

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCINTIFIQUE



UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA 1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE MECANOQUE

Laboratoire d'études et de recherche en technologie industrielle  
LERTI

Projet De Fin d'Etudes Pour l'Obtention Du Diplôme de Master en  
Génie Mécanique Option Ingénierie des Matériaux et des Surfaces

*Etude microstructurale et mécanique sur l'effet de la  
boruration sur la nouvelle phase max Cr<sub>2</sub>AlC*

**Proposé et encadré Par :**

*HADDAD . A*

**Co-promoteur :**

*HAKEM . M (CRTI)*

**Réaliser Par :**

*Bouzifi Islem  
Boutemak Islam*

Année Universitaire 2018/2019

## *Sommaire*

Introduction générale .....	01
-----------------------------	----

<i>Chapitre 1</i>
-------------------

Introduction phase MAX .....	03
1. Composition chimique des phases MAX .....	04
2. Structure cristallographique .....	05
3. Liaison interatomique .....	09
4. Microstructure .....	10
5. Propriétés des phases MAX .....	12
• Propriétés électriques .....	12
Conduction électrique des phases MAX .....	12
• Les propriétés élastique .....	14
Matériaux fragiles .....	14
Matériaux ductiles .....	14
• Propriétés chimique .....	16
• Propriétés thermique .....	18
Conductivité thermique .....	19
• Propriétés mécanique .....	22
Comportement en traction et en compression .....	22
Mécanisme de déformation et ‘Kink band ‘ .....	25
Résistance a l’endommagement .....	27
Résistance a l’oxydation .....	28
6. élaboration des phases MAX .....	30
7. Métallurgie des poudres .....	31
Frittage .....	32
Techniques pressage à chaud .....	36
➤ Pressage à chaud unidirectionnel « HP » .....	36
➤ Pressage à chaud isostatique « HIP » .....	36
➤ Technique du Spark Plasma Sintering « SPS » .....	37
Conclusion .....	38

<i>Chapitre 2</i>
-------------------

Introduction .....	40
1) Cémentation .....	41
A) Définition .....	41
B) Avantage de cémentation .....	42
C) Techniques de cémentation .....	42

a) Cémentation en caisse .....	42
b) Cémentation liquide .....	42
c) Cémentation gazeuse .....	43
D) Profondeur conventionnelle de cémentation .....	43
E) Acier pour cémentation .....	43
2) Nitruration .....	44
A) Définition .....	44
B) Avantage de nitruration .....	45
C) Techniques de nitruration .....	46
a) Nitruration ionique .....	46
b) La nitruration en bain de sel .....	46
D) Les matériaux à nitrurer .....	47
3) Carbonitruration .....	47
A) Définition .....	47
B) Avantage de carbonitruration .....	47
C) Techniques de carbonitruration .....	48
a) Carbonitruration gazeuse .....	48
b) Carbonitruration en phase liquide .....	48
D) Les matériaux carbonitruration .....	48
4) Boruration .....	48
A) Définition .....	48
B) Avantage de boruration .....	49
C) Techniques de boruration .....	49
a) Boruration par voie solide .....	49
b) Boruration liquide .....	51
c) Boruration gazeuse .....	51
Conclusion .....	53

<i>Chapitre 3</i>
-------------------

Introduction .....	55
1) Découpage .....	56
Electro érosion (file) .....	56
2) Traitement thermochimique de boruration .....	56
A) Préparation des poudres .....	56
B) Procédé de boruration .....	57
C) Analyse microstructurale .....	58
D) Enrobage .....	58
E) Polissage mécanique .....	60
F) Polissage de finition .....	61
G) Nettoyage d'échantillon .....	61
Caractérisation microstructurale .....	62
3) Diffraction des rayons X (DRX).....	62

<b>4) Microscopie électronique a balayage (MEB) .....</b>	<b>65</b>
<b>Les électrons secondaires (SEI).....</b>	<b>66</b>
<b>Les électrons rétrodiffusés .....</b>	<b>67</b>
<b>Les rayons X (photon X) .....</b>	<b>68</b>
<b>5) L'analyse chimique EDS .....</b>	<b>70</b>
<b>Nano indentation .....</b>	<b>71</b>
<b>Principe et mode opératoire .....</b>	<b>72</b>
<b>Modélisation d'Oliver et Pharr .....</b>	<b>75</b>

<i><b>Chapitre 4</b></i>
--------------------------

<b>Introduction .....</b>	<b>77</b>
<b>1) Diffraction des rayons X .....</b>	<b>77</b>
<b>2) Observation au microscope électronique à balayage (MEB) .....</b>	<b>78</b>
<b>3) Traitement de boruration de la phase MAX Cr<sub>2</sub> AIC .....</b>	<b>82</b>
<b>4) Diffraction des rayons X de la phase MAX traite .....</b>	<b>83</b>
<b>5) Observation au microscope électronique à balayage (MEB) .....</b>	<b>85</b>
<b>6) Evolution des épaisseurs de la couche borurée .....</b>	<b>99</b>
<b>7) Nano-indentation .....</b>	<b>103</b>
<b>Conclusion général .....</b>	<b>104</b>

# Remerciements

Nous sommes tous d'accord que cette partie est certainement la plus agréable à écrire. Il est satisfaisant de rédiger ces ultimes phrases dans un doux moment de relâchement intellectuel. Nous tenons à s'excuser par avance auprès de toutes les personnes que nous aurions pu oublier de citer dans ces remerciements, et qu'elles reçoivent ici toute notre gratitude et sympathie.

Nous remercions tout d'abord Allah le tout puissant et miséricordieux de nous avoir donné le courage, la confiance en soi, la sagesse, et la patience de terminer ce travail.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés centre de recherche en technologies industrielles de

Cheraga, Alger

Nous tenons à remercier vivement Hakem .M , pour avoir accepté d'encadrer ce travail, pour son aide, ses encouragements, et son soutien sans faille. Les nombreuses heures passées à discuter les résultats ont contribué à l'achèvement de ce mémoire.

nous tenons à remercier sincèrement et cordialement l'ensemble des membres du jury d'avoir fait l'honneur de juger ce travail afin d'en améliorer le contenu.

nous adressons également nos remerciements à tous nos enseignants sans exception de nous avoir guider tous ces années, et au personnel du centre de recherche de nous avoir accueilli chaleureusement dans leur laboratoire.

## Résumé

La présente étude, s'intéresse aux effets de la variation de la source de bore ( $B_4C$ ), lors d'un traitement thermochimique de boruration solide par utilisation de poudre, sur les caractéristiques microstructurales et les propriétés mécaniques, à savoir la dureté, de la phase MAX  $Cr_2AlC$ . Le traitement de boruration de la phase MAX  $Cr_2AlC$ , était réalisé à une température de  $1200^\circ C$  pour un temps de maintien de 2h. Les poudres préparées ont respectivement une teneur de 5%, 20%, 35% et 50% en  $B_4C$ . Au cours du processus de boruration, les atomes de bore diffusent et réagissent avec  $Cr_2AlC$  pour produire une couche superficielle de quelques microns mètres d'épaisseur composée de di-borure de chrome ( $CrB$ ), avec la présence d'autres phases obtenus, qui ont été confirmées par diffraction des rayons X (DRX) et analyse chimique ponctuelle (EDS). Le test de nano-indentation a été effectués sur la surface borurée de l'échantillon ayant subis une boruration en contact avec la poudre à 50%  $B_4C$ . Les résultats de test indiquent que le traitement thermochimique de boruration améliore de dureté superficielle et le module d'élasticité de la phase MAX traité, vu que les valeurs ont bien augmenté d'une dureté

## ABSTRACT

The present study investigates the effects of boron source (B<sub>4</sub>C) variation in solid-boron thermochemical treatment, on microstructural properties and mechanical properties, ie hardness, of the MAX phase Cr<sub>2</sub>AlC. The boron treatment of the MAX phase Cr<sub>2</sub>AlC was carried out at a temperature of 1200 ° C, for a hold time of 2h. The powders prepared have a content of 5%, 20%, 35% and 50% respectively in B<sub>4</sub>C. During the boronizing process, the boron atoms diffuse and react with Cr<sub>2</sub>AlC to produce a surface layer of a few microns meters thick, and composed of chromium di-boride (CrB), with the presence of other phases obtained, which were confirmed by X-ray diffraction (XRD) and spot chemical analysis (EDS). The nano-indentation test was conducted on the borured surface of the sample having borification in contact with the 50% B<sub>4</sub>C powder. The test results indicate that the boron thermochemical treatment improves superficial hardness and the modulus of elasticity of the treated MAX phase, as the values have increased by a hardness

## ملخص

تبحث هذه الدراسة في آثار تباين مصدر البورون (B4C) في المعالجة الحرارية الكيمائية للبورونات الصلبة باستخدام مسحوق على الخواص التركيبية والميكانيكية ، أي الصلابة ، المرحلة MAX Cr<sub>2</sub>AlC. تم تنفيذ معالجة البورون لمرحلة MAX Cr<sub>2</sub>AlC عند درجة حرارة 1200 درجة مئوية لمدة 2 ساعة. تحتوي المساحيق المعدة على نسبة 5% و 20% و 35% و 50% على التوالي في B4C. أثناء عملية الكيمائية ، تنتشر ذرات البورون وتتفاعل مع Cr<sub>2</sub>AlC لإنتاج طبقة سطحية من بضعة ميكرونات متر سماكة تتكون من ثنائي كروم الكروم (CrB) ، مع وجود مراحل أخرى تم الحصول عليها ، والتي تم تأكيد بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) والتحليل الكيمائي بقعة (DHS). تم إجراء اختبار المسافة البادئة النانوية على السطح المستنبت للعينة التي خضعت لعملية التصلب عند لمس مسحوق 50%. B4C تشير نتائج الاختبار إلى أن المعالجة الكيمائية الحرارية لبورون تحسن من صلابة السطح ومعامل مرونة مرحلة MAX المعالجة ، حيث زادت القيم بصلابة



## Introduction général

Dans les années 1960, l'équipe de Jeitschko, H. Nowotny et ses collaborateurs ont découvert une grande famille de carbures et de nitrures ternaires en couches, qu'ils ont baptisée phases H ou de HÄGG, mais elles n'attirent pas l'attention de la communauté scientifique de l'époque des chercheurs. dans les années 1990, Barsoum et El-Raghy ( Université Drexel Philadelphia USA) a synthétisé un matériau entièrement dense et en phase pure. Il a été caractérisé et associé pour la première fois. Il a révélé qu'il possédait une combinaison distincte de certaines des meilleures propriétés de métaux et de céramiques techniques qu'il nommera par la suite "les Phases MAX ".Depuis 2006, les recherches ont porté sur la fabrication, la caractérisation et la mise en œuvre de composites comprenant des matériaux à phase MAX. De tels systèmes, y compris les composites à phase aluminium-MAX, ont la capacité d'améliorer encore la ductilité et la ténacité par rapport au matériau pur de la phase 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.

Par contre les phases MAX présente un mauvais comportement pour cela un traitement thermochimique (Boruration) été proposé dans le but d'augmenter la dureté (Hv) et le comportement au frottement.

La thèse est organisée selon cinq chapitres :

- Les phases max
- Traitement thermochimique
- Partie expérimentales
- Interprétation

Le premier chapitre est consacré à la présentation des phases MAX, de leurs structures et de leurs différentes propriétés physiques et mécaniques. Nous présenterons alors quelques

résultats parmi une liste non exhaustive d'articles publiés sur le sujet, essentiellement par le groupe de M.W. Barsoum.

Le deuxième chapitre va traiter les différents procédés de traitement thermo-chimique et des informations sur le comportement tribologique des céramiques vu que les phases MAX sont classées dans la famille des céramiques.

Le troisième chapitre présente les détails expérimentaux relatifs aux différentes techniques qui ont été utilisées dans cette thèse, pour produire, caractériser et mesurer certaines des propriétés mécaniques des phases MAX.

Le quatrième chapitre d'abord est consacré pour l'étude microstructurale de la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC reçu de la part du Département of Materials Science and Engineering Université de Philadelphia USA, la deuxième partie de ce chapitre consiste à mesurer et à comprendre le comportement tribologique de la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC traité et non traité.

Enfin, des conclusions générales et une perspective possible de ce travail de recherche sera donnée.

# *Chapitre 1*

## Introduction phase max

Les phases MAX sont une famille de matériaux découverte à l'origine au cours des années soixante après les travaux de l'équipe menée par W.Jeitschko et H.Nowonty [1] à Vienne, entraînant la synthèse de plus de 100 nouveaux carbures et nitrures intitulées à l'époque, les phases de Hagg « H Phases », dont la formule chimique est de  $M_2AX$ , où le M est un métal de transition, X du carbone ou de l'azote. Une quarantaine de phases  $M_2AX$  a été synthétisée par la suite par Nowonty, mais aussi d'autres composés tels que  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_3GeC_2$  [2].

- En 1970 [3,4] une publication sur la synthèse des phases  $Ti_2AlN$  et  $Ti_2AlC$  par une équipe russe, révèle que la micro - dureté des phases synthétisées était entre 21GPa et 24GPa, résultats qui ne correspondent pas aux valeurs trouvées plus récemment par d'autres équipes de recherches.

C'est plus tard dans les années 90 que les « H Phases » ont connu une hausse d'intérêt de la part de la communauté scientifique, après avoir été abandonnés jusqu'à 1996 [5,6], lorsque Barsoum et El-Raghy [7] de l'Université de Drexel, Philadelphie (USA) ont réussi à synthétiser sous forme massive, et caractériser des échantillons monophasés de composition  $Ti_3SiC_2$ , dont les propriétés sont une combinaison intermédiaire alliant celles des matériaux céramiques et celles des matériaux métalliques. Tout comme les céramiques, ils possèdent une forte rigidité, une faible densité et sont très résistants à l'oxydation et aux chocs thermiques. Cependant, ils sont usinables et présentent de bonnes conductivités, électriques et thermiques.

- Au début des années 2000, cette même équipe synthétise une nouvelle phase  $Ti_4AlN_3$  [8,9], ayant des propriétés semblables et partageant la même structure de base que la phase  $Ti_3SiC_2$ . Les conclusions tirées, ces matériaux, nombreux qu'ils soient, connaissent des compositions chimiques différentes tout en partageant une même structure cristallographique et des propriétés identiques. Ils sont désormais appelés les phases

$M_{n+1}AX_n$  (avec  $n = 1, 2, \text{ ou } 3$ ) ou plus fréquemment « Phases MAX ».

### 1) - Composition chimique des phases MAX :

Les phases MAX sont des carbures et des nitrures hexagonaux stratifiés, dont la formule générale est:  $M_n + 1 AX_n$ , (MAX) où  $n = 1$  à 3

**M** : est un métal de transition.

**A** : est un élément du groupe A du tableau périodique

**X** : est de l'azote ou du carbone.

Les structures  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  et  $M_4AX_3$  . Sont nommées respectivement **211**, **312** et **413**. [10]  
- Leurs éléments chimiques leurs correspondants sont identifiés dans le tableau périodique ci-suite sur la **Figure I.1**.

Le tableau périodique ci-dessous indique les éléments classés en fonction de leur rôle dans la formation des phases MAX :

- M (Métal de transition M) :** Éléments en rouge (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta).
- A (Élément A) :** Éléments en bleu (Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, Se, In, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi, Po, At).
- X (C ou N) :** Éléments en noir (C, N).

1 IA	2 IIA	<b>M</b> Métal de transition M										<b>A</b> Élément A	<b>X</b> C ou N	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIA
H	He													B	C	N	O	F	Ne
Li	Be													Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		

Figure 1 : a : tableau périodique indiquant les éléments M, A et X pouvant former une phase MAX .

<b>211</b>	Ti <sub>2</sub> CdC, Sc <sub>2</sub> InC, Ti <sub>2</sub> AlC, Ti <sub>2</sub> GaC, Ti <sub>2</sub> InC, Ti <sub>2</sub> TiC, V <sub>2</sub> AlC, V <sub>2</sub> GaC, Cr <sub>2</sub> GaC, Ti <sub>2</sub> AlN, Ti <sub>2</sub> GaN, Ti <sub>2</sub> InN, V <sub>2</sub> GaN, Cr <sub>2</sub> GaN, Ti <sub>2</sub> GeC, Ti <sub>2</sub> SnC, Ti <sub>2</sub> PbC, V <sub>2</sub> GeC, Cr <sub>2</sub> AlC, Cr <sub>2</sub> GeC, V <sub>2</sub> PC, V <sub>2</sub> AsC, Ti <sub>2</sub> SC, Zr <sub>2</sub> InC, Zr <sub>2</sub> TiC, Nb <sub>2</sub> AlC, Nb <sub>2</sub> GaC, Nb <sub>2</sub> InC, Mo <sub>2</sub> GaC, Zr <sub>2</sub> InN, Zr <sub>2</sub> TiN, Zr <sub>2</sub> SnC, Zr <sub>2</sub> PbC, Nb <sub>2</sub> SnC, Nb <sub>2</sub> PC, Nb <sub>2</sub> AsC, Zr <sub>2</sub> SC, Nb <sub>2</sub> SC, Hf <sub>2</sub> InC, Hf <sub>2</sub> TiC, Ta <sub>2</sub> AlC, Ta <sub>2</sub> GaC, Hf <sub>2</sub> SnC, Hf <sub>2</sub> PbC, Hf <sub>2</sub> SnN, Hf <sub>2</sub> SC, Zr <sub>2</sub> AlC
<b>312</b>	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> , Ti <sub>3</sub> GaC <sub>2</sub> , Ti <sub>3</sub> InC <sub>2</sub> , V <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> , Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> , Ti <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub> , Ti <sub>3</sub> SnC <sub>2</sub> , Ta <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> , Zr <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>
<b>413</b>	Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub> , V <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub> , Ti <sub>4</sub> GaC <sub>3</sub> , Ti <sub>4</sub> SiC <sub>3</sub> , Ti <sub>4</sub> GeC <sub>3</sub> , Nb <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub> , Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>

**Tableau 1 .1 : a : Une liste des phases MAX connues à ce jour, à la fois en vrac et en film mince[11]**

## 2) - Structure cristallographique :

Les phases MAX ont une structure hexagonale et sont décrites par le groupe d'espace P63/mmc. La figure (1 .2) présente les différentes mailles élémentaires selon la valeur de n, dans chaque cas, nous avons alternance de couches pures de l'élément M séparées par des couches de l'élément A, les atomes X remplissant les sites octaédriques entre les couches M, la différence entre ces trois groupes réside uniquement sur le nombre de couches M, dans le cas du groupe 211 (par exemple : Ti<sub>2</sub>PbC, Zr<sub>2</sub>PbC, Hf<sub>2</sub>PbC) nous avons deux couches de l'élément M, trois pour le groupe 312 et quatre pour le groupe 413 cependant, dans tous les cas, l'atome X occupe les sites octaédriques formés par les atomes M, les éléments A se situent au centre de prismes trigonaux qui forment des sites de volume plus grand que celui des sites octaédriques et ils sont donc à même d'accueillir des atomes A plus gros, les octaèdres M<sub>6</sub>X sont identiques à ceux trouvés dans les structures cubiques de type NaCl .

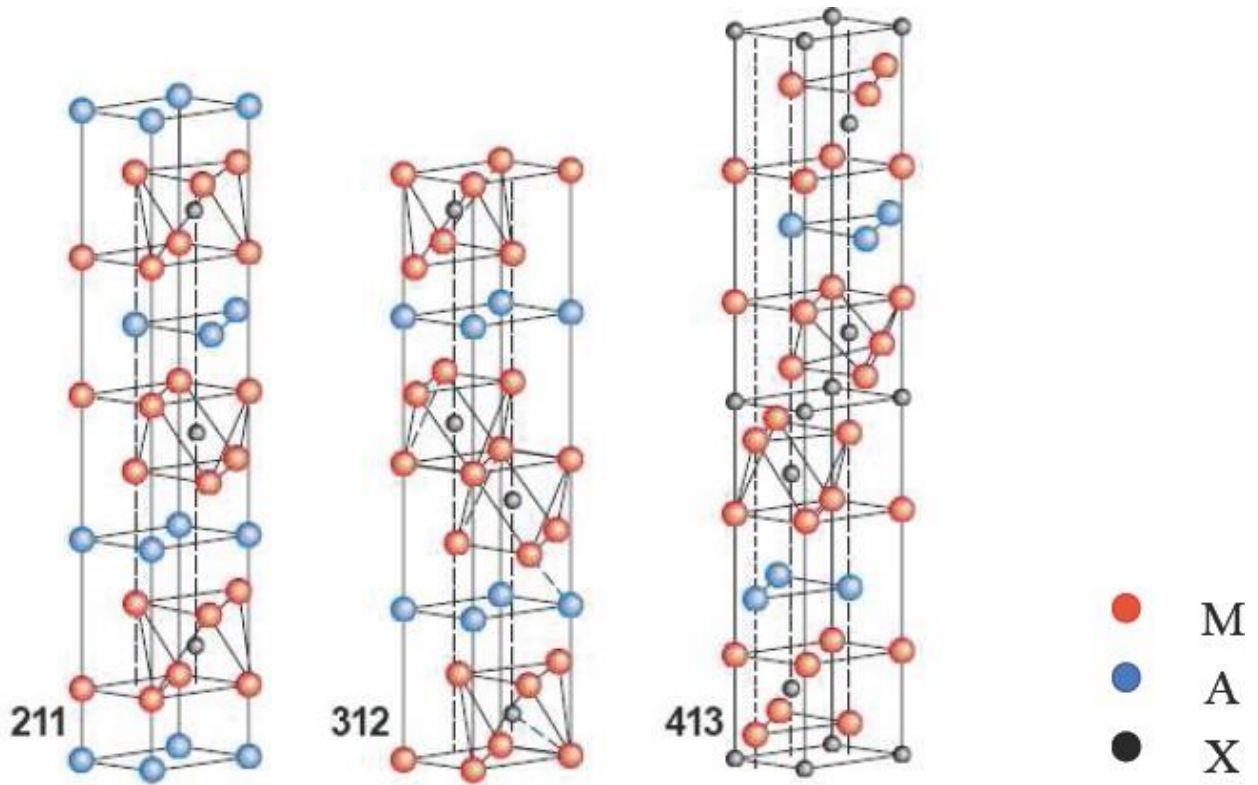


Figure (1.2) : Les trois mailles élémentaires des trois structures des phases MAX :  
 (a) structure 211, (b) structure 312 et (c) structure 413 .[12]

Les trois structures se différencient par leur nombre de couches octaèdres séparant les plans métalliques A. Pour une phase  $M_2AX$  (211) on compte une couche d'octaèdres  $M_6X$ , deux couches pour une phase  $M_3AX_2$  (312), et trois couches pour une phase  $M_4AX_3$  (413), les qualifiant ainsi comme étant des matériaux nano-lamellaires.

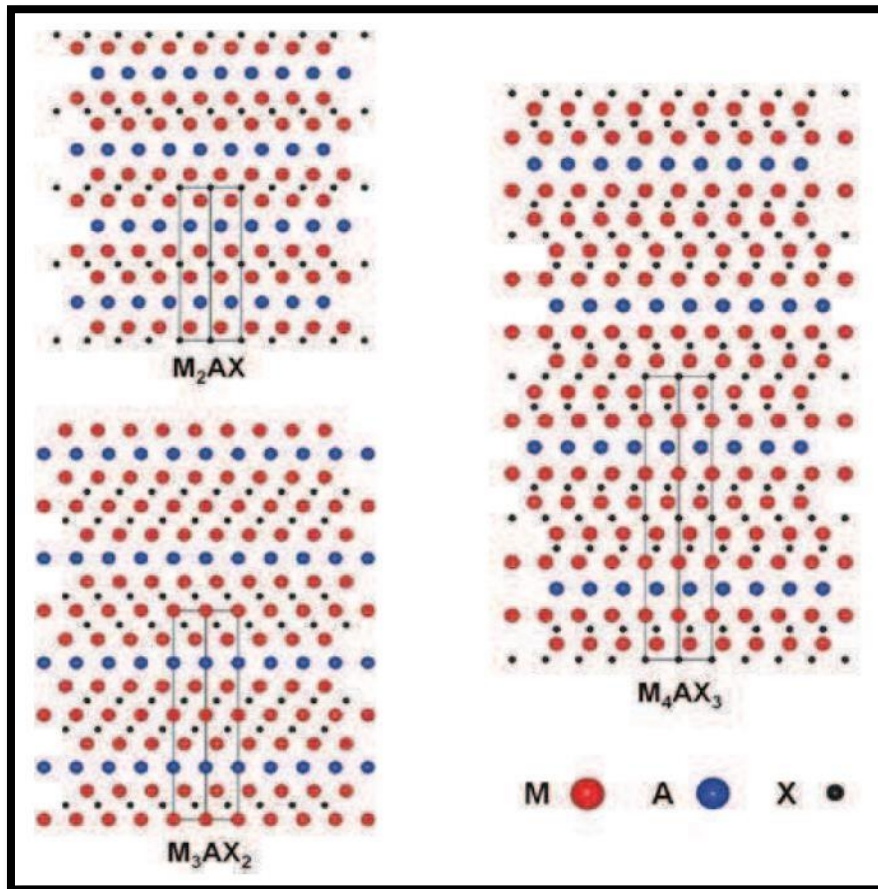


Figure 1.3 : Enchainements des plans pour les structures 211, 312 et 413 .[12]

Cette structure particulière fait que les phases MAX peuvent être qualifiées comme étant des matériaux nano lamellaires ce qui est clairement mis en évidence sur les images de microscopie électronique haute résolution (METHR), a titre d'exemple on observe nettement sur la figure (1.4) un contraste chimique montrant l'alternance des unités  $Ti_3C_x$  et des plans purs de silicium caractéristiques de la structure 312 et  $Ti_3SiC_x$ . [12]



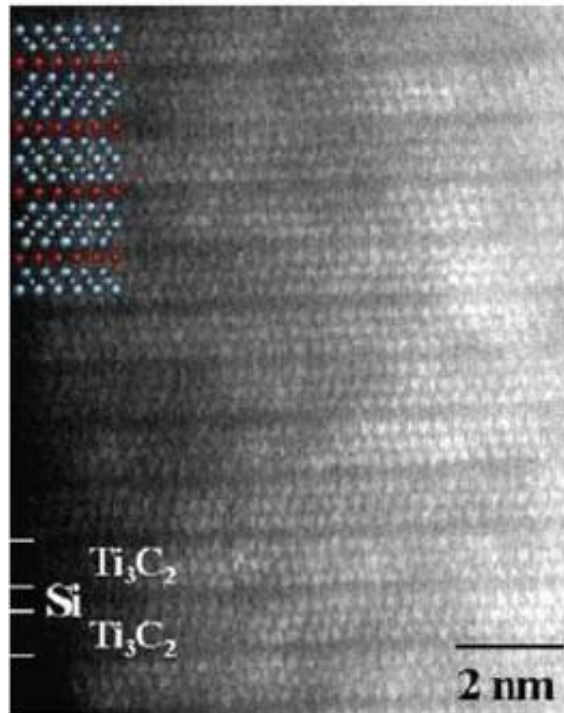


Figure (1.4) : Image METHR de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  [13].

Sur beaucoup de points il existe une ressemblance étroite, tant du point de vue structural que des propriétés, entre la phase  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$  et le composé binaire stœchiométriques  $\text{M}_{n+1}\text{X}_n$  auquel elle s'apparente, il est important ici de rappeler leurs similarités structurales, ainsi, Barsoum [14] a illustré la transformation de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  en  $\text{Tic}$  par un processus comprenant trois étapes représenté schématiquement sur la figure (1.5) [15], (a) on remplace tout d'abord les atomes de silicium par des atomes de carbone, il en résulte une structure de type Na Cl fortement maclée où les plans précédemment occupés par les atomes de silicium sont maintenant des plans miroir, (b) on supprime ensuite le maillage entre unités  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  adjacentes par une rotation autour d'un axe perpendiculaire à l'axe  $c$ , (c) on obtient ainsi un plan (110) de  $\text{Tic}$ , dans le cas de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  à cette transformation est associée une diminution de 15 % en volume de la maille, cette transformation est l'un des modes préférentiels selon lequel  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  réagit et se décompose.

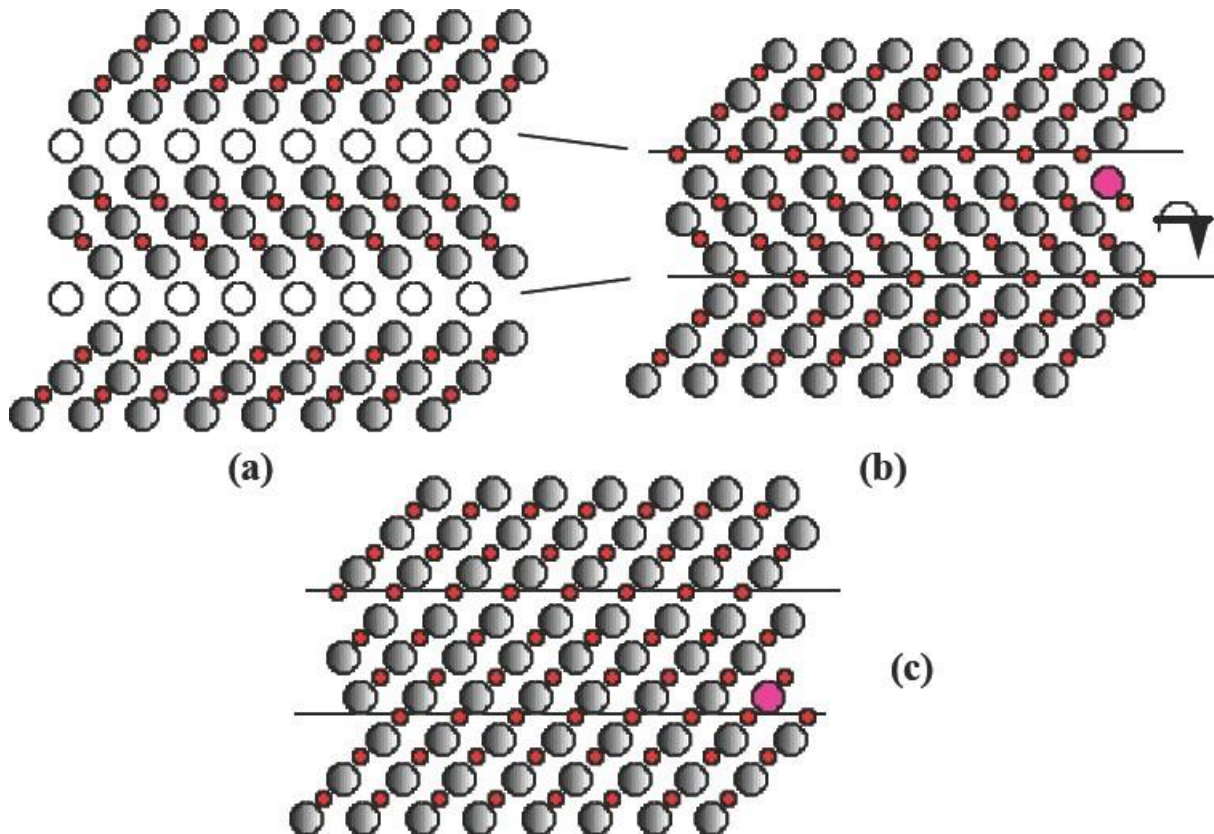


Figure (1.5) : a) plan (1120) de  $Ti_3SiC_2$ , b) remplacement des atomes Si par C et rotation supprimant le maillage, c) structure finale plans (110) de MC.[15]

### 3)- liaison interatomique

Les résultats de calculs sont prouvés que les principaux types de liaison qui se trouve dans les phases MAX sont : métalliques, covalentes et ioniques.

De manière générale, on retiendra que les principales liaisons interatomiques dans les phases MAX sont les suivantes :

- a- Les atomes M et X forment une liaison covalente forte dans les couches **M - X** ce qui contribue à la grande rigidité des phases MAX.
- b- La liaison **M - A** est généralement moins forte que la liaison **M - X**.
- c- La liaison métallique **M - M**.

#### 4)- Microstructure :

La structure générale d'une céramique est schématisée sur la figure (1.5), elle peut être composée de grains d'une même phase ou de phases différentes, séparés par des joints de grains, des défauts, liés aux procédés d'élaboration, peuvent également être présents et fragiliser la structure, ces défauts sont soit des porosités résiduelles après frittage, soit des microfissures apparaissant aux joints de grains lors du refroidissement, la connaissance de, la microstructure (taille de grains), ainsi que du type et de la taille des défauts présents initialement dans la structure est essentielle, ces informations pouvant influencer de façon importante sur le comportement du matériau (par exemple le comportement à la rupture dans le cas des défauts).

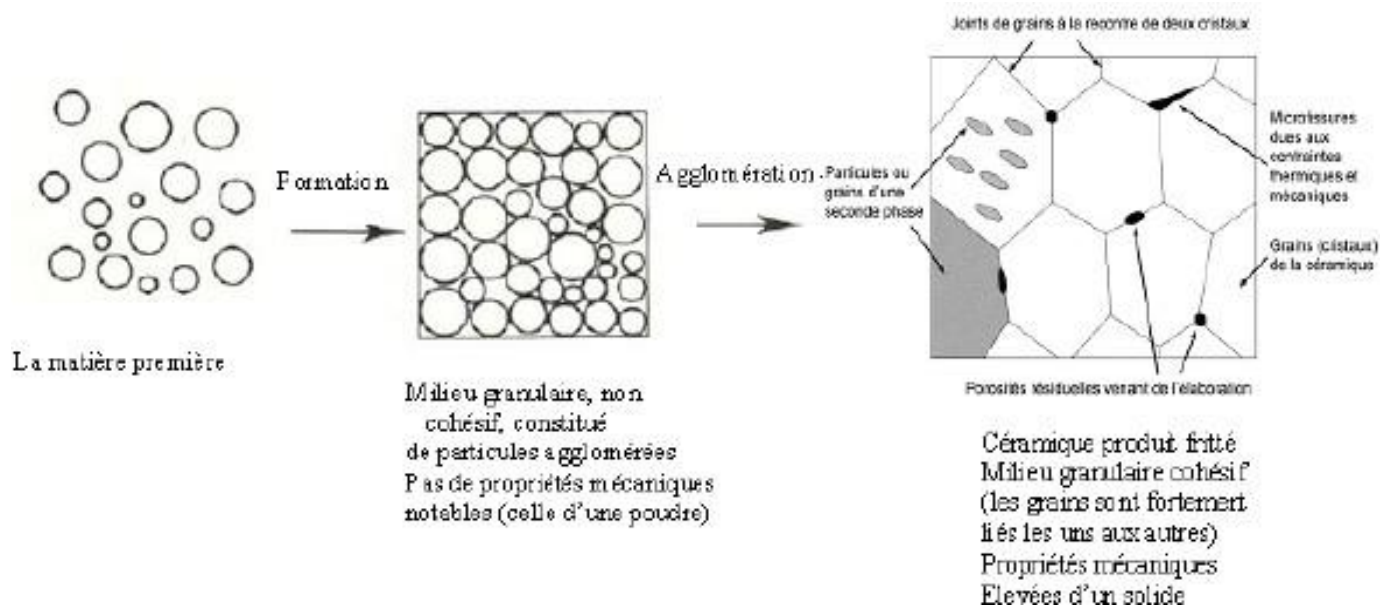
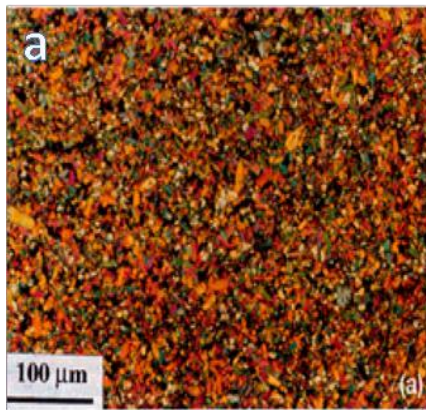


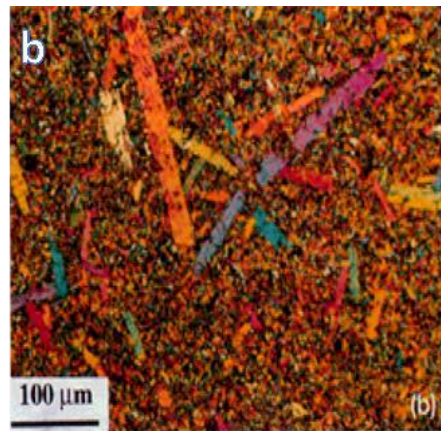
Figure (1.5) : La structure générale d'une céramique.

