



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



**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA  
Faculté des Technologies  
Département de génie Mécanique**

**MEMOIRE DE MASTER 2**

**Spécialité : Ingénierie Des Matériaux Et Des Surfaces**

**Présenté Par**

HANAFI M'hamed

**Thème**

**Elaboration de composites à base de polyamide (PA11)  
avec différents renforts**

Proposé et encadré par : Dr. HADDAD Adel

Co encadré par : Mr. BENAMOR Abd essabor

Présenté par : HANAFI M'hamed

## Remercîment

*Je remercie Dieu tout puissant pour la volonté et la santé qu'il m'a données durant toutes ces années d'études.*

*Merci à toute ma famille qui me soutient et qui me motive à persévérer dans mes études*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance à mon encadrant Monsieur le docteur **A. HADDAD** d'avoir accepté de diriger ce travail et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens qui m'ont permis de mener à terme cette étude et aussi pour ses précieux conseils et ses encouragements. Je le remercie pour son suivi, sa disponibilité, son respect éclairé au cours du développement de ce travail.*

*J'aimerais adresser toute ma gratitude à mon professeur Mr. **M. HADJI** Pour m'avoir accueilli dans le laboratoire d'aéronefs dès le début de mon mémoire, tout en me laissant une grande liberté dans mes investigations.*

*Je tiens aussi à remercier le personnel du laboratoire SDM et du département de génie mécanique, ainsi que le personnel de l'administration.*

*Mes vifs remerciements vont également au membre de jury, pour avoir acceptés d'examiner ce travail de projet de fin d'étude.*

*Merci aux docteurs et doctorants qui m'ont aidé, conseillé et supporté durant mon projet de fin d'études : Nabil CHIKER, Saber BENAMOR, Nacer DELMI.*

*Un grand merci également à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

**Merci à vous tous**

## Sommaire

<b>Chapitre 01 : Technique D'élaboration Des Poudres.....</b>	<b>01</b>
1. Introduction générale.....	02
1.1 Technique D'élaboration.....	03
1.2 Préparation Des Echantillons.....	03
1.2.1 Homogénéisation Des Poudres Au Turbula.....	03
1.3 Elaboration Du Matériau (matrice + renforts).....	03
1.3.1 Le frittage en phase solide .....	04
1.3.2 Le frittage en phase liquide_.....	04
1.4 Les Différentes Etapes De Frittage.....	04
o Les différentes Types De Frittage.....	05
1.5 Le Frittage Naturel.....	05
1.6 Le Frittage Sous Charge.....	05
1.7 Le Frittage en phase solide.....	05
1.8 Le Frittage en phase liquide.....	06
1.9 Ces différents étapes.....	06
1.9.1 le réarrangement Des Particules.....	06
1.9.2 Dissolution Précipitation.....	06
1.9.3 Coalescence Des Grains.....	07
1.10 Les Techniques De Frittage.....	07
1.10.1 Le Frittage A Haute Pression (Hp).....	08
➤ Principe.....	08
1.10.2 La Compaction Isostatique à Chaud (Hot Isostatic Pressing, HIP).....	08
➤ Principe.....	08
➤ Avantages et Inconvénients De La Techniques HIP.....	09
1.10.3 Le frittage Flash (Spark Plasma Sintering, SPS).....	10
➤ Principe.....	10
➤ Avantages Et Inconvénients Supposés De La Technologie SPS.....	11
1.11 Les Poudres Choisies Pour La Caractérisation.....	12

1.11.1 Le Polyamide 11 (PA11).....	12
➤ Origine.....	12
➤ Physico-Chimie Du Polyamide 11.....	13
1.11.2 Structure Du Polymère (PA11).....	13
▪ L'état Cristallin Du Polyamide 11.....	14
▪ L'état Amorphe Du Polyamide 11.....	14
1.11.3 Propriétés Du PA11.....	14
▪ Taux De Cristallinité Et Densité Du PA11.....	15
▪ Transition de Phase : Le Point De Fusion.....	15
▪ Orientation Et Force Intermoléculaire.....	15
▪ La Température VICAT.....	16
▪ Récapitulatif Des Données Sur le PA11.....	16
▪ La Resistance Chimique Du (PA11).....	17
Conclusion.....	17
1.12 Alumine (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	18
1.12.1 Relation (alumine –aluminium).....	18
1.12.2 Aspect De L'alumine.....	18
1.12.3 Interaction (aluminium-oxygène).....	18
1.12.4 Les Différentes Phases et Formes D'alumines.....	19
1.12.5 La Structure De L'alumine.....	19
▪ L'alumine « α ».....	20
▪ L'alumine « γ ».....	20
▪ L'alumine « δ ».....	21
▪ L'alumine « κ ».....	22
1.12.6 Propriétés De l'alumine.....	22
1.12.7 Atouts De L'alumine.....	23
1.13 Le Dioxyde De Zirconium (ZrO <sub>2</sub> ).....	23
1.13.1 Définition.....	23
1.13.2 Origine naturelle.....	24
1.13.3 Le Polymorphisme.....	24
▪ La phase Monoclinique.....	24
▪ La phase Quadratique.....	25
▪ La phase Cubique.....	25
1.13.4 Les Propriétés De La Zircone.....	26
▪ Les Propriétés Mécaniques.....	26

▪ Les Propriétés Thermiques.....	26
▪ Les Propriétés Electriques.....	26
▪ Les Propriétés De Diffusion.....	26
1.13.5 Le Domaine D'application.....	27
1.14 Phase MAX.....	27
1.14.2 Structure et liaison des phases MAX.....	28
1.14.3 Liaisons interatomiques .....	29
▪ Liaison covalente.....	29
▪ Liaison ionique.....	29
▪ Liaison métallique.....	29
1.14.4 Les propriétés des phases MAX.....	29
▪ Les Propriétés Thermiques Des Phases MAX.....	30
▪ Les Propriétés Electriques Des Phases MAX.....	30
▪ Les Propriétés Elastiques Des Phases MAX.....	31
▪ Les Propriétés Mécaniques Des Phases MAX.....	32
1.14.5 Domaine d'application des phases MAX.....	33
1.15 La phase Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> .....	34
1.15.1 Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> en poudres.....	34
1.15.2 Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> massif.....	35
1.15.3 Microstructure.....	36
1.15.4 La stabilité thermique de Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> .....	36
Conclusion.....	38

## **Chapitre 02 : La tribologie des Polymères .....39**

.1 Introduction.....	40
.2 Frottement Des Polymères.....	40
.2.1 La composante De Déformation.....	41
.2.2 La composante D'adhésion.....	41
.3 Usure des Polymères .....	42

.3.1	Usure Abrasive.....	42
.3.2	Usure Adhésive.....	42
.3.3	Usure Par Fatigue Et Délamination.....	42
.3.4	Usure Par Tribo-Chimique ( Tribo-Corrosion ).....	42

## **Chapitre 03 : partie expérimentale.....44**

❖	Matériaux de l'étude.....	45
❖	L'étape de l'élaboration.....	45
❖	Homogénéisation.....	45
❖	Le Chauffage.....	47
❖	La Microstructure.....	49
❖	La Microscopie Optique.....	50
➤	Les constitutions du microscope optique.....	50
▪	Miroir.....	50
▪	Source de lumière .....	50
▪	Diaphragme.....	50
▪	Platine porte-échantillon.....	50
▪	Objectifs.....	50
▪	Mise au point rapide et micrométrie .....	50
▪	Oculaire .....	51
➤	Son principe .....	51
❖	La Micro dureté Vickers.....	52

<b>CHAPITRE 04 : Interprétations des résultats.....</b>	<b>53</b>
❖ Choix des échantillons.....	54
❖ Introduction .....	54
❖ Partie 1.....	54
➤ 1 <sup>ère</sup> réalisation : PA11+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à 185°C d'où l'alumine varie entre (5%v, 10%v, 15%v, 20%v).....	54
▪ Examen visuel de l'état de surface.....	55
➤ 2 <sup>ème</sup> réalisation : PA11+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à 200°C d'où l'alumine varie entre (5%v, 10%v, 15%v, 20%v).....	56
▪ Examen visuel .....	57
➤ 3 <sup>ème</sup> réalisation : PA11+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à 210°C d'où l'alumine varie entre (5%v, 10%v, 15%v, 20%v).....	57
▪ Examen visuel .....	58
➤ 4 <sup>ème</sup> réalisation : PA11+ ZrO <sub>2</sub> à 185°C d'où la zircone occupe 20%v PA11+ ZrO <sub>2</sub> à 200°C d'où la zircone occupe 20%v PA11+ ZrO <sub>2</sub> à 210°C d'où la zircone occupe (5%v, 10%v, 20%v).....	59
➤ 5 <sup>ème</sup> réalisation : PA11 + Phase MAX (Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> ) à 210°C d'où la Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> occupe (5%v, 10%v).....	59
PA11 (90%v) + Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> (10%v).....	60
❖ Partie 2 .....	60
❖ Etude microstructurale .....	61

➤ PA11 (100%).....	61
➤ PA11 (90%) + Al2O3 (10%).....	61
➤ PA11 (90%) + Ti3SiC2.....	62
➤ PA11 (90%) + ZrO2 (10%) .....	62
❖ Caractérisation mécanique.....	63
Conclusion.....	65



## LISTE DES FIGURES

- Figure I.01 : Evolution de la densité relative au cours des étapes de densifications lors d'un frittage isothermique [2]
- Figure I.02 : Les différents types de frittage [2]
- Figure I.03 : Les différentes étapes de frittage
- Figure I.04 : Mécanisme de dissolution-précipitation. [3]
- Figure I.05 : Coalescence des grains [3]
- Figure I.06 : Schéma de principe du HP
- Figure I.07 : Schéma de principe HIP
- Figure I.08: Schéma de principe du SPS
- Figure I.09 : Signaux typiques du courant électrique utilisés dans les procédés résistifs: (a) DC constant; (b) AC ; (c) courant DC pulsé et (d) DC + DC pulsé [5]
- Figure I.10: Organigramme réactionnel de la synthèse de l' amino-11-undécanoïque (monomère de polyamide 11)
- Figure I.11 : Réaction de polycondensation du PA11
- Figure I.12 : Représentation du polyamide 11 en 3D
- Figure I.13 : organisation des chaînes de polyamides. Phase lamellaire cristallisée avec la phase amorphe inter-lamellaire
- Figure I.14: Maille élémentaire de l'alumine  $\alpha$
- Figure I.15 : Empilement d'octaèdres  $AlO_6$  dans l'alumine  $\alpha$
- Figure I.16: Maille élémentaire de l'alumine « y »
- Figure I.17: Empilement d'octaèdres  $AlO_6$  et de tétraèdres  $AlO_4$  dans l'alumine « y »
- Figure I.18: Maille élémentaire de l'alumine « $\emptyset$ »
- Figure I.19: Empilement d'octaèdres  $AlO_6$  et de tétraèdres  $AlO_4$  dans l'alumine « $\emptyset$ »
- Figure I.20: Maille élémentaire de l'alumine «k » tétraèdres
- Figure I.21: Empilement d'octaèdres  $AlO_6$  et de  $AlO_4$  dans l'alumine «k»

Figure I.22 : configuration électronique du zirconium

Figure I.23 : pierre de zirconium

Figure I.24 : cristal monoclinique

Figure I.25 : cristal quadratique

Figure I.26 : cristal cubique

Figure I.27 : éléments M, A et X des phases  $M_{n+1}AX_n$  [25]

Figure I.28 : Cellule unitaire des phases 211, 312 et 413

Figure I.29 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température des phases MAX

Figure I.30 : Une céramique usinable ( $Ti_3SiC_2$ ) [28]

Figure I.31 : La dureté Vickers en fonction de la charge et la taille des grains, a)  $Cr_2AlC$  d'après réf [35, 36, 37]. b)  $Ti_3SiC_2$  avec l'influence de la variation de la température représentée dans le petit carré réf [38]

Figure I.32 : Echantillons de phases MAX, et leurs prospectives applications à haute température

Figure I.33 : Micrographie SEM et EDS d'une poudre de  $Ti_3SiC_2$  Fabriquée par micro-onde. Ref [41]

Figure I.34 : Graphe des différentes structures obtenues (FG, CG et duplex) en fonction de la température de pressage isostatique et du temps de maintien à cette température réf [45]

Figure I.35 : Micrographie SEM. a) mode SE. b) mode BSE d'une section d'un échantillon de  $Ti_3SiC_2$  chauffée à 1500°C pendant 1h réf [59]

Figure I.36 : schéma illustratif des étapes de transformation de phase durant la décomposition du  $Ti_3SiC_2$

Figure II.37 : Représentation des phénomènes inter faciaux mettant en jeu les efforts de frottement dans le cas d'un contact avec une sphère rigide sur un substrat élastique à un effort normal FN et à une vitesse de glissement  $V_g$  (Deleau, 2009).

Figure II.38 : Principaux mécanismes d'usure: a) abrasive, b) adhésive, c) fatigue et d) tribochimique (Holmberg et al., 2009)

Figure III.39 : poudres obtenues après le mélange

Figure III.40 : billes d'homogénéisation de poudres

Figure III.41 : Presse hydraulique

Figure III.42 : four électrique

Figure III.43 : Echantillon avant usinage

Figure III.44 : Echantillon après usinage

Figure III.45 : polisseuse métallographique

Figure III.46 : Echantillon après polissage

Figure III.47 : coupe d'un microscope optique

Figure III.48 : l'appareil de la dureté Vickers

Figure IV.49 : PA11+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 185°C

Figure IV.50 : capillarité importante à 185°C

Figure IV.51: échantillon obtenu à 185°C

Figure IV.52 : PA11+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 200°C

Figure IV.53 : capillarité moins importante à 200°C

Figure IV.54 : échantillon obtenu à 200°C

Figure IV.55 : PA11+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 210°C

Figure IV.56 : capillarité réduite pour 210°C

Figure IV.57 : échantillon obtenu à 210°C

Figure IV.58 : PA11+ ZrO<sub>2</sub> à (185°C, 200°C, 210°C)

Figure IV.59 : PA11+ Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> à 210°C

Figure IV.60 : échantillons choisis après examen visuel

Figure IV.61 : Micrographie optique du PA11 (100%)

Figure IV.62 : Micrographie optique du PA11 (90%) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10%)

Figure IV.63: Micrographie optique de PA11 (90%) + Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

Figure IV.64 : Micrographie optique de PA11 (90%) + ZrO<sub>2</sub> (10%)

Figure IV.65 : histogramme de microdureté Vickers

Figure IV.66 : valeurs moyenne de la microdureté vickers



## Liste des tableaux

Tableau I.01 : Tableau récapitulatif des propriétés physiques du PA11

Tableau I.02 : Les différentes formes d'alumines [7].

Tableau I.03 : Les différentes propriétés de l'alumine

Tableau I.04 : Données sur les 3 phases stables de la zirconie ( $ZrO_2$ )

Tableau I.05 : conductivité thermique de quelques composés binaires et ternaires [29]

Tableau I.06 :  $Ti_3SiC_2$  produits à partir de différents mélanges de poudres par SPS ( la charge appliquée pour tous les cas est 50 MPa )

Tableau III.07 : Les différents pourcentages de poudres

Tableau III.08 : Le cycle thermique du mélange PA11 /  $Al_2O_3$  (mélange 01)

Tableau III.09 : Le cycle thermique du mélange PA11 /  $ZrO_2$  (mélange 02)

Tableau III.10 : Le cycle thermique du PA11 /  $Ti_3SiC_2$  (mélange 03)

Tableau IV.11 : les granulométries présent lors de notre étude

## Résumé

Il est couramment admis que la flexibilité et la plasticité importante du PA11 est dû à sa faible dureté ainsi que sa structure en tant que polymère, ce biomatériau est connu par sa résistance chimique aux (carburants, huiles, gaz, eau, solvants, fluides industriels), une excellente résistance au vieillissement, une large plage de fonctionnement : de  $-60^{\circ}\text{C}$  à  $+150^{\circ}\text{C}$ . Mais d'une autre part sa faible densité conduit à une faible résistance à la pénétration ce qui facilite son endommagement, c'est pour cela que l'incorporation de particules de céramique, telles que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , dans la matrice peut améliorer les propriétés physiques et mécaniques du produit de base de notre étude (PA11) et améliorer sa dureté et sa résistance vis-à-vis des réactions atmosphériques.

Notre étude consiste en l'élaboration à la caractérisation de plusieurs composites en poudres de ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{PA11}$ ), ( $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{PA11}$ ), ( $\text{ZrO}_2 + \text{PA11}$ ). Le procédé d'élaboration utilisé consiste à une agitation manuelle du mélange de poudre dans un récipient en verre suivie par un chauffage dans un four à différentes températures ( $185^{\circ}\text{C}$ ,  $200^{\circ}\text{C}$ ,  $210^{\circ}\text{C}$ ), le temps de maintien est de (20 min) pour tous les composites suivis d'un refroidissement à l'air. Un usinage et un polissage sont effectués respectivement pour obtenir la forme finale voulue.

Enfin, des composites hétérogènes sont réalisés avec des propriétés modifiées, qui ces derniers vont être analysés par une micrographie optique et un essai de dureté pour voir leur répartition des particules et interpréter leur dureté après amélioration.

# CHAPITRE 01

## Introduction Générale

De tous les temps, l'homme a cherché à améliorer ses conditions de vie en créant, à partir de son environnement, des outils. La Science des Matériaux a donc une longue histoire et si la pratique empirique a longtemps dominé celle-ci, bien des progrès ont été réalisés depuis ces temps lointains. Les expériences et l'interprétation théorique de ces dernières font que l'on appréhende désormais mieux comment, à partir des 92 éléments du tableau périodique, il est possible de les agencer pour fabriquer des outils ayant des propriétés adaptées à leur objet. Il n'en reste pas moins vrai que l'on est toujours à la recherche de matériaux ayant un panel de propriétés le plus étendu possible.

Aujourd'hui les industries ont besoin des matériaux légers qui aillent à la fois une rigidité, une résistance à la fatigue, une ténacité élevée et bien sur une bonne tenue vis-à-vis de la corrosion. Contrairement aux matériaux traditionnels qui finissent leur vie en décharge après une corrosion généralisée.

Pour réunir ces caractéristiques, le polyamide 11 (PA11) a été choisi pour cette étude en tant que matrice principale vu qu'il a une légèreté exceptionnelle et classer parmi les biomatériaux, sa forte ductilité et sa résistance aux fissures, température d'utilisation élevée et un vieillissement à long terme leurs rend un matériau de valeur dans divers industries, mais vu que c'est un polymère ses propriétés ne se présentent pas toujours au top d'où l'existence de renforçant améliore sa dureté, sa ténacité ainsi que le reste de ses propriétés, pour cela on a fait appel à trois renforts choisis à base de leurs bio inertie comme caractéristique initiale, pour leurs compatibilité avec notre matrice et vu aussi leurs importantes propriétés tels que la rigidité la bonne conduction électrique et thermique ainsi qu'une bonne résistance aux agents atmosphériques, ces derniers sont deux céramiques : l'oxyde d'aluminium ou alumine ( $Al_2O_3$ ), l'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) et une phase MAX ( $Ti_3SiC_2$ ).

Le travail présent traite essentiellement le comportement d'un matériau composite à base de matrice en poudre de polyamide 11 avec des renforts en poudre d'alumine ( $Al_2O_3$ ), de zircone ( $ZrO_2$ ) et de phases MAX ( $Ti_3SiC_2$ ) élaboré par chauffage pendant 20 min et refroidis à l'air suite à un mélange par agitation manuel du récipient contenant les poudres pendant quelques minutes.

Notre travail consistait à étudier :

- L'influence de la technique d'élaboration sur l'homogénéisation des composites.
- L'influence de la granulométrie et la densité des renforts sur la répartition des particules et la dureté des produits obtenus.

Le mémoire est constitué :

- D'une partie théorique qui regroupe deux chapitres, un chapitre qui développe la technique d'élaboration des poudres, les caractéristiques de la matrice polyamide 11 (PA11) et de chaque renfort choisi, un deuxième chapitre qui traite la tribologie des polymères.
- D'une partie expérimentale est constituée deux chapitres principaux, le premier concerne les techniques et les méthodes expérimentale utilisées et le second regroupe une étude sur les résultats expérimentaux obtenus.



## Technique d'élaboration des poudres :

### 1.1) Technique d'élaboration :

Les poudres de travail sont homogénéisées dans un Turbula, co-broyées dans l'enceinte d'un broyeur, une fois co-broyées elles sont mises en forme par compaction :

- à froid dans une presse uniaxiale ou
- à chaud dans un four à pression isostatique

Les compacts produits à froid sont des pastilles de dimensions précises, ces dernières sont ensuite frittées dans un four par dilatométrie afin d'obtenir des renseignements tels que la température du début de frittage, les mécanismes réactionnels, ...

Les compacts obtenus à chaud sont déjà densifiés dans l'enceinte du four puisqu'ils subissent les effets simultanés de la température et de la pression. Tous les produits frittés seront soumis ultérieurement aux techniques de caractérisation.

### 1.2) Préparation des échantillons :

#### 1.2.1) Homogénéisation des poudres au Turbula :

Le mélangeur turbula sert à homogénéiser les mélanges de poudres. Après avoir pesé les quantités stœchiométriques voulues, les différentes poudres sont introduites dans un flacon fixé sur le mélangeur. Ce dernier confère un mouvement de turbulence à la poudre permettant d'homogénéiser sa concentration. Le degré d'homogénéité du mélange dépend de la vitesse du mouvement et du degré de remplissage du flacon.

### 1.3) Elaboration du matériau (Matrice + Renforts):

Avant de procéder aux différents traitements thermiques, les poudres sont mises en forme par compression. La compression peut être réalisée à froid ou à chaud, à sec ou par voie humide, d'une façon uniaxiale, la pression est alors appliquée dans une seule direction, ou isostatique et dans ce cas la pression agit sur la poudre selon toutes les directions de l'espace.

Les différents procédés de mise en forme des poudres permettent de créer des produits avec des formes plus ou moins variées. Par exemple, le coulage en moule plâtre (passage en voie liquide) permet la réalisation de formes complexes ; le coulage en bande (voie liquide) permet la réalisation de couches de faibles épaisseurs (2D) ; ou encore la compaction uniaxiale (voie sèche) dans une matrice qui permet l'obtention de disques ou carreaux. Ces poudres ainsi mises en forme devront passer par une étape de consolidation, appelé frittage, pour acquérir les propriétés physiques désirées. Le frittage est un traitement thermique qui permet de consolider un matériau pulvérulent sans fusion complète de celui-ci. Il tend à minimiser l'énergie de surface du système pulvérulent, en produisant la formation de ponts entre les particules.

