

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Saad Dahlab de Blida



Laboratoire des aéronefs



*Faculté de Technologie
Département de Génie Mécanique*

Mémoire De Fin D'étude

**Présenté pour l'obtention du diplôme de Master en
Génie Mécanique
Option : Ingénierie Des Matériaux et des Surfaces**

**Comportement Tribologique Des Composites
De Céramique du système Ti Si C avec SiC**

Réalisé par :

- **BERBER Messaoud**
- **MOHELLEBI Mohamed Tahar**

Promoteur : **Dr. Y.HADJI**
Co-promoteur : **Pr.N.TALA-IGHIL (CRTI)**

Année Universitaire : 2017/2018

DÉDICACE

Le Prophète Mohamed, que Dieu le bénisse, a dit :

***CELUI QUI MÈNE UN CHEMIN POUR LE SAVOIR,
DIEU LUI FACILITE UN CHEMIN POUR LE PARADIS.***

Je dédie ce travail :

*à ma chère mère **FALLEH Nacera** qui a été la première à m'encourager à aller si loin dans les études, Je n'ai pas eu le temps de lui dire tout ce que je voulais lui dire, de lui dire surtout combien je l'aimais, combien elle était importante pour moi.*

Depuis ce jour, j'ai compris, l'importance de dire à ceux qu'on aime, combien on les aime, avant qu'ils ne partent sans le leur avoir dit.

*à mon père **MOHELLEBI ABDEL MALEK**, à ma sœur **CHAHRAZED**, et mon frère **CHERIF FATEH**, qui m'ont encouragée et soutenue durant ces années d'études et sans lesquels ce travail n'aurait jamais vu le jour.*

Sans oublier mes chères nièces Nourayn, Melek

Mes amis Abderrahmane, Hmad, Abdalh... et tous qui me connaient

Que Dieu me les préserve...

Mohellebi Mohamed Tahar

DÉDICACE

Le Prophète Mohamed, que Dieu le bénisse, a dit :

***CELUI QUI MÈNE UN CHEMIN POUR LE SAVOIR,
DIEU LUI FACILITE UN CHEMIN POUR LE PARADIS.***

Je dédie ce travail :

*à ma chère mère **AYAD Taous** qui a été la première à m'encourager à aller si loin dans les études, Je n'ai pas eu le temps de lui dire tout ce que je voulais lui dire, de lui dire surtout combien je l'aimais, combien elle était importante pour moi. Depuis ce jour, j'ai compris, l'importance de dire à ceux qu'on aime, combien on les aime, avant qu'ils ne partent sans le leur avoir dit.*

*à mon père **BERBER Mohamed**, à mes sœur et particulièrement à ma grande sœur qui ma soutenue durant mes années d'études , et mes frères Hamza ,Kamel ,Mourad ,Ahmed qui m'ont encouragée et soutenue durant ces années d'études et sans lesquels ce travail n'aurait jamais vu le jour.*

Sans oublier mes neveux Ayoub, Younes, Hadil, Aymen, Seif eddine Souhaib Racha.

A mes amis Khaled, Mohamed Tahar, Yasmine..... et tous qui me connaient.

Que Dieu me les préserve...

Berber Messaoud-F.

Remerciements

Nous remercions avant tout le Dieu de nous avoir gardés en bonne santé afin de mener à bien ce projet de fin d'étude. Nous remercions également nos familles pour les sacrifices qu'elles ont faits pour que nous terminions nos études.

*Au terme de notre travail, nous tenons à remercier très sincèrement nos encadreurs **Dr.Y.Hadji** et **Pr.N.tala-ighil** pour tous les conseils, supports et l'aide qui nous ont apporté, afin de mener à bien ce travail dans les délais répartis.*

*Nous remercions aussi tous les enseignants du département (Génie Mécanique) et particulièrement **Dr. A. Haddad** et au doctorant **A. Benamor** pour tous leur aides et soutien qui ont servi à la réalisation de ce modeste travail. et L'équipes de division DMM (CRTI) **Said, Zakia***

Enfin, nos remerciements à tous nos amis, nos collègues qui nous ont soutenu et encouragé pour la réalisation de cet humble mémoire.

Résumé	08
Introduction générale	09
Chapitre I Synthèse bibliographique : Les phases MAX	11
I.1 Introduction	12
I.2 Équilibre de phases.....	12
I.2.1 Système Ti-C	12
I.2.2 Système Ti-Si.....	13
I.2.3 Système Si-C	14
I.2.4 Système Ti-Si-C.....	15
I.3 Les phases MAX	16
I.3.1 Structure.....	16
I.4 Propriétés des phases MAX	21
I.4.1 Propriétés thermiques	21
I.4.2 Propriétés électriques.....	22
I.4.3 Résistance à l'oxydation	24
I.4.4 Propriétés mécaniques	25
I.5 La phase Ti_3SiC_2	27
I.6 Composites à base de Ti_3SiC_2	28
I.7 Travail antérieur sur un composite à base de Ti_3SiC_2	28
I.7.1 Composites Ti_3SiC_2 -TiC.....	28
I.7.2 Ti_3SiC_2 -SiC composites.....	30
I.7.3 Ti_3SiC_2 - Al_2O_3 composites	32
I.8 Elaboration des phases MAX	33
I.8.1 Le frittage.....	33
I.8.2 Le frittage SPS.....	35
I.8.3 Le pressage à chaud (HP Hot pressing).....	36
I.8.4 Compaction isostatique à chaud CIC (HIP Hot Isostatic Pressure).....	36

Chapitre II Synthèse bibliographique : Tribologie.....	37
II.1 Introduction	38
II.2 Tribologie	38
II.3 Système tribologique.....	38
II.4 Les principaux modes d'usure	39
II.4.1 L'usure par abrasion.....	39
II.4.2 L'usure par adhésion ou grippage	40
II.4.3 L'usure par fatigue	41
II.4.4 L'usure par réactions tribochimiques [91]:.....	41
II.5 Tribologie des céramiques.....	42
II.6 Frottement et usure des céramiques	42
II.7 Tribologie des matériaux lamellaires	42
II.8 Comportement tribologique de matériaux lamellaires	43
Chapitre III Techniques expérimentales	44
III.1 Introduction	45
III.2 Préparation des Mélanges de poudre.....	45
III.3 Homogénéisation.....	45
III.4 Frittage SPS.....	45
III.4.1 Avantage	46
III.4.2 Principe	46
III.4.3 Appareillage et conditions opératoires.....	47
III.5 Elaboration des composites à base de Ti_3SiC_2 par SPS	48
III.6 Préparation métallographique.....	49
III.6.1 Polissage.....	49
III.7 Tests tribologiques	49
III.8 Mesures	50
III.9 Le microscope électronique à balayage (MEB)	51
III.9.1 Composition du MEB	51
III.10 Caractérisation par diffraction des rayons-X.....	52

III.10.1	Appareillage et mode opératoire	52
III.11	Caractérisation par indentation.....	53
Chapitre IV Résultats et interprétations		54
IV.1	Caractérisation des échantillons utilisée.....	55
IV.1.1	Evolution des paramètres lors de frittage SPS	55
IV.2	Le taux d'usure.....	58
IV.3	Comportement tribologique des échantillons.....	59
IV.3.1	Comportement tribologique des échantillons sans maintien lors de frittage	60
IV.3.2	Comportement tribologique des échantillons avec maintien lors des frittage (20min)	62
Conclusion générale		68
Références bibliographiques		70

Figures du chapitre I

Figure I.1	Diagramme d'équilibre binaire Ti-C [8]	12
Figure I.2	Diagramme d'équilibre binaire Ti-Si [10]	13
Figure I.3	Diagramme d'équilibre binaire Si-C [11]	14
Figure I.4	Diagramme d'équilibre ternaire du système Ti-Si-C à 1250°C [13]	15
Figure I.5	Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX et liste des différentes phases thermodynamiquement stables [15]	16
Figure I.6	Les trois mailles élémentaires des trois structures des phases MAX : structure 211, structure 312 et structure 413 [15]	17
Figure I.7	Maille élémentaire de Ti_3SiC [20]	17
Figure I.8	Structure nanolamellaire de Ti_3SiC_2 : (a) Déformation des lamelles observée sur une face fracturée [22]; (b) Analogie avec un jeu de carte déformé par une sollicitation parallèle aux plans des cartes [20]	18
Figure I.9	Empreinte de microdureté à 500g montrant la structure lamellaire de Ti_3SiC_2 [23]	19
Figure I.10	Micrographie électronique haute résolution de la structure nanolamellaire de Ti_3SiC_2 : les plans compacts sont orientés parallèlement au faisceau d'électrons [24]	19
Figure I.11	La conductivité thermique de certaines phases Max en fonction de la température [29]	21
Figure I.12	Variation de la résistivité électrique en fonction de la température des phases MAX	22
Figure I.13	Image SEM pour (a) un échantillon de $TiAlC$ après 8000 cycles chauffée à 1350 en air et (b) oxydation en air après 2800h [37,38]	24
Figure I.14	Bandes de déformation dans Ti_3SiC_2 reliées par des ligaments provenant de grains fortement déformés	25
Figure I.15	Formation des bandes de kink : modèle de Hess et Barrett (extraite de [30])	26
Figure I.16	Formation des bandes de kink : modèle de Frank et Stroh (extraite de [30])	26
Figure I.17	Micrographies MEB d'échantillons contenant (a) 0 vol.% TiC, (b) 20 vol.% TiC, (c) 60 vol.% TiC et (d) 80 vol.% TiC [66]	29
Figure I.18	Images électroniques rétrodiffusées avec (a) 0% vol.%, (b) 10% vol.%, (c) 20%	31

	vol.%, (d) 30% vol.% et (e) 0% vol.% de SiC [71]	
Figure I.19	Représentation schématique des trois grandes étapes du frittage en phase liquide	34
Figure I.20	Différents types de frittage [77]	34
Figures du chapitre II		
Figure II.1	Synoptique générale d'un système tribologique [84]	39
Figure II.2	Schéma des quatre modes d'usure abrasive [89]	40
Figure II.3	Cisaillement des jonctions à l'interface et caractéristique de l'usure adhésive [90]	41
Figure II.4	Illustration de l'usure par fatigue [90]	41
Figure II.5	Image optique d'un tribofilm de ZDDP [95]	41
Figures du chapitre III		
Figure III.1	Principe du frittage SPS	48
Figure III.2	Machine SPS utilisée	49
Figure III.3	Tribomètre utilisée (CRTI)	51
Figure III.4	Balance de précision utilisée pour la pesés des échantillons	52
Figure III.5	Microscope électronique à balayage utilisé (CRTI) et schéma de principe de fonctionnement	54
Figure III.6	Appareil d'indentation Vickers utilisé	55
Figures du chapitre IV		
Figure IV.1	Courbes de densifications représentant la variation de la température, la pression et le déplacement des pistons lors de la densification pour une vitesse de chauffage de 50°C/min et un temps de maintien de 20 min à (a) 1350°C (a.M1) et (b) 1425 (b.M3)	58
Figure IV.2	Diffractogrammes R-X des échantillons M1, M2, M3 fabriqués par SPS pour une température de frittage de 1350°	59
Figure IV.3	Diffractogrammes R-X des échantillons M1, M2, M3 fabriqués par SPS pour une température de frittage de 1425°C	59
Figure IV.4	Micrographie SEM et analyse EDS d'un échantillon M2 densifier par SPS pour une température de 1425°C (a) Micrographie avec un détecteur SEI à faible grossissement, (b) Micrographie avec un détecteur BEC et (c) Spectre de l'analyse EDS du point A	60
Figure IV.5	Histogramme illustrant le taux d'usure en fonction des échantillons	62

Figure IV.6	Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance d'un échantillon M1 fritté à 1350 °C pendant 20 min sous une charge de 10N	63
Figure IV.7	Image MEB et analyse EDS d'un échantillon M1 densifier par SPS pour une température de 1350°C et un temps de maintien de 0 min (a) Micrographie avec un détecteur BEC et (b) spectre de l'analyse EDS du point A	64
Figure IV.8	Image MEB des pistes d'usures des échantillons (a) M1 fritté à 1350°C-20 min et (b) M3 fritté à 14250°C-20 min	65
Figure IV.9	Analyse EDS d'un échantillon M1 fritté à 1350 °C pendant 20 min	66
Figure IV.10	Image MEB des pistes d'usures des échantillons (a) M1 fritté à 1350°C-20 min et (b) M2 fritté à 14250°C-20 min	66
Figure IV.11	Evolution de coefficient de frottement en fonction de la distance d'un échantillon M1 fritté à 1350°C pendant 20 min sous une charge de 4N	67
Figure IV.12	Photo MEB de trace d'usure d'un échantillon M2 fritté à 1425°C pendant 20 min	68
Figure IV.13	évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance des échantillons M1 fritté à 1350°C-20 min et M3 fritté à 1425°C-20 min sous une charge de 1N	69
Figure IV.14	Image MEB représente une empreinte de microdureté pour un échantillon fritté à 1425°C pendant 2 min	70

Tableaux du chapitre I

Tableau I.1	Longueur des liaisons et angles mesurés dans Ti_3SiC_2 , comparés aux covalents idéaux [19]
--------------------	---

Tableaux du chapitre III

Tableau III.1	Stœchiométrie et composition des mélanges de départ	46
Tableau III.2	Conditions d'élaborations des échantillons	50
Tableau III.3	Conditions des essais tribologiques	51
Tableau III.4	Propriétés physiques de la bille utilisée	52

Tableaux du chapitre IV

Tableau IV.1	Résultats obtenus après les essais tribologiques	61
---------------------	--	----

Résumé

Les carbures ternaires sont des composés hexagonaux appartenant à la famille des phases dites MAX découvertes par Jeitschko et Nowotny dans les années 60 [1]. Le Ti_3SiC_2 est la phase MAX la mieux caractérisée, en raison de sa faible dureté et de sa structure en couche, le Ti_3SiC_2 polycristallin démontre un mauvais comportement tribologique avec certains antagonistes, comme le Al_2O_3 , et le Ti_3SiC_2 lui-même, pour surmonter les contraintes d'utilisation de ce matériau, des particules dures comme le SiC et le TiC ont été incorporés dans la matrice de Ti_3SiC_2 , ce qui a amélioré considérablement la résistance à l'usure de ce dernier.

L'objectif de ce travail est l'étude du comportement tribologique des composites constitués de quatre phases qui appartiennent au système ternaire Ti-Si-C (TiC ; SiC ; Ti_5Si_3 , Ti_3SiC_2), obtenus par frittage SPS en utilisant une bille d'alumine. Les résultats des investigations confirment que ce matériau présente une bonne résistance à l'usure, où l'augmentation de taux d'usure et le coefficient de frottement est dû à la formation des couches d'oxydes et à la cinétique d'oxydation. L'application de l'essai d'indentation Vickers montre que ce matériau présente une bonne ténacité.

Introduction générale

Au cours des années soixante l'équipe de Jeitschko et Nowotny ont travaillé sur l'élaboration des carbures et des nitrures [1] ces travaux ont permis de découvrir une centaine de nouvelles phases à base d'azote et de carbone, ces phases sont dénommées les phases H ou de HÄGG, mais elles n'attirent pas l'attention de la communauté scientifique de l'époque des chercheurs, ces phases ont restés inexplorées et c'est qu'après trente ans que Barsoum et El-Raghy (Université Drexel Philadelphia USA) ont réussi à synthétiser un matériau de forme massive qu'il nommera par la suite "les Phases MAX "

Les phases MAX sont des matériaux céramiques qui constituent une nouvelle classe de matériaux nanolamellaires avec des propriétés mécaniques intermédiaires entre celles des métaux et celles des céramiques, ils ont des points communs avec les carbures et les nitrures telle que un module de Young élevé cependant ils n'ont pas leurs fragilités ils sont usinables, moins dure et résistant au choc thermique. Le Ti_3SiC_2 est la phase MAX la mieux caractérisée à ce jour, les études menées sur ce matériau montre qu'il est relativement doux (dureté Vickers de 4-6 Gpa) et a une bonne résistance contre l'oxydation.

En raison de sa faible dureté et de sa structure en couche, le Ti_3SiC_2 polycristallin démontre un mauvais comportement tribologique avec certains antagonistes, comme le Al_2O_3 , et le Ti_3SiC_2 lui-même, pour surmonter les contraintes d'utilisation de ce matériau, des particules dures comme le SiC et le TiC ont été incorporés dans la matrice de Ti_3SiC_2 , ce qui a amélioré considérablement la résistance à l'usure de ce dernier [2.3]. Le Ti_3SiC_2 était introduit aussi dans des matrices de certains intermétalliques comme le TiAl, et Ni_3Al , où il y a eu une amélioration remarquable par rapport au comportement tribologique contre le Si_3N_4 et l' Al_2O_3 , qui se manifeste par une augmentation de la résistance à l'usure et une diminution du coefficient de friction. La présence du Ti_3SiC_2 dans ce cas joue le rôle d'un lubrifiant [4.5]

L'objectif de ce travail, est l'étude du comportement tribologique des composites constitués de quatre phases qui appartiennent au système ternaire Ti-Si-C (TiC ; SiC ; Ti_5Si_3 , Ti_3SiC_2), la matrice de chaque échantillon se différencie par rapport à la proportion des phases de TiC, Ti_5Si_3 , et la phase MAX Ti_3SiC_2 . Les particules de SiC sont incorporées comme des renforçants avec la même quantité dans tous les échantillons lors du frittage SPS.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre expose une généralité sur les phases MAX en les situant au sein de la Classe des céramiques. Ces phases, classées parmi les matériaux non métalliques, présentant une Structure en nano-feuillets et de formule générale $Mn+1AX_n$. Sur la cinquantaine de ces phases existantes, il est aujourd'hui possible d'en synthétiser une vingtaine massivement.

Le deuxième chapitre portera sur une étude bibliographique présentant des généralités sur la tribologie.

Le troisième chapitre décrit les différentes techniques expérimentales utilisées pour cette étude depuis la synthèse du matériau étudié jusqu'à l'expertise des traces d'usure obtenues après les essais de tribométrie en glissement à sec.

Le quatrième chapitre a pour objet d'exposer les résultats numériques ainsi que graphiques, obtenus par les modèles mathématiques du comportement tribologique du matériau en question. Deux points de discussion majeurs, ont été abordés portant successivement, sur le comportement en friction et en usure Des composites à base de $Ti_5Si_3/TiC/Ti_3SiC_2/SiC$ ET à la formation des couches d'oxydes (tribofilm) et leur résistances.

CHAPITRE I
Synthèse bibliographique
Les phases MAX

I.1 Introduction

Les carbures ternaires sont des composés hexagonaux appartenant à la famille des phases dites MAX découvertes par Jeitschko et Nowotny dans les années 60, Le carbure ternaire Ti_3SiC_2 représente la phase la plus intéressante et la plus étudiée des phases MAX. Malgré ses propriétés surprennent ce matériaux présente une faible résistance à l'oxydation et un coefficient frottement élevée et des pertes d'usure, pour surmonter les contraintes d'utilisation de ce matériau des phases secondaires ont été incorporé dans la matrice de Ti_3SiC_2 .

Ce chapitre propose une description de la structure et des principales propriétés de ces phases en les situant au sein de la famille des céramiques, puis fournit des données générales relatives au frottement des céramiques et des matériaux lamellaires.

I.2 Équilibre de phases

Plusieurs sections iso-thermiques des diagrammes ternaires du système Ti-Si-C à différentes températures (1250 à 2877°C) ont été proposés [6]. Mais avant l'étude de la stabilité des phases dans ce système, il est instructive de voir les systèmes binaires qui le constituent : Ti-C ; Ti-Si ; Si-C.

I.2.1 Système Ti-C

Le carbure de titane est le seul composé qu'on peut le trouver dans le système Ti-C avec une structure de type NaCl. Comme on peut le voir d'après le diagramme [7], plusieurs carbures de titane non-stœchiométriques peuvent être existés (TiC_{1-y}) selon les sites de carbone vacants dans la maille du TiC. Notant qu'il y a deux transformations eutectiques, et une transformation peritectoïde, qui apparaissent à 1646, 2776, et 920 °C, respectivement dans ce système (figure I.1).

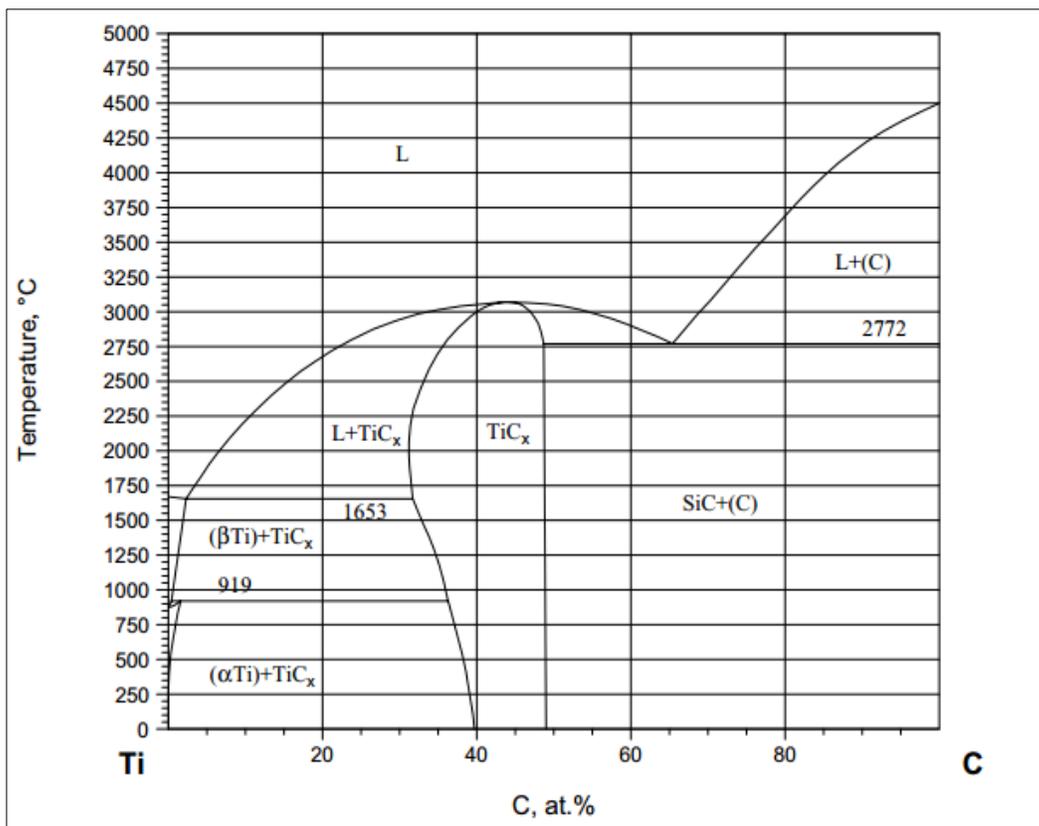


Figure I.1 : Diagramme d'équilibre binaire Ti-C [8].

I.2.2 Système Ti-Si

Le diagramme d'équilibre binaire du système Ti-Si est caractérisé par trois transformations eutectiques et deux transformations péritectiques. Où il y a l'apparition de plusieurs intermétalliques (Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , Ti_6Si_5 , $TiSi$, et $TiSi_2$) [9]. D'après ce diagramme, on peut voir qu'environ 3.5% de Si peut être dissous dans le β -Ti (figure I.2). Par contre, aucune trace de Ti n'est détectée dans la solution solide du Si.