Lors de la synthèse du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  par passage isostatique à chaud, El-Raghy ont étudié les structures finales obtenues, ce sont trois types de microstructures différents. Ces derniers varient en fonction de la température et le temps de maintien (**Figure 1.6 a, b, c**) : une microstructure à grains fins (autour du micron, notée FG), une microstructure à gros grains (entre quelques dizaines et quelques centaines de microns, notée CG) et une microstructure intermédiaire avec de gros grains dans une matrice de grains fins.

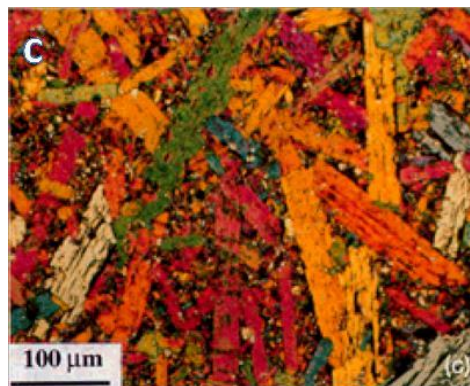
Figure I.6 : Observation optique du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  élaboré par HIP à  $1450^\circ\text{C}$  [16]



Structure FG (t=8h)



Structure CG- FG (t=16h)



Structure CG (t=24h)

### 5) - Propriétés des phases MAX :

Les phases MAX combinent les meilleures propriétés des métaux et des céramiques, thermiquement, élastiquement, chimiquement et électriquement, les phases  $M_{n+1}AX_n$  partagent les mêmes avantages que l'élément binaire  $MX_n$  correspondant.

- Propriétés électriques :

#### Conduction électrique des phases MAX :

Les phases MAX sont de bons conducteurs électriques : Leurs conductivités électriques se situent dans la gamme entre  $0.37 \cdot 10^6 (\Omega \cdot m)^{-1}$  et  $14.3 \cdot 10^6 (\Omega \cdot m)^{-1}$  correspondant des valeurs de résistivité entre  $0.07 \cdot 10^6 (\Omega \cdot m)$  et  $2.7 \cdot 10^6 (\Omega \cdot m)$  ce qui les place dans le domaine de la conduction métallique, comme dans le cas des métaux, leur conductivité augmente linéairement avec la diminution de la température et les résistivités décroissent linéairement lorsque la température décroît [9] (voir la figure (1.7)) et leur comportement peut être décrit par la relation :

$$\rho(T) = \rho_{300} [1 + \alpha (T - 300)]$$

pour  $T > 100K$

Où  $\alpha$  est le coefficient de température de la résistivité.

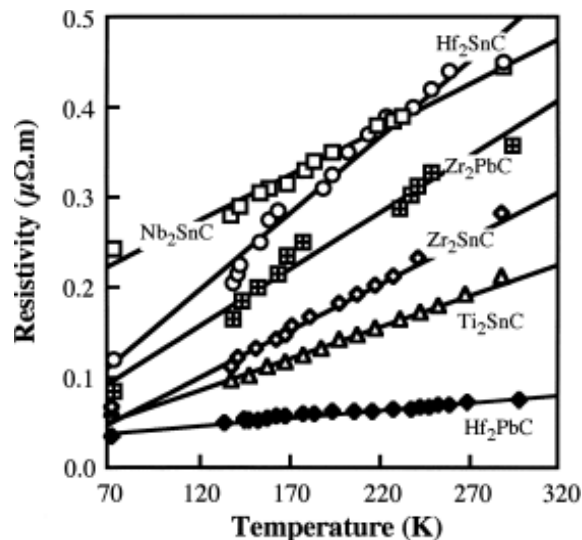


Figure (1.7) : résistivité Électrique de quelques phases MAX en fonction de la température . [17]

Les résistivités des quelques phases MAX sont représentées en fonction de la température dans la figure (1.7), elles sont indiquées que la conductivité électrique de  $\text{Hf}_2\text{SnC}$  s'étend au minimum  $2.2 \cdot 10^6 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  et celle de  $\text{Hf}_2\text{PbC}$  s'étend au maximum  $13.4 \cdot 10^6 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  et les autres tombent dans l'intervalle de  $2.2 \cdot 10^6 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  jusqu'à  $13.4 \cdot 10^6 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ . Ainsi ; on constate que Électriquement, les phases MAX partagent presque les mêmes avantages que l'élément binaire MX correspondant (Voir le tableau (1.2)). On peut noter aussi que la conductivité de  $\text{Hf}_2\text{PbC}$  est comparable celle de l'aluminium

(  $\sigma_{\text{Hf}_2\text{PbC}} = \frac{1}{3} \sigma_{\text{AL}}$  ) Aletsensiblement plus haut que le Pb et Sn (voir le tableau (1.2))

Composés	La résistivité électrique $\rho (\mu\Omega\text{m})$	La conductivité électrique $\rho (\mu\Omega\text{m})$
$\text{Ti}_2\text{SnC}$	0.22	4.54
$\text{Zr}_2\text{SnC}$	0.28	3.57
$\text{Nb}_2\text{SnC}$	0.45	2.22
$\text{Hf}_2\text{SnC}$	0.45	2.22
$\text{Zr}_2\text{PbC}$	0.36	2.77
$\text{Hf}_2\text{PbC}$	0.075	13.33
$\text{Ti}_3\text{SiC}_2$	0.22	4.54
TiC	0.4-0.59	2.5-1.69
ZrC	0.34-0.59	2.94-1.78
NbC	0.56	1.78
HfC	0.45-0.37	2.22-2.70
Sn	0.1	10
Pb	0.2	5

**Tableau (1.2): La résistivité et la conductivité Électrique de quelques composés**

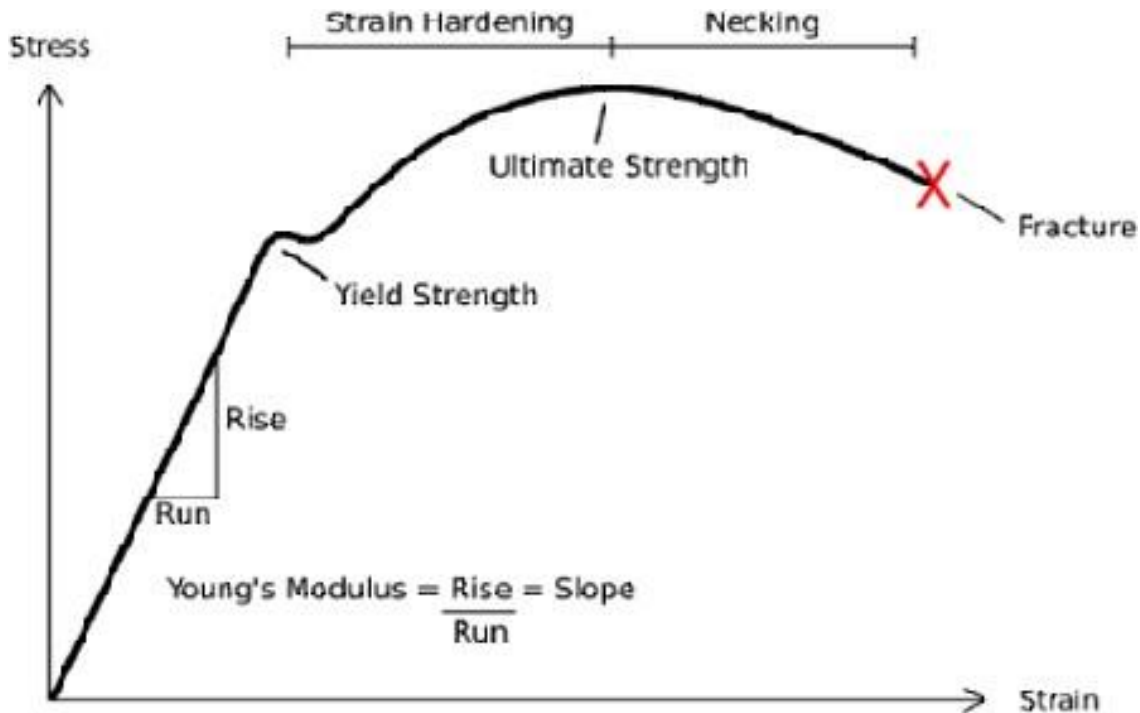
**binaries et ternaries .[17]**

- **Les propriétés élastiques :**

Soumis une contrainte, un cristal se déforme de manière linéaire par rapport cette Contrainte pourvu que la déformation engendré soit faible, lorsque la contrainte est Supprimé, le matériau revient dans son état standard de manière réversible, ce comportement observé pour tous les matériaux est dit Élastique, si la déformation dépassent certain seuil, deux comportements sont observés : [18]

**Matériaux fragiles:** Le matériau rompt avant d'avoir quitte le régime élastique, la rupture dite fragile est caractérisé par l'absence de déformation plastique macroscopique et donc par la propagation très rapide des sùres avec faible consommation d'énergie, la rupture est bien nette, elle suit des plans cristallographiques, on parle de rupture par clivage (exemple: Verres, céramiques et basse température les métaux cubiques centrés ou certains polymères).

**Matériaux ductiles:** Au-delà du régime élastique (marqué par la limite d'élasticité ) apparat le régime plastique, voir **figure (1.8)**, le matériau commence se déformer de manière irréversible, ceci se produit par un glissement des plans atomiques les uns sur les autres, ce glissement de plans atomiques se fait grâce au déplacement de défauts linéaires appelés dislocations, de la limite d'élasticité la contrainte ultime, on observe un régime de durcissement par déformation plastique aussi appelé écrouissage .[19]



**Figure (1.8) : Courbe contrainte-déformation typique d'un matériau ductile.**

Ce durcissement est dû aux mouvements des dislocations atomiques, enfin au-delà de la contrainte ultime, un étranglement se forme (necking) puis le matériau rompt, la limite d'élasticité d'un matériau dépend de plusieurs facteurs dont les principaux sont :

- ❖ Les forces de cohésion interatomique: Plus les liaisons entre atomes sont importantes, plus il est difficile de les déplacer donc plus la limite d'élasticité est élevée.
- ❖ La structure cristalline : Les glissements - les déplacements des dislocations se font plus facilement sur les plans atomiques ayant une forte densité, les cristaux ayant le plus de possibilités de glissements sont les cristaux de structure cubique à face centrée, de fait, les matériaux les plus ductiles or plomb, aluminium, cuivre sont cubiques à face centrée.
- ❖ Les atomes étrangers bloquent les dislocations, les métaux purs sont plus ductiles que les métaux alliés.
- ❖ Les dislocations sont bloquées par les joints de grain, plus il y a de joints de grain, donc plus les cristallites sont petits, plus la limite d'élasticité est élevée.



- ❖ Les dislocations se bloquent entre elles, plus le matériau contient de dislocations, plus la limite d'élasticité est élevée (écrouissage). Ces facteurs dépendent entre autres de la température donc la limite élastique dépend elle aussi de la température.

L'élasticité d'un matériau interprété par une grandeur physique appelée le module élastique, ce module mesure de la rigidité d'un matériel, les solide qui sont soumis aux petites déformations sont décrit par la loi de Hooke

$$\sigma = Y \varepsilon$$

où **Y** est de Young et **o** est la contrainte éprouvée par le matériel.

Les phases MAX sont élastiquement rigide sont caractérisé par un module de Young autour de **300 GPa** , les structure **211**, comportant moins de liaisons **M-X** que les autres sont un peu moins rigides que les composés **312** . $E(\text{Ti}_2\text{SnC})=275,4\text{GPa}$ , $E(\text{Zr}_2\text{SnC})=252,1\text{ GPa}$  et  $E(\text{Ti}_3\text{SiC}_2)=320\text{ GPa}$ . De la même manière les modules de compression B de toutes les structures des phases MAX sont compris entre **120 GPa** et **200 GPa** (par exemple **B (Ti<sub>2</sub>SnC = 159 GPa, Zr<sub>2</sub>SnC = 149 GPa)**).[20]

Les coefficients de Poisson de tous ces matériaux est proche **0,2** , bien que les températures de Debye des phases MAX soient relativement élevées et comparables à celles des céramiques plutôt qu'à celles des métaux.

- **Propriétés chimiques :**

Les phases MAX présentent d'excellentes résistances électrique et thermique, ces critères leur permettent l'implication en applications à haute température, cependant, pour cela la résistance à l'oxydation est un facteur tout autant majeur.

De nos jours, les études sur l'oxydation des phases MAX ont aboutis à compter trois types d'oxydes : l'oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>), l'oxyde de chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [21]

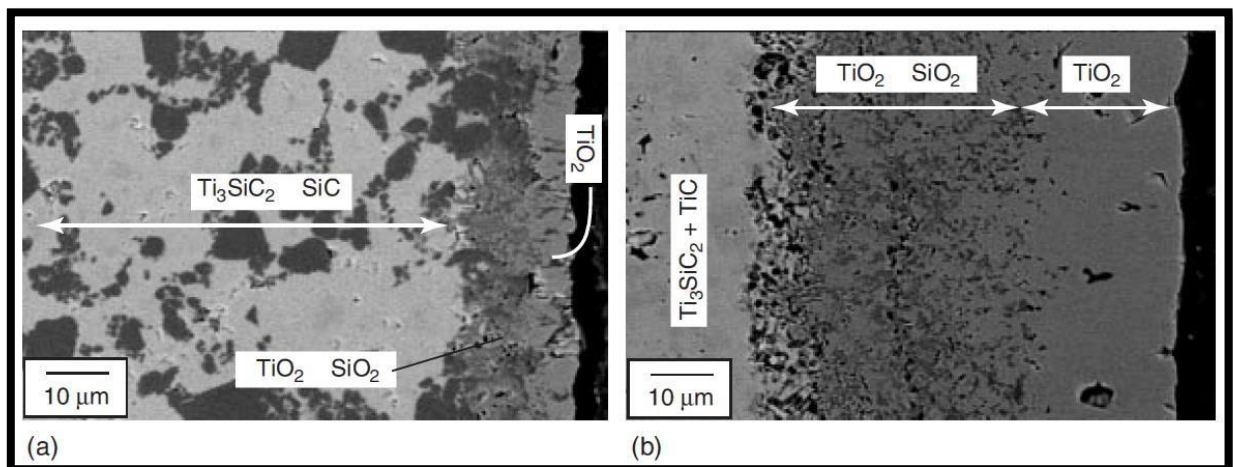
Généralement la formule d'oxydation des phases MAX est la suivante :



Des études sur l'oxydation des phases MAX à base de Titane (Ti) ont eu une couche de pure de TiO<sub>2</sub> puis une autre couche interne qui est un mélange de TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>, si on prend le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> comme exemple.

Ces résultats sont obtenus après l'étude faite par Barsoum, El Raghy et Ogbuji en 1997, ont démontré que la résistance à l'oxydation de la phase MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> avec 30 % de phase secondaire de carbure de silicium (SiC) est meilleure face à la même phase et même pourcentage de phase secondaire de carbure de titane (TiC).

Ces études ont été confirmées en 2008 par Zhang et al. La résistance à l'oxydation de la phase Max Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est améliorée avec un pourcentage plus élevé de carbure de silicium (SiC). La Figure (1.9) montre une imagerie MEB des deux phases MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/SiC et Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/TiC.



**Figure 1.9 : Imagerie MEB qui montre la couche d'oxydation des deux phases MAX a) Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/SiC et b) Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/Ti [21]**

Dans le cas d'autres phases MAX tels que Ti<sub>2</sub>AlC et Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, les résultats obtenus est une couche de TiO<sub>2</sub> plus une couche protectrice d'Alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Une imagerie MEB de la phase MAX Ti<sub>2</sub>Al oxydé à l'air avec une température de 1350°C et un temps de maintien de 2800h est illustrée sur la **Figure (1.10)** Cette couche augmente avec l'augmentation de la température et le

temps de maintien jusqu'à un certain stade de saturation ou la cinétique est plus lente que la parabole.

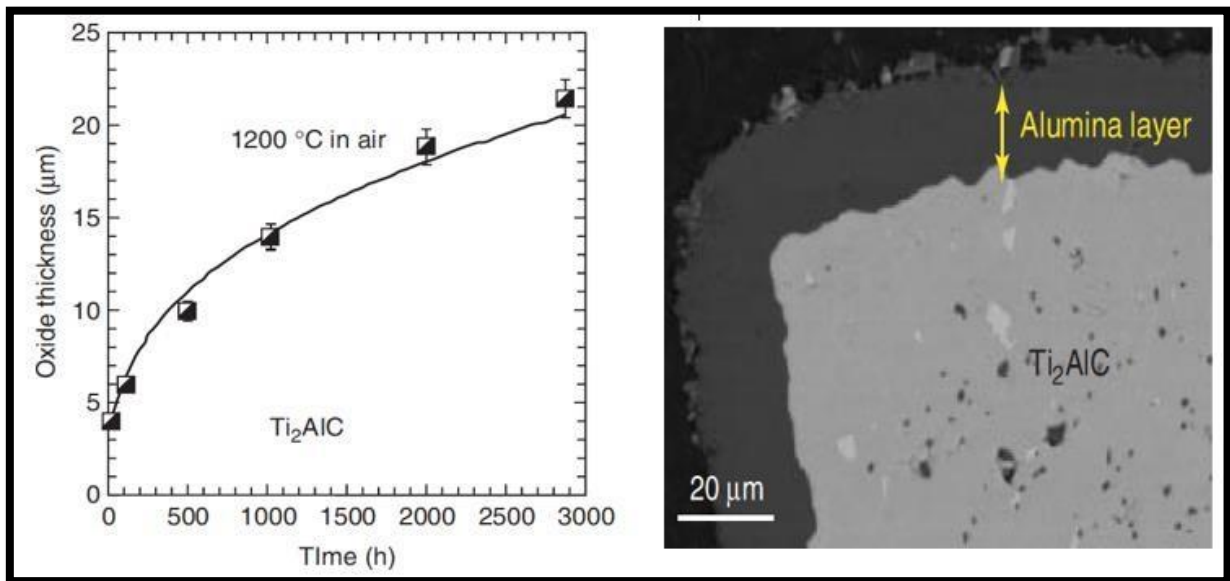


Figure (1 .10):a. Imagerie MEB de la phase MAX  $Ti_2AlC$  oxydé à l'air à 1350°C, pendant 2800h. b. L'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps de maintien [21]

- **Propriétés thermique :**

Les phases MAX sont candidats pour de nombreuses applications à haute température, cependant il est important de comprendre leurs propriétés thermiques et leur comportement à haute température

Comme la majorité des céramiques techniques, les phases MAX sont également de très bons conducteurs de chaleur, avec des conductivités thermiques se situant dans la gamme de 12 à 60 W/ (m .K) à température ambiante [21]

## Conductivité thermique ;

La dépendance en température des conductivités thermiques,  $k_{tot}$  est présent dans la fig. 1.16 pour les composés ternaires  $Ti_3SiC_2$  [22],  $Ti_2AlC$  [23],  $Ti_4AlN_3$  [24] et  $Nb_2SnC$  [25].  $Ti_2AlC$  possède la conductivité thermique la plus élevée,  $Ti_4AlN_3$  la plus faible avec  $Ti_3SiC_2$  et  $Nb_2SnC$  entre les deux. Les conductivités thermiques de  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3SiC_2$  sont plus élevées que celle du titane pur.

On observe une variabilité des pentes des courbes. Elles sont positives pour  $Nb_2SnC$  et  $Ti_4AlN_3$  et négatives pour les deux autres composés. En général,  $k_{total}$  est donné par :

$$k_{total} = k_e + k_{ph}$$

ou  $k_e$  et  $k_{ph}$  sont respectivement les contributions des électrons et de photon à  $k_{tot}$ . La partie électronique  $k_e$  peut être estimée par la loi de Weidman-Franz :

$$k_e = \frac{L_0 T}{\rho}$$

Où  $\rho$  est la résistivité électrique à la température  $T$ , et  $L_0$  le nombre de Lorenz égal à  $2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\cdot\Omega/\text{K}^2$ . Comme décrit précédemment, à des températures plus élevées que 70 K, les résistivités peuvent être représentées par :

$$\rho = at + b$$

Où  $a > 0$ , et  $b$  est l'intersection à 0 K. A plus hautes températures nous avons :

$$k_e = \frac{L_0 T}{at + b}$$

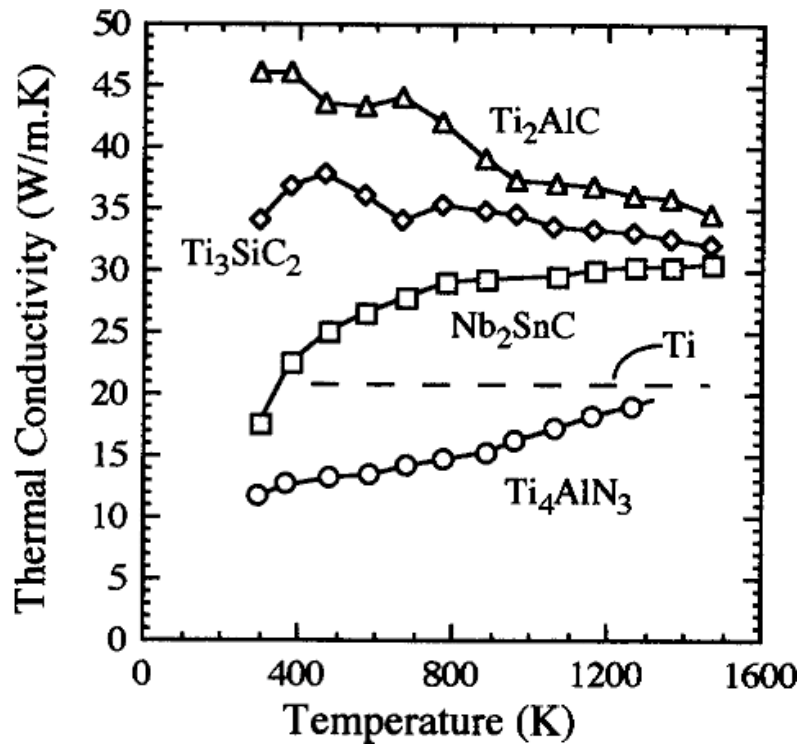


Fig. 1.11 – dépendance en température de la conductivité thermique des composés ternaires. Les résistivités du titane pur ont été superposées.

Reconnues comme étant des composés relativement réfractaires, les phases MAX présentent un comportement unique en matière de décomposition et cela sans atteindre l'état de fusion (ils ne fondent pas). Cela est expliqué par le simple fait que ces composés ne possèdent absolument pas de température de fusion et aussi par le phénomène de décomposition péristaltique au cours duquel les phases MAX manifeste une phase liquide riche en élément A et en une phase  $Mn+1Xn$  de carbures ou de nitrures.

Généralement, la température de début de décomposition varie de 850°C pour le Cr<sub>2</sub>GaN, [26] allant à des hautes températures pour certains phase MAX, à titre d'exemple le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, qui sont réfractaires jusqu'à des températures supérieures à 2300°C [27]. On observe alors une décomposition où il se produit la perte de l'élément A qui s'évapore généralement dans le cas d'un milieu inerte.

-A partir de ces relations les paramètres du tableau 1.5 sont déduits des valeurs de résistivités électriques du tableau 1.3. Les mesures de conductivités pour  $TiC_x$ ,  $TiN_{0,99}$  et  $NbC_x$  sont également présentées.

<i>Composés</i>	<i>k<sub>total</sub> à</i>		<i>300K</i>		<i>1300K</i>	
	300K	1300K	<i>k<sub>e</sub></i>	<i>k<sub>ph</sub></i>	<i>k<sub>e</sub></i>	<i>k<sub>ph</sub></i>
$Ti_3SiC_2$	34	33	33 (97%)	~ 1 (3%)	32 (97%)	~ 1 (3%)
$Nb_2SnC$	17.5	30.5	12.5 (72%)	5 (28%)	25 (82%)	5(18%)
$Ti_4AlN_3$	12	20	2.8 (23%)	9.2 (77%)	10 (50%)	10 (50%)
$Ti_2AlC$	46	36	20 (43%)	26 (57%)	NA	NA
$TiC_x$	33.5	39	12 (36%)	21.5 (64%)	24 (66%)	15 (38%)
$TiC_{0,96}$	14.4	33.4	7.35 (50%)	7.05 (50%)		
$TiN_{0,99}$	27.4	45.3	29.4			
$NbC_x$	14		21			

**Tab. 1.3 – Quelques valeurs de conductivité thermique (W/m K) pour un certain nombre de carbures ternaires,  $TiC_x$ ,  $TiN_{0.99}$  et  $NbC_x$  [28]**

- En résumé, des études supplémentaires sont nécessaires pour affirmer ou infirmer les informations discutées ci-dessus. Il est cependant possible de conclure que les propriétés thermiques des phases MAX dépendent essentiellement de la façon dont est lié l'élément A à la structure. Dans le cas où A est faiblement lié, les couches d'éléments A sont, potentiellement des diffuseurs de phonons et dans ce cas la contribution  $k_{ph}$  à  $k_{tot}$  peut être considérablement réduite. De plus, une forte diffusion phonon-défaut est toujours possible. Finalement, la raison pour laquelle ces phases conduisent bien la chaleur est essentiellement due à leur bonne conductivité électrique.

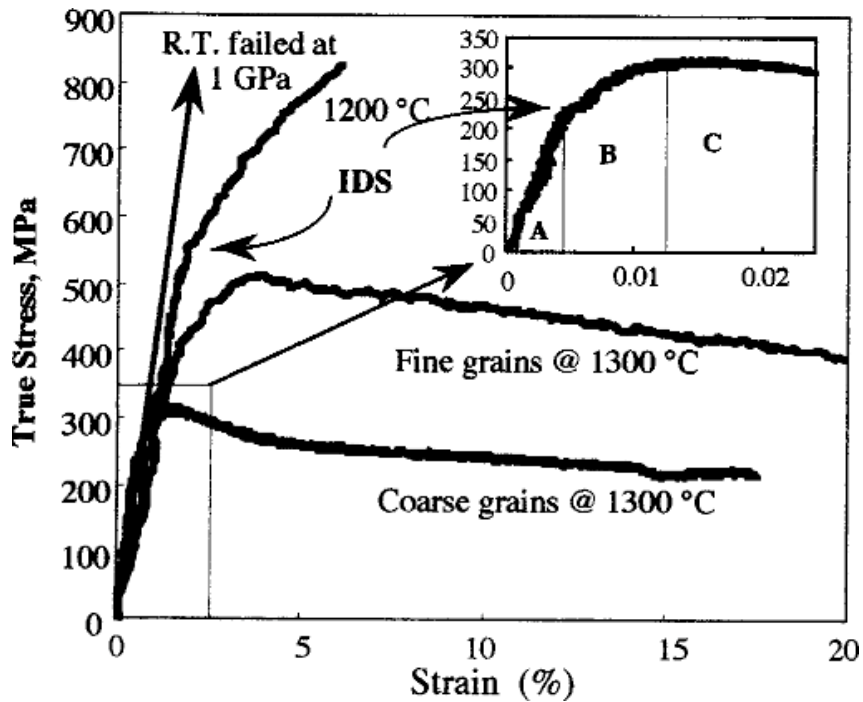
- **Propriétés mécanique:**

Les propriétés mécaniques des phases MAX sont étonnantes. La majorité des études a été effectuée sur le composé  $Ti_3SiC_2$ . Comme la plupart des matériaux, les propriétés mécaniques de  $Ti_3SiC_2$  dépendent de la taille des grains. Dans les prochains paragraphes, on fera allusion à deux types de microstructures différentes : microstructures à petits grains (FG : fine grains) et gros grains (CG : Coarse Grains).

### **Comportement en traction et en compression :**

Les courbes déformation-contrainte typiques des composés  $Ti_3SiC_2$  déformés par compression à différentes températures sont reproduites sur la figure 1.12 [29]. A température ambiante et pour une vitesse de déformation de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , la rupture est fragile. La contrainte à la rupture est fonction de la taille de grains : pour les microstructures à petits grains elle a lieu à environ 1 GPa et pour celles à gros grains à environ 700 MPa. A  $1200^\circ\text{C}$  il apparaît une zone non linéaire dans la courbe de déformation-contrainte suivie d'une région de durcissement. A  $1300^\circ\text{C}$ , la réponse déformation-contrainte en compression, présente trois étapes, dénotées respectivement A, B, C (Fig. 1.12).

(a) un régime élastique (b) une étape de déformation inélastique, ou régime de durcissement apparent, et (c), un adoucissement avant rupture. A plus hautes températures, l'étendue du régime d'adoucissement est plus importante que celui du régime de durcissement. Les allongements à la rupture sont alors supérieurs à 15 %.



**Fig. 1.12 – Courbes d’éformation-contrainte de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> a différentes températures pour différentes tailles de grains. On remarquera ici l’apparition de 3 régimes en compression[29]**

Puisque la transition entre les régimes de déformation plastique ne correspond pas a une véritable limite élastique, la contrainte a laquelle apparait cette transition est appelée contrainte de déformation inélastique (CDI). Un tracé des CDI en fonction de la température pour des essais de compression est présente sur la figure 1.13. Il est clair qu’un adoucissement important apparait pour des températures supérieures a 1100°C. Cette dernière température peut être considérée comme la température de transition fragile-ductile du matériau. D’après la figure 1.13, la CDI dépend fortement de la microstructure de l’échantillon : elle est plus élevée pour les microstructures à grains fins pour des essais en compression. De plus elle varie beaucoup selon la nature de l’essai pour une microstructure donnée.



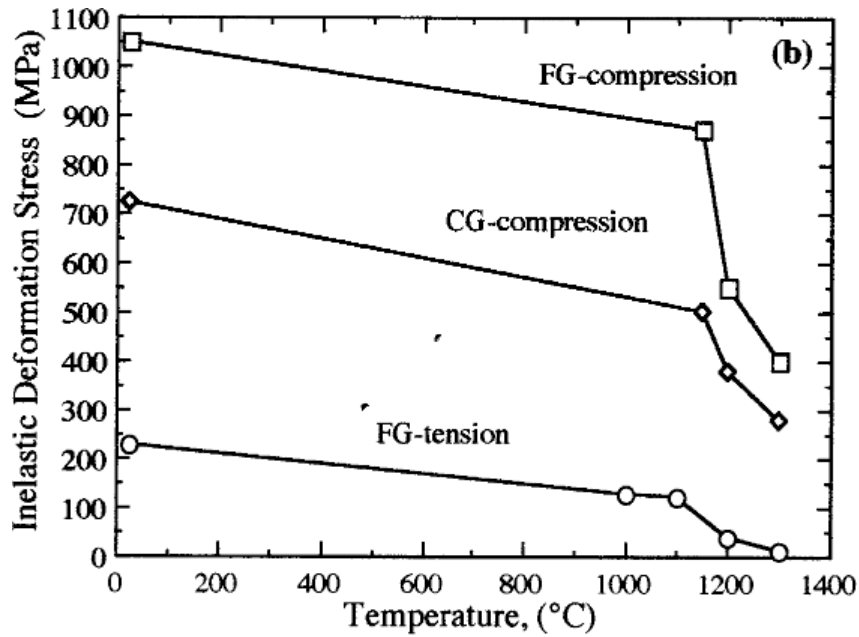
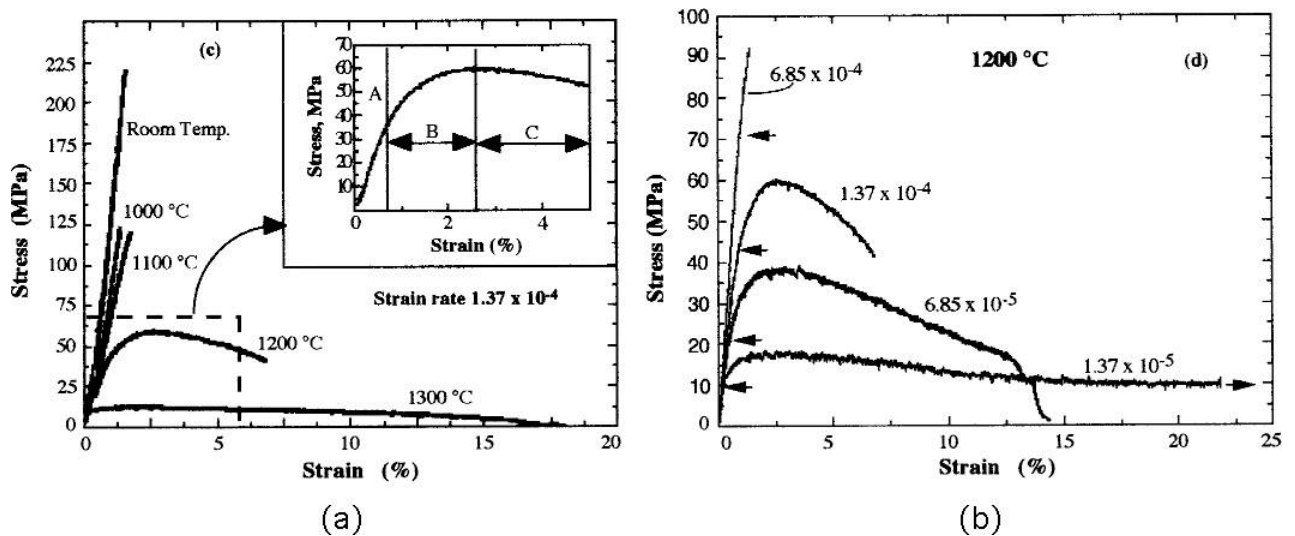


Fig. 1.13 – Courbes contraintes de déformation inélastique pour différentes microstructures de  $Ti_3SiC_2$

La dépendance en température de la réponse en tension des échantillons à grains fins [30], (figure 1.14) pour une vitesse de déformation de  $1.38 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ , est semblable à celle obtenue lors d'essais en compression : on observe ici aussi un adoucissement considérable supérieur à  $1100^\circ C$ . Les allongements à la rupture dépendent de la température mais aussi de la vitesse de déformation. Une telle sensibilité à la vitesse de déformation, proche de 0.5, correspond davantage à un comportement de solides superplastiques qu'à des métaux ou céramiques classiques [31][32][33]

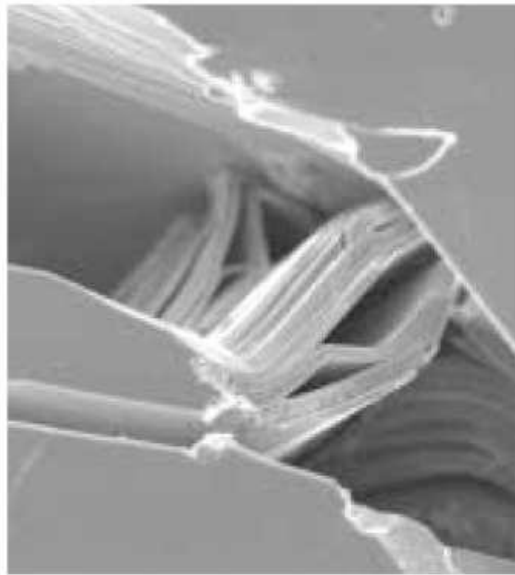


**Fig. 1.14 – Courbes contraintes de déformation en tension Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (petits grains) : (a) : en fonction de la température (b) en fonction de la vitesse de déformation a 1200 °C**

Il est important de noter que malgré leurs différences évidentes, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et la glace se comportent de manière très similaire quand on compare leurs propriétés mécaniques [34]. Ce résultat plutôt surprenant provient du fait que ces deux matériaux sont des solides polycristallins plastiquement très anisotropes : la déformation se fait majoritairement, si ce n'est exclusivement, par glissement dans les plans de base. Cette anisotropie explique en l'occurrence pourquoi la réponse de ces solides aux contraintes est si dépendante de la vitesse de déformation. Si la contrainte est appliquée rapidement, les deux matériaux sont fragiles mais si la vitesse de chargement devient faible, ils deviennent légèrement plastiques (figure 1.14 b). Dans chaque cas les microfissures et la nature des liaisons jouent un rôle déterminant dans leur réponse fragile.

### **Mécanisme de déformation et " kink band " :**

La formation des bandes de pliage apparait 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 a observer la formation de bandes de pliage pour des cristaux hexagonaux de zinc sollicités parallèlement a leur plan de base [35]. Plus tard



**Fig. 1.15 – bandes de déformation dans  $Ti_3SiC_2$  reliées par des ligaments provenant de grains fortement déformés**

Hess et Barrett [36] 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 1.16). 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 delà d'une valeur critique, cette valeur devient suffisante pour créer dans un volume, des paires de dislocations de signes opposés qui se déplacent en direction opposée (figure 1.16 a). Il en résulte l'apparition de deux régions où le réseau est fortement perturbé séparées l'une de l'autre et d'un cristal non déformé par deux sous-joints de flexion bien définis et notés BC et DE sur la (figure 1.16 b). Ces sous-joints contiennent des dislocations coins de même signe ce qui induit une rotation des plans cristallins. De tels sous-joints de flexion ne peuvent exister que dans les matériaux qui ne sont pas sujet au maclage. Les métaux hexagonaux ou les alliages ayant un rapport  $c/a > 1.73$  présentent ce comportement sous l'effet d'une contrainte de compression [36]. Il n'est donc pas surprenant que les phases MAX, dont le rapport  $c/a$  est bien supérieur à cette valeur, se déforment suivant ce mécanisme [35]. Selon ce modèle il n'est pas nécessaire que le plan ou apparat le sous-joint de flexion coïncide avec un plan cristallographique, son orientation dépende simplement de la contrainte appliquée.

