



**Faculté des Sciences  
Département de Physique**

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **Doctorat en sciences**

Option : Physique des Matériaux

**THEME**

***Synthèse et caractérisation des matériaux composites  
obtenus par la technique ETEPC***

Par: **SEHAB Nadjette**

**Directeur de thèse**

Pr. AMARA Abdelaziz

Université Badji Mokhtar -Annaba-

**Devant le jury**

**Président**

Pr. DRICI Abdelaziz

Université Badji Mokhtar -Annaba-

**Examineurs**

Pr. BERREDJEM Yamina

Université Mohamed Cherif Messaadia -Souk Ahras-

Pr. OTMANI Amara

Université 20 août 1955 -Skikda-

**Membre invité**

Pr. SAKER Abdelhamid

Université Badji Mokhtar -Annaba-

## Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de la phase MAX  $Ti_2AlC$  par la technique explosion électrothermique sous pression avec confinement (electrothermal explosion under pressure with confinement: (ETEPC)). Les investigations entreprises se sont basées sur la combinaison des effets de l'activation mécanique des poudres initiales et les paramètres opérationnels de la technique ETEPC ainsi que sur le chemin réactionnel de la formation de cette phase pour l'obtention d'un produit pur. Trois types de poudres initiales ont été utilisées à savoir, mélangées (mode 1), broyées (mode 2) et broyées (mode 3). Les propriétés microstructurales des poudres ont d'abord été identifiées via le programme MAUD. Le traitement thermique (ADT) est également réalisé sur les poudres initiales pour suivre les changements induites par l'activation mécanique. Finalement, deux paramètres opérationnels de la technique ETEPC (i.e., l'intensité du courant et le temps de maintien) associés à plusieurs conditions de l'activation mécanique ont été mis à profit afin d'optimiser les conditions expérimentales aboutissant à un produit de haute pureté. Les poudres et les produits de la combustion ont été analysés par DRX, DRX(T), MEB, MET, ADT et nano-indentation.

**Mots clés:** Activation mécanique, explosion électrothermique, SHS,  $Ti_2AlC$ , phases MAX MASHS, MAUD.

## Abstract

In this work, we focused on the synthesis of  $Ti_2AlC$  MAX phase via electrothermal explosion under pressure with confinement (ETEPC). The carried out investigation is based on the combination of the effects of the mechanical activation of the initial powders and the operating parameters of the ETEPC technique on the product purity and reaction path of  $Ti_2AlC$  phase formation. Three types of initial powders were used namely, mixed (type 1), milled (type 2) and milled (type 3). The microstructural properties of the used powders were studied using MAUD program. Further, heat treatment (ADT) is performed on the initial powders to provide information on the change arising from mechanical activation. Finally, two operating parameters of the ETEPC technique (i.e., current intensity and maintaining time) associated with several mechanical activation parameters were exploited in order to optimize the experimental conditions for the achievement of a high purity product. Powders and combustion products were analyzed by DRX, DRX (T), MEB, MET, ADT and nano-indentation.

**Key-words:** Mechanical Activation, electrothermal explosion, SHS,  $Ti_2AlC$ , MAX phases MASHS, MAUD.

## ملخص

نحن مهتمون في هذا العمل بتصنيع طور  $Ti_2AlC$  MAX عن طريق الانفجار الكهربائي الحراري تحت الضغط مع الاحتواء (ETEPC). الخطوات المحققة تركزت على الجمع بين تأثير التنشيط الميكانيكي و عوامل تشغيل الانفجار الكهربائي الحراري على نقاوة الطور وطريقة تكوينه. لقد استعملنا ثلاثة أنواع من المساحيق الأولية: مختلطة (طريقة 1) ، مطحونة (طريقة 2) و مطحونة (طريقة 3). لقد كشفنا عن الخصائص التركيبية للمساحيق المذكورة باستخدام برنامج مود (MAUD) . بعد ذلك تم إجراء المعالجة الحرارية (ADT) على المساحيق الأولية لمعرفة التغييرات الناتجة عن التنشيط الميكانيكي . أخيرا تم استخدام عملي تشغيل تقنية ETEPC (شدة و زمن الإبقاء على التيار الكهربائي ) مرتبطة بمختلف عوامل التنشيط الميكانيكي من أجل تحسين الظروف التجريبية التي تؤدي إلى الحصول على منتج عالي النقاوة. تم تحليل المساحيق و منتجات الانفجار الكهربائي الحراري بواسطة : نانو صلابة، انعراج الأشعة اكس (DRX)، انعراج الأشعة اكس بدلالة الحرارة DRX (T)، المجهر الإلكتروني بالمسح (MEB)، المجهر الإلكتروني بالنفوذ (MET)، التحليل الحراري التفاضلي (ADT).

**كلمات مفتاحية:** التنشيط الميكانيكي، الانفجار الكهربائي الحراري، SHS،  $Ti_2AlC$ ، الأطوار MAX، MASHS، MAUD.

*A mes chers parents*

*A ma famille*

## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Etudes et de Recherche des Etats Condensés (LEREC) de l'université Badji Mokhtar - Annaba sous la direction du Monsieur Guerioun Mohamed professeur à l'université Badji Mokhtar - Annaba.*

*Je remercie tout particulièrement le Pr. Amara Abdelaziz pour le sujet proposé, pour l'encadrement de ce travail et ces conseils.*

*Je remercie vivement les membres de jury: Pr. DRICI Abdelaziz; Pr. AMARA Abdelaziz, Pr. SAKER Abdelhamid, Pr. BERREDJEM Yamina et Pr. OTMANI Amara qui ont pris de leur temps pour examiner, étudier, juger et commenter les résultats de ce travail.*

*J'exprime ma reconnaissance et gratitude à Mr. Benaldjia Abdelaziz (Allah yarhmou) enseignant à l'université d'Annaba et membre du laboratoire LEREC pour sa disponibilité, sa participation dans l'élaboration des échantillons et les encouragements jusqu'à l'achèvement de cette étude.*

*Je remercie vivement mon beau-frère Mr. Ziani Nouredine pour sa disponibilité et son aide illimité le long de mon parcours de post graduation (Magister et Doctorat).*

*Au-delà du cadre scientifique de cette thèse, j'adresse également mes remerciements aux membres de ma famille pour avoir eu confiance en moi et pour m'avoir soutenu durant ces années de thèse.*

# Sommaire

Résumés	
Remerciements	
Table des matières	
Liste de figures	
Liste des tableaux	
<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>

---

---

## **Chapitre I**                      *Synthèse par combustion*

---

I. 1 Introduction	5
I. 2 Principe et théories	6
I. 2. 1 principe	6
I. 2. 2 Aspect thermodynamique	7
I. 2. 3 Théories	9
I. 2. 3. 1 Théorie de la propagation des ondes de combustion	10
I. 2. 3. 2 Modèles microstructuraux	10
I. 2. 3. 3 Modèles cellulaires	11
I. 3 Stabilité de l'onde de combustion et modes de combustion	11
I. 4 Etude des mécanismes de synthèse	12
I. 5 Technologies d'SHS	13
I. 5. 1 Explosion électrothermique sous charge avec confinement	15
I. 5. 2 L'activation mécanique	18
I. 5. 2. 1 Appareillage	18
I. 5. 2. 2 Les paramètres de la mécanosynthèse/activation mécanique	18
I. 5. 2. 3 Matériaux destinés au broyage	19
Références	21

---

---

## **Chapitre II**                      *Matériau étudié*

---

II. 1 Les phases MAX	23
II.1. 1 Définition et structure	23
II. 1. 2 Propriétés des phases MAX	25
II.1. 2. 1 Propriétés thermiques	25
II. 1. 2. 2 Propriétés électriques	27
II. 1. 2. 3 Résistance chimique	27
II.1. 2. 4 Propriétés mécaniques	28
II. 2 Matériau étudié : la phase MAX $Ti_2AlC$	29
II. 2. 1 Propriétés de la phase $Ti_2AlC$	29
II. 2. 2 Le Système Ti-Al-C	30
II. 2. 2. 1 Aluminium-Carbone	30
II. 2. 2. 2 Aluminium-Titane	30
II. 2. 2. 3 Titane- carbone	31

II. 2. 2. 4 Titane- aluminium – carbone	31
II. 2. 3 Bilan sur la synthèse de la phase MAX $Ti_2AlC$	31
II. 3 Domaines d'applications des phases MAX	33
Références	34

---



---

## **Chapitre III**     *Détails et techniques expérimentaux*

---



---

III. 1 Détails expérimentaux	38
III. 1. 1 Préparation des échantillons	38
III. 1. 1. 1le choix des réactifs de départ	38
III. 1. 1. 2 Choix de la stœchiométrie et le dosage	38
III. 1. 1. 3Activation mécanique	39
III. 1. 1. 4 Le compactage	41
III. 1. 1. 4. 1 Compactage uniaxial à froid	41
III. 1. 1. 4. 2 Compactage isostatique	41
III. 1. 2 Synthèse des échantillons	41
III. 1. 2. 1 ETEPC	42
III. 1. 2. 2 SHS	43
III. 1. 3 Conditions expérimentales	45
III. 2 Techniques de caractérisation	47
III. 2. 1 Analyse Thermique Différentielle (ATD)	47
III. 2. 2 La diffraction de rayons X	47
III. 2. 3 La diffractométrie des rayons X in situ	48
III. 2. 4 Méthode de l'immersion dans l'eau distillée : mesure de la densité	48
III. 2. 5 Microscope électronique à balayage	48
III. 2. 6 Microscope électronique à transmission	49
III. 2. 7 Nano-indentation	50
Références	51

---



---

## **Chapitre IV**     *Résultats et discussions*

---



---

Introduction	52
--------------	----

### **Partie 1 : Synthèse de la phase MAX $Ti_2AlC$ à partir des poudres mélangées: mode 1**

IV. 1. 1 Caractérisation des Poudres de départ	53
IV. 1. 1. 1 Etude microstructurale	53
IV. 1. 1. 2 Etude morphologique	54
IV. 1. 2 Synthèse des échantillons	55
IV. 1. 2. 1 Effet du temps de maintien	55
IV. 1. 2. 1. 1 résultat	55
IV. 1. 2. 1. 2 Discussion	58
IV. 1. 2. 2 Effet de l'intensité du courant électrique	61

II. 1. 2. 2. 1 Résultats	61
IV. 1. 2. 2. 2 Discussion	61
IV. 1. 3 Mécanisme de formation de la phase $Ti_2AlC$	62
IV. 1. 4 Conclusions	63

## **Partie 2: Synthèse de la phase MAX $Ti_2AlC$ à partir des poudres broyées: mode 2**

IV. 2. 1 Introduction	65
IV. 2. 2 Effet de l'Activation mécanique	65
IV. 2. 2. 1 Etude morphologique	65
IV. 2. 2. 2 Etude microstructurale	66
IV. 2. 2. 3 Etude thermique	66
IV. 2. 2. 4 Conclusion	67
IV. 2. 3 Classement de la formation des phases MAX $Ti_2AlC$ et $Ti_3AlC_2$	68
IV. 2. 3. 1 Résultats et discussions	69
IV. 2. 3. 1. 1 La dilution	69
IV. 2. 3. 1. 2 La trempe	69
IV. 2. 3. 2 Conclusion	72
IV. 2. 4 Effet du temps de maintien	72
IV. 2. 4. 1 Résultats	72
IV. 2. 4. 2 Discussion	73
IV. 2. 4. 3 Conclusion	75
IV. 2. 5 Taux de $TiC_x$ : causes et solutions	75
IV. 2. 5. 1 Les causes	75
IV. 2. 5. 2 Les solutions proposées	76
IV. 2. 5. 2. 1 Optimisation des paramètres du broyage	77
IV. 2. 5. 3 Conclusion	78
IV. 2. 6 Chemin réactionnel de la formation de la phase 211	79
IV. 2. 7 Conclusion	79

## **Partie 3 : Synthèse de la phase MAX $Ti_2AlC$ à partir des poudres broyées: mode 3**

IV. 3. 1 Introduction	81
IV. 3. 2 Effet d'activation mécanique	82
IV. 3. 2. 1 Propriétés microstructurales des poudres	82
IV. 3. 3 Synthèse des échantillons	83
IV. 3. 3. 1 Effet de la durée du broyage du premier stade	83
IV. 3. 3. 1. 1 Résultats	83
IV. 3. 3. 1. 2 Discussion	84
IV. 3. 3. 1. 2. 1 Étude structurale	85
IV. 3. 3. 1. 2. 2 Etude morphologique	85
IV. 3. 3. 1. 2. 3 Etude thermique	87
IV. 3. 3. 1. 3 Conclusion	92
IV. 3. 3. 2 La phase $Ti_3Al_2$	93
IV. 3. 3. 3 Effet de la vitesse du second stage de broyage	95
IV. 3. 3. 3. 1 Résultats	95
IV. 3. 3. 3. 2 Discussions	96
IV. 3. 3. 4 Effet du maintien du courant électrique	98
IV. 3. 3. 4. 1 Résultat	98

IV. 3. 3. 4. 2 Discussions	99
IV. 3. 4 Mécanisme de formation de la phase 211	100
IV. 3. 5 Conclusion	103
Références	105
<b>Conclusion Générale</b>	<b>112</b>

# Liste de figures

Figure	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
Figure I. 1	La propagation de l'onde de combustion le long d'un échantillon	6
Figure I. 2	Représentation schématique de la courbe d'enthalpie-température pour les réactifs et les produits on considérant aucun changement de phase.	9
Figure I. 3	Géométrie des cellules réactionnelles considérées dans les modèles microstructuraux.	11
Figure I. 4:	Série de profils de température le long d'un échantillon dans des instants consécutifs (étape 3.9 msec): a) onde de combustion pendant le chauffage de l'échantillon par le courant électrique; b) explosion électrothermique de l'échantillon court (l = 5 mm); c) explosion électrothermique d'un échantillon long (l = 10 mm).	17
Figure I. 5	Microphotographie électronique à balayage montrant la structure lamellaire convolutive obtenue lors du broyage d'un système de composants ductile-ductile (Ag-Cu).	19
Figure I. 6	Schémas de l'évolution de la microstructure au cours du broyage d'une combinaison de poudres ductile-fragile. (a) Les particules d'oxyde sont piégées dans les soudures des particules composites. L'espacement des soudures est important et la concentration des particules d'oxyde est relativement élevée. (b) L'espacement des soudures diminue et l'espacement des particules d'oxyde a augmenté. (c) L'oxyde est réparti uniformément le long des soudures qui ont un petit espacement.	20
Figure I. 7	Micrographie électronique à balayage montrant que les particules de Si les plus dures sont incorporées dans une matrice de Ge plus douce après un broyage mécanique du mélange de poudre de Si-Ge pendant 12 h.	20
<b>Chapitre II</b>		
Figure II. 1	Micrographie d'une surface fracturée d'un échantillon $\text{Cr}_2\text{GeC}$ pressé à chaud à 1350 ° C pendant 6 h. L'image montre la nature nanolaminaire du matériau.	23
Figure II. 2	Les trois mailles élémentaires des structures définissant les phases MAX: 211 (a), 312(b) et 413(c).	24
Figure II. 3	Présentation de l'image HRMET de $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ le long de l'axe de la zone $[11\bar{2}0]$ .	24
Figure II. 4	Variation particulière de la conductivité thermique des phases MAX en fonction de la température.	26

## Chapitre III

Figure III. 1	Broyeur planétaire de type pulvérisete (Frisch 6).	39
Figure III. 2	Principe de fonctionnement du broyeur planétaire : mouvement des billes à l'intérieur des jarres	40
Figure III. 3	(a) presse uniaxiale, (b) matrice	41
Figure III. 4	Echantillon cru après pressage uniaxial	41
Figure III. 5	Photographie du réacteur de dispositif ETEPC (a) [5]. L'échantillon est confiné dans un tube de quartz (b) [1]. Dans notre cas l'échantillon est confiné directement dans un moule réfractaire (c) [6].	42
Figure III. 6	Schéma du dispositif d'ETEPC	43
Fig. III. 7	Dispositif expérimental de l'auto-combustion (SHS) réalisé au niveau de notre laboratoire	44
Fig. III. 8	Chambre de réaction (LEREC)	44
Fig. III. 9	Système d'amorçage	45

## Chapitre IV

### Partie 1

Figure IV. 1	Affinement Rietveld du diffractogramme du mélange de poudres (Ti, Al <sub>f</sub> , C).	53
Figure IV. 2	Images MEB des particules des réactif de départ : (a) titane, (b) graphite, (c) aluminium en feuillet (Al <sub>f</sub> ) et (c) aluminium atomisé (Al <sub>a</sub> ).	54
Figure IV. 3	Cartographie des éléments dans le mélange des précurseurs (Ti, Al <sub>f</sub> , C) compacté à 80 % D <sub>th</sub> .	55
Figure IV. 4	spectre de DRX des échantillons: (a) 1, (b) 2, (c) 3 et (d) 4.	56
Figure IV. 5	Evolution de l'analyse thermique ADT de la poudre mélangée effectué à 30 °C/ min sous flux d'argon	57
Figure IV. 6	Image MEB de la surface fracturée de l'échantillon 3.	57
Figure IV. 7	Image de l'échantillon 4 après l'EET.	61

### Partie 2

Figure IV. 8	Les images MEB de la poudre broyée une heure.	65
Figure IV. 9	Affinement Rietveld du diffractogramme du mélange de poudres broyé une heure.	66
Figure IV. 10	Courbe de l'ADT de la poudre broyée une heure effectué à 30 °C/ min sous un flux d'argon.	67
Figure IV. 11	Profil de DRX de l'échantillon 5 dilué selon la stœchiométrie (Ti /Al /C : 1/1.5/1).	69
Figure IV. 12	Image de l'échantillon 6 de forme conique après la combustion.	70
Figure IV. 13	spectres de DRX des trois parties de l'échantillon de la trempe.	71

Figure IV. 14	Diffractogramme de DRX des échantillons a) 7, b) 8, c) 9, d) 10.	72
Figure IV. 15	Images MEB de la surface fracturé l'échantillon 9.	75
Figure IV. 16	Spectre de DRX de l'échantillon 11.	78
<b>Partie 3</b>		
Figure VI. 17	Affinement Rietveld du diffractogramme de RX des poudres initiales des échantillons 12, 13, 15 et 16.	82
Figure IV. 18	Spectres de DRX des échantillons: (a) 12, (b) 13, (c) 14 et 15 (d).	84
Figure IV. 19	Spectre de DRX de la poudre Ti-Al <sub>f</sub> .	85
Figure IV. 20	Images MEB du mélange Ti-Al <sub>f</sub> .	85
Figure VI. 21	Image MEB de la poudre initiale de l'échantillon 13.	86
Figure IV. 22	Photographies MEB des poudres compactées des échantillons: (a) mélanges (Ti, Al <sub>f</sub> , C), (b) 12 et (c) 13.	86
Figure IV. 23	Images MEB du mélange broyé (Ti, Al <sub>f</sub> , C) une heure utilisé dans la deuxième partie.	87
Figure IV. 24	Courbe d'ADT des poudres initiales des échantillons 12, 13 et 16 effectuées à 30 °C/ min sous flux d'argon.	88
Figure IV. 25	Spectre de DRX de l'échantillon 14.	90
Figure IV. 26	Photographies MEB de la poudre initiale de l'échantillon (a, b, c) 13 et (d, e, f) 14.	90
Figure IV. 27	Profils de DRX des poudre des échantillons : 12 (a) 500 °C, (c) 570 °C et 13(b) 500 °C, (d) 570 °C.	91
Figure IV. 28	Images MET et SEAD des phases obtenues dans l'échantillon 13: a) Ti <sub>2</sub> AlC; (b) Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> et (c) Ti <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (TiC). La barre est d'une échelle égale à 50 nm.	93
Figure IV. 29	Images BF-MET de la poudre de l'échantillon 13 (haut gauche) et image HR (haut droite) prises de la zone marquée par une flèche noire. Images HR de la poudre (bas gauche) prises à partir de la petite flèche noire. Images HR (bas droite) prise de la zone de la petite flèche blanche.	94
Figure IV. 30	Image BF-MET d'une zone de la poudre de l'échantillon 13 qui montre la présence des trois phases: Ti <sub>2</sub> AlC, Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> et Ti <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> .	95
Figure IV. 31	Profils de DRX des échantillons: (a) 13, (b) 15 et c) 16.	96
Figure IV. 32	Images MEB des poudres initiales des échantillons a) 13 et (b, c)16.	97
Figure IV. 33	Spectres de DRX des échantillons (a) 17 et (b) 18.	99
Figure IV. 34	Images MEB et photographies des échantillons 17(a, c, e) et 18 (b, d, f).	100
Figure IV. 35	Mécanismes de formation de la phase Ti <sub>2</sub> AlC.	102
Figure IV. 36	Image MEB de la surface fracturée de l'échantillon 13.	102

# Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Chapitre I</b>		
Tableau I.1	Classification physico-chimique des mécanismes de réactions SHS pour un système à deux composants.	12
<b>Chapitre II</b>		
Tableau II. 1	Série de phases MAX pour n=1, 2 et 3	25
Tableau II. 2	Propriétés électriques des carbures et nitrures ternaires. Les propriétés électriques de Ti, Zr et TiSi <sub>2</sub> sont également mentionnées.	27
Tableau II. 3	La densité, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de poisson de quelques phases MAX.	29
<b>Chapitre III</b>		
Tableau III. 1	Caractéristiques des poudres initiales. f: feuillet, a: atomisé.	38
Tableau III. 2	Conditions expérimentales des poudres mélangées pour la synthèse par ETEPC.	45
Tableau III. 3	Conditions expérimentales de la synthèse par ETEPC des poudres broyées (mode 2).	46
Tableau III. 4	Conditions expérimentales de la synthèse par ETEPC des poudres broyées (mode 3). S <sub>1</sub> : stade 1, S <sub>2</sub> : stade 2.	46
<b>Chapitre IV</b>		
<b>Partie 1</b>		
Tableau IV. 1	propriétés microstructurales des précurseurs de départ	53
Tableau IV. 2	Pourcentages de différentes phases au sein des échantillons 1, 2 et 3.	58
<b>Partie 2</b>		
Tableau IV. 3	Propriétés microstructurales de la poudre broyée une heure.	66
Tableau IV. 4	pourcentage des phases suivant les trois parties de l'échantillon 6. La partie 1 est la partie à grand diamètre. S <sub>imp</sub> : somme des impuretés.	71
<b>Partie 3</b>		
Tableau IV. 5	Récapitulatif des propriétés microstructurales des poudres initiales des échantillons 12, 13, 15 et 16.	83

# Introduction Générale

La découverte relativement récente d'une famille de nouveaux matériaux, à savoir les phases MAX (également dénommées dans certaines publications «céramiques métalliques») a permis de constater que ces composés possèdent une combinaison unique de caractéristiques métalliques et céramiques. Les phases MAX sont un groupe de composés ternaires stratifiés de formule générale  $M_{n+1}AX_n$  (M: métal de transition; A: élément du groupe A; X: C et / ou N; n:1-3), jouissant de certaines propriétés des métaux, notamment une bonne conductivité électrique et thermique, l'usinabilité, la faible dureté, la résistance aux chocs thermiques et la tolérance aux dommages et des céramiques, telles que les modules élastiques élevés, la résistance à haute température et la résistance à l'oxydation et à la corrosion. Les défis à l'avenir sont notamment ceux liés à leur exploration et à leurs caractérisations pour faciliter leur intégration industrielle. Le coût de synthèse et de production est lui aussi un véritable défi. Cependant, un choix judicieux des éléments M, A et X comme réactifs de départ et l'emploi d'une méthode de synthèse appropriée et non-coûteuse notamment la SHS, des phases MAX présentant un grand éventail d'utilisations peuvent être obtenues.

Les phases MAX sont de bons candidats pour différents domaines d'applications, à savoir l'aérospatiales, le nucléaires, les outils de chauffage, les chambres de combustion, les revêtements à haute température, etc. Malgré leurs avantages industriels attractifs, leur mise en service dans les différents domaines d'application est limitée en raison des coûts de synthèse élevés et de la difficulté d'obtenir un produit pur. En effet, le problème principal pour l'obtention des phases  $M_{n+1}AX_n$  (phases MAX) est l'existence d'impuretés (e.g., TiC, TiAl<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>Al, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, etc.) dans les produits finaux et qui peuvent éventuellement influencer les caractéristiques d'exploitation du matériau céramique. Le carbure de titane ainsi que les autres phases se formant lors des étapes intermédiaires, sont thermodynamiquement stables ont un impact certain sur la pureté des phases MAX. En outre, des écarts à la stœchiométrie

ont lieu comme par exemple ceux associés à l'évaporation partielle de l'aluminium à haute température.

La synthèse à haute température auto-entretenu (SHS) ou la synthèse par combustion (CS) est un domaine de recherche en développement rapide qui donne des composés et des matériaux pratiquement précieux. Les matériaux de l'SHS sont utilisés dans divers domaines, y compris le génie mécanique et chimique, les industries médicales et des biosciences, aérospatiales et nucléaires. Ce procédé est avantageux car il est principalement peu coûteux et économe en énergie par rapport au procédé classique de frittage à l'état solide. L'SHS implique la combustion d'un mélange de poudre compact dans l'air ou sous atmosphère inerte. Ce procédé fournit suffisamment de chaleur pour que la réaction soit auto-entretenu sans aucun apport d'énergie externe. La réaction se produit sous la forme d'une onde de combustion se propageant à travers le mélange réactionnel entier en le convertissant au produit souhaité. L'obtention d'un produit « near net shape » par combustion est possible en utilisant particulièrement une des variétés de l'SHS en l'occurrence l'explosion électrothermique sous pression avec confinement. Dans cette méthode l'échauffement des échantillons est uniforme. Les vitesses sont extrêmement élevées et peuvent aller jusqu'à  $10^5$  deg.sec<sup>-1</sup>. Le chauffage se fait par le passage direct d'un courant électrique à travers l'échantillon. L'ETE est la seule méthode directe qui permet d'étudier la macrocinétique des réactions hétérogènes dans des systèmes condensés à des températures élevées et à des temps de conversion courts. Ces deux paramètres peuvent aller respectivement jusqu'à 3500 K et  $10^{-2}$  s. Cette technique est avantageuse parce que non seulement elle permet la synthèse mais également la densification.

Dans cette étude nous nous intéressons à la synthèse de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC par l'EETPC. Comme pour les autres phases MAX le problème majeur est celui certainement de l'obtention du carbure de titane dans le produit. Ceci, limite habituellement son application sauf si évidemment on a recours à des méthodes de synthèse très coûteuse (e.g., HIP) pour obtenir un produit pure.

Il est à noter que le chemin réactionnel aboutissant à la formation de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC dans le système Ti-Al-C commence par la fusion de l'aluminium. Ce dernier joue le rôle d'agent de transport pour la formation du carbure de titane. De toute évidence, la présence de la phase liquide de l'aluminium n'est pas la seule raison de l'existence du TiC<sub>x</sub> résiduel dans le produit. Le contact direct Ti-C et l'évaporation de l'aluminium concourent

également à la formation de la phase sus-citée. Par conséquent, nos travaux sur la synthèse de la phase  $Ti_2AlC$  ne se sont pas simplement concentrés sur la combinaison des différents paramètres du procédé ETEPC (intensité et temps de maintien de courant électrique, densification) mais aussi sur le broyage afin d'éviter la formation du  $TiC$  et obtenir ultimement un produit pur et dense via une méthode simple et peu coûteuse. En utilisant l'étape de broyage ou l'activation mécanique (AM) nous visons le contrôle du chemin réactionnel de la formation de la phase MAX  $Ti_2AlC$  suite au changement de l'environnement des particules. Nous vérifions ensuite le comportement de cette nouvelle morphologie des poudres vis-à-vis du traitement thermique (i.e., l'ETPC). Pour cette raison, trois modes de broyage ont été employés pour la préparation des poudres de nos échantillons: dans le mode 1 les poudres sont mélangées alors que dans le mode 2 et le mode 3 les poudres sont broyées de deux manières.

La thèse ainsi présentée, renferme quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous abordons brièvement l'histoire et les fondements scientifiques de l'SHS avec un aperçu sur les aspects technologiques pour la synthèse des matériaux. Aussi, nous présentons dans cette partie l'aspect thermodynamique du procédé et également les techniques associées. Le mode SHS utilisé pour la synthèse de nos échantillons notamment l'EETPC ainsi qu'une brève description de la technique de l'activation mécanique sont tout aussi exposés dans ce chapitre.

Le second chapitre sera consacré à la présentation des phases MAX notamment celle qui nous concerne dans cette étude. Nous détaillerons la structure cristalline, les propriétés électriques, thermiques et mécaniques. Les différents domaines d'application de ces matériaux sont également présentés dans ce chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous aborderons tous les détails expérimentaux liés à la préparation des poudres et la synthèse des échantillons. Nous décrivons également les techniques de synthèse et de caractérisation utilisées dans l'analyse des poudres et des produits.

Dans le quatrième chapitre nous présenterons les différents résultats et leurs discussions. Le chapitre sera divisé en trois parties selon la méthode de broyage utilisée. Nous expliquerons l'effet de l'AM sur les différentes poudres ainsi que les modifications engendrées. Ensuite nous discuterons l'effet des paramètres opérationnels de l'ETPC associé

à l'AM sur le chemin réactionnel de la phase 211 et par conséquent sur la qualité des produits. Nous finirons le chapitre par une présentation des conditions requises pour l'obtention d'un produit de haute pureté.

La thèse sera étoffée par une conclusion générale et des perspectives.

# Chapitre I

---

---

## Synthèse par combustion

Dans ce chapitre nous allons présenter une synthèse bibliographique concernant les méthodes de synthèse impliquées dans l'élaboration de nos échantillons: la combustion auto-propagée à haute température et l'explosion électrothermique associées à l'activation mécanique des poudres.

---

---

## **I. 1 Introduction**

La combustion auto propagée (Self-propagating High-temperature Synthesis: SHS) est une nouvelle technique peu coûteuse et économique en énergie développée pour la production d'une large gamme de matériaux avancés réfractaire et durs. La SHS implique la combustion d'un mélange de poudre compactée dans l'air ou dans une atmosphère inerte qui fournit suffisamment de chaleur par des réactions exothermiques pour rendre la réaction auto-entretenue le long de l'échantillon sans aucune source d'énergie extérieure.

La découverte de ce processus remonte au 19<sup>ème</sup> siècle mais est devenu important quand les scientifiques, Borovinskaya, Shkiro et Merzhanov l'ont découvert alors qu'ils étaient à la recherche d'un nouveau modèle de combustion [1] nommé plus tard «phénomène de flamme solide». La réaction a été observée entre le titane et le bore donnant du diborure de titane. Ils se sont concentré ensuite sur la production de composés céramiques de haute importance. Le terme «flamme solide» signifie que le composé impliqué dans ce type de phénomène conserve l'état solide même si la température de combustion est maximale.

Ces développements ont conduit à la naissance d'une nouvelle technique de production, en particulier pour les composés réfractaires, connus sous le nom de synthèse à haute température auto-entretenue, souvent dénommée SHS. Depuis lors, de nombreux pays comme la Russie, les États-Unis et le Japon ont mené des recherches approfondies pour explorer les capacités et les limites de cette technique dans différents domaines. En 1976, 30 groupes russes différents, étaient engagés dans des investigations sur le processus SHS et la possibilité de produire des céramiques en utilisant cette méthode. Le processus SHS a été reconnu comme une réalisation exceptionnelle par l'Académie des sciences de l'URSS. En 1980, de nombreux projets ont été entrepris pour intégrer la technologie SHS dans la production industrielle [2].

Depuis lors, de nombreux groupes de recherche et instituts ont mené de diverses expériences pour étudier plus en détail cette technologie. Les principaux chercheurs sont basés aux États-Unis et au Japon. Ce dernier pays, a réussi avec succès l'utilisation de la SHS afin de produire de nombreux matériaux. Il était un pionnier dans l'art de déposer un revêtement résistant à la corrosion sur des tubes et même le soudage des céramiques sur des métaux. Un programme de recherche « DARPA » de deux ans [3] a pu réaliser une avancée très importante dans ce domaine. On n'a rien qu'à voir la contribution importante de Holt et Munir [4] à la compréhension de la SHS pour la fabrication d'une large gamme de systèmes en céramique.

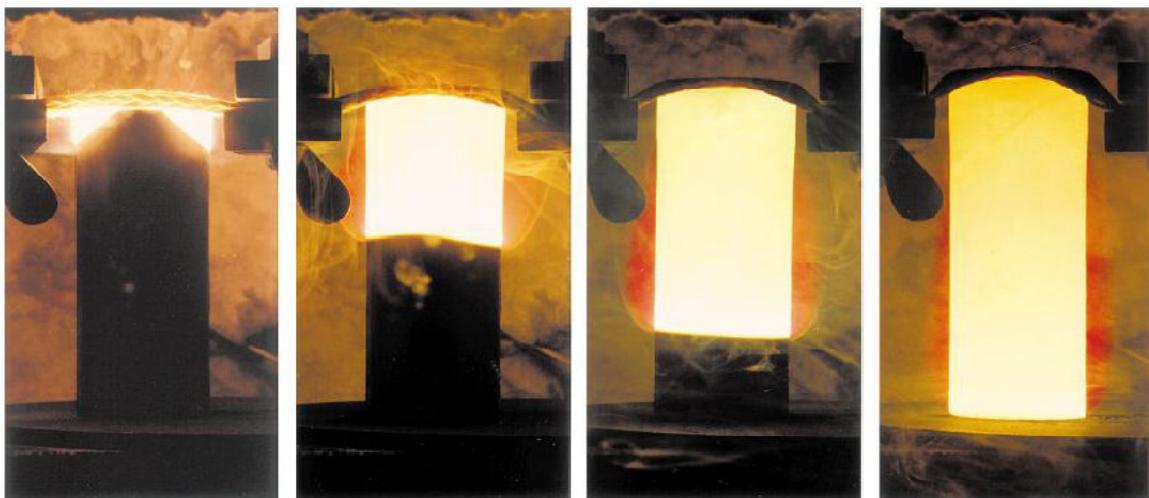
L'étude de la SHS a donné naissance à une nouvelle branche de la recherche connue sous le nom de macro-cinétique structurale [5]. Ceci concerne l'étude des transitions structurales et celles de phase lors des transferts de chaleur et de masse au cours de la réaction chimique.

La SHS est également connu comme étant un processus de synthèse chimique car il est principalement utilisé pour synthétiser différents systèmes de composés chimiques tels que des solutions solides de composés binaires, des phases hautes températures et hautes pressions, des phases non stœchiométriques...etc. Ainsi, des centaines de matériaux et composés réfractaires ont pu être produits par cette méthode [2]. Ceci comprend, des oxydes (cuprates, niobates, tanthalates, ferrites, etc.), des composés réfractaires (nitrures, borures, siliciures et carbures) et des composés intermétalliques tels que les aluminures, chalcogénures, hydrures et bien d'autres [2].

## **I. 2 Principe et théories**

### **1. 2. 1 principe**

La synthèse par SHS consiste à amorcer par un fil de tungstène parcouru par un courant continu (plaque de graphite ou autre) permettant le chauffage de la couche supérieure d'un échantillon constitué d'une poudre compactée. Dès que la température de la couche atteindra une certaine température, appelée température d'amorçage ( $T_{ig}$ ), la réaction se produit. Grâce à l'exothermicité, la chaleur est générée et transférée à la couche suivante. Cette dernière, portée à une température égale ou supérieure à  $T_{ig}$  permet l'initiation de la réaction en son sein. Ainsi, la réaction se propage couche après couche, sous la forme d'une onde de chaleur traversant l'échantillon (Fig. I. 1).



**Figure I. 1:** La propagation de l'onde de combustion le long d'un échantillon [6].

## I. 2. 2 Aspect thermodynamique

Pour une maîtrise et un bon control de la SHS, il est capital de comprendre la thermodynamique impliquée dans le processus. Ceci permet ainsi l'étude des différents paramètres impliqués dans le processus et le déroulement de la réaction [7].

Les réactions de combustion peuvent être divisées en plusieurs types notamment explosifs, propulsives ou pyrotechnique. Une caractéristique commune de ces réactions est la production d'une grande quantité de chaleur et de gaz. Généralement, les combustions pyrotechniques sont des mélanges qui ne sont pas explosifs par nature et sont simplement conçus pour brûler. Leur vitesse de combustion varie de moins de 1 mm/s à plus de 1000 mm / s. La SHS tombe sous la bannière d'une réaction pyrotechnique [8]. Il est important de comprendre la thermodynamique des réactions car le contrôle de la température et de la propagation de l'onde de combustion du matériau réactif est essentiel pour assurer la haute qualité des produits et contrôler la structure et la composition de phase du matériau final. Cela aide également à évaluer la stabilité et la faisabilité de la synthèse d'un quelconque composé.

La température de combustion dans le procédé SHS est principalement associée au changement d'enthalpie entre les réactifs et les produits. Pendant la SHS, quatre températures sont des plus importantes [7]:

- (1) Température initiale  $T_0$ : C'est la température moyenne du réactif avant d'initier la propagation.
- (2) Température d'amorçage  $T_{ig}$ : C'est la température à laquelle la réaction est activée sans aucun apport de chaleur externe.
- (3) Température de combustion adiabatique  $T_{ad}$ : C'est la température maximale atteint enormalement dans des conditions adiabatiques.
- (4) Température de combustion réelle  $T_c$ : C'est la température maximale atteinte sous conditions non adiabatiques.

Considérons une réaction SHS entre les réactifs solides, M et X, de sorte que  $M (s) + X (S) \rightarrow MX (S)$ . Les réactifs doivent être chauffés à une température d'amorçage pour initier la réaction SHS. Par conséquent, l'ensemble doit être amené de la température  $T_0$  à  $T_{ig}$ . Alors, la quantité de chaleur, H (R) nécessaire est ainsi donnée par l'équation (1):

$$H(R) = \int_{T_0}^{T_{ig}} \sum \eta_i c_p(R_i) dt + \sum_{T_0-T_{ig}} \eta_i L(R_i) \quad (1)$$

Où  $L(R_i)$ ,  $c_p(R_i)$  sont la capacité calorifique et l'enthalpie de la transformation de phase. Puisque la réaction SHS est initiée à  $T_{ig}$ , il n'y a pas d'influence de la chaleur sur la couche n'ayant pas réagi. Donc, la chaleur de la réaction  $\Delta H (T_{ig})$  est donnée par l'équation (2):

$$\Delta H(T_{ig}) = -[H(P) + H(R)](2)$$

$H(P)$  est la chaleur adiabatique pour la formation de produits dans des conditions adiabatiques et  $H(R)$  est la chaleur nécessaire pour élever la température des réactifs de  $T_o$  à  $T_{ig}$ . Par conséquent, la température adiabatique  $T_{ad}$  atteinte dépend de  $H(P)$ . Comme le montre la figure I. 2 la température adiabatique sera  $T_{ad}(T_o)$ . Dans ces conditions elle sera la chaleur absorbée par les produits.

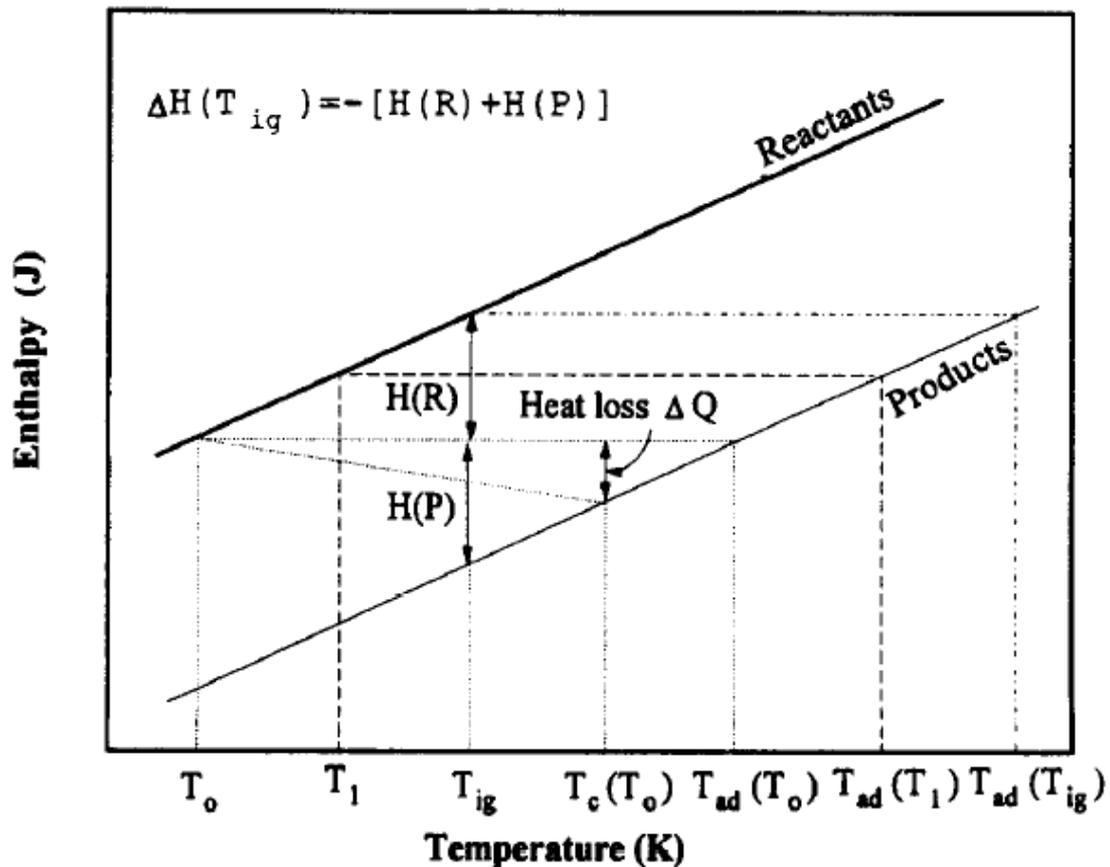
La quantité de chaleur,  $H(P)$ , nécessaire pour augmenter la température des produits de  $T_{ig}$  à  $T_{ad}$  est donnée par l'équation (3):

$$H(P) = \int_{T_{ig}}^{T_{ad}(T_o)} \sum \eta_i C_p (P_j) + \sum_{T_{ig}-T_{ad}(T_o)} \eta_i L(P_j) \quad (3)$$

Où  $L(P_j)$  et  $C_p (P_j)$  sont respectivement la capacité calorifique et l'enthalpie de la transformation de phase. On peut voir sur la figure I. 2 que le préchauffage de  $T_o$  à  $T_1$  diminue  $H(R)$  et augmente  $H(P)$  de  $T_{ad}$  à  $T_{ad}(T_1)$ . Si l'on considère qu'une augmentation de  $T_o$  à  $T_{ig}$  réduira  $H(R)$  à zéro et tout le  $\Delta H(T_{ig})$  sera consommé par les produits,  $H(T_{ig})$  à la température ambiante peut être calculé en utilisant l'équation (4):

$$\Delta H = \Delta H_{298} + \int_{298}^{T_{ad}} \left[ \sum \eta_i c_p(P_j) - \sum \eta_j c_p(R_i) \right] dt + \left[ \sum_{298-T_{ig}} \eta_j L(P_j) - \sum_{298-T_{ig}} \eta_i L(R_i) \right]$$

Où  $\Delta H_{298}$  est l'enthalpie de la réaction à 298K.