Parmi les différents types de frittage utilisés à ce jour, les frittages avec application d'une contrainte macroscopique externe (par exemple : pressage à chaud, pressage à chaud isostatique, spark plasma sintering) ou sans (par exemple : frittage micro-ondes, frittage naturel).

1.3.1) Le frittage en phase solide : tous les constituants restent solides au cours du traitement thermique. La densification est réalisée grâce à la diffusion des espèces. On peut par ailleurs ajouter des additifs qui permettent d'accélérer la densification (sans création de phase liquide). Ce frittage peut être monophasé ou polyphasé.

1.3.2) Le frittage en phase liquide : il y a création d'une phase liquide en quantité juste suffisante pour permettre le réarrangement des particules, former des ponts liquides entre les grains et les amener au contact les uns des autres. Ce frittage est également polyphasé.

Le frittage commence généralement vers des températures de l'ordre de 0,5 à 0,8 fois la température de diffusion du matériau.

#### 1.4) différentes étapes de frittage :

Si un matériau, constitué de grains au contact, est porté à température suffisante pour le frittage, sa densité relative va évoluer selon une courbe similaire à celle présentée sur la (Figure I.01 ). On distingue alors trois stades d'évolution au cours du processus [1] :

- Le début de frittage est caractérisé par la formation de ponts entre les grains. On a création de joints de grains. Le matériau acquiert une certaine cohésion sans réelle croissance de taille des grains. Ce stade est accompagné d'une faible diminution de l'aire de surface spécifique (faible augmentation de la densité).
- La seconde étape consiste en l'élimination de la porosité ouverte. Elle est accompagnée d'une forte hausse de la densité. On notera par ailleurs qu'au début de cette étape la densité relative est de l'ordre de 0,65, les grains ont perdu leur identité et forment une structure tridimensionnelle traversée par une porosité ouverte sous forme de canaux cylindriques.
- En fin de frittage (densité relative de l'ordre de 0,9 à 0,95), les porosités sont réduites à des sphères est souvent lente et difficile car les gaz piégés à l'intérieur du solide doivent être évacués par diffusion à travers le volume. Cette étape est par ailleurs généralement accompagnée d'une forte croissance granulaire.

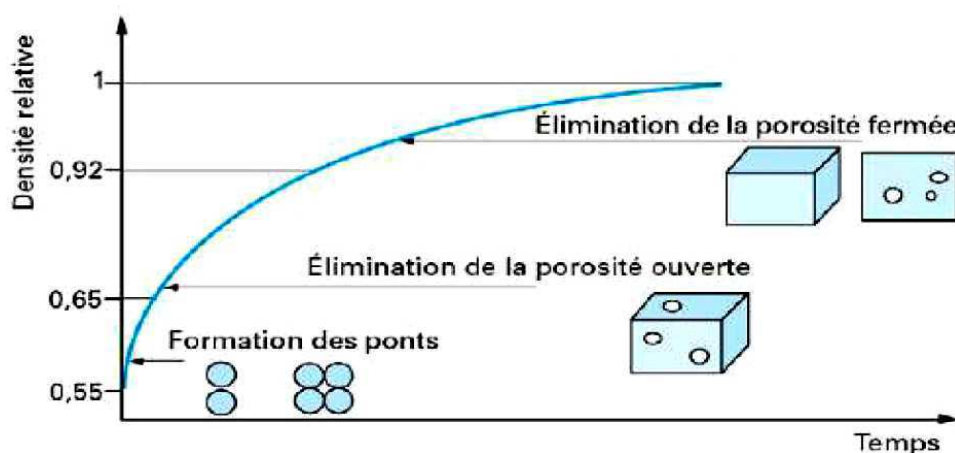


Figure I.01 : Evolution de la densité relative au cours des étapes de densifications lors d'un frittage isothermique [2]

### Remarque :

Après frittage, si on obtient un matériau ayant la même composition chimique que la poudre initiale alors il s'agit d'un frittage non réactif et si la composition chimique de matériau obtenu diffère de celle de la poudre initiale alors c'est un frittage réactif.

Le schéma suivant résume les différents types de frittage :

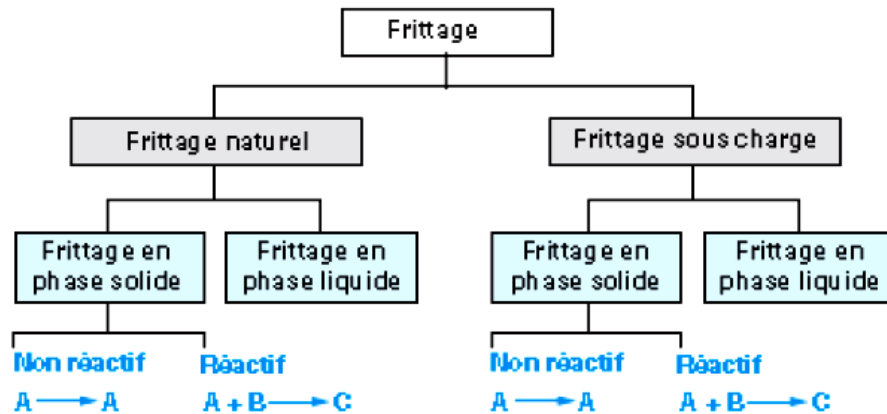


Figure I.02 : Les différents types de frittage [2]

### 1.5) Le frittage naturel :

On remplit le moule de la poudre que l'on chauffe à la température de frittage ou on chauffe la pièce moulée. C'est un procédé économique mais on observe souvent une porosité résiduelle importante, et il faut avoir recours à des ajouts et contrôler l'atmosphère de frittage. Après traitement, on peut obtenir une densité supérieure à 95% de la valeur de densité théorique.

### 1.6) Le frittage sous charge :

On remplit le moule de la poudre que l'on chauffe à la température de frittage, on comprime cette dernière sous l'action d'une charge qui peut être uniaxiale ou isostatique à fin d'obtenir des formes complexes sur les pièces finies.

### 1.7) le frittage en phase solide :

au cours duquel tous les constituants restent solides. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Ce frittage peut donc être monophasé à un constituant ou polyphasé. On peut, de façon ponctuelle, ajouter des additifs qui permettent, sans créer de phase liquide, d'accélérer la densification. Ce mode de frittage est particulièrement utilisé pour les céramiques techniques dont la pureté des joints de grains est importante pour les propriétés d'usage : thermomécaniques (outils de coupe, barrières thermiques, combustible nucléaire), électriques ou magnétiques (diélectriques, varistances, supraconducteurs), optiques, voire biologiques.

### 1.8) Frittage en phase liquide :

Le frittage réalisé grâce à l'action d'un liquide est appelé frittage en phase liquide. [2]. Celui-ci peut apparaître par fusion non congruente d'un produit pur ou grâce à l'introduction d'un ajout. Ce dernier peut consister en un composé à bas point de fusion ou bien en un constituant susceptible de réagir avec le composé à fritté (par exemple : formation d'un eutectique).

- ❖ La densification pour le frittage en phase liquide doit satisfaire plusieurs exigences :
  - ✓ Un bon mouillage des particules par le liquide.
  - ✓ Une quantité suffisante de ce liquide mouillant.
  - ✓ Une forte solubilité du solide dans le liquide et le plus souvent une faible solubilité de liquide dans le solide.

### 1.9) Les différentes étapes du frittage en phase liquide :

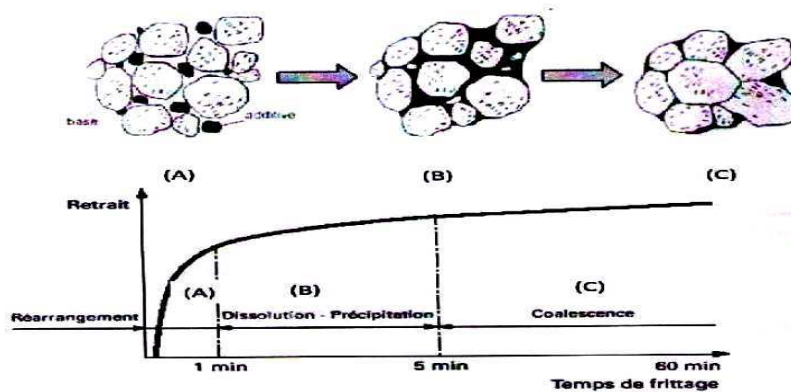


Figure I.03 : Les différentes étapes de frittage

#### 1.9.1) A- Le réarrangement des particules :

Elle est caractérisée par l'augmentation très rapide à la fois de la densité apparente et du retrait ; (augmentation de la compacité) due à l'apparition de la phase liquide, qui va se répartir dans le matériau et permettre le glissement des particules les unes sur les autres, et aussi un éventuel effondrement des ponts entre les particules sous l'effet des forces capillaires.

#### 1.9.2) B- Dissolution - Précipitation :

A l'issue du réarrangement granulaire, les particules en contact sont séparées par un mince film liquide.

La densification est réalisée grâce à un mécanisme de dissolution - précipitation au cours duquel une partie solide va se dissoudre dans la phase liquide. La solubilité du solide étant restreinte au niveau des interfaces solide - gaz, en raison du changement de courbure local, le solide précipite à ce niveau.

On a alors modification de la forme des grains dans le sens de leur rapprochement.

- Un phénomène de dissolution - précipitation tend alors à faire disparaître la courbure des interfaces solide-liquide, qui consiste à : (figure I.04).

- ✓ Une dissolution des grains à l'interface solide-liquide
- ✓ Au transfert des espèces dissoutes dans le liquide par diffusion
- ✓ Leurs précipitations sur les surfaces libres.

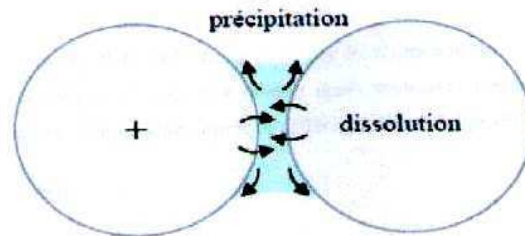


Figure I.04 : Mécanisme de dissolution-précipitation. [3]

### 1.9.3) C. Coalescence des grains :

On se retrouve dans un cas analogue au frittage en phase solide ou un grossissement des grains est observé.

C'est la phase la plus lente et la plus longue à cause de la dissolution des petites particules et à leurs précipitation sur les plus grosses en formant ainsi des gros grains (Murissement d'Ostwald).

Donc un grossissement granulaire peut alors être engendré par cette dissolution complète des petits grains (figure I.05) :

- ✓ Elimination des pores résiduels par diffusion vers la surface.
- ✓ Croissance des grains par dissolution-précipitation.

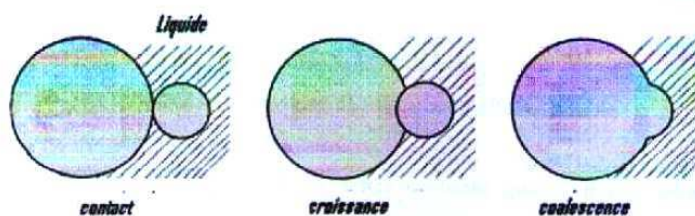


Figure I.05 : Coalescence des grains [3]

### 1.10) Les Techniques de Frittage :

Le frittage traditionnel est généralement réalisé par chauffage et sans application de contraintes mécaniques, On parle alors de frittage naturel ou frittage libre. Malheureusement, la densification de certains matériaux par ce procédé est difficile, en raison des faibles cinétiques de diffusion, ou encore de la prédominance de mécanismes de grossissement de grains. Il est ainsi apparu de nombreux procédés dans le but d'accélérer ces cinétiques, et de limiter la croissance granulaire.

La plus part de ces procédés implique l'application de contraintes mécaniques au cours du traitement thermique. Parmi ces procédés, je cite plus particulièrement :

Le pressage à chaud (Hot Pressing, HP) / La compaction isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing, HIP) / Le frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS)

1.10.1) Le pressage à chaud (Hot Pressing, HP) :

❖ Principe :

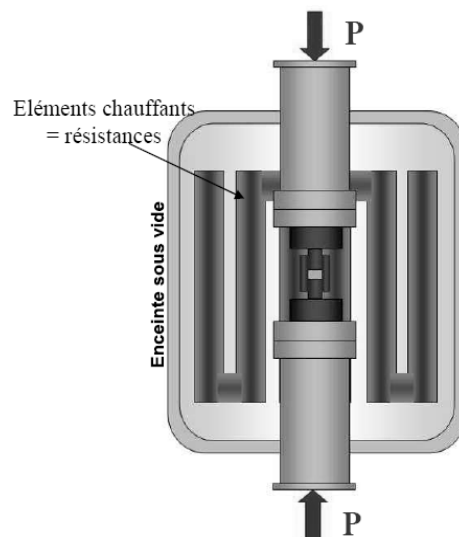


Figure I.06 : Schéma de principe du HP

Par HP, la poudre est introduite et pressée dans un système (matrice+ pistons), comme cela est montré sur la Figure I.06. Le cycle thermique s'effectue également sous vide. Par HP, la matrice contenant la poudre est chauffée par radiation d'éléments chauffants, positionnés autour du système matrice / pistons destiné à la compaction du lit de poudre. Ainsi, l'échantillon est chauffé par conduction thermique de la surface externe de la matrice vers la poudre elle-même. La montée en température est beaucoup plus lente, au maximum 20-30 °C/min, le refroidissement prend quelques heures (vitesse de refroidissement HP = - (10-15) °C/min.

Par HP, le déplacement du système dans l'axe de pressage est également mesuré par un capteur de déplacement.

1.10.2) La compaction isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing, HIP) :

❖ Principe :

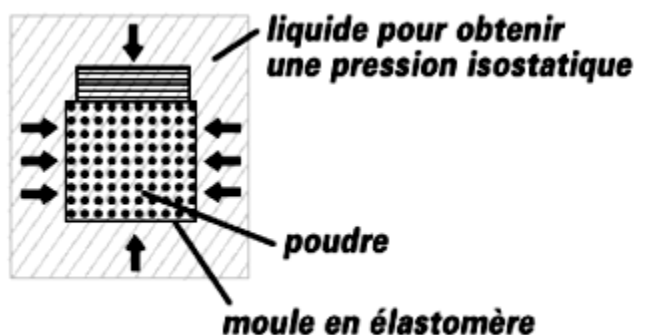


Figure I.07 : Schéma de principe HIP

-La technique du pressage isostatique est fondée sur le principe de PASCAL : "La pression appliquée à un fluide statique ou à un milieu gazeux est distribuée uniformément dans toutes les directions et les forces exercées sur les surfaces exposées sont directement proportionnelles à l'aire de ces surfaces". Le pressage 2 chaud ou HIP utilise un gaz qui est le plus souvent l'argon.

- Le matériau à presser est enfermé dans une gaine étanche et déformable supportant la température du traitement. Elle est métallique pour les températures inférieures à 1500°C environ, céramique pour les températures supérieures. L'ensemble gainé est placé dans un four, lui-même disposé dans une enceinte à haute pression. La pression gazeuse est appliquée à l'intérieur de cette dernière et s'exerce sur l'ensemble gainé. Son volume initial diminue tant qu'une porosité y subsiste et que la pression gazeuse à l'intérieur de la gaine reste inférieure à la pression dans l'enceinte haute pression.

### Avantages et inconvénients techniques du HIP :

#### ❖ AVANTAGES :

- ✓ Pas de préfrittage
- ✓ Pas d'ajout
- ✓ Faible grossissement de grains à densité théorique
- ✓ Evite les pertes par vaporisation
- ✓ Evite les réactions avec l'atmosphère
- ✓ Accroît les propriétés du produit
- ✓ Réduit les températures et les durées de fabrication
- ✓ Réduit la quantité de matière première mise en œuvre
- ✓ Pièces de forme complexe sans ou avec peu de surépaisseur
- ✓ Mise en forme de produits impossibles à obtenir par d'autres procédés
- ✓ Elimination des porosités et autres défauts de densité de matière
- ✓ Homogénéisation chimique

#### ❖ INCONVENIENTS :

- ✓ Nécessité d'une gaine avec tous les problèmes inhérents à celle-ci
- ✓ Foisonnement des poudres réduisant la densité de produit dans la presse
- ✓ Impossibilité de purifier la pièce ou de provoquer une réaction superficielle du produit avec le gaz
- ✓ Interface gaine/poudre

### 1.10.3) Le frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS) :

#### ❖ Principe :

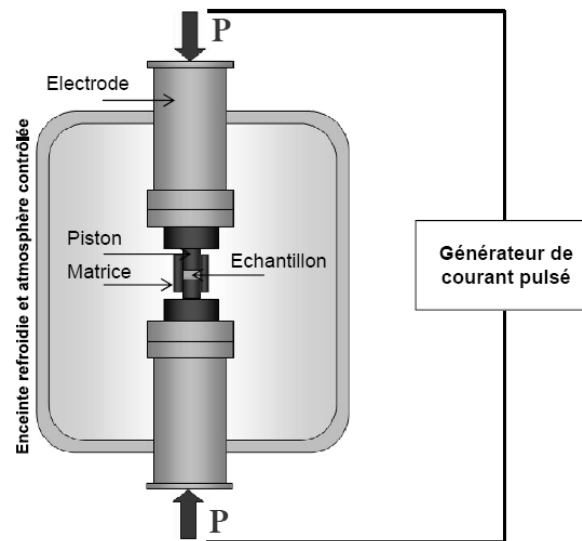


Figure I.08: Schéma de principe du SPS

-Le procédé consiste en l'application simultanée d'un courant électrique (continu ou alternatif, pulsé ou non, (Figure I.09); typiquement continu et pulsé) et d'une pression mécanique macroscopique uniaxiale (constante ou non pendant le cycle de frittage). Le lit de poudre est placé dans une matrice, elle-même placée entre deux pistons. Le tout est disposé et pressé entre deux électrodes qui permettent le passage du courant électrique. Le courant électrique produit, est constitué généralement de pulses de courant continu entrecoupés de temps morts (I, l'intensité et U, la tension, étant variables). Ce courant passe à travers les pistons, et peut également passer totalement ou en partie à travers le lit/compact de poudre suivant la conductivité électrique du matériau à fritter [4]. L'ordre de grandeur standard des courants électriques utilisés est typiquement compris entre 3 000 et 20 000 A, alors que la différence de potentiel reste égale à quelques volts. Les vitesses de chauffe peuvent être comprises entre quelques degrés et 600 °C/min, ce qui constitue un avantage significatif de la technologie SPS par rapport à d'autres méthodes plus conventionnelles, où la vitesse de chauffe se limite au maximum à quelques dizaines de degrés par minute. Le refroidissement se fait par passage d'eau froide à travers les électrodes. Cette étape est également rapide, ne prenant que quelques minutes. Typiquement la vitesse de refroidissement est de l'ordre de -100 °C/min et peut être contrôlée finement. Dans le cas du pressage à chaud conventionnel, par exemple, il faut plusieurs heures pour revenir à température ambiante (inertie du four).

-Dans la majorité des cas, cet ensemble « matrice + pistons » est en graphite, les températures de frittage peuvent alors atteindre les 2 000 °C. Cependant, il est possible d'utiliser d'autres systèmes en acier ou en carbure ultra-dur, par exemple. Dans ces cas-là, la température d'utilisation est réduite à 500 °C et 700 °C, respectivement.

-Le frittage SPS se fait généralement sous vide secondaire, mais il est également possible de travailler sous atmosphères contrôlées : neutre (azote, argon), réductrice (hydrogène) ou encore oxydante (les matrices ne seront alors pas en graphite mais en alumine, par exemple).



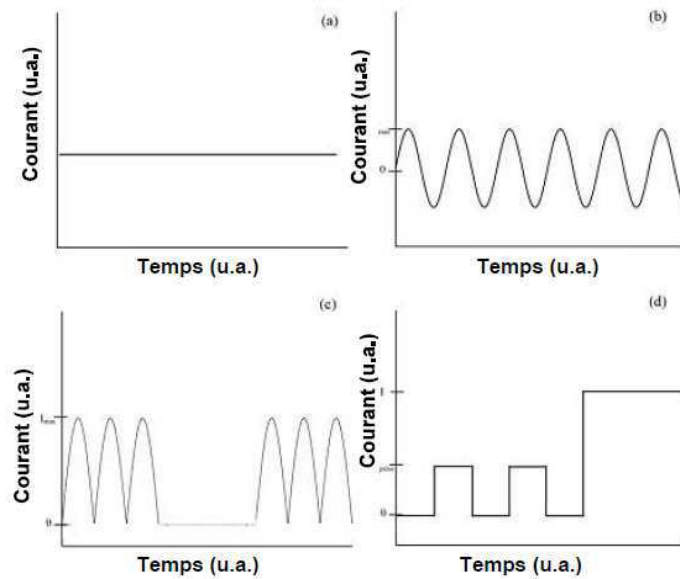


Figure I.09 : Signaux typiques du courant électrique utilisés dans les procédés résistifs: (a) DC constant; (b) AC ; (c) courant DC pulsé et (d) DC + DC pulsé [5]

avantages et des inconvénients supposés de la technologie SPS :

❖ Avantages :

- ✓ Procédé de frittage rapide
- ✓ Croissance granulaire contrôlée (des nanomatériaux peuvent être préparés)
- ✓ Les étapes de compaction et de frittage sont combinées en une opération
- ✓ Meilleure purification et activation supposées de la surface des particules
- ✓ Frittage de toutes sortes de matériaux
- ✓ Facile à utiliser.

❖ Inconvénients :

- ✓ Formes géométriques simples et de taille limitée (dû aux gradients thermiques au sein de l'échantillon)
- ✓ Coût du générateur de courant pulsé
- ✓ Contamination au graphite
- ✓ Production de masse encore limitée...