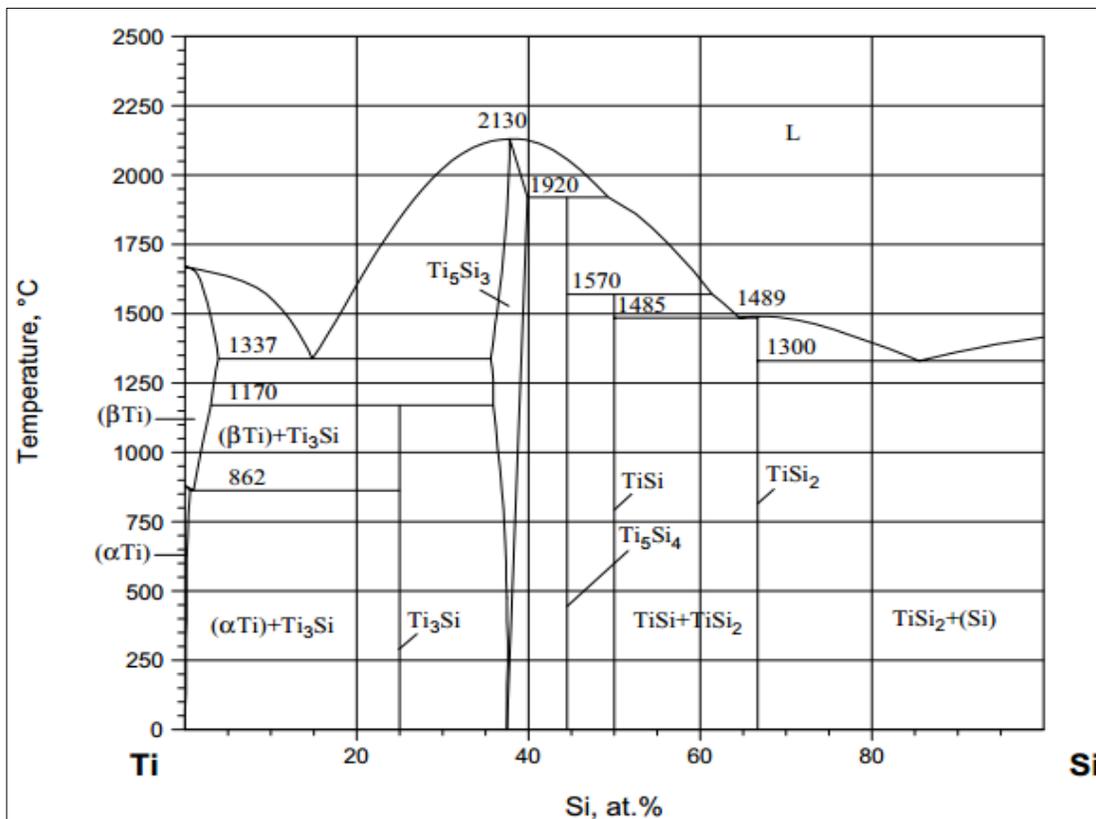


Figure I.2 : Diagramme d'équilibre binaire Ti-Si [10].

I.2.3 Système Si-C

Le carbure de silicium est le seul composé qui peut être formé dans ce système. Le diagramme d'équilibre Ti-Si montre qu'il y a une transformation péritectique, et une autre eutectique à 2545 et 1404 °C, respectivement [11]. Le SiC existe en deux types : α -SiC à des températures basses, et β -SiC à des températures élevées. La température de transition d'après Ness et Page, est 2273K [12]. Notant que le SiC existe seulement comme un composé stœchiométrique (figure I.3).

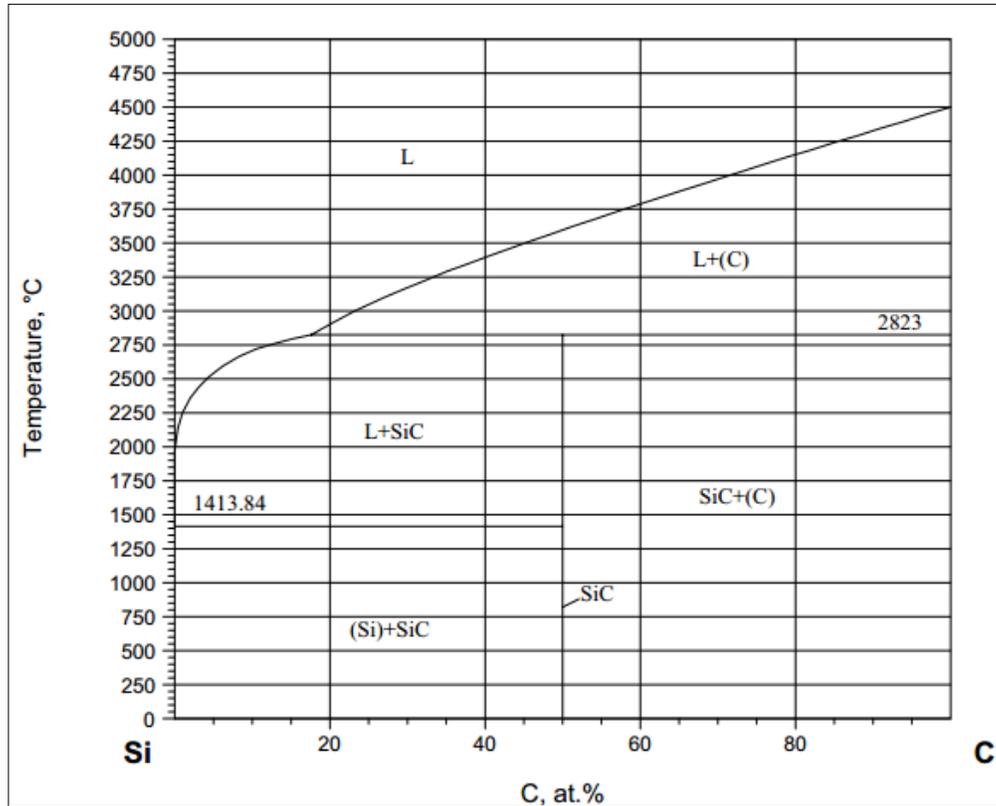


Figure I.3 : Diagramme d'équilibre binaire Si-C [11].

I.2.4 Système Ti-Si-C.

L'étude de stabilité des phases dans le système Ti-Si-C à 1250°C [13], a mis en évidence l'apparition d'une phase ternaire, il s'agit du Ti_3SiC_2 , et une solution solide d'insertion du carbone dans la phase Ti_5Si_3 . Comme il est montrée dans la section iso-thermique de ce système à 1250°C représenté dans la figure I. 4). Ratliff et Powell [14]. Pensent qu'il est probable que les joints des phases ainsi que l'équilibre des phases connecté restent insensibles à la variation de la température dans la plage de 1095 à 1603°C. En se basant sur la stabilité des phases binaires qui existent dans ce système, et leurs taux de solubilité.

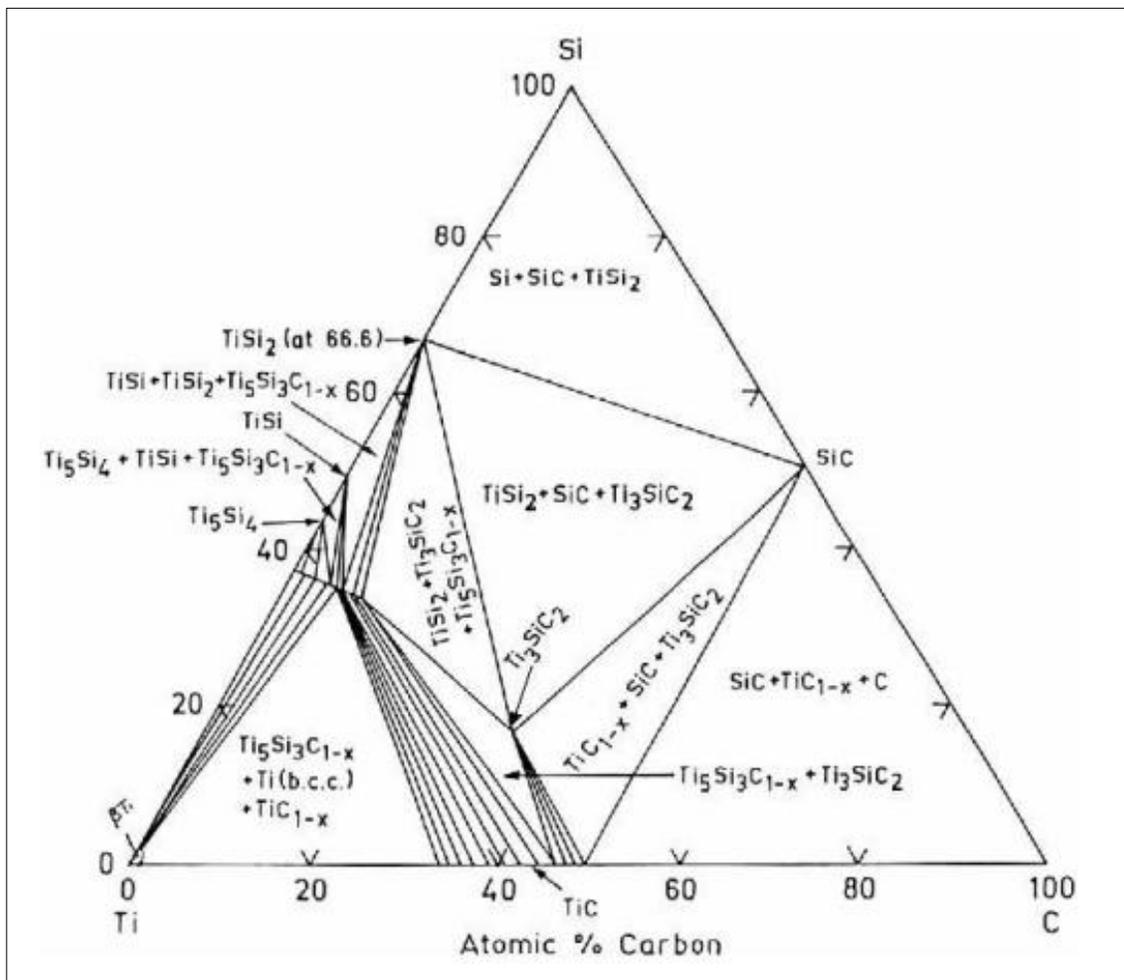


Figure I.4 : Diagramme d'équilibre ternaire du système Ti-Si-C à 1250°C [13].

Les carbures ternaires sont des composés hexagonaux appartenant à la famille des phases dites MAX découvertes par Jeitschko et Nowotny dans les années 60 [13]. Le carbure ternaire Ti_3SiC_2 représente la phase la plus intéressante et la plus étudiée des phases MAX.

I.3 Les phases MAX

I.3.1 Structure

Éléments chimiques : Les phases max tirent leur nom de leur composition chimique $M_{n+1}AX_n$ avec M un métal de transition (titane, chrome, zirconium...), A un élément de groupe A (silicium, aluminium, étain...), X l'azote ou le carbone. L'indice n varie de 1 à 3, et les structures M_2AX , M_3AX_1 , M_4AX_3 correspondant sont nommées respectivement 211, 312, 413. La figure I.5 montre les différents éléments utilisés, et donne la liste des phases thermodynamiquement stables [15]. Toutes n'ont pas synthétisés à ce jour.

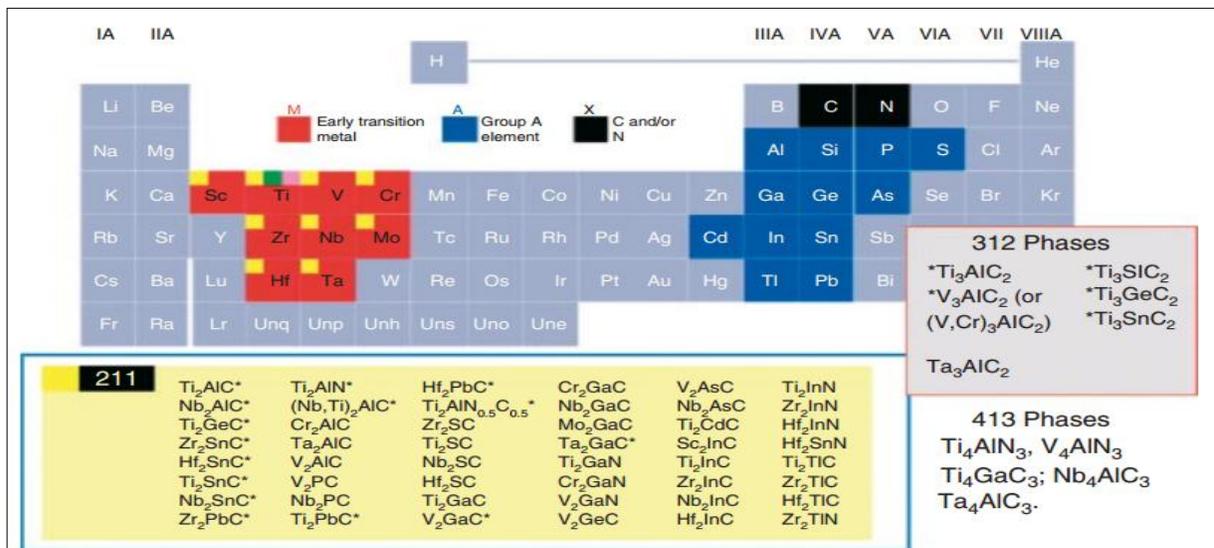


Figure I.5: Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX et liste des différentes phases thermodynamiquement stables [15].

Structure cristallographique : Les phases MAX ont une structure hexagonale dont la figure I.6 présente les différentes mailles élémentaires selon la valeur de n. La structure 312 peut être décrite comme la superposition de plan monoatomique de l'élément A et de plan plus complexe formé à partir des éléments M et X. Ces plans ont pour unité de base des groupements XM_6 , qui sont des sites octaédriques du métal de transition M occupé par l'élément X. la répétition de deux de ces groupements partagent des liaisons M-M constitue le plan en question. Les différentes structures de ces céramiques sont lamellaires à l'échelle atomique.

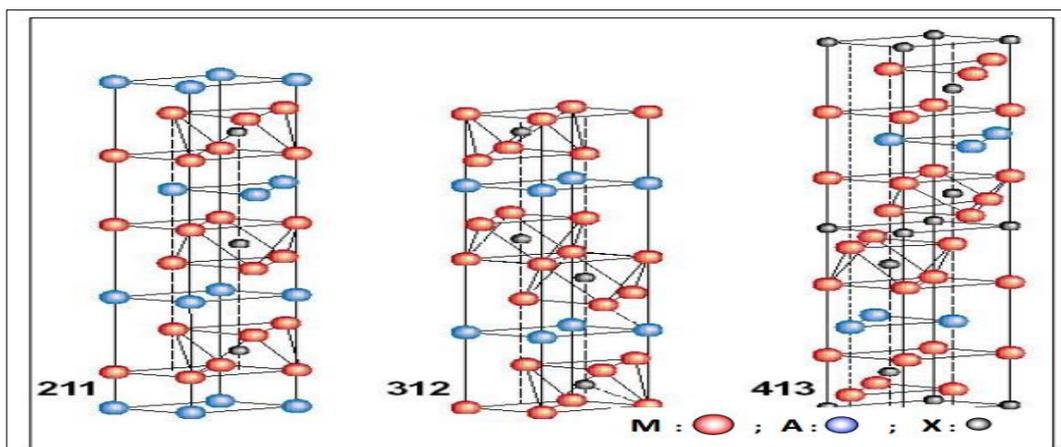


Figure I.6: Les trois mailles élémentaires des trois structures des phases MAX : structure 211, structure 312 et structure 413 [15].

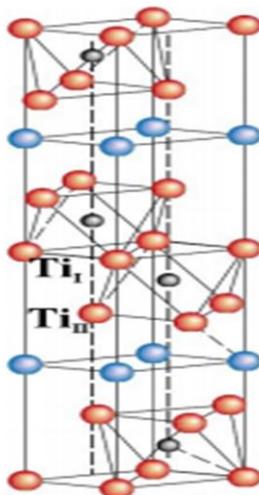


Figure I.7 : Maille élémentaire de Ti_3SiC_2 [20].

La figure 1.7 représente la maille élémentaire de Ti_3SiC_2 . C'est une structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$) constitué d'une alternance de trois plans compacts de titane (rouge) avec un plan compact de silicium (bleu). Les atomes de carbone (noir) sont alors localisés dans les sites octaédriques de titane formant des octaèdres CTi_6 . Jeitschko et al. ont déterminés les paramètres de la maille Ti_3SiC_2 comme étant $a = 3,07\text{\AA}$ et $c = 17,67\text{\AA}$ [16], valeurs confirmées par la suite sur des échantillons élaborés via divers procédés et grâce à différentes techniques de caractérisation. [17, 18, 19]. La densité théorique de ce matériau est de 4,52.

Dans ce matériau, des plans épais de deux octaèdres CTi_6 partageant une liaison Ti-Ti, sont séparés par des plans de silicium monoatomique. Les liaisons entre les atomes de titane et de silicium dans la direction c sont plus faibles qu'entre les atomes de titane et de carbone dans la direction a , ce qui indique une anisotropie cristallographique. La comparaison des spectres Raman du Ti_3SiC_2 et du TiC a mis en évidence un mode correspondant au cisaillement entre les plans de titane et de silicium, évoquant la possibilité d'un mécanisme de glissement entre les plans proche de celui mis en jeu dans le comportement de matériaux lamellaires comme le graphite [21].

Atomes	Longueur de liaison /Å		Atomes	Angle /°	
	Mesurée	Covalente idéale		Mesuré	Covalent idéal
Ti _I -C	2,176	2,13	Ti _I -C-Ti _I	89,26	90
Ti _{II} -C	2,088	2,13	Ti _I -C-Ti _{II}	88,25	90
Ti-C (moyenne)	2,132	2,13	Ti _{II} -C-Ti _{II}	94,12	90
Ti _{II} -Si	2,681	2,54			
Si-Si	3,058	2,36			
Si-C	3,596	1,95			

Tableau I.1 : Longueur des liaisons et angles mesurés dans Ti₃SiC₂, comparés aux covalents idéaux [19].

Microstructure. Les phases MAX sont des céramiques nanolamellaires. Ti₃SiC₂, comme toutes les phases MAX, est une céramique nanolamellaire. La figure I.8.a montre une micrographie de cette structure sur un faciès de rupture.

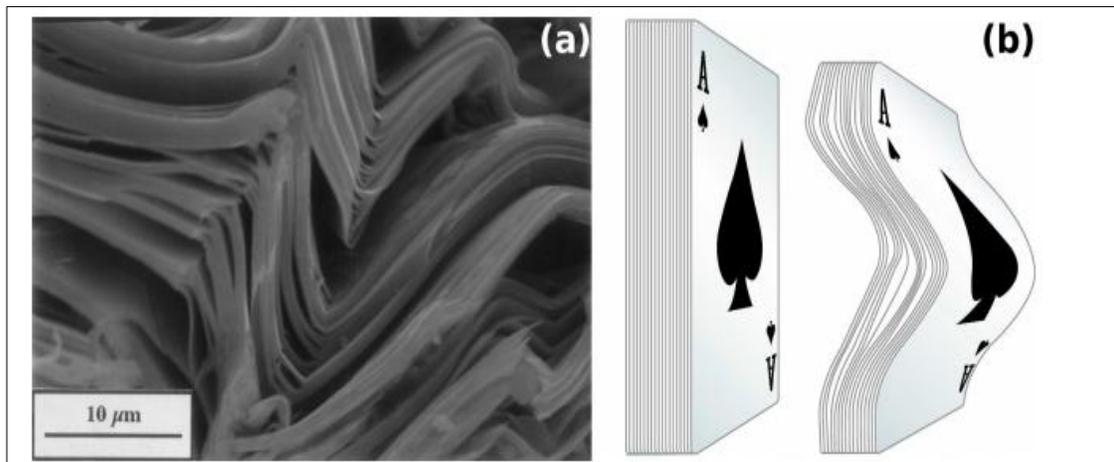


Figure I.8 : Structure nanolamellaire de Ti₃SiC₂ : (a) Déformation des lamelles observée sur une face fracturée [22]; (b) Analogie avec un jeu de carte déformé par une sollicitation parallèle aux plans des cartes [20].

Cette micrographie présente la structure à lamelle flexibles de ce matériau et montre sa propension à se délaminer. Cette déformation, appelée déformation en kink bands, peut être comparée à celle d'un jeu de carte déformé comme celui schématisé sur la Figure 9(b), chaque lamelle visible dans la structure étant elle-même composée de feuillets [23].

La structure lamellaire est également observable sur la figure I.9 qui montre une empreinte de microdureté Vickers effectuée sur un grain de Ti_3SiC_2 en appliquant une charge de 500 g pendant 10 s [23] ; la dureté correspondant à cette empreinte est de 3,9 GPa.

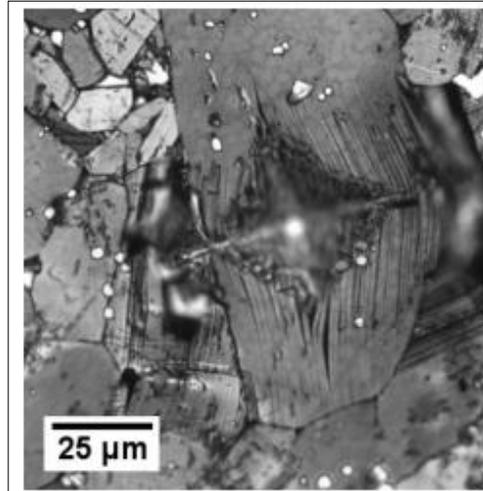


Figure I.9 : Empreinte de microdureté à 500g montrant la structure lamellaire de Ti_3SiC_2 [23].

Cette propension à se délaminer peut s'expliquer grâce à la structure cristallographique de Ti_3SiC_2 (cf. Figure I.10) et aux liaisons entre les plans compacts. En effet, Medvedeva *et al.* ont démontré que les interactions entre les couches de silicium et les octaèdres CTi_6 sont relativement insignifiantes par rapport aux liaisons entre les plans de Ti_I et Ti_{II} [24]. Les plans de silicium jouent ainsi le rôle de plans de cisaillement perpendiculairement à l'axe c .

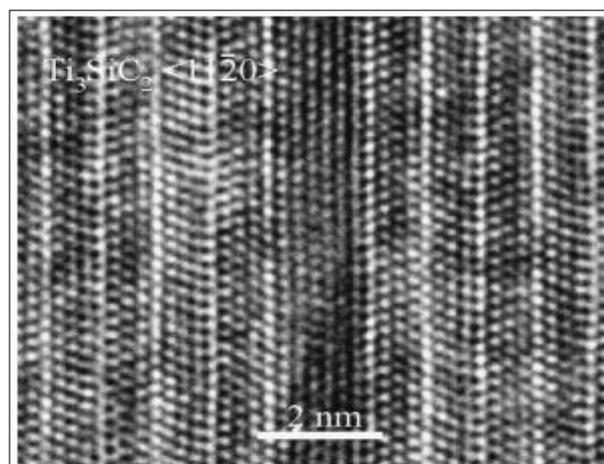


Figure I.10 : Micrographie électronique haute résolution de la structure nanolamellaire de Ti_3SiC_2 : les plans compacts sont orientés parallèlement au faisceau d'électrons [24].

I.4 Propriétés des phases MAX

La particularité des phases MAX est qu'elles combinent les propriétés caractéristiques des céramiques et certaines propriétés usuelles des métaux. Les propriétés d'une phase $M_{n+1}AX_n$ présentent également souvent des similitudes avec la phase MX correspondante.

