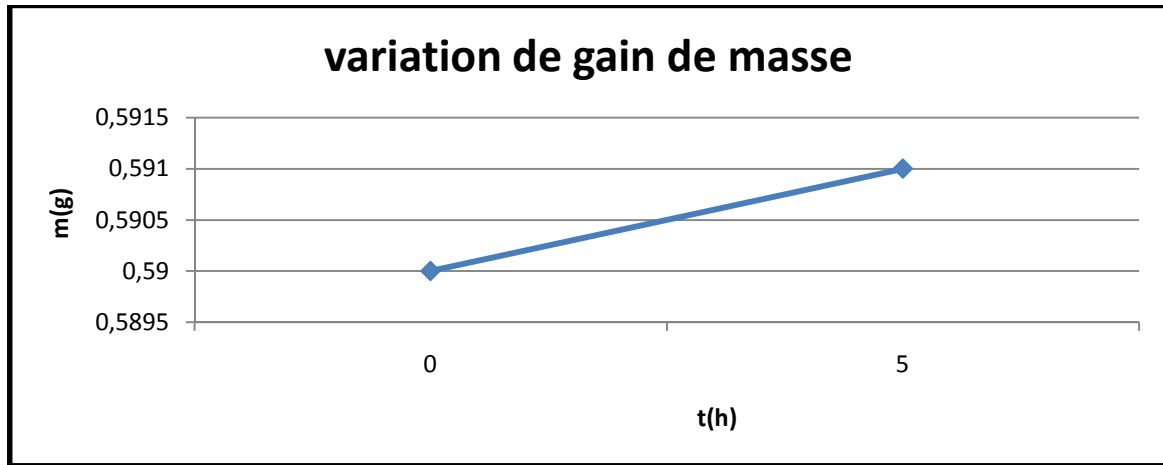


Figure V.6: Évolution de gain de masse après le traitement de boruration à 1000°C pendant 5 heures.

V.5.2: Échantillon oxydé :

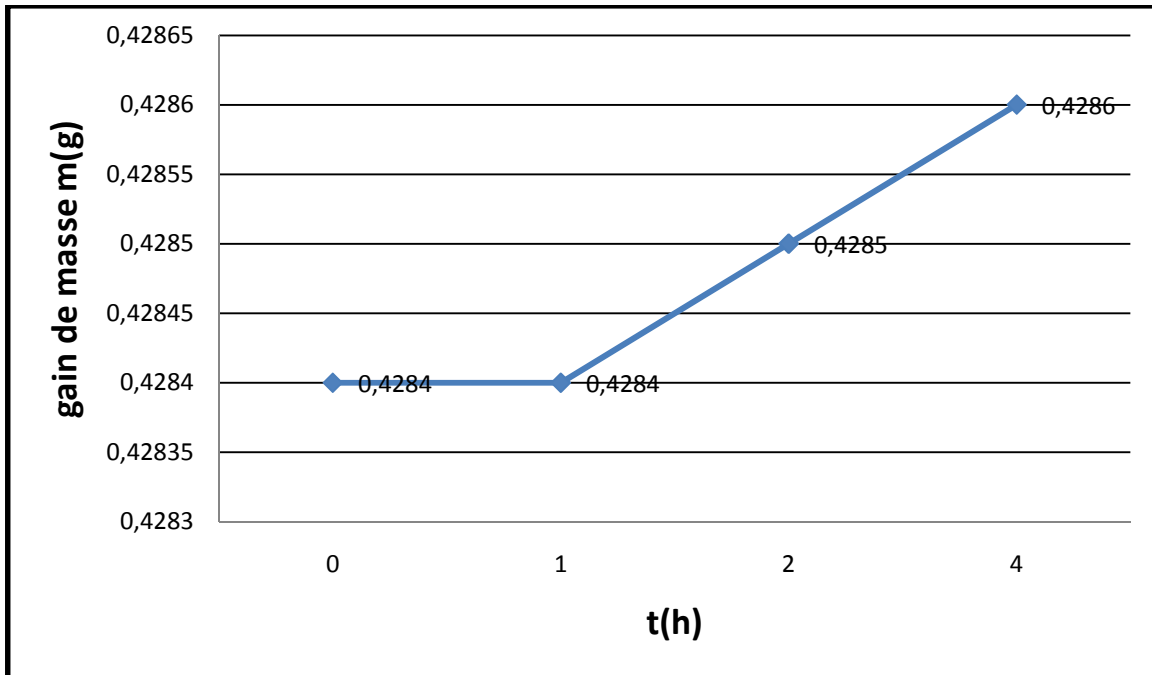
La pesée est un moyen simple qui permet de suivre le gain de masse engendré par la formation d'oxyde de titane TiO_2 et SiO_2 . Nous avons effectués des pesées, avant et après traitement, sur les échantillons de Ti_3SiC_2 oxydés pendant 4 heures avec des températures de (850°C, 1050°C, 1250°C, 1450°C) à l'aide d'une balance de marc (SCALETEC SBC31) ayant une précision de 0.0001g. Le tableau V.3 permet de voir le gain de masse après la réalisation de se traitement.