## Resistance a l'endommagement :

La dureté des phases MAX est faible et plutôt anisotrope par rapport à la dureté des phases MX. La dureté des phases ternaires synthétisées jusqu'à présent est généralement comprise entre 2 et 5 GPa. La valeur la plus élevée de 5.5 GPa est observée dans le cas de  $Ti_3AlC_{0.5}N_{0.5}$  [37]. Pour certaines phases MAX comme  $Ti_3AlC_2$ , la dureté est fonction de la charge appliquée (fig. 1.17).

Les céramiques poly cristallines sont fragiles à température ambiante. C'est pour cette raison que les céramiques poly cristallines sont difficiles à usiner, sensibles aux chocs thermiques et à la présence de défauts pouvant être introduits pendant leur élaboration. Cela rend les phases MAX d'autant plus intéressantes puisqu'elles sont raisonnablement usinables.

La tolérance à l'endommagement de  $Ti_3SiC_2$  et de  $Ti_3AlC_2$  [38] en fonction de la charge appliquée est représentée sur la figure (1.17). Le comportement attendu pour une céramique parfaite est représenté en pointille. La zone hachurée sur l'axe des ordonnées représente la résistance à la flexion résultant des fissures naturelles dans le matériau.

Il est bien visible que pour  $Ti_3AlC_2$  la résistance à la flexion post-indentation n'est pas fonction de la charge. Le matériau étant relativement mou (dureté comprise entre 5 GPa et 3.5 GPa), une indentation sous une force de 300 N induit la création de défauts de taille avoisinant 0.4 mm. Un tel défaut représente près de 20% de la largeur de l'échantillon et 27% de son épaisseur mais la baisse de la résistance à la flexion n'est que de 25% (passe de 375 à 300 MPa). Une indentation avec une force appliquée de 100 N ne réduit la valeur de la résistance à la flexion que de 7%. Ces commentaires restent vrais pour  $Ti_3SiC_2$  pour lequel la résistance à la flexion est représentée en fonction de la charge appliquée pour deux tailles de grains (fig. 1.17). La diminution de la résistance est plus importante dans le cas de ce composé, les fissures naturelles de  $Ti_3SiC_2$  étant du même ordre de grandeurs que les tailles de grains.

Les indentations Vickers dans les solides les plus fragiles entraînent la formation de fissures abruptes qui naissent typiquement aux coins de l'empreinte

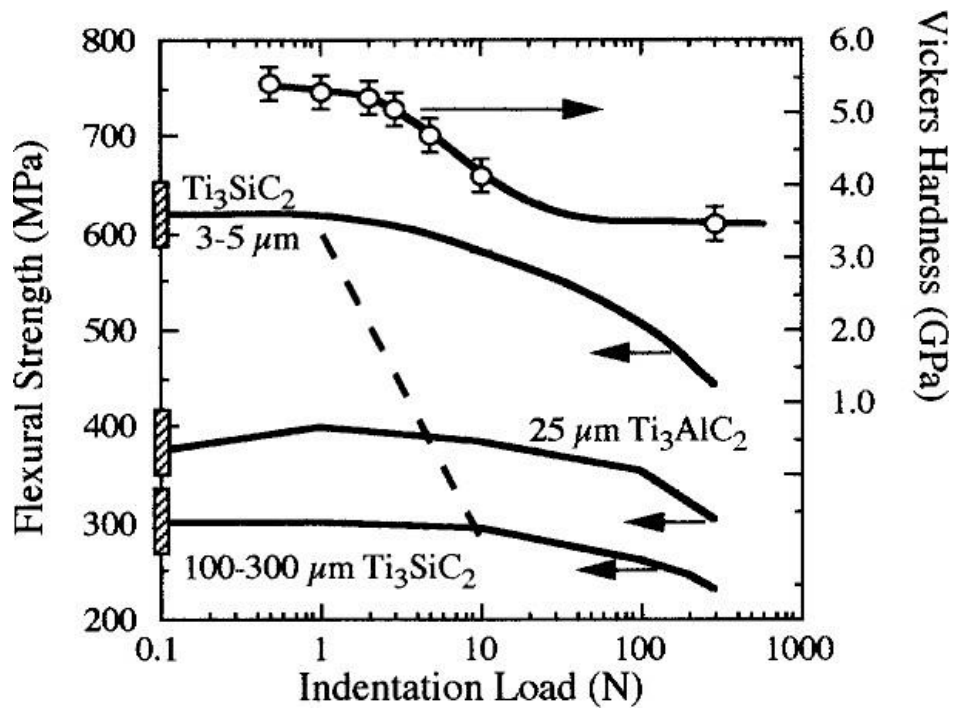


Fig. 1.17 – Resistance a la flexion des phases MAX[38]

Resistance a l'oxydation :

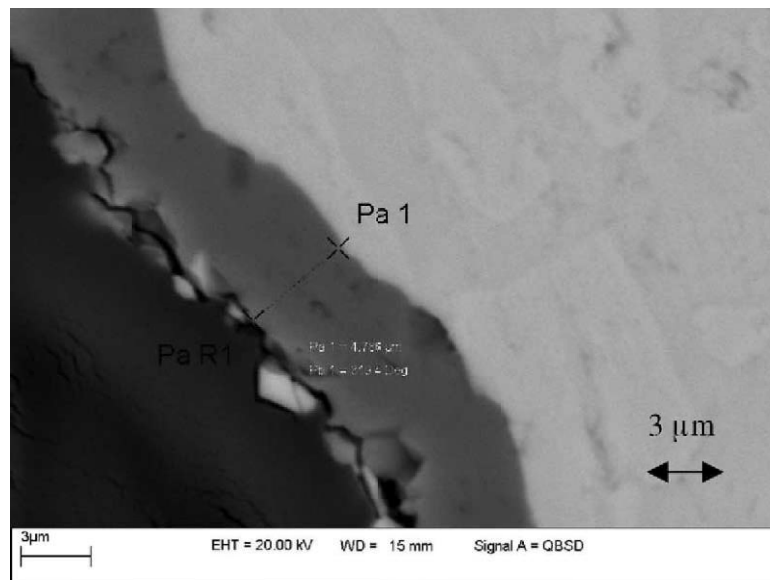
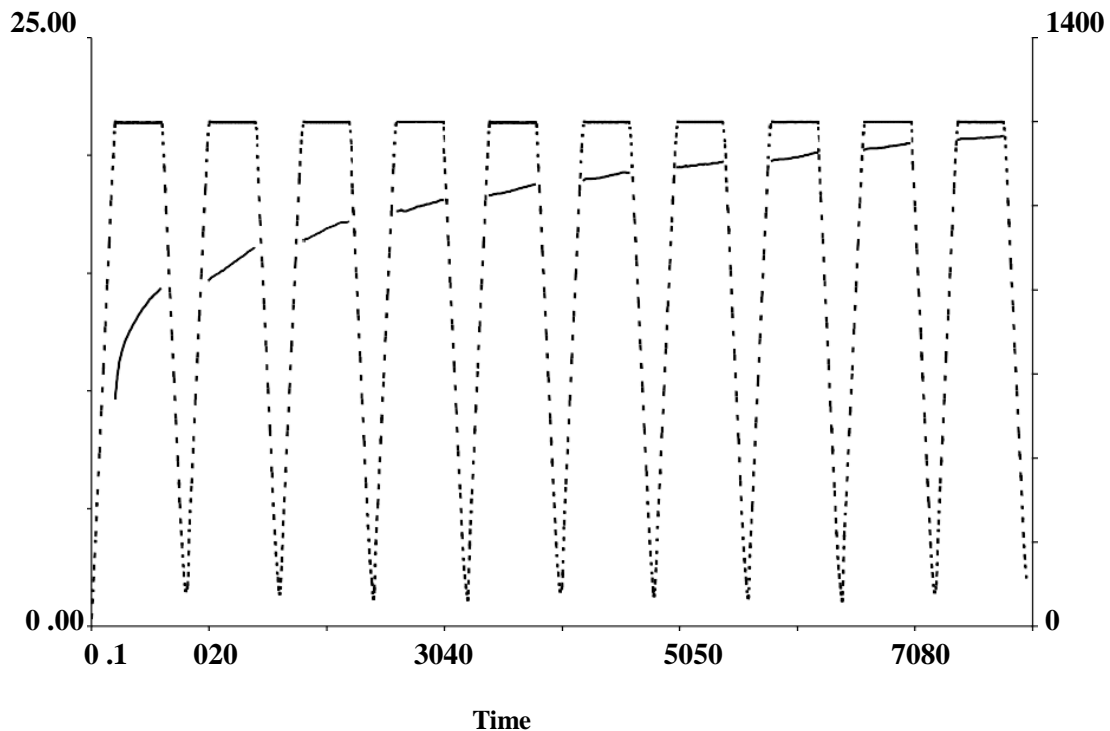


Fig. 1.18 – Image en microscopie électronique à balayage : apparition d'une couche de 5 μm après oxydation a 1100°C, 1200°C et 1300°C pendant 8h a chaque température.[39]

La figure (1.18) image la couche d'oxyde formée suite à l'oxydation. Elle présente une épaisseur d'environ 5  $\mu\text{m}$ . Elle est dense et adhérente au matériau. Pour vérifier la stabilité de cette couche l'échantillon a ensuite été placé dans un four pendant 1000 h à 1200°C à l'air. On observe la formation d'une couche d'alumine à la surface de l'échantillon en sortie de test. Il s'en est suivi un test de 500 h à 1400°C et à 1500°C. La couche d'alumine reste adhérente.

Dix cycles d'oxydation ont par la suite été accomplis à l'air à 1200°C. Le déroulement de chaque cycle est représenté sur la (figure 1.18). La masse de l'échantillon ne diminue pas, laissant à penser que la couche d'oxyde est imperméable. Ce résultat n'est pas surprenant puisque les coefficients d'expansion thermique (CTE) de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont tous deux égaux à  $8 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ . Par conséquent, il ne se développe pas de contrainte thermique durant la montée en température et le refroidissement.

L'adhérence de la couche d'alumine a été contrôlée par résistivité en utilisant une résistance de contact entièrement fabriquée en  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ . Après 250 h de fonctionnement à 1350°C l'alumine est toujours adhérente ce qui laisse à penser que la résistivité n'a que très peu variée. Ces résultats prometteurs illustrent le fait que  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  pourrait être utilisé pour des applications hautes



**Fig. 1.18– Cycle d'oxydation de  $Ti_2AlC$  a  $1200^{\circ}C$  avec un taux de montée en température et de refroidissement de  $10^{\circ}C/min$  suggérant une adhérence de l'oxyde sur la surface de l'échantillon.[39]**

Températures par exemple pour faire des résistances de four.

## **6)- Elaboration des phases MAX :**

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

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

- La technique HP « Hot pressing » [40]
- La technique SPS « Spark Plasma Sintering » [41]
- La technique SC « Slip Casting » [42]
- La technique HIP « Hot Isostatic Pressing » [43]

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

Concernant les films minces, trois techniques de synthèse de phases MAX sont généralement utilisées : [44]

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

## **7)- Métallurgie des poudres :**

Contrairement aux procédés de la métallurgie classique, qui font toujours intervenir la solidification d'un métal fondu, la métallurgie des poudres part d'une poudre métallique et utilise un procédé de consolidation appelé frittage. Celui-ci peut être défini comme une réaction entre particules d'une masse de poudre qui entraîne la formation d'un solide continu cohérent.

La réalisation de multilatéraux par métallurgie des poudres a déjà été étudiée pour différentes géométries : multicouche, bibague, matrice-inclusions, film sur substrat, composition à gradient... D'autres études ont mis en évidence les difficultés de mise en œuvre de ce type de pièces, avec des biomatériaux:

-métal/métal (Ti/Al<sub>3</sub>Ti, acier/acier)

-céramique/céramique ( Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>)

-ou encore métal/céramique (W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti/TiB<sub>2</sub>/B, NiCr/ZrO<sub>2</sub>, acier/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Dans les fabrications qui sont les plus importantes en tonnage, la filière comprend trois opérations essentielles :

- l'élaboration de poudres métalliques compressibles ; les poudres peuvent être des métaux purs ou des alliages, elles peuvent être mélangées entre elles ou à d'autres poudres, des non-métaux ou des composés métalliques tels que les oxydes ou les carbures ; le mélange comprend, en outre, une faible proportion d'une poudre d'un lubrifiant solide ;
- la compression à froid de la poudre dans des outillages qui donne une pièce agglomérée, manipulable, de forme et de dimensions précises ; la pression uni axiale est comprise entre 200 et 800 MPa ;



- le frittage qui consiste à chauffer les comprimés à une température élevée mais nettement inférieure à la température de fusion du métal pur ou de l'alliage obtenu ; une atmosphère contrôlée et réductrice est nécessaire dans la plupart des cas.

Dans cette filière, la forme et les dimensions des pièces ne varient que très peu et le matériau final a donc une porosité résiduelle non négligeable. Exceptionnellement, au cours du frittage, un retrait dimensionnel peut conduire à une porosité nulle.

### **Frittage :**

**Principe :** Le **frittage** est un procédé de fabrication de pièces consistant à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce. Le cas le plus connu est celui de la cuisson des poteries.

Le frittage est utilisé pour obtenir la densification de matériaux céramiques

Le frittage n'est pas un phénomène encore bien connu, de nombreux articles de la littérature s'attachent en améliorer la compréhension ainsi qu'à tenter de le simuler, L'enjeu pour les céramistes est de roussir obtenir une densité égale la valeur théorique Pour la céramique, en apportant la plus faible quantité d'énergie possible. Le principe de Frittage sans ajout de pression est appelé frittage naturel, il existe trois types de frittage (Le frittage en phase solide-Le frittage en phase liquide-Le frittage réactif) **voire fig. 1.19**

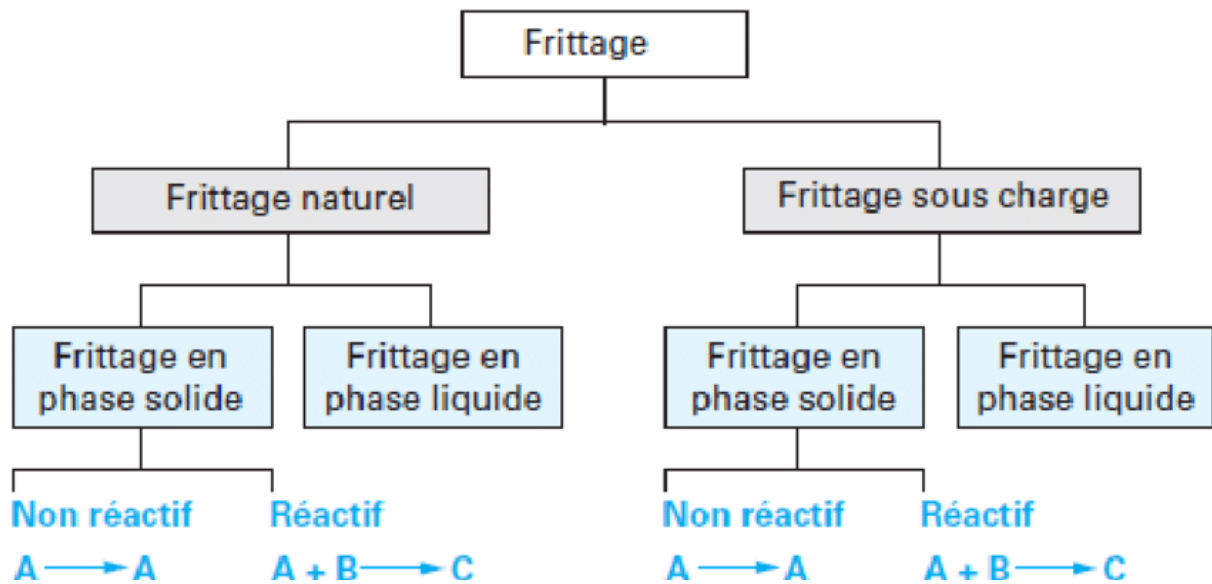


Figure 1.19 : Les différents types du frittage. [45]

*-Frittage en phase liquide* : Un liquide visqueux se forme, remplissant plus ou moins complètement les espaces poreux du compact initial, la densification se produit principalement par mise en solution et reprécipitation du solide, ce qui permet un transport de matière rapide.

La densification durant le frittage en phase liquide connaît 3 étapes : un réarrangement, une dissolution-reprécipitation et enfin un grossissement de grains. (Fig. 1.20)

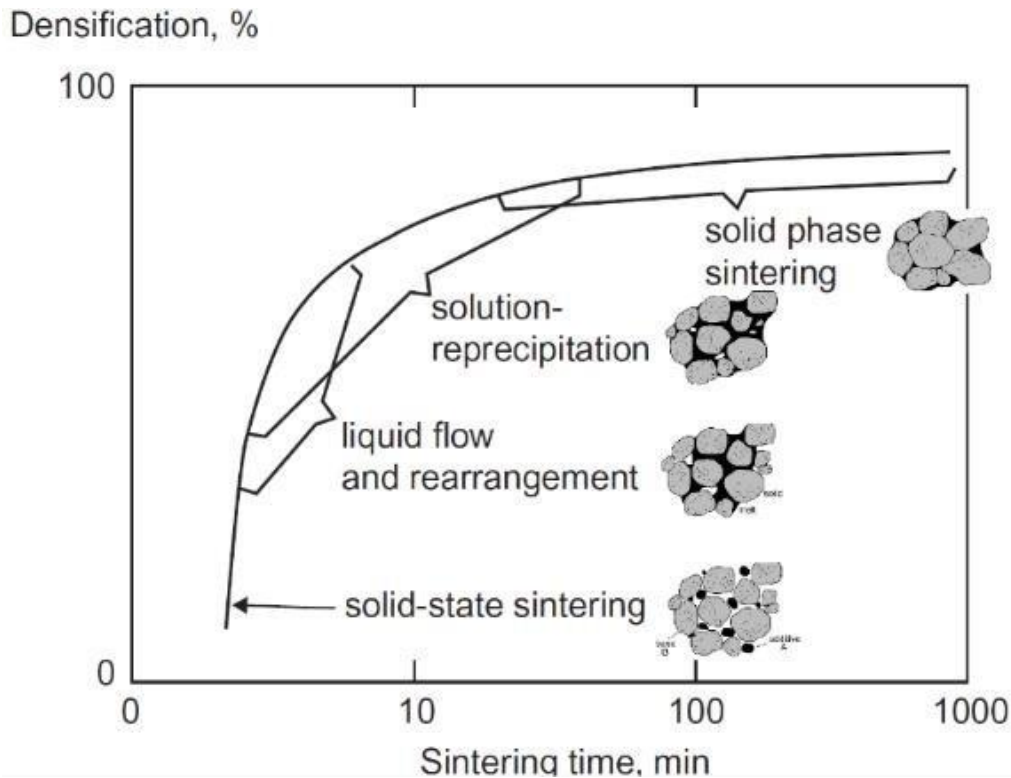


Figure 1.20 : Étapes du frittage en phase liquide. [45]

**-Frittage en phase solide** : au cours duquel tous les constituants restent solides. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Ce frittage peut donc être monophasé à un constituant ou polyphasé.

On peut, de façon ponctuelle, ajouter des additifs qui permettent, sans créer de phase liquide, d'accélérer la densification. Ce mode de frittage est particulièrement utilisé pour les céramiques techniques dont la pureté des joints de grains est importante pour les propriétés d'usage : thermomécaniques (outils de coupe, barrières thermiques, combustible nucléaire), électriques ou magnétiques (diélectriques, varistances, supraconducteurs), optiques, et Tous les constituants restent l'état solide tout au long du frittage, la densification passe par un changement de forme des grains, Le transport de matière se produisant principalement par diffusion aux joints de grains.

- La vitrification qui correspond à l'apparition d'une phase vitreuse importante lors du chauffage, la quantité est alors suffisante pour combler la porosité. Ce procédé est largement utilisé pour densifier les céramiques dites traditionnelles telles que les porcelaines... L'obtention d'une phase liquide en plus de la phase solide nécessite la réaction entre plusieurs

constituants ou la fusion de l'un d'eux à l'exclusion des autres ; c'est donc un frittage polyphasé à plusieurs constituants. Ce cas sera traité conjointement au frittage en phase liquide.

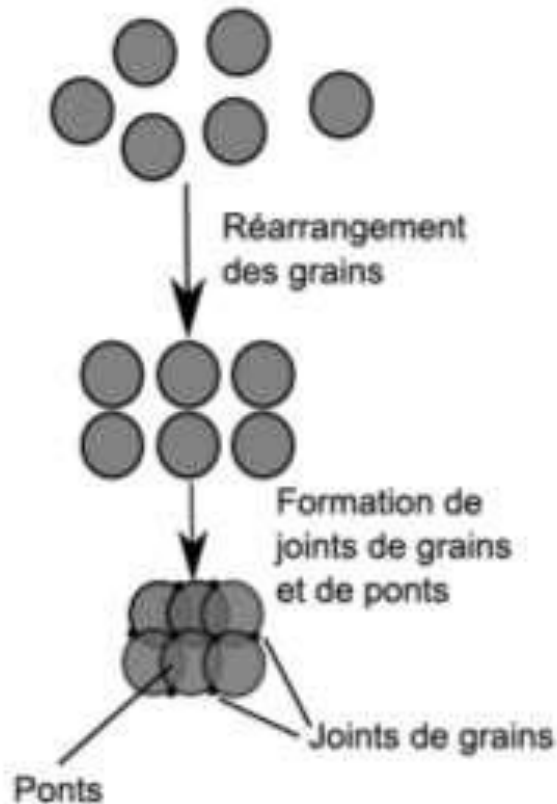


Figure 1.21 : Principe du frittage en phase solide.

**-Frittage réactif :** Deux ou plusieurs constituants réagissent ensemble lors du frittage, la densification se faisant par la précipitation du nouveau composé, 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, dans ce cas deux phénomènes entrent en compétition pour minimiser l'énergie du système en minimisant cette énergie de surface .

## **Techniques Pressage à chaud :**

Les techniques de pressage à chaud permettent d'améliorer la densification de la céramique en facilitant la fermeture des pores entre les grains, la pression et la température sont appliqués simultanément la poudre de base, ce qui augmente leur efficacité par rapport un frittage nature, ces techniques présentent l'avantage de permettre une densification Très rapide du matériau, et donc dévier une croissance de grains trop importante si nécessaire, cependant, ces techniques sont difficilement utilisables dans le milieu industriel cause des couts élevés des fours et outils, ainsi que leur difficile adaptation une production en continu, le pressage étant effectué soit sous vide, soit sous atmosphère inerte.

### ➤ **Pressage à chaud unidirectionnel « HP » :**

HP consiste à appliquer aux pièces un cycle de pression et de température élevée (jusqu'à 2000 bars et 2000°C) à l'aide d'un gaz confiné dans une enceinte comprenant un résistor Cette méthode a été utilisée pour l'élaboration du carbure mixte à partir d'un mélange de poudres.

L'échantillon est scellé sous vide dans une ampoule en pyrex soumise à la compression de 25 MPa à une plage de température 800-1600°C.

La technique du pressage à chaud est utile en particulier pour les matériaux dont la vitesse de croissance granulaire est élevée.

### ➤ **Pressage à chaud isostatique « HIP » :**

La compression isostatique à chaud est une forme de traitement thermique qui utilise une pression élevée pour améliorer les propriétés d'un matériau. Cette pression est appliquée via un gaz inerte, habituellement de l'argon. La mise sous une température et d'une pression élevées pendant un certain intervalle de temps permet d'obtenir une déformation plastique, un fluage et une diffusion. Les fonderies pour les applications critiques sont soumise à une compression isostatique à chaud afin d'éliminer la porosité interne et améliorer les propriétés mécaniques en éliminant les défauts. La compression isostatique à chaud permet également l'assemblage, ou le soudage, de deux ou plusieurs matériaux, à l'état solide ou en poudre.

Cette technique est abondamment utilisée pour le frittage réactif des phases MAX [46], et consiste à suivre d'un traitement thermique sous une pression isostatique une poudre déjà compacté à froid. La température peut atteindre 2000 °C et la pression 400 MPa qui est

assurée par l'intermédiaire d'un gaz inerte (Argon, Azote).

➤ **Technique du Spark Plasma Sintering « SPS » :**

Durant le SPS, le chauffage n'est pas conférée de l'extérieur comme pour le HP, mais plutôt généré par effet Joule sur l'ensemble « moule-pistons-échantillon » (voir fig. 1.22). En fonction de l'intensité du courant pulsé, il est possible d'effectuer des cycles thermiques très courts de l'ordre de quelques minutes. Par ailleurs l'application de pression pouvant atteindre les 100 MPa permet de diminuer les cycles thermiques du frittage, ce qui permet de considérablement diminuer le phénomène de croissance granulaire et de conserver des tailles de grains nanométriques.

A noté qu'il existe d'autres types de synthèse par dépôt comme le CVD « Chemical Vapour Deposition », PVD « Physical Vapour Deposition », et Dépôt par PLD « Pulsed Laser Deposition ».

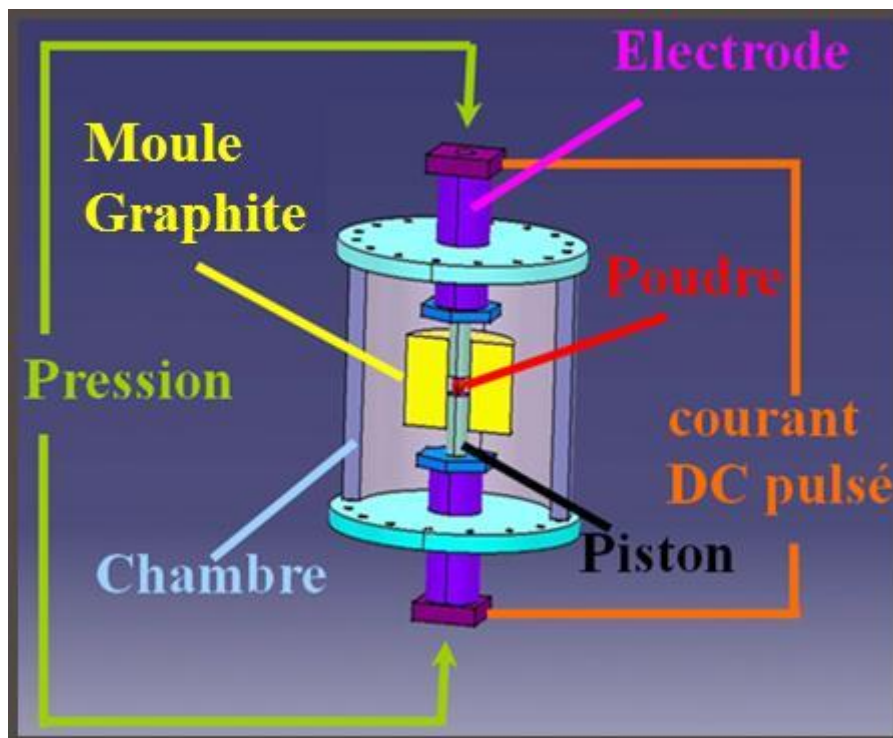


Fig. 1.22. Procédure Spark Plasma Sintering (SPS)

## Conclusion :

-En résumant l'étude faite sur les propriétés des phases MAX dans le tableau suivant qui représente une combinaison exceptionnelle entre les propriétés des matériaux métalliques et les céramiques :

### Propriétés des matériaux

#### métalliques

- Excellents conducteurs électriques et thermiques
- ténacité élevée.
- très résistants aux chocs thermique
- remarquablement usinables.

### Propriétés des céramiques

- résistants à l'oxydation
- Résistant aux acides et aux bases
- Réfractaire à haute température.
- Conservation des propriétés
- mécaniques à haute température

- Comparaison entre les propriétés des métaux et des céramiques

La particularité des phases MAX réside dans leurs propriétés exceptionnelles qui résultent de leur structure nano-lamellaire et peuvent être résumées comme la combinaison des propriétés des métaux et des céramiques.

Les phases MAX sont généralement rigides, légères et plastiques à haute température. Elles partagent leurs propriétés thermiques, élastiques, chimiques et électriques avec la phase MX correspondante.

Elles sont de bons conducteurs électriques et thermiques et sont résistantes à la corrosion et à l'usure.

- Les phases MAX possèdent aussi des propriétés mécaniques uniques : tolérantes à l'endommagement, résistantes aux chocs thermiques et usinables.

## *Chapitre 2*



## Introduction

Procurant des meilleures propriétés mécaniques tout comme tribologiques aux matériaux, les traitements thermochimiques connaissent une grande popularité répandue en industrie. En effet ces multiples types d'opérations permettent aux matériaux une adaptation aux différentes sollicitations mécaniques, en leur apportant des modifications structurales sur les couches superficielles de la surface traitée mais aussi une résistance à l'usure, corrosion ou encore à la fatigue.

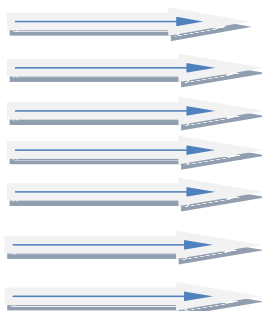
Un traitement thermochimique est un traitement thermique effectué dans un milieu convenablement choisi pour obtenir une modification de la composition chimique du métal de base, par échange avec ce milieu. Dans le cas de ces traitements, les éléments mis en jeu pour enrichir la couche superficielle du métal sont apportés par des milieux qui peuvent être solides (cémentes), liquides (bain de sels), gazeux. L'opération de diffusion est suivie ou non, selon la nature des éléments apportés, d'un traitement thermique de durcissement par trempe provoquant la transformation austénite ; martensite de la couche enrichie. Il existe de nombreux types de traitements thermochimiques ayant pour but d'améliorer la résistance des pièces à la fatigue, à l'usure, au frottement, au grippage, à la corrosion...etc., on se limitera à décrire quelques traitements à savoir la cémentation par le carbone, la nitruration, la nitrocarburation et la carbonitruration

Il existe en effet divers procédés de traitements thermochimiques suivant la nature et la composition des éléments diffusants dans la couche superficielle du matériau. Les milieux adoptés lors de ces traitements peuvent être d'un état solide (cémentes), liquide (bain de sels), ou gazeux.

**Voir la liste de traitements thermochimiques, cémentation, nitruration, carbonitruration et boruration, sont ceux détaillés par la suite :**

### Éléments diffusants :

- Carbone
- Azote
- Carbone + azote
- Bore
- Soufre
- Chrome
- Aluminium



### Traitement correspondant :

- Cémentation**
- Nitruration**
- Carbonitruration**
- Boruration**
- Sulfuration**
- Chromisation**
- Aluminisation**

Les traitements thermochimiques, cémentation, nitruration, carbonitruration et boruration, sont ceux détaillés par la suite.

### 1) - Cémentation :

#### A) - Définition :

La cémentation est un traitement thermochimique qui consiste à faire pénétrer superficiellement du carbone dans un acier dont le pourcentage de carbone est insuffisant pour prendre de la trempe, afin de le transformer en surface en un acier fortement carburé susceptible d'être trempé. Ce traitement thermique auquel est soumis un produit ferreux porté à l'état austénitique pour obtenir un enrichissement superficiel en carbone, élément qui se trouve alors en solution solide dans l'austénite. Le produit ferreux cémenté subit un durcissement par trempe immédiate ou ultérieure

La cémentation désigne deux procédés métallurgiques :

- Historiquement, c'est un procédé de fabrication de l'acier par réaction de fer avec du monoxyde de carbone (cémentation à cœur pour obtenir de l'acier de cémentation) ;
- Acception moderne : procédé de métallurgie servant à durcir les aciers par ajout superficiel de carbone, avant une trempe superficielle (cémentation superficielle pour obtenir de l'acier cémenté).

Le mécanisme est le même dans les deux cas, mais dans le procédé historique, on attend « suffisamment longtemps » pour que le carbone pénètre à cœur.

Procédé de cimentation.

**B) – avantage de cimentation:**

Le procédé consiste à enrichir superficiellement en élément de carbone des matériaux en les maintenant à une certaine température (dans le cas des aciers, supérieure à leur point de transformation austénitique, généralement 900 à 980°C), et pour un certain temps, dans un milieu carburant. Il est généralement suivi d'une trempe rapide et brusque, ou ultérieure par immersion dans un fluide (eau, huile, ou bain de sel), sous des conditions choisies pour obtenir le meilleur compromis entre les qualités désirées pour la couche superficielle et les caractéristiques recherchées au cœur de la pièce.

**Le but de cémentation :**

- Obtenir une dureté élevée de la couche cémentée et une bonne ductilité du cœur.
- Eliminer le réseau de carbone dans la couche cémentée qui peut apparaître par suite de la sursaturation encarbone.

**C) - Techniques de cémentation :**

- Les agents de cémentation peuvent être solides, liquides ou gazeux.

**a)- Cémentation en caisse :**

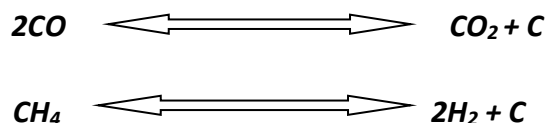
- Les ciments solides sont des mélanges à bases de matière carbonées aptes à former les gaz ou les espèces carburantes (CO). La cémentation se fait en vase clos pour éviter que les gaz ne s'échappent, d'où le nom de cémentation en caisse donné à ce procédé, peu utilisé actuellement et réservé au traitement de grosses pièces ou de séries limitées de petites pièces.

**b) - Cémentation liquide :**

- Les ciments liquides sont à bases de cyanures ou de ferrocyanures fondus. Les pièces sont immergées dans le bain de sel fondu à la température choisie pour la réaction chimique et la diffusion. La cémentation en bain de sel permet un chauffage homogène et une action chimique régulière ; sa mise en œuvre est simple et son coût d'investissement est faible, mais les sels de cyanure utilisés ont des effets polluants.

### c)- Cémentation gazeuse :

- La cémentation gazeuse est la plus employée. Elle se fait industriellement à partir d'atmosphères obtenues par décomposition à chaud de liquides organiques tels que méthanol, éthanol utilisé pur ou dilués, ou par combustion des hydrocarbures, atmosphères qui sont caractérisées par leur potentiel carbone. Le potentiel carbone d'une atmosphère est défini comme étant la teneur en carbone à la surface d'un échantillon de fer pur en équilibre avec le milieu de cémentation considéré. Il y a carburation si, initialement, l'activité du carbone dans le métal est inférieure au potentiel carbone de l'atmosphère. Dans le cas inverse, il y a décarburation du métal. Quand ces deux variables sont égales, le système est à l'équilibre et n'évolue pas. Les gaz tels que l'oxyde de carbone et le méthane réagissent à chaud à la surface de l'acier, de telle sorte que le carbone libre libéré s'insère dans le réseau cubique à faces centrées du fer ; ils donnent avec l'austénite des équilibres réversibles :



Définis en fonction de la pression, de la température, de la composition gazeuse et de la concentration en carbone C de l'austénite.

### D) - Profondeur conventionnelle de cémentation :

- La profondeur conventionnelle de cémentation est définie par la distance entre la surface et la couche dont la dureté Vickers est HV= 550 lorsqu'on la mesure sous une charge de 9.807 N. Cette profondeur dépend donc du profil de la teneur en carbone, du degré de transformation martensitique des divers points de la couche enrichie et de la présence éventuelle d'austénite résiduelle

### E) - Aciers pour cémentation :

- Ce sont des aciers à grain fin et à basse teneur en carbone. Les aciers de construction non alliés et alliés spéciaux pour cémentation se classent en six familles indiquées dans le tableau suivant :

Types d'aciers	Nuances
Aciers au carbone	C10-C12-C18
Aciers au manganèse-chrome	16MoCr5-20MoCr5
Aciers au chrome-molybdène	18CrMo4
Aciers au nickel-chrome	10NCr6-16NiCr6-20NiCr6- 14NiCr11
Aciers au nickel-chrome-molybdène	20NiCrMo2-18NiCrMo6
Aciers au bore	21Bo3-20MoBo5-19NiCrMoBo2

**Tableau 2.1 : Aciers de cémentation[60]**

Il est toujours possible de carburer des aciers dont la teneur en carbone est élevée, il s'agit alors d'une sur carburation, et dans ce cas, le résultat recherché est surtout la résistance à l'usure [47].

