



**HAL**  
open science

# Relations microstructure, propriétés mécaniques et résistance à l'oxydation de la phase MAX $Ti_3AlC_2$

Elodie Drouelle

► **To cite this version:**

Elodie Drouelle. Relations microstructure, propriétés mécaniques et résistance à l'oxydation de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$ . Matériaux. Université de Poitiers, 2017. Français. NNT : 2017POIT2277 . tel-01981512

**HAL Id: tel-01981512**

**<https://theses.hal.science/tel-01981512v1>**

Submitted on 15 Jan 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)

(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale : Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et  
Aéronautique

Secteur de Recherche : Milieux Denses, Matériaux et Composants

Présentée par :

Elodie DROUELLE

\*\*\*\*\*

## Relations microstructure, propriétés mécaniques et résistance à l'oxydation de la phase MAX $Ti_3AlC_2$

\*\*\*\*\*

Directeur de Thèse : Sylvain Dubois

Co-encadrants : Véronique Brunet, Jonathan Cormier

\*\*\*\*\*

Soutenue publiquement le 25 septembre 2017

devant la Commission d'Examen

\*\*\*\*\*

### JURY

<b>F. BERNARD</b>	Professeur, Université de Bourgogne, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Dijon	<b>Rapporteur</b>
<b>P. BERTHOD</b>	Maître de Conférences HDR, Université de Lorraine, Institut Jean Lamour, Nancy	<b>Rapporteur</b>
<b>A. COURET</b>	Directeur de Recherche CNRS, CEMES, Toulouse	<b>Examineur</b>
<b>V. BRUNET</b>	Maître de Conférences, Université de Poitiers, Institut P', Poitiers	<b>Examineur</b>
<b>J. CORMIER</b>	Maître de Conférences, ISAE-ENSMA, Institut P', Poitiers	<b>Examineur</b>
<b>S. DUBOIS</b>	Professeur, Université de Poitiers, Institut P', Poitiers	<b>Examineur</b>







# Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés à l'Institut Pprime à Poitiers, au sein des laboratoires de l'université de Poitiers et de l'ENSMA, en collaboration avec l'entreprise Safran Tech. A ce titre, il me faut adresser mes remerciements à de nombreux acteurs ayant permis l'aboutissement de ces travaux de thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement Messieurs Frédéric Bernard et Patrice Berthod pour avoir accepté de rapporter mon manuscrit et Monsieur Alain Couret pour avoir accepté la présidence de ce jury. Merci à vous trois pour l'intérêt porté à ces travaux ainsi que pour la pertinence de vos remarques et de la discussion que nous avons pu avoir. Je voudrais adresser un remerciement particulier à Foad Naimi pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne afin de réaliser les essais de densification mis en œuvre au cours de cette thèse. Merci pour ta sympathie et ta disponibilité.

Un grand merci à Véronique Gauthier-Brunet, Jonathan Cormier, Patrick Villechaise et Sylvain Dubois pour leur encadrement. Merci pour m'avoir fait confiance pour mener à bien le stage puis la thèse ainsi que pour m'avoir guidé à l'aide de vos conseils avisés. Merci pour votre disponibilité et pour toutes ces discussions, pas toujours scientifiques mais toujours enrichissantes. Merci à Pierre Sallot pour avoir été présent tout au long du stage et de la thèse. C'est certainement au cours de nos échanges informels que j'ai puisé le plus d'idées d'expériences au travers de tes nombreuses propositions. Je souhaiterais remercier au même titre Anne Joulain, sans qui les travaux de microscopie électronique en transmission présentés dans ce manuscrit n'auraient pas vu le jour. Merci pour ton énergie et ta gentillesse, j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler avec toi, même si cela voulait dire passer plus de temps en polissage à préparer des lames minces.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans l'aide de l'ensemble du personnel des deux laboratoires dans lesquels j'ai eu l'occasion d'évoluer. Merci à Eliane, Béatrice, Karine, Brigitte et Marie-Line qui ont rendu toutes ces tâches administratives presque agréables. Je souhaite adresser des remerciements particuliers à Jocelyne pour son investissement et sa gentillesse auprès de tous les doctorants du laboratoire. Un grand merci (non exhaustif) à Anne-Marie, Laurent, Patrick, Nicolas, Dominique, Anne-Laure, Claude, Florent, Médéric, David, Fabrice, Guillaume, Kévin, Denis, Bruno, Damien, André, et Florence. Sans vous, il n'aurait pu y avoir ni matière, ni éprouvettes, ni caractérisation. En termes de caractérisation, il me faut encore remercier grandement Thierry Cabioc'h pour les (très nombreuses) analyses Rietveld réalisées au cours de ces 4 années.

Trois années (ou plus) de thèse, c'est aussi trois années partagées avec de nombreux doctorants qui deviennent des compagnons de galère. Là, il devient difficile de citer tout le monde sans en oublier. Merci aux anciens comme aux nouveaux : Stéphane, Maxime, Loïc, Wenbo, Yacine, Aurélie, Ousseynou, Thomas, Aline, Raphaëlle, Andrea, Wilgens, Antonio, Damien, Tomoki, Senda, Lorena, Benjamin, Sami, Romuald, Gaëlle, Romain, Federico, Julien(s), Florian, Alice, Fadella, Nathan, Kévin, Layla, Bertrand (à toi la relève !), Cyril, Jonathan, Mustapha...

Comment remercier les doctorants sans oublier les pensionnaires et anciens pensionnaires de mes deux bureaux / mes deux familles d'adoption qui ont eu la lourde tâche de me supporter en garde partagée au cours de ces années de thèse ?

- L'IN10CTEA office : Daouda Kanye West, maître Jean-Rony, j'ai mis du temps à vous rejoindre dans le camp des docteurs après votre désertion mais votre bonne humeur m'a accompagnée jusqu'au bout, c'était sahtek.

- Le B001 étendu : Baptiste, Marion, Romain, Thibal, Benjamin, Bibé, Améhippie, Emeline, copine Amélie, p'tit Louis, Sélim, François, Marina, Ravi et enfin les « petits nouveaux » Lucille, Nicolas et Giuseppe, grâce à vous j'ai appris qu'un openspace pouvait parfois se transformer en cours de récré. Merci pour tous ces jolis moments, vous êtes au top ! On se revoit bientôt (on va au Moe's ? =) ).

Le plus grand des mercis revient à mes parents, ma belle-sœur et mes frères, bref, à la famille. Merci pour m'avoir suivi toutes ces années sans trop savoir où j'allais et quelle serait la prochaine étape. Merci à toi, Arnaud, qui a su me supporter dans les moments de doutes comme dans ceux d'euphorie. Je n'aurais jamais pu en arriver jusque-là sans votre soutien inconditionnel à vous tous. Promis cette fois, les études c'est vraiment terminé !



---

---

## Table des matières

---

---



<b>TABLE DES MATIERES</b> .....	<b>1</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>5</b>
<b>CHAPITRE I. ETAT DE L'ART</b> .....	<b>11</b>
I.1. PRESENTATION GENERALE DES PHASES MAX.....	13
I.2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE .....	16
I.2.a. <i>Synthèse de poudres</i> .....	17
I.2.b. <i>Elaboration d'échantillons massifs</i> .....	23
I.3. OXYDATION.....	31
I.3.a. <i>Structures et caractéristiques des couches d'oxydes formées</i> .....	31
I.3.b. <i>Lois cinétiques</i> .....	40
I.3.c. <i>Rôle de l'environnement</i> .....	45
I.4. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES .....	46
I.4.a. <i>Essais mécaniques</i> .....	47
I.4.b. <i>Mécanismes de déformation et d'endommagement</i> .....	51
I.5. BILAN.....	57
<b>CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b> .....	<b>59</b>
II.1. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES DE PHASES MAX .....	61
II.1.a. <i>Synthèse de poudres</i> .....	61
II.1.b. <i>Analyse des phases cristallines</i> .....	62
II.1.c. <i>Analyse de la distribution granulométrique</i> .....	63
II.2. PRODUCTION D'ÉCHANTILLONS MASSIFS DE PHASES MAX ET CARACTÉRISATION .....	64
II.2.a. <i>Densification des poudres</i> .....	64
II.2.b. <i>Analyse microstructurale</i> .....	70
II.3. MÉTHODE D'ÉVALUATION DE LA RÉSISTANCE À L'OXYDATION D'ÉCHANTILLONS MASSIFS DE PHASE MAX.....	86
II.3.a. <i>Équipements utilisés</i> .....	86
II.3.b. <i>Conditions d'essais</i> .....	87
II.4. MÉTHODES D'ÉVALUATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES D'ÉCHANTILLONS MASSIFS DE PHASES MAX .....	89
II.4.a. <i>Fluage Traction</i> .....	89
II.4.b. <i>Traction</i> .....	93
II.4.c. <i>Analyse des mécanismes de déformation en fluage traction à hautes températures</i> .....	94
<b>CHAPITRE III. ELABORATION D'ÉCHANTILLONS DENSES ET CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE</b> .....	<b>97</b>
III.1. SYNTHÈSE DE POUDRES .....	99
III.2. DÉTERMINATION DES CONDITIONS DE DENSIFICATION OPTIMALES.....	103
III.2.a. <i>Choix de la température</i> .....	104
III.2.b. <i>Choix de la pression</i> .....	113
III.2.c. <i>Choix du temps de maintien</i> .....	118
III.2.d. <i>Optimisation du cycle de frittage</i> .....	122
III.3. CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES DES LOTS DE MATIÈRES DENSIFIÉES .....	130
III.3.a. <i>Distribution de tailles de grains</i> .....	131
III.3.b. <i>Nature et teneur en phases secondaires</i> .....	133
III.3.c. <i>Orientation des grains</i> .....	138
III.4. DISCUSSION.....	139
III.4.a. <i>Influence des paramètres de densification</i> .....	139
III.4.b. <i>Origine des inclusions</i> .....	142
III.4.c. <i>Analyse des tailles de grains</i> .....	144
III.5. BILAN.....	149
<b>CHAPITRE IV. RÉSISTANCE À L'OXYDATION</b> .....	<b>151</b>
IV.1. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE .....	153
IV.1.a. <i>Oxydation isotherme</i> .....	153

IV.1.b.	<i>Oxydation cyclique</i> .....	162
IV.1.c.	<i>Discussion sur l'influence de la température</i> .....	166
IV.2.	INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE .....	167
IV.2.a.	<i>Phases secondaires et solution solide</i> .....	168
IV.2.b.	<i>Taille des grains</i> .....	182
IV.2.c.	<i>Porosité et rugosité</i> .....	186
IV.2.d.	<i>Orientation cristalline</i> .....	197
IV.2.e.	<i>Discussion générale sur l'influence de la microstructure</i> .....	200
IV.3.	DISCUSSION ET CONCLUSION .....	201
IV.3.a.	<i>Oxydation protectrice</i> .....	202
IV.3.b.	<i>Oxydation non protectrice</i> .....	203
IV.3.c.	<i>Quelle place pour les phases MAX ?</i> .....	206
IV.4.	BILAN .....	209
<b>CHAPITRE V. PROPRIETES MECANIQUES .....</b>		<b>211</b>
V.1.	ESSAIS MECANIQUES .....	213
V.1.a.	<i>Comportement en traction</i> .....	213
V.1.b.	<i>Comportement en fluage traction</i> .....	217
V.2.	MECANISMES DE DEFORMATION ET D'ENDOMMAGEMENT .....	230
V.2.a.	<i>Mécanismes d'endommagement</i> .....	230
V.2.b.	<i>Mécanismes de déformation</i> .....	237
V.3.	DISCUSSION .....	245
V.3.a.	<i>Essais mécaniques</i> .....	245
V.3.b.	<i>Mécanismes de déformation et d'endommagement</i> .....	248
V.3.c.	<i>Les phases MAX, candidats potentiels pour des applications de structure ?</i> .....	252
V.4.	BILAN .....	254
<b>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES .....</b>		<b>257</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>		<b>263</b>
<b>ANNEXES .....</b>		<b>281</b>
<b>ANNEXE 1 : INFLUENCE DE L'HUMIDITE SUR L'OXYDATION .....</b>		<b>283</b>
<b>ANNEXE 2 : MESURE DYNAMIQUE DU MODULE D'YOUNG PAR METHODE VIBRATOIRE .....</b>		<b>295</b>
<b>ANNEXE 3 : DONNEES EXPERIMENTALES DE FLUAGE TRACTION .....</b>		<b>299</b>

---

---

## Introduction générale

---

---





Les dernières décennies ont été marquées par une intensification du trafic aérien qui tend à s'accroître notamment par le développement de nouveaux marchés dans les pays émergents. En parallèle, les principaux acteurs du domaine aéronautique sont encouragés à élaborer de nouvelles stratégies afin de réduire leur empreinte environnementale. C'est dans ce contexte qu'a été initié en 2001 le conseil européen ACARE (Advisory Council for Aeronautics Research in Europe) constitué des représentants des Etats membres, de la commission européenne et des principaux acteurs de la recherche aéronautique en Europe.

En 2011, de nouveaux objectifs environnementaux à atteindre à l'horizon 2050 ont été fixés intégrant notamment une réduction de 75% des émissions de CO<sub>2</sub> et de consommation en carburant par passager-kilomètre par rapport aux niveaux relevés en 2000. Afin d'atteindre ces objectifs, les industriels ont concentré leurs efforts de recherche sur l'augmentation des températures en entrée de turbine afin d'améliorer le rendement des moteurs et ont œuvré au développement d'alternatives permettant un allègement des structures.

Pour permettre cette amélioration des propriétés spécifiques, de nouveaux matériaux ont été introduits. C'est notamment le cas des composites, remplaçant désormais une partie des matériaux métalliques à basse température, ou encore des aluminures de titane venant concurrencer les superalliages polycristallins utilisés à plus haute température (600 - 750°C). Néanmoins, l'utilisation de tels alliages à des températures supérieures à 750°C n'est pas possible aujourd'hui du fait de leur faible tenue à l'oxydation et leur tenue mécanique insuffisante.

L'évolution des températures pouvant être supportées par les superalliages est présentée en Figure 0-1.

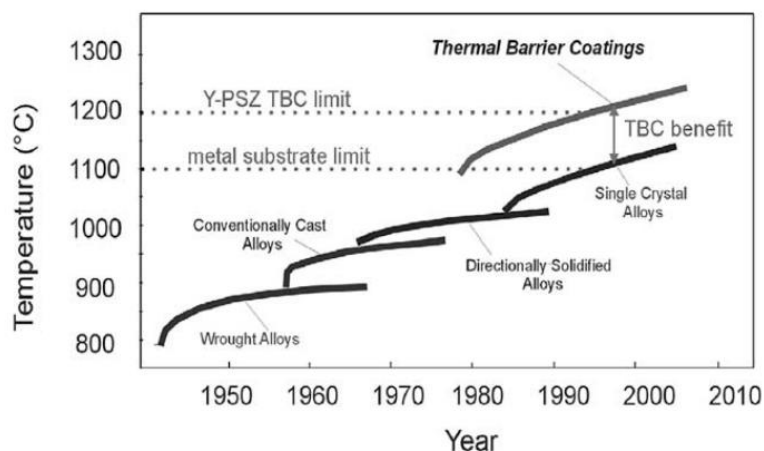


Figure 0-1 : Augmentation de la température de service de composants de turbine rendue possible par le développement des alliages, par l'amélioration des techniques de production et par l'utilisation de barrières thermiques (Thermal Barrier Coatings TBC) (SCHULZ ET AL. 2003)

Ainsi, les superalliages peuvent être utilisés jusqu'à environ 1150°C, mais l'utilisation de barrières thermiques permet d'augmenter la température autorisée de plus de 100°C.

Pour tenter d'augmenter encore cette température, de nouvelles solutions sont en voies de développement. Celles-ci s'orientent notamment vers des matériaux composites à matrice céramique (CMC) présentant non seulement un avantage en termes de températures d'utilisation mais aussi de densité. Les essais menés sur le démonstrateur de moteur GEnx ont montré que ces matériaux pourraient remplacer les superalliages à la fois pour des applications statiques et tournantes. Cependant, leur coût reste élevé, leur durabilité en atmosphère humide reste problématique et leur production présente encore des enjeux en termes de respect de l'environnement.

C'est dans ce cadre général que sont étudiées les phases MAX. Ces matériaux nanolamellaires présentent des propriétés intermédiaires entre des matériaux céramiques et métalliques augmentant le champ des applications possibles. Ainsi, au cours des deux dernières décennies les projets se sont multipliés afin de développer notamment des éléments chauffants en phase MAX ou encore des pantographes pour trains électriques, du fait de leur bonne conductivité électrique, mais aussi des paliers à feuilles pour des applications bas frottement et faible usure, du fait de leurs bonnes propriétés tribologiques, ou encore des buses de brûleurs pour des environnements riches en soufre, du fait de leur bonne tenue à la corrosion (SUN 2011). Cette résistance à la corrosion mais également à l'oxydation à haute température (800-1000°C) est notamment vérifiée pour les phases MAX du système Ti-Al-C telles que  $Ti_3AlC_2$  et  $Ti_2AlC$  ainsi que pour la phase MAX  $Cr_2AlC$  susceptibles de former une couche passivante d'alumine en cours d'oxydation. Par ailleurs, ces phases MAX et la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  sont caractérisées par une densité deux fois plus faible que celle des superalliages, c'est pourquoi, dès les premières études menées au début des années 2000, des applications haute température ou encore des applications pour des pièces tournantes sont envisagées (BARSOU 2000B).

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse consacrée à la phase MAX  $Ti_3AlC_2$ . Ce manuscrit présente les principaux travaux mis en œuvre afin de lier les paramètres d'élaboration aux caractéristiques microstructurales obtenues et de déterminer l'influence de la microstructure sur la tenue en oxydation et les propriétés en fluage du matériau. Il s'articule autour de cinq chapitres :

- Le premier chapitre comporte une présentation générale des phases MAX et des principales propriétés découlant de leur structure unique, en se focalisant plus particulièrement sur les phases  $Ti_3SiC_2$ ,  $Cr_2AlC$ ,  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$ . Les principales techniques d'élaboration d'échantillons massifs par métallurgie des poudres sont discutées et les différences microstructurales obtenues à l'issue de la densification sont détaillées. Les résultats des études d'oxydation et les essais mécaniques en traction et compression réalisés selon différentes conditions

(température, contrainte, atmosphère, ...) sont analysés afin d'identifier les principaux éléments caractéristiques du comportement de ces phases à haute température.

- Un second chapitre est consacré aux techniques expérimentales employées pour élaborer, caractériser la microstructure et étudier les propriétés en oxydation et en fluage des échantillons massifs de  $Ti_3AlC_2$ . Un protocole d'analyse d'images de microscopie optique ayant permis de déterminer les caractéristiques microstructurales (teneurs en impuretés, porosité, taille de grains) est notamment décrit.
- Dans un troisième chapitre, les étapes d'élaboration et les données de cycles déduites des essais de densification par frittage flash de pastilles de  $Ti_3AlC_2$  sont détaillées afin d'établir les conditions de densification optimales pour trois types de poudres présentant des teneurs en impuretés variables. Les caractéristiques microstructurales obtenues pour les différentes conditions de densification sont ensuite déterminées et discutées afin d'identifier les principaux facteurs influant sur la taille de grains, la teneur en phases secondaires et la porosité finale.
- Le quatrième chapitre porte sur l'étude du comportement en oxydation de  $Ti_3AlC_2$  au moyen d'échantillons présentant différentes caractéristiques microstructurales (taille de grains, teneurs en inclusions, nature des éléments chimiques constituant le site A de la maille cristalline, porosité, ...) et testés dans différentes conditions (température, atmosphère). Le rôle des différents paramètres est enfin discuté afin de discerner les principaux paramètres contrôlant le comportement en oxydation du matériau.
- Dans un cinquième chapitre, les résultats des premiers essais en traction et fluage traction menés à haute température (800-1000°C) sur  $Ti_3AlC_2$  et  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$  sous air sont décrits. La distribution étendue de vitesses de fluage secondaire mais aussi de durée de vie et de déformation à rupture a pu être reliée aux caractéristiques microstructurales des lots de matière densifiés. Les modes de déformation et d'endommagement ont pu être déterminés au moyen d'une étude microstructurale multi-échelles. Une influence non négligeable de l'atmosphère d'essai a enfin pu être mise en évidence à partir d'un essai sous vide permettant de relier les propriétés de fluage à l'oxydation de l'éprouvette.

Enfin, les conclusions majeures déduites de ces travaux de thèse sont données avant de présenter quelques perspectives concernant l'amélioration des propriétés des phases MAX et leurs applications futures.

*Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'**Institut Pprime** en étroite collaboration avec la société **Safran Tech** et la plateforme de frittage de l'**Université de Bourgogne** au sein de laquelle ont été mis en œuvre les travaux de densification des poudres.*

---

---

# Chapitre I. Etat de l'art

---

---

Ce chapitre propose un état de l'art non exhaustif des méthodes de synthèse de quatre phases MAX,  $Ti_3SiC_2$ ,  $Cr_2AlC$ ,  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$ , et des études menées afin de déterminer leurs propriétés mécaniques et leur résistance à l'oxydation. En effet,  $Ti_3SiC_2$  représente à ce jour la phase MAX la plus étudiée dans la littérature tandis que  $Cr_2AlC$ ,  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$  sont susceptibles de former à haute température une couche d'oxyde protectrice.

Les principales caractéristiques des phases MAX sont présentées dans une première partie. Les diverses méthodes d'élaboration de poudres et d'échantillons massifs de phases MAX sont ensuite décrites.

La deuxième partie porte sur l'évaluation des propriétés en oxydation des phases MAX aux températures intermédiaires et à haute température. Pour cela, la structure des couches d'oxydes obtenues et les différentes cinétiques mises en jeu sont détaillées.

Enfin, dans une dernière partie, les propriétés mécaniques en compression, traction et fluage données dans la littérature sont décrites à différentes échelles afin d'établir l'origine des mécanismes de déformation mis en jeu et les éléments microstructuraux caractéristiques de cette déformation plastique.

<b>CHAPITRE I. ETAT DE L'ART .....</b>	<b>11</b>
I.1. PRESENTATION GENERALE DES PHASES MAX.....	13
I.2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE .....	16
<i>I.2.a. Synthèse de poudres.....</i>	<i>17</i>
<i>I.2.b. Elaboration d'échantillons massifs.....</i>	<i>23</i>
I.3. OXYDATION.....	31
<i>I.3.a. Structures et caractéristiques des couches d'oxydes formées.....</i>	<i>31</i>
<i>I.3.b. Lois cinétiques .....</i>	<i>40</i>
<i>I.3.c. Rôle de l'environnement.....</i>	<i>45</i>
I.4. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES .....	46
<i>I.4.a. Essais mécaniques.....</i>	<i>47</i>
<i>I.4.b. Mécanismes de déformation et d'endommagement .....</i>	<i>51</i>
I.5. BILAN.....	57

## I.1. Présentation générale des phases MAX

Les travaux menés par Nowotny et al. au cours des années 60 constituent les prémices de l'étude actuelle des phases MAX. En effet, ces derniers ont permis de mettre en évidence l'existence d'environ 40 carbures ternaires, comportant une structure cristallographique lamellaire similaire, appelés phases H (NOWOTNY 1971). Au cours des années 1990, l'étude de ces phases s'est développée grâce aux travaux mis en œuvre par M.W. Barsoum et T. El-Raghy sur la synthèse de  $Ti_3SiC_2$  (BARSOUM AND EL-RAGHY 1996) et par la suite, grâce à la découverte de nitrures ternaires de structure similaire (SUN 2011; BARSOUM 2000B; BARSOUM 2013). Ces carbures et nitrures ternaires ont été regroupés sous le terme générique de phases MAX. Les phases MAX sont ainsi caractérisées par la formule brute  $M_{n+1}AX_n$  (généralement  $n = 1, 2$  ou  $3$ ) avec M, un métal de transition, A un élément du groupe A de la classification périodique (voir Figure I-1) et X symbolisant des atomes de carbone et / ou d'azote. Les phases MAX ont une maille cristallographique de type  $P6_3/mmc$  constituée de feuillets de  $n$  octaèdres de  $M_6X$  séparés par 2 feuillets d'éléments A comme observé Figure I-2.

**M** Métal de transition    **A** Element du groupe A    **X** C et / ou N

H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ms	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus				Uuo

Figure I-1 : Éléments de la classification périodique participant à la formation de phases MAX

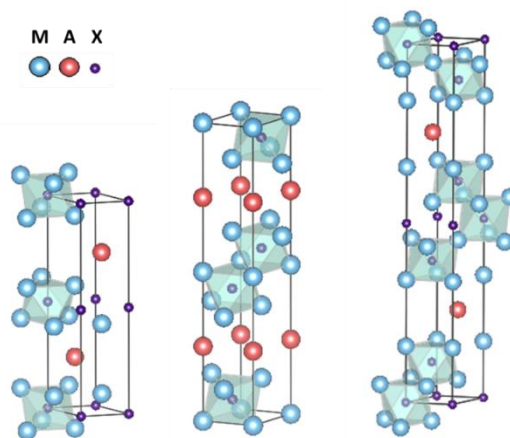


Figure I-2 : Mailles cristallographiques des phases  $M_{n+1}AX_n$  pour  $n=1, 2$  et  $3$  – de gauche à droite les phases  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  et  $M_4AX_3$



Comportant à la fois des liaisons covalentes et métalliques, les phases MAX présentent des propriétés physiques et chimiques relatives aux deux classes de matériaux. Tout comme les céramiques, elles sont caractérisées par une faible densité, une bonne stabilité chimique et sont résistantes à l'oxydation (LIN ET AL. 2007; X. H. WANG ET AL. 2012). Tout comme les métaux, elles sont caractérisées par une faible dureté, une résistance aux chocs thermiques, une bonne conductivité thermique et électrique, une bonne usinabilité et une bonne résistance à l'endommagement (BARSOU AND RADOVIC 2011; KOOI ET AL. 2003).

La diversité des éléments susceptibles de composer une phase MAX procure à cette classe de matériaux des propriétés modulables en fonction de l'application visée. On dénombre aujourd'hui environ 70 phases MAX dont la synthèse a pu être réalisée ou dont la stabilité thermodynamique a été prédite par calcul. La Figure I-3 présente l'ensemble des éléments M, A et X susceptibles d'être utilisés actuellement pour la synthèse des phases MAX décrites Tableau I-1. Par la suite, les phases MAX  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  et  $M_4AX_3$  obtenues respectivement pour  $n = 1, 2$  et  $3$  seront aussi appelées phases MAX 211, 312 et 413 au sein d'une même famille. Ainsi, pour le système Ti-Al-C, les phases MAX 211, 312 et 413 seront les suivantes :  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$  et  $Ti_4AlC_3$ .

Tableau I-1 : Ensemble des phases MAX synthétisées (composés soulignés) ou dont la structure a été calculée

211					
<u>Sc<sub>2</sub>AlC</u>	<u>Ti<sub>2</sub>GaN</u>	<u>V<sub>2</sub>PC</u>	<u>Zr<sub>2</sub>AlN</u>	<u>Nb<sub>2</sub>SC<sub>0,4</sub></u>	<u>Hf<sub>2</sub>SiC</u>
<u>Sc<sub>2</sub>GaC</u>	<u>Ti<sub>2</sub>GeC</u>	<u>V<sub>2</sub>GaC</u>	<u>Zr<sub>2</sub>SC</u>	<u>Nb<sub>2</sub>SC<sub>x</sub> (0,8&lt;x&lt;1)</u>	<u>Hf<sub>2</sub>SiN</u>
<u>Sc<sub>2</sub>InC</u>	<u>Ti<sub>2</sub>AsC</u>	<u>V<sub>2</sub>GaN</u>	<u>Zr<sub>2</sub>InC</u>	<u>Nb<sub>2</sub>GaC</u>	<u>Hf<sub>2</sub>InC</u>
<u>Sc<sub>2</sub>TiC</u>	<u>Ti<sub>2</sub>CdC</u>	<u>V<sub>2</sub>GeC</u>	<u>Zr<sub>2</sub>InN</u>	<u>Nb<sub>2</sub>InC</u>	<u>Hf<sub>2</sub>SnC</u>
	<u>Ti<sub>2</sub>InC</u>	<u>V<sub>2</sub>AsC</u>	<u>Zr<sub>2</sub>SnC</u>	<u>Nb<sub>2</sub>SnC</u>	<u>Hf<sub>2</sub>SnN</u>
<u>Ti<sub>2</sub>AlC</u>	<u>Ti<sub>2</sub>InN</u>		<u>Zr<sub>2</sub>TiC</u>	<u>Nb<sub>2</sub>AsC</u>	<u>Hf<sub>2</sub>TiC</u>
<u>Ti<sub>2</sub>AlN</u>	<u>Ti<sub>2</sub>SnC</u>	<u>Cr<sub>2</sub>AlC</u>	<u>Zr<sub>2</sub>TiN</u>		<u>Hf<sub>2</sub>PC</u>
<u>Ti<sub>2</sub>SiC</u>	<u>Ti<sub>2</sub>TiC</u>	<u>Cr<sub>2</sub>GaC</u>	<u>Zr<sub>2</sub>PbC</u>	<u>Mo<sub>2</sub>GaC</u>	<u>Hf<sub>2</sub>PN</u>
<u>Ti<sub>2</sub>SiN</u>	<u>Ti<sub>2</sub>PbC</u>	<u>Cr<sub>2</sub>GaN</u>			<u>Hf<sub>2</sub>PbC</u>
<u>Ti<sub>2</sub>PC</u>		<u>Cr<sub>2</sub>GeC</u>	<u>Nb<sub>2</sub>AlC</u>	<u>Hf<sub>2</sub>AlC</u>	
<u>Ti<sub>2</sub>SC</u>	<u>V<sub>2</sub>AlC</u>			<u>Hf<sub>2</sub>AlN</u>	<u>Ta<sub>2</sub>AlC</u>
<u>Ti<sub>2</sub>GaC</u>	<u>V<sub>2</sub>SiC</u>	<u>Zr<sub>2</sub>AlC</u>	<u>Nb<sub>2</sub>PC</u>	<u>Hf<sub>2</sub>SC</u>	<u>Ta<sub>2</sub>GaC</u>
312					
	<u>Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub></u>	<u>Ti<sub>3</sub>GaC<sub>2</sub></u>	<u>Ti<sub>3</sub>InC<sub>2</sub></u>	<u>V<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub></u>	<u>Nb<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub></u>
	<u>Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub></u>	<u>Ti<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub></u>	<u>Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub></u>	<u>V<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub></u>	<u>Ta<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub></u>
413					
	<u>Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub></u>	<u>Ti<sub>4</sub>GeC<sub>3</sub></u>	<u>Nb<sub>4</sub>AlC<sub>3</sub></u>	<u>Ta<sub>4</sub>AlC<sub>3</sub></u>	<u>Ti<sub>4</sub>AlC<sub>3</sub></u>
	<u>Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub></u>	<u>V<sub>4</sub>AlC<sub>3</sub></u>	<u>α-Nb<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub></u>	<u>Ti<sub>4</sub>GaC<sub>3</sub></u>	

Plusieurs équipes de chercheurs ont récemment mis en évidence l'existence de solutions solides de phase MAX rendue possible par la substitution d'éléments chimiques sur un ou plusieurs des 3 sites M, A et X. En ajustant la composition de la solution solide, il est ainsi possible de moduler les propriétés intrinsèques résultantes. De plus, l'utilisation d'éléments substitutifs en faible quantité permet, dans certains cas, une optimisation du procédé de synthèse. En effet, il a par exemple pu être montré que l'ajout de Sn (M. X. AI ET AL. 2006) ou encore de Si (J. Q. ZHU ET AL. 2004) à un mélange Ti, C et Al ou de TiC, Ti et Al permet de stabiliser la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  mais aussi d'accélérer sa formation.