**Figure I. 2:** Représentation schématique de la courbe d'enthalpie-température pour les réactifs et les produits on ne considérant aucun changement de phase [8].

La substitution de l'éq (1), eq (3) et eq (4) dans l'éq (2) donne l'équation (5):

$$\Delta H + \int_{298}^{T_{ad}(298)} \sum \eta_i c_p(P_j) dt + \sum_{298-T_{ad}(298)} \eta_j L(P_j) = 0 \quad (5)$$

Cette équation montre que  $T_{ad}$  a une relation à peu près linéaire avec  $\Delta H_{(298)} / \sum \eta_i c_p(P_{j(298)})$  à  $T_0 = 298K$ , on ne considérant aucun changement de phase, comme le montre la figure I.2. Pour que la réaction soit auto-entretenue, il a été démontré que  $T_{ad} \geq 1800K$  [9]. La température de combustion réelle  $T_c$  est généralement inférieure à la température de combustion adiabatique maximale  $T_{ad}$  en raison des pertes de chaleur dans le milieu environnant. Ceci peut être vu sur la figure I. 2, où  $T_c$  et la perte de chaleur associée représentée par  $\Delta Q$ .

### I. 2. 3 Théories

Afin de comprendre et de prédire le comportement des matériaux au cours de leur synthèse par combustion, plusieurs théories ont été développées. Elles visent à relier entre les caractéristiques du processus, telles que la vitesse du front de combustion  $U$ , et les paramètres

variables du système tels que la taille des particules, la stœchiométrie, le degré de dilution ou la température de combustion.

### **I. 2. 3. 1 Théorie de la propagation des ondes de combustion**

Cette théorie est basée sur une comparaison entre la masse et les propriétés thermiques dans le mélange des réactifs solides. C'est une modélisation du comportement des systèmes, dans lesquels le transfert de masse par diffusion peut être négligé à l'échelle macroscopique. Ainsi, la synthèse de la combustion n'est contrôlée que par l'évolution et le transfert de chaleur. On se basant sur cette hypothèse, Merzhanov et al. [10] ont suggéré l'expression généralisée suivante, décrivant la dépendance de la vitesse d'onde  $U$  des paramètres de l'étape principale de la combustion:

$$U^2 = A(\eta^*, T^*) \exp(-E/RT^*) \quad (6)$$

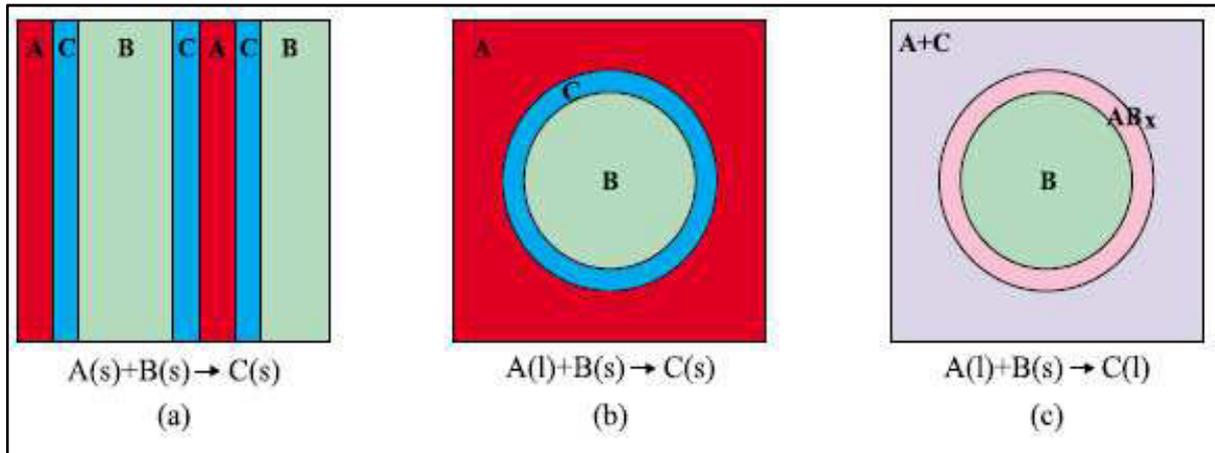
où  $T^*$  et  $\eta^*$  sont respectivement les valeurs de la température et celle de conversion correspondante qui contrôlent la propagation du front de combustion.  $A(\eta^*, T^*)$  est une fonction plus faible que l'exponentielle, et  $E$  l'énergie d'activation. Les valeurs spécifiques de  $T^*$  et  $\eta^*$  ont été données pour chacun des 4 types de synthèse par combustion comme identifiés par Merzhanov et al. [11]: combustion avec une fine zone réactionnelle, combustion avec une large zone de réaction, combustion avec transformations de phase et finalement combustion avec plusieurs étapes des réactions spatialement séparées.

### **I. 2. 3. 2 Modèles microstructuraux**

Contrairement à la théorie de propagation des ondes de combustion pour les systèmes auto-propagés, les modèles microstructuraux prennent en compte des détails tels que la taille et la distribution des particules des réactifs ou l'épaisseur de la couche du produit. Le premier modèle microstructural [12] est constitué de lamelles alternatives des deux réactifs, qui diffusent pour réagir, à travers une couche du produit (Fig. I .3(a)). Les tailles des particules du réactif et la stœchiométrie sont prises en compte en variant l'épaisseur de la couche.

Les deuxième et troisième modèles sont basés sur des particules sphériques d'un réactif (B) entouré d'une masse fondue du second réactif (A). Dans le deuxième modèle [13], une couche de produit se forme à la surface de la particule solide et se développe grâce à la diffusion des atomes de la masse fondue (Fig. I .3(b)). Dans le troisième cas [13], lors de la fusion du réactif (A), une couche de produit initial ( $AB_x$ ) se forme sur la surface solide du réactif (B)

(Fig. I .3(c)). La réaction se déroule par diffusion des atomes B à travers cette couche d'épaisseur constante. Le produit final (C) cristallise dans le A fondu après saturation.



**Figure I. 3:** Géométries des cellules réactionnelles considérées dans les modèles microstructuraux d'après Varma et al. [10].

### I. 2. 3. 3 Modèles cellulaires

Dans tous les modèles précédents, le milieu réactionnel était supposé quasi homogène. L'inhomogénéité du milieu réactionnel est prise en compte dans les modèles cellulaires (modèles cellulaires et éléments finis) en divisant la zone réactionnelle en cellules. Chaque cellule a une température et des propriétés uniformes et interagit avec les autres cellules selon certaines règles. Ce modèle a également été utilisé pour prédire la microstructure de l'onde de combustion [14].

### I. 3 Stabilité de l'onde de combustion et modes de combustion

Toutes les théories présentées dans la section précédente supposent que le système reste dans des conditions d'équilibre pendant la synthèse. Cependant, pour des raisons thermodynamiques et cinétiques, le système peut s'éloigner de cette condition jusqu'à l'absence totale de combustion. Cela peut être réalisé en ajoutant un diluant par exemple. Shkadinskii et al. [15] ont suggéré un critère de stabilité pour la propagation en régime permanent basé sur le calcul numérique:

$$\alpha_{st} = \left( 9.1 \frac{T_c}{T_c - T_0} - 2.5 \right) \frac{RT_c}{E} \quad (7)$$

Cette valeur correspond à la frontière séparant le mode de combustion stable ( $\alpha_{st} > 1$ ) et celui oscillatoire ( $\alpha_{st} < 1$ ). En mode stationnaire, le front est plat et se propage perpendiculairement

à travers l'échantillon avec une vitesse constante. Si le front de combustion a un comportement non stationnaire, deux types de modes peuvent être observés: soit le mode oscillatoire, où le front se propage sporadiquement, soit le mode spin, dans lequel l'onde de combustion correspond à un ou plusieurs points chauds parcourant l'échantillon en mouvement spirale.

### I. 4 Etude des mécanismes de synthèse

On se basant sur la comparaison entre la valeur de la température adiabatique ( $T_c^{ad}$ ) et les températures de fusion ( $T_m$ ) et d'ébullition ( $T_b$ ) de chaque réactif, Merzhanov et al. [16] ont suggéré une classification des mécanismes physico-chimiques pour un système à deux composants (tableau I.1). La pertinence de cette classification est limitée, car seuls les systèmes à deux composants sont examinés et l'état physique du produit final est négligé. Néanmoins, la connaissance de la température adiabatique et de l'état physique de chaque réactif peut constituer la première base pour la détermination des mécanismes de synthèse.

Relation between $T_c^{ad}$ , $T_m$ and $T_b$	Characteristics of the system	Examples
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>T_c^{ad} &lt; T_b^i</math> (i=1,2)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ideal gas free combustion (If <math>[P(T_{ad})/P_0] \rightarrow 0</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>TiB<sub>2</sub></li> <li>MoB</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>T_m^i &lt; T_c^{ad} &lt; T_b^i</math> (i=1,2)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• both components in the liquid state</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>NiAl</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>T_m^1 &lt; T_c^{ad} &lt; T_m^2</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• solid-liquid reaction</li> <li>• highest propagation velocity</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>TiC</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>T_c^{ad} &lt; T_m^i</math> (i=1,2)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• both components in a solid state</li> <li>• lowest propagation velocity</li> <li>• difficult combustion</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ta<sub>2</sub>C</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>T_b^1 &lt; T_c^{ad} &lt; T_b^2</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• one component in the gaseous phase, the other one in a condensed state,</li> <li>• widely used process</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>nitrides, hydrides, sulphides, selenides, phosphides, etc.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>T_c^{ad} &gt; T_b^i</math> (i=1,2)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• both reactants in gas phase</li> <li>• solid product</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mg+S</li> </ul>

**Tableau I.1:** Classification physico-chimique des mécanismes de réactions SHS pour un système à deux composants (adapté de Subrahmanyam et al.[17]).

Plusieurs années plus tard, Varma et al. [10] ont pu préciser les transformations chimiques et physiques qui simulent la formation de la structure durant la synthèse par SHS:

1- Transfert de chaleur de la zone ayant réagi à la zone n'ayant pas réagi;

- 2- une transition de phase des réactifs solides;
- 3- Formation de phase eutectique et fusion de contact;
- 4- fusion des réactifs;
- 5- diffusion d'une phase liquide;
- 6- Coalescence de particules;
- 7- vaporisation des impuretés volatiles et des réactifs;
- 8- Réaction chimique et la formation du produit initiale;
- 9- Fusion de produits intermédiaires;
- 10- la cristallisation de la phase liquide après le refroidissement;
- 11- Croissance des grains;
- 12- Transition de phases à l'état solide pendant le refroidissement;
- 13- l'Ordre de la structure cristalline;

Les 9 premières étapes se produisent dans la partie d'échauffement et les étapes allant de 10 à 13 dans la partie refroidissement. Il est clair qu'un certain nombre d'étapes peuvent être identifiées en utilisant des techniques d'analyse classiques, telles que SEM ou DTA / TGA. Cependant, des études dynamiques sont indispensables pour déterminer ce qui se passe pendant la période de combustion rapide. Deux types d'expériences dynamiques peuvent être utilisés: la trempe de l'onde de combustion (dans l'argon liquide [16] ou l'eau [18]) et la résolution X-Ray résolue en temps [19].

## **I.5 Technologies SHS**

La technologie SHS est un procédé qui permet la production de matériaux solides au moyen des réactions chimiques auto-entretenues [20]. Les technologies SHS possèdent les caractéristiques spécifiques suivantes [20]:

- la conservation de l'énergie: seule la chaleur de la réaction chimique (au lieu d'une source externe) fournit l'énergie nécessaire à la synthèse.
- des temps de réaction courts.
- équipement simple: les fours à haute température ne sont pas nécessaires; une extensibilité facile: des volumes plus importants fournissent des conditions proches de l'adiabatique, ce qui conduit à un degré de conversion plus élevé.
- produit de haute pureté: les températures élevées purgent les poudres de toute impureté volatile adsorbée ou présente dans les réactifs.

- des conditions de synthèse uniques: les gradients de température élevée, combinés à des vitesses de refroidissement rapides dans l'onde de combustion, peuvent former des microstructures uniques, qui ne peuvent pas être obtenues par des méthodes conventionnelles.
- Température allant jusqu'à : 1500-4000 °C.
- taux de chauffage jusqu'à 106 deg/s.
- épaisseur de la zone réactionnelle : 0.1-5 mm.
- vitesse de propagation : 0.1- 15 cm. s<sup>-1</sup>.
- puissance initiale d'amorçage : 40-500 W.
- Impuretés brûlées : oxygène, azote et organique.

Malgré ces avantages les produits issus de cette technique présentent une porosité élevée surtout dans le cas où les réactions s'effectuent totalement à l'état solide ce qui augmente la nécessité de l'associer à des techniques de densification. Aussi, en raison de considérations thermodynamiques, il y a des réactions qui ne peuvent pas être effectuées dans des conditions standard de température et de pression. Ainsi, un apport énergétique supplémentaire est obligatoire.

Donc; en suivant les grandes lignes [21] de Merzhanov et en tenant compte des réalisations récentes dans le domaine SHS, nous proposons la classification suivante des technologies SHS:

(I) SHS de poudres:(a) SHS dans des mélanges de poudres, comprenant des systèmes solide-solide (par exemple  $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$ ) et solide-gazeux (par exemple  $\text{Si} + \text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4$ ); (b) SCS, où les précurseurs sont mélangés au niveau moléculaire ou au niveau des solutions aqueuses ou des gels.

(II) SHS-frittage: les matériaux sont fabriqués dans l'onde SHS sans application de charge externe.

(III) SHS-densification: les matériaux sont produits par une combinaison de SHS et le chargement externe:

- (i) SHS-pressage à chaud(HP).
- (ii) SHS-frittage par plasma d'étincelles (SPS).
- (iii) SHS-pressage isostatique à chaud(HIP).
- (iv) SHS-roulement.
- (v) SHS-extrusion.
- (vi) SHS-Explosion.

(IV) Coulée-SHS: c'est-à-dire la fabrication de matériaux par des réactions hautement exothermiques (typiquement type de réduction) qui aboutissent à des produits complètement fondus, pouvant être coulés en utilisant des méthodes métallurgiques communes, y compris la coulée par centrifugation.

(V) Activation mécanique-SHS (MASHS): la réaction auto-entretenu a lieu pendant le broyage à boulets à haute énergie (HEBM) ou l'activation mécanique (MA) du milieu réactionnel.

(VI) Soudage-SHS: des matériaux combustibles exothermiques sont utilisés pour assembler des matériaux réfractaires ou dissemblables;

(VII) Revêtements-SHS: combinaison de la technologie SHS et le dépôt de revêtement.

Parmi les technologies SHS citées ci-dessus nous nous intéressons dans notre travail à l'explosion électrothermique associée à l'activation mécanique qui s'avère une technique d'élaboration et de densification prometteuse.

### **I. 5. 1 Explosion électrothermique sous charge avec confinement**

Nous décrivons une nouvelle méthode thermo-analytique de synthèse, appelée explosion électrothermique (ETE). Elle est décrite par échauffement uniforme des échantillons où des vitesses extrêmement élevées (jusqu'à  $10^5 \text{ deg. sec}^{-1}$ ) sont atteintes. Le chauffage se fait par passage direct d'un courant électrique à travers l'échantillon dans les étapes initiales et par libération de chaleur chimique après que les conditions d'amorçage sont atteintes. L'ETE est la seule méthode directe qui permet d'étudier la macrocinétique des réactions hétérogènes dans des systèmes condensés à des températures élevées (jusqu'à 3500 K) et à des temps de conversion courts ( $10^{-2}$ sec), ce qui est prohibitif pour les dispositifs thermo-analytiques traditionnels.

Pour déterminer l'origine des principales caractéristiques de la synthèse par SHS dans les mélanges de poudres, il est nécessaire de connaître les paramètres cinétiques de l'interaction mélange-composant sur une large plage de température jusqu'à la température de combustion qui peut atteindre 3500 K [22]. Les cinétiques expérimentales aux hautes températures par des méthodes isothermes classiques (calorimétrie, gravimétrie thermique, etc.) sont pratiquement impossibles, en raison de la brièveté des processus correspondants (10-100 msec) et des difficultés fondamentales pour le contrôle thermostatique de la réaction à des températures aussi élevées.

Une solution efficace consiste à utiliser l'explosion électrothermique (ETE) qui survient en chauffant l'échantillon en y envoyant un courant électrique [23]. La réaction peut ainsi être

effectuée de façon uniforme dans tout le volume, ce qui permet un calcul quantitatif des paramètres cinétiques à partir de thermo-grammes expérimentaux. Quand le chauffage d'échantillon s'effectue par des méthodes conventionnelles, i. e. à travers la surface externe, la vitesse de chauffage est limitée par la nécessité d'égaliser la température dans tout l'échantillon et ne peut dépasser quelques  $\text{deg. sec}^{-1}$ . Le chauffage du volume de l'échantillon dans le processus d'ETE supprime cette limitation, et la vitesse de chauffage peut être de  $10^2$ - $10^5 \text{ deg. sec}^{-1}$ .

Dans la mesure où un échauffement uniforme de l'échantillon n'est pas toujours atteint au cours de l'ETE, des critères sont nécessaires pour la sélection des données expérimentales convenant à une analyse poussée. Par exemple, un mauvais contact entre l'échantillon et les électrodes envoyant le courant électrique est responsable d'un chauffage non uniforme. En conséquence, une onde de combustion se développe le long de l'échantillon (Fig. I. 4(a)). Il est difficile d'évaluer la chaleur chimique libérée dans de telles expériences car on ne sait pas à priori comment la conductivité thermique change-t-elle dans l'onde de combustion. Dans le cas où la chaleur est uniformément dégagée, les régimes ETE peuvent changer radicalement en fonction de la longueur de l'échantillon. Le profil de température le long d'un échantillon court à un maximum distinct. L'explosion se produit dans le «régime Frank-Kamenetsky» (Fig. I. 4(b)). Dans un échantillon plus long, l'explosion se produit dans le «régime de Todes» sans aucune distribution de température notable (Fig. I. 4(c)). Ce dernier est mieux adapté pour un traitement cinétique. L'élévation de la température de l'échantillon dans l'ETE en absence de pertes thermiques externes est déterminée par le dégagement de chaleur de la réaction chimique  $q_{ch}$  et du chauffage électrique  $q_{el}$  [24] comme évidemment décrit par l'équation (8):

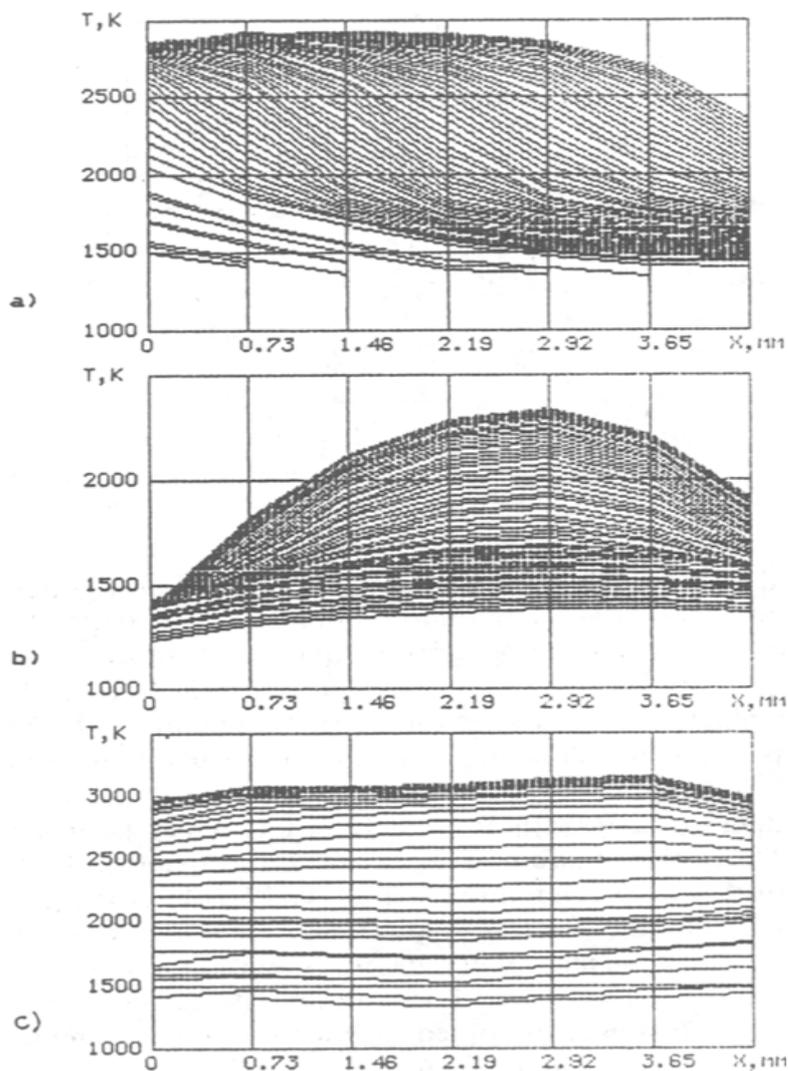
$$c \cdot p \frac{dT}{dt} = \dot{q}_{ch} + \dot{q}_{el} \quad (8)$$

Où  $c$  est la chaleur spécifique,  $p$  est la densité et  $t$  est le temps. La puissance de libération de la chaleur chimique obéit à la loi d'Arrhenius et elle est une fonction exponentielle de la température, tandis que la puissance électrique change de façon insignifiante au cours d'une expérience. Par conséquent, il existe une température  $T_*$ , à laquelle ces puissances sont égales. Aux températures  $T < T_*$ , l'échantillon est chauffé par le courant électrique pratiquement comme un corps inerte; à  $T > T_*$ , la libération de chaleur chimique augmente rapidement et définit totalement le processus. A des températures proches de  $T_*$ , la puissance de dégagement de chaleur chimique est comparable à la puissance électrique et peut être calculée à partir de la pente actuelle du thermogramme selon l'Eq. (8). Pour les calculs de  $\dot{q}_{ch}$  à des températures

qui dépassent considérablement  $T_*$  [25], le terme  $\dot{q}_{el}$  doit être supposé égal à zéro. Les calculs de  $\dot{q}_{ch}$  sont en outre simplifiés si le chauffage électrique est arrêté lorsque la température de l'échantillon atteint  $T = T_*$ . Dans ces conditions, un échauffement supplémentaire de l'échantillon est dû exclusivement à la libération de chaleur chimique. Dans le cas d'un processus en une seule étape, la formule de la vitesse de réaction a la forme la plus simple (voir équation 9):

$$\eta = \frac{\dot{q}_{ch}}{Q} = \frac{c.p \, dT}{Q \, dt} \quad (9)$$

Où Q est la chaleur de la réaction.



**Figure I. 4:** Série de profils de température le long d'un échantillon à des instants consécutifs (étape 3.9 msec): a) onde de combustion pendant le chauffage de l'échantillon par le courant électrique; b) explosion électrothermique de l'échantillon court ( $l = 5$  cm); c) explosion électrothermique d'un échantillon long ( $l = 10$  mm).

## **I. 5. 2 L'activation mécanique**

Cette technique vise à réduire la granulométrie ce qui augmenterait la réactivité des poudres. Ainsi, les réactions de faible exothermicité s'amorcent plus rapidement. Evidemment, si cette opération se prolonge de nouvelles phases (amorphes, composés intermétalliques) sont susceptible de se former en raison de l'énergie induite dans les poudres par des moyens mécaniques (choc/frottement). Ceci est communément appelé mécano-synthèse.

### **I. 5. 2. 1 Appareillage**

Pour réaliser la mécano-synthèse/activation mécanique nous utilisons des broyeurs. Les poudres sont introduites dans des jarres qui renferment un certain nombre de billes. Le rapport masse des billes/masse de la poudre est déterminant dans le processus de broyage. Les jarres ainsi que les billes sont en général fabriquées à partir de matériaux spéciaux qui résistent à l'usure même pour des hautes températures. Les broyeurs peuvent être classé industriels (~ une tonne) ou de laboratoire (de 1-10 g) [26] ainsi que pour leur mode d'action (rapport jarre/bille)[27]. Nous avons ainsi :

- l'attriteur;
- le broyeur planétaire ;
- le broyeur vibreur ;
- d'autres types.

### **I. 5. 2. 2 Les paramètres de la mécano-synthèse/activation mécanique**

Les paramètres dans la mécano-synthèse/activation mécanique sont nombreux:

- ✓ *La vitesse de broyage* : il est facile de se rendre compte que plus rapidement le broyeur tourne serait plus haut l'énergie saisie dans la poudre. Une vitesse trop élevée fait croître la température et cause le collage des billes sur les parois sans agir sur la poudre [28].
- ✓ *Le rapport masse bille/masse poudre* : Il peut varier entre 1/1 jusqu'à 220/1. Avec la croissance de ce rapport le nombre des collisions par unité du temps est augmenté aussi bien que l'énergie transférée aux poudres d'une façon que l'effet du broyage se manifeste donc dans un temps plus court [28].
- ✓ *Temps de broyage* : il présente le temps nécessaire pour avoir le produit final. Il dépend du type de broyeur employé, l'effet des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) ainsi que de la température de broyage [29].

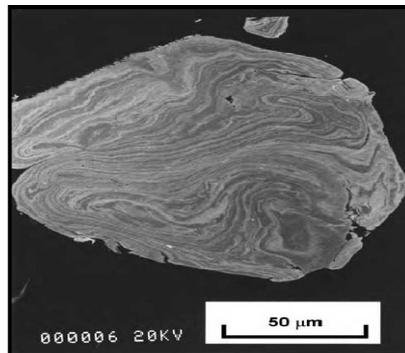
- ✓ *Le degré de remplissage*: un taux optimal de remplissage qui conserve l'efficacité du broyage est à 50 – 60 % du volume de la jarre [27].
- ✓ *L'atmosphère* : on utilise souvent des gaz inertes (Ar, He) pour empêcher la contamination. Cependant l'air, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub> pour avoir des nitrures, hydrures, oxydes, etc. [28].
- ✓ *La température de broyage*: la température élevée cause l'augmentation de la taille des cristallites [28]. Aussi, il existe une dissimilitude entre la température des billes et celle de la paroi et entre les poudres broyées (ductiles, fragiles) [30].

### I. 5. 2. 3 Matériaux destinés au broyage

Il existe trois types de mélanges de départ: systèmes ductile – ductile, ductile – fragile et fragile – fragile.

#### - *Système ductile-ductile*

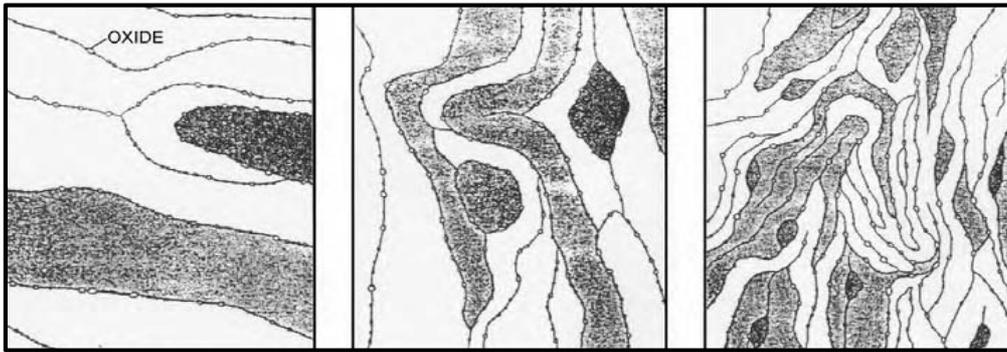
Les particules s'aplatissent, forment des lamelles puis se soudent. Après un temps de broyage prolongé, le phénomène de fragmentation règne et l'épaisseur des lamelles est réduite. Le mélange peut atteindre l'ordre atomique après un temps plus long (Fig. I.5) [28].



**Figure I. 5:** Microphotographie électronique à balayage montrant la structure lamellaire convolutive obtenue lors du broyage d'un système de composants ductile-ductile (Ag-Cu).

#### - *Système ductile-fragile*

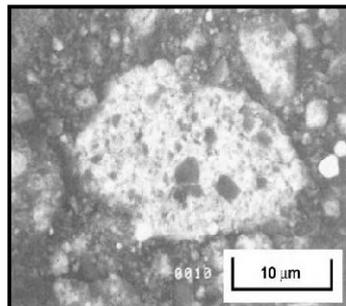
Dans ce cas, on aura des formes lamellaires du composé ductile et des fragments de celui qui est fragile. Ensuite, une distribution du composé fragile peut être observée entre les lamelles du composé ductile. En allongeant le temps de broyage, la poudre obtenue sera fragmentée. Cette étape est suivie par une distribution homogène du composé fragile dans la matrice ductile. Définitivement, un mélange de taille atomique peut être atteint (Fig. I. 6) [28].



**Figure I. 6:** Schémas de l'évolution de la microstructure au cours du broyage d'une combinaison de poudres ductile-fragile. (a) Les particules d'oxyde sont piégées dans les soudures des particules composites. L'espacement des soudures est important et la concentration des particules d'oxyde est relativement élevée. (b) L'espacement des soudures diminue et l'espacement des particules d'oxyde a augmenté. (c) L'oxyde est réparti uniformément le long des soudures qui ont un petit espacement.

#### - *Système fragile-fragile*

Comme mentionné ci-dessus, les particules fragiles se fragmentent durant le broyage et leur taille est réduite continuellement. Cependant, quand les tailles des particules est très fine elles se comportent de manière ductile. Une tentative de réduire davantage est quasiment impossible. C'est ce qu'on appelle limite de comminution [30,31]. Il a été montré que pendant le processus de broyage, la particule la plus dur (plus fragile) se fragmentait et s'incrustait dans la particule la plus molle (moins cassante) (Fig. I. 7). Si un mélange intime de deux composants est finalement préparé, c'est que l'alliage est obtenu par un processus de diffusion [28].



**Figure I. 7:** Micrographie électronique à balayage montrant que les particules de Si les plus dures sont incorporées dans une matrice de Ge plus douce après un broyage mécanique du mélange de poudre de Si-Ge pendant 12 h.

**Références**

- [1] F. L. Meng, Y. C. Zhou, J. Y. Wang. Strengthening of  $Ti_2AlC$  by substituting Ti with V. *Scripta Mater.*, 53: 1369-1372, 2005.
- [2] A.G. Merzhanov. History and recent developments in SHS. *Ceram. Int.*, 21: 371-379, 1995.
- [3] J. W. McCauley, Jan A. Puszynski. Historical perspective and contribution of US researchers into the field of self-propagating High-Temperature Synthesis (SHS)/Combustion Synthesis (CS): Personal Reflections. *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.*, 17(1): 58-75, 2008.
- [4] J. B. Holt, Z. A. Munir. Combustion synthesis of titanium carbide: Theory and experiment. *J. Mater. Sci.*, 21(1): 251-259, 1986.
- [5] A. G. Merzhanov. Theory and practice of SHS: Worldwide state of the art and the newest results. *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.*, 2:113-158, 1993.
- [6] A. Makino. Fundamental aspects of the heterogeneous flame in the self-propagating high-temperature synthesis process. *Prog. Energy. Combust. Sci.*, 27: 1-74, 2001.
- [7] T. Thomas. Fabrication techniques to produce macro and micro porous Max-phase  $Ti_2AlC$  ceramic. these, university of Bath, p. 250, 2014.
- [8] J. J. Moore, H. J. Feng. Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part 1. Reaction parameters. *Prog. Mater Sci.*, 39: 243-273, 1995.
- [9] Z. A. Munir, U. Aselmi-Tamburini. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion. *Mater. Sci. Rep.* 3:227-365, 1989.
- [10] A. Varma, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, S. Hwang. Combustion synthesis of advanced materials: principles and application. *Adv. Chem.Eng.*, 24:79, 1998.
- [11] A.G. Merzhanov. New elementary models of the second kind. *Dokl. Phys. Chem.*, 223:430, 1977.
- [12] A. P. Aldushin, B.I. Khaikin. Combustion of mixtures forming condensed reaction products. *Combust. Explos. Shock Waves.*, 10: 273, 1974.
- [13] S. V.V. Aleksandrov, M.A. Korchagin. Mechanisms and macrokinetics of reactions accompanying the combustion of SHS systems. *Combust. Explos. Shock Wave.*, 23: 557 1987.
- [14] Hwang, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, A. Varma. Combustion wave microstructure in gas-solid system: experiments and theory. *Combust. Sci. and Tech.*, 123: 165, 1997.
- [15] A. P. Aldushin, T. M. Martem'yanova, A. G. Merzhanov, B. I. Khaikin, K. G. Shkadinskii. Propagation of the front of an exothermic reaction in condensed mixtures with the interaction of the components through a layer of high melting product. *Combust. Explos. Shock Wave.*, 8: 159, 1972.
- [16] A. G. Merzhanov. Self-propagating high-temperature synthesis. *Fizik. Khim. Soverem. Problem*, 6, 1983.

- [17] J. Subrahmanyam, M. Vijayakumar. Review: self-propagating high-temperature synthesis. *J. Mater. Sci.*, 27: 6249, 1992.
- [18] A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya, Y. E. Volodin. Synthesis of porous metallic samples in nitrogen. *Dokl. Phvs. Chem.* 206: 833, 1972.
- [19] V. V. Boldyrev, V. V. Aleksandrov, M.A. Korchagin, B. P. Tolochko, S. N. Gusenko, A. S. Sokolov, M. A. Sheromov, N. Z. Lyakho. Dynamics of phase formation in synthesis of nickel monoaluminide in the combustion regime. *Dokl. AkadNauk SSSR*, 259: 1127, 1981.
- [20] A. Rogachev, AS. Mukasyan. *Combustion for material synthesis*. New York: CRC Press, p. 398, 2015.
- [21] A. G. Merzhanov. SHS on the pathway to industrialization. *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.*, 10(2):237–257, 2001.
- [22] N. P. Novikov, I. P. Borovinskaya, A. G. Merzhanov. *Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy*. Nauka, p. 174, 1975.
- [23] V. A. Knyazik, A. G. Merzhanov, A. S. Shteinberg. Mechanism of combustion in the titanium-carbon system. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 301:899-902, 1988.
- [24] V. A. Knyazik, A. S. Shteinberg. Heat and Mass Exchange in Chemically Reacting Systems. *Materials of International School-Seminar, part 1, ITMO AS BSSR, Minsk*, p. 143, 1988.
- [25] D. A. Frank-Kamenetskii. *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics*. Nauka, Moscow, p. 296, 1987.
- [26] Nadia Serkhane. *Synthèse, caractérisation microstructurale et propriétés mécaniques de composites nanolamellaires de type MAX*. Thèse, Université de Tizi-ouzou, p. 147, 2014.
- [27] Florin Popa. *Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie*. Thèse, Université Technique de Cluj-Napoca et Université Joseph Fourier, Grenoble, p. 183, 2008.
- [28] C. Suryanarayana. *Mechanical alloying and milling*. Marcel Dekker, USA, p. 183, 2004.
- [29] E. Gaffet, G. Le Caër. Mechanical processing for nanomaterials. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa, p. 1-39, 2004.
- [30] Y. S. Kwon, K. B. Gerasimov, S. K. Toon. Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills. *J. All. Comp.* 346: 276-281, 2002.
- [31] Y. Muramatsu, S. Wanikawa, M. Ohtaguchi, H. Okada, F. Abe. Gas contamination due to milling atmospheres of mechanical alloying and its effect on impact strength. *Mater. Transactions.*, 46(3): 681-686, 2005.

# Chapitre II

---

---

## Matériau étudié

Dans ce chapitre nous allons présenter les phases  $M_{n+1}AX_n$  et particulièrement la phase  $Ti_2AlC$  à élaborer: structure et propriétés, méthodes de synthèse ainsi que les domaines d'application.

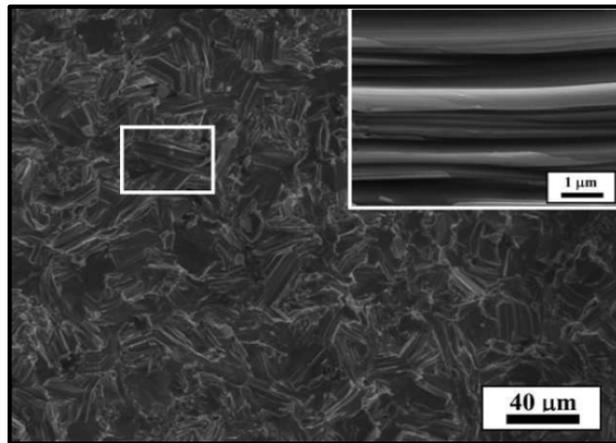
---

---

## II. 1 Les phases MAX

### II. 1. 1 Définition et structure

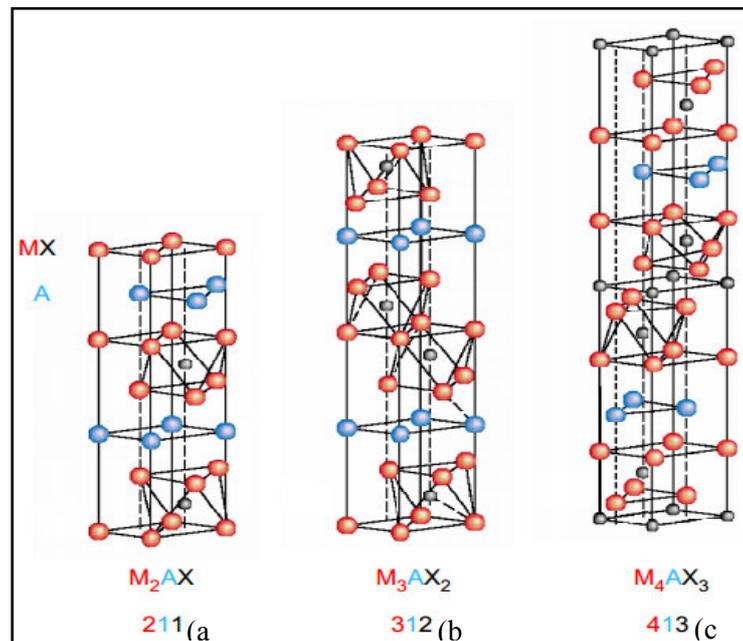
Les phases MAX présentent une classe de carbures ou nitrures ternaires nanolaminaires (Fig. II. 1[1]). Ces matériaux sont découverts et élaborés à l'origine par Jeitschko et Nowotny dans les années soixante [2]. Ils possèdent une formule générale  $M_{n+1}AX_n$ , avec M un métal de transition (titane, chrome, zircon...), A un élément du groupe A (silicium, aluminium, étain...) et X l'azote ou le carbone. L'indice n est un entier qui prend la valeur 1, 2, 3. Les phases  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  et  $M_4AX_3$  sont notées respectivement 211, 312 et 413. Elles appartiennent au groupe d'espace  $P6_3 / mmc$  et adoptent une structure cristalline hexagonale. Récemment, une étude a signalé une autre famille de phase MAX (615) par la découverte du  $Ta_6AlC_5$  [3].



**Figure II. 1:** Micrographie d'une surface fracturée d'un échantillon  $Cr_2GeC$  pressé à chaud à  $1350^\circ C$  pendant 6 h. L'image montre la nature nanolaminaire du matériau.

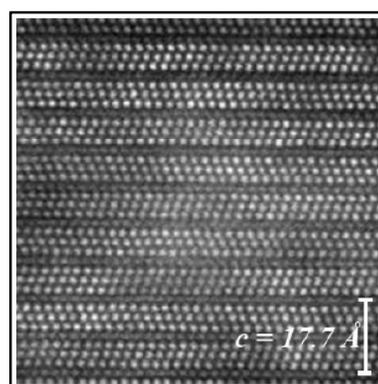
La Figure II. 2. (a, b et c) [4] présente respectivement les mailles élémentaires des phases 211, 312 et 413. Elles sont constituées de sites octaédriques  $M_6X$  intercalés des couches de l'élément A (Si, Ge, Al, ...). La différence entre les trois structures est le nombre de couches M séparant les couches de l'élément A. Dans la structure 211 il y en a deux, alors que dans la structure 312 et 413 il y en a respectivement trois et quatre. Le bord commun du block octaèdre  $M_6X$  dans les phases MAX est le même que celui existant dans les carbures et les nitrures binaires MX. Dans les structures MAX 312 et 413 il y a deux différents sites pour M notamment ceux qui sont adjacents à A et ceux qui ne le sont pas. Ces sites sont appelés respectivement M(1) et M(2). Dans la structure 413, il y a également deux sites X non équivalents, X(1) et X(2). Les différentes structures de ces céramiques sont lamellaires à

l'échelle atomique en raison des blocs  $M_6X$  intercalés par les plans atomiques de l'élément A [5].



