

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université SAAD DAHLAB de BLIDA



Faculté de Génie Mécanique  
Département des sciences des matériaux  
Laboratoire de d'études et recherches en technologie  
industrielles



Mémoire du Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du diplôme de Master en Génie Mécanique

Option : Génie des matériaux

## *Thème*

Etude microstructurale de l'oxydation cyclique de la  
phase MAX Cr<sub>2</sub>GeC

*Encadrée par :*

Mr. HADDAD Adel

*Co-promoteur :*

Mr. AKHMOUM Ahmed

*Traité par :*

BOUAICHA Rahil

*Année universitaire 2020/2021*

## Résumé

---

Les phases MAX sont des matériaux céramiques qui constituent une nouvelle classe de matériaux nano-lamellaires, avec des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et celles des céramiques, afin d'augmenter le champ des applications possibles. Ainsi, au cours des deux dernières décennies les projets se sont multipliés pour développer notamment des paliers à feuilles en phase MAX pour des applications à haute température.

Cette bonne résistance à la corrosion mais également à l'oxydation à haute température revient à la capacité de ces phases MAX de former des couches passives (chromine, alumine,...) en cours d'oxydation. C'est pourquoi dès les premières études menées des applications à haute température ou encore des applications pour pièces tournantes sont envisagées.

## Abstract

---

MAX phases are ceramic materials that constitute a new class of nano-lamellar materials, with intermediate properties between those of metals and ceramics, increasing the field of possible applications. Thus, over the last two decades, projects have multiplied in order to develop, in particular, sheet bearings in the MAX phase for high temperature applications.

This good resistance to corrosion but also to oxidation at high temperature is due to the capacity of these MAX phases to form passive layers (chromine, alumina) during oxidation. This is why from the first studies carried out, high temperature applications or applications for rotating parts are envisaged.

## ملخص

---

المواد النانوية الصفائحية تشكل فئة جديدة، مع خصائص وسيطة بين تلك الخاصة بالمعادن وتلك الخاصة بالسيراميك، من أجل زيادة مجال التطبيقات الممكنة. وهكذا، على مدى العقد الماضي، تضاعفت المشاريع لتطوير، على وجه الخصوص، محامل الأوراق في مرحلة MAX لتطبيقات درجات الحرارة العالية. هذه المقاومة الجيدة للتآكل ولكن أيضاً للأكسدة ذات درجات الحرارة العالية ترجع إلى قدرة أطوار MAX هذه على تكوين طبقات سلبية (الكروم والألومينا) أثناء الأكسدة. هذا هو السبب في أنه من الدراسات الأولى التي أجريت في تطبيقات درجات الحرارة العالية أو التطبيقات للأجزاء الدوارة تم النظر فيها.

## Remerciements

---

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant. Mes honorables parents pour leurs  
patiences et encouragements.

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance à mon promoteur **Dr. Haddad Adel** pour sa contribution remarquable et ses conseils fructueux et pour son suivi au bon déroulement de ce projet. Ainsi que mes honorables jury.

L'adresse mes vifs remerciements à mes collègues de groupe de laboratoire des matériaux au niveau de département de mécanique : **Mrs Benamour Abdouabour, Chiker Nabil, Henri Yacine, Hadji Youcef et Hamzaoui Billel, Berber Fouad, Akhouch Ahmed** qui m'ont permis de bénéficier de leurs aides consistantes et de partager leurs expériences acquises au cours de leurs travaux de recherche.

Je remercie toute personne contribuant à la réussite de ce projet. Et plus spécialement mon chef de département **Mr. Tannar Mustapha**, Mon chef d'option **Dr Haddad Adel** ainsi que le directeur de Laboratoire **LFRIS Pr. Hadji. Mohamed** Qui nous a été accueilli à bras ouverts au sein de son modeste laboratoire.

A

Ma chère famille, ma chère maman, et mon adorable papa, Mes sœurs, ma princesse sœur **Insaf** surtout mes chers neveux **Akrem, Abd el rahmene, Abd el moumen et Ines**. Ainsi qu'à mes amis et surtout ma copine **Salsabil** et à toute personne qui m'a aidé.

---

---

## Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Introduction sur les phases MAX	
I. Histoire des phases MAX .....	4
II. Généralité sur les phases MAX .....	5
II.1. Introduction.....	5
II.2. Structure des phases MAX .....	5
II.2.1. Composition chimique .....	5
II.2.2. Structure cristallographique .....	6
II.2.3. Les liaisons interatomiques des phases MAX .....	9
II.2.3.1. La liaison covalente.....	9
II.2.3.2. La liaison ionique .....	9
II.2.3.3. La liaison métallique .....	9
II.2.4. La microstructure des phases MAX.....	9
II.2.5. Les propriétés des phases MAX .....	10
II.2.5.1. Les propriétés électriques.....	10
II.2.5.2. Les propriétés thermiques .....	12
II.2.5.3. Les propriétés mécaniques .....	13
I.3 Elaboration des phases MAX.....	17
I.3.1 Le frittage .....	17
I.3.1.2. Le frittage sous pression mécanique.....	18
I.3.1.2.1 Technique du pressage à chaud unidirectionnel « HP ».....	18
I.3.1.2.2 Technique du pressage isostatique à chaud « HIP ».....	19
I.3.1.2.3 Technique du frittage flash plasma « SPS ».....	19
I.4 Conclusion sur leurs propriétés générales	
Chapitre II : La résistance à l'oxydation des phases MAX	
I. Introduction.....	22
II. Définition sur l'oxydation .....	22
III. La résistance à l'oxydation.....	22
IV. Etat de l'art.....	24
V. Conclusion	

## Chapitre III : Les techniques expérimentales

I. Introduction.....	29
II. L'étude de matériau Cr <sub>2</sub> GeC .....	29
III. Résistance à l'oxydation.....	30
1. Echantillon 1 à 600°C .....	30
2. Echantillon 2 à 700°C .....	31
3. Echantillon 3 à 900°C .....	31
4. Echantillon 4 à 950°C .....	32
IV. Estimation de la variation relative de gain de masse .....	33
V. Caractérisation microstructurale.....	34
1. Préparation métallographique .....	34
2. Diffraction des rayons X « DRX ».....	35
3. Microscope électronique à balayage « MEB ».....	37
4. Micro-duromètre .....	38
VI. Conclusion	

## Chapitre IV : Interpretation des résultats

I.Introduction.....	41
II.1. La diffraction des rayons X « DRX » de matériau non traité.....	41
II.2. Observation au microscope électronique à balayage « MEB ».....	42
III.1. La diffraction des rayons X « DRX » des échantillons traités.....	43
III.2. Le microscope électronique à balayage « MEB » des échantillons traités. ....	44
IV. Estimation de la variation de gain de masse. ....	45
IV. Résultats de la micro-dureté.....	47
Conclusion générale .....	50
Références bibliographiques .....	52

## Liste des figures

### Chapitre I : Introduction sur les phases MAX

<b>Figure I.1:</b> Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX.....	6
<b>Figure I.2:</b> Les trois mailles élémentaires des phases MAX de gauche à droite (a) Structure 211 (b) structure 312 (c) structure 413 [17] .	8
<b>Figure I. 3:</b> Enchainements des plans pour les structures 211, 312 et 413 orienté suivant l'axe [21].	8
<b>Figure I. 4:</b> Observation optique du Ti <sub>3</sub> SiC HIP 1450°C (a) Structure FG t=8h (b) structure CG-FG t=16h (c) structure CG t=24h [ 16].	10
<b>Figure I. 5:</b> système vis-écrou usiné à partir de Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> .....	13
<b>Figure I. 6:</b> Courbe de déformations contrainte du Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> pour différentes tailles de grains. ....	14
<b>Figure I. 7:</b> Courbe de déformations du Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> à différentes températures. ....	14
<b>Figure I. 8:</b> Empreinte de microdureté à 500g montrant la structure lamellaire de Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> ..	15
<b>Figure I. 9:</b> (a) Diagramme d'ashby représentant le module du Young à température ambiante en fonction de la densité pour un ensemble de matériau. (b) Agrandissement de la zone comportant les matériaux aux modules du Young les plus élevés. ....	16
<b>Figure I. 10:</b> Le principe de frittage en phase solide[20].	18
<b>Figure I. 11:</b> Schématisation du procédé de compaction isostatique à chaud[20].	19
<b>Figure I. 12 :</b> Schématisation du procédé de frittage flash	20

### Chapitre II : La résistance à l'oxydation des phases MAX

<b>Figure. II. 1:</b> Imagerie MEB qui montre la couche d'oxydation des deux phases MAX .....	23
<b>Figure II. 2:</b> Imagerie MEB de la phase MAX Ti <sub>2</sub> AlC oxydé à l'air avec une température de 1350°C, un temps de maintien de 2800h et l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de temps de maintien[20].	23
<b>Figure. II. 3:</b> Observation MEB en électrons rétrodiffusée des échantillons de Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> oxydés à 1125°C pendant 9h sous air[20].	25

### Chapitre III : Les techniques expérimentales

<b>Figure III 1:</b> Matériaux de la phase MAX Cr <sub>2</sub> GeC.....	29
<b>Figure III 2:</b> Représentation des 10 cycles en fonction de la température à 600°C. ....	30
<b>Figure III 3:</b> Représentation des 10 cycles en fonction de la température à 700°C. ....	31
<b>Figure III 4:</b> Représentation des 3 cycles en fonction de la température à 900°C. ....	31
<b>Figure III 5:</b> Représentation des 4 cycles en fonction de la température à 950°C. ....	32
<b>Figure III 6:</b> Four électrique à moufle de laboratoire d'SDM	32
<b>Figure III 7 :</b> Une balance de précision du type Adam.....	33

<b>Figure III 8:</b> Les échantillons avant et après le traitement d'oxydation (A, A') à 900 °C, (B, B') à 950°C, (C, C') à 600 °C et (D, D') à 700°C. ....	34
<b>Figure III 9 :</b> polisseuse .....	35
<b>Figure III 10 :</b> Diffractomètre de type Brucker ADVNCE 8.....	36
<b>Figure III 11:</b> Microscope électronique à balayage « MEB » .....	37
<b>Figure III 12:</b> Micro-duromètre .....	38

#### **Chapitre IV : Interprétation des résultats**

<b>Figure IV 1:</b> Courbe de diffraction des rayons X de l'échantillon Cr <sub>2</sub> GeC non traité. ....	41
<b>Figure IV 2:</b> Analyse chimique EDS du point 1 indiquant que l'échantillon est la phase MAX Cr <sub>2</sub> GeC.....	42
<b>Figure IV 3:</b> Diffractogramme de la phase MAX Cr <sub>2</sub> GeC après un traitement d'oxydation. ....	43
<b>Figure IV 4 :</b> Cartographie montre la présence d'oxygéné qui situe à gauche et la présence du carbone qui situe à droite. ....	44
<b>Figure IV 5:</b> Une courbe représente la variation du gain de masse en fonction de nombre de cycle .....	46
<b>Figure IV 6:</b> Résultats d'un essai du micro-dureté sur le cœur et le carbure du chrome pour l'échantillon à 700°C.....	47
<b>Figure IV 7:</b> Résultats d'un essai du micro-dureté sur le cœur et le carbure du chrome pour l'échantillon à 600°C.....	47

## Liste des tableaux

### Chapitre I

#### Introduction sur les phases MAX

<b>Tableau I. 1:</b> Valeurs des paramètres des mailles de quelques phases MAX. ....	7
<b>Tableau I. 2:</b> Valeurs de la conductivité et de la résistivité électriques de quelques phases MAX et de composés binaires de base.....	11
<b>Tableau I. 3:</b> Conductivité thermique de quelques composés binaires et ternaires [10]. ....	12
<b>Tableau I. 4:</b> Une combinaison exceptionnelle entre les propriétés des matériaux métalliques et les céramiques.....	20

### Chapitre III :

#### Les techniques expérimentales

<b>Tableau III 1:</b> La pesée des 4 échantillons de la phase MAX Cr <sub>2</sub> GeC. ....	33
---	----

### Chapitre IV

#### Interprétation des résultats

<b>Tableau IV 1:</b> Le suivie du gain de masse après chaque cycle et sa variation.....	45
---	----



## Liste des acronymes et abréviations

M : Métal de transition.

A : élément de groupe A.

X : Carbone et Azote.

Ti : Titane.

Si : Silicium

C : Carbone

N : Azote

Ge: Germanium

Cr: Chrome

V: Vanadium

Al: Aluminium

Ga: Gallium.

Nb : Niobium.

Sn : Etain.

O : Oxygène.

Ta : Tantale.

Cu : Cuivre

HIP : Hot Isostatic Pressing

HP : Hot Pressing

SPS : Spark Plasma Sintering

n : nombres stochiométrique des phase MAX

a : Paramètre de la maille hexagonale selon l'axe X.

b : Paramètre de la maille hexagonale selon l'axe Y.

c : Paramètre de la maille hexagonale selon l'axe Z.

A : Anchtrome.

M-A : Liaison covalente

M-M : Liaison métallique

M-X : Liaison ionique

F-G : Microstructure à grains fins.

C-G : Microstructure à gros grains.

t : Temps.

$\mu\Omega$  : Micro-Ohm

$\rho$  : Résistivité électrique.  
T : Température.  
 $K_t$  : conductivité thermique totale.  
 $K_e$  : Contribution des électrons.  
 $K_{ph}$  : Contribution des phonons.  
SiC : Carbure de Silicium.  
TiC : Carbure de Titane.  
GPa : Géga-Pascal.  
MPa : Mega-Pascal  
MEB : Microscope électronique à balayage.  
DRX : Diffraction des rayons-X.  
E : Module de Young.  
TiO<sub>2</sub> : Oxyde de Titane.  
SiO<sub>2</sub> : Oxyde de Silicium.  
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Chromine.  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Alumine.  
Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> : Carbure de chrome.  
CO<sub>2</sub> : Dioxyde de Carbone.  
CO : Mono-Oxyde de Carbone.  
% : Pourcentage.  
Mm : Unité par mille  
 $\theta$  : Théta.  
 $\lambda$  : Longueur d'onde.  
h k l : Les indices de millers.  
g : gramme.  
P : Pression  
 $\Delta m$  : La variation du gain de masse.  
EDS : Secondary Energy Diffraction.



# **Introduction générale**

## Introduction générale

Le domaine industriel est indispensable sur le marché des pays dont le domaine des matériaux est aussi l'un des domaines qui ouvre de nouvelles voies technologiques dans la vie commerciale de nombreux domaines importants. Ce qui donne la force pour les chercheurs pour élaborer des nouveaux matériaux afin de suivre l'évolution et le développement de ce domaine.

Dans les années 60, le groupe de Hans Nawotny [1] a découvert plus que 30 nouvelles phases de carbures et nitrures, dénommés phases H (ou phase Hagg). Ces phases sont restées complètement inexplorées jusqu'à les années 90, l'équipe de Barsoum et El-Raghy [2] à l'université de Broxel (Philadelphie USA) ont réussi à synthétiser sous forme massive un matériau monphasé de composition  $Ti_3SiC_2$ . Les travaux préliminaires qu'ils réalisèrent démontrèrent que ce matériau possède une combinaison unique de propriétés, il allie de très bonnes propriétés typiques d'un matériau métallique à celle des matériaux céramiques. Ainsi, comme les métaux, ils présentent des conductivités électriques et thermiques élevées et ils sont usinables à températures ambiantes avec des outils traditionnels. Ils sont par ailleurs extrêmement résistants à l'oxydation, possédant une densité faible et une forte rigidité tant que les céramiques. Plus tard la même équipe a découvert la phase  $Ti_4AlN_3$  [3-4]. Il a été clairement montré que cette phase partage la même structure de base que la phase  $Ti_3SiC_2$ , qu'elle possède des propriétés similaires. Plus généralement, il a été démontré que c'est un très grand nombre de phases possédant des compositions chimiques différentes qui possèdent le même type de propriété.

Ces différentes découvertes ont conduit à l'introduction d'une nouvelle nomenclature pour ces matériaux désormais appelés les phases  $M_{n+1}AX_n$  ( $n=1,2$  ou  $3$ ) ou phase MAX ou M est un métal de transition, A est un élément de groupe A et X est un Carbone et/ou Azote [5-6]. Depuis, de nombreuses autres phases MAX ont été synthétisées et ils ont révélé des propriétés très inhabituelles entraînant de nombreuses études plus fondamentales [7]. Ces propriétés étonnantes proviennent de la structure en couches (matériaux nanolamillaires) des phases MAX et de la combinaison des liaisons M-X (métallique, iono-covalente) qui sont généralement fortes comparativement aux liaisons M-A. Ces propriétés remarquables ont valu des matériaux à fort potentiel applicatif même si à l'heure actuelle leurs applications restent encore limitées [8].