Les premières mesures de modules d'élasticité par méthode ultrasonore à température ambiante (LIS ET AL. 1993; FINKEL, BARSOU, AND EL-RAGHY 1999; FINKEL, BARSOU, AND EL-RAGHY 2000) et à haute température (DUBOIS ET AL. 2010) ont permis de mettre en évidence le potentiel des phases MAX dans le cadre d'applications nécessitant à la fois une bonne rigidité à température ambiante et à haute température ainsi qu'une bonne ductilité à haute température. De telles propriétés sont mises en évidence dans le cas des phases MAX en Figure I-3.

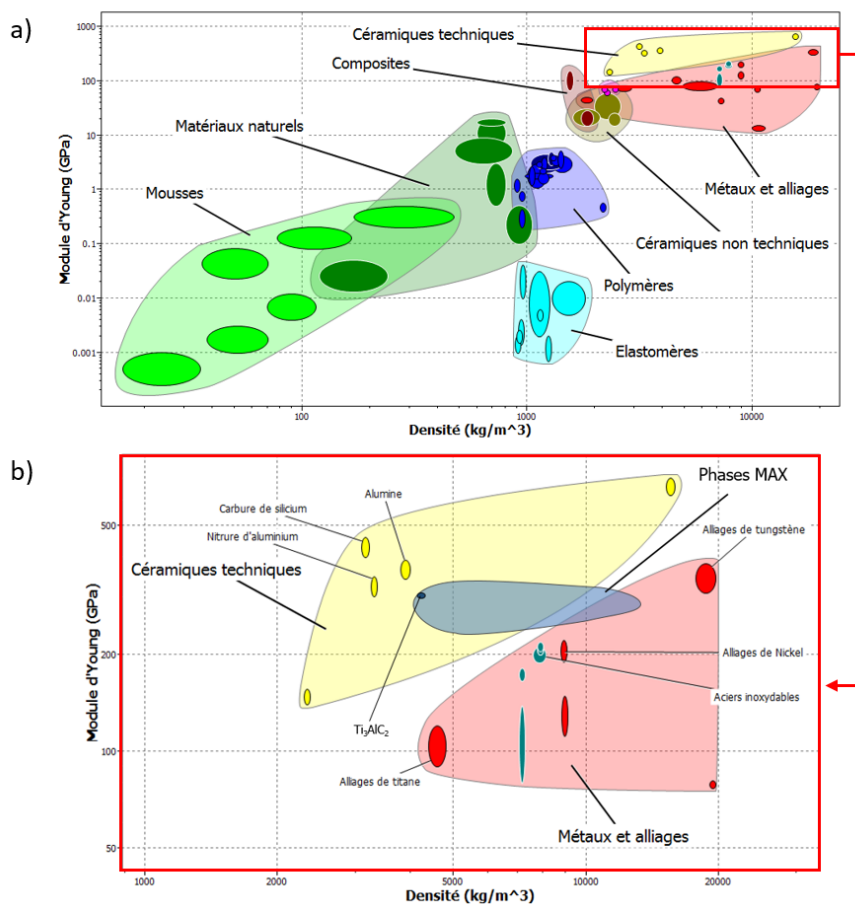


Figure I-3(a) Diagramme d'Ashby représentant le module d'Young à température ambiante en fonction de la densité pour un ensemble de matériaux – (b) agrandissement de la zone comportant les matériaux aux modules d'Young les plus élevés (données phases MAX d'après (BARSOU AND RADOVIC 2011))

La Figure I-3-b indique que les phases MAX possèdent un module d'Young comparable à celui des métaux et alliages les plus rigides (alliages de nickel, de tungstène, ...), mais également comparable à celui des céramiques techniques (alumine, nitrure d'aluminium, ...) pour des densités nettement inférieures à celles des matériaux métalliques. A haute température, une oxydation néfaste conduisant à une dégradation rapide du matériau peut intervenir dans le cas des métaux et alliages mis en évidence Figure I-3-a. Ce phénomène nécessite pour certaines applications spécifiques d'avoir recours à une barrière thermique en céramique afin de protéger les surfaces en contact avec l'environnement extérieur. Dans le cas des phases MAX, les diverses études menées sur la résistance à l'oxydation à haute température ont montré la capacité de certains des composés de cette famille de matériaux à former à leur surface une couche d'oxyde passivante (BARSOU 2000A). Cette passivation est notamment vérifiée pour les phases MAX comportant de l'aluminium sur le site A ( $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Cr_2AlC$ , ...) et formant de manière préférentielle une couche d'alumine. L'utilisation d'une couche de protection contre l'oxydation n'est donc pas forcément requise pour ces phases alumino-formeuses.

Par la suite, la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  la plus référencée dans la littérature et les phases MAX alumino-formeuses  $211 Cr_2AlC$  et  $Ti_2AlC$  feront l'objet d'une étude bibliographique approfondie tant au niveau de la synthèse que des propriétés mécaniques et de résistance à l'oxydation, ceci afin de comparer l'ensemble de ces données à celles obtenues pour  $Ti_3AlC_2$ , matériau faisant l'objet de cette étude.

### I.2. Synthèse et caractérisation microstructurale

La synthèse de phases MAX s'articule aujourd'hui autour de trois axes de recherche distincts :

- ❖ La synthèse de films minces (non étudiée ici)
- ❖ La synthèse de poudres
- ❖ La synthèse d'échantillons massifs

Bien que la synthèse de poudres et d'échantillons massifs soit ici différenciée, l'objectif final est parfois identique, à savoir, la production d'échantillons massifs de grande pureté et de densité contrôlée. La synthèse par voie poudres peut ainsi être complétée par une deuxième étape de densification. Le découplage des deux étapes permet notamment de décorrélérer les paramètres régissant les cinétiques de synthèse et les cinétiques de densification. Le choix de la technique à employer est intimement lié à la microstructure visée (taille de grains, taux d'impuretés, porosité, ...) mais aussi au volume et à la complexité des formes à atteindre. La microstructure gouvernant de nombreuses propriétés intrinsèques du matériau (résistance à l'oxydation, propriétés mécaniques, ...), il est donc nécessaire de maîtriser tous les paramètres susceptibles d'influer sur celle-ci dès les premières étapes de synthèse (nature, pureté, granulométrie des poudres ; stœchiométrie du mélange de poudres, ...).

### I.2.a. Synthèse de poudres

Plusieurs méthodes de synthèse de poudres de phases MAX existent à ce jour faisant intervenir des procédés différents. Les méthodes les plus couramment utilisées sont la mécanosynthèse (Mechanical Alloying MA), la synthèse par combustion auto-propagée à haute température (Self-propagating High-temperature Synthesis SHS) ou encore la synthèse par frittage naturel réactif. La partie ci-après s'intéresse aux travaux de synthèse de poudres de phases MAX réalisés à partir de ces trois procédés.

#### *I.2.a.i) Mécanosynthèse*

Ce procédé s'apparente à un broyage de relativement longue durée (quelques heures en général) et fait intervenir des chocs mécaniques entre des poudres, des billes de broyage et les parois du broyeur conduisant à une forte déformation plastique et à un échauffement des poudres. Cette méthode permet finalement la synthèse d'un nouveau composé lui-même sous forme pulvérulente. Les travaux de mécanosynthèse de phases MAX font généralement intervenir des ratios entre la masse des billes et la masse des poudres de l'ordre de 20 :1 (compris entre 5 :1 (C. YANG ET AL. 2008) et 100 :1 (J. F. LI, MATSUKI, AND WATANABE 2003)) et sont effectués sous vide ou sous atmosphère neutre (argon).

La synthèse de  $Ti_3SiC_2$  effectuée par Li et al. (J. F. LI, MATSUKI, AND WATANABE 2002) a démontré l'influence du rôle de la taille des billes sur la quantité de phases secondaires présente à l'issue de la mécanosynthèse (le rapport entre la masse des billes et la masse des poudres introduites étant maintenu constant) : plus le volume des billes augmente plus le taux de phases secondaires sera réduit à l'issue de la mécanosynthèse. L'ajout d'Al en faible quantité (JIN ET AL. 2007) ou encore d'un excès de Si (celui-ci étant susceptible de se vaporiser au cours du broyage (S. B. LI AND ZHAI 2005)) tend aussi à augmenter la pureté de la poudre de  $Ti_3SiC_2$  produite. De la même manière, il a pu être montré que l'introduction d'Al en léger excès lors de la mécanosynthèse de  $Ti_3AlC_2$  à l'aide de poudres élémentaires de Ti, Al et C favorise la synthèse de la phase MAX, la pureté finale pouvant atteindre 87,6 % massique. Cependant, un excès trop important d'Al modifie l'équilibre favorisant alors la formation de carbure de titane (C. YANG ET AL. 2008) (voir Figure I-4).

Il est à noter que l'ensemble des travaux de mécanosynthèse menés sur les phases MAX ne font pas état de phases secondaires liées à la pollution par les éléments du broyeur.

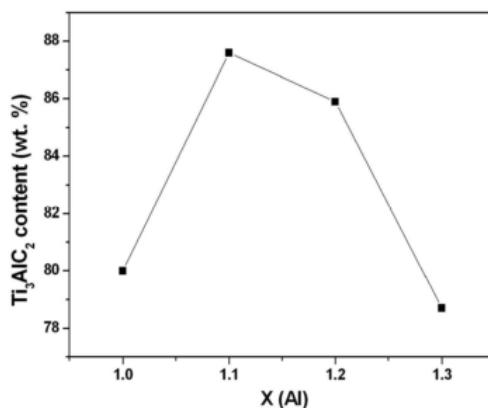


Figure I-4 : Evolution de la teneur en  $Ti_3AlC_2$  de poudres de stœchiométrie  $3 Ti / x Al / 2 C$ , ayant subi un traitement de mécanosynthèse pendant 3h, en fonction de la teneur x en Al (C. YANG ET AL. 2008)

La plupart des études utilisent le procédé d'activation mécanique (broyage de courte durée) : les poudres produites sont fines et elles présentent de nombreuses surfaces réactionnelles en contact ce qui permet d'accroître la réactivité du mélange de poudres et de promouvoir la synthèse de la phase MAX à plus basse température lors du traitement thermique ultérieur. Celui-ci pourra se faire par frittage naturel (J. F. LI, MATSUKI, AND WATANABE 2002; J. F. LI, MATSUKI, AND WATANABE 2003; S. B. LI ET AL. 2007), par compaction uniaxiale à chaud (J. F. ZHU ET AL. 2008; S. B. LI ET AL. 2011) ou encore par frittage flash (C. YANG, JIN, LIANG, AND JIA 2009).

### *I.2.a.ii) Synthèse par combustion auto-propagée à haute température*

Le procédé de synthèse par combustion auto-propagée à haute température (SHS en anglais), s'appuie sur le caractère exothermique de la réaction de synthèse de phases MAX. En effet, après amorçage local de la réaction, l'énergie libérée par la réaction de synthèse est suffisante pour que celle-ci s'auto-propage dans le volume de l'échantillon. Cette méthode conduit à un taux de phases secondaires réduit comparativement au procédé de mécanosynthèse. De plus, elle présente un intérêt économique dans la mesure où elle permet de réduire l'énergie nécessaire à la synthèse de poudres de phases MAX et est rapide. Néanmoins, elle conduit généralement à l'obtention de matériaux poreux.

Lis et al. ont pour la première fois synthétisé du  $Ti_3SiC_2$ , avec une pureté pouvant atteindre 90%, à partir de poudres élémentaires de Ti, Si et C (LIS ET AL. 1993). Une bobine de tungstène portée entre 1050 et 1200°C a permis d'amorcer la réaction de combustion. La température de combustion est d'environ 1830°C. L'utilisation d'un four sous ultra-vide et d'un faisceau d'ions pour amorcer la réaction à partir de poudres de Ti et SiC a permis l'obtention d'échantillons de  $Ti_3SiC_2$  présentant une

pureté supérieure à 92% (GOESMANN, WENZEL, AND SCHMID-FETZER 1998). Le mécanisme de synthèse par combustion a pu être déterminé *via* une étude par diffraction des neutrons *in situ* en temps réel comme présenté Figure I-5 (RILEY ET AL. 2002).

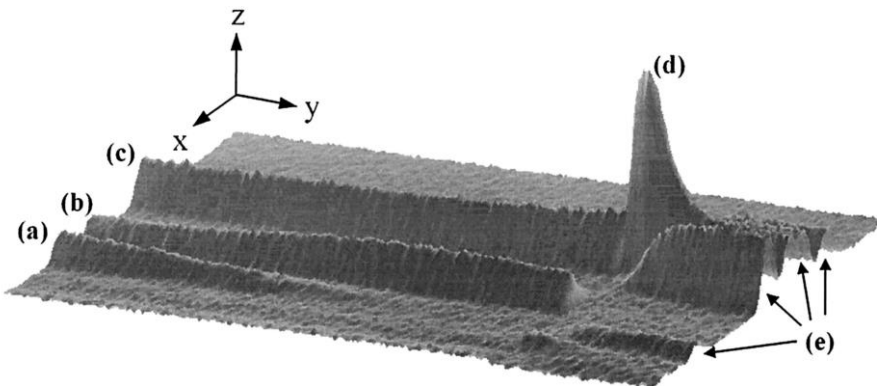


Figure I-5 : Rendu 3D de diffraction des neutrons indiquant les différentes étapes du mécanisme réactionnel intervenant dans la synthèse de  $Ti_3SiC_2$  par combustion auto-propagée de poudres de SiC, Ti et C. L'angle de diffraction  $2\theta$  entre  $26^\circ$  et  $36^\circ$  est représenté par l'axe des abscisses x, le temps est représenté le long de l'axe y et l'axe z symbolise l'intensité diffractée. (a)  $\alpha$ -Ti, (b)  $\alpha$ -Ti se transformant par la suite en  $\beta$ -Ti, (c) initialement SiC recouvert par les pics de TiC à l'approche de la combustion, (d) phase de type TiC intermédiaire et (e)  $Ti_3SiC_2$  (RILEY ET AL. 2002)

Il a ainsi été montré que la nature des poudres initiales influe directement sur les espèces intermédiaires formées et les mécanismes réactionnels ; la synthèse pouvant s'effectuer par voie liquide (utilisation de Si) ou par voie solide (utilisation de SiC comme source de Si) (GAUTHIER ET AL. 2006).

Le système Ti-Al-C a, tout comme  $Ti_3SiC_2$ , fait l'objet de nombreuses études afin de déterminer les conditions optimales de synthèse des phases MAX 211 et 312. Plusieurs travaux effectués sur  $Ti_2AlC$  comme sur  $Ti_3AlC_2$  ont fait ressortir la difficulté d'obtenir des échantillons présentant une grande pureté. Une pureté maximale de 90% a pu être obtenue pour  $Ti_2AlC$  (KHOPTIAR AND GOTMAN 2002; YEH AND SHEN 2009A), les phases secondaires détectées étant du carbure de titane et des intermétalliques  $Ti_xAl_y$ . La pureté ne dépasse pas 85% dans le cas de  $Ti_3AlC_2$  (GE ET AL. 2003; YEH AND SHEN 2008; YEH AND SHEN 2009B). Celle-ci peut cependant être améliorée, pour la phase MAX 211 par l'ajout de Sn en faible quantité (LIANG ET AL. 2010). Le mécanisme réactionnel identifié met en évidence le passage en voie liquide lié à la formation d'intermétalliques Ti-Al dès les premiers instants de la combustion. Se forme ensuite le carbure de titane  $TiC_{1-x}$  produisant finalement la phase MAX  $Ti_2AlC$  au cours du refroidissement *via* une transformation péritectique (KHOPTIAR AND GOTMAN 2002) ou eutectique (HASHIMOTO ET AL. 2012).

Il est à noter que l'ensemble des études menées mettent en évidence la difficulté de contrôler le procédé SHS en termes de températures atteintes et de proportion de phases secondaires résultantes, dans le cadre de la synthèse de poudres de phases MAX (YEH AND KUO 2011). Le procédé SHS peut aussi

être réalisé sous pression. Il permet ainsi de produire des phases MAX denses de pureté comparable voire supérieure à celles obtenues en l'absence de pression (KHOPTIAR, GOTMAN, AND GUTMANAS 2004).

### *I.2.a.iii) Frittage naturel réactif*

Le frittage naturel réactif est une méthode conventionnelle employée pour la synthèse d'échantillons par métallurgie des poudres. Dans ce procédé, des poudres, compactées ou non, subissent un cycle de chauffage à une température inférieure au point de fusion du constituant majoritaire. L'activation thermique des poudres va générer une réaction de synthèse, par voie solide ou par voie liquide, et dans le même temps, il y aura consolidation partielle de l'échantillon final. Cependant, aucune pression n'étant appliquée à l'échantillon, les densités atteintes par cette méthode sont donc faibles.

La phase MAX  $Ti_3SiC_2$  a pu être élaborée par frittage réactif avec une pureté supérieure à 99% (SUN, YANG, AND HASHIMOTO 2004; PANIGRAHI ET AL. 2009). Celle-ci ne peut être obtenue qu'à partir d'un mélange présentant une sur-stœchiométrie en silicium, cette espèce étant susceptible de se vaporiser en cours de synthèse comme précédemment évoqué. En effet, localement, les températures atteintes peuvent dépasser la température de fusion du Si et l'absence de pression (frittage sous vide) favorise la vaporisation de cette espèce. Ainsi, à haute température, le mécanisme de frittage réactif étudié par Sato et al. fait intervenir une première étape de synthèse de carbure de titane à laquelle succède la formation d'un liquide constitué de Ti-Si par transformation eutectique pour induire, au final, la synthèse de la phase MAX aux interfaces liquide / solide (SATO, LI, AND WATANABE 2000). L'ajout d'aluminium engendre la formation d'une phase liquide à relativement basse température (environ 660°C). Ainsi, en présence d'aluminium, le frittage réactif de la phase MAX se produit à une température plus basse que celle habituellement observée pour la synthèse de  $Ti_3SiC_2$  et améliore la pureté et la densité du produit final (SUN ET AL. 2006; ZOU, SUN, TADA, ET AL. 2008).

Plusieurs études font état de la synthèse de poudre pure (à la précision de la DRX près) de  $Cr_2AlC$  par frittage naturel. De telles poudres ont été obtenues par Xiao et al. pour un frittage réalisé à 1400°C pendant 15 minutes à partir de poudres de  $Cr_2Al$  et C (XIAO ET AL. 2011) tandis que Panigrahi et al. ont obtenu des résultats similaires pour des synthèses réalisées entre 1100 et 1350°C pendant 1h à partir de poudres de  $Cr_2C_2$ ,  $Cr_7C_3$  et d'Al (PANIGRAHI ET AL. 2009). A 950°C cependant, la température est insuffisante pour produire  $Cr_2AlC$ . Deux scénarii différents ont alors été proposés afin d'expliquer l'effet de la température sur le mécanisme réactionnel. A basse température (950°C), l'aluminium fondu réagit soit avec des atomes de carbone soit avec les atomes de chrome pour former des carbures d'aluminium et des aluminures de chrome ne réagissant pas entre eux. A plus haute température (1100-1350°C), un nouveau système liquide Cr-Al permet de faire réagir ces espèces pour former la phase MAX.

Une poudre pure (à la précision de la DRX) de  $Ti_2AlC$  a été synthétisée par frittage naturel de poudres d'aluminium, de titane et de carbure de titane ( $TiC$  en sous-stœchiométrie) pendant 4h à  $1300^{\circ}C$  (HASHIMOTO ET AL. 2008). Plusieurs essais ont été menés afin de synthétiser des échantillons à pureté optimisée à partir de poudres de  $Ti$ ,  $TiC$  et d' $Al$  de stœchiométrie variable en  $TiC$  (entre 0,6 et 0,9) et en utilisant l'étain comme aide au frittage (M. Q. LI, ZHAI, AND HUANG 2012). A  $1400^{\circ}C$ , la réaction est incomplète pour les quatre stœchiométries testées. Après 10 minutes de frittage à  $1450^{\circ}C$ , les quatre stœchiométries en  $TiC$  testées ont permis l'obtention de  $Ti_2AlC$ . A  $1480^{\circ}C$ , la stœchiométrie la plus élevée en  $TiC$  conduit à la formation de la phase 312. L'ensemble de ces résultats met en évidence une fenêtre de températures de frittage relativement étroite.

Enfin, la synthèse de  $Ti_3AlC_2$  par frittage naturel a fait l'objet de nombreuses études. Le Tableau I-2 résume les conditions opératoires utilisées pour synthétiser cette phase. La pureté référencée n'est qu'une pureté relative, déterminée à partir des résultats obtenus par diffraction des rayons X, sachant que cette technique ne permet pas d'identifier les phases amorphes ni les phases secondaires présentes en faibles quantités (de l'ordre de quelques pourcents massiques) compte tenu de sa limite de détection.

Tableau I-2 : Récapitulatif des conditions expérimentales mises en œuvre pour élaborer  $Ti_3AlC_2$  par frittage naturel

Etude	Poudres initiales	Stœchio- métrie	T de frittage ( $^{\circ}C$ )	Durée du frittage	Conditions optimales
(PENG, WANG, AND QI 2005)	$Ti/Al/C$ $\pm B_2O_3$ (aide)	3:1,2:1	$800^{\circ}C$ - $1400^{\circ}C$	5 min	Pureté $\approx$ <b>100%</b> à $1400^{\circ}C$ avec $B_2O_3$ sinon présence $TiC$ pour autres T et de 211 et $TiC$ sans $B_2O_3$
(PENG ET AL. 2006)	$TiC/Ti/Al$	2:1:1	$1200^{\circ}C$ - $1400^{\circ}C$ $1300^{\circ}C$	15 min 15-30-60 min	Pureté $\approx$ <b>97%</b> à $1300^{\circ}C$ 15 min sinon 211 à $1200^{\circ}C$ et plus de $TiC$ dans les autres conditions
(LU AND ZHOU 2010)	$Ti/Al/C$	3:1:1,88	$1500^{\circ}C$	1 h	Phase Pure ( <b>100%</b> )
(YOSHIDA ET AL. 2010)	$Ti/Al/C$	3:1:2	$900^{\circ}C$ - $1400^{\circ}C$	0-20h	Pureté $\approx$ <b>96%</b> à $1400^{\circ}C$ pendant 4h En-dessous de 4h : plus de $Ti_2AlC$ – Au-dessus- de 4h : plus de $TiC$
(M. X. AI ET AL. 2006)	$Ti/Al/C/Sn$	3:1,1:2:0 3:1,1:1,8:0 3:1:2:0,2 3:1:1,8:0,2	$1300^{\circ}C$ - $1500^{\circ}C$	5 min	Echantillons purs pour 3:1,1:1,8:0 à $1450^{\circ}C$ et $1500^{\circ}C$ (mais risques d'emballement thermiques) Echantillons purs pour 3:1:1,8:0,2 entre $1350^{\circ}C$ et $1500^{\circ}C$
(S. B. LI ET AL. 2008)	$Ti/Al/TiC/Sn$	1:1:1:0,1	$1300^{\circ}C$ - $1500^{\circ}C$	10-30 min	Pureté $\approx$ <b>100%</b> entre $1300^{\circ}C$ et $1500^{\circ}C$ pendant 30 min
(PANIGRAHI ET AL. 2010)	$TiC_{0,64}/Al$	3:1,1	$1150^{\circ}C$	2 h	Pureté $\approx$ <b>98,2%</b> avec présence de $Ti_2AlC$ et de $TiC_{0,64}$



Plusieurs travaux détaillés dans le Tableau I-2 s'appuient sur l'utilisation d'étain comme aide au frittage. Le mécanisme de synthèse de  $Ti_3AlC_2$  par frittage naturel proposé par S. B. Li et illustré par les diffractogrammes présentés Figure I-6 décrit une première étape de formation d'un système Ti-Al ( $Ti_2Al$ ,  $TiAl_3$  et  $TiAl_2$ ) entre 500 et 950°C réagissant au cours d'une deuxième étape avec TiC pour former  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$  aux alentours de 1100°C. La phase MAX 211  $Ti_2AlC$  réagit ensuite avec le carbure de titane restant pour produire la 312 au cours d'une dernière étape au-delà de 1350°C (S. B. LI ET AL. 2008). Il est possible de constater, à partir de la Figure I-6, que l'étain n'est plus détectable par diffraction des rayons X à partir d'un traitement thermique des poudres de 10 minutes à 950°C.

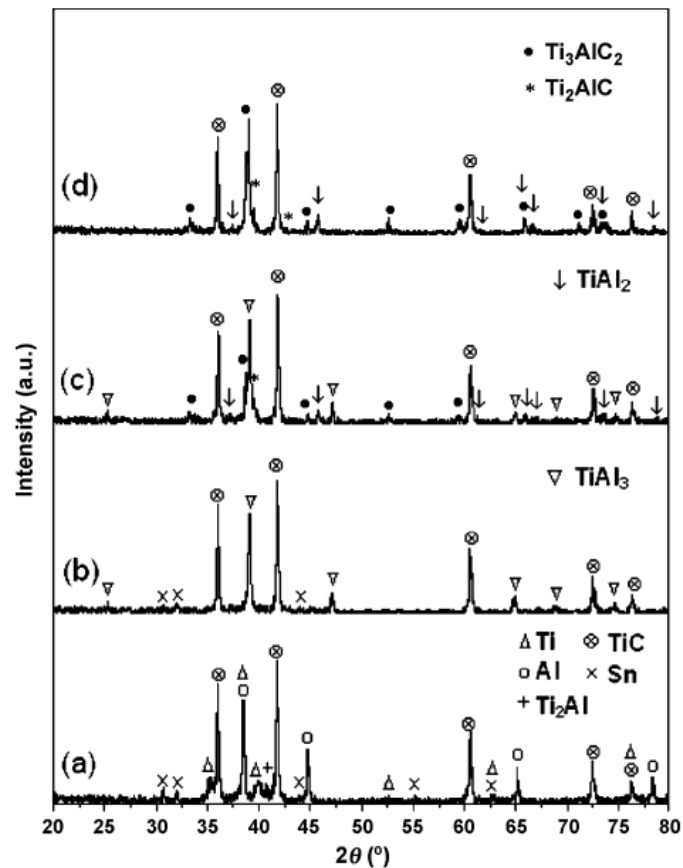


Figure I-6 : Diffractogrammes enregistrés sur des échantillons élaborés à partir d'un mélange de poudres Ti/Al/TiC/0,1Sn après synthèse à différentes températures pendant 10 minutes – (a) 500°C, (b) 800°C, (c) 950°C et (d) 1100°C (S. B. LI ET AL. 2008)

L'étape de formation de la phase 312 à partir de la phase 211 peut aussi être expliquée en se basant sur la structure cristalline des deux phases MAX. En effet, dans la phase MAX 211, chaque feuillet comportant des octaèdres de  $Ti_6C$  partageant des arêtes communes est lié à un feuillet d'aluminium. Dans le cas de la phase MAX 312, ces feuillets d'aluminium sont séparés par deux feuillets comportant les atomes de TiC. La vaporisation d'un plan d'aluminium sur deux au sein de la phase MAX 211 conduit donc à l'obtention de la maille cristalline de la phase 312. De plus, la vaporisation de l'aluminium est favorisée à haute température, les liaisons Ti-Al étant bien plus faibles que les liaisons Ti-C (A. G. ZHOU,

(WANG, AND HUANG 2003). Ce phénomène est accentué par la présence d'étain dissout dans la maille cristalline de  $Ti_2AlC$ . La formation de la phase MAX 312 à partir de la 211 est ainsi facilitée. Des expérimentations de calorimétrie différentielle à balayage réalisées par Panigrahi et al. ont, de plus, permis d'identifier la température de formation de  $Ti_2AlC$  vers  $1000^\circ C$  et celle de  $Ti_3AlC_2$  vers  $1040^\circ C$  (PANIGRAHI ET AL. 2010).

Par ailleurs, il est à noter que peu d'études se sont intéressées à l'influence de l'atmosphère de frittage sur la nature des phases secondaires identifiées. La synthèse des phases MAX par frittage réactif est généralement réalisée sous argon ou sous vide, afin de s'affranchir de la formation d'oxydes. Aucun oxyde n'a été détecté dans le cadre de la synthèse de  $Ti_3SiC_2$ . Cependant, la présence d'alumine a été constatée en surface et à cœur d'échantillons de  $Cr_2AlC$ ,  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$  à l'issue d'une étape de frittage réactif (XIAO ET AL. 2011). L'oxygène à l'origine de la formation de ces phases secondaires provient d'une adsorption de cet élément en surface des particules de poudre d'Al ( $Al_2O_3$  au cœur des échantillons) mais aussi d'impuretés présentes dans l'argon utilisé au cours du frittage ( $Al_2O_3$  en surface des échantillons).

Ainsi les résultats des études de synthèse de phases MAX par mécanosynthèse, par combustion et par frittage naturel détaillées précédemment soulignent la difficulté de synthétiser une poudre de phase MAX pure à 100%, plus particulièrement à partir des deux premières méthodes mentionnées. En effet, les espèces intermédiaires formées sont susceptibles d'être nombreuses en fonction de la nature des poudres initiales employées et de la température caractérisant la formation de la phase liquide (ajout d'une aide à la synthèse ou non). Cependant, la méthode de frittage naturel apporte de bons résultats en termes de pureté. De plus, les travaux réalisés par Peng et al. ont mis en évidence la possibilité de travailler avec des volumes d'échantillons synthétisés plus importants tout en conservant une pureté similaire (PENG ET AL. 2006).

### I.2.b. Elaboration d'échantillons massifs

L'élaboration d'échantillons massifs de phases MAX peut se faire selon deux méthodes différentes : la première combine synthèse et densification des échantillons massifs *in situ* tandis que pour la seconde, seule la densification intervient, la phase MAX ayant été élaborée au préalable sous forme pulvérulente selon l'un des procédés détaillé au I.2.a. Les deux voies choisies font souvent intervenir une pression externe pour favoriser le processus de densification. Les méthodes les plus communément employées pour obtenir des matériaux denses sont la compression uniaxiale à chaud, la compression isostatique à chaud et le frittage flash. Cette partie présente une étude non exhaustive des différentes conditions expérimentales décrites dans la littérature pour l'élaboration d'échantillons

massifs de  $Ti_3SiC_2$ ,  $Cr_2AlC$ ,  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$  par compression uniaxiale à chaud, compression isostatique à chaud et frittage flash.