1.11) Les poudres choisies pour l'élaboration et le caractérisation :

Le polyamide 11 (Pa11) / L'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) / Le zirconium (ZrO<sub>2</sub>)

## ❖ Le polyamide 11 (Pa11) :

**Origine :** Historiquement, le polyamide appartient à la plus ancienne famille des polymères techniques, synonyme de la très haut de gamme. La découverte du premier polyamide date de 1889. Il s'agissait du poly(caproamide) résultat du chauffage de l'acide  $\epsilon$ -aminocaproïque. Les recherches sur le polyamide ont réellement commencé en 1928 par W.H. Carothers de la compagnie Du Pont. Le polyamide 11 fut synthétisé par Carothers pour la première fois en 1935 (Kohan 1973), mais c'est en France, en 1938, que J. Zeltner eut le premier l'idée de produire l'acide amino-11-undécanoïque, monomère du polyamide 11, à partir d'un coproduit non valorisé résultant du craquage de l'huile de ricin. L'huile de ricin est une matière première d'origine renouvelable, biodégradable et non toxique. De ce fait, le polyamide 11 possède l'appellation de bio-source ou plus exactement bio-polymère sans toutefois être réellement biodégradable. Le monomère est synthétisé à partir de l'huile de ricin, plus exactement de l'acide ricinoléïque (contenu à 85% dans celle-ci), par plusieurs réactions successives comme le montre le diagramme réactionnel en (Figure I.10).

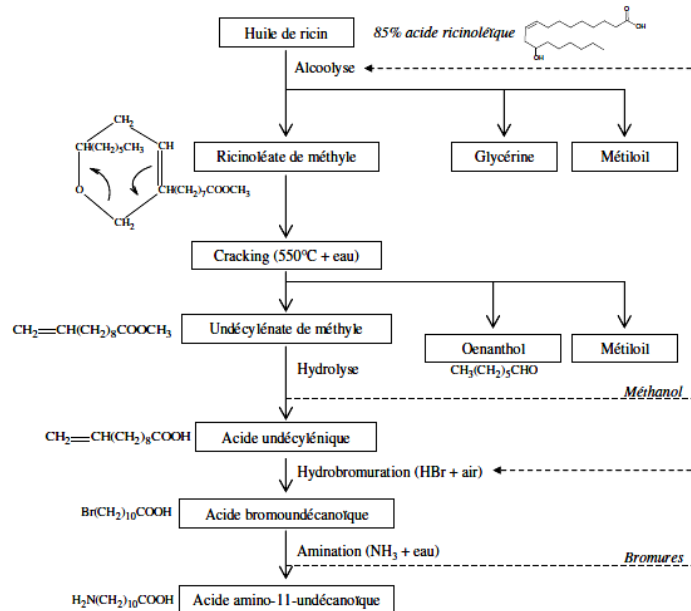


Figure I.10: Organigramme réactionnel de la synthèse de l'acide amino-11-undécanoïque (monomère de polyamide 11)

C'est finalement, en 1942, que M. Kastner et M. Genas produisent les premiers grammes de polyamide 11. La commercialisation, signifiant production à l'échelle industrielle, fut effective en France en 1955. Initialement, ce produit était orienté vers le marché des produits textiles, cependant les polyester et autres polyamides l'ont conduit vers un développement pour le secteur plastique. Ces réorientations associées à ses caractéristiques techniques multiples (résistance chimique, aux chocs, aux abrasions, aux fissures, température d'utilisation élevée et un vieillissement à long terme) ont donné lieu à de nombreux procédés dans une grande variété de domaines :

- Automobile : circuit d'essence, câble de frein...
- Sport : chaussure de sport, raquette de tennis, ski...
- Médicale : cathéters, poche de nutrition ou de perfusion...

- Aérospatiale : câble électrique, tuyau hydraulique
- Industrie : pneumatique, câble optique, connectique...
- Industrie pétrolière : conduite de gaz ou pétrole, flexible pour applications off-shore ou on-shore...
- Industrie agro-alimentaire : films alimentaires, mousses, canalisations pour fluides alimentaires...
- Textile : brosses, filtres

### ❖ Physico-chimie du polyamide 11 :

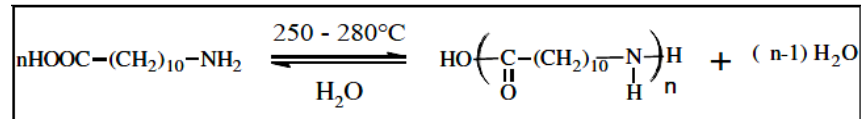


Figure I.11 : Réaction de polycondensation du PA11

La forme finale du polymère étudié est le PA11 polymérisé par auto-condensation d'un acide aminé, l'acide amino-11-undécanoïque, sous azote, à une température comprise entre 250°C et 280°C. Cette réaction de polycondensation est présentée ci dessous.

Sa formule chimique est la suivante : [-C=O-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-NH-] Soit :

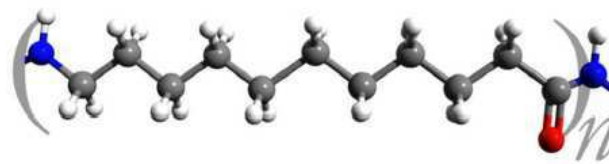


Figure I.12 : Représentation du polyamide 11 en 3D.

#### 1.11.2) Structure du polymère :

- Ce polyamide est formé à partir de l'état fondu. Lors du refroidissement, les chaînes macromoléculaires essayent d'atteindre leur niveau d'énergie le plus favorable. C'est ainsi que vont se former deux phases coexistantes correspondant aux deux états principaux de la matière : une partie cristalline et une partie amorphe.
- L'état cristallin peut être atteint uniquement si le polymère a la possibilité de réorganiser ces chaînes macromoléculaires de manière à former un réseau constitué de mailles élémentaires.
- L'état amorphe, également appelé état désordonné, correspond à une disposition aléatoire des atomes et à une absence totale d'ordre à moyenne et grande distance.
- L'association de ces deux états forme un polymère semi-cristallin correspondant à l'état du PA11 étudié. La cristallographie du PA11 présentée ci-après, permet, entre autres, de donner des indices sur les propriétés de la structure lorsqu'il est fondu.

- L'état cristallin du polyamide 11 :

L'arrangement des atomes dans la phase cristalline est organisé et défini par un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. L'épaisseur, l'orientation et la périodicité de ces phases cristallines, qui s'organisent par ailleurs en feuillet pour former les plans réticulaires, vont dépendre de la vitesse de refroidissement ainsi que de la mise en forme du polymère.

- L'état amorphe du polyamide 11 :

Dans l'état amorphe, il existe deux sous états distincts : la partie vitreuse et la partie caoutchoutique. La transition entre les deux est appelée transition vitreuse symbolisée par  $T_g$ . La (Figure I.13) est un exemple d'une phase amorphe entre deux lamelles cristallines.

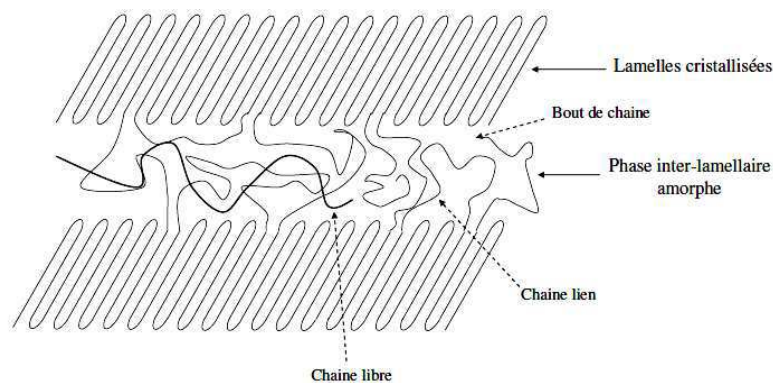


Figure I.13 : organisation des chaînes de polyamides. Phase lamellaire cristallisée avec la phase amorphe inter-lamellaire.

- La partie vitreuse est figée, correspondant à un solide amorphe, c'est-à-dire que la distance entre les molécules reste identique tout en étant désordonnées.
- A contrario, le sous état caoutchoutique possède des distances intermoléculaires fixes mais il existe une mobilité des chaînes de polymères engendrée par l'agitation thermique.
- Cette transition peut varier avec la longueur, l'interaction et la rigidité des chaînes de polymères mais surtout avec le volume libre créé autour de celle-ci. Les facteurs augmentant ce volume libre sont notamment les plastifiants.
- A noter que la transition vitreuse du PA11 se situe aux environs de  $T_g=42^\circ\text{C}$ .

### 1.11.3) Propriétés du PA11 :

- Le polyamide 11 est un polyamide aliphatique semi-cristallin de référence dans le monde des polyamides de performance. En effet, il se démarque par son grand nombre de propriétés supérieures dans plusieurs domaines physiques importants (résistance : chimique, aux chocs, à l'éclatement, à l'abrasion, aux fissures et au vieillissement à long terme ; flexibilité ; faible densité ; conductivité électrique ; température de service élevée et perméabilité).
- La plupart des propriétés présentées ci-après est fournie pour le PA11 à l'état solide.
- Néanmoins certaines informations seront utiles dans le cadre du travail à l'état liquide.

- Taux de cristallinité et densité du PA11 :

Un polymère semi-cristallin possède un rapport entre la phase amorphe et la phase cristalline nommé taux de cristallinité qui représente le pourcentage de cette phase cristalline dans le polymère par rapport à la masse totale. Ce rapport est défini par :

$$x_c = \frac{M_{cr}}{M_{tot}}$$

où  $x_c$  est le taux de cristallinité,  $M_{cr}$  la masse de la phase cristalline et  $M_{tot}$  la masse totale de l'échantillon.

- La densité de chaque phase est différente. Nous avons ainsi :

- Densité cristalline :  $\rho_{cristalline} = 1,15 \text{ g.cm}^{-3}$

- Densité amorphe :  $\rho_{amorphe} = 1,01 \text{ g.cm}^{-3}$

La densité de ce polymère de performance est faible en comparaison aux autres polymères de performances et a une densité 3 à 6 fois plus faible que celle des métaux.

#### ▪ Transition de phase : le point de fusion.

- Le PA11 étant semi cristallin, il possède une température de fusion, transition entre l'état solide et l'état liquide qui se situe entre 180°C et 190°C. Cette température est fortement dépendante de la structure mais également de la méthode de mesure.

- En général, les polyamides possèdent un point de fusion élevé notamment dû aux liaisons hydrogènes créées par les groupements -CO et -NH. Cependant au sein même de la famille des polyamides, des variations sont à noter. Plusieurs explications basées sur les liaisons hydrogènes sont à l'origine de ces différences.

✓ Premièrement, lorsque le rapport "groupes amides/groupes aliphatiques (carbonyle)" augmente alors  $T_m$  devient plus élevé car le nombre de liaisons intermoléculaires s'accroît.

✓ Deuxièmement, pour des polymères possédant des concentrations de -CO -NH proche (PA11 et PA12 par exemple), le polyamide possédant un nombre impair de carbone de la chaîne aliphatique (soit le PA12) voit son point de fusion diminué. En effet, le PA12 possède un point de fusion inférieur à celui du PA11 d'environ 10°C. Ceci s'explique par la plus grande densité des liaisons H dans les polyamides à nombre pair de groupe carbonyle (CH<sub>2</sub>) de la chaîne aliphatique (PA11).

- Cette différence est également à noter pour la transition vitreuse entre ces deux polymères avec une  $T_g$  du PA11 supérieure de 5°C.

#### ▪ Diverses propriétés :

##### ▪ Orientation et force intermoléculaire :

Les forces intermoléculaires ont tendance à orienter les chaînes de polyamide.

Notamment lors de l'étirement à froid des hauts poids moléculaire.

Ces liaisons intermoléculaires favorisent également une meilleure cristallinité et diminuent la solubilité.

##### ▪ Température VICAT :

Cette température correspond à la température de ramollissement d'une éprouvette du PA11 sous une pression donnée.

-Pour  $P=1 \text{ daN}$  alors  $T=180^\circ\text{C}$  / -Pour  $P=5 \text{ daN}$  alors  $T=160^\circ\text{C}$

▪ Récapitulatif des données sur le PA11 :

Tableau I.01 : Tableau récapitulatif des propriétés physiques du PA11

Propriété	valeur	Unité	Condition/Conséquence
$T_g$	42	°C	
$T_m$	180-190	°C	
$\rho_{cristallin}$	1,15	$g.cm^{-3}$	
$\rho_{amorphe}$	1,01	$g.cm^{-3}$	
Plage de stabilité thermique	-40 à 125	°C	Résistance à froid maintenue. Utilisation continue sous certaines conditions.
Conductivité thermique	0,19	$W.m^{-1}.K^{-1}$	
Enthalpie de fusion	39	$J.g^{-1}$	24% cristallinité
Contrainte seuil d'écoulement	36	MPa	23°C
Allongement au seuil d'écoulement	22	%	23°C
Contrainte à la rupture	72	MPa	-40°C
	68		23°C
	66		80°C
Allongement à la rupture	160	%	-40°C
	360		23°C
	420		80°C
Module de flexion	1586	MPa	-40°C
	1269		23°C
	255		80°C
Dureté de Rockwell	R108		23°C
Résistance	1,014	$\Omega$	20°C, 500 VDC
Rigidité électrique	30	$kV.mm^{-1}$	20°C
Constante diélectrique	3,1		Sec, $10^6$ Hz

Toutes ces caractéristiques induisent :

- Une résistance à la traction forte (forte élongation à la rupture et à la limite élastique), le module de Young diminue avec la température (335 à 173 MPa de 23°C à 60°C pour le BESNO P40 TL, donnée correspondant à un PA11 plus polymérisé)
- Une stabilité thermique et un excellent réseau cristallin dus aux sphérolites qui lui confèrent une très bonne résistance à l'impact entre les basses températures et l'ambiante.
- Une très bonne résistance à l'abrasion avec un faible coefficient de friction.
- Une très faible perméabilité.

- Une conservation de ces propriétés mécaniques et une bonne résistance au fluage dues aux fortes forces de cohésion (température élevée de déformation à chaud sous sollicitation).

#### ❖ Résistance chimique :

Le polyamide 11 est résistant à de nombreux produits chimiques comme les hydrocarbures, les huiles, les lubrifiants et les solvants (esters, éthers, cétones et aldéhydes). Cette propriété provient des liaisons hydrogènes ainsi que du taux de cristallinité.

Le solvant qui permet le gonflement et la dégradation des polyamides est celui qui détruit la liaison intermoléculaire entre les groupes amides et les groupes carboxyles. Pour cela il faut, par exemple, un ion  $H^+$  capable de concurrencer ces ponts H ou des cations pouvant former des complexes relativement stables avec les groupements amides. C'est pourquoi les polyamides sont plus sensibles aux alcools, hydrocarbures halogénés, acides minéraux forts...

Enfin, plus le produit sera amorphe plus la désorganisation des chaînes permettra aux solvants de détruire les ponts H responsables de la forte cohésion des chaînes de PA11 entre elles.

#### ❖ Conclusions :

La connaissance de la structure du polyamide 11 est indispensable pour pouvoir comprendre son comportement et toutes ses propriétés physico-chimiques. Une importante information à retenir : c'est que le polyamide 11 a un fort potentiel pour la création de liaisons intermoléculaires dû à son groupement amide. Les ponts hydrogènes formés entre les chaînes de polymère expliquent son haut point de fusion, son excellente résistance chimique et mécanique

## 1.12) Alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) :

L'aluminium est un métal dont le recyclage est le plus attractif tant sur le plan énergétique que sur le plan économique. La production d'aluminium par électrolyse consomme beaucoup d'énergie. La refusion de l'aluminium ne représente que 5% de l'énergie nécessaire à l'élaboration du métal à partir du minerai.

### 1.12.1) Alumine (oxyde d'aluminium) :

#### ▪ Relation alumine –aluminium:

L'aluminium est un élément chimique extrait de la bauxite, où il est présent sous forme d'oxyde hydraté dont on extrait l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ceci dit l'aluminium et l'alumine sont obtenues du même minerai. L'aluminium est le réducteur de l'alumine, tandis que l'alumine est l'oxydant de l'aluminium.

L'alumine aussi appelée oxyde d'aluminium, celui-ci est un composé chimique. On le trouve à l'état naturel le minerai qui la contient (la bauxite) où elle est mélangée avec de l'oxyde de fer. D'autre part, certaines pierres précieuses contiennent de l'alumine. C'est notamment le cas des rubis et des saphirs. L'alumine ou oxyde d'aluminium de formule Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est le plus abondant oxyde métallique de la croûte terrestre après la silice. Elle existe sous forme hydratée le minerai.

- La bauxite qui constitue le principal minerai contient de 40 à 60% d'alumine (oxyde d'aluminium). De la famille des Latérites, la bauxite est une roche sédimentaire principalement composée d'hydroxydes d'aluminium (Gibbsite, Boehmite, Diaspore), associés à des oxydes de fer et des impuretés (Silice, Calcite). Elle ressemble à de l'argile dure mais qui ne fait pas de pâte avec l'eau.
- L'alumine est un composé de grande dureté. Elle n'est pas attaquant par le composé chimique courant à température ambiante, elle a une température de fusion supérieure à 2000°C. L'alumine à haute pureté peut être employée jusqu'à une température de 1700°C. Elle possède un coefficient thermique élevé, une faible dilatation thermique et une résistance élevée à la compression permet. Elle résiste bien aux chocs thermiques. L'alumine est utilisée souvent comme matériau réfractaire. Cette dernière offre une bonne isolation électrique à température élevée et une résistance élevée à l'usure, ce qui permet de l'utiliser comme matériau pour outils de coupe.

### 1.12.2) Aspect de l'alumine :

L'alumine, est une poudre blanche de masse moléculaire 102 très stable. C'est un oxyde réfractaire, car sa température de fusion est très élevée (2054 °C).

### 1.12.3) Interaction aluminium-oxygène :

L'alumine se forme naturellement et instantanément à l'air libre à la surface de l'aluminium, car il possède une énergie libre inférieure que celle de l'aluminium de ce fait l'oxyde d'aluminium est plus stable que l'aluminium, mais contrairement à la rouille pour les alliages ferreux.

L'alumine forme un film d'oxyde imperméable et adhérent à la surface de l'aluminium qui protège ce dernier de l'oxydation en gardant son aspect métallique brillant.



#### 1.12.4) les différentes phases et formes d'alumines :

L'alumine existe à l'état cristallin sous différentes formes, ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) qui représente une phase stable et ( $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\theta$ -,  $\kappa$ -,  $\epsilon$ -,  $\eta$ -,  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) qui représentent des phases métastables. L'alumine existe aussi à l'état amorphe [6]. Il existe plusieurs formes d'alumine plus ou moins hydratées représentées sur le (Tableau I.02) [7], parmi ces dernières nous pouvons citer :

- la bayerite, polymorphe de la gibbsite, de structure monoclinique, hydroxyde de composition  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>.
- la boémite de structure orthorhombique, hydroxyde de composition  $\gamma$ -AlOOH.
- le corindon de structure hexagonale, oxyde de formule  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tableau I.02 : Les différentes formes d'alumines [7].

Minéraux contenant de l'aluminium				
Nom	Formule	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Masse Volumique (102kg/m <sup>3</sup> )	Dureté (échelle Mohs)
Corindon	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	4	9
Boehmite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,1H <sub>2</sub> O	85	3	3,7
Diaspore	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,2H <sub>2</sub> O	85	3,4	7
Gibbsite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,3H <sub>2</sub> O	65,4	2,4	3
Cyanite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	63	3,6	5
Andalousite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	63	3,1	7
Slimanite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	63	3,2	7
Kaolinite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2SiO <sub>2</sub> ,2H <sub>2</sub> O	39,5	2,6	1
Albite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O, 6SiO <sub>2</sub>	19,4	2,6	6
Anorthite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, 2SiO <sub>2</sub>	36,7	2,6	6
Analcime	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O,6SiO <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	23,2	2,2	5
Leucite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O,4SiO <sub>2</sub>	23,5	2,5	5
Muscovite	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O,6SiO <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	38,5	2,5	2
Néphiline	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,(Na, K) O, 2SiO <sub>2</sub>	34,2	2,6	5,6
Alunite	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ,K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 4Al(OH) <sub>3</sub>	37	2,7	3,6
Cyolithe	AlF <sub>3</sub> , 3NaF	24,3	3	2,5

#### 1.12.5) Structure de l'alumine :

- La structure de l'alumine dépend de l'arrangement des ions oxygène, car l'oxygène à l'état solide peut prendre une structure cubique à faces centrées (CFC) ou bien une structure hexagonale (HCP). La distribution des cations d'aluminium dans chaque une des deux structures qui donnent les différents polymorphes.
- On cite quelques structures d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fondées sur une structure cubique à faces centrées (CFC) d'oxygènes : gamma ( $\gamma$ , cubique), thêta ( $\theta$ , monoclinique), kappa ( $\kappa$ , orthorhombique), tandis que la structure fondée sur une structure hexagonale compacte (HCP) est représentée par  $\alpha$  (trigonal) [8].

✓ L'alumine «  $\alpha$  », structure corindon :

L'alumine  $\alpha$ , la plus stable, cristallise dans le système trigonal. La maille élémentaire contient trente atomes, ce qui correspond à six molécules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les atomes d'oxygène s'organisent en une structure hcp dans laquelle les atomes d'aluminium occupent les deux tiers des sites octaédriques  $\text{AlO}_6$ , comme nous pouvons le voir sur les (figures I.14 et I.15). La maille primitive se dessine dans un système d'axes rhomboédrique avec, à chaque noeud, un motif contenant deux molécules d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  arrangées en deux diamants triangulaires disposés le long de l'axe du repère hexagonal correspondant.

La maille hexagonale élémentaire peut se voir comme la juxtaposition de colonnes représentant l'alternance d'un site inoccupé et deux sites octaédriques occupés partageant ainsi une face. Les colonnes sont décalées les unes par rapport aux autres de telle sorte que deux sites octaédriques inoccupés ne puissent pas être voisins dans le même plan (110).

