



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE MECANIQUE



Mémoire une vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Génie des matériaux

Sur le thème :

**Elaboration et caractérisation des
composites à matrice métallique
(Ni/Cr₂AlC)**

Présente par :

 Betou Abderrezak

 Benmetir Feth-Allah

Encadré par :

- Dr. Chiker Nabil

Année universitaire : 2021/2022

Remercîment

Nous remercions d'abord ALLAH le tout puissant qui nous a guidés et donnés la force et la volonté de réaliser cette mémoire. Nôtres pensés vont vers nos parents, qui ont toujours cru en nous. C'est grâce à leurs soutient et prières que nous avons accomplis ce travail.

Nous remercions notre promoteur **Dr. CHIKER Nabil** d'avoir pris en charge et aidé tout au long du projet. Et de nous avoir orientés avec ces précieux conseils et son soutien moral

Remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui ont de près ou de loin à l'évaluation de cette mémoire. Enfin, nous tenons aussi à remercier les jurés pour avoir accepté et de juger notre travail.

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : schéma d'un matériau composite.....	5
Figure I.2 Différentes natures de matrices.	6
Figure I.3 Différentes formes de renforts.	7
Figure I.4 : microstructures des CMM.	8
Figure I.5 : Squeeze casting direct.....	11
Figure I.6 : Squeeze casting indirect avec préforme.	12
Figure I.7 : Principe de l'infiltration de particules compactées (préforme).....	13
Figure I.8 : Principe du brevet EUR 0271222.....	13
Figure I.9 : Principe du procédé Cray Advanced Ltd.	14
Figure I.10 : Les deux principales familles de procédés de la métallurgie des poudres...	15
Figure I.11 : Les différentes phases d'obtention du comprimé.	17
Figure I.12 : procédé de Compression isostatique à froid.....	18
Figure I.13 : Types de frittage.	20
Figure I.14 : Principe de frittage sous charge (HP).	23
Figure I.15 : Principe de Pression Isostatique a chaud (HIP).....	24
Figure I.16 : Schéma générale de procédé (SPS).	24
Figure II.1 Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX.	28
Figure II.2 : cellules unitaires des phases 211, 312 et 413.	30
Figure II.3 : densités d'états totales (TDOS) de Ti ₂ AlN, Ti ₂ AlC et Nb ₂ AlC. La ligne pointillée dénote la position du niveau de Fermi EF.	31

Liste des figures

Figure II.4 : TDOS (haut), hybridations (LDOS) Ti d N p (milieu) et Ti d Al p (bas) dans Ti ₂ AlN.	32
Figure II.5 : Courbes déformation-contrainte de Ti ₃ SiC ₂ à différentes températures pour différentes tailles de grains. On remarquera ici l'apparition de 3 régimes en compression.	33
Figure III.1 Les poudres de : a) Nickel , b) Cr ₂ AlC.	39
Figure III.2 Balance de précision 10 ⁻⁴ (g).	40
Figure III.3 Le mélangeur rotatif.	41
Figure III.4 Un dispositif de compactage.	41
Figure III.5 La presse hydraulique.	42
Figure III.6 Four tubulaire de frittage.	42
Figure III.7 Cycle thermique de frittage.	43
Figure III.8 Polisseuse mécanique.	43
Figure III.9 Pate diamante de 1µm et 3µm.	44
Figure III.10 diffractomètre des rayons X de type Rigaku.	45
Figure III.11 La microscopie optique.	46
Figure III.12 Duromètres INOVATEST NEMESIS 9100.	47
Figure III.13 CSM Tribometer, Switzerland.	48
Figure IV.1 : (a) Diffraction des rayons X de Nickel ; (b) Diffraction des rayons X de la phase MAX Cr ₂ AlC ; (c) distribution granulométrique des poudre Ni et Cr ₂ AlC.....	50
Figure IV.2 : Diffraction des rayons X des différents composites NCAC.....	52
Figures IV.3 : Micrographies résultants par la microscopie optique (grandissement de 100µm) sur les composites (Ni/Cr ₂ AlC) avec différents pourcentages (Ni, NCAC5, NCAC10, NCAC20) respectivement (a, b, c, d).	53

Liste des figures

- Figures IV.4 :** Micrographies résultants par la microscopie optique (grandissement de 50 μ m) sur les composites (Ni/Cr₂AlC) avec différents pourcentages (Ni, NCAC5, NCAC10, NCAC20) respectivement (a, b, c, d).....**54**
- Figure IV.5 :** Histogramme de la dureté Vickers pour les différents échantillons.....**56**
- Figure IV.6 :** graphe de porosité ouverte de tous les échantillons.....**56**
- Figure IV.7 :** Variation du frottement COF avec la distance de glissement du couple composites NCAC/acier 100Cr6 à (a) 2 N, (b) 5 N et (c) 10 N. (d), (e) et (f) représentent les profils 2D de toutes les traces d'usure après les tests de tribologie pour les composites NTSC sous 2 N, 5 N et 10 N, respectivement.....**57**
- Figure IV.8 :** Moyenne des dernières 10m de la valeur de coefficient de frottement à (1N, 5N, 10N) des différents échantillons.....**58**
- Figure IV.9 :** Le taux d'usure calculé (WR) des composites Ni pur et NCAC sous différentes charges appliquées.....**59**
- Figure IV.10 :** micro graphies de microscope optique des traces d'usure des composite NCAC et Ni pure : (a) Ni pure; b) NCAC5; c) NCAC 10 et d) NCAC20 respectivement...**61**

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau II.1 : les différentes phases MAX connues à ce jour (la masse volumique théorique est en gras (g/cm ³) et est suivie des paramètres de maille a et c en angström).....	28
Tableau II.2 : Densité, module de cisaillement (G), module d'Young (E) et le coefficient de Poisson de certaines phases MAX.	24
Tableau II.3 : Résumé des principales propriétés des phases MAX.....	37
Tableau III.1 : Compositions des échantillons élaborées.....	40
Tableau IV.1 : Résultats de la dureté Vickers (Gpa) pour les différents échantillons....	55
Tableau IV.2 : Résumé des résultats du taux d'usure des échantillons élaborés sous différentes charges appliquées.....	60

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I :Recherche bibliographique sur les composites (CMM)	
I.1. Historiques	4
I. 2.Les matériaux composites.....	5
I. 2. 1. Définition	5
I.2.2. Constituants des matériaux composites	5
I.2.2.1. La matrice	5
I.2.2.2. Les renforts	5
I.2.3. Classification des composites	6
I.3. Les composites à matrice métallique renforcés par des particules	7
I.3.1. La matrice	7
I.3.2. Les renforts	8
I.3.3. La nature des renforts particulières.....	9
I.3.4. L'impact des particules de céramique sur le comportement mécanique des CMM	9
I.4. Élaboration des CMM.....	9
I.4.1. Introduction.....	9
I.4.2. Élaboration d'un CMM à partir d'une matrice liquide	10
I.4.2.1. La fonderie	10
I.4.2.1.1. Le brassage.....	10
I.4.2.1.2. Le squeeze casting	11
I.4.2.1.3. L'infiltration.....	12
I.4.2.1.3.1. Procédés de l'infiltration.....	12
I.4.3. Obtention des CMM par métallurgie des poudres	14
I.4.3.1. La métallurgie des poudres	14
I.4.3.2. Procédés d'obtention des poudres.....	16

I.4.3.2.1. Procédés mécaniques	16
I.4.3.2.2. Procédés physiques	16
I.4.3.2.3. Procédés chimiques.....	16
I.4.3.3. Méthodes de formage par compression	17
I.4.3.3.1. Compression uniaxiale.....	17
I.4.3.3.2. Compression isostatique à froid.....	17
I.4.4. Frittage	18
I.4.4.1. Paramètres de frittage.....	18
I.4.4.1.1. Température	18
I.4.4.1.2. Durée de frittage.....	19
I.4.4.1.3. Compression	19
I.4.4.1.4. Atmosphère de frittage.....	19
I.4.4.1.5. Grosseurs des grains	19
I.4.4.2. Mécanisme de frittage.....	19
I.4.4.3. Types de frittage.....	20
I.4.4.3.1. Frittage en phase solide.....	20
I.4.4.3.2. Le frittage en phase liquide.....	21
I.4.4.4. Techniques les plus utilisées de frittage.....	21
I.4.4.4.1. Frittage libre.....	22
I.4.4.4.1.1. Frittage conventionnel	22
I.4.4.4.1.2. Frittage microonde	22
I.4.4.4.2. Frittage sous contraintes	23
I.4.4.4.2.1. Hot Pressing (HP)	23
I.4.4.4.2.2. Hot Isostatic Pressing (HIP).....	23
I.4.4.4.2.3. Le spark plasma sintering (SPS)	24
Chapitre II:Recherche bibliographique sur les phases MAX	
II. Historique et généralités	26

II.1.Structures des phases MAX.....	28
II.1.1.Composition chimiques	28
II.1.2.Structure cristallographique.....	29
II.1.3.Structure électronique.....	30
II.2. Propriétés des phases MAX.....	32
II.2.1.Propriétés mécaniques des phases MAX.....	33
II.3. Décomposition thermique des phases MAX	34
II.3.1. Mécanismes de diffusion	35
II.4. La phase Cr ₂ AlC	36
II.5. L'élaboration des phases MAX	36
II.6. Conclusion sur leurs propriétés générales	37

Chapitre III:Technique expérimentale, Elaboration et caractérisation

III.1. Introduction	39
III.2. Elaboration des échantillons.....	39
III.2.1. choix des poudres	39
III.2.2. la pesée des poudres	40
III.2.3. Le mélange des poudres	41
III.2.4. Compactage à froid	41
III.2.5. Le frittage	42
III.2.6. Préparation métallographique.....	43
III.2.6.1. Pré-polissage des échantillons.....	43
III.2.6.2. Polissage de finition	44
III.3. Techniques de caractérisation	44
III.3.1. Diffraction des rayons X	44
III.3.2. Microscopie optique.....	46
III.3.3. La dureté.....	46
III.3.4. L'essais de tribologie.....	47

Chapitre IV:Résultats et discussion

IV.1. Introduction	50
IV.2. Diffraction par rayons X (DRX)	50
IV.3. Microscopie optique.....	53
IV.4. La dureté	55
IV.5. Le comportement à l'usure et au frottement	56
Conclusion.....	63
Bibliographie	

ABSTRACT

Relying on its excellent mechanical properties at the ambient condition as well as high temperatures, nickel-based superalloys are widely used in aerospace, nuclear power, petrochemical engineering, and other industrial branches.

In recent years, nickel matrix composites reinforced with carbide and oxide ceramic particles have been widely investigated. Among the various reinforcements, chromium carbide possesses a high melting point, excellent high-temperature oxidation resistance, good chemical stability, and high hardness. Consequently, it has been regarded as one of the most promising reinforcing materials in three stable phases (CrC, Cr₇C₃, and Cr₂₃C₆) in the Cr-C system.

This project aims to elaborate on new materials and study the microstructure and tribological characterization of the in-situ CrC and Cr₂₃C₆ composites elaborated from Ni and Cr₂AlC MAX phase powders we performed against steel (100Cr6).three tests (hardness, wear rate, and tribology) was applied at several research laboratories.

The result was successful, the addition of 5% of total weight Cr₂AlC in the Ni matrix showed the highest hardness (1,47), which is two times higher than pure nickel. The tribological performance of these composites against steel (100Cr6) was enhanced by the inclusion of Cr₂AlC particles.

ملخص

بالاعتماد على الخصائص الميكانيكية الممتازة في الظروف المحيطة بالإضافة إلى درجات الحرارة المرتفعة، تُستخدم السبائك الفائقة القائمة على النيكل على نطاق واسع في الفضاء ، والطاقة النووية ، والهندسة البتروكيماوية، والفروع الصناعية الأخرى.

في السنوات الأخيرة ، تمت دراسة مركبات مصفوفة النيكل المقواة بجزيئات كربيد وأكسيد السيراميك على نطاق واسع. من بين التعزيزات المختلفة ، يمتلك كربيد الكروم نقطة انصهار عالية ، ومقاومة أكسدة بدرجة حرارة عالية، واستقرار كيميائي جيد ، وصلابة عالية. وبالتالي ، فقد تم اعتبارها واحدة من أكثر مواد التعزيز الواعدة في ثلاث مراحل مستقرة (CrC ، Cr₇C₃ ، و Cr₂₃C₆) في نظام Cr-C.

يهدف هذا المشروع الى دراسة البنية المجهرية والتوصيف الترابيولوجي لمركبين CrC و Cr₂₃C₆ الناتجين عن دمج المساحيق Ni و Cr₂AlC MAX والتي تم إجراؤها ضد الفولاذ (100Cr6)، تم تطبيق عدة إختبارات التي أجريت في العديد من المعامل البحثية.

كانت النتيجة ناجحة ، حيث أظهرت إضافة 5٪ من الوزن الإجمالي Cr₂AlC في مصفوفة النيكل أعلى صلابة (1,47) ، وهي أعلى بمرتين من النيكل النقي. تم تحسين الأداء الترابيولوجي لهذه المركبات ضد الفولاذ (100Cr6) من خلال تضمين جزيئات Cr₂AlC.

RÉSUMÉ

S'appuyant sur ses excellentes propriétés mécaniques dans des conditions ambiantes ainsi que des températures élevées, les superalliages à base de nickel sont largement utilisés dans l'aérospatiale, l'énergie nucléaire, la pétrochimie et d'autres branches industrielles.

Ces dernières années, les composites à matrice de nickel renforcés de particules céramiques de carbure et d'oxyde ont été largement étudiés. Parmi les divers renforts, le carbure de chrome possède un point de fusion élevé, une excellente résistance à l'oxydation à haute température, une bonne stabilité chimique et une dureté élevée. Par conséquent, il a été considéré comme l'un des matériaux de renforcement les plus prometteurs en trois phases stables (CrC, Cr₇C₃ et Cr₂₃C₆) dans le système Cr-C.

Ce projet vise à élaborer de nouveaux matériaux et à étudier la microstructure et la caractérisation tribologique des composites in-situ CrC et Cr₂₃C₆ élaborés à partir de poudres de phase Ni et Cr₂AlC MAX que nous avons réalisées contre de l'acier (100Cr6). nous avons fait de nombreux tests qui ont été appliqués dans plusieurs laboratoires de recherche.

Le résultat a été un succès, l'ajout de 5% du poids total de Cr₂AlC dans la matrice Ni a montré la dureté la plus élevée (1,47), qui est deux fois supérieure au nickel pur. Les performances tribologiques de ces composites devant de l'acier (100Cr6) ont été améliorées par l'inclusion de particules Cr₂AlC.

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

L'utilisation des composite a matrice métallique (CMM) a connue un développement dans le domaine industrielle, s'appuyant sur ses excellentes propriétés mécaniques à des conditions ambiantes ainsi qu'à des températures élevées, les composite à base de nickel sont largement utilisés dans l'aérospatiale, l'énergie nucléaire, l'ingénierie pétrochimique et d'autres branches industrielles. Plusieurs recherches ont été mené dans le but de développer des nouveaux composites à matrice métallique pour améliorer leur propriété mécanique et par la suite satisfaire le marché mondiale. Au cours des dernières années une nouvelle famille a été découverte (les phases MAX).

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 plusieurs 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 pour leur structure : une majorité de liaisons métalliques fortes au sein de chaque feuille et de la structure nanolamellaires, et de relativement faibles liaisons entre ces feuillets.

Le but de notre travail est d'élaborer des composites à matrice métallique à base de Nickel avec la phase MAX comme renforcement, et étudier l'effet du pourcentage de MAX sur les propriétés mécaniques.

Ce mémoire est organisé selon 4 chapitres :

Le premier chapitre présente les composites à matrice métallique à renfort particulaire, la fabrication et leur propriétés.

Le deuxième chapitre résume les connaissances actuelles concernant les phases MAX, il dresse les principales propriétés des phases MAX.

Introduction générale

Le troisième chapitre portera sur le protocole expérimental ainsi que sur les techniques d'élaboration, d'analyse et de caractérisation, entrepris sur les poudres utilisés et les matériaux synthétisés dans notre investigation.

L'objectif de quatrième chapitre c'est de présenter les résultats expérimentaux concernant les systèmes Ni/Cr₂AlC avec le DRX et l'étude microstructurale par microscopie optique après la caractérisation des propriétés mécaniques par essai dureté, on a finis cette étude par l'essai de tribologie.

Chapitre I :

**Recherche bibliographique sur les
composites (CMM)**

I.1. Historiques

L'étude des composites à matrice métallique (CMM) a débuté en 1960. Après une longue période d'incubation, normale pour un nouveau matériau, pendant laquelle les recherches se poursuivaient à petite échelle, souvent confidentiellement, les composites à matrice métallique ont commencé à intéresser la communauté internationale des chercheurs vers 1975, ce qui a entraîné une augmentation sensible du nombre des publications et des brevets à partir de cette date. Jusqu'au milieu des années 80, les techniques de fabrication étaient longues et coûteuses : métallurgie des poudres, projection thermique, diffusion... Il a fallu attendre le développement de procédés de fonderie, du type Duralcan, avant que les prix deviennent abordables. Aujourd'hui, de nombreuses fonderies ont essayé de couler des composites à matrice métallique renforcés par des particules CMM. Ces matériaux commencent à avoir quelques applications industrielles, avec des volumes de production qui deviennent importants. On peut citer, par exemple, la production de chemises de moteurs ou de couronnes de pistons par des compagnies japonaises (Toyota), de bielles (société Alcoa), de cylindres de moteurs d'automobiles (série Prélude de Honda), d'arbres de transmission de camions ou de freins à disques par des compagnies canadiennes et américaines (Duralcan), de pièces en petites séries au Canada, de pièces forgées pour des chenillettes (DWA), de cadres de bicyclettes (Duralcan), de pièces de missiles, de pièces d'automobiles (Rolls-Royce et autres constructeurs). Pour des applications à haute température, des métaux à température de fusion élevée, tels que le titane, le cuivre, le niobium, le tungstène, l'acier inoxydable, sont utilisés comme matrice. DWA produit des composites à base d'Inconel 718 renforcé par des particules de TiC, pour des applications de moteurs d'avion.

Cette liste est évidemment loin d'être exhaustive, mais souligne le fait que les CMM sortent du laboratoire pour se diriger vers la production de prototypes et de petites séries. Ajoutons que, actuellement, les gouvernements semblent intéressés par la création d'industries de transformation en pièces finales de lingots ou de billettes de CMM [01].

I. 2. Les matériaux composites

I. 2. 1. Définition

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux de natures différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément. Dans le cas le plus général il est constitué d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue.

Sa structure peut être schématisée par une matrice (organique, métallique, céramique) recevant des renforts de formes diverses (fibres longues ou courtes, particules fines . . .).

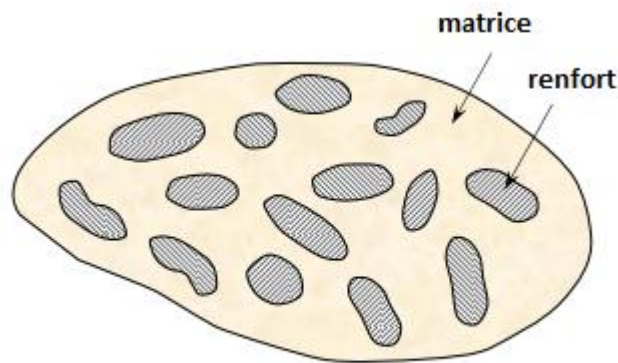


Figure I.1 : schéma d'un matériau composite.

I.2.2. Constituants des matériaux composites

I.2.2.1. La matrice

La matrice est l'élément qui lie et maintient les renforts. Elle répartie les efforts (résistance à la compression ou à la flexion) et assure la protection chimique des fibres.

I.2.2.2. Les renforts

Les renforts contribuent à améliorer la résistance mécanique à la traction et la rigidité des matériaux composites et se présentent sous forme discontinus ou continus [02].

Chapitre I : Recherche bibliographique sur les composites (CMM)

Parmi les renforts discontinus, on trouve des fibres courtes monocristallines (wiskers) d'une longueur comprise entre 20 et 100 micromètres et des particules (billes, plaquettes, éclats...) caractérisées par un rapport d'éclatement inférieur à 5 et une taille qui peut varier du micromètre à quelques centaines de micromètres. Les renforts continus ou fibres longues ont quant à eux un diamètre qui varie selon leur nature entre quelques micromètres à plus d'une centaine de micromètres.