**Figure II. 2:** Les trois mailles élémentaires des structures définissant les phases MAX: 211 (a), 312(b) et 413(c).

Dans les phases MAX, les couches MX forment des macles séparées par la couche A qui agit comme un plan miroir. Ceci est illustré dans la figure II. 3 [6], où l'image HRMET est prise le long de l'axe de la zone  $[11\bar{2}0]$  de  $Ti_3SiC_2$ . Les phases MAX sont anisotropiques dont les paramètres de mailles sont généralement aux alentours de  $a \sim 3 \text{ \AA}$  et  $c \sim 13 \text{ \AA}$  pour les phases 211,  $c \sim 18 \text{ \AA}$  pour les phases 312 et  $c \sim 23\text{-}24 \text{ \AA}$  pour les phases 413.



**Figure II. 3:** Présentation de l'image HRMET de  $Ti_3SiC_2$  le long de l'axe de la zone  $[11\bar{2}0]$ .

Les phases MAX peuvent avoir un grand nombre de solutions solides sur les sites M,A et X. Par exemple il est possible d'obtenir les solutions solides  $Ti_2AlC_{0.8-x}N_x$  à  $1490^\circ\text{C}$  avec  $x$  compris entre 0 et 0.8. Ceci est également valable pour les phases  $(Ti,Cr)_2AlC$ ,  $(Ti, V)_2SC$ ,

(Nb, Zr)<sub>2</sub>AlC et (Ti, Nb)<sub>2</sub>AlC [5] présentant un grand éventail de possibilités de contrôler les propriétés physiques en fonction de la composition. Nous présentons dans le tableau (II. 1) ci-dessous une série de ces phases pour n=1, 2 et 3.

	A-group element				
	s <sup>2</sup> (group 12)	s <sup>2</sup> p <sup>1</sup> (group 13)	s <sup>2</sup> p <sup>2</sup> (group 14)	s <sup>2</sup> p <sup>3</sup> (group 15)	s <sup>2</sup> p <sup>4</sup> (group 16)
<b>211 Phases</b>					
3d	Ti <sub>2</sub> CdC	Sc <sub>2</sub> InC Ti <sub>2</sub> AlC Ti <sub>2</sub> AlN Ti <sub>2</sub> GaC Ti <sub>2</sub> GaN Ti <sub>2</sub> InC Ti <sub>2</sub> InN Ti <sub>2</sub> TiC V <sub>2</sub> AlC V <sub>2</sub> GaC V <sub>2</sub> GaN Cr <sub>2</sub> AlC Cr <sub>2</sub> GaC Cr <sub>2</sub> GaN Mn <sub>2</sub> GaC	Ti <sub>2</sub> GeC Ti <sub>2</sub> SnC Ti <sub>2</sub> PbC V <sub>2</sub> GeC Cr <sub>2</sub> GeC	V <sub>2</sub> PC V <sub>2</sub> AsC	Ti <sub>2</sub> SC
4d		Zr <sub>2</sub> AlC Zr <sub>2</sub> InC Zr <sub>2</sub> InN Zr <sub>2</sub> TiC Zr <sub>2</sub> TiN Nb <sub>2</sub> AlC Nb <sub>2</sub> GaC Nb <sub>2</sub> InC Mo <sub>2</sub> GaC	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
5d		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> SnN Hf <sub>2</sub> PbC		Hf <sub>2</sub> SC
<b>312 Phases</b>					
3d		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>		
4d		Zr <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>			
5d		Ta <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>			
<b>413 Phases</b>					
3d		Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> GaC <sub>3</sub> V <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	Ti <sub>4</sub> SiC <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> GeC <sub>3</sub>		
4d		Nb <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>			
5d		Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>			

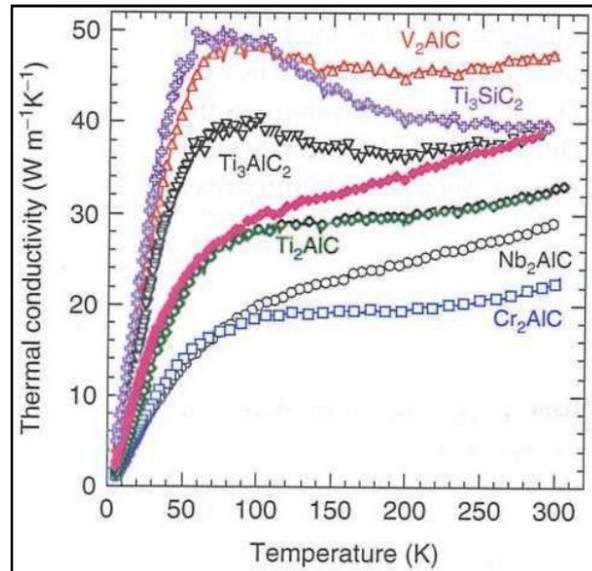
Tableau II. 1: Série de phases MAX pour n=1, 2 et 3. [7]

## II. 1. 2 Propriétés des phases MAX

Les phases MAX possèdent les propriétés caractéristiques des céramiques et également certaines propriétés qui sont propres aux métaux. Les propriétés d'une phase M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> sont généralement similaires à celles de leurs analogues carbures et nitrures binaires de formule MX.

### II. 1. 2. 1 Propriétés thermiques

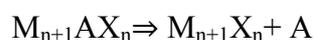
Les phases MAX sont considérées comme conducteurs thermiques. Leurs conductivités thermiques à température ambiante [8,9] (fig. II. 4) varient entre 12 à 60 W/(m .K).



**Figure II. 4:** Variation particulière de la conductivité thermique des phases MAX en fonction de la température [8].

Leurs coefficients de dilatation thermique sont généralement compris entre 7,5 et 10,5  $\mu\text{K}^{-1}$  [6] dans l'intervalle de température [250 °C et 1000 °C]. Ce dernier est constamment un peu plus fort que celui de la phase MX correspondante. Lorsque M et X varient pour un même élément A, le même écart est conservé entre le coefficient de la structure  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$  et celui de la structure MX [5]. Les phases contenant du chrome, ont des coefficients d'expansion thermique plus élevés situés entre 12 et 14  $\mu\text{K}^{-1}$  [10]. A titre de comparaison, le cuivre possède une conductivité thermique de l'ordre de 300  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  et un coefficient d'expansion autour de 17  $\mu\text{K}^{-1}$  [11].

Les phases MAX reconnues comme étant des matériaux relativement réfractaires ne fondent pas à haute température mais plutôt se décomposent tant qu'il existe un phénomène de décomposition péritectique. Leurs produits de fusion contiennent la phase MX ainsi que le liquide de l'élément du groupe A suivant la réaction :



Cette décomposition à haute température engendre généralement l'évaporation de l'élément A. La température de décomposition varie de 850 °C pour  $\text{Cr}_2\text{GaN}$  [12] à plus de 2300 °C pour le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  qui est particulièrement réfractaire [13]. Finalement, les phases MAX sont de bon conducteur thermique en raison essentiellement de leur bonne conductivité électrique.

### II. 1. 2. 2 Propriétés électriques

Les phases MAX sont de bons conducteurs électriques de caractère métallique avec des résistivités qui varient entre 0,2 à 0,7  $\mu\Omega\cdot\text{m}$  à température ambiante [8,9]. Cette propriété les distingue donc de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ou du  $\text{TiO}_2$  qui sont des phases céramiques isolantes ( $\rho_{\text{TiO}_2} \approx 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ ). Leurs conductivités augmentent linéairement avec la diminution de la température comme c'est le cas dans les métaux [5].

Le tableau II. 2 [4] résume les valeurs de la résistivité  $\rho$ ,  $d\rho/dT$  et  $\alpha$  (exprimé en  $\text{K}^{-1}$ ) pour quelques composés ternaires. Ces valeurs sont souvent très comparables à celles du Ti,  $\text{TiSi}_2$  et Zr. Exceptionnellement pour le  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ , la résistivité du titane pur et celle du  $\text{TiC}_x$  sont plus élevées que celles des composés contenant l'élément Ti.

Composés	$\rho_0$ ( $\mu\Omega\cdot\text{m}$ )	$d\rho/dT$ ( $\mu\Omega\cdot\text{m K}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{K}^{-1}$ )	Temperature (K)
$\text{Ti}_4\text{AlN}_3$	$2.64 \pm 0.02$	0.0009	0.00034	300-620
$\text{Ti}_3\text{SiC}_2$	$0.227 \pm 0.003$	0.00075	0.00328	300-850
$\text{Ti}_3\text{GeC}_2$	0.22			
$\text{Ti}_2\text{GeC}$	0.227			
$\text{Ti}_2\text{AlC}$	0.36			
$\text{Ti}_2\text{AlN}$	0.31			
$\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$	0.32			
$\text{Ti}_2\text{SnC}$	0.22	0.00071	0.0032	
$\text{Zr}_2\text{SnC}$	0.28	0.00098	0.0035	
$\text{Nb}_2\text{SnC}$	0.4	0.00084	0.0021	
$\text{Hf}_2\text{SnC}$	0.45	0.0015	0.0034	
$\text{Zr}_2\text{PbC}$	0.036	0.0052	0.0144	
$\text{Hf}_2\text{PbC}$	0.07	0.00044	0.0063	
$\text{TiSi}_2$	0.13	0.0005	0.0038	77-300
Zr	0.4	0.00176	0.0044	
Ti	0.49	0.002	0.0041	4-300

**Tableau II. 2:** Propriétés électriques des carbures et nitrures ternaires. Les propriétés électriques de Ti, Zr et  $\text{TiSi}_2$  sont également mentionnées [4].

### II. 1. 2. 3 Résistance chimique

Les oxydes sont comptés parmi les matériaux les plus résistants à l'oxydation et ils montrent également une sensibilité aux chocs thermiques. Cependant, à des températures

supérieures à 1000°C peu d'éléments forment des couches d'oxydes suffisamment protectrices. Les plus connus sont l'aluminium, le silicium et le chrome.

Parmi toutes les phases MAX existantes le  $Ti_3SiC_2$  est la phase unique qui contient du silicium dont l'oxyde ( $SiO_2$ ) est résistant à l'oxydation à des températures très élevées allant jusqu'à 1700°C. Toutefois, le pourcentage en silicium dans cette phase n'est pas suffisant pour former une couche pure et stable de  $SiO_2$  où une formation mixte de  $TiO_2$  et de  $SiO_2$  a lieu. Une augmentation de la vitesse d'oxydation est enregistrée au-delà de 1400°C [14]. Cependant des études [15] ont montré qu'une couche d'alumine  $Al_2O_3$  qui se forme en même temps que la phase  $Ti_2AlC$  résiste jusqu'à des températures de 1400°C et fait de ce composé un bon candidat pour des applications à haute température et à pression atmosphérique.

#### **II. 1. 2. 4 Propriétés mécaniques**

Comme le montrent le tableau II. 3 [16] les phases MAX sont très rigides, avec des valeurs de module de Young et de cisaillement se situant à la température ambiante respectivement dans les gammes de 178 à 362 et de 80 à 142 GPa. Les densités de certaines phases MAX sont inférieures à 4-5 g/cm<sup>3</sup>, mais leurs valeurs de rigidité spécifique peuvent être élevées. Par exemple, la rigidité spécifique de  $Ti_3SiC_2$  est comparable à  $Si_3N_4$  et elle est environ trois fois celle du titane [11]. Le coefficient de Poisson pour toutes les phases MAX est approximativement 0,2. Cette valeur est proche de celle du TiC [16] quasi stœchiométrique (0.19) alors qu'elle est un peu inférieure à la valeur de 0.3 de l'élément Ti. Malgré les similarités de beaucoup de propriétés physiques des phases MX et des phases MAX, les différences restent toutefois importantes dans les propriétés mécaniques. Les phases MX contrairement aux phases MAX ne sont ni usinables ni tolérantes à l'endommagement et sont sensibles aux chocs thermiques. L'usinabilité facile des phases MAX à la température ambiante les rend candidats pour plusieurs domaines d'application. Les dislocations mobiles dans ces matériaux nanolamellaires [16,17] sont à l'origine de cette différence notable des comportements des phases MAX et ceux de la phase MX.

Solid	Density (g cm <sup>-3</sup> )	G (GPa)	E (GPa)	$\nu$
Ti <sub>2</sub> AlC	4,1	118	277	0.19
Ti <sub>2</sub> AlC <sub>0,5</sub> N <sub>0,5</sub>	4.2	123	290	0.18
V <sub>2</sub> AlC	4.81	116	235	0.20
Cr <sub>2</sub> AlC	5.24	102	245	0.20
	5.1	116	288	
Nb <sub>2</sub> AlC	6.34	117	286	0.21
Ta <sub>2</sub> AlC	11.46	121	292	
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	4.52	139	343-339	0.20
Ti <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub>	5.02	142	340-347	0.19
Ti <sub>3</sub> (Si,Ge)C <sub>2</sub>	4.35	136.8	322	0.18
Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	4.2	124	297	0.20
Ti <sub>3</sub> AlCN	4.5	137	330	0.21
Cr <sub>2</sub> GeC	6.88	80	245	0.29
V <sub>2</sub> GeC				
Ti <sub>2</sub> SiC		125	290	0.16
Ti <sub>2</sub> SnC				
Nb <sub>2</sub> SnC			216	
Zr <sub>2</sub> SnC			178	
Hf <sub>2</sub> SnC			237	
Nb <sub>2</sub> AsC	8.05			
Nb <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	6.98	127	306	
$\beta$ -Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	13.2	132	324	
Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub>	4.7	127	310	0.22
TiC <sub>0.96</sub>	4.93	205	≈500	0.19
Zr <sub>2</sub> SiC	6.20			

**Tableau II. 3:** La densité, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de poisson de quelques phases MAX.

## II. 2 Matériau étudié : la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC

### II. 2. 1 Propriétés de la phase Ti<sub>2</sub>AlC

La phase Ti<sub>2</sub>AlC, qui se cristallise dans la structure du type Cr<sub>2</sub>AlC présente un intérêt particulier au vu de ses propriétés importantes. Les atomes sont situés aux positions Wyckoff suivantes: Ti à 4f, Al à 2c et C à 2a. Les constantes du réseau étant  $a = 3,04 \text{ \AA}$  et  $c = 13,60 \text{ \AA}$  [18]. La dureté ainsi que les conductivités électriques et thermiques à la température ambiante sont respectivement 4,5-5,5 GPa,  $2,7 \times 10^6$  -  $2,8 \times 10^6 \text{ Sm}$  [19-20] et 33-46 Wm / K [20-21]. Les coefficients de Poisson, de Young et celui de cisaillement sont respectivement 0,19, 277 GPa et 118 GPa [22-23].

En outre, la résistance à la compression à température ambiante de la phase Ti<sub>2</sub>AlC fabriquée par le procédé de pressage isostatique à chaud réactif à 1600 °C est de 540 MPa. Quand le matériau est porté à  $T \approx 1000 \text{ °C}$ , la déformation devient plastique et dépend fortement du taux de déformation. Dans leurs travaux de recherche, Wang et al. ont signalé que la résistance à la compression à température ambiante était de 670 MPa et que la résistance à la

fracture était de  $7,0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . Par contre, la valeur de la dureté Vickers du  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  pressé à chaud [24] se trouve dans le domaine 4,2-5,7 GPa.

L'attractivité du  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  pour les applications à haute température est due surtout à sa résistance à l'oxydation. Barsoum et al. [25] ont montré que l'oxydation du matériau se produit lors de la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur et la diffusion des ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  vers l'extérieur à travers la surface de la couche d'oxyde  $(\text{Ti}_{1-y}\text{Al}_y)\text{O}_{2-y/2}$ . La cinétique d'oxydation est parabolique jusqu'à  $1100^\circ\text{C}$  (courte durée; jusqu'à 20 h). Wang et Zhou [26] ont montré que le  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  suit une loi d'oxydation cubique dans le domaine de température  $1000\text{-}1300^\circ\text{C}$ . Le mécanisme est gouverné par le transport de l'oxygène aux joints de grains. Sundberg et al. [15] ont montré l'existence d'une couche protectrice d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sur la surface de la phase  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ . Cette couche persiste après 8000 cycles thermiques à  $1350^\circ\text{C}$ . Cette dernière résistance aux chocs thermiques de la couche d'oxyde protectrice a été attribuée au coefficient d'expansion thermique du  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  ( $8,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [20] et celui d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui sont assez similaires. Enfin, Byeon et al. [27] ont confirmé que les contraintes résiduelles de compression formées lors de l'oxydation du  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  sont négligeables. Ils ont également démontré que les résistances à l'oxydation et à l'écaillage du  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  étaient comparables et parfois même supérieures à celles de l'alumine composite actuellement disponible. Ces couches adhérentes font du  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  un bon candidat pour des applications structurales à haute température.

## II. 2. 2 Le Système Ti-Al-C

### II. 2. 2. 1 Aluminium-Carbone

Le diagramme de phase binaire de l'aluminium-carbone [28] montre que la seule phase stœchiométrique à l'équilibre est la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Munir et al. [29] ont trouvé que la température adiabatique était de  $1000^\circ\text{C}$  [30]. Cette température est bien inférieure à la température minimale nécessaire ( $1527^\circ\text{C}$ ) pour que la combustion soit auto-entretenu. De ce fait, la synthèse de cette phase par SHS apparemment nécessite un préchauffage.

### II. 2. 2. 2 Aluminium-Titane

Le diagramme de phase Ti-Al [31] montre qu'il y a quatre phases stables obtenues en mélangeant l'aluminium et le titane :  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}$ ,  $\text{TiAl}_3$  et  $\text{TiAl}_2$ . Toutes les réactions pour former ces phases sont exothermiques. Il faut préciser que la température adiabatique de la composition Ti-Al (1 :1) est  $1381^\circ\text{C}$  [30].

### **II. 2. 2. 3 Titane- carbone**

La phase de carbure de titane  $TiC_x$  a un large domaine d'existence (0.5 - 0.98) [31], avec un paramètre de maille qui varie en fonction de la composition [32]. L'interaction entre le titane et le carbone peut donner lieu au carbure (solution solide) ou bien une combinaison des deux phases dépendamment des conditions expérimentales et les caractéristiques des matériaux de départ. La synthèse du TiC par combustion était à la base de plusieurs tests pour des travaux théoriques [33, 34]. Son enthalpie de formation est de -184.1 kJ/mol [35] et la température adiabatique est de 2940 °C [36]. Plusieurs études ont essayé de déterminer le mécanisme de synthèse de ce système. Le premier mécanisme de synthèse a été proposé par Kirdyashkin et al. [37]. Ils Suggèrent que l'interaction du carbone avec le titane se fait en deux étapes: la première étape est celle de la formation aux joints, d'une couche de carbure de compositions variables par la diffusion du carbone à travers la couche de TiC alors que la deuxième étape est celle qui consiste en la dissolution du carbone de la couche de TiC dans le liquide de titane. Des études de morphologie ont été également effectuées sur les produit finaux élaborés soit à partir du graphite ou en utilisant une poudre de carbone [38, 39].

### **II. 2. 2. 4 Titane- aluminium-carbone**

Les composés de ce système sont bien étudiés par SHS afin de produire des composites Al-TiC [40,41]. Le mécanisme de synthèse de ce système est expliqué en s'appuyant sur une étude microstructurale des échantillons trempés [42] ou par analyse thermique [43]. Depuis l'identification du  $Ti_2AlC$  sur le diagramme de phase Ti-Al-C [44], une attention particulière a été portée sur de nouveaux procédés afin de synthétiser cette phase. Une analyse détaillée sur le mécanisme de formation de cette phase dans le système Ti-Al-C sera présentée en détails dans le chapitre IV.

### **II. 2. 3 Bilan sur la synthèse de la phase MAX $Ti_2AlC$**

Plusieurs travaux sur la synthèse de la phase MAX  $Ti_2AlC$  ont été publiés. Barsoum et al. [19, 20] ont notamment utilisé un pressage à chaud (hot pressing: HP) et un pressage à chaud isostatique (hot isostatic pressing : HIP) pour la synthèse d'une pure phase MAX  $Ti_2AlC$  à partir d'une pastille d'un mélange Ti/ $Al_4C_3$ /C. Lopacinski et al. [45] ont également élaboré la phase  $Ti_2AlC$  par SHS à partir de la poudre Ti/ TiAl /C. Toutefois, ils ont relevé que la pureté du produit était faible avec une présence de TiC et d' $Al_4C_3$ . D'autre part, Khoptiar et al. [46] ont pu obtenir la phase  $Ti_2AlC$  (90 %) par explosion thermique en utilisant les réactifs 2Ti/Al/C. Le produit obtenu était presque totalement dense (98 % de la densité théorique).

Chen et al. [47] quant à eux, ont étudié l'effet de l'ajout du TiC sur la synthèse par combustion de la phase  $Ti_2AlC$ . Ils ont conclu que la pureté de la phase 211 s'améliorait avec l'augmentation de la quantité de TiC dans le mélange initial. Zhou et al. [48] ont tout aussi utilisé la technique spark plasma sintering pour élaborer la phase  $Ti_2AlC$  à partir des poudres Ti, Al, et C avec un excès d'aluminium. Le produit obtenu était dense (99.8 % de la densité théorique  $D_{th}$ ) et présentait une pureté élevée. L'étude réalisée par Hendaoui et al. [49] pour la fabrication de la phase MAX  $Ti_2AlC$  par SHS a montré que le taux élevé du TiC dans le produit était dû au broyage des précurseurs et au maintien prolongé à haute température de l'échantillon. L'ajout du TiC et  $Al_4C_3$  dans la synthèse par combustion de la phase  $Ti_2AlC$  a été aussi étudié par Yeh and Shen [50]. La pureté du produit obtenu était de 85 wt %. Ces auteurs ont également réussi à fabriquer un composite TiAl/ $Ti_2AlC$  (30 mol%) [51]. Quant à B. Lianga et al. [52], ils ont élaboré la phase  $Ti_2AlC$  par SHS en amorçant le mélange par un laser. Pour améliorer le rendement de la phase 211, plusieurs ajouts ont été utilisés dans le mélange initial à savoir TiC, Sn et un excès d'aluminium. Le taux de la phase 211 était de 83% dans le cas de l'ajout du TiC et l'aluminium. En revanche il était de 95 % lorsque l'étain était ajouté. En utilisant le procédé de synthèse SHS le mécanisme de formation intrinsèque de la phase  $Ti_2AlC$  a été élucidé par Hashimoto et al. [53]. Ces auteurs ont signalé que le point de fusion des échantillons produits était d'environ 1578 °C.

Une étude thermodynamique sur le  $Ti_2AlC$  fabriqué par SHS a été effectuée par Thomas et al. [54]. Ils ont aussi étudié l'effet de la forme ainsi que la granulométrie des précurseurs sur la pureté et la porosité du produit élaboré. Ils ont conclu que ces paramètres influent sur l'évolution des phases présentes dans la phase  $Ti_2AlC$  [55] formée. Le produit est généralement constitué d'un mélange de 211,  $Ti_3Al$  et TiC. Ils ont également proposé un mécanisme de formation de la phase  $Ti_2AlC$  en fonction des conditions d'élaboration. Fedotova et al. [56] ont synthétisé la phase composite de  $Ti_2AlC$  (76 %) par SHS et ils ont étudié l'effet de pression d'imprégnation sur la distribution du taux de l'aluminium. Koniuszewska et al. [57] ont élaboré la phase 211 par micro-onde –SHS à partir des éléments avec la présence du TiC comme impureté. D'autre part, Bazhin et al. [58] ont élaboré la phase 211 par SHS sous un flux d'hélium. Le taux de la phase 211 était estimé à 80–85 wt % en présence de 15–20 wt % de TiAl et 2 wt % de TiC comme impuretés. La taille des grains de la phase 211 était inférieure à celle obtenue sous air. Pour en finir, nous citons également l'exemple de Rahaei et al. [59] qui ont élaboré par broyage haute énergie le  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$  en multicouche.

En définitive, tous les travaux consacrés à la synthèse de la phase  $Ti_2AlC$  par combustion (SHS ou explosion thermique) ont toujours révélé l'existence d'une faible pureté du produit ou éventuellement aussi une porosité élevée. De toute évidence, le problème crucial dans la synthèse de la phase MAX  $Ti_2AlC$  est celui de la formation de l'impureté la plus probable notamment le  $TiC$  dans le système  $Ti-Al-C$ . la phase  $TiC$  stœchiométrique est connu par sa stabilité thermodynamique élevée et présente la réaction la plus exothermique dans la synthèse de la phase  $Ti_2AlC$  par combustion [60]. Comparativement aux autres méthodes de synthèse (HIP, IP et SPS...etc.), la combustion a l'avantage d'être notoirement la plus économique (voir chapitre I).

### **II. 3 Domaines d'applications des phases MAX**

Au vu de la combinaison unique des propriétés qui caractérisent les phases MAX, on peut les considérer comme de bons candidats pour de nombreuses applications. Ils sont des matériaux usinables qui présentent une faible friction et jouissant d'une stabilité thermique et structurale en plus d'être de bons conducteurs thermiques et électriques. Nous citerons dans ce qui suit quelques exemples d'utilisation de ces matériaux:

- Matériaux de structure pour des applications en aérospatiale [61].
- Matériaux dans les chambres de combustion [62].
- Applications automobiles [63].
- Contacts électriques rotatifs ou éléments chauffants, échangeurs de chaleur et outils de pressage [64].
- Revêtement de protection dans les barrières thermiques [65].
- Des outils pour le forage à sec de béton (3-ONE-2, LLC) et des ustensiles de cuisson antiadhésifs [66].
- Cibles de pulvérisation pour le dépôt des contacts électriques (Impact Coatings, Suède), et les électrodes électrochimiques pour la production du chlore [67].
- Candidats potentiels et prometteurs pour des applications dans de futurs réacteurs nucléaires: réacteurs à eau de fission de génération actuelle (LWR) et de fission de génération future (Gén. IV). Ils sont préconisés pour le revêtement anti-oxydant et résistant à la corrosion pour les tubes de génie de la gaine, de la tuyauterie et de la vapeur dans les systèmes LWR actuels. Ils peuvent également être potentiellement utilisés dans les tuyaux des matériaux de structure et les éléments internes de base dans les réacteurs à fission avancés en raison d'une compatibilité chimique élevée avec les liquides de refroidissement tels que le plomb fondu et le sodium [68].

## Références

- [1] A. Shahram, A. Zhou, S. Gupta, A. D. Villier, P. Finkel, M. W. Barsoum. Synthesis and elastic and mechanical properties of Cr<sub>2</sub>GeC. *J. Mater. Res.*, 23(8): 2157-2165, 2008.
- [2] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky. Die H-Phase Ti<sub>2</sub>TiC, Ti<sub>2</sub>PbC, Nb<sub>2</sub>InC, Nb<sub>2</sub>SnC und Ta<sub>2</sub>GaC. *Monatsh. Chem.*, 95(2): 431–435, 1964.
- [3] Z. Lin, M. Zhuo, Y. Zhou, M. Li, J. Wang. Microstructures and theoretical bulk modulus of layered ternary tantalum aluminum carbides. *J. Am. Ceram. Soc.* 89(12): 3765–3769, 2006.
- [4] N. Haddad. Etude des propriétés diélectriques des phases MAX par spectroscopie de pertes d'énergies des électrons. Thèse, Université de Paris XI Orsay, 2009.
- [5] M. W. Barsoum. 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.
- [6] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman. The M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> Phases: Materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films*, 518(8): 1851- 1878, 2010.
- [7] <http://max.materials.drexel.edu/research-areas/max-phases/>.
- [8] M. W. Barsoum. MAX Phases: Properties of Machinable Carbides and Nitrides. Wiley VCH, VerlagGmb H&Co. KGaA, 2013.
- [9] M.W. Barsoum. Physical properties of the MAX phases. *Encyclopedia of Materials Science and Technology*, 1-1, 2006.
- [10] T. H. Scabarozi, S. Amini, O. Leaffer, A. Ganguly, S. Gupta, W. Tambussi, S. Clipper, J. E. Spanier, M. W. Barsoum, J. D. Hettinger, and S. E. Lofland. Thermal expansion of select M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub>, M=early transition metal, A=A group element, X=C or N... phases measured by high temperature x-ray diffraction and dilatometry. *J. Appl. Phys.*, 105: 013543, 2009.
- [11] M. Alkazaz. Synthèse de films minces de phases MAX par recuit thermique Application à la formation de contacts ohmiques sur SiC .Thèse, Université de poitiers, 2006.
- [12] L. Farber, M. W. Barsoum. Isothermal section in the Cr-Ga-N system in the 650-1000 °C temperature range. *J. Mater. Res.*, 14:2560-2566, 1999.
- [13] Y. Du, J. C. Schuster, H. Seifert, F. Aldinger. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium-silicon-carbon system. *J. Amer. Cer. Soc.*, 83: 197-203, 2000.
- [14] M.W Barsoum, N. Tzenov, A. Procopio, T. El Raghy, M. Ali. Oxidation of Ti<sub>n+1</sub>AlX<sub>n</sub> (n=1–3 and X=C, N). *Experimental Results. J. Electrochem. Soc.*, 148(8): C551–C562, 2001.
- [15] M. Sundberg, G. Malmqvist, A. Magnusson, T. El-Raghy. Alumina forming high temperature silicides and carbides. *Ceram. Inter.*, 30:1899–1904, 2004.
- [16] M. W. Barsoum, M. Radovic. Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 41: 195-227, 2011.
- [17] Z. F. Zhang, Z. M. Sun. Shear fracture behavior of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> induced by compression at temperatures below 1 000 °C. *Mater. Sc. Eng. A* 408(1-2): 64–71, 2005.

- [18] Y. C. Zhou, X. H. Wang. Deformation of polycrystalline  $Ti_2AlC$  under compression. *Mat. Res. Innovat.*, 5: 87-93, 2001.
- [19] M. W. Barsoum, D. Brodtkin, T. El-Raghy. Layered Machinable Ceramics For High Temperature Applications. *Scripta Materialia*. 36(5): 535-541, 1997.
- [20] M. W. Barsoum, M. Ali, T. El-Raghy. Processing and Characterization of  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_2AlN$ , and  $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ . *Metall. Mater. Trans. A.*, 31: 1857-1865, 2000.
- [21] J. D. Hettinger, S. E. Lofland, P. Finkel, J. Palma, K. Harnell, S. Gupta, A. Ganguly, T. El-Raghy, M.W. Barsoum,. Electrical Transport, Thermal Transport and Elastic Properties of  $M_2AlC$  ( $M=Ti, Cr, Nb$  and  $V$ ) Phases. *Phys. Rev. B.*, 72: 115-120, 2005.
- [22] M. Radovic, A. Ganguly, M. W. Barsoum, T. Zhen, P. Finkel, S. R. Kalidindi, E. Lara-Curzio. On the Elastic Properties and Mechanical Damping of  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3GeC_2$ ,  $Ti_3Si_{0.5}Al_{0.5}C_2$  and  $Ti_2AlC$  in the 300-1573 K Temperature Range. *Acta. Mater.*, 54, 2006.
- [23] B. Manoun, S. K. Saxena, M. W. Barsoum, T. El-Raghy. High-Pressure Study of  $Ti_2AlN$  and  $Ti_2AlC$ . *J. Phys. Chem. Solids*, 67: 2091, 2006.
- [24] P. Wang, B. Mei, X. Hong, W. Zhou. Synthesis of  $Ti_2AlC$  by hot pressing and its mechanical and electrical properties. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 17: 1001 -1004, 2007.
- [25] M. W. Barsoum, N. Tzenov, A. Procopio, T. El-Raghy, M. Ali. Oxidation of  $Ti_{n+1}AlX_n$  ( $n=1-3$  and  $X=C, N$ ) II. Experimental Results. *J. Electrochem. Soc.*, 148(8): C551 -C562, 2001.
- [26] X. H. Wang, Y. C. Zhou. High-Temperature Oxidation Behavior of  $Ti_2AlC$  in Air. *Oxid. Met.*, 59(3/4): 303-320, 2003.
- [27] J. W. Byeon, J. Liu, M. Hopkins, W. Fischer, N. Garimella, K. B. Park, M. P. Brady, M. Radovic, T. El-Raghy, Y. H. Sohn. Microstructure and Residual Stress of Alumina Scale Formed on  $Ti_2AlC$  at High Temperature in Air. *Oxid. Met.*, (68): 97-111, 2007.
- [28] H. Okamoto. Al-C (Aluminum-Carbon). *J. Phase Equilib.*, 13 (1): 97-98, 1992.
- [29] Z.A. Munir. Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods. *Ceram. Bul l.*, 67(2): 342-349, 1988.
- [30] Z. A. Munir, U. Anselmi-tamburini. Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion. *Materials Science Reports*, 3: 277, 1989.
- [31] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak. Binary alloy phase diagrams. Materials Park, ASM International, 3: 3589, 1990.
- [32] H. O. Pierson. Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and application, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1996.
- [33] Z. Huque, A.M. Kanury. A theoretical analysis of combustion synthesis of titanium carbide and a comparison of predictions with measurements. *Combust. Sci.and Tech.*, 89: 27, 1993.
- [34] Z. A. Munir, W. Lai. The SHS diagram for  $TiC$ . *Combust. Sci. and Tech.*, 88: 201, 1992.

- [35] C. Curfs. Time-resolved Studies of Self-propagating High-temperature Synthesis of Compounds from the System Aluminium-Nickel-Titanium-Carbon. Thesis, ESRF, 2002.
- [36] C. R. Bowen, B. Derb. Self-propagating high-temperature synthesis of ceramic materials. *Br. Ceram. Trans.*, 96: 25, 1997.
- [37] A.I. Kirdyashkin, Y.M. Maksimo, E.A. Nekraso. Titanium-carbon interaction mechanism in a combustion wave. *Combust. Explos. Shock Wave*, 17: 377, 1981.
- [38] Y. Choi, S.-W. Rhee. Effect of carbon sources on the combustion synthesis of TiC. *J. Mater. Sci.*, 30: 4637, 1995.
- [39] W.C. Lee, S.L. Chung. Ignition Phenomena and Reaction Mechanisms of the SHS reaction in the Ti+C system. *J. Mater.Sci.*, 30: 1487, 1995.
- [40] Y. Choi, M.E. Mullins, K. Wijayatilleke, J.K. Lee. Fabrication of metal-matrix composites of TiC-Al through self-propagating synthesis reaction. *Metal l. Trans.A* , 23: 2387, 1992.
- [41] S. D. Dunmead, Z. A. Munir, J. B. Holt, D. D. Kingman. Simultaneous synthesis and densification of TiC/Ni-Al composites. *J. Mater. Sci.*, 28: 2410, 1991.
- [42] W. C. Lee, S. L. Chung. Ignition phenomena and reaction mechanisms of the self-propagating high-temperature synthesis reaction in the titanium-carbon-aluminium system. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(1): 53, 1997.
- [43] Y. Choi, S.W. Rhee. Effect of aluminium addition on the combustion reaction of titanium and carbon to form TiC. *J. Mater. Sci.*, 28: 6669, 1993.
- [44] D. Bandyopadhyay, R.C. Sharma, N. Chakraborti. The Ti- Al- C System (Titanium - Aluminum - Carbon). *J. Phase Equilib.*, 21(2), 2000.
- [45] M. Lopacinski, J. Puszynski, J. Lis. Synthesis of ternary titanium aluminum carbides using self-propagating high-temperature synthesis technique. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84(12): 3051-3053, 2001.
- [46] Y. Khoptiar, I. Gotman. Ti<sub>2</sub>AlC ternary carbide synthesized by thermal explosion. *Mater. Mater. Lett.*, 57: 72-76, 2002.
- [47] J.M. Guo, K.X. Chen, Z.B. Ge, H. P. Zhou, X.S. Ning. Effects of TiC addition on combustion synthesis of Ti<sub>2</sub>AlC powders. *Acta Metall. Sinica.*, 39 (3): 315 -319, 2003.
- [48] W.B. Zhou, B.C. Mei, J.Q. Zhu, X.L. Hong. Rapid synthesis of Ti<sub>2</sub>AlC by spark plasma sintering technique. *Mater. Lett.*, 59: 131-134, 2005.
- [49] A. Hendaoui, M. Andasmas, A. Amara, A. Benaldjia, P. Langlois, D. Vrel. SHS of High-Purity MAX Compounds in the Ti-Al-C System. *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.*, 17: 129-135, 2008.
- [50] C.L. Yeh, Y.G. Shen. Effects of TiC and Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> addition on combustion synthesis of Ti<sub>2</sub>AlC. *J. Alloys Compd.*, 470: 424-428, 2009.
- [51] C.L. Yeh Y.G. Shen. Formation of TiAl-Ti<sub>2</sub>AlC in situ composites by combustion synthesis. *Intermetallics.*, 17(3): 169-173, 2009.
- [52] B. Liang, M. Wang, X. Li, S. Sun, Q. Zou, Y. Mu, X. Li. Synthesis of Ti<sub>2</sub>AlC by laser-induced self-propagating high-temperature sintering. *J. Alloys Compd.*, 501: L1-L3, 2010.

- [53] S. Hashimoto, N. b. Nishina, K. Hirao , Y. Zhou , H. Hyuga, S. Honda , Y. Iwamoto. Formation mechanism of  $Ti_2AlC$  under the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) mode. *Mater. Res. Bull.*, 47: 1164–1168, 2012.
- [54] T. Thomas, C.R. Bowen. Thermodynamic predictions for the manufacture of  $Ti_2AlC$  MAX-phase ceramic by combustion synthesis. *J. Alloys Compd.*, 602: 72-77, 2014
- [55] T. Thomas, C.R. Bowen. Effect of particle size on the formation of  $Ti_2AlC$  using combustion synthesis. *Ceram. Int.*, 42: 4150–4157, 2016.
- [56] A. F. Fedotova, A. P. Amosov, E. I. Latukhina, V. A. Novikova. Fabrication of Aluminum–Ceramic Skeleton Composites Based on the  $Ti_2AlC$  MAX Phase by SHS Compaction. *Russ. J. Non-Ferr Met.*, 57(1): 33–40, 2016.
- [57] A. Koniuszewska, K. Naplocha. Microwave assisted self-propagating high-temperature synthesis of  $Ti_2AlC$  MAX phase. *Composites Theory and Practice*, 16(2): 109-112, 2016.
- [58] P. M. Bazhin, D. Yu. Kovalev, M. A. Luginina, O. A. Averichev. Combustion of Ti–Al–C Compacts in Air and Helium: A TRXRD Study. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 25(1): 30–34, 2016.
- [59] M. B. Rahaei, D. Jia, M. Rahaei, H. Ghodrati, X. Duan, L. Zhao, H. Panahian, A. Mohammadi. Manufacturing of high volume fraction of  $Ti_3AlC_2$ - $Ti_2AlC$  metallic ceramics as nano-multilayered structures through high energy milling, hot pressing and liquid phase sintering. *Mater. Charact.*, 128 : 176–183, 2017.
- [60] A. Hendaoui. Optimisation des procédés SHS, MASHS et ETEPC pour l'obtention de phases MAX (poudres et matériaux denses) dans le système Ti-Al-C. Thèse, Université Paris 13, 2008.
- [61] V. Adamaki, T. Minster, T. Thomas, G. Fournalis, C.R. Bowen. Study of the mechanical properties of  $Ti_2AlC$  after thermal shock. *Mater. Sci. Eng. A.*, 667: 9–15, 2016.
- [62] A. Farle , L. Boatema , L. Shen , S. Gövert , J. B. W. Kok, M. Bosch , S. Yoshioka, S. van der Zwaag, W. G. Sloof. Demonstrating the self-healing behavior of some selected ceramics under combustion chamber conditions. *Smart. Mater. Struct.*, 25: 084019- 084028, 2016.
- [63] M. Roknuzzaman, M. A. Hadi, M. J. Abden, M. T. Nasir, A. K., M. A. Islam, M. S. Ali, K. Ostrikov, S.H. Naqib. Physical properties of predicted  $Ti_2CdN$  versus existing  $Ti_2CdC$  MAX phase: An ab initio study. *Compt. Mater. Sci.*, 113: 148–153, 2016.
- [64] K. H. J. Buschow. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* ISBN: 0-08-043152-6: 1-11, 2001.
- [65] A. M. H. Abdulkadhim. On the stability of MAX phase thin films. Thèse. Faculty of Geo resources and Materials Engineering of the RWTH Aachen University, 2011.
- [66] M. Radovic, M. W. Barsoum. MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 92(3): 20-27, 2013.
- [67] V.D. Jovic, M.W. Barsoum. Electrolytic cell and electrodes for use in electrochemical processes. US Pat. No. 7001494, 2006.
- [68] D. W. Clark. Ion Irradiation Characterization Studies of MAX Phase Ceramics. These. University of Tennessee – Knoxville, 2015.

# Chapitre III

---

## Détails et techniques expérimentaux

Ce chapitre présente un résumé des différents détails de la préparation des poudres ainsi que les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de la phase MAX 211. Les différentes techniques mises en œuvre pour la caractérisation des microstructures, la morphologie et le comportement thermique de nos poudres initiales et produits sont présentées. La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour définir la structure. La DRX in situ a été effectuée pour détecter les transformations de phase en fonction de la température. La morphologie des poudres et des produits finaux est visualisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Une morphologie haute résolution est fournie via le microscope électronique à transmission (MET) ainsi que par diffraction électronique (SEAD). L'analyse différentielle thermique (ADT) est utilisée pour suivre le comportement des différentes poudres vis-à-vis du traitement thermique. Finalement, la nano-indentation a été réalisée afin d'en extraire les propriétés mécaniques du produit.