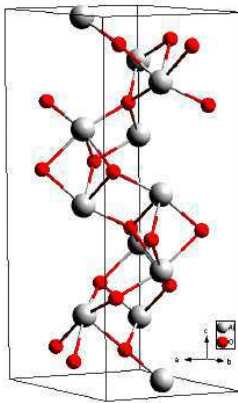


Figure I.14: Maille élémentaire de l'alumine  $\alpha$

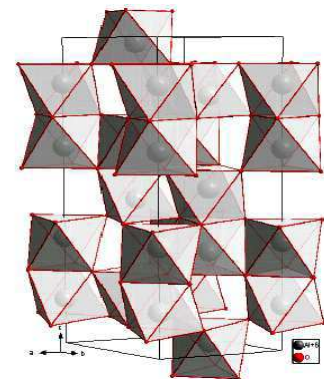


Figure I.15 : Empilement d'octaèdres  $\text{AlO}_6$  dans l'alumine  $\alpha$

✓ L'alumine «  $\gamma$  » :

- Malgré les études effectuées depuis de nombreuses années, la phase «  $\gamma$  », n'est pas complètement déterminée la phase «  $\gamma$  » doit être proche de la structure cubique spinelle  $\text{AB}_2\text{O}_4$  avec des lacunes d'aluminium pour obtenir la stoechiométrie de l'alumine. Cependant, il apparaît qu'un des points de discussion de cette structure porte sur le fait que certains atomes d'aluminium occupent des sites cristallographiques n'appartenant pas à la symétrie cubique spinelle.
- La maille élémentaire de la structure cubique non-spinelle est monoclinique (figure I.16), dans cette maille les atomes d'oxygène sont disposés selon une structure cfc qui, par symétrie, se réduit à huit oxygènes dont respectivement six ont une coordinence de quatre et deux ont une coordinence de trois avec leurs voisins aluminium. Les positions des atomes d'aluminium se retrouvent par symétrie grâce à six positions indépendantes et occupent deux sites octaédriques pour un site tétraédrique.
- Comme présenté sur la (figure I.17), la structure peut être vue comme une superposition de deux types de plans. Un plan composé d'octaèdres se partageant des arêtes, et quelques sites non-occupés. Un deuxième plan composé : (i) de tétraèdres qui se placent à l'aplomb des sites non-

occupés et ne partageant que leurs sommets avec les autres polyèdres, et (ii) d'octaèdres ne partageant que leurs arêtes avec leurs homologues des autres plans.

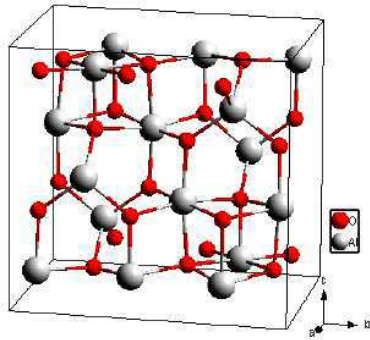


Figure I.16: Maille élémentaire de l'alumine « y »

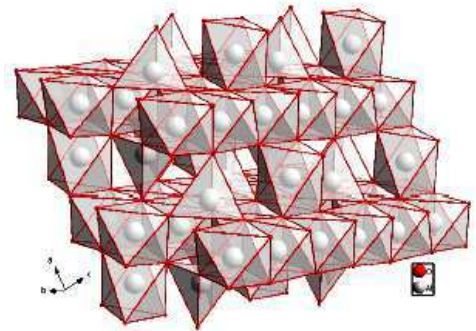


Figure I.17: Empilement d'octaèdres AlO6 et de tétraèdres AlO4 dans l'alumine « y »

✓ L'alumine  $\emptyset$  :

- La phase «  $\emptyset$  » cristallise dans le système monoclinique (figure I.18), La maille contient 20 atomes disposés de façon à ce que les atomes d'oxygène s'arrangent dans une structure cfc construite par symétrie à partir de trois positions indépendantes, dont deux ont une coordinence de quatre et la dernière de trois. Les atomes d'aluminium occupent autant de sites octaédriques que tétraédriques et se réduisent à deux positions indépendantes.
- (La figure I.19) présente l'empilement de polyèdres dans l'alumine « $\emptyset$ » .La maille allongée suivant la direction  $\langle 100 \rangle$  est constituée d'un empilement suivant la direction  $\langle 101 \rangle$  de couches de polyèdres, successivement composées soit d'octaèdres soit de tétraèdres. Les octaèdres d'une même couche s'ordonnent en rangées par deux, alignées selon la direction  $\langle 010 \rangle$ . Ils partagent entre eux quatre arêtes et sont connectés avec les tétraèdres des autres couches par leurs sommets. Les tétraèdres partagent leurs quatre sommets à la fois avec des octaèdres et des tétraèdres.

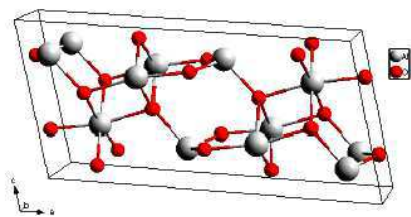


Figure I.18: Maille élémentaire de l'alumine « $\emptyset$ »

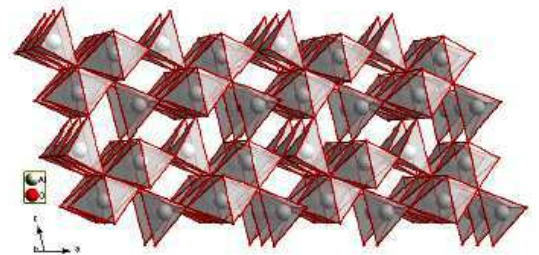


Figure I.19: Empilement d'octaèdres AlO6 et de tétraèdres AlO4 dans l'alumine « $\emptyset$ »

✓ L'alumine « k » :

- La maille élémentaire contient 40 atomes, les atomes d'oxygène forment une structure hcp double ABACABAC, dont les vingt-quatre oxygènes de la maille se déduisent à partir de six positions atomiques, trois positions ayant une coordinence de quatre et les trois autres une coordinence de trois. Dans cette structure, présenté sur la (figure I.20), les atomes d'aluminium occupent trois sites octaédriques pour un site tétraédrique.

Dans cette structure (figure I.21), nous voyons que l'empilement des polyèdres de coordination composés de tétraèdres et d'octaèdres s'ordonne en couches successives. une couche [AB] contient seulement des octaèdres et se structure en double ligne en zigzag suivant la direction  $\langle 100 \rangle$ , séparée d'une ligne en zigzag de sites inoccupés. Une seconde couche [AC] se compose d'une ligne d'octaèdres et d'une autre de tétraèdres toujours suivant la direction  $\langle 100 \rangle$  de la maille. Les tétraèdres se placent au dessus de la ligne de sites inoccupés de la couche [AB] et partagent donc un sommet avec un octaèdre de chaque côté. La couche au dessus de [AC], [AB]', est décalée par rapport à son homologue située deux couches en dessous de sorte que le sommet du tétraèdre inférieur se partage avec deux octaèdres de la double ligne d'octaèdres.

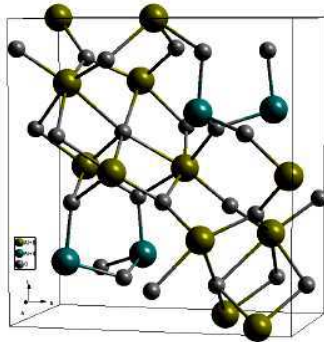


Figure I.20: Maille élémentaire de l'alumine « k » tétraèdres

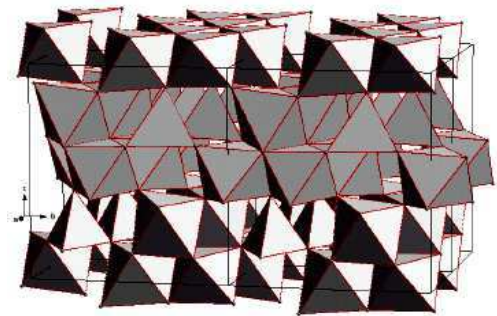


Figure I.21: Empilement d'octaèdres AlO6 et de tétraèdres AlO4 dans l'alumine « k »

**1.12.6) Propriétés de l'alumine :**

L'alumine a une bonne tenue mécanique à haute température, une dureté élevée, une excellente résistance à l'usure, une grande résistivité électrique et une inertie chimique importante. Le (Tableau I.03) présente ses principales propriétés mécaniques, physiques, thermiques, électriques et de résistance aux produits chimiques.

Tableau I.03 : Les différentes propriétés de l'alumine.

Propriétés	Valeurs	Symboles
<b>Propriétés physiques</b>		
- Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	3,9	$\rho$
- Poids moléculaire (g/mole)	102	$M$
- Température maximale d'utilisation sous air (°C)	1700-1800-2500	-
<b>Propriétés mécaniques</b>		
- Dureté (Mohs)	9	-
- Module d'Young (GPa)	300-400	$E$
- Coefficient de Poisson	0,25	$\nu$
- Résistance à la flexion (MPa)	380	$\sigma_f$
- Ténacité (Mpa.m <sup>1/2</sup> )	2-3	$K_{Ic}$
<b>Propriétés électriques</b>		
- Constante diélectrique	9-10	$\epsilon_r$
- Résistivité électrique à 20 °C (Ohm.cm)	$> 10^{14}$	$\sigma$
- Résistance diélectrique (kV/mm)	10-20	
<b>Propriétés thermiques</b>		
- Chaleur spécifique (J/K/kg)	900	$C_p$
- Conductivité thermique (W/m/K)		
• à 20°C	26-35	$\lambda$
• à 500 °C	10-15	
- Dilatation linéaire (x10-6) de 20 à 1000 °C	8-9	$\alpha$
- Point de fusion (°C)	2050	-
<b>Résistances chimiques</b>		
- Acides – concentrés	Bonne	
- Acides – dilués	Bonne	
- Alcalins	Bonne	
- Halogènes	Bonne	
- Métaux	Bonne	

### 1.12.7) Atouts de l'alumine :

- Le principal atout de l'alumine c'est la dureté élevée, seul le diamant et quelques produits de synthèse ont une plus grande dureté. Elle fond à plus de 2000 °C [9]. L'alumine à haute pureté peut être mise en service à une température qui atteint 1700°C. Son étanchéité aux gaz est conservée jusqu'à la température de 1300°C [10].
- L'alumine possède un coefficient thermique élevé, et une faible dilatation thermique et une grande résistance aux efforts de compression et la combinaison de ces trois paramètres permet l'obtention d'une bonne tenue aux chocs thermiques. Et c'est pour cette raison que plusieurs chercheurs travaillent sur les composites à matrice en aluminium renforcée par alumine.

### 1.13) Le dioxyde de zirconium (ZrO2)

#### 1.13.1) Définition :

Le terme zircone regroupe en fait tous les matériaux contenant l'élément chimique zirconium (Zr), numéro atomique 40, du quatrième groupe secondaire du tableau périodique des éléments de Mendeleïev. Il était découvert en 1789 par Klaproth, en Allemagne.

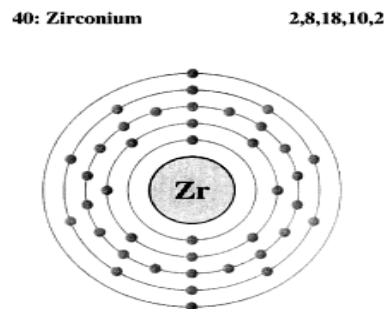


Figure I.22 : configuration électronique du zirconium

La céramique est obtenue à partir de l'élément zirconium par une réaction chimique : une oxydation par brûlage. En absorbant du dioxygène, le zirconium devient du dioxyde de zirconium (ZrO2). C'est à partir de ce produit que nous fabriquons la plupart des produits dénommés « zircone ». Il existe donc une substitution totale de langage entre zircone et dioxyde de zirconium,

Tableau I.04 : Données sur les 3 phases stables de la zircone (ZrO2).

Phase	Domaine de stabilité	Paramètres de maille (nm)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )
Monoclinique	T < 1205 °C	a : 0,53129 b : 0,52125 c : 0,51471 β : 99,218 ° (fiche JCPDS : 37 - 1484)	5,56
		1075 °C < T < 2377 °C	
Tétragonale	T > 2377 °C	a : 0,46258 (fiche JCPDS : 51 - 1149)	6,1
Cubique	T > 2377 °C	a : 0,46258 (fiche JCPDS : 51 - 1149)	5,83

### 1.13.2) Origine naturelle :

Nous obtenons le dioxyde zirconium à partir de minéraux naturels de zircon. Ce dernier est une pierre précieuse dont le nom vient du perse «zar gun » qui veut dire couleur d'or. Pourtant cette pierre précieuse est appelée par les minéralogistes « zircone ».

▪ Le dioxyde zirconium est extrait de deux minéraux naturels :

- ❖ le sable de zircon ou silicate zirconium, nommé habituellement zircon par les chimistes, source principale pour l'industrie. Nous le trouvons sur certaines plages d'Australie, du Sénégal, de la Floride, du Brésil, d' Inde, de la Russie.
- ❖ La terre de zircone : la Baddeleyite, beaucoup moins répandue. Elle est en général associée à des petites quantités d'oxyde de fer et/ou de silice. Elle se trouve au Brésil et en Afrique du Sud. Nous l'utilisons comme pierre précieuse.

Le dioxyde zirconium obtenu est un oxyde de céramique polycristalline contenant de très nombreuses liaisons covalentes et ioniques entre atomes, assurant d'excellentes propriétés mécaniques et chimiques (Lebras 2003).



Figure I.23 : pierre de zirconium

### 1.13.3) Le polymorphisme :

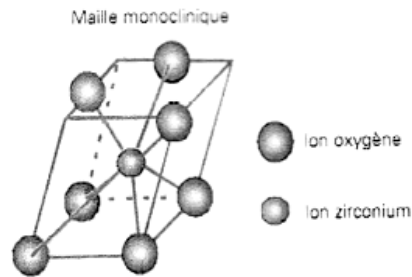
À l'état pur, ce dioxyde zirconium se présente sous trois formes cristallines (Lawson 1995), stable dans les différentes phases de température.

- La phase monoclinique : « M », stable à la température ambiante de 1170 °C
  - La phase quadratique : « Q », stable de 1170 °C à 2370 °C
  - La phase cubique : « C », stable au-delà de 2370 °C, jusqu'à température de fusion à 2680 °C
  - La phase tétragonale : « T », qui une autre forme de zircone quadratique mais très proches d'une phase cubique (Chevalier 1996)
  - Orthorhombique : qui existe seulement sous de hautes pressions
- La phase monoclinique :  
C'est sous cette forme que l'on trouve la zircone naturelle, jusqu'à 1170 °C. Au refroidissement on ne la retrouve qu'en dessous d'un seuil de 950 °C.



Dans cette phase, les ions  $Zr^{4+}$  sont coordonnés par sept ions  $O^{2-}$ , avec une organisation presque tétraédrique à côtés parallélépipédiques. Un seul angle est notablement différent des angles dans un tétraèdre. (Lebras 2003 et Green, Hannink & Swain 1989).  
 Sous cette forme, la zirconne ne présente pas de propriétés mécaniques intéressantes.

Figure I.24 : cristal monoclinique



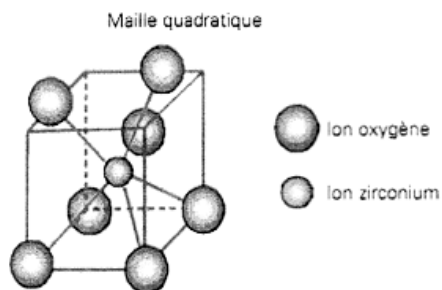
▪ La phase quadratique :

À une température plus élevée, comprise entre 1170 et 2370 °C, la zirconne s'organise en une structure métastable avec des cristaux tétragonaux à angles droits. Dans ce cas, les ions zirconium ont une coordination de 8:

- 4 ions oxygène forment un tétraèdre aplati ;
- 4 ions oxygène forment un tétraèdre allongé, tourné de 90° par rapport au premier.

Cette structure est parfois décrit comme ayant une symétrie quadratique, face centrée plutôt que quadratique centrée, pour faciliter la relation de la structure avec la fluorine. C'est cette phase qui possède des propriétés mécaniques les plus importantes à nos yeux. (Lebras 2003)

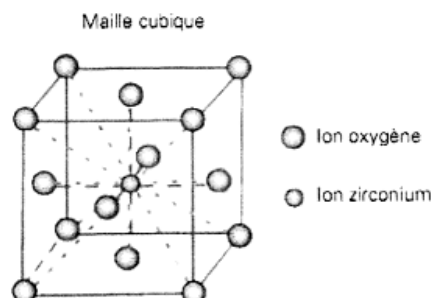
Figure I.25 : cristal quadratique



▪ La phase cubique :

Au-delà de 2370 °C, les cristaux deviennent cubiques et se maintiennent dans cet état jusqu'à la fusion à 2680 °C. La structure est de type fluorine cubique à face centrée ; chaque ion Zr est entouré de 8 ions O formant deux tétraèdres réguliers. Sous cette forme, la zirconne ne présente pas de propriétés mécaniques intéressantes.

Figure I.26 : cristal cubique



#### 1.13.4) Les propriétés de la zirconie:

- **Propriétés mécaniques :** La détermination des caractéristiques mécaniques de la zirconie ( $ZrO_2$ ) tétragonale et cubique pures est extrêmement difficile à cause des températures très élevées pour de telles mesures. Par conséquent, seule la zirconie ( $ZrO_2$ ) monoclinique a été étudiée de façon complète dans sa forme pure. Les propriétés de la zirconie ( $ZrO_2$ ) tétragonale et cubique ont été déterminées pour de nombreuses zircons stabilisées à une température ambiante par ajout d'éléments rares. Le module d'Young de la zirconie ( $ZrO_2$ ) de structure monoclinique est autour de 150 - 200 GPa [11,12], alors que celui de la zirconie ( $ZrO_2$ ) tétragonale est plus élevée, 220 GPa (non-dopé, nanocristalline) [11]. Le module d'Young de la zirconie ( $ZrO_2$ ) cubique est compris entre 171 et 288 GPa [12]. La dureté de la zirconie ( $ZrO_2$ ) est d'environ 9.2 GPa pour les échantillons monocliniques avec une densité > 98 % [13], 11 GPa pour  $ZrO_2$  dopé par yttrium (1,5 mol % yttrium) [13] et d'environ 15 GPa pour un dopage plus important de yttrium [14].
- **Propriétés thermiques:** La zirconie ( $ZrO_2$ ) stabilisée dans les revêtements de barrière thermique (TCB) est omniprésente, elle se trouve dans les doublures de combustion, les sections de transition, les aubes de turbine, et les pales de rotor. Son utilisation permet une augmentation de 200 K de la température de fonctionnement du moteur, ce qui entraîne un rendement beaucoup plus élevé [15], grâce à sa faible conductivité thermique (1.675  $Wm^{-1}K^{-1}$  à 100 °C et 2.094  $Wm^{-1}K^{-1}$  à 1300 °C [16]).  
D'ailleurs la valeur du coefficient de dilatation thermique de la zirconie ( $ZrO_2$ ) massive polycristalline tétragonale est  $12 \times 10^{-6} K^{-1}$  [16], similaire à des alliages ferreux.
- **Propriétés électrique:** La zirconie ( $ZrO_2$ ) cubique dopée avec des oxydes tels que CaO et  $Y_2O_3$  est le matériau pour de nombreuses applications à haute température en raison de sa conductivité ionique extrêmement élevée à des hautes températures [17]. La conductivité de  $ZrO_2$  tétragonale et monoclinique dépend de la pression d'oxygène [18, 19, 20]. Et la zirconie (tétragonale et monoclinique) est un conducteur mixte ionique et électronique ; sa conductivité varie en fonction de la température et de pression d'oxygène. La conductivité de la zirconie ( $ZrO_2$ ) tétragonale a une grande contribution ionique [18]. Quand à la zirconie ( $ZrO_2$ ) monoclinique, à basses pressions, elle présente un caractère de type n, tandis qu'à des pressions plus élevées, elle présente un caractère de type p .
- **Propriétés de diffusion :** la zirconie ( $ZrO_2$ ) dopée, avec environ 8 mol %  $Y_2O_3$ , est utilisée comme électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide. La deuxième utilisation connue de  $ZrO_2$  stabilisée est dans les capteurs d'oxygène. La très haute conductivité ionique de  $ZrO_2$  dopée est utilisée dans ces types de dispositifs. Les propriétés de diffusion de  $ZrO_2$  sont étroitement liées à la conductivité ionique, à la structure de  $ZrO_2$  (phase) et à la composition (type et pourcentage du dopant).



### 1.13.5) Domaine d'application :

Les domaines d'applications de la zircone (ZrO<sub>2</sub>) sont très diversifiés, puisque la zircone (ZrO<sub>2</sub>) présente un grand intérêt en industrie aéronautique, nucléaire et aussi dans le domaine de la micro-électronique. La zircone (ZrO<sub>2</sub>) en poudre sert par exemple comme catalyseur ou support de catalyseur dans des procédés tels que la synthèse de gaz par vaporéformage [21, 22]. La zircone (ZrO<sub>2</sub>) est utilisée également comme élément dans les piles à combustibles [23], ou comme barrière thermique pour les matériaux à haute température [24].

### 1.14) La phase MAX :

Les phases MAX tiennent leur nom de leur composition chimique Mn+1AXn où l'indice n varie de 1 à 3 et les structures M<sub>2</sub>AX, M<sub>3</sub>AX<sub>2</sub> et M<sub>4</sub>AX<sub>3</sub> correspondantes sont nommées respectivement phases MAX 211, 312 et 413 [25]. La figure suivante Donne un aperçu de la localisation des éléments constitutifs des phases MAX.

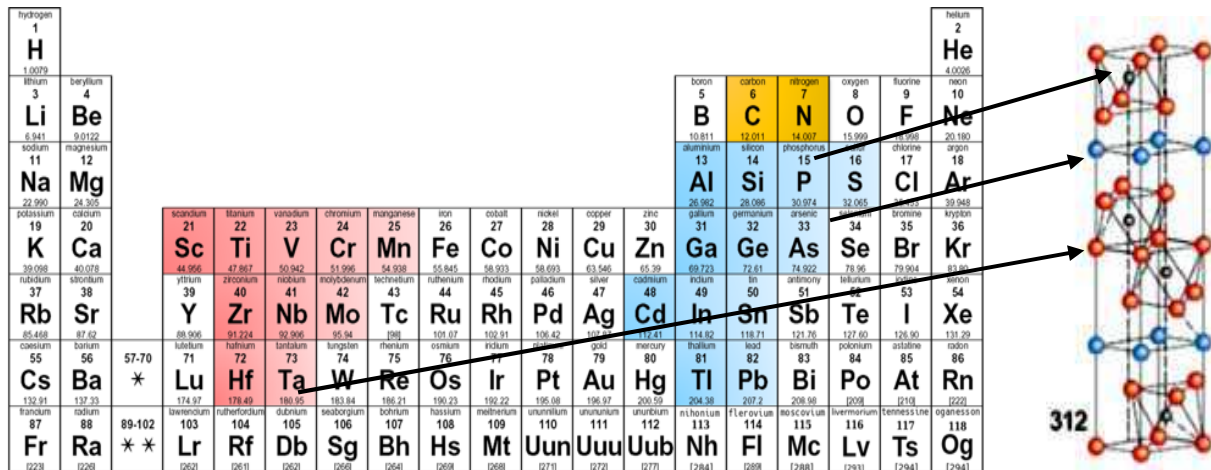


Figure I.27 : éléments M, A et X des phases Mn+1AXn [25]

Les phases MAX proviennent des phases de Hägg, appelées phases H, connues depuis les années soixante et dont la composition chimique est M<sub>2</sub>AX, où M est un métal de transition, A un élément des groupes IIIA et/ou IVA et X représente C et/ou N. De plus, les phases de Hägg sont des céramiques conductrices électrique et thermique, le rapport des rayons des atomes X et M qui doit être tel que auquel cas, le métalloïde X occupera les sites octaédriques d'insertion : ceci confère au carbone (ou à l'azote) sa position dans une cavité octaédrique du métal M.