I.2.3. Classification des composites

Généralement les matériaux composites sont classés selon la nature de la matrice et la forme de renfort, les matériaux composites sont classés suivant des composites à matrice organique, à matrice métallique ou à matrice minérale. Il est alors possible d'associer à ces trois types de matrice soit des renforts discontinus (composites à particules, composites à fibres courts) dont toutes les dimensions sont très inférieures aux dimensions de la pièce, soit des renforts continus, composites à fibres long) dont au moins une dimension est du même ordre de grandeur qu'une dimension de la pièce.

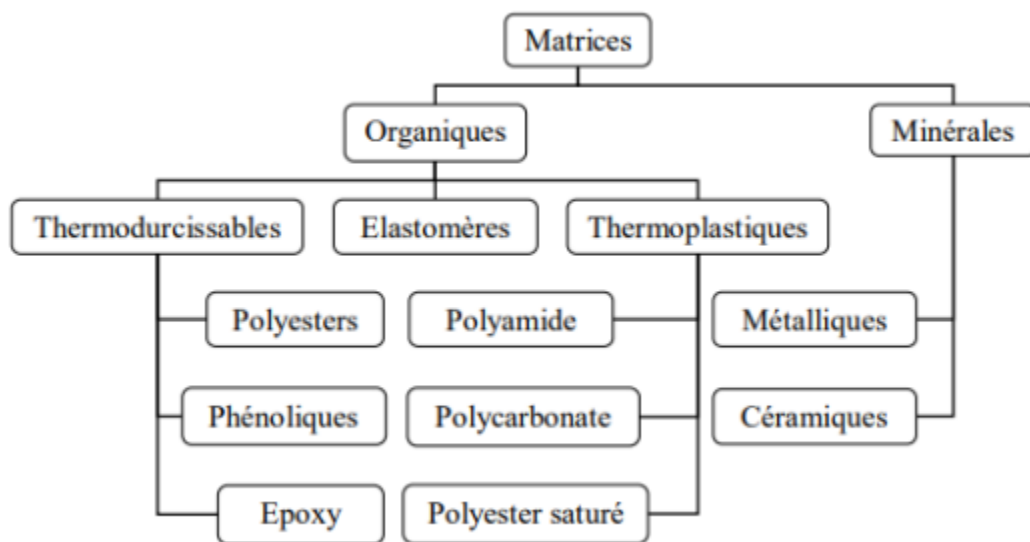


Figure I.2 Différentes natures de matrices [3]

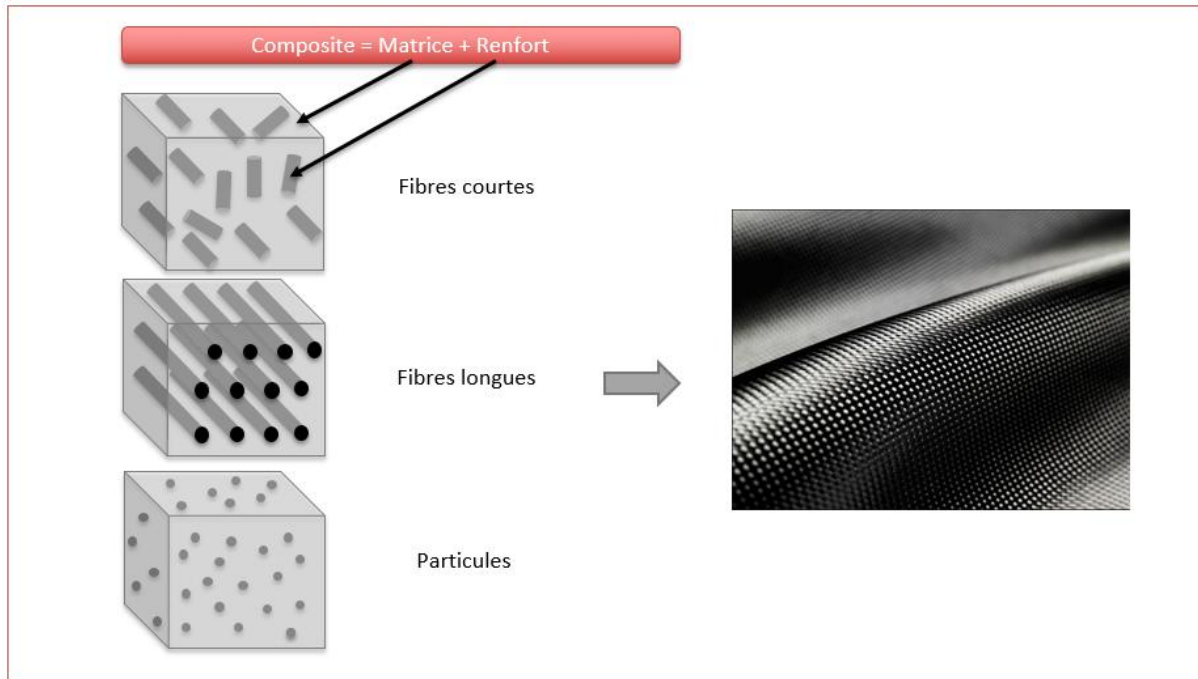


Figure I.3 Différentes formes de renforts.

I.3. Les composites à matrice métallique renforcés par des particules

I.3.1. La matrice

La matrice a pour fonction d'assurer la cohésion des renforts, de répartir les efforts et même d'assurer la protection chimique. Dans ce cas la matrice est métallique ; les métaux les plus souvent utilisés sont : l'aluminium, le magnésium et le titane, pour les hautes températures c'est le cobalt (parfois allié avec du nickel).

La matrice métallique donne au matériau composite de nouvelles propriétés. Les plus communes sont : des meilleures propriétés mécaniques, une meilleure résistance au feu et à la température, une meilleure conductivité électrique et thermique, une résistance aux radiations, une imperméabilité au gaz et à l'humidité. [4] [5]

Ils sont utilisés dans des domaines très variés : du foret de perceuse (tungstène) à l'aérospatial en passant par l'automobile.

Chapitre I : Recherche bibliographique sur les composites (CMM)

Cependant le facteur qui limite leur exploitation est le coût, bien supérieur à celui des matériaux plus conventionnels.

Les recherches sur ces matériaux sont assez récentes (environ une vingtaine d'années) mais ils ont très vite remplacé les matériaux conventionnels dans certaines applications précises : automobile (moteur, frein...) et aéronautique (empennage, train d'atterrissage, turbine...). [6]

I.3.2. Les renforts

Un matériau composite est un composite à particules lorsque le renfort se trouve sous forme de particules. Une particule, par opposition aux fibres, ne possède pas de dimension privilégiée.

Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, la diminution du retrait, etc.

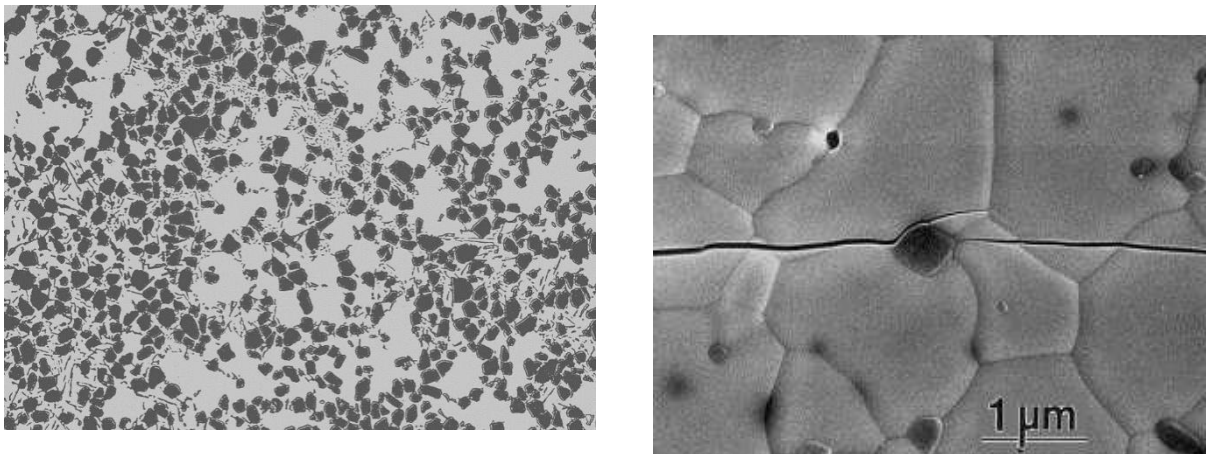


Figure I.4: microstructures des CMM.

I.3.3. La nature des renforts particuliers

Il existe différentes natures de renfort particulaire en céramique. Les plus courants sont le SiC (carbure de silicium) et l'Al₂O₃ (alumine). Ainsi il y'a dans une moindre mesure le ZrO₂, l'Al₂TiO₅ (titanate d'aluminium), le B₄C ou le Si₃N₄ (nitrure de silicium). Quelquefois, les particules de renforts sont constituées de mélange de ces différentes céramiques (80 % SiC + 20 % Al₂O₃). Ces particules sont caractérisées par leur composition (et leur degré de pureté plus ou moins grande), leur granulométrie (taille, distribution), leur dureté et leur faciès (particules plus ou moins arrondies).[7] On trouve aussi les phases MAX et les phases MAB à causes de leurs bonnes propriétés mécaniques et physiques (rigidité, conductivité électrique, conductivité thermique ...etc).

I.3.4. L'impact des particules de céramique sur le comportement mécanique des CMM

Les particules de céramique finement dispersées dans la matrice augmentent les propriétés mécaniques des CMM par deux effets. Tout d'abord, les particules constituent des points d'arrêts à la propagation d'une fissure et ralentissent de ce fait la vitesse de propagation. En second lieu, la fissure zigzague entre les particules (et ne se propage plus en ligne droite comme dans une matrice non renforcée), ce qui augmente le chemin total de propagation. On retrouve ces deux effets dans le cas des fontes GS où les nodules de graphite constituent des particules de renfort naturel.[08]

I.4. Élaboration des CMM

I.4.1. Introduction

Un composite est une association de deux matériaux non miscibles dont l'utilisation se justifie par l'obtention de caractéristiques mécaniques congrues. Sa réalisation est donc rendue difficile par cette non miscibilité et par l'exigence d'obtention de performances mécaniques. En effet, la zone de transition matrice / renfort, appelée interface est l'élément clé qui assure le transfert des sollicitations mécaniques appliquées sur le matériau vers le renfort. A cette difficulté s'ajoute le souci de répartition du renfort. Celle-ci peut être

Chapitre I : Recherche bibliographique sur les composites (CMM)

homogène ou, pour certaines applications, certaines zones peuvent nécessiter un renforcement plus important.

L'hétérogénéité du composite doit donc être maîtrisée et le procédé de mise en forme doit être adapté à ces contraintes.

Les différents procédés permettant la réalisation de CMM peuvent se décliner suivant trois catégories en fonction de l'état du matériau lors de la fabrication :

- sous forme liquide (Fonderie).
- sous forme de poudre (Frittage).

I.4.2. Élaboration d'un CMM à partir d'une matrice liquide

I.4.2.1. La fonderie

La facilité de mise en œuvre des procédés de fonderie les rends intéressants en terme de productivité. Ils permettent l'obtention de CMM sous forme de lopins (ou billettes) ou de pièces moulées présentant leur forme quasi définitive. Toutefois, ces procédés rencontrent certaines difficultés lors de l'introduction du renfort dans la matrice en fusion.

En effet, la différence de densité entre le renfort et la matrice peut poser des problèmes de flottaison ou de sédimentation, ces deux phénomènes augmentent la difficulté à obtenir une répartition homogène du renfort au sein de la matrice[09]. Les technologies utilisées pour contourner ces difficultés se déclinent ainsi :

I.4.2.1.1. Le brassage

Une des solutions apportées consiste à brasser l'ensemble lors du mélange. Au cours du brassage, le mouillage du renfort va permettre une meilleure répartition de celui-ci. Afin de ne pas entraîner de gaz ou des peaux d'oxydes au cœur du matériau, le brassage s'effectue sous atmosphère protectrice (vide ou gaz neutre). Il existe plusieurs technologies de brassage :

- Le brassage mécanique (développé par Alcan) ;
- Le brassage électromagnétique (utilisation d'un four à induction) ;
- Le brassage électromagnétique assisté par ultrasons.

Chapitre I : Recherche bibliographique sur les composites (CMM)

En plus des défauts de répartition du renfort générés par le manque de mouillabilité et des inclusions de bulles de gaz, le front de solidification a tendance à repousser les particules vers le dernier liquide.

I.4.2.1.2. Le squeeze casting

Le Squeeze casting (appelé aussi "forgeage liquide" ou "moulage - forgeage") consiste à effectuer la solidification de l'alliage sous pression. Cette technique permet de réduire les porosités et d'obtenir des pièces possédant des propriétés mécaniques élevées (tenue en fatigue par exemple). Ce procédé permet ainsi d'imprégner une préforme de renfort qui est préchauffée, introduite dans le moule et infiltrée par l'alliage liquide. La solidification est ensuite réalisée sous une pression supérieure à 30 MPa.

Ce procédé se décline de deux façons :

– Le squeeze casting direct (figure 1.5), qui consiste à déposer l'alliage dans le moule, et le moule supérieur assure la mise sous pression de l'ensemble. Le dosage de la quantité d'alliage est important afin de permettre un remplissage correcte [10].

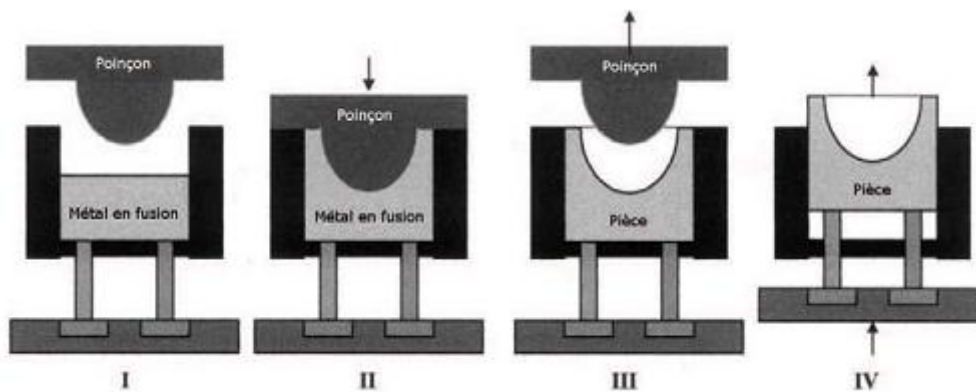


Figure I.5: Squeeze casting direct

– Le squeeze casting indirect (figure 1.6), dont le principe est assez proche de la fonderie sous pression. Dans ce procédé l'alliage est injecté dans le moule par un piston, et la mise sous pression peut être effectuée par ce même piston ou un autre. Ce mode d'introduction de l'alliage est plus turbulent en comparaison avec le squeeze casting direct, c'est pourquoi cela s'effectue généralement sous atmosphère neutre [11].

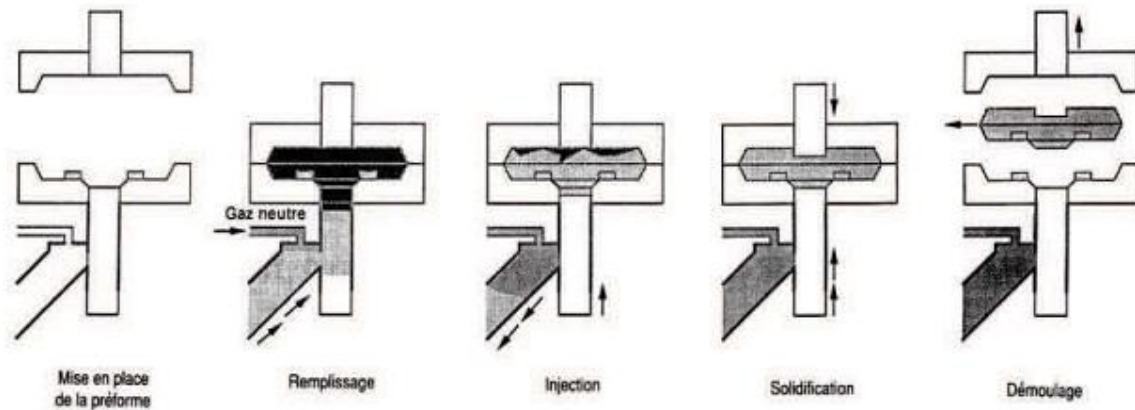


Figure I.6 : Squeeze casting indirect avec préforme

En plus de la réduction des porosités et des bonnes propriétés mécaniques, ce procédé permet d'obtenir des pièces proches de la pièce finie avec une bonne qualité de surface. La réalisation de pièces complexes n'est toutefois pas possible.

I.4.2.1.3. L'infiltration

Les procédés classiques d'infiltration d'une préforme peuvent s'appliquer à la fabrication des CMM. La fabrication de la préforme de particules demeure la clé de ces procédés. Une pièce à vert peut être fabriquée par compression à froid, suivie ou non par un frittage, tel que cela se pratique couramment en métallurgie des poudres

Comme cela peut être le cas pour le squeeze casting, une préforme est réalisée afin de correspondre au mieux à la localisation des renforts, et est ensuite positionnée dans le moule. L'infiltration de la préforme par l'alliage peut s'effectuer sous atmosphère gazeuse.

Au cours de l'imprégnation, le liant servant à maintenir les renforts de la préforme est détruit. Ce procédé ne nécessite pas d'outillage particulier et peut s'effectuer par moulage en sable, en moule métallique ou en cire perdue. Il permet de réaliser des pièces avec des renforts localisés ou de formes complexes.

I.4.2.1.3.1. Procédés de l'infiltration

Un procédé d'infiltration intéressant est présenté sur la figure. La poudre de particules est compactée. Elle est placée dans un moule d'infiltration dont la partie inférieure est un matériau poreux qui a pour fonction de permettre l'écoulement du liquide sous pression lors

Chapitre I : Recherche bibliographique sur les composites (CMM)

de l'infiltration. Cette technique d'infiltration permet d'obtenir très rapidement des composites, avec un équipement relativement simple. Il faut se rappeler que la facilité d'infiltration dépend de la morphologie des pores de la préforme, de la viscosité du métal, de la tension de surface entre le liquide et les particules, de la taille des particules, de la pression appliquée. La nature du liquide joue un rôle très important. Par exemple, la tension de surface est meilleure pour certains alliages, notamment ceux qui contiennent du lithium, du magnésium, du silicium.

La température d'infiltration joue aussi un rôle prépondérant. Dans la zone proche du liquidus, le temps d'incubation avant l'infiltration augmente de façon significative [12].

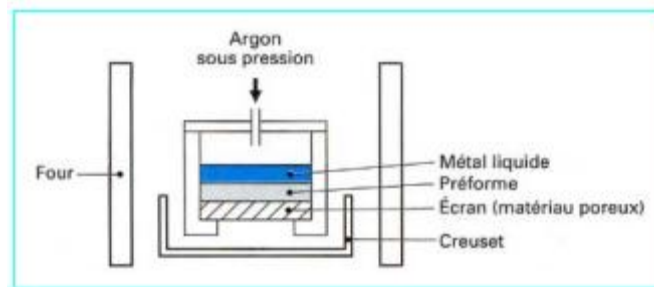


Figure I.7: Principe de l'infiltration de particules compactées (préforme)

Pour améliorer la qualité des produits finaux, on peut utiliser le procédé décrit par le brevet européen EUR 0271222 ou des machines d'injection automatique sous pression telles que la machine développée par la société Cray Advanced Ltd.

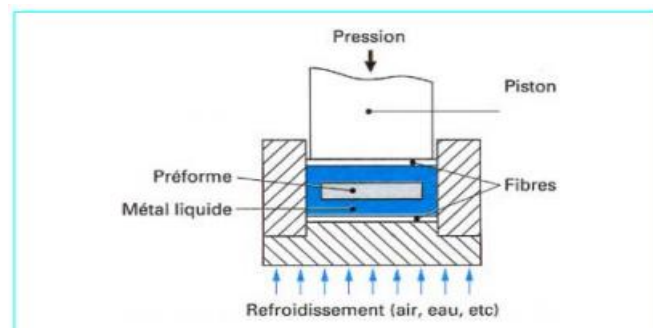


Figure I.8: Principe du brevet EUR 0271222

Chapitre I : Recherche bibliographique sur les composites (CMM)

Dans le cas du brevet européen figure 1.8, les couches de fibres situées de part et d'autre de la pièce permettent d'éviter les fuites de liquide. Le principal avantage de cette disposition réside dans le fait que le retrait s'effectue à l'extérieur de la pièce. Un usinage final est requis.