### *I.2.b.i) Synthèse et densification in-situ*

#### *(1) Compression uniaxiale à chaud*

La compression uniaxiale à chaud constitue l'une des premières méthodes mise en œuvre afin de synthétiser et densifier les phases MAX. Dès 1996, les travaux de Barsoum et El-Raghy indiquent l'obtention de  $Ti_3SiC_2$  à partir des poudres de Ti, Si et SiC (BARSOUM AND EL-RAGHY 1996) en proportions stœchiométriques frittées à 1600°C sous 40 MPa pendant 4h. L'échantillon ainsi synthétisé est dense (> 99% de la densité théorique) et le taux de carbures contenu dans l'échantillon peut être réduit (< 1% volumique) lorsque le carbone est introduit en sous-stœchiométrie. En effet, la diffusion et l'évaporation d'Al en cours de synthèse est parfois accompagnée d'une diffusion interne de C en provenance des moules de graphite utilisés (BARSOUM AND EL-RAGHY 1996; S. B. LI ET AL. 2003; X. H. WANG AND ZHOU 2002).

Les mécanismes de synthèse identifiés pour  $Ti_3SiC_2$  mettent en évidence une synthèse en voie solide-solide. Au-delà de 1330°C, un eutectique Ti-Si est formé permettant toutefois d'avoir une phase liquide aux interfaces entre les deux éléments. L'ajout d'une aide au frittage (NaF (SUN, ZHANG, AND ZHOU 1999) ou Al (J. Q. ZHU ET AL. 2004)) formant une phase liquide en cours de frittage favorise la formation de la phase MAX et limite la formation de phases secondaires.

Dans le cas de la synthèse de  $Cr_2AlC$ ,  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$ , la synthèse s'opère en voie solide-liquide de par les faibles points de fusion de l'aluminium ou des aluminures utilisés. Le volume de phase liquide mis en jeu, contrôlé par les réactifs sélectionnés, pilote la taille de grains finale du matériau massif (XIAO ET AL. 2011). L'ajout d'une aide au frittage peut, de plus, faciliter la formation de la phase MAX comme observé pour la synthèse de poudres. Cependant, les travaux menés par Zhu et al. ont montré que l'utilisation d'espèces telles que l'aluminium pour la synthèse de  $Ti_3SiC_2$  ou le silicium pour la synthèse de  $Ti_3AlC_2$  peuvent affecter la microstructure en se substituant aux éléments A de la maille cristalline (J. Q. ZHU ET AL. 2004). La maîtrise des taux de phases secondaires passe par un contrôle strict de la stœchiométrie de tous les réactifs, y compris les aides de synthèse, puisque susceptibles de modifier les propriétés mécaniques et les propriétés en oxydation du matériau. D'autre part, les paramètres opératoires sont eux aussi à optimiser pour réduire au maximum le taux de phases secondaires à l'issue du frittage. En effet, les travaux de Han et al. ont mis en évidence la possibilité de compenser une faible température par un temps de maintien plus important afin de permettre la réaction entre les carbures

de titane et les aluminures formés en surface de ceux-ci et ainsi promouvoir la formation de  $Ti_3AlC_2$  (HAN ET AL. 2008).

La taille moyenne des grains accessible par la méthode de compaction uniaxiale à chaud est variable en fonction de la phase MAX considérée et des conditions opératoires adoptées. Elle est comprise entre 5 et 50  $\mu m$  et quelques micromètres d'épaisseur pour des pressions comprises entre 10 et 40 MPa et des températures comprises entre 1300°C et 1600°C. De plus, les grains présentant les dimensions les plus importantes sont marqués par un rapport d'aspect longueur / largeur important pouvant atteindre des valeurs de 5, démontrant ainsi une anisotropie de croissance des grains (HAN ET AL. 2008) comme observé Figure I-7.

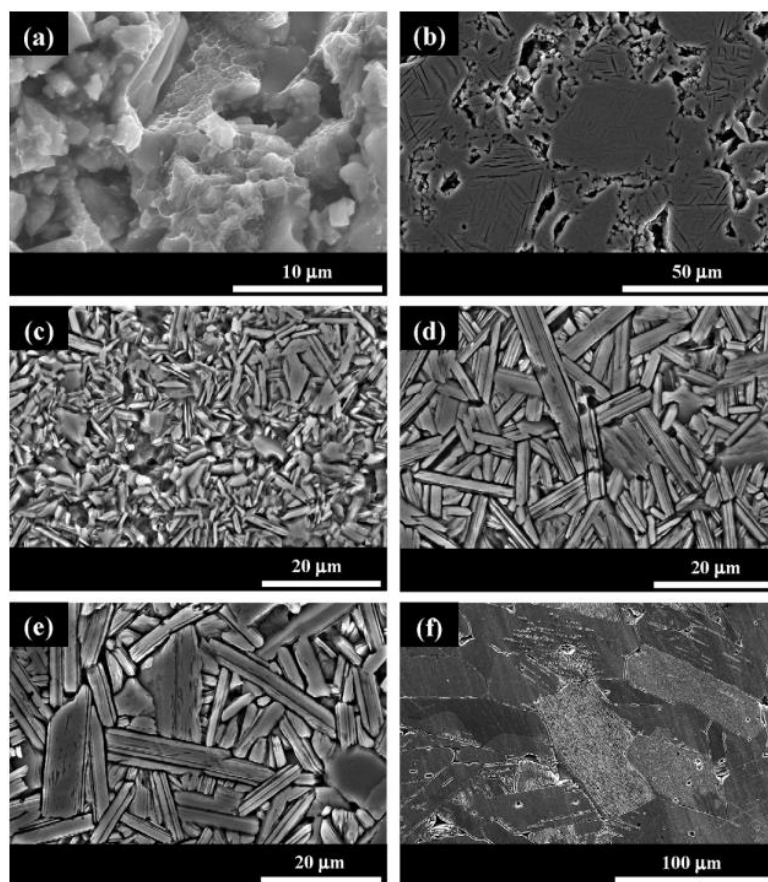


Figure I-7 : Microstructures observées en microscopie électronique à balayage pour des échantillons de  $Ti_3AlC_2$  élaborés par compression uniaxiale à chaud à partir de poudres de  $Ti_{0,6}C$  et d'Al pendant 60 min sous 25 MPa à une température de a) 800°C, b) 1000°C, c) 1300°C, d) 1400°C, e) 1500°C et f) 1600°C – la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  est observable à partir de 1000°C (HAN ET AL. 2008)

Un gradient de microstructure entre la surface et le cœur d'un échantillon de  $Ti_3SiC_2$  a, en outre, été constaté par El-Raghy et Barsoum révélant des joints de grains épinglés par la présence de carbures en périphérie des échantillons (EL-RAGHY AND BARSOUM 1999). Ces carbures proviennent de la diffusion du carbone contenu dans la matrice utilisée au cours de la densification. Enfin, les densités atteintes par ces échantillons massifs sont comprises entre 92% et 100% de la densité théorique.

(2) *Compression isostatique à chaud*

Cette méthode, utilisée pour la synthèse de nombreuses phases MAX, repose sur la compression isostatique d'un échantillon par un gaz inerte et chaud sous pression. L'échantillon mis en forme à température ambiante est généralement encapsulé au préalable dans une ampoule en pyrex ; ampoule éliminée par usinage à l'issue de la densification. L'ensemble des travaux menés sur la compaction isostatique à chaud de  $Ti_3SiC_2$ ,  $Cr_2AlC$ ,  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$  à partir de poudres élémentaires met en avant la nécessité de travailler avec un excès d'élément A afin de compenser la perte de cet élément liée à sa vaporisation (J. F. LI, SATO, AND WATANABE 1999; W. B. YU 2014; TZENOV AND BARSOU 2000). Les valeurs de puretés des différents échantillons élaborés par compression isostatique à chaud sont comprises entre 96 (TZENOV AND BARSOU 2000; BARSOU, ALI, AND EL-RAGHY 2000) et 99% (BEI 2011) tandis que les densités relatives sont supérieures à 98% pour des pressions entre 40 et 200 MPa, des températures entre 1200 et 1600°C et des temps de maintien entre 30 min et 30 h. Outre les carbures formés si l'apport en élément A est insuffisant, des aluminures ou siliciures de titane ou encore de l'alumine ont pu être identifiés par le biais d'observations au microscope électronique à balayage ; les analyses par diffraction des rayons X n'étant généralement pas assez sensibles pour les identifier (faibles quantités et recouvrement de pics par ceux de la phase MAX). D'autre part, une large distribution en taille de grains a été mise en évidence par les travaux menés par El-Raghy et Barsoum (EL-RAGHY AND BARSOU 1999) ainsi que par Li et al. (J. F. LI ET AL. 2001) sur  $Ti_3SiC_2$  (voir Figure I-8).

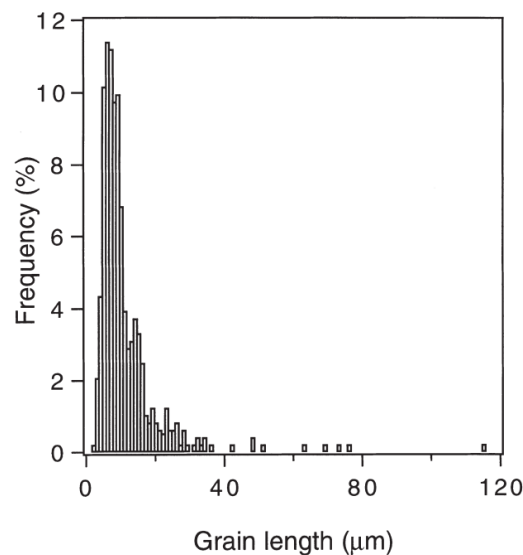


Figure I-8 : Distribution des longueurs de grains observées pour un échantillon de  $Ti_3SiC_2$  élaboré par compression isostatique à chaud (J. F. LI ET AL. 2001)

Cette distribution est d'autant plus large que la durée de densification et la température sont élevées. Une hypothèse a été formulée pour expliquer cette distribution en attribuant ce phénomène à une

absence de carbures aux joints de grains permettant de limiter la croissance, couplée à une anisotropie de croissance des plans cristallins.

### (3) *Frittage flash*

La méthode de synthèse par frittage flash constitue à ce jour la méthode la plus rapide pour élaborer des échantillons massifs de phase MAX de volume variable. Les études basées sur cette technique se sont multipliées depuis le début des années 2000. L'ensemble des travaux menés sur les quatre phases MAX étudiées s'accorde sur le fait que cette méthode de synthèse permet l'obtention de phases MAX pour des températures et / ou des temps de maintien inférieurs à ceux mis en jeu par compression uniaxiale à chaud et compression isostatique à chaud (J. O. ZHU ET AL. 2003; TIAN ET AL. 2007; W. B. ZHOU ET AL. 2005B). Ainsi, les conditions optimales de température, de pression et de temps de maintien adoptées pour la synthèse *in situ* de phases MAX par frittage flash sont respectivement de l'ordre de 1250°C-1300°C, 30-50 MPa et 8-20 minutes. Pour des températures et / ou des temps de maintien inférieurs, la présence de carbures et d'intermétalliques est généralement rencontrée tandis que pour des températures et / ou des temps de maintien supérieurs, une décomposition des phases MAX se produit et donne généralement lieu à la formation de carbures (évaporation de l'élément A, ici l'Al ou le Si) (J. F. ZHANG ET AL. 2007; MEI ET AL. 2004; ZOU, SUN, HASHIMOTO, ET AL. 2008). En revanche, Zou et al. ont montré que la vitesse de montée en température n'influe pas sur les proportions de phases MAX et de phases secondaires formées au sein de  $Ti_3SiC_2$  (ZOU ET AL. 2010).

Le choix des poudres et des stœchiométries employées, déterminant dans les mécanismes de synthèse et donc influant sur la microstructure finale de l'échantillon, a fait l'objet d'une investigation approfondie. Si l'ajout d'une aide au frittage telle qu'un apport d'étain, de silicium (synthèse de  $Ti_3AlC_2$ ) ou d'aluminium (synthèse de  $Ti_3SiC_2$ ), au même titre que l'utilisation d'une sur-stœchiométrie en élément A, s'avère bénéfique en permettant d'augmenter la pureté du produit final (W. B. ZHOU ET AL. 2005A; J. F. ZHANG ET AL. 2007), cette aide au frittage modifie toutefois sa chimie. En effet, de l'aluminium a été détecté aux joints de grains et à cœur de grains de  $Ti_3SiC_2$  (S. YANG ET AL. 2007; SUN, YANG, AND HASHIMOTO 2007) et du silicium et de l'étain ont été détectés au cœur de grains de  $Ti_3AlC_2$  (W. B. ZHOU, MEI, AND ZHU 2007; W. B. ZHOU, MEI, AND ZHU 2009) suite à l'utilisation de tels éléments comme aide au frittage (voir Figure I-9 et Tableau I-3).

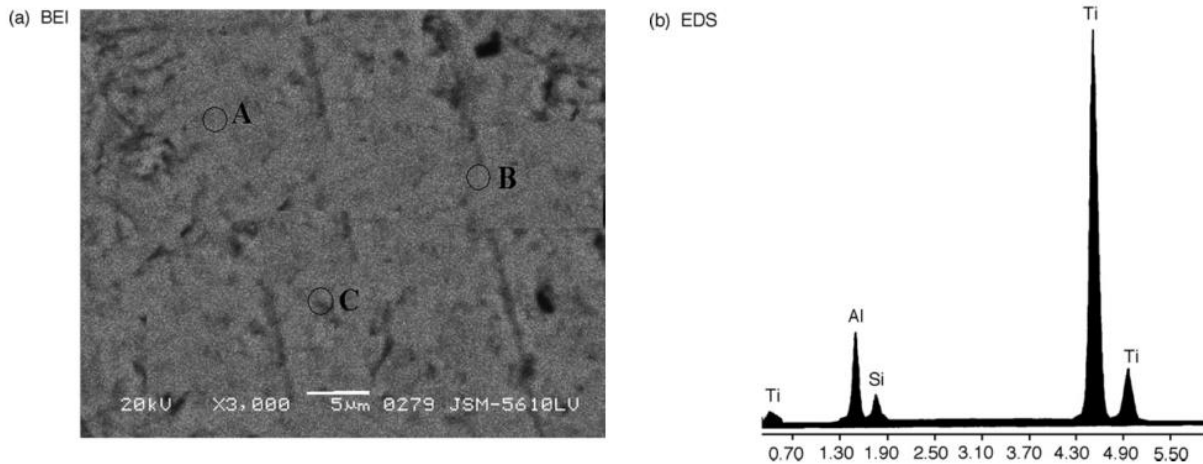


Figure I-9 : Microstructure de surfaces polies d'un échantillon de  $\text{Ti}_3(\text{Al}_{1.0}\text{Si}_{0.2})\text{C}_2$  synthétisé par frittage flash à 1250°C et 30 MPa pendant 8 min (W. B. ZHOU, MEI, AND ZHU 2007)

Tableau I-3: Composition atomiques en Ti, Al, C et Si des trois zones identifiées Figure I-9 (W. B. ZHOU, MEI, AND ZHU 2007)

at.%	Ti	Al	Si	Al/Si
A	71.49	23.08	5.43	4.25
B	71.85	22.86	5.29	4.32
C	72.16	22.67	5.17	4.38
The whole	72.07	22.71	5.22	4.35

L'ajout de tels éléments peut, en outre, être néfaste à la densification du produit. En effet, l'élément A ajouté est susceptible de diffuser et de s'évaporer au cours du frittage comme précédemment évoqué. L'évaporation d'aluminium aux joints de grains conduit donc à la formation de pores, diminuant ainsi la densité de l'échantillon massif (SUN, YANG, AND HASHIMOTO 2007). D'autre part, le choix d'une poudre de SiC comme source d'apport de l'élément A de la phase MAX  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  modifie les mécanismes réactionnels et limite la pureté finale (Z. F. ZHANG, SUN, AND HASHIMOTO 2004). Une telle modification a été soulignée par Zou et al. lors de la synthèse de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  à l'aide de poudres de  $\text{TiH}_2$ , Al et C (ZOU ET AL. 2009). En effet, le carbone, diffusant généralement dans le système Ti-Al pour générer la phase MAX est dans le cas présent, susceptible de diffuser dans  $\text{TiH}_2$  pour former préférentiellement du carbure de titane. Tian et al. ont, de plus, montré qu'une granulométrie plus faible des poudres de départ améliore la pureté des échantillons élaborés (TIAN ET AL. 2007).

Les puretés accessibles à partir de cette méthode de synthèse *in situ* par frittage flash sont supérieures à 85% massique (à la précision de la diffraction des rayons X) pour des densités relatives supérieures à 97% (les carbures plus denses présents en tant qu'impuretés étant pris en compte dans le calcul de la densité théorique de l'échantillon). La microstructure formée à l'issue du frittage flash comprend des grains fins de diamètre inférieurs à 5  $\mu\text{m}$  pour les températures de frittage inférieures à 1200°C et des gros grains pouvant atteindre 50  $\mu\text{m}$  de longueur et 20  $\mu\text{m}$  de largeur, issus de la croissance



inhomogène de grains fins, pour les températures supérieures à 1300°C (Z. F. ZHANG ET AL. 2003; J. F. ZHANG ET AL. 2007; ZOU, SUN, HASHIMOTO, ET AL. 2008). Les observations de Gao et al. sur les microstructures formées au cours du frittage flash de  $Ti_3SiC_2$  ont démontré une croissance anisotrope des grains sous formes de plaquettes et un alignement de ces grains parallèlement à la direction de compression (GAO ET AL. 2002). Cependant, à ce jour, peu d'études font état d'une orientation préférentielle des grains au cours du frittage flash, raison pour laquelle il est impossible de conclure sur ce point.

### *I.2.b.ii) Densification de poudres de phases MAX*

Cette voie d'élaboration par densification de poudres de phases MAX permet la production d'échantillons de formes plus complexes ou encore de plus grand volume tout en favorisant l'obtention d'une microstructure plus homogène et à densité mieux contrôlée que dans le cas d'échantillons massifs élaborés à partir de la voie *in situ*. En effet, la mise en place de deux étapes distinctes permet un contrôle de pureté en amont et permet de limiter les dégazages d'espèces ayant lieu au cours de l'étape de synthèse et à l'origine d'une partie de la porosité. La synthèse peut être effectuée par mécanosynthèse comme évoqué précédemment (J. F. ZHU ET AL. 2008; C. YANG, JIN, LIANG, LIU, ET AL. 2009; S. B. LI ET AL. 2011). Cependant, cette méthode conduit généralement à l'obtention d'une poudre de pureté faible (< 90 % massique) susceptible de contenir encore des réactifs. Ainsi, la synthèse se poursuit lors de l'étape de densification. Ainsi, Zhou et al. ont mis en évidence une « purification » de leur poudre de  $Ti_3AlC_2$ , contenant initialement comme phase secondaire la phase MAX 211, au cours d'une densification par SPS à 1250°C sous une pression de 22 MPa pour un temps de maintien de 5 min. L'échantillon obtenu à l'issue de ce traitement thermique est exempt de la phase 211 et est considéré pur, à la précision de la DRX (A. G. ZHOU, WANG, AND HUNAG 2003).

L'autre méthode permettant d'améliorer la pureté des poudres synthétisées est le frittage naturel en présence d'un excès en élément A pour des températures de frittage comprises entre 1300 et 1500°C et des durées entre quelques dizaines de minutes et quelques heures. L'étude de l'influence de la pression sur la densification de poudres de  $Ti_3SiC_2$  par frittage flash a permis de mettre en évidence un effet bénéfique sur la densité de l'échantillon massif jusqu'à une certaine valeur limite (180 MPa) pour laquelle la densité diminue, phénomène attribué à la génération de microfissures au sein de l'échantillon (EL SAEED, DEORSOLA, AND RASHAD 2013). Ces travaux ont par ailleurs démontré qu'une augmentation de la température et/ou du temps de maintien confère une meilleure densité au matériau à l'issue du frittage. De plus, aucune dégradation de la phase MAX n'a été constatée dans le domaine de température 1200-1300°C.



D'autre part, Duan et al. se sont intéressés à la densification par frittage flash à 1250°C et 60 MPa pendant 60 min de deux poudres de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  de haute pureté caractérisées par des granulométries différentes : une poudre grossière ( $\approx 70 \mu\text{m}$ ) et une poudre fine issue du broyage de la première ( $\approx 1-3 \mu\text{m}$ ) (DUAN ET AL. 2015). Aucune décomposition de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  n'est observable à l'issue de la densification par frittage flash (diffractogrammes identiques à celui obtenu pour la poudre initiale) et ce pour les deux poudres utilisées. Cependant, la croissance des grains au cours du frittage flash n'est observée que pour les échantillons élaborés à partir de la poudre fine (grains de  $8 \mu\text{m}$  contre grains de  $1$  à  $3 \mu\text{m}$  dans la poudre initiale). Cette croissance peut être limitée par une diminution de la température et / ou du temps de maintien, la synthèse de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  étant complète dès 1150°C dans le cas de la synthèse à partir de la poudre fine. Enfin, une légère texturation a pu être mise en évidence *via* la méthode de diffraction des électrons rétrodiffusés, le plan de base étant, pour la plupart des grains, orienté parallèlement à la surface et perpendiculairement à l'axe de compression. Une hypothèse pour expliquer ce phénomène consiste à considérer le clivage des grains de poudres le long des plans (0001) lors de l'étape de broyage. Ainsi, au cours du remplissage, les feuillets de phases MAX tendent à s'aligner au fond de la matrice ce qui n'est pas le cas pour la poudre grossière comme représenté en Figure I-10.

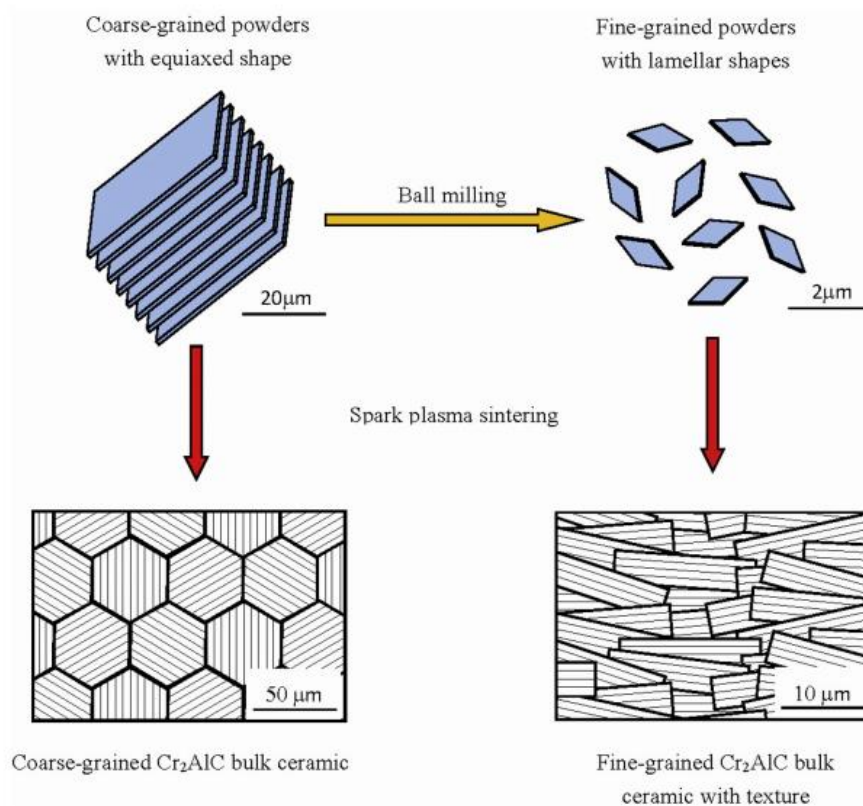


Figure I-10 : Représentation schématique de l'évolution microstructurale d'une poudre de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  grossière et d'une poudre de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  fine broyée densifiées par SPS pendant 60 min à 1250°C sous une pression de 50 MPa (DUAN ET AL. 2015)

### I.3. Oxydation

Souvent étudiées pour d'éventuelles applications à haute température, les phases MAX ont fait l'objet de nombreux travaux afin d'évaluer leur résistance à l'oxydation. S'il est communément admis que cette classe de matériaux présente des propriétés en oxydation prometteuses, des divergences ont néanmoins pu être constatées quant à la nature et à la teneur des produits d'oxydation, mais également au niveau des cinétiques d'oxydation. Les microstructures des échantillons ou encore la nature de l'atmosphère employée lors des essais d'oxydation sont susceptibles d'affecter les processus mis en jeu au cours de l'oxydation.

#### I.3.a. Structures et caractéristiques des couches d'oxydes formées

Les nombreux travaux réalisés afin de déterminer la résistance à l'oxydation sous air des phases MAX considérées dans cette étude bibliographique mettent en évidence une oxydation compétitive entre les éléments M et les éléments A de la maille cristalline. Celle-ci se produit par diffusion interne d'anions  $O^{2-}$  et par une diffusion externe de cations métalliques ( $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ). Ainsi, à haute température, l'oxydation sous air de  $Ti_3SiC_2$  conduit à l'obtention de couches denses ou poreuses de  $TiO_2$  mais aussi de couches de  $SiO_2$  (BARSOU 1997), tandis que l'oxydation de  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$  conduit à la formation de couches d' $Al_2O_3$  (BARSOU ET AL. 2001) en surface des échantillons. En revanche, dans le cas de la phase MAX  $Cr_2AlC$ , l'aluminium est souvent mis en évidence comme unique élément susceptible de s'oxyder, la chromine  $Cr_2O_3$  n'étant présente que sous forme d'inclusions ponctuelles au sein d'une couche d'alumine dense (LIN ET AL. 2007).

##### I.3.a.i) $Ti_3SiC_2$

L'oxydation de  $Ti_3SiC_2$  pour les températures intermédiaires (jusqu'à  $800^\circ C$ ) conduit à l'obtention d'une couche d'oxydes de surface comportant à la fois des cristaux de  $TiO_2$  et de  $SiO_2$  (H. B. ZHANG ET AL. 2006). Le  $TiO_2$  se présente sous forme de rutil et d'anatase. Si la proportion anatase / rutil est relativement importante à  $500^\circ C$ , celle-ci tend à diminuer avec l'augmentation du temps d'exposition et / ou de la température. Les travaux menés par Zhang et al. à partir de tests d'émission acoustique réalisés sur des pastilles en cours d'oxydation isotherme et au cours du refroidissement ont montré la formation de microfissures au cours du palier isotherme pour des températures d'oxydation comprises entre  $500$  et  $800^\circ C$  et la propagation de ces fissures au refroidissement. Celles-ci sont issues du développement de contraintes au sein de la couche d'oxydes constituée de  $TiO_2$  et  $SiO_2$  ; contraintes générées par la transformation anatase  $\rightarrow$  rutil entre  $500$  et  $800^\circ C$  et expliquées par l'écart de coefficients de dilatation thermique entre les deux formes allotropiques de  $TiO_2$  (Tableau I-4). Ainsi le nombre d'évènements acoustiques diminue avec l'augmentation de la température et aucune

fissuration n'est constatée à 900°C en l'absence d'anatase. A ces températures, contrairement au TiO<sub>2</sub>, le SiO<sub>2</sub> observé au sein de la couche de TiO<sub>2</sub> formée n'est pas détectable par diffraction des rayons X. En effet, Pang et al. ont mis en évidence la présence de SiO<sub>2</sub> sous forme amorphe (PANG, LOW, AND HANNA 2010).

Tableau I-4 : Coefficients de dilatation thermique (CDT) des phases MAX étudiées et des oxydes formés, les plages de valeurs étendues renseignées étant liées à l'anisotropie de ces matériaux (CUI, JAYASEELAN, AND LEE 2011; LIN ET AL. 2006; SUN, ZHOU, AND LI 2002; LIU ET AL. 2009; S. B. LI, XIAO, ET AL. 2013; KRISHNA RAO, NAGENDER NAIDU, AND IYENGAR 1970)

	TiO <sub>2</sub> anatase	TiO <sub>2</sub> rutile	SiO <sub>2</sub>	γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> AlC	Ti <sub>2</sub> AlC	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>
CDT (x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	3,8-20,4	7,1- 9,2	12,3	12,6- 38,9	7,9- 8,8	-2,7- 20,5	7,5	9,1	12-13	7,1-10	9,0

A haute température (T > 800°C), l'oxydation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> sous air conduit encore à la formation d'une couche comportant à la fois SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> au contact de la phase MAX mais aussi à la formation d'une couche externe de TiO<sub>2</sub> rutile (BARSOUM 1997; SUN, ZHOU, AND LI 2001; S. L. YANG ET AL. 2003). Une troisième couche riche en SiO<sub>2</sub> est parfois mise en évidence à l'interface entre la couche externe de TiO<sub>2</sub> et la couche interne TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> (SUN, ZHOU, AND LI 2001; LEE AND PARK 2007B). Au cours des premiers stades d'oxydation, le SiO<sub>2</sub> observé à la surface des échantillons est présent sous forme amorphe (S. L. YANG ET AL. 2003). La nature et l'épaisseur de la couche d'oxyde sont indépendantes de la taille des grains de phase MAX (BARSOUM ET AL. 2003). En revanche, la nature et le taux de phases secondaires présents au sein de la phase MAX influent manifestement sur l'épaisseur de la couche d'oxyde formée comme souligné dans les travaux de Barsoum et al. Des observations effectuées sur Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> comportant des inclusions de TiC ou de SiC sont présentés en Figure I-11. On notera la différence spectaculaire d'épaisseur de l'oxyde formé en surface pour les mêmes conditions d'oxydation.