---

### III. 1 Détails expérimentaux

#### III. 1. 1 Préparation des échantillons

La préparation du mélange des poudres initiales pour la synthèse de la phase MAX 211 s'est en fait opérée en quatre étapes principales :

- choix des réactifs de départ
- choix de la stœchiométrie et du dosage
- Activation mécanique (broyage)
- compactage

##### III. 1. 1. 1 le choix des réactifs de départ

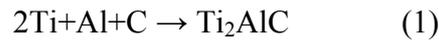
Des études antérieures sur la synthèse de la phase MAX 211 par combustion ont utilisés des combinaisons différentes de réactifs de départ à savoir : (Ti, Al, C) [1], (Ti, TiAl, C) [2], (Ti, Al, C, TiC et Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) [3]...etc. Le but ultime est celui de réduire le taux du TiC<sub>x</sub> qui se présente en qualité d'impureté très probable lors de l'utilisation du système (Ti, Al, C). Dans notre présente étude nous nous intéressons à la synthèse de la phase MAX 211 à partir des éléments (Ti, Al, C) comme réactifs de départ puisqu'il agit de la combinaison la plus facile à amorcer. Aussi, essayerons-nous de réduire le taux du TiC<sub>x</sub> par la combinaison des effets des paramètres aussi bien du procédé ETEPC ainsi que celui de l'activation mécanique (broyage). Les poudres utilisées proviennent toutes du même lot afin de ne pas influencer sur les réactions chimiques en raison des différences spécifiques (pureté, granulométrie, morphologie des particules). Le tableau suivant (III. 1) récapitule les caractéristiques des poudres utilisées.

Elément	Pureté %	Granulométrie µm	Référence
Aluminium (Al <sub>f</sub> )	99.5	>100	Skylighter
Aluminium (Al <sub>a</sub> )	99.5	< 100	Prolabo
graphite	99.5	<50	KGaA
Titane	99.8	<45	Aldrich

Tableau III. 1 : caractéristiques des poudres initiales. f: feuillet, a: atomisé

##### III. 1. 1. 2 Choix de la stœchiométrie et du dosage

En utilisant les éléments comme réactifs de départ, la synthèse de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC s'effectue à partir de la stœchiométrie suivante :



La pesée des poudres a été effectuée selon la stœchiométrie précédente avec une précision de  $10^{-4}$  g en utilisant une balance électronique de type OHAUS (modèle Analytical Plus).

### **III. 1. 1. 3 Activation mécanique**

Une fois que la pesée des poudres est effectuée, trois types de préparation des poudres initiales pour la synthèse de la phase MAX 211 sont utilisés.

#### **- Mode 1:**

Le mélange des poudres (Ti, Al, C) est homogénéisé pendant 12 h dans un mélangeur localement développé au laboratoire.

#### **- Mode 2:**

Le mélange des poudres (Ti, Al, C) est broyé ou activé mécaniquement (AM) pendant une heure. Le but de cette activation mécanique vise notamment à diminuer la granulométrie et à augmenter la surface de contact entre les éléments constituant la poudre initiale sans pour autant faire de la mécano-synthèse. Le broyeur utilisé dans ce travail est un broyeur planétaire de type pulvérisette P6 de Frisch (Fig. III. 1). Cette étape est réalisée pour les deux Stœchiométries suivantes :

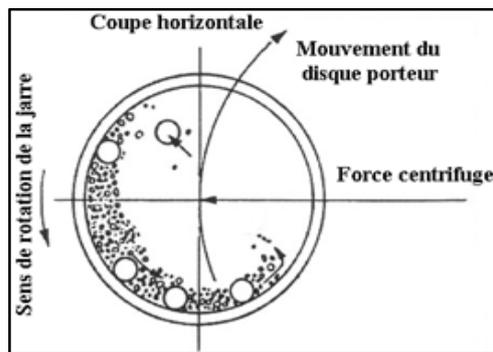
- (Ti, Al, C) : (1/1/1) : cette composition est utilisée dans la synthèse des échantillons et également dans l'essai de trempe. Le porte échantillon utilisé dans la trempe est un fil de tungstène.

- (Ti, Al, C) : (1/1.5/1) : cette dernière composition est plutôt utilisée dans l'essai de dilution.



**Figure III. 1 :** broyeur planétaire de type pulvérisette (Frisch 6)

Le broyeur utilisé est doté de jarres, pouvant contenir jusqu'à 10 billes de broyage de 1 à 2 cm de diamètre. La jarre est en rotation sur son axe et fixée sur un plateau. La Jarre et les billes peuvent être en acier chromé (comme c'est le cas dans ce travail), en agate,...etc. La vitesse de rotation du plateau peut varier de 60 à 480 tours / minute (P6). La vitesse de rotation est identique aussi bien pour le plateau que pour la jarre ; toutefois, les sens des deux rotations sont inverses afin d'engendrer des forces centrifuges (Fig. III. 2). Pour éviter l'échauffement important menant au soudage de la poudre, les cycles de broyage sont interrompus par des périodes de repos de 15 min. L'activation mécanique peut éventuellement durer quelques heures.



**Figure III. 2 :** Principe de fonctionnement du broyeur planétaire : mouvement des billes à l'intérieur des jarres [4].

### - Mode 3:

L'activation mécanique dans ce mode de travail est constituée de deux étapes:

**Etape 1:** Pour la synthèse de  $Ti_2AlC$  (équation 1), le mélange des poudres séparées (Ti, Al) est mécaniquement activé (AM) selon la stœchiométrie **(2T+Al)**.

**Etape 2:** le graphite est ensuite ajouté à la poudre résultante de la première étape puis l'activation mécanique de l'ensemble s'est effectuée selon les conditions résumées dans la section III. 1. 3. Le but de cette activation mécanique est essentiellement celui de diminuer la granulométrie et à augmenter la surface de contact entre les différents éléments (sans pour autant faire de la mécano-synthèse) et par suite changer l'environnement des particules de titane dans le mélange de poudres i.e., ultimement former des agglomérats de Ti-Al afin d'éviter le contact entre le titane et le carbone.

### III. 1. 1. 4 Le compactage

#### III. 1. 1. 4. 1 Compactage uniaxial à froid

Les poudres sont compactées uniaxialement à froid dans une presse de marque International Crystal Laboratoires (figure III. 3(a)). Sa capacité maximale est de 12 tonnes. La compaction et la mise en forme des échantillons secs s'effectuent d'abord en plaçant la poudre dans une matrice de forme cylindrique (figure III. 3(b)) puis en exerçant pendant cinq minutes un effort de 7000 Psi sur le poinçon supérieur. Les échantillons obtenus sont cylindriques de 13 mm de diamètre et d'environ 3-4mm de longueur et sont densifiés à 80 %  $D_{th}$  (Fig. III. 4). La densité des échantillons crus a été déterminée selon la relation  $d = m/v$  où  $m$  est la masse de l'échantillon et  $v$  son volume.



Figure III. 3 : (a) presse uniaxiale, (b) matrice

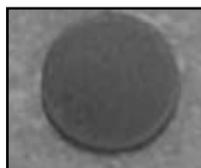


Figure III. 4: Echantillon cru après pressage uniaxial.

#### III. 1. 1. 4. 2 Compactage semi-isostatique

Le compactage semi-isostatique (essai-laboratoire) a été effectué en utilisant le sable comme environnement pour avoir un échantillon d'une forme conique destiné à l'essai de la trempe.

### III. 1. 2 Synthèse des échantillons

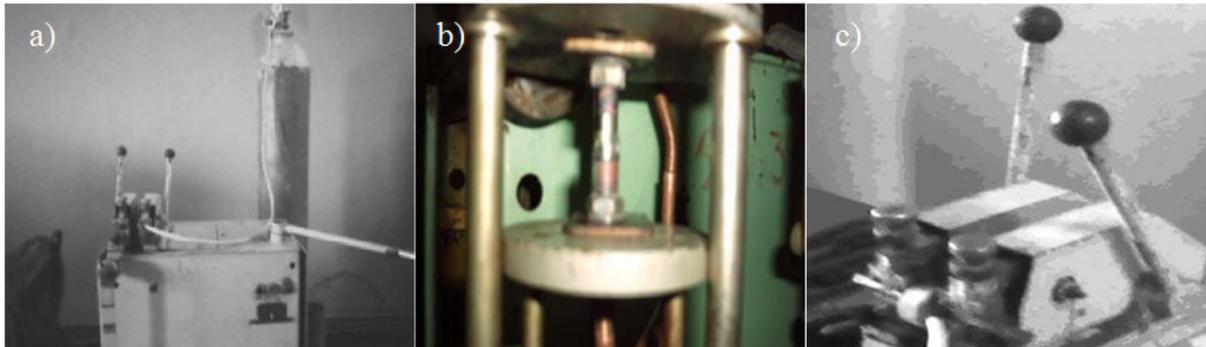
La synthèse des échantillons et l'essai de la dilution ont été effectués par la technique de l'explosion électrothermique sous pression avec confinement (electrothermal explosion under

pressure with confinement: ETEPC). Cependant, L'essai de la trempe a été réalisé en utilisant la combustion auto entretenue (SHS : Self-propagating High-temperature Synthesis).

### III. 1. 2. 1 ETEPC

Le procédé d'ETEPC présenté dans les figures (Fig. III. 5, 6) est accompli en trois opérations: le confinement, l'amorçage des réactions et la densification.

La figure III. 6 montre que L'échantillon (1) est introduit dans une matrice réfractaire verticale (2) pour assurer l'isolation électrique et éviter l'explosion et la déformation de l'échantillon pressé pendant la combustion. Un système hydraulique (3) contrôlé manuellement par un bras de levier (4) muni d'un manomètre (5) enregistre la pression exercée sur l'échantillon. Cette pression garanti le contact électrique et la densification durant le processus i.e., avant , au cours et après la combustion. L'échantillon est placé entre deux électrodes (figure 1.) assurant également la pression. Une des deux électrodes est mobile (poinçon (10)) et l'autre est fixe (contre poinçon (11)). L'alimentation (15) en courant élevé est assurée par un générateur ( $I_{MAX}= 3000$  A) permettant l'amorçage des réactions par effet Joule. Une pression de 19 MPa a été appliquée pendant la combustion et maintenue pendant 1 min après explosion thermique. L'amorçage de la réaction peut éventuellement être observé on laissant à dessein une partie de l'échantillon hors matrice réfractaire.



**Figure III. 5** : Photographie du réacteur de dispositif ETEPC (a) [5]. L'échantillon est confiné dans un tube de quartz (b) [1]. Dans notre cas l'échantillon est confiné directement dans un moule réfractaire (c) [6].

Il est à noter que deux paramètres déterminants (intensité de courant, densification) dans une réaction d'explosion électrothermique ont été optimisés après de nombreux essais d'amorçage. Ainsi, nous avons utilisé une intensité de courant électrique de 1000 A et une densification de 80 %  $D_{th}$ . Les conditions expérimentales pour la préparation des poudres ainsi que leur amorçage sont résumées dans les tableaux (III. 2, 3 et 4) suivant le type d'AM utilisé. Il est à préciser que la pression est maintenue pendant et après la combustion et que le temps de maintien après combustion est de soixante seconde.

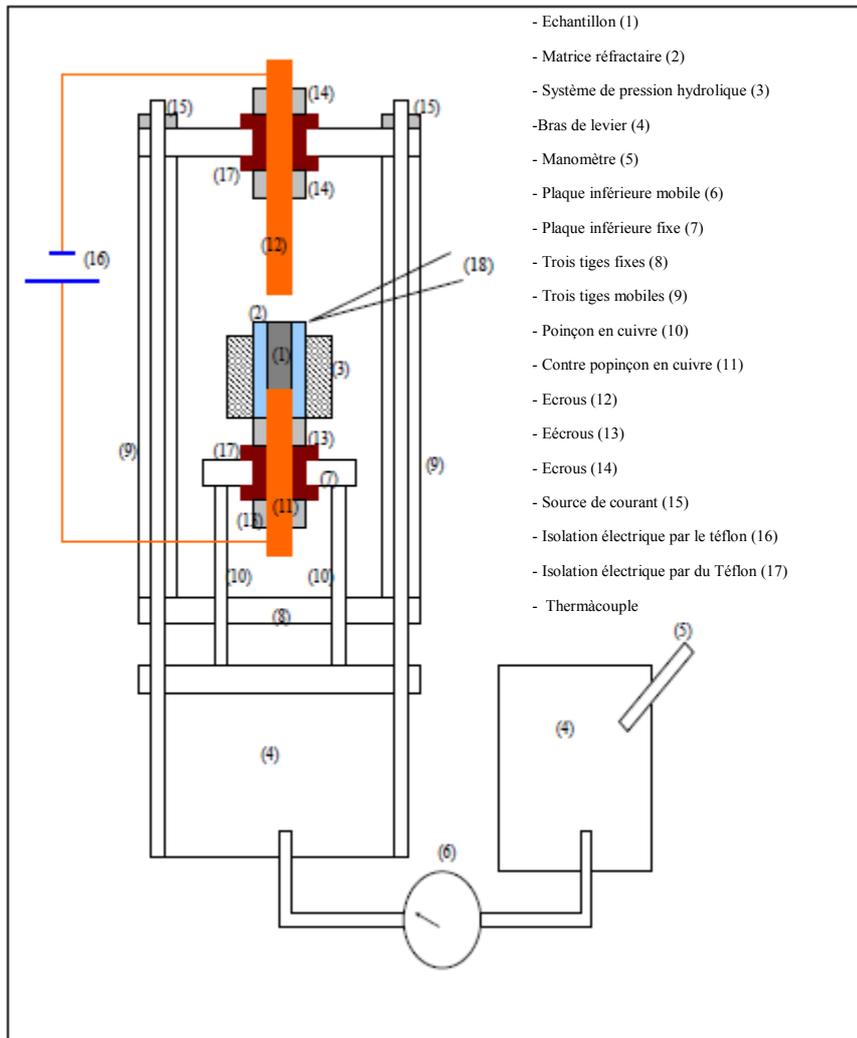
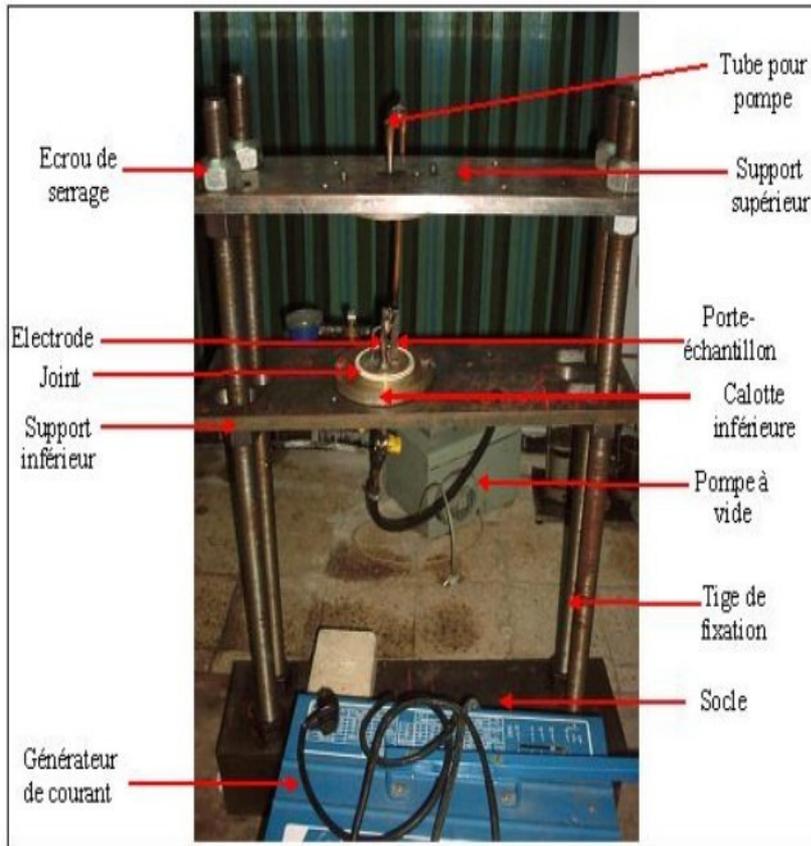


Figure III. 6: Schéma du dispositif d'ETEPC [1].

### III. 1. 2. 2 SHS

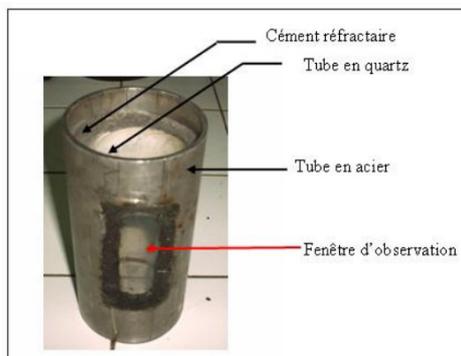
L'amorçage de la réaction SHS est réalisé par une plaque en graphite d'épaisseur 0.5 mm, liée à deux électrodes en cuivre et chauffée par effet joule en raison du passage d'un courant électrique fourni par un générateur de courant (12V, 200 A). La surface de l'échantillon et la plaque sont distantes de 0.5 mm garantissant un chauffage par rayonnement. L'amorçage et la combustion sont effectués sous flux d'argon pour éviter l'oxydation et la nitruration. Le dispositif expérimental est présenté dans la figure III.7.



**Figure III. 7:** Dispositif expérimental de l'auto-combustion (SHS) réalisé au niveau de notre laboratoire (LEREC).

Le dispositif SHS contient les parties suivantes:

- Une pompe à vide.
- Une chambre de réaction en acier inoxydable réfractaire et un tube de quartz pour assurer l'isolation thermique et éviter qu'une explosion ne se produise pendant la combustion (Fig. III.8). La chambre contient un hublot pour observer l'amorçage et la combustion.



**Figure III. 8:** chambre de réaction (LEREC).

- Un système d'amorçage composé d'une plaque de graphite connectée à deux électrodes branchées à un générateur de courant (Fig. III.9).
- Le porte échantillon: un fil de tungstène ou une plaque céramique.

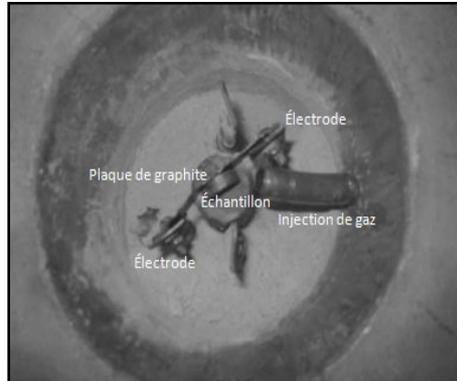


Figure III. 9: système d'amorçage [7].

### III. 1. 3 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales de préparation et de synthèse des échantillons pour les trois parties de notre étude sont résumées dans les tableaux III. (1, 2, 3). Les conditions expérimentales de gauche à la droite sont: le type de la poudre utilisée, l'intensité du courant (A), le temps d'ignition (min), le temps de maintien (s) et la pression appliquée (MPa). Al<sub>f</sub>: aluminium feuillet; Al<sub>a</sub>: aluminium atomisé ; Ti: titane ; C: graphite ;rpm: rotation par minute.

Echantillon	Conditions
1	(Ti, Al <sub>f</sub> , C) mélangés/ 1000/ 8 / 0/ 19
2	(Ti, Al <sub>f</sub> , C) mélangés/ 1000/ 8 / 30/ 19
3	(Ti, Al <sub>f</sub> , C) mélangés/ 1000/ 8 / 40/ 19
4	(Ti, Al <sub>f</sub> , C) mélangés/ 1300/ 6/ 0 / 19

Tableau III. 2: Conditions expérimentales des poudres mélangées pour la synthèse par ETEPC.

Echantillon	Conditions
(Dilution: ETEPC) 5	((Ti, 1.5 Al <sub>f</sub> , C), 1h, 20/1, 180 rpm)/ 1000/ 5/ 0/ 19
(Trempe : SHS) 6	((Ti, Al <sub>f</sub> , C), 1h, 20/1, 180 rpm)/ 150/ 3
7	((Ti, Al <sub>f</sub> , C) 1 h, 20/1, 180 rpm)/ 1000/ 2/ 0/ 19
8	((Ti, Al <sub>f</sub> , C) 1 h, 20/1, 180 rpm)/ 1000/ 2/ 30/ 19
9	((Ti, Al <sub>f</sub> , C) 1 h, 20/1, 180 rpm)/ 1000/ 2/ 40/ 19
10	((Ti, Al <sub>f</sub> , C) 1 h, 20/1, 180 rpm)/ 1000/ 2/ 50/ 19
11	((Ti, Al <sub>f</sub> , C) 1 h, 20/1, 120 rpm)/ 1000/ 4/40/ 19

**Tableau III. 3:** Conditions expérimentales de la synthèse par ETEPC des poudres broyées (mode 2).

Echantillon	Conditions
12	(E <sub>1</sub> ((Ti, Al <sub>f</sub> ), 30 min, 180 rpm ) + E <sub>2</sub> (C, 60 min, 120 rpm))/1000/ 0/ 0/ 19
13	(E <sub>1</sub> ((Ti, Al <sub>f</sub> ), 60 min, 180 rpm ) + E <sub>2</sub> (C, 60 min, 120 rpm))/ 1000/ 0/ 0/ 19
14	(E <sub>1</sub> ((Ti, Al <sub>a</sub> ), 60 min, 180rpm ) + E <sub>2</sub> (C, 60 min, 120rpm))/ 1000/ 0/ 0/ 19
15	(E <sub>1</sub> ((Ti, Al <sub>f</sub> ), 60 min, 180rpm ) + E <sub>2</sub> (C, mélange))/ 1000/ 0/ 0/ 19
16	(E <sub>1</sub> ((Ti, Al <sub>f</sub> ), 60 min, 180 rpm ) + E <sub>2</sub> (C, 60 min, 180 rpm))/ 1000/ 0/ 0/ 19
17	(E <sub>1</sub> ((Ti, Al <sub>f</sub> ), 60 min, 180 rpm ) + E <sub>2</sub> (C, 60 min, 180 rpm))/ 1000/ 0/ 20/ 0
18	(E <sub>1</sub> ((Ti, Al <sub>f</sub> ), 60 min, 180 rpm ) + E <sub>2</sub> (C, 60 min, 180 rpm))/ 1000/ 0/ 20/ 19

**Tableau III. 4:** Conditions expérimentales de la synthèse par ETEPC des poudres broyées (mode 3). E<sub>1</sub>: étape 1, E<sub>2</sub>: étape 2.

## III. 2 Techniques de caractérisation

Etant soucieux de la qualité des résultats des différentes caractérisations, nous avons pris tout le soin nécessaire pendant toutes les étapes de préparation afin surtout de bien découper et de polir nos échantillons.

### III. 2. 1 Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique qui convient pour la détermination des températures caractéristiques des transitions endothermiques et exothermiques. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon ( $T_e$ ) et un autre de référence ( $T_r$ ) inerte thermiquement en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation de température sous atmosphère contrôlée [8]. Le modèle de machine utilisé dans ce travail est NETZSCH STA 409 (*université Bejaia et Boumerdes*) muni d'un porte échantillon en alumine. Les échantillons traités sont sous forme de poudres et ne nécessitent aucune préparation. Les essais sont effectués sous flux d'argon entre la température ambiante et 1250 °C. La vitesse d'échauffement était de 30 °C/min.

### III. 2. 2 La diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse simple et non destructive qui permet d'identifier différentes phases et leur répartition dans l'échantillon, ainsi que la texture, la taille moyenne des grains, les contraintes internes, ... etc.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques ayant une longueur d'onde ( $\lambda = [0.5-50] \text{ \AA}$ ), comparables aux distances de séparation atomiques. Le phénomène de diffraction a été noté par Max Von Laue et intensivement étudié par sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg. La loi de Bragg est utilisée pour déterminer les pics de diffraction selon la formule:  $2d \sin \theta = n \cdot \lambda$  (1)

où  $d$  est l'espacement inter-réticulaire,  $\theta$  demi-angle de diffusion,  $n$  est l'ordre de diffraction et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X.

La diffraction des RX d'un faisceau monochromatique de RX diffusé à des angles distinctifs de chaque plan réticulaire produit par interférence constructive les pics de diffraction de RX indexés par les indices de Miller  $\{hkl\}$ . L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre [9].

L'identification des phases de nos échantillons a été effectuée par le diffractomètre X'pert analytical avec  $\text{Cu}_{k\alpha}$  comme onde de radiation et un pas de  $0.017^\circ$  (*Université de Bejaia et de M'sila*). Les pourcentages des phases ont été calculés suivant la formule (2).

$$W_x = \frac{A_x^{(hkl)}}{\sum_x A_x^{(hkl)}} \quad (2)$$

$W_x$  est la fraction estimée de la phase x et  $A_x^{(hkl)}$  est l'intensité intégrée du pic le plus intense [1]. L'affinement des diffractogrammes des poudres initiales a été accompli par le programme MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [10] basé sur la méthode de Rietveld [11]. Les échantillons analysés ont été sous forme de poudres ou massifs propres et polis.

### III. 2. 3 La diffractométrie des rayons X in situ

La diffractométrie des rayons X (T) a été utilisée pour l'étude des transformations des phases en fonction de la température (in situ) [12]. Elle est encore plus utile lorsqu'elle est accompagnée de d'autres méthodes d'analyses thermiques (ADT, DSC, ...etc.), donnant ainsi rentablement des informations sur l'identification des phases, la texture, la taille des cristallites, ...etc.

Les poudres préparées sont exposées au RX en fonction de la température avec des paliers de 4 min à chaque température sous vide secondaire. Les températures ont été choisies en se basant sur les pics de l'ADT: 500, 570 °C (*Centre de recherche nucléaire –Bérine-Algérie*).

### III. 2. 4 Méthode de l'immersion dans l'eau distillée: mesure de la densité

Cette méthode (ASTM D 792 and ISO 1183-1) consiste à introduire l'échantillon, dans le contenant posé sur la balance et attaché à un fin fil. Le liquide est soit de l'eau distillée ou de l'eau déminéralisée. On introduit l'échantillon doucement afin de prévenir l'emprisonnement de l'air. L'échantillon d'essai est pesé dans l'air et sa masse est enregistrée. Il est ensuite immergé dans de l'eau et la pesée du volume du liquide déplacé est également enregistrée. La densité de l'échantillon est ainsi le rapport entre sa masse à l'air libre et le volume déplacé [13]. La mesure de la densité a été effectuée à l'*université de Bejaia*.

### III. 2. 5 Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation des matériaux largement utilisée, principalement utilisée pour l'étude de la topographie de surface. Un faisceau d'électrons focalisé est balayé en continu à travers une surface d'échantillon. Lorsque le faisceau frappe l'échantillon, des électrons secondaires sont générés et différents rendements d'électrons provenant de différentes caractéristiques de surface donnent des informations topographiques. Une grande profondeur de champ est caractéristique pour le

MEB, c'est-à-dire que des objets à différentes hauteurs sont mis au point en même temps, ce qui est particulièrement avantageux dans l'analyse d'échantillons fracturés. La large plage de grossissement couvre l'intervalle de  $\times 10$  à  $\times 100000$ , avec une résolution allant jusqu'à quelques nm [14]. Le dispositif utilisé dans l'analyse de nos échantillons (imagerie et EDX) est de marque JEOL JSM-6360LV (*université Bejaia, université Blida*). Les images MEB des échantillons produits concernent des surfaces fracturées pour préserver la morphologie; donc aucune préparation préalable n'a été effectuée.

### **III. 2. 6 Microscope électronique à transmission**

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique d'analyse inestimable pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique. Le principe de fonctionnement du MET est très similaire à celui d'un microscope optique conventionnel, sauf qu'on utilise des électrons à la place de la lumière visible. La longueur d'onde des électrons hautement énergétiques (par exemple une tension d'accélération de 200 kV) est considérablement plus courte que la longueur d'onde de la lumière visible (400-750 nm). Cela conduit à une résolution de points beaucoup plus élevée (jusqu'à  $\sim 1 \text{ \AA}$ ), ce qui permet d'étudier les caractéristiques de l'échantillon au niveau atomique. Les conditions d'observation directe du réseau sont appelées imagerie MET à haute résolution (HR) ou à balayage (S). L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon dans un MET est non triviale. Outre la transmission, les électrons subissent l'absorption, la diffraction et la diffusion. En outre, Auger et les électrons secondaires sont émis, et les rayons X sont générés. L'analyse de ces signaux peut être utilisée pour extraire des informations sur la composition de l'échantillon, les impuretés présentes et la nature de la liaison entre les atomes. Ceci est souvent combiné avec un mode de balayage pour obtenir des cartes d'analyse correspondante pour une zone sélectionnée [15].

Bien que le MET soit généralement une technique non destructive, la préparation conventionnelle d'échantillons en couches minces pour l'analyse MET nécessite le découpage, le broyage et le broyage par faisceau d'ions afin de créer des régions transparentes aux électrons (épaisseur  $< 100 \text{ nm}$ ). Alternativement, un échantillon MET peut être préparé par faisceau d'ions focalisé (FIB), ce qui est plus coûteux et prend beaucoup de temps, mais cause moins de dommages à l'échantillon et permet de sélectionner une zone d'intérêt spécifique pour l'analyse.

Notre étude a été effectuée notamment à l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET) de type JEM-2100F, Japon. La poudre de l'échantillon a été broyée pour obtenir de fins grains suffisamment minces et transparents pour l'analyse MET. La poudre broyée est dispersée dans du méthanol et sonifiée pendant 10 min. La suspension est ensuite transférée mise sur une grille de Cu du MET (ayant un film de carbone troué) en déposant 1-2 goutte à l'aide d'une pipette. La grille est ensuite séchée à l'air pendant 5 à 10 minutes avant de l'introduire dans l'appareil MET. L'analyse MET a été effectuée à 200 kV pour le champ lumineux (BF), la diffraction électronique de zone sélectionnée (SAED) et l'imagerie haute résolution (HR). La transformation rapide de Fourier (FFT) est effectuée à l'aide d'un paquet de micrographies numériques. Une ouverture ayant un diamètre d'environ 250 nm est utilisée pour enregistrer les modèles SAED. *Les analyses par MET ont été effectués et interprétés par Dr. Sultan Akhtar et Pr. Tahar Laoui du département de génie mécanique (Université du roi Fahd de Pétrole et des minéraux (KFUPM), Dhahran, Arabie Saoudite).*

### **III. 2. 7 Nano-indentation**

La nano-indentation est une méthode de caractérisation des propriétés mécaniques locales des matériaux. Cette méthode suscite un grand intérêt dans le domaine des couches minces, des revêtements ou des matériaux massifs. Elle consiste à mesurer la profondeur d'une pointe (indenteur) de géométrie et propriétés mécaniques connues dans un matériau (très petite surface) pour s'informer sur ses qualités mécaniques. Un cycle charge-décharge est appliqué pour avoir la réponse élastique/plastique du matériau. La force appliquée est de l'ordre du micro-newton à quelques centaines de milli-newtons et les profondeurs correspondantes sont de quelques nanomètres à quelques micromètres. Les deux propriétés essentielles mesurées sont le module de Young (E) et la dureté (H). Les indenteurs utilisés sont généralement en diamant ou en saphir et ils présentent de nombreuses géométries à savoir: indenteur Berkovich; indenteur sphérique; indenteur conique; indenteur Vickers; indenteur coin-cube et poinçon plat [14]. Pour nos mesures, nous avons utilisé un nano-indenteur avec une pointe Berkovich muni d'un équipement CSM (*Centre de Développement des Technologies Avancées -CDTA- Alger*), sa résolution est de 0,04  $\mu\text{N}$  en vigueur et la charge est 100 mN.

## Références

- [1] A. Hendaoui. Optimisation des procédés SHS, MASHS et ETEPC pour l'obtention de phases MAX (poudres et matériaux denses) dans le système Ti-Al-C. Thèse, Université Paris 13, pp. 232, 2008.
- [2] M. Lopacinski, J. Puszynski, J. Lis. Synthesis of ternary titanium aluminum carbides using self-propagating high temperature synthesis technique. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84(12): 3051-3053, 2001.
- [3] L. Yeh, Y.G. Shen. Effects of TiC and Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> addition on combustion synthesis of Ti<sub>2</sub>AlC. *J. Alloys Compd.*, 470: 424-428, 2009.
- [4] C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling, Marcel Dekker, USA, p. 183, 2004.
- [5] B. Bendjemil, A. Lankar, A. Benaldjia, J. Messadi, D. Vrel. Combustion Synthesis: Novel Routes to Novel Molecular Nanomaterials. *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.*, 22(2) 119–124, 2013.
- [6] B. Bendjemil, A. Benaldjia, J. Bougdira, B. Malaman. Icosahedral Quasicrystalline Fe<sub>10</sub>Cu<sub>20</sub>Al<sub>70</sub> by Electrothermal Explosion: Structural and Magnetic Properties. *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.*, 19(3): 209–213, 2010.
- [7] B. Bendjemil, N. Segheri, W. Ramdane, A. Hafs, D. Vrel. SHS Quenching as a Route to Bulk Glassy Fe<sub>34</sub>Co<sub>34</sub>B<sub>10</sub>Si<sub>14</sub>Nb<sub>8</sub> Alloys. *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.*, 16(4): 231–234, 2007.
- [8] M.E. Brown. Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC): Introduction to Thermal Analysis. Springer, Dordrecht, pp. 23-49, 1988.
- [9] M. Aurelija. Thin Film Synthesis and Characterization of New MAX Phase Alloys. Licentiate Thesis, Linköping University. pp. 49 ; 2012.
- [10] L. Lutterotti. MAUD CSD Newsletter (IUCR), 24, 2000.
- [11] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* 2: 65, 1969.
- [12] M. Dapiaggi, Gilberto Artioli, Laszlo Petras. A newly developed high-temperature chamber for in situ x -ray diffraction: setup and calibration procedures. *The rigaku journal*, 19(1): 35-41, 2002.
- [13] R. Balthazard. La porosité des résines composites utilisées en odontologie : étude de son origine et évaluation de son influence sur différentes propriétés. Thèse, Université de lorraine, pp. 216, 2015.
- [14] A. Guitton. Mécanismes de déformation des phases MAX : une approche expérimentale multi-échelle. Thèse, Université de Poitiers, pp. 167, 2013.
- [15] N. Haddad. Etude des propriétés diélectriques des phases MAX par spectroscopie de pertes d'énergies des électrons. Thèse, Université de Paris XI Orsay, pp. 206, 2009.

# Chapitre IV

---

---

Résultats et discussions

---

---

## **Introduction**

Malgré les avantages industriels attractifs de la phase  $Ti_2AlC$  [1, 2, 3], sa mise en service dans les différents domaines d'application particulièrement à haute température (chapitre 2, section II. 3) est limitée par ses méthodes de synthèse coûteuses et difficiles soit sous forme massif ou en poudre. D'autre part, le problème majeur devant l'obtention d'un produit pure de la phase  $Ti_2AlC$  est la présence inévitable de la phase  $TiC_x$  dans le produit [4]. En effet, le chemin réactionnel aboutissant à la formation de la phase MAX  $Ti_2AlC$  dans le système Ti-Al-C commence par la fusion de l'aluminium, suivi par la formation des aluminures. La formation du  $TiC_x$  engendre ensuite une importante élévation de température de l'échantillon. Finalement, la formation des carbures ternaires (211 et 312) a lieu à son tour par précipitation [5,6]. Toutefois, l'ordre de ces deux carbures est le champ d'une polémique scientifique (partie 2). Donc, la présence de la phase liquide de l'aluminium et la formation de  $TiC_x$  constituent les étapes intermédiaires du chemin réactionnel de la formation de la phase  $Ti_2AlC$ . Malheureusement, l'aluminium liquide sert également d'agent de transport pour former un carbure de titane [7]. De surcroît, la stabilisation thermodynamique de  $TiC_x$  saturé par le carbone ou par l'insertion de l'aluminium dans la structure du  $TiC_x$  à haute température rend difficile sa réaction avec les aluminures pour former la phase  $Ti_2AlC$  pendant le refroidissement [8, 9]. Aussi, les études récentes de Hendaoui et al. [10] sur la synthèse de la phase 211 par SHS confirment l'augmentation du taux de  $TiC_x$  par le broyage. En conséquence, nos travaux sur la synthèse de la phase  $Ti_2AlC$  par ETEPC se sont concentrés sur la combinaison entre les différents paramètres du procédé (intensité et temps de maintien de courant électrique et densification) et le broyage afin d'éviter la formation de cette impureté. A cet effet, trois modes de broyage ont été employés: poudres mélangées (mode 1), broyées (mode 2) et broyées (mode 3).

# Partie 1

---

## Synthèse de la phase MAX $Ti_2AlC$ à partir des poudres mélangées: mode 1

Dans cette partie, nous présentons les résultats de l'ETEPC sur des poudres non activées (mélangées). Les paramètres étudiés sont les effets du maintien et l'intensité du courant électrique sur les caractéristiques de la combustion et la pureté du produit. La microstructure de la poudre initiale est effectuée par la diffraction des rayons X en utilisant le programme MAUD qui est basé sur la méthode de Rietveld pour l'affinement des profils des pics de diffraction. La structure et la morphologie des différents échantillons produits et des poudres initiales sont réalisées respectivement par DRX et microscopie électronique à balayage (MEB). L'analyse thermique de la poudre initiale est réalisée par analyse thermique différentielle.

---

## IV. 1. 1 Caractérisation des Poudres de départ

La préparation des échantillons pour la synthèse de la phase MAX  $Ti_2AlC$  est basée sur le mélange des précurseurs de départ notamment le titane, l'aluminium et le graphite compactés à 80 %  $D_{th}$  puis initiés à 1000 A sous une pression de 19 MPa. Les propriétés de la poudre du mélange des trois précurseurs (Ti,  $Al_f$ , C) sont présentées ci-dessous.

### IV. 1. 1. 1 Etude microstructurale

L'affinement Rietveld du spectre de diffraction des rayons X du mélange des poudres (Ti,  $Al_f$ , C) montre seulement la présence des pics de diffraction des éléments purs (figure (IV. 1)): le titane, l'aluminium et le graphite sont respectivement de structures hexagonal, cubique et hexagonal. Le tableau IV. 1 résume les propriétés microstructurales des précurseurs de départ.

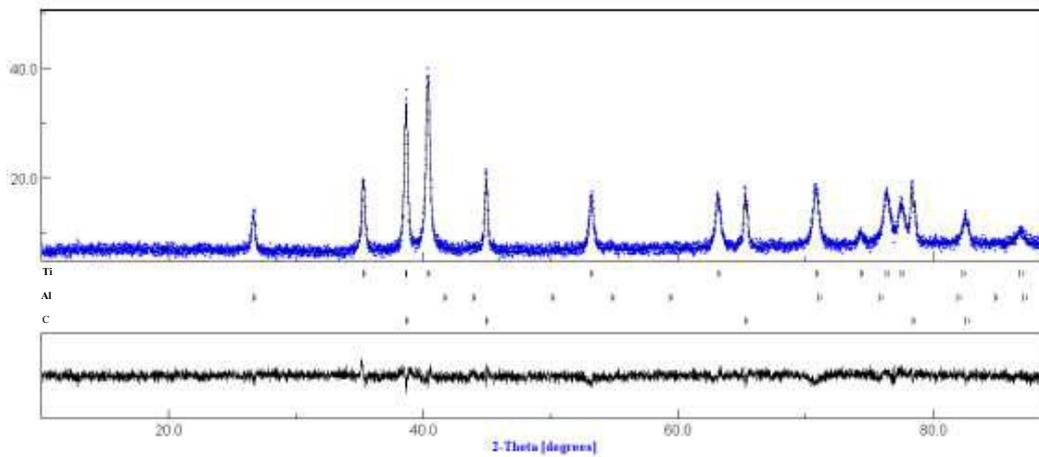


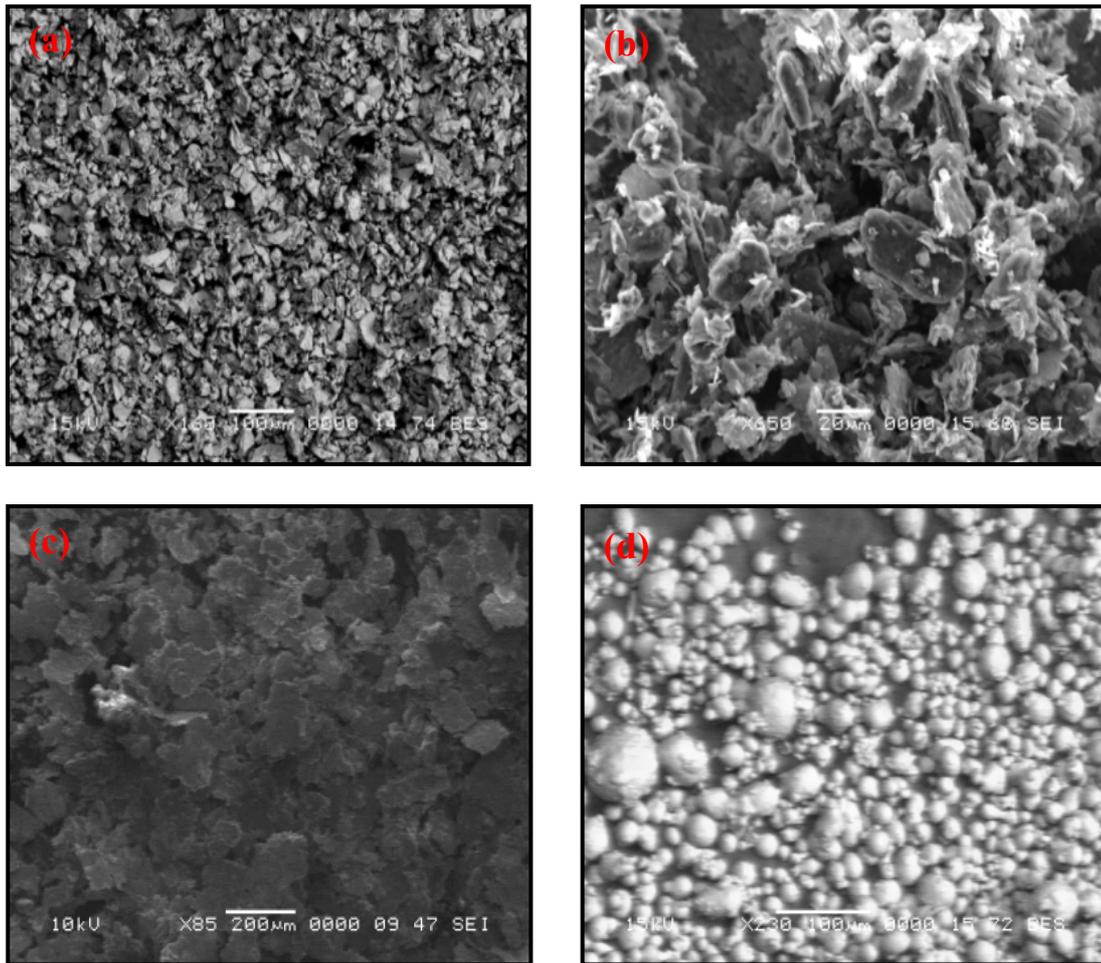
Figure IV. 1: Affinement Rietveld du diffractogramme du mélange des poudres (Ti,  $Al_f$ , C).