Dans le cas du procédé Cray Advanced Ltd (figure 1.9), les étapes d'injection sont :

- l'installation de la préforme ;
- l'évacuation de la chambre ;
- l'application d'une pression gazeuse sur le métal liquide qui infiltre la préforme ;
- l'éjection de la pièce [13].

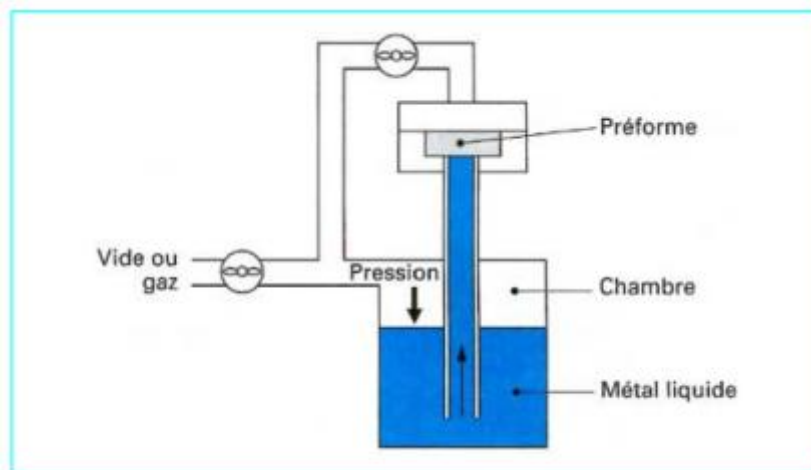


Figure I.9: Principe du procédé Cray Advanced Ltd.

I.4.3. Obtention des CMM par métallurgie des poudres

I.4.3.1. La métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres est une technique tout à fait originale et diffère totalement des autres techniques classiques de mise en forme d'objet métallique. Cette originalité vient du fait de la matière première qui est sous forme de poudre, ce qui permet de créer un large éventail de pièces tout en restant économiquement favorable. La métallurgie des poudres est

Chapitre I : Recherche bibliographique sur les composites (CMM)

l'ensemble des sciences et techniques de fabrication des pièces métalliques par frittage de poudres.

Comme il n'y a pas de fusion totale (le frittage consiste globalement en un soudage des grains par diffusion et fusion locale), cette technique permet de moins chauffer (donc de faire des économies d'énergie), et d'avoir un retrait très faible au refroidissement. On peut donc avoir des surfaces fonctionnelles brutes de frittage, ne nécessitant pas d'usinage ultérieur, ce qui permet d'économiser du matériau et de la main d'œuvre, donc de réduire les coûts ainsi que l'impact environnemental [14].

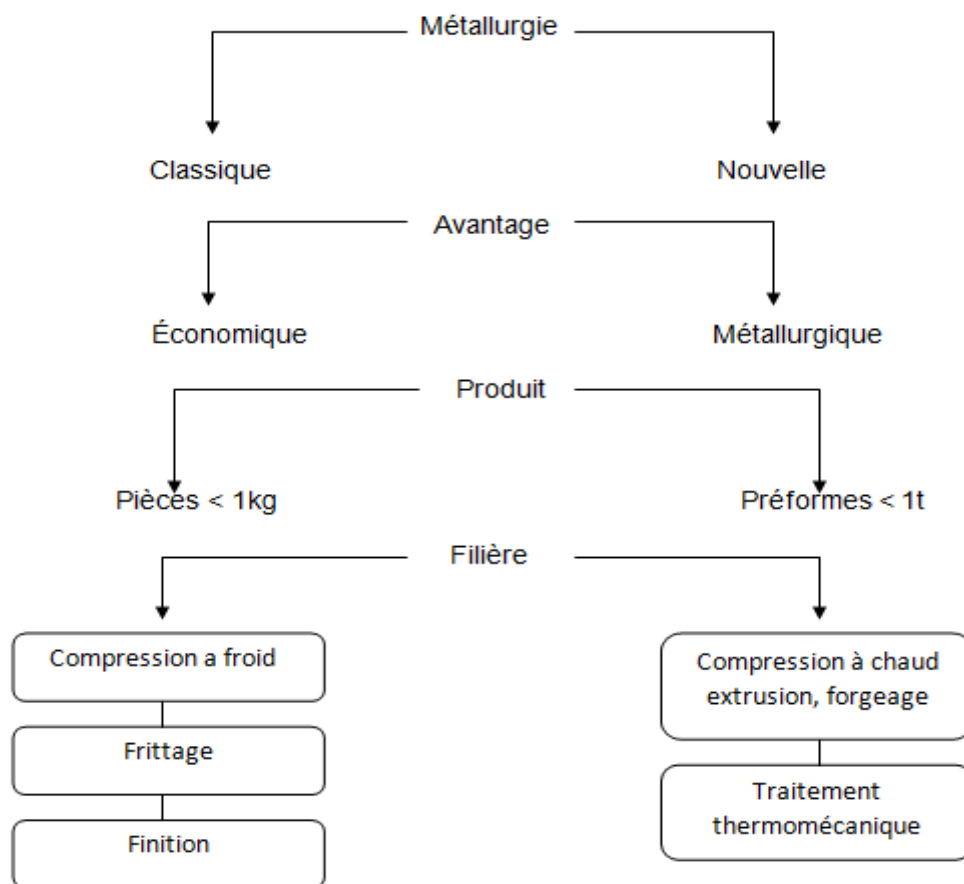


Figure I.10: Les deux principales familles de procédés de la métallurgie des poudres.

I.4.3.2. Procédés d'obtention des poudres

Les poudres métalliques c'est un ensemble des particules dont la taille est généralement comprise entre 1 et 500 μm

Les procédés de fabrication des poudres sont nombreux et s'appliquent en fonction de la nature des métaux, quantités, prix de revient caractéristiques, pureté et application des poudres [15]. Dans ce qui suit, on essaye de donner un aperçu sur les méthodes de fabrication des poudres.

I.4.3.2.1. Procédés mécaniques

Du point de vue mécanique, les techniques couramment utilisées sont celles du broyage et de la mécanosynthèse. Le broyage mécanique est une technique largement utilisée permettant de produire une poudre métallique composite ayant une fine microstructure. Des broyeurs dotés d'une enceinte fermée contenant des éléments broyant (billes ou galets), animés d'un mouvement rotatif ou vibratoire permettent la fracturation des particules de poudre par choc. Le broyage implique simultanément et de façon répétitive la fracture, la déformation et le soudage à froid des particules soumises à des impacts violents à l'intérieur de l'enceinte.

I.4.3.2.2. Procédés physiques

Les méthodes physiques se réfèrent essentiellement aux techniques d'atomisations dont le principe est de faire couler le métal en fusion et de le soumettre aux jets d'un fluide (eau, gaz, huile) dont le but est d'isoler les gouttelettes qui se cristallisent en fines particules.

I.4.3.2.3. Procédés chimiques

Parmi les techniques chimiques, on distingue une diversité de méthodes de préparation des poudres qui consistent à faire intervenir un réactant et un réactif (par exemple une réduction d'un oxyde métallique par le carbone solide ou par l'hydrogène) [16].

I.4.3.3. Méthodes de formage par compression

I.4.3.3.1. Compression uniaxiale

La compression à froid des poudres métallique s'effectue en trois phases (le remplissage, la compression, l'éjection du comprimé) et avec un moyen d'outillage comprenant une matrice placée sur une table de presse et deux poinçons .

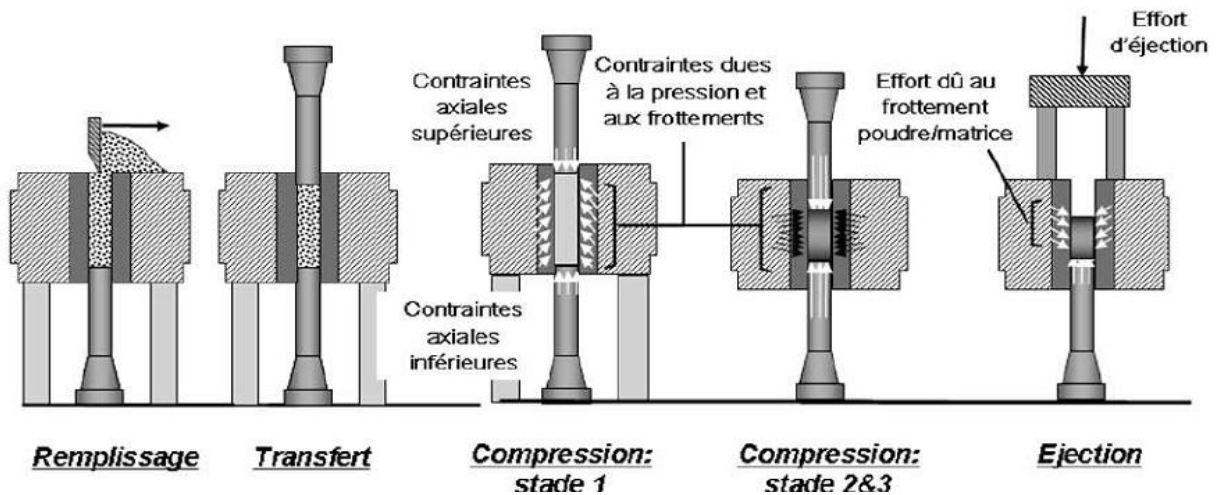


Figure I.11: Les différentes phases d'obtention du comprimé.

I.4.3.3.2. Compression isostatique à froid

Le principe de ce procédé, consiste à immerger un conteneur souple rempli de poudre dans un liquide, habituellement de l'eau, qui est comprimé à une haute pression. La poudre ainsi compactée par une pression uniforme dans toutes les directions. Ce qui nous amène à une bonne uniformité de la densité. Le compactage à froid est toujours suivi d'un frittage afin de le consolider. Ce procédé se distingue par sa capacité à produire des pièces très élancées telles que les barres [17].

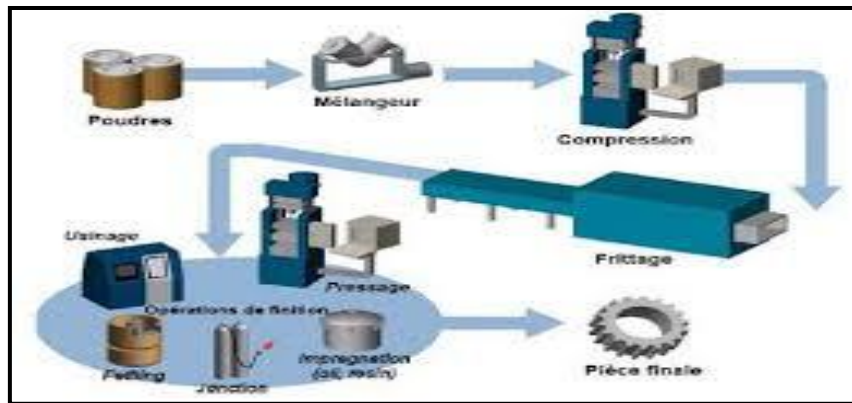


Figure I.12: procédé de Compression isostatique à froid

– le mélange des constituants (matrice + renforts), dont l'homogénéité de répartition peut être obtenue par une adéquation entre les diamètres des éléments.

I.4.4. Frittage

Le frittage est un procédé de fabrication des pièces consistant à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce. Le frittage est un phénomène très complexe car les facteurs qui interviennent sont nombreux

- Facteurs dépendant des conditions de l'opération: température, durée; compression.
- Facteurs dépendant de la nature de l'atmosphère dans laquelle est effectué le frittage : vide, atmosphère réductrice, oxydante, ...
- Facteurs dépendant du matériau : morphologie, granulométrie, pureté;

I.4.4.1. Paramètres de frittage

I.4.4.1.1. Température

Les températures sont choisies en principe dans un intervalle limité par les deux tiers ($2/3$) et les trois quarts ($3/4$) de la température de fusion du matériau principal avec des durées assez courtes (de 15 min à 2h) afin d'éviter le grossissement exagéré des grains. Le frittage d'une poudre contenant plusieurs constituants peut s'effectuer, soit à une température telle que

Chapitre I : Recherche bibliographique sur les composites (CMM)

l'ensemble des constituants reste en phase solide, soit à une température telle qu'un des constituants soit en phase liquide.

I.4.4.1.2. Durée de frittage

Les durées peuvent être plus courtes que la température de frittage s'approche de la température de fusion du matériau utilisé de l'opération de frittage comprend la montée et le maintien en température ainsi que le refroidissement.

I.4.4.1.3. Compression

La densité et la dureté du produit finis sont fonction de la pression de compression. Alors, il ne faut pas oublier qu'il y a une pression optimale pour chaque mélange et que le fait de dépasser cette pression n'améliore pas notablement les qualités du produit fini.

I.4.4.1.4. Atmosphère de frittage

L'atmosphère doit être neutre ou réductrice et parfaitement sèche, pour éviter toute oxydation qui propagerait dans la masse du comprimé l'atmosphère réductrice favorise en supprimant la pellicule d'oxyde qui recouvre les grains de poudre [18].

I.4.4.1.5. Grosseurs des grains

La nature et la grosseur des grains influent sur les propriétés mécaniques des pièces obtenues par frittage, telles que la déformation, la dureté et les propriétés physiques telles que la densité, la porosité, ...etc.

I.4.4.2. Mécanisme de frittage

En principe, le processus de frittage est un processus continu et non séparable, mais on le divise en trois stades, juste pour comprendre au moins en première approximation les différents mécanismes cinétiques. Au cours de l'opération de frittage, plusieurs mécanismes ont lieu entre les grains de poudres agglomérés.

D'une manière générale, au cours du frittage, deux phénomènes sont en compétition: la densification et la croissance des grains. Trois stades sont généralement distingués au cours du frittage :

Chapitre I : Recherche bibliographique sur les composites (CMM)

- le stade initial : il y a formation de ponts entre les particules qui gardent leur identité,
- le stade intermédiaire : la microstructure change d'aspect ; les grains deviennent de forme polyédrique, s'accrochent les uns aux autres et une porosité ouverte s'organise sous forme de canaux cylindriques
- , - le stade final : la porosité devient fermée et un grossissement des grains est souvent observé [19].

I.4.4.3. Types de frittage

D'un point de vue technique, on distingue le frittage libre réalisé sans contrainte mécanique (chauffage sous air ou sous atmosphère contrôlée) et le frittage sous contraintes réalisé dans la grande majorité des cas en présence simultanée d'une contrainte mécanique et de chaleur et d'un point de vue physico-chimique, on distingue deux principaux types de frittage le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide

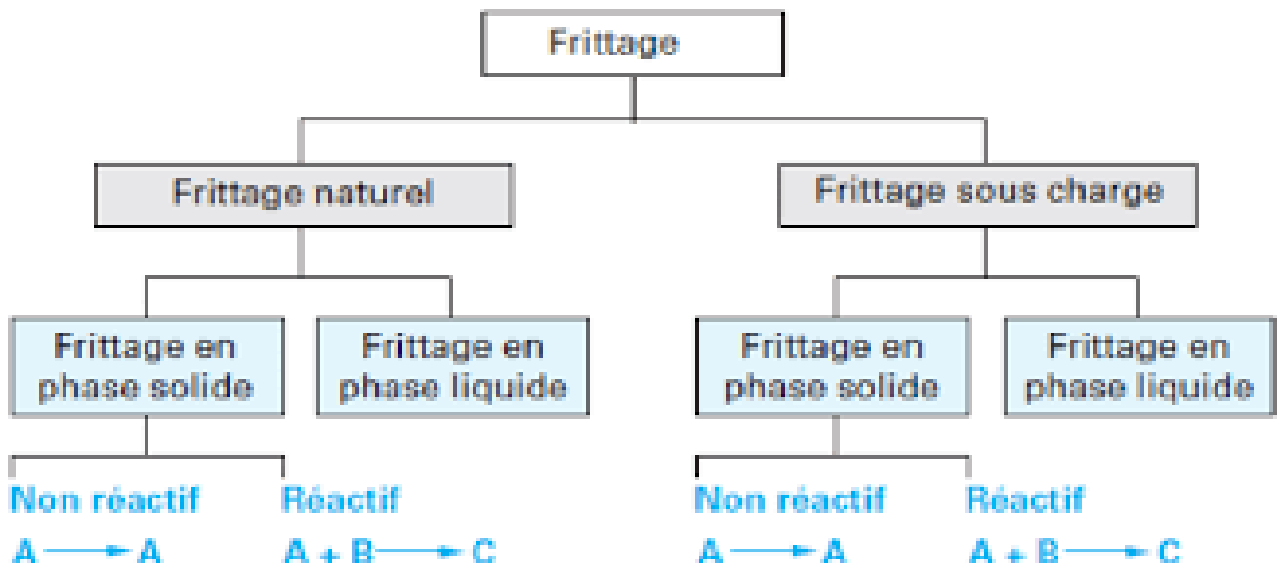


Figure I.13: Types de frittage.

I.4.4.3.1. Frittage en phase solide

Le frittage en phase solide est un type de frittage au cours duquel tous les constituants restent solides. L'évolution microstructurale menant à la densification du matériau est assurée

Chapitre I : Recherche bibliographique sur les composites (CMM)

par un déplacement d'atomes via des mécanismes de transports de masse tels que la diffusion ou l'évaporation-condensation. Le frittage en phase solide se déroule en trois différents stades:

la formation des cous lors du stade initial, la densification lors du stade intermédiaire et la fermeture et l'élimination de la porosité lors de la phase finale. La température est le paramètre clé du frittage en phase solide. Elle permet d'activer, dans un premier temps, les mécanismes de diffusion en surface (non densifiant), puis les mécanismes de diffusion en volume qui permettent la densification du système. La densification du système s'accompagne souvent d'une croissance granulaire, causée par la migration des joints de grains. [20]

I.4.4.3.2. Le frittage en phase liquide

Le frittage en phase liquide est un type de frittage qui nécessite au moins deux constituants et la présence d'une phase liquide qui assure la densification du matériau. La force motrice de ce type de frittage est la réduction de l'énergie d'interface et le transport de matière s'effectue via la phase liquide à des cinétiques plus élevées que celles observées en voie solide. Le frittage en phase liquide se déroule en trois stades également [21]: le réarrangement au stade initial, la dissolution-précipitation au stade intermédiaire et le frittage du squelette solide au stade final. Dans ce type de frittage, le rôle de la solubilité est primordial. Lorsque celle-ci est élevée, le flux de matière transporté par le liquide devient important. Celui-ci peut servir de levier pour améliorer les cinétiques de densification. [22]

I.4.4.4. Techniques les plus utilisées de frittage

Actuellement, il existe un bon nombre de techniques et procédés de frittage. Loin de proposer une liste exhaustive, nous avons choisi de présenter les techniques de frittage les plus utilisées comme le frittage conventionnel, le frittage microonde, le hot pressing (HP) et le hot isostatic pressing (HIP).

I.4.4.4.1. Frittage libre

I.4.4.4.1.1. Frittage conventionnel

C'est la plus simple et la plus utilisée des technologies de frittage. Un compact de poudre est soumis à une température, souvent comprise entre 55 et 65 % de la température de fusion, pour obtenir un matériau dense. En plus de sa mise en œuvre simple, cette technologie est la moins limitée en termes de forme et de taille des matériaux pouvant être frittés. Cependant, elle est gourmande en énergie car la densification repose sur les mécanismes de diffusion en volume activés à haute température. Le frittage conventionnel se fait dans des fours électriques, certains offrant la possibilité d'atteindre 3000 °C et de contrôler l'atmosphère de frittage. La chaleur est transmise à l'échantillon par des mécanismes de convection et rayonnement, donc des gradients de température peuvent exister entre la surface et le volume de l'échantillon[23]; [24].

I.4.4.4.1.2. Frittage microonde

Sur le spectre électromagnétique, les microondes ont un domaine de fréquence situé entre 300 MHz et 300 GHz. Lors du frittage microonde, l'interaction entre les ondes électromagnétiques (souvent de 915 MHz ou 2,15 GHz) et l'échantillon permet un chauffage volumique de celui-ci par la conversion de l'énergie électromagnétique en énergie thermique, ce qui permet de s'affranchir des gradients de température souvent rencontrés en frittage conventionnel. Toutefois, dans le cas de matériaux isolants, le chauffage se fait de façon indirecte via un suscepteur qui restitue l'énergie microonde par un rayonnement infrarouge. Des gradients thermiques peuvent ainsi être induits et entraîner des hétérogénéités microstructurales.