Pour tenter d'augmenter encore ces propriétés de la phase MAX, on a pensé de trouver des nouvelles solutions pour l'améliorer, et surtout de développer la résistance à l'oxydation cyclique de la phase MAX  $Cr_2GeC$ . Donc, on a étudié plus des couches d'oxyde de cette phase par des basses températures, car l'étude de la résistance à l'oxydation des phases MAX est vérifiée pour des hautes températures.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce mémoire consacré à la phase MAX  $Cr_2GeC$ , ce manuscrit présente les principaux travaux mis en œuvre afin de lier les paramètres d'élaboration aux l'un des propriétés développées obtenus par l'amélioration de la résistance à l'oxydation cyclique de la phase MAX étudiée.

## Introduction générale

---

Ce travail s'articule de quatre chapitres :

- Le premier chapitre comporte une présentation générale sur les phase MAX et de principales propriétés physiques et mécaniques, ainsi que les procédés d'élaborations des phases MAX.
- Le deuxième chapitre parle sur la résistance à l'oxydation des phases MAX étudié par une communauté scientifique.
- Le troisième chapitre est consacré aux techniques expérimentales employés pour caractériser la microstructure de la phase MAX  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  après une oxydation cyclique.
- Le quatrième chapitre porte des résultats de la résistance à l'oxydation cyclique de la phase MAX  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  et leurs couches d'oxydes obtenus de cette étude.

Enfin, on clôturera ce mémoire par une conclusion générale et des perspectives souhaité d'avenir.

# Chapitre I : Introduction sur les phases MAX



## I. Histoire des phases MAX

Dans les années 1960–70, les travaux de Nowotny et son équipe sur les carbures et les nitrures ont permis la découverte de plus d'une centaine de nouveaux composés ternaires intitulées à l'époque mais aussi d'autres composés tels que  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_3GeC$ .

Ces nouvelles phases n'ont pas suscité de réel engouement de la communauté scientifique de l'époque. En effet, ces derniers ont permis de mettre en évidence l'existence d'environ 60 carbures ternaires, comportant une structure cristallographique lamellaire similaire, appelés phases H (Haggs phases). Dont la formule chimique de  $M_2AX$ , où M est un métal de transition, A est un métal de groupe A et X du carbure ou de l'azote.

Les phases synthétisées par Nawantny et Juestko [16] n'ont pas attiré l'attention de la communauté scientifique de l'époque, c'est au cours des années 90, l'étude de ces phases s'est développée grâce aux travaux mis en œuvre par de l'Université de Drexel, Philadelphie (USA) M.W. Barsoum et T. El-Raghy [15]. Ces derniers, réussissent à synthétiser ces phases sous forme massive ( $Ti_3SiC_2$ ) grâce à la découverte de nitrures ternaires de structure similaire et ils ont aussi obtenu des résultats intéressants. Depuis, plusieurs méthodes sont employées pour synthétiser cette phase. Tzeonov et Barsoum réussissent à obtenir une phase  $Ti_3AlC_2$  pure et massive en utilisant deux méthodes de synthèse et de densification : la compression isostatique à chaud HIP (pour Hot Isostatic Pressing) et le frittage flash SPS (pour Spark Plasma Sintering). Ces carbures et nitrures ternaires ont été regroupés sous le terme générique de phases MAX où les propriétés sont en combinaison des matériaux céramiques et celles des matériaux métalliques. Donc, les phases MAX comportent les propriétés céramiques qui se caractérisent par une forte rigidité, une faible densité et sont très résistantes à l'oxydation et aux chocs thermiques. Ainsi que les propriétés métalliques telles que la conductivité électrique et thermique et aussi, ils sont usinables.

Aujourd'hui environ 70 phases MAX dont la synthèse a pu être réalisée ou dont la stabilité thermodynamique a été prédite par calcul. Par la suite, les phases MAX dont la nomination est  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  et  $M_4AX_3$  obtenues respectivement pour  $n = 1, 2$  et  $3$  seront aussi appelées phases MAX 211, 312 et 413 au sein d'une même famille.



## II. Généralité sur les phases MAX

### II.1. Introduction

Les phases MAX sont des carbures et nitrures ternaires dont les propriétés remarquables sont intermédiaires entre celles des métaux et des céramiques. Ils présentent une grande variété de composition sous la même structure cristalline. Cette combinaison unique montre leur confère un ponctuel fort comme matériaux structurales et fonctionnelles, notamment en environnement sévère (Haute température, oxydation, irradiation).

Les phases MAX forment une structure nano-lamellaire de formule chimique  $M_{n+1}AX_n$  où M est un métal de transition des premières colonnes, A est un métal de groupe A du tableau périodique et X soit C ou soit N ou une combinaison des deux éléments. Ces phases combinent des propriétés intermédiaires entre celles des céramiques et des métaux. Ils ont un module d'Young très élevé, une bonne conductivité électrique et thermique ainsi contrairement aux autres céramiques ils sont usinables. Au même temps, Ils ont une bonne résistance à l'oxydation et réfractaires à haute température.

La combinaison particulière de ces propriétés représente une structure spéciale avec deux types de liaisons. Une majorité des liaisons fortes covalentes et des liaisons appelées ioniques ou des liaisons métalliques ce qui définit leurs originalités permet les autres familles des matériaux par rapport à plusieurs paramètres.

### II.2. Structure des phases MAX

#### II.2.1. Composition chimique

Les phases MAX tirent leur nom de leur composition chimique. Elles ont pour formule générale  $M_{n+1}AX_n$  où n varie entre 1,2 et 3, où M est un métal de transition, A est un élément du groupe e du tableau périodique, X est le carbone et/ou l'azote. Suivant la valeur de n, les phases MAX sont dénommées phase 211 (n=1), 312 (n=2) et 413 (n=3). La figure I.2 rappelle les différents éléments pouvant être présents dans les phases MAX.

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

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

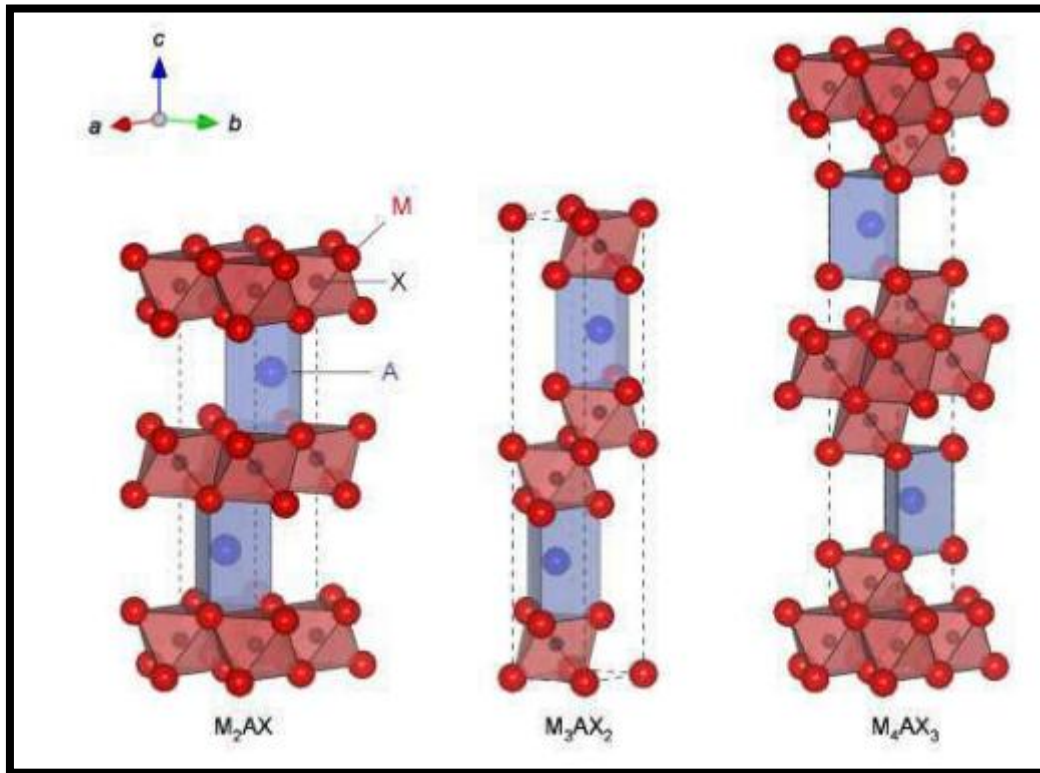
## II.2.2. Structure cristallographique

Les phases MAX présentent une structure hexagonale et sont représentées par le groupe d'espace P63/mmc. Les mailles hexagonales des phases MAX 211, 312 et 413 sont formées d'octaèdres M6X organisés en couches entre lesquelles sont intercalées des couches de l'élément A. Les trois mailles se différencient par le nombre de couches d'octaèdres M6X séparant ses couches d'élément A : on a deux couches d'octaèdres M6X pour les phases 211, trois pour les phases 312, et quatre pour les phases 413. Les structures cristallographiques caractérisant les phases MAX sont présentées sur **la figure I.2**. On remarque la forte anisotropie de la structure tandis que le paramètre de maille **a** est généralement très proche de 3Å, le paramètre de maille **c** est très grand (**c**~13 Å (pour une phase 211), **c**~18 Å (pour une phase 312) et **c**~23-24 Å (pour une phase 413)).

Les valeurs des paramètres des mailles de quelques phases MAX sont récapitulées pour les matériaux considérés dans le tableau ci-dessous :

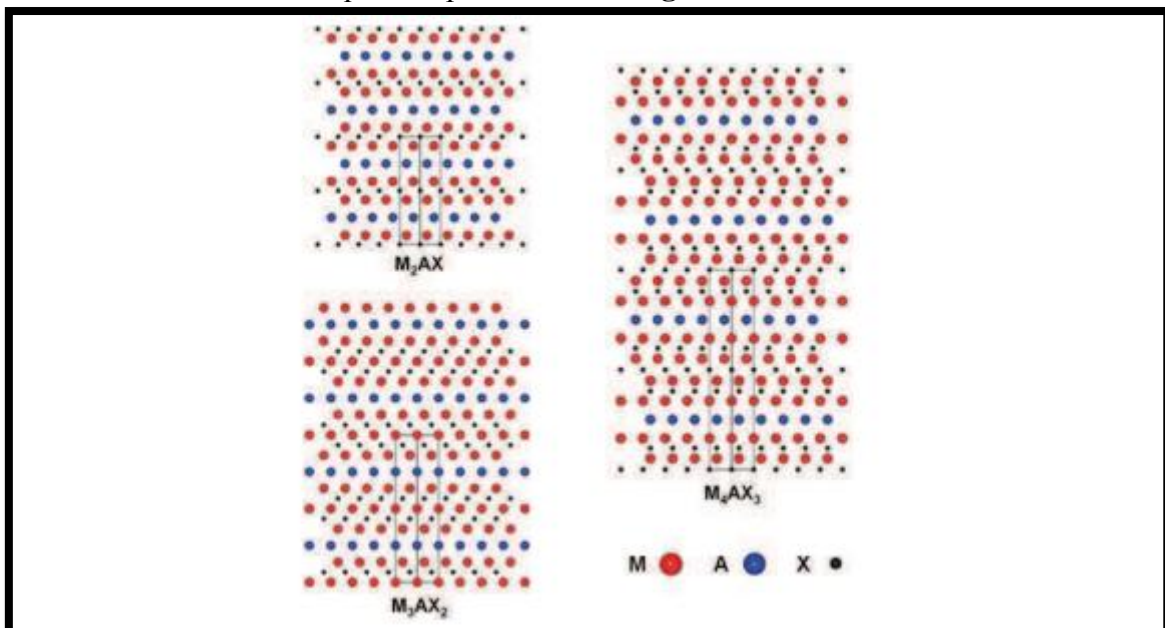
**Tableau I. 1:** Valeurs des paramètres des mailles de quelques phases MAX.

Phases	Paramètres a (Å)	Paramètres c (Å)	Rapport (a/c)
Ti <sub>2</sub> AlN	2.99	13.61	4.55
Ti <sub>2</sub> AlC	3.04	13.60	4.47
Cr <sub>2</sub> AlC	2.86	12.80	4.74
Ti <sub>2</sub> SC	3.22	11.20	3.47
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	3.07	17.67	5.75
Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	3.08	18.58	6.03
Ti <sub>3</sub> SnC <sub>2</sub>	3.14	18.65	5.93
(V <sub>0,5</sub> Cr <sub>0,5</sub> ) <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	2.89	17.73	6.13
Ta <sub>3</sub> Al <sub>0,6</sub> Sn <sub>0,4</sub> C <sub>2</sub>	3.09	19.13	6.19
Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub>	2.99	23.27	7.78
Ti <sub>4</sub> SiC <sub>3</sub>	3.05	22.67	7.43
Ti <sub>4</sub> GaC <sub>3</sub>	3.05	23.37	7.66
Ti <sub>4</sub> GeC <sub>3</sub>	3.08	22.85	7.41
α-Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	3.11	24.12	7.75
β-Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	3.09	23.70	7.66
Nb <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	3.13	24.12	7.70
V <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	2.92	22.69	7.77



**Figure I.2:** Les trois mailles élémentaires des phases MAX de gauche à droite (a) Structure 211 (b) structure 312 (c) structure 413 [17].

Ces mailles des phases MAX signifiées un enchainement des plans pour les trois structures cristallines 211, 312, 413 qu'est représenté sur **la figure I.3.**



**Figure I.3:** Enchainements des plans pour les structures 211, 312 et 413 orienté suivant l'axe [21].

### II.2.3. Les liaisons interatomiques des phases MAX

Tous comme les phases MX correspondantes aux phases MAX, On peut trouver les trois types de liaisons interatomiques dans ces dernières, covalentes, ioniques et Métalliques.

#### II.2.3.1. La liaison covalente

Elle se manifeste dans les phases MAX par la liaison entre les atomes M et X, c'est la liaison la plus forte dans la structure des phases MAX. La liaison M-A dans la structure des phases MAX est aussi considérée comme covalente, mais elle est faible par rapport à la liaison M-X. En outre, la liaison covalente est le partage des électrons entre deux atomes ou dans une molécule.

#### II.2.3.2. La liaison ionique

Il est clair que les liaisons dans les blocs MX ont un caractère covalent vu que la faible différence d'électronégativité  $\Delta X$  entre les éléments M et X (liaison covalente prédominante pour  $\Delta X < 1,7$ [22]). La liaison ionique est l'échange des électrons dans une molécule.

#### II.2.3.3. La liaison métallique

Cette liaison est représentée dans la structure des phases MAX par M-M. Vu la domination de la densité d'état au niveau de Fermi  $N(E_f)$  par les orbitales des atomes M dans les phases MAX. Cette dernière liaison est généralement la responsable de la bonne conductivité électrique de type métallique affichée par les phases MAX dû à la création d'un nuage électronique.

### II.2.4. La microstructure des phases MAX

La structure générale d'une céramique peut être composée d'une phase ou plusieurs phases différentes séparées par des joints de grains, des défauts ou des impuretés peuvent être présents à cause du procédé d'élaboration.