## 2) - Nitruration :

### A) - Définition :

- Lorsqu'il est chauffé en présence d'acier à des températures comprises entre 520 °C et 580 °C, l'ammoniac se décompose relativement lentement en ammoniac craqué et réagit simultanément avec le fer. Il provoque la formation d'un film superficiel de nitrures de fer, appelé couche de combinaison, à partir duquel les atomes d'azote diffusent en direction du cœur de la pièce. Ce traitement, appelé Nitruration, peut, selon la composition de l'acier, entraîner un accroissement très important de la dureté superficielle.

**B) – avantage de nitruration :**

Le procédé de traitement de nitruration est un traitement superficiel qui consiste à plonger des pièces en alliages ferreux spéciaux (aciers au chrome-aluminium) dans un milieu susceptible de céder de l'azote (autrefois appelé nitre) en surface, à une température comprise entre 300 °C et 580 °C où l'azote peut diffuser de la surface vers le cœur de la pièce. Une fois le traitement effectué on peut observer deux couches :

- la couche de combinaison, en surface, d'une épaisseur approximative de 20  $\mu\text{m}$ , elle est composée de nitrures  $\epsilon$  et  $\gamma'$  ;
- la couche de diffusion plus épaisse (100 à 1000  $\mu\text{m}$ ), si le métal contient des éléments d'alliage il se forme des précipités de nitrures finement dispersés dans la zone de diffusion. Ces précipitations conduisent à un durcissement important, les niveaux de dureté obtenus sont compris entre 400 et 1300 HV (dureté Vickers) et cette dureté peut être conservée jusqu'à des températures de l'ordre de 500 °C. La couche de diffusion est donc plus dure que la couche de combinaison.

L'augmentation de la dureté en surface apporte des avantages certains : l'usure des pièces va être limitée, mais les pièces vont tout de même garder à cœur leurs caractéristiques mécaniques propres, en ce qui concerne la nitruration, la couche de combinaison a de bonnes propriétés de glissement ce qui peut être appréciable pour les roulements et les engrenages, cette couche pouvant être retirée si nécessaire. On utilise aussi ce procédé pour les tubes de canon de moyen calibre, dans la construction des machines-outils et des vérificateurs. Autres avantages, le durcissement est direct et ne comporte pas de trempe, les déformations sont très faibles et presque toujours faciles à prévoir (quelques microns). Par contre la nitruration présente les inconvénients suivants:

- la durée de l'opération est très longue: 100 heures pour atteindre une pénétration maximum de 1 mm ;
- la couche nitrurée ne peut supporter aucune déformation plastique.

### C) - Techniques de nitruration :

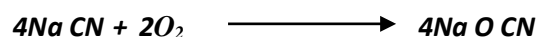
#### a)- Nitruration ionique :

- La nitruration s'opère par une différence de potentiel (plasma - décharge électrique luminescente) qui est établie entre deux électrodes qui sont les parois du four (anode) et la surface de la pièce (cathode), c'est-à-dire, l'azote est introduit à partir d'ions d'un plasma obtenu par décharge électrique sous tension de 1100 à 1400 V dans une atmosphère raréfiée contenant un mélange gazeux (N<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>) à faible pression, permettant ainsi la dissociation du gaz N<sub>2</sub> en ions et espèces actives. Ces derniers bombardent la surface de la cathode, la portent à la température de saturation. La température usuelle de nitruration est comprise entre 500 et 550°C.

#### b) -La nitruration en bain de sel :

- Aux températures de nitruration entre 500 - 580 °C, il est possible d'obtenir une réaction de nitruration à partir de la décomposition thermique d'un cyanure alcalin (potassium ou sodium). Différents bains industriellement utilisés, à base de cyanate et de carbonate peuvent être utilisés, la nitruration peut être activée par insufflation d'air, la réaction est alors plus rapide. Il est possible de former des couches de nitrure de combinaison (composé de ε) épaisses, mais souvent la couche de diffusion est faible et la température élevée ne permet pas d'obtenir des valeurs de contraintes importantes [48]. Le principal problème pour cette technique est le traitement des déchets et des effluents.

- La décomposition des cyanures ce fait de



Après procédé de nitruration liquide, les pièces sont refroidies à l'air ou à l'huile. Elle présente éventuellement l'avantage d'un faible changement de dimensions. En revanche, les inconvénients sont aussi présentent, la toxicité et le prix élevé des cyanures

#### **D) - Les matériaux à nitrurer :**

Les matériaux ayant la potentialité de subir le traitement thermochimique de nitruration, sont en général des aciers alliés dont la tenue en carbone est de 0,3 à 0,6 % + de l'aluminium et du chrome 40Cr Al Mo6 -12.

### **3) -Carbonituration :**

#### **A) -Définition :**

- La carbonituration est un traitement thermochimique formée d'azote et d'un gaz cémentant endothermique. La température de traitement est comprise entre 700 et 900 °C. La pièce est donc en phase austénitique la diffusion simultanée du carbone et de l'azote. Ce procédé est donc une combinaison de la cémentation et la nitruration. Au refroidissement, on obtient de la martensite et le traitement sera donc suivi d'un revenu de détente en général autour de 180 °C. La dureté obtenue par la suite est de l'ordre de 62 HRC [49]. On pratique aussi la sulfonitrocarburation en ajoutant du SO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. La formation en plus de FeS permet de lubrifier la pièce.

#### **B) – avantage de Carbonituration :**

- Le carbone servant d'élément d'alliage principal pour l'aptitude à la trempe de l'acier est introduit par diffusion dans les aciers de cémentation spéciaux à environ 900 °C par le biais de gaz ou sels dégageant du carbone. Pour pouvoir cémenter des aciers non alliés ainsi que l'acier de décolletage et de construction, de l'azote est nécessaire en plus du carbone. Ce processus est alors appelé carbonituration. La profondeur de pénétration des atomes de carbone et d'azote dans la couche superficielle des pièces peut être contrôlée avec précision. Les profondeurs de cémentation entre 0,3 mm et 1,5 mm sont courantes. Des profondeurs supérieures sont également possibles sur demande. Une trempe ultérieure crée des surfaces extrêmement dures et résistantes à l'usure. On obtient une excellente résistance à l'usure et d'endurance des surfaces. [50]

- Ce traitement permet d'avoir une :



- bonne résistance à l'usure et à la corrosion,
- une bonne tenue en service et une grande dureté superficielle.
- la couche superficielle de l'acier non allié ainsi que de l'acier de décolletage et de construction peut être trempée
- bonne protection contre l'usure sur la surface des pièces- noyau dur élastique
- le risque de casse des composants est fortement réduit
- trempe partielle possible

### **C) - techniques de carbonituration :**

#### **a)-Carbonituration gazeuse :**

Les pièces sont placées dans une atmosphère susceptible de fournir du carbone et de l'azote. Elle est généralement appliquée aux pièces de formes complexes. C'est un traitement qui est, de plus en plus, adopté par les industries de précision telles que les pièces pour automobiles, avions, métrologie, etc.

#### **b) -Carbonituration en phase liquide :**

Les pièces sont émergées dans des sels fondus à base de cyanures. Elle emploie des sels à base de chlorures alcalins (Na Cl, K Cl) additionnés d'une quantité de cyanures élevée (Na CN), environ 20%. La trempe est faite directement à l'huile ou aux sels (après rinçage dans des sels neutres).

### **D) -Les matériaux à carbonituration :**

Le choix d'un matériau de carbonituration est, tout comme pour la cémentation, essentiellement déterminé par sa trempabilité permettant d'obtenir la résistance en sous-couche et au cœur. Et dans une moindre mesure la capacité de durcissement de la couche enrichie (voir Tableau 2.1) [47].

## **4) -Boruration :**

### **A) -Définition :**

- La boruration est une méthode thermo-chimique de durcissement de surface qui peut être appliquée à de nombreux matériaux ferreux, non-ferreux et cermet. Le processus implique la diffusion d'atomes de bore dans le réseau du métal de base et la formation d'un composé de bore interstitiel dur en surface. Le borure de surface peut être sous forme de couche de borure en phase unique ou double.

La surface d'une pièce est enrichie en bore à des températures de traitements entre environ 800 et 1050 °C (supérieure à  $AC_3$ , cas des aciers) durant des temps allant de 0.5 à 10h. . En conséquence directe se forment des couches homogènes de borures. La dureté élevée, mais également la structure particulière de la couche, produisent une résistance à l'usure extraordinaire homogène et borures possédant d'intéressantes propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques [51].

### **B) – avantage de boruration :**

- La boruration permet d'obtenir une couche de dureté uniforme à partir de la surface, sur toute la profondeur de la couche diffusée. La dureté est beaucoup plus élevée que celle obtenue via n'importe quel autre processus de durcissement de surface. La combinaison d'une dureté élevée et d'un faible coefficient de frottement améliore les propriétés de résistance à la fatigue, à l'abrasion et à l'usure de la surface. Les autres avantages associés à la boruration sont le maintien de la dureté à température élevée, la résistance à la corrosion dans un environnement acide, la réduction de l'utilisation de lubrifiants et une tendance réduite de soudage à froid.

- Les propriétés des couches de borure :

- Alliages ferreux 1600 à 2100 HV
- Alliages à base nickel 2800 HV
- Titane jusqu'à 4000 HV
- Adhérence optimale
- Coefficients de dilatation comparables pour tous les alliages ferreux
- Bonne résistance à la température

### **C) - techniques de Boruration :**

#### **a)-Boruration par voie solide :**

- Le traitement de boruration par voie solide est effectué en utilisant une source de bore évidemment à l'état solide. L'utilisation du bore amorphe permet d'avoir des couches minces et poreuses.

Deux différentes techniques de boruration solide sont mentionnées :

❖ **Techniques des pâtes :**

Les pièces à boursurer sont couvertes de pâte de boruration puis chauffées par induction ou par effet Joule ou enfournées des fours conventionnels, dans une atmosphère d'argon. Ils sont surtout utilisés pour la boruration partielle, et les zones à ne pas boursurer, sont protégées par un dépôt électrolytique de cuivre ou d'autres éléments empêchant la diffusion du bore.

Les pâtes de boruration se composent en :

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

❖ **Techniques des poudres :**

Cette technique consiste à immerger les pièces à traiter dans des caisses contenant un mélange de poudres, et les chauffer par la suite dans des fours à moufles. En raison de sa simplicité et de la propreté des pièces qu'elle produit, la boruration par utilisation des poudres est la technique la plus utilisée actuellement dans la plupart des industries.

- Les mélanges de poudres des compositions chimiques ci-dessous sont les plus utilisés à l'échelle industrielle [52] :

- ❖ **5%  $B_4C$ , 90% SiC, 5%  $NaBF_4$ .**
- ❖ **5%  $B_4C$ , 90% SiC, 5%  $KBF_4$ .**
- ❖ **50%  $B_4C$ , 45% SiC, 5%  $KBF_4$ .**

- ❖ 85%  $B_4C$ , 15%  $Na_2Co_3$ .
- ❖ 95%  $B_4C$ , 5%  $Na_2Co_3$ .
- ❖ 84%  $B_4C$ , 16%  $Na_2B_4O_7$ .

### b) -Boruration liquide :

- Le bore liquide de l'acier inoxydable pour améliorer sa résistance à l'usure a été étudiée au moyen de la mesure de la profondeur borée et de la micro dureté, de l'observation de la microstructure et du test de résistance à l'usure. La boruration en phase liquide a été réalisée dans du borax fondu contenant diverses proportions de SiC. La profondeur de bore et la micro dureté à la surface de la surface augmentaient avec la teneur en SiC, le temps et la température de bore, mais la profondeur de bore augmentait peu en raison de la détérioration rapide de la fluidité du bain en fusion lorsque la quantité de SiC dans le borax en fusion dépassait 40%. . La profondeur bore de l'acier inoxydable était environ la moitié de celle de l'acier à faible teneur en carbone qui était bore dans les mêmes conditions, et la profondeur bore de l'acier inoxydable 430 était supérieure de 20 à 30% à celle de l'acier inoxydable 304. La résistance à l'usure de l'éprouvette traitée au bore a été remarquablement augmentée (environ 100 fois) par rapport à celle de l'éprouvette non borée, et la résistance à l'usure a été améliorée lorsque l'échantillon a été trempé et soumis à une température élevée. Les conditions optimales pour obtenir la meilleure résistance à l'usure sont les suivantes: 1) La composition du bain était composée de 25 à 35% de SiC /  $Na_2B_4O_7$ ; 2) la température de bore était voisine de 9500C; 3) le temps de bore était d'environ 9 heures. [53]

### c)-Boruration gazeuse :

- Le bore gazeuse a été réalisée à basse pression (100-10 000 Pa) avec et sans assistance plasmatique en utilisant des organoboranes comme précurseurs et de l'hydrogène et de l'argon comme gaz vecteurs. L'influence de la pression totale, du temps de bore et du débit de précurseur et du débit d'hydrogène sur la formation de la couche de borure sur trois aciers, 42 CrMo 4 (AISI 4140), C 45 (AISI C1043) et un acier à faible teneur en carbone a été étudiée. Les couches de borure ont été caractérisées par spectroscopie d'émission optique à décharge luminescente, diffractométrie des rayons X, microscopie optique et test pin-on-disc. Avec un choix approprié de paramètres de procédé, des couches de borure de fer monophasées jusqu'à

10  $\mu\text{m}$  de type Fe<sub>2</sub>B ont été générées sur l'acier 42 CrMo 4 (AISI 4140) en utilisant un complexe borane triéthylamine en tant que précurseur de la bore gazeuse et du triméthylborate pour la bore assistée par plasma. Il a été déterminé que le carbone était à peine incorporé dans les couches de borure. Les premiers tests d'usure ont abouti à une réduction significative de l'usure des échantillons plasmas par rapport aux échantillons non traités [54]

## Conclusion

Les traitements superficiels ont pour objectif d'augmenter les performances mécaniques des pièces traitées, notamment vis-à-vis de l'usure et de la tenue en fatigue. Le niveau de dureté et le taux de contraintes résiduelles en compression sont les deux paramètres qui traduisent les effets. Les traitements thermochimiques concernent toutes les familles de procédés qui mettent en œuvre des réactions chimiques en relation avec la température et qui conduisent à une transformation chimique par diffusion de la zone superficielle. Les traitements thermochimiques de diffusion ou cémentation, principalement par le carbone et l'azote sont, avec le durcissement par trempe superficielle, les plus utilisés pour le renforcement des pièces mécaniques en alliages fer-carbone (aciers et fontes).

Ce travail propose d'apporter des éléments afin d'appréhender la compréhension du comportement mécanique et structural de la phase MAX « Cr<sub>2</sub>ALC » après une bonne alternative d'un traitement thermochimique de la boruration et établir une comparaison si les résultats obtenus sont convainquant et satisfaisants, entre les caractéristiques de la phase MAX à l'état initial et l'état traitée.

## *Chapitre 3*

## Introduction

Les phases  $M_{n+1}AX_n$  (où M est un métal de transition, A est un élément du groupe A et X est C ou N) sont des solides hexagonaux stratifiés. Les couches M étroitement proches sont entrelacées avec des couches d'éléments purs du groupe A, et les atomes X remplissant les sites octaédriques entre les couches M.

Selon le travail réalisé, plusieurs techniques expérimentales ont été faites sur des échantillons massifs de la phase MAX «  $Cr_2AlC$  », élaborés et fournis par le professeur M. Barsoum, MAX/MXene research group (Département of Materials Science and Engineering Drexel University Philadelphia USA), afin de réaliser une étude microstructurale primaire puis secondaire sur la couche obtenue après le traitement thermo-chimique de boruration.

Afin de caractériser cette phase MAX et d'établir les relations entre sa microstructure et ses propriétés mécaniques à différentes échelles, plusieurs techniques expérimentales de caractérisation sont mises en œuvre au cours de cette étude. Ce chapitre propose une description globale et générale de l'ensemble des techniques employées. Il présentera en un premier lieu, la procédure de mise en œuvre du traitement thermo-chimique appliqué. Il abordera par la suite une description des moyens de caractérisation structurale ; l'analyse par diffraction des rayons X, les études par microscopies électronique à balayage, et des moyens de caractérisation mécanique, à noter les essais de nano-indentation.



## **1)-Découpage:**

### **Electro érosion (file)**

L'Electroérosion, consiste à enlever de la matière à une pièce conductrice, à l'éroder pour lui donner les formes et les dimensions voulues à l'aide de décharges électriques

Dans le cadre de l'Electro érosion fil, un fil métallique déroulant et en tension est immergé dans de l'eau ou dans un autre liquide isolant (diélectrique) avec la pièce à travailler. Le courant envoyé forme un arc électrique qui engendre une dégradation précise et programmée d'une partie de la pièce. Les résidus créés par usure de la pièce, sont évacués par l'eau ou le liquide diélectrique.

On peut réaliser des découpes de haute précision avec des fils de tailles classiques dont le diamètre peut varier de 0,15 mm à 0,25 mm dans tous types de pièces mécaniques. Tous les métaux ferreux et non ferreux conducteurs peuvent être découpés en utilisant cette méthode pour laquelle nous recourons généralement à du fil laiton mais aussi à des fils en :

- cuivre.
- Molybdène.
- tungstène.

L'opération a été réalisés au niveau du Industrie « DEFI » Draira , Alger

## **2)- Traitement thermochimique de boruration :**

### **A) - Préparation des poudres :**

Dans le cadre d'une étude microstructurale et mécanique, sur l'influence de la variation de composition de la poudre relative au traitement thermochimique de boruration sur la phase MAX  $Cr_2AlC$ , différentes poudres ont été préparées. La poudre utilisée pour la boruration est composée d'un mélange des poudres suivantes, Carbure de Bore ( $B_4C$ ), Carbure de silicium (SiC), et Sodium tétra-fluor borate ( $NaBF_4$ )

Les poudres des éléments constituant la poudre de boruration dont la granulométrie est présentée dans le tableau subséquent :

Poudre	Granulométrie ( $\mu\text{m}$ )	Pureté (%)
$\text{B}_4\text{C}$	70	98
$\text{NaBF}_4$		99.5
$\text{SiC}$	10	99

**Tableau 3.1 : Caractéristique des poudres utilisées pour le traitement thermochimique de boruration.**

Elles ont été pesées en pourcentage massique pour un totale de 6g par poudre finale. Le mélange est par la suite mis dans des récipients en verre avec des billes en acier pour assurer leur homogénéité.

Avec un ratio billes/poudres de 2 billes / 6 g de poudre pour assure bien le mélange des différents compositions

Les poudres préparées sont les suivantes (**Tableau 3.2**) :

	$\text{B}_4\text{C}$ (% massique)	$\text{SiC}$ (% massique)	$\text{NaBF}_4$ (% massique)
<b>Poudre 1</b>	5	90	5
<b>Poudre 2</b>	20	75	5
<b>Poudre 3</b>	35	60	5
<b>Poudre 4</b>	50	45	5

**Tableau 3.2 : Tenue en % massique des éléments composants les poudres préparées.**

### **B) -Procédé de boruration :**

Le mélange de poudres de boruration a été mis en contact direct avec les échantillons dans des creusets de forme cylindrique en graphite (**Figure 3.1**) et porter ensuite à une température de 1200°C dans un four à moufle avec une vitesse de chauffage de 10°C/min et

un temps de maintien de 2h. Une fois le cycle thermique du traitement achevé, les échantillons ont été laissés se refroidir à four fermé,

Le traitement thermo-chimique (Boruration) a été réalisé au sein des laboratoires de General Electric (ALGESCO – Guerouaou), dans un four à atmosphère contrôlée, sous argon.



Figure 3.1 : Creusets en graphite utilisés.

### **C) -Analyse microstructurale:**

La mise en forme et la préparation des échantillons sont des étapes cruciales pour les caractérisations microstructurales et mécaniques ultérieures, car elles nécessitent une surface plane, sans écrouissage et exempte de rayure

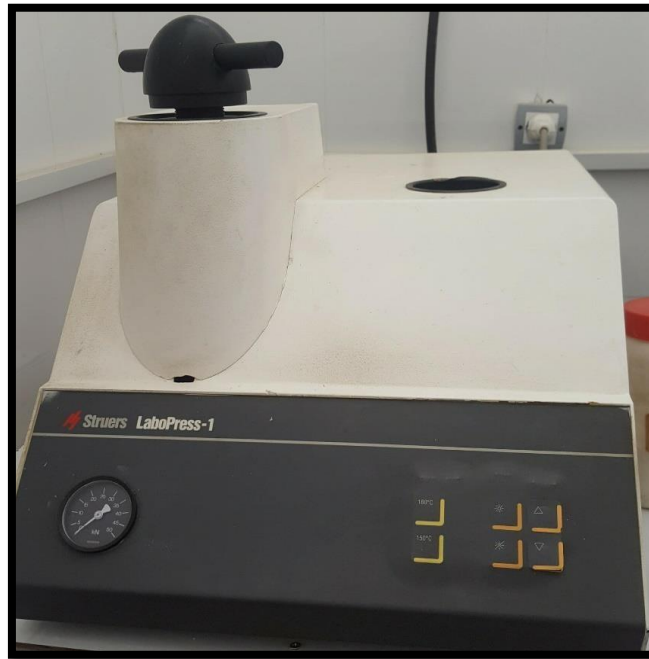
### **D) - Enrobage :**

L'échantillon doit être nettoyé avant de procéder à l'enrobage afin d'améliorer son adhérence au produit d'enrobage. Et nous avons séché l'échantillon. Le nettoyage des échantillons doit se faire en portant des gants ou à l'aide d'une pince.

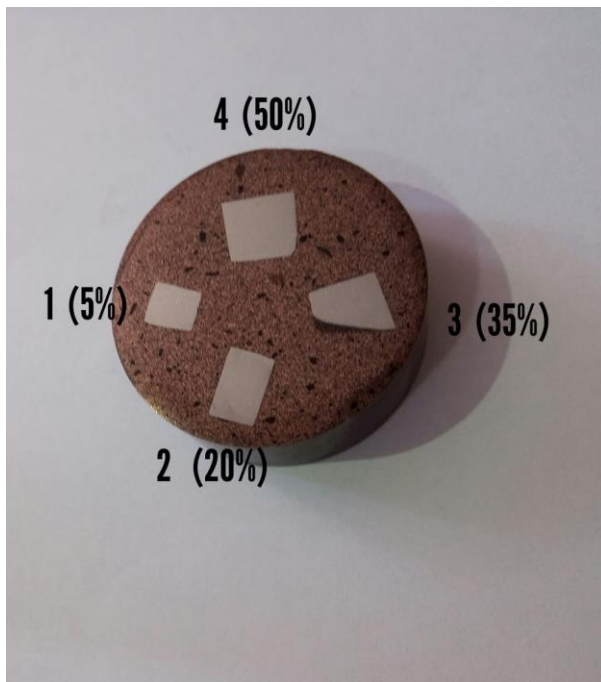
La surface des échantillons est d'une échelle millimétrique, elle est comprise entre 5mm<sup>2</sup> et 25mm<sup>2</sup> ce qui nécessite un enrobage

Cet enrobage permet de faciliter la prise en main des échantillons et de par la forme standard de la résine, autorise une automatisation partielle du protocole de polissage.

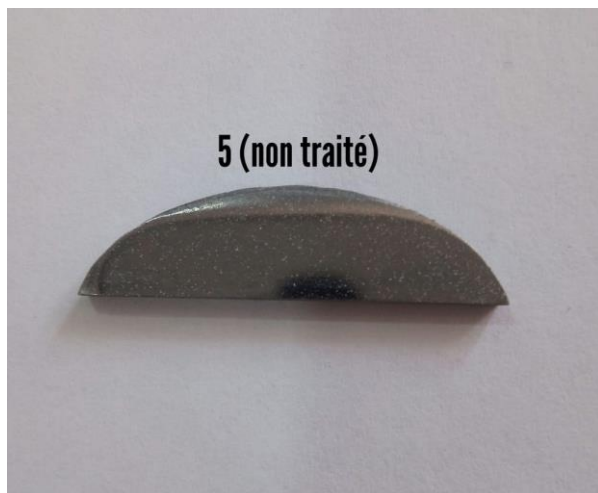
L'enrobage des échantillons, s'est fait à chaud a «  $T=180C$  et  $p=25KN$  » dans une résine conductrice en carbone, au moyen d'une enrobeuse (**Figure3.2**), avec les échantillons après l'enrobage avec les paramètres d'enrobage notifiés dans **image 3.3**. Le refroidissement est assuré par l'eau.



**Figure 3.2 : Enrobeuse utilisée marque Struers laboPress-1.**



- 1-Echantillon traité à 5% B<sub>4</sub>C
- 2-Echantillon traité à 20% B<sub>4</sub>C.
- 3- Echantillon traité à 35% B<sub>4</sub>C.
- 4- Echantillon traité à 50% B<sub>4</sub>C.



- 5-Echantillon non traité.

Echantillons enrobés.

### **E) -Polissage mécanique :**

Le polissage mécanique permet d'obtenir une planéité entre la résine et les échantillons. Cette étape est effectuée manuellement à l'aide d'une polisseuse de type Mecatech 264 (Figure 3.4), sur disque tournant où est placé le papier abrasif de carbure de Silicium (SiC) de finesse de grains croissante, allant du grade 220 à 4000.

La lubrification et le refroidissement de la surface des échantillons lors du polissage, sont assurés par un jet d'eau.



Figure 3.4 : Polisseuse utilisée.

### **F) - Polissage de finition :**

Le polissage de finition permet d'éliminer les rayures restantes après polissage mécanique et d'obtenir un état de surface miroir. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour réaliser le polissage.

Le polissage de finition s'effectue sur la polisseuse représenté plus haut sur la **Figure 3.4**, à l'aide d'un feutre imbibé d'une suspension colloïdale d'oxyde de silicium (OP-S) avec une taille moyenne de particule (granulométrie) de l'ordre de  $0.04 \mu m$  pour une finition optimale.

### **G)-Nettoyage d'échantillon :**

Après l'étape précédente l'échantillon subit un nettoyage final avec de l'eau et le secher plutard avec du séchoire.

### Caractérisation microstructurale :

Une caractérisation microstructurale par Diffraction des rayons X (DRX), observation et analyse chimique au microscope électronique à balayage, est réalisée après la préparation métallographique.

### 3) - Diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse non destructive par diffraction des rayons X (DRX), est une des techniques efficaces et communément utilisées pour l'étude des structures cristallographiques des matériaux, des poudres, des monocristaux, voire même des couches minces [55]. Elle permet, entre-autres, identifier les différentes phases présentes au sein d'un matériau, leur distribution dans l'échantillon, ainsi que leurs paramètres de mailles. Elle peut aussi être utilisée pour accéder à des informations quantitatives comme la proportion relative de chacune des phases. Elle peut également nous renseigner sur d'éventuels états de contrainte et de textures cristallographiques.

La diffraction des rayons X sur un monocristal permet d'étudier les structures cristallines. C'est une méthode utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons poly-cristallins. L'identification des phases est sans conteste l'étape la plus importante en diffraction des rayons X, il est possible d'identifier une phase grâce à la position des raies de son diffractogramme. En effet, sauf exception très rare, deux phases distinctes possèdent des diffractogrammes différents.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

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

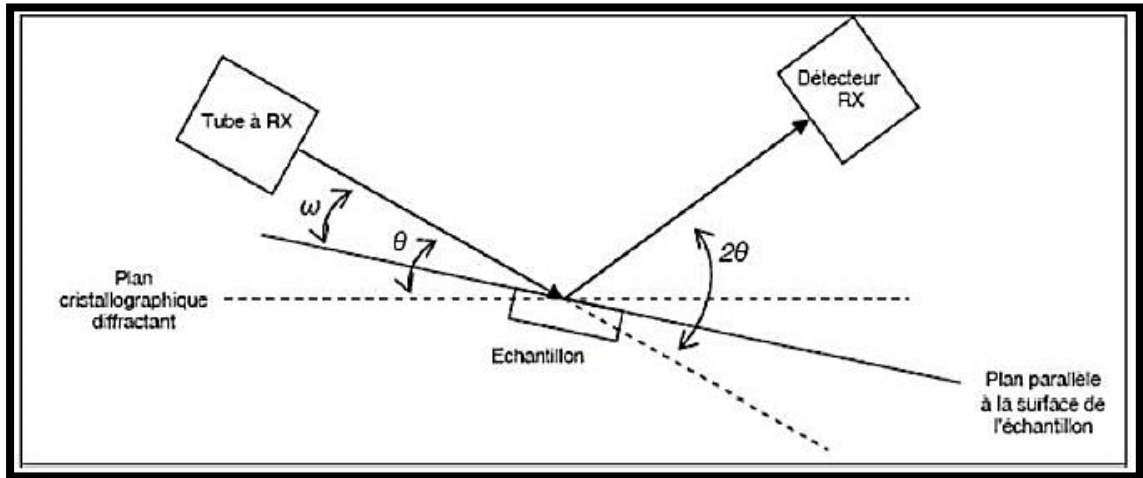
Ou :

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement diffracté

n : indice de diffraction

$d_{hkl}$  : La distance interarticulaire du plan cristallographique correspondant

$\theta$  : angle qui est mesuré à partir de plan.



**Figure 3.5 : Schéma explicatif présentant les différents angles pris en compte lors d'un DRX [56].**

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromateur est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomique de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier (**Figure 3.5**).

Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phases, de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur.

Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

Le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Discover (**Figure 3.6**), Le rayonnement X est produit par une anode en cuivre dont la raie utilisé est la  $K\alpha$  du Cuivre (Cu) =  $1.540560 \text{ \AA}$ , avec un balayage de diffusion de l'angle  $2\theta$  entre  $20^\circ$  et  $120^\circ$  avec un temps d'exposition de  $0.5 \text{ s/pas}$  pour un temps total de 42 minutes.





Figure 3.6 : Diffractomètre Bruker D8 Discover utilisé

#### 4) -Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction" figure II.16. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen, de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

La figure.3.15 ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

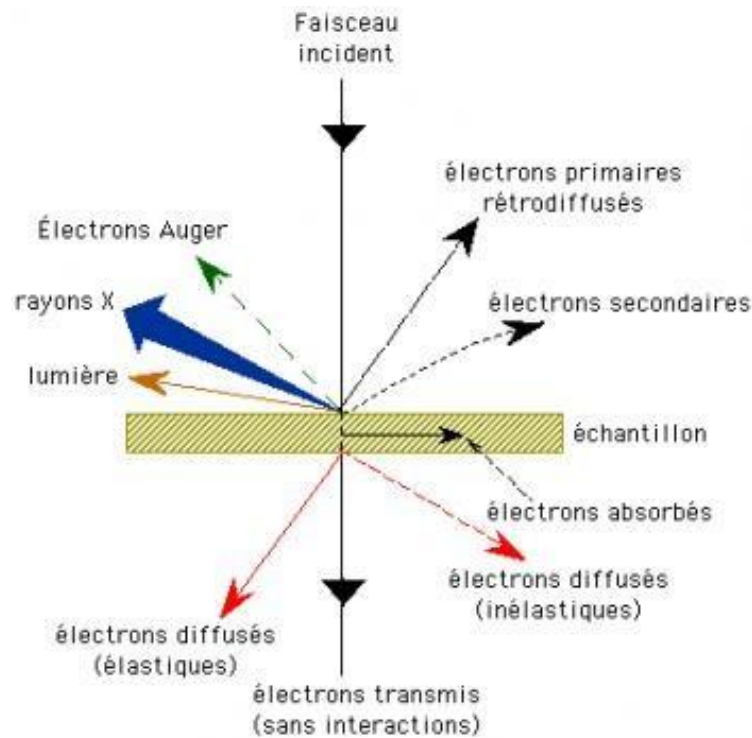


Figure.3.7 Illustration de l'interaction électron-matière

En principe un microscope électronique à balayage en générale possède 3 détecteurs (voir plus) un d'électrons secondaires, un d'électrons rétrodiffusés et un de photon "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre voir l'illustration des trois rayonnements exploités figure3.8.

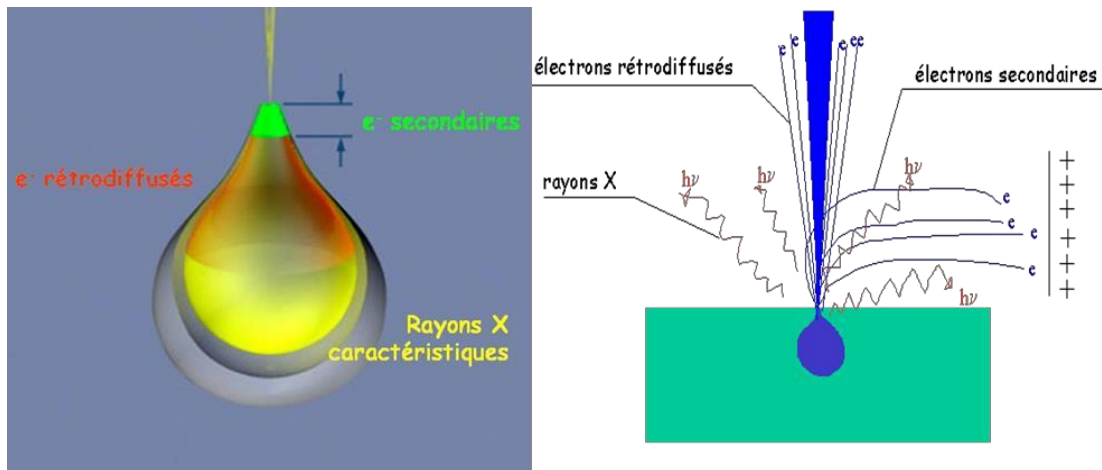


Fig. 3.8 Poire d'interaction des trois principales radiations exploitées dans MEB.

### Les électrons secondaires (SEI) :

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron (figure.3.9). L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De par leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (figure.3.9) (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés. Les images obtenues grâce à la détection d'électrons secondaires représentent donc essentiellement la topographie de l'échantillon (peu de contraste de phase).

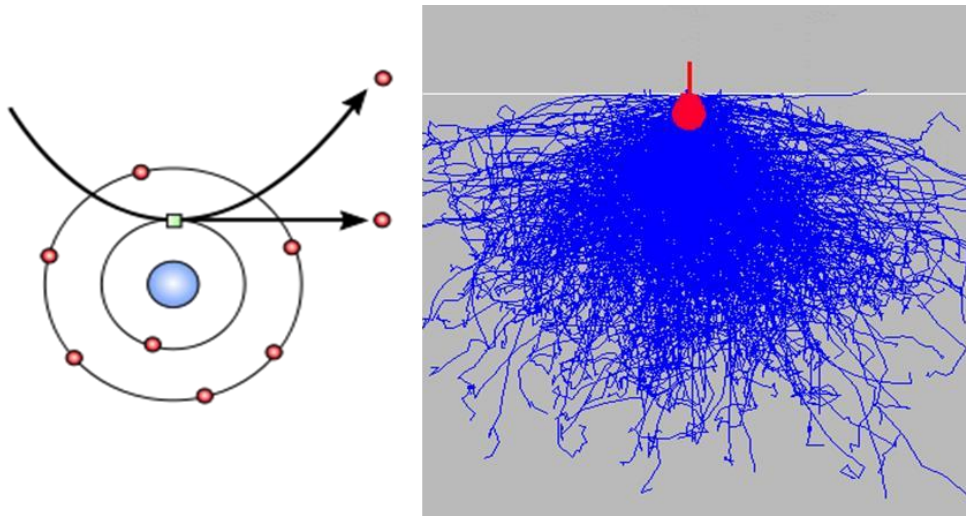


Figure.3.9 Électron secondaire et poire d'interaction

### Les électrons rétrodiffusés :

Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie (figure.3.9). Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement faible, Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

Le détecteur d'électrons rétrodiffusés est généralement placé à la verticale de l'échantillon dans l'axe du faisceau (afin de récolter le maximum d'électrons rétrodiffusés) et donc la vision du relief ne sera pas très bonne avec ce détecteur.

Par contre les éléments chimiques possédant un numéro atomique élevé (charge positive du noyau plus grand) produisent d'avantage d'électrons rétrodiffusés que ceux ayant un numéro atomique faible. Les zones de l'échantillon avec numéro atomique élevé seront donc plus blanches que celles ayant un numéro atomique faible. On appelle cela le contraste de phase.

Cette particularité est fortement appréciée pour juger de l'homogénéité chimique d'un échantillon avant par exemple de l'analyser.