T (°C)	La masse d'échantillons				$\Delta m = m_t - m_0$
	Avant Traitement	Après 1h	Après 2h	Après 4h	
850	0.4284	0.4284	0.4285	0.4286	0.0002
1050	0.5219	0.5222	0.5239	0.5235	0.0016
1250	0.4134	0.4142	0.4150	0.4155	0.0021
1450	0.4168	0.4178	0.4186	0.4193	0.0025

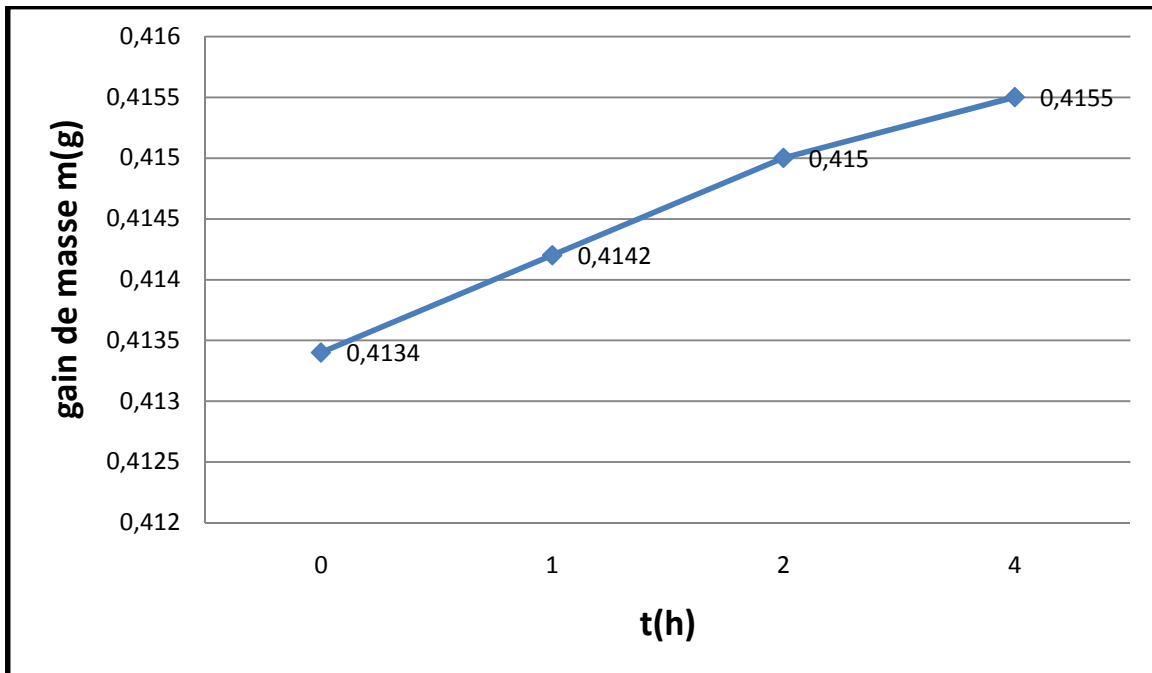
Tableau V.3: variation de gain de masse après le traitement d'oxydation des échantillons de Ti_3SiC_2 Pendant 1, 2 et 4 heures à des températures de (850°C, 1050°C, 1250°C, 1450°C).