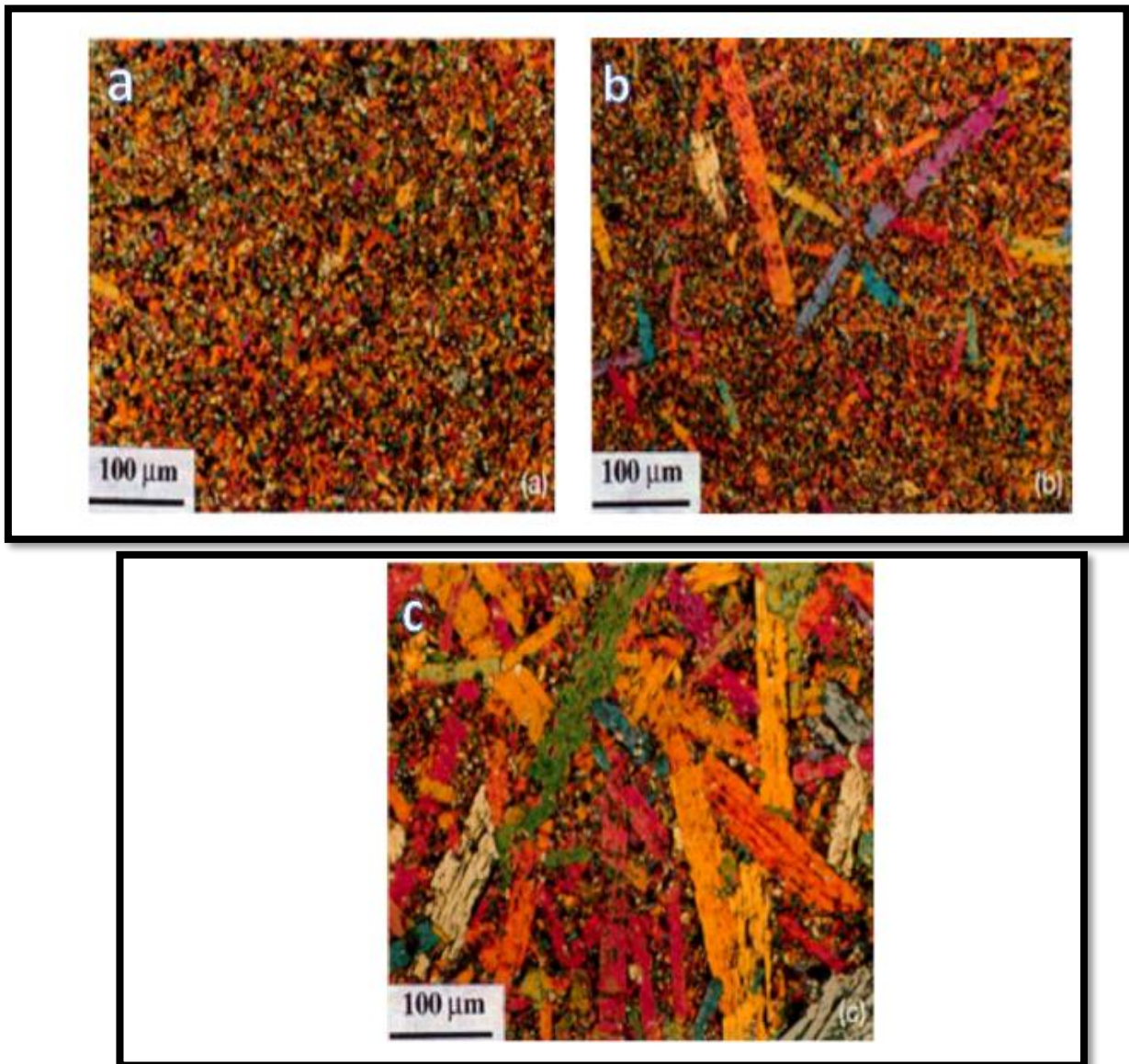
El-Raghy et al. [9] Ont étudié les structures finales obtenues lors de la synthèse de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  par pressage isostatique à chaud. Ils ont obtenu trois types de microstructures, et cette dernière se change en fonction du temps de maintien et de la température.

Les paramètres exceptionnels des Phases MAX sont particuliers vu qu'elles combinent les propriétés caractéristiques des céramiques et les propriétés des métaux. Les phases MAX présentent des propriétés (thermique, mécanique et électrique) similaires avec les phases MAX.

- Une microstructure à grains fins notée **FG**.
- Une microstructure à gros grains notée **CG**.

- Une microstructure intermédiaire avec de gros grains dans une matrice de grains fins.

Ces matériaux ont la particularité de conjuguer certaines propriétés des métaux aux propriétés caractéristiques des céramiques. La figure suivante montre les trois microstructures des phases MAX [16].



**Figure I. 4:** Observation optique du Ti<sub>3</sub>SiC HIP 1450°C (a) Structure FG t=8h (b) structure CG-FG t=16h (c) structure CG t=24h [ 16].

## II.2.5. Les propriétés des phases MAX

### II.2.5.1. Les propriétés électriques

Les phases MAX sont de bons conducteurs électriques, comme les métaux. Leurs résistivités électriques à la température ambiante varient entre 0,07 µΩ.m et 2,7 µΩ.m, ce qui les place dans

le domaine de la conduction. Le tableau I.1 rapporte les valeurs de la conductivité et de la résistivité électriques de quelques phases MAX.

Comme les métaux usuels, la résistivité électrique des phases MAX décroît linéairement avec la température [9]. Ainsi, pour  $T > 100$  K, la résistivité en fonction de la température  $T$  est donnée par la relation :

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

Où  $\alpha$  est le coefficient de température de la résistivité exprimé en  $K^{-1}$ .

**Tableau I. 2:** Valeurs de la conductivité et de la résistivité électriques de quelques phases MAX et de composés binaires de base.

Composés	Résistivité électrique $\rho(\mu\Omega m)$	Conductivité électrique $(\mu\Omega^{-1}m^{-1})$
Ti <sub>2</sub> SnC	0.22	4.54
Zr <sub>2</sub> SnC	0.28	3.57
Nb <sub>2</sub> SnC	0.45	0.22
Hf <sub>2</sub> SnC	0.45	0.22
Ze <sub>2</sub> PbC	0.36	2.77
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	0.22	4.54
TiC	0.4-0.59	2.5-1.69
ZrC	0.34-0.59	2.94-1.78
NbC	0.56	1.78
HfC	0.45-0.37	2.22-2.70
Sn	0.1	10

### II.2.5.2. Les propriétés thermiques

D'une manière générale, les phases MAX sont connues comme étant de bons conducteurs thermiques. Le comportement thermique des phases MAX dépend de l'énergie de liaisons des atomes A dans la structure : s'ils sont faiblement liés, les couches de A peuvent constituer de puissants centres de diffusion des phonons, la contribution de  $K_{ph}$  à  $K_t$  se trouve alors réduite. De plus, comme dans le cas des 17 carbures ou nitrures binaires, il existe de fortes interactions phonons-défauts ponctuels.

La conductivité thermique totale  $K_t$  est donnée par la formule suivante :

$$K_t = K_e + K_{ph}$$

Où  $K_e$  est la contribution des électrons à la conductivité totale et  $K_{ph}$  est la contribution des phonons à la conductivité totale.

Le **tableau I.3** représente les valeurs de la conductivité totale et des contributions  $K_e$  et  $K_{ph}$  de quelques phases MAX comparées à celles des carbures-nitrures de base à titre de comparaison. Il est bien connu, dans les matériaux binaires, que conductivité dépend très fortement de la concentration en défauts ponctuels (lacunes pour TiC par exemple) qui sont des centres de diffusion très efficaces pour les phonons.

La contribution des phonons à la conductivité totale est donc d'autant plus faible que la concentration en défauts ponctuels est élevée. Dans les phases MAX existent deux sources de défauts ponctuels : les lacunes et la faiblesse des liaisons dans les plans A.

**Tableau I. 3** : Conductivité thermique de quelques composés binaires et ternaires [10].

composés	$K_t$ (W/m.k)		300k		1300k	
	300k	1300k	$K_e$	$K_{PH}$	$K_e$	$K_{PH}$
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	34	33	33 (97%)	1(3%)	32(97%)	1(3%)
Nb <sub>2</sub> AlC	17.5	30.5	12.5(72%)	5(28%)	25(82%)	5(18%)
Ti <sub>4</sub> AlC <sub>2.9</sub>	12	20	2.8(23%)	9.2(77%)	10(50%)	10(50%)
Ti <sub>2</sub> AlC	46	36	20(43%)	26(57%)	/	/
TiC <sub>x</sub>	33.5	39	12(36%)	21.5(64%)	24(66%)	15(38%)
TiC <sub>0.98</sub>	14.4	33.4	7.35(50%)	7.05(50%)	/	/
TiN <sub>0.99</sub>	27.4	45.3	29.4	/	/	/

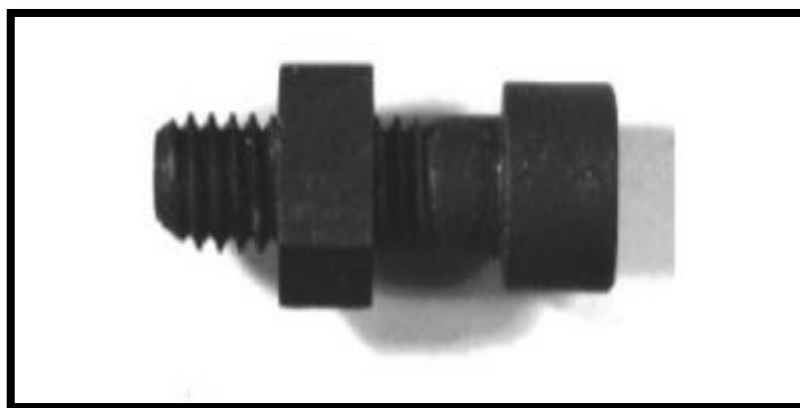


### II.2.5.3. Les propriétés mécaniques

Les phases MAX présentent des propriétés mécaniques étonnantes et très intéressantes. Une faible dureté, la dureté des phases MAX est faible et plutôt anisotrope par rapport à la dureté des matériaux isotropes. Les duretés de ces phases ternaires synthétisées jusqu'à présent sont généralement comprises entre 2 et 5 GPa. La valeur la plus élevée est de 5,5 GPa, observée dans le cas de  $Ti_3AlC_{0.5}N_{0.5}$  [9]. Grande rigidité marquée par un module de Young qui varie avec  $n$  ; autour de 300GPa pour les phases avec  $n > 1$ , bien que cette valeur soit intermédiaire par rapport aux carbures. Les phases 211, comportant moins de liaisons M–X que les autres, sont un peu moins rigides ( $E_{211} = 200GPa$ ). Le  $Ti_3SiC_2$  a un module d'Young d'environ 320GPa et un module de cisaillement de 140GPa. Le coefficient de Poisson est de l'ordre de 0,2 pour les phases MAX synthétisées.

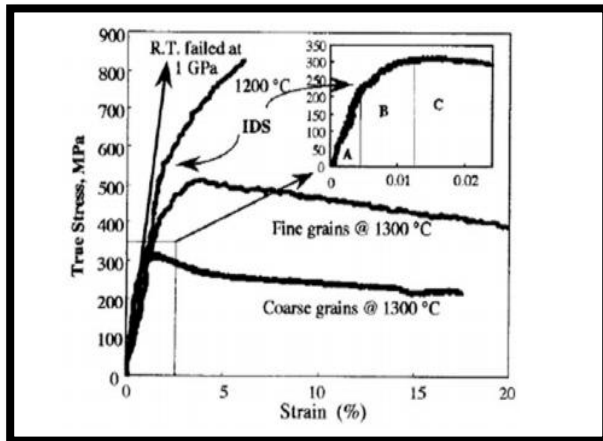
Les phases MAX sont polycristallin et très anisotropes. La déformation se fait essentiellement par glissement dans les plans de base (théorie des kink-band émise par Barsoum) [13]. Ce mode de déformation procure aux phases MAX une résistance au choc et une résistance à la propagation des fissures très remarquables [14].

En Outre les phases MAX se caractérisent par une très bonne usinabilité d'où cette dernière se fait par des cassures et enlèvement de particules microscopiques en forme de paillettes contrairement aux métaux pour lesquels l'usinage se fait par déformation plastique [9]. **La figure I.5** montre un couple vis-écrou minuscule usiné d'un morceau de  $Ti_3SiC_2$  fritté.

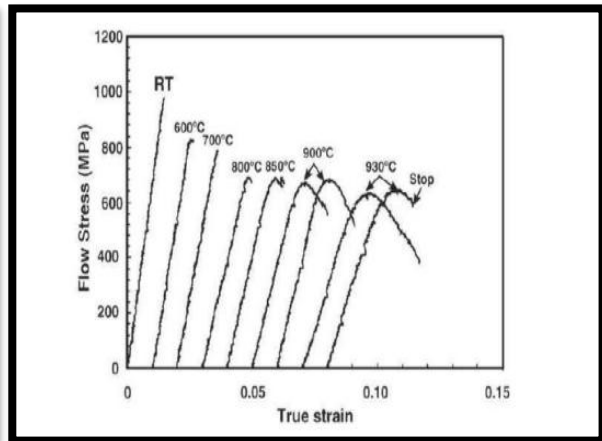


**Figure I. 5:** Système vis-écrou usiné à partir de  $Ti_3SiC_2$  [9]

Concernant le comportement mécanique aux hautes températures, les phases MAX se distinguent des autres matériaux par une résistance remarquable aux sollicitations mécaniques à températures élevées (comme les céramiques) tout en ayant une résistance au choc à basse température (comme les métaux). A titre d'exemple, le composé  $Ti_3SiC_2$  présente un comportement ductile au-delà de  $850^\circ C$  [9] qui correspond à la température de transition fragile-ductile comme le montre **la figure I.6** Cette transition est influencée par plusieurs paramètres tels que la taille des grains et la vitesse de déformation. Les courbes de déformation-contrainte par compression de  $Ti_3SiC_2$  à différentes températures pour deux types de tailles de grains, tandis que les courbes illustrant l'influence de la vitesse de déformation sont regroupées dans **la figure I.7** Nous constatons que la contrainte limite, à  $1300^\circ C$  de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  à grains fins testée vaut près de deux fois la contrainte de la phase à gros grains [12]. En outre, les résultats de cette étude montrent que le comportement mécanique de cette phase est un comportement ductile, caractérisé par 3 domaines, à la température de  $1200^\circ C$ . Ces domaines sont le domaine élastique (A), le domaine de déformation plastique où interviennent un durcissement apparent (B) et le domaine d'adoucissement avant rupture (C).



**Figure I. 2:** Courbe de déformations contrainte du  $Ti_3SiC_2$  pour différentes tailles de grains.

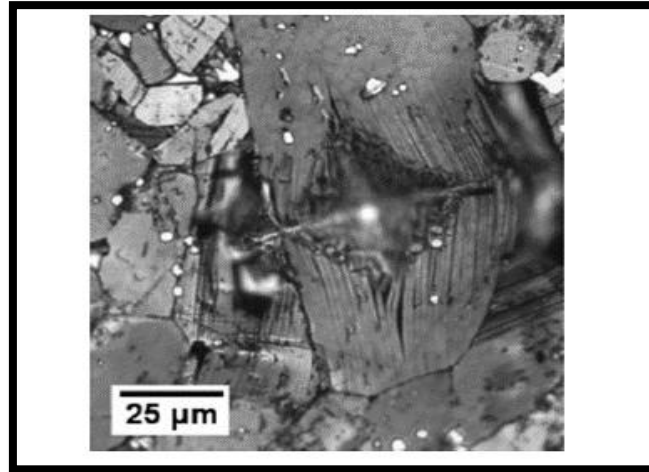


**Figure I. 1:** Courbe de déformations du  $Ti_3SiC_2$  à différentes températures.

Il est également remarqué que la vitesse de déformation est un paramètre influent dans le comportement mécanique des phases MAX. Il apparaît que la phase  $Ti_3SiC_2$  se comporte comme une céramique pour des vitesses de déformation élevées et adopte un comportement ductile lorsque la vitesse de déformation diminue. Ce comportement est dû à un durcissement suite aux cycles ouverts et réversibles charge-décharge qui traduisent une dissipation de l'énergie lors des déplacements des dislocations. Le nombre de cycles ouverts diminuent lorsque la vitesse de déformation augmente. Une transition ductile-fragile apparaît lorsqu'on le sollicite de plus en plus rapidement.

La tolérance à l'endommagement est aussi l'une des caractéristiques de ces matériaux. Pour le  $Ti_3SiC_2$ .