Les fours microondes destinés au frittage permettent d'atteindre des températures allant jusqu'à 2000 °C et de contrôler l'atmosphère de frittage. L'une des difficultés majeures associée aux fours microondes demeure la connaissance précise de la température réelle au niveau de l'échantillon.

Le frittage microonde permet d'amplifier les mécanismes de diffusion et de réduire les temps de frittage. De plus, suite à un bon contrôle microstructural, les matériaux frittés avec cette technique ont de meilleures propriétés physiques par rapport à ceux obtenus par frittage conventionnel [25].

I.4.4.2. Frittage sous contraintes

I.4.4.2.1. Hot Pressing (HP)

Le hot pressing est une technologie de frittage sous contrainte réalisée à des températures inférieures à 1350 °C et des pressions allant de 10 à 50 MPa. La poudre ou le matériau cru est placé(e) dans une enceinte (moule et pistons) permettant l'application d'une contrainte lors du frittage. Celle-ci est appliquée à l'aide d'une presse.

Les moules utilisés en HP sont généralement en graphite, mais peuvent également être en diborure de titane ou en alumine [26]. La densification des matériaux en hot pressing peut être améliorée en utilisant des additifs et/ou en réalisant le frittage sous vide [27].

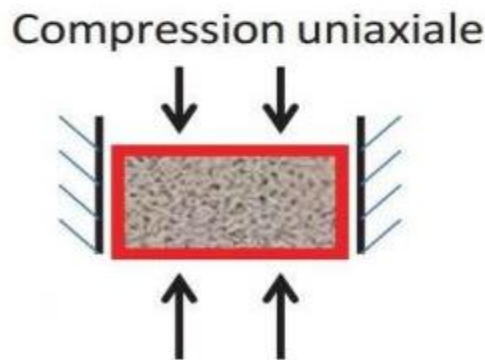


Figure I.14 : Principe de frittage sous charge (HP)

I.4.4.2.2. Hot Isostatic Pressing (HIP)

Le pressage isostatique à chaud (hot isostatic pressure – HIP) est une technologie de frittage sous contrainte réalisée à des températures allant jusqu'à 2000 °C et à des pressions situées entre 20 et 200 MPa.

Le matériau cru est placé dans une enceinte de confinement. En augmentant la température, la pression augmente et est transmise de façon homogène sur tout l'échantillon par l'intermédiaire d'un gaz inerte, généralement de l'argon. La conjugaison de la sollicitation mécanique et de l'apport thermique permet d'effectuer une soudure des grains sous pression. Le HIP est une technologie qui permet d'obtenir des matériaux bien densifiés avec des

propriétés physiques améliorées. Il est souvent utilisé pour reconditionner des matériaux endommagés par fatigue ou par fluage [27].

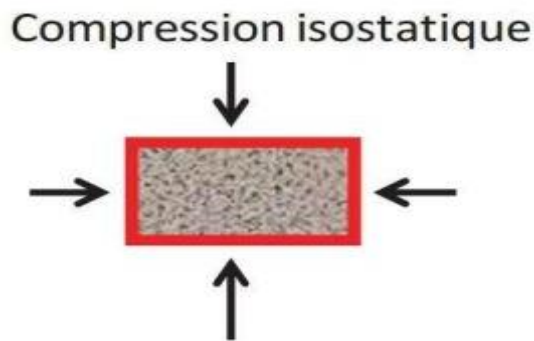


Figure I.15 : Principe de Pression Isostatique a chaud (HIP)

I.4.4.2.3. Le spark plasma sintering (SPS)

Le spark plasma sintering (SPS) est la technologie la plus utilisée parmi les ECAS (Electric Current Assisted Sintering). Également connu sous les acronymes FAST (Field Assisted Sintering Technique), le SPS est une technique de frittage sous contrainte qui se distingue des autres par son mode de chauffage de l'échantillon. Le chauffage se fait en faisant passer un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) de forte intensité et de faible tension à travers les électrodes de la presse, les pistons, la matrice (en graphite ou en WC-Co) et parfois à travers l'échantillon lorsque celui-ci est conducteur. Lorsque l'échantillon est isolant, le courant ne passe que par les moules. [28]

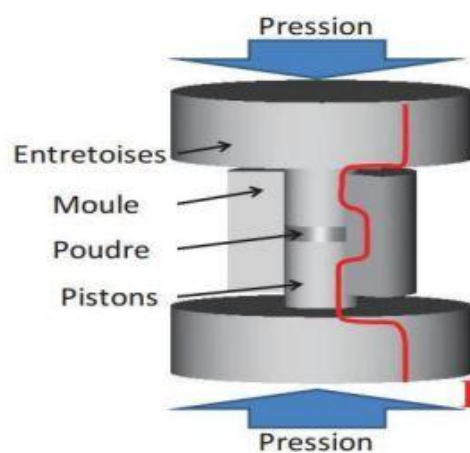


Figure I.16 : Schéma générale de procédé (SPS).

Chapitre II:

**Recherche bibliographique
sur les phases MAX**

II. Historique et généralités

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. 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 a la présence de défauts. La combinaison dans leur structure nano lamellaire, et de relativement faibles liaisons entre ces feuillets.

Dans les années 60, Nowotny publia un article de revue [29] résumant les travaux de son groupe portant sur la synthèse de carbures et nitrures. Parmi ces phases, plus d'une trentaine font parties des phases dites de Hägg ou phases H. Ces phases H, de symétrie hexagonale, possèdent une structure particulière. Ce sont des composés lamellaires constitués d'unités M₂X (où M est un métal de transition et X est C et/ou N) séparées de plans purs d'un élément du groupe A (principalement IIIA et IVA), c'est à dire que leur formule chimique est M₂AX. Ces travaux furent les premiers sur ce qui deviendrait les phases MAX. Cependant l'histoire des phases H est plutôt brève. En effet entre les années 60 et la fin des années 90, seule une équipe russe publia dans les années 70 des articles [31-32] portants sur la synthèse de Ti₂AlN et Ti₂AlC, travaux qui furent totalement ignorés. Cette équipe annonçait des valeurs de micro dureté pour ces matériaux situées dans la gamme des 21-24 GPa, ce qui est difficilement compatible avec celles aujourd'hui communément admises (3-6GPa).

Il existe aujourd'hui plus d'une cinquantaine de phase MAX (**Tableau I.1**), certaines n'ayant été synthétisées que sous forme massive et d'autres au contraire que sous forme de couches minces, la plupart étant de type 211.

Chapitre II : Recherche bibliographique sur les phases MAX

IIB	IIIA	IVA	VA	VIA
	Al Ti ₂ AlC (4.11, 3.04, 13.60) Ti ₂ AlN (4.31, 2.989, 13.614) V ₂ AlC (4.07, 3.1, 13.83) Cr ₂ AlC (5.24, 2.86, 12.8) Nb ₂ AlC (6.50, 3.10, 13.8) Ta ₂ AlC (11.82, 3.07, 13.8) Ti ₃ AlC ₂ (4.5, 3.075, 18.578) Ti ₄ AlN ₃ (4.76, 2.988, 23.372)	Si Ti ₃ SiC ₂ (4.52, 3.0665, 17.671) Ti ₄ SiC ₃ (? , 3.05, 22.7)	P V ₂ PC (5.38, 3.077, 10.91) Nb ₂ PC (7.09, 3.28, 11.5)	S Ti ₂ SC (4.62, 3.216, 11.22) Zr ₂ SC (6.20, 3.40, 12.13) Nb ₂ SC _{0.4} (3.27, 11.4) Hf ₂ SC (3.36, 11.99)
Zn	Ga Ti ₂ GaC (5.53, 3.07, 13.52) V ₂ GaC (6.39, 2.93, 12.84) Cr ₂ GaC (6.81, 2.88, 12.61) Nb ₂ GaC (7.73, 3.13, 13.56) Mo ₂ GaC (8.79, 3.01, 13.18) Ta ₂ GaC (13.05, 3.10, 13.57) Ti ₂ GaN (5.75, 3.00, 13.3) Cr ₂ GaN (6.82, 2.875, 12.77) V ₂ GaN (5.94, 3.00, 13.3)	Ge Ti ₂ GeC (5.68, 3.07, 12.93) V ₂ GeC (6.49, 3.00, 12.25) Cr ₂ GeC (6.88, 2.95, 12.08) Ti ₃ GeC ₂ (5.55, 3.07, 17.76)	As V ₂ AsC (6.63, 3.11, 11.3) Nb ₂ AsC (8.025, 3.31, 11.9)	Se
Cd Ti ₂ CdC (9.71, 3.1, 14.41)	In Sc ₂ InC Ti ₂ InC (6.2, 3.13, 14.06) Zr ₂ InC (7.1, 3.34, 14.91) Nb ₂ InC (8.3, 3.17, 14.37) Hf ₂ InC (11.57, 3.30, 14.73) Ti ₂ InN (6.54, 3.07, 13.97) Zr ₂ InN (7.53, 3.27, 14.83)	Sn Ti ₂ SnC (6.36, 3.163, 13.679) Ti ₃ SnC ₂ (? , 3.156, 18.644) Zr ₂ SnC (7.16, 3.3576, 14.57) Nb ₂ SnC (8.4, 3.241, 13.802) Hf ₂ SnC (1.8, 3.320, 14.388)	Sb	Te

Chapitre II : Recherche bibliographique sur les phases MAX

		Hf ₂ SnN (7.72, 3.31, 14.3)	
	Tl	Pb	Bi
	Ti ₂ TiC (8.63, 3.15, 13.98)	Ti ₂ PbC (8.55, 3.20, 13.81)	
	Zr ₂ TiC (9.17, 3.36, 14.78)	Zr ₂ PbC (9.2, 3.38, 14.66)	
	Hf ₂ TiC (13.65, 3.32, 14.62)	Hf ₂ PbC (12.13, 3.55, 14.46)	
	Zr ₂ TiN (9.60, 3.3, 14.71)		

Tableau II.1 : les différentes phases MAX connues à ce jour (la masse volumique théorique est en gras (g/cm³) et est suivie des paramètres de maille a et c en angström).

II.1.Structures des phases MAX

II.1.1.Composition chimiques

Les phases MAX tirent leur nom de leur composition chimique $M_{n+1}AX_n$ avec :

M : un métal de transition (titane, chrome, zirconium...).

A : un Élément du groupe A (silicium, aluminium, Étain...).

X : l'azote ou le carbone. L'indice n varie de 1 à 3, et les structures M₂AX, M₃AX₂ et M₄AX₃ correspondantes sont nommés respectivement 211, 312 et 413.

Figure II.1 shows the periodic table with elements M, A, and X highlighted. The legend indicates: Atomic number, Symbol, Name. The chemical formula $M_{n+1}AX_n$ is shown with M in yellow, A in red, and X in blue.

Figure II.1 Localisation dans le tableau périodique des Éléments constitutifs des phases MAX

II.1.2. Structure cristallographique

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, les phases MAX présentent une symétrie hexagonale et sont décrites par le groupe d'espace $P63/mmc$ (D_4) avec deux formules unitaires par maille élémentaire. Sur la **Figure II.2** sont représentées les cellules unitaires pour les phases 211, 312 et 413. Dans chaque cas, nous avons alternance de couches pures de l'élément M séparées par des couches de l'élément A, les atomes X remplissant les sites octaédriques entre les couches M. La différence entre ces trois groupes réside uniquement sur le nombre de couches M. Dans le cas du groupe 211 (par exemple : Cr₂AlC) nous avons deux couches de l'élément M, trois pour le groupe 312 et quatre pour le groupe 413.

Cependant, dans tous les cas, l'atome X occupe les sites octaédriques formés par les atomes M. Les éléments A se situent au centre de prismes trigonaux qui forment des sites de volume plus grand que celui des sites octaédriques et ils sont donc à même d'accueillir des atomes A plus gros. Les octaèdres M₆X sont identiques à ceux trouvés dans les structures cubiques de type NaCl.

Les structures 312 et 413 sont plus compliquées que la structure 211 avec deux différents sites de l'élément M, notés MI et MII. La structure 413 a également deux sites X différents, notés XI et XII. Suivant Etzkorn et al [34], les atomes M liés aux atomes A on les désigne comme MI et ceux liés seulement aux atomes X comme MII. La même chose vaut pour les atomes X ; ceux liés à un atome MI on les désigne comme XI, et ceux liés seulement à MII comme XII.

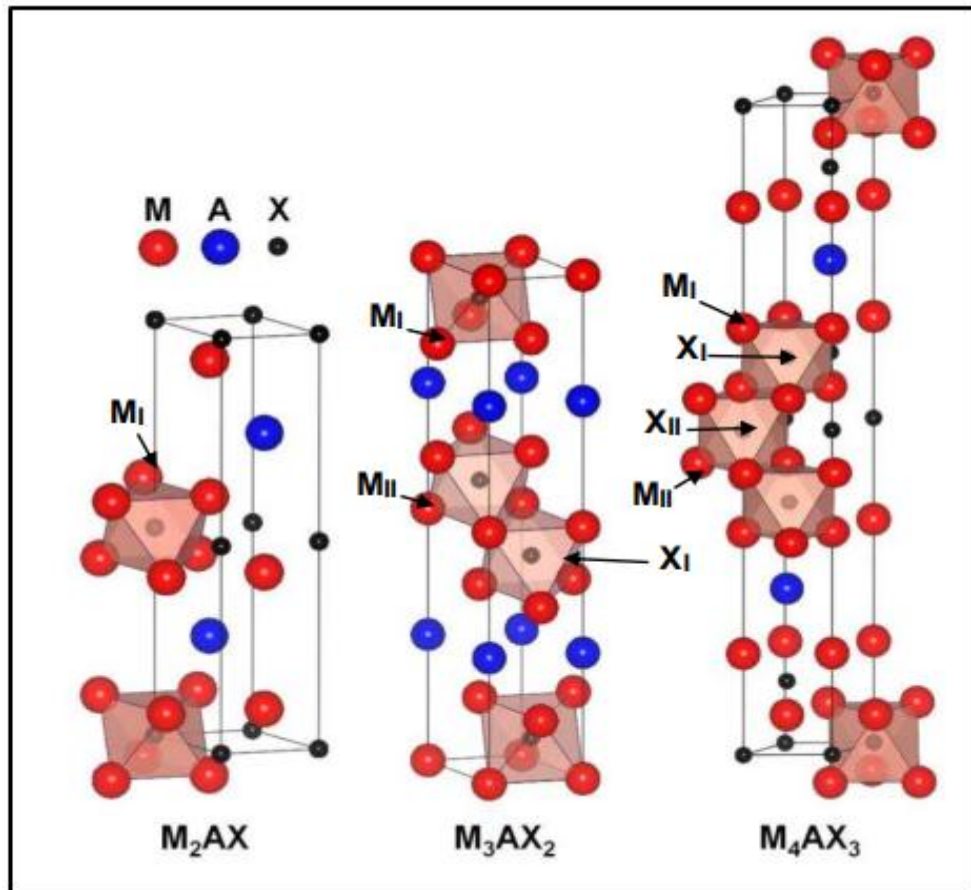


Figure II.2: cellules unitaires des phases 211, 312 et 413.

II.1.3. Structure électronique

Les liaisons dans les phases MAX ont des points communs avec celles existant dans les deux matériaux binaires TiC et TiN stœchiométriques pour lesquels coexistent les trois principaux types de liaison : métalliques, covalentes et ioniques. Il en est de même pour les phases MAX ainsi que le prouvent les résultats de calculs *ab initio* dont la validité a été établie [32] par comparaison avec des mesures spectroscopiques telles l'absorption des rayons X (XAS) ou de pertes d'énergie des électrons (EELS). A titre d'illustration, sont représentées sur la **Figure II.3** les densités totales d'états des trois phases 211 qui sont Ti₂AlN, Ti₂AlC et Nb₂AlC obtenues à l'aide du code Wien2k [33].

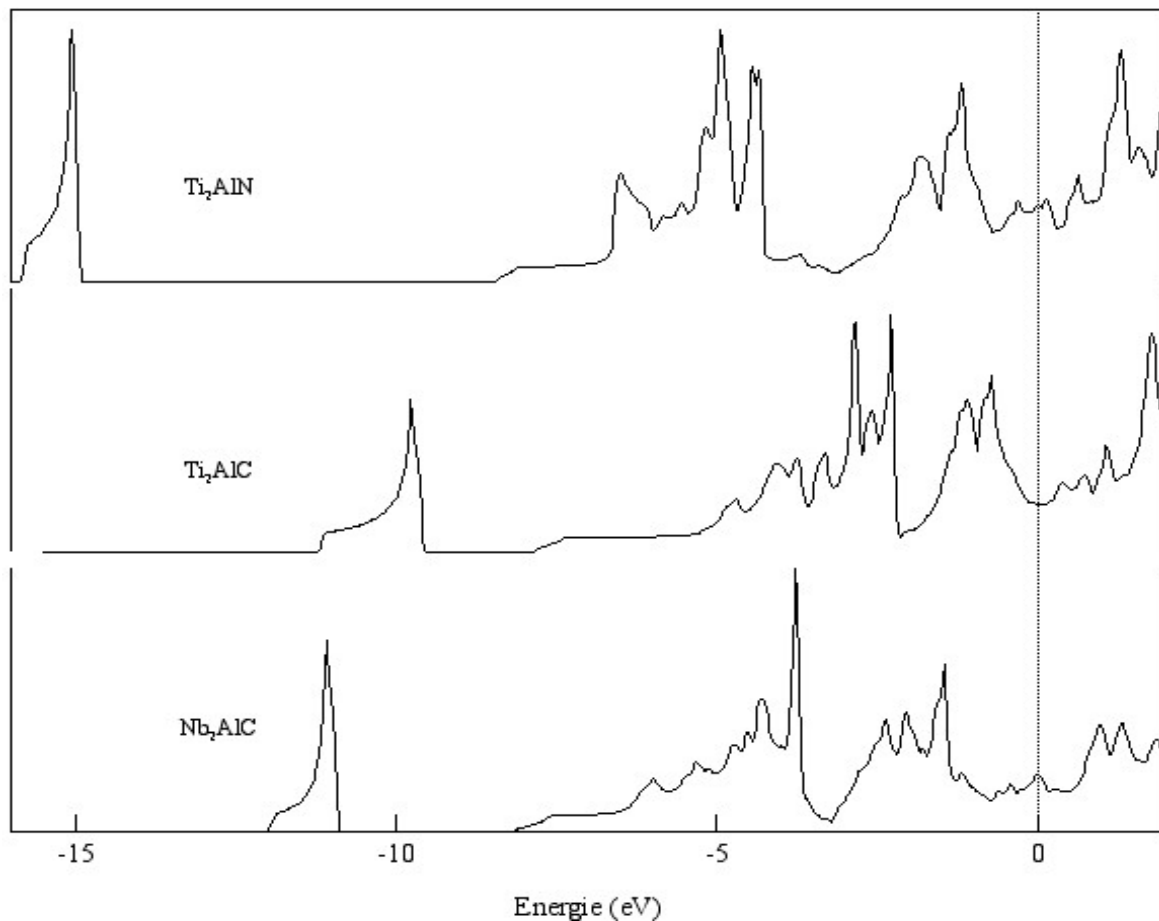


Figure II.3 : densités d'états totales (TDOS) de Ti_2AlN , Ti_2AlC et Nb_2AlC . La ligne pointillée dénote la position du niveau de Fermi E_F .

On note une densité d'états non nulle au niveau de Fermi (**Tableau II**) ce qui atteste du caractère métallique des phases MAX. On remarque sur ces TDOS la présence de trois bandes. La plus profonde est relative essentiellement aux états X s. Les deux autres, l'une proche du niveau de Fermi et la seconde légèrement plus profonde correspondent à des hybridations, et donc sont caractéristiques de l'existence de liaisons covalentes, ainsi que mis en évidence sur la **Figure II.4** où sont représentées les densités d'états locales (LDOS) décomposées par site dans le cas de Ti_2AlN . On voit d'après cette décomposition que parmi les deux bandes sus-citées, la plus profonde correspond à une hybridation M d X p, alors que celle située juste sous le niveau de Fermi correspond à une hybridation M d Al p.