$\Delta m = m_t - m_0$, m_t est la masse de l'échantillon après 4 heures du traitement d'oxydation, m_0 est la masse initiale de l'échantillon avant le traitement.

On peut conclure que le gain de masse augmente avec l'augmentation de température et du temps de traitement.



FigureV.7: Évolution de gain de masse après le traitement d'oxydation à 850°C pendant 4 heures.



FigureV.8: Évolution de gain de masse après le traitement d'oxydation à 1250°C pendant 4 heures.

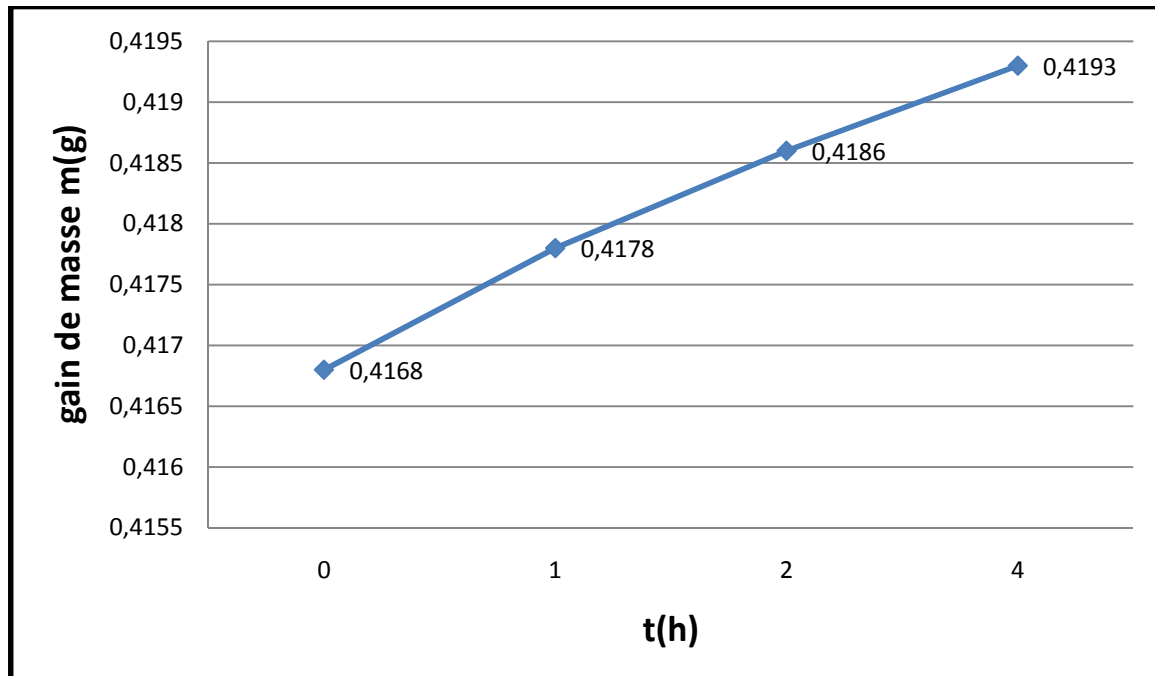


Figure V.9: Évolution de gain de masse après le traitement d'oxydation à 1450°C pendant 4 heures.