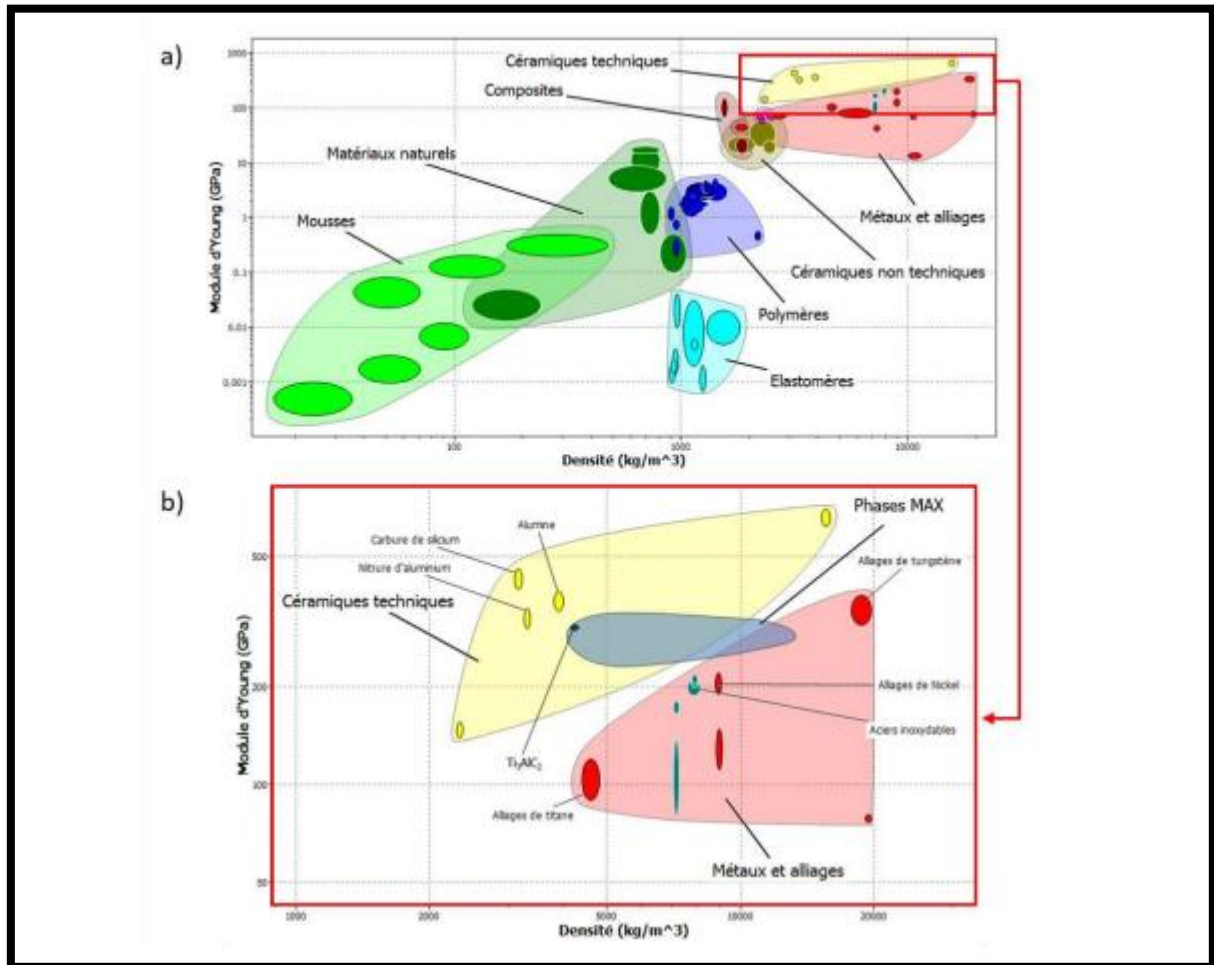
Cette caractéristique a été mise en évidence par essais de micro dureté Vickers en appliquant une charge 500g pendant 10s. **La figure I.8** est une micrographie au MEB montrant l'aspect de la zone de pénétration.



**Figure I. 8:** Empreinte de micro-dureté à 500g montrant la structure lamellaire de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

**La figure I.8** montre l'absence des fissures sur cette structure des lamelles flexibles capable de se délaminer que de se fissurer. Dans le cas des phases MAX, il est très difficile, pour ne pas dire impossible d'induire la formation des fissures dans les coins des empreintes d'indentation Vickers. La principale raison qui explique la tolérance à l'endommagement de ces matériaux est leur aptitude à retenir et à confiner l'étendue des défauts créés à une très petite région autour de l'empreinte d'indentation [10].

Les phases MAX sont des nouveaux matériaux appréciés pour leurs propriétés exceptionnelles dues à leur dualité céramique-métal. Les diagrammes d'Ashby montrent effectivement que ces phases sont situées dans le domaine céramique-métal. Comme les métaux, les phases MAX sont usinables, elles sont thermiquement et électriquement conductrices, résistantes aux chocs thermiques et comme les céramiques, elles sont rigides et résistantes mécaniquement à température élevée, elles sont réfractaires (températures de décomposition élevées), résistantes à l'oxydation et de faibles densités.



**Figure I. 9:** (a) Diagramme d'ashby représentant le module du Young à température ambiante en fonction de la densité pour un ensemble de matériau. (b) Agrandissement de la zone comportant les matériaux aux modules du Young les plus élevés.

Le diagramme d'ashby prouve que les phases MAX ont deux comportements, plusieurs propriétés qui combinent entre les métaux et les céramiques. **La figure I.9** indique que les phases MAX possèdent un module d'young comparable à celui des métaux et alliages les plus rigides (alliages de Nickel, de tungstène) mais également comparable à celui des céramiques techniques (Alumine, nitrure d'aluminium) pour des densités nettement inférieures à celles des matériaux métalliques. A haute température, une oxydation néfaste conduisant à une dégradation rapide du matériau peut intervenir dans le cas des métaux et alliages mis en évidence. Ce phénomène nécessite pour certaines applications spécifiques d'avoir recours à une barrière thermique en céramique afin de protéger les surfaces en contact avec l'environnement extérieur.

### I.3 Elaboration des phases MAX

L'élaboration d'échantillons massifs des phases MAX se fait selon deux méthodes différentes : la première combine synthèse et densification des échantillons massifs in situ tandis que pour la seconde, seule la densification intervient, la phase MAX ayant été élaborée au préalable sous forme pulvérulente selon l'un des procédés détaillés. Les deux voies choisies font souvent intervenir une pression externe pour favoriser le processus de densification. Les méthodes les plus communément employées pour obtenir des matériaux denses sont la compression uniaxiale à chaud, la compression isostatique à chaud et le frittage flash. Cette partie présente une étude non exhaustive des différentes conditions expérimentales décrites dans la littérature pour l'élaboration d'échantillon massifs de  $Ti_3SiC_2$ ,  $Cr_2AlC$ ,  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$  par compression uniaxiale à chaud, compression isostatique à chaud et frittage flash.

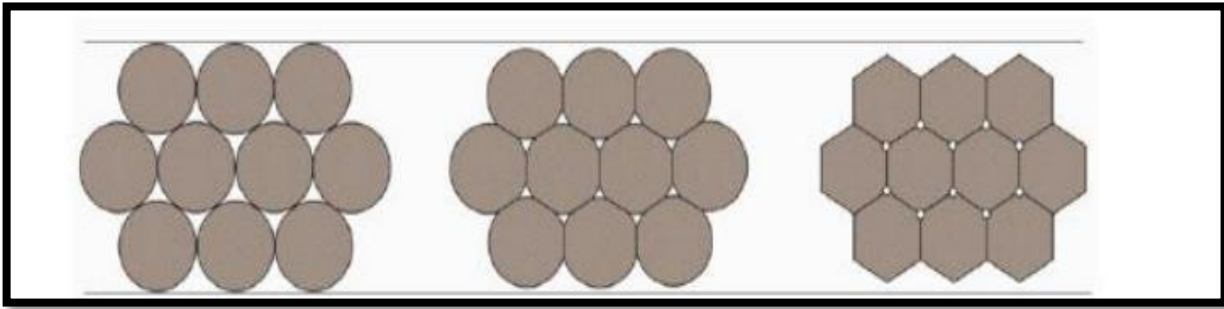
#### I.3.1 Le frittage

Contrairement aux polymères et aux métaux qui sont faciles à mettre en œuvre car ils ont un point de fusion, les céramiques sont difficiles à mettre en œuvre vu leurs caractères réfractaires sauf les verres qui possèdent un point de fusion relativement faible ou l'argile qui devient malléable avec l'ajout de l'eau. Cependant leurs caractères réfractaires et leurs grandes fragilités les céramiques ne sont pas facilement mises en œuvre, donc les céramistes étaient obligés d'exploiter une méthode de synthèse qu'elle est basée sur le frittage des poudres concassées, mélangées puis compressées dans une forme désirée et cuites. Selon différents procédés afin d'avoir un matériau massif dense (pièce finale). Cette partie va présenter les différentes méthodes de ce procédé [20].

##### I.3.1.1 Le frittage naturelle

Le frittage est un phénomène qui n'est pas encore bien maîtrisé, plusieurs chercheurs essaient de le maîtriser et de le bien optimiser, le défi pour ces chercheurs est d'avoir une densité expérimentale égale à la densité théorique avec un minimum d'énergie fournie, le principe de frittage sans pression est appelé frittage naturel.

**Le frittage naturel en phase solide :** Tous les constituants restent à 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 figure I.13** représente le principe de frittage en phase solide.



**Figure I. 10:** Le principe de frittage en phase solide [20].

**Le frittage naturel 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 mise en solution et précipitation du solide, ce qui permet un transport de matière rapide.

**Le frittage réactif :** Deux ou plusieurs constituants réagissent ensemble lors du frittage, la densification se faisant par précipitation du nouveau composé.

Le principe du frittage est l'utilisation de l'énergie de surface lorsque le matériau est sous forme de poudre afin d'obtenir une structure dense. Deux phénomènes entrent en jeu pour réaliser le frittage :

- Un phénomène d'augmentation de la taille des particules de la poudre préalablement compactée, la taille des grains et des pores augmentent ensemble dans la structure.
- Un phénomène de création et d'extension de joints de grains, suivi d'un grossissement de grains qui permet à la structure de se densifier.

La maîtrise du procédé comme la température et le temps de maintien après compactage à froid est important [20].

### **I.3.1.2. Le frittage sous pression mécanique**

#### **I.3.1.2.1 Technique du pressage à chaud unidirectionnel « HP »**

Le pressage à chaud unidirectionnel (Hot Pressing HP) peut également être utilisé, après avoir mélangé la poudre est préalablement compacté à froid afin d'avoir un solide plus facile à manipuler puis placé dans un moule fermé par un piston. La montée en température se fait à une certaine vitesse bien définie, la pression est appliquée mécaniquement sur le piston à une vitesse bien définie aussi jusqu'à la valeur choisie, à la fin de la synthèse après avoir atteint le temps de maintien voulu et le refroidissement se fait naturellement. [25].

### I.3.1.2.2 Technique du pressage isostatique à chaud « HIP »

La compaction isostatique à chaud (CIC) ou (HIP : Hot Isostatic Pressing) [24] est une technique qui permet de densifier ou de synthétiser des poudres afin d'avoir des pièces massives de taille et de formes plus ou moins complexe avec une microstructure uniforme, cette technique consiste à capsuler ou envelopper une poudre compacté à froid, suivi d'un traitement thermique sous une pression isostatique, cette dernière peut atteindre les 200MPa, et une température de 2000°C, la pression est assuré par l'intermédiaire du gaz inerte (Argon, Azote). Sous la pression et la température de poudre se densifie, contrairement au frittage, l'HIP permet de synthétiser des pièces massives à basses températures qui limitent ainsi le grossissement des grains.

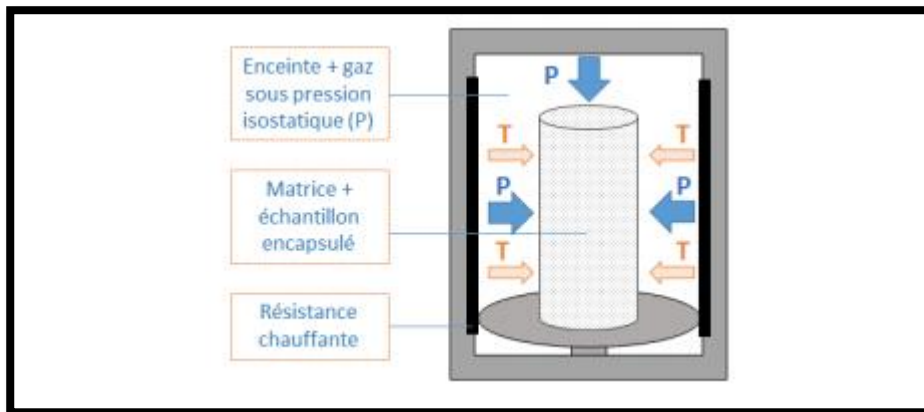


Figure I. 11: Schématisation du procédé de compaction isostatique à chaud [20].

### I.3.1.2.3 Technique du frittage flash plasma « SPS »

La méthode de synthèse par frittage flash constitue à ce jour la méthode la plus rapide pour élaborer des échantillons massifs de phase MAX de volume variable. Les études basées sur cette technique se sont multipliées depuis le début des années 2000 []. Cette méthode repose sur l'application simultanée d'une charge uniaxiale et d'un courant de forte intensité à travers l'échantillon lorsque celui-ci est conducteur, sur l'ensemble « moule-pistons-échantillon ».

Cependant, les conditions expérimentales généralement employées, à savoir un courant de quelques centaines d'ampères et une tension inférieurs à 5V. remettent en cause l'hypothèse de la formation d'un plasma. Ainsi, la rapidité du frittage acquise grâce à la méthode SPS serait essentiellement due à la rapidité de mise en place de l'effet de joule au sein de la matrice, des pistons et entre les particules de poudre à des températures plus faibles.

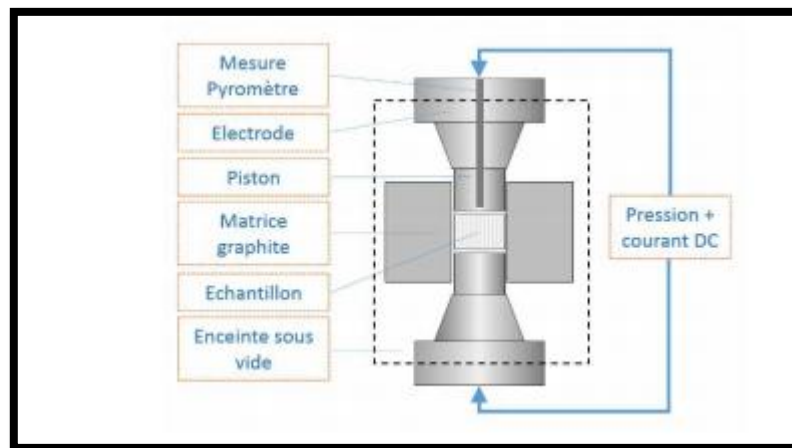


Figure I. 12 : Schématisation du procédé de frittage flash

#### I.4 Conclusion sur leurs propriétés générales :

La particularité des phases MAX réside dans leurs propriétés exceptionnelles qui résultent de leur structure nano-lamellaire et peuvent être résumées l'étude faite sur les propriétés des phases MAX dans le tableau suivant qui représente une combinaison exceptionnelle entre les propriétés des matériaux métalliques et les céramiques.

Tableau I. 4 : Une combinaison exceptionnelle entre les propriétés des matériaux métalliques et les céramiques

Les propriétés des matériaux métalliques	Les propriétés des matériaux céramiques
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Excellents conducteurs électriques et thermiques.</li> <li>○ Ténacité élevés.</li> <li>○ Très résistants aux chocs thermiques.</li> <li>○ Remarquablement usinables.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Résistants à l'oxydation.</li> <li>○ Résistants aux acides et aux bases.</li> <li>○ Réfractaires à haute températures.</li> <li>○ Conservation des propriétés mécaniques à haute températures.</li> </ul>

Actuellement, plusieurs nouvelles solutions en voies de développement sur les phases MAX. Ces matériaux nano lamellaires augmentent le champ des applications industrielles à cause de leurs propriétés intéressantes [16].



# Chapitre II : La résistance à l'oxydation des phases MAX

## I. Introduction

Souvent étudiées pour d'éventuelles applications à haute température. Les phases MAX ont fait l'objet de nombreux travaux afin d'évaluer leur résistance à l'oxydation. S'il est communément admis que cette classe de matériaux présente des propriétés en oxydation prometteuse, des divergences ont néanmoins pu être constatées quant à la nature et à la teneur des produits d'oxydation, mais également au niveau des cinétiques d'oxydation.

Les microstructures des échantillons ou encore la nature de l'atmosphère employée lors des essais d'oxydation sont susceptibles d'affecter les processus mis en jeu au cours de l'oxydation.

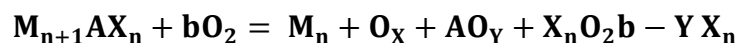
## II. Définition sur l'oxydation

L'oxydation est l'étude de comportement du matériau sous l'effet de la température jouant sur des hautes ou bien des basses températures sinon à des températures ambiantes.

Il existe deux différents types d'oxydation qu'on peut les représenter par la suite, le premier type c'est une oxydation isotherme. Ce dernier est souvent utilisé pour expliquer le phénomène : le mécanisme d'oxydation ; Contrairement au deuxième type qui est utilisé à des fins industrielles, c'est l'oxydation cyclique.