Ces matériaux ont la particularité de conjuguer certaines propriétés des métaux aux propriétés caractéristiques des céramiques. Ainsi, ils sont rigides tout en présentant une faible dureté et en étant étonnamment tolérants aux endommagements, réfractaires et résistants aux chocs thermiques, conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Ils sont usinables, à température ambiante tout comme les métaux, avec les outils traditionnellement utilisés pour les aciers (scies, perceuses, etc.) et sans apport de lubrifiant [26].

Les phases MAX possèdent des propriétés mécaniques intéressantes (faible dureté mais grande rigidité) et des systèmes de glissement de dislocation particulièrement simples et actifs dès la température ambiante [26]. Par ailleurs, les phases MAX présentent, comme les céramiques, une résistance aux acides et aux bases, de bonnes propriétés mécaniques à haute température, une résistance à l'oxydation à haute température, une faible masse volumique, un module d'Young élevé et un caractère réfractaire [26]

En effet, comme les carbures et les nitrures, le module de Young des phases MAX est élevé et elles présentent de bonnes conceptions électrique et thermique. En outre, les propriétés mécaniques des phases MAX sont meilleures que celles des carbures et des nitrures dont elles proviennent, aussi bien du point de vue de la résistance aux chocs thermiques que de celui de la résistance à l'usure et à l'endommagement.

### 1.14.2) structure et liaisons des phases MAX :

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, les phases MAX présentent une symétrie hexagonale et sont décrites par le groupe d'espace P63/mmc avec deux formules unitaires par maille élémentaire. Sur la (Figure I.28) sont représentées les cellules unitaires pour les phases 211, 312 et 413. Dans chaque cas, il y a une 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 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.

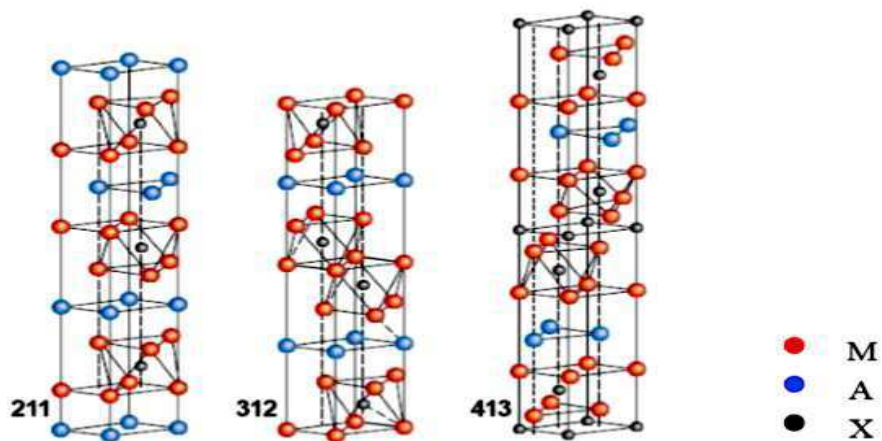


Figure I.28 : Cellule unitaire des phases 211, 312 et 413

### 1.14.3) Liaisons interatomiques :

Tous comme les phases MX correspondantes aux phases MAX, on peut trouver les trois types de liaison interatomique dans ces dernières ; métalliques, ioniques, et covalentes. Il n'est pas surprenant de trouver plusieurs similitudes entre les configurations électroniques des phases MAX et celles des phases binaires correspondantes. Mais il y a aussi quelques différences qui sont importantes ce qui fait la différence en quelques propriétés telles que ; la conductivité électrique, la rigidité, et la dureté.....etc.

Liaison covalente : elle se manifeste dans les phases MAX par la liaison entre les atomes M et X, c'est la liaison la plus forte dans la structure des phases MAX. Notant qu'il peut y avoir plusieurs types de liaison M-X selon la désignation des atomes comme il est mentionné dans le début de cette section (cristallographie). MI-XI existe dans toutes les séries des phases MAX, MII-XI on la trouve dans les phases M3AX2, et M4AX3, et la liaison MII-XII existe seulement pour les phases M4AX3. La liaison M-A dans la structure des phases MAX est aussi considérée comme covalente, mais elle est faible par rapport à la liaison M-X

Liaison ionique : il est clair que les liaisons dans les blocs MX ont un caractère covalent vu la faible différence d'électronégativité  $\Delta x$  entre les éléments M, et X (liaison covalente prédominante pour  $\Delta X < 1.7$  [27]). Par contre, on ne trouve jamais une céramique avec un caractère covalent à 100%. Donc il y a des liaisons ioniques dans le système M-X, et ce qu'était prouvé par Neckel [28]. Pour le TiC et le TiN.

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

### 1.14.4) Les 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. Cependant, elles présentent un comportement mécanique très différent. Elles sont facilement usinables, résistantes aux chocs thermiques et tolérantes à l'endommagement. Ce sont les seuls matériaux polycristallins qui se déforment par formation de bandes de cisaillement et de glissement combiné à la délamination de grains individuels. Les dislocations sont mobiles et se multiplient à température ambiante, glissant exclusivement sur les plans de base pour s'entasser en réseaux

## Les Propriétés thermique des phases MAX :

De manière générale, la conductivité thermique  $K_t$  est donnée par  $K_t = K_e + K_{ph}$ ,  $K_e$  et  $K_{ph}$  étant respectivement les contributions des électrons et des phonons à la conductivité totale. Généralement les phases MAX sont de bons conducteurs thermiques ainsi que le montre les valeurs reportées dans la Tableau I.05.

Il est raisonnable de conclure que le comportement thermique des phases MAX dépend de l'intensité des liaisons des atomes A dans la structure : s'ils sont faiblement liés, les couches de A peuvent constituer de puissants centres de diffusion des phonons, la contribution de  $K_{ph}$  à  $K_t$  s'en trouvant alors drastiquement réduite. De plus, comme dans le cas des carbures ou nitrures binaires, il existe de fortes interactions photons - défauts ponctuels. Finalement, la principale raison pour leur bonne conductivité thermique est leur bonne aptitude à conduire l'électricité.

Composé	$K_t$ (W/m•K)		300 K		1300 K	
	300 K	1300 K	$K_e$	$K_{ph}$	$K_e$	$K_{ph}$
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	34	33	33 (97%)	1 (3%)	32 (97%)	1 (3%)
Nb <sub>2</sub> SnC	17.5	30.5	12.5 (72%)	5 (28%)	25 (82%)	5 (18%)
Ti <sub>4</sub> AlN <sub>2.9</sub>	12	20	2.8 (23%)	9.2 (77%)	10 (50%)	10 (50%)
Ti <sub>2</sub> AlC	46	36	20 (43%)	26 (57%)		
TiC <sub>x</sub>	33.5	39	12 (36%)	21.5 (64%)	24 (66%)	15 (38%)
TiC <sub>0.96</sub>	14.4	33.4	7.35 (50%)	7.05 (50%)		
TiN <sub>0.99</sub>	27.4	45.3	29.4			

Tableau I.05 : conductivité thermique de quelques composés binaires et ternaires [29]

## Les Propriétés électrique des phases MAX :

Les phases MAX sont de bons conducteurs électriques puisque leurs conductivités électriques se situent dans la gamme entre  $0.07 \mu\Omega.m$  et  $2.7 \mu\Omega.m$  [30].

La résistivité électrique des phases MAX  $\rho$  ressemble à celles des M et des MX, elle comme les conducteurs métalliques la résistivité augmente linéairement avec l'augmentation de la température, on remarque sur la (figure I.29) que la résistivité du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> présente une meilleure conductivité électrique par rapport au Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, ces derniers sont de bons conducteurs électriques par rapport au Titane(Ti)

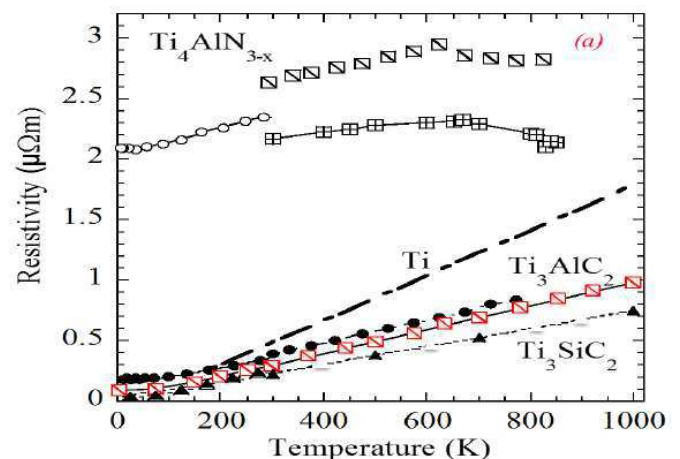


Figure I.29 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température des phases MAX

A l'exception du  $Ti_4AlC_3$ , les ternaires qui sont composés de Ti ont une résistivité inférieure à celle de Ti pure et TiC. Cependant la reproductibilité de ces résultats n'est pas avérée et dépend fortement du composé considéré et on peut séparer les résultats en deux groupes.

Le premier groupe contient du  $Ti_2AlC$ ,  $Hf_2SnC$  et  $Ti_3SiC_2$ . Dans ce groupe les valeurs de  $\rho$  et  $d\rho/dT \leq 20\%$  et suggèrent que ces phases Max sont des, composés stœchiométriques. Cette conclusion est concordante avec les travaux de Wakelkamp et al. [31] qui ont montré pour la première fois la composition stœchiométrique du  $Ti_3SiC_2$ .

Pour le second groupe, qui comprend la majeure partie des phases MAX, la dispersion des valeurs obtenues pour  $\rho$  et  $d\rho/dT$  est importante. Par exemple, dans un article traitant des ternaires contenant de l'étain, Barsoum et al. [32] ont rapporté des valeurs de la résistivité de  $Ti_2SnC$  de  $0.07 \mu\Omega.m$ . Dans une de leurs études les plus récentes, la valeur de la résistivité mesurée était 3 fois plus élevée ( $0.22\mu\Omega.m$ ) pour des échantillons a priori identiques, mais analysés quelques mois plus tard. Ces variations sont trop importantes pour être attribuables aux incertitudes expérimentales et leur origine doit être autre. Sont envisageables :

I- Les variations de stœchiométrie.

II- La présence d'impuretés ou de phases secondaires

III- La présence de défauts ponctuels trempés qui pourraient résulter de vitesses de refroidissement différentes (ces dernières n'étaient pas contrôlées mais étaient en générales relativement faibles).

### Les propriétés élastiques des phases MAX :

De manière générale, les phases MAX sont élastiquement plutôt rigides. Ceci est tout particulièrement vrai pour les composés 312. Les modules d'Young, à la température ambiante, ERT, prennent des valeurs supérieures à 300 GPa. De la même manière, les modules de cisaillement  $\sigma_{RT}$  et de rigidité B sont généralement proches de 120 et 200 GPa respectivement. Le coefficient de Poisson pour tous ces matériaux est proche de 0.2, valeur bien plus faible que celle du Ti Pur (0,3) et plus en accord avec celle du composé stœchiométrique TiC (... 0.19). De manière peu surprenante, étant donnée la plus grande fraction de liaisons M-X dans les composés 312 et 413 que dans les composés 211, ces derniers sont moins rigides.



Figure I.30 : Une céramique usinable ( $Ti_3SiC_2$ ) [28]

## Les propriétés mécaniques des phases MAX :

Les phases MAX ont une très bonne usinabilité avec les procédés conventionnelle de fabrication d'usinage. À titre d'exemple Hwang et al [33] ont comparé la résistance au découpage du  $Ti_3SiC_2$  avec un acier au carbone SM45C. La valeur principale de la force mesurée trouvée pour le cas du  $Ti_3SiC_2$  est inférieure à celle du SM45C. Après l'usinage, la rugosité de la surface du  $Ti_3SiC_2$  était inférieure à celle de cet acier. Alors que l'endommagement de l'outil causé par l'usinage de ce dernier était plus faible par rapport à celui qui est causé par l'usinage du  $Ti_3SiC_2$ . Notant que l'usinage de ces matériaux ne se fait pas avec déformation plastique préalable, comme pour les métaux, mais par cassure et enlèvement de particules microscopiques en forme de paillettes. Malgré leur très bonne usinabilité, les phases MAX sont considérées comme des matériaux rigides avec un module de Young de l'ordre de 300 à 400 GPa pour les phases MAX avec  $n > 1$ . Et un module un peu plus faible autour de 200 GPa pour les phases M2AX vu que ces dernières ont moins de liaison M-X (forte et rigide). Pour la dureté des phases MAX elle est relativement faible par rapport aux autres céramiques, les valeurs de la dureté Vickers varient d'une phase à une autre et selon la microstructure, de l'ordre de 2 à 8 GPa [34]. Pour certaines phases, il est trouvé que leur dureté dépend de la charge appliquée comme c'est le cas du  $Cr_2AlC$  (figure I.31.a), et pour certaines phases ça ne change pas avec la charge appliquée comme le cas du  $Ti_3SiC_2$  (figure I.31 b). En se basant sur les études menées sur la dureté des phases MAX, on peut dire que. Pour des charges faibles, la dureté augmente avec la diminution de la charge à un point où elle devient non mesurable à cause de la disparition de la trace de l'empreinte de l'indentation. La dureté  $H_v$  dépend considérablement de la taille des grains, une microstructure à gros grains est moins dur par rapport à une microstructure à fin grains (figure I.31). Plus les grains sont fins plus la dépendance de la dureté à la charge devient moins prononcée. La variation de la dureté en fonction de la température n'est pas brutale au moins dans un l'intervalle de 77-300K. Ce qui signifie que les dislocations sont mobiles et elles se multiplient même à 77K [34]

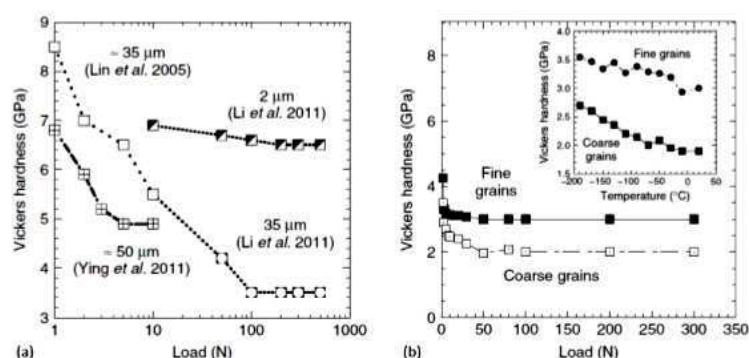


Figure I.31 : La dureté Vickers en fonction de la charge et la taille des grains, a)  $Cr_2AlC$  d'après réf [35, 36, 37]. b)  $Ti_3SiC_2$  avec l'influence de la variation de la température représentée dans le petit carré réf [38]



#### 1.14.4) Domaine d'application des phases Max :

Donnant de bonnes propriétés mécaniques à haute température les phases MAX trouvent leurs applications comme des composés utilisés à haute température :

- Composites pour des applications structurales.
- Remplacer les céramiques traditionnelles, les phases MAX se caractérisent par leurs simples usinabilités à la matière finale.
- Mobilier de fours, se basant sur leurs résistances à l'oxydation, usinabilité, résistance excellente aux chocs thermique.
- Couches protectrices sur différents composants.
- Exploitant leur conductivité thermique, les phases MAX peuvent être utilisées comme des composantes d'échange thermique (refroidissement).
- Applications dans les parties tournantes

(La Fig. I.32), présente quelques composantes fabriquées à partir des phases MAX commercialisée sous le nom Maxthal:

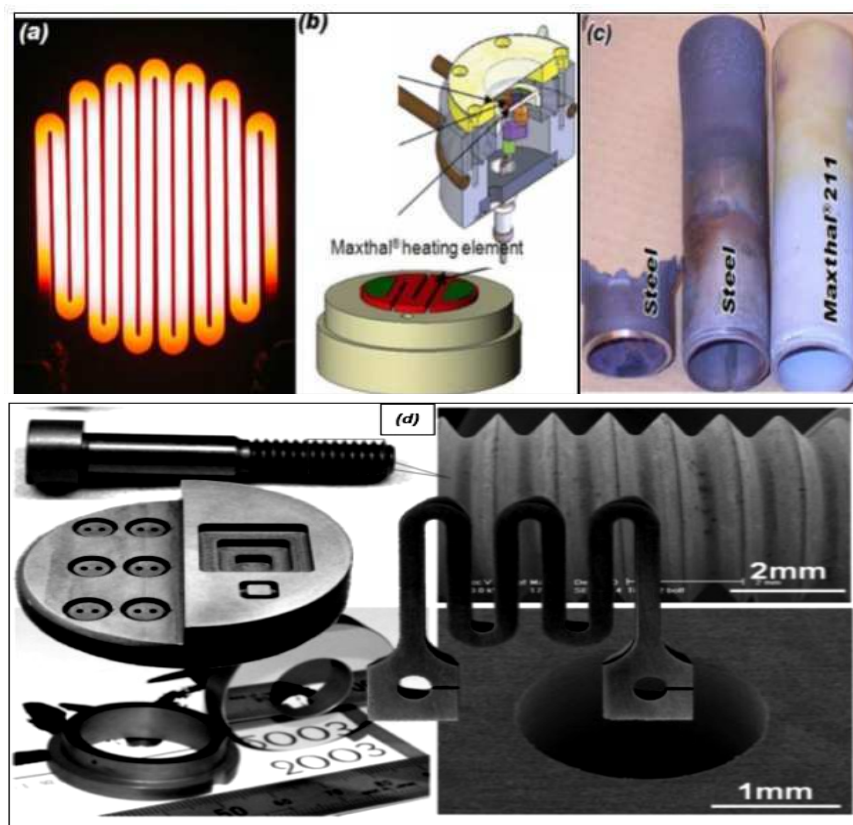


Figure I.32 : Echantillons de phases MAX, et leurs prospectives applications à haute température

- (a) et (b): Élément de chauffage.
- (c) : Bruleurs à gaz, comparaison entre une composante de phase MAX et une autre d'acier après une année d'utilisation.
- (d) : Echantillon de  $Ti_3SiC_2$  usiné aux géométries différentes.

- ❖ Après avoir Sitter les propriétés des phases Max en générale, le( $Ti_3SiC_2$ ) est la phase MAX choisi pour débiter notre travail, donc on entame cette partie avec une présentation de cette dernière suivie de propriétés et quelques essais :

### 1.15) La phase $Ti_3SiC_2$ :

Le  $Ti_3SiC_2$  est la phase la plus étudié et caractérisé parmi les phases MAX connues jusqu'à ce jour, Vu ses propriétés particulières. Cette phase peut être synthétisée en film mince par les techniques de : dépôts physiques par phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition), dépôts chimiques en phases vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) et réactions de synthèse à l'état solide [39]. Elle peut être fabriquée aussi en poudre par mécano-synthèse [40], Micro-Ondes [41], et SHS (self propagating high temperature) [42]. Ce dernier peut être fabriqué aussi à partir d'une poudre de  $Ti_3SiC_2$  fine avec un pressage à chaud où on peut atteindre une densité de 99% de la densité théorique [43]. Comme on peut l'avoir par un frittage réactif avec les procédés de pressage à chauds tels que : le HP (hot pressing) [44], HIP (hot isostatic pressing) [45], et le SPS( spark plasma sinterig) [46], avec un mélange de poudre constitué par plusieurs phases en respectant la stœchiométrie du  $Ti_3SiC_2$ . Sachant qu'il existe plusieurs mélanges de poudre qui permettent la synthèse du  $Ti_3SiC_2$  comme le T/SiC/C, Ti/Si/TiC, Ti/SiC/TiC, Ti/TiSi<sub>2</sub>/TiC, Ti/Si/C [47]. Où la nature du mélange utilisée influe sur la pureté, la microstructure, et la cinétique de formation du  $Ti_3SiC_2$  fabriquée.

#### 1.15.1) $Ti_3SiC_2$ en poudre :

Il est connu que la mecano-synthèse est la méthode idéal pour la fabrication des poudres de différents matériaux, vu la simplicité de sa technologie et le coût faible de fabrication. Mais malheureusement les travaux menés sur l'élaboration de cette phase n'ont pas abouti à une bonne pureté. Où les phases secondaires telles que le TiC,  $Ti_5Si_3$ , et le  $TiSi_2$  restent présentes avec une grande quantité [48]. Donc le  $Ti_3SiC_2$  en poudre est fabriqué principalement à partir des massifs avec faible densité par un frittage sans pression [49]. Mais on peut l'avoir aussi directement et sans phases secondaires par les méthodes de frittage SHS [42], et Micro-Ondes [56].