I.4.1 Propriétés thermiques

Comme la majorité des céramiques techniques, les phases MAX sont de très bons conducteurs de la chaleur : leur conductivité thermique k se situe autour de $30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette valeur est comparable à celle de nitrure de silicium ($k_{Si_3N_4} = 25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ou de l'alumine ($k_{Al_2O_3} = 32 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [25]. Avec une conductivité thermique à température ambiante de $34 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, Le Ti_3SiC_2 est un conducteur thermique comparable au titane métallique ($k_{Ti} = 31 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Les phases MAX ne fondent pas, mais se décomposent à haute température cette décomposition produit le carbure ou le nitrure du métal de transition et l'élément de groupe A selon la réaction :



La température de début de décomposition varie 850°C pour le Cr_2GaN [26] à plus de 2300°C pour le Ti_3SiC_2 qui est particulièrement réfractaire [27].

Dans l'intervalle de température 250°C à 1000°C , le coefficient de dilatation thermique des phases MAX se situe dans l'intervalle compris entre $7,5.10^{-6}$ et $10,5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Ce coefficient est toujours un peu plus fort que celui de la phase MX correspondante, mais lorsque M et X varient pour un même élément A, le même écart est conservé entre le coefficient de la structure $M_{n+1}AX_n$ et celui de la structure MX [25].

Dans la gamme de température variant de entre 25 à 1000°C , les coefficients de dilatation thermique dans la direction a et c sont plus faible [28] :

$$\alpha_a = 8,6 \pm 0,1 .10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad (\text{I.2})$$

$$\alpha_c = 9,7 \pm 0,1 .10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad (\text{I.3})$$

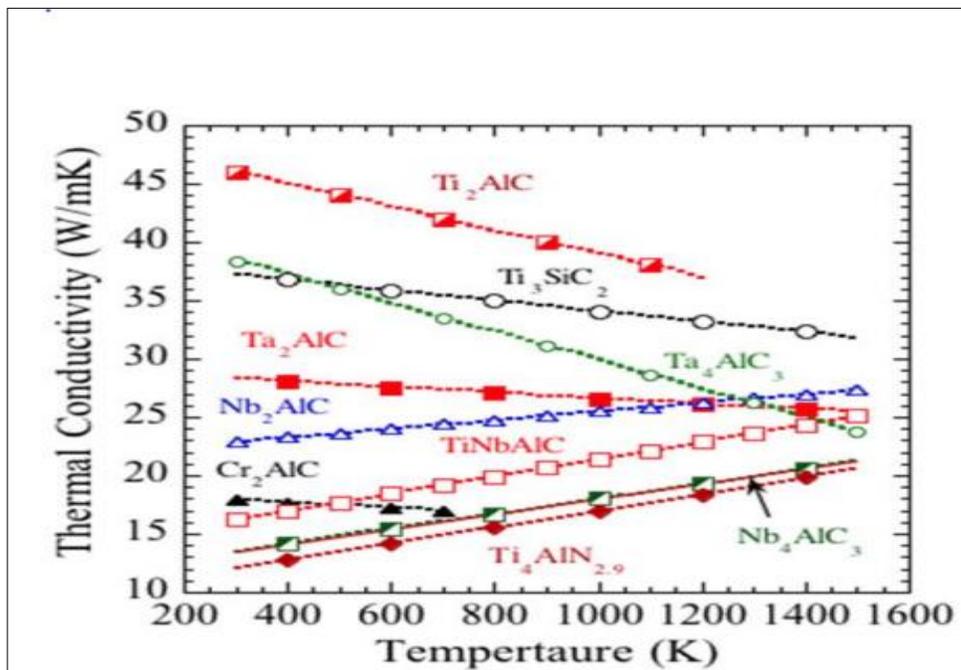


Figure I.11 : La conductivité thermique de certaines phases Max en fonction de la température [29].

I.4.2 Propriétés électriques

Les céramiques MAX sont de bons conducteurs électriques : leurs conductivités électriques se situent dans la gamme $0,37 \cdot 10^6$ et $14 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ correspondant à des valeurs de résistivité ρ entre $0,07 \cdot 10^{-6}$ et $2,7 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ ce qui les place dans le domaine de la conduction métallique. Cette propriété les distingue donc l' Al_2O_3 , Si_3N_4 , ou du TiO_2 qui sont des céramiques isolants ($\rho_{TiO_2} \approx 10^{10} \Omega \cdot m$). Comme dans le cas des métaux leur conductivité augmente linéairement avec la diminution de la température [30]. On remarque sur la figure (I.12) que la résistivité du Ti_3SiC_2 présente une meilleure conductivité électrique par rapport au Ti_3AlC_2 , ces derniers sont de bons conducteurs électriques par rapport au Titane(Ti).

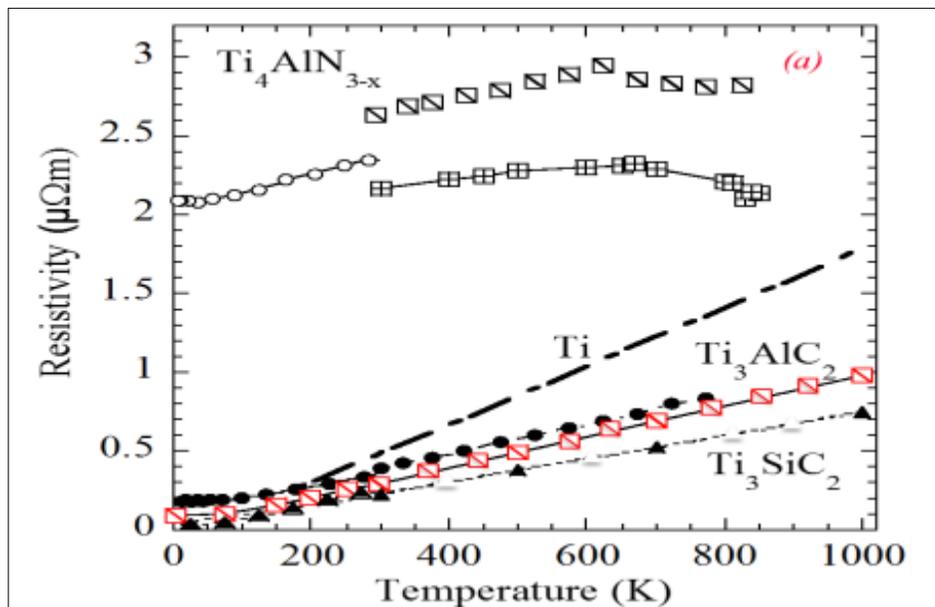


Figure I.12 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température des phases MAX.

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.

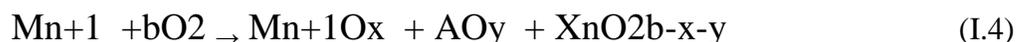
Le premier groupe contient du Ti_2AlC , Hf_2SnC et Ti_3SiC_2 . Dans ce groupe les valeurs de ρ et $d\rho/dT \leq 20\%$ et suggèrent que ces phases Max sont des composés stœchiométriques. Cette conclusion est concordante avec les travaux de Wakelkamp et al. [31] Qui ont montré pour la première fois la composition stœchiométrique du Ti_3SiC_2 . Pour le second groupe, qui comprend la majeure partie des phases MAX, la dispersion des valeurs obtenues pour ρ et $t d\rho/dT$ 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 $0.07 \mu\Omega\text{m}$. Dans une de leurs études les plus récentes, la valeur de la résistivité mesurée était 3 fois plus élevée ($0.22 \mu\Omega\text{m}$) 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 :

- Les variations de stœchiométrie.
- La présence d'impuretés ou de phases secondaires

- 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).

I.4.3 Résistance à l'oxydation

Parmi les propriétés les plus intéressantes des phases MAX. Leurs excellentes propriétés mécaniques à des températures élevées. Ce qui leurs permet de être des candidats favorables pour des applications industrielles à haute température. Par contre, une application à haute température sous air nécessite une bonne résistance à l'oxydation, et cela n'est possible qu'avec une formation d'une couche protectrice. Pour les phases MAX en général, le mécanisme d'oxydation est exprimé par la réaction suivante.



Cette équation est adéquate avec plusieurs résultats expérimentaux aboutis par des études d'oxydation de plusieurs phases MAX. tels que le Ti_3SiC_2 , où on peut trouver la formation des couches de TiO_2 , et SiO_2 [33]. Ta_2AlC avec la formation du Ta_2O_5 , et $TaAlO_4$ [34]. La formation des couches SnO_2 , et TiO_2 pour les phases MAX avec le Sn comme élément A [35].

Au-dessus de $1200^\circ C$, le meilleur oxyde connu est SiO_2 . En effet il est imperméable à la diffusion de l'oxygène et résiste à des températures pouvant aller jusqu'à $1700^\circ C$. De toutes les phases MAX existantes la seule à contenir du silicium est Ti_3SiC_2 . Malheureusement, la concentration en silicium dans cette phase 312 est insuffisante pour stabiliser une couche de SiO_2 pure ; au lieu de cela il se forme une double couche mixte de TiO_2 et de SiO_2 . A $1000^\circ C$, cette couche est aussi protectrice que l'oxyde de chrome mais on observe, à $1400^\circ C$ une augmentation de la vitesse d'oxydation [36]. Pour améliorer la résistance à l'oxydation de ce composé au-delà de $1500^\circ C$, un procédé a été imaginé pour que la surface réagisse avec le silicium pour former Ti_2SiC et SiC . Une fois cette couche formée, la résistance à l'oxydation est amélioré d'un facteur 5 car la couche protectrice d'oxyde est désormais du SiO_2 .

Jusqu'à présent, la phase Ti_2AlC est la phase la plus résistante à l'oxydation à cause de la formation d'une couche superficielle d'alumine (Al_2O_3) qui est considérée comme l'un des meilleurs matériaux résistants contre l'oxydation. La figure I.13 montre que l'épaisseur la couche du Al_2O_3 qui se forme sur

le Ti_2AlC est importante et adhérente [37]. Ce qui lui permet de résister jusqu' à $1350^{\circ}C$ pour un grand nombre de cycles (>8000 cycles), et un temps long (>2800) [38].

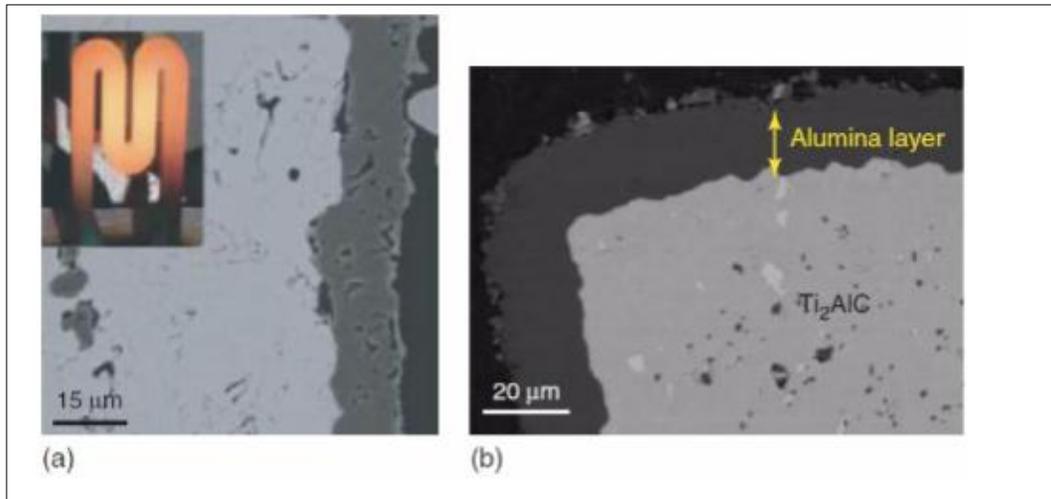


Figure I.13 : Image SEM pour (a) un échantillon de Ti_2AlC après 8000 cycles chauffée à $1350^{\circ}C$ en air et (b) oxydation en air après 2800h [37,38].

I.4.4 Propriétés mécaniques

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

I.4.4.1 DISLOCATIONS

Il est admis que les phases MAX se déforment via le mouvement de dislocation. Généralement, les dislocations dans les matériaux qui ont une structure hexagonale se trouvent dans les plans de base (0001) avec un vecteur de Burgers de type a ($\vec{b} = \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$) [39]. Vu que le plan (0001) et l'orientation $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ sont les plus denses dans la structure hexagonale. Donc il n'est pas surprenant de trouver quasiment toutes les dislocations situées dans les plans de base qui existent et participent à la déformation des phases MAX [40].

I.4.4.2 MECANISME DE FORMATION DES BANDES DE KINK

La formation des bandes de pliage apparaît essentiellement dans les matériaux ayant une forte anisotropie de leur résistance au cisaillement quand on les sollicite parallèlement aux plans de moindre

résistance. Orowan fut le premier à observer la formation de bandes de pliage pour des cristaux hexagonaux de zinc sollicités parallèlement à leur plan de base [41].

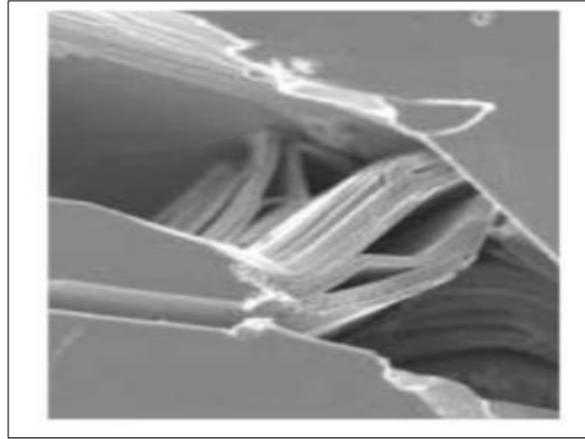


Figure I.14 : Bandes de déformation dans Ti_3SiC_2 reliées par des ligaments provenant de grains fortement déformés.

Plus tard, Hess et Barrett [42] proposèrent un modèle pour expliquer la formation de ces bandes à partir d'un glissement ordonné de dislocations. Les principales étapes de leur modèle sont représentées schématiquement sur la figure I.15. Sous chargement, une longue colonne mince d'une certaine longueur L subit un flambage et dans le cas d'une symétrie parfaite, les zones, où les contraintes de cisaillement sont maximales, sont localisées à $L/4$ et $3L/4$. Au-dessus d'une contrainte critique de cisaillement, des paires de dislocations de signe inverse apparaissent. Où le déplacement de ces dernières dans des sens opposés (figure I.15 c) permet une création d'une région cristallographique différente et séparée du reste du cristal par deux plans de kink, BC et DE sur la figure I.15d.

Frank et Stroh [43] ont proposé une explication pour la formation des plans de kink et des murs de dislocation. A partir d'une certaine valeur de la contrainte de cisaillement, les paires de dislocations de signes opposés se créent à l'extrémité d'un kink de forme elliptique (IKB de Barsoum et al., cf. ci-après), noté T sur la figure I.16a. Les paires de murs de dislocations ainsi créés ont tendance à s'attirer immédiatement, mais restent séparés sous l'action de la contrainte extérieure appliquée figure I.15a ou I.15b. Ces murs s'allongent par création de plus en plus de dislocations et dès qu'ils débouchent sur une surface libre l'attraction entre eux disparaît, les murs devenant des plans parallèles et s'éloignant peu à peu les uns des autres figure I.16b. D'autres murs peuvent se créer figure I.16c et se rejoindre, ce qui forme les plans de kink figure I.16d. Ce phénomène de kinking a également été observé lors d'essais de nanoindentation sur un seul grain [44].

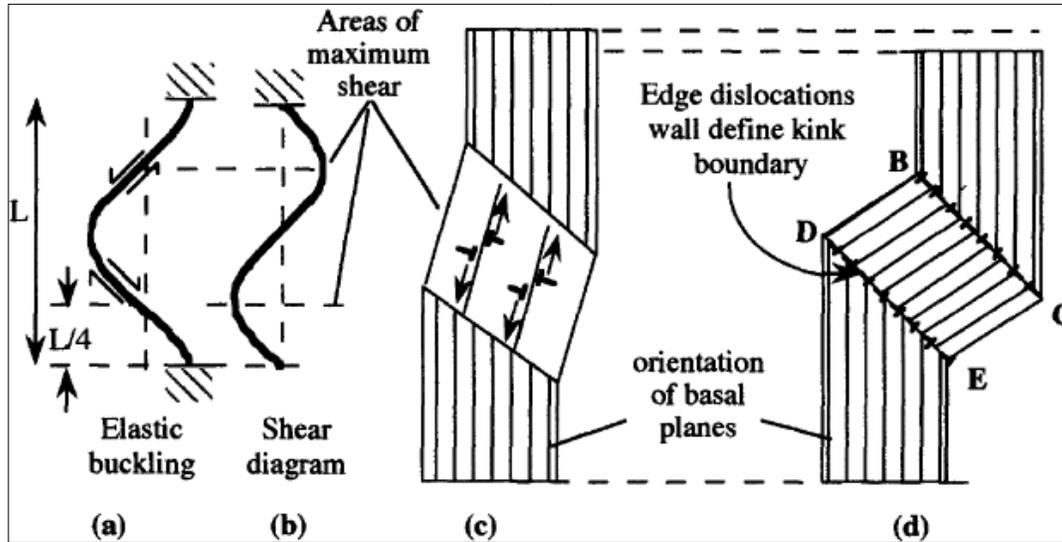


Figure I.15 : Formation des bandes de kink : modèle de Hess et Barrett (extraite de [30]).

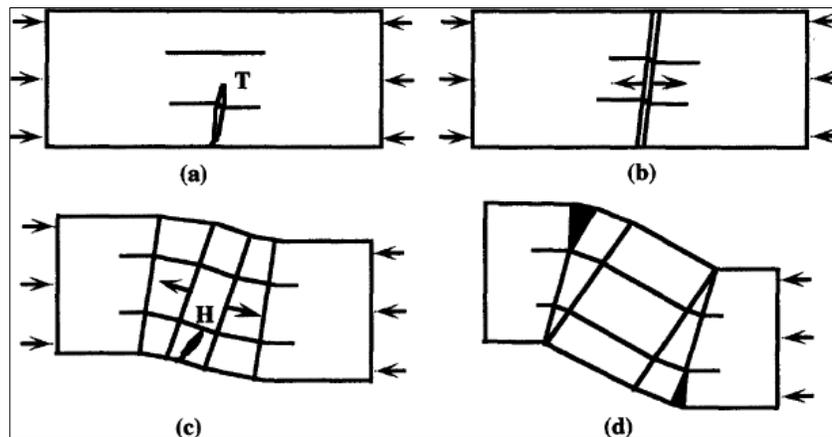


Figure I.16 : Formation des bandes de kink : modèle de Frank et Stroh (extraite de [30]).

I.5 La phase Ti_3SiC_2

Le Ti_3SiC_2 est la phase la plus étudiée et caractérisée 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 [45]. Elle peut être fabriquée aussi en poudre par mécano-synthèse [46], Micro-Ondes [47], et SHS (self propagating high temperature) [48]. Mais le plus intéressant pour notre travail est le Ti_3SiC_2 massif et dense. Ce dernier peut être fabriqué 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 [49]. Comme on peut l'avoir par un frittage réactif avec les procédés de pressage à chauds tels que : le HP (hot pressing) [50], HIP (Hot Isostatic Pressing)

[51], et le SPS (Spark Plasma Sintering) [52], avec un mélange de poudre constituée 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 Ti/SiC/C, Ti/Si/TiC, Ti/SiC/TiC, Ti/TiSi₂/TiC, Ti/Si/C [53]. Où la nature du mélange utilisée influe sur la pureté, la microstructure, et la cinétique de formation du Ti_3SiC_2 fabriquée.

I.6 Composites à base de Ti_3SiC_2

Les composites impliquant le Ti_3SiC_2 et leurs carbures binaires correspondants ont été synthétisés et caractérisés sur les publications récentes. Selon le diagramme de phase Ti-Si-C, TiC et SiC sont thermodynamiques avec Ti_3SiC_2 [54]. Les composites Ti_3SiC_2 -SiC ont été étudiés plus rigoureusement ces derniers temps en raison de leur dureté et de leur résistance à l'usure supérieure [55,56]. La présence de SiC améliore la résistance à l'oxydation des composites à température élevée [57].

Bien que la tolérance aux dommages, la dureté et la résistance aux chocs thermiques des composites aient augmenté, la résistance et la ténacité à la rupture ont été signalées comme diminuant en raison de la différence de dilatation thermique entre Ti_3SiC_2 et SiC [58]. Les coefficients de dilatation thermique de SiC et Ti_3SiC_2 sont respectivement de $5.12 \times 10^{-6} / \text{K}$ [60], $8.6 \times 10^{-6} / \text{K}$ (Ti_3SiC_2 , direction a) et $9.7 \times 10^{-6} / \text{K}$ (Ti_3SiC_2 , direction c) [59].

D'autre part, le TiC a une dureté très élevée de l'ordre de 28-35 GPa, une durabilité à haute température (fond à 3067 ° C), une valeur E élevée (410-510 GPa) et une bonne résistance à l'érosion. Plus important encore, le coefficient de dilatation thermique du TiC et du Ti_3SiC_2 serait de $7,4 \times 10^{-6} / \text{K}$ [64], de $8,6 \times 10^{-6} / \text{K}$ (Ti_3SiC_2 , direction a) et de $9,7 \times 10^{-6} / \text{K}$ (Ti_3SiC_2 , direction c) [61], respectivement. Comme il y a une très petite différence de coefficient de dilatation thermique entre TiC et Ti_3SiC_2 , le TiC est un renforcement plus approprié pour Ti_3SiC_2 .

I.7 Travail antérieur sur un composite à base de Ti_3SiC_2

I.7.1 Composites Ti_3SiC_2 -TiC

Hu et al. [62] ont d'abord rapporté la densification de composites Ti_3SiC_2 -TiC (30% Vol.) Et Ti_3SiC_2 -SiC (30% Vol.) À partir de Ti, SiC et C en poudre à HIP à 1500-1600 ° C pendant 8 h comme temps de maintien. La résistance des composites Ti_3SiC_2 -SiC était inférieure à celle du Ti_3SiC_2 monolithique en raison de la différence de dilatation thermique entre Ti_3SiC_2 et SiC. Le traitement du composite Ti_3SiC_2 -TiC a été réalisé par combinaison d'un alliage mécanique et d'un pressage à chaud et a été

comparé au pressage à chaud [63]. Une microstructure plus uniforme a été obtenue avec le procédé MA-HP qu'avec le procédé HP. La dispersion uniforme des phases Ti_3SiC_2 a amélioré la tolérance aux dommages du TiC fragile par un mécanisme d'arrêt des fissures dans le cas d'un échantillon MA-HP. Tada et al. [64] ont fabriqué des composites Ti_3SiC_2 -TiC à travers le procédé de frittage par zone de déplacement, dans lequel la température de frittage pouvait être contrôlée avec précision en tout point du moule. La fabrication de composites Ti_3SiC_2 -TiC par Spark Plasma Sintering n'a été rapportée que par quelques auteurs. Pour atteindre le Ti_3SiC_2 monolithique, de nombreux articles ont rapporté la synthèse de composites Ti_3SiC_2 -TiC mais comme aucun d'entre eux n'était destiné à le faire, ils n'étaient pas reconnus comme traitement de composite Ti_3SiC_2 -TiC. Zhang et al. [65] ont fabriqué des composites TiC / Ti_3SiC_2 avec 0-40% en volume de TiC des réactifs Ti, C, Si, Al en utilisant SPS à 1280 ° C (avec une vitesse de chauffage de 100 ° C / min, un temps de trempage de 10 min et une pression de 70 MPa). La microstructure de l'échantillon final était composée de gros grains de Ti_3SiC_2 (2-10 μm) et de grains fins de TiC (environ 1 μm). La taille des grains tend à diminuer avec l'augmentation de la teneur en TiC. La dureté Vickers a été augmentée avec la teneur en TiC, et a atteint environ 13GPa pour Ti_3SiC_2 / 40% en volume de TiC. La ténacité et la résistance à la flexion ont également augmenté avec jusqu'à 30% en volume de TiC par rapport au Ti_3SiC_2 monolithique, mais ont diminué pour un pourcentage supérieur de TiC. Les raisons de ce comportement abrupt sont la formation d'amas de TiC, une densité plus faible et une transition du mode de fracture d'intergranulaire à transgranulaire. Comme le TiC a une conductivité thermique relativement plus faible que le Ti_3SiC_2 , la conductivité thermique des composites Ti_3SiC_2 / TiC diminue avec l'augmentation de la quantité de TiC. Les échantillons composites Ti_3SiC_2 -90 vol.% TiC ont également été densifiés en utilisant un mélange de poudre Ti / Si / TiC avec SPS à 1250-1400 ° C (vitesse de chauffage de 100 ° C / min, 15 min et 50 MPa) [66]. La densité relative des échantillons préparés avec un pourcentage de TiC plus élevé était inférieure. Les échantillons composites avec 10% de TiC ont montré le meilleur effet de densification. A partir des micrographies MEB (figure I.17), à une teneur en volume plus élevée de TiC, une microstructure non homogène avec une agglomération de TiC a été observée.