## III. La résistance à l'oxydation

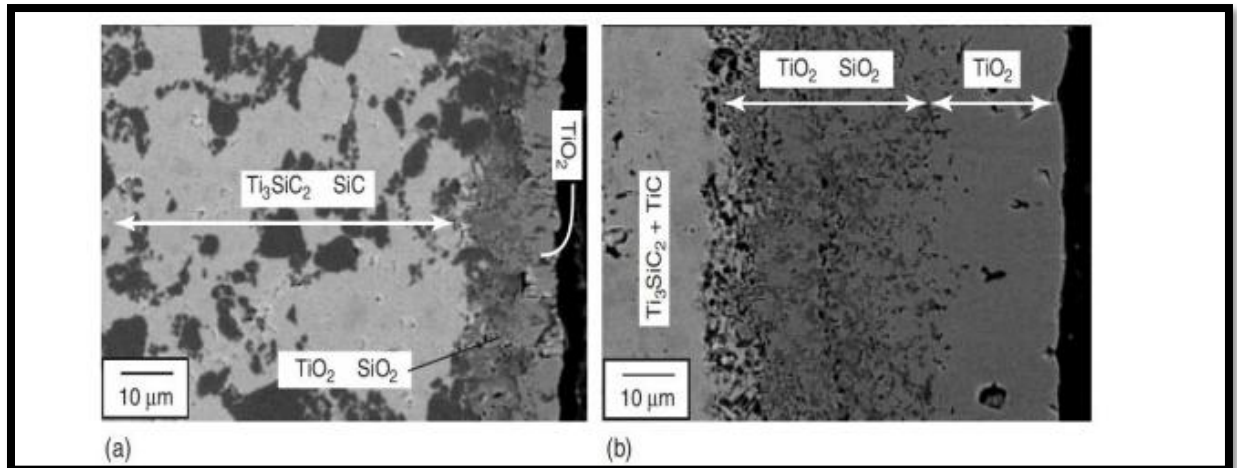
Comme on a déjà cité que les phases MAX possèdent une excellente résistance et conductivité thermiques, ils sont un excellent candidat pour les applications à haute température, cependant leur résistance à l'oxydation est un facteur majeur pour les applications à haute température car que dans le cas où il va y avoir une formation d'une couche protectrice qu'on peut les utiliser dans des applications à haute température. Généralement l'oxydation des phases MAX suit la formule suivante :



Les études sur l'oxydation ont montré que jusqu'à maintenant la formation de plusieurs types d'oxydes comme l'oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>), l'oxyde de chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [19].

Ainsi les études sur l'oxydation des phases MAX à base de Titane (Ti) ont montré la formation des couches de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>).

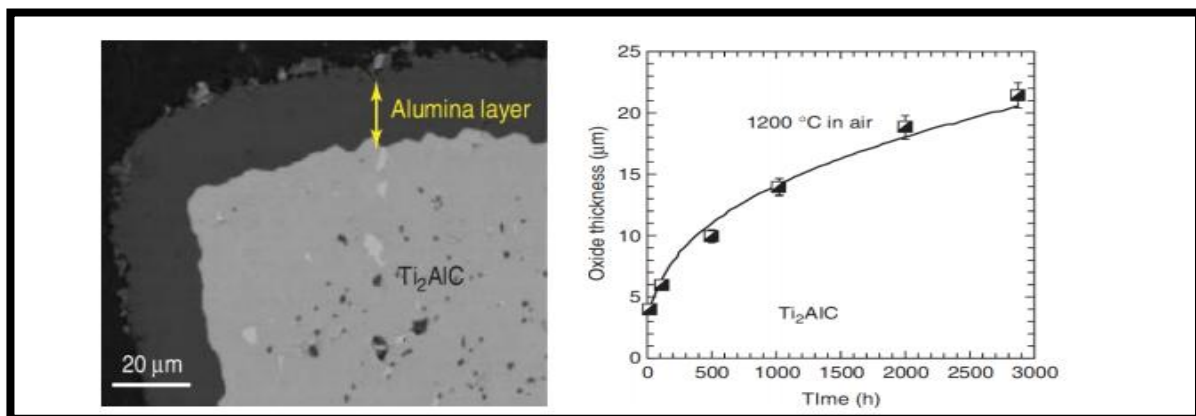
Si on prend le  $Ti_3SiC_2$  comme exemple ces résultats sont obtenus après l'étude faite par Barsoum, El Raghy et Ogbuji en 1997, [22] ont démontré que la résistance à l'oxydation de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  avec 30 % de phase secondaire de carbure de silicium (SiC) est meilleur que la même phase MAX ( $Ti_3SiC_2$ ) avec le même pourcentage de phase secondaire, le carbure de titane (TiC).



**Figure II. 1:** Imagerie MEB qui montre la couche d'oxydation des deux phases MAX

Cette étude a été confirmée par Zhang et al. En 2008 qui a montré que la résistance à l'oxydation de la phase Max  $Ti_3SiC_2$  est améliorée avec un pourcentage plus élevé de carbure de silicium (SiC). **La figure I.20** montre une imagerie MEB des deux phases MAX  $Ti_3SiC_2/SiC$  et  $Ti_3SiC_2/TiC$ .

Dans le cas des Phases MAX ou A est l'aluminium (Al) comme le  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$  on aura une couche de  $TiO_2$  plus une couche protectrice d'Alumine ( $Al_2O_3$ ), **la figure II.2** représente une imagerie MEB de la phase MAX  $Ti_2AlC$  oxydé a une température de  $1350^\circ C$  pendant 2800h.



**Figure II. 2:** Imagerie MEB de la phase MAX  $Ti_2AlC$  oxydé a l'air avec une température de  $1350^\circ C$ , un temps de maintien de 2800h et l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de temps de maintien [20].

Dans le cas des phases MAX, les diverses études menées sur la résistance à l'oxydation à haute température ont montré la capacité de certains des composés de cette famille de matériaux à former à leurs surface une couche d'oxyde passive. Cette passivation est notamment vérifiée pour les phases MAX comportant de l'aluminium sur le site A ( $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Cr_2AlC...$ ) et formant de manière préférentielle une couche d'alumine. L'utilisation d'une couche de protection contre l'oxydation n'est donc pas forcément requise pour ces phases aluminiformes. C'est pour cela les phases MAX possèdent des propriétés intéressantes.

#### IV. Etat de l'art

Dans le cas des phases MAX, les diverses études menées sur la résistance à l'oxydation à haute température ont montré la capacité de certains des composés de cette famille de matériaux à former à leur surface une couche passive. Cette passivation est notamment vérifiée pour les phases MAX comportant de l'aluminium sur le site A ( $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_3SiC_2$  et  $Cr_2AlC...$ ) et formant de manière préférentielle une couche d'alumine. L'utilisation d'une couche de protection contre l'oxydation n'est donc pas forcément requise pour ces phases aluminiformes.

Les nombreux travaux réalisés afin de déterminer la résistance à l'oxydation sous air des phases MAX considérées dans cette étude bibliographique mettent en évidence une oxydation compétitive entre les éléments M et les éléments A de la maille cristalline.

##### a- $Ti_3SiC_2$

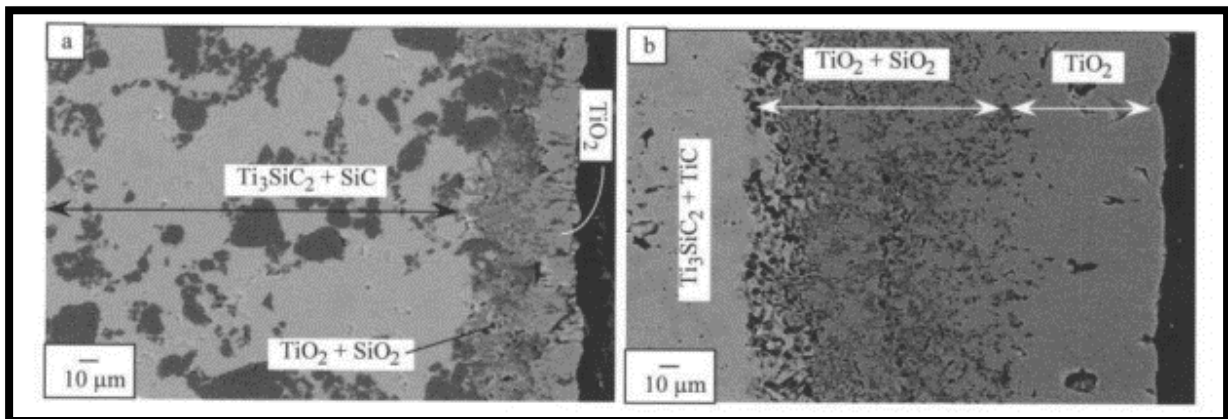
L'oxydation de  $Ti_3SiC_2$  pour les températures intermédiaires (jusqu'à  $800^\circ C$ ) conduit à l'obtention d'une couche d'oxyde de surface comportant à la fois des cristaux de  $TiO_2$  et de  $SiO_2$ .

Le  $TiO_2$  se présente sous forme de rutil et d'anatase. Si la proportion anatase/rutil est relativement importante à  $500^\circ C$ , celle-ci tend à diminuer avec l'augmentation de temps d'exposition et de la température. Les travaux menés par Zhang et al [8] à partir de test d'émission acoustique réalisé sur des pastilles en cours d'oxydation isotherme et au cours de refroidissement ont montré la formation de microfissures au cours de palier isotherme pour des températures d'oxydation comprises entre  $500^\circ C$  et  $800^\circ C$  et la propagation de ses fissures au refroidissement. Celles-ci sont issues de développement de contraintes au sein de la couche d'oxyde constituée de  $TiO_2$  et  $SiO_2$ , contraintes générés par la transformation anatase  $\rightarrow$  rutil entre  $500^\circ C$  et  $800^\circ C$  et expliqué par l'écart de coefficients de dilatation thermiques entre les

deux formes allotropiques de  $\text{TiO}_2$  ainsi le nombre d'évènement acoustique diminue avec l'augmentation de la température et aucune fissuration n'est constaté à  $900^\circ\text{C}$  en l'absence d'anatase. A ces températures, contrairement à  $\text{TiO}_2$ , le  $\text{SiO}_2$  observé au seins de la couche 2 de  $\text{TiO}_2$  formé n'est pas détectable par la diffraction des rayons X.

En effet, Pang et all ont mis en évidence la présence de  $\text{SiO}_2$  sous forme amorphe.

A haute température ( $T > 800^\circ\text{C}$ ), l'oxydation de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  sous air conduit encore à la formation d'une couche comportant à la fois  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  au contact de la phase MAX mais aussi à la formation d'une couche externe de  $\text{TiO}_2$  rutile. Une troisième couche riche en  $\text{SiO}_2$  est parfois mise en évidence à l'interface entre la couche externe de  $\text{TiO}_2$  et la couche interne  $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$ . Au cours des premiers stades d'oxydations, le  $\text{SiO}_2$  observé à la surface des échantillons est présent sous forme amorphe. La nature et l'épaisseur de la couche d'oxyde sont indépendantes de la taille des grains de phase MAX. En revanche, la nature et le taux de phase secondaire présents au seins de la phase MAX influent manifestement sur l'épaisseur de la couche d'oxyde formé, des observations effectuées sur  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  comportant des inclusions de  $\text{TiC}$  ou de  $\text{SiC}$  sont présentés en **Figure II.3**. On notera la différence spectaculaire d'épaisseur de l'oxyde formé en surface pour les mêmes conditions d'oxydations [20].



**Figure. II. 3:** Observation MEB en électrons rétrodiffusée des échantillons de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  oxydés à  $1125^\circ\text{C}$  pendant 9h sous air [20].

Ainsi, une phase MAX riche en  $\text{TiC}$  favorisera la formation de  $\text{TiO}_2$ , Oxyde plus favorable que  $\text{SiO}_2$  à la diffusion d'oxygène, tandis qu'une phase MAX riche en  $\text{SiC}$  favorisera la formation d'une couche plus dense et plus protectrice de  $\text{SiO}_2$ . L'étude des mécanismes d'oxydations en utilisant un marqueur de surface a permis de mettre en évidence une diffusion externe de titane

(à l'origine de l'information de la couche de  $\text{TiO}_2$ ) est une diffusion interne d'oxygène (à l'origine de la couche comportant  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ ). Par ailleurs, de nombreux pores sont formés aux seins de la couche interne, pores générales par les diffusions externes et internes d'ions et par la formation d'espèces gazeuses tels que  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{SiO}$ .

Un récapitulatif des différentes structures des couches d'oxydes généralement rencontrés à la surface de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . L'apport en élément A à l'interface matériau oxyde est facilité par la présence de joints de grains de phase MAX, chemins de diffusion préférentiels.

#### **b- $\text{Cr}_2\text{AlC}$**

L'oxydation de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  est essentiellement étudiée pour des températures élevées (supérieure à  $700^\circ\text{C}$ ) a permis de mettre en évidence la formation en surface de l'échantillon d'une couche d'oxyde majoritairement constituée d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  dense et susceptible de comporter des inclusions de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Plusieurs travaux d'oxydations conduits entre  $900^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$  démontre par ailleurs la formation dès les premières heures, d'une couche du carbure de Chrome  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  à l'interface entre la couche d'oxyde et la phase MAX et imputable au phénomène d'oxydation.

En effet, les énergies libres standards de formation de l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  montrent que la formation d'Alumine est favorisée entraînant ainsi un appauvrissement en Aluminium et donc la formation d'une couche de carbures à l'interface entre la couche d'oxyde et le matériau. A  $1100$  et  $1200^\circ\text{C}$ , pour des durées d'oxydation suffisamment élevés (supérieure à 100 heures) ou des tailles de grains de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  suffisamment faible. Les dernières études ont montré qu'il est possible d'observer une couche unique d'Alumine en surface de la phase MAX sans couche intermédiaire de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Dans la majorité des cas le scénario d'oxydation de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  proposé s'appuie sur la formation initiale d'Alumine en surface dès les premiers stades d'oxydation. Une première couche de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  est formée à l'interface  $\text{Cr}_2\text{AlC}/\text{Al}_2\text{O}_3$  susceptible d'être décomposé : le Carbone est oxydé sous forme de  $\text{CO}$  ou  $\text{CO}_2$  gazeux tandis que le Chrome forme du  $\text{CrO}_3$  et ou de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gazeux ou des cristallites de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [20]. Une fois la surface recouverte des cristallites d'Alumine et de chromine, l'oxydation est assurée par la diffusion interne d'oxygène permettant l'oxydation sélective de l'Aluminium et ainsi la croissance de la couche d'alumine interne. La diffusion externe d' $\text{Al}^{3+}$  est ainsi à l'origine d'un appauvrissement en Aluminium dans la couche de phase MAX sous-jacente et donc à l'origine de la formation de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

**V. Conclusion**

L'étude d'oxydation montre que les phases MAX présentent une résistance à l'oxydation dû à la formation des couches d'oxydes protectrices et passives.

# Chapitre III : Les techniques expérimentales



## I. Introduction

L'objectif de cette partie expérimentale est l'étude de l'oxydation de la phase MAX  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ , des caractérisations physico-chimiques et mécaniques ont été effectuées dans le but de voir le comportement de cette phase et sa résistance à l'oxydation cyclique.

Dans cette étude, l'expérience est basée sur plusieurs équipements : un four, une balance de précision pour réaliser la pesée des échantillons avant et après chaque cycle, polisseuse, enrobeuse, microscope électronique à balayage « MEB », diffractomètre « diffraction des rayons X », microscope optique, micro-duromètre.

## II. L'étude de matériau $\text{Cr}_2\text{GeC}$

Dans cette expérience, on a étudié le matériau de la phase MAX  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  de structure 211 ( $n=1$ ), dont l'élément M est le métal de transition « Chrome », l'élément du groupe A représenté par le « Germanium » et le C est du carbone. Sa cellule unitaire est hexagonale avec les paramètres suivants,  $a = 2.954 \text{ \AA}$  et  $c = 12.08 \text{ \AA}$ .

La synthèse des phases MAX est possible sous différentes formes, dans notre cas, on va étudier le matériau sous forme massive avec des proportions stœchiométriques, Cr (pur 99%), Ge (pur 99%) et C (pur 99%).