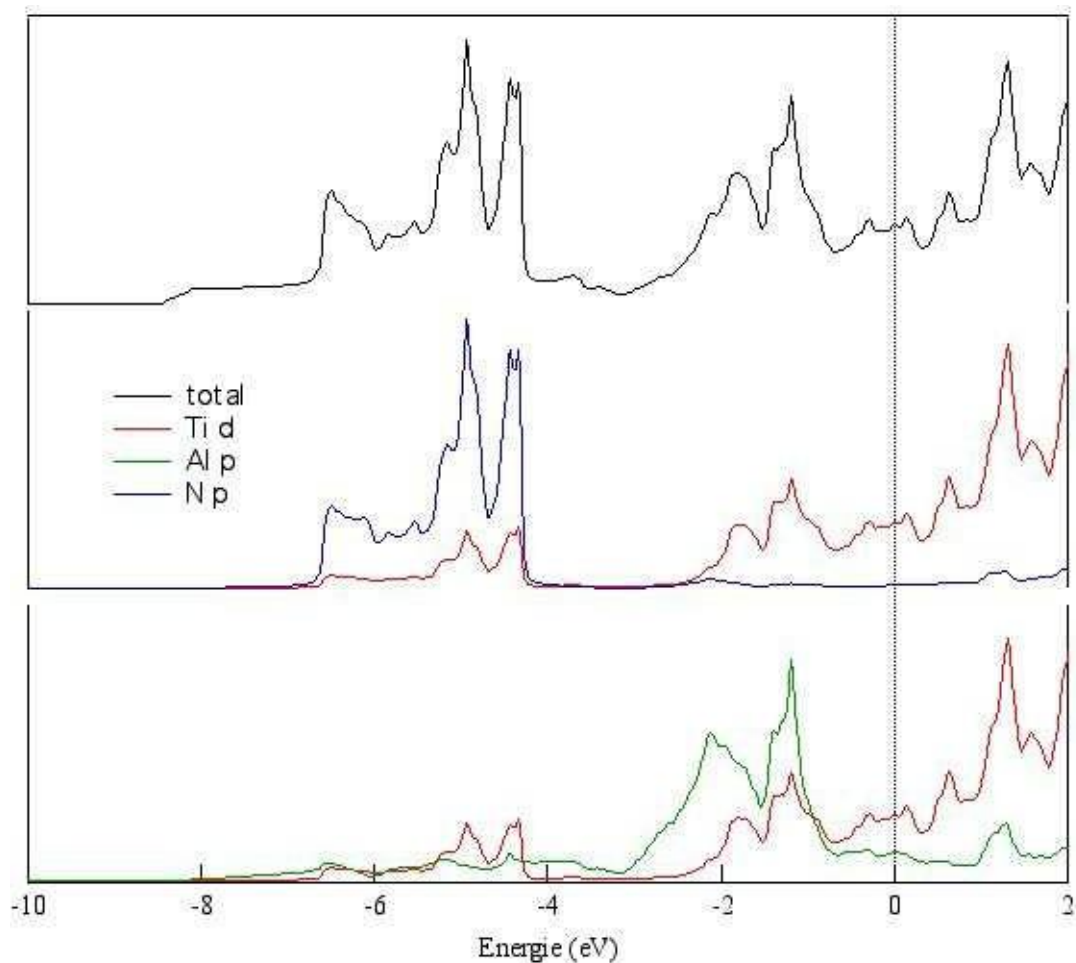


Figure II.4 : TDOS (haut), hybridations (LDOS) Ti d N p (milieu) et Ti d Al p (bas) dans Ti_2AlN .

II.2. Propriétés des phases MAX

C'est la structure lamellaire, caractérisée par l'exceptionnelle robustesse des liaisons M-X combinée à la relative faiblesse en cisaillement des liaisons M-A qui est à la base des inhabituelles propriétés des phases MAX.

Thermiquement, élastiquement, chimiquement, et électriquement, les phases MAX partagent les mêmes avantages que l'élément binaire MX correspondant. Elles sont élastiquement rigides, conductrices thermiques et électriques.

II.2.1. Propriétés mécaniques des phases MAX

Les propriétés mécaniques des phases MAX sont étonnantes. La majorité des études effectuées sur la phase Ti_3SiC_2 . Comme la plupart des matériaux, les propriétés mécaniques de Ti_3SiC_2 dépendent de la taille des grains. Dans les prochains paragraphes, on fera à deux types de microstructures différentes : microstructures à petits grains (FG : fine grains) et gros grains (CG : Coarse Grains). Les courbes déformation-contrainte typiques à la phase Ti_3SiC_2 (déformation par compression) à différentes températures sont reproduites sur la (Figure II.6) [34]. A température ambiante et pour une vitesse de déformation de $5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$, la rupture est fragile. La contrainte à la rupture est fonction de la taille de grains : pour les microstructures à petits grains elle a lieu à environ 1 GPa et pour celles à gros grains à environ 700 MPa. A $1200\text{ }^\circ\text{C}$ il apparaît une zone non linéaire dans la courbe déformation-contrainte suivie d'une région de durcissement. A $1300\text{ }^\circ\text{C}$, la réponse déformation-contrainte en compression, présente trois étapes, dénotées respectivement A, B, C dont (Figure II.6) (A) un régime élastique (B) une étape de déformation inélastique, ou régime de durcissement apparent, et (C), un adoucissement avant rupture. A plus hautes températures, l'étendue du régime d'adoucissement est plus importante que celui du régime de durcissement. Les allongements à la rupture sont alors supérieurs à 15 %.

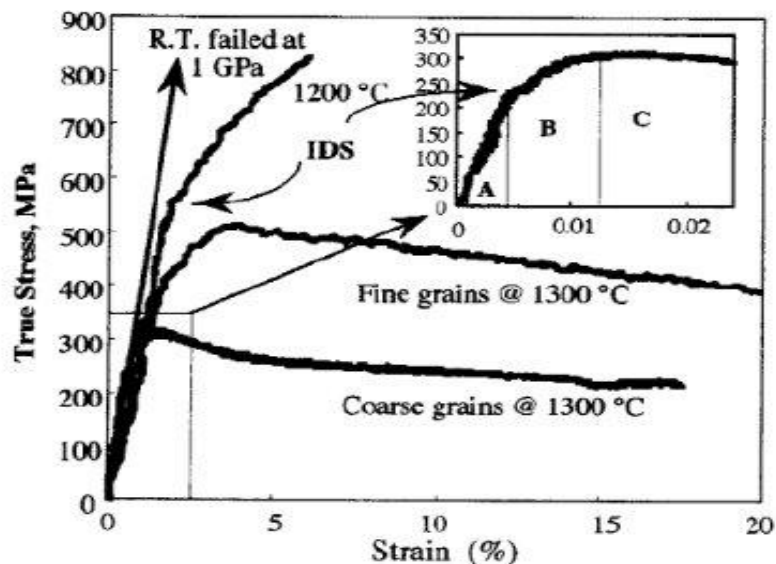


Figure II.5 : Courbes déformation-contrainte de Ti_3SiC_2 à différentes températures pour différentes tailles de grains. On remarquera ici l'apparition de 3 régimes en compression [34].

Chapitre II : Recherche bibliographique sur les phases MAX

Phase MAX	Densité (Mg.m ⁻³)	G (G Pa)	E (G Pa)	
Phase 413				
Ti ₄ AlN ₃	4.7	127	330	0.22
Nb ₄ AlC ₃	7	127	306	0.2
Ta ₄ AlC ₃	13.2	132	324	0.23
Phase 312				
Ti ₃ SiC ₂	4.5	139	343	0.2
Ti ₃ GeC ₂	5.6	142	343	0.19
Ti ₃ AlC ₂	4.2	124	297	0.2
Phase 211				
Ti ₂ AlC	4.1	118	277	0.19
Ti ₂ AlN	4.25	120	285	0.18
Ti ₂ SC	4.62	129	293	0.16
V ₂ AlC	4.8	116	235	0.2
Cr ₂ AlC	5.1	116	288	0.24
Cr ₂ GeC	6.9	80	208	0.29
Nb ₂ AlC	6.3	117	286	0.21
Nb ₂ SnC	8.0	-	216	-
Ta ₂ AlC	11.46	121	292	0.2
Hf ₂ SnC	11.2	-	237	-
Zr ₂ SnC	6.9	-	178	-

Tableau II.2 : Densité, module de cisaillement (G), module d'Young (E) et le coefficient de Poisson de certaines phases MAX

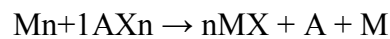
II.3. Décomposition thermique des phases MAX

Les phases MAX sont connues pour subir une décomposition en leurs phases MX binaires respectives en dissociant l'élément A à des températures spécifiques au composé et dans diverses atmosphères. À ce jour, la décomposition thermique des phases MAX dans diverses atmosphères a été étudiée pour un ensemble limité de phases MAX, à savoir, Ti₄AlN₃, Ti₃SiC₂, Ti₃AlC₂, Ti₂AlC, Ti₂AlN et Cr₂AlC. Dans la plupart des cas, la

Chapitre II : Recherche bibliographique sur les phases MAX

décomposition a entraîné la formation des phases binaires respectives, par exemple, TiCx, TiNx et CrCx.[35]

On le sait que ces phases MAX se décomposeront comme les carbures ternaires 211 et 312 via la sublimation de l'élément du groupe M et la désintercalation de l'élément du groupe A comme suit :[36]



La susceptibilité de les phases MAX à la décomposition thermique soit influencée par des facteurs tels que :

- Pureté des poudres et matériaux frittés
- Température
- Pression de vapeur
- Ambiance
- Le type d'éléments chauffants utilisés [37].

II.3.1. Mécanismes de diffusion

Les phénomènes de la diffusion atomique ont été décrits dans de nombreux ouvrages La diffusion est un phénomène de transfert atomique activé thermiquement qui, dans un solide, correspond aux déplacements des particules (atomes, ions, électrons libres) à l'intérieur d'un système. La migration des particules est due à un gradient de potentiel qui peut être d'origine chimique (gradient de potentiel chimique), électrique (champ électrique), mécanique (gradient de contrainte) ou encore thermique (gradient de température). Ce gradient représente la force motrice de la diffusion. Dans un réseau cristallin, la migration des atomes est rendue possible par l'existence de défauts ponctuels (lacunes, sites interstitiels) ou étendus (dislocations, joints de grains). Il y a deux principaux mécanismes de diffusion d'atomes à travers un solide qui sont préférentiellement mis en jeu suivant le site occupé par les atomes considérés. Les atomes de substitution diffusent préférentiellement par un mécanisme lacunaire, les atomes migrent par l'intermédiaire de sites vacants (ou lacunes). Les plus petits atomes dans les interstices de la maille cristalline peuvent migrer d'un site interstitiel à un autre. [38,39].

II.4. La phase Cr₂AlC

Le carbure de chrome à base d'Al (Cr₂AlC) appartient à la famille des phases 211 MAX. (Cr₂AlC) a été considéré comme un candidat prometteur pour les revêtements à haute température, tolérants à la déformation et résistants à la corrosion en raison de son excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion, aux chocs thermiques et à l'élasticité élevée (rigidité) [40,41]. De plus, comme d'autres matériaux de phases MAX, la désintercalation d'Al dans Cr₂AlC accompagnée d'une transformation topotactique s'est produite à température élevée lors de l'ajout de Cr₂AlC dans la matrice métallique.

L'introduction de la phase MAX à base d'Al dans la poudre de Ni pur entraîne non seulement la formation in-situ de particules céramiques dures de Cr₃C₂, mais provoque également la diffusion d'atomes d'Al dans la matrice de Ni pour obtenir des précipités Ni(Al, Cr) [42, 43].

II.5. L'élaboration des phases MAX

Divers chercheurs ont essayé de synthétiser des phases MAX en employant différentes méthodes de synthèses. Il est possible aujourd'hui d'élaborer des phases MAX sous plusieurs formes distinctes, sous forme de matériaux massif poly cristallins ou monocristallins ou bien sous forme de films minces.

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

- La technique HP « Hot pressing »
- La technique SPS « Spark Plasma Sintering »
- La technique SC « Slip Casting »
- La technique HIP « Hot Isostatic Pressing »

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

Chapitre II : Recherche bibliographique sur les phases MAX

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

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

II.6. Conclusion sur leurs propriétés générales

Les phases MAX sont des matériaux de structure nano-lamellaire à maille cristallographique hexagonale dues aux propriétés physiques, chimiques et mécaniques remarquablement exceptionnelles, Ceci dit, leurs propriétés peuvent être résumées comme étant une forte combinaison des propriétés métalliques et céramiques illustrées dans le **Tableau II.4**. Un tel panel de propriétés mérite donc qu'on leur porte attention.

Propriétés métalliques	Propriétés céramiques
<ul style="list-style-type: none">- Excellents conducteurs électriques et Thermiques.- Très résistants aux chocs thermiques.- Tolérants à l'endommagement.- Facilement usinables.- Faible dureté.- Ténacité élevée.	<ul style="list-style-type: none">- Bonne résistance à l'oxydation.- Bonne résistance aux acides et aux bases.- Bonne résistance à la fatigue.- Réfractaires à haute température (>1300°C).- Conservation de l'essentiel des propriétés mécaniques à haute température.- Grande rigidité et faible densité.

Tableau II.3: Résumé des principales propriétés des phases MAX

Les phases MAX ont été synthétisées sous plusieurs formes distinctes, divers chercheurs y-ont arrivé en employant différentes méthodes de synthèses basées sur le principe de métallurgie des poudres.

Chapitre III:

**Technique expérimentale,
Elaboration et caractérisation**

III.1. Introduction

Le but de cette partie expérimentale est l'étude de l'élaboration d'un composite MAX/NI par un compactage uni axial à froid suivi par un traitement thermique. On a utilisé plusieurs techniques expérimentales avec des caractérisations physico-chimique et mécanique effectuées pour identifier les phases obtenues après l'élaboration, on a commencé par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie optique (MO), l'essai de dureté Vickers (HV) et pin-on-disk tribomètre (TRB).

III.2. Elaboration des échantillons

Dans cette partie on va aborder les différentes étapes que l'on a suivies pour élaborer nos échantillons :

III.2.1. choix des poudres

On a utilisé deux types de poudres : une poudre de NICKEL pure (99.99%, Aldrich chemical company, Inc) pour former la matrice métallique (**Figure III.1.a**).

Et pour le renfort on a utilisé une poudre de phase MAX de type Cr_2AlC (**Figure III.1.b**) commercialisée sous le nom MAXthal 211 (Sandvik Heating Technology, Sweden).

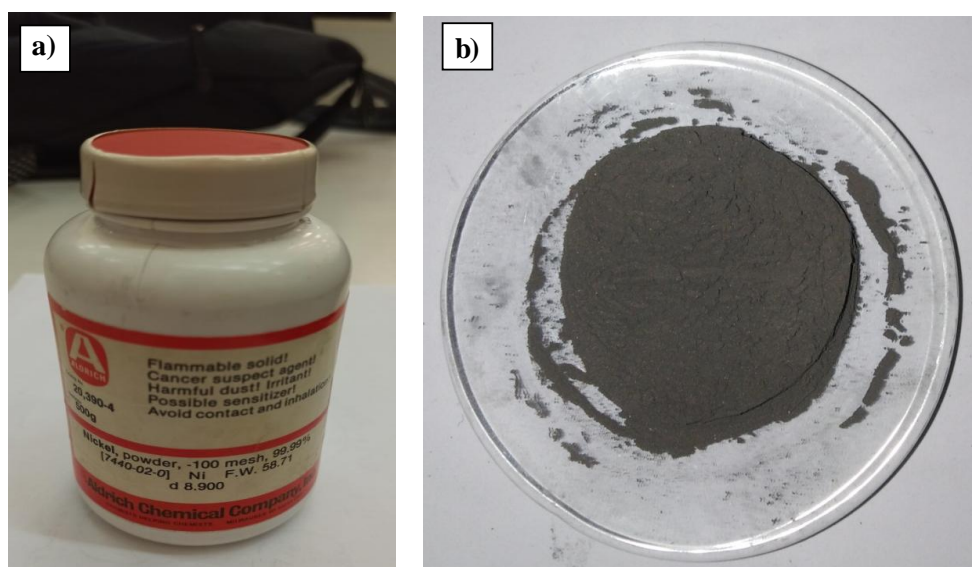


Figure III.1 Les poudres de : a) Nickel , b) Cr_2AlC .

III.2.2. la pesée des poudres

Afin de comparer les caractéristiques entre les différents échantillons, nous avons ajouté le renfort dans différents proportions tout au long du processus de pesée suivants le tableau III.1.

Echantillon	Ni		Cr ₂ AlC		Nomination
	m (g)	%. en poids	m (g)	%. en poids	
1	100	4	0	0	NI
2	95	3.8	0.2	5	NCAC5
3	90	3.6	0.4	10	NCAC10
4	80	3.2	0.8	20	NCAC20

Tableau III.1: Compositions des échantillons élaborées.

Les poudres ont été pesées à l'aide d'une balance de précision de 10^{-4} (g) au niveau de laboratoire études et recherche en technologie industrielle (LERTI).



Figure III.2 Balance de précision 10^{-4} (g)

III.2.3. Le mélange des poudres

Le mélange des poudres a été fait à l'aide d'un mélangeur rotatif en utilisant des boîtes en plastic fermé (contenants des billes d'acier) pendant 1 heure. Le rôle de cette opération c'est d'homogénéiser les poudres.

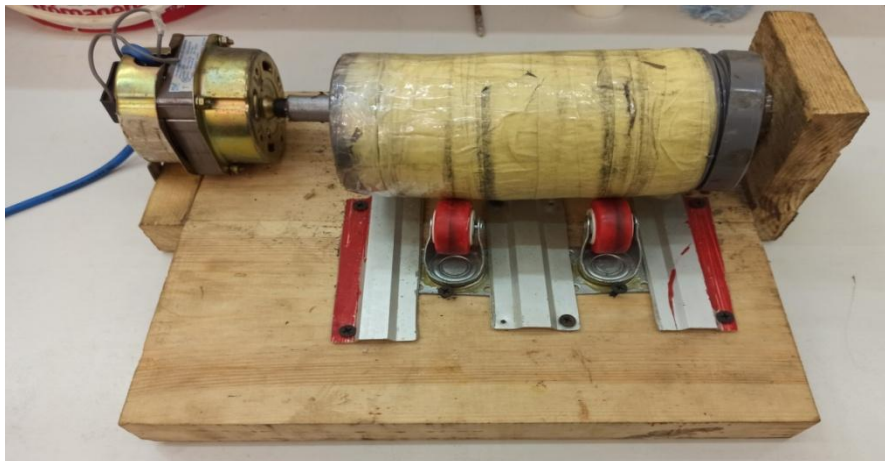


Figure III.3 Le mélangeur rotatif.

III.2.4. Compactage à froid

Après la pressée et le mélange des poudres, on la met dans un dispositif (16,5 mm) avant de faire le compactage uni-axiale à froid en utilisant une presse hydraulique de type (HYDRAULIC SHOP PRESS 50TON), en appliquant une pression de 10 Tonnes pendant 10 minutes.

Cette opération a été faite au sein de laboratoire (LTSM) (université de Blida 1).



Figure III.4 Un dispositif de compactage



Figure III.5 La presse hydraulique

III.2.5. Le frittage

On a mis les pastilles obtenues par le compactage à froid sur des portes échantillons en céramique réfractaire, afin de les placer dans le four de frittage.

Un four tubulaire de type Nabertherm a été utilisé pour le traitement thermique (frittage) libre (naturel) au niveau de laboratoire études et recherche en technologie industrielle (LERTI) (université de Blida 1).

Le cycle thermique de frittage est représenté dans la **Figure III.7** ($T_f=1050\text{ °C}$ avec un temps de maintien $t = 4$ heures) ; après traitement les pastilles ont été refroidies à four fermé.



Figure III.6 Four tubulaire de frittage

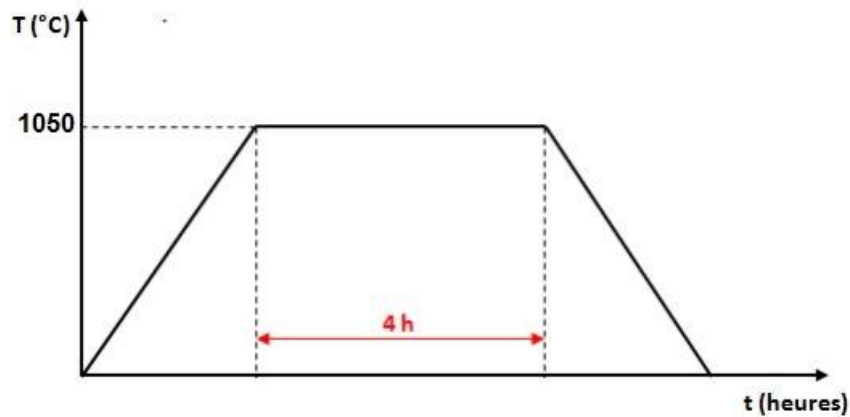


Figure III.7 Cycle thermique de frittage

III.2.6. Préparation métallographique

III.2.6.1. Pré-polissage des échantillons

Après le traitement thermique, les échantillons vont subir des opérations de polissage avec une polisseuse mécanique au niveau de laboratoire SDM (université de Blida 1) pour l'obtention d'un très bon état de surface, les échantillons doivent être rectifiés avant d'être examinés au microscope. Donc pour cela on a utilisé des papiers abrasifs de granulométrie croissante (de 80 à 3000) sur une polisseuse rotative avec lubrification à l'eau (**Figure III.8**).