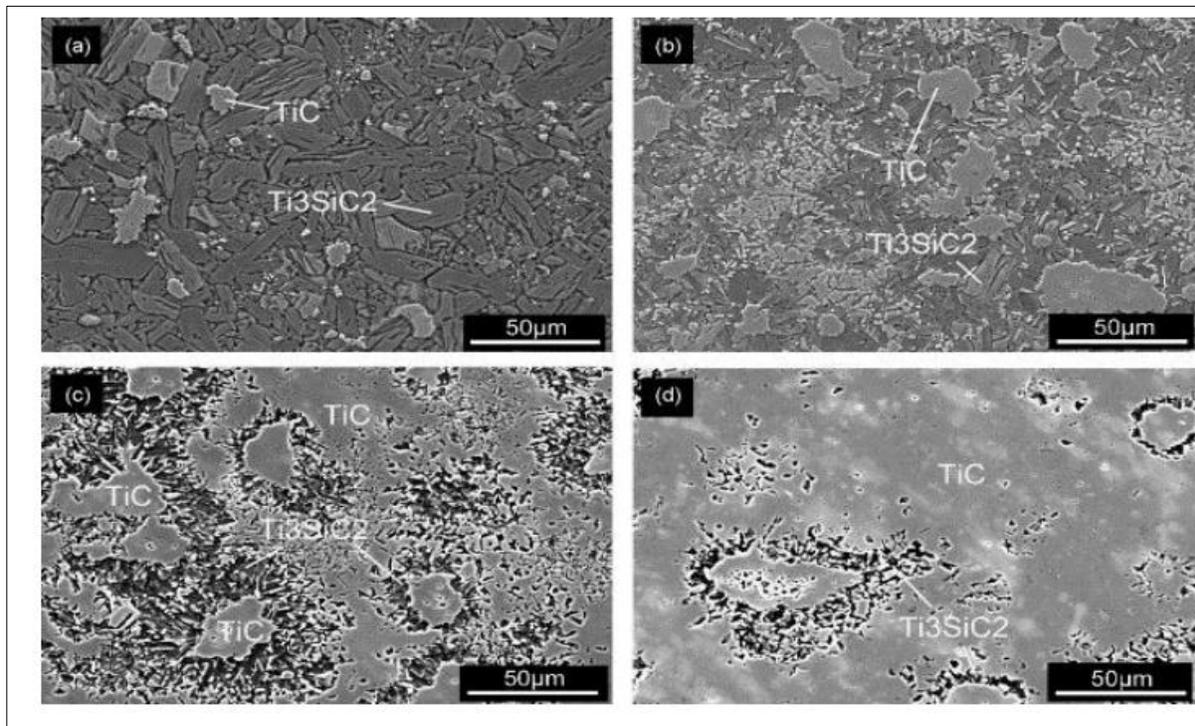


Figure I.17 : Micrographies MEB d'échantillons contenant (a) 0 vol.% TiC, (b) 20 vol.% TiC, (c) 60 vol.% TiC et (d) 80 vol.% TiC [66].

La dureté Vickers augmente presque linéairement avec la teneur en TiC à une valeur de $20,1 \pm 1,4$ GPa pour 90% en volume de TiC. La résistance à la flexion augmente progressivement avec une teneur en TiC allant jusqu'à 50% en volume, puis diminue à la limite supérieure de la fraction volumique de TiC en raison du changement de mode de fracture d'intergranulaire à transgranulaire. Konoplyuk et al. [67] ont également synthétisé des composites Ti_3SiC_2 -TiC à partir de réactifs $TiH_2 / SiC / Si / C$ à différents rapports molaires. Les composites traités ont présenté une résistance à la flexion (400-600 GPa) et une résistance à la compression (1500 MPa) supérieures à celles obtenues avec Ti_3SiC_2 monophasé grâce à la présence de phase TiC dure.

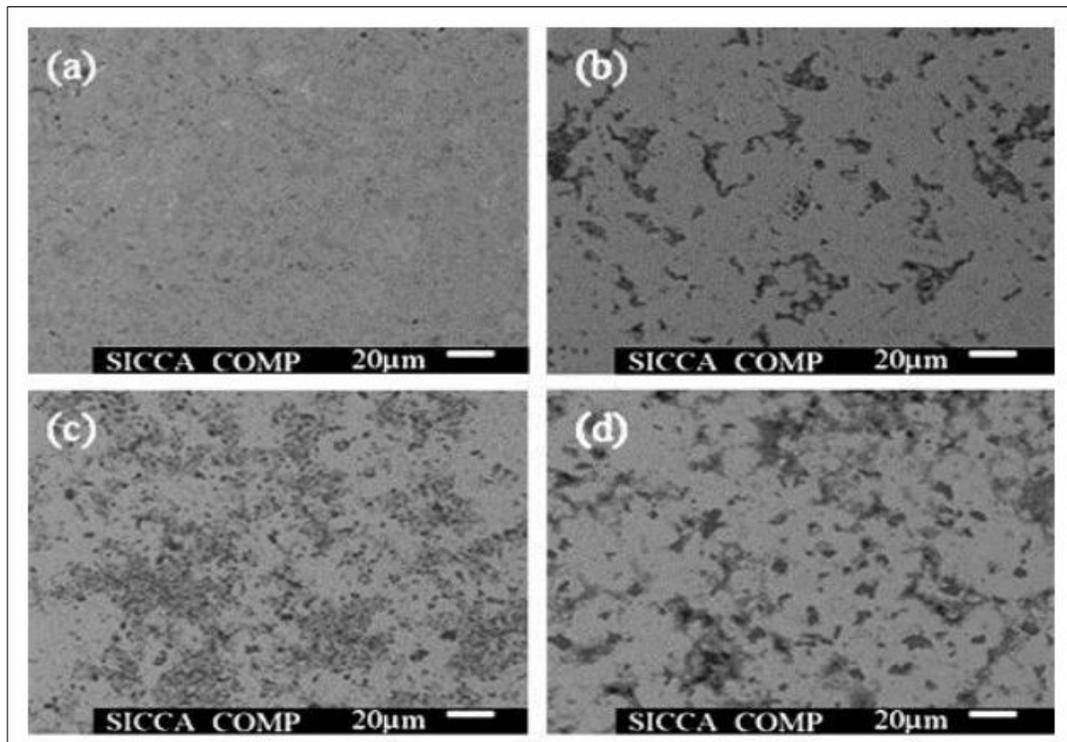
I.7.2 Composites Ti_3SiC_2 -SiC

Les propriétés telles que la dureté et la résistance à l'usure du Ti_3SiC_2 pourraient être encore améliorées en le renforçant avec du SiC. De plus, le SiC est thermodynamiquement stable avec Ti_3SiC_2 [68-69]. Zhang et al. [70] ont étudié SPS pour synthétiser Ti_3SiC_2 -20 vol.% Nanocomposites de SiC à partir de $Ti / Si / C / Al$ en poudre dans une plage de température de 900-1300 °C avec un temps de trempage de 6 min, une pression de 70 MPa et un taux de 100-200 °C / min. Dans la plage de température de 1150-1300 °C, le composite atteint une taille de grain critique de 5 μm pour Ti_3SiC_2 et de 100 nm pour SiC,

ce qui améliore la résistance à la flexion et la dureté Vickers à température ambiante. Le SiC dans le nanocomposite ne se forme pas directement à partir de la poudre initiale mais à partir des TiC_x et $Ti_5Si_3C_y$ intermédiaires. Les mêmes auteurs ont également préparé avec succès des composites de Ti_3SiC_2 renforcés de SiC nanométriques avec 0-40% en volume de SiC (1280 ° C, 70 MPa, 10 min de temps de trempage) [71]. Le Ti_3SiC_2 -SiC formé à partir de Ti, Si, C, Al poudres selon la réaction suivante :



L'Al a été ajouté en tant qu'aide de frittage. La microstructure des échantillons (figure I.18) a montré que les particules de SiC nanométriques étaient dispersées uniformément jusqu'à 30% en volume de SiC. Certains groupes de SiC ont été formés avec 40% en volume.



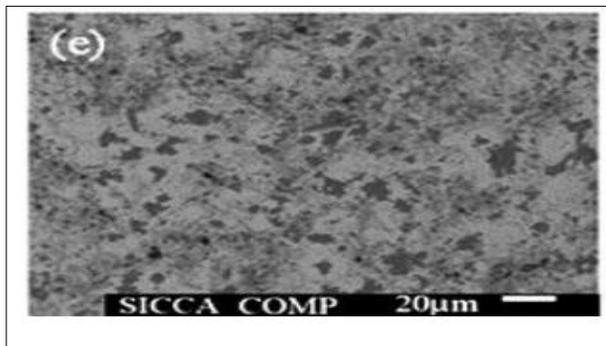


Figure I.18 : Images électroniques rétrodiffusées avec (a) 0% vol.%, (b) 10% vol.%, (c) 20% vol.%, (d) 30% vol.% et (e) 0% vol.% de SiC [71].

En général, les propriétés mécaniques et physiques, y compris la dureté Vickers, la ténacité à la rupture, la conductivité thermique et la résistivité électrique des composites, s'améliorent avec l'augmentation de la teneur en SiC. Le Ti_3SiC_2 -40 vol.% SiC présentait une plus faible ténacité à la rupture par rapport à Ti_3SiC_2 / 30% vol. en raison de la plus faible densité et la formation de grappes de SiC dans le composite. La résistance à la flexion des composites était inférieure à celle de Ti_3SiC_2 monolithique, mais la diminution est inférieure aux valeurs précédemment rapportées [62, 72]. Cette amélioration est attribuée à la formation de particules de SiC nanométriques dans les composites, ce qui est assez difficile à former dans le procédé HIP en raison de sa température de frittage plus élevée et de son temps de frittage plus long.

I.7.3 Composites Ti_3SiC_2 - Al_2O_3

Le renforcement de Al_2O_3 dans Ti_3SiC_2 contribue également à améliorer la dureté, la résistance à l'usure et performance mécanique par rapport à monolithique Ti_3SiC_2 / 10% vol. Les composites Ti_3SiC_2 / Al_2O_3 ont été frittés par SPS à partir de poudres de départ Ti, TiC, Si et Al_2O_3 dans une plage de température de 1200-1400 ° C avec un temps de maintien de 5-15 min et une pression de 40 MPa [73]. La température de frittage optimisée de la stabilité de la phase MAX était d'environ 1300 ° C. A une température supérieure à 1350 ° C, la décomposition de Ti_3SiC_2 a lieu et la quantité de Ti_3SiC_2 diminue. Pour les échantillons traités avec des paramètres SPS optimisés, la résistance à la flexion et la ténacité à la rupture étaient d'environ 600 MPa et 7,4 MPa.m^{1/2}, respectivement. Wang et al. [74] ont rapporté des propriétés mécaniques de composites avec un pourcentage différent du Al_2O_3 vol. contenu (fritté dans la plage de température de 1200-1400 °C avec une pression de 40MPa et un temps de trempage de 5-15 min). La dureté Vickers des composites atteint sa valeur maximale à environ 20% vol. teneur en Al_2O_3 . Addition d' Al_2O_3 supérieure à 10% vol. entraîné une légère diminution de la

résistance à la flexion et de la ténacité à la rupture due à l'agglomération de Al_2O_3 . Luo et al. [75] Ont également synthétisé des composites $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ et ont rapporté que la dureté Vickers du composite augmente, et que la ténacité à la rupture et la résistance à la flexion diminuent avec la teneur en Al_2O_3 .

I.8 Elaboration des phases MAX

Différentes méthodes de synthèses ont été appliquées par les céramistes à fin de mise en œuvre, les différents types de céramiques et les phases MAX ne sont pas exclues de cette règle car plusieurs chercheurs ont essayé de synthétiser différents phases MAX avec différentes méthodes de synthèses.

I.8.1 Le frittage

Contrairement aux métaux et aux polymères qui peuvent être moulés, forgés ou usinés, les céramiques sont en général difficiles à mettre en forme.

La plupart des céramiques techniques ne sont pas facilement mises en forme, cette étape : se fait donc en même temps que la synthèse du matériau dense, basée sur le principe de frittage. Ce principe consiste en l'utilisation de poudres de base concassées, mélangées, puis pressées dans la forme désirée et cuites selon différents procédés jusqu'à obtenir la pièce finale [76].

I.8.1.1 DEFINITION DU FRITTAGE

Le frittage est plus spécifiquement un traitement thermique qui permet de produire des matériaux à densité contrôlée à partir d'une poudre / d'un compact de poudre, sans recourir à la fusion complète d'au moins l'un de ses constituants.

I.8.1.2 PROCÉDES ET DIFFÉRENTS TYPES DE FRITTAGE

D'un point de vue technologique on distingue deux types de frittage :

I.8.1.2.1 FRITTAGE NATUREL

Effectué sans contrainte mécanique (chauffage sous air ou sous atmosphère contrôlée).

I.8.1.2.2 FRITTAGE SOUS CHARGE

Effectué en appliquant une pression extérieure simultanément au chauffage. Ce dernier est particulièrement utilisé pour les matériaux difficiles à fritter ou pour obtenir des densités proches de la densité théorique.

D'un point de vue physico-chimique, on distingue deux types de frittage :

I.8.1.2.3 FRITTAGE EN PHASE SOLIDE

Au cours du frittage en phase solide 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, ajouter des additifs qui permettent, sans créer de phase liquide, d'accélérer la densification [77].

I.8.1.2.4 FRITTAGE EN PHASE LIQUIDE

Procédé d'élaboration des matériaux à partir d'une poudre ayant au moins deux constituants. La température de fusion de l'un des deux doit être inférieure à la température de frittage, dans le but de permettre l'apparition de la phase liquide qui densifiera le comprimé [78].

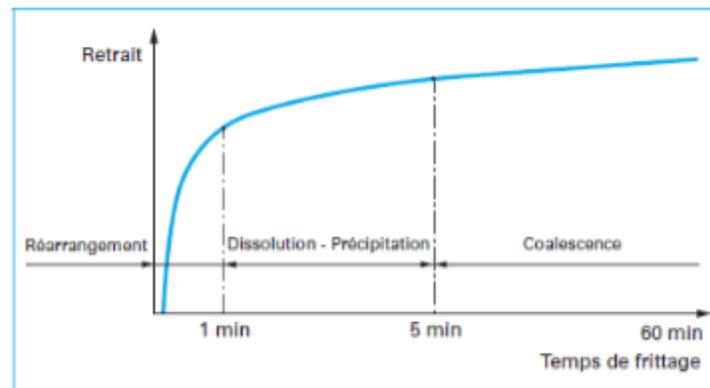


Figure I.19 : Représentation schématique des trois grandes étapes du frittage en phase liquide.

Le frittage peut être :

Non réactif : Si le matériau après frittage à la même composition chimique que la poudre initiale[84] .

Réactif : Deux ou plusieurs constituants réagissent ensemble lors du frittage, la densification se faisant par précipitation du nouveau composé [76].

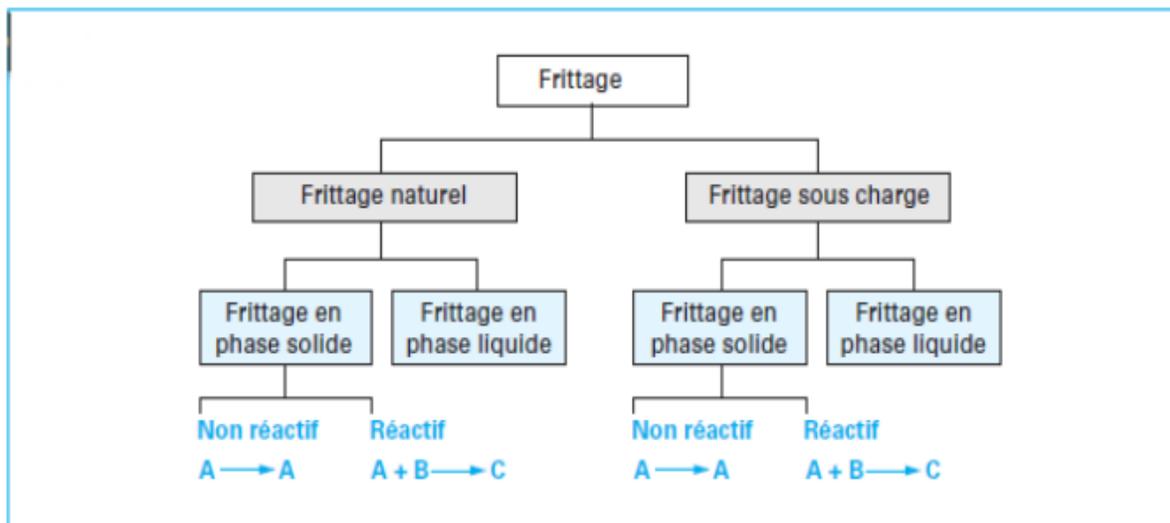


Figure I.20 : Différents types de frittage [77].

Le principe du frittage est l'utilisation de l'énergie de surface disponible lorsque le matériau est sous forme de poudre afin d'obtenir une structure dense. Deux phénomènes entrent en compétition pour minimiser l'énergie du système en minimisant cette énergie de surface :

- Un phénomène d'augmentation de la taille des particules de la poudre préalablement compactée, la taille des grains et des pores augmentent ensemble dans la structure.
- Un phénomène de création et d'extension de joints de grains, suivi d'un grossissement de grains qui permet à la structure de se densifier, c'est le frittage [79].

I.8.2 Le frittage SPS

Le frittage SPS est une méthode de densification, mettant en jeu l'application simultanée d'une force de compression uniaxiale et d'un courant électrique généralement continu et pulsé. C'est l'application de ce courant électrique, supposé passer à l'intérieur du compact frittant et/ou au sein du système de compaction (matrice et pistons presseurs) [80,81], qui permet l'élévation de température (par effet Joule et conduction) et le déclenchement des mécanismes microstructuraux impliqués dans le frittage. Cette technologie confère au SPS une de ses caractéristiques les plus intéressantes, la forte vitesse de montée en température accessible (jusqu'à 600 °C/min). Les cycles thermiques sont donc très courts et pourraient répondre, sur ce point, aux exigences de cadences industrielles. Depuis ces dernières années, cette technique a connu un fort essor notamment avec la multiplication de ce type de machines à travers le monde.

I.8.3 Le pressage à chaud (HP Hot pressing)

Le pressage à chaud unidirectionnel (Hot Pressing HP) peut également être utilisé, la poudre est introduite et pressée dans un système identique à celui du SPS (matrice+pistons), Le cycle thermique s'effectue également sous vide. La seule différence avec le SPS est la manière de chauffer. 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, contre -(100-200) °C/min par SPS).

I.8.4 Compaction isostatique à chaud CIC (HIP Hot Isostatic Pressure)

La compaction isostatique à chaud (CIC) ou (HIP : Hot Isostatic Pressure) [82] est une technique qui permet de densifier ou de synthétiser des poudres afin d'avoir des pièces massives de taille et de formes plus ou moins complexe avec une microstructure uniforme et permet aussi d'appliquer la même pression dans toutes les directions pour le frittage de la céramique[75]. Cette technique consiste à capsuler ou envelopper une poudre compacté à froid, suivi d'un traitement thermique sous une pression isostatique, cette dernière peut atteindre les 200MPa, et une température de 2000°C, la pression est assuré par l'intermédiaire du gaz inerte (Argon, Azote). Sous la pression et la température la poudre se densifie, contrairement au frottage, le HIP permet de synthétiser des pièces massives à basses températures qui limitent ainsi le grossissement des grains.

CHAPITRE II
Synthèse bibliographique
Tribologie

II.1 Introduction

Les études tribologiques concernent essentiellement l'étude des surfaces en contact ont pour Objet la compréhension des phénomènes irréversibles générés dans les contacts dynamiques afin D'augmenter la durée de vie des mécanismes, des outils et des dispositifs tribologiques, par une Conception et un choix convenable des matériaux.

II.2 Tribologie

Étymologiquement, le mot tribologie vient du grec τριβος λόγος qui signifie science du frottement. La tribologie est donc une discipline regroupant sciences et technologies s'intéressant aux interactions entre surfaces en contact [83]. Elle traite des problèmes de contact, de frottement, d'usure et de lubrification.

II.3 Système tribologique

Un système tribologique se définit comme un système mécanique, formé de deux matériaux antagonistes en contact, animés de mouvements relatifs. Ces deux solides évoluent dans un milieu ambiant et peuvent être séparés par un film intercalaire appelé troisième corps. Sur le plan tribologique, le troisième corps est un opérateur qui transmet la charge (ou portance) d'un premier corps sur l'autre et accommode en s'écoulant (débit) d'une façon dissipative (frottement) l'essentiel de la différence de vitesse entre deux corps. Les troisièmes corps séparent partiellement ou entièrement les premiers corps. Ils sont introduits dans le contact ou bien par entraînement cinématique (lubrifiants solides ou liquides) dans les contacts lubrifiés, ou par formation in situ (particules détachées) dans les contacts dits secs (Figure II.1).

L'interface d'un tel système devient alors le siège de phénomènes dissipatifs d'énergie, regroupés Sous le terme générique de frottement (Tableau I.1) [84]. La quantification de ces énergies est d'un intérêt capital car elles conditionnent les échauffements à l'interface, elles modifient la micro et la macro géométrie du contact (dégradations par usure conduisant à la détérioration du système).