Elément	Taille descristallites ( $\text{\AA}^\circ$ )	Microdéformations (%)	GOF
Ti	1538,11±48,34	/	1,22
$Al_f$	4718,73±144,12	/	
C	1943,04±118,70	/	

Tableau IV. 1 : propriétés microstructurales des précurseurs de départ.

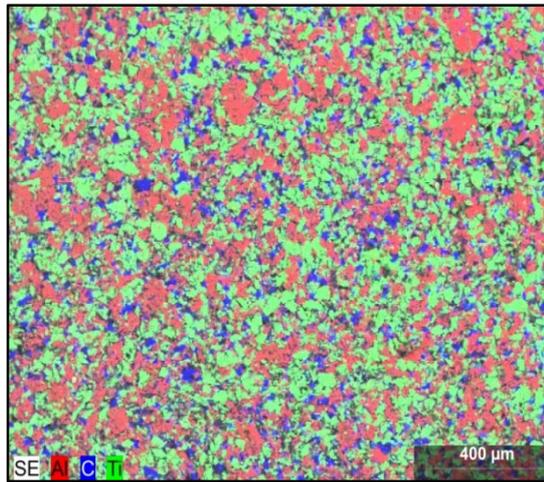
### IV. 1. 1. 2 Etude morphologique

La figure (IV. 2) présente les observations réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) sur les poudres des réactifs de départ (Ti, Al<sub>f</sub>, Al<sub>a</sub>, C). Nous remarquons que les particules de titane présentent une distribution homogène (Fig. IV. 2 (a)). Toutefois, une distribution granulométrique dispersée est observée dans le cas du graphite (Fig. IV. 2 (b)) et l'aluminium (Fig. IV. 2 (c, d)).



**Figure IV. 2** : Images MEB des particules des réactifs de départ : (a) titane, (b) graphite, (c) aluminium en feuillets (Al<sub>f</sub>) et (d) aluminium atomisé (Al<sub>a</sub>).

Aussi, la cartographie du mélange des précurseurs compactés (Fig. IV. 3) à 80 % de la densité théorique montre qu'il y a une distribution homogène des trois éléments (Ti, Al<sub>f</sub>, C).



**Figure IV. 3** : Cartographie des éléments dans le mélange des précurseurs (Ti, Al, C) compacté à 80 %  $D_{th}$ .

## IV. 1. 2 Synthèse des échantillons

### IV. 1. 2. 1 Effet du temps de maintien

#### IV. 1. 2. 1. 1 Résultats

Les résultats de DRX des poudres mélangées et amorcées à 1000 A pour différents temps de maintien sont présentés dans la figure IV. 4. Au sein de l'échantillon 1 (Fig. IV. 4 (a)), nous notons la présence des réactifs de départ (Ti (28.11 %), Al (13.23 %), C (4.71 %)) ainsi que des phases intermédiaires du system Ti-Al-C à savoir:  $TiAl_3$  (28.40 %),  $Ti_3Al$  (7.42 %),  $TiAl$  (12.70 %) et le  $TiC_x$  (5.42 %). Quand le temps d'application du courant électrique après amorçage est prolongé de 30 secondes (échantillon 2), nous remarquons (Fig. IV. 4 (b)) l'apparition des carbures ternaires ( $Ti_2AlC$  (11.10 %),  $Ti_3AlC_2$  (16.83 %),  $Ti_3AlC$  (3.67 %)), la présence des phases des intermétalliques ( $Ti_3Al$  (20.89 %),  $TiAl$  (16.04 %),  $TiAl_3$  (11.17 %)), le carbure de titane (3.71 %) et les réactifs de départ (Ti (11.94 %), Al (7.57 %), C (4.62 %)). Cependant, Une formation plus accrue de la phase MAX  $Ti_2AlC$  (30.04 %) est plutôt remarquée dans l'échantillon 3 (Fig. IV. 4(c)) où la durée du maintien est plus longue (40 s). Les phases  $Ti_3AlC_2$  (16.39 %),  $Ti_3Al$  (25.04 %),  $TiAl$  (14.72 %),  $TiC_x$  (2.64%), Ti (6.40 %) et C (4.09 %) sont également présentes.

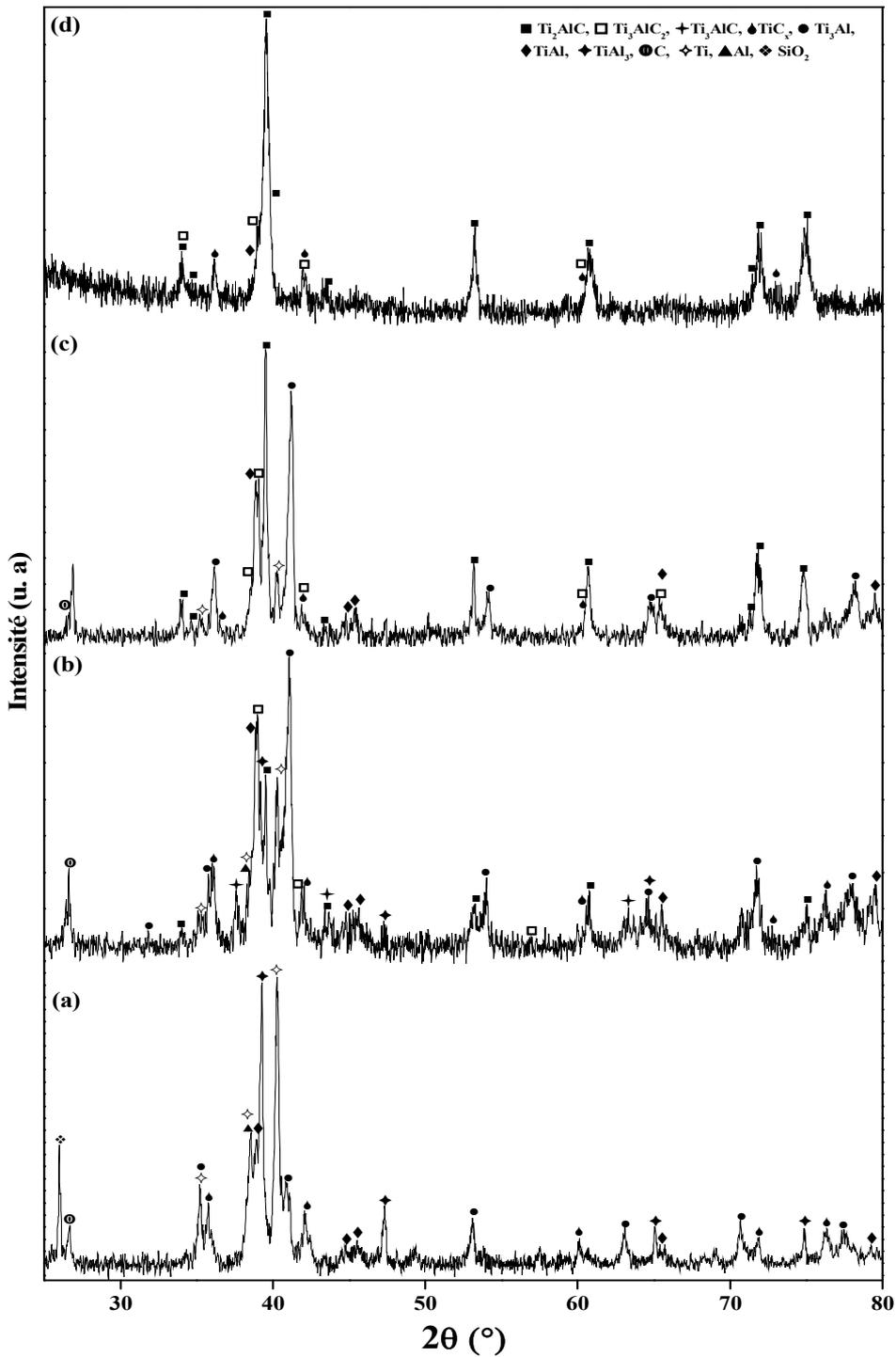
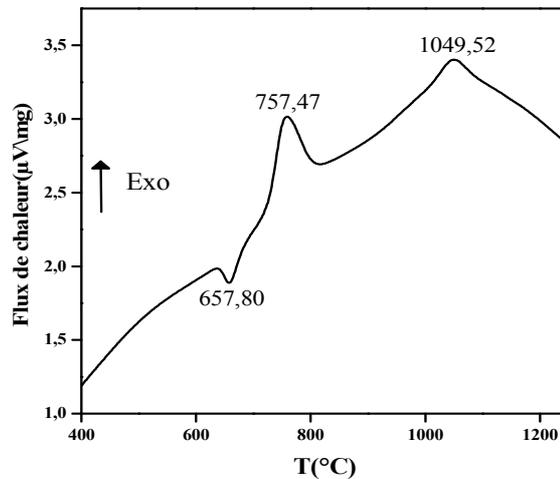


Figure IV. 4 : Spectres de DRX des échantillons: (a) 1, (b) 2, (c) 3 et (d) 4.

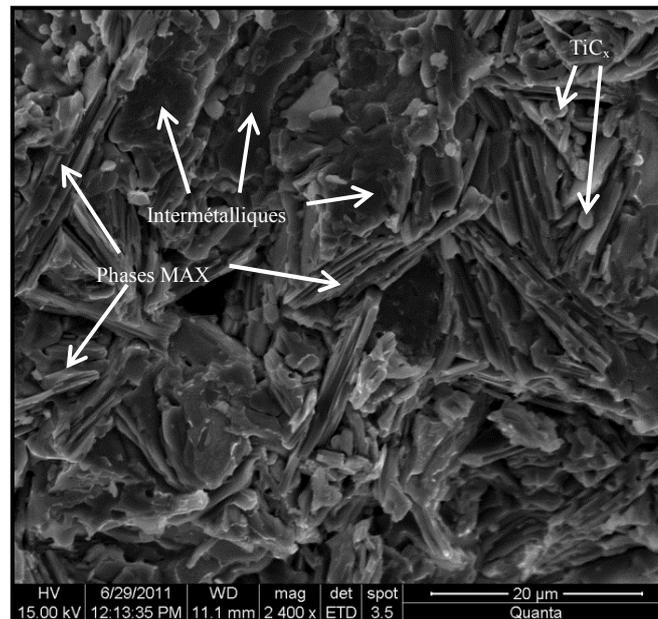
L'analyse différentielle thermique (Fig. IV. 5) de la poudre initiale utilisée dans la synthèse des échantillons (1, 2, 3, 4) montre un comportement évolutif vis-à-vis du traitement thermique. Effectivement, nous remarquons un pic endothermique aux alentours de  $657,80^\circ C$  indiquant la fusion de l'aluminium [11]. Aussi, d'après l'étude de Chunqing et al. [12], le pic

exothermique observé à 757,47 °C correspond bien à la formation des intermétalliques. L'autre pic exothermique et moins important situé à 1049,52 °C, il correspond par contre soit à la formation du TiC [13] ou à celle du Ti<sub>2</sub>AlC [14].



**Figure IV. 5:** Evolution de l'analyse thermique ADT de la poudre mélangée effectué à 30 °C/min sous flux d'argon.

La figure IV. 6 montre la surface fracturée du produit de l'ET de l'échantillon 3 contenant le taux le plus élevé de la phase MAX 211. Nous y remarquons la présence des deux phases MAX (211 et 312) sous forme de grains plats et stratifiés [15] avec des orientations aléatoires et également des grains sphériques de la phase TiC<sub>x</sub> et enfin des intermétalliques sous forme d'un fondu solidifié.



**Figure IV. 6:** Image MEB de la surface fracturée de l'échantillon 3.

### IV. 1. 2. 1. 2 Discussion

Le tableau (Tab. IV. 2) résume les pourcentages des phases présentes au sein des échantillons (1, 2, 3), calculés à partir des spectres des rayons X selon la formule 1 (chap. 3). A partir du tableau IV. 2 nous remarquons une diminution progressive des pourcentages des réactifs de départ ainsi que de l'intermétallique  $TiAl_3$  à mesure que le temps de maintien est prolongé. Ceci n'est pas le cas des intermétalliques ( $Ti_3Al$  et  $TiAl$ ) et des carbures ternaires. Il est à noter que l'intermétallique  $TiAl_3$  est toujours le premier à se former par combustion dans le système Ti-Al [16]. Ainsi, il est suggéré que cet avancement des réactions en fonction du temps de maintien du courant est associé à une augmentation de la température des échantillons.

Echantillon	Pourcentages (%)									
	C	Al	Ti	$Al_3Ti$	$TiAl$	$Ti_3Al$	$TiC_x$	311	312	211
1	4.71	13.23	28.11	28.40	12.70	07.42	5.42	/	/	/
2	4.62	7.15	11.94	11.17	16.04	20.89	3.71	3.67	16.83	11.10
3	4.09	/	6.40	/	14.72	25.04	2.64	/	16.39	30.04

**Tableau IV. 2:** Pourcentages de différentes phases au sein des échantillons 1, 2 et 3.

L'augmentation de la température de l'échantillon au cours de l'ETE est déterminée par la chaleur dégagée par les réactions chimiques et l'échauffement produit par le courant électrique [17, 18]:

- ✓ **À basse température (avant l'amorçage):** la température de l'échantillon augmente en chauffant par courant électrique jusqu'à la température l'amorçage  $T_{ig}$ .
- ✓ **À haute température (après l'amorçage):**

Exothermicité du système: la quantité de chaleur dégagée dépend du taux d'exothermicité des réactions chimiques qui se produisent après l'ignition et pendant le maintien. Comme nous montre les résultats de DRX (Fig. IV. 4), nous avons une évolution dans la nature des phases dans le produit en fonction du prolongement du temps de maintien.

L'intensité du courant électrique: la résistivité électrique des produits en appliquant le courant électrique contribue au maintien de l'effet joule [16] où l'état thermique de l'échantillon joue un rôle important c.-à-d. il y aura une variation dans la

résistivité électrique au cours du maintien jusqu'à l'achèvement des réactions. A titre d'exemple: la résistivité électrique de  $Ti_2AlC = 0,5 \mu\Omega.m$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C} = 1,8 \mu\Omega.m$  à  $1500^\circ\text{C}$  [19]. Au-delà, le maintien du courant électrique est plutôt considéré comme un frittage [18].

D'un côté l'intensité du courant électrique utilisée est suffisante pour l'ignition des réactions initiales (fusion d'aluminium et formation des aluminures) indispensables pour l'auto-initiation des réactions en chaîne constituants le chemin réactionnel aboutissant à la formation de la phase MAX 211 (c.-à-d. formation de  $TiC_x$  et précipitation de la phase 211). De l'autre, les réactions se sont plutôt interrompues même si le temps de maintien était long (cas de l'échantillon 3 maintenu pour une longue durée (40 s)). En effet, l'amorçage des trois échantillons (1, 2, 3) a bien duré plusieurs minutes (8 min) et les réactions ont subies une trempe justifiant la présence des réactifs de départ. Cependant, l'avancement partiel dans le taux des réactions est sûrement dû au maintien de l'échantillon sous haute température (générée par le maintien de l'effet Joule). Il faut bien comprendre alors que dans cette situation la chaleur est forcément insuffisante pour l'achèvement des réactions. Par suite, nous suggérons que les causes citées ci-dessous sont principalement responsables de l'altération des réactions pour ultimement former la phase 211:

### 1. Dispositif et paramètres du procédé ETEPC

- Dispositif: Il y a probabilité de fuite thermique due au contact confinement-échantillon-électrodes [10, 20]. A titre d'information, les fuites dans l'explosion thermique sont très éventuelles sauf si la vitesse de l'échauffement est faible [17]. Néanmoins, le contrôle de la vitesse peut se faire par le biais du courant électrique utilisé [21].
- Paramètres: le temps de maintien au cours duquel l'échantillon est soumis à une température élevée engendrée par l'effet Joule est insuffisant. Cet effet est aussi important que l'intensité du courant est élevée (1000 A). Pour pouvoir regarder l'effet du temps de maintien sur la cinétique des réactions, il faut absolument que la chaleur générée pendant le maintien soit plus importante que celle des fuites thermiques. Comme nous l'avons signalé, la pureté des produits obtenus s'améliore avec en augmentant le temps de maintien. Cela signifie que le temps de maintien peut partiellement compenser les fuites probables de la chaleur et garanti le l'achèvement des réactions. Des études antérieures concluent que la courte durée du procédé de synthèse (SHS) est la raison principale du faible rendement en phase MAX (i.e., les réactions s'interrompues) [10, 22].

## 2. Préparation des échantillons

- La granulométrie des précurseurs et les surfaces de contact entre les particules: la situation d'une granulométrie importante (Tab. IV. 1) et les faibles surfaces de contact comme c'est le cas à ce stade de travail (i.e., les poudres de départ sont seulement mélangées) requière une énergie très importante pour l'amorçage (temps de préchauffage) et l'auto-initiation des réactions [23]. Lors du préchauffage des échantillons (1, 2, 3) pendant 8 min, deux phénomènes peuvent éventuellement coexister. Il ya l'interaction de retard due à la formation du produit et à l'interaction d'accélération due au frittage (augmentation de la connectivité entre les réactifs). Toutefois, quand le préchauffage n'est pas assez long, l'effet du frittage est prédominant rendant plus important le contact entre les surfaces des réactifs. A cet effet, les interactions au cours de l'étape de l'explosion thermique sont bien plus fortes. Lorsque l'effet de l'accélération du frittage est à son maximum, l'influence du retard est alors importante [18]. C'est ce que nous admettons également dans notre cas.

- La géométrie réduite et la densité élevée de départ (80 %D<sub>Th</sub>) augmentent la diffusibilité thermique du système (par radiation) et écourte le temps de refroidissement.

Les résultats présentés ci-dessus montrent que l'achèvement des réactions aboutissant à la formation de la phase  $Ti_2AlC$  recherchée nécessite un apport de chaleur et un temps de maintien prolongé. Cependant, ces deux conditions ne sont pas réalisables avec les paramètres et les conditions de préparation des échantillons (1, 2, 3). Effectivement, nous ne pouvons pas établir un temps de maintien plus long à haute température à cause de la fusion des électrodes. Aussi, les fuites thermiques ne sont pas tout à fait contrôlables étant donné la nature du dispositif et la vitesse de l'échauffement limitée par la seule intensité du courant utilisé. De plus, un probable maximum de frittage est inévitable en raison d'un long temps de préchauffage (granulométrie importante des réactifs).

Donc, dans le but d'améliorer le rendement de la phase MAX 211 dans le produit, il est indispensable de chauffer par effet joule pour estomper les fuites et les dissipations de chaleur. En conséquence, dans l'étape suivante de notre investigation nous ferons l'effort, d'appliquer de forts courants électriques afin d'augmenter la température de l'échantillon et étudier les caractéristiques des produits de la combustion.

## IV. 1. 2. 2 Effet de l'intensité du courant électrique

### IV. 1. 2. 2. 1 Résultats

Comme il est visible dans La figure (IV. 4(d)), la phase  $Ti_2AlC$  est plus importante dans l'échantillon 4 amorcé sous 1300 A. Effectivement, nous constatons l'absence des réactifs et la présence des phases appartenant au stade avancé du chemin réactionnel. Nous observons en particulier la phase MAX 211. Les pourcentages des phases obtenues sont notamment:  $Ti_2AlC$  (62.90 %),  $Ti_3AlC_2$  (15.26 %),  $TiC_x$  (10.54 %) et  $TiAl$  (11.29 %). Nous remarquons également que l'ignition des réactions de l'échantillon 4 (1300 A) était plus rapide ( $\sim 6$  min). La durée de l'amorçage des échantillons 1, 2 et 3 était de 8 min. La figure IV. 7 montre que l'échantillon 4 est bien fritté et a fondu après amorçage à 1300 A.

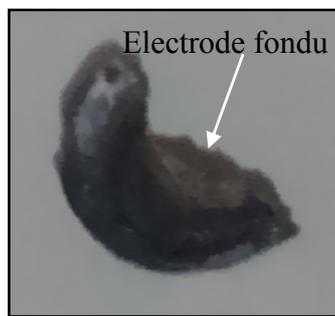


Figure IV. 7: Image de l'échantillon 4 après l'EET.

### IV. 1. 2. 2. 2 Discussion

Dans l'échantillon 4 l'obtention d'un rendement proche de 88 % en phases MAX (211, 312 %) et l'absence des réactifs de départ juste après amorçage c.-à-d. sans temps de maintien montre que la réaction est complète. Ainsi, l'augmentation de l'intensité du courant utilisé (1300 A) est bien à l'origine l'accroissement de la température au sein de l'échantillon 4 en raison d'un effet joule plus important [16, 21]. Dans le même contexte, nous remarquons dans l'échantillon 4 que le taux de saturation  $x$  de  $TiC_x$  est faible (i.e., de l'ordre de 0,52) ce qui est favorable pour une réaction avec les aluminures de titane pour enfin former la phase 211. Nous suggérons par conséquent que l'augmentation de l'intensité du courant (1300 A) diminue le temps de refroidissement à haute température. En fait, la vitesse de refroidissement est proportionnelle à la différence entre la température de combustion et la température d'amorçage [21]. Il faut alors éviter toutes les conditions qui ont un rôle à empêcher la formation des phases MAX lors du refroidissement [8, 9]. Nous citerons par exemple la saturation du  $TiC_x$  par le carbone C ou l'insertion des atomes de l'aluminium en substitution

dans la structure  $TiC_x$  [10]. Le calcul de  $x$  est effectué à partir du diagramme de la variation du paramètre cristallin  $a$  en fonction du rapport  $C/Ti$  pour le pic le plus intense de  $TiC_x$  [24]. Aussi, nous suggérons que la réduction du temps d'ignition à 6 min est le résultat d'une diminution dans la température d'amorçage et une augmentation dans la vitesse d'échauffement. En effet, la diminution de la température d'amorçage est expliquée par la destruction des couches d'oxyde présentes sur la surface des particules de titane. Le contact inter-particules est ainsi amélioré et par suite minimise la température d'ignition [25]. Par conséquent, l'augmentation de la température de l'échantillon et l'obtention d'un  $TiC$  de faible concentration  $x$  justifient ainsi l'avancement des réactions. Malgré l'amélioration notoire de la pureté du produit, il semble qu'un temps plus long à haute température est nécessaire pour l'achèvement des réactions. Malheureusement, l'intensité de courant utilisée (1300 A), a provoqué une importante élévation de la température de l'échantillon provoquant ainsi la déformation et une perte de masse dans l'échantillon particulièrement au centre et également la fusion des électrodes. Aussi, une éventuelle évaporation d'aluminium est proposée [4] en utilisant cette intensité (1300 A) ce qui influe sur la qualité des phases formées c.-à-d. en formant davantage de  $TiC_x$  résiduel dans le produit. En conclusion, l'utilisation d'une intensité de courant élevée et son maintien dans l'objectif de permettre l'achèvement des réactions sont bien inappropriés.

### **IV. 1. 3 Mécanisme de formation de la phase $Ti_2AlC$**

Les spectres des rayons-X de la figure IV. 4 nous permettent de suivre l'apparition ainsi que la disparition des différentes phases en fonction de la durée de maintien du courant électrique. Aussi, la courbe de l'analyse thermique ADT (Fig. IV. 5) nous indique l'ordre et la température de l'apparition des phases. Aussi, la courbe montre d'une façon évidente qu'il n'y a pas de réaction à l'état solide avant la fusion de l'aluminium. Une phase fondue et solidifiée dans l'échantillon 3 (Fig. IV. 6) est visualisée par microscopie à balayage MEB. Les résultats précédents (DRX, ADT et MEB) nous suggèrent que le chemin réactionnel aboutissant à la formation de la phase MAX 211 suit les étapes suivantes:

Au départ nous avons l'aluminium qui fond à  $660^\circ C$ . Les aluminures de titane tel que  $TiAl_3$  en premier ensuite le  $TiAl$  et le  $Ti_3Al$  se forment lors de la réaction entre l'aluminium fondu et les particules de titane. La chaleur dégagée peut sous des conditions favorables déclencher la formation du  $TiC_x$  accompagnée d'une importante quantité de chaleur. La température de combustion résultante, est suffisante pour entraîner la fusion du titane (Ti) n'ayant pas réagi et

également les aluminures de titane formés lors de la première étape de la réaction. En présence de cette température, le carbone n'ayant pas réagi pourra éventuellement être dissout dans le liquide. Vraisemblablement les phases ternaires peuvent par la suite se former par précipitation sous une morphologie lamellaire (Fig. IV. 6).

#### **IV. 1. 4 Conclusion**

Les résultats présentés ci-dessus montrent l'influence des paramètres opérationnels (temps  $t$ , courant  $I$ ) du procédé ETEPC sur les caractéristiques de la combustion (température, vitesse d'échauffement et de refroidissement, temps de synthèse, température d'amorçage) qui conditionne la nature et la qualité du produit.

Aussi, nous avons vu que le maintien du courant peut favoriser l'avancement des réactions (échantillon 1, 2 et 3) en compensant partiellement les fuites thermiques probables induites par le contact échantillon-électrode-confinement (échantillon 3) et la géométrie réduite de l'échantillon etc.

De plus, on s'est aperçu que la température de l'échantillon peut être contrôlée par un effet joule plus ou moins important selon l'intensité du courant utilisée (échantillon 4). Néanmoins, la température requise pour améliorer la pureté du produit en compensant les fuites thermiques (échantillon 4) est limitée en raison des électrodes en cuivre. L'augmentation de température entraîne la fusion des électrodes et de l'échantillon ainsi qu'une perte certaine de l'aluminium par sublimation. Par conséquent, pour produire un échantillon de haute pureté, l'utilisation de ce procédé n'est nullement conseillée si les électrodes sont en cuivre et les poudres sont de faible réactivité. Ce type de poudre nécessite une intensité de courant élevée et un long temps de préchauffage pour l'activation et l'achèvement des réactions.

Il est à noter ici, que parmi les avantages les plus importants de l'ETE est le contrôle de la vitesse de refroidissement qui présente un facteur clé dans la synthèse d'un produit en phase MAX de haute pureté. Une vitesse de refroidissement très élevée peut produire un carbure de titane faiblement sous-stœchiométrique prêt à réagir avec les aluminures de titane pour former les carbures ternaires.

Selon des études précédentes sur la synthèse de la phase 211 par SHS [10], le broyage des poudres est à l'origine d'un taux élevé de  $TiC_x$  dans le produit. D'autre part, cette étape s'avère importante puisqu'elle aide à augmenter la réactivité des poudres (connectivité entre les réactifs, granulométrie fine et injection des défauts) [26] et facilite ainsi leur amorçage [23]. En d'autres termes, le broyage donne la possibilité de réduire l'intensité du courant électrique. L'activation mécanique est de toute évidence la solution qui s'impose afin d'éviter

la fusion des électrodes et de profiter pleinement des performances du procédé ETEPC (synthèse et densification). A cet effet, dans l'étape suivante de synthèse, les poudres initiales seront activées mécaniquement pour réduire le besoin d'un excès de chaleur c.-à-d. réduire l'intensité de courant utilisée de 1300 A à 1000 A. Dans ce qui suit, le but sera alors celui de trouver un équilibre entre des conditions douces de broyage et une intensité du courant réduite afin que le taux de  $TiC_x$  dans le produit final puisse être réduit.

## Partie 2

---

---

### Synthèse de la phase MAX $Ti_2AlC$ à partir des poudres broyées: mode 2

Nous étudions dans cette partie l'application de l'ETEPC sur des poudres activées mécaniquement afin d'améliorer la pureté des produits de combustion. L'étude est portée sur les effets de l'AM et le maintien de l'intensité du courant électrique sur le comportement des échantillons préparés. Une discussion sur l'ordre d'apparition des phases ternaires et l'origine d'un taux élevé du  $TiC_x$  dans les produits est discutée. Aussi, un chemin réactionnel pour la formation de la phase MAX 211 a été proposé suivant les résultats obtenus. La microstructure, la morphologie et le comportement thermique des différentes poudres et produits ont été effectués respectivement par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse thermique différentielle.

---

---

## IV. 2. 1 Introduction

Nous avons proposé dans la partie précédente que l'AM des poudres présente une alternative pour résoudre le problème de l'utilisation d'une intensité de courant élevée qui provoque la fusion des électrodes et de l'échantillon ainsi que l'évaporation de l'aluminium. Donc, l'effet recherché de l'AM est celui du changement optimale des propriétés microstructurales et morphologiques des poudres pour que les réactions soient stimulées en même temps qu'un usage parfait du procédé est attendu. Ainsi, avant la combustion des échantillons, les poudres initiales ont subi une activation mécanique pendant une heure avec un rapport B/P 20/1 à une vitesse de 3 rot/s.

## IV. 2. 2 Effet de l'Activation mécanique

### IV. 2. 2. 1 Etude morphologique

Les images MEB de la poudre broyée est présentée dans la figure IV. 8. On remarque que les particules des précurseurs de départ sont aplaties, fracturées ou soudées. La déformation plastique des particules de la poudre due aux forces d'impact engendre la formation de particules de forme allongée. Aussi, l'élévation de la température locale peut favoriser le soudage en augmentant ainsi la taille des particules de poudre. On note aussi une inhomogénéité des particules qui paraissent sous forme d'agglomérats composées de fines et de grosses particules en raison de la coexistence du phénomènes de fracture et de soudage signifiant que l'équilibre n'est pas encore atteint. De plus, les images montrent de larges surfaces de contact entre les particules des réactifs de départ.

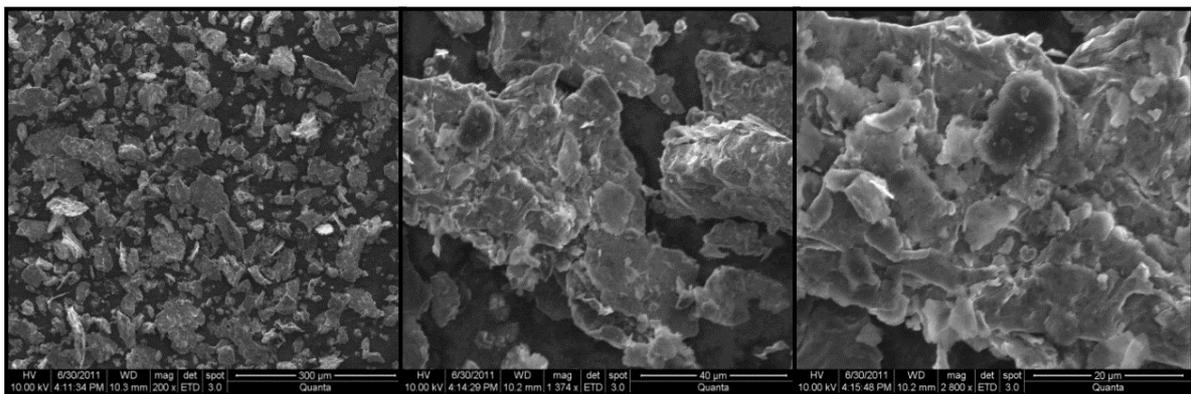
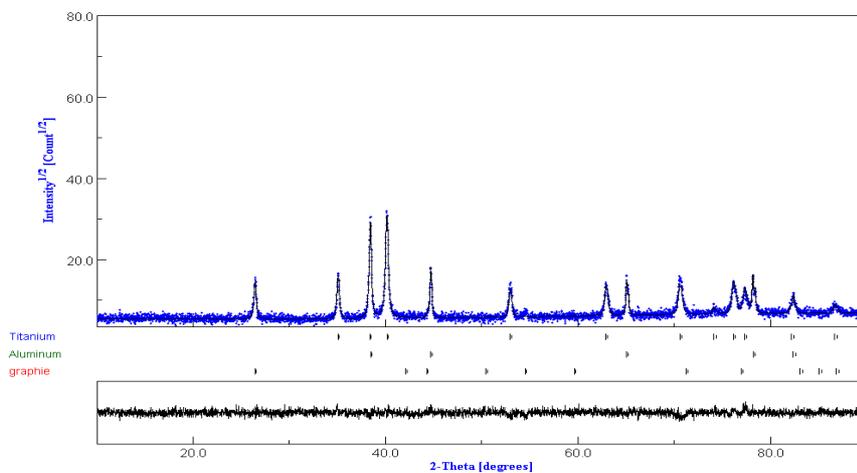


Figure IV. 8: les images MEB de la poudre broyée pendant une heure.

### IV. 2. 2. 2 Etude microstructurale

Le spectre des rayons X de la poudre broyée pendant une heure (Fig. IV. 9) montre uniquement les pics de diffraction des éléments pur et qu'aucune solution solide n'est formée. En se basant sur l'affinement Rietveld du spectre des RX de la poudre broyée, nous remarquons une décroissance de la taille des cristallites des éléments titane, aluminium et carbone par rapport à celles des poudres mélangées. Aussi, nous remarquons que les microdéformations sont plus importantes. Par conséquent des défauts ont été créés (lacune, dislocations, .....) en raison des déformations plastiques [26]. Les propriétés de la poudre broyée sont récapitulées dans le tableau IV. 3.



**Figure IV. 9:** Affinement Rietveld du diffractogramme du mélange de la poudre broyée pendant une heure.

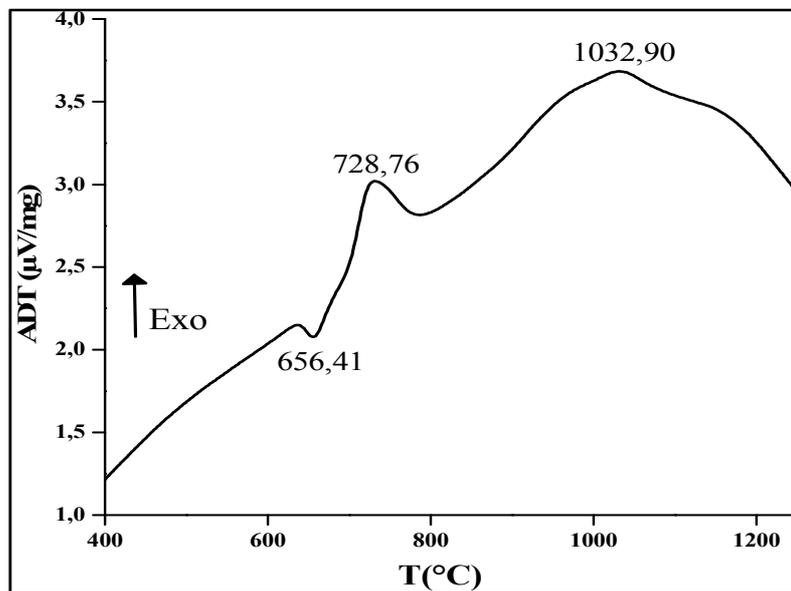
Elément	Propriétés microstructurales		
	Taille des cristallites (Å)	Microdéformations (%)	GOF
Ti	993.24±2,27	0,13	1,20
Al <sub>f</sub>	2266.52±164,44	0,18	
C	794.02±18.23	0,13	

**Tableau IV. 3:** Propriétés microstructurales de la poudre broyée pendant une heure.

### IV. 2. 2. 3 Etude thermique

La figure IV. 10 présente la courbe de l'ADT effectuée sur la poudre broyée pendant une heure sous atmosphère d'argon et avec une vitesse d'échauffement de 30 °C/min. Nous pouvons voir un pic endothermique à 656,41 °C qui correspond au point de fusion de l'aluminium [11]. On note aussi deux pics exothermiques situés à 728,76 et 1032, 90 °C

associés respectivement à la formation d'intermétalliques [27] et à la phase  $TiC_x$  [13] ou 211 [14]. La comparaison entre la courbe de l'ADT de la poudre mélangée et celle broyée montre la présence de pics similaires correspondant à la fusion de l'aluminium, la formation des intermétalliques et celle de la phase 211/ $TiC_x$ . On peut bien s'apercevoir qu'il y a un déplacement vers les basses températures pour la courbe correspondante à la poudre broyée. Nous notons également que le pic associé à la formation des intermétalliques est plus large et commence juste après la fusion de l'aluminium. Nous pouvons ainsi conclure que l'AM réduit le temps et la température de formation des phases. Autrement dit, l'AM accélère la cinétique des réactions en raison de la présence de larges surfaces de contact et des défauts ainsi que l'affinement des cristallites.



**Figure IV. 10:** Courbe de l'ADT de la poudre broyée pendant une heure effectué à 30 °C/min sous un flux d'argon.

#### IV. 2. 2. 4 Conclusion

Dans cette section nous nous sommes intéressés à l'influence de l'activation mécanique sur les propriétés microstructurales et morphologiques ainsi qu'au comportement thermique du mélange des précurseurs broyés. Nous avons vu que l'étape de l'activation mécanique augmenta la réactivité des poudres par affinement des cristallites, provoque des défauts et crée de large surfaces de contact entre les précurseurs. Par conséquent, ces changements dans la microstructure et la morphologie ont été à l'origine de la réduction du temps et de la température de formation des phases. Il est important donc de retenir que les changements que nous avons énumérés illustrent bien l'effet de l'AM sur le comportement du système étudié.

### IV. 2. 3 Classement de la formation des phases MAX $Ti_2AlC$ et $Ti_3AlC_2$

En utilisant différentes techniques et systèmes, des travaux antérieurs sur la synthèse des phases MAX 211 et 312 divergent quant à l'ordre d'apparition de ces deux phases en s'appuyant sur l'évolution structurale en fonction de la température. Wang et al. [28] ont préparé la phase 211 par pressage à chaud et ont déduit que la phase 312 était le produit de la décomposition de la phase 211 aux alentours de 1500 °C suivant la réaction  $211: 312 + Ti-Al$ . L'étude de Zhou et al. [29] se sont intéressés à la synthèse de la phase  $Ti_3AlC_2$  par SHS-SPS à partir des éléments. Ils proposent que la phase 211 se transforme en phase 312 à très haute température. Y. Zou et al. [30] ont élaboré quant à eux la phase 312 à partir du mélange  $Ti/Al_4C_3/TiC$  (7:1:3) entre 1250–1500 °C. Ils mentionnent que la phase 211 est une phase intermédiaire au cours du frittage à 1300°C. La phase  $Ti_3AlC_2$  a été synthétisée par frittage réactif [31] en utilisant les éléments Ti, Al, C comme précurseurs de départ. Ils concluent que les phases  $AlTi_3$ ,  $AlTi$ ,  $Ti_3AlC$  et  $Ti_2AlC$  sont des phases intermédiaires dans le mécanisme réactionnel aboutissant à la formation de la phase 312. Han et al. [10] ont fabriqué plutôt la phase  $Ti_3AlC_2$  par pressage à chaud en utilisant le mélange  $TiC_x/Al$  et affirme que la phase 211 est une phase intermédiaire dans la synthèse 312. Rogachev et al. [8] n'ont malheureusement pas pu confirmer clairement le classement de la formation des phases MAX 312 et 211 en utilisant la technique DRX résolu en temps (TRXRD). Par conséquent, afin de bien contrôler la pureté du produit synthétisé, l'ordre d'apparition des phases intermédiaires dans le système étudié (Ti-Al-C) au cours de la combustion doit nécessairement être préalablement connu. Cet ordre, conditionne de toute évidence notre choix de la manière de préparer les poudres initiales (temps de maintien, intensité du courant électrique et les variables de l'AM. Ainsi, pour établir l'ordre de formation des phases MAX 211 et 312 selon nos conditions de travail, nous avons jugé utile de procéder par deux voies expérimentales :

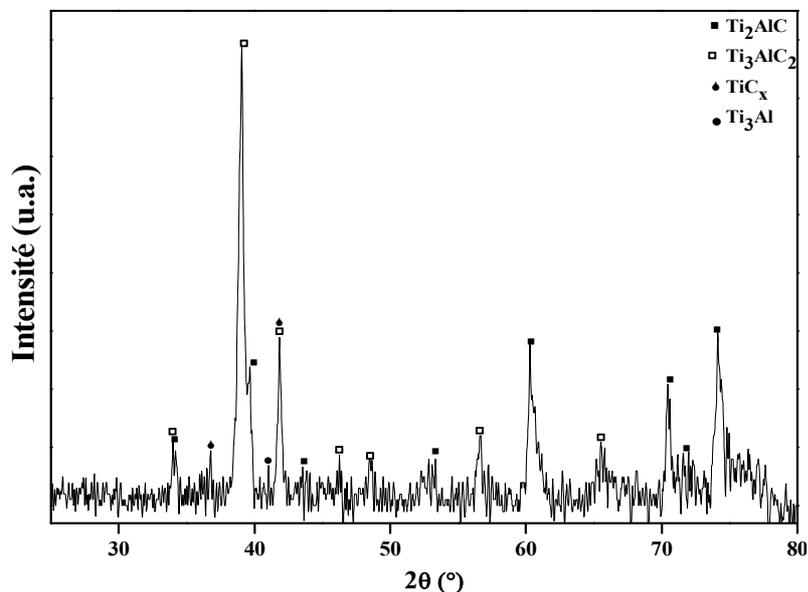
- **La dilution**: elle a pour effet de réduire la température du système et s'effectue par ajout d'un excès de l'un des précurseurs ou l'une des phases intermédiaires [10]. Dans notre cas, nous avons utilisé lors de l'utilisation du procédé ETEPC un excès de 0,5 moles d'aluminium.