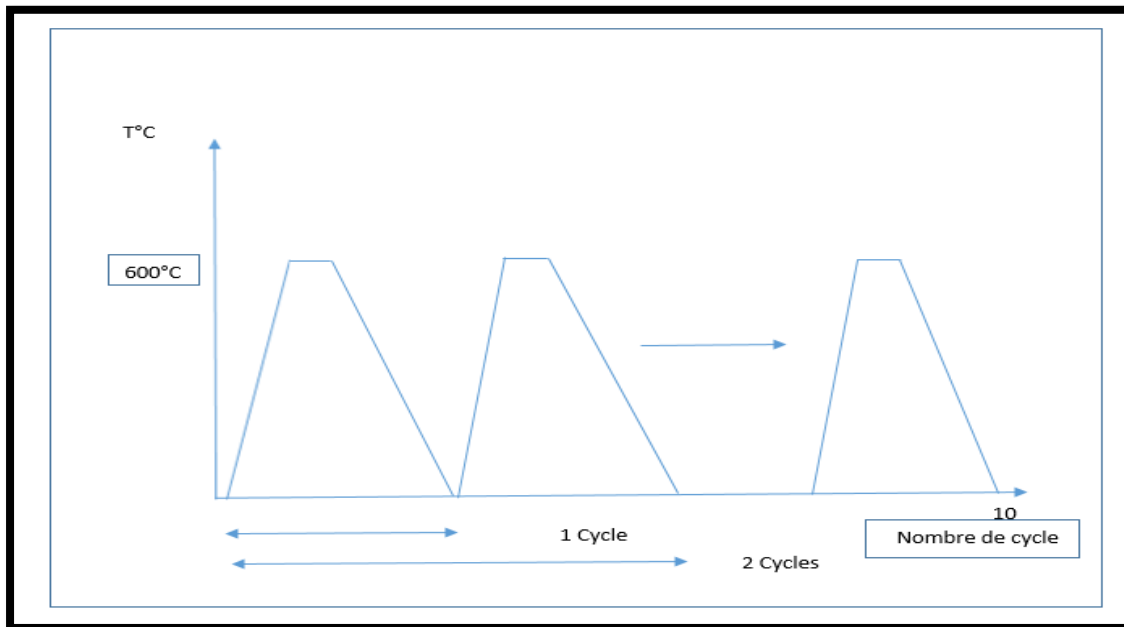
*Figure III 1:* Matériaux de la phase MAX  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ .

Ce matériau a été réalisé par le procédé du frittage sous pression Hot pressure (HP). L'élaboration a été effectuée à partir d'un mélange de poudre constitué de Cr-Ge-graphite avec un temps de maintien de 6 Heures avec une pression  $P= 45 \text{ MPa}$  à  $T= 600 \text{ °C}$ .

### III. Résistance à l'oxydation

Le traitement d'oxydation a été effectué sur quatre échantillons de la phase MAX  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  à des températures différentes de  $600\text{°C}$ ,  $700\text{°C}$ ,  $900\text{°C}$  et  $950\text{°C}$  avec 10 cycles d'une heure de temps de maintiens pour chaque cycle, suivis d'un refroidissement long au four.

#### 1. Echantillon 1 à $600\text{°C}$



**Figure III 2:** Représentation des 10 cycles en fonction de la température à  $600\text{°C}$ .

2. Echantillon 2 à 700°C

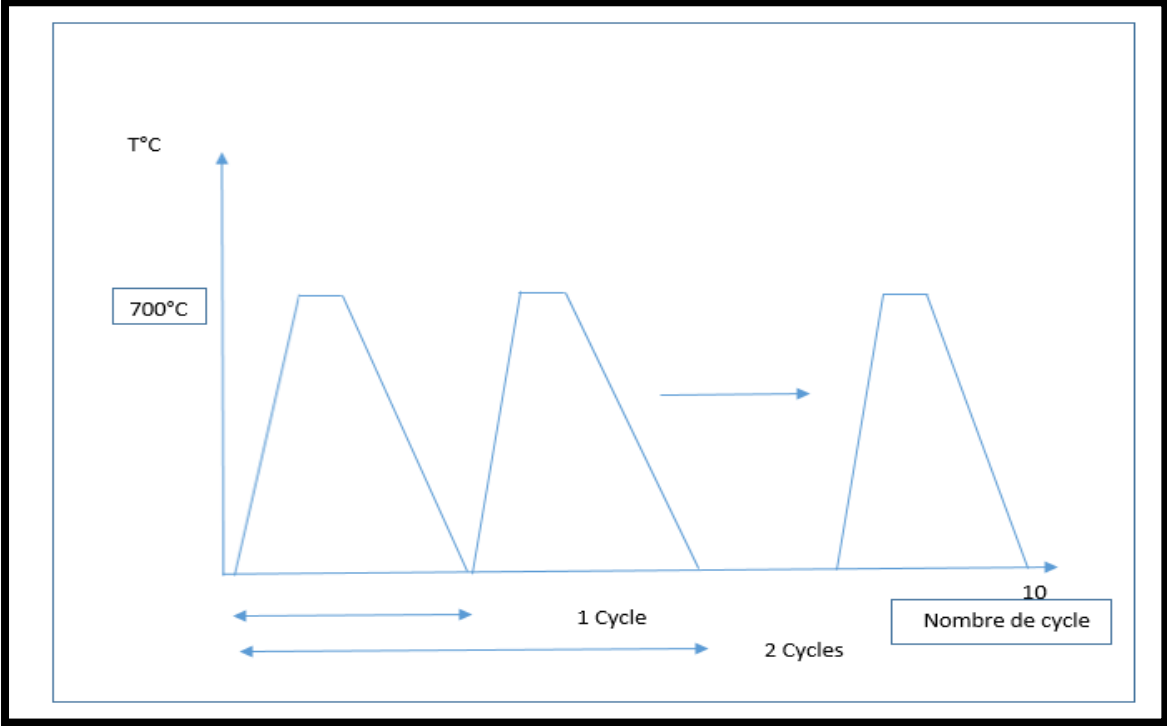


Figure III 3: Représentation des 10 cycles en fonction de la température à 700°C.

3. Echantillon 3 à 900°C

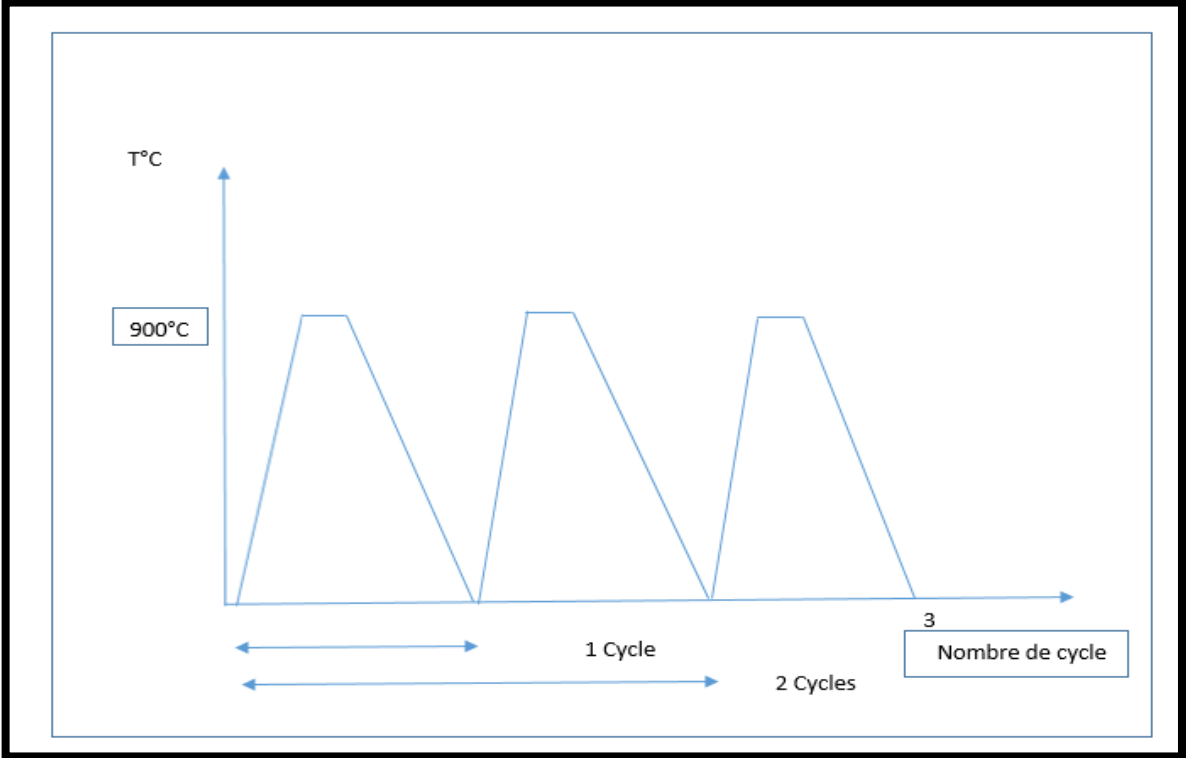
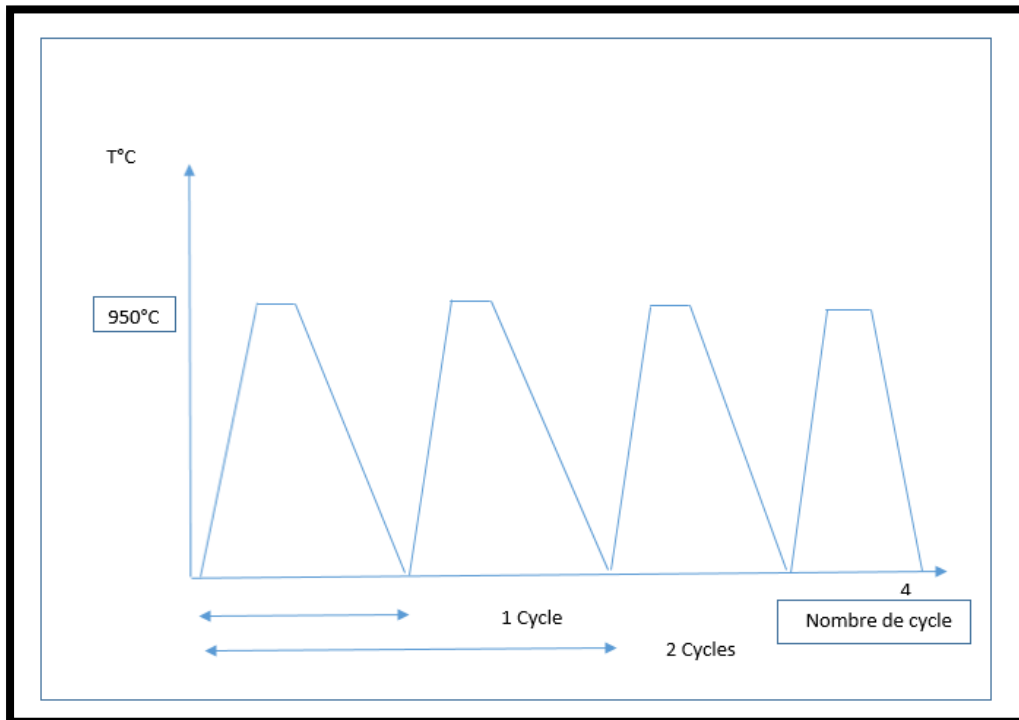


Figure III 4: Représentation des 3 cycles en fonction de la température à 900°C.

#### 4. Echantillon 4 à 950°C



**Figure III 5:** Représentation des 4 cycles en fonction de la température à 950°C.

Cette expérience demande d'utiliser un four à moufle au niveau de laboratoire SDM de l'université de Blida 1.



**Figure III 6:** Four électrique à moufle de laboratoire d'SDM

#### IV. Estimation de la variation relative de gain de masse

Nous avons effectué des pesés, avant et après chaque traitement sur des échantillons de  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  durant 10 cycles pour deux échantillons, l'un à  $600^\circ\text{C}$  et l'autre à  $700^\circ\text{C}$  et durant 3 à 4 cycles pour les deux autres échantillons à  $900^\circ\text{C}$  et  $950^\circ\text{C}$  d'une heure de maintien à l'aide d'une balance de précision de  $10^{-4}$  g au niveau de département de mécanique « Université de Blida I ».



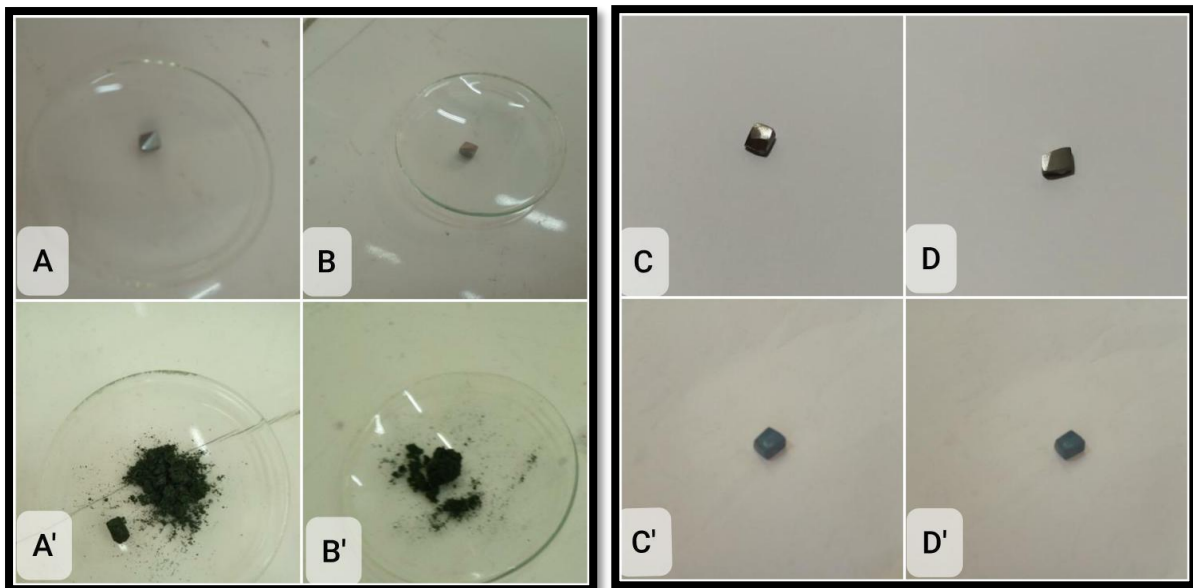
**Figure III 7 :** Une balance de précision du type Adam

On a utilisé la balance (la pesée) pour qu'on puisse suivre le gain de masse engendré par la formation de la couche d'oxyde pour plusieurs cycles à différentes températures sur des échantillons de  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ .

Le tableau 1 suivant permet de voir la pesée des 4 échantillons.

**Tableau III 1:** La pesée des 4 échantillons de la phase MAX  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ .

Echantillons	La masse moyenne initiale ( $M_{\text{moyen}}$ ) (g)
1 ( $600^\circ\text{C}$ )	0.24095
2 ( $700^\circ\text{C}$ )	0.2720
3 ( $900^\circ\text{C}$ )	0.2524
4 ( $950^\circ\text{C}$ )	0.2888



**Figure III 8:** Les échantillons avant et après le traitement d'oxydation (A, A') à 900 °C, (B, B') à 950°C, (C, C') à 600 °C et (D, D') à 700°C.

## V. Caractérisation microstructurale

Afin d'obtenir les propriétés intrinsèques de matériau quelconque, il est nécessaire de passer par une caractérisation bien défini selon le résultat souhaité trouvé.

### 1. Préparation métallographique

La préparation métallographique est basée sur trois étapes importantes, On peut les représenter par un découpage, enrobage et polissage.

- Avant de faire le traitement d'oxydation, on a découpé notre matériau de la phase MAX  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  à des petits échantillons sous forme des cubes de longueur de 2 mm, de largeur de 2 mm et d'épaisseur de 2 mm par Electroérosion de type d'usinage par fil ( ROBOFIL 200 / fil = 0.25 mm ) et d'un fil conducteur animé d'un mouvement plan et angulaire découpe une pièce suivant une surface réglée, au sein de la société DEFI à Draria Alger.
- Après un découpage, la préparation métallographique suit d'un enrobage. L'échantillon enrobé par une résine conductrice qui consiste à une pression de 30 N, un temps du maintien de 10 min et un refroidissement de 5 min. Ces derniers ont été fait par une enrobeuse.

- A l'obtention du meilleur état de surface, les échantillons ont subi d'un polissage à l'aide d'une polisseuse mécanique digitale au niveau de laboratoire de SDM (Université Blida 1). Afin de réaliser l'opération de préparation de surface, le polissage est un procédé essentiel qui vise à établir des résultats remarquables concernant les échantillons étudiés. Le polissage accompli à l'aide de papier abrasif (SiC) de différente granulométrie (280,400,600 et 1200) sur une polisseuse rotative accompagné d'un lubrifiant à l'eau dans pour limiter l'échauffement de l'échantillon.



Figure III 9 : Polisseuse

## 2. Diffraction des rayons X « DRX »

La diffraction des rayons X est un outil efficace pour étudier de façon non destructive la structure cristallographique des matériaux, de poudres, de monocristaux, voire de couches minces [57]. En envoyant des rayons X sur une cible, ces derniers sont diffusés par chacun des

atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux : si les atomes sont ordonnés, alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions et destructives dans d'autres. Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction, un rayonnement X de longueur d'onde  $\lambda$  lorsqu'il entre en collision avec un matériau cristallin [1]. Cette technique est basée sur la relation de Bragg, permet notamment de comprendre comment sont organisés les atomes dans la matière. Il se diffracte dans la direction du même angle d'incidence selon la loi de Bragg définie par :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Avec :

$n$  : ordre de diffraction.