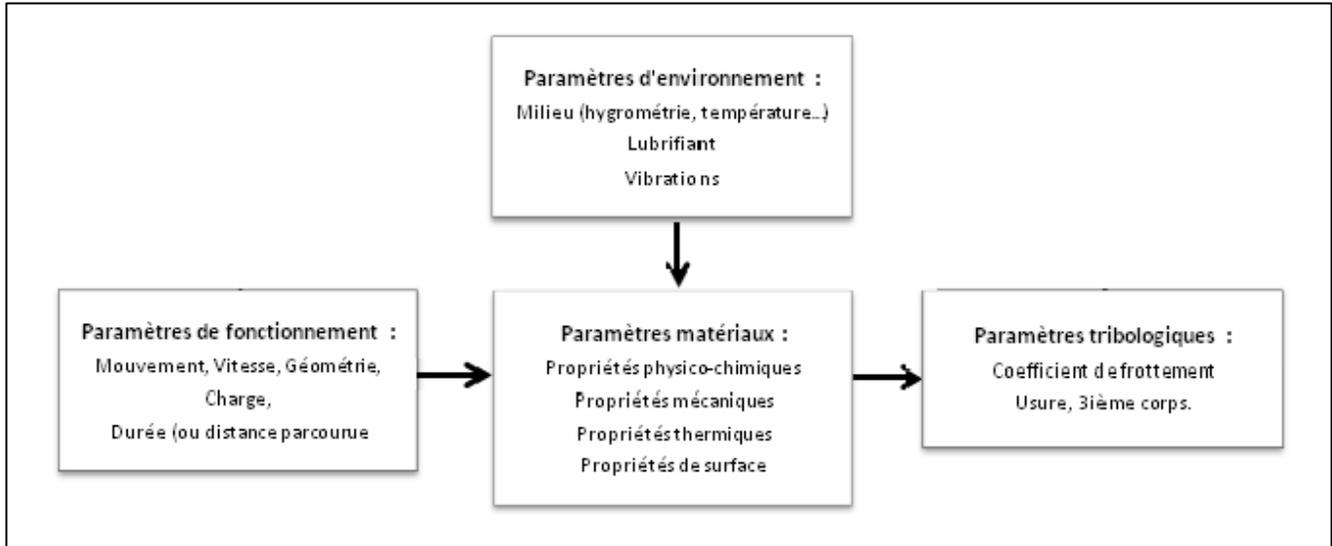


Figure II.1 : Synoptique générale d'un système tribologique [84].

II.4 Les principaux modes d'usure

L'usure est un processus complexe, qui correspond à l'endommagement des surfaces en contact. Elle peut être une détérioration physique, une attaque chimique selon l'environnement dans lequel le matériau se trouve et dépend aussi de ses propriétés. Elle peut être générée par plusieurs mécanismes physiques, chimiques ou mécaniques indépendants ou non. Quatre modes d'usure différents sont couramment proposés [85, 86, 87] :

II.4.1 L'usure par abrasion

Initialement, il est a pensé que l'usure par abrasion par grains ayant été détachés de l'une des deux surfaces ou aspérités dures, ressemblait au processus de coupe sur les machines-outils. Toutefois, l'examen microscopique a révélé que cette aspérité peut dégrader la surface du solide selon différents mécanismes présentés sur la figure II.2. La sévérité du contact dépend des propriétés et de la géométrie des matériaux en contact [88].

La nature de l'usure abrasive est précisée par le mode d'acheminement de l'aspérité dans le contact : soit l'aspérité est fixée à l'une des surfaces, et l'on parle alors d'abrasion à deux corps, soit l'aspérité est mobile par rapport aux deux surfaces, et l'on parle alors d'abrasion à trois corps.

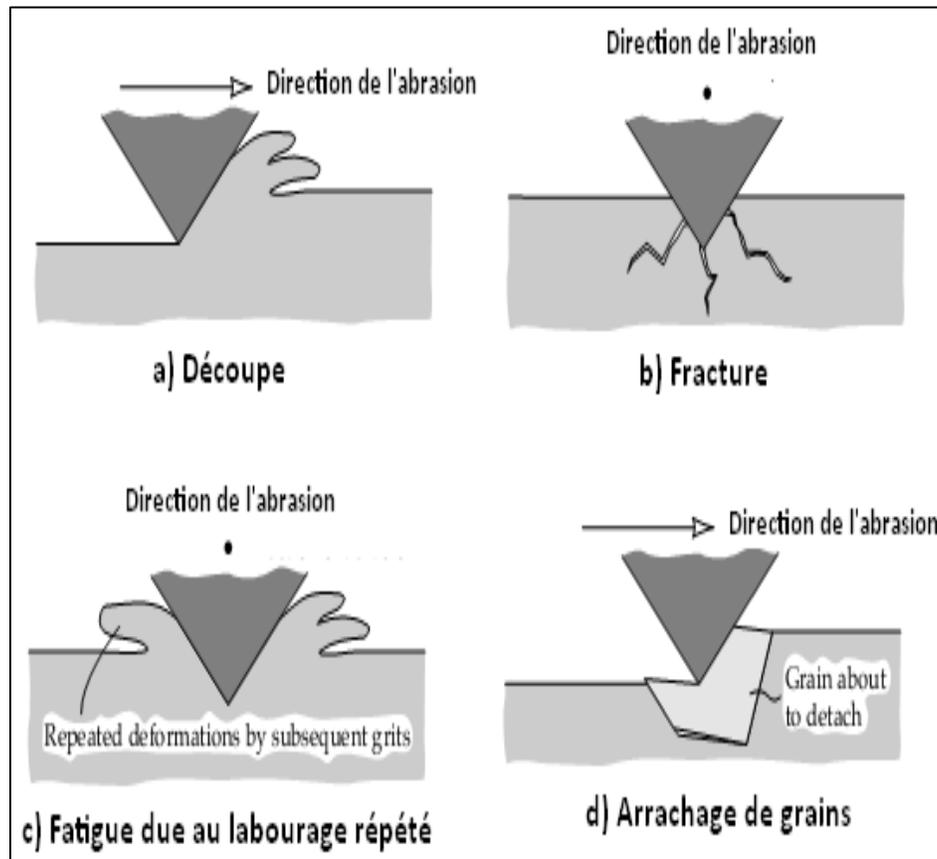


Figure II.2 : Schéma des quatre modes d'usure abrasive [89].

II.4.2 L'usure par adhésion ou grippage

Elle se caractérise par la formation des micros jonctions (micro soudures) au niveau des contacts entre les surfaces frottantes. Dans le cas de jonctions faibles, le cisaillement se produit à l'interface (Figure II-3). Lorsque les jonctions sont fortes, la rupture se produit au sein du matériau le plus mou qui est transféré sur le matériau le plus dur (Figure II.3).

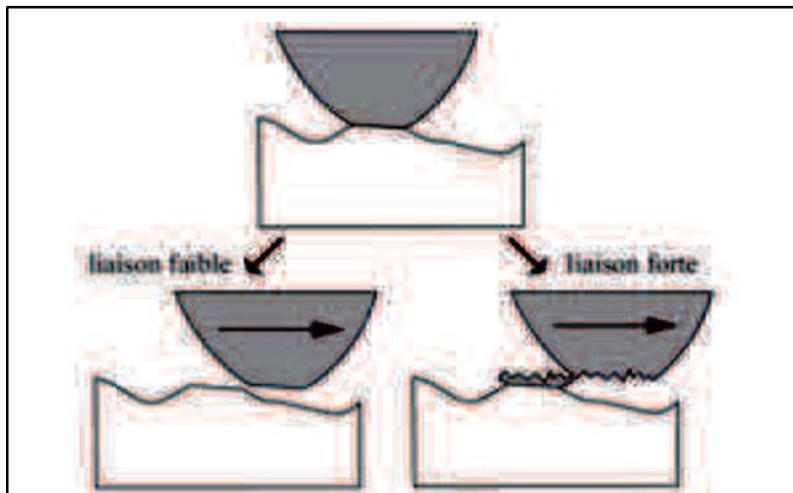


Figure II.3 : Cisaillement des jonctions à l'interface et caractéristique de l'usure adhésive [90].

II.4.3 L'usure par fatigue

Elle est liée à l'action d'un mouvement cyclique et à la capacité des matériaux à absorber les énergies de déformation et les contraintes thermiques générées par frottement. L'usure par fatigue se manifeste par des fissures, des écailles et des changements de la structure métallurgique (Figure II.4).

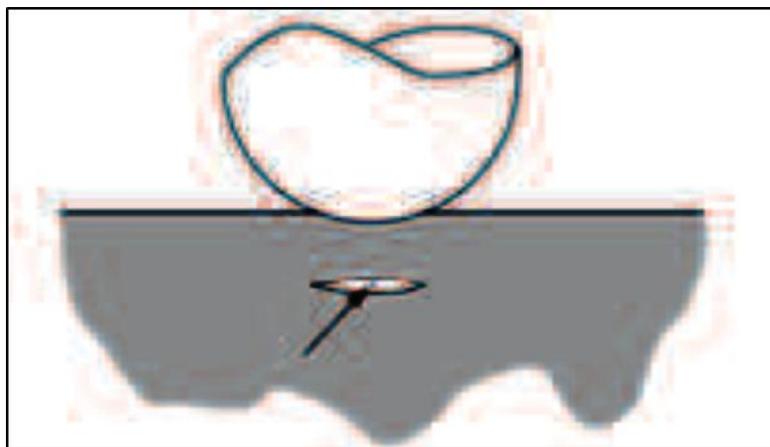


Figure II.4 : Illustration de l'usure par fatigue [90].

II.4.4 L'usure par réactions tribochimiques [91]:

C'est un système à trois composantes, où interviennent la réactivité chimique entre les surfaces, la réactivité chimique avec le milieu environnant (lubrifiant...) et la réactivité physico-chimique avec les débris. Dans de nombreux cas de réactions tribochimiques, un film protecteur (tribofilm) est généré sur les surfaces frottantes. C'est par exemple le cas des additifs anti-usure comme le dithiophosphate de zinc (ZDDP) [92,93]. Un film protecteur constitué de phosphates se forme sur les surfaces par réactions

tribochimiques entre l'oxyde de fer natif et les éléments de décomposition de l'additif [94] (Figure II.5).

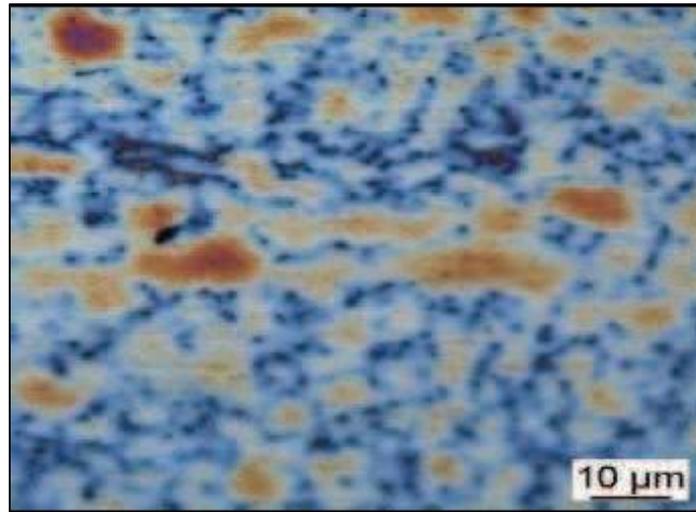


Figure II.5 : Image optique d'un tribofilm de ZDDP [95].

II.5 Tribologie des céramiques

Les céramiques sont une classe spéciale de matériaux qui comprennent un grand nombre de composés inorganiques réfractaires durs, qui sont formés par chauffage du matériau de base sous forme de poudre à une température élevée lors du frittage où la réaction à l'état solide se produit. Le résultat de ce processus est un matériau qui possède une grande dureté, bonne résistance chimique et une grande résistance à l'usure plus importante que celle de la plupart des métaux [76].

II.6 Frottement et usure des céramiques

La structure des céramiques leur confère souvent une dureté élevée, une bonne résistance à l'oxydation et parfois une résistance à l'usure bien supérieure à celle de la plupart des métaux. Le Si_3N_4 est par exemple utilisé avantageusement dans certains roulements à billes à la place de l'acier, non seulement pour ses propriétés intrinsèques de tenue en température, mais également pour ses propriétés de réduction d'usure. La caractérisation tribologique des céramiques est complexe. Elle dépend, comme pour tous les matériaux, de leurs compositions et propriétés, des conditions de glissement (vitesse, charge, température), de l'environnement et du type d'antagoniste [76].

II.7 Tribologie des matériaux lamellaires

Les phases MAX ont une structure nano lamellaire, décrite au paragraphe 1.1.1. Un certain nombre de céramiques ont une telle structure (graphite, mica, MoS_2 , etc.), et certaines ; de ces céramiques ont des

propriétés lubrifiantes intéressantes. Cette partie s'intéresse aux mécanismes mis en jeu lors du frottement de ces matériaux lamellaires [76].

II.8 Comportement tribologique de matériaux lamellaires

En l'absence de lubrification, la plupart des contacts solides entraînent une adhésion qui peut être importante entre les surfaces. Cette adhésion induit presque toujours de fortes valeurs du coefficient de frottement, puisque la majorité des matériaux résiste au cisaillement parallèlement à leur surface aussi efficacement qu'à la compression perpendiculairement à cette surface.

Les matériaux lamellaires présentent des caractéristiques mécaniques anisotropes du fait de leur structure en feuillets : cette anisotropie peut induire l'existence de plans de cisaillement faiblement résistants, permettant le mouvement relatif des feuillets les uns par rapport aux autres à des contraintes de cisaillement relativement faibles. Cette propriété assure alors une faible valeur du coefficient de frottement [96]. Pourtant, très peu de matériaux lamellaires présentent des propriétés lubrifiantes intéressantes. Un matériau lamellaire peut être considéré comme un lubrifiant solide s'il présente les trois caractéristiques suivantes :

- la structure lamellaire se déforme à des niveaux de contrainte de cisaillement relativement Faibles,
- le matériau adhère fortement à la surface antagoniste,
- aucune décomposition ou dégradation chimique n'intervient à la température et sous L'environnement de travail.

Dans le cas du mica, les forces entre les feuillets sont des forces électrostatiques fortes qui rendent plus difficile un cisaillement entre eux. Le talc, quant à lui, n'adhère que très peu Aux surfaces qu'il sépare, il peut donc être facilement évacué du contact lors du glissement :

Ce phénomène expliquerait ses moins bonnes caractéristiques en frottement par rapport au graphite, qui forme un μ_m de transfert très adhérent sur les surfaces en contact [97]. Ces Raisons justifient le fait que le talc et le mica n'entrent pas dans la liste des lubrifiants Solides utilisables.

CHAPITRE III
Techniques expérimentales

III.1 Introduction

Cette partie portera sur les techniques expérimentales ainsi que les équipements mis en œuvre pour l'élaboration, Qui a été réalisé par le docteur Youcef HADJI.

L'objectif de notre travail est d'étudier le comportement tribologique des composites de céramique à base de $Ti_5Si_3/TiC/Ti_3SiC_2/SiC$ qui a été réaliser au niveau de Centre de Recherche en Technologie Industrielle CRTI Chéraga, Alger.

III.2 Préparation des Mélanges de poudre

Il existe plusieurs mélanges de poudres qui nous permet d'avoir des composites de céramique à base de $Ti_5Si_3/TiC/Ti_3SiC_2/SiC$ et qui peuvent être à base de Ti, TiC, SiC, Si, C. Pour notre cas on s'est intéressé a un seul mélange composé du Ti, SiC, C.

Les échantillons ont été fabriqués avec le mélange Ti-SiC-C avec l'utilisation des particules de SiC avec granulométrie différentes des particules de SiC de fin grain pour assurer la réactivité de système et pour avoir les phases qui contiennent le Si comme produit (Ti_5Si_3 , Ti_3SiC_2). Les particules de SiC de gros grain restent incorporés après le frittage où leur taille ne permet pas leur réactivité dans le système.

Mélanges	Ti	SiC Grains fins	SiC Gros grains	C
M1	3	0.4	0.6	1
M2	3	0.6	0.6	0.8
M3	3	0.8	0.6	0.6

Tableau III.1 : Stœchiométrie et composition des mélanges de départ.

III.3 Homogénéisation

Après la pesée de chaque poudre des mélanges utilisés, en se basant sur la stœchiométrie de chaque mélange destiné au frittage pour l'obtention du matériau recherché. Ces mélanges de poudre doivent être bien homogénéisés et concassés pour assurer une bonne réactivité des poudres de base.

III.4 Frittage SPS

Dans le but d'avoir des échantillons de composites à base de $Ti_5Si_3/TiC/Ti_3SiC_2/SiC$. On a choisi une nouvelle technique d'élaboration basée sur une consolidation des poudres par un frittage sous charge. Le frittage SPS (spark plasma sintering) est actuellement connu pour la fabrication de différentes gamme

de matériaux tels que les métaux et alliages réfractaires, les céramiques, et même des matériaux transparents pour des applications optique vu le taux de porosité réduit quand on peut l'obtenir ce qui répercute sur les propriétés optiques du matériau produit. Cette technique était utilisée aussi pour l'élaboration de plusieurs phases MAX tels que le Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , Cr_2AlC , Ti_2AlN , et le Cr_2GaC [98]. L'appellation SPS vient de l'idée que lors du frittage il y a une production d'un arc ou une décharge plasma entre les grains des particules. Mais en réalité depuis le développement de cette technique après toutes les études menées pour la compréhension du mécanisme de l'SPS aucun arc ou décharge plasma n'est démontré.

Malgré la divergence dans le concept du mécanisme du frittage SPS, personne ne peut ignorer ses mérites.

III.4.1 Avantage

- Un frittage très rapide (quelque minutes) ce qui permet d'avoir une microstructure fine. Donc des propriétés meilleures par rapport aux autres procédés de frittage.
- La température nécessaire pour la consolidation des pièces est significativement basse.
- Ce procédé capable de fritter des matériaux qui sont connus pour leur mauvaise aptitude au frittage.

III.4.2 Principe

En apparence, le principe de fonctionnement du procédé SPS peut être assimilé à un pressage uni-axial (HP) à chaud. Car la consolidation des poudres se fait par chauffage sous pression uni-axiale. Mais la différence majeure entre les deux procédés réside dans la nature de la source de chaleur fournie. Contrairement au frittage uniaxiale à chaud où le chauffage s'effectue par un apport thermique de l'énergie en chauffant la poudre par rayonnement après le chauffage du substrat par convection, le chauffage dans le procédé SPS s'effectue directement par effet joule qui résulte d'un passage de courant électrique via des électrodes lors du frittage à travers une enceinte (matrice + piston) conductrice ainsi que l'échantillon dans le cas où ce dernier est aussi conducteur (figure III.1).

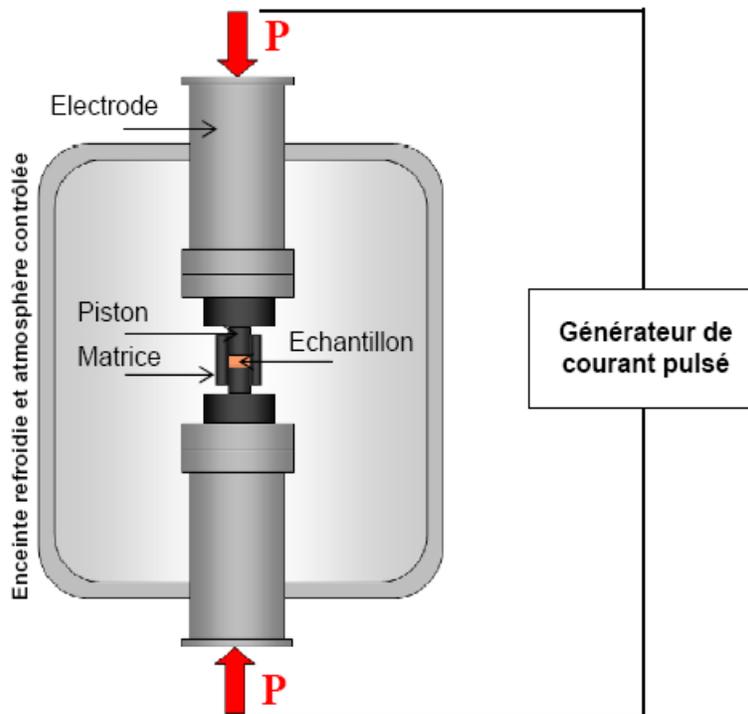


Figure III.1 : Principe du frittage SPS.

III.4.3 Appareillage et conditions opératoires

Après avoir préparé les mélanges avec les différentes stœchiométries choisies. La quantité de poudre destinée à la densification de chaque mélange doit être préalablement pesée et introduite dans une enceinte en graphite constitué d'une matrice et renfermé par un piston et un contre piston. Il faut noter aussi qu'on a séparé l'intérieur de la matrice de la poudre par une feuille de papille en graphite (PAPYEXTM), recouvert d'une couche mince de nitrure de bore pour éviter le contact entre la poudre et l'enceinte. Cela permettra d'une part, d'éviter toute réaction entre la matrice et la poudre, et d'autre part, de faciliter le démoulage de la pièce. L'ensemble est introduit dans une chambre à atmosphère contrôlée d'un appareil SPS de marque (FCT, Allemagne) qui est représenté sur la figure II.2. Le courant électrique est généré par deux électrodes qui sont en contact avec le système. L'évolution de la température est suivie à l'aide d'un pyromètre digital pointant sur le piston. Les poudres ont été frittées sous deux atmosphères différentes (un vide secondaire, et argon) en utilisant un cycle thermique constitué d'une montée en température avec une vitesse de 50°C/min jusqu'à une température variant entre 1350°C et 1425°C, suivi d'un maintien à la température choisie pendant 20 minutes. La pression uni-axiale appliquée est de l'ordre de 50 MPa.



Figure III.2 : Machine SPS utilisée.

III.5 Elaboration des composites par SPS

Les composites à base de $Ti_5Si_3/TiC/Ti_3SiC_2/SiC$ ont été élaborés par frittage flash SPS en se basant sur les travaux menés sur l'élaboration par SPS avec le système Ti; SiC; C et d'autres systèmes. On a travaillé sur 07 échantillons différents selon leur stœchiométrie et les conditions de frittage comme il est définie sur le tableau ci-dessous, les mélanges ont été désignés comme M1, M2, M3 (tableau III.2).

Echantillon	Mélange	Maintien (Min)	Température (°C)	Pression (MPa)	Vitesse (°C/min)
E1	M1	0	1350	50	50
E2	M1	0	1425	50	50
E3	M1	20	1350	50	50
E4	M2	20	1350	50	50
E5	M2	20	1425	50	50
E6	M3	20	1350	50	50
E7	M3	20	1425	50	50

Tableau III.2 : Conditions d'élaboration des échantillons.

III.6 Préparation métallographique

III.6.1 Polissage

Le polissage est une opération visant à affiner les rayures afin de pouvoir observer la microstructure de matériaux ce dernier a été effectuée avec des papiers abrasifs de différentes granulométries : 80, 120, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 2000.

III.7 Tests tribologiques

Notre travail consiste à réaliser des tests tribologiques sur différents échantillons en utilisant une bille d'alumine Al_2O_3 sous différents conditions. Les échantillons subissent un déplacement rotatif en contact avec la bille pendant 33 min et qui correspond approximativement à une distance de 300 mètre. Ces essais nous ont permis de trouver empiriquement la valeur de coefficient de frottement μ .

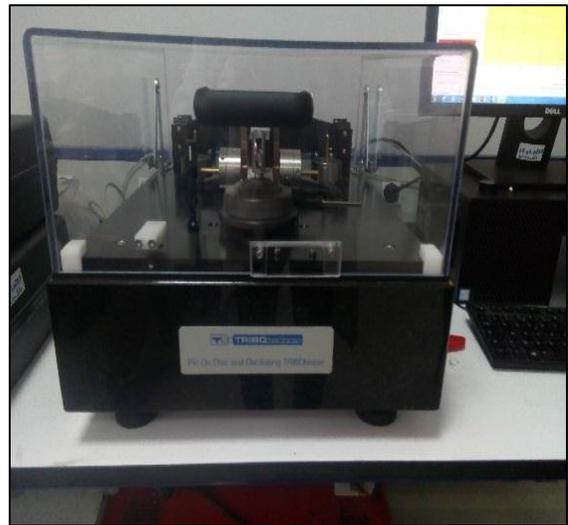


Figure III.3 : Tribomètre utilisée (CRTI).

Les essais tribologiques ont été réalisés en configuration pion-plan à l'aide d'un tribomètre de marque TRIBOtechnic (Pin-On-Disc TRIBOtester) doté d'un logiciel d'acquisition sur PC (figure III.3). Les conditions des essais sont résumées dans le tableau III.3.