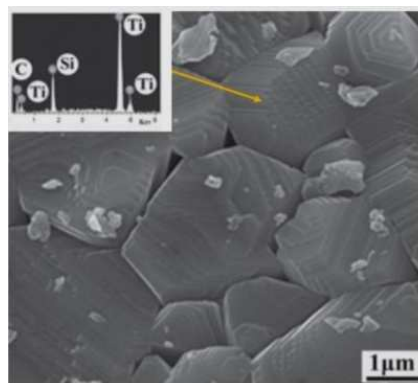


Figure I.33 : Micrographie SEM et EDS d'une poudre de  $Ti_3SiC_2$  Fabriquée par micro-onde. Ref [41]



### 1.15.2) $Ti_3SiC_2$ massif :

Le  $Ti_3SiC_2$  en massif avec une grande pureté est fabriqué pour la première fois en 1996 par le procédé Hp (hot pressing) à partir d'un mélange composé de : Ti/SiC/C [44]. Ce même mélange était utilisé après par El-raghi et al [45] où ils ont pu avoir des massifs plus denses (98%) et sans phases secondaires pour une température de frittage de 1600°C et un temps de maintien de 4h. Notant qu'il y a d'autres études sur l'élaboration du  $Ti_3SiC_2$  massif avec d'autres mélanges de poudres où ils montrent qu'il est possible d'avoir un produit avec de bonnes caractéristiques pour des temps et des températures moins importantes [50, 51]. Après l'apparition du procédé de frittage rapide SPS (spark plasma sintering) Z.F Zang et al [47] ont pu fabriquer un  $Ti_3SiC_2$  dense pour la première fois, mais avec une pureté de 93% en présence du TiC et  $TiSi_2$  comme phases secondaires, en utilisant un mélange de Ti/SiC/C. par la suite, plusieurs mélanges ont été étudiés, où il est montré qu'il est possible d'avoir des produits denses et avec une grande pureté pour certains cas (tableau I.06). Sachant que l'excès de Si dans le mélange de poudre initial par rapport à la stœchiométrie du  $Ti_3SiC_2$  améliore considérablement la teneur de ce dernier à cause de la perte du Si par évaporation durant le frittage dans certains cas, ce qui explique l'effet bénéfique de son ajout excessif dans les mélanges de poudres [52]. Il est possible aussi d'améliorer la pureté du  $Ti_3SiC_2$  massif en augmentant la réactivité de certains mélanges de poudre en ajoutant de l'Al avec de faibles proportions (moins 3% en masse) [53].

Reactants	Ti:Si:C (molar)	Sintering temperature (°C)	Sintering time (min)	$Ti_3SiC_2$ (wt%)	Density (%)
Ti-Si-C [101]	3:(1.1.05,1.10,1.15):2	1250	15	65	—
	3:1.5:2	1250-1300	15	90	—
	3:1.2:1.8	1250-1300	15	94	99
Ti-SiC-C [102]	3:1:2	1250-1400	15	< 50	—
	3:1.5:2	1250-1300	15	< 50	—
	3:1.1:2	1250	15	93	99
	3:1.2:1.8	1300	15	93	99
$TiH_2$ -SiC-C [103]	3:1:2	1400	20	84	97
	3:1.2:1.8	1400	20	94	> 99
	3:1.1:1.9	1400	20	100	> 99
Ti- $TiSi_2$ -TiC [104]	3:1:2	1225-1325	15	93	> 99
	3:1.2:1.8	1225-1325	15	95	> 98
Ti-SiC-TiC [105]	3:1.2:1.8	1350	15	92	> 99
Ti-Si-	3:1:2	1250-1300	15-30	96-97	—
TiC [106]	3: (1.05,1.10, 1.15):2	1300	15	~ 97	—
	3:1.2:1.8	1300	8-240	> 99	> 99
$TiH_2$ -Si-TiC [107]	3:1.1:1.9	1400	20	> 99	> 99

Tableau I.06 :  $Ti_3SiC_2$  produits à partir de différents mélanges de poudres par SPS

( la charge appliquée pour tous les cas est 50 MPa )

### 1.15.3) Microstructure :

En général, la microstructure des matériaux a une relation directe avec leurs propriétés. Le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ne fait pas une exception puisque, on trouve une grande différence dans certaines propriétés, par exemple la résistance à la flexion 4 points d'un Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> à fins grains est supérieur plus de deux fois d'un Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> à gros-grains (600, 260MPa, respectivement) [54, 44]. La taille des grains peut être contrôlée par les paramètres de frittage (température et temps de frittage) comme on peut le constater d'après les travaux de El-Raghy et all représentés dans la figure I.34) où ils ont pu avoir trois types de microstructures, microstructures à fin grain, microstructures à gros grains, et des microstructures duplex [45]. Notant qu'il peut y avoir une orientation préférentielle des grains dans la direction du plan de base et parallèle au sens de la charge appliqué lors du frittage dans le cas d'un pressage uni-axial à chaud que ce soit HP ou SPS. La cause de cette orientation préférentielle peut être attribuée à la contrainte de cisaillement appliquée dans la phase liquide lors du pressage uni-axial ce qui conduit les lamelles du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> à s'orienter suivant la direction de la charge appliquée [55, 56]

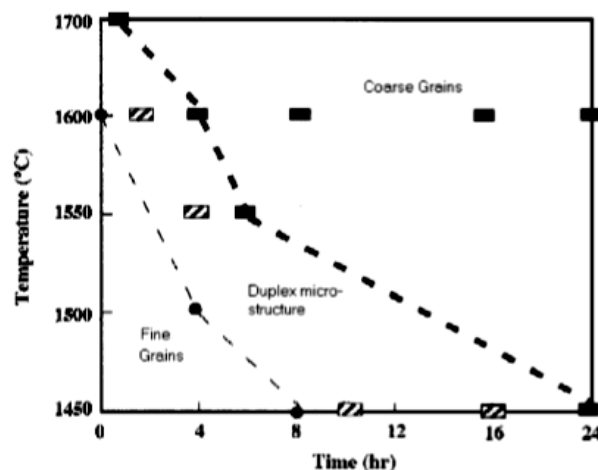
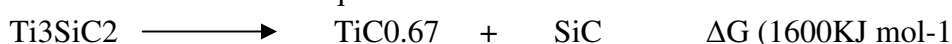


Figure I.34 : Graphe des différentes structures obtenues (FG, CG et duplex) en fonction de la température de pressage isostatique et du temps de maintien à cette température réf [45]

### 1.15.4) Stabilité thermique du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> :

Le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ne se fond pas à haute température, par contre il se décompose. Jeitschko et all [57] ont fabriqué le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> par une réaction chimique TiH<sub>2</sub>, Si, et le graphite à 2000°C, ce qui nous permet à dire que le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est stable jusqu' à cette température. Tandis que, plusieurs tentatives de fabrication du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> n'ont pas abouti à une température pareille [44, 45]. D'après Barsoum [34] le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est stable jusqu'à 1700°C dans les bonnes conditions. Mais cette stabilité est très sensible à la présence des impuretés. Comme il est rapporté dans les travaux de Tezonov et all [58] où la présence d'une faible quantité de Fe ou V (1 at%), diminue dramatiquement la température de décomposition du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Racault et al [59] ont exprimé la décomposition du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> par la formation du carbure de titane non-stœchiométrique et dégagement du Si sous forme de gaz, comme il est montrée dans cette équation :



Zang et all ont trouvés que la décomposition sous vide du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> commence à 1300°C, et à 1500°C, il se transforme entièrement en TiC<sub>x</sub> après 1h de chauffage.

Le mécanisme de décomposition dans ce cas était expliqué par la diffusion du Si du  $Ti_3SiC_2$  d'abord vu sa faible liaison atomique avec l'ensemble de la structure, suivi par sa sublimation à cause de sa grande pression sursaturante ce qui lui permet de se volatiliser à travers les joints de grains et les défauts présents tels que les trous et les cracks qui présentent une faible pression [60]. Cette décomposition est accompagnée avec la formation de trous comme on peut le voir dans la figure I.35). Le schéma représenté dans la figure I.36) illustre les étapes de décomposition du  $Ti_3SiC_2$  et la formation de ces trous, qui se résulte d'un rétrécissement causé par la relaxation du  $Ti_3C_2$  formé après la diffusion du Si ce qui conduit à la formation du  $TiC_x$  après la redistribution du C [61]. Notant qu'il est possible de trouver la phase  $Ti_5Si_3$  comme un produit de la décomposition du  $Ti_3SiC_2$ , la formation de cette phase peut avoir lieu par une réaction local du Si libérée soit avec le  $Ti_3C_2$ , ou avec le  $Ti_3SiC_2$  comme il est illustré dans les deux équations suivantes [59].

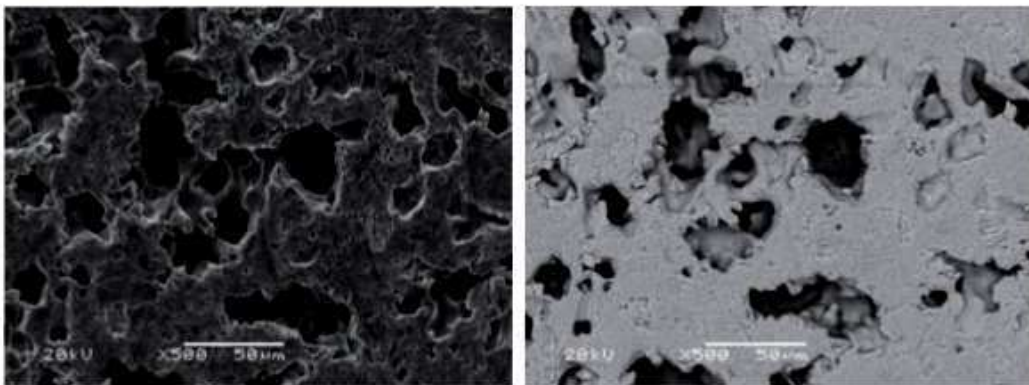
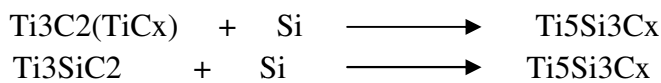


Figure I.35 : Micrographie SEM. a) mode SE. b) mode BSE d'une section d'un échantillon de  $Ti_3SiC_2$  chauffée à 1500°C pendant 1h réf [59]

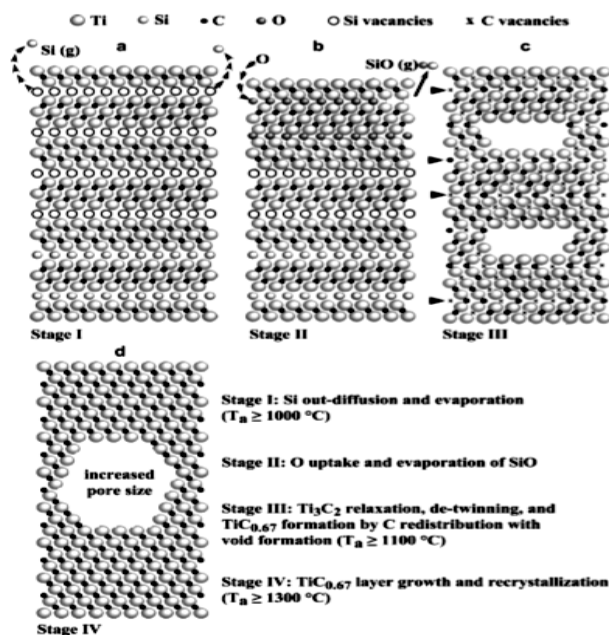


Figure I.36 : schéma illustratif des étapes de transformation de phase durant la décomposition du  $Ti_3SiC_2$

## Conclusion :

En résumé, ces matériaux combinent les meilleures propriétés des métaux :

- excellents conducteurs électriques et thermiques,
- tolérants à l'endommagement,
- ténacité élevée,
- remarquablement usinables, et ceci indépendamment de leurs propriétés mécaniques,
- très résistants aux chocs thermiques,
- plastiques à haute température avec des propriétés très respectables, et des céramiques :
  - résistants à l'oxydation, aux acides et aux bases, réfractaires,
  - cinétiques de croissance de grain lentes,
  - conservation des propriétés mécaniques à haute température,
  - faible densité et grande rigidité,
  - bonne résistance en fatigue.

Un tel panel de propriétés mérite donc qu'on leur porte attention

# CHAPITRE 02

## La tribologie des polymères :

2.1- Introduction : La science qui s'intéresse à l'ensemble des phénomènes relatifs aux corps en contact qui se déplacent l'un par rapport à l'autre. Les trois principaux aspects qui représentent la tribologie sont : le frottement qui est un phénomène traduisant la résistance d'un matériau à un déplacement imposé, l'usure qui se manifeste par une dégradation des surfaces et une perte de matière et la lubrification qui consiste, usuellement, à mettre un fluide entre les corps en contact. De ce fait, la tribologie représente une science pluridisciplinaire faisant intervenir des notions de mécanique, de physicochimie et de science des matériaux en général.

La tribologie a débuté au début du vingtième siècle par l'étude des volumes, en utilisant des concepts de la mécanique et avec l'établissement des lois de comportement. Les recherches dans le domaine de la tribologie se sont tournées, au milieu du vingtième siècle, vers l'état des surfaces à travers la physique des surfaces. Récemment, ces études s'intéressent à la dynamique des interfaces et au rôle fondamental que présentent les éléments inter faciaux dans un contact.

D'une manière générale, la prédiction des phénomènes intervenants au frottement est délicate vue qu'ils ne décrivent pas des propriétés intrinsèques des matériaux. Le frottement et l'usure étant deux phénomènes distincts, on peut concevoir des systèmes à faible usure avec un frottement élevé (freins) ou bien à forte usure avec un frottement faible (usinage).

## 2.2- Le Frottement Des Polymères :

Le frottement traduit l'ensemble des phénomènes pouvant apparaître dans les zones superficielles des solides en contact en mouvement relatif. La définition du coefficient de frottement  $\mu = F/N$  a été donnée par Amontons où  $F$  représente la force tangentielle et  $N$  la force normale. Ce coefficient n'est pas une propriété intrinsèque du matériau mais il décrit l'état de l'ensemble du système tribologique.

Le coefficient de frottement résulte, en fait, de la somme des deux coefficients de frottement dynamique  $\mu_d$  et statique  $\mu_s$ . Le coefficient de frottement dynamique représente la force nécessaire au déplacement. Alors que, le coefficient de frottement statique représente l'adhérence ainsi que la force nécessaire à la rupture des jonctions créées entre les deux corps en contact. En effet, chacune des surfaces de contact possède sa propre morphologie et des microcontacts sont mis en jeu par les aspérités des surfaces situées au niveau de l'aire de contact réelle. Selon la théorie de Tabor et Bowden, celle-ci n'est qu'une faible partie de l'aire de contact apparente (Bowden et al., 1950). D'une manière générale, la force de frottement  $F_T$  produite à une vitesse de glissement  $V_g$  (Figure II.37) est effectuée par deux contributions et s'écrit de la manière suivante (Deleau, 2009):

$$F_T = F \text{ déformation} + F \text{ adhésion}$$

- une force de déformation ( $F_{\text{déformation}}$ ) relative à la mise en mouvement. Une déformation élastique est générée dans les solides en mouvement et provoque une résistance supplémentaire au déplacement.
- une force d'adhésion ( $F_{\text{adhésion}}$ ) relative aux interactions des molécules à courte portée dans les deux surfaces antagonistes.



Figure II.37 : Représentation des phénomènes inter faciaux mettant en jeu les efforts de frottement dans le cas d'un contact avec une sphère rigide sur un substrat élastique à un effort normal  $F_N$  et à une vitesse de glissement  $V_g$  (Deleau, 2009).

### 2.1.2 – La Composante De Déformation :

Cette composante prend naissance suite à une déformation locale du matériau qui entraîne une force opposée à la mise en mouvement. Dans le cas où l'une des surfaces est plus rugueuse et plus dure que l'autre ou bien plus élastique, les surfaces s'interpénètrent d'une manière plus importante d'où la résistance au glissement devient plus élevée.

Les propriétés mécaniques et la géométrie des aspérités impliquées au cours du glissement influent l'intensité de cette force. Le coefficient de frottement statique  $\mu_s$  s'exprime sous la forme :  $\mu_s = \tan \alpha$  où  $\tan \alpha$  représente la pente de aspérités identifiées par la rugosité de la surface inférieure au cours du glissement. Une partie de l'énergie du système est emmagasinée par déformation élastique et l'autre partie est dissipée par déformation visqueuse et /ou plastique. Les propriétés topographiques et mécaniques de la surface influent étroitement cette répartition.

Les états des micros aspérités de surface, la nature des interfaces et des surfaces ainsi que le mode de contact donnent une évolution du coefficient de frottement en fonction des nombres de cycles. La modification du contact peut se produire rapidement et la dégradation des surfaces peut causer le détachement des particules solides. De ce fait, le contact à deux corps peut passer à un contact à trois corps suite à la production d'un lit de particules ou bien ce qu'on appelle « troisième corps ». Ce phénomène est fortement lié au type d'usure générée (abrasion, adhésion, fatigue, corrosion). Selon Godet, ce troisième corps peut provoquer la baisse de l'usure par la diminution des interactions entre les premiers corps en mouvement relatif (Descartes et *al.*, 2001).

### 2.2.2 – La Composante D'adhésion :

Le frottement adhésif est le résultat d'un cisaillement local induit par les liaisons intermoléculaires entre les aspérités antagonistes. L'origine de la composante adhésive peut être liée aux forces de Van der Waals, capillaires ou bien électrostatiques et donc dépend entièrement de la nature des surfaces. Le phénomène d'adhésion se produit suite à la création et la rupture des liaisons au niveau du contact, c'est ainsi qu'il est considéré comme un effet de surface.

Plus la rugosité de surface est élevée, plus l'aire réelle de contact est moindre donc plus cette composante est faible.

## 2.3 – Usure Des Polymères :

L'usure est définie comme étant la perte de matière produite à la surface d'un solide provoqué par un contact en mouvement avec la surface d'un autre solide. L'usure existe en différents types de mécanismes (Figure II.38).

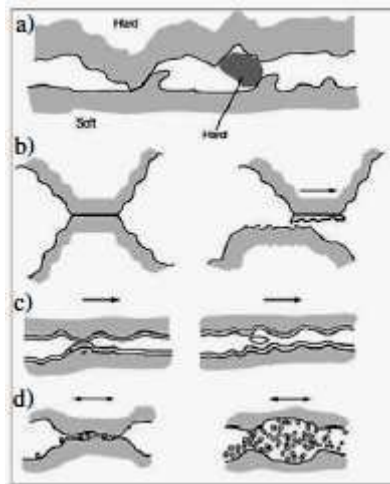


Figure II.38 : Principaux mécanismes d'usure: a) abrasive, b) adhésive, c) fatigue et d) tribo-chimique (Holmberg et al., 2009)

Les plus connus chez les polymères (Petitet, 2003) sont :

### 2.3.1 - L'usure abrasive :

Elle se manifeste suite à une différence de dureté entre les deux surfaces en contact, ou bien lorsqu'on insère des particules dures dans le contact. De ce fait, une déformation plastique du matériau le plus tendre est provoquée par les aspérités de la surface la plus dure. Le mouvement tangentiel produit un effet de labourage ainsi que l'arrachement du matériau le plus tendre dans le contact ce qui engendre la formation des rayures en surface et le dégagement de débris.

### 2.3.2 - L'usure adhésive :

Ce mode d'usure est provoqué par la rupture par cisaillement. En effet, des jonctions ou microsoudures sont instantanément formées au cours du frottement entre les aspérités de chacune des deux surfaces. Les fortes pressions de contact provoquent la dissipation de l'énergie sous forme thermique et le développement de ces microsoudures très localisées.

### 2.3.3 – L'usure Par Fatigue Et Délamination :

L'amorçage et la propagation des fissures de fatigue engendrent l'enlèvement de fragments entiers du matériaux. Ce phénomène se produit en surface lorsque le coefficient de frottement est très élevé ou en sous-couche lorsqu'il est faible.

### 2.3.4 – L'usure Tribo-Chimique (Tribo-Corrosion) :

La présence d'un agent corrosif provoque l'attaque chimique des surfaces et l'enlèvement par frottement des produits de réaction qui y sont formés. L'agent corrosif peut provenir soit de



l'altération chimique ( hydrolyse, oxydation, interaction d'additifs, décomposition thermique, etc..) du liquide de refroidissement ou du lubrifiant des moteurs par exemple, qui produit des composés organiques à fonction acide, soit de l'atmosphère environnante (humidité, acides, gaz de combustion...).

# CHAPITRE 03

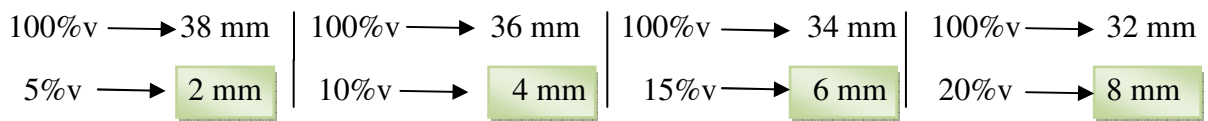
### 3.1- Partie Expérimentale

#### Matériaux De L'étude :

Les poudres de base (PA11, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) ont été choisi pour effectuer ma recherche, livrées au niveau du laboratoire de recherche d'aéronefs du département de mécanique .

#### L'étape De L'élaboration :

L'obtention des mélanges de poudre est réalisée par pourcentage volumique d'où 40 mm présente la valeur maximale de la quantité de la poudre totale qui est équivalente à 100% portés dans des tubes de 1.5 cm de diamètre. La variation de ces différents pourcentages on été obtenue par la règle de trois pour arriver à des quantités de (5%, 10%, 15%, 20%) respectivement.



Donc, le résultat du mélange est le suivant :

Tableau III.07 : Les différents pourcentages de poudres

PA11 (%v)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%v)	ZrO <sub>2</sub> (%v)	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> (%v)
100%v	-	-	-
95%v	5% v (2mm)	5%v (2mm)	5% v (2mm)
90%v	10% v (4mm)	10% v (4mm)	10% v (4mm)
85%v	15% v (6mm)	-	-
80%v	20% v (8mm)	20% v (8mm)	-



Figure III.39 : poudres obtenues après le mélange

#### L'homogénéisation :

Les mélanges sont disposés dans des récipients en verre fermés, animés d'un mouvement de rotation permet après « 1h » d'homogénéiser la répartition des différentes particules de ces derniers.

A fin d'améliorer le mélange, deux billes en acier « 100C6 » et d'un diamètre de 6mm ont été ajoutés à l'intérieure du récipient pour mieux effectuer cette opération.



Figure III.40 : billes d'homogénéisation de poudres

- Après l'homogénéisation, les poudres mélangées ont été porté au niveau du laboratoire 'SDM' du département de mécanique à fin de les compacter avec une presse hydraulique et concevoir la forme voulue. Cette étape est malheureusement infructueuse vu que la température atteinte par cette presse n'avait pas dépassé la température de fusion du « PA11 » qui est 180°C, donc j'ai procédé à faire un traitement thermique pour assurer la fusion du polymère et avoir une coalescence entre les différentes phases ( solide - liquide).



Figure III.41 : Presse hydraulique

## Le chauffage :

Les poudres sont mises dans des tubes en verre cylindrique de diamètre de (1.5 cm) et portées dans un four électrique au niveau de laboratoire « SDM » du département de mécanique. Différentes températures sont choisies : (185°C / 200°C / 210°C), tout on laissant le même temps de maintien de (20 min), tant dis que le refroidissement s'est effectué à l'air libre.