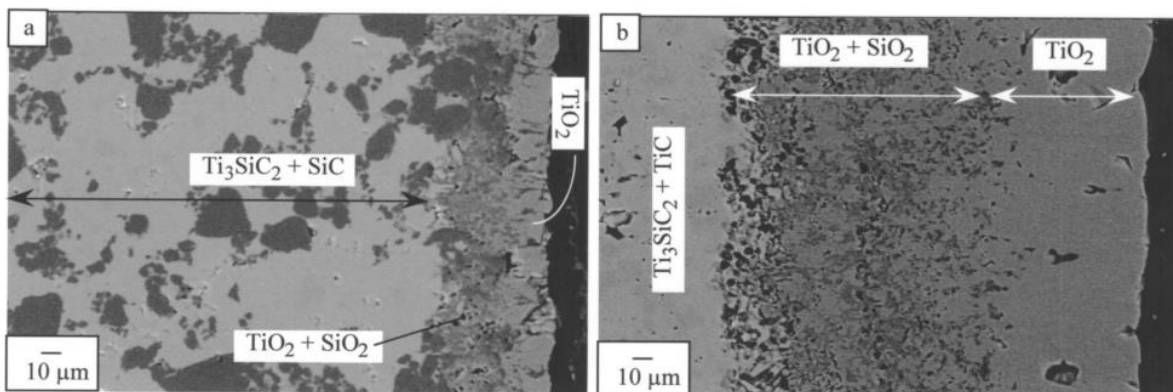


Figure I-11 : Observations MEB en électrons rétrodiffusés, au même grandissement, d'échantillons de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> oxydés à 1125°C pendant 9 h sous air comportant a) du SiC – sous forme d'inclusions noires dans Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>– b) du TiC dans Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (d'après (BARSOUM ET AL. 2003))

Ainsi, une phase MAX riche en TiC favorisera la formation de  $TiO_2$ , oxyde plus favorable que  $SiO_2$  à la diffusion d'oxygène, tandis qu'une phase MAX riche en SiC favorisera la formation d'une couche plus dense et plus protectrice de  $SiO_2$ . L'étude des mécanismes d'oxydation en utilisant un marqueur de surface a permis de mettre en évidence une diffusion externe de titane (à l'origine de la formation de la couche de  $TiO_2$ ) et une diffusion interne d'oxygène (à l'origine de la couche comportant  $TiO_2$  et  $SiO_2$ ) (S. L. YANG ET AL. 2003). De tels mécanismes diffusionnels ont été confirmés par de nombreux travaux (LEE AND PARK 2007B; S. L. YANG ET AL. 2003; BARSOUIM 1997). Une hypothèse concernant la morphologie des couches consiste à considérer un gradient en oxygène au cours de l'oxydation. Ainsi, aux premiers stades d'oxydation, aucun gradient n'existe permettant ainsi une formation conjointe d'îlots de  $TiO_2$  et  $SiO_2$  (S. L. YANG ET AL. 2003). Lorsque la couche s'épaissit, la diffusion externe de titane est facilitée par l'existence d'ions titane interstitiels, à l'origine de la formation de la couche externe de  $TiO_2$ . En parallèle, la pression partielle en oxygène tend à diminuer à l'interface oxyde / phase MAX privilégiant la formation de SiO gazeux plutôt que de précipités de  $SiO_2$ . Lors de la diffusion de SiO à travers la couche d'oxyde, la pression partielle en oxygène augmente permettant la formation d'inclusions de  $SiO_2$  au niveau de la couche interne, comportant une forte teneur en  $TiO_2$ , et à l'interface couche externe / couche interne, où la teneur en  $TiO_2$  est réduite (SUN, ZHOU, AND LI 2001). Par ailleurs, de nombreux pores sont formés au sein de la couche interne, pores générés par les diffusions externes et internes d'ions et par la formation d'espèces gazeuses telles que CO,  $CO_2$  et SiO.

Un récapitulatif des différentes structures des couches d'oxydes généralement rencontrées à la surface de  $Ti_3SiC_2$  est donné en Figure I-12. Les 3 types de flèches renseignées dans ce schéma (flèches continues, à pointillés épais et à pointillés fins) mettent en évidence différentes vitesses de diffusion d'ions au sein de la couche d'oxyde. Aux diffusions généralement rencontrées aux joints de grains (diffusion rapide – flèches à pointillés épais) et dans le volume des grains (diffusion plus lente – flèches à pointillés fins) s'ajoutent une diffusion accélérée fortement par la présence de microfissures au sein de la couche d'oxydes (flèches pleines). L'apport en élément A à l'interface matériau – oxyde est facilitée par la présence de joints de grains de phase MAX, chemins de diffusion préférentiels.

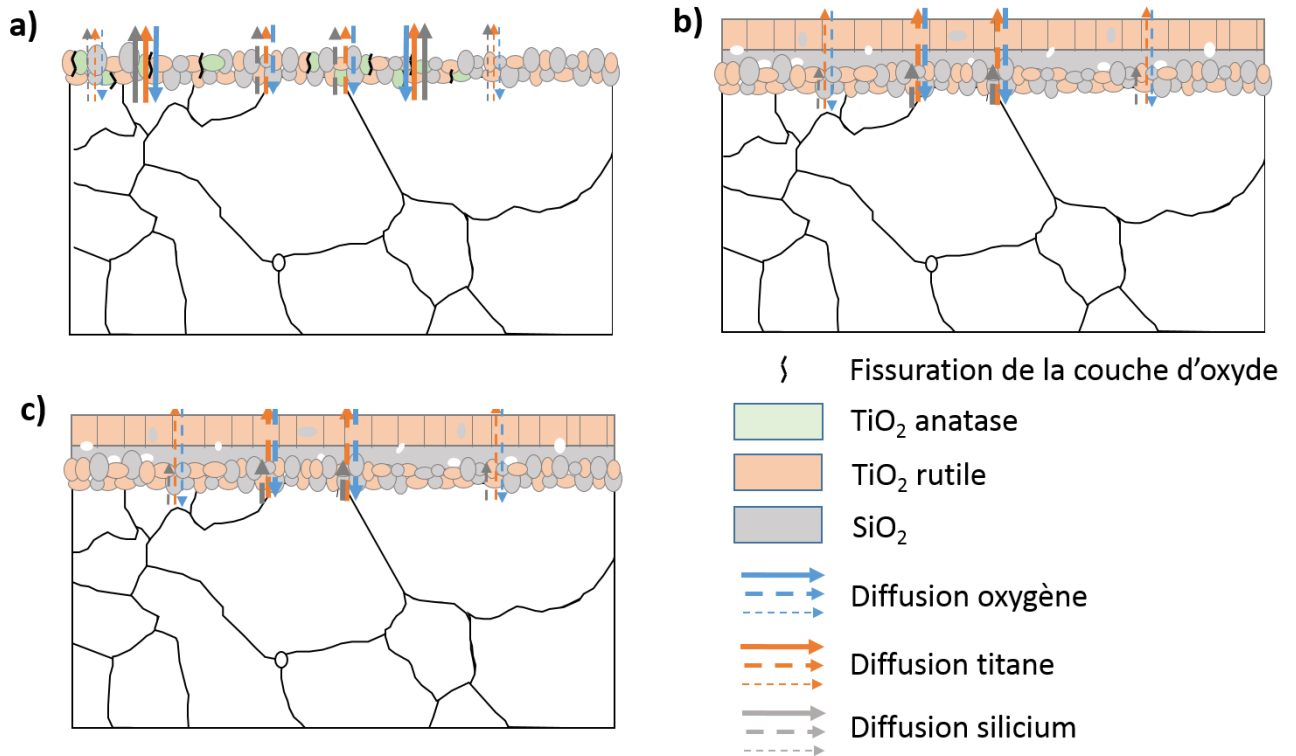


Figure I-12 : Couches d'oxydes généralement formées en surface de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> après oxydation sous air a) entre 500 et 800°C, b) à 900 et 1000°C, c) à 1100 et 1200°C – les trois types de flèches utilisés indiquent une oxydation favorisée par la présence de joints de grains ou de fissures à travers la couche d'oxyde - on notera la présence de pores au sein des couches d'oxydes illustrée en b) et c)

### I.3.a.ii) Cr<sub>2</sub>AlC

L'oxydation de Cr<sub>2</sub>AlC, essentiellement étudiée pour des températures élevées (> 700°C) a permis de mettre en évidence la formation en surface de l'échantillon d'une couche d'oxyde majoritairement constituée d' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dense et susceptible de comporter des inclusions de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Plusieurs travaux d'oxydation conduits entre 900 et 1300°C démontrent par ailleurs la formation, dès les premières heures, d'une couche de carbure de chrome Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> à l'interface entre la couche d'oxyde et la phase MAX et imputable au phénomène d'oxydation. En effet, les énergies libres standard de formation de l' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montrent que la formation d'alumine est favorisée entraînant ainsi un appauvrissement en aluminium et donc la formation d'une couche de carbure à l'interface entre la couche d'oxyde et le matériau. A 1100 et 1200°C, pour des durées d'oxydation suffisamment élevées (> 100h) ou des tailles de grains de Cr<sub>2</sub>AlC suffisamment faibles ( $\approx$  2  $\mu$ m), Li et al. ont montré qu'il est possible d'observer une couche unique d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en surface de la phase MAX sans couche intermédiaire de Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (S. B. LI, CHEN, ET AL. 2013). Dans la majorité des cas, le scénario d'oxydation de Cr<sub>2</sub>AlC proposé s'appuie sur la formation initiale d'alumine en surface dès les premiers stades d'oxydation (LEE AND PARK 2007A). Une première couche de Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> est formée à l'interface Cr<sub>2</sub>AlC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> susceptible d'être décomposée : le carbone est oxydé sous forme de CO ou CO<sub>2</sub> gazeux tandis que le chrome forme du

$\text{CrO}_3$  et / ou du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gazeux ou des cristallites de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Une fois la surface recouverte de cristallites d'alumine et de chromine, l'oxydation est assurée par la diffusion interne d'oxygène permettant l'oxydation sélective de l'aluminium et ainsi la croissance de la couche d'alumine interne. Cette diffusion interne d' $\text{O}^{2-}$  est parfois accompagnée par la diffusion externe d' $\text{Al}^{3+}$  donnant lieu à une couche d'oxyde caractérisée par deux morphologies de grains d'alumine : des grains colonnaires issus de la diffusion interne d' $\text{O}^{2-}$  et des grains équiaxes issus de la diffusion externe d' $\text{Al}^{3+}$  (H. J. YANG, PEI, AND DE HOSSON 2013). La diffusion externe d' $\text{Al}^{3+}$  est ainsi à l'origine d'un appauvrissement en aluminium dans la couche de phase MAX sous-jacente et donc à l'origine de la formation de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . L'existence d'une telle couche appauvrie en aluminium est favorisée par une microstructure à gros grains, comme observé sur 2 échantillons présentant des tailles de grains différentes et oxydés à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 2h (S. B. LI, CHEN, ET AL. 2013). En effet, la présence de nombreux joints de grains dans une microstructure à grains fins assure une diffusion rapide des ions  $\text{Al}^{3+}$  en surface. En revanche, une microstructure à gros grains sera caractérisée par un fort appauvrissement en Al des grains de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  en surface.

Par ailleurs, il est à noter que la couche de carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  est caractérisée par un coefficient de dilatation thermique de  $10,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  générant ainsi une contrainte de traction sur la couche d'oxyde, elle-même en compression (LEE AND NGUYEN 2008). La diffusion de carbone à l'origine des pores observés dans la couche de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  ainsi que les fissures formées du fait des contraintes thermiques développées au sein de cette même couche facilitent la diffusion des ions accélérant ainsi le processus d'oxydation. De plus, ces fissures sont susceptibles d'entraîner l'écaillage de la couche d'oxyde lors d'une oxydation isotherme (LIN ET AL. 2007) ou cyclique (LEE AND NGUYEN 2008).

La structure des couches d'oxydes et de carbures généralement rencontrée en surface d'échantillons de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  oxydés à des températures supérieures à  $700^\circ\text{C}$  est donnée Figure I-13.

Les 2 types de flèches renseignées dans ce schéma (flèches à pointillés épais et à pointillés fins) mettent en évidence différentes vitesses de diffusion d'ions au sein de la couche d'oxydes. Ainsi, les flèches à pointillés épais traduisent des diffusions rapides généralement rencontrées aux joints de grains et les flèches à pointillés fins traduisent des diffusions plus lentes dans le volume des grains.

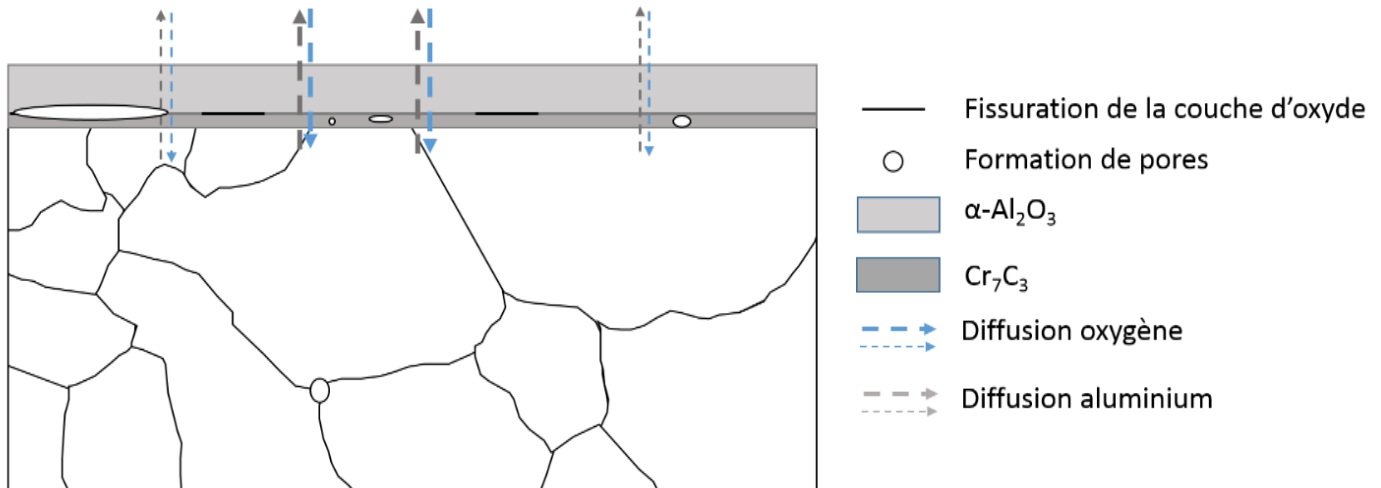


Figure I-13 : Couche d'oxyde généralement rencontrée en surface de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  après oxydation à des températures supérieures à  $700^\circ\text{C}$  – les deux types de flèches utilisés indiquent une oxydation favorisée par la présence de joints de grains - on notera la présence de pores au sein de la couche de carbure et aux interfaces

### I.3.a.iii) $\text{Ti}_2\text{AlC}$ et $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$

A l'image de l'oxydation de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , l'oxydation de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  et  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  pour les températures intermédiaires ( $500\text{-}700^\circ\text{C}$ ) conduit à la formation d'une couche d'oxyde comportant à la fois de l'alumine, non observable en diffraction des rayons X mais détectables au MEB, ainsi que du  $\text{TiO}_2$  sous forme anatase et rutile. La transformation anatase  $\rightarrow$  rutile est à l'origine de la fissuration de la couche d'oxyde ((X. H. WANG AND ZHOU 2002A; H. P. ZHU ET AL. 2015; PANG ET AL. 2009; X. H. WANG AND ZHOU 2003c)) et, dans les cas les plus néfastes, à l'origine de zones d'écaillage en oxydation cyclique (X. K. QIAN ET AL. 2010) comme en oxydation isotherme (X. H. WANG AND ZHOU 2003c).

A haute température ( $T > 700^\circ\text{C}$ ), plusieurs morphologies de couches d'oxydes sont observées et deux scénarii sont proposés :

- ❖ Un mécanisme d'oxydation relativement similaire à celui observé pour  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  opère : la couche d'oxyde formée comprend une couche externe de  $\text{TiO}_2$  rutile et une couche stratifiée en contact avec la phase MAX faisant intervenir des zones riches en  $\text{TiO}_2$  rutile et des zones riches en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (BARSOU ET AL. 2001; H. P. ZHU ET AL. 2015; LEE AND PARK 2006; SONG, PEI, SLOOF, LI, DE HOSSON, AND VAN DER ZWAAG 2008; T. AI 2012; X. C. LI ET AL. 2016; X. LI ET AL. 2016). L'épaisseur de cette couche varie en fonction des conditions d'oxydation, de la microstructure et de la pureté des échantillons et peut conduire à un régime d'oxydation catastrophique. Ce type de régime d'oxydation est illustré Figure I-14. Les couches se forment par diffusion externe de titane et diffusion interne d'oxygène. Une faible diffusion externe d'aluminium est par ailleurs constatée, l'élément étant généralement oxydé au sein de la couche stratifiée. Celle-ci



présente une porosité relativement importante. Ces pores sont susceptibles de s'agglomérer et de former des couches à part entière (voir Figure I-14-c) localisées au-dessus des couches d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ces couches sont caractérisées par une concentration en oxygène importante et limitent la diffusion d' $\text{Al}^{3+}$  vers la couche externe. Ainsi, l'oxydation de cet élément au niveau des couches de pores formant ainsi une couche d'alumine poreuse et conduisant à l'obtention d'une structure stratifiée de la couche d'oxyde.

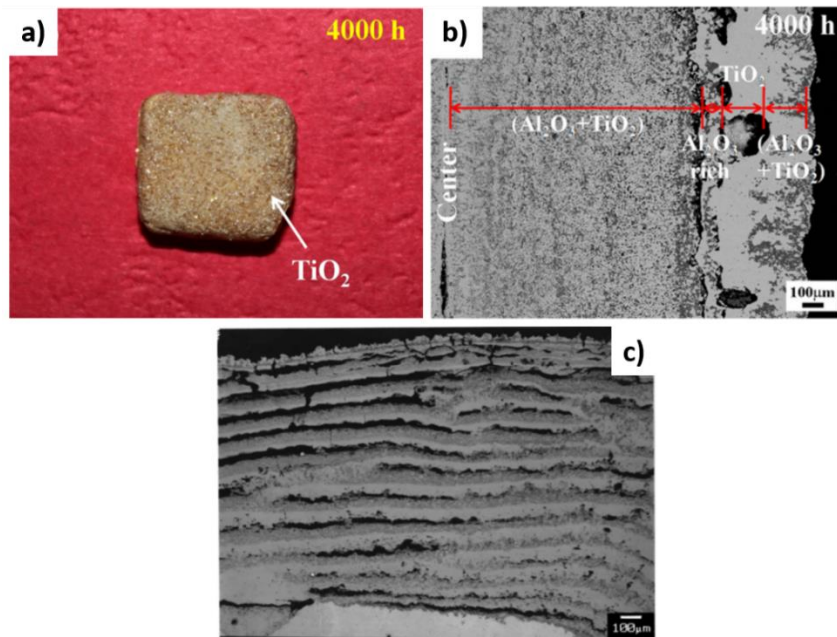


Figure I-14 : Oxydation catastrophique d'échantillons de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  oxydés sous air - a) et b) durant 4000 h à  $1100^\circ\text{C}$  d'après (X. LI ET AL. 2016) - c) durant 64 h à  $1100^\circ\text{C}$  d'après (BARSOU M ET AL. 2001)

- ❖ Un second mécanisme d'oxydation met en évidence la formation d'une couche dense d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  passivante en surface de la phase MAX. Des nodules de  $\text{TiO}_2$  rutile sont observés en surface de cette couche d'alumine (SONG ET AL. 2012; X. H. WANG AND ZHOU 2003A; XU, LI, MEI, ET AL. 2006; X. H. WANG AND ZHOU 2002E). L'origine de la formation de ces nodules demeure toutefois inconnue. Les analyses par diffraction des rayons X indiquent une augmentation du taux d'alumine avec la température pour un taux de rutile maintenu constant ou en diminution. Ces analyses suggèrent que les nodules de  $\text{TiO}_2$  se forment dès les premiers instants de l'oxydation. La croissance lente de ces nodules au cours de l'oxydation est liée à la diffusion lente des ions Ti à travers la couche d'alumine dense. La Figure I-15 illustre ce mécanisme : elle met en évidence la couche d'alumine en contact avec la phase MAX  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  ainsi que quelques nodules de  $\text{TiO}_2$  en surface. En effet, en début d'oxydation, la pression partielle d'oxygène en surface du matériau est élevée permettant à la fois l'oxydation du titane et de l'aluminium (X. H. WANG AND ZHOU 2003A). L'augmentation du temps d'exposition à haute température occasionne un gradient d'oxygène au sein de la couche d'oxyde favorisant



l'oxydation de l'aluminium. En effet,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  étant thermodynamiquement plus stable que  $\text{TiO}_2$ , la pression partielle d'oxygène nécessaire pour former  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est donc inférieure à celle requise pour former  $\text{TiO}_2$ . De plus, la structure des phases MAX indique des liaisons fortes entre le titane et le carbone et des liaisons faibles entre le titane et l'aluminium. Ce dernier se révèle donc plus « mobile » que le titane. La formation d'alumine  $\alpha$  protectrice étant facilitée à haute température, plusieurs études ont mis en évidence la possibilité d'améliorer la résistance à l'oxydation aux températures intermédiaires par une pré-oxydation de quelques heures à une température supérieure à  $1000^\circ\text{C}$  (X. H. WANG AND ZHOU 2003B; X. K. QIAN ET AL. 2010).

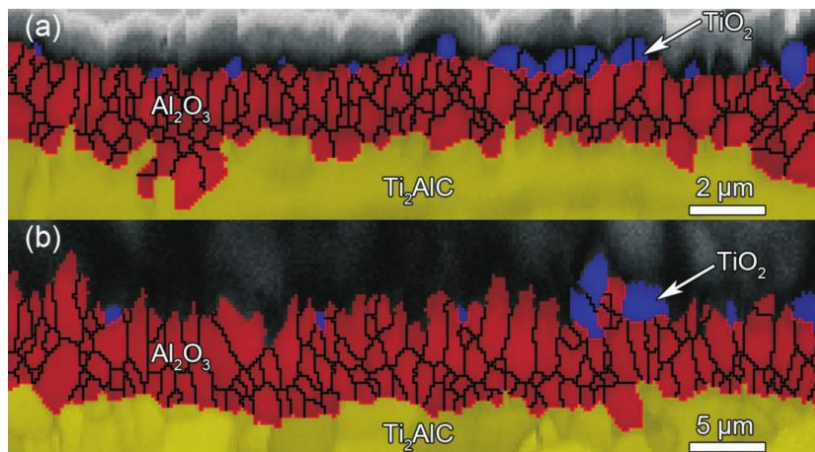


Figure I-15 : Cartographies d'identification de phases par analyse de diffraction d'électrons rétrodiffusés d'échantillons de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  en coupe oxydés sous air sec synthétique à  $1200^\circ\text{C}$  pendant (a) 1h et (b) 16h (SONG ET AL. 2012)

Par ailleurs, il est à noter que les oxydes formés en surface des phases MAX demeurent adhérents et ne manifestent que peu d'écaillage que ce soit en oxydation isotherme ou en oxydation cyclique. De plus, aucun appauvrissement en aluminium n'est généralement observé à l'interface phase MAX / oxyde grâce à la grande mobilité de l'aluminium dans l'échantillon massif *via* les joints de grains et les plans (0001). D'autre part, le taux d'aluminium requis pour former une couche d'alumine protectrice à la surface d'aluminures de titane est relativement élevé ( $\geq 50\%$  at. (LUTHRA 1991)) comparativement à  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , phase MAX pour laquelle il est possible de former une couche d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  à haute température pour un taux d'aluminium de seulement  $16,7\%$  atomique. Les travaux de Li et al. ont permis de déterminer un taux d'aluminium critique, correspondant à un ratio Al/Ti de  $(0,97 - 0,977)/3$ , en dessous duquel une oxydation catastrophique peut se produire (X. C. LI ET AL. 2016).

Pour des températures supérieures à  $1200^\circ\text{C}$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réagissent afin de former un oxyde mixte  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  à l'origine de la fissuration de la couche d'oxyde finale (forte différence de coefficient de dilatation thermique comme observé dans le Tableau I-4 (CUI, JAYASEELAN, AND LEE 2011)).

D'autre part, plusieurs formes allotropiques métastables d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  et  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) sont susceptibles d'intervenir dans le processus d'oxydation de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  et  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  et de coexister au sein de la

couche d'oxydes. Les phases métastables de l'alumine (phases  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ) formées dès 500°C sont rarement observées en analyse par diffraction des rayons X ce qui laisse supposer que l'alumine par ailleurs observée par d'autres méthodes d'analyse est amorphe. Dans certains cas cependant, la morphologie des cristaux est fortement similaire à celle de formes métastables d'alumine formées en surface de divers matériaux ( $\beta$ -NiAl, Fe<sub>3</sub>Al). Ainsi, des cristaux sous formes de plaquettes assimilés à de l'alumine  $\theta$  ont été identifiés en surface de Cr<sub>2</sub>AlC pour des températures d'oxydation comprises entre 850°C et 1400°C (LEE, NGUYEN, AND PARK 2012; X. H. WANG AND ZHOU 2003A; LEE AND PARK 2007A).

Un récapitulatif des différentes structures de couches d'oxydes formées généralement rencontrées à la surface de Ti<sub>2</sub>AlC et Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> est donné Figure I-16 (la description des 3 types de flèches utilisées est donnée en description de la Figure I-12).

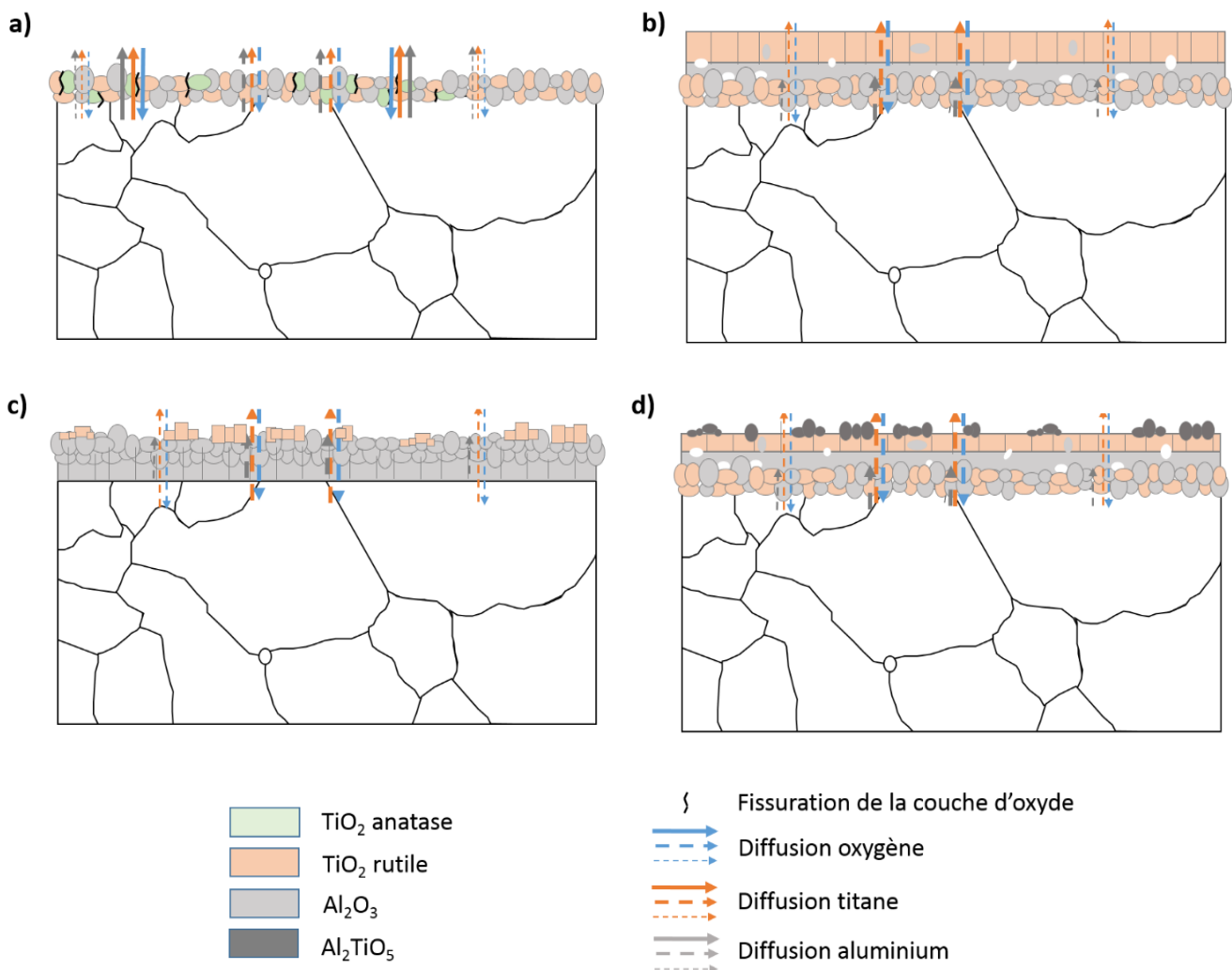


Figure I-16 : Couches d'oxydes généralement formées en surface de Ti<sub>2</sub>AlC et Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> après oxydation a) entre 500 et 700°C, b) entre 800 et 1100°C (scenario 1), c) entre 800 et 1100°C (scenario 2), d) au-delà de 1200°C (illustré à partir du scenario 1)– les trois types de flèches utilisés indiquent une oxydation favorisée par la présence de joints de grains ou de fissures à travers la couche d'oxyde - on notera la présence de pores au sein des couches d'oxydes illustrées en b) et d)

### I.3.b. Lois cinétiques

A l'image de la diversité des couches d'oxydes formées à la surface des phases MAX étudiées, les cinétiques d'oxydation font l'objet de nombreuses discussions. Celles-ci sont évaluées à partir de la mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée en surface ou encore par le gain (ou la perte) de masse en fonction du temps d'exposition. Cette évolution de la masse traduit d'une part, la consommation d'oxygène par les éléments du matériau en cours d'oxydation (gain de masse) mais aussi, l'évaporation d'espèces gazeuses sous forme de phénomènes diffus, à l'image de l'oxydation du carbone conduisant à la formation de CO ou CO<sub>2</sub> gazeux diffusant au travers de la couche d'oxyde (perte de masse). Une faible adhérence de la couche d'oxyde en surface du matériau initial peut enfin conduire à un écaillage qui se traduit par une perte de masse subite de l'échantillon.

Les cinétiques d'oxydation doivent être interprétées avec précaution afin de définir précisément les mécanismes régissant le phénomène d'oxydation pour être en mesure de le contrôler. Ainsi, suivant les domaines de températures, la nature des échantillons étudiés ou encore la durée d'oxydation, des cinétiques paraboliques mais aussi cubiques et linéaires, détaillées ci-après, ont pu être mises en évidence et confrontées.

#### *I.3.b.i) Cinétique parabolique*

Les cinétiques d'oxydation isotherme des phases MAX sont généralement considérées comme étant paraboliques ou sub-paraboliques. Une cinétique est parabolique lorsqu'elle suit la théorie de Wagner, c'est-à-dire lorsque la vitesse de croissance de la couche d'oxyde est régie par la diffusion de cations et / ou d'anions à travers la couche d'oxyde (BIRKS, MEIER, AND PETTIT 2006). Plusieurs hypothèses doivent être vérifiées pour que la théorie de Wagner soit applicable :

- ❖ La couche d'oxyde doit être compacte et parfaitement adhérente.
- ❖ La migration des ions ou des électrons à travers la couche d'oxyde contrôle la cinétique d'oxydation.
- ❖ L'équilibre thermodynamique est établi à l'interface phase MAX – couche d'oxyde ainsi qu'à l'interface couche d'oxyde – gaz.
- ❖ La couche d'oxyde ne présente que de faibles écarts à la stœchiométrie de telle manière que les flux ioniques ne soient pas dépendants de la position dans la couche d'oxyde.
- ❖ L'équilibre thermodynamique est atteint localement en tout point de la couche d'oxyde.
- ❖ L'épaisseur de la couche d'oxyde est assez importante pour ne pas tenir compte des effets de charges locales aux interfaces.
- ❖ L'oxygène présente une solubilité négligeable dans le métal.