Figure III.8 Polisseuse mécanique

III.2.6.2. Polissage de finition

Le polissage de finition a été réalisé manuellement avec une pate diamanté de $3\mu\text{m}$ et $1\mu\text{m}$ sur un papier feutre afin d'avoir une surface à l'état miroir. Cette opération a été faite au niveau de laboratoire études et recherche en technologie industrielle (LERTI) (université de Blida 1).



Figure III.9 solution diamante de $1\mu\text{m}$ et $3\mu\text{m}$

III.3. Techniques de caractérisation

III.3.1. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été faite en utilisant un diffractomètre de type Rigaku (Figure III.10) au sein de laboratoire Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaire (université de Blida 1). La technique d'analyse par diffraction des rayons X

Chapitre III : Technique expérimentale, Élaboration et caractérisation

repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La source des rayons X est constituée d'un tube scellé à anticathode en cuivre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Le diffractomètre est piloté grâce à un microordinateur comprenant les logiciels de commande, d'enregistrement et de traitement des résultats. Pour nos analyses, l'intervalle de balayage de l'angle de diffusion 2θ choisi est de 5 à 80° avec un pas de 0.04° .

L'identification des phases a été faite avec le logiciel (X'Pert High Score Plus), qui permet d'identifier les phases par comparaison du diffractogramme de notre échantillon à ceux des matériaux de référence regroupées dans une banque de données.



Figure III.10 diffractomètre des rayons X de type Rigaku

III.3.2. Microscopie optique

La microscopie est une technique utilisée pour inspecter les échantillons au niveau microstructurale. Pour se faire, on a utilisé un microscope optique de type Nikon Eclipse LV150N équipé d'une caméra connectée à un ordinateur et permettant d'enregistrer la micrographie observé.

La microscopie optique a été faite au niveau de laboratoire études et recherche en technologie industrielle (LERTI) (université de Blida 1).



Figure III.11 La microscopie optique

III.3.3. La dureté

A l'aide d'un duromètre de type Vickers (INOVATEST NEMESIS 9100), on a effectué les mesures de dureté sur les différents échantillons, avec une charge de 5 kgf et un temps de maintien de 10 seconde. L'appareil est équipé avec un système qui donne la mesure automatique des deux diagonales de l'empreinte. On a pris la moyenne de 5 indentations pour chaque échantillon ; c'est pour toucher tous les régions de chaque échantillon.

La mesure de dureté VICKERS fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carré. L'empreinte a la forme d'un carré dont les faces opposées font un angle de 136° . La charge appliquée est comprise entre 1 et 120 kgf. Le côté de l'empreinte est de l'ordre de 0.5 mm.

Chapitre III : Technique expérimentale, Élaboration et caractérisation

La dureté Vickers est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$HV = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g \cdot d^2} \dots\dots\dots(III.1)$$

Tels que :

HV = Dureté Vickers [kgf. mm⁻²]

F = Force appliquée [N]

d = Moyenne des diagonales de l'empreinte [mm]

g = : Accélération terrestre.(9,80665 [mm. s⁻²]

La mesure de dureté pour nos échantillons a été faite au niveau de laboratoire études et recherche en technologie industrielle (LERTI) (université de Blida 1).

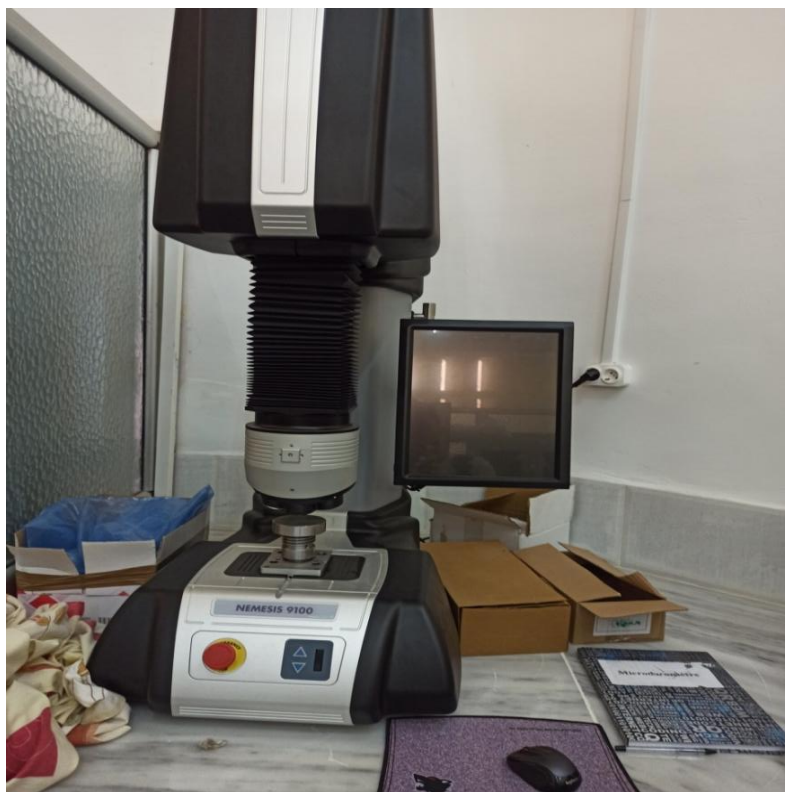


Figure III.12 Duromètres INOVATEST NEMESIS 9100.

III.3.4. L'essais de tribologie

La tribologie est la science et l'ingénierie des surfaces en interaction en mouvement relatif. Il comprend l'étude et l'application des principes de frottement, de lubrification et d'usure.

Chapitre III : Technique expérimentale, Élaboration et caractérisation

Les essais d'usure par glissement à sec ont été réalisés en configuration bille sur disque à atmosphère ouverte, en utilisant un tribomètre de type (CSM Tribometer, Switzerland). La bille été constitué d'un acier de type 100cr6 avec 6mm \varnothing et une dureté de HV~ 8GPa. Les tests ont été effectués sous des charges normales appliqués de 1, 5 et 10 N et un glissement relatif (vitesse de 5 cm/s, et sur une distance de 150 m). Le coefficient de frottement à l'état d'équilibre (μ) de chaque configuration a été déterminé on prenant la moyenne des valeurs de μ de 10 dernier mètres enregistrés.

Le profilomètre TRIBOtechnique 2D a été utilisé pour mesurer la rugosité arithmétique Ra ($Ra < 0,05 \mu\text{m}$) et les profils 2D des surfaces des échantillons après essais.

Les taux d'usure spécifiques (WR) ont été fournis par le logiciel de tribomètre en utilisant la formule suivante :

$$\mathbf{WR} = \mathbf{V}/(\mathbf{F}_N \cdot \mathbf{d}) \dots\dots\dots(\text{III.2})$$

Où \mathbf{V} représente le volume d'usure (qui a été calculé en trouvant la surface des tracés 2D fournie par l'ordinateur et la multiplier par la circonférence de la piste, c'est-à-dire $2\pi r$), \mathbf{F}_N est la charge normale appliquée et \mathbf{d} représente la distance totale parcourue par la bille lors de l'expérience de glissement.

Les tests de tribologie ont été faits au niveau de laboratoire études et recherche en technologie industrielle (LERTI). (Université de Blida 1).

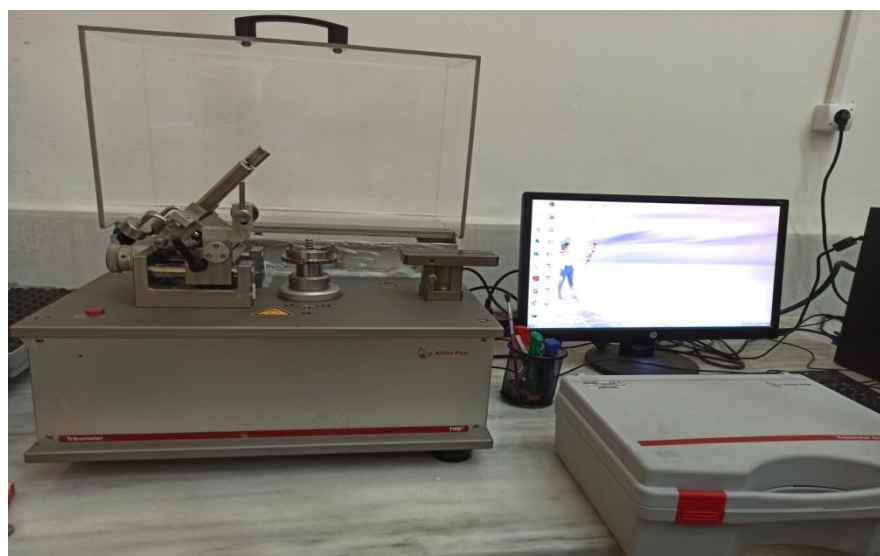


Figure III.13 CSM Tribometer, Switzerland

Chapitre IV:

Résultats et discussion

IV.1. Introduction

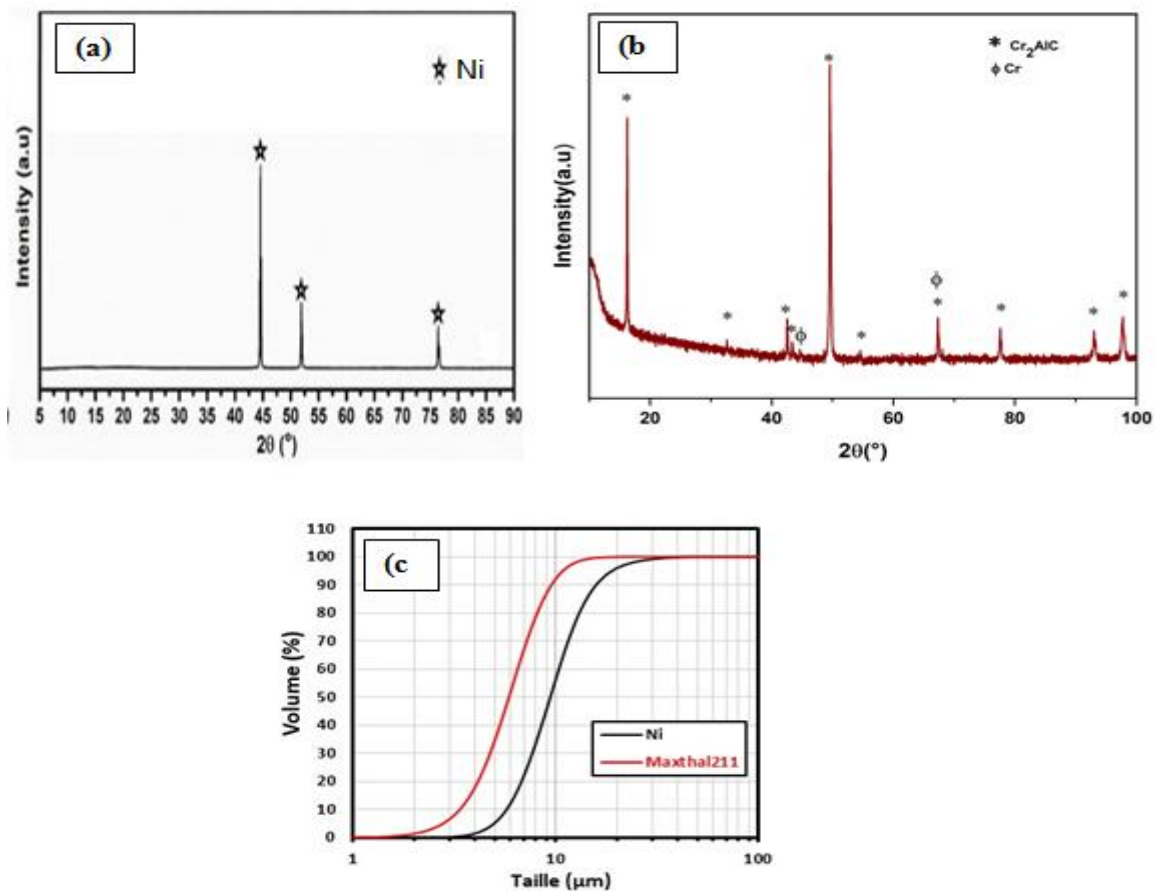
Après l'élaboration et caractérisation des composites (Ni/Cr₂AlC), nous portons et discutons dans ce chapitre les différents résultats microstructuraux et de tribologie de nos échantillons.

IV.2. Diffraction par rayons X (DRX)

La Figure IV.1.a : montre le diffractogramme des rayons X de la poudre du nickel ; l'identification de phases montrées que la phase est monophasée et elle ne contient pas d'impuretés.

La Figure IV.1.b : montre le diffractogramme des rayons X de la poudre du Cr₂AlC ; l'identification de phases montrées que la phase est biphasée; elle contient une petite quantité d'impuretés de type Cr.

La Figure IV.1.c : Distribution granulométrique de poudres initiales; la taille de Ni et de ~ 3–30 μm et la taille de MAXthal 211 (Cr₂AlC) et de ~ 2–15 μm.



Figures IV.1 : (a) Diffraction des rayons X de Nickel ; (b) Diffraction des rayons X de la phase MAX Cr₂AlC ; (c) distribution granulométrique des poudre Ni et Cr₂AlC [48].

Chapitre IV : Résultats et discussion

La figure IV.2 montre les diffractogrammes des rayons X des différents composites NCAC ; la présence des pics de Ni (dans les courbes de DRX) dans toutes les échantillons est logique car ils contiennent des quantités importantes de cette poudre. Les diffractogrammes indiquent que le composite NCAC5 contient deux phases : Ni et des traces de carbure de chrome (CrC), et l'absence totale de la phase Cr₂AlC qui a été décomposée. Aucune trace d'Aluminium n'a été détectée ; la quantité d'Al dans cet échantillon est très petite, donc lors la décomposition de Cr₂AlC, l'Al libéré diffuse probablement par substitution dans la maille de nickel, car ils ont la même structure cristalline (CFC) et presque la même taille d'atome.

La phase Cr₂AlC a été totalement décomposée dans les composites NCAC10 et NCAC20, ou on peut voir la présence de quatre différentes phases (Figure IV.2): Ni, les carbures de chrome CrC et Cr₂₃C₆, et l'intermétallique Ni₃Al. Cette dernière peut être formée après la diffusion de l'Al libéré (à partir de la phase Cr₂AlC) dans la maille de Ni.

Il est bien connu que l'élément A dans la phase MAX tels que l'aluminium ont des pressions de vapeur élevées et deviennent volatiles à des températures élevées.

Donc le processus de décomposition des phases MAX est censé d'être selon l'équation suivante [44] :



Selon la littérature, la température de décomposition de la phase MAX Cr₂AlC et de l'ordre 1500°C [45]. pour notre cas, la température de frittage été 1050 °C et la phase MAX est totalement décomposé, ce qui est probablement due à la présence du nickel. Donc on peut dire que le nickel peut faciliter la décomposition de la phase MAX Cr₂AlC à des températures plus bas.

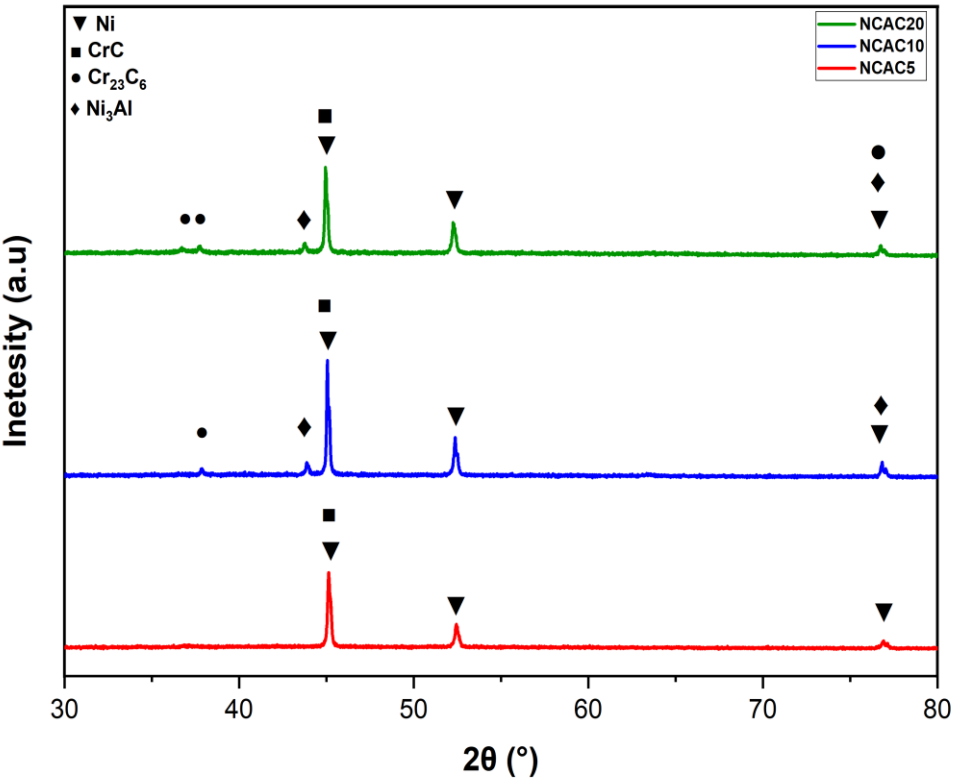
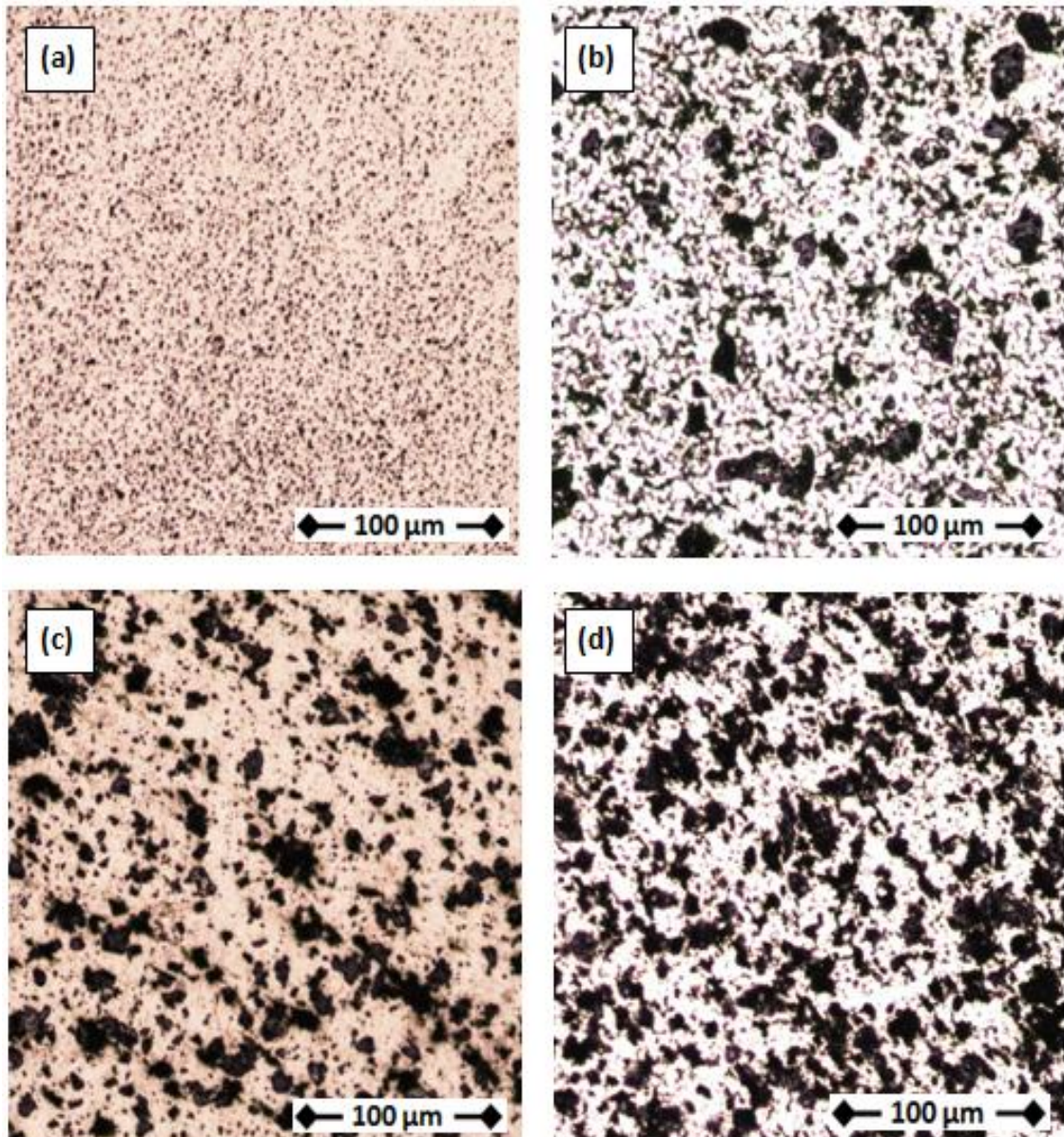