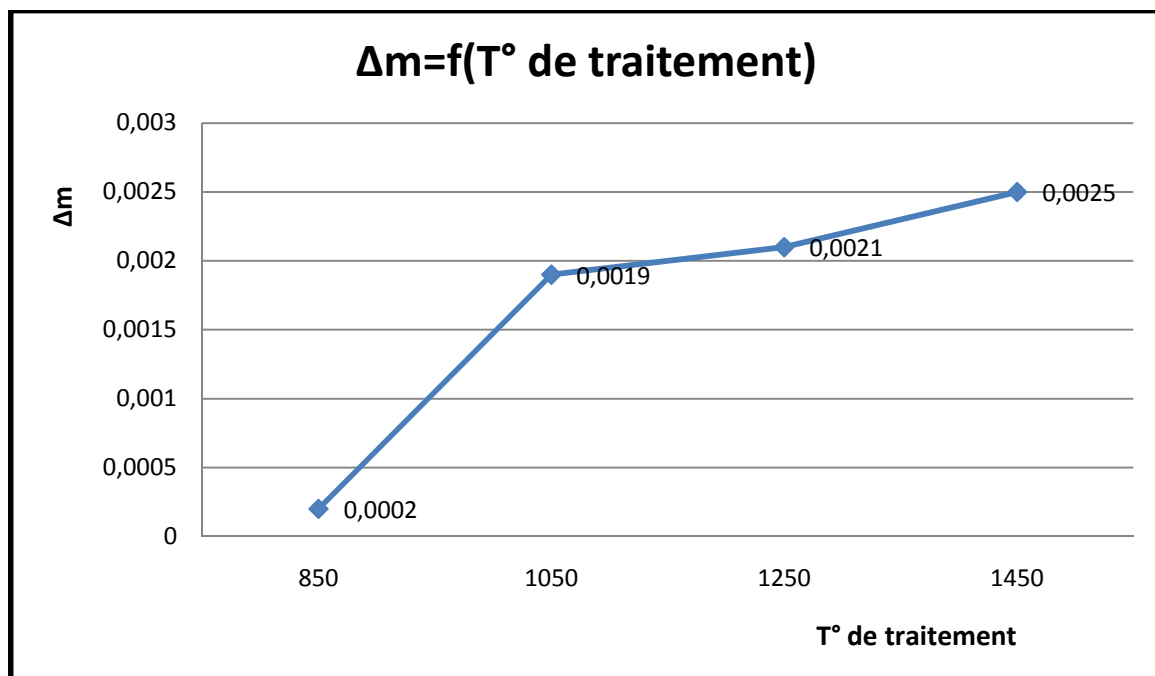


Figure V.10: Évolution de gain de masse après le traitement d'oxydation des échantillons de Ti_3SiC_2 pendant 4 heures à des températures de (850°C, 1050°C, 1250°C, 1450°C).

Références

- [1] Nicolas ROUSSEL. Thèse de doctorat: Optimisation du dopage d'alumines nanométriques et frittage par SPS. Application aux céramiques transparentes, 2013.
- [2] Delphine MOINARD et Claire RIGOLLET. Techniques de l'Ingénieur. Procédés de frittage PIM , 2011.
- [3] Didier BERNACHE-ASSOLLANT et Jean-Pierre BONNET. Aspects physico-chimiques -Partie 1 : frittage en phase solide, 2005.
- [4] Didier BERNACHE-ASSOLLANT et Jean-Pierre BONNET. Aspects physico-chimiques -Partie 2 : frittage en phase liquide , 2005.
- [5] frittage.pdf.
- [6] Samir Bareche. Thèse de Magistère : Elaboration et oxydation de l'alliage (Ni-11% Al) en masse, 2011.
- [7] Alexandra SOUCHET. Thèse de doctorat: Comportement tribologique d'une phase MAX Transition et effets d'échelle sur différents Ti_3SiC_2 , 2004.
- [8] *Encyclopædia Britannica, Inc 1997.*
- [9] M. W. Barsoum, Prog. Solid State. Chem. 28, 201 (2000); M. W. Barsoum, American Scientist 89, 334 (2001) ; Image de J. Emmerlich
- [10] M.W. Barsoum and T. El-Raghy. The MAX phases : unique new carbide and nitride materials. American Scientist, 89 :334_343, 2001.
- [11] Nait Abdellah Zahra. Thèse de doctorat: caractérisation physico-chimique, calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures formées sur des substrats métalliques, 2012.
- [12] Norme NF 04-204, détermination de l'épaisseur totale ou conventionnelle des couches durcies superficielles, 1985.
- [13] Noël HADDAD. Thèse de doctorat : Etude des propriétés diélectriques des phases $M_{n+1}AX_n$ par spectroscopie de pertes d'énergies des électrons, 2009.
- [14] C. Li a,b, M.S. Li a,□, Y.C. Zhou a. Improving the surface hardness and wear resistance of Ti_3SiC_2 by boronizing treatment, 2007.

[**15**] Christos SARANTOPOULOS. Thèse de doctorat : Photocatalyseurs abase de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, 2007.

[**16**] Cours Les traitements de surface. Christophe HOLTERBACH
christophe.holterbach@cetim-ceremat.fr.