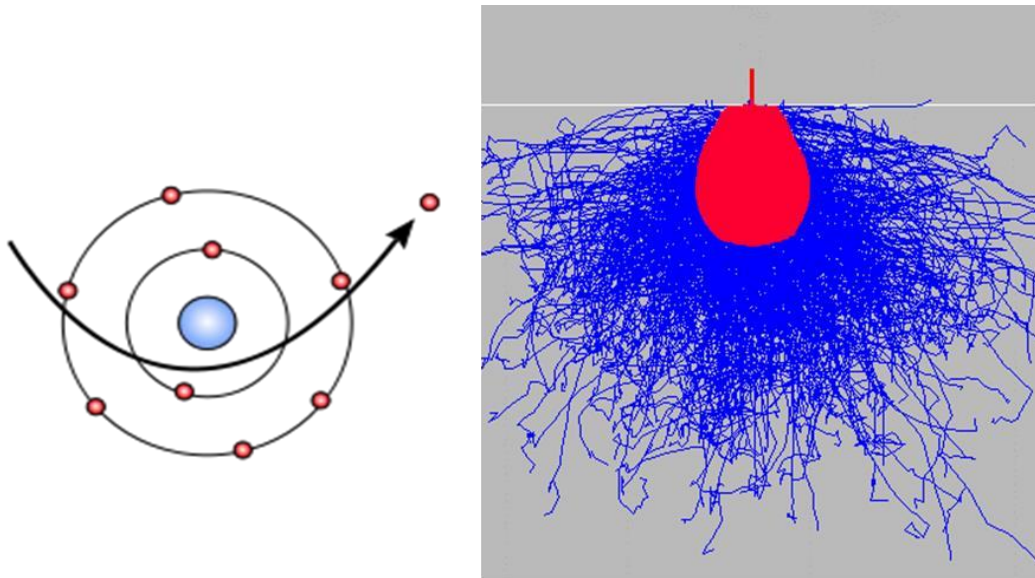


FIG.3.10 Électron rétrodiffusé et poire d'interaction

### Les Rayons X (photons X) :

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X figure.3.10 .Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

Plus le noyau de l'atome est lourd ( $Z$  élevé) plus les énergies des photons seront importantes.

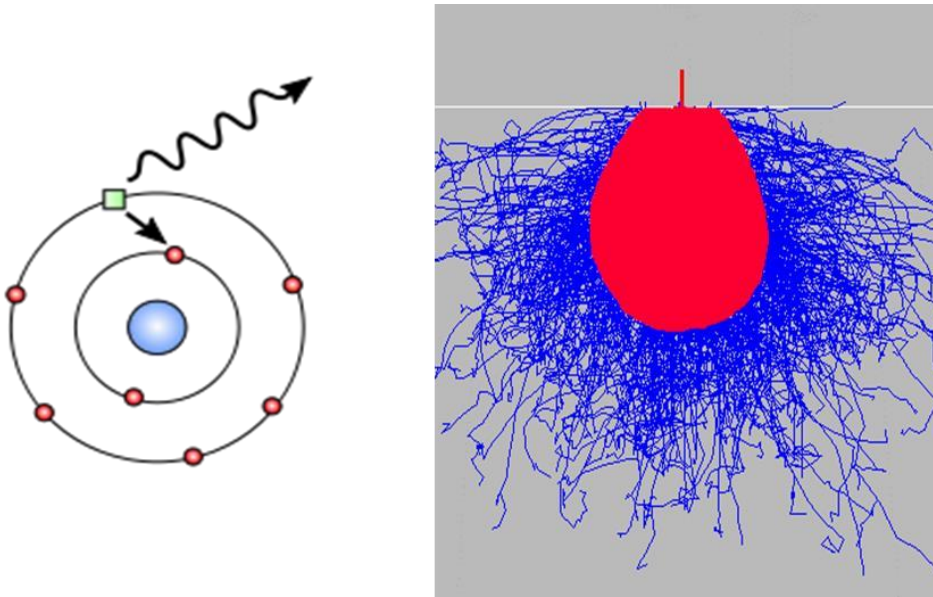


Figure.3.10 les rayons X (photons X) et poire d'interaction

Notre but de faire la microscopie électronique à balayage (MEB) est :

- Vérification la pureté de l'échantillon on confirmant les résultats obtenue après essai de calcul de porosité par poussée d'Archimède.
- Déterminer la distribution des phases existantes dans l'échantillon élaboré.
- Faire la mesure de la taille des grains des phases MAX synthétisés.

Analyse par EDXS nous permet de faire la quantification des différents éléments dans chaque phase formée après l'élaboration par HIP.

Afin de pouvoir observer les phases obtenues après élaboration par HIP par MEB et EDXS, on a utilisé un Microscope électronique à balayage de type JEOL LV 5600 a filament en Tungstène, piloté par micro-ordinateur équipé d'un logiciel d'analyse de spectroscopie de dispersion des rayons X (EDXS Energy dispersive X ray spectroscopy).



Figure 3 .11 : balayage utilisé (Gemini SEM 300)

### **5)-L'analyse chimique EDS:**

Le MEB utilisé est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie permettant l'analyse chimique (EDS) des échantillons par microanalyse de l'émission des rayons X. Ces analyses EDS permettent de contrôler la répartition des éléments chimiques en surface de l'échantillon vérifiant ainsi leur état d'homogénéité.

Lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons incidents et la surface de la matière, un spectre d'émission X est obtenu. Le spectromètre EDS analyse globalement l'ensemble du spectre de rayons X et la distinction entre les divers rayonnements se fait ultérieurement par une sélection énergétique dans la chaîne électronique.

L'analyse qualitative de l'échantillon, permettant d'identifier les éléments présents, est donnée par la position en longueur d'onde des raies caractéristiques du spectre X. Pour assurer la fiabilité des analyses qualitatives et quantitatives en EDS, les échantillons doivent être impérativement conducteurs, ou dans le cas d'un enrobage, enrobés dans une résine conductrice, et poli dans la mesure du possible.

En effet, une surface rugueuse (au sens microscopique) peut causer des nombreuses modifications et donc entraîner des erreurs.

La tension d'accélération est définie avant le lancement des analyses en fonction des échantillons à étudier. Pour les échantillons massifs, on utilise systématiquement 20 kV afin de pouvoir détecter tous les éléments du tableau périodique.

### **Nano Indentation :**

L'essai d'indentation est utilisé depuis fort longtemps pour appréhender la résistance locale à la déformation d'un solide. Traditionnellement, il consiste à enfoncer un poinçon de géométrie parfaitement connue dans le milieu en appliquant une force normale  $F$ . Après suppression de la charge, il existe à la surface de l'échantillon une empreinte résiduelle dont l'aire  $A$  est utilisée dans la définition de la dureté  $H = F/A$ . Il faut remarquer que  $A$  peut désigner soit l'aire réelle de l'empreinte résiduelle, soit l'aire projetée. Dans l'approche traditionnelle, le point délicat de l'expérience est la détermination de  $A$ . Quelle que soit la géométrie du poinçon, on utilise la microscopie optique pour mesurer les dimensions de l'empreinte. Ainsi, aux inévitables erreurs expérimentales liées aux divers dispositifs de mesure s'ajoutent les erreurs de parallaxe liées au manipulateur. Une autre difficulté survient lorsque la taille de l'empreinte résiduelle est tellement petite que toute mesure de ses dimensions par microscopie optique est aberrante. Afin de pallier ces inconvénients, d'autres méthodes d'analyse sont apparues dans les années 80. Elles mettent à profit les avancées technologiques qui permettent un enregistrement en continu de l'évolution de la profondeur d'indentation en fonction de la charge appliquée. La courbe obtenue dans un cycle charge-décharge est en général appelée courbe d'indentation. La dureté et le module d'élasticité du matériau sont alors déterminés à partir de la courbe de décharge du matériau. Après une présentation du dispositif expérimental, nous rappelons ci-après les grandes lignes de la méthodologie d'analyse de l'essai. [57]

A noter que  $A$  dépend de la géométrie de l'indenteur utilisé pour calculer  $H$ .

Selon la charge on peut distinguer trois techniques qui peuvent mesurer la dureté :



- Charge maximale : 50 mN.
- Vitesse de charge - décharge : 100,00 mN/min.
- Temps de charge et de décharge : 10 s.

La nano indentation est une technique de d'indentation instrumentée permettant la détermination des propriétés mécaniques locales des matériaux, elle est applicable sur des échantillons massif et sur des échantillons revêtus ou bien les couches minces [58].

Donc c'est la mesure de la capacité d'un matériau à s'opposer à la déformation créée par un poinçon (pointe de type Berkovich) qui vient s'appuyer à force constante sur sa surface.

C'est la méthode Oliver & Pharr, pour un indenteur Berkovich qui est utilisée lors de la réalisation de l'essai au niveau du Centre de Recherche en Technologies Industrielles (CRTI).

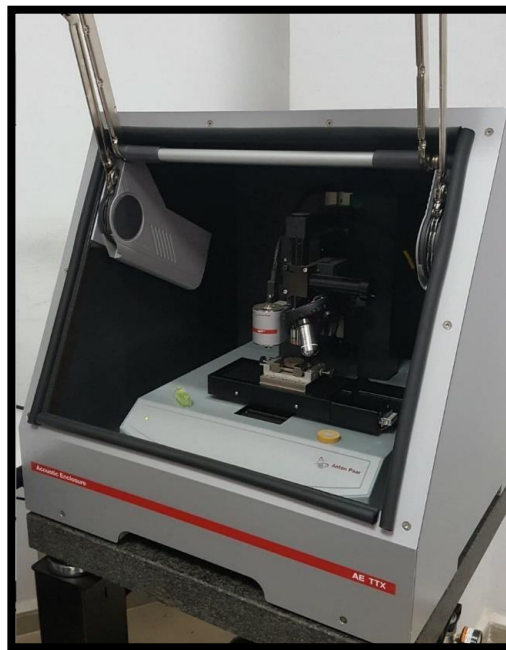


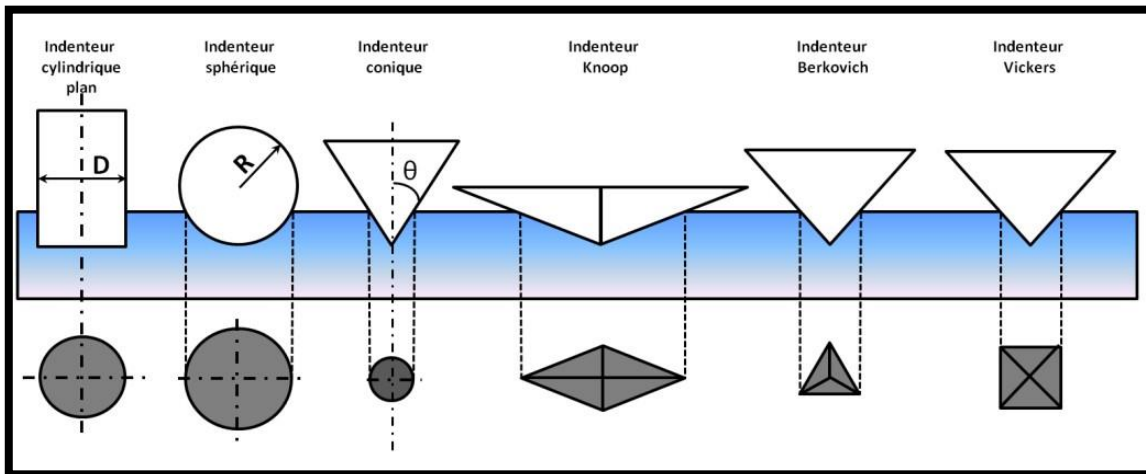
Figure 3.12 : Appareil de nano-indentation utilisé.

### **Principe et mode opératoire :**

Tout en préservant le principe classique d'indentation, l'expérimentation de nano-indentation consiste à introduire en profondeur, sur la surface d'un matériau, un indenteur

(poinçon) indéformable de géométrie connue en appliquant une force normale  $F$ , dans le but d'obtenir la profondeur d'enfoncement et les propriétés élasto-plastiques du matériau. Les charges appliquées sont de l'ordre de quelques mN.

Les différentes géométries de la pointe d'indenteur couramment utilisées dans la caractérisation des matériaux, sont représentées sur la **Figure 3.13**. Le plus employé est l'indenteur Berkovich, qui est de forme pyramidale à base triangulaire, mais des poinçons cylindriques à base plane ou des indenteurs sphériques sont aussi utilisés.

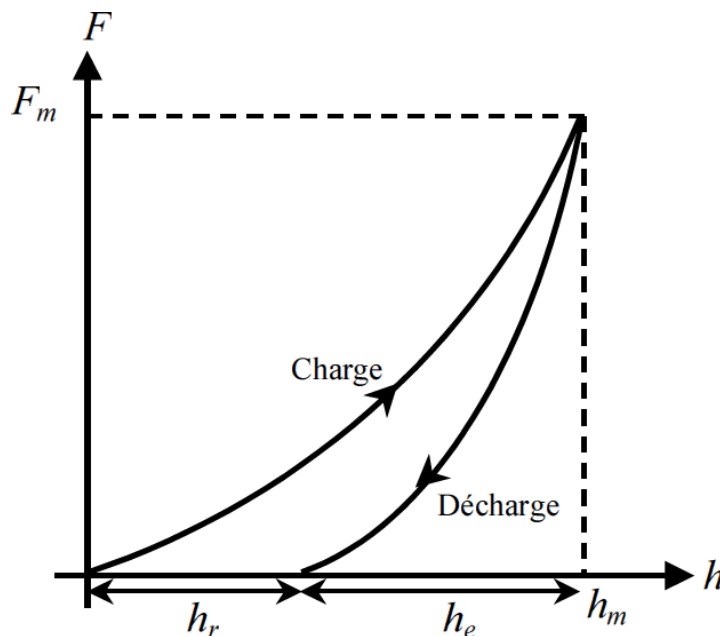


**Figure 3.13 : Représentation des différentes géométries de la pointe d'indenteur couramment utilisées [54].**

La mesure par nano-indentation nécessite un appareillage très sensible et précis. En effet, elle consiste à appliquer et à contrôler des charges aussi faibles que quelques dizaines de micro-newtons ( $\mu\text{N}$ ) et jusqu'à quelques centaines de milli-newtons (mN) avec une précision au micro newton [58]. La nano-indentation consiste à appliquer une charge sur une surface par l'intermédiaire d'un indenteur. Les charges appliquées sont faibles (quelques mN). La pointe est enfoncée dans le matériau et après avoir atteint une profondeur donnée ou une charge donnée figure 3.14, elle est retirée. Pendant cette procédure, la charge ainsi que la profondeur sont mesurées en continu. L'indentation instrumentée, à la différence des techniques traditionnelles, permet donc d'enregistrer l'histoire complète des déformations survenant pendant l'essai. On obtient la courbe de « charge-décharge » illustrée par la Figure.3.14

Deux réponses sont attendues :

- la première, lors de laquelle la pointe enfoncée remonte, nous donne le module d'élasticité  $E$  ou module de Young.
- la deuxième est rémanente et donne la dureté du matériau.



**Figure.3.14 : Courbe charge/décharge typique issue d'indentation :  $F_m$  est la charge maximale appliquée avec  $h_e$ ,  $h_m$  et  $h_r$  sont respectivement les profondeurs élastique, maximale et résiduelle.**

Les différentes géométries de pointe d'indenteur couramment utilisées dans la caractérisation des matériaux, sont présentées dans la figure.3.20. La résistance à l'enfoncement du matériau encore appelée dureté et notée  $H$  est mathématiquement exprimée par le rapport de la charge appliquée  $F$  à l'aire projetée  $A$  de l'empreinte résiduelle obtenue [57], soit :

$$H = \frac{F_m}{A}$$

$H$ : La dureté       $F_{max}$  : La force maximale exercée pendant l'essai.       $A$  : L'aire de contact projeté

### Modélisation d'Oliver et Pharr :

Pour déterminer les paramètres des matériaux durant l'expérimentation de nano-indentation, c'est la modélisation par méthode Oliver et Pharr qui est généralement employée.

Le principe est simple, Oliver et Pharr évaluent l'aire de contact élastique entre l'indenteur et le matériau indenté en considérant que ce dernier subit une déflexion élastique.

La courbe à la décharge est décrite selon une relation de puissance [59] :

$$P=A ( h - h_f )^m$$

**P** : Charge appliquée.

**h** : Déplacement en profondeur de l'indenteur correspondant.

**hf** : Déplacement en profondeur finale

**A, m** : constantes ajustées et optimisées à la loi de puissance par régression linéaire pour minimiser la différence entre la courbe expérimentale et celle modélisée

## *Chapitre 4*

## **Introduction**

Ce chapitre présente les résultats obtenus et caractériser par différentes méthodes employées sur la nouvelle phase max ( $\text{Cr}_2\text{AlC}$ ) qui on permet d'établir une étude microstructurale sur ses propriétés mécaniques.

Les résultats et les méthodes sont traité sur ce chapitre, la réalisation du traitement thermochimique de boruration des échantillons de la phase MAX synthétisés et fournis par MAX/MXene research group (Departement of Materials Science and Engineering Drexel university Philadelphia USA) et ceux le subséquent. Une discussion sur la caractérisation microstructurale par diffraction des rayons X (DRX), des observations microscopiques (MEB), des analyses chimiques ponctuelles quantitatives par (EDS), et une étude des propriétés mécaniques par essais de nano-indentation, sont éventuellement fait. Pour en finir une conclusion a été tirée.

### **1) -Diffraction des rayons X :**

Le dépouillement des phases obtenues lors de l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons de la phase max «  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  », synthétisé par HP le dépouillement des résultats a été fait par le logiciel X'pert High score plus Le diagramme de diffraction des rayons X (mode  $\theta/2\theta$ ) obtenu de la phase MAX  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ , représenté sur **la Figure 4.1** , indique que l'échantillon non traité (témoin), la présence de deux phases, la phase MAX principale  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ , une phase secondaire identifiée comme étant du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et quelques traces de l'oxydes D'aluminium.

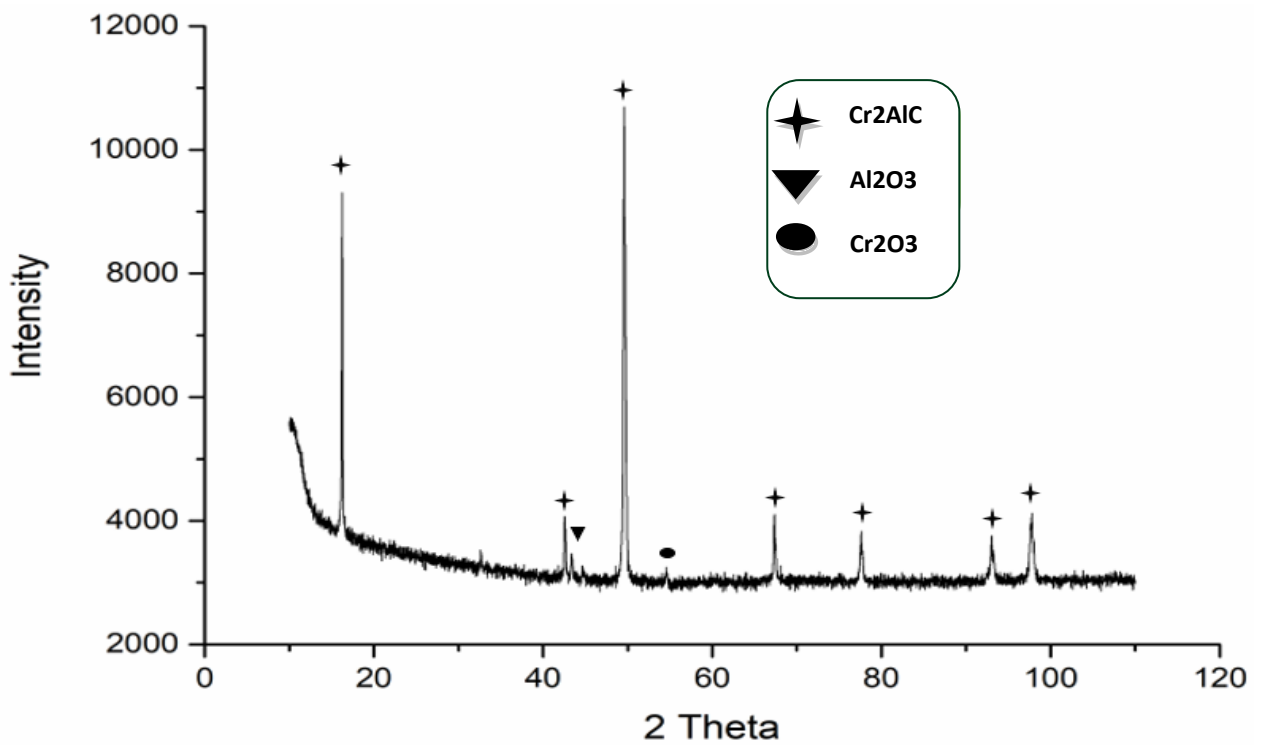
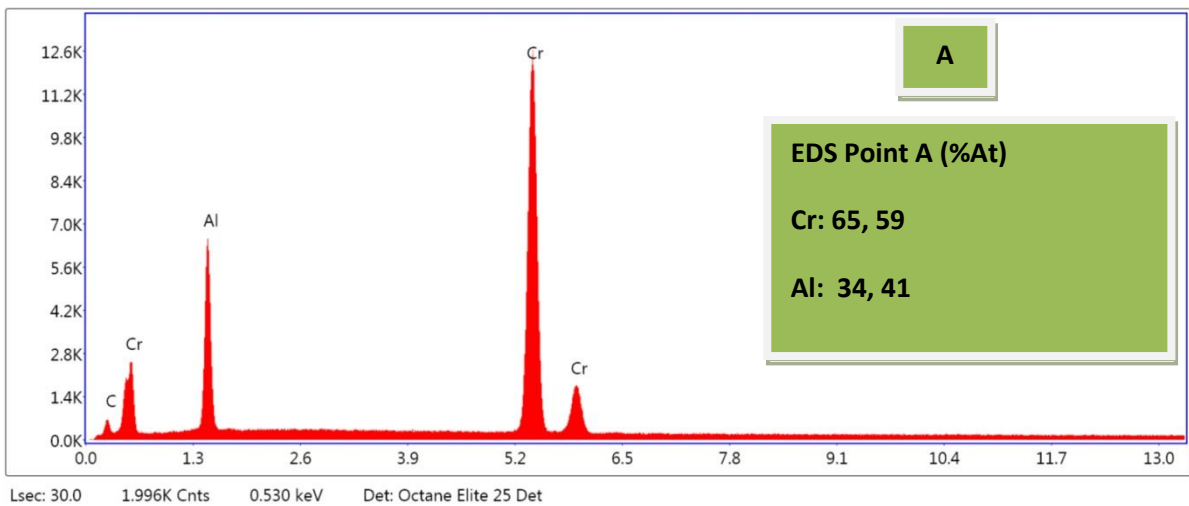
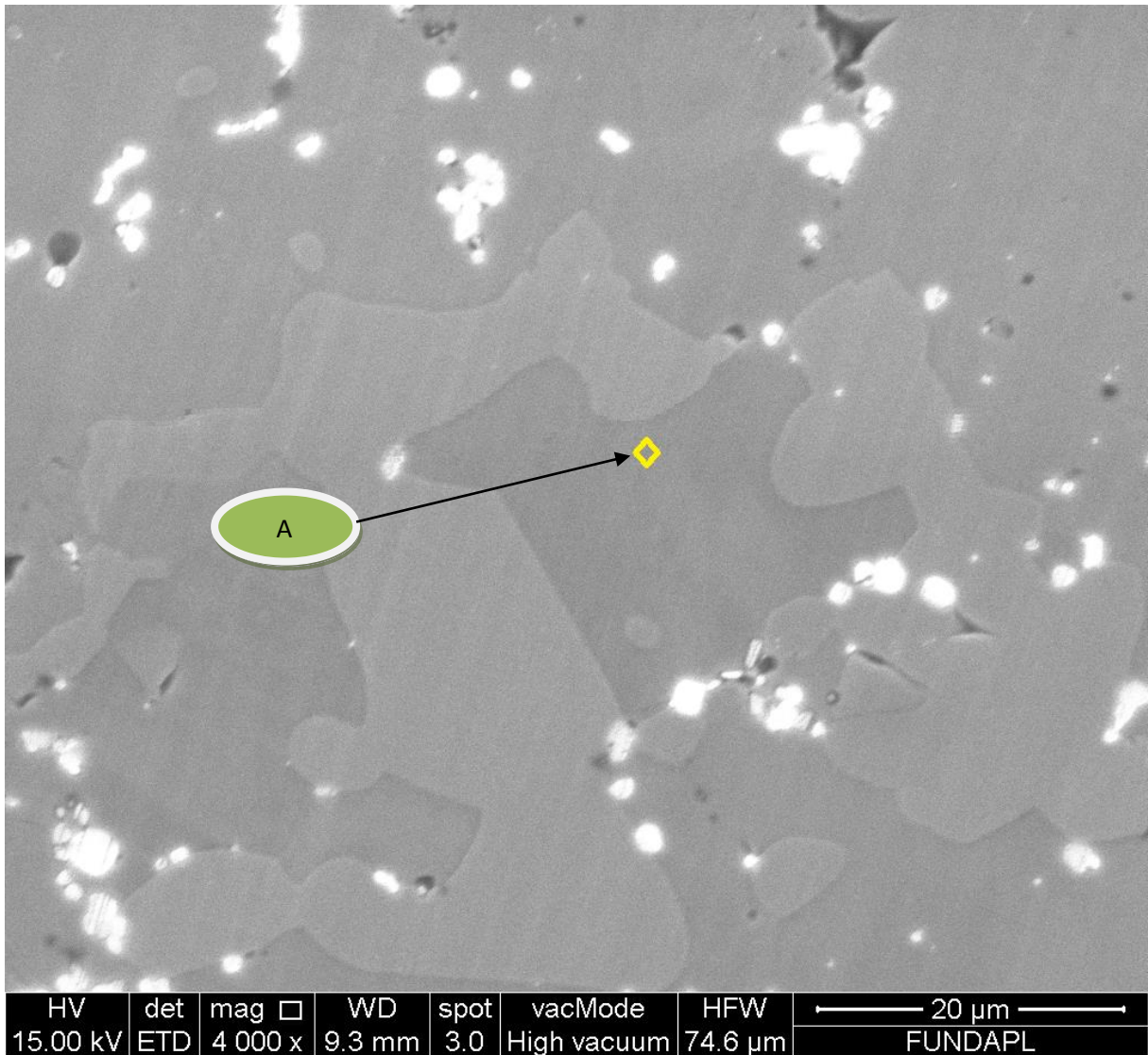


Figure 4.1 : Courbe de diffraction des rayons X de l'échantillon Cr<sub>2</sub>AlC non traité.

## 2)-Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) :

Une image de la surface au microscope électronique à balayage (MEB) de la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC, est représentée sur **la Figure 4.2**. L'analyse chimique (EDS) de l'échantillon, nous a permis d'obtenir une quantification des éléments présents.

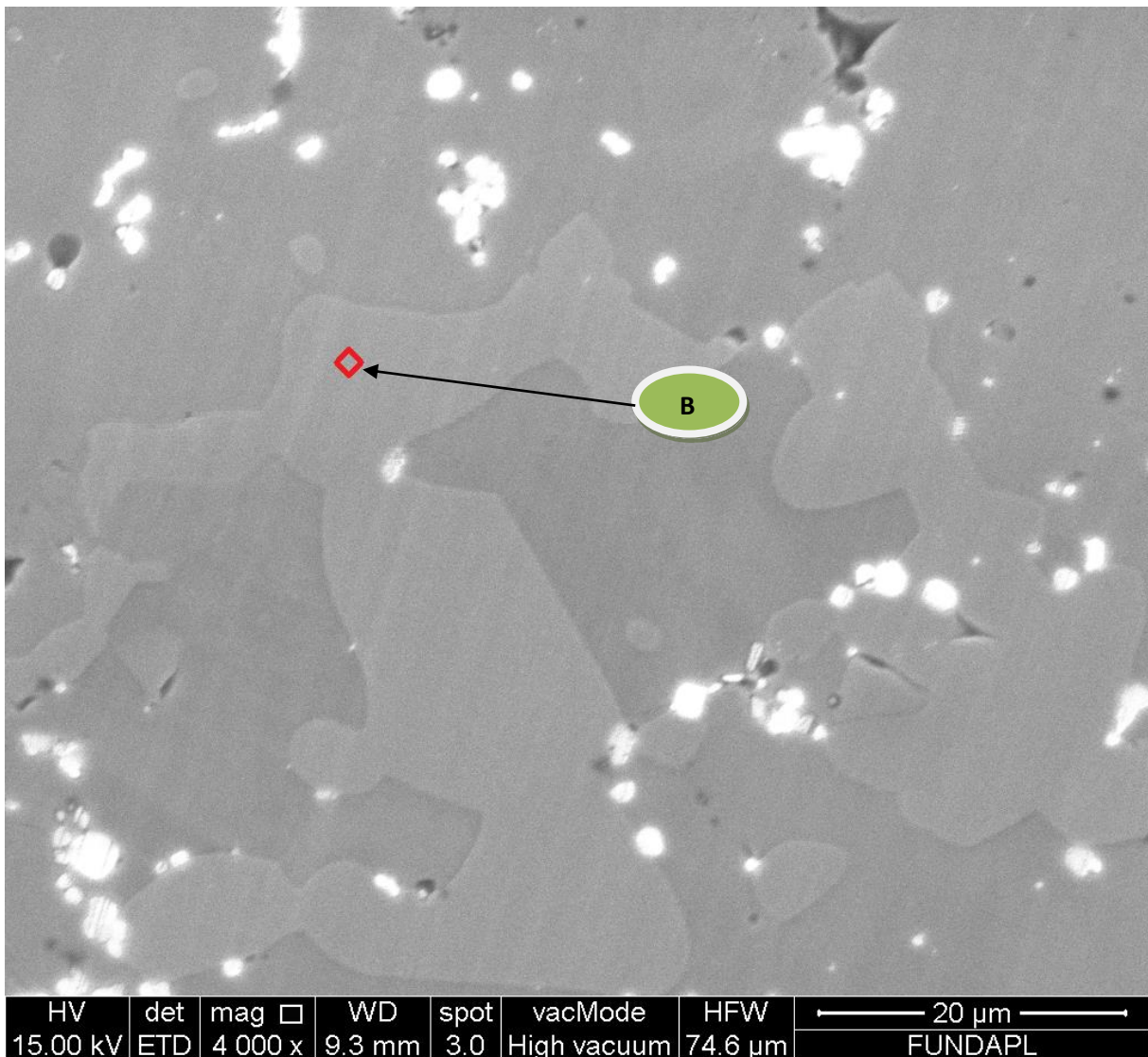


**Figure 4.2 : Analyse chimique EDS du point A, indiquant que l'échantillon est la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC.**



L'analyse du point A nous confirme la composition de l'échantillon, qui est du Cr<sub>2</sub>AlC Théoriquement, et suivant les paramètres stœchiométriques de cette phase MAX (211), le rapport Cr/Al est attendu égale à 2. Les analyses énoncent un pourcentage atomique de 65.59%.at Cr, et 34.41 %.at Al, soit un rapport de 1.90, qui est jugé proche de la valeur théorique attendu, confirmant ainsi les mesures obtenues.

La quantification ponctuelle par analyse chimique EDS **la Figure 4.3** de celle-ci, divulgue un pourcentage atomique de 56.92 %.at O, et 38.25 %.at Cr, soit un rapport atomique Cr/O de 1.48. Qui Indique la présence de la phase secondaire Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Oxyde de chrome).



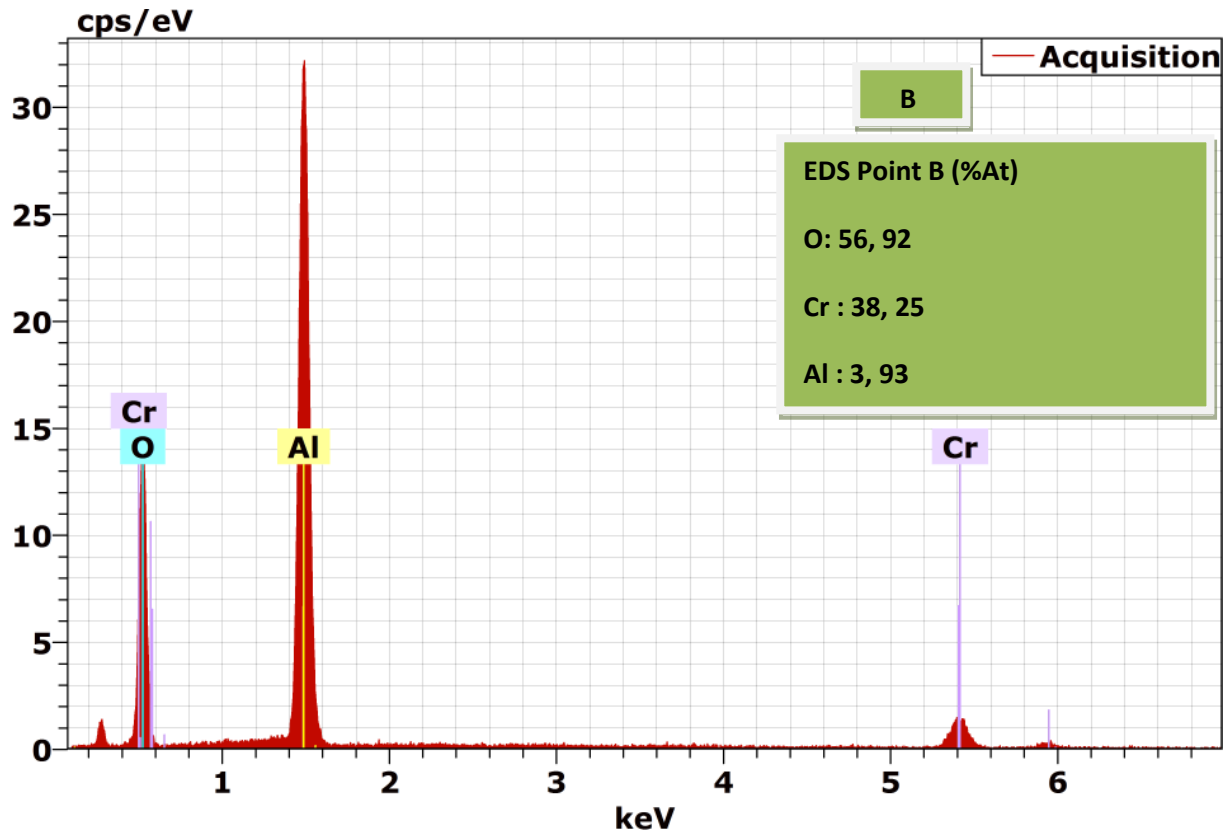


Figure 4.3 : Analyse chimique EDS du point 2, indiquant que l'échantillon est la phase MAX Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

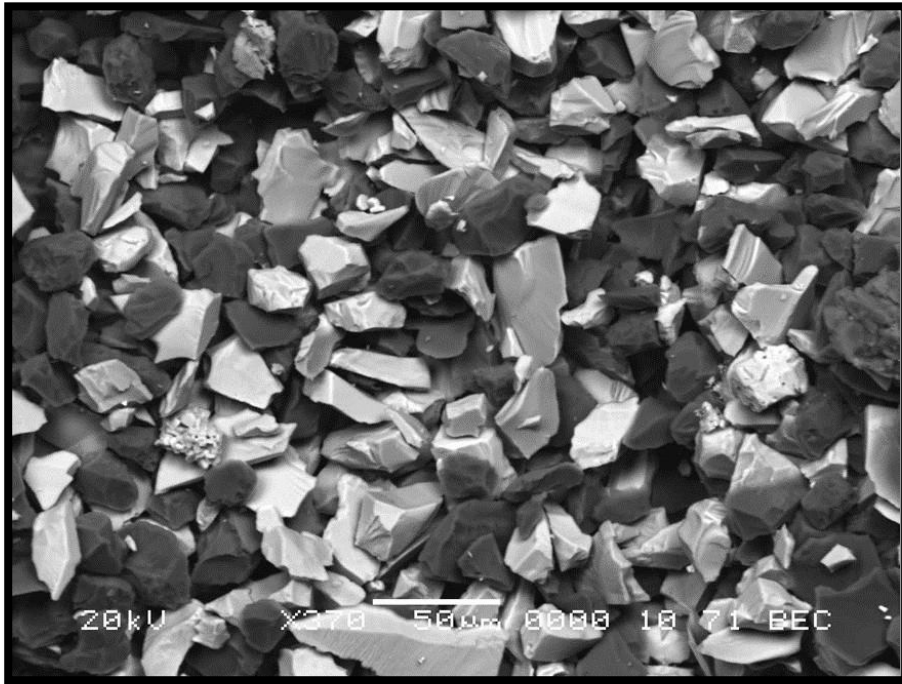
### **3) -Traitement de Boruration de la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC :**

Les échantillons de la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC ont subis un traitement de boruration solide (poudre), dans des creusets faits en graphite (Voir Chapitre III). Ils ont été porté à une température de 1200°C pour une vitesse de chauffage de 10°C/min, pour un temps de maintien de 2h, dans un four à atmosphère contrôlé sous argon, ensuite refroidis dans le four fermé.