Si toutes ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse d'oxydation peut être exprimée par l'équation :

$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = \frac{k_p \cdot A^2}{2 \cdot \Delta m}$$

avec  $\Delta m$  la prise de masse de l'échantillon,  $A$  la surface de l'échantillon et  $k_p$  la constante d'oxydation parabolique tenant compte des caractéristiques de diffusion à savoir de la charge des cations et anions, de leur coefficient d'autodiffusion ainsi que de l'activité de l'oxygène aux interfaces.

Ainsi, en considérant une prise de masse initiale nulle, on obtient l'équation de la cinétique parabolique suivante :

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p \cdot t$$

Les premiers travaux mettant en œuvre l'oxydation des phases MAX étudiées ici ont souvent mis en avant des cinétiques d'oxydation paraboliques traduisant la diffusion interne d'ions  $O^{2-}$  et la diffusion externe de cations métalliques à travers la couche d'oxyde.

Ainsi, des cinétiques d'oxydation paraboliques ont été identifiées pour des échantillons de  $Ti_3SiC_2$  oxydés entre 500 et 1000°C pendant quelques heures (SUN, ZHOU, AND LI 2001; LIU ET AL. 2009; H. B. ZHANG ET AL. 2006) et ce jusqu'à plusieurs centaines d'heures (BARSOU M ET AL. 2003; LEE AND PARK 2007B). Au-delà de 1000°C, une transition de cinétique a été identifiée : la cinétique parabolique observée aux premières heures d'oxydation devient linéaire après une dizaine d'heures (BARSOU M ET AL. 2003; LEE AND PARK 2007B; S. B. LI, CHENG, AND ZHANG 2003).

Les conclusions établies à l'issue des études menées sur l'oxydation de  $Cr_2AlC$  divergent. En effet, les cinétiques d'oxydation ont souvent été considérées comme paraboliques entre 700°C et 1200°C (LEE AND PARK 2007A; TIAN ET AL. 2008; LIN ET AL. 2007) présentant, dans certains cas, une phase initiale transitoire (LEE, NGUYEN, AND PARK 2012) ou encore une dérive pour des durées d'oxydation plus longues (LEE AND PARK 2007A). Cependant, de récentes études ont mis en évidence le bon accord entre les résultats d'oxydation obtenus et une cinétique cubique (S. B. LI, CHEN, ET AL. 2013) ou encore sub-parabolique entre 900°C et 1200°C (S. B. LI, XIAO, ET AL. 2013; TALLMAN, ANASORI, AND BARSOU M 2013; SMIALEK 2015B).

Les premiers travaux réalisés par Barsoum et al. sur l'oxydation de  $Ti_2AlC$  à haute température ont souligné l'existence de cinétiques paraboliques au-delà de 1000°C et de cinétiques intermédiaires entre parabolique et linéaire à 900°C (BARSOU M ET AL. 2001). Des cinétiques sub-paraboliques ont, par la suite été identifiées et décrites par un polynôme du second degré à haute température (1100°C – 1300°C) (SMIALEK 2015A) ou encore par un polynôme de degré 4 aux températures intermédiaires

(700°C–900°C) (X. H. WANG AND ZHOU 2002A) afin de déterminer des constantes paraboliques instantanées  $k_{p,i}$  traduisant les cinétiques de diffusion à un instant donné du processus d'oxydation. Enfin, l'oxydation d'échantillons de  $Ti_2AlC$  a mené à l'obtention d'une majorité de cinétiques cubiques entre 600 et 1300°C dans le cas d'oxydation isotherme (X. H. WANG AND ZHOU 2003A; LIN ET AL. 2008; TALLMAN, ANASORI, AND BARSOUIM 2013) et d'oxydation cyclique (H. P. ZHU ET AL. 2015).

Dans le cas de  $Ti_3AlC_2$ , de nombreuses études ont montré le caractère parabolique (ou assimilé à parabolique) des cinétiques d'oxydation isotherme entre 700 et 1400°C (X. H. WANG AND ZHOU 2003D; XU, LI, MEI, ET AL. 2006; X. H. WANG ET AL. 2012; X. H. WANG AND ZHOU 2003C) et cyclique entre 1000 et 1300°C (X. K. QIAN ET AL. 2011). Cependant, une fois encore, les résultats sont controversés puisque des cinétiques cubiques ont pu être identifiées en oxydation cyclique à 1000°C (T. AI 2012) comme en oxydation isotherme, et ce jusqu'à atteindre un régime linéaire générant une oxydation catastrophique du matériau (X. LI ET AL. 2016).

Les constantes paraboliques obtenues dans la littérature dans le cadre de l'oxydation des phases MAX  $Ti_3SiC_2$ ,  $Cr_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$  sont représentées sous la forme d'un diagramme d'Arrhénius  $\ln(k_p) = f(1/T)$  en Figure I-17. La phase MAX  $Ti_2AlC$  n'est pas représentée ici, la majorité des cinétiques identifiées étant cubiques.

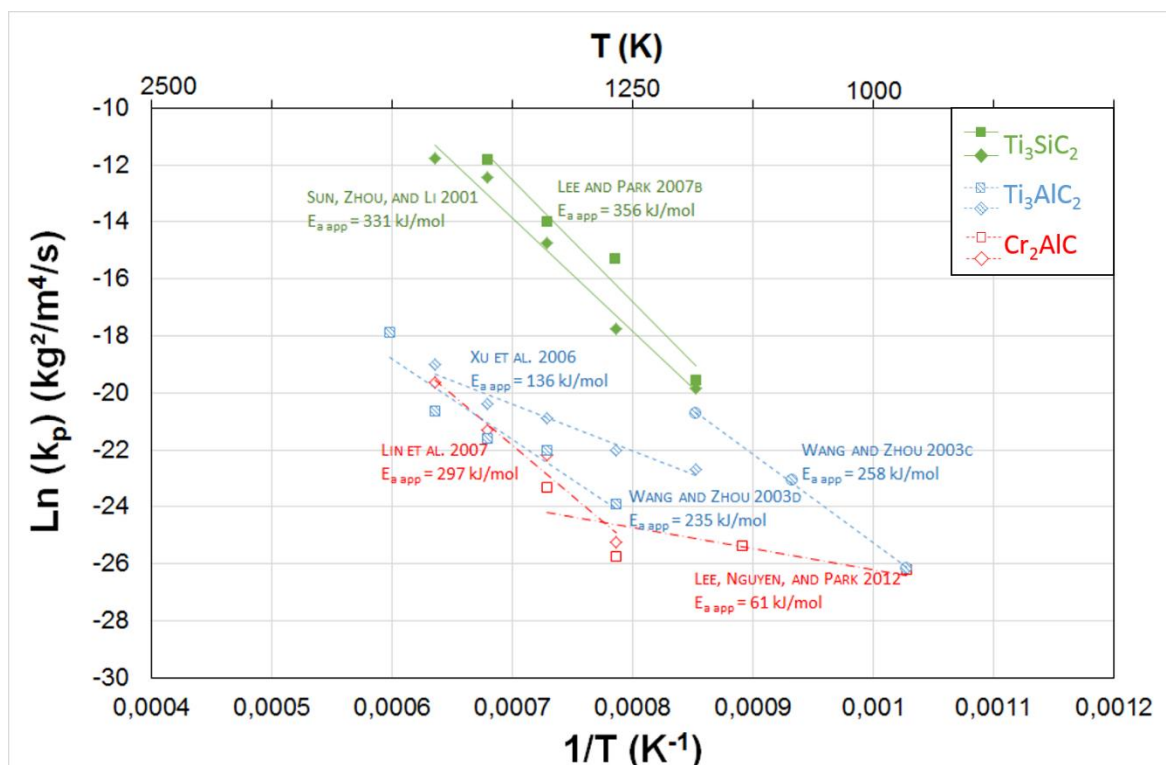


Figure I-17 : Représentation des constantes paraboliques  $k_p$  en fonction de l'inverse de la température d'après des données d'oxydation de  $Ti_3SiC_2$ ,  $Cr_2AlC$ , et  $Ti_3AlC_2$  de la littérature

Une représentation type Arrhénius comme observée en Figure I-17 permet de remonter aux énergies d'activation apparentes caractéristiques de l'oxydation via la relation :

$$k_p = A. e^{\frac{-E_{a\text{ app}}}{RT}}$$

avec A un facteur pré-exponentiel,  $E_{a\text{ app}}$  l'énergie d'activation apparente, R la constante des gaz parfaits, et T la température

Les constantes paraboliques obtenues pour  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  sont élevées à toutes les températures traduisant la formation simultanée de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  en surface du matériau. Les cinétiques d'oxydation de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  et de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  sont lentes comme l'attestent les faibles  $k_p$  obtenus. De plus, leurs énergies d'activation apparentes sont relativement basses comparées à celles obtenues pour  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Ces deux paramètres sont à relier à la diffusion rapide d'aluminium et à la possible formation d'une couche d'alumine  $\alpha$  dense et protectrice dès les premiers instants de l'oxydation.

### *I.3.b.ii) Cinétique cubique*

Comme précédemment évoqué, de nombreux travaux contestent le caractère parabolique des cinétiques au profit de cinétiques cubiques. Ces cinétiques sont majoritairement observées dans le cas des phases MAX alumino-formeuses (SMIALEK 2015A). Elles caractérisent la croissance des grains d'alumine  $\alpha$  formant une couche dense et protectrice en surface au cours du traitement thermique. En effet, plusieurs études ont montré que les joints de grains d'alumine représentent un chemin de diffusion préférentiel pour la diffusion externe des cations métalliques ainsi que pour la diffusion interne de  $\text{O}^{2-}$  (H. J. YANG, PEI, AND DE HOSSON 2013; LEE, NGUYEN, AND PARK 2012; X. H. WANG ET AL. 2012; S. B. LI, CHEN, ET AL. 2013; X. H. WANG AND ZHOU 2003A). De tels chemins de diffusion sont observables à l'issue de traitements de recuit à 1100°C sur une coupe d'un échantillon de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  oxydé au préalable 140 h à 1100°C (Figure I-18).

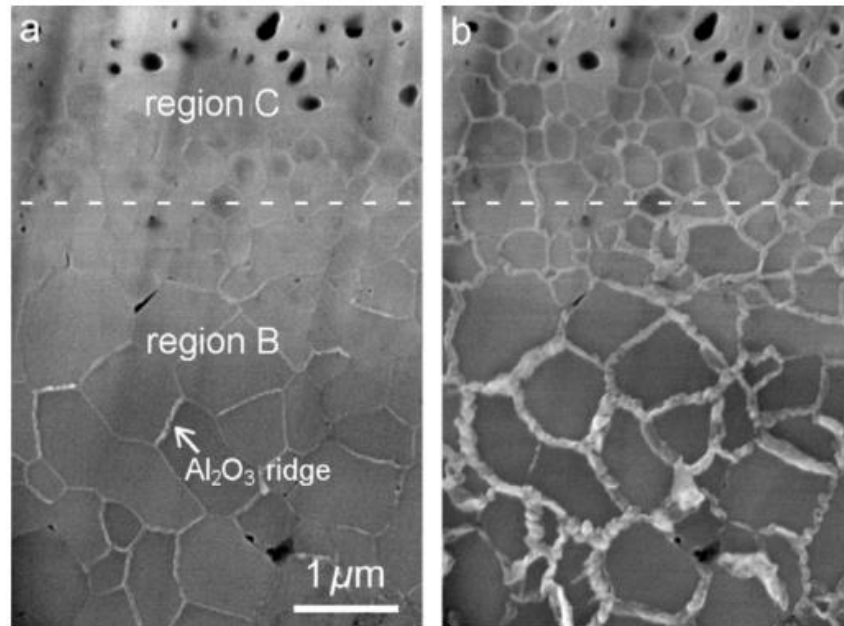


Figure I-18 : Observations MEB en coupe montrant les nouvelles rides d'oxyde aux joints de grains de la couche d'alumine initiale formée sur  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  après 140 h d'oxydation à  $1100^\circ\text{C}$  a) après 10 min et b) après 30 min de recuit à  $1100^\circ\text{C}$  – la région B correspond à des grains d'alumine colonnaires et la région C à des grains d'alumine équiaxes (H. J. YANG, PEI, AND DE HOSSON 2013)

Ainsi, la croissance des grains d'alumine au sein de la couche d'oxyde limite le nombre de joints de grains et donc de chemins de diffusion. Les phénomènes de diffusion sont alors ralentis expliquant ainsi le passage d'une cinétique parabolique à une cinétique cubique.

L'épaisseur mais aussi la morphologie de la couche d'oxyde (grains pouvant être équiaxes à l'extérieur et colonnaires au contact avec la phase MAX) et la taille des grains d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  jouent donc un rôle primordial dans les cinétiques de croissance de la couche d'oxyde. Ainsi, la constante d'oxydation, cubique ou parabolique instantanée (les mécanismes régissant la croissance de la couche d'oxyde demeurant des mécanismes diffusionnels), dépend directement de la diffusivité de l'oxygène, de l'activité de l'aluminium, de la taille de grains et de la différence de pression entre la surface de la couche d'oxyde et l'interface oxyde / phase MAX, ces paramètres étant tous dépendants de la température appliquée. De telles cinétiques ont par ailleurs été mises en évidence pour des alliages Fe-Cr-Al (SMIALEK 2015A; TALLMAN ET AL. 2012; SMIALEK 2015B).

### I.3.b.iii) Cinétique linéaire

Les mécanismes mis en jeu dans le cas de cinétiques linéaires diffèrent de ceux précédemment mis en évidence pour les cinétiques paraboliques et cubiques. En effet, ces dernières sont contrôlées par la diffusion des ions à travers la couche d'oxyde. En revanche, pour la loi linéaire, dernier type de



cinétique observé pour les phases MAX, la diffusion devient assez rapide pour ne plus constituer le processus limitant : la cinétique est alors contrôlée par les réactions d'interface. Ces interfaces peuvent se manifester sous forme de pores dont les dimensions sont élevées comparées au chemin de diffusion moyen des molécules gazeuses.

Les cinétiques linéaires correspondent à un régime favorisant une oxydation rapide et parfois catastrophique du matériau. Elles sont notamment observées lors de l'oxydation isotherme ou cyclique aux températures intermédiaires (500-700°C) des phases MAX comportant du titane en site M et susceptibles de former conjointement de l'anatase et du rutilé (H. P. ZHU ET AL. 2015; X. K. QIAN ET AL. 2010; X. H. WANG AND ZHOU 2003c). La différence de coefficient de dilatation entre ces deux formes allotropiques se traduit par la formation de microfissures au sein de la couche d'oxydes, multipliant les chemins de diffusion des ions. Ces cinétiques sont par ailleurs observées dans le cas d'écaillage ou à l'issue d'oxydation parabolique ayant conduit à l'obtention d'une forte concentration de pores, de microfissures ou à une consommation trop importante de l'aluminium contenu dans l'échantillon (S. B. LI, CHENG, AND ZHANG 2003; LEE AND PARK 2007A; X. LI ET AL. 2016). De plus, un chargement mécanique externe peut favoriser cette cinétique par l'intermédiaire de la création de microfissures et de cavités (CALVARIN-AMIRI, HUNTZ, AND MOLINS 2001; C. H. ZHOU, MA, AND WANG 2010).

### I.3.c. Rôle de l'environnement

Au-delà de l'influence de la température et des phases secondaires, peu de facteurs susceptibles d'influer sur les cinétiques d'oxydation ont été étudiés dans la littérature. Les travaux de Lin et al. (LIN ET AL. 2008) et Basu et al. (BASU ET AL. 2012) font état de l'influence de l'environnement, plus particulièrement de la vapeur d'eau, sur les cinétiques d'oxydation dans le domaine de température 500 – 1300°C.

Aux températures intermédiaires (500-600°C), Lin et al. ont montré l'influence néfaste de la vapeur d'eau conduisant à l'oxydation catastrophique du matériau non observée sous air sec (voir Figure I-19-a). En effet, la vapeur d'eau favorise la formation conjointe d'anatase et de rutilé à l'origine de fissures en surface de la couche d'oxyde. Au-delà de 800°C, les cinétiques observées en présence de vapeur d'eau sont différentes de celles observées sous air sec. Sous air sec, les cinétiques sont cubiques tandis qu'elles tendent vers des cinétiques paraboliques sous air contenant de la vapeur d'eau. Cette modification est expliquée par une amélioration du processus de transfert de matière sous air humide (voir Figure I-19-b).



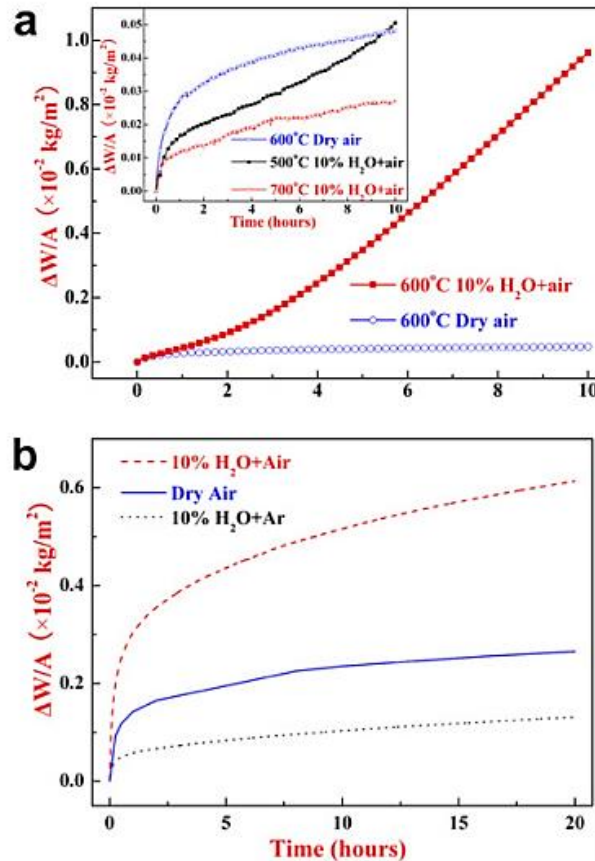


Figure I-19 : a) Evolution du gain de masse par unité de surface au cours de l'oxydation de  $Ti_2AlC$  à  $600^\circ C$ . La zone agrandie présente les résultats obtenus à  $600^\circ C$  sous air sec et à  $500$  et  $700^\circ C$  sous air +  $10\% H_2O$  – b) Evolution du gain de masse pour  $Ti_2AlC$  oxydé à  $1000^\circ C$  sous 3 environnements différents (LIN ET AL. 2008)

L'étude menée par Basu et al. indique qu'entre  $1000$  et  $1300^\circ C$ , les cinétiques ne sont que peu accélérées en présence de vapeur d'eau ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par Lin et al. Les cinétiques sont cubiques dans les deux cas (environnements vapeur d'eau et air sec) et les énergies d'activation sont similaires, indiquant des mécanismes d'oxydation similaires.

Cependant, peu d'études sont réalisées sur le rôle de l'environnement et le manque de résultats ne permet donc pas de statuer sur l'influence de l'environnement sur l'oxydation des phases MAX, c'est pourquoi quelques essais en atmosphère humide seront mis en œuvre dans cette étude afin de déterminer l'impact de ce paramètre sur l'oxydation de  $Ti_3AlC_2$  (voir Annexe 1).

#### I.4. Propriétés mécaniques

A ce jour, si beaucoup d'essais ont été mis en œuvre pour comprendre les mécanismes opérant lors de la déformation de phases MAX en compression, peu de travaux portent sur les propriétés en traction. En effet, la détermination des propriétés en traction nécessite de travailler avec un volume de matière plus important qu'en compression. Or, les études menées sur la synthèse d'échantillons de

phases MAX et présentées précédemment ont mis en évidence la difficulté d'obtenir une densité et une pureté élevées pour des échantillons de dimensions aussi faibles soient elles. De plus, les propriétés en fluage compression comme traction, ont été peu étudiées. Un état de l'art de l'ensemble de ces propriétés est détaillé dans cette partie. Seuls seront présentés les essais mécaniques monotones menés en compression, traction et fluage (traction et compression).

### I.4.a. Essais mécaniques

#### I.4.a.i) Essais de compression

L'ensemble des essais de compression réalisés sur les 4 phases MAX étudiées ici met en évidence l'existence d'une température de transition fragile-ductile. En effet, pour des températures inférieures à 700°C, la rupture observée est fragile (BAI ET AL. 2013; TIAN ET AL. 2009; X. H. WANG AND ZHOU 2002F; Z. F. ZHANG AND SUN 2005; Y. C. ZHOU AND WANG 2001; H. ZHANG ET AL. 2015) alors qu'au-delà de 1000°C, la rupture est généralement ductile comme observé en Figure I-20.

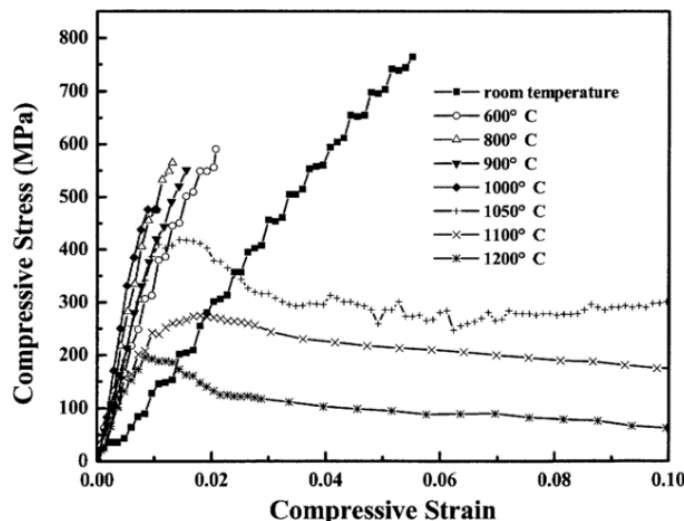


Figure I-20 : Courbe contrainte - déformation d'échantillons de  $Ti_3AlC_2$  polycristallins testés en compression à une vitesse de déformation de  $10^{-4} s^{-1}$  de l'ambiante à 1200°C (X. H. WANG AND ZHOU 2002F)

Cette température de transition est fonction de la vitesse de déformation appliquée au cours de l'essai comme mis en évidence par les travaux de Zhang et al. sur  $Ti_3AlC_2$  (H. ZHANG ET AL. 2015). En effet, les auteurs ont montré l'existence d'une rupture fragile à 1000°C pour une vitesse de déformation imposée de  $10^{-3} s^{-1}$  et à 1100°C à une vitesse de  $10^{-2} s^{-1}$  alors que la rupture devient ductile à 1000°C et 1100°C pour des vitesses de déformation de  $10^{-4} s^{-1}$  et  $10^{-3} s^{-1}$  respectivement. De plus, cette étude a permis de démontrer la forte influence de la vitesse de déformation sur la résistance à la compression du matériau, celle-ci passant de 480 à 260 MPa lorsque la vitesse de déformation passe de  $10^{-3} s^{-1}$  à  $10^{-4} s^{-1}$ .

$4 \text{ s}^{-1}$  pour un essai réalisé à  $1100^\circ\text{C}$ . Pour des raisons de clarté, la transition fragile-ductile ne sera caractérisée que par une température dans la suite de cette partie, la vitesse de déformation ne sera pas précisée sauf si nécessaire à la compréhension des phénomènes observés.

Les courbes de compression obtenues sont généralement caractérisées par un domaine élastique suivi par un écrouissage puis un adoucissement. Bai et al. ont mis en évidence l'influence du mode de synthèse employé sur la résistance à la compression de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  à température ambiante (BAI ET AL. 2013). En effet, celle-ci s'élève à  $1057 \text{ MPa}$  dans le cas d'échantillons synthétisés par combustion suivie d'un post-traitement de compaction isostatique sans apport d'énergie (celui-ci étant assuré par la combustion) (BAI ET AL. 2013) tandis qu'elle vaut  $763 \text{ MPa}$  dans le cas d'un échantillon synthétisé par compaction uniaxiale à chaud (Y. C. ZHOU AND WANG 2001) et  $540 \text{ MPa}$  pour une synthèse par compaction isostatique à chaud (BARSOUM, ALI, AND EL-RAGHY 2000). Au-delà de la méthode de synthèse, l'influence de la microstructure (taille de grains, taux d'impuretés) est ainsi soulignée. Une telle variation de résistance à la compression a été observée dans d'autres phases MAX (EL-RAGHY ET AL. 1999; Z. F. ZHANG AND SUN 2005; TIAN ET AL. 2009; YING ET AL. 2011; TZENOV AND BARSOUM 2000; X. H. WANG AND ZHOU 2002F; BAO ET AL. 2004). Par ailleurs, des essais de compression menés sur  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  pour deux microstructures caractérisées par des tailles de grains différentes (une microstructure à gros grains et une microstructure à grains fins) ont mis en évidence une résistance à la compression plus élevée pour la microstructure à grains fins quelle que soit la température d'essai (EL-RAGHY ET AL. 1999). De plus, une anisotropie de résistance à la compression a été constatée pour la phase MAX  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  pour des échantillons prélevés au sein d'une même pastille selon 2 orientations différentes (parallèle et perpendiculaire à l'axe de compression utilisé au cours de la synthèse) (BAI ET AL. 2012). Cette anisotropie a, d'autre part, été mise en évidence lors d'essais de compression à température ambiante réalisés sur des échantillons de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  à très gros grains fortement texturés (BARSOUM AND EL-RAGHY 1999).

### *1.4.a.ii) Essais de traction*

A ce jour, peu d'essais ont été menés afin de déterminer les caractéristiques en traction des phases MAX. Parmi les quatre phases MAX étudiées ici, et à notre connaissance, seuls les travaux menés par Radovic et al. sur  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  sont référencés dans la littérature (RADOVIC ET AL. 2000; RADOVIC ET AL. 2002). Ces derniers mettent en évidence l'existence d'une température de transition fragile-ductile dépendante de la vitesse de déformation comme précédemment souligné par les expériences réalisées en compression (voir Figure I-21). Une température de transition fragile-ductile de  $1100^\circ\text{C}$  a ainsi pu être déterminée pour une vitesse de déformation d'environ  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . De plus, à l'image des échantillons sollicités en compression, un abaissement de la résistance à la traction et une augmentation de la déformation à rupture ont pu être constatés lorsque la température d'essai

augmente (Figure I-21). Le module d'Young obtenu à température ambiante est d'environ 300 MPa et aucune zone de striction n'a été observée. La résistance maximale à la traction obtenue à température ambiante est d'environ 300 MPa pour une microstructure grains fins et ne dépasse pas 200 MPa dans le cas d'une microstructure gros grains mettant ainsi en évidence l'influence néfaste d'une augmentation de taille de grains sur les propriétés en traction de  $Ti_3SiC_2$ . Les mêmes conclusions ont pu être établies à haute température. De plus, les niveaux de résistance maximale à la traction sont nettement inférieurs à ceux mis en jeu au cours d'essais de compression ce qui prouve l'existence d'une forte « dissymétrie » traction/compression.

Le taux de carbure de silicium joue de plus un rôle non négligeable sur les propriétés en traction de  $Ti_3SiC_2$ . En effet, la présence de SiC abaisse la résistance à la traction de la phase MAX mais permet, une augmentation de la déformation à rupture à haute température. Pour de faibles vitesses de déformation et à haute température, il est possible de retrouver un régime d'écroutissement suivi d'un régime d'adoucissement comme mis en évidence en compression.

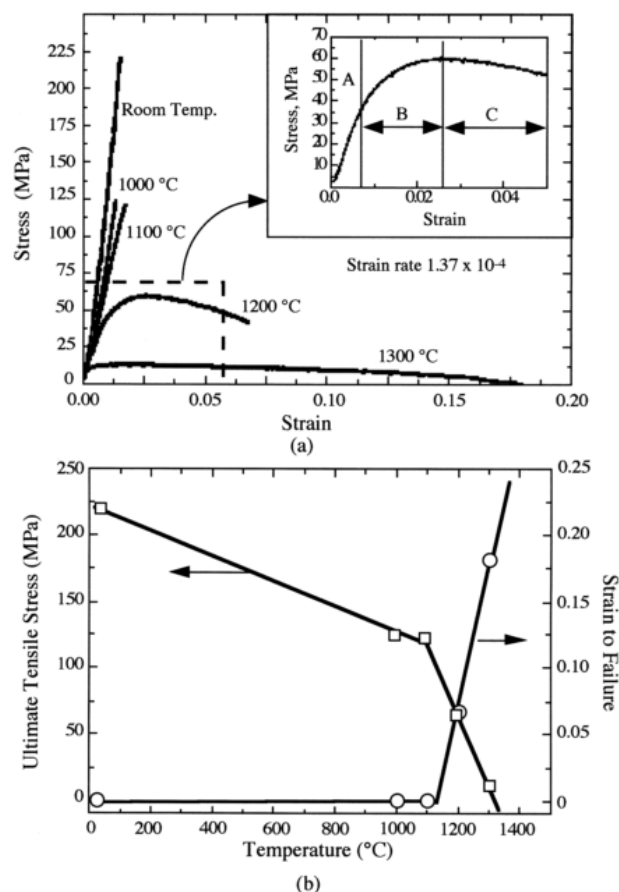


Figure I-21 : (a) Courbes classiques contrainte-déformation d'échantillons de  $Ti_3SiC_2$  à grains fins testés en traction pour une vitesse de déformation de  $1,37 \cdot 10^{-4} s^{-1}$  l'agrandissement de la zone délimitée par un trait en pointillés décrit 3 étapes : (A) un domaine élastique ; (B) un écroutissement apparent transitoire ; (C) un adoucissement – (b) Effet de la température sur la résistance maximale à la traction et sur la déformation à rupture (RADOVIC ET AL. 2000)

I.4.a.iii) Essais de fluage

Des essais de fluage traction et fluage compression ont été menés sous air à haute température sur les phases MAX Ti<sub>2</sub>AlC et Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> par Barsoum et al. (RADOVIC ET AL. 2001; RADOVIC ET AL. 2003; TALLMAN ET AL. 2012) et Zhen et al. (ZHEN ET AL. 2005) . Les trois stades de fluage classiques ont généralement pu être identifiés : un stade de fluage primaire au cours duquel la vitesse de déformation diminue, un stade de fluage secondaire pour lequel la vitesse de déformation reste constante et un stade de fluage tertiaire au cours duquel une augmentation sensible de la vitesse est constatée conduisant à la rupture du matériau. Les courbes obtenues en fluage traction à 1100°C à partir d'éprouvettes de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> à grains fins sont reportées en Figure I-22.