- **La trempe**: elle réduit la température de l'échantillon suivant l'axe de la propagation de l'onde de combustion. Elle se fait de plusieurs manières: trempe dans l'eau [33], système échantillon-conducteur thermique [10] et géométrie de l'échantillon [34]...etc. Dans notre étude, nous avons choisi pour la trempe un échantillon de forme conique mais le procédé dans ce cas est plutôt la SHS où l'amorçage se fait suivant une extrémité.

### IV. 2. 3. 1 Résultats et discussion

#### IV. 2. 3. 1. 1 La dilution

Le diffractogramme présenté dans la figure IV. 11 montre bien que l'échantillon 5 est constitué principalement de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$ . Les phases  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3Al$  et  $TiC_x$  sont également présentes. La dilution d'un système par ajout d'un excès de l'un de ces précurseurs se caractérise par la diminution de la température de ce dernier puisque l'ajout agit bien comme diluant en absence de réaction permettant de le consommer complètement [10]. Pratiquement, l'ignition de l'échantillon a duré 5 minutes. La prédominance de la phase 312 dans l'échantillon dilué est associée à la diminution de la température de l'échantillon. Il est alors, tout à fait plausible de conclure que la phase 312 se forme bien avant la phase 211.



**Figure IV. 11:** Profil du spectre de DRX de l'échantillon 5 dilué selon la stœchiométrie (Ti /Al /C : 1/1.5/1).

#### IV. 2. 3. 1. 2 La trempe

Il est toutefois, utile de mentionner que l'échantillon 6 utilisé dans la trempe a la forme conique. L'amorçage a été effectué à partir de l'extrémité ayant grand diamètre. Après combustion, l'échantillon (Fig. IV. 12) a été fracturé en trois parties égales. Il est à noter que l'échantillon produit était constitué d'une suite séquentielle d'anneaux. Ceci s'explique par le fait que la combustion était instable suite à la variation de la vitesse de propagation de l'onde de combustion en fonction du diamètre de l'échantillon conique.



**Figure IV. 12:** Image de l'échantillon 6 de forme conique après combustion.

Les profils de DRX des trois parties sont présentés dans la figure IV. 13. Les pourcentages des phases présentes dans les trois parties de l'échantillon 6 sont présentés dans le tableau IV. 4. La Figure IV. 13 montre une présence de phases identiques: 211, 312, TiAl, TiC<sub>x</sub> et Ti. Le taux de la phase 211 diminue suivant le sens de la propagation de l'onde de combustion (en allant des grands vers les petits diamètres). Au contraire on enregistre un taux accru de la phase 312 ainsi qu'une augmentation du pourcentage totale des impuretés TiAl et TiC<sub>x</sub> (tableau IV. 4). La présence des phases identiques dans les trois parties de l'échantillon 6 indique que la dégradation de la température de l'échantillon suivant la décroissance du diamètre du cône n'était pas importante. En effet, les échanges thermiques par convection et rayonnement sont plus importants dans le cas des petits diamètres. Ceci augmente la vitesse de refroidissement et diminue le temps du maintien à haute température produisant ainsi la trempe des réactions. Toutefois, la modeste dégradation de la température de l'échantillon est évidemment liée au degré élevé de l'activation mécanique de la poudre ayant partiellement estompé l'effet de la trempe. Comme nous l'avons montré au paragraphe (IV. 2. 2. 4), l'AM soutient la cinétique des réactions. Cependant, la légère différence dans les pourcentages de ces phases au sein des quatre parties est liée probablement à la différence du temps de maintien de chaque partie à haute température. Par conséquent, la décroissance de la température suivant les petits diamètres associée à une diminution du taux de la phase 211 vis-à-vis de l'augmentation du taux de la phase 312 confirme que la phase 312 se forme avant la phase 211 et représente une phase intermédiaire dans le chemin réactionnel de la formation de la phase 211 dans le système Ti-Al-C.

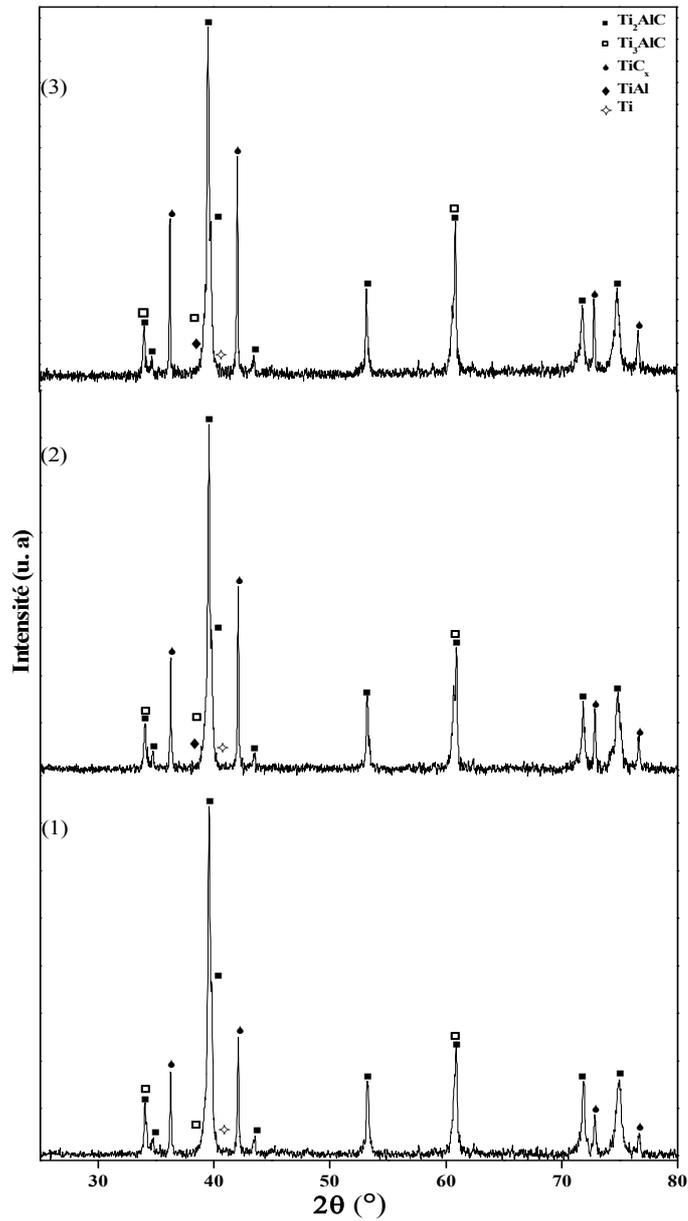


Figure IV. 13: Spectres de DRX des trois parties de l'échantillon de la trempe.

Phase	Partie		
	1	2	3
Ti	4.56	2.82	2.61
TiAl	/	3.63	4.04
TiC <sub>x</sub>	22.82	29.85	32.10
Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	5	7.47	9.27
Ti <sub>2</sub> AlC	67.61	56.21	51.97
S <sub>imp</sub>	27.82	43.77	48.02

Tableau IV. 4: Pourcentage des phases dans les trois parties de l'échantillon 6. La partie 1 est la partie à grand diamètre. S<sub>imp</sub>: somme des impuretés.

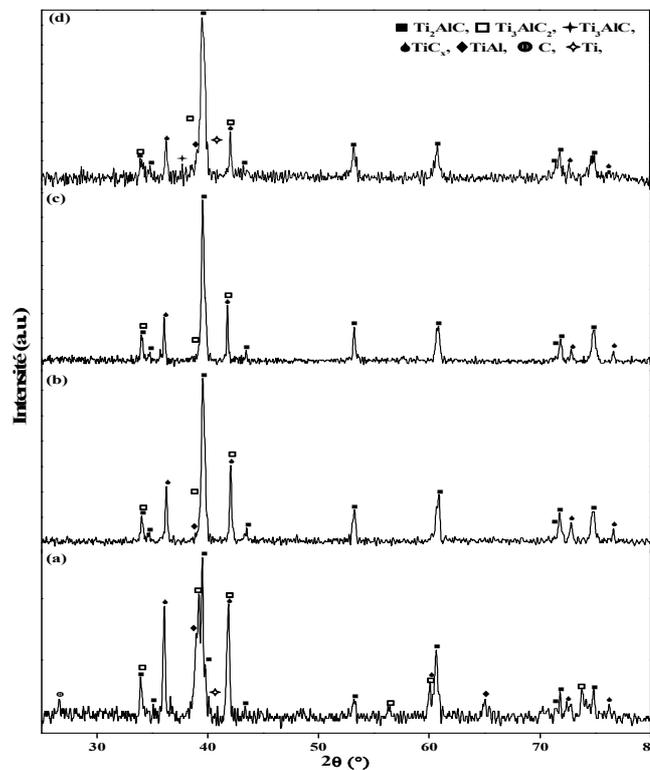
### IV. 2. 3. 2 Conclusion

Les résultats obtenus de la dilution et de la trempe montrent que la diminution de la température de l'échantillon est associée à la diminution du taux de la phase 211 indiquant que la phase 312 se forme avant la phase 211. En outre, elle constitue une phase intermédiaire dans le chemin réactionnel de la formation de la phase 211.

### IV. 2. 4 Effet du temps de maintien

#### IV. 2. 4. 1 Résultats

La figure IV. 14 présente les spectres de DRX des produits des échantillons 7, 8, 9 et 10 préparés à partir d'une poudre broyée pendant une heure et maintenue sous courant électrique respectivement pendant 0, 30, 40 et 50 secondes.



**Figure IV. 14:** Difractogramme de DRX des échantillons (a) 7, (b) 8, (c) 9 et (d) 10.

Le spectre de DRX (Fig. IV.14 (a)) du produit de l'échantillon 7 élaboré sans maintien de courant électrique montre la présence du titane (9.84 %), carbone (3.78 %),  $Ti_2AlC$  (29.73 %),  $TiC_x$  (17.61 %),  $Ti_3AlC_2$  (23.05 %) et  $TiAl$  (15.96 %). Le meilleur échantillon est notamment le numéro 8 (Fig. IV. 14(b)) maintenu à 30 secondes sous 1000 A. Ce dernier échantillon renferme une présence majoritaire de la phase  $Ti_2AlC$  (56.09 %) en plus du  $Ti_3AlC_2$  (11.92 %), le  $TiAl$  (04.52 %) ainsi que le  $TiC_x$  (27.46 %). Par contre, dans l'échantillon 9 (Fig. IV.

14 (c)) où le maintien du courant était 40 secondes, nous constatons la disparition du TiAl mais une présence des phases  $Ti_2AlC$  (69.24%),  $TiC_x$  (23.13 %) et  $Ti_3AlC_2$  (7.62%). Par rapport à la synthèse de l'échantillon 10 (Fig. IV. 14 (d)) caractérisée par un temps de maintien 50 s, nous nous rendons compte d'une augmentation des phases intermédiaires à savoir  $Ti_3AlC_2$  (16.91%),  $Ti_3AlC$  (4.18 %),  $TiC_x$  (13.45 %), Ti (10.57%) et TiAl (8.69%) au détriment de la phase MAX 211 (46.18%).

#### **IV. 2. 4. 2 Discussion**

La comparaison entre le résultat de DRX du produit de l'ET de l'échantillon 1 de la première série (poudres mélangées) et celui de l'échantillon 7 où la poudre a été activée mécaniquement pendant une heure et amorcée sous les mêmes conditions (intensité de courant I et temps de maintien) montre qu'un meilleur avancement est intervenu dans le chemin réactionnel menant à la formation de la phase MAX 211. Nous notons la disparition de l'aluminiumle  $TiAl_3$  et  $Ti_3Al$ . Nous avons relevé l'apparition des phases ternaires. Aussi, l'amorçage des échantillons broyés (7, 8, 9 et 10) sous 1000 A était plus rapide (2 min) en comparaison avec celui des poudres 1, 2, 3 (8 min) et l'échantillon 4 (6 min). Cet amorçage rapide (2 min) est bien marqué dans la courbe de l'ADT de la poudre broyée. Il faut savoir que l'AM des poudres mélangées réduit le temps et la température de formation des phases. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'AM réduit la granulométrie, accroît les surfaces de contact entre les précurseurs et augmente également le taux des microdéformations en raison de la présence de la concentration des défauts aussi bien ponctuels que linéaires rendant la réactivité des poudres plus importante. Un court-circuit de diffusion est éventuellement stimulé [26]. Toutes ces raisons expliquent donc bien l'avancement des réactions et l'amorçage rapide de l'échantillon 7.

Il est important de souligner dans ce cadre que malgré tous les avantages de l'AM et son effet sur les caractéristiques de l'amorçage (temps et température d'ignition) et le taux d'avancement des réactions, la présence des réactifs de départ dans le produit de l'échantillon 7 est malheureusement toujours constatée. Ainsi, par analogie avec les échantillons des poudres mélangées dans le mode 1, la présence des réactifs est interprétée par la présence des facteurs suivants:

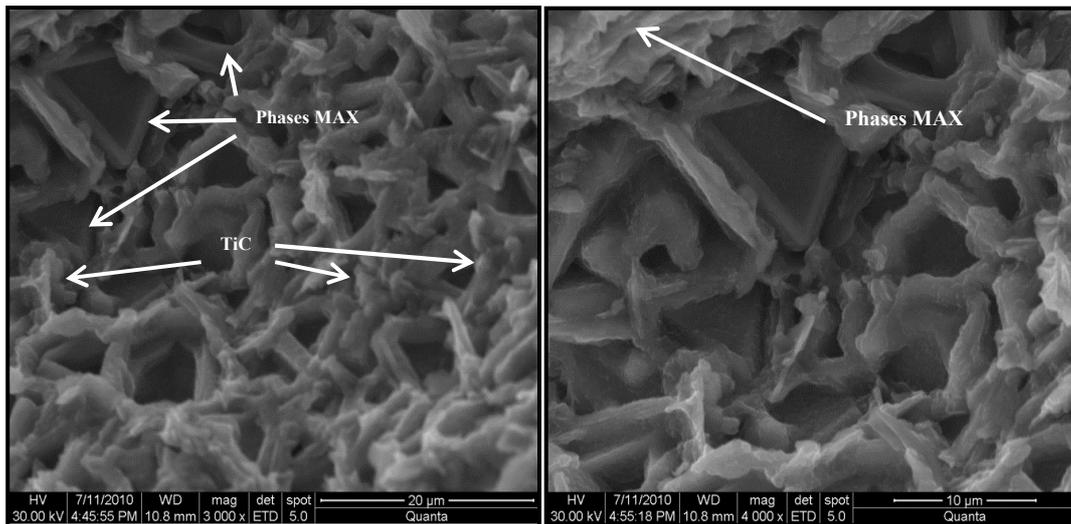
- la courte durée de maintien du courant électrique. Certainement, les résultats de DRX de l'échantillon 8 montrent qu'avec un maintien prolongé (30 s), l'accomplissement des réactions est meilleur.

- les fuites de chaleurs dues au contact confinement-échantillon-électrodes [10, 20] et la géométrie réduite de l'échantillon. Il faut mentionner également que la densité élevée de départ augmente la diffusivité thermique.

- l'activation mécanique est certainement favorable à l'amorçage et l'accomplissement des réactions mais son effet n'est pas suffisant pour arrêter la trempe des réactions (échantillon 7). Ainsi, pour le moment, seuls les deux premiers facteurs sont à incriminer.

Comme on peut le constater dans la synthèse des échantillons 8 et 9, l'AM associée au prolongement du temps de maintien donne une meilleure conversion des réactifs de départ par rapport à l'échantillon 7 et aux échantillons de la première série (poudres mélangées) initiés sous les mêmes conditions. Plus le temps de maintien est long, plus il en résulte de réactions exothermiques. Ainsi, nous pouvons déduire que le temps de maintien est un facteur crucial pour l'achèvement des réactions. Toutefois, Un maintien prolongé à haute température pour des échantillons activé mécaniquement peut être néfaste pour un meilleur rendement en phase MAX comme dans le cas de l'échantillon 10. Dans ce dernier, une décomposition de la phase 211 à lieu à cause d'un maintien sous 1000 A pendant 50 secondes. Cette durée prolongée est clairement suffisante pour augmenter la température de l'échantillon au-delà de la température de la décomposition de la phase MAX 211(1500°C [28]) en phases intermédiaires telles que les intermétalliques Ti-Al et 312. Dans ce cas, une évaporation de l'aluminium est fort probable [4]. Cette augmentation de température est due au taux accéléré du dégagement de la chaleur à partir des réactions et au maintien de l'effet Joule engendré par la variation de la résistivité électrique des phases présententes en fonction de la température.

La figure (IV. 15) montre les micrographies de la surface fracturée du produit de l'échantillon 9 possédant le taux le plus élevé en phases MAX 76.86 % (211 (69.24 %), 312 (7.62 %)). Des particules sphériques de  $TiC_x$  sont visibles et forment des agglomérats alors que les grains de phases MAX sont caractérisés par une morphologie stratifiée [15]. Nous pouvons également remarquer l'existence d'une certaine porosité.



**Figure IV. 15:** Images MEB de la surface fracturée l'échantillon 9.

#### IV. 2. 4. 3 Conclusion

Nous avons vu que l'étape de l'activation mécanique des poudres introduit des modifications microstructurales et morphologiques en réduisant le temps et la température de formation des phases. Aussi, nous avons bien montré que ces modifications ont un effet direct sur la qualité des produits de l'EET. En effet, on a constaté qu'une amélioration notable dans l'achèvement des réactions a lieu dans les échantillons élaborés avec les mêmes conditions de synthèse des poudres mélangées de la première partie. Cependant le rendement de la phase MAX 211 est toujours faible et que les précurseurs sont présents indiquant une trempe des réactions pendant la combustion. Nous attribuons cette trempe à la courte durée de maintien du courant ou à la fuite de chaleur et à l'insuffisante réactivité des poudres. Prolonger le temps de maintien pour remédier à ces effets engendre soit un taux de  $TiC_x$  élevé soit une décomposition des produits. Nous nous intéresserons alors à identifier les causes du taux élevé de  $TiC_x$ .

#### IV. 2. 5 Taux de $TiC_x$ : causes et solutions

##### IV. 2. 5. 1 Les causes

Le taux de la phase 211 dans le produit de l'échantillon 9 est appréciable en raison des bienfaits apportés par l'utilisation de l'AM. Toutefois la quantité de  $TiC_x$  demeure élevée (23.13%). Nous remarquons que le taux de  $TiC_x$  est plus faible dans l'échantillon 4 (poudre mélangée et amorcée sans maintien sous 1300 A) par rapport à l'échantillon 9 (poudre broyée maintenu pendant 40 s sous 1000 A). La comparaison entre les résultats de ces deux échantillons montre que la quantité élevée du  $TiC_x$  provient principalement de l'étape de broyage. Par conséquent nous attribuons le taux élevé à :

**1. l'activation mécanique:** comme nous l'avons déjà vu (paragraphe IV. 2. 2. 4), l'AM augmente les surfaces de contact entre le carbone et le titane, et accélère la cinétique des réactions. Aussi, La comparaison entre les résultats de DRX des échantillons 3, 7 et 9 montre que l'effet de l'AM se manifeste mieux pour des temps de maintien plus longs pour équilibrer les pertes thermiques.

**2. la présence de l'aluminium liquide:** selon la courbe de l'ADT (Fig. IV. 10) et les travaux précédents définissant le chemin réactionnel [5, 28] dans le système Ti-Al-C, la phase liquide constitue la première étape conduisant à la formation de la phase 211 et sert d'agent de transport pour la formation de l'impureté  $TiC_x$  [7]. La présence et la quantité de cette phase sont liées à plusieurs facteurs:

- le chemin réactionnel intrinsèque du système considéré: les informations requises peuvent être fournies à partir du diagramme de phase et de l'ADT/ DSC.
- l'état d'activation des poudres : l'AM influe sur la vitesse et la température d'amorçage [23], c'est-à-dire si elle est inférieure ou supérieure à la température de fusion de l'aluminium.
- la morphologie des particules des réactifs (Partie 3).
- la vitesse d'échauffement: cette dernière est proportionnelle à l'intensité du courant électrique [7]. La vitesse élevée peut accélérer l'ignition de façon à avoir lieu avant la fusion de l'aluminium [23].

**3. l'évaporation de l'aluminium:** l'évaporation de l'aluminium est inévitable lors des maintiens aux hautes températures [16] ce qui entraîne un résidu de  $TiC_x$  dans le produit.

**4. la formation d'un TiAl** avec un surplus d'Al [10].

#### IV. 2. 5. 2 Les solutions proposées

A partir de la courbe d'ADT rien n'indique qu'il y a une réaction à l'état solide avant la fusion de l'aluminium (Fig. VI. 10). Aussi, lorsque l'amorçage est bien avancé nous prévoyons un avancement dans le taux des réactions accomplies sans prendre en considération le temps de maintien c.-à-d. la formation d'une quantité d'intermétalliques avant la fusion de l'aluminium (effet d'AM). Cependant, le produit de l'échantillon 7 reflète une qualité modeste (présence des réactifs). Ainsi, nous suggérons la présence de la phase liquide au cours de la combustion de nos échantillons (7, 8, 9, 10) au vu du taux élevé de  $TiC_x$ , de l'absence d'une réaction à l'état solide (ADT) et de la modeste qualité du produit de l'échantillon 7.

Dans le même contexte, la faible valeur de x (0.52) présente dans le  $TiC_x$  formé, lui permet de réagir avec les phases intermédiaires pour produire la phase 211, chose qui n'existe

pas dans l'échantillon 9. En fait nous attribuons ce résultat à la faible vitesse de conversion dans les réactions malgré l'AM et le temps de maintien prolongé éventuellement dû aux fuites thermiques dominantes. Nous pouvons également avancé que le temps de maintien prolongé a tout aussi provoqué l'évaporation de l'aluminium engendrant ainsi un taux élevé de  $TiC_x$  dans le produit.

L'échantillon 9 maintenu pendant 40 présente 30.76 % de phases intermédiaires à comparer avec l'échantillon 8 maintenu pendant 30 s. Donc, il est pratiquement impossible qu'un temps de maintien intermédiaire entre 30 et 40 s mène à une réaction plus avancée que celle dans l'échantillon 9 et qu'il puisse donner un taux plus faible de  $TiC_x$ .

Nous avons montré précédemment que le taux de  $TiC_x$  était particulièrement lié au contact direct de Ti-C (AM) et à la présence de la phase liquide. Il faut savoir qu'il n'y a pas moyen de contrôler la présence et la quantité de la phase liquide pour réduire le taux de  $TiC_x$  via la vitesse d'échauffement puisque l'intensité du courant utilisée est choisie bien fixe à 1000 A afin d'éviter la fusion des électrodes. Ainsi, l'alternative consiste à optimiser les paramètres de broyage visant à réduire l'effet de l'AM responsable du taux élevé de  $TiC_x$  c.-à-d. réduire le contact Ti-C. Ainsi, nous proposons de travailler sur des échantillons issus des mêmes conditions de synthèse de l'échantillon 9. Il est utile de rappeler que l'échantillon 9 est le produit le plus pure de tous et auquel correspond un temps de maintien prolongé pour compenser les pertes thermiques et aider les réactions à s'accomplir.

#### **IV. 2. 5. 2. 1 Optimisation des paramètres du broyage**

Il est connu que l'effet de broyage est bien contrôlé soit par la vitesse de rotation, le rapport B/P ou la durée de broyage, etc. Nous avons ainsi choisi de diminuer l'effet de l'AM en réduisant la vitesse de rotation dans l'échantillon 11. La figure IV. 16 présente le diffractogramme de l'échantillon 11 préparé identiquement à l'échantillon 9 sauf que la vitesse de rotation est passée à 120 rot/min au lieu de 180 rot/min. On s'aperçoit dans l'échantillon 11 (Fig. IV. 16), qu'il y a une augmentation des pourcentages des phases intermédiaires (312 (18 %),  $TiC_x$  (12.11 %), TiAl (10.78 %), Ti (11.70 %)) et cela au détriment de la phase 211 (47.39 %). Il est facile de se rendre compte que plus rapidement le broyeur tourne plus haute serait l'énergie saisie dans la poudre. L'effet de l'AM est donc réduit dans l'échantillon 11. De toute évidence, le nombre de contact Ti-C a forcément été également réduit par rapport à l'échantillon 9. Toutefois ceci s'est répercuté malheureusement sur la quantité de la phase  $TiC_x$  produite engendrant ainsi un produit de qualité inférieure. Il

faut savoir que le  $TiC_x$  présente la réaction la plus exothermique dans le chemin réactionnel de la formation de la phase 211.

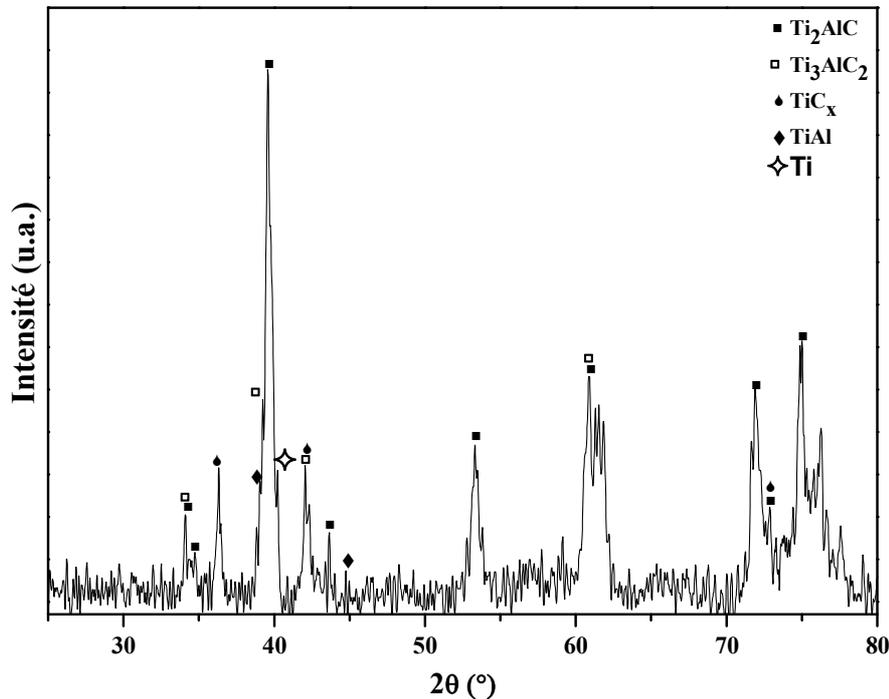


Figure IV. 16: Spectre de DRX de l'échantillon 11.

#### IV. 2. 5. 3 Conclusion

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les conditions de préparation de l'échantillon 11 n'étaient pas suffisantes pour arriver à un état d'activation soutenant les réactions à s'achever malgré le temps de maintien prolongé (40 s). Il est connu que l'effet de l'AM se résume dans l'affinement de la granulométrie, l'injection des défauts et l'augmentation des contacts entre les réactifs. Donc, la réduction de l'effet de l'activation mécanique par le contrôle des variables de broyage notamment la vitesse de rotation conduit à des surfaces de contact entre les précurseurs minimisées particulièrement le titane et le carbone (Ti-C) comme c'est le cas de l'échantillon 11. Malheureusement, la réduction du contact Ti-C n'était pas favorable pour obtenir un produit de meilleure qualité en terme de phases MAX. Ceci, nous amène à dire que les paramètres expérimentaux utilisés dans la synthèse de l'échantillon 9 sont des paramètres optimaux pour un meilleur rendement de la phase 211. **Ainsi, le rendement élevé de la phase MAX 211 à partir des poudres activées mécaniquement est absolument associé à un taux élevé et inévitable de  $TiC_x$ .**

## IV. 2. 6 Chemin réactionnel de la formation de la phase 211

Les résultats de l'ADT et de DRX des poudres mélangées et broyées sont complètement concordants quant au chemin réactionnel aboutissant à la formation de la phase  $Ti_2AlC$ . Il a été proposé dans la première partie que ce dernier commence par la fusion de l'aluminium à  $660^\circ C$  puis la formation des aluminures de titane tel que le  $TiAl_3$  en premier ensuite les  $TiAl$  et le  $Ti_3Al$ . La formation du  $TiC_x$  (exothermique) engendre une élévation de la température de l'échantillon provoquant ainsi la fusion des aluminures de titane. Finalement, la phase ternaire 211 est formée par la suite par précipitation sous une morphologie lamellaire.

## IV. 2. 7 Conclusion

Dans un premier temps nous avons vérifié les changements qu'apporte l'AM sur la microstructure, la morphologie et le comportement thermique des poudres broyées. Effectivement, elle réduit la taille des cristallites, augmente les surfaces de contact entre les réactifs et le taux des défauts cristallographiques. Ceci donne lieu à une réduction du temps et de la température d'amorçage qui potentiellement soutiendrait la cinétique des réactions.

Vu l'importance de l'ordre d'apparition des deux phases MAX 312 et 211 et son impact sur le choix des conditions de préparation des échantillons, nous avons pu nous en assurer par le biais de la dilution et la trempe des échantillons. Ces deux méthodes ont confirmé que la phase MAX 312 se forme avant la phase MAX 211 et qu'elle constitue une phase intermédiaire dans le chemin réactionnel de la formation de la phase 211 dans le système Ti-Al-C.

Nous avons également testé les paramètres opérationnels de l'ETEPC combinés à l'AM dans la synthèse des échantillons. Par rapport aux échantillons élaborés à partir des poudres mélangées, il a été montré que le prolongement du maintien du courant électrique dans les poudres activées était bénéfique pour l'achèvement des réactions et la compensation des pertes thermiques. Malgré cet avancement dans les réactions, le taux de l'impureté  $TiC_x$  était élevé dans les produits. En effet, les larges surfaces de contact entre les réactifs et la présence de la phase liquide de l'aluminium sont les causes directes de ce pourcentage élevé de  $TiC_x$ . Cependant, selon l'évolution des phases en fonction du maintien du courant électrique, on se rend compte que l'augmentation du temps de maintien au-delà de 40 s n'est pas désirable pour l'amélioration du rendement de la phase 211. Aussi, il s'avère que la présence de la phase liquide ne peut pas être contrôlée puisqu'elle dépend essentiellement de l'unique intensité du courant électrique utilisée dans cette étape. Également, elle présente

une caractéristique du système Ti-Al-C qui contient un élément de faible point de fusion (Al). Ainsi, pour réduire le taux de  $TiC_x$ , il nous faut alors réduire l'effet de l'AM. Malheureusement, la réduction de l'effet de l'AM à travers la diminution de la vitesse de rotationa donné un échantillon de moindre qualité. Par conséquent, la combinaison entre les paramètres de l'AM et les propriétés du courant électrique utilisé dans la synthèse de l'échantillon 9 est le choix optimal pour un meilleur rendement de la phase 211 associée à un taux de  $TiC_x$  élevé et inévitable. La phase liquide et les surfaces de contact entre les éléments sont fondamentalement des facteurs clé pour l'avancement des réactions mais elles engendrent inévitablement un taux élevé  $TiC_x$ .

Nous concluons que le procédé ETEPC peut fournir le temps et l'intensité nécessaire pour la formation de la phase MAX 211. Aussi, nous pouvons réduire l'intensité de courant électrique par utilisation de l'activation mécanique (AM) ce qui permet d'éviter la fusion des électrodes et l'évaporation des éléments. Elle renforce également l'avancement des réactions. En définitive, il est clair de noter que la formation de  $TiC_x$  est inévitable et elle constitue un obstacle pour la formation d'un produit pure de la phase MAX 211.

# Partie 3

---

---

## Synthèse de la phase MAX $Ti_2AlC$ à partir des poudres broyées: mode 3

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de l'AM effectuée en deux étapes aussi bien sur la morphologie que sur la structure et la microstructure des poudres initiales. Ensuite, vient l'effet de la combinaison des paramètres de broyage et ceux de l'ETEPC sur la cinétique des réactions. Un mécanisme de la formation de la phase 211 est proposé. Les différentes poudre et produits ont été analysés par diffraction des rayons X, diffraction des rayons X résolu en temps, microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (MET) et analyse thermique différentielle.

---

---

### **IV. 3. 1 Introduction**

Nous retenons d'après les résultats de la deuxième partie que l'AM des poudres associées au prolongement du temps de maintien est indispensable pour améliorer le rendement de la phase 211 dans le produit. Toutefois, malgré cette amélioration, le produit renferme un taux élevé et inévitable de  $TiC_x$ ; ce dernier présente l'impureté la plus probable dans le système Ti-Al-C. Ce taux élevé est engendré comme ça a été dit auparavant par l'augmentation de la surface de contact entre les réactifs (réactivité) lors de l'AM et la présence de la phase liquide. D'un autre côté, ces conditions sont à l'origine de l'amélioration de la pureté du produit (avancement). Pour éviter le taux élevé de  $TiC_x$ , nous proposons comme alternative de changer la distribution des réactifs dans le mélange c.-à-d. créer un nouveau environnement pour les particules de titane dans le mélange de poudres en formant des agglomérats de Ti-Al. La nouvelle distribution proposée sert à contrôler le contact titane-carbone ainsi que la présence et la quantité de la phase liquide au court de la combustion par le biais de la vitesse élevée d'échauffement de l'ETEPC dans les agglomérats formés. Cette opération s'effectue essentiellement via l'AM mais le broyage s'effectue en deux étapes:

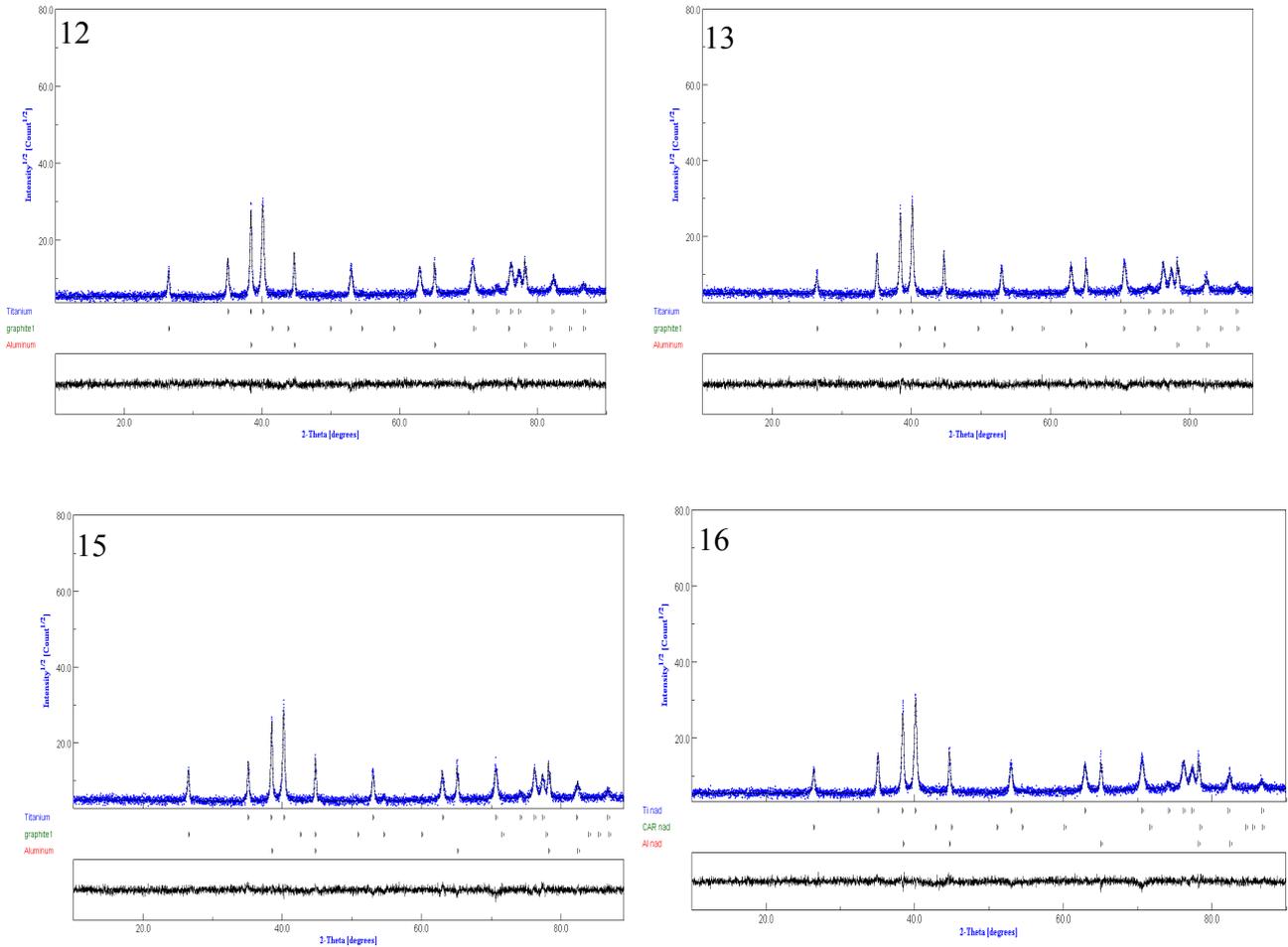
**Etape 1:** le titane et l'aluminium seront cette fois-ci broyés ensemble pour créer un nombre d'agglomérats et de contacts élevés dans le but d'initier les réactions en mode solide-solide avant la fusion de l'aluminium. De cette façon la phase liquide sera réduite. L'optimisation de la durée de la première étape est nécessaire pour produire la quantité d'agglomérats de Ti-Al convenable pour la réduction de la phase liquide et le taux de contact Ti-C.

**Etape 2:** une réduction de l'exothermicité du système est prévue à cause d'une éventuelle diminution du taux de  $TiC_x$  (étape 1). Il faut rappeler que la réaction de formation de la phase  $TiC_x$  est la plus exothermique dans le système Ti-Al-C. Donc, un effet plus important de l'activation mécanique est nécessaire pour stimuler les réactions entre le produit de la première étape et le graphite c.-à-d. l'augmentation de la réactivité du nouveau mélange. Dans cette étape, il est essentiellement demandé d'étudier la vitesse critique de broyage pour l'achèvement des réactions.

### IV. 3. 2 Effet de l'activation mécanique

#### IV. 3. 2. 1 Propriétés microstructurales des poudres

L'affinement Rietveld des diffractogramme des RX des poudres utilisées dans la préparation des échantillons de cette partie sont présentés ci-dessous :



**Figure IV. 17:** Affinement Rietveld du diffractogramme des RX des poudres initiales des échantillons 12, 13, 15 et 16.

Les propriétés microstructurales de ces poudres extraites de l'affinement Rietveld sont résumées dans le tableau (IV.5).

			Echantillon				
			12	13	15	16	
Propriétés microstructurales	Taille des cristallites (A°)	Ti	906.04 ±22.24	849.49 ±25.15	945.90 ±22.84	785.02 ±23.32	
		Al	2040.52 ±102.47	1712.61 ±83.04	2095.81 ±124.72	1235.77 ±56.05	
		C	789.31 ±65.23	692.80 ±69.69	1034.95 ±38.01	650.25 ±24.92	
	Microdéformations (%)	Ti	0.15	0.18	0.31	0.28	
		Al	0.17	0.23	0.08	0.30	
		C	0.12	0.25	/	0.42	
	GOF			1.21	1.18	1.15	1.19

**Tableau IV. 5:** Récapitulatif des propriétés microstructurales des poudres initiales des Echantillons 12, 13, 15 et 16.

### IV. 3. 3 Synthèse des échantillons

#### IV. 3. 3. 1 Effet de la durée du broyage de la première étape

##### IV. 3. 3. 1. 1 Résultats

La Figure IV. 18(a), montre le diffractogramme des rayons X de l'échantillon 12 où le titane et l'aluminium ont été broyés ensemble pendant 30 minutes lors de la première étape de broyage. Les phases détectées sont:  $Ti_2AlC$  (78.26 %),  $Ti_3AlC_2$  (07.97 %) et  $TiC_x$  (13.76 %). Quand le temps de broyage est prolongé à une heure (échantillon 13 (Fig. IV(P3). 2(b)), les phases intermédiaires formées sont:  $Ti_3Al_2$  (24.53 %),  $Ti_3AlC_2$  (9.95 %),  $Ti_3Al$  (5.25 25 %),  $TiC_x$  (7.71 %), C (**13.68 %**) et Ti (3.67 %). Le pourcentage de la phase  $Ti_2AlC$  est 35.17 %. Aussi nous signalons que l'amorçage de tous les échantillons était instantané.

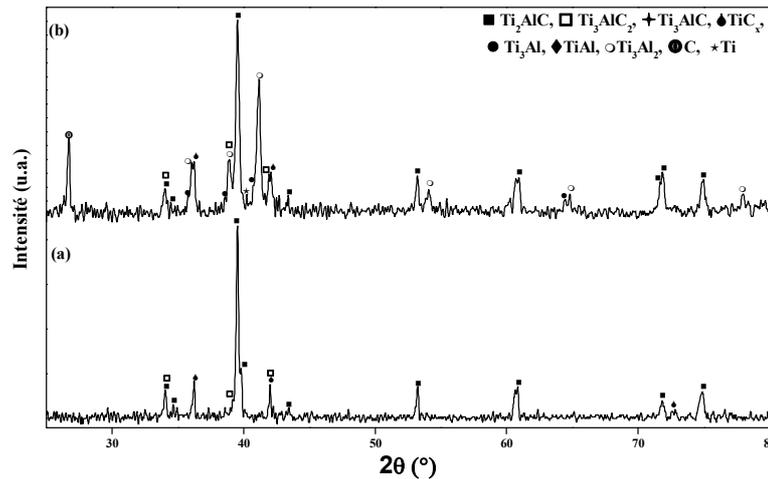


Figure IV. 18: Spectres de DRX des échantillons: (a) 12, (b) 13.