La poudre relative au traitement thermochimique, est composée d'un mélange d'un ensemble de poudres, à savoir, Carbure de Bore (B<sub>4</sub>C), Carbure de silicium (SiC), et Sodium tétra-fluoroborate (NaBF<sub>4</sub>).

Les quatre poudres utilisées pour le traitement de boruration sont préparées suivant une variation en pourcentage massique de la source du Bore (B<sub>4</sub>C), qui est respectivement pour chaque poudre : 5% B<sub>4</sub>C, 20% B<sub>4</sub>C, 35% B<sub>4</sub>C et 50% B<sub>4</sub>C. La quantité du NaBF<sub>4</sub> est maintenue à 5% (massique) pour l'ensemble des poudres, tandis que celle du SiC varie d'une manière complémentaire au total, d'une poudre à une autre.

**La Figure 4.4** représente une imagerie au microscope à balayage (MEB) de la poudre de boruration à 50% B<sub>4</sub>C.



**Figure 4.4** : Image au MEB de la poudre de boruration à 50% B4C.

- La variation de contraste révèle la présence de différents poudres qui construis la poudre de boruration c'est poudre sont le B4C, NaBF4 et SiC.

#### **4) -Diffraction des rayons X de la phase MAX traite :**

Les résultats des examens de diffraction des rayons X (DRX) effectués sur les quatre (4) échantillons traités, manifeste la présence de nombreuses phases **la Figure 4.5**, identifiées comme étant du :

Borure de chrome (CrB),

Carbure de chrome (CrC).

Oxydes de chrome (Cr2O3).

Et la phase MAX (Cr2AlC).

Le cycle thermique du traitement de boruration, a été conditionné par l'utilisation d'un four à atmosphère contrôlé, sous argon, cependant, la présence de l'élément d'oxygène (phase Cr2O3), est justifiée par l'oxydation de la phase Cr2AlC lors de son élaboration (HP).

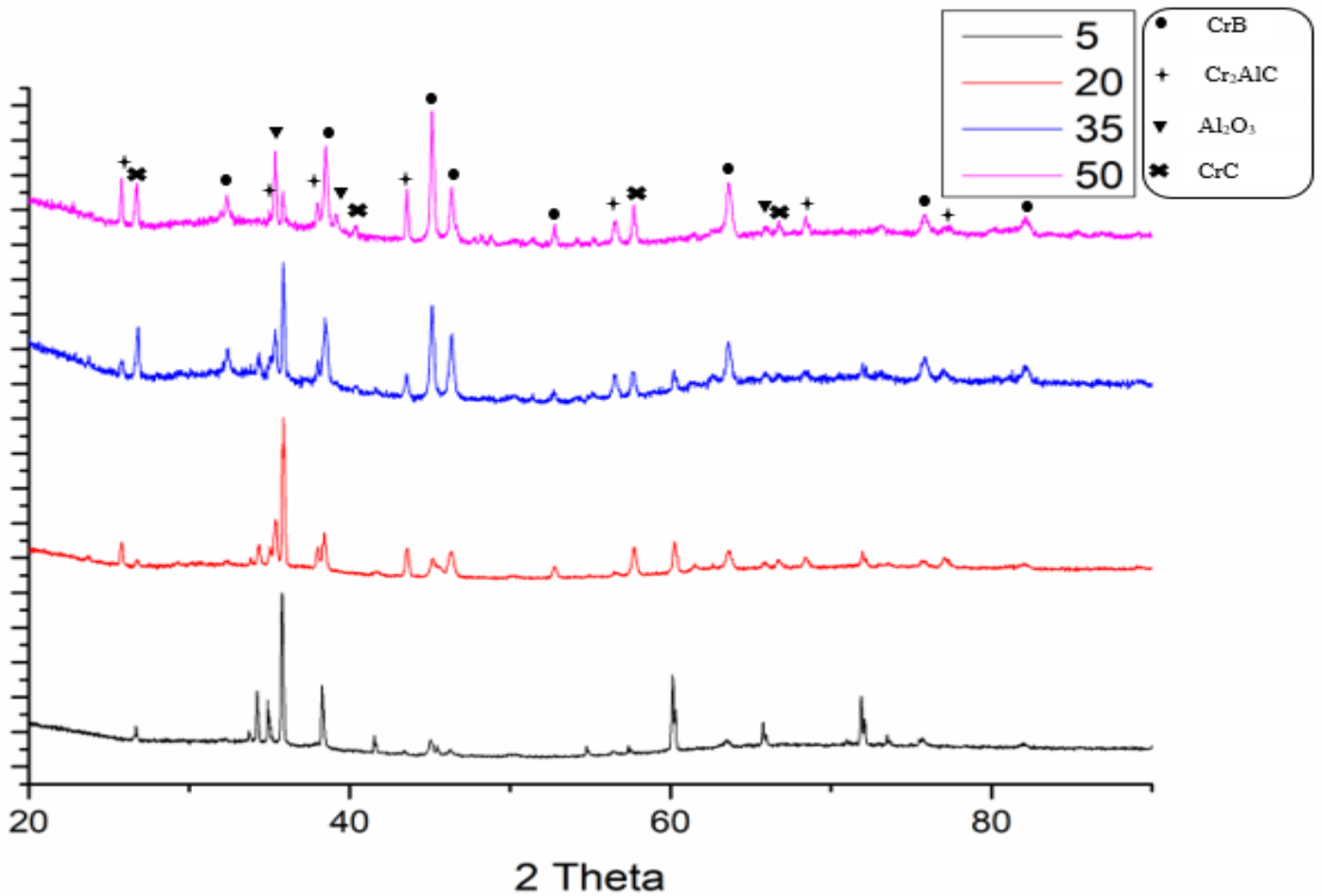


Figure 4.5 : courbes de diffraction des rayons X des échantillons Cr<sub>2</sub>AlC boruré.

La figure 4.5 représente les analyses de diffraction des rayons x de la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC avec différents pourcentages de poudres de boruration, le dépouillement des résultats a été fait par le logiciel X'pert High score plus relié par une base de donnée PDF2 , ou on remarque la présence des phases CrB, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrC et la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC , on remarque que le pique de la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC diminue avec l'augmentation du pourcentage de B<sub>4</sub>C due a la diffusion importante de bore (B) sur la surface de la phase MAX ce qui mène a avoir une importante couche de CrB.

### **5)-Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) :**

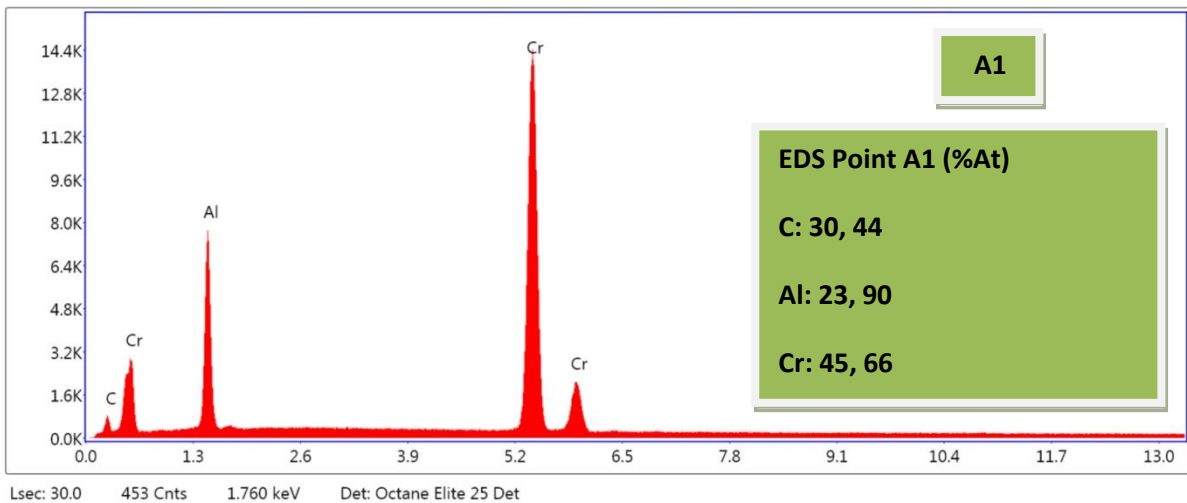
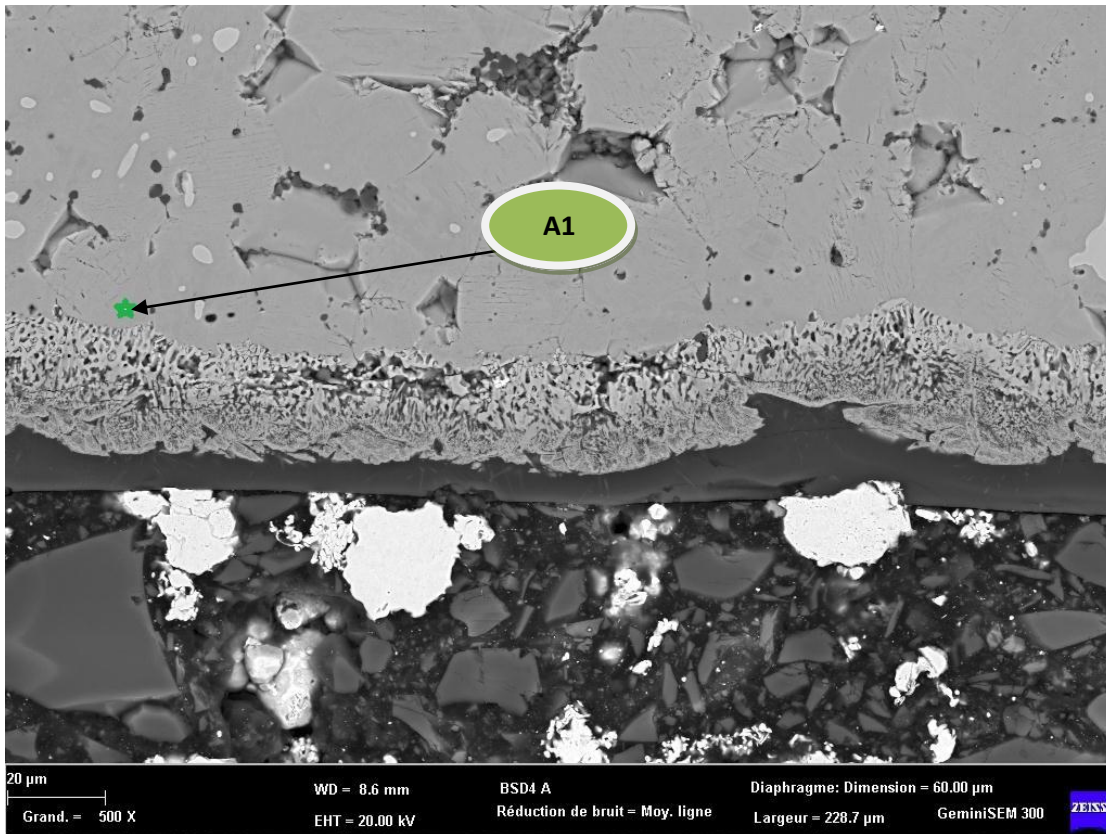
La réalisation des observations microscopiques au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB). Après examens par diffraction des rayons X (DRX) sur les échantillons et les résultats conclus. Cette approche a pour objectif de mettre en évidence la microstructure de la couche obtenue après boruration et éventuellement, une confirmation des résultats recueillis par DRX après analyse chimique quantitative EDS.

Les imageries en profil des échantillons de la phase Cr<sub>2</sub>AlC borurée, démontre la formation d'une couche plus au moins continue, de différent contraste, allant d'une zone foncée à une zone plus claire, partant de l'interface au cœur de la phase MAX, pour l'ensemble des échantillons traités, dont les épaisseurs varient en fonction de la poudre utilisée.

L'analyse chimique quantitative par (EDS), détermine et confirme la présence des différentes phases (borure de chrome (CrB), carbure de chrome (CrC) et oxyde de chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)), identifiées par avant par analyse DRX, et nous permet d'établir une comparaison entre le rapport atomique théorique attendu, entre les éléments de chaque phase et le rapport atomique obtenu et de quantifier chacune des phases, et cela pour l'ensemble échantillon. A noté qu'il difficile de quantifier les phases CrB et CrC, dans ce cas les résultats les concernant, ne sont momentanément pas décisives. Les résultats d'analyse chimique EDS, nous assure la quantification des phases présentes pour les échantillons de la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC, traités en contact avec les différentes poudres.

- *Echantillon à 5% B4C :*

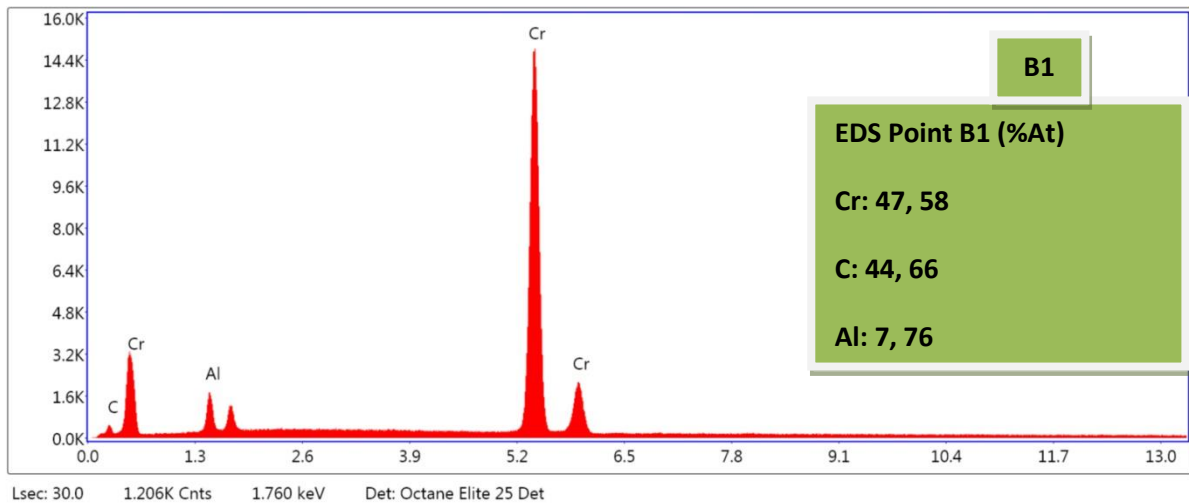
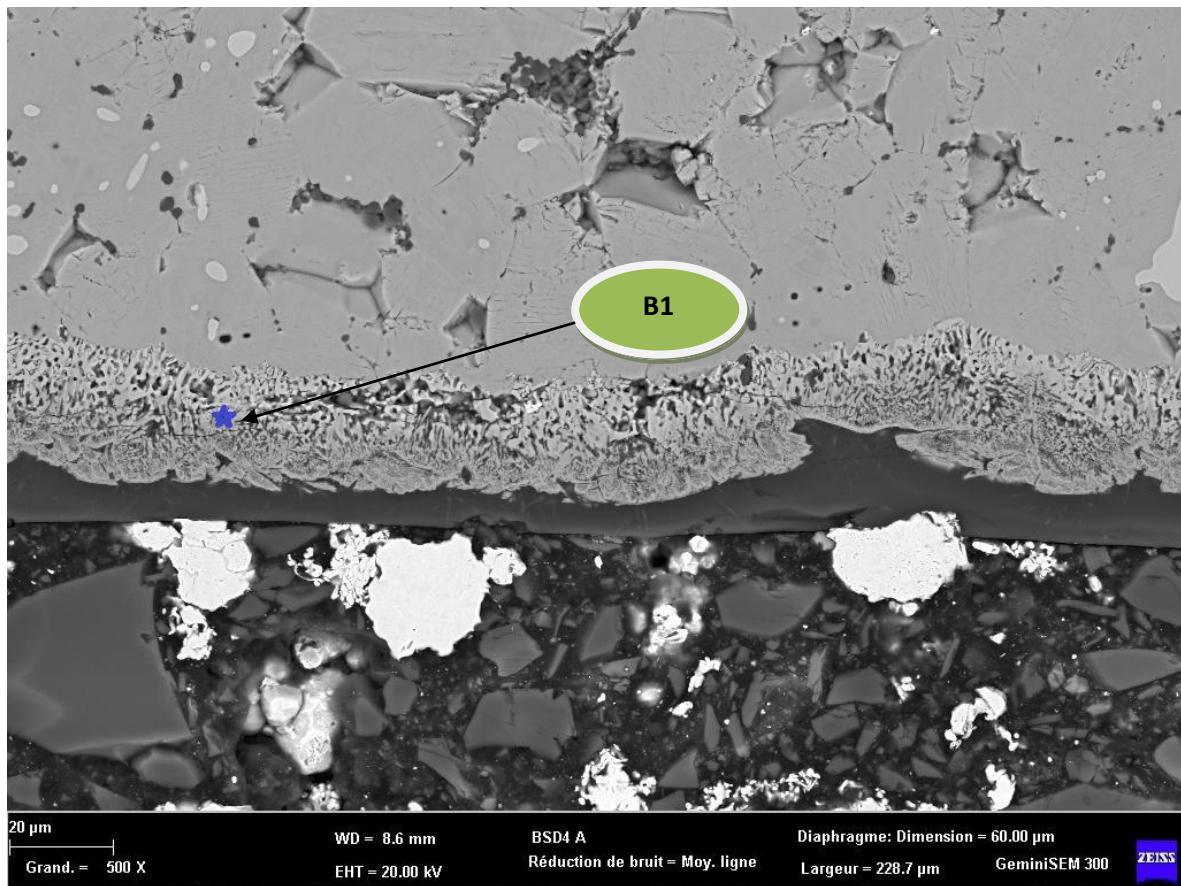
- La Figure 4.6 représente l'analyse quantitative par EDS de l'échantillon traité dans la poudre à 5% B4C.



**Figure 4.6 : Analyse chimique EDS du point (A1).**

Pour le point (A1), la présence de la phase  $\text{Max Cr}_2\text{AlC}$ , est confirmé par les résultats de l'analyse EDS, qui sont de l'ordre de 45.66 % .at pour le chrome et 23.90 % .at pour

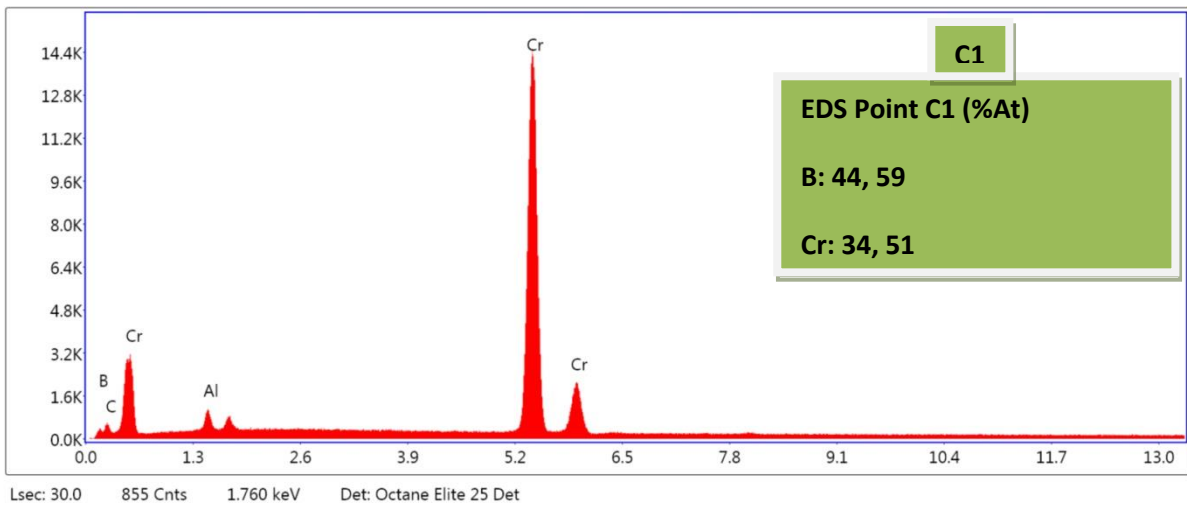
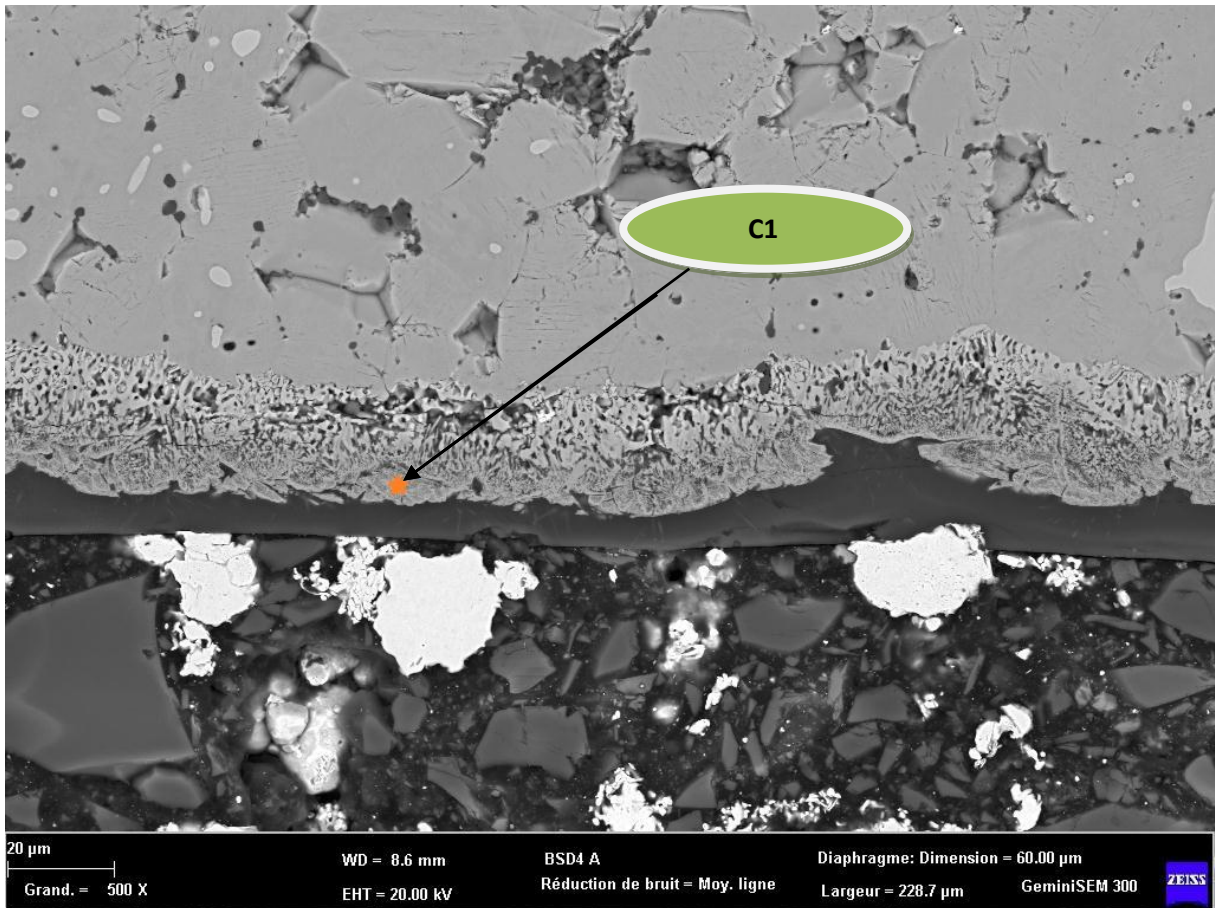
L'aluminium, soit un rapport de 1,91, proche du rapport atomique théorique Cr/Al (At% théorique = 2).



**Figure 4.7 : Analyse chimique EDS du point (B1).**

Les résultats d'analyse quantitative EDS sur **la figure 4.7** du point (B1), sont de l'ordre de 47.58 % .at de chrome et 44.66 % .at de carbone, soit un rapport Cr/C de 1.06, on peut dire que la phase identifiée est la phase CrC.





**Figure 4.8 : Analyse chimique EDS du point (C1).**

Pour le point (C1), nos analyse quantitative par EDS ont données des mesures de 34.51 %.at pour le chrome et 44.54% pour le bore, sois un rapport B/Cr de 1.29, qui est proche de la valeur attendu pour la phase CrB. La phase reconnue est clairement la phase CrB.

- *Echantillon traité à 20% B4C :*

Les résultats d'analyse chimique EDS, permettant la quantification des phases présentes, au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface de l'échantillon de la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC, traité en contact avec la poudre à 20% B<sub>4</sub>C, sont représenté ci-dessous.

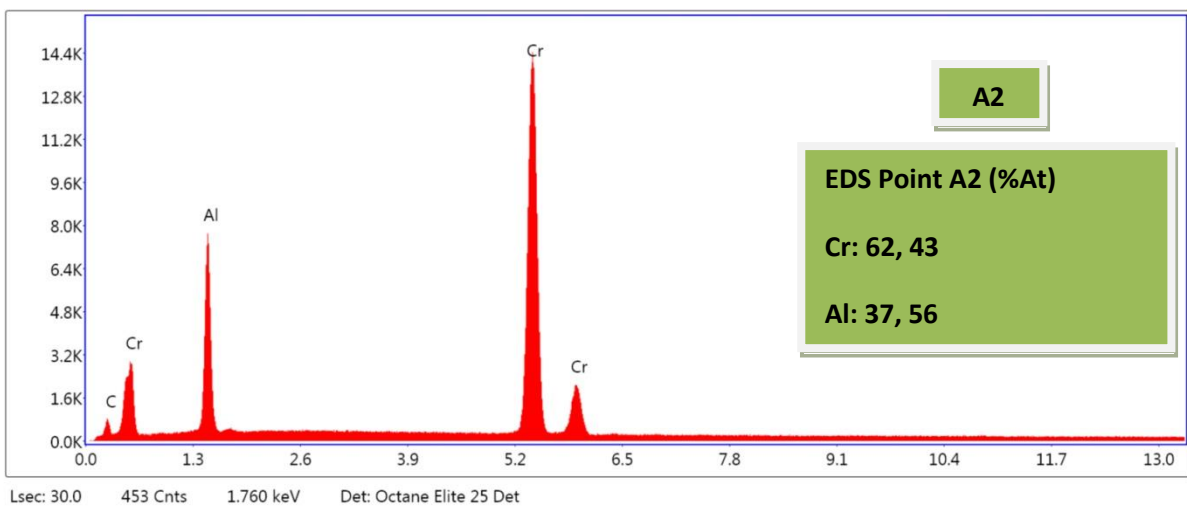
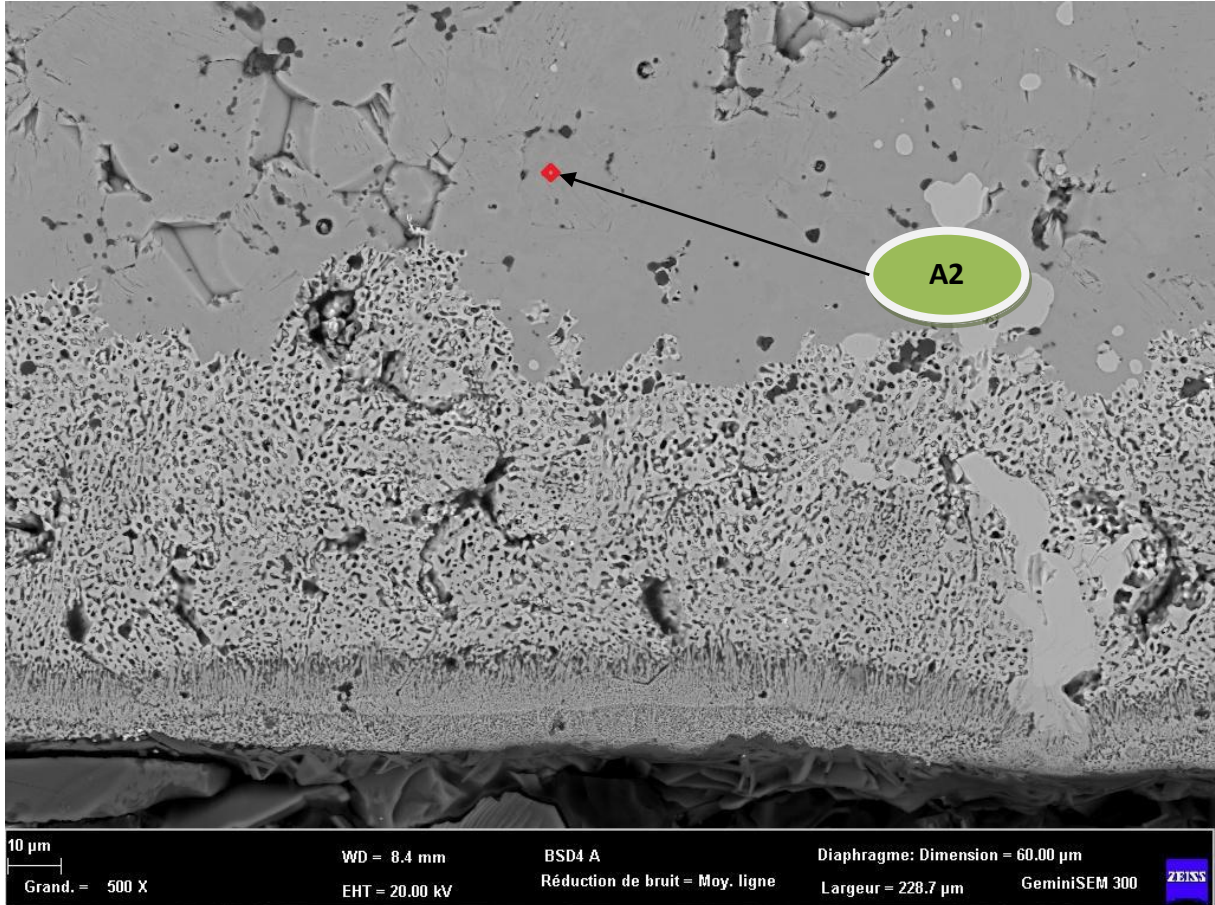
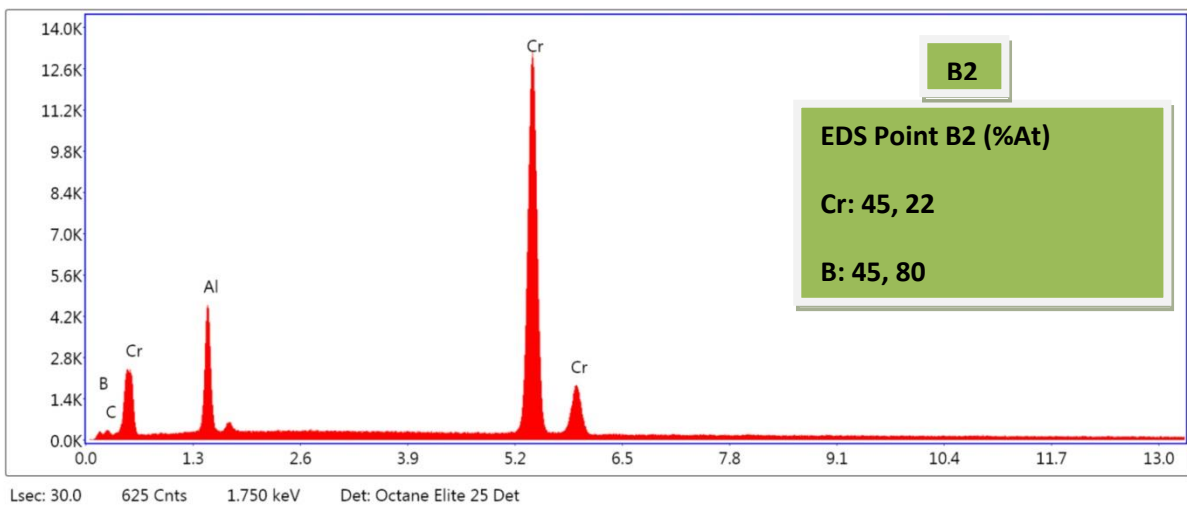
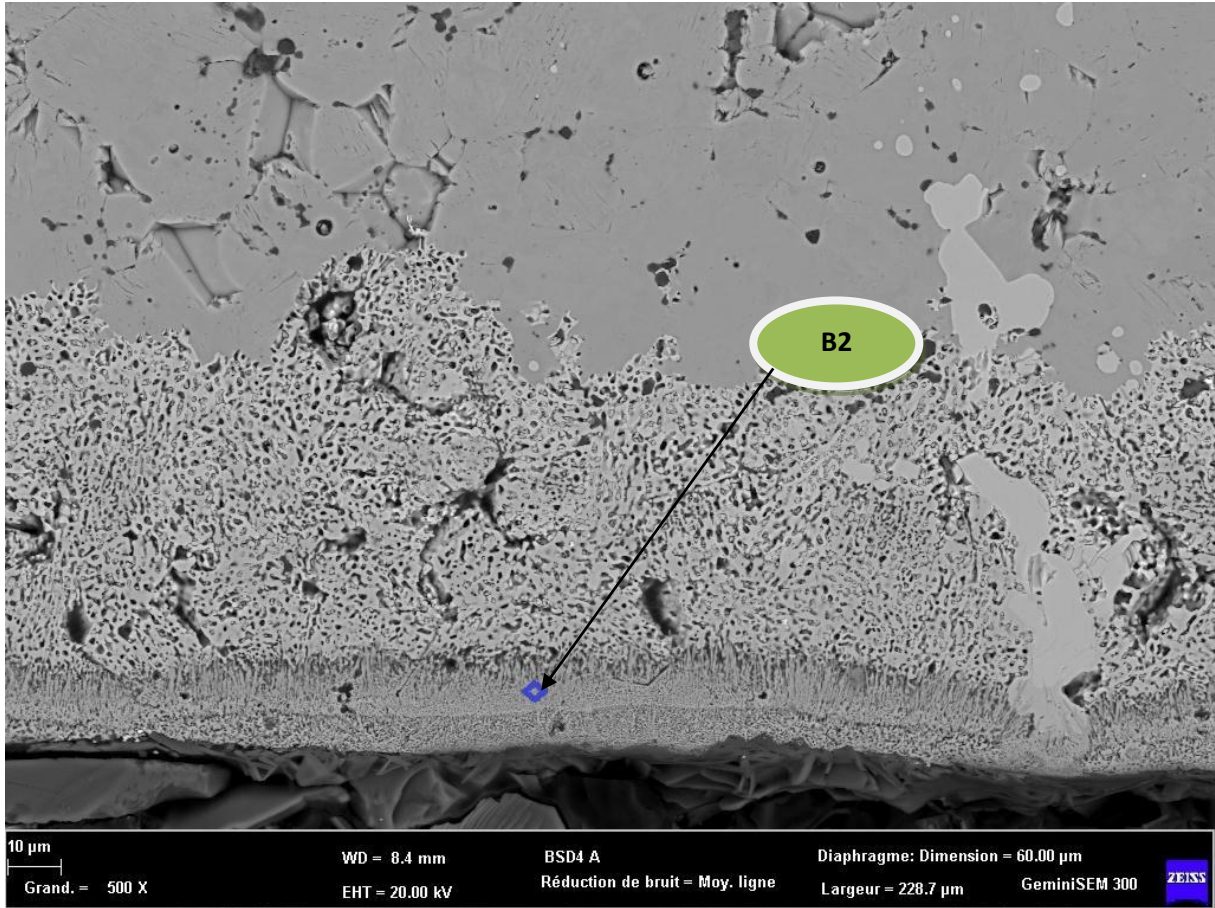


Figure 4.9 : Analyse chimique EDS du point (A2).

L'analyse quantitative EDS pour le point (A2), a effectivement confirmé la présence de la phase Cr<sub>2</sub>AlC. Le rapport Cr/Al théorique est égal à 2, et les résultats de l'analyse sont de l'ordre de 62.43 % at pour le chrome et 37.56 % at pour l'aluminium, soit un rapport de 1.66, proche du rapport % at Théorique.