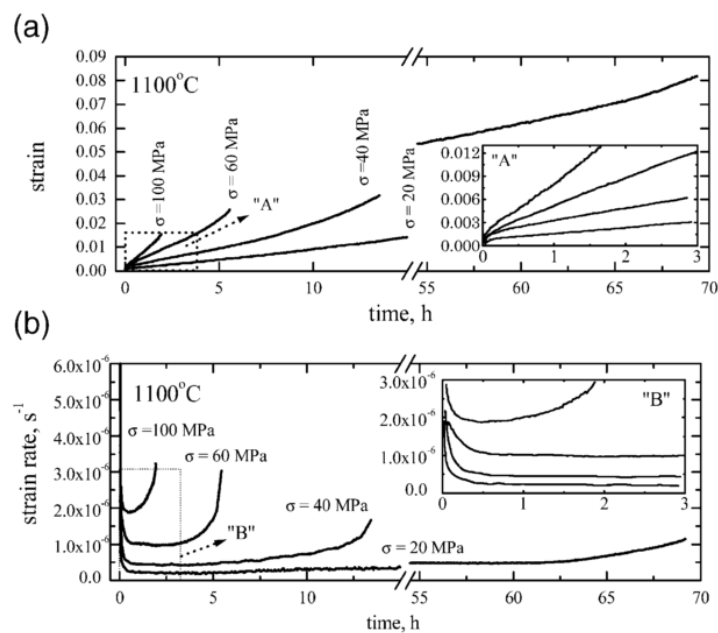


Figure I-22 : Variation (a) de la déformation et (b) de la vitesse de déformation d'éprouvettes de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> testées à 1100°C et 20, 40, 60 et 100 MPa – A et B représentent les agrandissements des zones délimitées par un trait en pointillés dans les figures (a) et (b) respectivement (RADOVIC ET AL. 2001)

Une loi de comportement de type Norton Bailey (décrite ci-après) a permis, dans tous les cas, de modéliser le fluage secondaire :

$$\dot{\epsilon}_{min}(s^{-1}) = \epsilon_0 \cdot A \cdot \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^n \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{loi de Norton-Bailey})$$

avec  $\dot{\epsilon}_{min}$  la vitesse de fluage dans le stade secondaire, n le coefficient de Norton, Q l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits, T la température, A une constante,  $\sigma$  la contrainte appliquée et  $\sigma_0$  et  $\epsilon_0$  la contrainte initiale et la vitesse initiale respectivement.

Dans le cas de Ti<sub>2</sub>AlC sollicité en fluage traction entre 1000 et 1150°C et entre 10 et 40 MPa, la loi de comportement est identifiée avec n = 2,5, Q = 362 kJ/mol (TALLMAN ET AL. 2012). Une étude comparative permettant d'estimer l'influence de la taille des grains sur les propriétés en fluage traction entre 1000

et 1200°C (RADOVIC ET AL. 2001; RADOVIC ET AL. 2003) et en fluage compression entre 1100°C et 1300°C (ZHEN ET AL. 2005) a été réalisée sur la phase MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Les valeurs de coefficients de Norton, d'énergie d'activation et de vitesse de fluage dans le stade secondaire pour les essais menés à 1200°C et 50 MPa sont résumées dans le Tableau I-5.

Tableau I-5 : Résumé des résultats de fluage compression ( $\sigma < 70$  MPa) et fluage traction obtenus pour Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> – CG = microstructure gros grains et FG = microstructure grains fins (d'après (ZHEN ET AL. 2005))

	$\ln A$	$n$	$Q$ (kJ/mol)	$\dot{\epsilon}_{\min}$ (s) <sup>-1</sup> at 1200 °C and 50 MPa
<i>Compression</i>				
CG	44	2.1	835 ± 40	2.3 × 10 <sup>-7</sup>
FG	20	1.9	537 ± 31	2.2 × 10 <sup>-7</sup>
<i>Tensile</i>				
CG	17	2	458 ± 12	3.5 × 10 <sup>-6</sup>
FG	19	1.5	445 ± 10	1.0 × 10 <sup>-5</sup>

Les coefficients de Norton obtenus en traction comme en compression (pour  $\sigma < 70$  MPa) sont similaires et proches de ceux reportés pour le fluage traction de Ti<sub>2</sub>AlC; les mécanismes de déformation sont donc similaires. La taille des grains influe fortement sur les vitesses de fluage secondaire en traction. En revanche, en compression, ce paramètre n'a pas d'influence. D'autre part, les vitesses de fluage secondaire en compression sont inférieures à celles atteintes en traction. Cette différence d'environ un ordre de grandeur confirme la « dissymétrie » traction / compression précédemment mise en évidence. Pour des contraintes supérieures à 70 MPa en fluage compression, les auteurs ont montré une augmentation sensible de la vitesse de fluage secondaire et du coefficient de Norton, augmentation plus marquée dans le cas de la microstructure gros grains. Cette augmentation est susceptible de correspondre à un changement de mécanismes de déformation. Par ailleurs, les déformations maximales à rupture atteintes dans le cas du fluage traction de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> sont de l'ordre de 8% tandis qu'elles atteignent plus de 26% dans le cas de Ti<sub>2</sub>AlC.

## I.4.b. Mécanismes de déformation et d'endommagement

### I.4.b.i) Essais de compression

Plusieurs types d'endommagement ont pu être mis en évidence dans la majorité des échantillons de phases MAX sollicités en compression. A température ambiante et pour des températures inférieures à la température de transition fragile-ductile, la rupture est fragile et s'accompagne d'endommagement localisé proche du faciès de rupture (Z. F. ZHANG AND SUN 2005). Sur le faciès sont observées des zones présentant des délaminations, des kink bands (pliures rencontrées pour les grains les plus longs), des décohésions de joints de grains ainsi que des microfissures intergranulaires et

quelques microfissures intragranulaires (Y. C. ZHOU AND SUN 2001; Z. F. ZHANG AND SUN 2005; YING ET AL. 2011). Cet ensemble d'éléments caractéristiques est observable en Figure I-23.

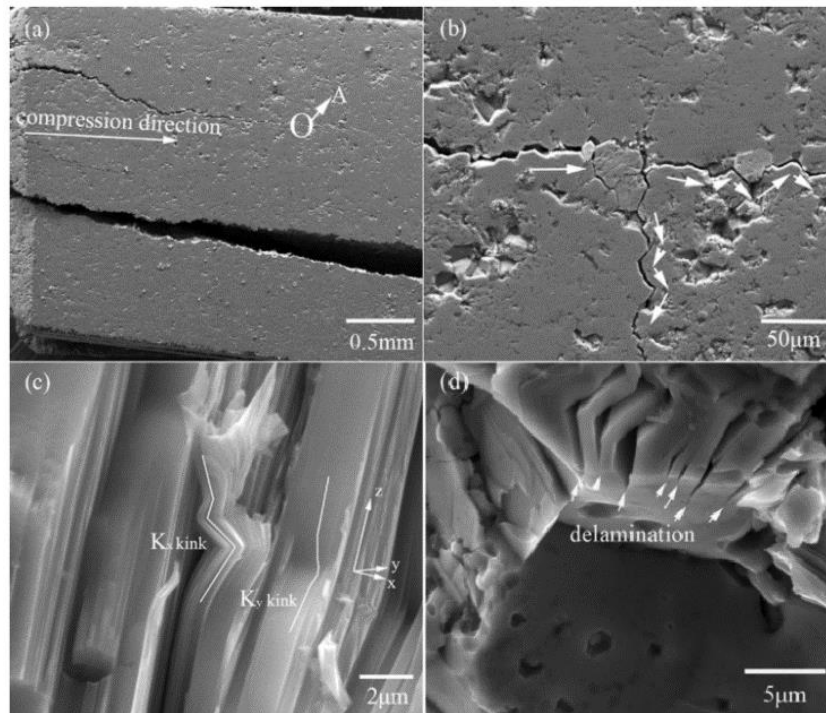


Figure I-23 : Observations MEB d'un échantillon de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  après compression à température ambiante – a) fissures typiquement rencontrées, parallèles à l'axe de compression – b) directions de propagation des fissures dans la zone A de l'image a – c) kink bands – d) délamination au niveau des plans de base (d'après (YING ET AL. 2011))

Il est à noter qu'une rupture ductile non représentative des phases MAX a été observée à température ambiante par l'équipe de Michel Barsoum pour des échantillons de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  et  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  (BARSOU, ALI, AND EL-RAGHY 2000; TZENOV AND BARSOU 2000). Ces échantillons présentent des fissures étendues dans un plan à  $45^\circ$  par rapport à l'axe de sollicitation conduisant généralement à la rupture du matériau. Cette absence de rupture dans le domaine fragile a été expliquée par la présence de grains fortement déformés, pliés et parfois scindés formant un pont de part et d'autre de la fissure. Ce type d'observation atteste de la forte résistance à l'endommagement des phases MAX. Au-delà de la température de transition fragile-ductile, les éléments caractéristiques de la plasticité ainsi que de l'endommagement, détaillés précédemment pour des températures de compressions plus basses, ont pu être identifiés. Ils sont cette fois-ci répartis de manière plus homogène au sein de la partie utile de l'éprouvette et les fissures intragranulaires sont présentes en plus grand nombre que pour des éprouvettes déformées en deçà de la température de transition fragile-ductile (TIAN ET AL. 2009). Des pores isolés, ainsi que des cavités, des rotations de grains et du glissement intergranulaire sont par ailleurs mis en évidence à ces températures (Y. C. ZHOU AND WANG 2001).



Les mécanismes de déformation mis en œuvre au cours des essais mécaniques sont par ailleurs susceptibles de faire intervenir plusieurs systèmes de glissement. Les principaux systèmes de glissement observés dans les matériaux à maille hexagonale sont répertoriés en Figure I-24.

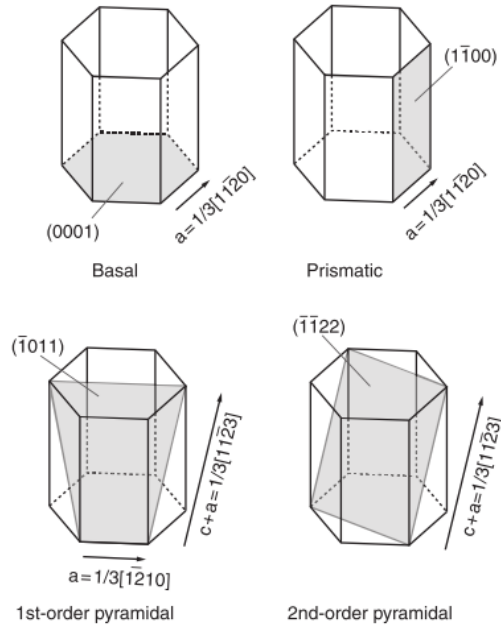


Figure I-24 : Principaux systèmes de glissement observés dans les matériaux à maille hexagonale (TROMAS ET AL. 2011)

Si le plan de base est souvent observé comme système de glissement privilégié voire unique, des essais de nanoindentation réalisés à température ambiante sur la phase MAX  $Ti_3SnC_2$  ont permis de mettre en évidence l'activation de systèmes de glissement pyramidaux du premier et second ordre (TROMAS ET AL. 2011).

Les premières observations réalisées en microscopie électronique en transmission sur des échantillons déformés en compression ont permis d'établir que l'ensemble des dislocations identifiées au sein de l'échantillon, isolées ou arrangées en empilement ou en murs, ainsi que les fautes d'empilement discernées sont confinées dans le plan de base (FARBER ET AL. 1998; FARBER, LEVIN, AND BARSOU 1999). Ces dernières sont caractérisées par une couche MX supplémentaire (R. YU ET AL. 2003) ou par l'absence d'une couche d'élément A (KOOI ET AL. 2003) dans la maille cristalline. Le caractère fragile, mis en évidence pour les échantillons déformés en dessous de la transition fragile-ductile, est expliqué par la présence d'un seul système de glissement activé pour les dislocations, le système basal, ainsi que par la faible mobilité des dislocations à ces températures. A plus haute température, la mobilité des dislocations augmente permettant leur propagation le long des plans de base, ce qui se traduit par une déformation plastique macroscopique (Y. C. ZHOU AND WANG 2001; TIAN ET AL. 2009; H. ZHANG ET AL. 2015). Les travaux menés par Zhang et al. ont permis de préciser l'origine de l'écrouissage et de



l'adoucissement observés sur les courbes de compression à partir d'observations en microscopie électronique en transmission d'un échantillon de  $Ti_3AlC_2$  sollicité à  $1200^\circ C / 10^{-4} s^{-1}$ , présentant les deux phénomènes, et d'un échantillon sollicité à la même température et à une vitesse de déformation de  $10^{-5} s^{-1}$ , ne manifestant qu'un stade d'écrouissage (H. ZHANG ET AL. 2015). Ainsi, l'écrouissage observé pour le premier échantillon a été attribué à la formation de dislocations dans le plan de base susceptibles de s'enchevêtrer, de s'organiser sous forme de murs de dislocations et de réagir entre elles. L'adoucissement est, quant à lui, caractéristique d'une déformation plastique inhomogène entre les grains et d'un défaut de système de glissement activé à l'origine de la formation de micropores et de microfissures. Dans le cas de l'échantillon ne présentant qu'un écrouissage, des réseaux de dislocations hexagonaux ont été observés dans le plan de base et l'activation de systèmes de glissements prismatique et pyramidal du premier ordre a été mise en évidence. Les auteurs ont ainsi pu constater la formation de dislocations hors plan de base isolées ou organisées sous forme de murs provenant du glissement dévié de murs de dislocations dans le plan de base (voir Figure I-25). L'activation de tels systèmes de glissement hors plan de base à haute température, très peu mentionnée dans la littérature, est en bon accord avec les observations réalisées par Guitton et al. sur un échantillon de  $Ti_2AlN$  après un essai de compression à  $900^\circ C$  (GUITTON, JOULAIN, ET AL. 2014). La formation de réseaux hexagonaux et l'activation de systèmes de glissement hors plans de base permettent d'expliquer l'écrouissage continu ainsi que la forte déformation de l'échantillon sollicité à la plus faible vitesse.

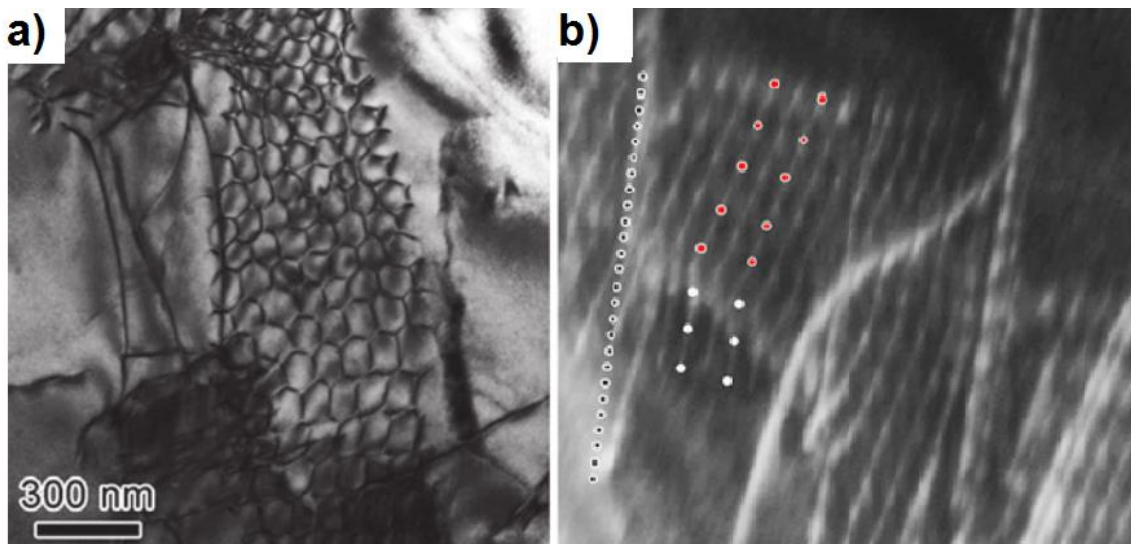


Figure I-25 : Images MET d'un échantillon de  $Ti_3AlC_2$  sollicité en compression à  $1200^\circ C$  et  $10^{-5} s^{-1}$  – Observation : a) d'un réseau de dislocations hexagonal – b) de murs de dislocations comportant des dislocations dans le plan de base et hors plan de base – les points blancs représentent les dislocations dans le plan de base et les points rouges les dislocations hors plan de base – d'après (H. ZHANG ET AL. 2015)

### *I.4.b.ii) Essais de traction*

A l'image des observations faites en compression, les échantillons de  $Ti_3SiC_2$  testés à haute température (1300°C) en traction sont caractérisés par une combinaison de fissures intragranulaires et intergranulaires, les fissures intragranulaires étant toutefois majoritaires (RADOVIC ET AL. 2000). Ces fissures sont notamment observées perpendiculairement à l'axe de traction et semblent avoir été amorcées sur des inclusions de SiC présentes dans les échantillons avant essais. De plus, les auteurs notent la présence de cavités majoritairement localisées aux abords de ces inclusions. Les fissures et cavités décrites ici sont observables sur des zones de la partie utile plus étendues que dans le cas des éprouvettes testées à température ambiante. Cependant, elles demeurent localisées à proximité du faciès de rupture, ces éléments n'étant pas discernables sur les zones déformées les plus éloignées du faciès.

### *I.4.b.iii) Essais de fluage*

Les coefficients de Norton similaires déterminés lors du fluage traction de  $Ti_3SiC_2$  (RADOVIC ET AL. 2001; RADOVIC ET AL. 2003) et  $Ti_2AlC$  indiquent des mécanismes de déformation similaires comme précédemment établi. Le mécanisme de fluage supposé est un mécanisme de fluage dislocations générant de fortes contraintes dissipées *via* une combinaison de délaminations, de décohésions aux joints de grains et de cavitation aux points triples. Le glissement intergranulaire, accommodé par des dislocations ou de la diffusion, est ici considéré comme participant à l'accommodation des contraintes internes sans pour autant jouer un rôle dominant dans le mécanisme du fluage comme le suggère la faible influence de la taille de grains sur le coefficient de Norton.

L'augmentation du coefficient de Norton constatée lors des essais de fluage compression de  $Ti_2AlC$  pour les contraintes les plus élevées est attribuée au passage d'un mécanisme faisant intervenir du fluage dislocation à un mécanisme de propagation sous-critique de fissures (ZHEN ET AL. 2005). Cette augmentation est plus marquée pour la microstructure à gros grains, plus sensible au clivage des grains par délamination.

Les observations par microscopie électronique en transmission effectuées par Barcelo et al. sur deux échantillons de  $Ti_3SiC_2$  à gros grains et grains fins après essais de fluage traction à 1000°C et 80 MPa ont permis de mettre en évidence plusieurs éléments caractéristiques de la déformation des phases MAX (BARCELO ET AL. 2009). Parmi ceux-ci, ont notamment été retrouvées des dislocations confinées dans le plan de base et des fautes d'empilement. L'ensemble des observations faites sur ces échantillons suggère un mécanisme de déformation basé sur la propagation de dislocations dans le plan de base, sur la formation de murs de dislocations de signes opposés générant une pliure (ou

« kinking ») des grains et sur la formation de murs de dislocations de mêmes signes conduisant à une courbure des grains.

Il est à noter que plusieurs essais de fluage traction menés sur  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3SiC_2$  ont subi des sauts de charges susceptibles d'altérer les caractéristiques microstructurales comparé à un essai conduit à une même contrainte jusqu'à rupture. Dans cette étude, l'ensemble des essais de fluage traction réalisés sur la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  seront donc conduits à température et charge constantes afin de préserver les microstructures.

## I.5. Bilan

Les phases MAX, carbures et / ou nitrures ternaires, sont caractérisées par une structure nano-lamellaire unique qui leur confère des propriétés propres à la fois aux matériaux céramiques et métalliques. Plusieurs de ces phases présentant une faible densité méritent une considération particulière pour de potentielles applications de structure à haute température ( $> 700^{\circ}\text{C}$ ), domaine où ces phases sont reconnues pour leur ductilité, leur capacité à former pour certaines d'entre elles une couche d'oxyde dense et protectrice. C'est dans ce cadre qu'elles seront étudiées par la suite.

Les résultats relatifs à la synthèse de phases MAX présentés dans la littérature soulignent la difficulté d'obtenir des échantillons pulvérulents de grande pureté et des échantillons massifs de densité élevée. La méthode de frittage naturel réactif permet de produire des poudres de grande pureté, et en quantité importante. L'élément A est susceptible de s'évaporer en cours du traitement thermique car il est faiblement lié aux atomes M de la maille cristalline. Il doit donc inévitablement être introduit en excès pour atteindre, à l'issue de la réaction, la stœchiométrie de la phase MAX. Une alternative consiste à utiliser une aide au frittage à bas point de fusion (Al, Sn) subissant un passage en voie liquide aux températures de synthèse et favorable à l'obtention de la phase MAX. Les carbures ont pu être identifiés comme les phases secondaires majoritaires produites à l'issue de la synthèse. Les conditions de synthèse, de densification, et de synthèse et densification simultanées (compaction uniaxiale à chaud, compaction isostatique à chaud et frittage flash) d'échantillons massifs sont détaillées ici. Si les trois méthodes de synthèse et densification *in situ* permettent l'obtention d'échantillons de grande densité, le frittage flash a l'avantage de présenter des temps de maintien en température (nécessaires à la densification du matériau) courts. Une alternative possible à la synthèse et densification *in situ* consiste à réaliser une première étape de synthèse de poudres de phases MAX suivie d'une densification. En effet, les phases MAX présentent une bonne stabilité thermique. Une optimisation des paramètres de densification permet donc de conserver la pureté maîtrisée des poudres initiales au cours de la première étape et de contrôler la croissance des grains tout en limitant le plus possible la porosité résiduelle lors de la seconde, celle-ci représentant un problème potentiel pour la durabilité mécanique.

Les premières études d'oxydation aux températures intermédiaires ( $500-700^{\circ}\text{C}$ ) ont montré la difficulté d'obtenir une couche d'oxyde exempte de microfissures pour les phases MAX comportant du titane en site M. En effet, à ces températures, deux formes allotropiques d'oxyde de titane présentant un écart de dilatation thermique non négligeable sont susceptibles de se former. A haute température ( $T > 800^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  est caractérisé par la formation d'une couche d'oxyde peu adhérente.

En revanche, les phases MAX comportant de l'aluminium sur le site A sont susceptibles de former à ces températures une couche d'alumine  $\alpha$  dense et protectrice. Un taux d'aluminium trop bas ou d'autres facteurs non identifiés sont cependant susceptibles d'engendrer une oxydation catastrophique du matériau. Les cinétiques d'oxydation déterminées sont majoritairement contrôlées par la diffusion externe de cations M et A et la diffusion interne d' $O^{2-}$ . Toutefois, la croissance des grains d'oxydes limitant les chemins de diffusion privilégiés peut faire évoluer une cinétique parabolique classique en une cinétique cubique, la cinétique linéaire étant quant à elle associée aux réactions d'interface et au régime d'oxydation catastrophique.

Les études conduites en compression, traction et fluage à température ambiante, aux températures intermédiaires et à haute température, montrent l'existence d'une température de transition fragile-ductile susceptible d'être abaissée par une diminution de la vitesse de déformation appliquée. Les courbes de compression et de traction sont souvent caractérisées, à l'issue du régime plastique et au-delà de la transition fragile-ductile, par un écrouissage – traduisant la formation des dislocations dans le plan de base, leur réactions et leur mouvement – et par un adoucissement – traduisant la formation de microfissures et de microcavités. La déformation plastique et l'endommagement se manifestent notamment par des délaminations, des décohésions aux joints de grains, des microfissures intra et intergranulaires et des kink-bands. S'il a longtemps été considéré que les dislocations rencontrées demeuraient confinées dans le plan de base, une récente étude de compression à haute température a permis de montrer l'activation de nouveaux systèmes de glissement. Les quatre travaux menés sur le fluage traction et compression de  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_2AlC$  ont mis en évidence l'existence des trois stades classiques de fluage à haute température. Le stade secondaire peut être modélisé par une loi de Norton-Bailey indiquant, au travers de son coefficient, des mécanismes de déformation similaires pour l'ensemble des essais. La déformation maximale atteinte est d'environ 26% et se manifeste d'un point de vue microstructural par des délaminations, des décohésions aux joints de grains et des cavitations aux points triples. Le mécanisme de déformation supposé s'appuie sur le mouvement des dislocations selon le système de glissement basal et sur la formation de murs de dislocations.

L'ensemble des travaux recensés dans ce chapitre indique que les phases MAX présentent un fort potentiel à haute température. Cependant, l'impact de la microstructure sur les propriétés a été peu étudié. Par ailleurs, peu de travaux ont été réalisés afin de déterminer les caractéristiques en traction des phases MAX. La compréhension des propriétés et des mécanismes impliqués en lien avec la microstructure a donc fait l'objet de cette étude. Les outils mis en place afin de mener à bien cette étude sont détaillés dans le chapitre II.

---

---

## Chapitre II. Techniques expérimentales

---

---

Ce chapitre est dédié à la description des techniques expérimentales mises en œuvre pour synthétiser des échantillons massifs de phase MAX et évaluer leurs caractéristiques microstructurales ainsi que la résistance à l'oxydation et les propriétés mécaniques qui leurs sont associées.

Dans une première partie, les paramètres de synthèse de deux poudres distinctes obtenues par frittage naturel sont détaillés. La méthode d'analyse par diffraction des rayons X des phases cristallines présentes dans les lots de poudre utilisés est ensuite explicitée. Enfin, le principe de la diffraction laser est évoqué dans le cadre de l'analyse de la distribution granulométrique des différentes poudres utilisées.

Une seconde partie s'intéresse aux deux techniques de densification considérées dans cette étude à savoir la densification par frittage flash ainsi que la compaction isostatique à chaud. A l'analyse des phases cristallines en présence par diffraction des rayons X s'ajoute la description des méthodes de caractérisation par microscopie électronique à balayage et par microscopie optique en lumière blanche et lumière polarisée. Une description exhaustive de l'analyse d'images en microscopie optique utilisée afin d'évaluer les principales caractéristiques des microstructures des échantillons massifs (distribution de tailles de grains et teneur surfacique en phases secondaires) est enfin détaillée.

Une troisième partie s'articule autour des méthodes d'oxydation thermiques réalisées sous différentes atmosphères (air sec / air humide) à l'aide de différents équipements (four de laboratoire classique / four d'analyse thermo-gravimétrique) afin d'évaluer la résistance à l'oxydation de pions usinés dans les échantillons massifs de phase MAX produits pour des températures comprises entre 800 et 1000°C.

Enfin, une quatrième et dernière partie expose les techniques de fluage traction et de traction monotone mis en œuvre afin d'identifier les propriétés mécaniques de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  pour des températures comprises entre 800 et 1000°C. Les mécanismes de déformation en fluage traction sont analysés par microscopie électronique à transmission selon les principales caractéristiques développées dans cette partie.

<b>CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>59</b>
II.1. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES DE PHASES MAX.....	61
II.1.a. Synthèse de poudres .....	61
II.1.b. Analyse des phases cristallines .....	62
II.1.c. Analyse de la distribution granulométrique .....	63
II.2. PRODUCTION D'ÉCHANTILLONS MASSIFS DE PHASES MAX ET CARACTÉRISATION.....	64
II.2.a. Densification des poudres .....	64
II.2.b. Analyse microstructurale .....	70
II.3. MÉTHODE D'ÉVALUATION DE LA RÉSISTANCE À L'OXYDATION D'ÉCHANTILLONS MASSIFS DE PHASE MAX.....	86
II.3.a. Équipements utilisés .....	86
II.3.b. Conditions d'essais.....	87
II.4. MÉTHODES D'ÉVALUATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES D'ÉCHANTILLONS MASSIFS DE PHASES MAX.....	89
II.4.a. Fluage Traction .....	89
II.4.b. Traction.....	93
II.4.c. Analyse des mécanismes de déformation en fluage traction à hautes températures .....	94

A la lumière de l'ensemble des travaux étudiés dans le chapitre I, une voie d'élaboration en deux étapes a été sélectionnée afin de produire des échantillons massifs de  $Ti_3AlC_2$  denses, à pureté contrôlée et de grande dimension pour les essais mécaniques et les tests d'oxydation ultérieurs. Une première étape de frittage naturel de poudres de Ti, Al et TiC a été mise en œuvre garantissant ainsi la synthèse de poudres de grande pureté. Ces poudres ont ensuite fait l'objet d'une densification par frittage flash permettant de limiter la croissance des grains (courts temps de maintien). Les étapes d'élaboration des échantillons massifs étudiés ainsi que les techniques de caractérisation (microstructurales, résistance à l'oxydation, mécaniques) utilisées pour analyser ces échantillons seront détaillées dans ce chapitre. Les échantillons étudiés seront caractérisés dans le chapitre III.

### **II.1. Synthèse et caractérisation des poudres de phases MAX**

#### **II.1.a. Synthèse de poudres**

Les échantillons massifs caractérisés au cours de cette étude ont été produits par métallurgie des poudres en suivant plusieurs étapes. Tout d'abord, un mélange de 40 g de poudres de Ti (149-250  $\mu m$ , 99,5 %, Alfa Aesar), TiC (2  $\mu m$ , 99,5 %, Alfa Aesar) et Al (44-149  $\mu m$ , 99,5 %, Alfa Aesar) a été réalisé dans des proportions stœchiométriques identifiées empiriquement au préalable de cette étude pour obtenir un type et un taux de phases secondaires contrôlés. Pour l'ensemble des échantillons, l'aluminium est introduit en excès, cet élément présentant une forte tendance à la vaporisation aux températures de synthèse sélectionnées (>1300°C) (S. B. LI ET AL. 2008; YOSHIDA ET AL. 2010). Le mélange de poudres est ensuite homogénéisé à l'aide de billes en acier inoxydable au mélangeur Turbula T2C (WAB) durant 20 min avant d'être encapsulé sous vide primaire dans une ampoule en pyrex. Les ampoules scellées contenant le mélange sont, par la suite, introduites dans des matrices graphite dans lesquelles ont été insérées des feuilles de graphite recouvertes en surface de nitrure de bore afin de limiter les contacts verre-matrice et de faciliter l'extraction des échantillons à l'issue du traitement de frittage réactif. Ce traitement est effectué à 1450°C pendant 2h sous flux d'argon (Arcal Prime, pureté  $\geq 99,998\%$ ) dans un four Nabertherm VHT8/22GR. La montée en température s'effectue en deux étapes : une première montée en température à 600°C/h jusqu'à 450°C (température de seuil de détection du pyromètre) puis une montée en température à 800°C/h jusqu'à 1450°C. La vitesse de descente en température est, quant à elle, fixée à 600°C/h mais en réalité limitée par l'inertie du four. Suite à cela, l'ampoule de verre est retirée et l'échantillon est meulé afin d'éliminer les particules de verre ayant diffusé en surface de l'échantillon durant l'étape de synthèse. Les échantillons obtenus présentant une forte porosité ( $\approx 50\%$  de porosité totale), il est nécessaire de procéder à une étape de



densification. Les échantillons sont donc limés afin d'être réduits à l'état de poudre puis analysés par diffraction des rayons X. Chaque lot de matière collecté à l'issue de l'étape de frittage naturel permet d'obtenir environ 32 g de poudre à densifier.