$d_{hkl}$  : distance inter réticulaire entre les plans de la famille  $\{hkl\}$ .

$\theta$  : angle de diffraction.

Les mesures de diffraction aux rayons X (DRX) ont été effectuées via un diffractomètre de type Brucker D501 on utilisant la raie  $K_{\alpha}$  de cuivre (Cu) = 1.540560.



**Figure III 10** : Diffractomètre de type Brucker ADVNCE 8.



### 3. Microscope électronique à balayage « MEB »

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) ou scanning Electron Microscopy (SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie de la surface des échantillons massifs. Les images obtenues suite à la détection des électrons rétrodiffusés permettent d'avoir des contrastes de couleur traduisant la répartition des éléments chimiques dans les phases.

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon.

Le microscope électronique à balayage de type (QUANTA 650) est piloté au moyen de deux ordinateurs sur lesquels sont installés les logiciels de commande du microscope, d'acquisition et de traitement de résultats.



**Figure III 11:** Microscope électronique à balayage « MEB »

Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible

perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement faible, Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés est généralement placé à la verticale de l'échantillon dans l'axe du faisceau (afin de récolter le maximum d'électrons rétrodiffusés) et donc la vision du relief ne sera pas très bonne avec ce détecteur.

#### 4. Micro-duromètre

Le principe de cet essai basé sur des forces exercées par un pénétrateur (de forme pyramidale, pour les essais Vickers). Une force constante pendant un temps donné, sur la surface d'un échantillon. L'empreinte pyramidale laissée par le pénétrateur de l'échantillon va permettre de déterminer la dureté de l'échantillon caractérisé.



**Figure III 12:** Micro-duromètre

**VI. Conclusion**

Dans notre étude expérimentale on jouera sur différents paramètres qui gouverne le mécanisme d'oxydation cyclique :

- La vitesse de chauffe ;
- La température du palier chaud ;
- La durée du palier chaud ;
- La vitesse de refroidissement ;
- La température du palier froid ;
- La durée du palier froid ;
- Le nombre de cycles à effectuer

# Chapitre IV : Interprétation des résultats

## I. Introduction

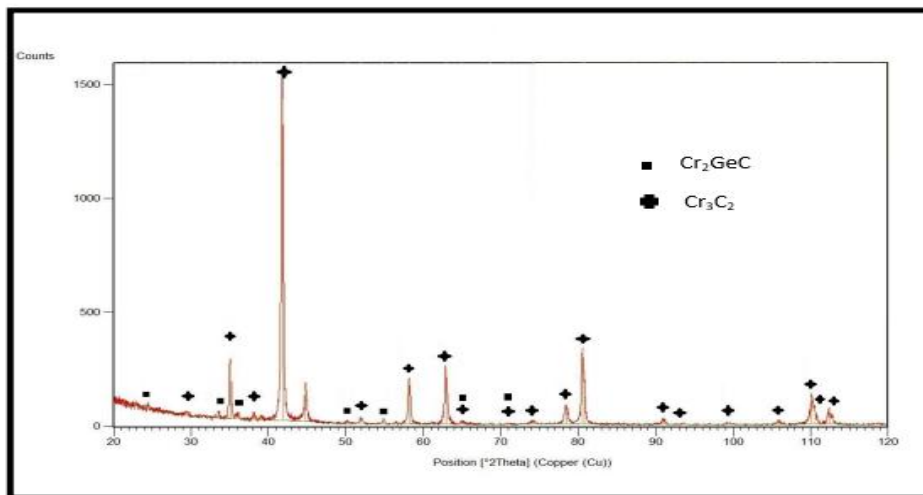
Notre expérience consiste à étudier le comportement à l'oxydation cyclique de la phase MAX Cr<sub>2</sub>GeC (dix cycles et un temps de maintien au four d'une heure pour chaque cycle).

Dans ce chapitre, nous allons interpréter les résultats obtenus après avoir réalisé la préparation et l'oxydation du matériau étudié ainsi qu'une caractérisation microstructurale.

### II.1. La diffraction des rayons X « DRX » de matériau non traité.

Le dépouillement des phases obtenues lors de l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons de la phase MAX « Cr<sub>2</sub>GeC », synthétisé par HP (T = 1350°C, P = 45Mpa et t = 6h), est accessible en utilisant le logiciel X'pert Highscore Plus, accompagné d'une base de donnée PDF2 permettant l'identification des éléments de chaque phase.

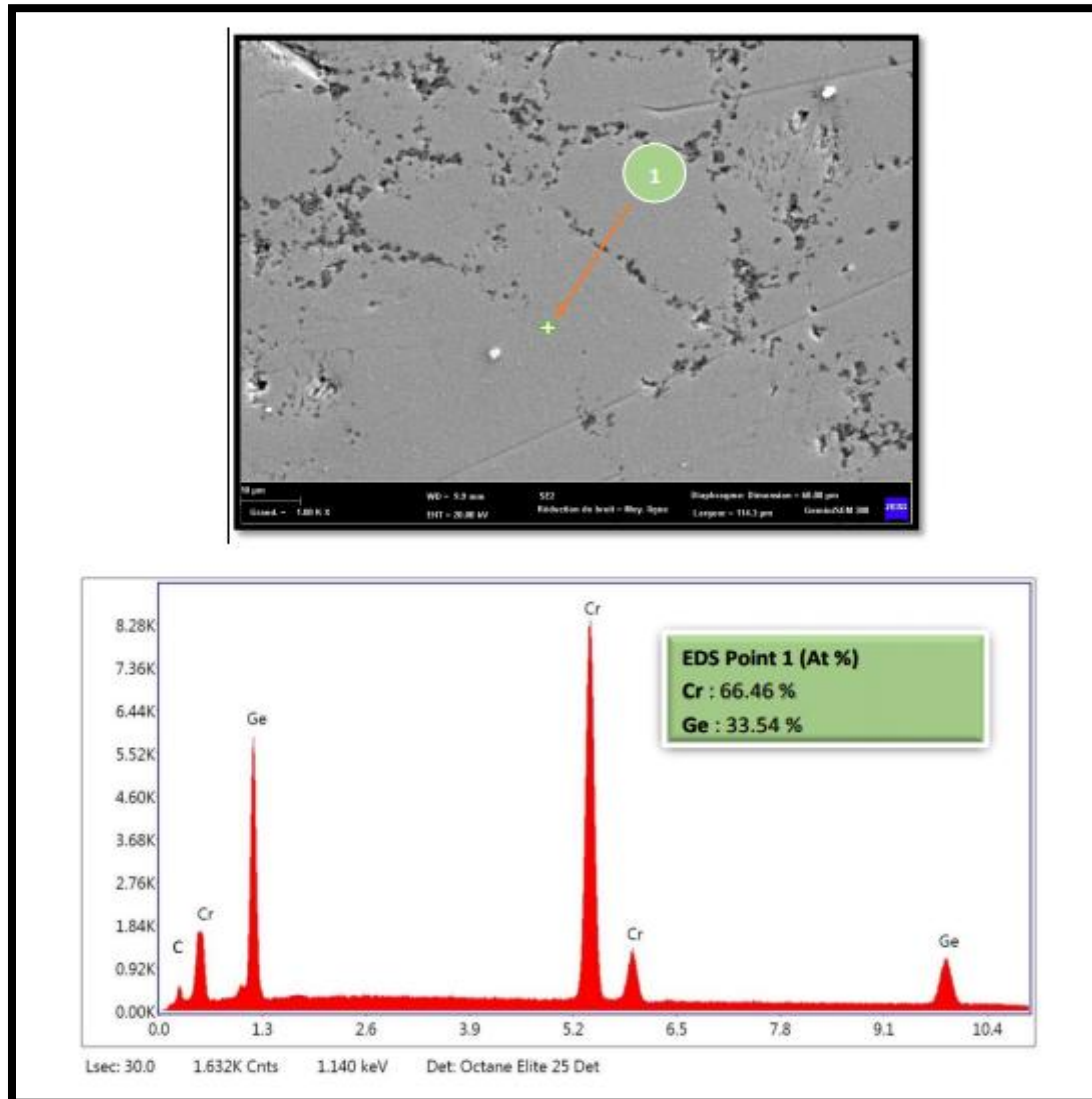
Le diagramme de diffraction des rayons X (mode  $\theta/2\theta$ ) obtenu de la phase MAX Cr<sub>2</sub>GeC, représenté sur **la Figure IV.1**, indique que l'échantillon non traité (témoin), la présence de deux phases, la phase MAX principale Cr<sub>2</sub>GeC, et une phase secondaire identifiée comme étant du Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.



**Figure IV 1:** Courbe de diffraction des rayons X de l'échantillon Cr<sub>2</sub>GeC non traité.

## II.2. Observation au microscope électronique à balayage « MEB ».

Une image de la surface au microscope électronique à balayage (MEB) de la phase MAX Cr<sub>2</sub>GeC, est représentée sur la **Figure IV.2**. L'analyse chimique (EDS) de l'échantillon, nous a permis d'obtenir une quantification des éléments présents.

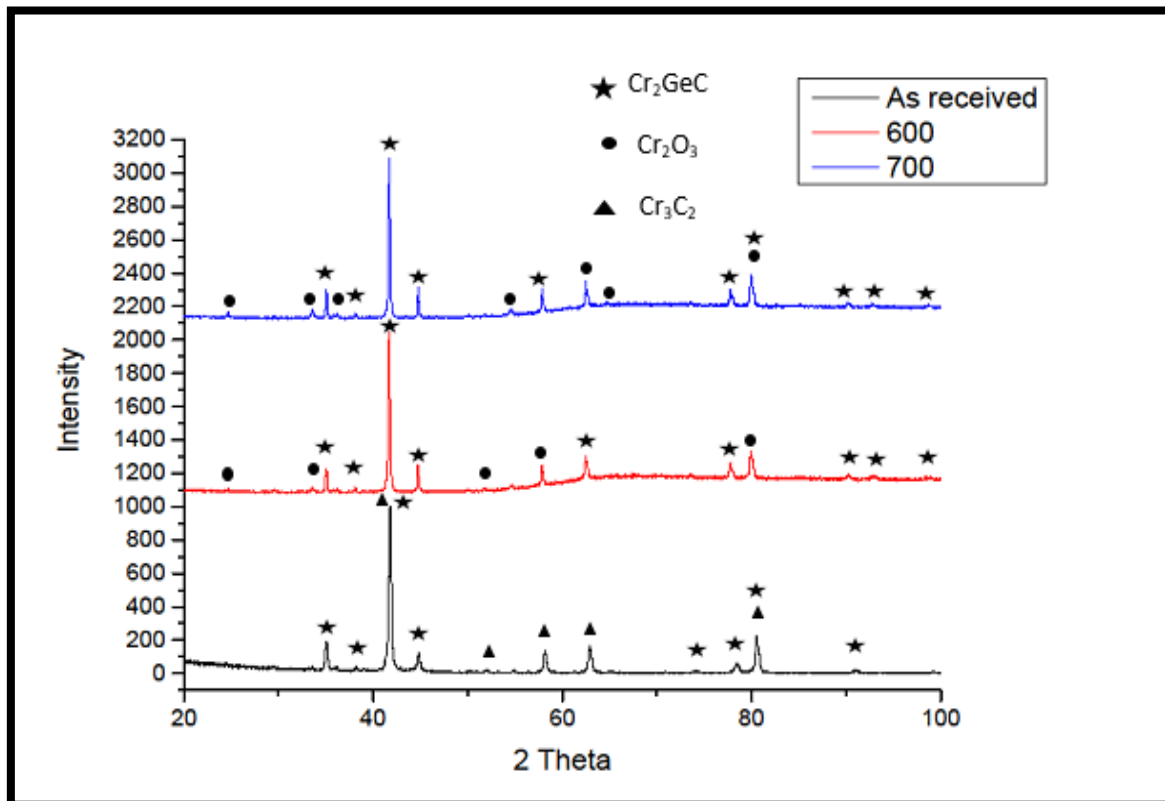


**Figure IV 2:** Analyse chimique EDS du point 1 indiquant que l'échantillon est la phase MAX Cr<sub>2</sub>GeC.

L'analyse chimique ponctuelle par EDS du point 1 nous confirme la composition de l'échantillon, qui est du Cr<sub>2</sub>GeC. Théoriquement, et suivant les paramètres stœchiométriques de cette phase MAX (211), le rapport Cr/Ge est attendu égale à 2. Les analyses énoncent un pourcentage atomique de 66.46%.at Cr, et 33.54 %.at Ge, soit un rapport de 2.09, qui est jugé proche de la valeur théorique attendu, confirmant ainsi les mesures obtenues.

### III.1. La diffraction des rayons X « DRX » des échantillons traités.

Les résultats obtenus de la phase MAX  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  traité par une diffraction des rayons X « DRX » représenté sous forme d'un diffractogramme sur la **Figure IV.3**



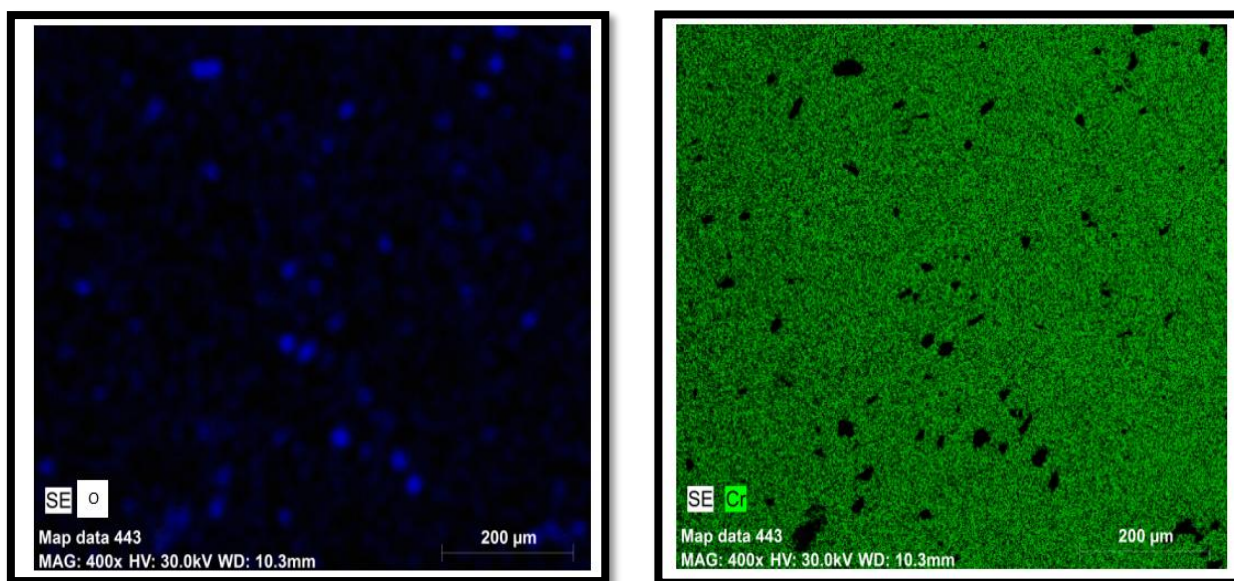
**Figure IV 3:** Diffractogramme de la phase MAX  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  après un traitement d'oxydation.

Les graphes de diffraction des rayons-X (diffractogramme) montrent que la phase MAX  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  après une oxydation cyclique de 10 cycles à la température de  $600^\circ\text{C}$  la présence de la phase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Oxyde de Chrome) et la phase MAX  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  ainsi la même chose pour l'échantillon traité à  $700^\circ\text{C}$ . Par contre on remarque que l'intensité du pic de la phase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est plus importante sur l'échantillon traité à  $700^\circ\text{C}$  que à  $600^\circ\text{C}$ , ce qui signifie que la formation de la couche d'oxyde a la surface est plus importante sur l'échantillon traité à  $700^\circ\text{C}$ . Ce qui est en concordance totale avec les travaux antérieurs lors des études sur la résistance à l'oxydation des phases MAX ou la température et le temps de maintien jouent un rôle important sur le taux de diffusion d'Oxygène et la formation de la couche d'oxyde.

### III.2. Le microscope électronique à balayage « MEB » des échantillons traités.

Les analyses par cartographie au microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons traités à 700°C et à 600°C montrent la présence de l'élément d'Oxygène à la surface avec le Chrome ce qui confirme la formation d'une couche d'oxyde (Oxyde de Chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Ces résultats sont aussi confirmés précédemment par la diffraction des rayons-X, malheureusement l'opérateur n'a pas pris des images par MEB en profil pour l'estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde formé mais basant sur les résultats de diffraction des rayons-X ou l'intensité du pic de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à 700°C était plus importante. L'épaisseur de la couche obtenue après oxydation de l'échantillon à 600°C est moins importante mais ils ne sont pas négligeables.