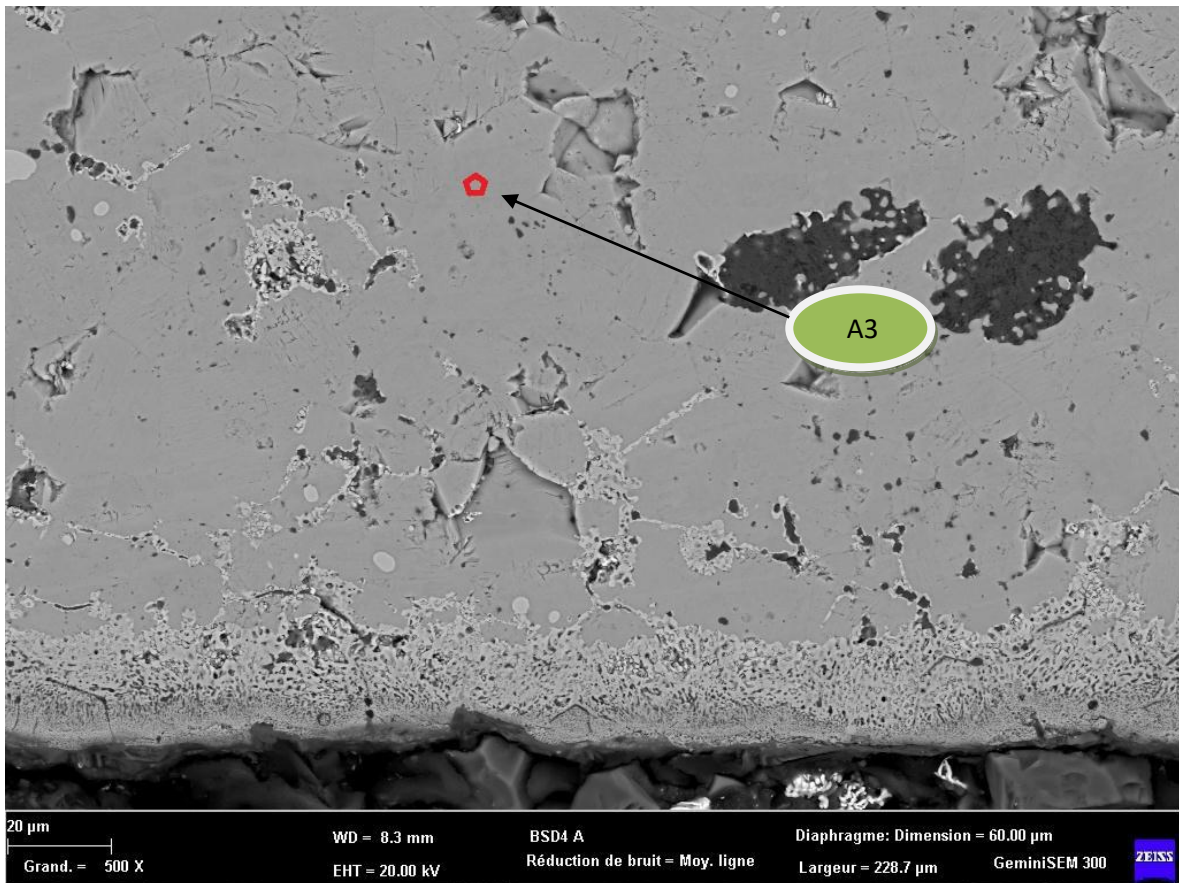


**Figure 4.10 : Analyse chimique EDS du point (B2).**

L'analyse quantitative par EDS du point B2, déterminé la présence de la phase CrB, avec un résultat de l'ordre de 32.66 %.at pour le chrome et 45.80 %.at pour le bore, soit un rapport du %.at Cr/B de 0.98, qui est proche au rapport atomique théorique attendu.

- *Echantillon traité à 35% B4C :*

Les résultats d'analyse chimique EDS, permettant la quantification des phases présentes, au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface de l'échantillon de la phase MAX Cr2AlC, traité en contact avec la poudre à 35% B4C, sont représenté ci-dessous



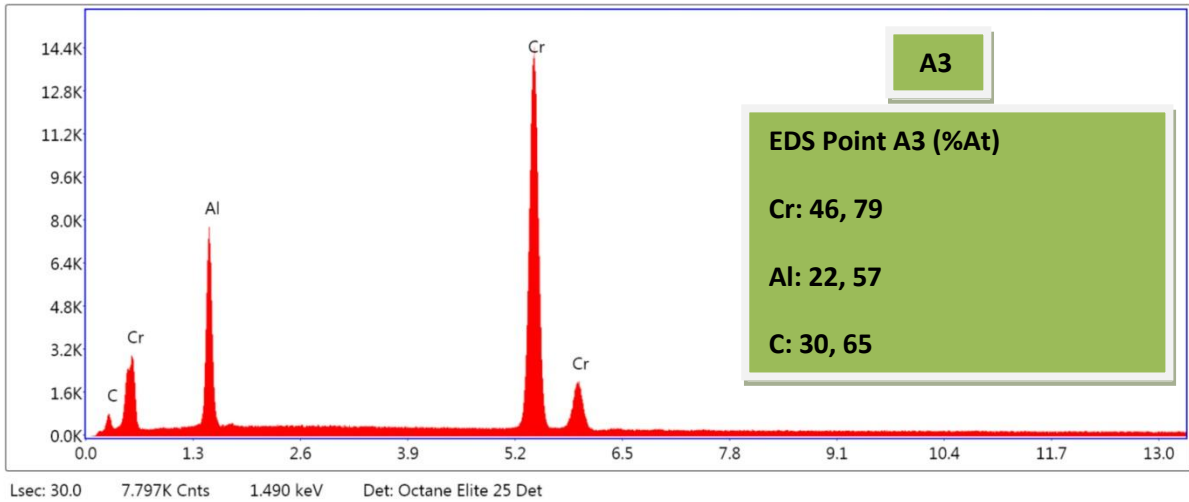
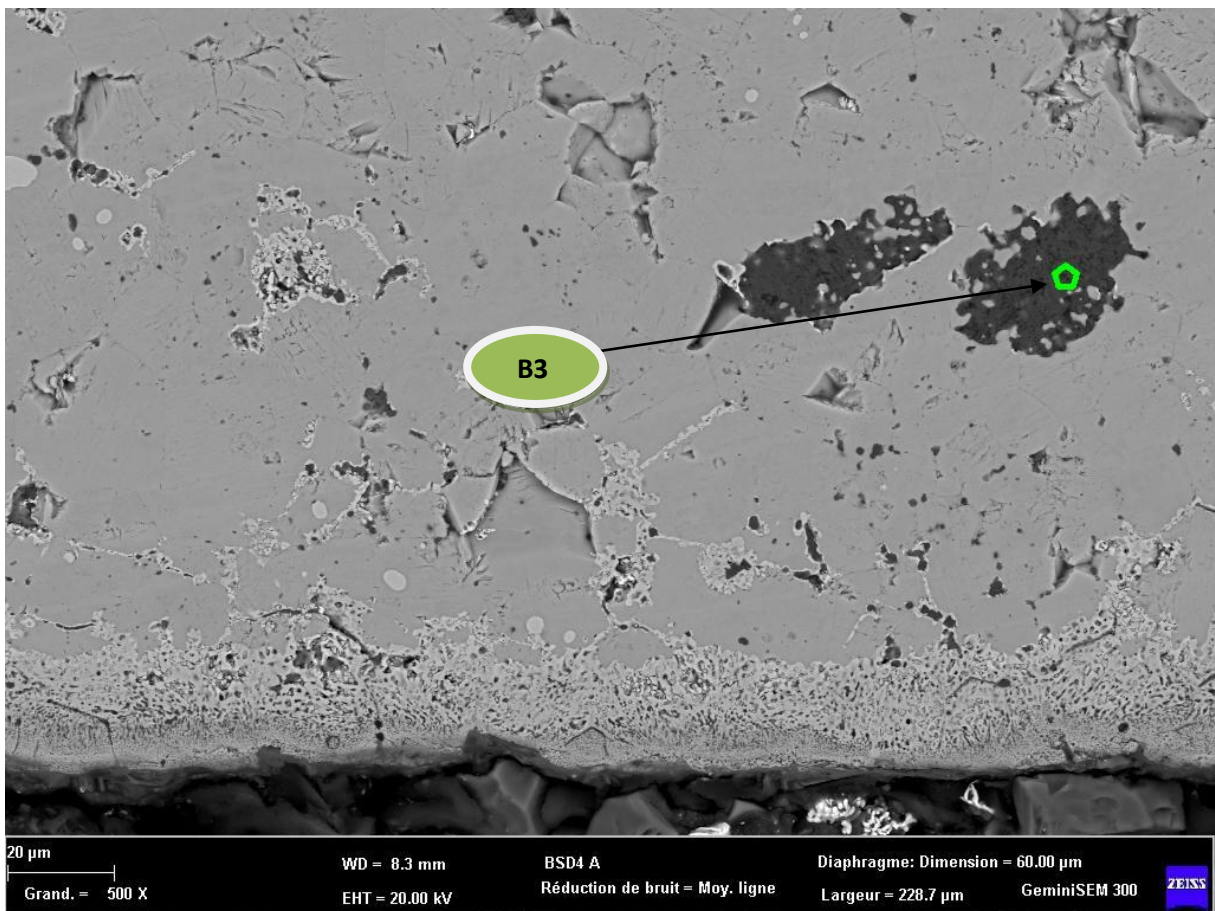
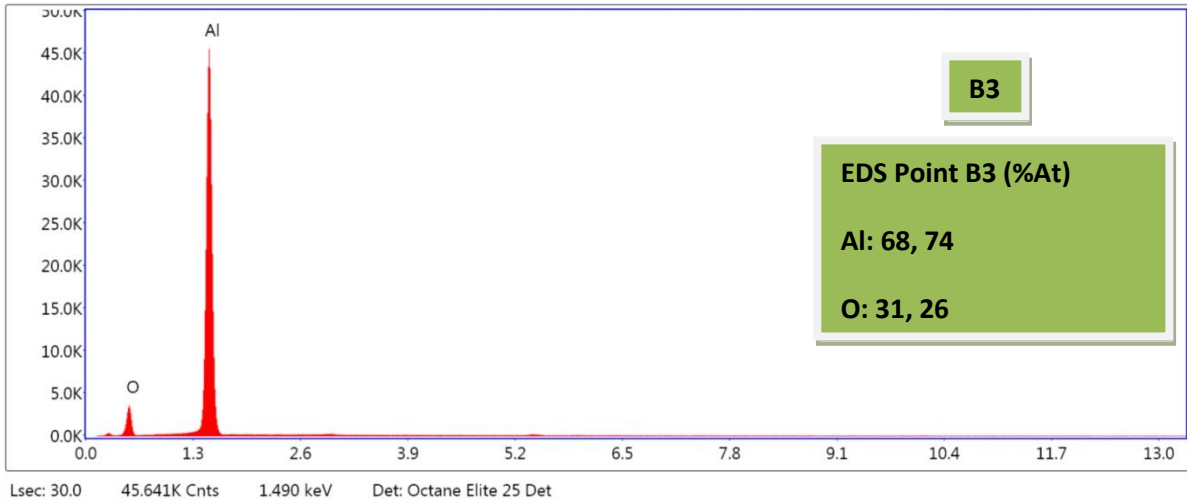


Figure 4.11 : Analyse chimique EDS du point (A3).

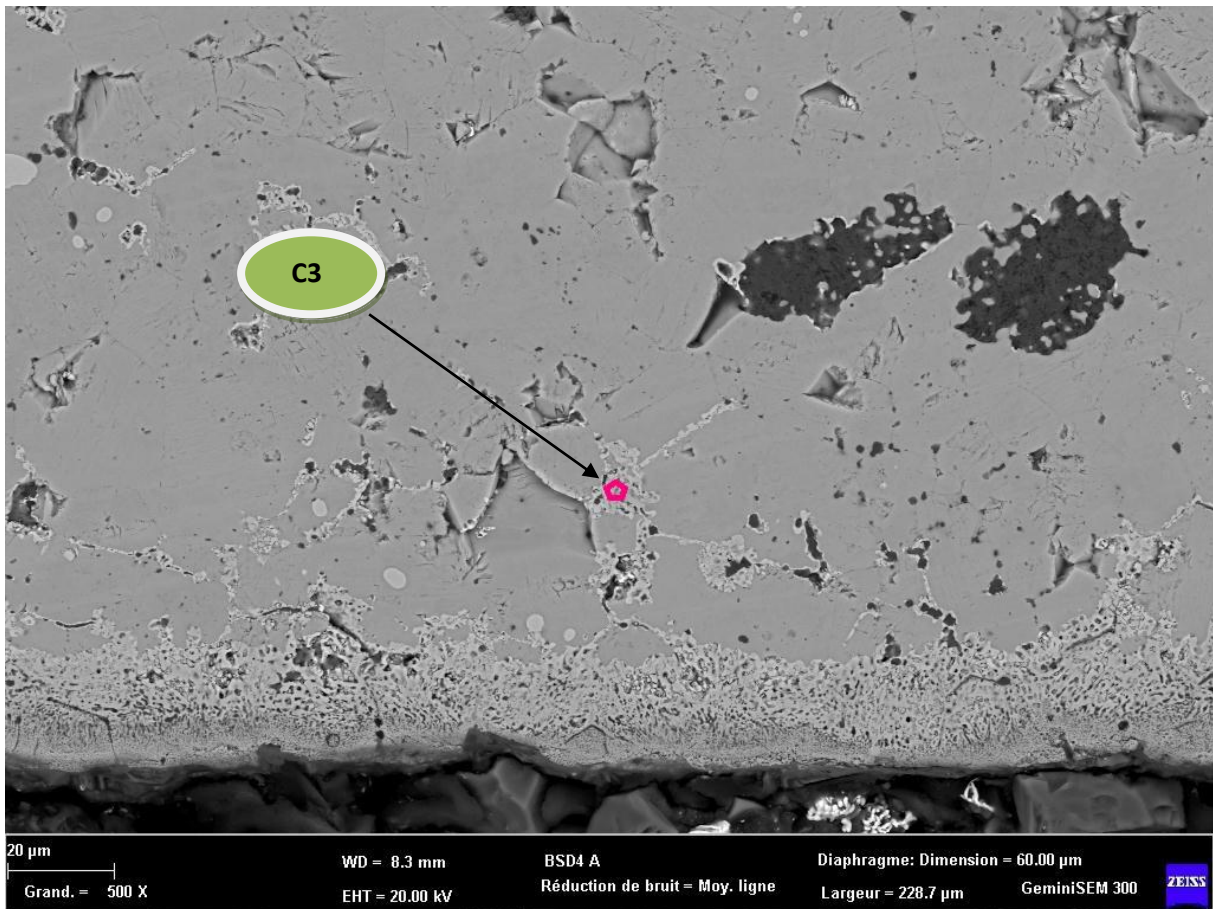
Les résultats de l'analyse EDS du point A3 de la Figure 4.11, sont de l'ordre de 46.79 %.at pour le chrome et 22.57 %.at pour l'aluminium, soit un rapport atomique Cr/Al de 2.07, proche de la valeur théorique (%.At théorique = 2), confirmant ainsi la présence de la phase Cr<sub>2</sub>AlC.

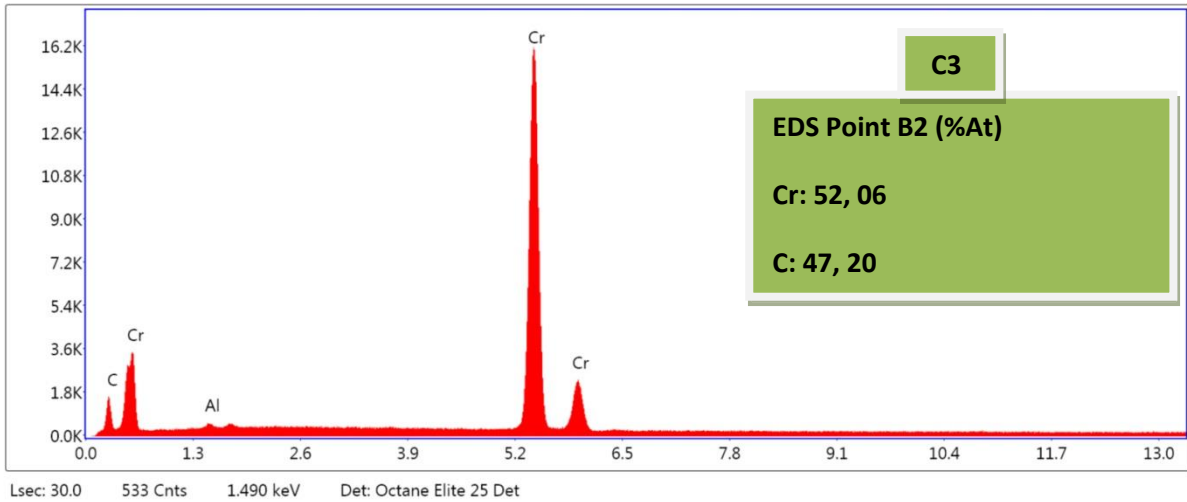




**Figure 4.12 : Analyse chimique EDS du point (B3).**

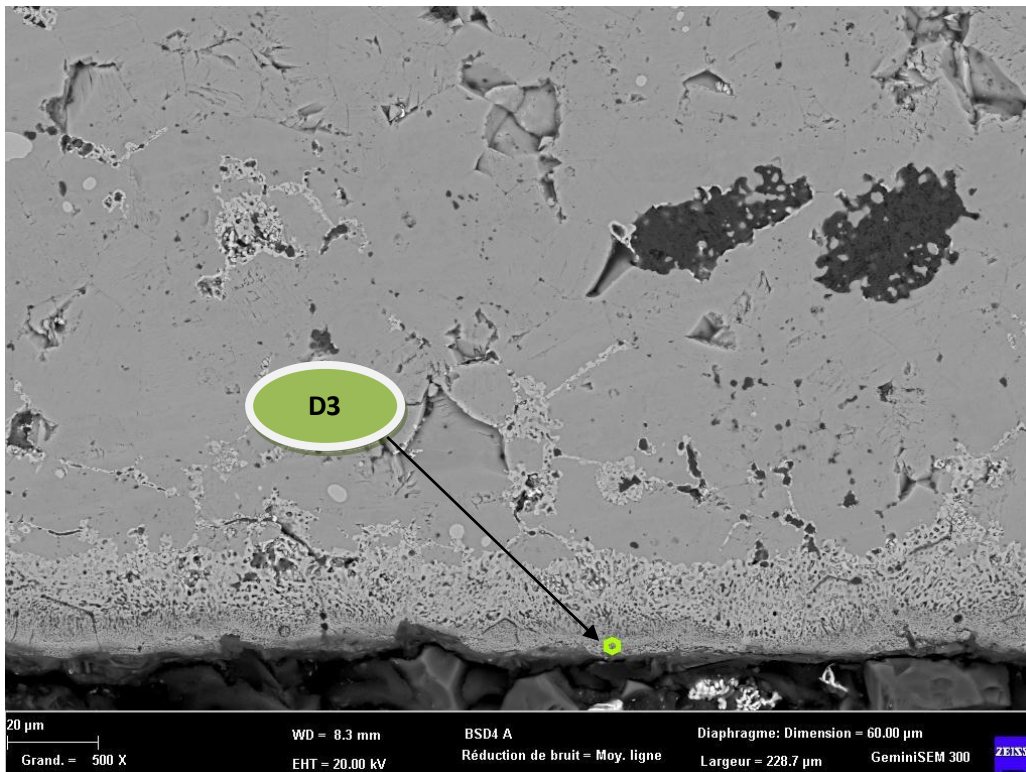
Les résultats de l'analyse ESD du point B3 de la **Figure 4.12**, sont de l'ordre de 29.26 %.at pour l'oxygene et 70.74 %.at pour l'aluminium, soit un rapport atomique Al/O de 2.19, proche de la valeur théorique (%.At théorique = 2), confirmant ainsi la présence de la phase  $Al_2O_3$ .

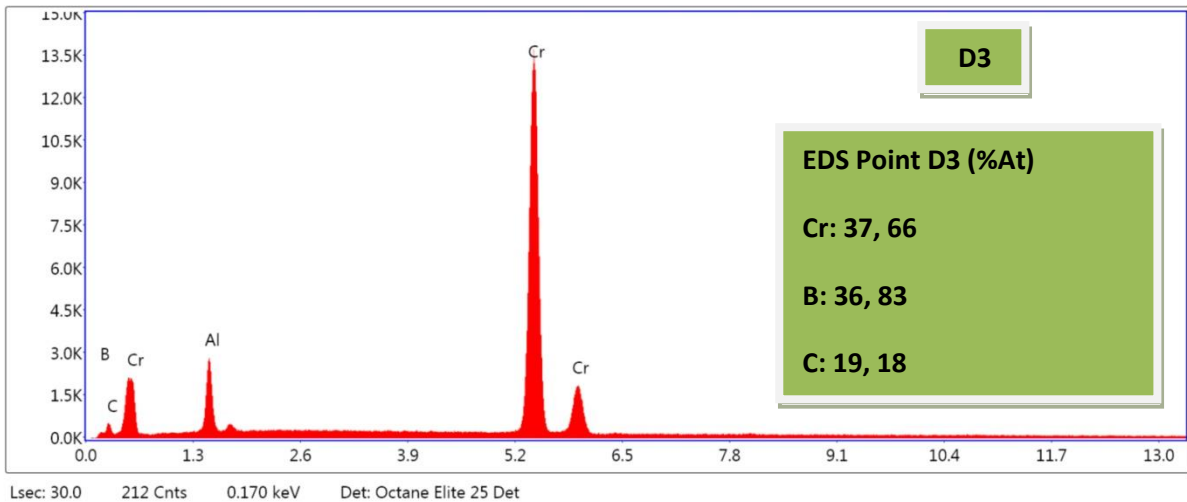




**Figure 4.13 : Analyse chimique EDS du point (C3).**

La **Figure 4.13** représente les résultats de l'analyse quantitative par EDS du point C3, qui a déterminé la présence de la phase CrC, avec un rapport atomique Cr/C théoriquement attendu égal à 1. Les résultats de l'analyse sont de l'ordre de 52.06 % pour le chrome et 47.20 % pour le carbone, soit un rapport de 1.10.





**Figure 4.14 : Analyse chimique EDS du point (D3).**

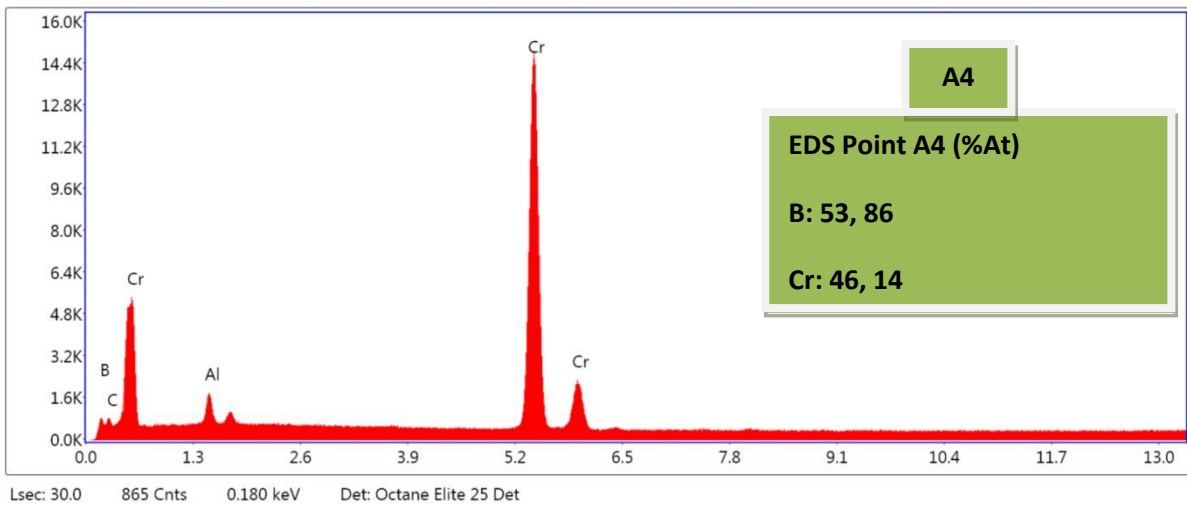
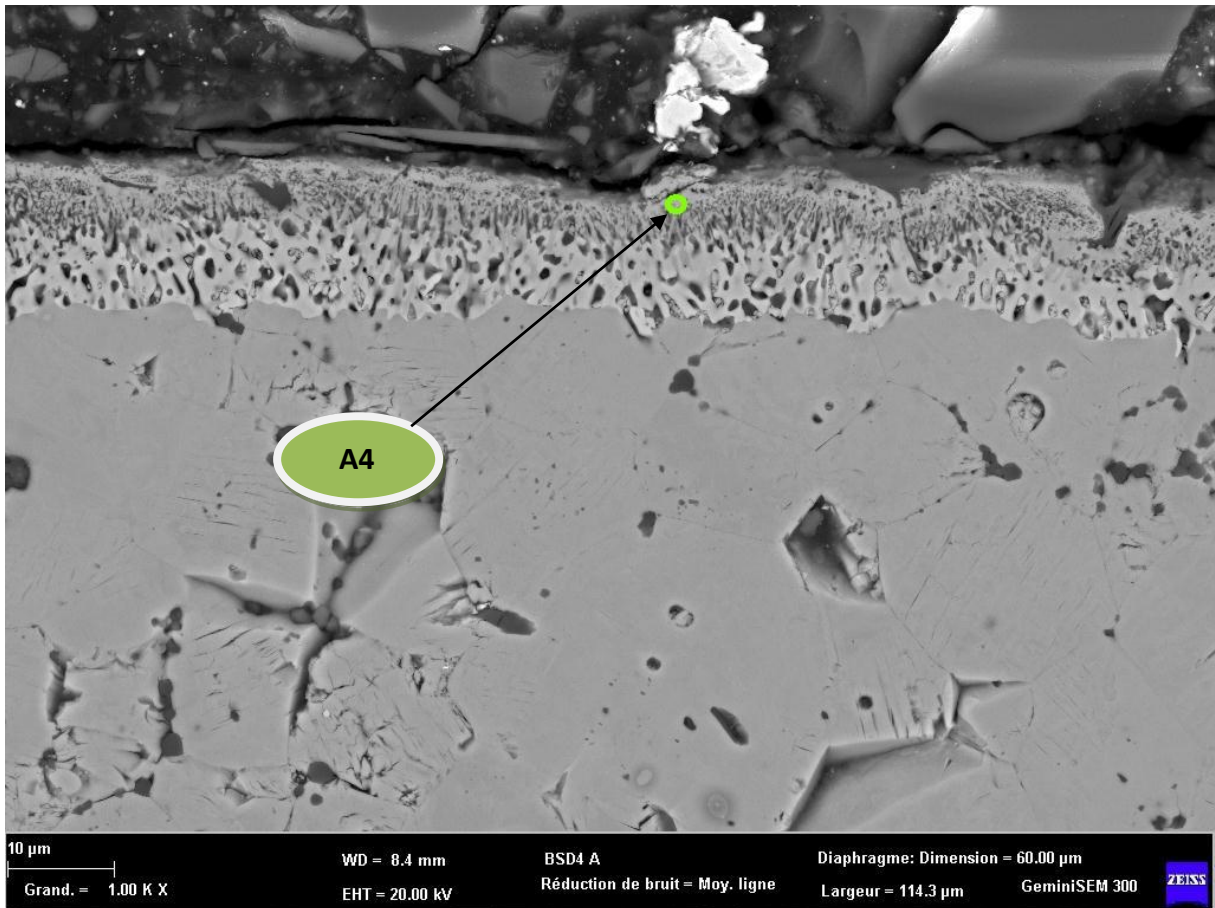
Les résultats de l'analyse EDS du point D3 de la **Figure 4.14**, sont de l'ordre de 37.66 %.at pour le chrome et 36.83 %.at pour le bore, soit un rapport atomique B/Cr de 0.97, proche de la valeur théorique (%.at théorique = 1), confirmant la présence de la phase CrB.

- ***Echantillon traité à 50% B4C :***

Les résultats d'analyse chimique EDS, permettant la quantification des phases présentes, au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface de l'échantillon de la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC, traité en contact avec la poudre à 50% B<sub>4</sub>C, sont représenté ci-dessous.

**La Figure 4.15** représente l'analyse quantitative par EDS du point (A4), qui a déterminé la présence de la phase CrB. Les résultats de l'analyse sont de l'ordre de 46.14 %.at de chrome et 53.86 %.at de bore, soit un rapport atomique B/Cr de 1.16, qui est proche de celui estimé théoriquement égal à 1.





**Figure 4.15 : Analyse chimique EDS du point (A4).**

La **Figure 4.16**, représente l'analyse quantitative par EDS du point (B4), qui a identifié la présence de la phase CrC. Avec un rapport atomique Cr/C estimé théoriquement à 1, les résultats de l'analyse qui sont de l'ordre de 49.68 % .at pour le chrome et 46.81 % .at pour le carbone, soit un rapport de 1.06, confirment l'identification de la phase CrC.

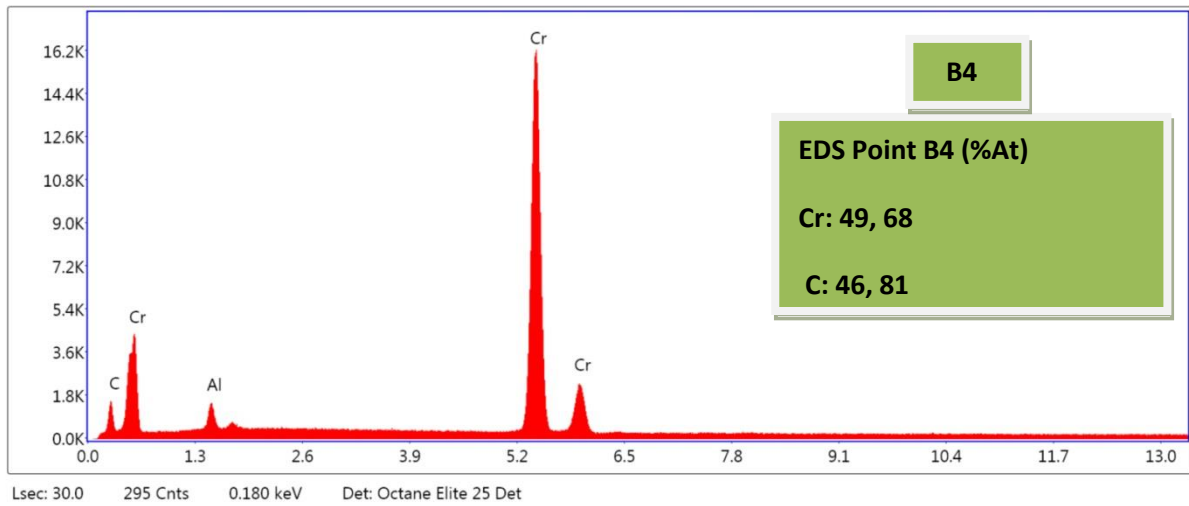
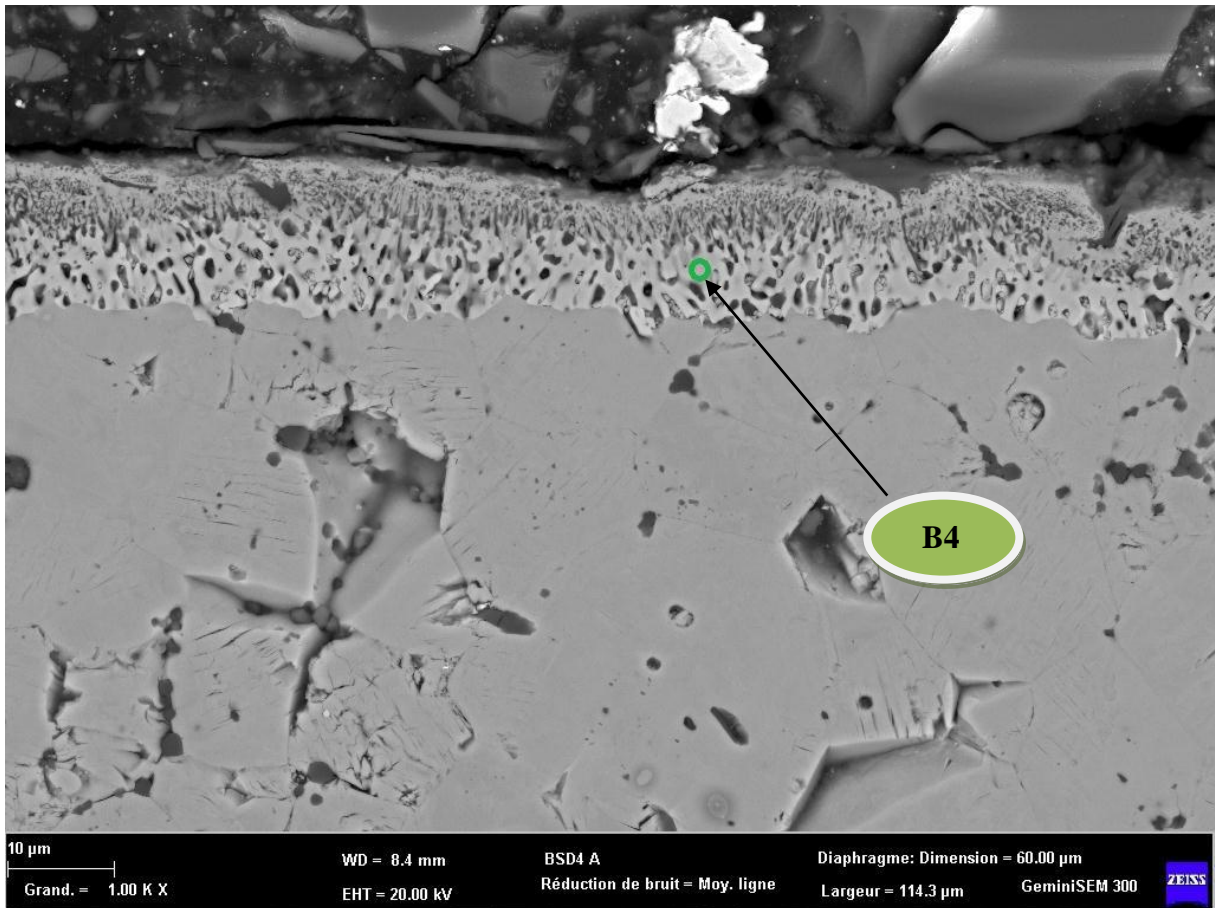
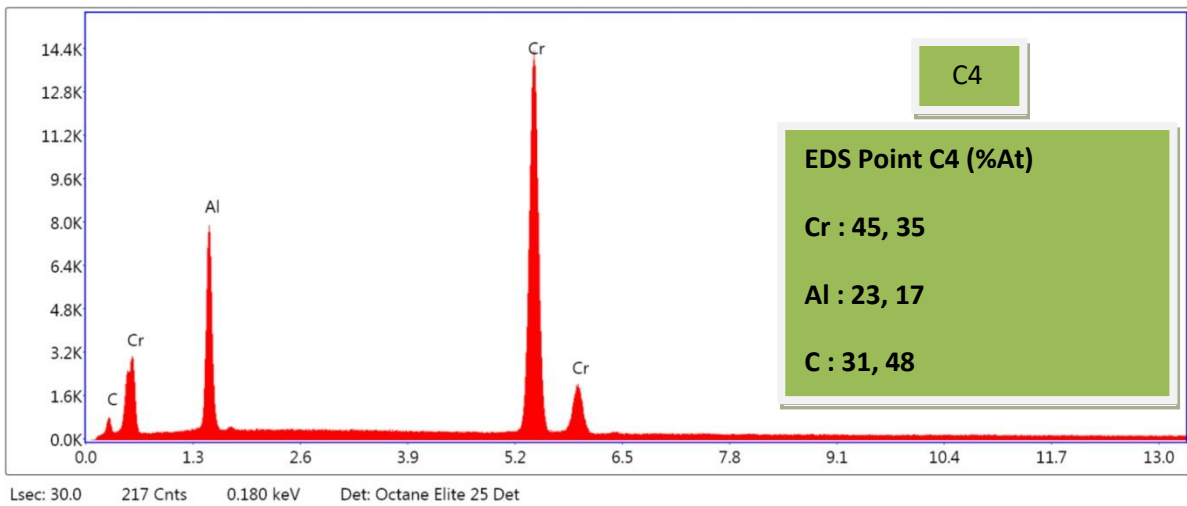
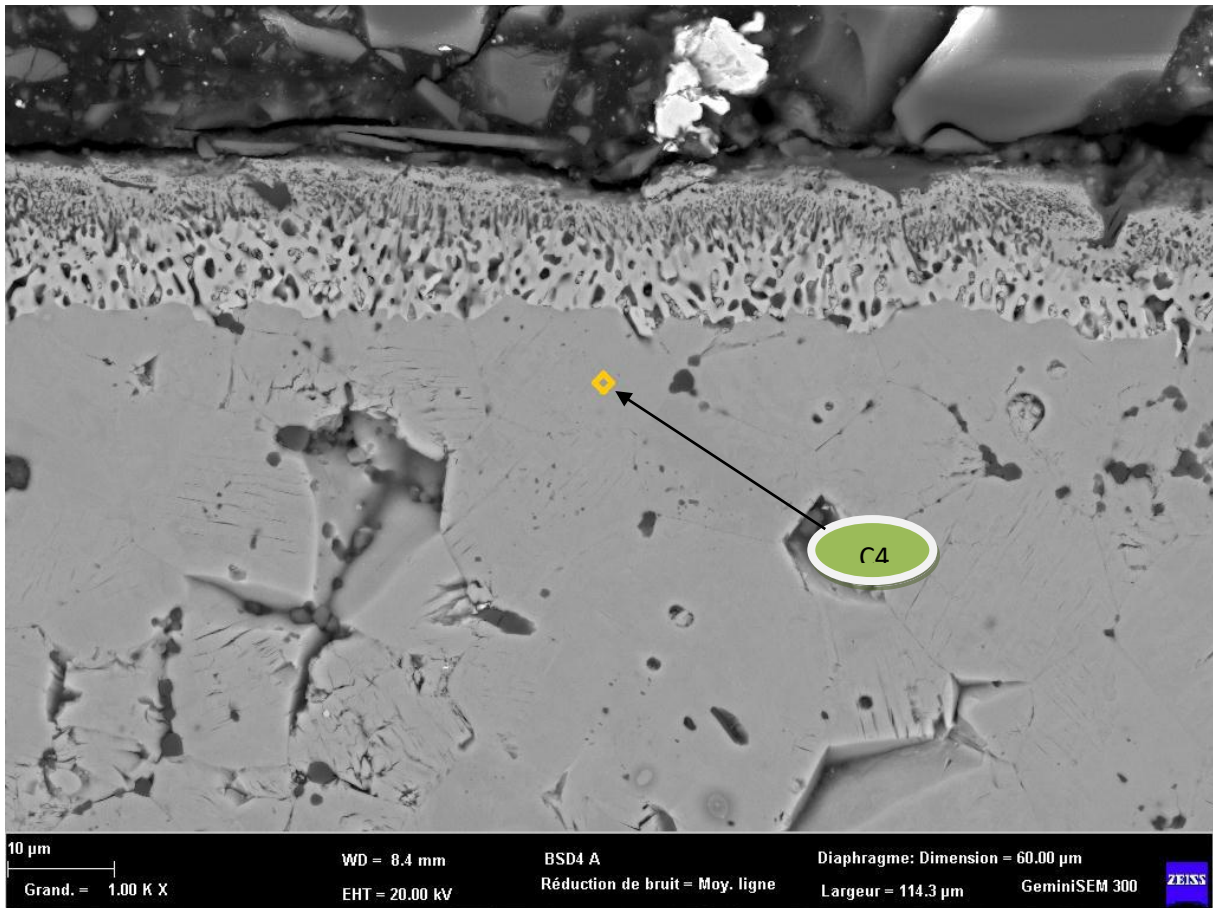


Figure 4.16 : Analyse chimique EDS du point (B4).