Paramètres	Valeurs
Vitesse de glissement (cm/s)	150
Charges normales (N)	1, 4, 7, 10
Longueur de glissement (m)	300
Atmosphère	Air
Température (°C)	23,6
Humidité (%)	52,9

Tableau III.3 : Conditions des essais tribologiques.

III.8 Mesures

Les échantillons et la bille ont été nettoyés à l'aide d'une brosse à dent et pesés avant et après chaque essai tribologique par une balance de précision de 10^{-4} (figures III.4). Après chaque essai les débris enlevés de chaque échantillon ont été conservés dans un papier aluminium.

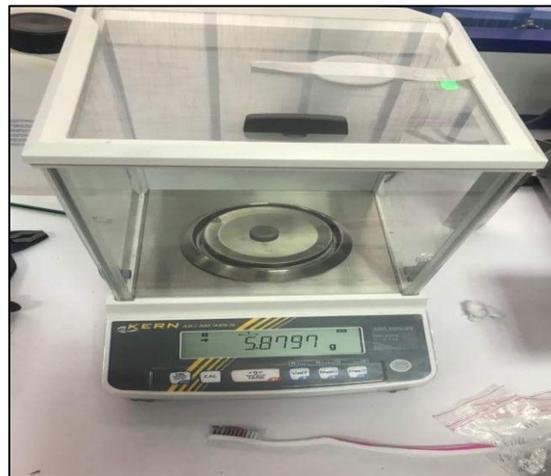


Figure III.4 : Balance de précision utilisée pour la pesés des échantillons (CRTI).

Les propriétés physiques de la bille en alumine Al_2O_3 utilisée sont résumées dans le tableau III.4.

Caractéristiques	Céramique
Couleur	Blanche
Formule chimique	AL ₂ O ₃
Pureté	99.80%
Densité (g/cm ³)	3.85
Dureté (HV)	1800
Résistance à la compression (Mpa)	2500
Résistance à la flexion	350
Résilience	1 à 3
Module d'élasticité (Gpa)	400

Tableau III.4: Propriétés physiques de la bille utilisée [99].

III.9 Le microscope électronique à balayage (MEB)

III.9.1 Composition du MEB

Un microscope électronique à balayage est composé :

- D'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon
 - D'un platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions
 - De détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon
- L'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide. On utilise une pompe à diffusion afin d'effectuer un vidage secondaire.

La figure III.5 présente un schéma de microscopie électronique à balayage qui permet d'examiner la morphologie des particules de poudres ou des pastillés fritté, en bombardant les poudres ou la surface avec un faisceau d'électrons très fin. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés à une tension entre 10Kv et 20Kv, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau incident. Cette technique offre une vision tridimensionnelle de l'échantillon sur une très large gamme de grossissements et une souplesse d'utilisation permettant de combiner une approche morphologique et analytique.

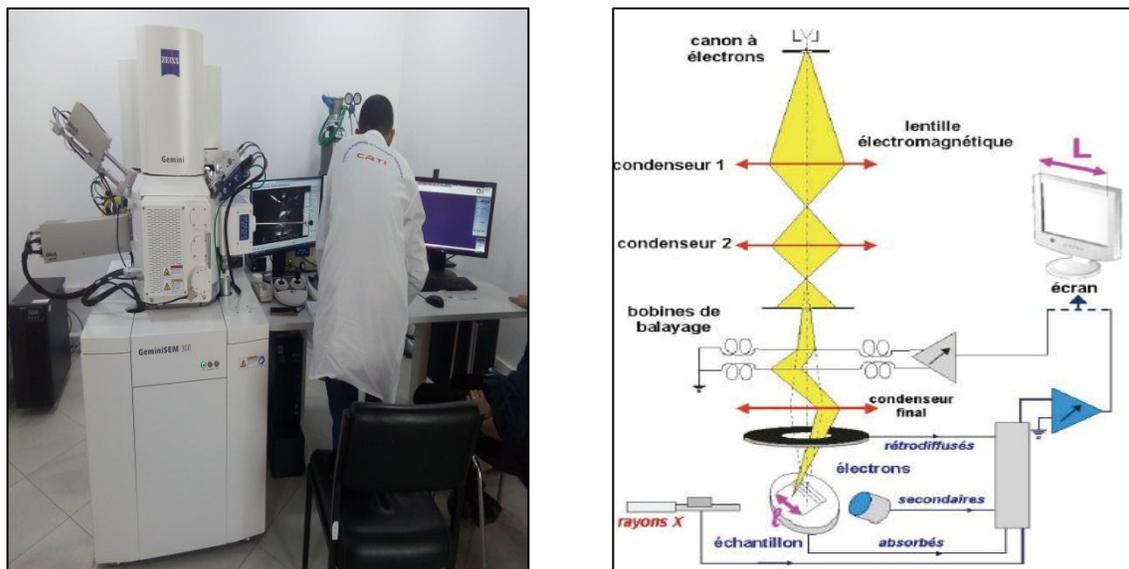


Figure III.5 : Microscope électronique à balayage utilisé (CRTI) et schéma de principe de fonctionnement.

III.10 Caractérisation par diffraction des rayons-X

La diffraction des RX nous permet d'identifier les phases présentes à partir de leurs structures cristallographiques. La méthode d'analyse DRX ou diffractométrie DRX utilise une technique radio-cristallographique non destructive d'analyse de diffraction spectrale [100].

III.10.1 Appareillage et mode opératoire

La caractérisation DRX des composites fabriqués ainsi que les poudres étaient effectuées par un appareil de marque (Panalytical X'Pert Pro diffractometer), et le traitement des données pour l'identification des phases et la quantification était effectué avec le logiciels (x'pert high score). Avec le mode opératoire suivant :

- la source des rayons X est produite par une anticathode cuivre $\text{CuK}\alpha$ avec une longueur d'onde $1 \text{ Cu K}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$.
- Les spectres de DRX des échantillons ont été enregistrés pour 2θ compris entre 20° à 80° .
- Pas de 0.02° et un temps et un temps d'exposition de 2s/pas.

La tension du générateur et l'intensité de courant étaient fixées à 45V, et 40A respectivement.

III.11 Caractérisation par indentation

Un test d'indentation de type Vickers a été réalisé sur des échantillons en utilisant avec un micro-duromètre (figure III.6) et en appliquant une charge de 200N pendant 15 secondes.

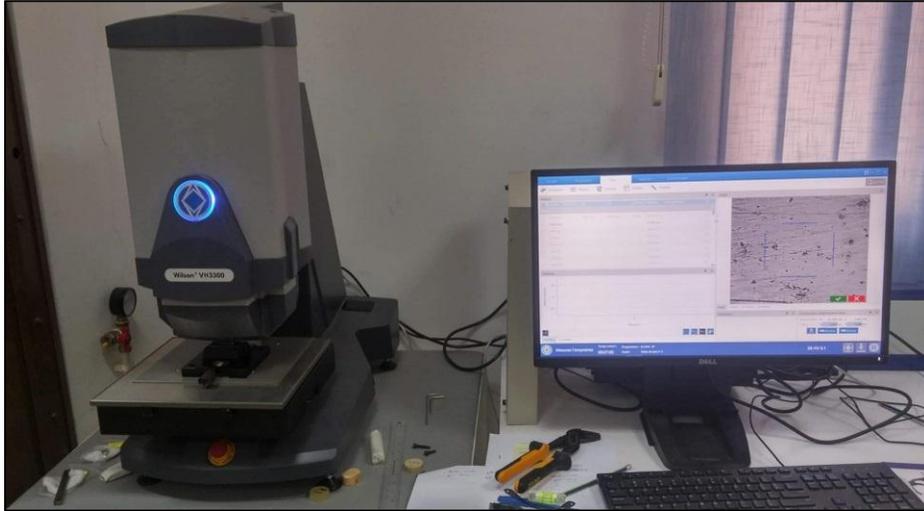


Figure III.6 : Appareil d'indentation Vickers utilisé (CRTI).

CHAPITRE IV
Résultats et interprétations

IV.1 Caractérisation des échantillons utilisée

IV.1.1 Evolution des paramètres lors de frittage SPS

Durant le pressage SPS, l'enregistrement du déplacement des pistons de pressage nous a permis d'avoir une idée sur les différentes étapes de frittage présentées sur les courbes de densification des échantillons M1 et M3 de la figure IV.1. La première étape de déplacement se distingue pour une température inférieure à 600°C, et elle peut être attribuée au réarrangement et ramollissement de la poudre (figure IV.1a zone A).

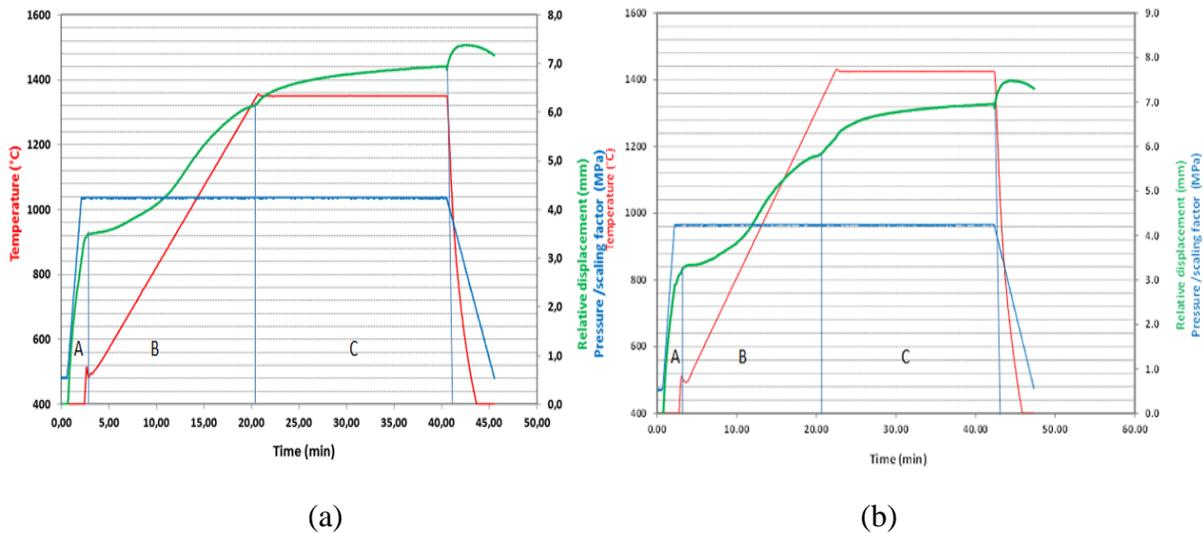


Figure IV.1 : Courbes de densifications représentant la variation de la température, la pression et le déplacement des pistons lors de la densification pour une vitesse de chauffage de 50°C/min et un temps de maintien de 20 min à (a) 1350°C (a.M1) et (b) 1425 (b.M3).

Vu que cette température est insuffisante pour induire des transformations de phase. Le déplacement a augmenté sous l'effet conjugué de la température et de la pression. Ce dernier déplacement correspond probablement aux transformations des phases moins denses en phases plus denses telles que les siliciures Ti_5Si_3 et le carbure TiC (figure IV.1. a zone B). Pour des températures plus élevées. On peut apercevoir une autre étape de transformation qui commence aux environs de 1330°C. Cette température correspond à la transformation des phases intermédiaires déjà formées à des températures inférieures (TiC , Ti_5Si_3) en Ti_3SiC_2 (figure IV.1 .a zone c). Cette étape de déplacement peut être attribuée aussi à l'apparition d'une phase liquide vue l'existence d'un point eutectique dans le système $Ti-Ti_5Si_3$ [101]. La quantité de cette phase liquide formée est proportionnelle avec la quantité du SiC constituant le mélange de poudre initial, ce qui accélère le déplacement des pistons sous la pression appliquée (figure

IV.1 b zone c). Notant que le déplacement enregistré juste après le début du refroidissement à la fin de la densification est due à la dilatation des pistons de pressage et non pas à une autre étape de transformation.

La figure IV.2 représente les diffractogrammes R-X des trois échantillons fabriqués par SPS pour une température de chauffage de 1350°C. Le pic principal du Ti_3SiC_2 (1 0 4) commence à apparaître à cette température pour l'échantillon M2 contrairement à l'échantillon M1. Pour un excès de Si plus important (M3) les pics correspondants au Ti_3SiC_2 deviennent plus intenses ce qui confirme l'effet bénéfique de l'excès de Si sur la réactivité des phases intermédiaires. Pour la phase Ti_5Si_3 , l'intensité de leurs pics et proportionnelle avec l'excès de Si contrairement aux pics correspondants à la phase TiC. Ce qui n'est pas surprenant vu que le Si rentre dans la constitution du Ti_5Si_3 et non pas le TiC.

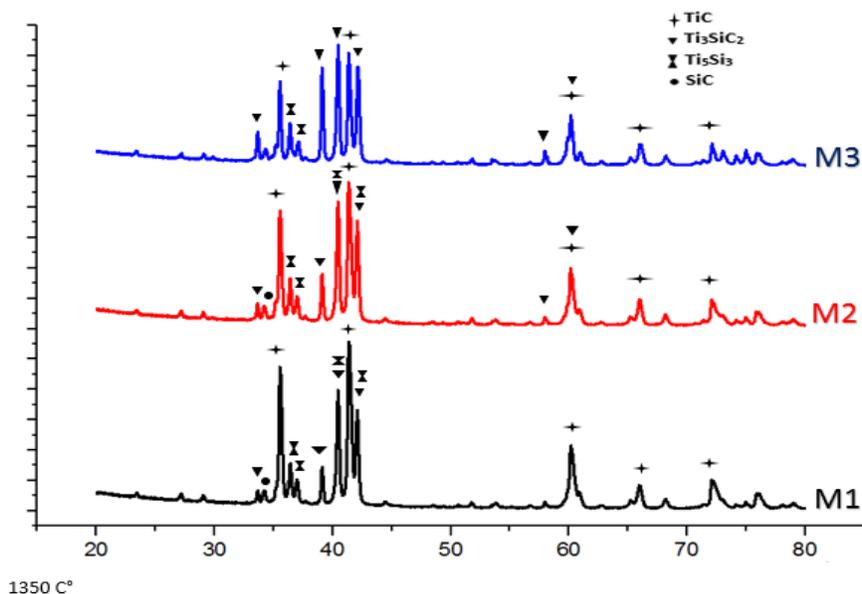


Figure IV.2 : Diffractogrammes R-X des échantillons M1, M2 et M3 fabriqués par SPS pour une température de frittage de 1350°C.

La figure IV.3 représente les diffractogrammes des échantillons fabriqués à partir des trois stœchiométries (M1, M2, et M3), et chauffés jusqu'à 1425°C. Où on peut bien voir que la teneur en Ti_3SiC_2 augmente dans tous les échantillons et sa variation reste proportionnelle avec l'excès de Si à cette température, jusqu'à elle devient la phase majoritaire pour l'échantillon M3.

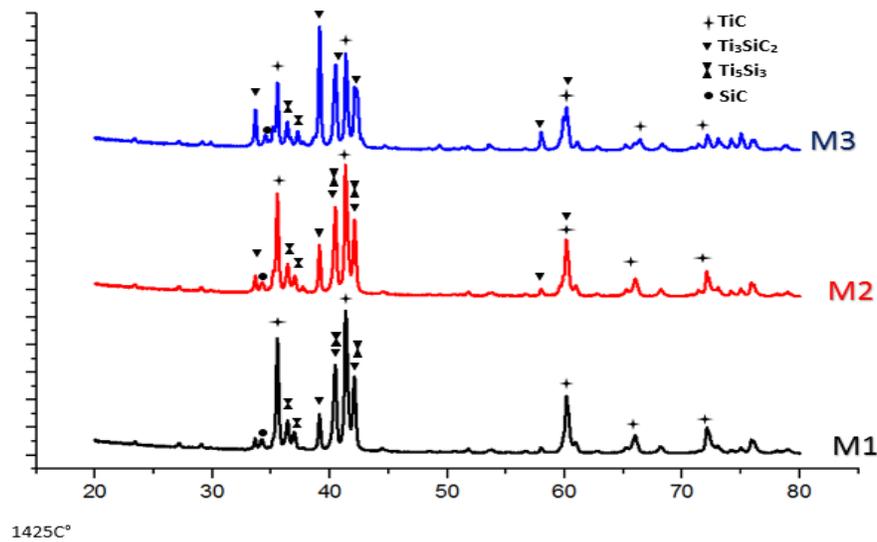
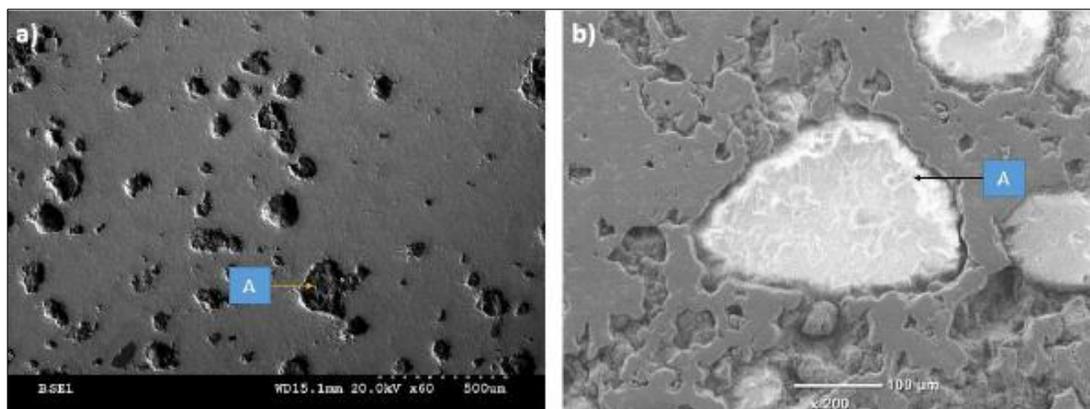


Figure IV.3 : Diffractogrammes R-X des échantillons M1, M2 et M3 fabriqués par SPS pour une température de frittage de 1425°C.

Les figures IV.4a et IV.4b représentent des micrographies SEM d'une surface polie de l'échantillon M2 (frittée à 1450°C) où on peut voir des grains d'une morphologie arrondie et distincte dans la microstructure de ce matériaux, et qui ont la même taille des particule de SiC de grand taille du mélange de départ .



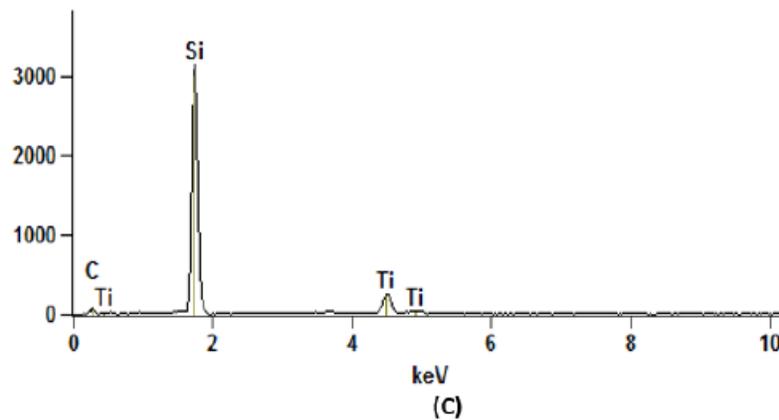


Figure IV.4 : Micrographie SEM et analyse EDS d'un échantillon M2 densifier par SPS pour une température de 1425°C (a) Micrographie avec un détecteur SEI à faible grossissement, (b) Micrographie avec un détecteur BEC et (c) Spectre de l'analyse EDS du point A.

L'analyse EDS représenté dans la figure IV.4c montre que ces grains correspondent au SiC. Donc il s'agit du SiC non réagit. Mais, incorporé dans la matrice TiC/Ti₅Si₃/Ti₃SiC₂, sous l'effet de la pression et la température appliqué lors du frittage SPS.

IV.2 Le taux d'usure

Afin de déterminer le taux d'usure de chaque échantillon, nous avons réalisé des mesures de la masse avant et après chaque essai tribologique à l'aide d'une balance de précision de 10^{-4} . Le taux d'usure est calculé selon la formule ci-dessous sachant que la valeur de la masse volumique est de l'ordre de 4,5 g/cm³ pour tous les échantillons étudié, sauf l'échantillon E7 quelle est de l'ordre de 4,35 g/cm³.

$$W = \frac{M_i - M_f}{\rho \cdot d \cdot F} \quad [\text{mm}^3/\text{Nm}] \quad (\text{IV.1})$$

M_i est la masse initiale [g]. M_f est la masse finale [g]. ρ est la masse volumique [g/cm³]. Les résultats obtenus sont récapitulé dans le tableau IV.1.

Mélange	Echantillon	Maintien (min)	Température (°C)	Poids avant (g)	Poids après (g)
M1	E1	0	1350	5.8800	5.8761
	E2	20	1350	6.3311	6.3311
	E3	0	1425	6.1443	6.1400
M2	E4	20	1350	6.3138	6.3120
	E5	20	1425	6.6318	6.6303
M3	E6	20	1350	6.3602	6.3597
	E7	20	1425	6.4126	6.4064

Tableau IV.1 : Résultats obtenus après les essais tribologiques.

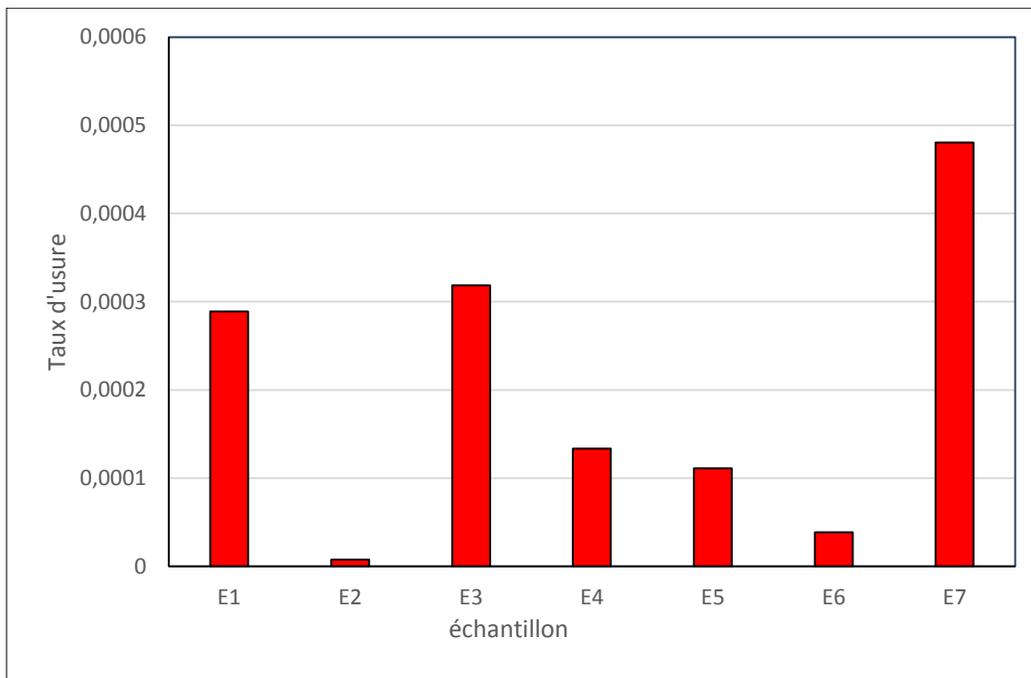


Figure IV.5 : Histogramme illustrant le taux d'usure en fonction des échantillons sous une charge de 10N.