- les tableaux suivant nous montrent les paramètres du traitement thermique choisis sur chaque mélange:

Tableau III.08 : Le cycle thermique du mélange PA11 / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mélange 01)

Poudres (%v)	Températures	Temps de maintien	Refroidissement
100% PA11	185°C / 200°C / 210°C	20 min	A l'air
95%v PA11 / 5%v Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	185°C / 200°C / 210°C	20 min	A l'air
90%v PA11 / 10%v Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	185°C / 200°C / 210°C	20 min	A l'air
85%v PA11 / 15%v Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	185°C / 200°C / 210°C	20 min	A l'air
80%v PA11 / 20%v Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	185°C / 200°C / 210°C	20 min	A l'air

Tableau III.09 : Le cycle thermique du mélange PA11 / ZrO<sub>2</sub> (mélange 02)

Poudres (%v)	Températures	Temps de maintien	Refroidissement
95%v PA11 / 5% ZrO <sub>2</sub>	210°C	20 min	A l'air
90%v PA11 / 10% ZrO <sub>2</sub>	210°C	20 min	A l'air
80%v PA11 / 20% ZrO <sub>2</sub>	185°C / 200°C / 210°C	20 min	A l'air

Tableau III.10 : Le cycle thermique du PA11 / Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (mélange 03)

Poudres (%v)	Températures	Temps de maintien	Refroidissement
95%v PA11 / 5% Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	210 °c	20 min	A l'air
90%v PA11 / 10% Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	210 °c	20 min	A l'air



Figure III.42 : four électrique

- Après refroidissement de ces derniers, on a obtenu effectivement des échantillons de forme cylindrique suivant celle des tubes. A l'aide d'une meule, un usinage a été effectué pour enlever la forme indésirable dû au phénomène de capillarité causé par tension superficielle du liquide.



Figure III.43 : Echantillon avant usinage

La figure suivante nous présente la forme de l'échantillon après usinage :



Figure III.44 : Echantillon après usinage

### La microstructure

Avant de réaliser les différents tests, nous avons procédé à faire un traitement de polissage mécanique qui a pour but de rendre les surfaces de nos échantillons planes et presque sans aucune rayures.

Cette étape consiste à polir grossièrement la surface sur des papiers émeris en rotation, à l'aide de pouvoirs abrasifs décroissant en présence d'eau. La densité granulométrique des papiers utilisés est de 400, 600, 800, 1200, 2000.



Figure III.45 : polisseuse métallographique

La figure suivante présente un échantillon après usinage et polissage



Figure III.46 : Echantillon après polissage

## Le microscope Optique :

Le microscope est un instrument optique qui donne une image grandie d'un objet en général transparent. Il est constitué d'un banc optique dont une partie se trouve devant l'objet : l'éclairage, l'autre partie derrière l'objet pour l'observation. Ce banc doit être rigide et posséder tous les organes de centrage des pièces optiques (figure III.47).

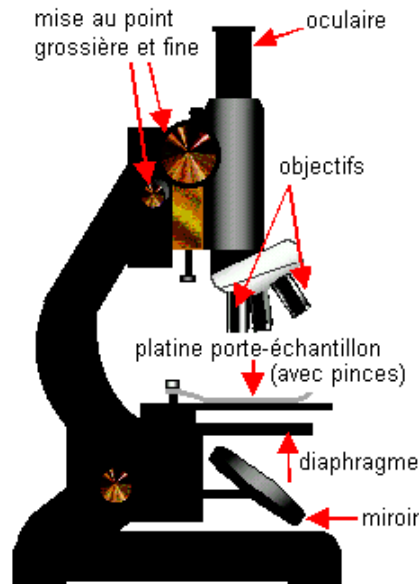


Figure III.47 : coupe d'un microscope optique

## Les constituants d'un microscope optique :

**Miroir** : sert à réfléchir la lumière ambiante pour éclairer l'échantillon par en dessous

**Source de lumière** : artificielle de meilleure température de couleur et de stabilité et par l'usage d'un condenseur qui permet à cette lumière de remplir d'une façon homogène et régulière le champ observé.

**Diaphragme** : ouverture de diamètre variable permettant de restreindre la quantité de lumière qui éclaire l'échantillon

**Platine porte-échantillon** : où l'on pose l'échantillon ; les « valets » servent à tenir l'échantillon lorsque celui-ci est mince. La platine peut être mobile (gauche-droite et avant-arrière), ce qui permet de balayer l'échantillon et de sélectionner la partie observée

**Objectifs** : lentille ou ensemble de lentilles réalisant le grossissement

**Mise au point rapide et micrométrique** : pour que l'image soit nette, il faut que l'objet soit dans le plan focal de l'objectif ; des molettes font monter et descendre l'ensemble objectif-oculaire avec un système de crémaillère, afin d'amener le plan focal sur la zone de l'échantillon à observer



**Oculaire** : lentille ou ensemble de lentilles formant l'image d'une manière reposante pour l'œil ; les rayons arrivent parallèles, comme s'ils venaient de très loin, ce qui permet un relâchement des muscles contrôlant le cristallin ; deux oculaires placés sur une tête dite binoculaire rend plus confortable l'observation

### Son principe :

Dans le cadre de la microscopie optique classique, la préparation observée est déposée sur la platine du microscope. Posée sur une plaquette de verre appelée "porte objet" et couverte d'un "couvre objet", la préparation est maintenue en place par deux pinces valets. La lumière fournie par une lampe ou un miroir, est concentrée par une lentille appelée "condensateur" avant de traverser l'objet.

La lumière transmise est captée par l'un des objectifs du microscope (qui en compte généralement plusieurs, de puissances différentes). Ces objectifs sont montés sur une pièce tournante appelée revolver.

Finalement, l'image agrandie par l'objectif parcourt le tube porte-oculaire et est encore magnifiée par l'oculaire sur lequel l'observateur pose son œil. le grossissement de l'oculaire multiplié par celui de l'objectif fournissent le grandissement total de l'image par le microscope.

La mise au point s'effectue à l'aide d'une ou plusieurs vis de réglage: vis macrométrique pour le réglage grossier, vis micrométrique pour le réglage fin. L'ensemble des pièces qui constituent le microscope est fixé à la potence, par laquelle il est aisé de le saisir.

Une autre caractéristique importante du microscope est son pouvoir de résolution. Il s'agit de la plus petite distance entre deux points qu'il soit possible de distinguer à l'aide du microscope. Le pouvoir de résolution des meilleurs microscopes voisine les  $0,2 \mu$ .

## La Micro dureté Vickers

La méthode consiste à imprimer dans le matériau testé un pénétrateur en diamant de forme géométrique pyramidal à base carrée avec une charge appliquée à l'indenteur inférieur à (1kg), et la taille de l'empreinte laissée par la pointe sur la surface peut varier de quelques centaines de micromètres. L'angle au sommet entre deux faces opposées est de  $136^\circ$ , sous l'action d'une force connue.

L'avantage d'un pénétrateur pyramidal (comme d'un pénétrateur conique) est quand on fait varier la charge, on obtient des empreintes géométriquement semblables entre elles, donc des valeurs identiques pour la dureté. Généralement la gamme des forces utilisables (5gf à 2 kgf) permet d'appliquer cette méthode avec toutes les dimensions d'échantillons. En choisissant la force donnant une empreinte telle que la diagonale doit être inférieure aux deux tiers de l'épaisseur

Les essais de micro dureté HV0.1 ont été réalisés au niveau de centre de recherche CRTI de Cheraga à l'aide d'un duromètre de type micromete 3.0 muni d'un pénétrant en diamant à base carrée sous une charge de 100 gf, pour un temps maintien de 10 secondes sur les sections polies, plusieurs essais ont été effectués afin d'obtenir la valeur moyenne.



Figure III.48 : l'appareil de la dureté Vickers

# CHAPITRE 04

## Interprétation des résultats

### Choix des échantillons

#### Introduction :

L'élaboration des poudres est réalisée par des techniques de métallurgie ou elle se produit par la caractérisation de la structure des matériaux élaborés à l'aide de la diffraction des rayons X, de la microscopie optique, électronique en transmission (M E T) et / ou à balayage (M E B), de la spectroscopie par dispersion en énergie des rayons-X (EDS) ou encore de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons.

La microstructure, les propriétés de masse et de surface, la pureté chimique, la porosité, la forme et la distribution granulométrique des particules dépendent de la méthode utilisée, c'est pour cela on a choisi d'élaborer quelques poudres telle que le « PA11, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> » vu leurs bonnes propriétés physiques, chimiques et mécaniques telle que la flexibilité, le ductilité, une conduction électrique et thermique, une résistance à l'usure ainsi qu'une dureté acceptable des renforçants, La réunion de toutes ces propriétés nous donne un compromis (dureté , ductilité et une bonne résistance aux agents atmosphérique) .

Pour arriver à ce résultat, on a procédé à une élaboration métallurgique qui consiste à homogénéiser les poudres pour assurer une bonne répartition entre particules sur tout le volume et obtenir des échantillons à faible défauts.

La réalisation de plusieurs échantillons nous a permis de choisir ceux qui contiennent un faible taux de défauts et une meilleure répartition de particules.

#### Partie 1 :

- ❖ La première partie est consacrée pour l'optimisation de la température d'élaboration, de plusieurs échantillons de PA11 + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec différentes température, un temps de maintien de (20 min) et un refroidissement à l'air, nous a permis d'avoir plusieurs composites pour choisir les meilleurs paramètres à fin de réaliser nos produits.

1<sup>ère</sup> réalisation : PA11+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 185°C d'où l'alumine varie entre (5%v, 10%v, 15%v, 20%v)



Figure IV.49 : PA11+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 185°C



Figure IV.50 : capillarité importante à 185°C

Pour cette température, on remarque la présence d'une capillarité très importante sur cet échantillon causé par le manque de fusion du polyamide 11 et autres paramètres tels que (la tension superficielle, l'angle de mouillage et le rayon du tube). Le refroidissement commence de la zone froide vers la zone chaude donc de la surface vers le fond on prenant compte de la viscosité du liquide obtenu qui est moyenne.

- Examen visuel de l'état de surface

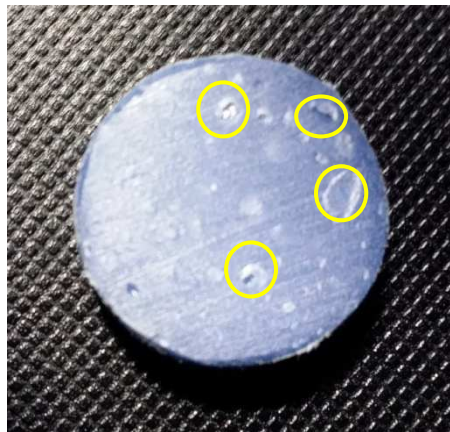


Figure IV.51: échantillon obtenu à 185°C

On a remarqué qu'à la température de 185°C, le manque de fusion du polyamide 11 avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a influencé sur le résultat final des échantillons, une mauvaise répartition des éléments sur tout le volume. C'était la cause aussi d'une création des porosités ouvertes importantes, La formation des ponts entre éléments n'a pas été faite suffisamment pour avoir la consolidation des particules.

2<sup>ème</sup> réalisation : PA11+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 200°C d'où l'alumine varie entre (5%v, 10%v, 15%v, 20%v)



Figure IV.52 : PA11+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 200°C

A 200°C, la capillarité est toujours présente malgré l'augmentation de la température mais elle est un peu réduite, la fusion des particules a été effectuée mais ça reste insuffisant pour avoir une bonne répartition et homogénéisation granulaire. Pour cela l'augmentation de la température est nécessaire pour avoir la création des ponts, formation des joints de grains et une coalescence granulaire.



Figure IV.53 : capillarité moins importante à 200°C



Examen visuel :



Figure IV.54 : échantillon obtenu à 200°C

Pour la température de 200°C, la chaleur atteinte n'a pas été suffisante pour créer assez de ponts entre particules à fin d'assurer une consolidation complète des constituants, le taux de porosités ouvertes du à l'arrachement des éléments de l'alumine a été minimiser mais toujours présent ce qui nous a conduit de lever plus de température.

3<sup>ème</sup> réalisation : PA11+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 210°C d'où l'alumine varie entre (5%v, 10%v, 15%v, 20%v)



Figure IV.55 : PA11+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 210°C

La température de 210°C a été retenue, au delà de cette valeur l'obtention des échantillons est infructueuse ce qui endommage tout le produit.

On a pu constater qu'à cette température la création des ponts entre particules était faite avec succès d'où la formation des joints de grains s'effectue pour avoir une coalescence et homogénéisation entre les éléments désirés



Figure IV.56 : capillarité réduite pour 210°C

Examen visuel :



Figure IV.57 : échantillon obtenu à 210°C

On remarque bien que le taux de porosités a été réduit, cela est du à l'augmentation de la température ou lors du polissage on a pas obtenu le même nombre de pores qui était important aux essais précédents et la répartition entre grains s'est faite d'une façon ordonnée, donc on constate de là que la coalescence granulaire s'est effectué.



- ❖ La deuxième partie consiste à élaborer les échantillons après l'obtention des meilleurs paramètres : (température, temps de maintien, refroidissement).

4<sup>ème</sup> réalisation : PA11+ ZrO<sub>2</sub> à 185°C d'où la zircone occupe 20%v

PA11+ ZrO<sub>2</sub> à 200°C d'où la zircone occupe 20%v

PA11+ ZrO<sub>2</sub> à 210°C d'où la zircone occupe (5%v, 10%v, 20%v)



Figure IV.58 : PA11+ ZrO<sub>2</sub> à (185°C, 200°C, 210°C)

5<sup>ème</sup> réalisation : PA11+ Phase MAX (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) à 210°C d'où la Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> occupe (5%v, 10%v)



Figure IV.59 : PA11+ Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> à 210°C

- Sur la base de capillarité on a choisis quatre échantillons:

**pour une température de 210°C, on a pris :**

**PA11 (100%v) / PA11 (90%v) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10%v) / PA11 (90%v) + ZrO<sub>2</sub> (10%v) /**

## PA11 (90%v) + Ti3SiC2 (10%v)

La non disponibilité des poudres (ZrO<sub>2</sub> et Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) nous a laissé choisir des petits pourcentages volumiques à fin de faire notre étude microstructurale et la caractérisation mécanique.



Figure IV.60 : échantillons choisis après examen visuel

### Partie 2 :

Après les résultats obtenue lors de l'étude de la première partie et vu que le niveau de capillarité est minimisé et après avoir une bonne répartition des particules sur le volume des échantillons, la température de 210°C est retenue.

Une étude microstructurale (observation par microscope optique) et une caractérisation mécanique s'imposaient on prenant compte de la granulométrie de chaque élément renforçant

Granulométrie	Elément renforçant
2 um	alumine
8 um	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>
15 um	ZrO <sub>2</sub>

Tableau IV.11 : les granulométries présent lors de notre étude

Etude microstructurale :

- PA11 (100%)

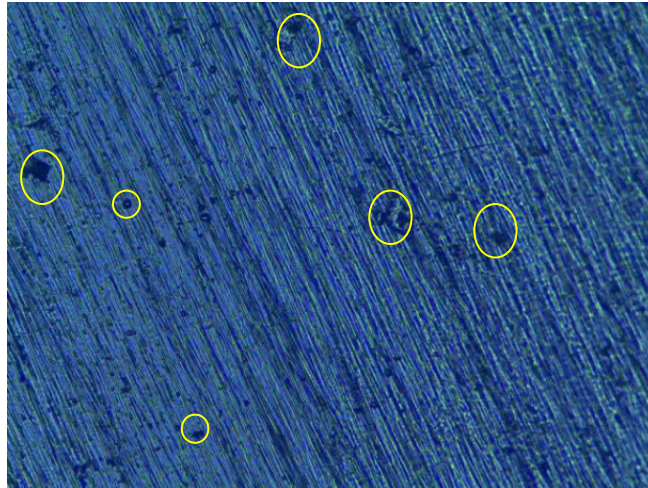


Figure IV.61 : Micrographie optique du PA11 (100%)

La figure IV.61 représente une micrographie optique de l'échantillon PA11 (100%v), ou on peut remarquer l'apparition des zones sombres qu'on suppose probablement qui sont des porosités ouvertes avec une taille minimale et ça est dû aux contraintes résiduelles lors de l'élaboration

- PA11 (90%) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10%)

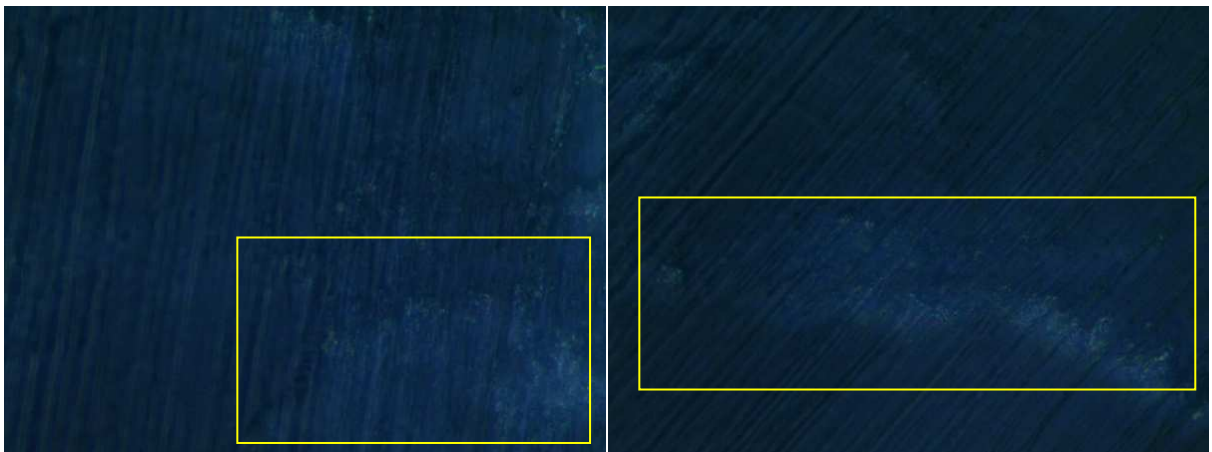


Figure IV.62 : Micrographie optique du PA11 (90%) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10%)

La figure IV.62, représente une micrographie optique de l'échantillon PA11 (90%) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10%), ou on peut remarqué la présence des particules blanche qui représente surement des particules de l'alumine avec une granulométrie (de 2 um), On constate donc qu'il y a une mauvaise distribution de l'élément renforçant (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dans la matrice PA11 causé peut être par une mauvaise homogénéisation l'ors de l'élaboration de poudres .



- PA11 (90%) + Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> :

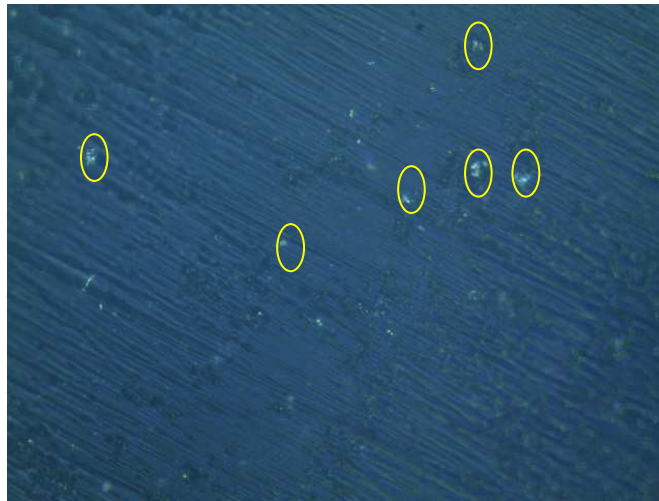


Figure IV.63: Micrographie optique de PA11 (90%) + Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

La figure IV.63, présente une micrographie optique de l'échantillon PA11 (90%) + ZrO<sub>2</sub> (10%), on peut constater la présence des particules blanches qui présentent surement la phase MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> , on peut dire que la distribution des particules sont homogènes sur la surface d'une grande quantité donc on peut tirer de là que les particules de la phase MAX sont répartie sur tout le volume vu que la densité de la phase MAX est supérieure à celle de l'alumine.

- PA11 (90%) + ZrO<sub>2</sub> (10%) :

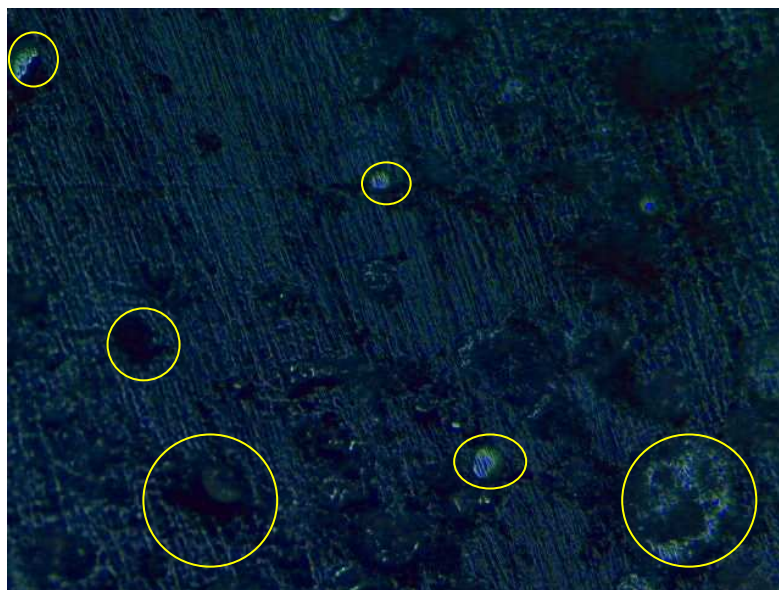


Figure IV.64 : Micrographie optique de PA11 (90%) + ZrO<sub>2</sub> (10%)

La figure IV.64 présente une micrographie optique de l'échantillon PA11 (90%) + ZrO2 (10%), on peut dire que la présence des pores de l'oxyde de zirconium est plus importante que celle du Ti3SiC2 et l'alumine vu que la densité et la taille des grains de cette dernière est plus grande par rapport aux deux autres renforçant ainsi que le PA11, donc la quantité de mélange (renforçant et matrice) présente sur la surface se trouve en concentration plus élevée.