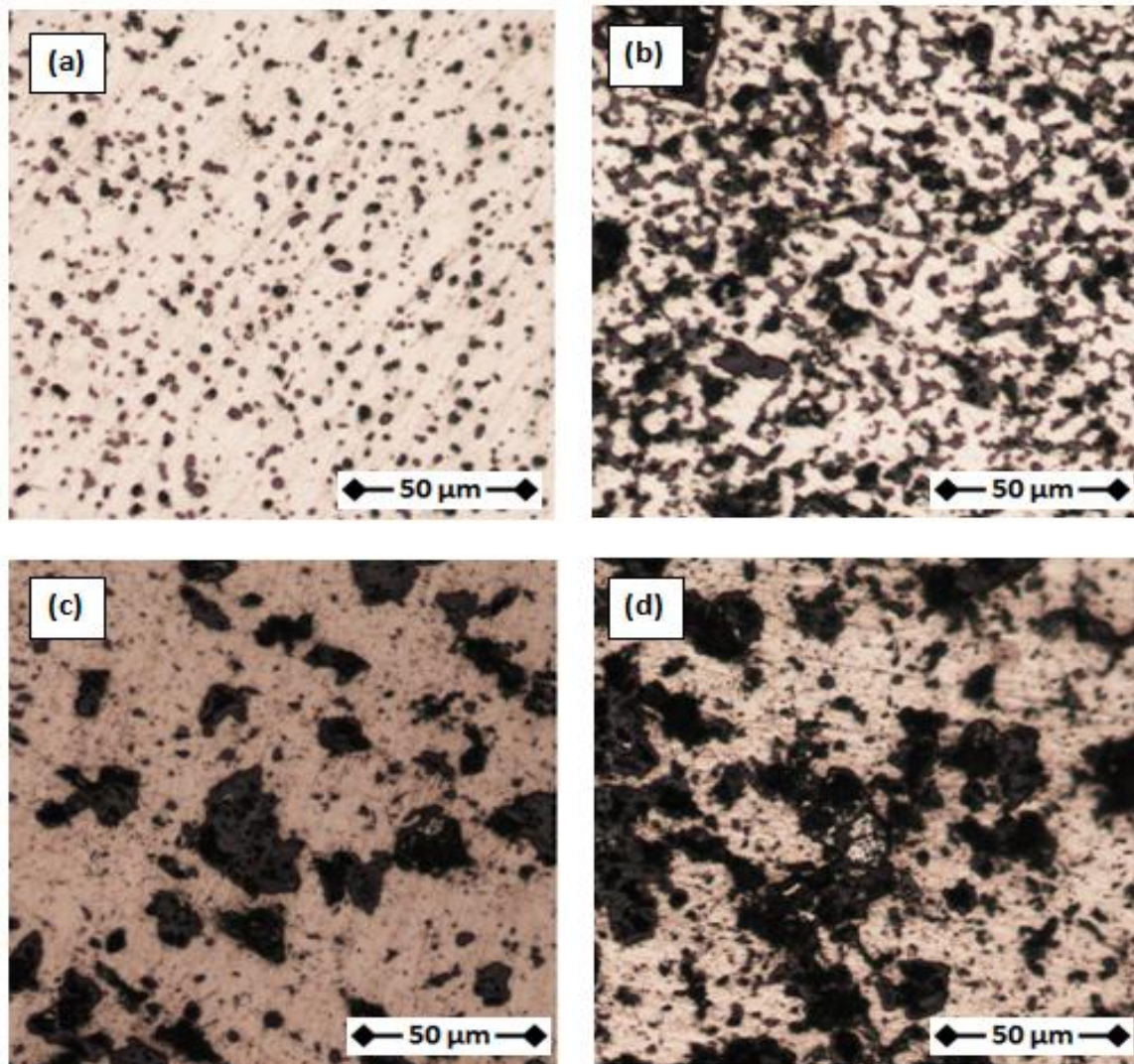
Figure IV.2 : Diffraction des rayons X des différents composites NCAC.

IV.3. Microscopie optique

Les figures IV.3 et IV.4 montrent les micrographies résultantes par la microscopie optique sur les composites (Ni/Cr₂AlC) avec différents pourcentages (Ni, NCAC5, NCAC10, NCAC20) respectivement.



Figures IV.3 : Micrographies résultantes par la microscopie optique (grandissement de 100μm) sur les composites (Ni/Cr₂AlC) avec différents pourcentages (Ni, NCAC5, NCAC10, NCAC20) respectivement (a, b, c, d).



Figures IV.4 : Micrographies résultants par la microscopie optique (grandissement de 50µm) sur les composites (Ni/Cr₂AlC) avec différents pourcentages (Ni, NCAC5, NCAC10, NCAC20) respectivement (a, b, c, d).

On remarque dans les figures IV.3.a et IV.4.a que l'échantillon contient juste le nickel pur (la zone blanche) et des porosités (les points noirs), et pour les autres composites (NCAC5, NCAC10, NCAC20) on peut constater la distribution des particules de renfort (zones sombres) de façon homogène. Comme nous avons également conclu que des nouvelles phases ont été formées, confirmées par la DRX.

D'autre part, ces images confirment que la quantité de renfort dans la matrice augmente avec l'augmentation de pourcentage de phase MAX (figures : IV.3.b-d, IV.4.b-d).

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.4. La dureté

Les composites NCAC ont montrés des valeurs de dureté Vickers plus élevée par rapport au Nickel pur (tableau. IV.1). Un ajout de 5 % en poids des particules ont entraîné une augmentation de la dureté de la matrice de nickel d'environ 190% ($H_v = 1,45$ GPa) et c'est la valeur enregistrée la plus élevée. Avec une augmentation de la teneur en Cr_2AlC (10 % en poids), une légère diminution de la dureté du composite est observée ($H_v = 1,02$ GPa). Dans l'échantillon NCAC20, la dureté a continuée de diminuer ; cette diminution est due probablement à l'augmentation de taux de porosités (figure IV.6) résultant après le rétrécissement volumique causé par la transformation de Cr_2AlC en CrC (carbure de chrome) [46].

	HV (Gpa)					
Échantillon	HV 1	HV2	HV 3	HV 4	HV5	Moyenne
Ni	0,7835	0,715	0,77	0,769	0,796	0,7667
NCAC5	1,41	1,37	1,53	1,48	1,464	1,4508
NCAC10	0,91	1,05	1,1	1.044	0.997	1,02
NCAC20	0,71	0,65	0,66	0,8	0,74	0,712

Tableau IV.1: Résultats de la dureté Vickers (Gpa) pour les différents échantillons.

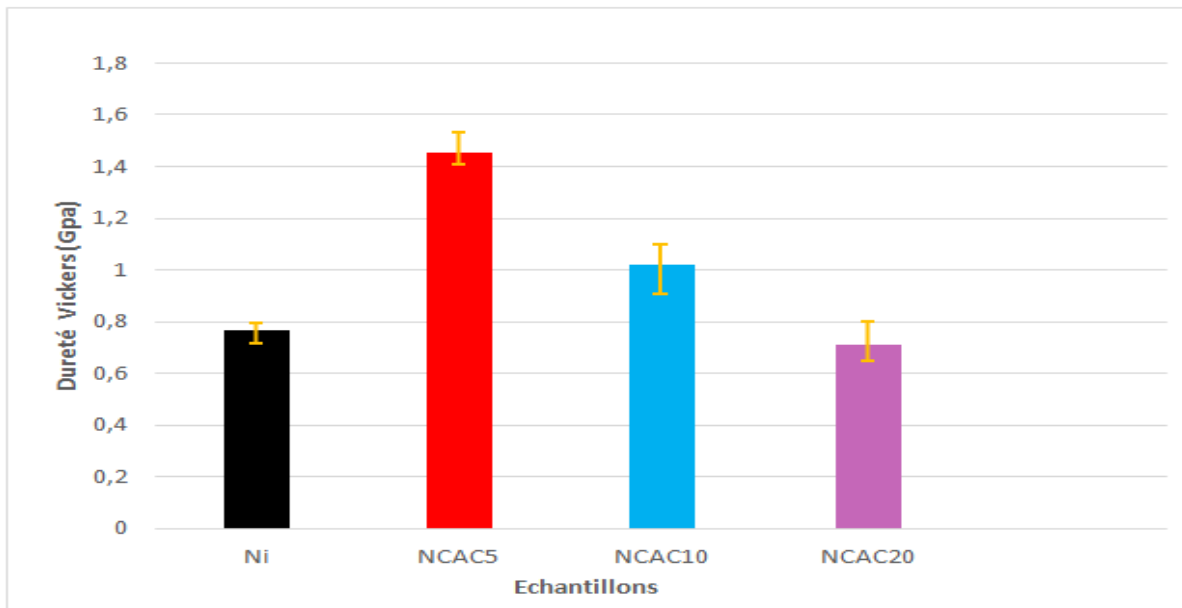


Figure IV.5 : Histogramme de la dureté Vickers pour les différents échantillons.

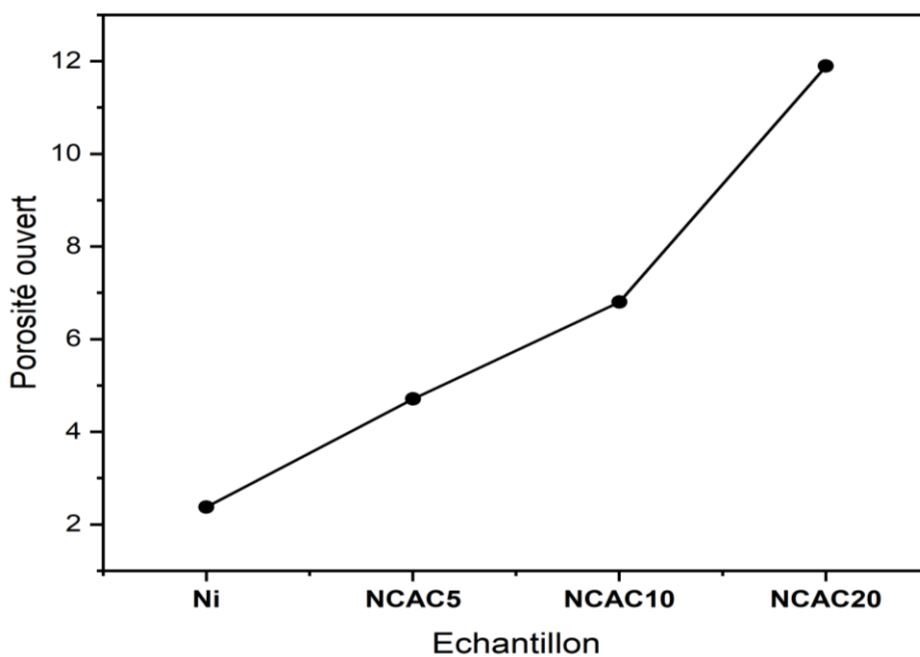


Figure IV.6 : graphe de porosité ouverte de tous les échantillons.

IV.5. Le comportement à l'usure et au frottement

Les Figures IV.7a-c montre la variation du coefficient de frottement (μ) par rapport au glissement de 150 m de distance sous toutes les charges appliquées des échantillons Ni pur et composites NCAC.

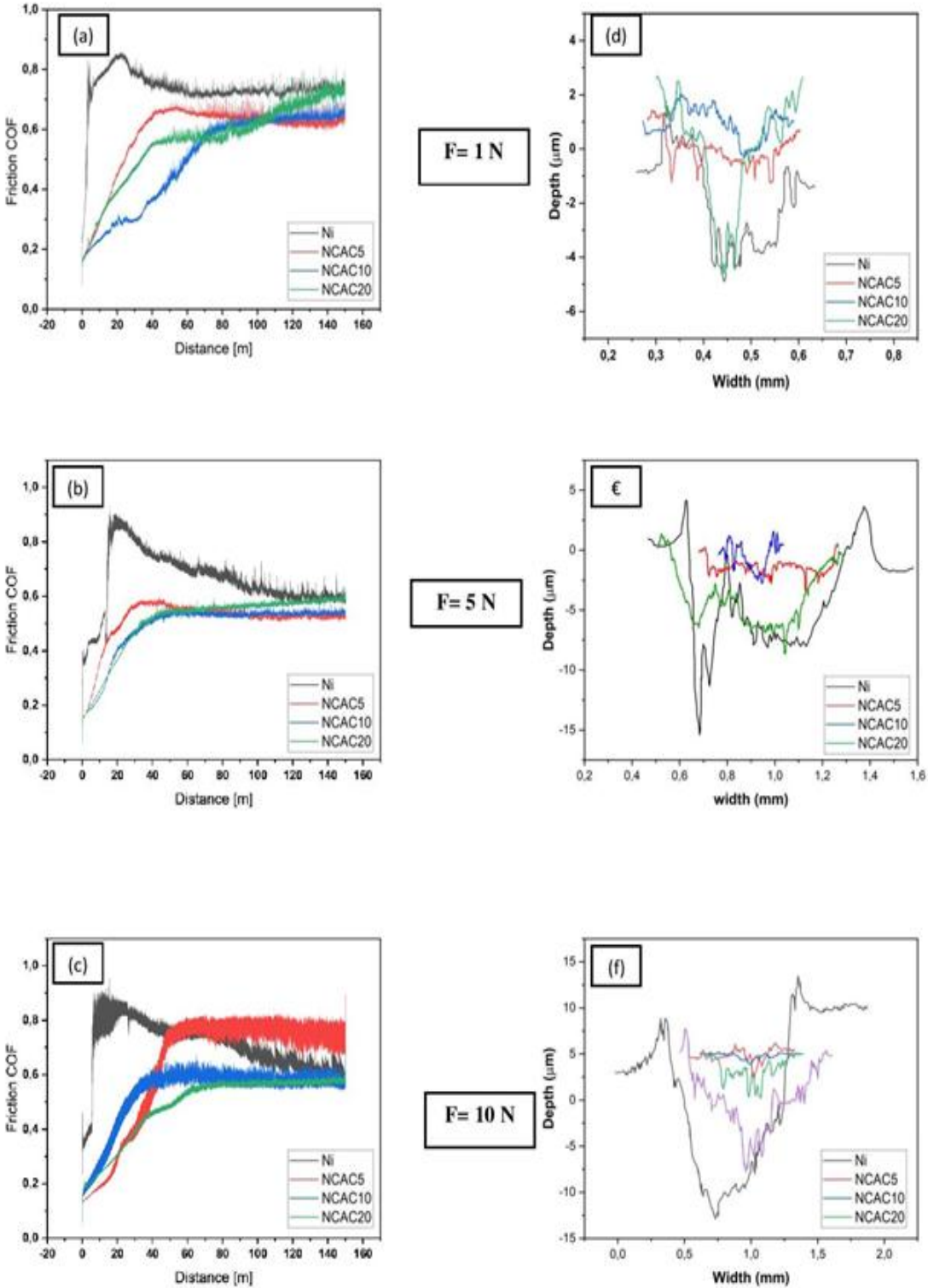


Figure IV.7 : Variation du frottement COF avec la distance de glissement du couple composites NCAC/acier 100Cr6 à (a) 1 N, (b) 5 N et (c) 10 N. (d), (e) et (f) représentent les profils 2D de toutes les traces d'usure après les tests de tribologie pour les composites NCAC sous 1 N, 5 N et 10 N, respectivement.

Chapitre IV : Résultats et discussion

Dans le cas du nickel pur, sous toutes les charges, μ présente de fortes fluctuations qui pourraient être attribués au contact cohésif intense entre la bille d'acier 100Cr6 et le disque de nickel [47]. D'autre part, les composites NCAC présentent moins de fluctuations qui passent d'un composite à autre. En effet, la présence de particules dures de CrC réduit la surface de contact nominale entre la matrice Ni et la bille d'acier 100Cr6, de plus, elle affaiblit le comportement de cohésion du contact [44].

Sous des charges de 1 N et 5 N, pour les composites NCAC, on constate que les coefficients de frottement moyens à l'état d'équilibre sont inférieurs à ceux du nickel pur (Figure IV.7.a et b, Figure IV.8) ; et dans le cas où la charge appliquée est 10 N on remarque que μ de nickel pur est supérieur à ceux des composites renforcées par 10% et 20% de Cr_2AlC mais il est inférieur par rapport à NCAC5 (Figure IV.7.c), ce dernier est l'échantillon le plus dur. On peut attribuer ça au rôle d'obstacles joué par les particules dures de carbure de chrome qui cause une grande résistance contre la surface d'usure.

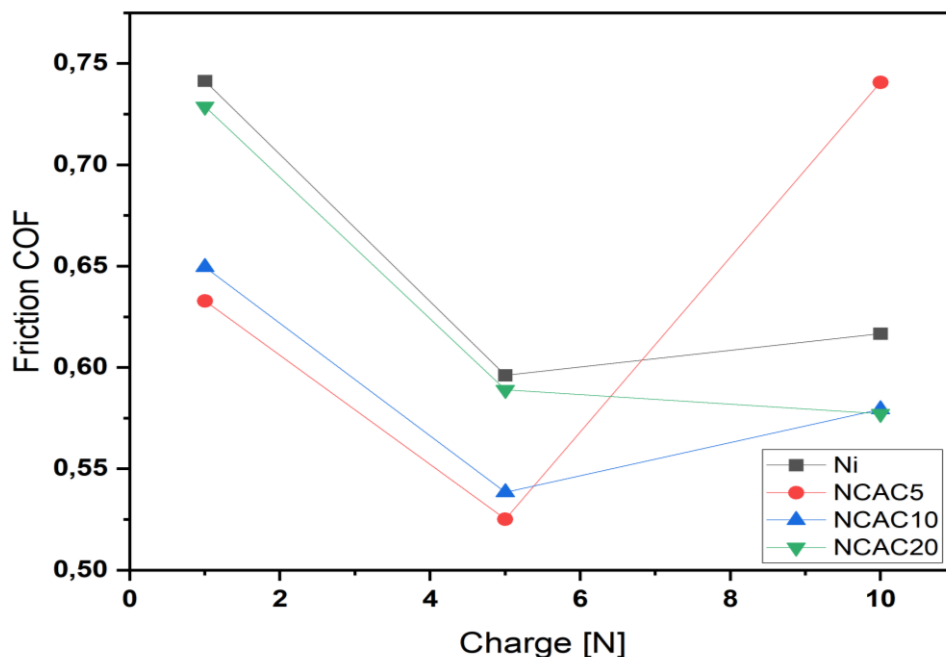


Figure IV.8 : Moyenne des dernières 10m de la valeur de coefficient de frottement à (1N, 5N, 10N) des différents échantillons

D'autre part, pour les échantillons élaborés, les coefficients de frottement diminuent avec l'augmentation de la charge appliquée de 1 à 5N. Cela pourrait être attribué à la formation d'un tribofilme avec des propriétés lubrifiantes lors du glissement (Figure IV.9).

Chapitre IV : Résultats et discussion

Avec l'augmentation de la charge jusqu'à 10 N, dans le cas de NCAC5, les valeurs des coefficients de frottement augmentent considérablement, tandis que les valeurs augmentent légèrement dans les composite NCAC10 et NCAC20.

L'effet de les charges appliquées sur les taux d'usure (WR) des échantillons élaborés (nickel et les composites NCAC) est illustré dans les figures IV.7d-f et IV.9. Les profils 2D (figures IV.7d-f) montrent que les profondeurs des pistes d'usure des composites élaborés sont beaucoup plus petites que ceux du nickel pur sous toutes les charges normales appliquées, ce qui indique une amélioration de la résistance à l'usure.