Trois poudres différentes ont été utilisées : deux poudres synthétisées au laboratoire selon les conditions décrites ci-dessus, ainsi qu'une poudre industrielle de  $Ti_3AlC_2$  synthétisée par pressage uniaxial à chaud provenant de la société Jinghe Technology of Beijing CO. Les poudres « laboratoire » ont, par ailleurs, fait l'objet d'une étude préalable au sein de l'Institut Pprime afin de déterminer les conditions d'obtention de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  pure à l'issue de la synthèse par frittage naturel réactif (travaux non publiés). Ainsi, 2 stœchiométries ont été sélectionnées :

- 1,9 TiC + 1 Al + 1 Ti
- 1,9 TiC + 1,05 Al + 1 Ti

Les poudres synthétisées ont ensuite été caractérisées au moyen de la diffraction des rayons X et de la diffraction laser afin de déterminer leur pureté et leur distribution granulométrique.

### II.1.b. Analyse des phases cristallines

La phase MAX  $Ti_3AlC_2$  élaborée par métallurgie des poudres est obtenue sous forme polycristalline tout comme les impuretés majoritaires qu'elle est susceptible de contenir ( $Al_2O_3$ , TiC,  $Ti_xAl_y$ ). A l'issue de l'étape de réduction sous forme de poudre de l'échantillon obtenu après frittage naturel, il est donc nécessaire de pouvoir identifier et quantifier ces impuretés. Cette analyse a été réalisée par Diffraction des Rayons X (DRX).

En effet, en condition de diffraction, la phase MAX et l'ensemble des phases secondaires respectent la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

avec  $d$  la distance inter-réticulaire,  $\theta$  l'angle de diffraction,  $n$  l'ordre de la diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X utilisés

Chaque diffractogramme étant caractéristique d'une maille cristallographique spécifique, il est possible, à l'issue de l'analyse, d'indexer les pics de diffraction afin d'identifier les espèces en présence.

Une analyse systématique des poudres et échantillons élaborés au cours de cette étude a été mise en place afin de vérifier la pureté des échantillons. Afin de procéder à ces vérifications, des analyses par DRX ont été conduites à l'aide d'un diffractomètre D8 (Bruker) équipé d'une cathode de cuivre (avec

$\lambda(K\alpha_1) = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Un goniomètre de type  $\theta$ - $2\theta$  a été utilisé pour l'ensemble des analyses effectuées. A l'issue de la synthèse par frittage naturel, une analyse qualitative des diffractogrammes obtenus sur un domaine  $34,5^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$  a permis de discriminer des avaries dans les lots de matière élaborés. En effet, le domaine angulaire sélectionné permet de dissocier  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  des impuretés majeures généralement présentes dans les échantillons ( $\text{TiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Chaque lot de poudres et chaque lot de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  massif a également fait l'objet d'analyse quantitative par affinement Rietveld. Les phases en présence ont ainsi pu être identifiées et quantifiées à partir de diffractogrammes réalisés sur un domaine angulaire  $7^\circ \leq 2\theta \leq 140^\circ$  à l'aide du logiciel MAUD (LUTTEROTTI, MATTHIES, AND WENK 1999). Les paramètres de mailles des différentes espèces en présence ont été ajustés afin de représenter au mieux le diffractogramme expérimental. Les espèces présentes en faibles quantités ou sous forme amorphe ne sont pas détectées. Pour l'ensemble de ces diffractogrammes, la détermination de la nature des impuretés s'est faite comparativement à la base de données PDF2 (indexation des pics de diffraction) et les données ont été traitées au moyen du logiciel EVA.

### II.1.c. Analyse de la distribution granulométrique

Des analyses comparatives de distribution de tailles de particules par granulométrie laser ont été réalisées à l'aide d'un appareillage LS100Q (Beckman Coulter) sur les trois poudres répertoriées ci-dessus. Au préalable, les poudres sont introduites dans de l'eau distillée, et les agrégats de poudres sont dissociés par sonication. L'ensemble est ensuite introduit dans le dispositif afin de procéder à la mesure.

Au cours de cette analyse, les particules viennent occulter un faisceau laser, ici de longueur d'onde 750 nm engendrant ainsi la diffraction de celui-ci (KLEITZ AND BOULAUD 1995). Plusieurs hypothèses sont nécessaires afin de mener à bien les mesures : les particules sont considérées sphériques, non poreuses, dispersées dans un milieu dilué et présentant un diamètre sensiblement supérieur à la longueur d'onde du laser considéré. La tache d'Airy, figure de diffraction obtenue à partir de la diffraction d'un faisceau traversant une ouverture circulaire, est caractérisée par des franges présentant une intensité de formule :

$$I(\theta) = I_0 \left( \frac{2J_1(K.r.\sin\theta)}{K.r.\sin\theta} \right)^2$$

avec  $I_0$  l'intensité maximale de la figure de diffraction,  $J_1(x)$  la fonction de Bessel de première espèce et d'ordre 1,  $K = 2\pi/\lambda$  ( $\lambda$  étant la longueur d'onde de l'onde monochromatique sélectionnée),  $r$  le rayon de l'ouverture circulaire et  $\theta$  l'angle d'observation sur la tâche d'Airy.

L'extinction lumineuse est obtenue lorsque la fonction de Bessel  $J_1(x)$  s'annule. Cette condition est obtenue lorsque l'équation suivante s'applique :

$$\sin(\theta) \approx \frac{3,83}{Kr} = 1,22 \frac{\lambda}{d}$$

avec  $d = 2r$  le diamètre de l'ouverture, apparenté ici au diamètre de la particule.

En pratique, les franges de diffraction se forment au foyer d'une lentille de Fourier. Deux théories permettent de déterminer la distribution des diamètres de particules : la théorie de Fraunhofer et celle de Mie. La théorie de Mie, plus adaptée aux petites particules présentant un diamètre proche de la longueur d'onde du faisceau incident, tient compte des indices de réfraction du milieu et des particules afin d'apporter aux équations de Maxwell une solution complète. Ne connaissant pas l'indice de réfraction des particules et n'ayant aucune connaissance au préalable de la granulométrie moyenne des poudres, la théorie de Fraunhofer a été adoptée afin d'évaluer les diamètres des particules.

Dans le cadre de cette étude, les particules de phases MAX présentent une morphologie anisotrope (forme de plaquette) et une taille proche de la limite de longueur d'onde du faisceau incident, ce qui ne permet pas l'obtention de résultats granulométriques précis. Cependant, cet outil sera utilisé dans le but de comparer les différentes poudres entre elles.

## **II.2. Production d'échantillons massifs de phases MAX et caractérisation**

### **II.2.a. Densification des poudres**

Les poudres obtenues à l'issue de la synthèse par frittage naturel réactif ont par la suite été densifiées en utilisant deux méthodes incontournables de la métallurgie des poudres : la densification par frittage flash, ou Spark Plasma Sintering (SPS) en anglais, et la densification par compaction isostatique à chaud, ou Hot Isostatic Pressing (HIP) en anglais. Toutes deux mettent en jeu le frittage de poudres avec application d'une pression externe. Le phénomène de frittage peut être décrit comme une transition de matériau passant d'une forme pulvérulente à une forme dense sous l'effet de la température, celle-ci demeurant inférieure à la température de fusion ou de décomposition de la poudre initiale. Le frittage est contrôlé par deux forces motrices qui tendent à instaurer un équilibre thermodynamique au sein du système. La première force repose sur la réduction de l'énergie d'interface. Deux voies permettent cette réduction d'énergie :

- le remplacement d'interfaces solide-gaz par des interfaces solide-solide moins énergétiques
- la croissance des grains passant par l'élimination de joints de grains fortement énergétiques

La seconde force motrice du frittage réside dans le modèle des surfaces courbes. En effet, chaque grain de poudre, caractérisé par une géométrie convexe, présente en surface de la matière en compression (voir Figure II-1). Lorsqu'un cou de matière se forme entre deux grains, celui-ci se traduit par une géométrie concave caractérisée par une tension superficielle agissant comme une contrainte de tension sur la matière. De plus, la surface convexe d'un grain possède un défaut de lacunes tandis que la surface concave du cou de matière entre deux grains possède un excès de lacunes. L'ensemble de ces éléments indiquent un mouvement de matière favorable entre les parties convexes et concaves de manière à faire croître le cou et à réduire la courbure des grains.

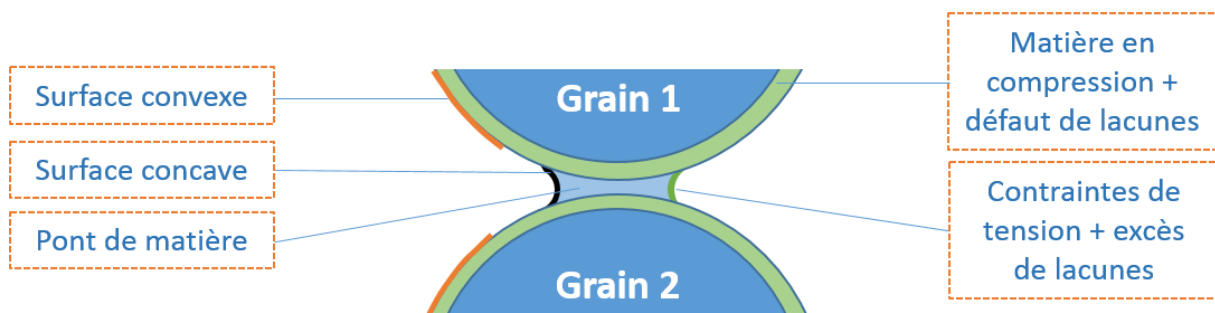


Figure II-1 : Schématisation de la seconde force motrice du frittage : le modèle des surfaces courbes

Le phénomène de frittage peut être décrit par un mécanisme faisant intervenir 3 étapes :

- Une première étape au cours de laquelle des cous de matière se créent entre les grains. La matière en surface de ce cou est en tension favorisant ainsi la diffusion de matière selon trois chemins présentés en Figure II-2. Le premier chemin de diffusion, majoritaire dans les premiers stades de frittage, est issu du phénomène d'évaporation des atomes de matière présents en surface des grains et de leur condensation à la surface du cou. Le second chemin est caractérisé par une diffusion surfacique de la matière. Le mouvement de matière se fait alors sur une faible épaisseur (de l'ordre du diamètre des atomes) et dans le sens opposé au mouvement des lacunes qui a lieu entre le cou et la surface des grains. Le dernier chemin, minoritaire, est un chemin traduisant également la tendance à l'homogénéisation du nombre de lacune mais cette fois-ci par diffusion volumique.

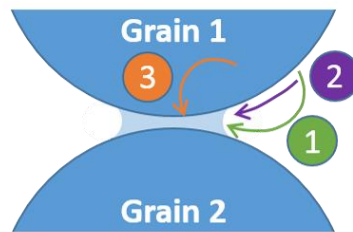


Figure II-2 : Schématisation de la formation d'un cou entre deux particules solides

- Une deuxième étape fait intervenir la croissance des cous formés précédemment. Cette étape prend en considération la formation de joints de grains souvent rencontrée au niveau du cou de matière à l'interface entre les deux grains initiaux. Le transport de matière assurant la croissance des cous peut donc s'effectuer au travers d'une diffusion intergranulaire du centre du joint de grain vers sa périphérie (Figure II-3 chemin 1). Une autre possibilité est de considérer un même transport de matière mais cette fois-ci au travers d'une diffusion volumique *via* l'intérieur du grain (Figure II-3 chemin 2).

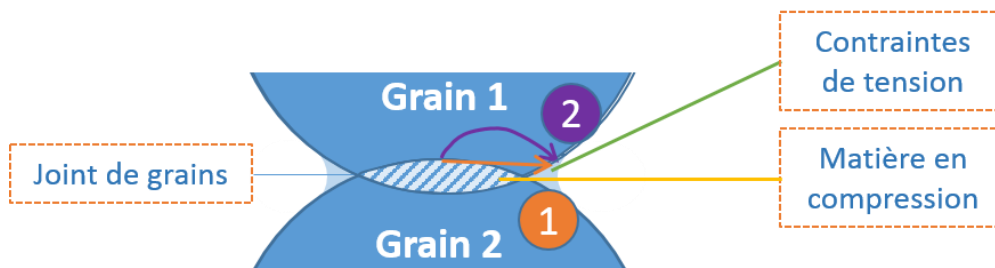


Figure II-3 : Schématisation de la croissance des cous par diffusion au joint de grain (chemin 1) et par diffusion volumique (chemin 2)

- Une troisième étape où la porosité est refermée et où la croissance des grains s'accélère.

Plusieurs paramètres sont en mesure de contribuer à l'obtention d'un matériau fritté présentant une densité apparente élevée. La température et le temps de maintien en température favorisent le transport de matière et jouent un rôle primordial au cours des différentes étapes de frittage. L'ajout d'une pression externe peut permettre de faciliter la création de cous lors de la première étape de frittage et de limiter ainsi la porosité fermée lors de la dernière étape. Cependant, si la diffusion du gaz à l'intérieur des grains s'avère impossible, la pression contenue dans les pores fermés empêchera leur élimination. Le mode de chauffage appliqué influe de manière importante sur la microstructure (porosité, taille de grains) obtenue. Cette étude se concentre ainsi sur la microstructure obtenue à partir de deux modes de frittage distincts détaillés ci-après.

### II.2.a.i) Densification par frittage flash

#### (1) Principe

Cette méthode repose sur l'application simultanée d'une charge uniaxiale et d'un courant de forte intensité à travers l'échantillon lorsque celui-ci est conducteur (Figure II-4).

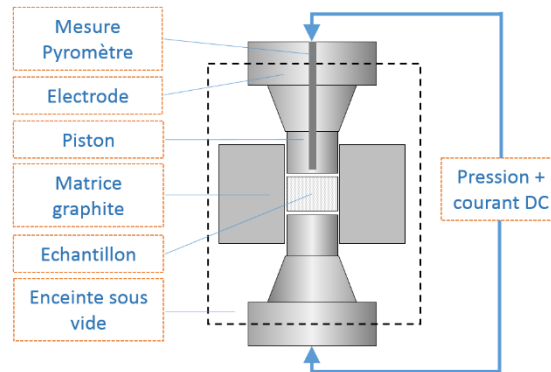


Figure II-4 : Schématisation du procédé de frittage flash

A l'origine, il a été supposé que le mécanisme mis en jeu dans le frittage d'un échantillon pulvérulent impliquait la formation d'un plasma entre deux particules par évaporation-condensation. C'est ce qui a donné lieu à la dénomination anglo-saxonne SPS. Ce phénomène entraînerait un échauffement suivi de la vaporisation de la matière à l'extrémité du plasma facilitant ainsi la création de cous entre les particules. A ce plasma s'ajouterait un effet Joule obtenu via la matrice et les pistons permettant, grâce aux deux phénomènes combinés, un frittage plus rapide des échantillons à des températures plus faibles (TOKITA 1994).

Cependant, les conditions expérimentales généralement employées, à savoir un courant de quelques centaines d'ampères et une tension inférieure à 5V, remettent en cause l'hypothèse de la formation d'un plasma. Hulbert et al. ont pour la première fois mis en évidence, en utilisant trois méthodes différentes, cette absence de plasma pour les divers échantillons et paramètres de frittage employés (HULBERT ET AL. 2008). Ainsi, la rapidité du frittage acquise grâce à la méthode SPS serait essentiellement due à la rapidité de mise en place de l'effet Joule au sein de la matrice, des pistons et entre les particules de poudre.

#### (2) Equipements et procédé

Les échantillons élaborés par SPS dans le cadre de cette étude ont été densifiés à des températures comprises entre 1200 et 1400°C et à des contraintes comprises entre 30 et 75 MPa. Trois équipements ont servi à réaliser ces échantillons :

- Un appareillage SPS Sumitomo 9.40 (Syntex) installé chez Mécachrome à Vibraye (France) ayant servi aux premiers essais de densification de pastilles de diamètre  $\Phi \approx 60$  mm et de hauteur  $h \approx 10$  mm (Figure II-5).



Figure II-5 : Dispositif SPS Sumitomo 9.40 (Syntex) – Mécachrome

- Deux appareillages SPS HPD 10 (FCT) et SPS HPD 125 (FCT) de la plateforme FLAIR du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne à Dijon ayant servi respectivement aux essais de densification de pastilles de diamètre  $\Phi \approx 20$  mm et de hauteur  $h \approx 10$  mm (HPD10) et aux pastilles de diamètre  $\Phi \approx 60$  mm et de hauteur  $h \approx 10$  mm (HPD125) (Figure II-6).

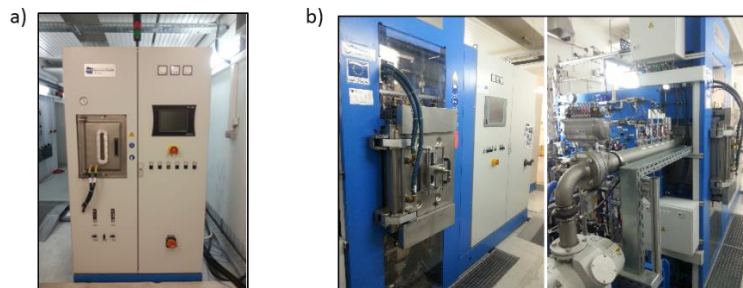


Figure II-6 : Dispositif SPS a) HPD10 et b) HPD125 (FCT) - Institut Carnot de Bourgogne

La préparation des échantillons comprend une première étape de compaction à froid manuelle (presse hydraulique) de la poudre au sein de la matrice de graphite utilisée pour la densification par frittage flash. Cette étape permet de contrôler la symétrie des pistons de part et d'autre de l'échantillon et sa mise en place dans la machine. La poudre est isolée de la matrice et des pistons par des feuilles de graphite (Papyex®) d'épaisseur 0,37 mm. Celles-ci permettent d'éviter les fuites de matière en cours de densification, de préserver les outillages et, à l'issue de la densification, de faciliter l'extraction des échantillons en évitant leur adhérence à la matrice et aux pistons.

Plusieurs températures ( $1200^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1400^{\circ}\text{C}$ ), temps de maintien ( $2 \text{ min} \leq t \leq 20 \text{ min}$ ), pressions ( $30 \text{ MPa} \leq P \leq 75 \text{ MPa}$ ) et formes de cycles (vitesses de montée et descente en températures) ont été testés afin de déterminer les conditions optimales de densification des pastilles. La température en cours de cycle est contrôlée à l'aide d'un pyromètre axial permettant une mesure au cœur du piston, au plus près de l'échantillon. Pour l'ensemble des essais réalisés, une vitesse de refroidissement de

100°C/min est imposée. Cependant, il est nécessaire de noter que, généralement, l'inertie du four limite cette vitesse à environ 60°C/min. Le déplacement du piston est contrôlé en cours de mesure afin de suivre la densification, celle-ci étant maximale lorsque la stabilisation des pistons est atteinte.

Les pastilles obtenues sont ensuite sablées, rectifiées et polies grossièrement avant d'être caractérisées par DRX puis usinées afin de procéder à des essais mécaniques et à des essais de résistance à l'oxydation.

### II.2.a.ii) Densification par compaction isostatique à chaud

#### (1) Principe

La compaction isostatique à chaud est une méthode de frittage conventionnelle. Elle met en jeu une température élevée atteinte à l'aide d'une résistance chauffante en graphite dans une enceinte comportant un gaz inerte sous pression (voir Figure II-7). L'échantillon est généralement encapsulé dans un matériau déformable dans les conditions de frittage adoptées. La pression appliquée sur l'échantillon est donc isostatique et uniforme et favorise l'isotropie des microstructures et donc des propriétés. Cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter des temps de frittage longs pour parvenir à une bonne densification de l'échantillon favorisant ainsi la croissance des grains, pas toujours souhaitée.

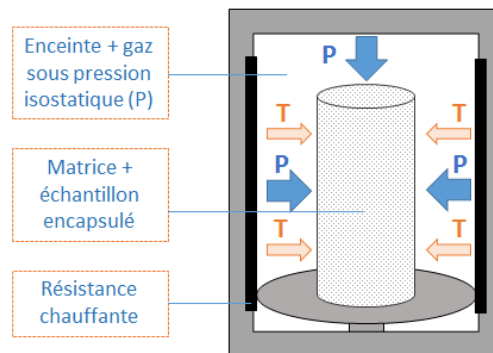


Figure II-7 : Schématisation du procédé de compaction isostatique à chaud

#### (2) Équipement et procédé

Aucune optimisation des paramètres HIP n'a été menée à bien dans le cadre de cette étude. Les échantillons HIP testés dans le cadre d'essais de résistance à l'oxydation ont été élaborés par frittage réactif *in situ* dans le cadre d'une étude préalable (BEI 2011).

De manière similaire à la synthèse de poudres de  $Ti_3AlC_2$  détaillée précédemment, un mélange de stœchiométrie 1 Ti, 1 Al et 1,9 TiC a été homogénéisé au Turbula avant d'être compacté à froid au



moyen d'une presse uniaxiale puis encapsulé sous vide primaire dans une ampoule en pyrex. L'échantillon est finalement introduit dans une matrice de graphite dont il est séparé par un papier graphite recouvert de nitrure de bore avant d'être placé dans l'enceinte du four HIP. Les essais de compaction ont été réalisés à 1450°C pendant 2h à 50 MPa à l'aide d'un équipement GEC Alsthom. Pour plus de détails concernant la synthèse et la densification de  $Ti_3AlC_2$  par HIP, il est possible de se référer aux travaux de Bei (Bei 2011).

### II.2.b. Analyse microstructurale

#### II.2.b.i) Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage permet la caractérisation fine de la microstructure des échantillons massifs (morphologie des grains pour un matériau polycristallin, présence de phases secondaires, présence de pores, ...) par l'intermédiaire de divers détecteurs. Parmi ceux-ci, des détecteurs d'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDXS) et d'analyse dispersive en longueur d'onde des rayons X (WDS) ont été utilisés afin d'analyser quantitativement les phases en présence. Ce dernier détecteur permet un dosage plus précis des éléments légers (C, N, ...).

Par conséquent, quatre Microscopes Electroniques à Balayage (MEB) ont été utilisés au cours de ces travaux de thèse en fonction des paramètres à étudier. On note parmi ceux-ci :

- 3 microscopes conventionnels :
  - Un microscope de type JEOL 6400 équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés
  - Un microscope de type JEOL 6100 équipé d'une sonde EDXS Brüker AXS
  - Un microscope de type JEOL 6100 équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés ainsi que d'une sonde permettant l'analyse par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)
- 1 microscope FEG de type JEOL JSM-7001F TTLS équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés, d'une sonde EDXS Oxford Instruments X MAX et d'une sonde WDS Oxford Instruments permettant l'analyse quantitative des éléments les plus légers (C, O, N)

Plusieurs types d'interactions électrons matière sont mis en jeu lors de ces analyses et apportent des informations sur des couches de matière de différentes profondeurs. Les électrons secondaires, résultant de la collision d'un électron incident avec un électron de matière faiblement lié au noyau, sont caractérisés par une faible énergie et apportent des informations de surface du matériau. Les électrons rétrodiffusés sont issus de l'interaction des électrons incidents avec les noyaux des atomes sondés. Ils possèdent donc une énergie plus importante que les électrons secondaires et témoignent de la chimie du matériau en sub-surface. En effet, l'interaction d'un électron avec le noyau est d'autant plus importante que celui-ci est lourd. Les espèces possédant le numéro atomique moyen le plus élevé

réémettront donc plus d'électrons rétrodiffusés que les espèces possédant un numéro atomique moyen plus faible. C'est pourquoi ces dernières apparaîtront avec un contraste de phase plus sombre. Les rayons X, renseignant sur une couche de matière plus profonde, proviennent de la désexcitation d'un électron d'une couche externe vers une couche interne remplaçant ainsi un électron éjecté par un électron du faisceau incident. La profondeur de matière affectée par l'ensemble de ces interactions est représentée schématiquement en Figure II-8.

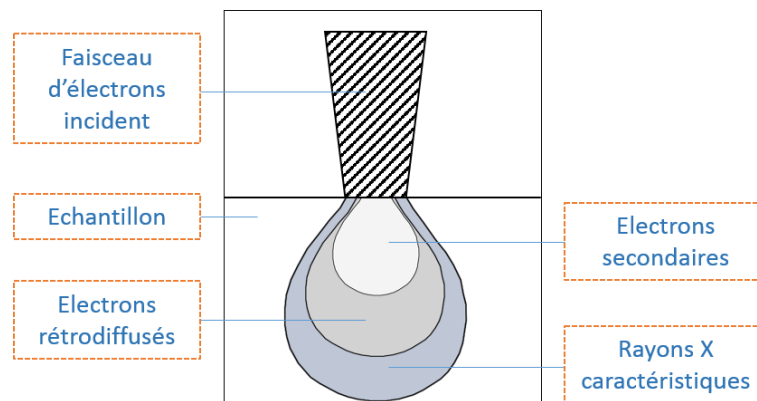


Figure II-8 : Interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon

Les analyses EDXS reposent sur l'étude des rayons X réémis par l'échantillon. Ces rayons X sont interceptés par un détecteur EDXS constitué d'un semi-conducteur au silicium au sein duquel les RX sont dissipés sous forme de paires électrons/trous. Le détecteur utilisé ici est de type détecteur au silicium à diffusion. Il est caractérisé par l'application d'un fort potentiel permettant la séparation des deux charges de chaque côté du cristal. Une tension négative décroissante est appliquée à une succession de cathodes, assurant la collecte des différentes charges, jusqu'à atteindre une anode de potentiel nul. A ces cathodes sont détectés des signaux aux énergies caractéristiques des RX interceptés et donc des éléments chimiques mis en jeu. Les analyses EDXS réalisées au cours de cette étude ont été effectuées *via* des cartographies chimiques afin de déterminer une répartition plus globale des éléments sur des zones étendues. Celles-ci ont ainsi permis de sonder les impuretés et de pouvoir qualitativement les identifier, les éléments légers comme le carbone ou l'oxygène ne pouvant pas être dosés de manière précise. Ces analyses ont permis de faire un lien entre les diverses phases secondaires observées en microscopie optique et leur nature chimique.

Les analyses EBSD reposent sur l'étude d'électrons rétrodiffusés diffractés issus d'électrons incidents en condition de Bragg avec les familles de plans  $\{hkl\}$  (cas d'une maille hexagonale) du matériau sondé. Deux cônes résultent de la diffraction de ces électrons avec l'ensemble des plans cristallographiques et forment des lignes de Kikuchi lorsqu'intersectés sur un écran plan (voir Figure II-9). Ces lignes de Kikuchi sont caractéristiques de la cristallographie du matériau (symétries et orientation). L'acquisition

et l'indexation de diagrammes de diffraction sur une zone étendue permettent de remonter aux orientations des grains balayés par le faisceau d'électrons.

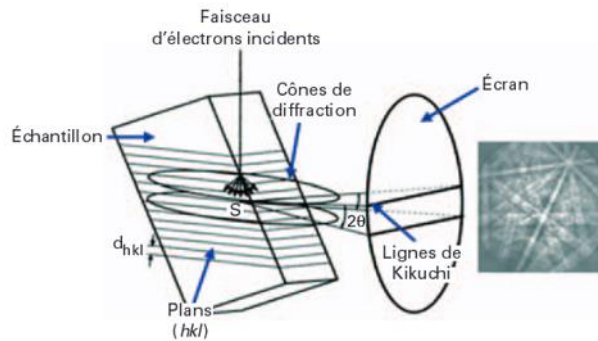


Figure II-9 : Principe de l'analyse EBSD (BAUDIN 2010)

L'ensemble de ces équipements permet une caractérisation fine de la microstructure des échantillons, le volume de la poire d'interaction des électrons incidents avec la matière devant toutefois être pris en compte lors d'analyses fines en surface. Une simulation Monte Carlo réalisée à partir du logiciel CASINO montre, Figure II-10-a, la trajectoire des électrons incidents diffusés inélastiquement dans un échantillon massif de  $Ti_3AlC_2$  ainsi que la trajectoire des électrons rétrodiffusés pour une tension d'accélération de 25 kV.

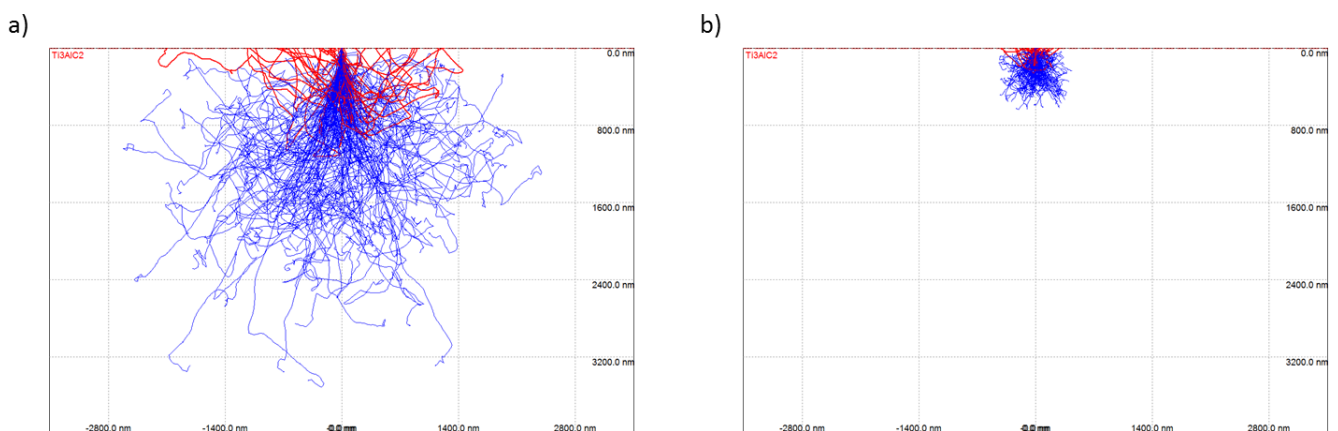


Figure II-10 : Simulation Monte Carlo réalisée à partir du logiciel CASINO indiquant la trajectoire de la diffusion inélastique d'électrons incidents (bleus) et rétrodiffusés (rouge) dans  $Ti_3AlC_2$  pour des tensions d'accélération de a) 25 kV et b) 10 kV – la surface de l'échantillon est symbolisée par l'axe horizontal supérieur du graphique

Pour une tension d'accélération de 25 kV, les électrons pénètrent jusqu'à une profondeur moyenne de 3,2  $\mu m$  tandis que les électrons rétrodiffusés proviennent de couches situées jusqu'à 1,1  $\mu m$  de profondeur. Une simulation identique a été effectuée pour une tension d'accélération de 10 kV (Figure II-10-b)). Dans ce cas, les électrons pénètrent jusqu'à une profondeur moyenne de 0,65  $\mu m$  tandis que les électrons rétrodiffusés proviennent de couches situées jusqu'à 0,3  $\mu m$  de profondeur. Cette tension est donc adaptée pour l'observation en surface des grains et phases secondaires les plus fines. Des

tensions de 10 kV à 25 kV ont de ce fait été employées en fonction des analyses à privilégier (résolution ou faible épaisseur à analyser).