### Caractérisation mécanique

Après l'étude structurale, des examens de microdureté ont été faites au niveau du centre de recherche technologique et industriel de chéraga, les résultats ont révélés que la microdureté de PA11 est de l'ordre d'une moyenne de 0.611 Gpa, alors que la microdureté du composite PA11+ l'alumine avait une moyenne de 0.8571 Gpa, la phase MAX + PA11 a une microdureté de 1.233 Gpa, enfin, le composite ZrO2 + PA11 a atteint une microdureté de 1.546 Gpa soit presque trois fois plus la dureté de la matrice PA11(100%v).

L'histogramme ,, représente les résultats obtenus après des essais de microdureté :

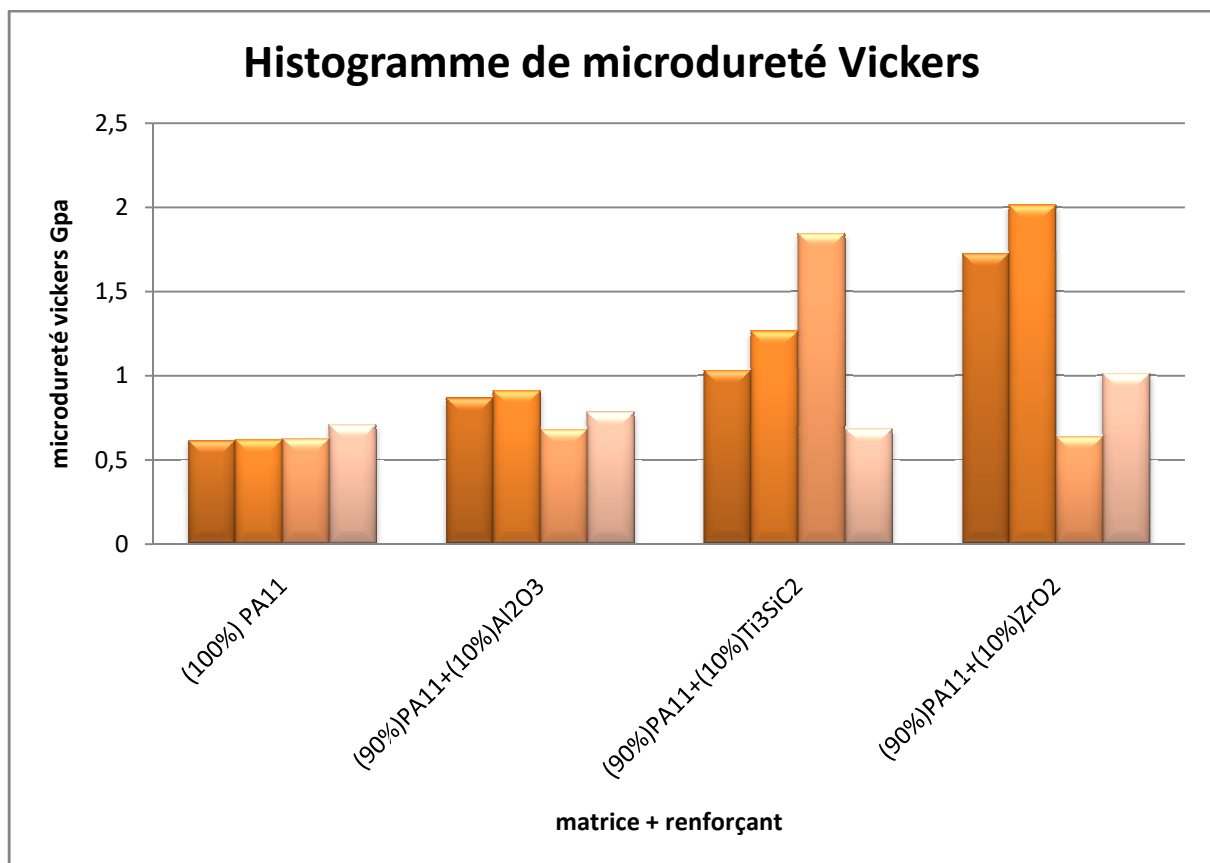


Figure IV.65 : histogramme de microdureté Vickers

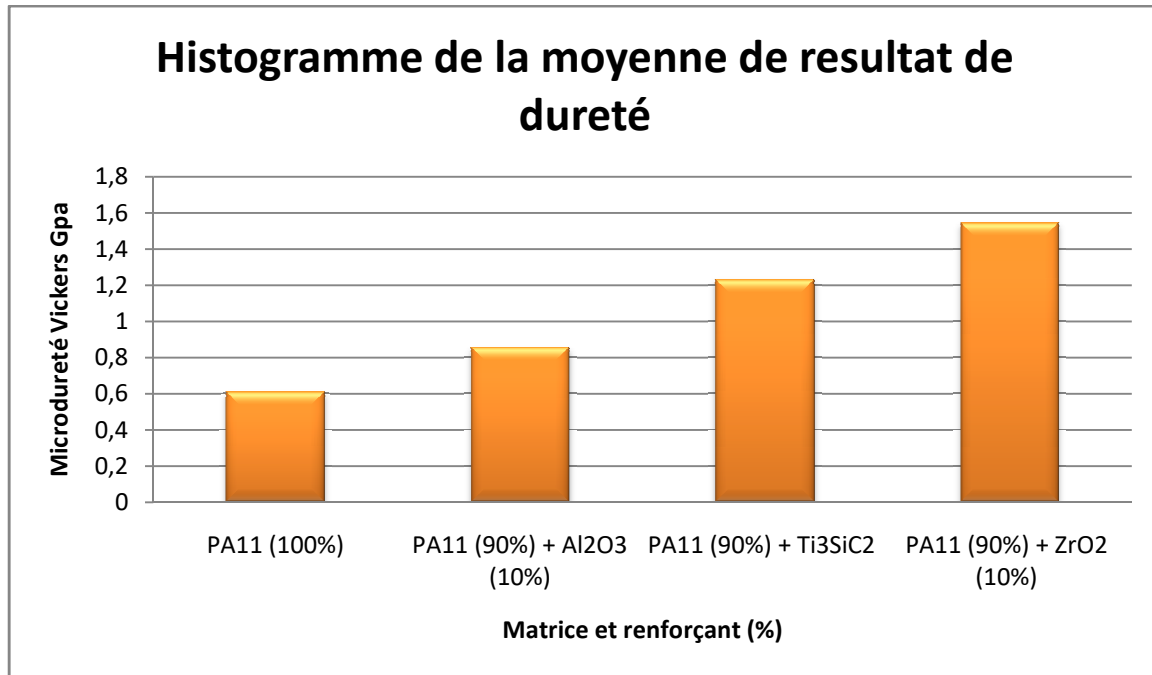


Figure IV.66 : valeurs moyenne de la microdureté vickers

On a pris plusieurs endroits sur chaque échantillon suivant une ligne droite pour savoir si la répartition des particules a été effectuée, la dureté du PA11 a la plus petite valeur d'une moyenne de 0.611 GPa en raison de sa ductilité élevée.

- Avec une moyenne de 0.8571 GPa, l'alumine est connue par ses propriétés telles que la résistance à l'usure et à la corrosion, une dureté élevée et des liaisons soit ioniques ou covalentes vu qu'elle est une céramique, c'est pour cela l'ajout de cette dernière dans la matrice fait augmenter la dureté du composite.
- Vu la densité de la phase MAX « Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> » qui est supérieure à celle de l'alumine, le volume pris pour faire notre étude qui est (10%v) le même avec l'alumine, donc sur ce dernier, sa distribution est meilleure par rapport à celle de l'alumine ce qui nous a donné une meilleure dureté que le composite précédent.
- La taille granulaire de l'oxyde de zirconium est plus importante à celle de la Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et l'alumine, la dispersion de ses éléments est importante occupant tout le volume de notre composite (PA11 + ZrO<sub>2</sub>), lors de l'essai de la microdureté l'indenteur se déplace suivant une ligne droite comme en vient de le citer précédemment, ou on remarque que les résultats sont presque identiques, deux points qui avaient une valeur minimale par rapport aux autres du probablement à la dureté du PA11, donc vu la densité et la taille granulaire de la zircone on conclut que cette dernière a une meilleure dureté par rapport à tous les composites réalisés.

## ❖ Conclusion

L'objectif de ce travail consiste à l'amélioration de la dureté du PA11, vu que la dureté de ce dernier est relativement (0.63GPa), en faisant introduire différents renforçant tel que l'alumine ( $Al_2O_3$ ), la phase MAX ( $Ti_3SiC_2$ ) et l'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ), ces derniers renforçant possèdent une dureté élevée par apport au PA11.

Lors de l'élaboration du composite PA11/ $Al_2O_3$  en fonction de plusieurs (%V) d'alumine pour une température de 185°C les échantillons obtenus ont montré l'apparition des capillarités, dû au manque de fusion de la poudre de PA11, ces derniers avaient une profondeur importante.

L'élaboration du composite PA11/ $Al_2O_3$  pour une température de 200°C a démontré l'apparition des capillarités aussi, mais la profondeur de ces derniers étaient moins profonde que les résultats obtenus lors de la première élaboration, dû probablement au manque de fusion de la poudre PA11, donc on peut dire que la température 200°C était insuffisante pour un bon mouillage de la matrice.

L'augmentation de la température d'élaboration à une  $T=210^\circ C$  a permis d'avoir un échantillon dense avec absence de capillarités et une diminution importante de la porosité (cette dernière a été confirmée par examens micrographique optique), sur la lumière de ces résultats l'élaboration de différents renforçant ( $Al_2O_3$ , MAX  $Ti_3SiC_2$  et  $ZrO_2$ ) à  $T=210^\circ C$  et un pourcentage volumique de l'ordre de 10% a été pris en considération pour la deuxième partie de notre étude.

L'étude microstructurale a indiqué que sur l'échantillon PA11/ $Al_2O_3$  élaboré à 210°C avec un pourcentage volumique de (10%v) avait une meilleure distribution de l'alumine à cause de sa faible densité (donc petite quantité massique) et sa granulométrie réduite par rapport aux autres renforts, alors que sur le composite de 10%v  $Ti_3SiC_2$  y avait une meilleure distribution et ça est dû à la densité élevée de la phase MAX, enfin le composite PA11 avec 10%v d'oxyde de zirconium a montré sur les images micrographique que la quantité et la distribution de ce dernier est la plus importante par rapport aux deux autres renforts.

La caractérisation mécanique a permis de quantifier la dureté des différents composites à base de PA11 ou la dureté sur l'échantillon 100%PA a donné une dureté équivalente à 0.61GPa, alors qu'on remarque une petite augmentation de dureté lors de l'ajout d'alumine d'une dureté de 0.83GPa, aussi lors de l'introduction de la phase MAX au PA11 on a remarqué que la dureté a été de l'ordre de 1.21GPa deux fois la dureté du PA11, enfin l'oxyde de zirconium a fait monter la dureté du composite à la valeur la plus élevée lors de cette étude qui avait une dureté de 1.53GPa donc trois fois plus la dureté à celle du composite 100%PA11.

## Références

- [01] German R.M. Sintering theory and practice. John Wiley and sons, New- York, 1996.
- [02] – Bonnet J. P., Bernache-Assolan D. Frittage : Aspect physico chimique – Partie 1: frittage en phase solide. Technique de l'ingénieur, AF 6 6620, 2005
- [03] – D. Bernache-Assolant, Chimie-physique du frittage, Edition Hermès Paris, pages 178, 179, 194, 195, 214,216, 288 et 306, (1993).
- [04]. Anselmi-Tamburini, U., et al., Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions. Materials Science and Engineering A, 2005. 394(1-2): p. 139-148.
- [05]. Orrù, R., et al., Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2009. 63(4-6): p. 127-287.
- [06]: I. Levin, D .Brandon, « Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences », J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81, (8), pp.1995 -2012.
- [07]:Philippe Voisin, « Métallurgie extractive de l'aluminium, technique de l'ingénieur, M 2340.
- [08]: F.J.M. Houssonne, « Céramiques pour composants électriques »,Techniques de l'ingénieur. traité Electronique ; E1820.
- [09]: <http://aluminium.hot.lu/alumine>.
- [10]: <http://www.goodfellow.com/csp/active/static/F/Alumine.HTML>.
- [11]. Abrahamsson, I., Berglundh, T., Glantz, P. -, & Lindhe, J. (1998). The mucosal attachment at different abutments: An experimental study in dogs. Journal of Clinical Periodontology, 25(9), 721-727.
- [12]. Albrektsson, T. (1983). The interface zone of inorganic implants in vivo: titanium implants in bone. Ann Bimed Eng, 11, 1-27.
- [13]. Albrektsson, T., Dahl, E., Enbom, L., Engevall, S., Engquist, B. (1988). Osteointegrated oral implants. A Swedish multicentre study of 8139 consecutively inserted Nobelpharma implants. J Periodontol, 59, 287-296.
- [14]. Andreiotelli M. , Kohal R.J. Fracture strenght of zirconia implants after artificial aging. Clin. Implant Dent. Relat. Res., Volume 11, 2009
- [15]. Att W, Yamada M, Ogawa T. Effect of Titanium Surface Characteristics on the Behavior and Function of Oral Fibroblasts. J. Oral Maxillofacial Implants, Volume 24, 2009
- [16]. Barthélémy, P. (2006). Evolution in vitro des piliers connexion hexagonale en titane, zircon ou alumina. Implant, 12, 295
- [17]. Bennani, V., Baudoin, CA. (2000). Esthétiqueet profil d'émergenceen implantologie. Paris CdP, 116.
- [18]. Berglundh, T., Abrahamson, I., Welander, M., Lang, N., & Lindhe, J. (2007). Morphogenesis of the peri-implant mucosa: an experimental study in dogs. Clin Oral Implants Res, 18(1), 1-8.
- [19]. Berglundh, T., Lindhe, J., Ericsson, I., Marinello, C.P., Liljenberg, B., &Thomsen, P. (1991). The soft tissuebarrier at implants and teeth. Clin Oral Implants Res, 2, 81-90.



- [20]. Bianchi A.E. , Bosetti M. , Dolci G. Jr , Sberna M.T. , Sanfilippo F. , Cannas M. In vitro and in vivo follow up of titanium transmucosal implants with a zirconia collar. J. Applied Biomat. & Biomechanics, Volume 2, 2004
- [21]. Abrahamsson I, Berglundh T, Glantz PO, Lindhe J .The mucosal attachment at different abutments. An experimental study in dogs. J Clin Periodontol, Volume 25, 1998.
- [22]. Abrahamsson, I. (1997). The mucosal barrier following abutment dis/reconnection an experimental study in dogs. Journal of Clinical Periodontology, 24(8), 568-572.
- [23]. Abrahamsson, I., & Cardaropoli, G. (2007). Peri-implant hard and soft tissue integration to dental implants made of titanium and gold. Clinical Oral Implants Research, 18(3), 269-274.
- [24]. Arnaud, G. (2008) tout ce que vous voulez savoir sur la zircon sans jamais le demander. Tech dent .260261, 101-114
- [25] : M. W. Barsoum, "The Mn+1AXn Phases: A New Class of Solids: Thermodynamically Stable Nanolaminates", Progress in Solid State Chemistry, 28(1-4),pp. 201-281, (2000).
- [26] : M.W. Barsoum, T. El-Raghy. "A progress report on Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub> and the Hphases M<sub>2</sub>BX", J. Mater. Synth. Process., 197-216, 5 (1997).
- [27] M.W. Barsoum. Fundamentals of ceramics. Mc Graw-Hill, 1997.
- [28] Neckel, A. Electronic Structure of Stoichiometric and Non-Stoichiometric TiC and TiN Vol. 485, Kluwer Academic Press, Amsterdam (1990).
- [23] M. W. Barsoum, The MN+1AXN phase : A New Class of Solids, Prog. Solid State Chem., 28. 201-281. (2000).
- [29] J. J. Nickl, K. K. Schweitzer and P. Luxenberg, "Gasphasenabscheidung im Systeme Ti-C-Si" J. Less Common Metals, 26,283 (1972) .
- [30] Barsoum, M. W. the M n+1AXn phases a new class of solids thermodynamically stable nanolaminates. *Prog. Solid State Chem.* **28**, 201–281 (2000).
- [31] Barsoum, M. W., Yaroshuk, G. & Tyagi, S. Fabrication and Characterization of M<sub>2</sub>SnC (M = Ti, Zr, Hf and Nb). *Scr. Mater.* **37**, 1583–1591 (1997).
- [32] Yu, W. Synthesis, microstructural characterization, mechanical and transport properties of Ti<sub>2</sub>Al(C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) solid solutions and their relative end-members. (2014).
- [33] Hwang, S.-S., Lee, S.C., Han, J.-H., Lee, D., and Park, S.-W. Machinability of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> with layered structure synthesized by hot pressing mixture of TiC<sub>x</sub> and Si powder. J. Eur. Ceram. Soc., 32, 3493–3500. (2012).
- [34] Lin, Z.J., Zhou, Y.C., Li, M.S., and Wang, J.Y. In-situ hot pressing/solid–liquid reaction synthesis of bulk Cr<sub>2</sub>AlC. Z. Metallkd., 96, 291–296. (2005).
- [35] Li, S.B., Yu, W.B., Zhai, H.X., Song, G.M., Sloof, W.G., and van der Zwaag, S. Mechanical properties of low temperature synthesized dense and fine-grained Cr<sub>2</sub>AlC ceramics. J. Eur. Ceram. Soc., 31, 217–224. (2011).
- [36] Ying, G., He, X., Li, M., Du, S., Han, W., and He, F. Effect of Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> on the mechanical, thermal, and electrical properties of Cr<sub>2</sub>AlC. J. Alloys Compd., 509, 8022–8027. (2011).
- [37] Kuroda, Y., Low, I.M., Barsoum, M.W., and El-Raghy, T. Indentation responses and damage characteristics of Hot isostatically pressed Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. J. Aust. Ceram. Soc.,37, 95–102. (2001).
- [38] J. J. Nickl, K. K. Schweitzer and P. Luxenberg, "Gasphasenabscheidung im Systeme Ti-C-Si" J. Less Common Metals, 26,283 (1972).

- [39] H.R. Orthner, R. Tomasi, W.J. BottaF. Reaction sintering of titanium carbide and titanium silicide prepared by high-energy milling. *Mat. Sci. Eng. A* 336 202–208(2002).
- [40] Q. Wang, C. Hu, Q. Huang, S. Cai, Y. Sakka, S. Grasso. Synthesis of High Purity Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> by Microwave Sintering. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1–8 (2013).
- [41] J. Lis, R. Pampuch, T. Rudnik, and Z. Wegrzyn, “Reaction Sintering Phenomena of Self-propagating High-temperature Synthesis-derived Ceramic Powders in the Ti-Si-C System,” *Solid State Ionics*, 101–103 59–64 (1997).
- [42] M.A. El Saeed a,b, F.A. Deorsola, R.M. Rashad. Influence of SPS parameters on the density and mechanical properties of sintered Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> powders. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 41 48–53. (2013).
- [43] M.W. Barsoum, T. El-Raghy. Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> *J. Am. Ceram. Soc.* 79.1953-1956. (1996).
- [44] T. El-Raghy and M. W. Barsoum, “Processing and Mechanical Properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>: I, Reaction Path and Microstructure Evolution,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [10] 2849–54 (1999).
- [45] Z. F. Zhang, Z. M. Sun and H. Hashimoto. Low temperature synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> from Ti/SiC/C powders. *Materials Science and Technology* .20. 1252-1256. (2004).
- [46] Z. Sun, H. Hashimoto, Z. Zhang, S. Yang, S. Tada. Synthesis and Characterization of a Metallic Ceramic Material–Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *Materials Transactions*. 47. 1 .170-174. (2006).
- [47] H. Abderrazak, F. Turki , F. Schoenstein , M. Abdellaoui , N. Jouini. Effect of the mechanical alloying on the Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> formation by spark plasma sintering from Ti/Si/C powders. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 35. 163–169. (2012).
- [48] Li H, Peng LM, Gong M, Zhao JH, He LH, Guo CY. Preparation and characterization of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> powder. *Ceram Int*; 30:2289–94. (2004).
- [49] J. Zhu, B. Mei, X. Xu, J. Liu. Synthesis of single-phase polycrystalline Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> by hot pressing with the assistance of metallic Al or Si. *Materials Letters* 58 .588– 592. (2004).
- [50] J. Zhu, B. Mei, X. Xu, J. Liu. Synthesis of single-phase polycrystalline Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> by hot pressing with the assistance of metallic Al or Si. *Materials Letters* 58 .588– 592. (2004).
- [51] J.F. Li, F. Sato, R. Watanabe, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 .1595. (1999).
- [52] Z. Sun, Y. Zou, S. Tada, H. Hashimoto. Effect of Al addition on pressureless reactive sintering of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *Scripta Materialia* 55. 1011–1014. (2006).
- [53] M.W. Barsoum, T. El-Raghy. Room-temperature ductile carbides. *Metall. Mater. Trans. A* 30. 363–369. (1999).
- [54] Procopio, A., Barsoum, M.W., and El-Raghy, T. Characterization of Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>. *Metall. Mater. Trans.*, 31A, 333–337. (2000).
- [55] N.F. Gao, J.T. Lib, D. Zhang, Y. Miyamoto. Rapid synthesis of dense Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society* 22. 2365–2370. (2002).
- [56] Jeitschko, W., Nowotny, H., and Benesovsky, F. “Ti<sub>2</sub>AlN, eine stickstoffhaltige Hphase”. *Monatsh. Chem.*, 94, 1198. (1963).
- [57] Tzenov, N., Barsoum, M.W., and El-Raghy, T. Influence of small amounts of Fe and V on the synthesis and stability of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 801. (2000).

- [58] Racault, C., Langlais, F., and Naslain, R. Chemically vapor deposition of  $Ti_3SiC_2$  from  $TiCl_4$ - $SiCl_4$ - $CH_4$ - $H_2$  gas mixtures: part II an experimental approach. *J. Mater. Sci.*, 29, 5023. (1994).
- [59] J. Zeng, S. Ren, J. Lu. Phase Evolution of  $Ti_3SiC_2$  Annealing in Vacuum at Elevated Temperatures. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1–13. (2012).
- [60] Emmerlich, J., Höglberg, H., Wilhelmsson, O., Jansson, U., Music, D., Schneider, J.M., and Hultman, L. Thermal stability of MAX-phase  $Ti_3SiC_2$  thin films. *Acta Mater.*, 55, 1479–1488. (2007).
- [61] : J.S. Benjamin, *Metall.Trans.*, 1, 2943, (1970).