Avec une charge croissante à 10 N, tous les composites conservent un comportement d'usure doux sous toutes les charges appliquées.

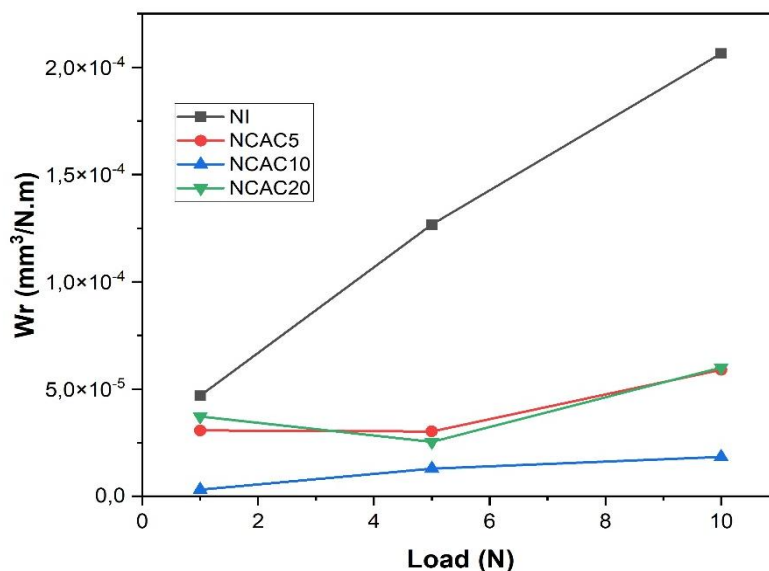


Figure IV.9 : Le taux d'usure calculé (WR) des composites Ni pur et NCAC sous différentes charges appliquées.

Un résumé des résultats WR enregistrés est présenté à la Figure IV.9. Pour tous les échantillons testés, le taux d'usure augmenté à mesure que la charge appliquée augmente. Parmi les combinaisons coulissantes testées, le tribopair NCAC10 / 100Cr6 a montré les WR les plus bas par rapport au NCAC5 et NCAC20/100Cr6 (voir tableau IV.2).

Chapitre IV : Résultats et discussion

	WR (mm ³ /N.m)			
Charge(N)	Ni	NCAC5	NCAC10	NCAC20
1	4,69E-05	3,07E-05	3,13E-06	3,72E-05
5	1,27E-04	3,02E-05	1,29E-05	2,54E-05
10	2,07E-04	5,90E-05	1,84E-05	6,00E-05

Tableau IV.2 : Résumé des résultats du taux d'usure des échantillons élaborés sous différentes charges appliquées.

Des vues panoramiques des traces d'usure générées sous les différentes charges appliquées pour tous les échantillons élaborés sont présentées à la figure IV.10. Toutes les traces d'usure représentées sont caractérisées par la présence d'un tribofilms. Ces tribofilms peuvent être composés d'oxydes de fer Fe_3O_4 et $\alpha-Fe_2O_3$ [48].

Ces micrographies montrent que les échantillons NCAC sous toutes les charges ont une résistance à l'usure mieux que le nickel pur. Les traces d'usure sur le composite NCAC5 sont plus étroites par rapport aux d'autres échantillons, ce qu'on peut l'expliquer par sa dureté élevé qui a rendu l'échantillon plus résistant à l'usure.

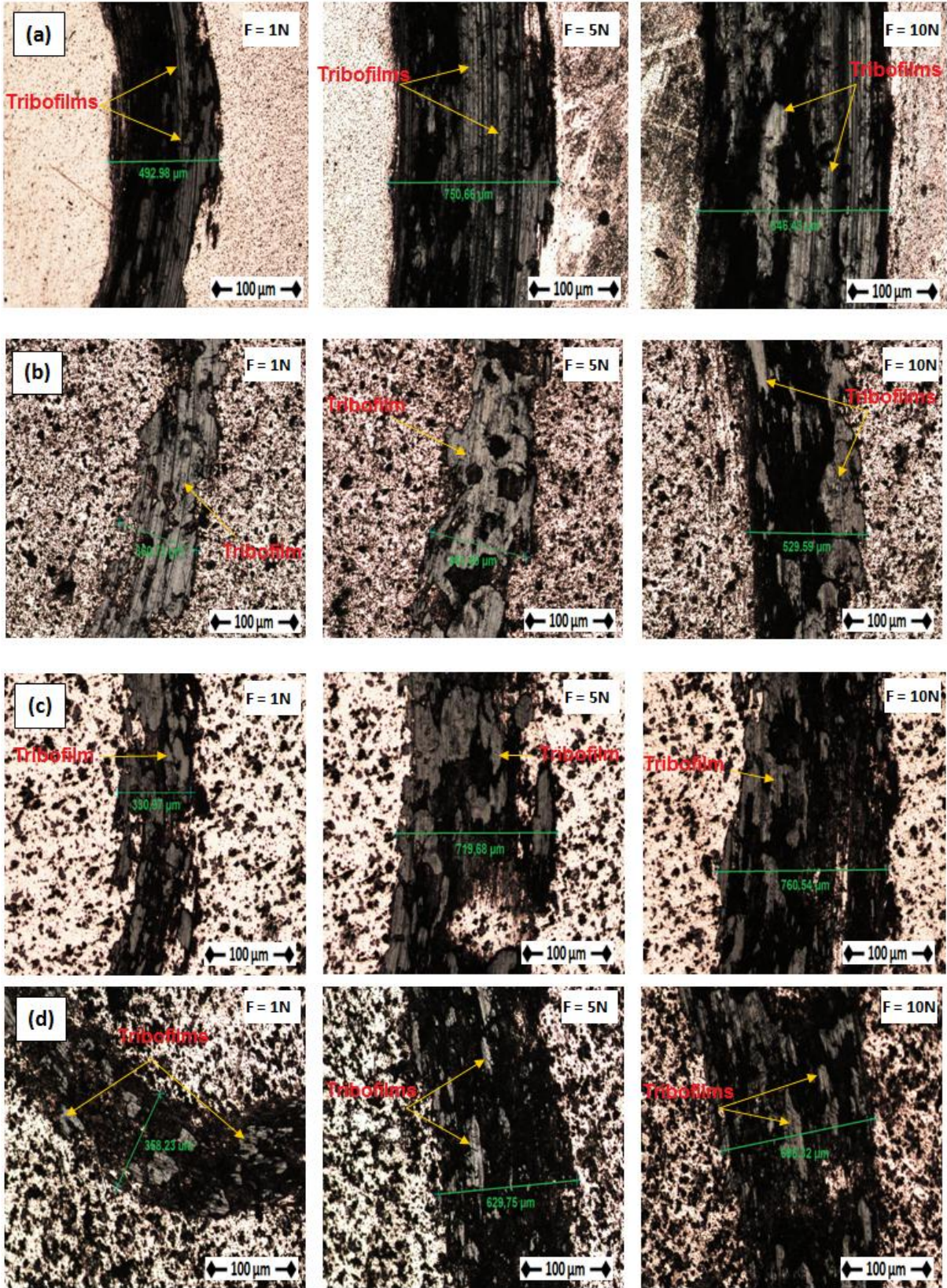
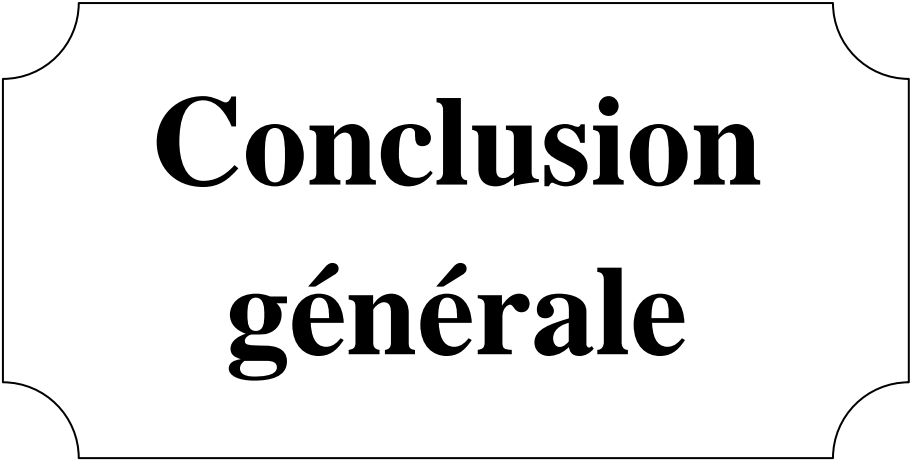


Figure IV.10 : micro graphies de microscope optique des traces d’usure des composite NCAC et Ni pure : (a) Ni pure; b) NCAC5; c) NCAC 10 et d) NCAC20 respectivement.



**Conclusion
générale**

Conclusion générale

Conclusion

Le but de ce travail c'est de d'élaborer et caractériser des composites à matrice métallique à base de Nickel avec la phase MAX comme renforcement, et étudier l'effet de la composition (Ni/MAX) sur les propriétés mécaniques.

Comme première étape d'analyse de l'échantillon, nous avons utilisé le DRX pour déterminer les nouvelles phases contenues dans notre CMM. Les résultat obtenue ont été analysé a l'aide de logiciel Xpert hight Score.

Les résultats de l'analyse a montré que nous avons réussi a fabriqué des nouveaux phase ($\text{CrC} \cdot \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \cdot \text{Ni}_3\text{Al}$).

La caractérisation microstructurale d'un composites (Ni/ Cr_2AlC) avec des différents pourcentages, montre une formation des nouvelles phases pour le système après la décomposition de la phase MAX.

Après l'analyse des résultats, nous avons procédé une analyse par microscope optique, on a vu que les particules de la céramique sont répartis de façon homogène dans la matrice de Nickel.

Pour la caractérisation mécanique, on a vu que la céramique MAX à améliorer la dureté du Nickel, l'échantillon NCAC5 (1.45 GPa) dans le système (Ni/ Cr_2AlC) à montrer une valeur de dureté supérieure à celle du Nickel pur (0.78 GPa). a cause de la formation des in-situ ($\text{CrC} \cdot \text{Cr}_{23}\text{C}_6$) qui ont une valeur du dureté élevée.

L'image de microscope optique a été traité avec le logiciel (Image J) les résultats ont montrés une augmentation de la porosité a cause de la formation des nouvelles phases obtenues par rapport a celle de (Cr_2AlC) et l'interaction de l'Aluminium (Al) avec le nickel (Ni) qui donne par la suite de précipité de (Ni_3Al).

Nous avons aussi établis un test de TRIBOLOGIE avec un tribomètre, Des tests standards d'usure par friction bille (100Cr6) sur disque sous différentes charges appliquées ont été effectués sur les surfaces composites à température ambiante.

les résultats ont montrés une amélioration du coefficient du frottement dans l'échantillon (NCAC5) par rapport ou nickel pur.

Conclusion générale

Le taux d'usure de ses échantillons (NCAC5, NCAC10, NCAC20) a montrés que les profondeurs des pistes d'usure des composites sont plus petits que celle du nickel a cause de la formation de (CrC).

Bibliographie

Bibliographie

Bibliographie

- [1] J. Masounave, N. Villar : Elaboration des composites à particules. Techniques de l'Ingénieur.
- [2] J. M. BERTHELOT. Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures. 5ème édition, 2012, pp3-6. Paris.
- [3] INTRODUCTION TO Composite Materials Design THIRD EDITION.
- [4] I.A. Ibrahim, F.A. Mohamed, E.J. Lavernia, Particulate reinforced metal matrix composites — a review, J. Mater. Sci. 26 (1991) 1137–1156.
- [5] M.Y. Zhou, L.B. Ren, L.L. Fan, Y.W.X. Zhang, T.H. Lu, G.F. Quan, M. Gupta, Progress in research on hybrid metal matrix composites, J. Alloys Compd. 838 (2020) 155274, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155274>.
- [6] Autar K. Kaw. -Mechanics of Composite Materials. -Boca Raton : CRC Press Taylor & Francis Group, 2006. 466p
- [7] Patrick Hairy. Les composites à matrice métallique pour résister à l'usure. Metalblog, 2018
- [8] P.Hairy, Les composites à matrice métallique pour résister à l'usure, <https://metalblog.ctif.com/2018/03/19/les-composites-a-matrice-metallique-pour-resister-a-lusure/>
- [9] A. Kremer : étude du choix structurel d'outils coupants en diamant revêtu ou polycristallin massif pour l'usinage compétitif et environnemental des composites à matrice métalliques et renfort céramique particulaire (CMM Al/SiC). Thèse de docteur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers ParisTech. Mai 2009.
- [10] M.R. Ghomashchi et A. Vikhrov : Squeeze casting : an overview. Journal of Materials Processing Technology, 101:1–9, 2000.
- [11] Salim Dermarkar : Matériaux composites à matrice métallique. Techniques de l'Ingénieur, M250.
- [12] SINGER (R.F.) et al. Metallurgical Transaction, vol. 11A, 1895, d'après Angers (1980).

Bibliographie

- [13] LLYOD (D.J.). – Brevet EUR 0271222. Production of metal matrix composites.
- [14] Cherradi, N., Delfosse, D., Ilschner, B., & Kawasaki, A. (1996). Matériaux à gradient: exploitation du concept et techniques de production par métallurgie des poudres. *Revue de Métallurgie*, 93(2), 185-196.
- [15] D. Bouvard et G. Cizeron «La métallurgie de poudre », N° 270, volume25, 1994.
- [16] Robert Girsching : La métallurgie des poudres, Edition la « revue d'optique » ; 1951.
- [17] Arnaud Franchon : Métallurgie des poudres, Institut des Matériaux Industriels (IMI), canada ; Novembre 2002.
- [18] M. Eudier « Métallurgie des poudres, fabrication des produits frittés », *Technique de l'Ingénieur*, M864, M866.
- [19] A. NDAYISHIMIYE ; un nouveau procédé de frittage de céramiques à basse température : le frittage hydrothermal. Développement et approche mécanistique ; Thèse de docteur de l'université de Bordeaux ; Décembre 2017.
- [20] R.M. German, “Chapter Six - Geometric Trajectories during Sintering”; pp. 141–181 in *Sinter. from Empir. Obs. to Sci. Princ.* Edited by R.M. German. Butterworth-Heinemann, Boston, 2014.
- [21] F. V Lenel, “Sintering in the Presence of a Liquid Phase”, *Aime Trans*, 15 [4] 1–19 (1948).
- [22] R.M. German, “Chapter Nine - Sintering With a Liquid Phase”; pp. 247–303 in *Sinter. from Empir. Obs. to Sci. Princ.* Edited by R.M. German. Butterworth-Heinemann, Boston, 2014.
- [23] F. Paul, W. Menesklou, J.R. Binder, G. Link, X. Zhou, and J. Haußelt, “Impact of microwave sintering on dielectric properties of screen printed Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thick films”, *J. Eur. Ceram. Soc.*,34[3] 687–694 (2014).
- [24] P. Yadoji, R. Peelamedu, D. Agrawal, and R. Roy, “Microwave sintering of Ni-Zn ferrites : comparison with conventional sintering”, *Mater. Sci.*, 98 [3] 269–278 (2003).
- [25] M. Oghbaei and O. Mirzaee, “Microwave verses conventional sintering: A review of

Bibliographie

- fundamentals, advantages and applications”, *J. Alloys Compd.*, 494 [1–2] 175–189 (2010).
- [26] M.N. Rahaman and L.C. De Jonghe, “Sintering of Ceramics”; pp. 187–264 in *Handb. Adv. Ceram. Mater. Appl. Process. Prop.* 2003.
- [27] T. Vasilos and R.M. Spriggs, “Pressure Sintering: Mechanisms and Microstructures for Alumina and Magnesia”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 [10] 493–496 (1963).
- [28] C. Estournès, “Mise en forme de matériaux par frittage flash”, *Tech. l’ingénieur Fabr. Addit. - Impr. 3D*, base docum [ref. article : in56] (2006).
- [29] H. Nowotny, “Strukturchemie Einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn”, *Prog. Solid State Chem.*, H. Reiss, Ed., 2, 27, (1970).
- [30] M.W. Barsoum, “The $Mn_{n+1}AX_n$ Phases: A New Class of Solids; Thermodynamically Stable Nanolaminates”, *Prog. Solid St. Chem.*, 28, 201 (2000).
- [31] V. I. Ivchenko and T. Y. Kosolapova, “Conditions of Preparation of Ternary Ti-C-Al alloy Powders”, *Porosh. Met.*, 150, 1 (1975).
- [32] G. Hug, M. Jaouen, M.W. Barsoum, “X-ray absorption spectroscopy, EELS, and full-potential augmented plane wave study of the electronic structure of Ti_2AlC , Ti_2AlN , Nb_2AlC , and $(Ti_{0.5}Nb_{0.5})_2AlC$ ”. *Physical review B* 71, 024105 (2005).
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59, 399 (1990).
- [34] M.W. Chase, C.A. Davies, J. R. Downey, D.J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud, *JANAF Thermodynamic Tables, Third Ed.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14, Supp. 1 (1985).
- [35] Griseri, M., Tunca, B., Lapauw, T., Huang, S., Popescu, L., Barsoum, M. W., ... Vleugels, J. (2019). Synthesis, properties and thermal decomposition of the Ta_4AlC_3 MAX phase. *Journal of the European Ceramic Society*
- [36] I.M. Low¹, W.K. Pang¹, S.J. Kennedy², R.I. Smith³ ¹Centre for Materials Research, Department of Imaging and Applied Physics, Curtin University of Technology, GPO Box U 1987, Perth WA, Australia ²The Bragg Institute, ANSTO, PMB 1, Menai, NSW 2234,

Bibliographie

Australia 3 ISIS Facility, Science and Technology Facilities Council, Rutherford Appleton Laboratory, Harwell Science and Innovation Campus, Didcot, Oxfordshire OX11 0QX, UK

[37] Thermal Decomposition of MAX Phases. Professor Jim Lo. Centre for Materials Research Department of Imaging and Applied Physics, Curtin University of Technology.

[38] J. Philibert, « Diffusion et transport dans les solides », Editions de physique, (1985).

[39] Y. Adda, J. Philibert, « la diffusion dans les solides », Presses Universitaires de France, 1966.

[40] W.D. Ling, P. W, D.Q. Zhao, Y.P. Shao, J.Z. Duan, J.F. Han, First principles investigation of mono-vacancy defective properties of Cr₂AlC, Phys. B Condens. Matter 552 (2019) 178–183.

[41] Z. Wang, G.S. Ma, L.L. Liu, L. W, P.L. Ke, Q.J. Xue, A.Y. Wang, High-performance Cr₂AlC MAX phase coatings: oxidation mechanisms in the 900–1100°C temperature range, Corrosion Sci. 167 (2020) 108492.

[42] Wenqiang Hu, Zhenying Huang, Leping Cai, Cong Lei, Microstructural characterization and mechanical properties of a novel TiC-based cermet bonded with Ni₃(Al,Ti) and NiAl duplex alloy, Mater. Char. 135 (2018) 295–302.

[43] M. Sokol, J. Wang, H. Keshavan, M.W. Barsoum, Bonding and oxidation protection of Ti₂AlC and Cr₂AlC for a Ni-based superalloy, J. Eur. Ceram. Soc. 39 (4) (2019) 878–882.

[44] Li-OuXiao Shi-Bolia Guiming Song Willem G.Sloof, Synthèse et stabilité thermique du Cr₂AlC, 2011.

[45] J. Low, thermal decomposition of MAX phases, 2013. M.W Barsoum & T El Raghy, J. Am Ceram. Soc 79, 1953(1996).

[46] L. Xiang, C. Gao, Y. Wang, Z. Pan et D. Hu, Propriétés tribologiques et tribochimiques des nanoflakes de magnétite en tant qu'additifs dans les lubrifiants à l'huile, Particuology, 2013, 17, p 136–144.

[47] Y.S. Zhang, Z. Han, K. Wang, K. Lu, Friction and wear behaviors of nanocrystalline surface layer of pure copper, Wear. 260 (2006) 942–948.

Bibliographie

[48] Nabil Chiker, Abdessabour Benamor, Youcef Hadji, Adel Haddad, Maamar Hakem, Mohammed Azzaz, Tahar Sahraoui et Mohamed Hadji ,Microstructure et comportement tribologique du In Situ Composites TiC-Ni (Si, Ti) élaborés à partir de Ni et Ti₃SiC₂,2019.