IV.3 Comportement tribologique des échantillons

D'après les résultats obtenus après le test tribologique on a remarqué que tous les échantillons ont le même comportement sous une charge de 7 et 10N en se basant sur les courbes de coefficients de friction μ en fonction de la distance. La figure IV.6 représente un de ses courbes. le μ dans tous les

échantillons pour ces charge augmente brusquement à une valeur maximale (entre 0.85 à 1 selon l'échantillon), puis il diminue sensiblement après un certain temps (10 à 20%).

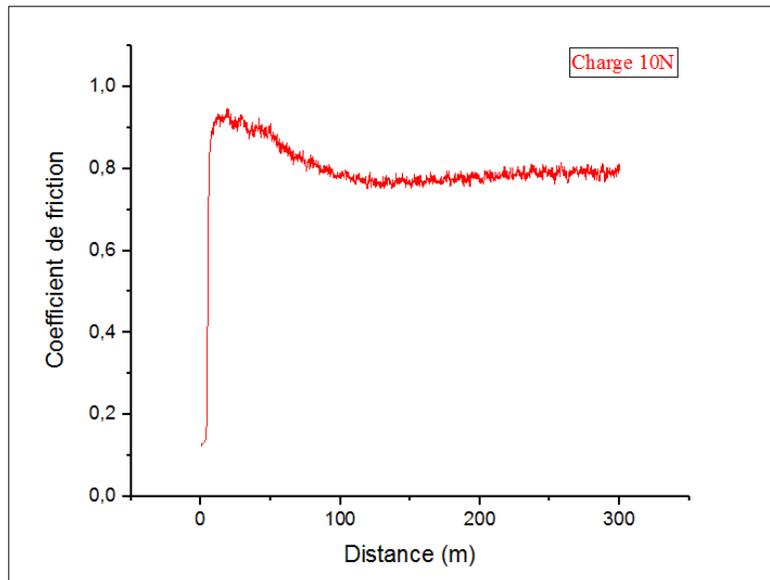
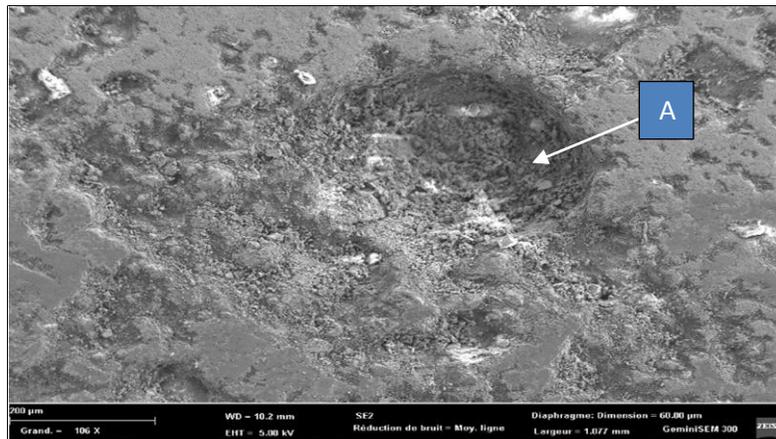


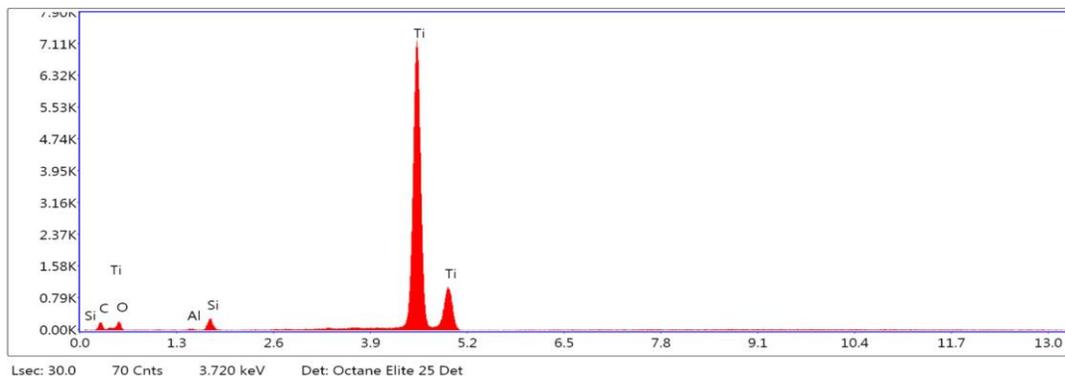
Figure IV.6 : Evolution de coefficient de frottement en fonction de la distance d'un échantillon M1 fritté à 1350 °C pendant 20 min sous une charge de 10N.

IV.3.1 Comportement tribologique des échantillons sans maintien lors de frittage

D'après la figure IV.7a, on peut apercevoir l'arrachement des grains de SiC après le teste tribologique d'un échantillon M1 (fritté a 1350 °C sans maintien) sous une charge de 10N. Cet arrachement est due à la non consolidation des grains de SIC dans la matrice car le temps de maintien n'est pas suffisant pour qu'il y'a une adhésion entre le SiC et la matrice donc il n'y a pas de création des liaisons interatomique à l'interface.



(a)



(b)

Figure IV.7 : Image MEB et analyse EDS d'un échantillon M1 densifier par SPS pour une température de 1350°C et un temps de maintien de 0 min (a) Micrographie avec un détecteur BEC et (b) spectre de l'analyse EDS du point A.

L'arrachement de SiC conduit à la présence de troisième corps d'abrasion qui augmente le taux d'usure (figure IV.5). L'analyse EDS de la figure IV.7b montre que le trou représenté par le point A (figure IV.7a) ne correspond plus au SiC. Mais aux éléments de la matrice, ce qui confirme son arrachement. Ceci nous permet de dire que le temps de maintien est nécessaire pour établir des liaisons

interatomiques à l'interface SiC/matrice, et par conséquent, avoir une bonne adhésion qui résiste aux contraintes appliqués par la bille de l'alumine lors du test tribologique.

IV.3.2 Comportement tribologique des échantillons avec maintien lors des frittage (20min)

La figure IV.8 représente la microscopie électronique à balayage des traces d'usure des couples échantillon -bille d'alumine Al_2O_3 . D'après cette figure on observe des zones sombres représentées par le point B (figure IV.8.b) et des zones blanches représentées par le point A (figure IV.8a).

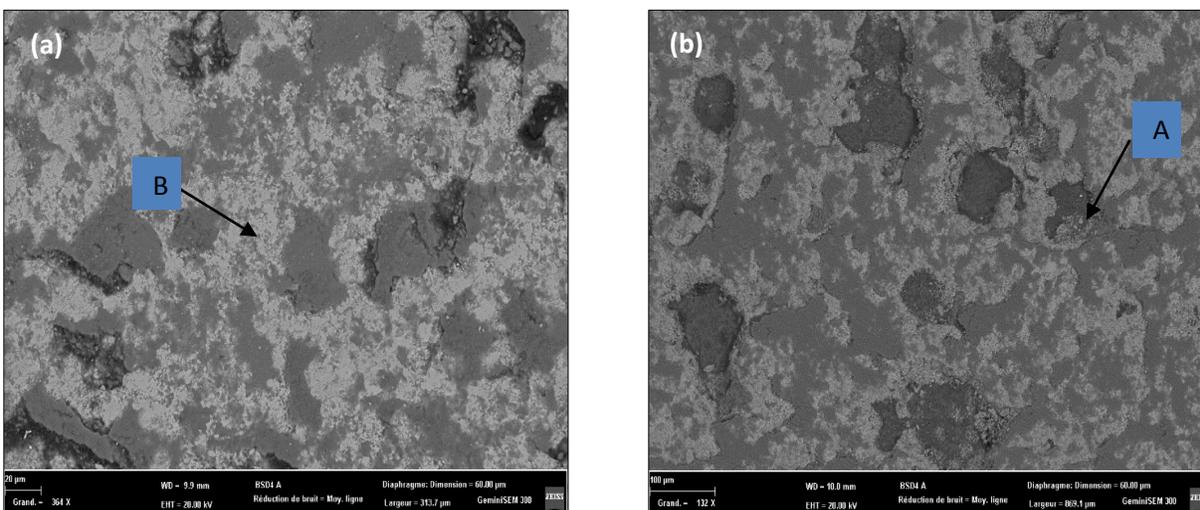


Figure IV.8 : Image MEB des pistes d'usures des échantillons (a) M1 fritté à 1350°C-20 min et (b) M3 fritté à 1425°C-20 min.

L'analyse EDS montre que les zones blanches correspondent à la matrice initiale ($TiC/Ti_5Si_3/Ti_3Si_2$) (figure IV.9a) et les zones sombres sont des phases d'oxydes (figure IV.9b) confirmé par la présence d'un pic d'oxygène plus intense dans la région de contact activée par l'augmentation de température suite au frottement entre le couple. On peut apercevoir que ces phases d'oxyde dans l'échantillon M3 fritté à 1425°C avec maintien de 20 min (figure IV.8b) sont plus importantes que celles de l'échantillon M1 fritté à 1350°C pendant 20 min (figure IV.8a). Donc la différence de la résistance à l'usure d'un échantillon à un autre est probablement due à la différence de la cinétique d'oxydation qui est en relation directe avec la constitution de chaque échantillon.

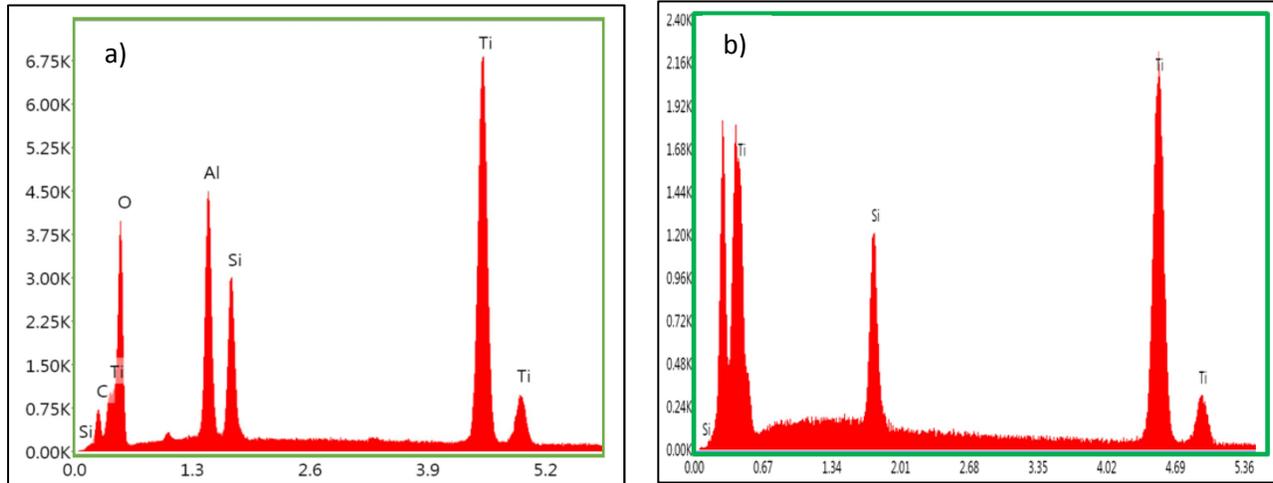


Figure IV.9 : Analyse EDS d'un échantillon M1 fritté à 1350 °C pendant 20 min.

La figure IV10 montre la morphologie des surfaces usées des échantillons M1 fritté à 1350°C – 20 min (figure IV.10 a) et M2 fritté à 1425°C-20 min (figure IV.10b) prise à la région de contact échantillon-bille en alumine sous une charge de 4N. D'après cette figure on peut voir la continuité du tribofilm, donc cette charge est suffisante pour la formation de tribofilm mais n'est pas suffisante pour l'arraché.

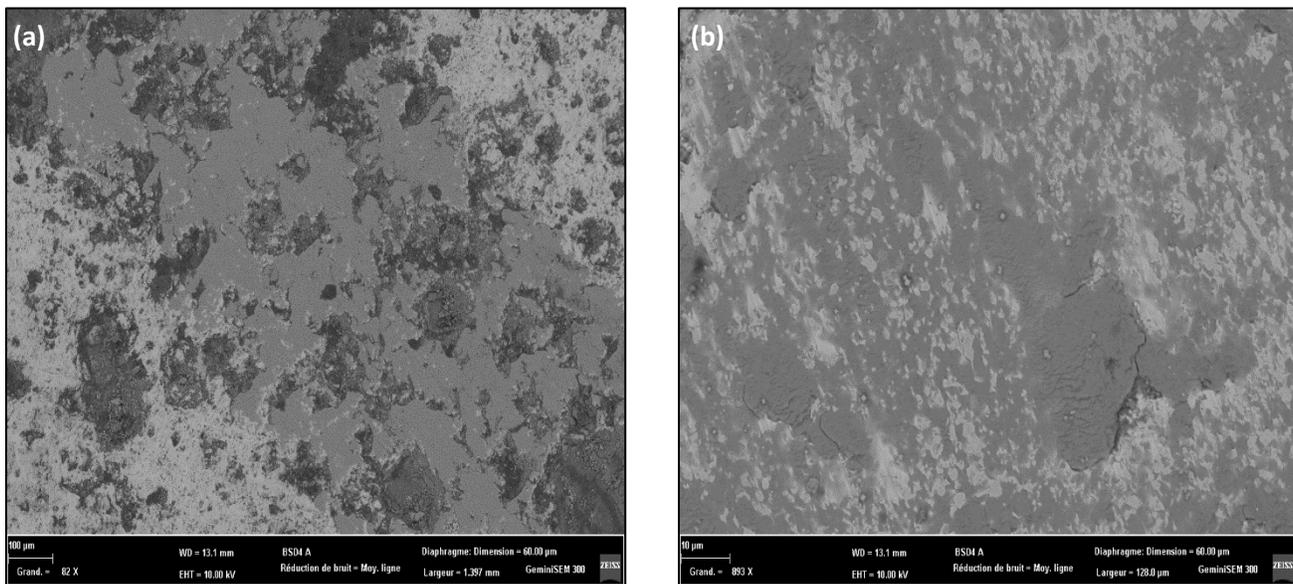


Figure IV.10 : Image MEB des pistes d'usures des échantillons (a) M1 fritté à 1350°C-20 min et (b) M2 fritté à 1425°C-20 min.

D'après les résultats obtenus on a constaté que ces deux échantillons ont la même courbe de frottement sous une charge de 4N représentée par la figure IV.11a. Le coefficient de frottement augmente jusqu'à une valeur de 0,6 cette augmentation due à la formation des couches d'oxydes.

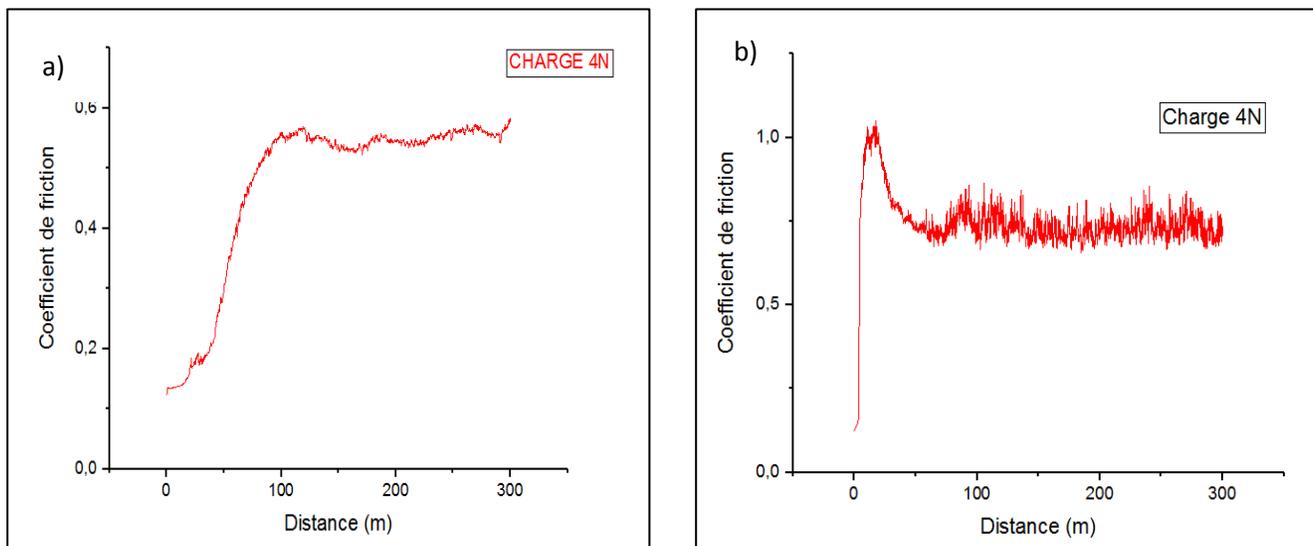


Figure IV.11 : Evolution de coefficient de frottement en fonction de la distance des échantillons. a) M1 fritté à 1350°C pendant 20 min sous une charge de 4N. b) M3 fritté à 1425°C pendant 20min.

Ces courbes ne présentent aucune diminution de coefficient de frottement comme il est observé dans le cas des grandes charges (figure IV.6), on peut remarquer aussi que la pente de la courbe de frottement dans le cas des charges élevées est supérieur à celle des courbes de ces deux échantillons donc on peut conclure que la cinétique d'oxydation dans ces deux dernier cas est moins rapide. Pour les autres échantillons on a remarqué que leurs comportement sous la même charge représenté par la figure IV.11b ressemble au comportement des échantillons représentés par la figure IV.6 ce qui montre que la charge 4N est suffisante pour l'arrachement de la couche d'oxyde qui diminue le coefficient de frottement.

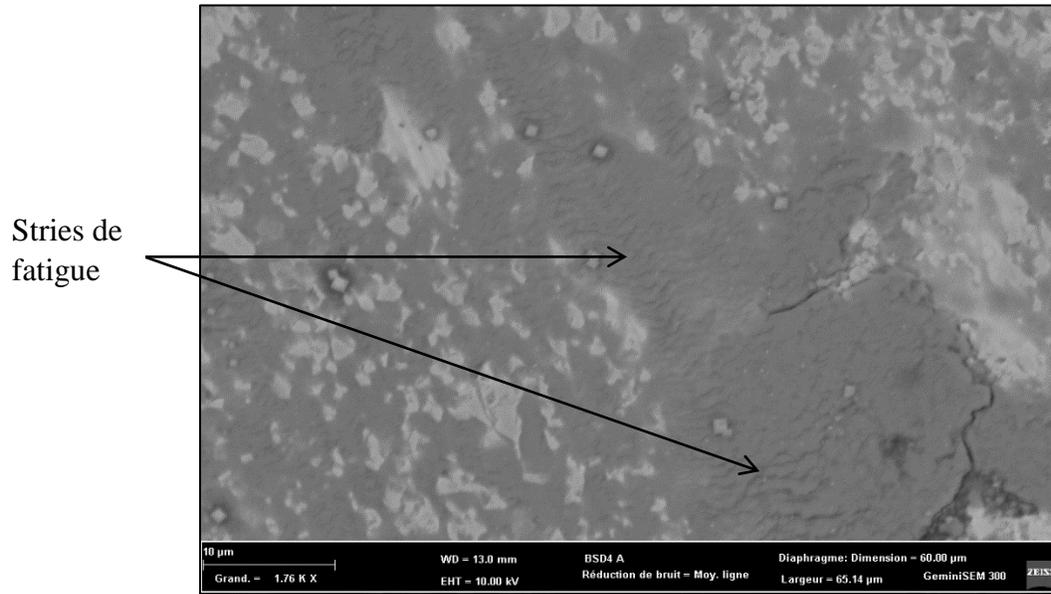


Figure IV.12 : Photo MEB de trace d'usure d'un échantillon M2 fritté à 1425°C pendant 20 min.

La figure IV.12 présente une image MEB de l'échantillon M2 fritté à 1425°C pendant 20 min où on peut apercevoir la présence des stries de fatigue sous une charge de 4N ce qui montre que le tribofilm de cet échantillon est moins résistant par rapport au tribofilm de l'échantillon M1 fritté à 1350°C pendant 20 min (figure IV.10) qui présente des meilleurs résultats face à l'usure où il n'y a aucune apparition des stries de fatigue. Cela nous permet de confirmer que le tribofilm des autres échantillons ne résiste pas sous une charge de 4N.

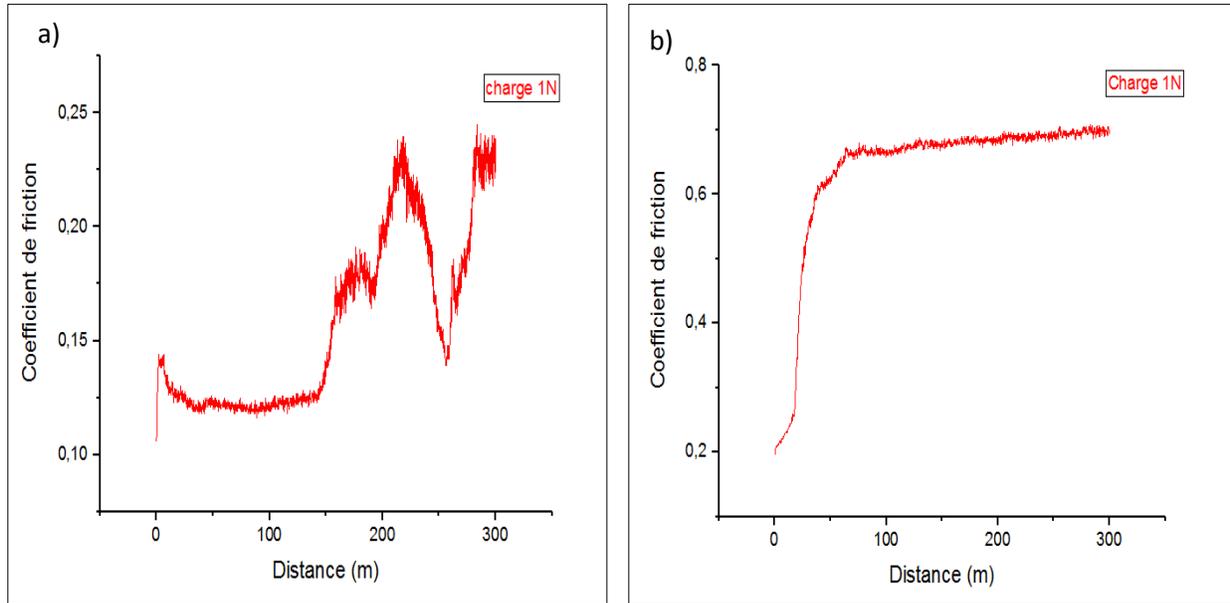


Figure IV.13 : Evolution de coefficient de frottement en fonction de la distance des échantillons M1 fritté à 1350°C-20 min et M3 fritté à 1425°C-20 min sous une charge de 1N.

D'après la figure IV.13 on remarque que le coefficient de frottement d'échantillon M1 fritté à 1350°C-20 min sous une charge de 1N reste relativement faible par rapport à l'échantillon M2 fritté à 1425°C-20 min qui présente une augmentation de coefficient de frottement jusqu'à 0,6(même comportement par rapport au comportement de l'échantillon M1 à 1350°C-20 min à 4N) . Cette augmentation due à la formation de la couche d'oxyde sur la surface de contact échantillon-bille donc on peut dire que cette charge est suffisante pour la formation de tribofilm qui augmente le coefficient de frottement, par contre elle est insuffisante pour le former sur la surface de contact de l'échantillon M1 fritté à 1350°C-20 min ,donc on peut conclure que le contact entre la bille et la matrice diminue le coefficient de frottement.



Figure IV.14 : Image MEB représente une empreinte micro dureté à 200N pour un échantillon fritté à 1425°C pendant 20 min.