### IV. 3. 3. 1. 2 Discussion

Nous remarquons à partir du tableau (IV. 5) que les tailles des cristallites des réactifs (Ti, Al, C) de la poudre initiale de l'échantillon 13 sont inférieures à celles de la poudre initiale de l'échantillon 12 et que le taux de microdéformations est plus élevé. Ceci entend que la poudre initiale de l'échantillon 13 est plus réactive. Les résultats des rayons X montrent clairement qu'en augmentant le temps de broyage de la première étape, la cinétique des réactions se voit ralentie et ceci en dépit de la réactivité élevée en comparaison avec celle de l'échantillon 12. Effectivement, une trempe des réactions dans l'échantillon 13 a bien eu lieu et elle est illustrée par la présence des réactifs de départ (Ti, C). Aussi, notons-nous que les intermétalliques qui sont présents appartiennent particulièrement à la partie du système riche en titane Ti-Al ( $Ti_3Al$  et  $Ti_3Al_2$ ).

On remarque également, que le résultat de DRX de cet échantillon est un peu en contradiction avec celui de la deuxième partie de notre travail (IV. 2. 4. 3). En effet, il a été montré que l'AM soutient la cinétique des réactions. Toutefois, la poudre initiale de l'échantillon 13 a par ailleurs subi deux étapes de broyage: un broyage séparé de (Ti+Al<sub>f</sub>) puis le graphite a été rajouté à la poudre résultante de la première étape (i.e., les agglomérats Ti-Al<sub>f</sub>). Enfin, les poudres à amorcer ont définitivement subies deux parcours différents et une étude structurale, morphologique et thermique est probablement nécessaire pour élucider cette situation.

### IV. 3. 3. 1. 2. 1 Étude structurale

Le spectre de DRX (Fig. IV. 19) d'un mélange de titane et d'aluminium broyé pendant une heure, montre seulement la présence des réactifs de départ Ti et Al<sub>f</sub>. Aucune formation de nouvelles phases. Il est à noter que les paramètres de broyage et les pourcentages de titane et d'aluminium sont les même que ceux utilisés dans la préparation de la poudre initiale de l'échantillon 13.

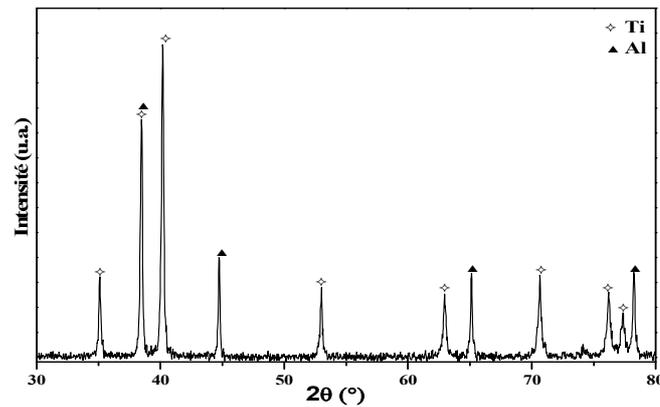


Figure IV. 19: Spectre de DRX de la poudre Ti-Al<sub>f</sub>.

### IV. 3. 3. 1. 2. 2 Étude morphologique

L'image MEB (Fig. IV. 20) du mélange (Ti, Al<sub>f</sub>), montre que le titane est libre ou parfois couvert et piégé (début d'agglomérat) par l'élément aluminium. On note ainsi une formation relative d'agglomérats de Ti-Al<sub>f</sub>.

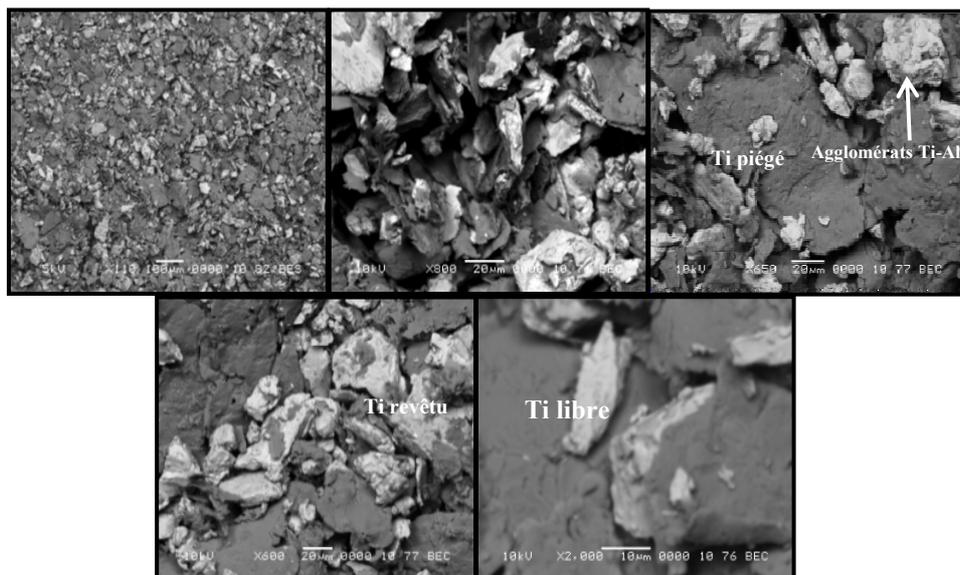
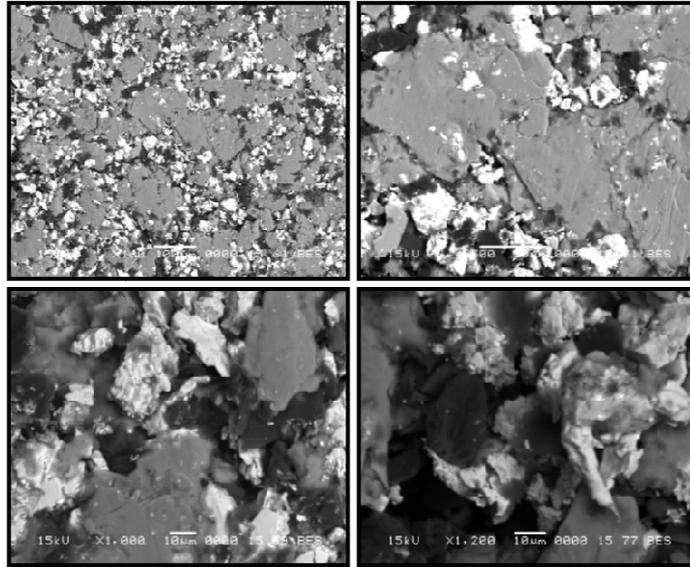


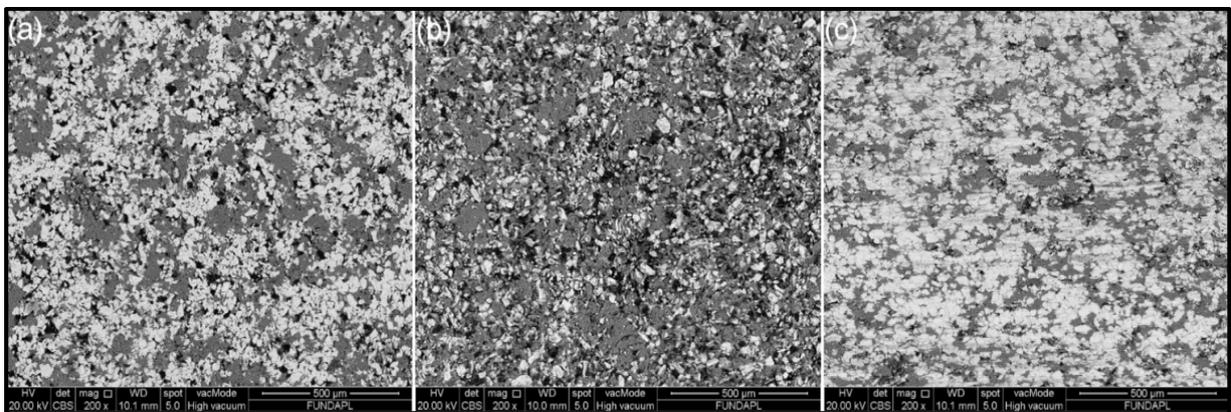
Figure IV. 20: Images MEB du mélange Ti-Al<sub>f</sub>.

En comparant ces images MEB avec celles de la poudre initiale de l'échantillon 13 (Fig. IV. 21), on note que les particules d'aluminium (gris sombre) dans ce dernier sont plus aplaties, soudées et accolées au titane. Aussi remarque-t-on moins de titane libre ainsi que des agglomérats de (Ti-Al<sub>f</sub>). Cette nouvelle morphologie obtenue est à la suite d'un temps de broyage plus long lors de la deuxième étape c.-à-d. un état d'AM plus avancé.



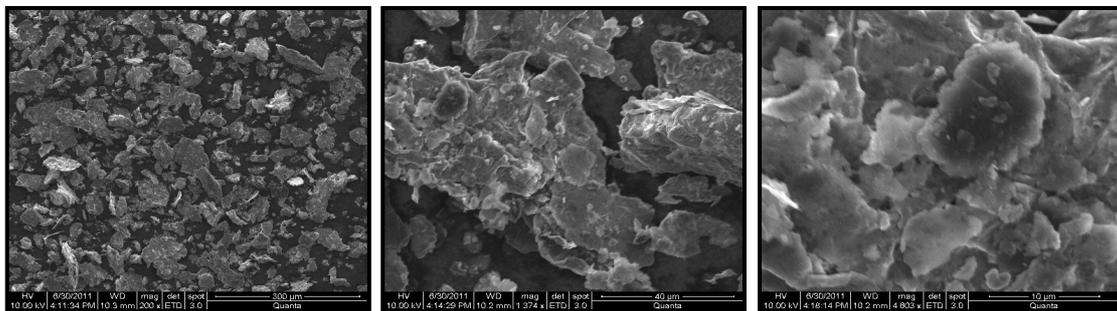
**Figure IV. 21:** Image MEB de la poudre initiale de l'échantillon 13.

Nous montrons les images MEB (Fig. IV. 22 (a, b, c)) respectivement des pastilles compactées, d'un mélange de poudres (Ti, Al<sub>f</sub>, C) et des poudres des échantillons 12 et 13. Des distributions différentes des trois éléments (Ti, Al<sub>f</sub>, C) sont visibles au sein des pastilles. La distribution est homogène dans la pastille de la poudre du mélange (Fig. IV. 22(a,)), alors qu'elle l'est moins dans la pastille de l'échantillon 12 (Fig. IV. 22(b)). Quelques agglomérats de Ti-Al<sub>f</sub> sont notamment formés. Dans la pastille de l'échantillon 13 (Fig. IV. 22(c)), on observe également de larges surfaces d'agglomérats de Ti-Al<sub>f</sub>.



**Figure IV. 22:** Photographies MEB des poudres compactées des échantillons: (a) mélange (Ti, Al<sub>f</sub>, C), (b) échantillon 12 et (c) échantillon 13.

D'après les images présentées dans les figures (IV. 21 et 22 (a, b, c)), on en déduit que des agglomérats de Ti-Al<sub>f</sub> se forment d'abord à cause du broyage séparé des deux éléments dans la première étape. Leur quantité augmente avec le prolongement du temps de broyage. Ainsi, nous pouvons dire que les agglomérats dans la poudre initiale de l'échantillon 13 sont plus importants que ceux dans l'échantillon 12. On note que l'environnement des particules de titane est différent de celui des poudres mélangées ou broyées. Ces particules sont soit enrobées par les particules d'aluminium (sous forme agglomérats (Ti-Al<sub>f</sub>)) ou libres (i.e., nous avons une réduction de contact Ti-C. Cependant, les trois éléments (Ti, Al<sub>f</sub>, C) sont en contact direct dans les poudres mélangées (Fig. IV. 22(a)) et broyées telles qu'elles ont été utilisées dans la deuxième partie (Fig. IV. 23).



**Figure IV. 23:** Images MEB du mélange broyé une heure (Ti, Al<sub>f</sub>, C) utilisé dans la deuxième partie.

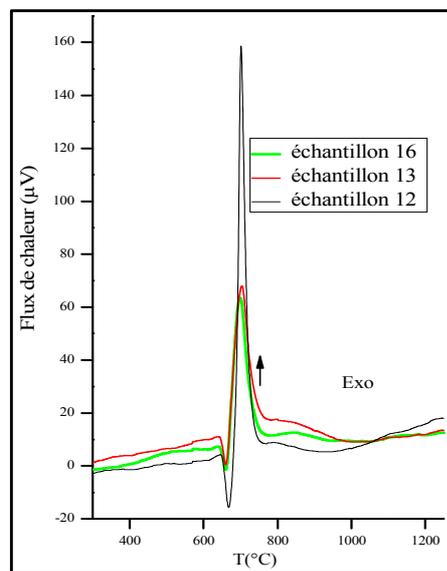
#### IV. 3. 3. 1. 2. 3 Etude thermique

Le comportement des poudres initiales de l'échantillon 12 et 13 vis-à-vis du traitement thermique a été étudié par l'analyse différentielle thermique (ADT) pour suivre les variations physicochimiques des poudres. La diffraction des rayons-X en fonction de la température a été entreprise pour regarder l'influence des conditions de broyage sur la nature et la vitesse de la cinétique des réactions.

##### a- Résultats de l'ADT

Les courbes de l'ADT des deux systèmes (Fig. IV. 24) présentent deux allures similaires. On observe un pic endothermique à 660 °C qui correspond à la fusion de l'aluminium [11]. Un pic exothermique est également visible aux alentours de 700 °C. La plus large surface du pic endothermique à 660 °C dans la courbe de la poudre de l'échantillon 12 montre que la quantité d'aluminium contribuant à la fusion est plus élevée. Ceci indique qu'une réaction solide-solide plus importante a lieu avant la fusion de l'aluminium (allure dentaire de la courbe) dans l'échantillon 13. De plus, dans la courbe de l'échantillon 12, apparaît un pic

exothermique ( $158.7 \mu\text{V}$ ) à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Il est vraisemblablement dû à la réaction de l'explosion thermique entre le titane et le graphite [12] lors de la formation d'un carbure. La formation de ce dernier est caractérisée par une forte exothermicité [10]. Cependant, le pic ( $68 \mu\text{V}$ ) ayant lieu dans la courbe de l'échantillon 13 à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  correspond à une éventuelle formation d'intermétalliques [27]. Le pic exothermique correspondant à la formation d'intermétalliques, pourrait chevaucher avec le pic exothermique associé à la formation de  $\text{TiC}_x$  dans l'échantillon 12 en raison de l'importance de ce dernier. Il est à noter que dans la première et la deuxième partie, la température de formation des intermétalliques et  $\text{TiC}_x$  est plus élevée que celle dans l'échantillon 12 et 13. Ceci est dû certainement, à un degré de réactivité plus important donnant lieu à un amorçage immédiat dans ces échantillons.



**Figure IV. 24:** Courbes d'ADT des poudres initiales des échantillons 12, 13 et 16 effectuées à  $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  sous flux d'argon.

Selon les résultats de l'ADT et du MEB, on peut conclure qu'il y a une proportionnalité entre la quantité d'agglomérats formés pendant le broyage et la consommation de l'aluminium avant sa fusion. De ce fait, cette consommation influe sur la nature des phases à former: un carbure de titane dans le cas d'une abondance de l'aluminium liquide (échantillon 12) et des intermétalliques dans le cas contraire (échantillon 13). De plus, le travail de YI H. C et al. sur l'explosion thermique du système Ti-Al [35], montre qu'il y a une proportionnalité entre la vitesse d'échauffement de l'explosion thermique et la réaction solide-solide. Il est à noter que la vitesse d'échauffement dans l'ETEPC est de l'ordre de  $10^4$ - $10^5 \text{ K/s}$  [21] et elle dépend de l'intensité du courant électrique [21], de la densité de départ [21] et du degré d'AM [23]...etc. Dans notre cas la vitesse d'échauffement est supposée être élevée car le système Ti-Al-C est de nature exothermique. La densité de départ des échantillons est élevée ( $80 \text{ } \%$   $D_{th}$ ) et les

poudres initiales sont plus activées. Par conséquent, la vitesse élevée de l'échauffement (ETEPC) dans le cas de poudres agglomérées (échantillon 12 et 13) contribue à stimuler la réaction solide-solide avant la fusion de l'aluminium pour la formation des intermétalliques. La quantité d'intermétalliques formés est en relation avec la quantité d'agglomérats de Ti-Al<sub>f</sub>. Toutefois, nous suggérons que la réaction solide-solide est stimulée principalement par la présence des agglomérats de Ti-Al<sub>f</sub>. Cette hypothèse est soutenue par :

**1- La courbe de l'ADT** (Fig. IV. 24): la vitesse d'échauffement est très faible (30 °C/min) devant celle de l'ETEPC mais la quantité de l'aluminium liquide est inférieure dans l'échantillon 13 contenant une quantité d'agglomérats plus importante que celle dans l'échantillon 12. Les résultats présentés ci-dessus, confirment que le pic de l'ADT de la poudre initiale de l'échantillon 13 à 700 °C correspond à la formation d'intermétalliques. Aussi, ce résultat explique la lente cinétique des réactions dans l'échantillon 13 (DRX) par rapport à l'échantillon 12, où la quantité de la phase liquide jouant un rôle d'agent de transport (accélération) a été réduite. En conséquence, malgré une réactivité plus élevée dans la poudre initiale de l'échantillon 13 en comparaison avec celle de l'échantillon 12, la qualité du produit est moindre en raison de la formation d'intermétalliques riches en titane (Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>Al) au détriment du carbure de titane responsable normalement de l'importante exothermicité du système.

## **2- Effet de la forme des particules de l'Aluminium**

La figure IV. 25 montre le spectre de DRX de l'échantillon 14. La poudre de cet échantillon est préparée selon les mêmes conditions de broyage que celle de l'échantillon 13 mis à part la forme des particules de l'aluminium utilisée. Nous avons utilisé des particules d'aluminium en feuillets dans l'échantillon 13 et sphériques (granulés) dans l'échantillon 14. Il est clair que l'utilisation d'aluminium atomisé dans la poudre de l'échantillon 14 préparé dans les mêmes conditions expérimentales que l'échantillon 13 conduit à un résultat similaire à celui de l'échantillon 12. Le spectre de DRX (Fig. IV. 25) de l'échantillon 14 montre la présence de Ti<sub>2</sub>AlC (79.45 %), Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> (08.50 %) et TiC<sub>x</sub> (12.03 %). En effet, malgré les amorçages initiaux de l'ET des deux échantillons 13 et 14 qui se sont effectuées sous les mêmes conditions (t; I), les réactions dans l'échantillon 14 s'avèrent plus avancées. Aussi, les micrographies SEM des poudres des échantillons 13 (Fig. IV. 26 (a, b, c)) et 14 (Fig. IV. 26 (d, e, f)) montrent que l'aluminium en feuillets dans l'échantillon 13 favorise davantage le revêtement et le piégeage du titane par l'aluminium, puisque les opérations de déformation et

de soudage sont plus évidentes dans le processus de broyage. Dans ce cas, nous concluons que la quantité d'agglomérats de  $Ti-Al_f$  est plus élevée. L'utilisation d'une forme atomisée de particules d'aluminium a le même effet que la courte durée de la première étape de broyage quant à la quantité des agglomérats/d'aluminium liquide favorisant une teneur élevée en  $TiC_x$ . Les réactions dans ces conditions s'accomplissent avec plus de succès. L'utilisation de la forme en feuillets d'aluminium favorise la formation d'une quantité importante d'agglomérats d'intermétalliques dans l'échantillon 13. Ce résultat montre le rôle important de la forme des particules d'aluminium en feuillets dans le contrôle de la morphologie des poudres préparées et le type des réactions. Nous pouvons dire que la présence des agglomérats  $Ti-Al_f$  est principalement à l'origine des réactions solide-solide.

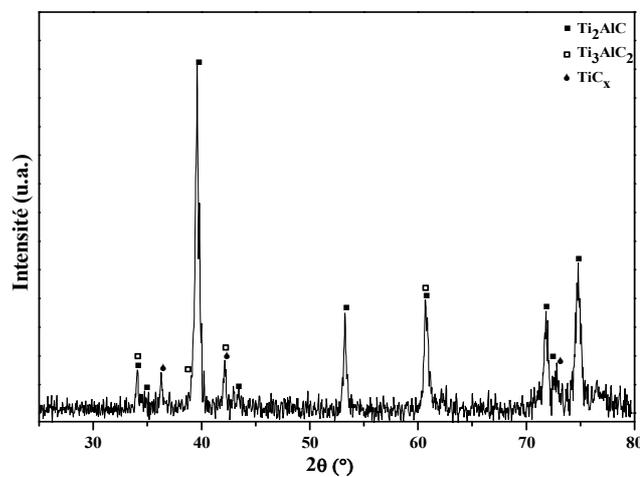


Figure IV. 25: Spectre de DRX de l'échantillon 14.

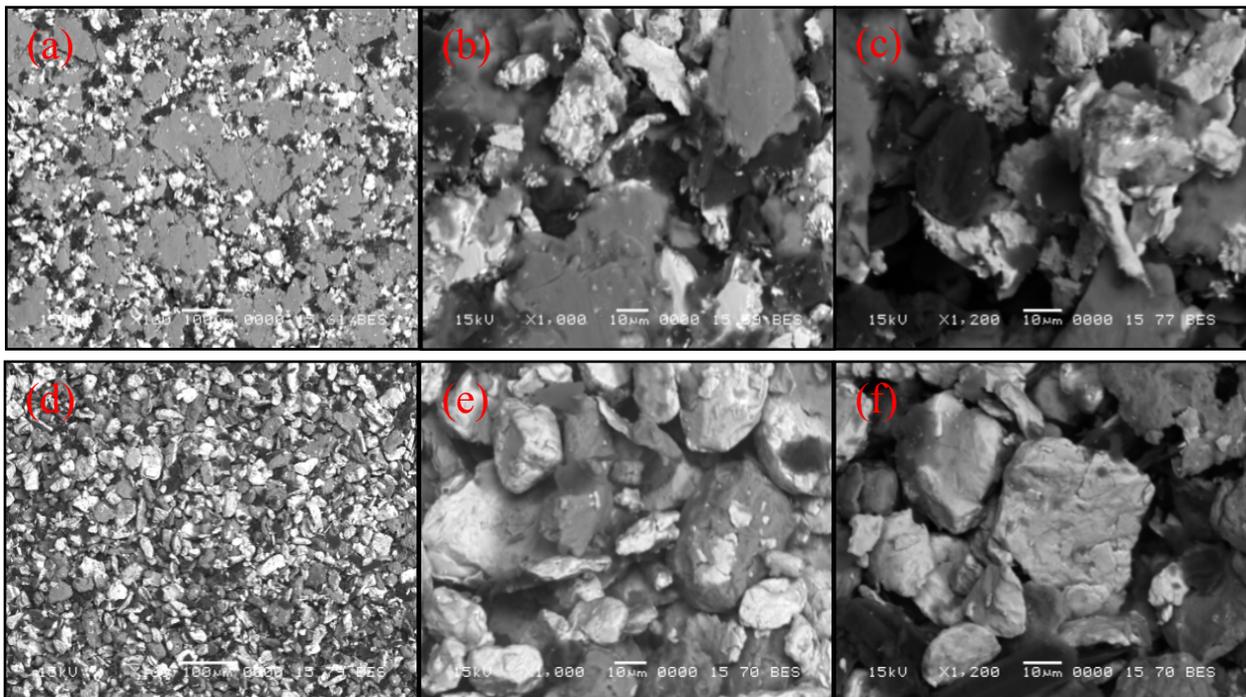
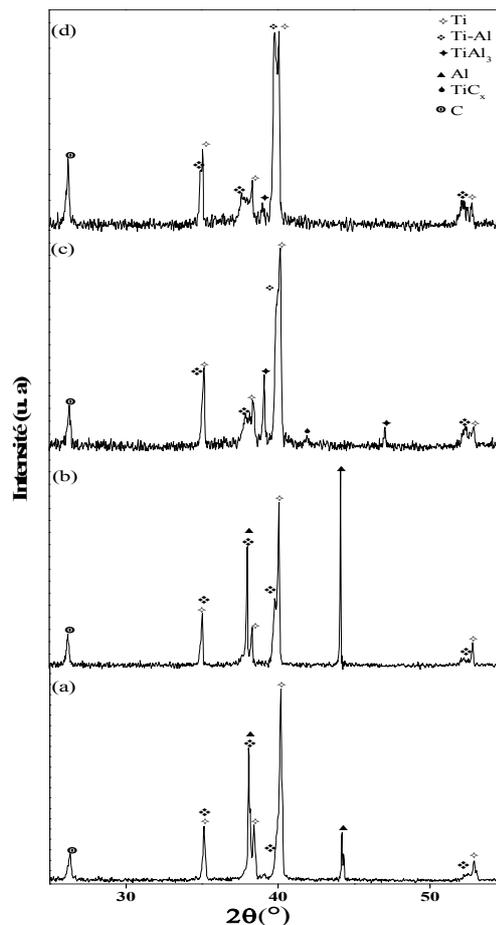


Figure IV. 26: Photographies MEB de la poudre initiales des échantillons(a, b, c) 13 et (d, e, f) 14.

## b- Résultats de DRX (T)

Pour connaître l'effet de l'AM (morphologie des poudres préparées) sur la cinétique des réactions, la diffraction des RX en fonction de la température (Fig. IV. 27) des poudres initiales de l'échantillon 12 et 13 a été effectuée sous une vitesse d'échauffement de 30 °C/min et un palier de 4 min aux températures 500 et 570 °C. On note d'après la figure IV. 27 qu'à 500 °C les deux spectres (i.e., (a) 12 et (b) 13) montrent la présence des trois éléments (Ti, Al, C) ainsi qu'un déplacement des pics de l'aluminium vers les basses températures. Il est à relever également la présence des pics correspondant à la formation des solutions solides Ti-Al. Ces derniers sont plus accentués dans l'échantillon 13 (Fig. IV. 27(b)). A 570 °C, on note la disparition de l'aluminium dans les deux échantillons et la formation des solutions solides de Ti-Al. Encore une fois, ceci est davantage remarqué dans l'échantillon 13 (Fig. IV. 27(d)) en plus d'une petite quantité formée de  $TiAl_3$ . Toutefois, les réactions sont plus avancées dans l'échantillon 12 (Fig. IV. 27(c)) où on observe une présence plus importante de l'intermétallique  $TiAl_3$  et une petite quantité de  $TiC_x$ .



**Figure IV. 27:** Profils de DRX des poudres des échantillons : 12 (a) 500 °C, (c) 570 °C et 13(b) 500 °C, (d) 570 °C.

La différence de la nature de phases produites est due aux voisinages différents entre les précurseurs dans les poudres des deux échantillons. Les résultats ainsi trouvés sont en bon accord avec ceux des DRX. Il semble alors, qu'il y a un « temps seuil » de la première étape de broyage qui conditionne l'avancement des réactions.

#### **IV. 3. 3. 1. 3 Conclusion**

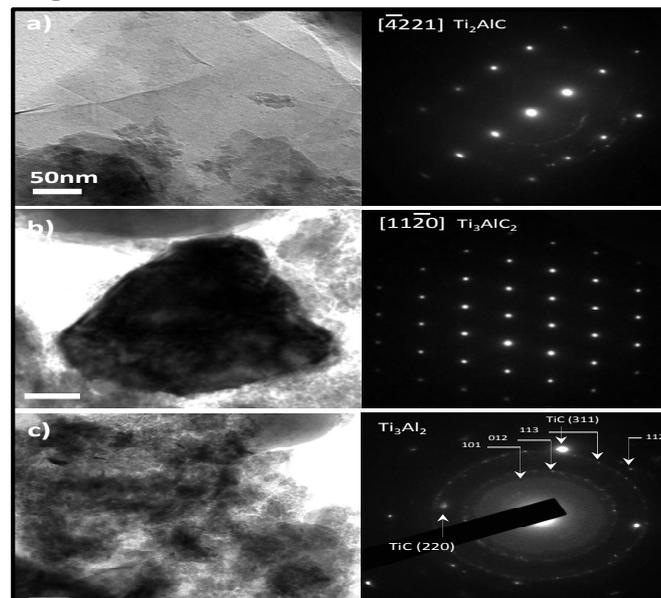
Nous avons vu dans la deuxième partie que la réactivité des poudres était nécessaire pour l'avancement des réactions. Malheureusement, elle cause également l'augmentation du taux de  $TiC_x$ . Par conséquent, nous avons suggéré dans cette partie d'effectuer l'AM en deux étapes pour renforcer les réactions et limiter la présence du  $TiC_x$ .

Effectivement, l'utilisation des deux étapes a changé le voisinage du titane en comparaison avec la poudre broyée, en créant des agglomérats de  $Ti-Al_f$ . Les images MEB montrent que ces agglomérats ont réduit le contact entre le titane et le carbone. De plus, selon les courbes de l'ADT on constate que les agglomérats contribuent à la réduction de la phase liquide qui joue un rôle crucial dans l'obtention de l'impureté  $TiC_x$  et affecte la vitesse de la cinétique des réactions (DRX(T), DRX). Donc, la nouvelle morphologie des poudres compactées en utilisant les deux étapes privilégie la formation d'intermétalliques riches en titane au détriment du  $TiC_x$ . Cette formation ralentit notablement la cinétique des réactions malgré la réactivité élevée des poudres. Cependant, ce résultat contredit celui obtenu dans la deuxième partie de cette étude qui confirme l'amélioration de la pureté du produit en augmentant la réactivité de la poudre initiale, elle aussi liée au taux élevé du  $TiC_x$ . Ainsi, nous pouvons déduire que l'AM mécanique peut contrôler le chemin réactionnel de la formation de notre matériau par l'effet de la granulométrie, les surfaces de contact et le changement du voisinage. Cette conclusion présente aussi une réponse à la question de White et al. [23] concernant la possibilité de changer le chemin réactionnel de la formation d'une phase par l'AM.

La prochaine tentative sera consacrée à augmenter la réactivité des poudres initiales pour renforcer la cinétique des réactions via la deuxième étape. Ce choix est retenu afin de ne pas atteindre la trempe complète des réactions en utilisant la première étape. Alors, nous allons adopter les conditions de préparation de l'échantillon 13 dans les essais qui suivent en raison du taux élevé du  $TiC_x$  dans l'échantillon 12 où nous essayons d'augmenter la vitesse de broyage dans la deuxième étape.

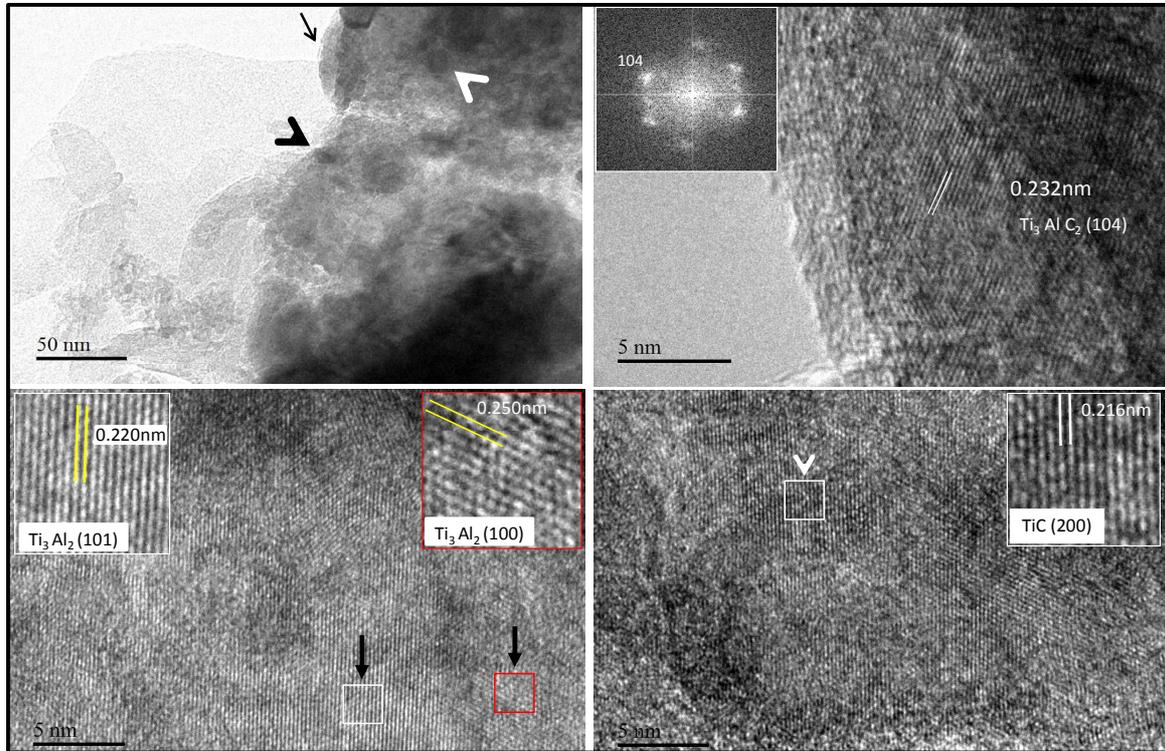
### IV. 3. 3. 2 La phase $Ti_3Al_2$

Le résultat de DRX de l'échantillon 13 montre la présence de la phase  $Ti_3Al_2$  parmi les phases intermédiaires. Il est à noter que la présence de cette phase qui appartient à la série des homologues  $Ti_{2n-1}Al_n$  [36] n'a jamais été confirmée et nullement était observée parmi les phases intermédiaires connues de la phase  $Ti_2AlC$ . Nous attribuons la présence de la phase  $Ti_3Al_2$  aux conditions de broyage pratiquement doux produisant ainsi des composés métastables [10] ou également au procédé de l'explosion thermique qui, lui aussi, peut produire des composés hors équilibre. Aussi, la présence de cette phase est liée aux pourcentages initiaux des éléments Ti et Al qui sont presque égaux à ceux existants dans la phase  $Ti_3Al_2$ . La figure (IV. 28) présente une image de haute résolution de la poudre de l'échantillon 13. Afin d'identifier les différentes phases présentes dans cette poudre, la diffraction de la zone sélectionnée (SAED) a été effectuée et les résultats sont présentés également dans la figure (IV. 28). Pour la phase  $Ti_2AlC$ , le faisceau électronique est parallèle au plan (-421) (a) mais il est plutôt parallèle au plan (110) pour la phase  $Ti_3AlC_2$  (b). Dans les deux cas le matériau est soit lamellaire ou nanocristallin. La structure lamellaire du  $Ti_2AlC$  est fine et apparaît brillante dans le contraste par rapport au cristal du  $Ti_3AlC_2$  et dispersé dans plusieurs endroits. Au contraire, la phase  $Ti_3Al_2$  est sous forme de petites particules présentant des anneaux dans le spectre de la diffraction SEAD (c). Les anneaux dans cette phase en commençant de l'anneau intérieur représentent les plans suivants: (101), (012), (113) et (112). De plus, le spectre de diffraction montre deux spots additionnels identifiés comme étant les plans (220) et (311) de la phase TiC.



**Figure IV. 28:** Images MET et SEAD des phases obtenues dans l'échantillon 3 : (a)  $Ti_2AlC$ ; (b)  $Ti_3AlC_2$  et (c)  $Ti_3Al_2$  (TiC). La barre est d'une échelle égale à 50 nm.

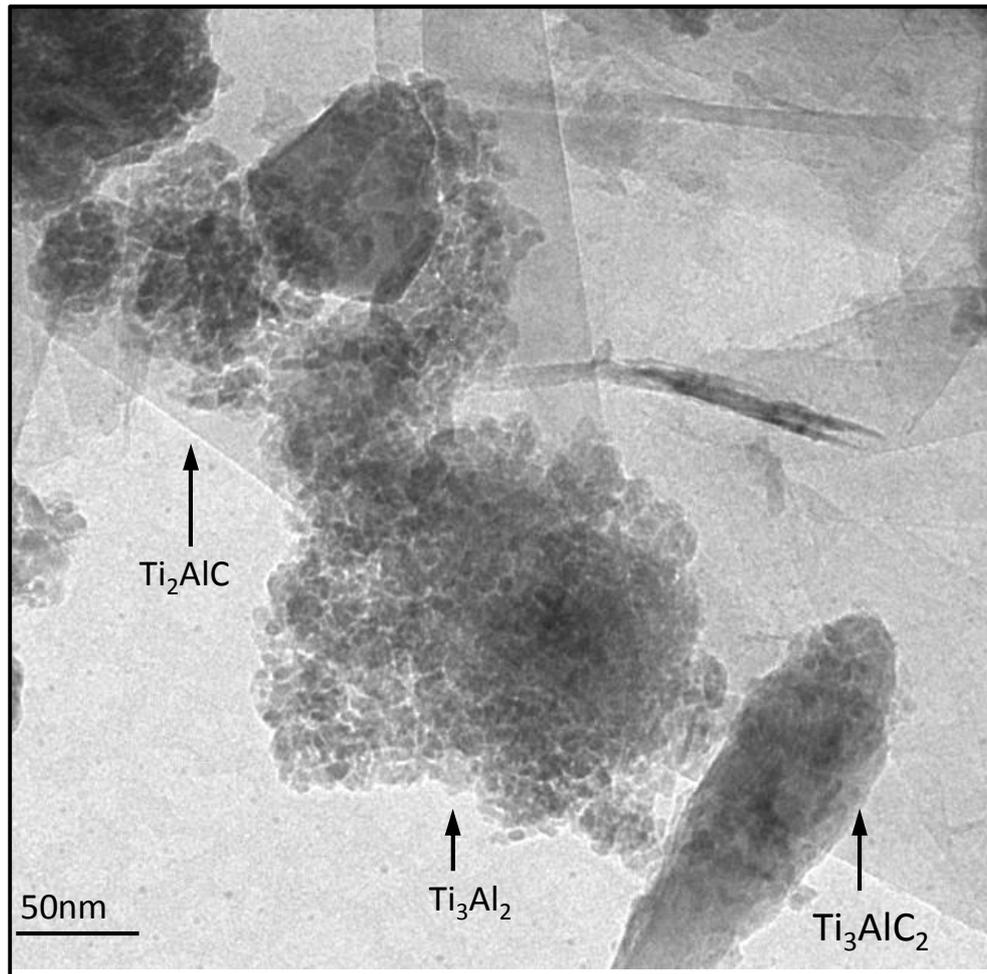
La figure IV. 29 montre les images MET d'une autre zone de la poudre traitée. Les images de BF-TEM (en haut à gauche) montrent une structure lamellaire et une présence de particules. La structure lamellaire est similaire à celle identifiée par Zhang et al. [37] comme étant la phase  $Ti_3AlC_2$ .



**Figure IV. 29:** images BF-MET de la poudre de l'échantillon 13 (haut à gauche) et image HR (en haut à droite) prises de la zone marquée par une flèche noire. Images HR de la poudre (en bas à gauche) prises à partir de la petite flèche noire. Images HR (en bas à droite) prise de la zone de la petite flèche blanche.

Les images MET-HR sont utiles pour voir la nature de ces feuillettes et particules. La figure IV. 29 (en haut à droite) montre une image HR de la zone marquée par une flèche noire dans l'image BF. La distance entre les plans du réseau est de l'ordre de 0.232 nm et elle correspondrait bien à la phase  $Ti_3AlC_2$ . Deux images HR ont été prises de la zone indiquée par les petites flèches dans l'image BF. La distance entre chaque deux plans du réseau de la zone prise à partir de la flèche noire (en bas à gauche) est aux alentours de 0.220 nm et 0.250 nm. Ces deux distances correspondent bien aux deux familles de plans de  $Ti_3Al_2$  notamment (101) et (100). Dans le but de voir clairement les plans, une partie de l'image dans les deux cas (blanc et rouge) sont agrandies et présentées avec les mêmes couleurs. La troisième image HR-MET (en bas à droite) présente une différente famille de plans à partir de la zone marquée avec une petite flèche blanche, qui est de 0.216 nm (image insérée) correspondant au plan (200) de TiC. La figure IV. 30 montre une zone où les trois principales phases sont présentes

à savoir  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$  et  $Ti_3Al_2$ . Les deux phases  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$  ont une structure lamellaire (mais la phase  $Ti_2AlC$  a tendance à se plier à cause de sa nature fine). La phase  $Ti_3Al_2$  forme des agglomérats de petites particules avec une taille moyenne individuelle de l'ordre de 10 nm.



**Figure IV. 30:** image (BF-MET) d'une zone de la poudre de l'échantillon 13 qui montre la présence des trois phases:  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$  et  $Ti_3Al_2$ .

### IV. 3. 3. 3 Effet de la vitesse de la deuxième étape de broyage

#### IV. 3. 3. 3. 1 Résultats

Pour rappel, le mélange Ti-Al dans les échantillons 13, 15, et 16 est broyé séparément pendant une heure lors de la première étape de broyage. Cependant, la vitesse de broyage de la deuxième étape (broyage de la poudre de la première étape avec le graphite) est 0 (mélange sans billes), 120 et 180 r/m pour les échantillons 15, 13 et 16 respectivement. Les résultats de DRX de l'échantillon 15 (Fig. IV. 31) montrent la formation des phases suivantes: 211 (29.44

%),  $Ti_3Al_2$  (27.28 %), 312 (15.21%),  $Ti_3AlC$  (3.47%),  $Ti_3Al$  (5.42 %),  $TiAl$  (8.88 %),  $TiC_x$  (5.42 %), C (1.40%) et Ti (3.47 %). Quand la vitesse de broyage passe de 0 à 120 r/m dans l'échantillon 13, l'amélioration dans la pureté du produit est perceptible puisque de plus fortes intensités des pics de la phase visée 211 sont enregistrées. Les pourcentages des phases produites sont: 211 (35.17 %),  $Ti_3Al_2$  (24.53 %), 312 (9.95 %),  $Ti_3Al$  (5.25 %),  $TiC_x$  (7.71 %), C (**13.68 %**) et Ti (3.67 %). L'augmentation de la vitesse de broyage à 180 r/m dans l'échantillon 16 montre clairement l'effet de cette dernière sur l'accomplissement des réactions. On distingue particulièrement l'amélioration du pourcentage de la phase 211 à 70.97 %. Les autres phases présentes sont:  $Ti_3AlC_2$  (9.49 %),  $Ti_3Al_2$  (6.06 %),  $TiAl$  (9.76 %) et  $TiC_x$  (3.69 %).