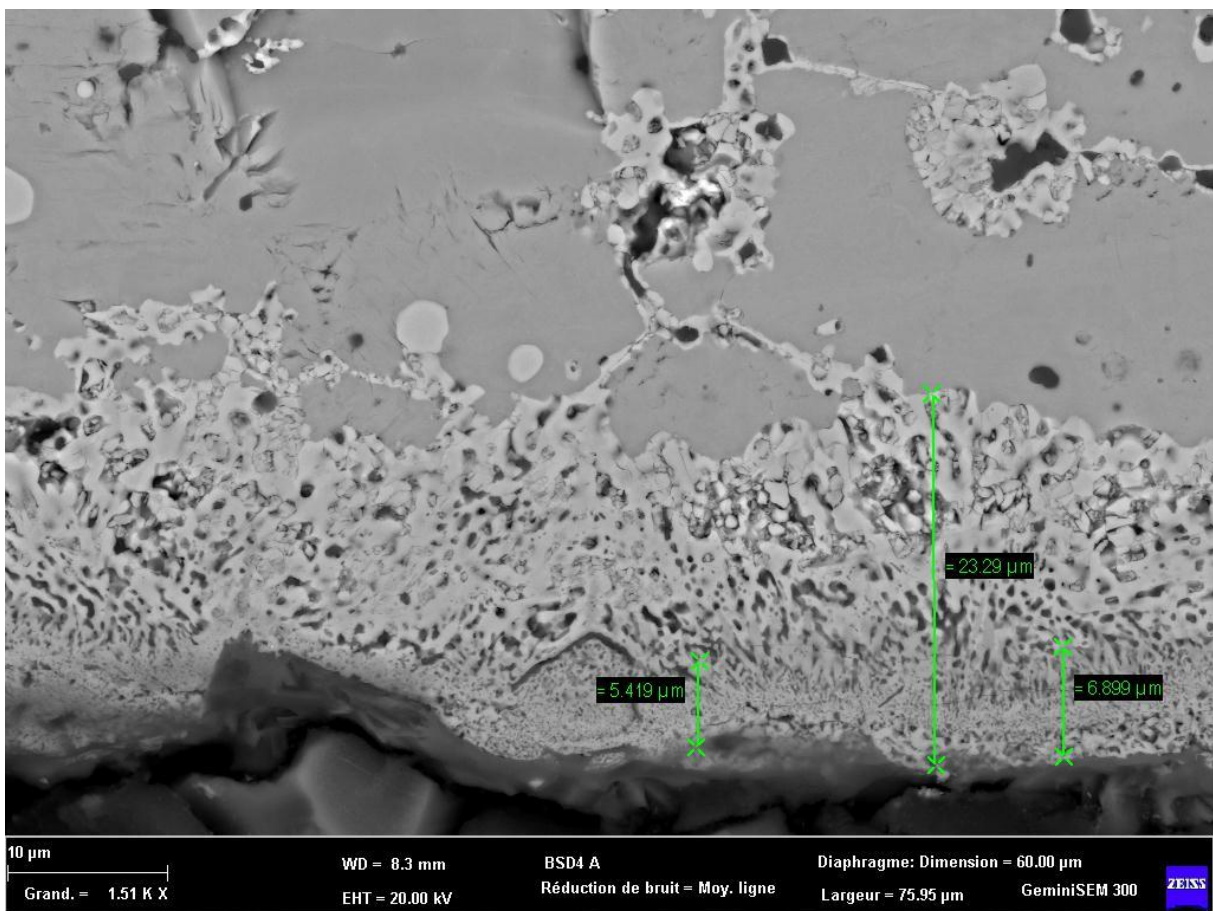
**Figure 4.17 : Analyse chimique EDS du point (C4).**

L'analyse EDS du point (C4) de la **Figure 4.17**, identifie le rapport atomique théorique Cr/Al est estimé à 2, pour la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC. La présence de cette dernière est confirmé par les résultats de nos analyses quantitatives EDS, de l'ordre de 45.35 %.at pour le chrome et 23.17%.at pour l'aluminium, soit un rapport de 1.95, proche du rapport At Théorique.

**6) -Evolution des épaisseurs de la couche borurée :**

Les épaisseurs des couches obtenues après traitement thermo-chimique de boruration des échantillons, qui ont été mesurées au microscope électronique à balayage, dans le but d'étudier leur variation en fonction de la concentration de la source du bore diffusant (B4C).

La Figure 4.18 représente la mesure d'épaisseur de la couche borurée du quatrième échantillon de la phase Cr<sub>2</sub>AlC, traité (50%B4C).



**Figure 4.18 : L'épaisseur de la couche de l'échantillon (50%B4C).**

La Figure 4.19 représente la mesure d'épaisseur de la couche borurée du troisième échantillon de la phase Cr<sub>2</sub>AlC, traité (35%B<sub>4</sub>C).

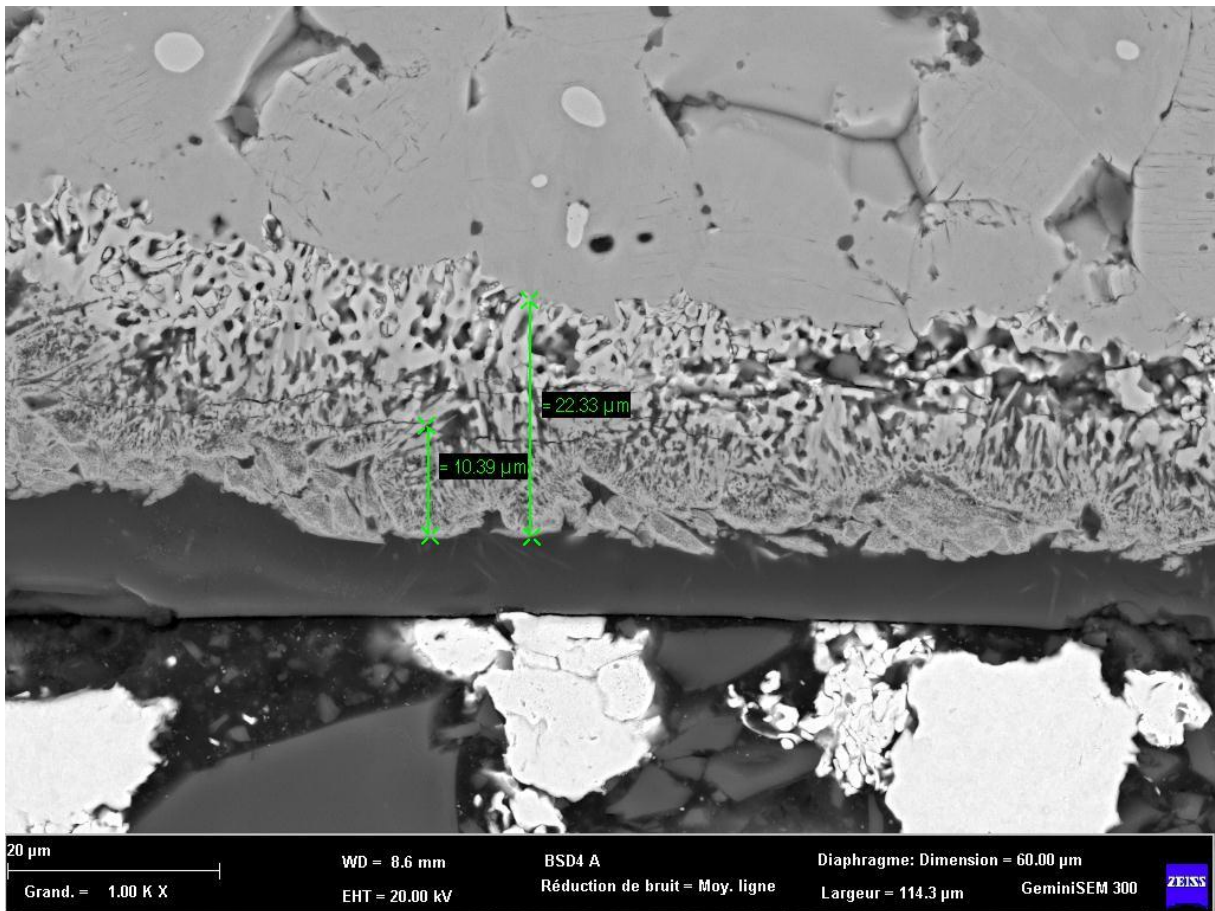


Figure 4.19 : L'épaisseur de la couche de l'échantillon (35%B<sub>4</sub>C).

La Figure 4.20 représente la mesure d'épaisseur de la couche borurée du premier échantillon de la phase Cr<sub>2</sub>AlC, traité (5%B<sub>4</sub>C).

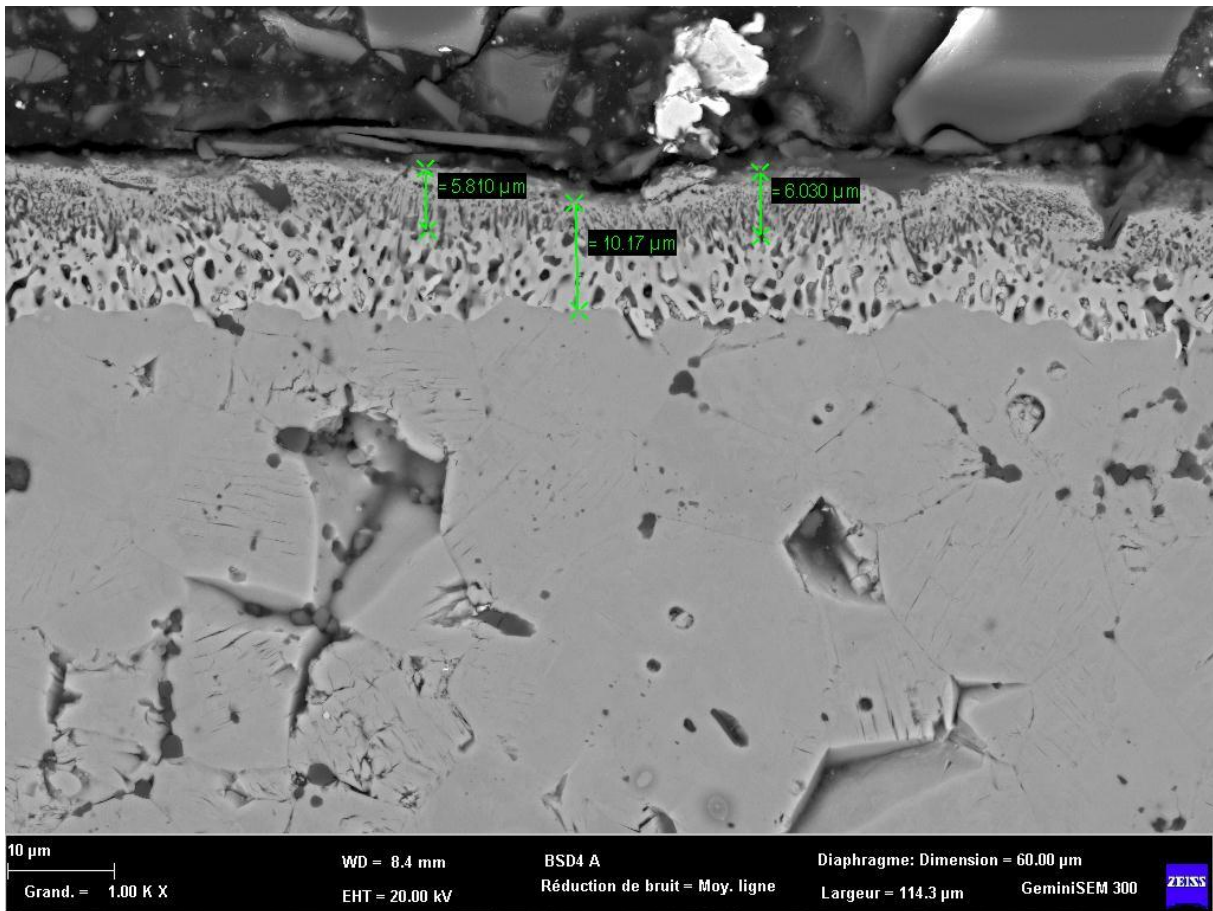
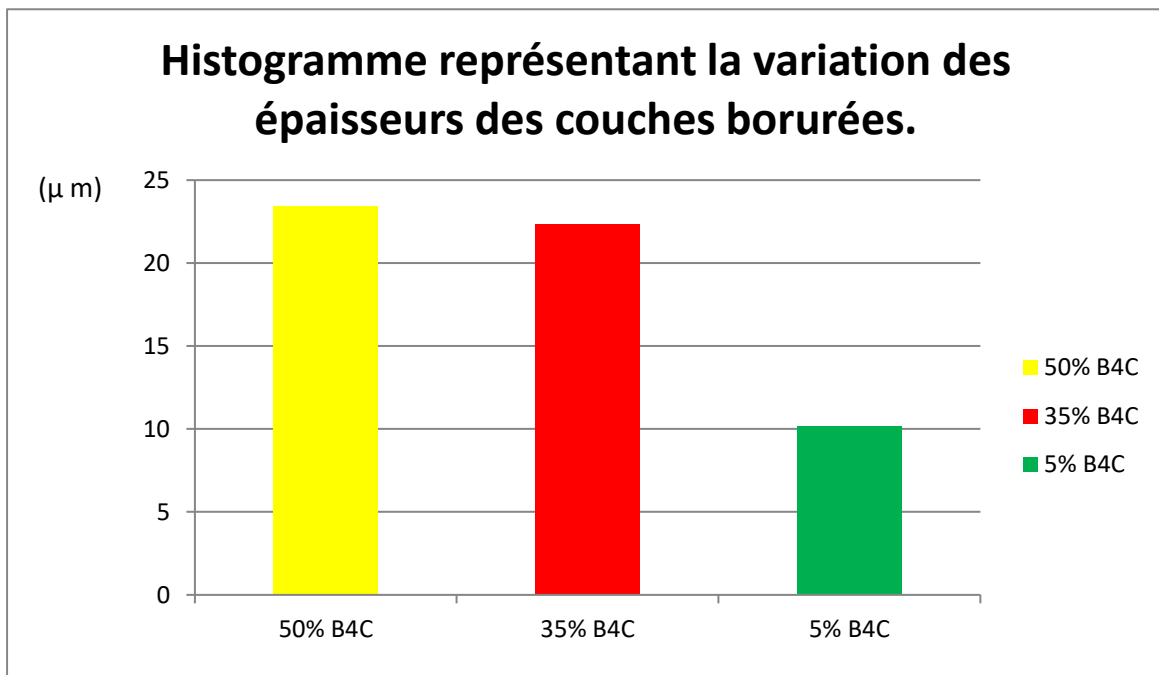


Figure 4.20 : L'épaisseur de la couche de l'échantillon (5%B<sub>4</sub>C).

La **Figure 4.21** représente la variation des valeurs d'épaisseur en micron mètres des couches obtenues après traitement thermochimique de boruration des différents échantillons de la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC.



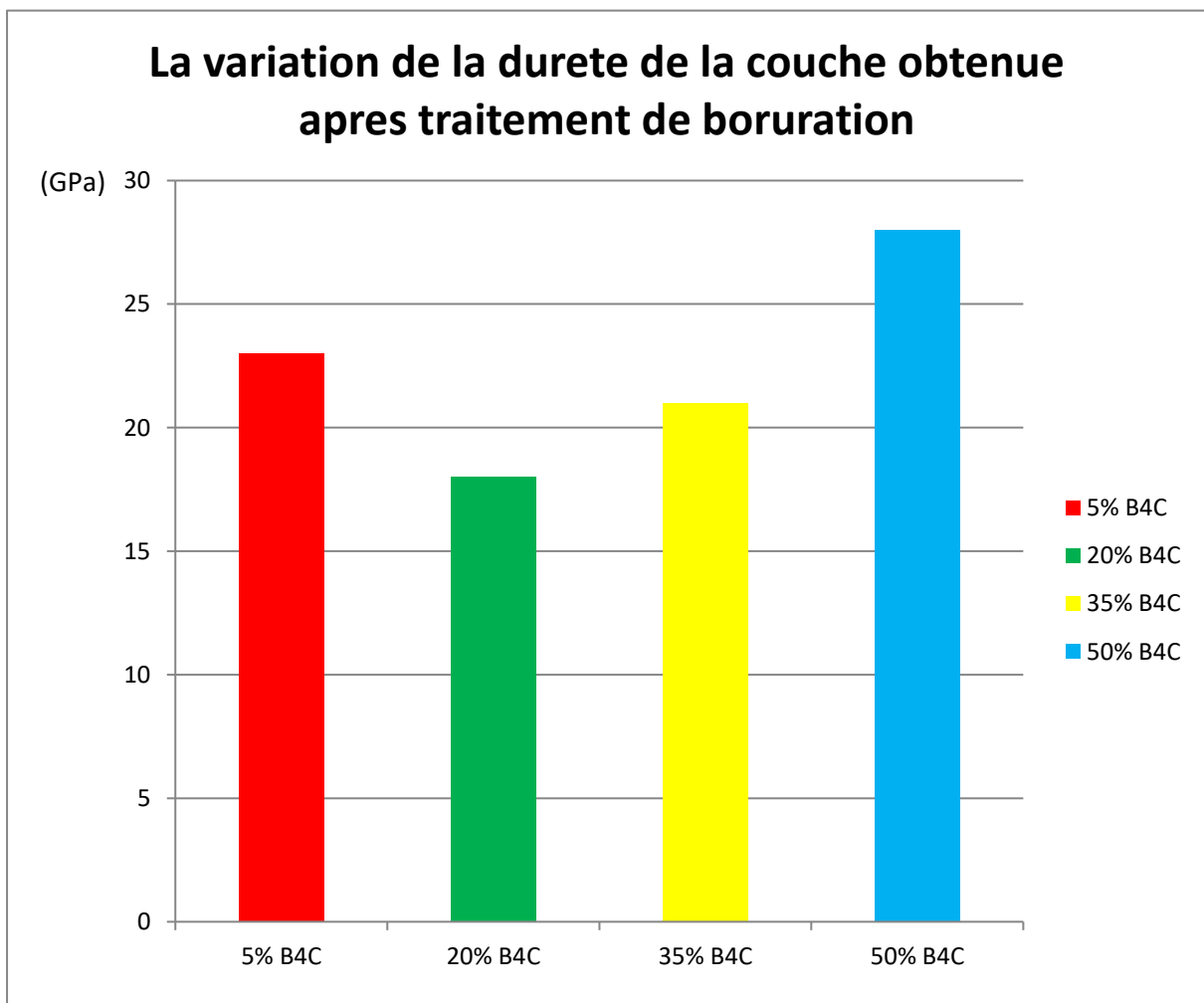
**Figure 4.21 : Histogramme représentant la variation des épaisseurs des couches borurees.**

Lors du traitement de boruration, nous remarquons que l'épaisseur de la couche obtenue augmente en fonction de la croissance de la concentration en B<sub>4</sub>C de la poudre utilisée. Cependant, il est connu que ce traitement permet d'obtenir une couche de dureté élevée à partir de la surface, qui décroît en profondeur vers le cœur. De ce fait, il est clair, qu'on peut porter une conclusion théorique sur le choix de la poudre optimale pour le traitement thermochimique de boruration, dans le cadre de la phase MAX étudiée « Cr<sub>2</sub>AlC », qui se porte sur celle à 50% de teneur en B<sub>4</sub>C.

C'est sur l'échantillon traité par cette dernière que se portera la poursuite des essais de caractérisation microstructurale et mécanique.

**7) -Nano-indentation :**

Les phases Max sont des matériaux élastiques qui présentent une bonne dureté et rigidité. Les tests d'indentation instrumentée nous permettent de déterminer une large gamme d'applications de la caractérisation mécanique des matériaux dont, la dureté et le module d'élasticité. Ils ont été effectués avec un pénétrateur de type Berkovich. Les valeurs de dureté et du module d'élasticité dans notre étude sont mesuré automatiquement par le système de calcul installé dans l'appareil de nano-indentation.



**Figure 4.22 : Histogramme représentant la variation de la dureté des couches obtenue après boruration.**



La **Figure 4.22** représente la variation de la dureté en (Hv) des couches obtenues après traitement thermochimique de boruration des différents échantillons de la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC traité.

D'après les graphes, on peut déterminer la valeur de profondeur atteinte par l'indenteur permettant d'avoir les valeurs de dureté.

Pour l'échantillon 50%B<sub>4</sub>C, la profondeur atteinte par le pénétrateur été de 381 nm, une valeur inférieure à celle résulté pour les autres échantillons (5%,20%,35%). Ainsi, une valeur de pénétration minimale, signifie une meilleure rigidité, et par le même principe, une amélioration de la dureté. La valeur de cette dernière est plus élevée pour l'échantillon (50%B<sub>4</sub>C). En effet, la dureté et de 28 GPa équivalent à 2900 Hv.

Cela s'explique par le fait que la couche obtenue en surface après traitement thermochimique de boruration et riche en élément de Bore, et présente comme attendu, une dureté plus élevée que celle de la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC non traitée. et croit en parallèle avec la croissance du (%B<sub>4</sub>C) des échantillons traité.

Sur ce, la formation de la couche de borure de chrome (CrB) à la surface de l'échantillon est bien confirmée, vue que la dureté obtenue est de 28 GPa.

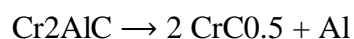
## Conclusion général

L'objectif de ce travail consiste réaliser une étude sur l'influence de la variation de la source du bore B<sub>4</sub>C, sur la diffusion de ce dernier, lors d'un traitement thermochimique de boruration en caisse sur la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC (fournie par l'Université de Philadelphia, USA) à une température de 1200°C pendant un temps de maintien de 2h. A cet effet, nous avons utilisé une variété de mélanges de poudres composé respectivement de 5% B<sub>4</sub>C, 20% B<sub>4</sub>C, 35% B<sub>4</sub>C, et 50% B<sub>4</sub>C. La quantité du NaBF<sub>4</sub> est maintenue à 5% (massique) pour l'ensemble des poudres, tandis que celle du SiC varie d'une manière complémentaire au total, d'une poudre à une autre.

Le traitement thermochimique de boruration sur la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC, est également de cette étude, dans l'objectif est d'acquérir une amélioration des propriétés mécaniques, à savoir la dureté superficielle de la phase MAX traitée.

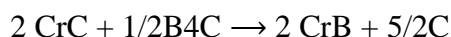
L'étude microstructurale après boruration nous a confirmé la formation d'une couche continue et adhérente à la surface de tous les échantillons traités. . Les examens par diffraction des rayons X (DRX) et les analyses ponctuelles EDS faites au microscope électronique à balayage, ont confirmé la composition de la phase CrB est la diffusion du Bore.

L'apparitions du CrC dans la couche obtenue est dû à la décomposition de la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC, à une haute température, par la réaction suivante :



L'aluminium décomposer de la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC réagit avec l'oxygène pour donner la phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Oxyde d'aluminium).

Tandis que la formation de la phase CrB s'est faite par réaction du bore diffusé dans la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC. Le bore réagit avec le CrC résultant de la décomposition de la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC selon la réaction suivante :



Le carbone décomposer après la réaction réagit avec l'oxygène pour être dégager comme gaz CO<sub>2</sub>.

Les essais de nano-indentation ont été réalisés sur les échantillons ayant subi un traitement thermo-chimique de boruration à différents pourcentages de B<sub>4</sub>C. L'essai à l'interface de l'échantillon, au niveau de la couche borurée des échantillons nous a permis d'obtenir une valeur de dureté de :

2900 Hv pour 50% de B<sub>4</sub>C

2200 Hv pour 35% de B<sub>4</sub>C

1600 Hv pour 20% de B<sub>4</sub>C

2400 Hv pour 5% de B<sub>4</sub>C

Le traitement de boruration à 50% est bien suggéré vu que la Hv est plus élevée.

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

Essais tribologiques (pion sur disque) sur la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC borurée.

## Références

- [1] Jeitschko, W., Nowotny, H. & Benesovsky, F. Kohlenstoffhaltige ternaire Verbindungen (H- Phase). Monatshefte für Chemie 332, 2–6 (1963).
- [2] D. B. Williams and C. B. Carter. Transmission Electron Microscopy. Plenum Press - New York Volumes I-IV. (1996).
- [3] V.Ivchenko, M.Lesnaya ,V.Nemchencko, T. Y. K. some physical properties of ternary compounds in the system Ti-Al-C. Powder Metall. Met. Ceram. 5, 367–369 (1976).
- [4] V.Ivchenko, T. Y. K. Abrasive properties of the ternary compounds in the systems TiAlC and Ti-Al-N. Powder Metall. Met. Ceram. 8, 626–628 (1976).
- [5] Barsoum, M. W. & El-Raghy, T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. J. Am. Ceram. Soc. 79, 1953–1956 (1996).
- [6] Procopio, a T. & Barsoum, M. W. Characterization of Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>. Metall. Mater. Trans.A31, 333–337 (2000).
- [7] Pham Tram, Structure et propriétés mécaniques de films minces AlCrN, PhD university of Poitiers (2011).
- [8] S. Shanmugan, D. Mutharasu, P. Anithambigai, N. Teeba and I. Abdul Razak, Synthesis and structural properties of DC sputtered AlN thin films on different substrates, Journal of Ceramic Processing Research 14 (3), 385-390 (2013).
- [9] C. Duquenne, M-P. Besland, E. Gautron, P-Y. Tessier, B. Angleraud, P-Y. Youan, M-A.Djouadi, Dépôt et épitaxie d'AlN à basse température par Pulvérisation Magnétron, Le Courrier 44, 5-7 (2009).
- [10] Barsoum, M. W. the M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> phases a new class of solids thermodynamically stable nanolaminates. Prog. Solid State Chem. 28, 201–281 (2000).
- [11]
- [12] Palmquist, J. P. et al. Mn<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> phases in the Ti-Si-C system studied by thin- film synthesis and ab initio calculations. Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 70, 1–13 (2004).
- [13] Z.Sun, R Ahuja, S Li, J M Schneider, Appl. Phys Lett.83 (2003) 899
- [14] Z.Sun, D.Music, R Ahuja, S Li, J M Schneider, Appl. Phys Rev B 70 (2004)
- [15] Dolique, V. Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti<sub>2</sub>AlN . 171 (2007). doi:10.3166/acsm.32.359-364

- [16] Barsoum, M. W. & El-Raghy, T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 1953–1956 (1996)
- [17] X-ray absorption spectroscopy, EELS, and full-potential augmented plane wave study of the electronic structure of Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>2</sub>AlN, Nb<sub>2</sub>AlC, and (Ti<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>AlC.
- [18] Etude par la Méthode Tight Binding d'Énergie Totale des Propriétés Structurales, Élastiques et Électroniques du Cuivre(Cu), de l'Argent (Ag) et de l'Or (Au).
- [19] D.C. WALLACE : Thermoelastic theory of stressed crystals. In H. EHRENREICH, F. SEITZ et D. TURNBULL, Éditeurs : *Solid State physics*, volume 25, pages 301-404. Academic Press, 1970.
- [20] Calcul de constantes élastiques de matériaux solides par simulations. Monte Carlo (2009).
- [21] Barsoum, M. W. *MAX Phases: properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides*. (2013).
- [22] M. W. Barsoum, T. El Raghy, C. J. Rawn, W. D. Porter, H. Wang, A. Payzant, and C. Hubbard. Thermal Properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. Solids*, 60 :429–439, 1999.
- [23] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, C. Rawn, W. D. Porter, and H. Wang. Electrical and Thermal Properties of Ti<sub>2</sub>AlC. Submitted for publication.
- [24] M. W. Barsoum, C. J. Rawn, T. El-Raghy, A. Procopio, W. D. Porter, H. Wang, and C. R. Hubbard. Thermal properties of Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics*, 87 :8407–14, 2000.
- [25] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, W. D. Porter, H. Wang, J. C. Ho, and S. Chakraborty. Thermal Properties of Nb<sub>2</sub>SnC. *J. Appl. Phys.*, in press
- [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 F. Aldinger. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium-silicon-carbon system. *J. Amer. Cer. Soc.*, 83 :197-203, 2000.

- [28] L. G. Radosevitch and W. S. Williams. Phonons Scattering by Conduction Electrons and by Lattice Vacancies in Carbides of the Transition Metals. *Phys. Rev.*, 188 :770, 1969.
- [29] T. El-Raghy, M. W. Barsoum, A. Zavaliangos and S. Lalidini. Processing and Mechanical Properties of  $Ti_3SiC_2$ , Part II : Effect of Grain Size and Deformation Temperature. *J. Amer. Cer. Soc.*, 82 :2855–2859, 1999.
- [30] M. Radovic and M. W. Barsoum and T. El-Raghy and J. Seidensticker and S. Wiederhorn. Tensile Properties of  $Ti_3SiC_2$  in the 25-1300°C Temperature Range. *Acta Met.*, 48 :453–459, 2000
- [31] T. G. Nieh, C. M. McNally, and J. Wadsworth. Superplastic Properties of a Fine-grained Yttria-Stabilized Tetragonal Polycrystal of Zirconia. *Scrip. Met.*, 22 :1297, 1988.
- [32] L. A. Xue and I-W. Chen. Superplastic Alumina at Temperatures below 1300°C Using Charge Compensating Dopants. *J. Amer. Cer. Soc.*, 79 :233, 1996.
- [33] T. G. Langdon. Superplasticity in Aerospace Materials II. Metals and Materials Society, 1990
- [34] V. Petrenko and R. Whitworth. *Physics of Ice*. Oxford Univ. Press, 1999.
- [35] E. Orowan. A Type of Plastic Deformation New In Metals. *Nature*, 149 :463, 1942.
- [36] J. B. Hess and C.S. Barrett. Structure and Nature of Kink Bands in Zinc. *Trans. AIME*, 185 :599, 1949.
- [37] J. B. Hess and C.S. Barrett. Structure and Nature of Kink Bands in Zinc. *Trans. AIME*, 185 :599, 1949.
- [38] M.W Barsoum and T. El-Raghy. Processing and characterization of  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_2AlN$ , and  $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ . *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31A(1857), 2000.
- [39] M. Sundberg, G. Malmqvist, A. Magnusson, and T. El-Raghy. Alumina forming high temperature silicides and carbides. *Ceramics International*, 30 :1899–1904, 2004.
- [40] M. Beckers, F. Eriksson, J. Lauridsen, C. Baetz, J. Jensen, and L. Hultman. Formation of basal plane fiber-textured  $Ti_2AlN$  films on amorphous substrates. *Physica Status Solidi Rapid Research Letters* 4(5-6), 121–123 (2010). 107

- [41] R. Grieseler, T. Kups, M. Wilke, M. Hopfeld, and P. Schaaf. Formation of Ti<sub>2</sub>AlN nanolaminate films by multilayer-deposition and subsequent rapid thermal annealing. *Materials Letters* 82, 74 – 77 (2012). 107
- [42] V. Dolique. Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti<sub>2</sub>AlN. These de Doctorat, Université de Poitiers (2007). 107, 114
- [43] V. Vishnyakov, J. Lu, P. Eklund, L. Hultman, and J. Colligon. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> formation during Ti-C-Si multilayer deposition by magnetron sputtering at 650 C. *Vacuum* 93, 56 – 59 (2013). 107
- [44] M. Beckers, N. Schell, R.M.S. Martins, A. Mücklich, W. Möller and L. Hultman, Microstructure and Nonbasal-Plane Growth of epitaxial MAX Phase Ti<sub>2</sub>AlN Thin Films, *Journal of Applied Physics* 99 (3), 034902 (2006).
- [45] Barsoum, M. . *Fundamentals of Ceramics*. (2002).
- [46] N.F. Gao, Y. Miyamoto, and D. Zhang. Dense Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> prepared by reactive hip. *Journal of Materials Science*, 34 :4385\_4392, 1999.
- [47] [www.a3ts.Org](http://www.a3ts.Org).
- [48] S. Timoshenko, J.N. Goodier, *Theory of Elasticity*, McGraw-Hill, New-York (1951)
- [49] Myhra, S., Summers, J. W. B. & Kisi, E. H. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> - a layered ceramic exhibiting ultra- low friction. *Mater. Lett.* 39, 6–11 (1999).
- [50] [https://www.halex-group.de/V1/Downloads/HAERTHA/Verfahrensbeschreibungen/1009\\_haertha\\_carbonitruration.pdf](https://www.halex-group.de/V1/Downloads/HAERTHA/Verfahrensbeschreibungen/1009_haertha_carbonitruration.pdf)
- [51] A.K. Sinha, *Boronizing, Heat treatment- ASM International Handbook*, Vol. 4 (1991), p.437
- [52] Norme NF 04-204, Détermination de l'épaisseur totale ou conventionnelle des couches durcies superficielles, Décembre (1985)
- [53] Kwon, I.B.; Hahn, B.H. (Seoul National Univ. (Republic of Korea). *Coll. of Engineering*)
- [54] Article in *Surface and Coatings Technology* 130(1):87-94 · August 2000 with 80 Reads

- [55] El-Raghy, T., Blau, P. & Barsoum, M. W. Effect of grain size on friction and wear behavior of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *Wear* 238, 125–130 (2000).
- [56] Colombi, P., Zanola, P., Bontempi, E. & Depero, L. E. Modeling of glancing incidence X-ray for depth profiling of thin layers. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 62, 554–557 (2007).
- [57] Oumarou, N. Caractérisation mécanique de systèmes film-substrat par indentation instrumentée (nanoindentation) en géométrie sphère-plan. *Ec. Natl. Supérieure des Mines Nancy* (2009).
- [58] OUABADI, N. S. ép. Synthèse, caractérisation microstructurale et propriétés mécaniques de composés, nanolamellaires de type MAX. *Univ. Mouloud Mammeri DeTizi-ouzou, Faculte Sci. Dep Chim.* (2014).
- [59] M. F. Doerner and W. D. Nix, A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments, *Journal of Materials Research*, 1 (04), pages 601-609, 1986.