D'après la figure IV.14 On peut constater qu'il n'y a aucune propagation de fissure à partir des bords de l'indenteur (contrairement à la majorité des céramiques indentés avec une charge pareille, d'après la littérature), ce qui nous permet de dire que le matériau présente une bonne ténacité qui est dû à l'endommagement de la matière dans des surfaces rétrécies autour de l'indenteur. D'après les travaux de Al-raghy et al [102], l'apparition de cet endommagement est dû aux micro-mécanismes d'absorption d'énergie typique aux phases MAX en générale et le Ti_3SiC_2 en particulier tels que la délamination, l'enlèvement de grain, formation des bandes de kink dans les grains, de la micro-fissuration, le tout sur de très petites distances autour de l'empreinte. Ce qui ne permet pas l'apparition et la propagation des fissures dans les zones approximatives aux bords de l'indenteur. . Cette bonne ténacité de la matrice des échantillons nous permet de dire que cette dernière présente une bonne résistance aux contraintes de fatigues appliquées lors des tests de tribologie effectués. Où l'usure enregistrée peut être attribué entièrement au mécanisme de la tribo-oxydation.

IV.4 Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'étude de comportement tribologique des composites de céramique à base de TiC/Ti₅Si₃/Ti₃SiC₂/SiC obtenus par frittage SPS, Les échantillons ont été fabriqués avec le mélange Ti SiC C avec des stichométries différentes renforcés avec des particules de SiC de grande taille. Les tests tribologiques pion sur disque ont été réalisés en utilisant une bille d'alumine comme antagoniste. Les principaux résultats des investigations peuvent être résumés comme suit :

- L'ordre du taux d'usure varie entre 10^{-4} et 10^{-6} ce qui présente des bonnes résultats par rapport aux résultats des autres études menés sur des composites de céramique d'après la littérature.
- Tous les échantillons ont la même courbe d'évolution de coefficient frottements dans le cas des charges élevées (7 et 10 N) où le coefficient de frottement augmente au début de l'essai en suite se diminue.
- L'analyse par microscopie électronique à balayage et EDS des traces d'usure des différents échantillons, testés par la bille en alumine, confirme la présence du pique d'oxygène. Cela est dû au phénomène d'oxydation dans la région de contact activée par l'augmentation de température.
- L'augmentation rapide de coefficient de frottement et le taux d'usure est dû à la formation des couches d'oxydes et à la cinétique d'oxydation.
- L'analyse par microscopie électronique à balayage montre la présence des stries de fatigue pour certains échantillons sous une charge de 4N donc on peut dire que le tribofilm de ces échantillons est moins résistant ce qui explique la différence de la résistance à l'usure d'un échantillon à l'autre.
- le contact direct entre la matrice et la bille d'alumine après l'arrachement de tribofilm conduit à la diminution de coefficient de frottement comme on peut le constaté d'après la valeur du

coefficient de friction de l'échantillon M1 (E2) pour une charge de 1N ($\mu=0.25$), où le taux d'oxydation reste relativement faible.

- l'augmentation de coefficient de frottement dans des cas charge élevée (7 et 10N) due à la formation des couche d'oxyde sur la surface de contact échantillon- bille en alumine et leur diminution est dû à l'arrachement de ces couches d'oxydes ce qui montre que cette arrachement est plus importante par rapport à la cinétique d'oxydation.
- l'application d'indentation Vickers avec une grande charge (200N) sur l'échantillon n'a pas causé la propagation des fissures à partir des bords de l'indenteur comme il est connu pour les matériaux fragiles, ce qui montre la bonne ténacité.

Références bibliographiques

- [1] Jeitschko, W., Nowotny, H. & Benesovsky, F. Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-Phase). Monatshefte für Chemie 332, 2–6 (1963).
- [2] D.T. Wan, C.F. Hu, Y.W. Bao, Y.C. Zhou. Effect of SiC particles on the friction and wear behavior of Ti₃Si(Al)C₂-based composites. Wear 262 (2007) 826–832.
- [3] Nidul. C; Ghosh Sandi; P. Harimkar. Microstructure and wear behaviour of spark plasma sintered Ti₃SiC₂ and Ti₃SiC₂-TiC composites. Ceramics International 39 (2013) 4597–4607.
- [4] Zengshi Xu, Bing Xuea, Xiaoliang Shi, Qiaoxin Zhang, Wenzheng Zhai, Jie Yao & Yufu Wang. Sliding Speed and Load Dependence of Tribological Properties of Ti₃SiC₂/TiAl Composite. Tribology Transactions, 58: 87–96, 2015.
- [5] Xiaoliang Shi, Mang Wang, Wenzheng Zhai, Zhiwei Zhu, Zengshi Xu, Qiaoxin Zhang, Siyuan Song, Jie Yao, Abid Qamarud Din. Friction and wear behavior of NiAl-10wt% Ti₃SiC₂ composites. Wear 303 (2013) 9–20.
- [6] D. Bandyopadhyay. The Ti-Si-C System (Titanium-Silicon-Carbon). 25:415-420. (2004).
- [7] Van Loo F.J.J., Bastin G.F., On the mechanism of diffusion in titanium carbide, Metall. Trans A 20A. p.403-411. (1989).
- [8] Sundman, B., Dumitrescu, L.F.S., “Extrapolations Based on Ti-C-N”, in “COS507-Definition of Thermochemical and Thermophysical Properties to Provide a Database for the Development of New Light Alloys”, Proceedings of the Final Workshop, Vol. 1, COST Secretariat, Brussels, Belgium, 173-206 (1998) (Calculation, Equi. Diagram, #, 60).
- [9] H.J. Seifert, H.L. Lukas, and G. Petzow, Thermodynamic Optimization of the Ti Si System, Z. Metallkde. Vol 87, p 2-13. 1996.
- [10] Seifert, H.J., Unpublished results, Max-Planck-Institut fuer Metallforschung, Stuttgart, Germany (1998) (Calculation, Equi. Diagram, #) as quoted by [2000Du].
- [11] H.L. Lukas and H. Lim, Cost 507 Datenbank (private meeting), 1992.
- [12] Ness J.N., Page T.F., Microstructure evolution in reaction-bonded silicon carbide, J. Mat. Sci. 21 p. 1377-1397 (1986).
- [13] W. Jeitschko, H. Nowotny, Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 1967, 98, 329.

- [14] Ratliff J.L., Powell G.W., Research on diffusion in multiphase ternary systems: reaction diffusion in the Ti_3SiC_2 and $Ti-6Al-4V/SiC$ systems, AFML-TR-70-42, Ohio State University 1970.
- [15] M.W. Barsoum, T. El-Raghy. The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials - Ternary ceramicsturn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight. *Am. Scientist*, 89 (2001) 334-343.
- [16] W. Jeitschko, H. Nowotny. Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2 - ein neuer Komplexcarbid-Typ. *Monatsh. Chem.*, 98 (1967) 329-337.
- [17] J. Morgiel, J. Lis, R. Pampuch. Microstructure of Ti_3SiC_2 -based ceramics. *Mater. Lett.*, 27 (1996) 85-89.
- [18] M.Y. Gamarnik, M.W. Barsoum. Bond lengths in the ternary compounds Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 and Ti_2GeC .
- [19] E.H. Kisi, J.A.A. Crossley, S. Myhra, M.W. Barsoum. Structure and crystal chemistry of Ti_3SiC_2 . *J.Phys. Chem. Solids*, 59 (1998) 1437-1443.
- [20] M.W. Barsoum, T. El-Raghy. The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials- Ternary ceramicsturn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight. *Am. Scientist*, 89(2001) 334-343.
- [21] M. Amer, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, I. Wiess, S. LeClair, and D. Liptak. The raman spectrum of Ti_3SiC_2 . *J. Amer. Cer. Soc.*, 84(10): 5817-5819, 1998.
- [22] M.W. Barsoum, L. Farber, T. El-Raghy. Dislocations, kink bands, and room-temperature plasticity of Ti_3SiC_2 . *Metall. Mater. Trans. A*, 30 (1999) 1727-1738.
- [23] Alexandra Souchet. Comportement tribologique d'une phase MAX. Ecole centrale de Lyon (2004) 180 pp.
- [24] B.J. Kooi, R.J. Poppen, N.J.M. Carvalho, J.T.M. De Hosson, M.W. Barsoum. Ti_3SiC_2 : A damage tolerant ceramic studied with nano-indentations and transmission electron microscopy. *Acta Mater.*, 51 (2003) 2859-2872.
- [25] M.W. Barsoum. *Fundamental of ceramique*. Mc Graw-Hill, 1997.
- [26] L. Farber and M.W. Barsoum. Isothermal sections in the $Cr-Ga-N$ system in the 650 – 1000 °C temperature range. *J. Mater. Res.*, 14: 2560-2566, 1999.
- [27] Y.Du, J.C. Schuster, H. Seifert, and Aldinger. experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium –silicon- carbon system. *J.Amer.Cer. Soc.*, 83,197-2003, 2000.

- [28] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, and M. Radovic. Ti₃SiC₂ : a layered machinable ductilecarbide. *Interceram*, 49: 226_233, 2000.
- [29] Barsoum, M.W. MAX Phases: properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides. (2013).
- [30] M.W. Barsoum. The Mn+1AX_n phases; a new class of solids, themodynamically stable nanolaminats. *Prod. Solid st. Chem.*,28 :201-281 , 2000.
- [31] W. J. J. Wakelkamp, F. J. J. van Loo, R. M. Phase Relations in the Ti-Si-C System. *J. Eur. Ceram. Soc.* 8, 135–139 (1991).
- [32] Barsoum, M. W., Yaroschuk, G. & Tyagi, S. Fabrication and Characterization of M₂SnC (M = Ti, Zr, Hf and Nb). *Scr. Mater.* 37, 1583–1591 (1997).
- [33] Barsoum, M.W., El-Raghy, T., and Ogbuji, L. Oxidation of Ti₃SiC₂ in air. *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2508–2516. (1997).
- [34] Barsoum, M.W., El-Raghy, T., Rawn, C.J., Porter, W.D., Wang, H., Payzant, A., and Hubbard, C. Thermal properties of Ti₃SiC₂. *J. Phys. Chem. Solids*, 60, 429. (1999).
- [35] Scabarozi, T.H., Amini, S., Leaffer, O., Ganguly, A., Gupta, S., Tambussi, W., Clipper, S., Spanier, J.E., Barsoum, M.W., Hettinger, J.D. et al. Thermal expansion of select MAX phases measured by high temperature X-ray diffraction and dilatometry. *J. Appl. Phys*, 105, 013543. (2009).
- [36] Michel W. Barsoum, Tamer. El-Raghy, and Linus U. J. T. Ogbuji. Oxidation of Ti₃SiC₂ in Air.*J. Electrochem. Soc.*, 144(7), July 1997.
- [37] M.W.Barsoum. MAX phases. WILY-VCH. 2013.
- [38] Kulkarni, S., Merlini, M., Phatak, N., Saxena, S.K., Artioli, G., Amini, S., and Barsoum, M.W. Thermal expansion and stability of Ti₂SC in air and inert atmospheres. *J. Alloys Compd.*, 469, 395–400. (2009).
- [39] D. Hull and D.J. Bacon. *Introduction to dislocations*. Butterworth-Heinemann (2001).
- [40] Farber, L., Barsoum, M.W., Zavaliangos, A., El-Raghy, T., and Levin, I. Dislocations and stacking faults in Ti₃SiC₂. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 1677–1681. (1998).
- [41] E. Orowan. A Type of Plastic Deformation New In Metals.*Nature*,149:463, 1942
- [42] J. B. Hess and C.S. Baret. Structure and Nature of Kink Bands in Zinc. *Trans. AIME*, 185 :599, 1949.
- [43] F.C. Frank and A.N. Stroh. On the theory of kinking. *Proc. Phys. Soc.*, 65:811, 1952.

- [44] B.J. Kooi, R.J. Poppen, N.J.M. Carvalho, J.Th.M. De Hosson, and M.W. Barsoum. Ti_3SiC_2 : a damage tolerant ceramic studied with nanoindentations and transmission electron microscopy. *Acta Materialia*, 51 :2859–2872, 2003.
- [45] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, and L. Hultman. The $\text{Mn}_{n+1}\text{AX}_n$ phases : Materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films* 518(8), 1851–1878 (2010).
- [46] H.R. Orthner, R. Tomasi, W.J. Botta. Reaction sintering of titanium carbide and titanium silicide prepared by high-energy milling. *Mat. Sci. Eng. A* 336 202–208(2002).
- [47] Q. Wang, C. Hu, Q. Huang, S. Cai, Y. Sakka, S. Grasso. Synthesis of High Purity Ti_3SiC_2 by Microwave Sintering. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1–8 (2013).
- [48] J. Lis, R. Pampuch, T. Rudnik, and Z. Wegrzyn, “Reaction Sintering Phenomena of Self-propagating High-temperature Synthesis-derived Ceramic Powders in the TiSi-C System,” *Solid State Ionics*, 101–103 59–64 (1997).
- [49] 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_3SiC_2 powders. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 41 48–53. (2013).
- [50] M.W. Barsoum, T. El-Raghy. Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 *J. Am. Ceram. Soc.* 79.1953-1956. (1996).
- [51] T. El-Raghy and M. W. Barsoum, “Processing and Mechanical Properties of Ti_3SiC_2 : I, Reaction Path and Microstructure Evolution,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [10] 2849–54 (1999)
- [52] Z. F. Zhang, Z. M. Sun and H. Hashimoto. Low temperature synthesis of Ti_3SiC_2 from Ti/SiC/C powders. *Materials Science and Technology* .20. 1252-1256. (2004).
- [53] Z. Sun, H. Hashimoto, Z. Zhang, S. Yang, S. Tada. Synthesis and Characterization of a Metallic Ceramic Material– Ti_3SiC_2 . *Materials Transactions*. 47. 1 .170-174. (2006). [50] W.J.J Wakelkamp, F.J van Loo, R Metselaar “Phase Relations in the Ti-Si-C System” *J. Eur. Cer. Soc.*, 8 (1991), p. 135.
- [54] W.J.J Wakelkamp, F.J van Loo, R Metselaar “Phase Relations in the Ti-Si-C System” *J. Eur. Cer. Soc.*, 8 (1991), p. 135.
- [55] J. Zhanga, L. Wang, L. Shia, W. Jianga, and L. Chena, “Rapid fabrication of Ti_3SiC_2 –SiC nanocomposite using the spark plasma sintering-reactive synthesis (SPS-RS) method,” *Scripta Materialia* Volume (2007) 56 [3] 241-244.

- [56] J. Zhanga, T. Wua, L. Wang, W. Jianga, and L. Chena, “Microstructure and properties of Ti_3SiC_2/SiC nanocomposites fabricated by spark plasma sintering,” *Composites Science and Technology*, (2008) 68 [2] 499-505.
- [57] D. T. Wan, Y. C. Zhou, Y. W. Bao, and C. K. Yan, “In-Situ Reaction Synthesis and Characterization of $Ti_3Si_9Al_0C_2/SiC$ Composites,” *Ceram. Int.*,(2006); 32;883-90.
- [58] L. H. Ho-Duc, T. El-Raghy and M.W. Barsoum, Synthesis and characterization of 0.3 VfTiC– Ti_3SiC_2 and 0.3 Vf SiC– Ti_3SiC_2 composites, *J Alloys Compd.*, (2003) 350 303–312
- [59] Z. M. Sun, Z. F. Zhang, H. Hashimoto, and T. Abe, “Ternary Compound Ti_3SiC_2 : Part I. Pulse Discharge Sintering Synthesis,” *Mater. Trans.*, (2002) 43 [3] 428–431.
- [60] H.O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*. 1996, Westwood, NJ: Noyes Publications. [57] Barsoum, M.W., El-Raghy, T., and Radovic, M., Ti_3SiC_2 : “A Layered Machinable Ductile Carbide”, *Interceram*, (2000) 49, 226-233.
- [61] Barsoum, M.W., El-Raghy, T., and Radovic, M., Ti_3SiC_2 : “A Layered Machinable Ductile Carbide”, *Interceram*, (2000) 49, 226-233.
- [62] L. H. Ho-Duc, T. El-Raghy and M.W. Barsoum, Synthesis and characterization of 0.3 Vf TiC– Ti_3SiC_2 and 0.3 Vf SiC– Ti_3SiC_2 composites, *J Alloys Compd.*, (2003) 350 303–312.
- [63] H. Hashimoto, Z.M. Sun, “Preparation of TiC- Ti_3SiC_2 composites by mechanical alloying and hot pressing” *Mater. Trans.*, 49 (2008), pp. 1572–1578.
- [64] S. Tada, K. Murase, H. Hashimoto, and Z. M. Sun, “Fabrication of Functionally Graded Ti_3SiC_2 –TiC Binary-Phase Material,” *Mater. Trans.*, 48 [2] 139–142 (2007).
- [65] J. F. Zhang, L. J. Wang, W. Jiang and L.D. Chen, “Effect of TiC content on the microstructure and properties of Ti_3SiC_2 –TiC composites in situ fabricated by spark plasma sintering,” *Mater. Sci. Eng. A* (2008) 487 137–143.
- [66] W. Tian, Z. M. Sun, Hitoshi Hashimotoa and YuLei Dua, “Synthesis, microstructure and mechanical properties of Ti_3SiC_2 –TiC composites pulse discharge sintered from Ti/Si/TiC powder mixture”, *Materials Science and Engineering*, (2009) 526 [1-2] 16-21.
- [67] S. Konoplyuk, T. Abe, T. Uchimoto, T. Takagi, “Synthesis of Ti_3SiC_2/TiC composites from TiH₂/SiC/TiC powders”, *Materials Letters*, (2005) 59 2342-2346.
- [68] W. J. J. Wakelkamp, F. J. Vanloo and R. Metselaar, Phase relations in the Ti –Si–C system, *J Eur Ceram Soc.*, (1991) 8 135–139.

- [69] Y. Du, J. C. Schuster, H. J. Seifert and F. Aldinger, “Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium–silicon–carbon system”, *J Am Ceram Soc.*, (2000) 83 197–203.
- [70] J. Zhanga, L. Wanga, L. Shia, W. Jianga, and L. Chena, “Rapid fabrication of Ti_3SiC_2 –SiC nanocomposite using the spark plasma sintering-reactive synthesis (SPS-RS) method,” *Scripta Materialia* Volume (2007) 56 [3] 241-244.
- [71] J. Zhanga, T. Wua, L. Wanga, W. Jianga, and L. Chena, “Microstructure and properties of Ti_3SiC_2 /SiC nanocomposites fabricated by spark plasma sintering,” *Composites Science and Technology*, (2008) 68 [2] 499-505.
- [72] D. T. Wan, Y. C. Zhou, Y.W. Bao and C.K. Yan, In situ reaction synthesis and characterization of $Ti_3Si(Al)C_2$ /SiC composites, *Ceram Inter.*, (2006) 32 883–890.
- [73] H. J. Wang, , Z. H. Jina and Y. Miyamotob, “ Ti_3SiC_2 /Al₂O₃ composites prepared by SPS”, *Ceramics International*, (2003) 29 [5] 539-542.
- [74] H. J. Wang, , a, Z. H. Jina and Y. Miyamotob, “Effect of Al₂O₃ on mechanical properties of Ti_3SiC_2 /Al₂O₃ composite,” *Ceramics International*, (2002) 28 [8] 931-934
- [75] Y.M. Luo, S.Q. Li, J. Chen, R.G. Wang, J.Q. Li and W. Pan, Effect of composition on properties of alumina/titanium silicon carbide composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, (2002) 85 3099-3401.
- [76] Alexandra SOUCHET, Comportement tribologique d’une phase MAX: Transition et effets d’échelle sur différents Ti_3SiC_2 . 2004, Thèse de l’école centrale de lyon.
- [77] Didier Bernache-Assollant et Jean-Pierre Bonnet: Frittage : Aspects physicochimique : partie 1 : Frittage en phase solide. AF6620. Techniques de l’ingénieur.
- [78] Didier Bernache-Assollant et Jean-Pierre Bonnet : Frittage : Aspects physicochimique : partie 2 : Frittage en phase liquide. AF6621. Techniques de l’ingénieur.
- [79] M.W. Barsoum. *Fundamentals of ceramics*. Mc Graw-Hill, 1997.
- [80] 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.
- [81] Vanmeensel, K., et al., Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering. *Acta Materialia*, 2005. 53(16): p. 4379-4388.

- [82] Atkinson, H. & Davies, S. Fundamental aspects of hot isostatic pressing: an overview. *Metall. Mater. Trans. A* 31A, 2981–3000 (2000).
- [83] J.Denape, J.Y.P., P. Stempflé, *Tribologie dans les transports, de l'analyse à l'échelle du contact à la fiabilité des systèmes mécanique*. 2006: Presse Polytechnique et Universitaires de Romandes.
- [84] Source: *Tribologie des céramiques, Techniques d'ingénieur*.
- [85] J.Denape, J.Y.P., P. Stempflé, *Tribologie dans les transports, de l'analyse à l'échelle du contact à la fiabilité des systèmes mécanique*. 2006: Presse Polytechnique et Universitaires Romandes.
- [86] Ayel, J., *Lubrifiants pour moteurs thermiques. Techniques de l'ingénieur BM 2750*.
- [87] Martin, J.-M., *Etude du mécanisme d'action d'un additif anti-usure en régime delubrification limite. Aspects chimiques dans le cas des organodithiophosphates métalliques*. 1978, Thèse de l'Université Claude Bernard-Lyon I: Lyon
- [88] G. W. Stachowiak, A. W. Batchelor, *Engineering Tribology*. BH (Butterworth Heinemann). 2001.
- [89] Source: *Engineering tribology*, G. W. Stachowiak, A. W. Batchelor, Butterworth Heinemann, 2001.
- [90] Khorramian, B.A., et al., Review of antiwear additives for crankcase oils. *Wear*, 1993.169(1): p. 87-95.
- [91] Sheasby, J.S., T.A. Caughlin, and J.J. Habeeb, Observation of the antiwear activity of zinc dialkyldithiophosphate additives. *Wear*, 1991. 150(1-2): p. 247-257.
- [92] Spikes, H., The History and Mechanisms of ZDDP. *Tribology Letters*, 2004. 17(3): p.469-489.
- [93] Rowe, J.J.D.e.C.N., The thermal decomposition of metal O, Odialkylphosphorodithioates. *Journal of Organical Chemistry*, 1967. 32: p. 647-653.
- [94] H. Spedding and R.C. Watkins, The antiwear mechanisms of ZDDP's Part I and Part II. *Tribology International*, 1982: p. 9-15.
- [95] P. A. Willermet, et al., Mechanism of formation of antiwear films from zinc dialkylphosphates. *Tribology International*, 1995. 2(3): p. 177-187.
- [96] G.W. Stachowiak and A.W. Batchelor. *Engineering Tribology (Second Edition)*. Butterworth Heinemann, 2001.
- [97] R.F. Deacon and J.F. Goodman. Lubrication by lamellar solids. *Proc. Roy. Soc. London Series A*, 243: 464 482, 1958.

- [98] Z.M. Sun, H. Hashimoto, W. Tian, Y. Zou. Synthesis of the MAX Phases by Pulse Discharge Sintering. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 7 [6] 704–718 (2010).
- [99] www.marteau-lemarie.fr.
- [100] N.Broll. *Technique de l'ingénieur*. PE 1080. (1996).
- [101] Y. Zou, Z.M. Sun, H. Hashimoto, L. Cheng, Reaction mechanism in Ti–SiC–C powder mixture during pulse discharge sintering, *Ceramics International* 36 1027–1031. (2010).
- [102] El-Raghy, T., Zavaliangos, A., Barsoum, M.W., and Kalidindi, S.R. Damage mechanisms around hardness indentations in Ti_3SiC_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 513–516. (1997).