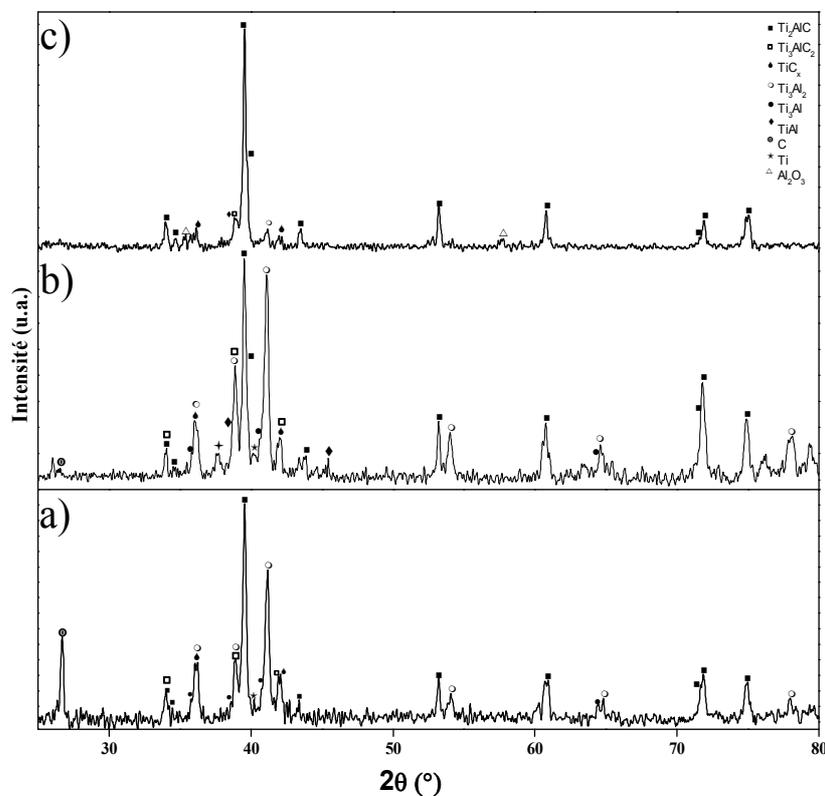
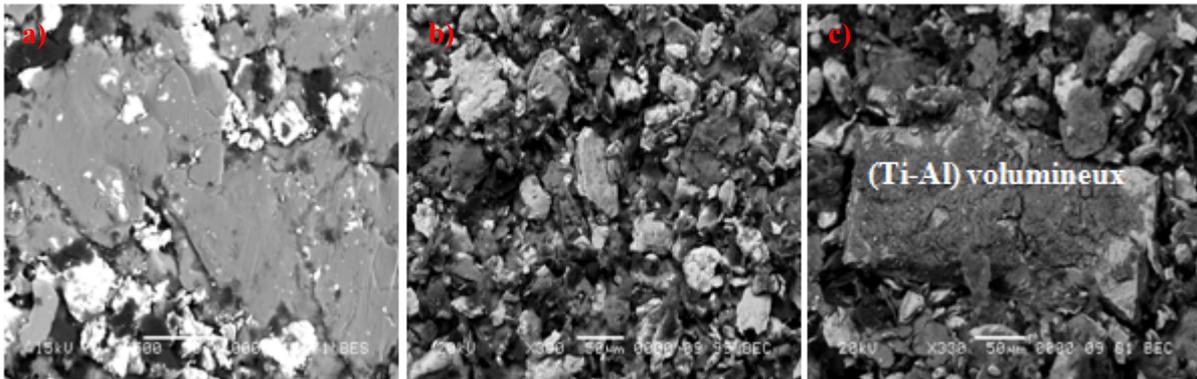


Figure IV. 31: Profils de DRX des échantillons: (a) 13, (b) 15 et c) 16.

#### IV. 3. 3. 3. 2 Discussion

Suivant les résultats de DRX, il est évident que l'augmentation de la vitesse de rotation renforce l'avancement des réactions en influant sur la morphologie des poudres. Effectivement, les images MEB (Fig. IV. 32) des poudres initiales des échantillons 13 et 16 montrent que les particules d'aluminium de l'échantillon 13 (Fig. IV. 32(a)) sont aplaties et

soudées. Cependant, on observe une distribution plus homogène des réactifs et de volumineux agglomérats de Ti-Al<sub>f</sub> dans l'échantillon 16 (Fig. IV. 32(b, c)). Cette dernière morphologie est favorable pour un meilleur contact entre les différents constituants.



**Figure IV. 32:** Images MEB des poudres initiales des échantillons (a)13 et (b, c)16.

On peut bien remarquer à partir du tableau IV. 5 qui présente les tailles des cristallites des réactifs (Ti, Al<sub>f</sub>, C) et le taux des microdéformations que la poudre initiale de l'échantillon 16 est plus réactive que celle de l'échantillon 13. On peut ainsi avancer que les conditions de broyage de l'échantillon 16 donnent lieu à une plus grande quantité d'agglomérats et augmentent leur réactivité avec le graphite. Aussi, l'effet des morphologies obtenues des poudres initiales de l'échantillon 13 et 16 sur le déroulement des réactions est bien visible dans les courbes de l'ADT (Fig. IV. 24). Il est perceptible selon ces courbes que la surface du pic correspondant à la fusion de l'aluminium dans l'échantillon 16 est plus faible à comparer avec celle du pic de l'échantillon 13. L'allure dentaire est plus accentuée avant la température de fusion de l'aluminium. Ceci implique qu'une plus importante réaction solide-solide due à la formation des intermétalliques a eu lieu en raison d'une quantité d'agglomérats plus importante formées dans la poudre de l'échantillon 16 (Fig. IV. 32) lors de l'étape 2. Cette conclusion nous amène à s'interroger sur l'extension de la phase liquide (Al) dans les conditions réelles au cours de l'ETEPC.

- Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la formation des agglomérats Ti-Al<sub>f</sub> réduisait la quantité de la phase liquide favorisant ainsi la formation des intermétalliques au détriment du carbure de titane et de la phase MAX 211. On a remarqué également que dans l'échantillon 13 la quantité des intermétallique augmentait au détriment de la phase 211 en comparaison avec l'échantillon 15. Quand la réactivité est davantage élevée (échantillon 16) il est remarqué que le taux de la phase 211 est le plus important (Fig. IV. 31). Cependant, il était prévu que la quantité des intermétalliques augmente au détriment de la phase 211. Ceci indique alors, que toute la

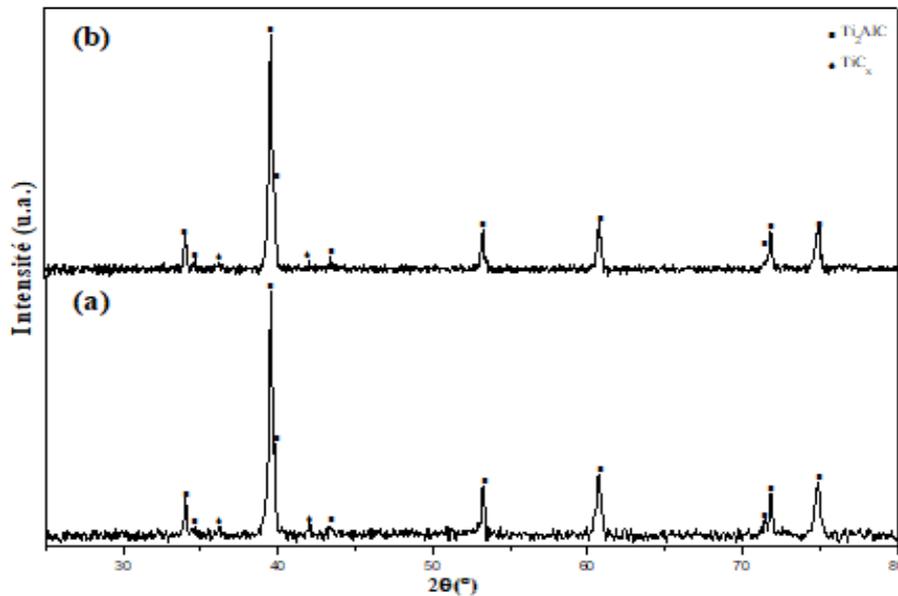
quantité d'aluminium est agglomérée dans le cas de la poudre initiale de l'échantillon 16 et que la phase liquide est absolument absente pendant la combustion de cet échantillon.

En conséquence, on peut bien comprendre qu'en présence d'une vitesse élevée et une forte température d'échauffement de l'ETEPC une poudre fortement agglomérée comme c'est le cas dans l'échantillon 16, la consommation de la quantité d'aluminium à l'état solide pour la formation des intermétallique est très favorisée avant sa température de fusion (660 °C) et voire même complète. La consommation de l'aluminium en phase solide évite ainsi son évaporation qui est l'une des causes de la présence importante du TiC dans le produit. Aussi, la morphologie résultante de la poudre de l'échantillon 16 favorise une réaction plus rapide en raison du contact accru entre les agglomérats et le graphite (réactivité élevée) expliquant bien la qualité du produit. Il est à noter que l'amorçage des réactions était immédiat confirmant l'effet de l'AM de la poudre et ses répercussions sur les caractéristiques de la combustion (i.e., le temps d'amorçage et la température de formation de phases). Enfin, Nous concluons que la voie solide-solide est celle qui domine totalement la formation de la phase 211 en utilisant les conditions de la préparation de l'échantillon 16. Ainsi, nous suggérons que l'explosion thermique du titane et du graphite « proches voisins » est l'unique cause de la quantité formée du  $TiC_x$ . Aussi, malgré le taux de la phase 211 et celui des impuretés qui sont semblables dans les échantillons 9 et 16 nous avons pu éviter l'obtention d'un contenu élevé de  $TiC_x$ . Le taux de  $TiC_x$  dans l'échantillon 16 est 3 % et il est certainement dû à l'absence de la phase liquide, à la réduction du contact Ti-C et à la consommation de l'aluminium en phase solide (l'évaporation a été évitée). L'obtention de ce résultats (échantillon 16) sans temps de maintien est bien favorable pour le maintien du courant électrique pour l'achèvement des réactions sans s'inquiéter sur une éventuelle fusion «électrodes/échantillon» ni sur l'évaporation de l'aluminium (le maintien prolongé dans l'échantillon 10 a bien provoqué la décomposition du produit).

#### **IV. 3. 3. 4 Effet du maintien du courant électrique**

##### **IV. 3. 3. 4. 1 Résultat**

La figure IV. 33 (a, b) présente respectivement les spectres de DRX des échantillons 17 et 18. Les produits de combustion des deux échantillons renferment 97 % de la phase 211 et un taux de  $TiC_x$  de 3 %. Il est à noter que les deux échantillons sont préparés par les mêmes conditions excepte l'absence de la pression au cours de l'ET dans l'échantillon 17.



**Figure IV. 33:** Spectres de DRX des échantillons (a) 17 et (b) 18.

#### IV. 3. 3. 4. 2 Discussions

Par rapport à l'échantillon 16, il s'avère que la durée de maintien de 20 secondes dans l'échantillon 17 et 18 présente le temps adéquat pour que les réactions s'achèvent via la voie solide-solide. Le maintien de l'échantillon pour une durée prolongée sous courant électrique compense d'éventuelles fuites thermiques ainsi que l'absence de la phase liquide responsable de la réduction du taux du  $TiC_x$  et de la vitesse des réactions.

Il est clair que la résistance électrique diminue si la pression exercée est plus élevée. Ceci a pour effet d'augmenter la vitesse d'échauffement dans l'échantillon 18 en comparaison avec celle dans l'échantillon 17. Donc, l'obtention d'un résultat semblable dans les deux échantillons 17 et 18 (Fig. IV. 33 (a, b)) révèlent que la pression exercée pendant l'ET n'a pas eu d'effet sur la composition chimique des produits en raison probablement de la nature de la poudre initiale (la réactivité élevée et la morphologie). Ainsi, il est plus judicieux d'étudier le rôle de la pression et son effet dans ce genre de manipulation.

La figure IV. 34 présente les images MEB des surfaces fracturées et photographies des échantillons 17 et 18. Nous remarquons la morphologie laminaire des grains connues des phases MAX dans les deux échantillons (17(a) et 18 (b)). Le gain de volume et la porosité importante dans l'échantillon 17 (figure IV. 34 (c, e)) par rapport à l'échantillon 18 (Fig. IV. 34 (d, f)), sont dus à la l'absence de la phase liquide aussi bien qu'à la pression exercée. La densité mesurée de l'échantillon 18 est  $2.87 \text{ g/cm}^3$ , ce qui correspond à 70 % de la densité théorique ( $4.11 \text{ g/cm}^3$ ). De plus, les mesures de la nano-indentation de l'échantillon 18

révèlent un module de Young et une dureté respectivement de 136,17 et 2.89 GPa. Les valeurs de ces deux paramètres pour le  $Ti_2AlC$  complètement dense sont respectivement 277 [38] et 4-5 GPa [39]. Cette chute drastique des propriétés mécaniques est due à la présence de la porosité et à l'impureté  $TiC_x$  [40].

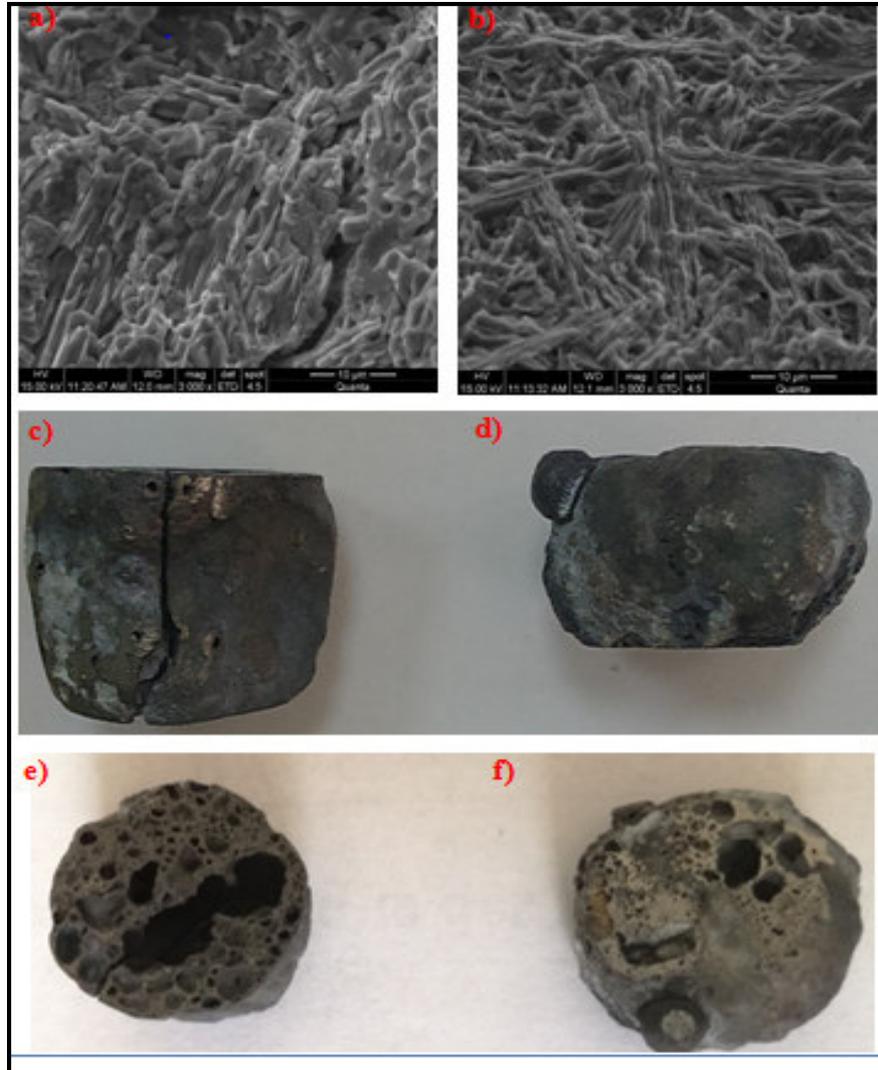


Figure IV. 34: Images MEB et photographies des échantillons 17 (a, c, e) et 18 (b, d, f).

#### IV. 3. 4 Mécanisme de formation de la phase 211

Le mécanisme habituel de la formation de la phase  $Ti_2AlC$  par SHS (Fig. IV. 35 (a)) est expliqué dans la première et deuxième partie de notre travail (IV. 1. 3 et IV. 2. 6) et dans des travaux ultérieures [5, 6]. Les réactions commencent par la fusion de l'aluminium à 660 C. L'aluminium liquide et le titane réagissent ensuite pour former les aluminures de titane  $TiAl_3$ ,  $Ti_3Al$  et  $TiAl$  dégageant ainsi la chaleur nécessaire pour la formation du  $TiC_x$

exothermique. Ceci s'accompagne par une élévation importante de la température de l'échantillon. Ainsi, le  $TiC_x$  est dissout dans le liquide de Ti-Al provoquant la précipitation des carbures ternaires qui se distinguent par une croissance lamellaire stratifiée [15].

Il a été montré dans la troisième partie que l'AM en deux étapes associée à l'ETEPC des échantillons étaient très efficaces pour absolument contrôler les mécanismes de formation de la phase 211 (Fig. IV. 35 (b)). Nous avons vu que la quantité des agglomérats de  $Ti-Al_f$  et la réactivité des poudres augmentaient avec le temps et la vitesse de la première et deuxième étape de broyage respectivement. Après l'amorçage, la vitesse élevée de l'échauffement de la poudre agglomérée provoque rapidement une réaction solide-solide entre le titane et l'aluminium pour former les intermétalliques avant d'atteindre la température de fusion de l'aluminium. Ceci réduit la quantité de l'aluminium liquide. Donc, la quantité de  $TiC_x$  formé par la diffusion entre le titane et le carbone via le liquide de l'aluminium est réduite et plus d'intermétalliques riches en titane sont formés. Leur quantité est liée à celle des agglomérats de  $Ti-Al_f$ . Par conséquent, les carbures ternaires sont principalement formés à partir d'une réaction solide-solide entre les intermétalliques et le carbone libre. Dans ce cas, les réactions observées sont bien accomplies grâce à la présence des agglomérats qui favorisent et accélèrent la formation des intermétalliques et la réactivité des poudres (baisser la température et le temps de formation) compte tenu d'un choix judicieux d'un temps de maintien nécessaire et d'une intensité de courant convenable.

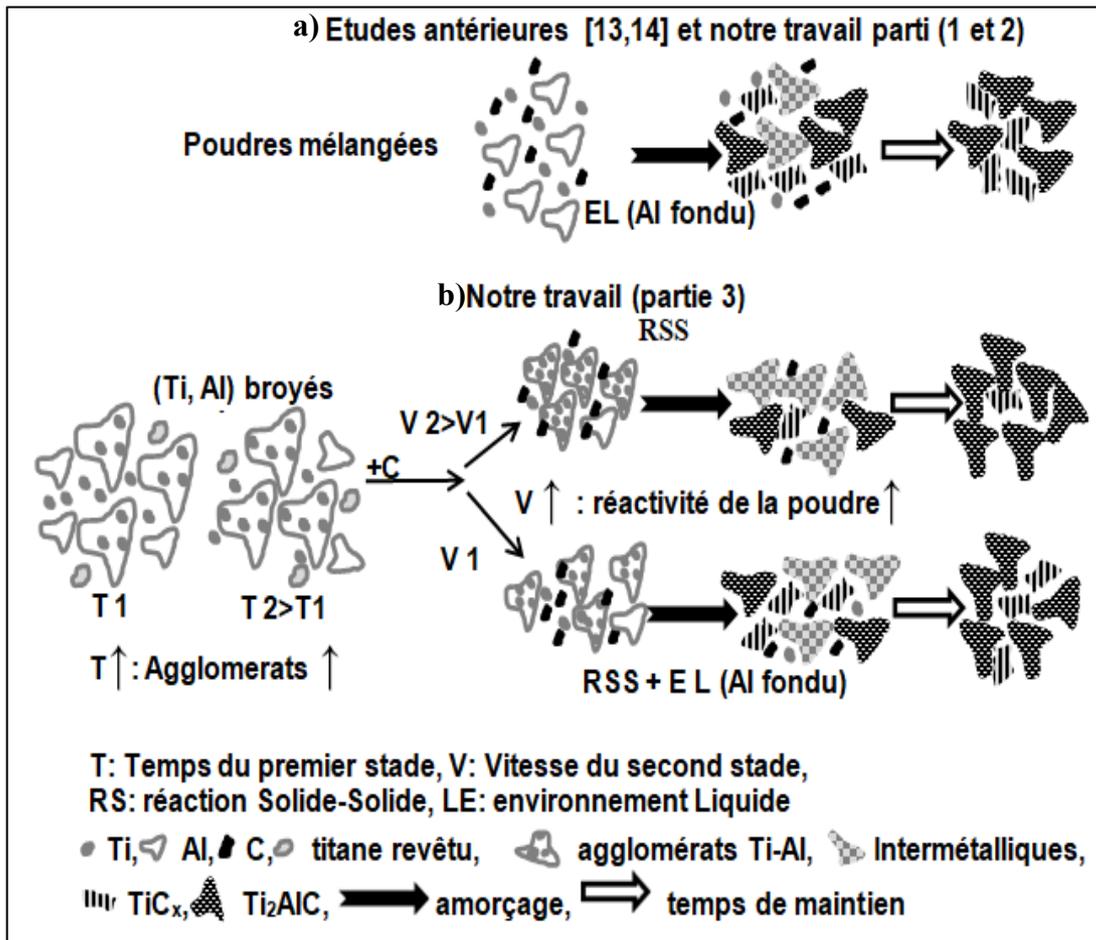


Figure IV. 35: Mécanismes de formation de la phase  $Ti_2AlC$ .

En définitive, selon la quantité des agglomérats formés le mécanisme de formation de la phase 211 peut être expliqué en termes de formation mixte (i.e., solide-solide et solide-liquide). Le mécanisme de cette formation est lié à la quantité d'agglomérats de  $Ti-Al_f$  comme c'est le cas dans l'échantillon 13 où l'image MEB (Fig. IV. 36) présente une trace d'une phase liquide. Le mécanisme peut également se produire par la voie solide-solide en cas d'absence totale de la phase liquide d'aluminium comme c'est le cas dans l'échantillon 16, 17 et 18.

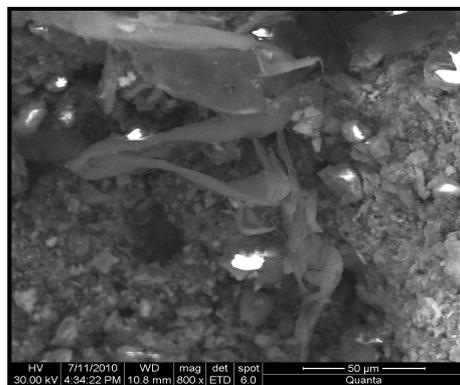
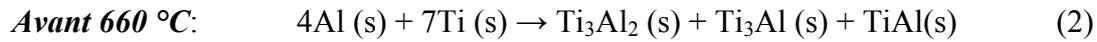


Figure IV. 36: Image MEB de la surface fracturée de l'échantillon 13.

En se basant sur les résultats précédents, le mécanisme de formation de la phase  $Ti_2AlC$  gouverné par la voie solide dans les échantillons 16, 17 et 18 s'effectue alors selon le chemin suivant:



Dans la réaction (3) la petite quantité de la phase  $TiC$  produite par explosion thermique n'engendre pas assez de chaleur pour la fusion des intermétalliques. Donc, les carbures ternaires se forment particulièrement à partir des réactions entre les intermétalliques et le carbone.



### **IV. 3. 5 Conclusion**

Dans cette partie, les deux étapes de broyage ont été organisées dans le but d'améliorer la qualité du produit de combustion c.-à-d. minimiser le taux de  $TiC_x$ . En effet, un produit de haute pureté (97 wt. %) de la phase  $Ti_2AlC$  densifié à 70%  $D_{th}$  est obtenu en un temps très court (20 s) en utilisant le procédé ETEPC associé à l'AM en deux étapes. L'activation mécanique effectuée en deux étapes, nous a permis de contrôler le chemin réactionnel pour la formation de la phase  $Ti_2AlC$  en jouant sur la quantité des agglomérats Ti-Al. Effectivement, le mécanisme réactionnel n'est plus basé sur des réactions liquide-solide mais plutôt via des réactions solide-solide. Nous avons pu également remarquer que le mécanisme de formation de la phase MAX 211 était variable selon les conditions de broyage:

- La réaction sera par voie solide-liquide en cas d'abondance de la phase liquide d'aluminium.
- Le mécanisme de formation est mixte dépendamment de la quantité d'agglomérats de Ti-Al.

- La réaction sera par voie solide-solide en cas d'absence totale de la phase liquide d'aluminium.

On peut vite se rendre compte que le troisième mode de broyage mène à la réduction de l'impureté principale  $TiC_x$  du système Ti-Al-C dans le produit en raison de la formation des agglomérats. Ceci s'explique également par le fait d'éviter le contact Ti-C, la phase liquide et l'évaporation de l'aluminium. On s'aperçoit d'un autre côté que la cinétique des réactions est ralentie suite à la formation d'intermétalliques riches en titane au détriment de la phase 211. Outre le ralentissement de la cinétique des réactions, une phase intermétallique riche en titane ( $Ti_3Al_2$ ) nullement identifiée dans le système Ti-Al-C a été observée. Par ailleurs, pour remédier à la situation, le temps de maintien a été prolongé. Par conséquent, une phase pure 211 a été formée en associant les effets des paramètres de l'AM et de l'ETEPC. Les rôles assurés par l'AM et l'ETEPC pour la synthèse d'un produit hautement pure sont résumés comme suit :

1) l'activation mécanique assure :

- la création des surfaces de contact importantes entre le titane et l'aluminium c.-à-d. la formation des agglomérats de  $Ti-Al_f$  pour modifier le voisinage du titane (éviter le contact Ti-C).

- la consommation de l'aluminium en phase solide évitant ainsi son évaporation et accélère les réactions via la formation des intermétalliques dans les premiers stades de l'explosion thermique.

- une réactivité élevée pour soutenir la cinétique des réactions.

2) l'ETEPC permet:

- une intensité de courant convenable pour l'amorçage et une vitesse élevée d'échauffement favorisant les réactions solide-solide à s'amorcer.

- un temps de maintien suffisant pour l'achèvement des réactions.

## Références

- [1] V. Adamaki, T. Minster, T. Thomas, G. Fourlaris, C.R. Bowen. Study of the mechanical properties of  $Ti_2AlC$  after thermal shock. *Mater. Sci. Eng. A*, 667: 9–15, 2016.
- [2] A. Farle, L. Boatemaa, L. Shen, S. Gövert, J. B. W. Kok, M. Bosch, S. Yoshioka, S. van der Zwaag, W. G. Sloof. Demonstrating the self-healing behavior of some selected ceramics under combustion chamber conditions. *Smart. Mater. Struct.*, 25: 084019- 084028, 2016.
- [3] D. W. Clark. Ion Irradiation Characterization Studies of MAX Phase Ceramics. Thèse, University of Tennessee – Knoxville, p. 145, 2015.
- [4] E. A. Levashova, V. V. Kurbatkinab, E. I. Patserab, Yu. S. Pogozeva, S. I. Rupasova, A. S. Rogacheva. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Promising Ceramic Materials for Deposition Technologies of Functional Nanostructured Coatings. *Rus. J. NonFerrous. Met.*, 51(5): 403–433, 2010.
- [5] S. Hashimoto, N. b. Nishina, K. Hirao, Y. Zhou, H. Hyuga, S. Honda, Y. Iwamoto. Formation mechanism of  $Ti_2AlC$  under the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) mode. *Mater. Res. Bull.*, 47: 1164–1168, 2012.
- [6] P. Wang, B. C. Mei, X. L. Hong, and W. B. Zhou. Synthesis of  $Ti_2AlC$  by hot pressing and its mechanical and electrical properties. *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China*, 17: 1001-1004, 2007.
- [7] Aiguo zhou, chang-an wang, zhen bing, lifen gwu. Preparation of  $Ti_3AlC_2$  and  $Ti_2AlC$  by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Mater. Sci. Lett.*, 20: 1971 – 1973, 2001.
- [8] A. Rogachev, J. C. Gachon, H. E. Grigoryan, D. Vrel, J. C. Schuster, N.V. Sachkova. Phase evolution in the Ti-Al-B and Ti-Al-C system during combustion synthesis: Time resolved study by synchrotron radiation diffraction analysis. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, A 543: 175-179, 2005.
- [9] Z. Gea, K. Chena, J. Guoa, H. Zhoua, J. M. F. Ferreirac. Combustion synthesis of ternary carbide  $Ti_3AlC_2$  in Ti–Al–C system. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 : 567–574, 2003.
- [10] A. Hendaoui. Optimisation des procédés SHS, MASHS et ETEPC pour l’obtention de phases MAX (poudres et matériaux denses) dans le système Ti-Al-C. Thèse, Université Paris 13, pp. 232, 2008.
- [11] W. C. Lee, S. L. Chung. Ignition Phenomena and Reaction Mechanisms of the Self-Propagating High-Temperature Synthesis Reaction in the Titanium—Carbon—Aluminium System. *J. Am. Ceram. Soc.* 80(1): 53-61, 1997.
- [12] Chunqing Peng, Chang-An Wang, Yang Song, Yong Huang. A novel simple method to stably synthesize  $Ti_3AlC_2$  powder with high purity. *Mater. Sci. Eng. A* 428: 54–58, 2006.
- [13] Maryam Akhlaghi, Seyed Ali Tayebifard, EsmailSalahi, Mehdi ShahediAsl, Gert Schmidt. Self-propagating high-temperature synthesis of  $Ti_3AlC_2$  MAX phase from Mechanically-activated Ti/Al/graphite powder mixture. *Ceram. Int.*, 44(8): 9671-9678, 2018.

- [14] Chen Yan-Lin, Yan Ming, Sun Yi-Ming, Mei Bing-Chu, Zhu Jiao-Qun. The phase transformation and microstructure of TiAl/Ti<sub>2</sub>Al Ccomposites caused by hot pressing. *Ceram. Int.*, 35: 1807–1812, 2009.
- [15] Guanghua Liu, Kexin Chen, Heping Zhou , Junming Guo, Kegang Ren , J.M.F. Ferreira. Layered growth of Ti<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> in combustion synthesis. *Materials Letters*, 61: 779–784, 2007.
- [16] K. Morsi. Pratik Mehra. Effect of mechanical and electrical activation on the combustion synthesis of Al<sub>3</sub>Ti. *J. Mater. Sci.*, 49:5271–5278, 2014.
- [17] V. A. Knyazik, A. G. Merzhanov, V. B. Solomonov, and A. S. Shteinberg. Macrokinetics of high-temperature titanium interaction with carbon under electrothermal explosion conditions. *Chernogolovka. Translated from Fizika Goreniya Vzryva*, 21(3): 69-73, 1985.
- [18] V. A. Knyazik, A. S. Shteinberg, V. I. Gorovenko. Thermal analysis of high-speed high-temperature reactions of refractory carbide synthesis. *J. Therm. Anal.*, 40:363-371, 1993.
- [19] Yuelei Bai, Xiaodong Hea, Rong guo Wang, Yue Suna, Chuncheng Zhub, Shuai Wang, Guiqing Chena. High temperature physical and mechanical properties of large-scale Ti<sub>2</sub>AlC bulk synthesized by self-propagating high temperature combustion synthesis with pseudo hot isostatic pressing. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33:2435–2445, 2013.
- [20] E. Y. Gutmanas, I. Gotman. Dense high-temperature ceramics by thermal explosion under pressure. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 (13–14): 2381–2393, 1999.
- [21] V. A. Shcherbakov, A. N. Gryadunov, V. T. Telepa, A. V. Shcherbakov. Electrothermal Explosion under Pressure: Ti–C Blends in Porous Electroconducting Envelope. *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.*, 25(1):39–42, 2016.
- [22] Yuelei Bai, Xiaodong He, Yibin Li, Chuncheng Zhu, Sam Zhang. Rapid synthesis of bulk Ti<sub>2</sub>AlC by self-propagating high temperature combustion synthesis with a pseudo-hot isostatic pressing. *J. Mater. Res.* 24 (8): 2528-2535, 2009.
- [23] Jeremiah D. E. White, Robert V. Reeves, Steven F. Son, and Alexander S. Mukasyan. Thermal Explosion in Al-Ni System: Influence of Mechanical Activation. *J. Phys. Chem. A.* 113:13541–13547, 2009.
- [24] E. G. Grigor'ev, B. A. Kalin. Electro-pulse processes for Preparation of materials from powders. Moscow: Izd. MIFI: 23–33, 2008.
- [25] H. O. Pierson: Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, characteristics, processing and applications. Noyes Publication, New Jersey USA., 1996.
- [26] C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling. Marcel Dekker, USA, p. 183, 2004.
- [27] S. Shu, F. Qiu, S. Lü, S. Jin, Q. Jiang. Phase transitions and compression properties of Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl composites fabricated by combustion synthesis reaction. *Mater. Sci. Eng. A.*, 539:344–348, 2012.
- [28] Wang Ping, Me Bing-chu, Hong Xiao-lin, Zhou Wei-bing. Synthesis of Ti<sub>2</sub>AlC by hot pressing and its mechanical and electrical properties. *Trans. Nonferrous Met.*, 17:1001-1004, 2007.

- [29] Aiguo Zhou, Chang-an Wang, Yong Hunag. Synthesis and mechanical properties of  $Ti_3AlC_2$  by spark plasma sintering. *J. Mater. Sci.*, 38:3111 – 3115, 2003.
- [30] Yong Zou, Zheng Ming Sun, Shuji Tada, Hitoshi Hashimoto. Synthesis reactions for  $Ti_3AlC_2$  through pulse discharge sintering  $Ti/Al_4C_3/TiC$  powder mixture. *Scripta Mater.*, 55:767–770, 2006.
- [31] Yong Zou, ZhengMing Sun, Hitoshi Hashimoto, Shuji Tada. Low temperature synthesis of single-phase  $Ti_3AlC_2$  through reactive sintering  $Ti/Al/C$  powders, *Mater. Sci. Eng. A.*, 473:90–95, 2008.
- [32] Jae-Ho Han, Sung-Sic Hwang, Dongyun Lee, Sang-Whan Park. Synthesis and mechanical properties of  $Ti_3AlC_2$  by hot pressing  $TiC_x/Al$  powder mixture. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28: 979–988, 2008.
- [33] A. G. Merzanov, I. P. Borovinskaya, Y. E. Volodin. Synthesis of porous metallic samples in nitrogen, *Dolk. Phys. Chem.*, 206: 833, 1972.
- [34] A. A. Borisov, L. T. De Luca, A. G. Merzhanov. *Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials*. Livre CRC Press; 1 edition, March 29, 2002.
- [35] S. H. Lee, J. H. Lee, Y. H Lee, D. H. Shin, and Y.S. Kim, "Effect of heating rate on the combustion synthesis of intermetallics. *Mater. Sci. Eng A.*, 281:275–285, 2000.
- [36] A. Menand, H. Zapolsky-Tatarenko, A. Ne´rac-Partaix. Atom probe investigations of  $TiAl$  alloys. *Mater. Sci. EngA.*, 250 (1): 55–64, 1998.
- [37] X. Zhang, M. Xue, X Yang, Z. Wang, G. Luo, Z. Huang, X. Suic, C. Li. Preparation and tribological properties of  $Ti_3C_2(OH)_2$  nanosheets as additives in base oil. *RSC Adv.*, 5: 2762, 2015.
- [38] M.Radovic, M.W.Barsoum, A.Ganguly, T.Zhen, P.Finkel, S.R. Kalidindi, E. Lara-Curzio. On the elastic properties and mechanical damping of  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3GeC_2$ ,  $Ti_3Si_{0.5}Al_{0.5}C_2$  and  $Ti_2AlC$  in the 300–1573 K temperature range. *Acta. Mater.*, 54(10):2757–2767, 2006.
- [39] H. L. O'Donnell, M. Readey, J. DesiderioKovar. Effect of Glass Additions on the Indentation-Strength Behavior of Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* 78(4):849–856, 1995.
- [40] Y. Khoptiar, I. Gotman.  $Ti_2AlC$  ternary carbide synthesized by thermal explosion. *Mater. Lett.*, 57(1): 72–76, 2002.

# Conclusion générale

**L**e but principale de notre étude était la synthèse d'un produit pur et dense de la phase MAX  $Ti_2AlC$  en utilisant un procédé simple et moins couteux (i.e., rapide et économique) à savoir l'explosion électrothermique sous charge avec confinement. Nous avons commencé à travailler sur des poudres mélangées et nous nous sommes rendu compte que la réactivité des poudres était faible et que davantage de chaleur était indispensable pour l'accomplissement des réactions. Or, un temps de maintien prolongé à haute température pouvait permettre aux réactions de s'effectuer en générant plus de chaleur. Malheureusement, ce temps prolongé n'était toujours pas suffisant pour compenser les fuites thermiques et la faible réactivité des poudres. Il s'avère alors que l'augmentation de l'intensité du courant électrique est nécessaire. Effectivement, une amélioration notable dans la qualité du produit a été constatée. Néanmoins, l'augmentation du courant électrique qui engendre des températures élevées de l'échantillon produit la fusion des électrodes de cuivre qui possèdent un faible point de fusion et celle de l'échantillon. Aussi, une certaine perte de l'aluminium par sublimation est également probable. Par conséquent, pour produire un échantillon dense et de haute pureté, l'utilisation de ce procédé en employant des électrodes en cuivre et des poudres de faible réactivité n'est pas efficiente.

Ainsi, le broyage ou l'activation mécanique des poudres est une étape qui s'impose pour réduire l'intensité du courant électrique utilisée afin d'éviter la fusion des électrodes et celle de l'échantillon. Comme prévu, cette étape a permis d'éviter la fusion des électrodes et d'effectuer la densification sans aucun souci de contamination de l'échantillon par le cuivre (deuxième partie). En plus d'une certaine amélioration de la qualité du produit nous avons également constaté une réduction du temps d'amorçage. Néanmoins, l'inconvénient majeur était la présence d'un taux élevé de la phase  $TiC_x$  dans le produit. Il a été montré que l'activation mécanique favorisait le contact entre le titane et le graphite et du coup augmentait la température de l'échantillon. Aussi, nous avons pu mettre en évidence la présence de la phase liquide lors de l'explosion électrothermique. Ainsi, la réactivité élevée de la poudre, l'évaporation de l'aluminium et la présence de la phase liquide sont supposés être directement responsables du taux élevé du  $TiC_x$  dans le produit.

Désormais, on doit se focaliser sur un chemin réactionnel commençant par la fusion de l'aluminium pour la formation de la phase  $Ti_2AlC$ ; ceci a été tout aussi proposé par des travaux antérieurs. Néanmoins, la phase dont il est question joue le rôle d'agent de transport pour la formation du carbure de titane. En conclusion, l'obtention du  $TiC_x$  dans le produit est principalement inhérente au système Ti-Al-C qui intrinsèquement renferme un élément de faible point de fusion. Il a été révélé qu'une réactivité importante supposément nécessaire pour l'accomplissement des réactions engendre un taux plus élevé de  $TiC_x$  dans le produit suite à l'augmentation du contact Ti-C. Il faut rappeler qu'une intensité de courant élevée provoque la fusion des électrodes, celle de l'échantillon ainsi que l'évaporation de l'aluminium. De toute évidence, l'utilisation des poudres mélangées amorcées sous une forte intensité de courant ou des poudres activées amorcées sous une faible intensité de courant ne semblent pas être les voies idéales qui puissent donner à un produit pur.

Par conséquent, pour contourner cette série d'obstacles, nous avons alors changé le chemin réactionnel habituel de la formation de la phase visée en évitant la phase liquide lors de la combustion. Pour cela, dans la troisième partie, nous avons par contre maintenu l'étape d'activation mécanique afin de ne pas avoir recours à une forte intensité de courant. Aussi, l'activation mécanique a le rôle de changer le voisinage des particules de titane histoire d'éviter le contact Ti-C et par suite réduire la température d'amorçage de façon qu'elle soit plus basse que celle de la fusion de l'aluminium. Cette procédure permet d'éviter l'évaporation de l'aluminium qui constitue fondamentalement une des causes du taux élevé de  $TiC_x$  dans le produit. L'activation mécanique a été réalisée en deux étapes. La première étape consiste à broyer le titane et l'aluminium séparément pour avoir des agglomérats de Ti-Al et minimiser le contact Ti-C. Dans la deuxième étape, le graphite est mélangé à la poudre résultante de la première étape. Il faut préciser que le but ultime de cette étape est notamment celui d'augmenter la réactivité de la poudre. Nous avons donc montré que la présence des agglomérats constitue un pré-requis pour la formation de la phase 211 par voie solide-solide plutôt que par la voie liquide-solide. On s'est aperçu également que les agglomérats provoquent la consommation de l'aluminium en phase solide et stimulent la formation des intermétalliques au détriment du  $TiC_x$ . En définitive, pour améliorer la qualité du produit nous avons d'un côté remédié au ralentissement dans la cinétique des réactions en augmentant la vitesse de broyage de la deuxième étape en plus d'avoir prolongé la durée de maintien du courant électrique. Le produit  $Ti_2AlC$  obtenu était de haute pureté (97 % wt.). Cependant, l'absence de la phase liquide a provoqué une porosité élevée. Ultiment, nous avons pu

réaliser un produit de haute pureté à comparer avec la méthode HIP et celles conventionnelles. Toutefois, il reste beaucoup à faire pour améliorer la densification et éviter les pores.

A cet effet, dans nos prochaines investigations pour synthétiser la phase  $Ti_2AlC$  par ETEPC nous entendons,

- Minimiser les fuites thermiques dues au dispositif
- Changer les électrodes de cuivre par d'autres de nature réfractaire
- Améliorer l'étape de la densification
- Etudier l'effet de l'échelle des échantillons sur l'homogénéisation structurale.