**Figure IV 4 :** Cartographie montre la présence d'oxygène qui se situe à gauche et la présence du carbone qui se situe à droite.



#### IV. Estimation de la variation de gain de masse.

Le tableau 2 suivant permet de voir le gain de masse après chaque cycle.

**Tableau IV 1:** Le suivie du gain de masse après chaque cycle et sa variation.

Nombres de cycles	$M_{\text{moyen}}(600^{\circ}\text{C})(\text{g})$	$M_{\text{moyen}}(700^{\circ}\text{C})(\text{g})$	$\Delta m (600^{\circ}\text{C})(\text{g})$	$\Delta m (700^{\circ}\text{C})(\text{g})$
0	0.24095	0.2720	0	0
1	0.26615	0.3023	0.0252	0.0303
2	0.26635	0.30235	0.0254	0.03035
3	0.26585	0.30235	0.0249	0.03075
4	0.2660	0.3030	0.02505	0.031
5	0.26625	0.30305	0.0253	0.03105
6	0.2659	0.30315	0.02495	0.03115
7	0.2659	0.30305	0.02495	0.03105
8	0.2661	0.3032	0.02515	0.0312
9	0.26565	0.30305	0.0247	0.03105
10	0.26625	0.3030	0.0253	0.031

Tel que :  $\Delta m = M_{\text{moyen}} - M_0$  avec :  $M_{\text{moyen}} = (m_1 + m_2) / 2$ .

##### Exemple 1 : Echantillon à 600°C :

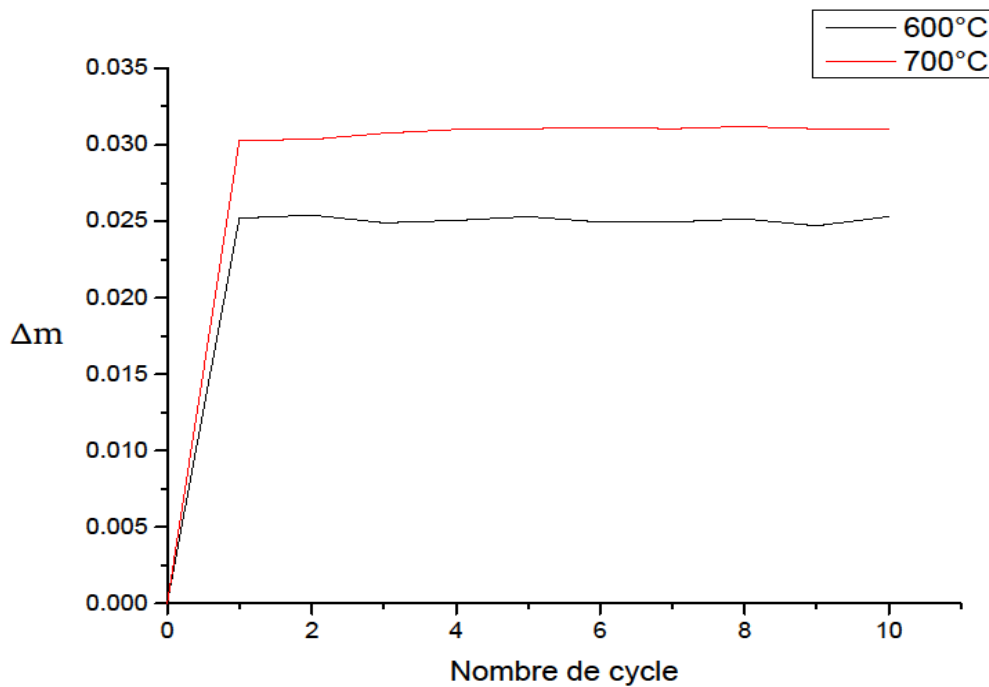
$$\begin{aligned} \text{Cycle 1} \leftrightarrow \quad \Delta m_1 &= M_{\text{moy}1} - M_0 \quad \text{avec} \quad M_{\text{moy}1} = (m_1 + m_2) / 2 \\ M_{\text{moy}1} &= (0.2662 + 0.2661) / 2 \\ M_{\text{moy}1} &= 0.26615\text{g} \\ \Delta m_1 &= 0.26615 - 0.24095 \end{aligned}$$

$$\Delta m = 0.0252\text{g.}$$

##### Exemple 2 : Echantillon à 700°C :

$$\begin{aligned} \text{Cycle 1} \leftrightarrow \quad \Delta m &= M_{\text{moy}1} - M_0 \quad \text{avec} \quad M_{\text{moy}1} = (m_1 + m_2) / 2 \\ M_{\text{moy}1} &= (0.3022 + 0.3024) / 2 \\ M_{\text{moy}1} &= 0.3023\text{g} \\ \Delta m &= 0.30235 - 0.2720 \end{aligned}$$

$$\Delta m = 0.0303\text{ g.}$$



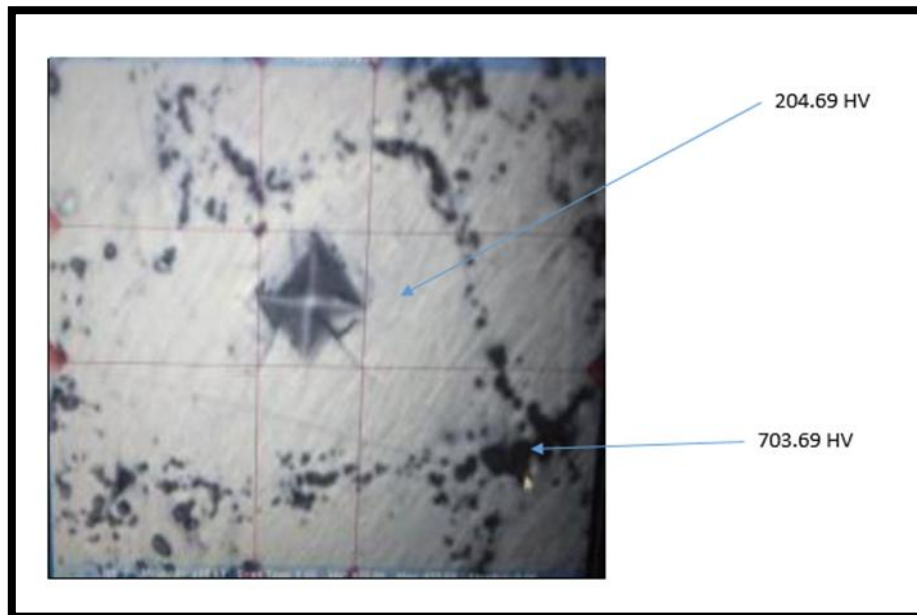
**Figure IV 5:** Une courbe représente la variation du gain de masse en fonction de nombre de cycle

On remarque qu'un gain de masse s'est produit après le premier cycle de traitement d'oxydation pour les deux échantillons à 700°C et à 600°C. Puis, on remarque que la variation de gain est devenue minime due à la formation d'une couche d'oxyde, cette dernière est confirmée par l'analyse de diffraction de rayons-X qui indique que cette couche formée est l'oxyde de Chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

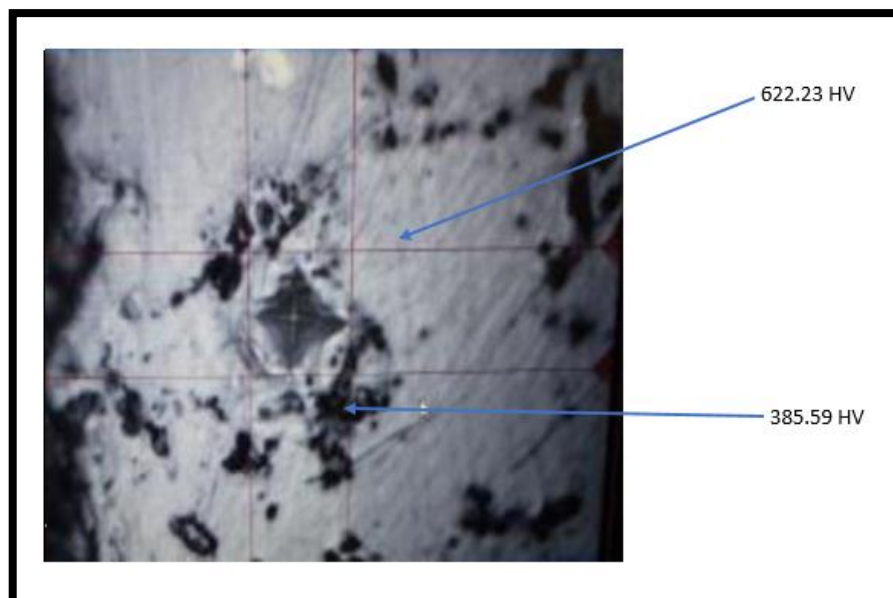
On peut l'expliquer la réduction de gain de masse après le premier cycle que cette dernière est une couche passive qui ne permet pas la formation ou l'introduction d'autres éléments au cœur de la matrice de la phase MAX  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ . Notons que le gain de masse sur l'échantillon à 700°C est plus important que sur l'échantillon à 600°C due à la température de traitement qui est un facteur major lors de traitement de la résistance à l'oxydation.

#### IV. Résultats de la micro-dureté.

On a fait un essai de micro-dureté sur les deux échantillons massifs de la phase MAX  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  après le traitement d'oxydation d'une charge de 50 g avec une durée de 10s.



**Figure IV 6:** Résultats d'un essai du micro-dureté sur le cœur et le carbure du chrome pour l'échantillon à 700°C.



**Figure IV 7:** Résultats d'un essai du micro-dureté sur le cœur et le carbure du chrome pour l'échantillon à 600°C.

Les tests de micro-dureté ont révélé que la dureté de la phase MAX Cr<sub>2</sub>GeC et de l'ordre de 204.69 HV et 703.69 HV. La première valeur de micro-dureté représente la dureté de la phase MAX Cr<sub>2</sub>GeC car cette valeur est proche à des résultats théoriques. Et la deuxième valeur représente la dureté de la phase secondaire Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. Ces résultats sont presque les mêmes que les résultats des travaux antérieurs.



# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de voir la résistance à l'oxydation cyclique de la phase MAX Cr<sub>2</sub>GeC fourni par le laboratoire MAX/MXéne research group drexel university philadelphia par le Pr M.W Barsoum, synthétisé par HP.

Le traitement d'oxydation cyclique a montré la formation d'une couche d'oxyde de chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) cette couche est probablement passive, vu que le test de gain de masse a indiqué qu'un gain de masse s'est produit après le premier cycle puis le gain de masse a suivi une cinétique parabolique ce qui nous a mené à supposer que cette couche est passive.

L'analyse par diffraction des rayons-X a montré que la couche superficielle formée sur les deux échantillons de 600°C et 700°C et composé principalement de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Oxyde de Chrome) ou l'intensité du pic de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus importante sur l'échantillon à 700°C que l'échantillon à 600°C. Donc, le taux de diffusion d'oxygène est plus important ce qui indique que l'épaisseur de la couche d'oxyde sur l'échantillon à 700°C est plus épaisse que l'échantillon à 600°C.

L'analyse au microscope électronique à balayage par cartographie (EDS) a confirmé la présence de l'oxygène et le Chrome à la surface des deux échantillons, ces résultats confirment les résultats précédents par la diffraction des rayons-X et le gain de masse.

Toutefois, cette étude n'a encore pas été faite auparavant, pour cela nous sommes conscients que certains points, pouvant être traité ultérieurement, n'ont pas été abordés. C'est pour cela que nous mettant en disposition quelques perspectives dans le cadre d'une poursuite à ce travail :

- Une analyse par microscope électronique à balayage plus approfondie sur des profils des échantillons traités.
- Réaliser une étude sur le comportement tribologique de la phase MAX Cr<sub>2</sub>GeC traitée, par l'essai du pion sur disque. Une éventuelle publication scientifique dans le cadre de ce travail, est prévue dans un journal international.

# Références bibliographiques

### Références bibliographiques

- [1] T. Joelsson, A. Hörling, J. Birch, L. Hultman, Deposition of single-crystal Ti<sub>2</sub>AlN thin films by reactive magnetron sputtering from a 2Ti:Al compound target, *Applied Physics Letters* 86 (11), 111913-111913 (2005).
- [2] Pham Tram, Structure et propriétés mécaniques de films minces AlCrN, PhD university of Poitiers (2011).
- [3] S. Shanmugan, D. Mutharasu, P. Anithambigai, N. Teeba and I. Abdul Razak, Synthesis and structural properties of DC sputtered AlN thin films on different substrates, *Journal of Ceramic Processing Research* 14 (3), 385-390 (2013).
- [4] C. Duquenne, M- P. Besland, E. Gautron, P- Y. Tessier, B. Angleraud, P- Y. Youan, M- A. Djouadi, Dépôt et épitaxie d'AlN à basse température par Pulvérisation Magnétron, *Le Courrier* 44, 5-7 (2009).
- [5] Cyril Duquenne, Bogdhan Popescu, Pierre-Yves Tessier, Marie-Paule Besland, Yves Scudeller, Christian Brylinski, Sylvain Delage, M-Abdou Djouadi, Magnetron Sputtering of Aluminium Nitride Thin Films for Thermal Management, *Plasma Processes and Polymers* 4(1), S1- S5 (2007).
- [6] S. Muhl, J.A. Zapien, J.M. Mendez and E. Andrade, Aluminium nitride films prepared by reactive magnetron sputtering, *J. Phys. D : Appl. Phys* 30, 2147–2155 (1997). [7] M. Beckers, N. Schell, R.M. S. Martins, A. Mücklich, and W. Möller, Phase stability of epitaxially grown Ti<sub>2</sub>AlN thin films, *Appl. Phys. Lett* 89, 074101 (2006).
- [7] M. Beckers, N. Schell, R.M. S. Martins, A. Mücklich, and W. Möller, Phase stability of epitaxially grown Ti<sub>2</sub>AlN thin films, *Appl. Phys. Lett* 89, 074101 (2006).
- [8] 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<sub>2</sub>AlN Thin Films, *Journal of Applied Physics* 99(3), 034902 (2006).
- [9] N. Haddad, Etude des propriétés diélectriques des phases MAX par spectroscopie de pertes d'énergies des électrons , Thèse de doctorat del'université Paris Sud-Paris XI,2009.
- [10] V. Dolique, Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti<sub>2</sub>AlN , Thèse de doctorat de l'université de Poitiers,2007.
- [11] M.W.Barsoum, M.Ali, T.El-Raghy, Processing and characterization of



## Références bibliographiques

---

- Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>2</sub>AlN and Ti<sub>2</sub>AlC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>, Metallurgical and Materials transactions A, 31(7), 1857-1865, 2000.
- [12] N. V. Tzenov, M. W. Barsoum, « Synthesis and characterization of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> », Journal of the American Ceramic Society, 83(4), 825-832, 2000.
- [13] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, Y. Gogots, MXenes: A New Family of Two – Dimensional Materials, Advanced Materials, Volume 26, Issue 7, Pages 992-1005, 2014.
- [14] D. Sun, M. Wang, Z. Li, G. Fan, Li-Z. Fan, A. Zhou Two-dimensional Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> as anode material for Li-ion batteries, Electrochemistry Communications 47, 80–83, 2014
- [15] El-Raghy, T., Balu, P., & Barsoum, M. W. Effect of grain size on Friction and wear behavior of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, wear 238, 125-130 (2000).
- [16] Thèse de doctorat Adel Haddad, Traitement thermo-chimiques et comportement tribologiques des phases MAX.
- [17] Jeitscho, W., Nawontny, H., & Benesovsky, F., Kohlenstofftaltre ternaire verbinaungen (H-phase) Monatshefte für Chemie 332, 2-6 (1963).
- [18] J. F. ZHU Et al. 2008, C. YANG, JIN, Li Et AL. 2011.
- [19] (CUI, JAYASEELAN, AND LEE 2011; LIN ET AL. 2006; SUN, ZHOU, AND LI 2002; LIU ET AL. 2009; S. B. LI, XIAO, ET AL. 2013; KRISHNA RAO, NAGENDER NAIDU, AND IYENGAR 1970).
- [20] Thèse de doctorat Ellodie Drouelle, Relations microstructure, propriétés mécaniques et résistance à l'oxydation de la phase MAX Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, (2016).
- [21] M. W. Barsoum and M. Radovic, Elastic and mechanical properties of the MAX phases, Annu. Rev. Mater. Res. 41, 9.1-9.33, p. 8, 17, 18, 19, 20, 29, 33, 34, 34, et 131 (2011).
- [22] Neckel, A., Electronic structure of stoichiometric and Non-stoichiometric TiC AND TiN vol. 485, Kluwer Academic press, Amsterdam (1999).