La plupart des échantillons testés a fait l'objet d'une préparation de surface classique, à savoir : un polissage au papier SiC jusqu'au grain 4000 puis un polissage jusqu'au micron sur des disques de feutrine à l'aide de suspensions diamantées. Cette préparation ne permet pas de distinguer les joints de grains de phases MAX. La préparation des échantillons a donc été optimisée pour obtenir le maximum d'informations microstructurales à partir de la microscopie électronique à balayage et de la microscopie optique. Elle sera détaillée dans la partie suivante.

Les échantillons étudiés dans le cadre d'analyses EBSD ont été préparés à l'aide d'un polissage mécanique classique jusqu'au micron puis ont subi un polissage mécano-chimique à l'aide d'une suspension neutre d'alumine colloïdale nanométrique OPAN (Struers) durant 30 minutes afin d'éliminer l'érouissage superficiel. Les différentes orientations cristallines identifiées par EBSD ont été caractérisées grâce au logiciel EDAX Orientation Imaging Microscopy OIM.

Pour des raisons de clarté, il ne sera fait aucune mention de l'équipement utilisé dans la suite du manuscrit.

### *II.2.b.ii) Microscopie Optique*

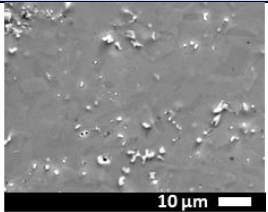
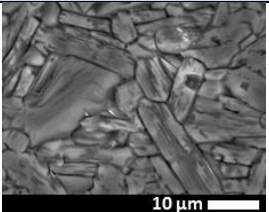
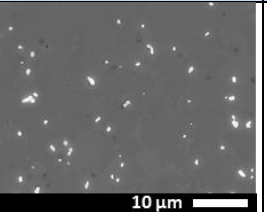
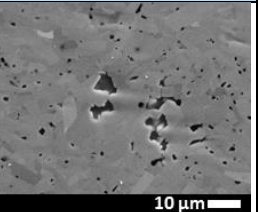
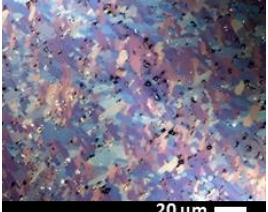
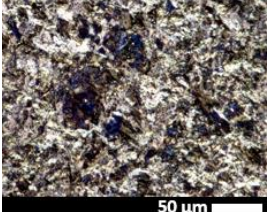
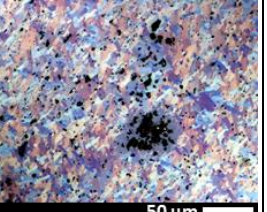
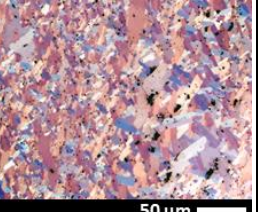
L'usage d'un microscope optique (MO) peut parfois se substituer à l'usage d'un microscope électronique à balayage pour l'observation des grains et des joints de grains. En effet, l'image obtenue par l'observation de matériaux polycristallins anisotropes en lumière polarisée réfléchie est corrélée à la cristallographie du matériau. Ainsi, le coefficient d'absorption du rayon incident par la matière est directement lié à l'orientation du cristal concerné. Cette propriété permet de distinguer les cristaux qui apparaissent avec différentes couleurs, caractéristiques des différentes orientations cristallines présentes (DEGALLAIX 2007). De plus, la réflexion d'une lumière polarisée rectiligne ou circulaire sur un grain anisotrope engendre une polarisation elliptique spécifique se traduisant par des contrastes différents pour chaque grain selon le degré d'ellipticité (VANDER VOORT 1999).

Les images de microscopie optique présentées dans ce manuscrit ont été obtenues à partir d'un microscope Zeiss Imager Vario Z2 sous lumière blanche et lumière à polarisation circulaire. La préparation de surface des échantillons étudiés a été adaptée afin d'obtenir le maximum d'informations microstructurales en lumière polarisée. Pour mettre au point cette gamme de polissage optimale, différentes préparations ont été effectuées sur des échantillons ayant subi :

## Chapitre II : Techniques expérimentales

- à l'issue d'un polissage mécanique, un polissage électrolytique. La solution sélectionnée pour cette application est une solution A3 (Struers) comportant de l'acide perchlorique, du méthanol et du 2 butoxy-éthanol pour des tensions et des durées variables. Seules seront exposées ici les observations d'un échantillon poli électrolytiquement durant 30 s à 60 V ; ces observations étant les plus pertinentes ;
- à l'issue d'un polissage mécanique, une attaque chimique par une solution HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (proportions volumiques 1/1/1) pour des durées comprises entre 8 et 30 s ;
- à l'issue d'un polissage mécanique, un polissage mécano-chimique d'environ 30 min à l'aide d'une suspension d'OPAN ;
- un polissage mécanique jusqu'au micron adapté à la microstructure. Une première étape de polissage d'environ 30 minutes sur feutre au 3 microns (spray diamant + lubrifiant adapté Struers) a été réalisée. La durée est alors adaptée afin de discerner les premiers grains en lumière polarisée. Une seconde étape d'environ 15 minutes sur feutre au 1 micron (spray diamant + lubrifiant adapté Struers) vient compléter la gamme.

Tableau II-1 : Comparaison des différentes méthodes de polissage employées pour la caractérisation microstructurale de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> au MO et MEB

	Polissage électrolytique	Attaque chimique	Polissage OPAN	Procédure polissage adaptée
<b>Observations MEB</b>	 10 μm	 10 μm	 10 μm	 10 μm
<b>Observations MO lumière polarisée</b>	 20 μm	 50 μm	 50 μm	 50 μm
<b>Distinction des grains ?</b>	+	-	+	+
<b>Rapidité ?</b>	+	+	-	-
<b>Intégrité de l'échantillon ?</b>	-	-	+	+

Le Tableau II-1 présente les observations effectuées sur les échantillons préparés suivant les 4 méthodes décrites précédemment. La méthode la plus adaptée pour la préparation des échantillons et permettant de procéder à des analyses microstructurales quantitatives sur les lots de matière élaborés a été évaluée suivant 3 critères. Le premier porte sur la distinction des grains à partir de

clichés de MO et MEB. Le deuxième porte sur la rapidité de la gamme de préparation de surface et le dernier est basé sur la dégradation ou non de l'échantillon après préparation. Cette dégradation peut se manifester notamment par une attaque ciblée aux joints de grains, par une attaque sélective de certains éléments chimiques au sein de la zone préparée ou sur sa périphérie ou encore par le dépôt d'espèces chimiques distinctes de la phase MAX engendrant une mauvaise évaluation qualitative et quantitative des caractéristiques microstructurales des échantillons (espèces présentes ou taux de pores).

Ainsi, la méthode de polissage électrolytique permet de bien distinguer les grains et est rapide à mettre en place mais présente l'inconvénient de dégrader une partie de l'échantillon sur le pourtour de la zone polie électrolytiquement. L'attaque chimique dégrade les joints de grains et, comme elle attaque de manière sélective l'aluminium, cette dernière risque de modifier la chimie globale de l'échantillon. En effet l'acide fluorhydrique est utilisé pour la préparation de MXène, composés inorganiques à 2 dimensions, formés par attaque sélective des plans A de la maille cristallographique des phases MAX (NAGUIB ET AL. 2014). Le polissage à l'OPAN et le polissage mécanique adapté présentent tous deux des caractéristiques similaires avec des grains facilement discernables et des échantillons préservés. Cependant, le polissage mécano-chimique vient s'ajouter au polissage mécanique en termes de durée et fait intervenir de l'alumine colloïdale, espèce également présente sous forme de phase secondaire dans le matériau. Ces particules d'alumine, susceptibles de se loger dans les pores, peuvent fausser l'analyse quantitative de ce type de phase secondaire.

Suite à cette étude, le polissage mécanique adapté a donc été sélectionné comme méthode de préparation de surface la plus appropriée.

Les observations en microscopie optique en lumière blanche et lumière polarisée mettent en évidence des contrastes et des colorations bien discernables représentatifs des différentes natures de phases secondaires présentes dans le matériau. L'analogie entre coloration et chimie des entités a pu être validée grâce à des observations MEB couplées à des analyses et cartographies EDXS. La Figure II-11 présente une image en MO en lumière polarisée et une image en lumière blanche réalisée sur la même zone de l'échantillon. Ces images permettent d'identifier les différentes phases secondaires.



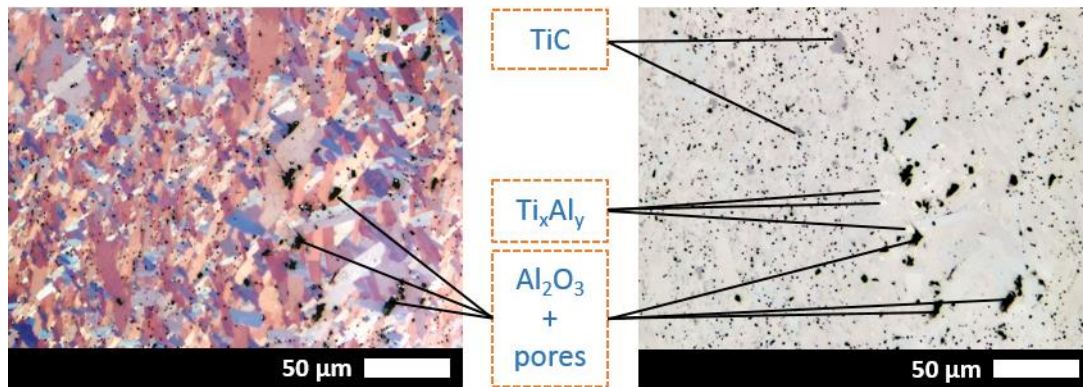


Figure II-11 : Identification des différentes phases secondaires contenues dans les échantillons par analyse d'images MO en lumière polarisée (gauche) et lumière blanche (droite) après polissage mécanique adapté

Il est à noter cependant que ces observations ne permettent pas de faire la distinction entre l'alumine et les pores (couleur noire). L'image en lumière blanche fait apparaître des intermétalliques  $Ti_xAl_y$  (aux proportions variables en  $x$  et  $y$ ) plus clairs que la phase MAX et des carbures de titane présentant des contrastes plus foncés (phases secondaires d'aspect violet diffus).

L'analyse quantitative des paramètres microstructuraux (distribution de tailles de grains, taux de phases secondaires) a été réalisée à partir du logiciel FIJI (ImageJ).

### (1) Détermination de la distribution en taille de grains (a) Acquisition et traitement des images

L'analyse d'images effectuée au cours de cette étude peut être décrite en quatre grandes étapes représentées en Figure II-12.

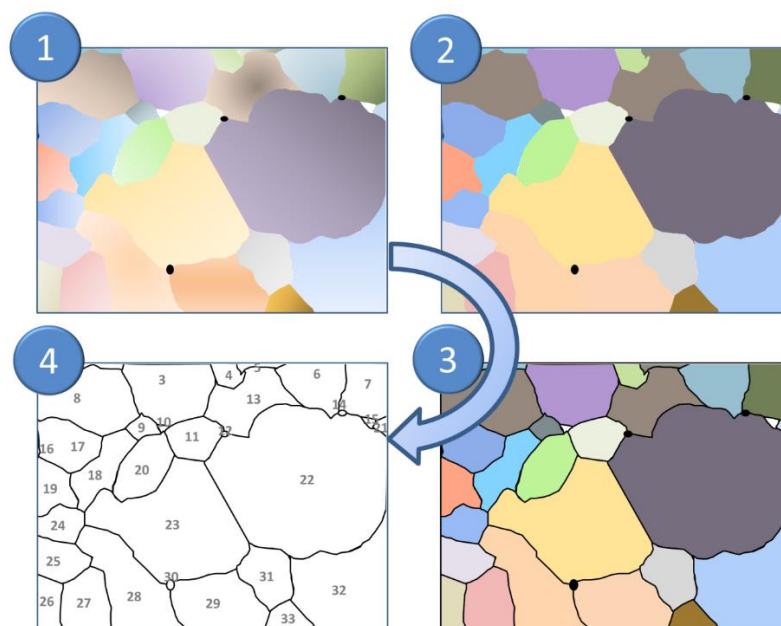


Figure II-12 : Principe d'analyse d'images décrit en quatre grandes étapes

La première grande étape consiste en une acquisition d'images au MO permettant de mettre en évidence les grains présents en surface du matériau. Des différences de luminosité et de contrastes sont observables au sein de chaque grain rendant ainsi leur distinction difficile. Une seconde grande étape consiste donc à homogénéiser ces deux paramètres. Au cours de la troisième étape, les joints de grains sont identifiés et segmentés. Enfin, dans une quatrième étape, un squelette de la microstructure est reconstruit afin de pouvoir dénombrer les grains et déterminer leur surface.

Plusieurs étapes de traitement d'images ont été nécessaires afin d'accéder à la distribution en taille de grains des lots de matière produits. A chaque lettre de couleur présentée dans le Tableau II-2 correspond une étape de traitement d'image détaillée dans le paragraphe ci-après.

La segmentation de l'image (Tableau II-2-(c)) a été effectuée grâce à l'algorithme « Statistical Region Merging » (NOCK AND NIELSEN 2004). Cet algorithme présentant une application rapide et robuste permet d'assimiler des pixels voisins présentant une même intensité et/ou une même couleur à une même région.

Cet algorithme est applicable sur une image en niveau de gris 8-bit. Les images initiales étant en format couleur de type RVB (a), elles ont été converties en niveau de gris grâce à une commande de séparation de canaux rouge, vert et bleu. Sont alors obtenues en données de sortie trois images en niveaux de gris 8-bit comportant les contributions de chaque couleur à l'image initiale. La contribution verte étant généralement la mieux contrastée, elle a été sélectionnée pour procéder à la segmentation de la zone (b).

Un critère  $Q = 40$ , correspondant au nombre de régions estimé dans l'image, a été choisi afin d'optimiser le traitement d'images. Les régions doivent être suffisamment nombreuses pour empêcher l'amalgame de grains adjacents aux intensités similaires mais pas trop non plus pour ne pas considérer comme un grain des artefacts d'observation (résolution de la caméra, éclairage, ...) (c).

A l'issue de ce traitement subsiste un bruit de type « sel et poivre » qui est éliminé par un filtre médian (d).

Un détecteur de Canny est ensuite appliqué à l'image (« Canny Edge Detector » (CANNY 1986)) (e). Ce filtre comporte plusieurs étapes :

- une première étape de réduction de bruit par un filtre gaussien ;
- une deuxième étape générant un gradient d'intensité au niveau des contours ;
- une troisième étape permettant d'éliminer les pixels qui ne représentent pas des maxima locaux ;



- une quatrième étape au cours de laquelle un seuillage haut et un seuillage bas sont appliqués afin d'éliminer les maxima locaux ne correspondant pas à des contours ;
- une cinquième étape de détection des sommets et élimination des sommets dits faibles, non connectés à des sommets dits forts afin de s'affranchir du bruit ayant pu être conservé au cours de ces étapes.

Trois paramètres sont à définir afin d'initier l'algorithme 'Canny edge detector' :

- un paramètre de taille de filtre gaussien : celui-ci a été fixé à une valeur relativement faible (0,3). En effet une forte valeur de taille de filtre ne se justifie pas, les contours obtenus à l'issue de la segmentation étant suffisamment nets ;
- une valeur de seuil haut fixée ici à 3,0 ;
- une valeur de seuil bas fixée ici à 0,1.

Ce traitement conduit à l'obtention d'un premier squelette de microstructure en niveau de gris 8-bit. Cependant, les joints de grains possèdent une certaine épaisseur imputable à la résolution de l'image acquise. La première segmentation conduit donc à la création de canaux de pixels en niveau de gris centré sur les joints de grains (voir en Figure II-13-a) : ces canaux se retrouvent sous la forme de joints de grains distants qu'il est nécessaire de réunir (voir Figure II-13-b).

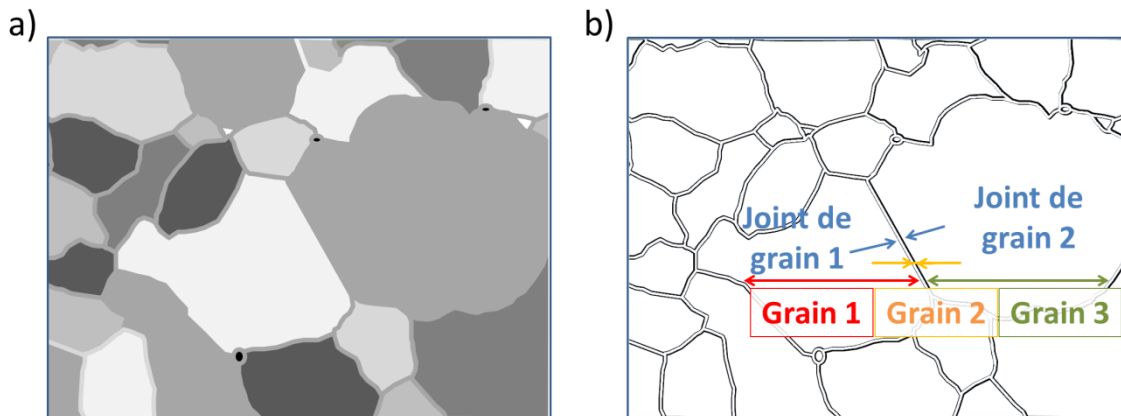


Figure II-13 : a) Image obtenue après la première segmentation – b) Schématisation de la configuration des grains suite à l'obtention du premier squelette de microstructure

Les contours sont par la suite dilatés à deux reprises afin de supprimer les canaux représentant les contours de joints de grains (f).

Un deuxième squelette de microstructure lissant les contours de joints de grains est obtenu grâce à l'outil « skeletonize » (g) (voir Figure II-14-a). Une dilatation de l'image permet de s'affranchir des interstices entre 2 pixels d'un même grain nuisibles pour l'analyse de leur taille (voir Figure II-14-b).

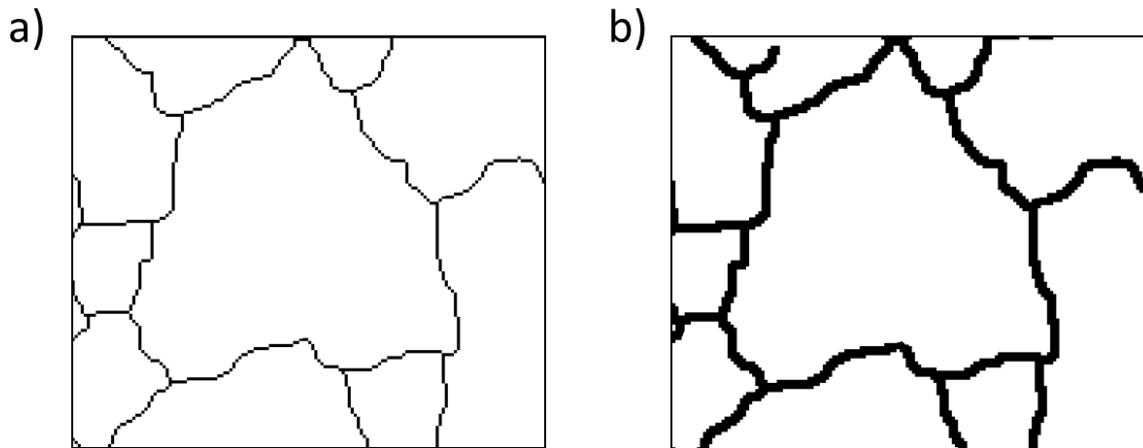


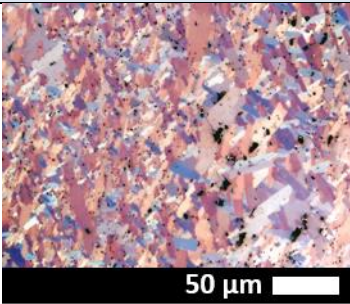
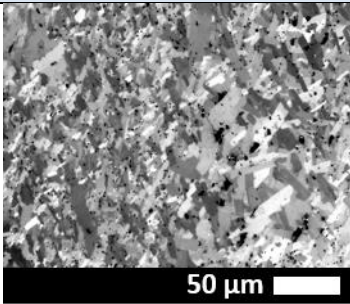
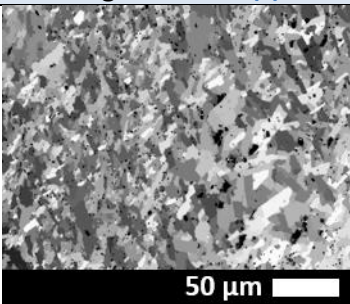
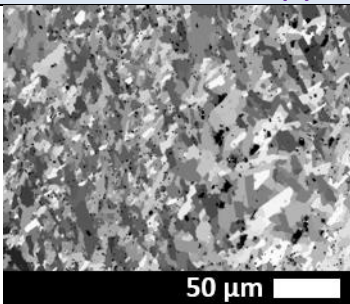
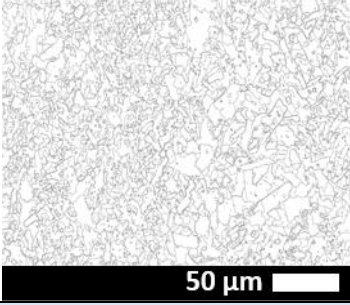
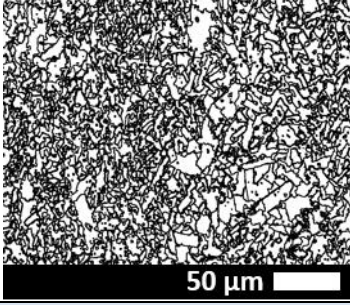
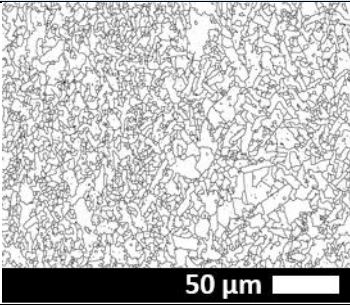
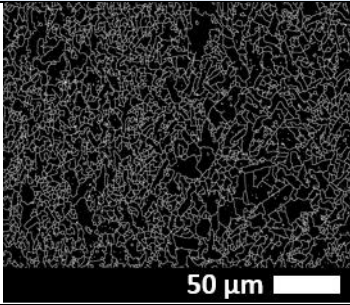
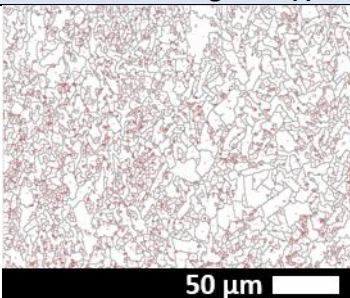
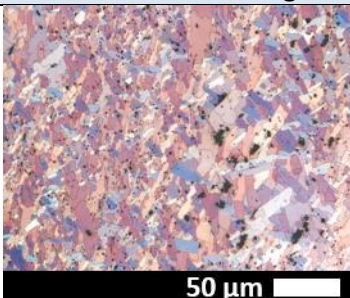
Figure II-14 : a) Avant dilatation : les joints de grains présentent des discontinuités - b) Après dilatation : les joints de grains sont représentés par des lignes continues

Enfin un seuillage est appliqué afin de considérer les grains et non les joints de grains, de manière à réaliser une analyse des particules (taille, forme, surface, ...) (h).

Cependant, la détermination de la distribution en taille de grains telle que décrite précédemment présente un inconvénient majeur. En effet, la fonction « analyse de particules » mise en œuvre à la dernière étape du traitement d'images, à l'issue des diverses segmentations, nécessite une bonne définition des grains et des joints de grains les caractérisant. Ainsi, les joints de grains doivent être exempts de discontinuités. Une étape de dilatation des contours a donc été mise en place. Cependant, cette dilatation engendre la formation de joints de grains présentant une épaisseur non négligeable comparativement aux dimensions moyennes des grains mis en évidence. L'épaisseur moyenne d'un joint de grain évaluée à l'aide de cette méthode est d'environ  $0,3 \mu\text{m}$ . Afin de pallier à la forte incertitude sur la mesure de surfaces, une correction a été apportée aux valeurs de surfaces des grains obtenus. Chaque grain a ainsi été assimilé à un disque de rayon  $R$ . Lors du traitement d'image, la dilatation du joint de grain s'effectue de part et d'autre de la ligne initiale. On considérera donc qu'au cours de la première mesure, le rayon de chaque grain est amputé d'une longueur de  $0,15 \mu\text{m}$ . En conséquence, la surface de chaque grain a été augmentée d'une quantité égale à  $\pi \cdot (0,15)^2 + 2 \cdot \pi \cdot 0,15 \cdot R$ .

Un exemple de traitement d'images est représenté dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Détermination de la distribution en taille de grains par analyse d'image au moyen du logiciel FIJI

<b>Image initiale (a)</b>	<b>Séparation des canaux (composante verte) (b)</b>
	
<b>Segmentation (c)</b>	<b>Réduction du bruit (d)</b>
	
<b>Détection des contours (Canny edge detector) (e)</b>	<b>Dilatation des contours (f)</b>
	
<b>Squelettisation + dilatation des contours (g)</b>	<b>Seuillage (h)</b>
	
<b>Structure des grains (i)</b>	<b>Superposition structure + image initiale (j)</b>
	



La superposition du squelette de grains avec l'image initiale démontre une bonne correspondance entre les joints de grains déterminés par analyse d'image et ceux perceptibles sur l'image initiale (j). Un agrandissement de cette superposition est présenté en Figure II-15.

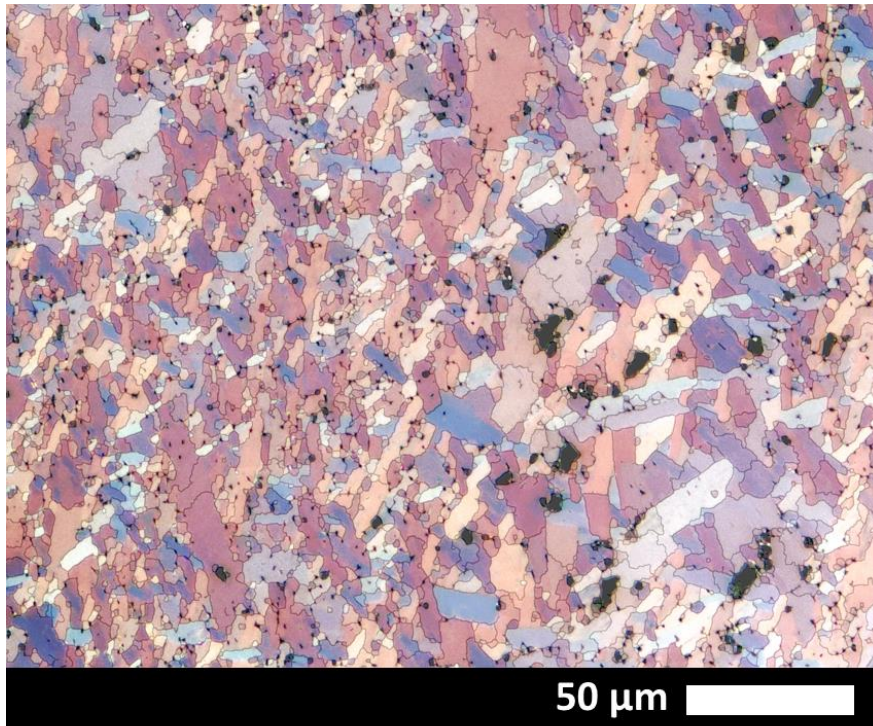


Figure II-15 : Superposition de l'image initiale avec le squelette de grains obtenu par analyse d'image

Les incertitudes sur l'existence ou non d'un joint de grain détecté proviennent à la fois du passage en niveau de gris (où seule l'intensité est alors considérée aux dépens des différentes couleurs) mais aussi des limites de résolution dans ces zones.

### (b) *Traitement des données*

La structure des grains produite par le traitement d'images est accompagnée d'un tableau de données attribuant à chaque grain sa surface réelle. Dans la suite du manuscrit, les grains seront essentiellement caractérisés en fonction de leur distribution surfacique. Ont été associées à ces distributions, une taille moyenne de grains calculée à partir de la norme ASTM E112-12 (ASTM STANDARD 2012) normalement utilisée pour des grains équiaxes. Cette taille de grains est donnée à titre indicatif. En effet, les grains de phase MAX  $Ti_3AlC_2$  présentent une croissance sous forme de plaquettes, selon le plan de base (0001). Leurs dimensions sont importantes selon ce plan de base mais très faibles selon l'axe c de la maille cristallographique (BEI ET AL. 2013). L'observation d'un échantillon non texturé en coupe met en évidence des grains d'orientations aléatoires. Un même grain peut donc être caractérisé à la fois par une faible taille de grain, si la coupe est réalisée perpendiculairement au plan de base, ou par une taille de grain élevée si la coupe est réalisée parallèlement au plan de base.

Cependant, l'utilisation de la norme ASTM E112 facilite la comparaison des microstructures entre elles et sera donc ajoutée à la distribution de taille de grains surfacique.

Le numéro granulométrique G estimé par la norme ASTM a été initialement défini par la formule :

$$N_{AE} = 2^{G-1}$$

avec  $N_{AE}$  correspondant au nombre de grains par  $\text{inch}^2$  à un grossissement  $\times 100$

Ce nombre ASTM a été déterminé par une méthode dite de comparaison consistant en une analyse de plus de 10000 grains pour chaque lot de matière, les grains ayant été dénombrés au préalable grâce à l'analyse d'image détaillée précédemment.

La pertinence de ce nombre a été vérifiée pour un lot de matière par une mesure de taille de grains moyenne évaluée grâce à la méthode des intercepts. Cette méthode consiste à compter le nombre de grains interceptés par une ligne de longueur connue. On définit ainsi une taille de grains moyenne qui, reportée dans une table présente dans la norme, est directement comparable aux nombres ASTM.

La Figure II-16 présente les lignes ayant servies au calcul de la taille de grain moyenne par méthode des intercepts sur le squelette de microstructure du lot matière analysé obtenu par le traitement d'image détaillé ci-avant.

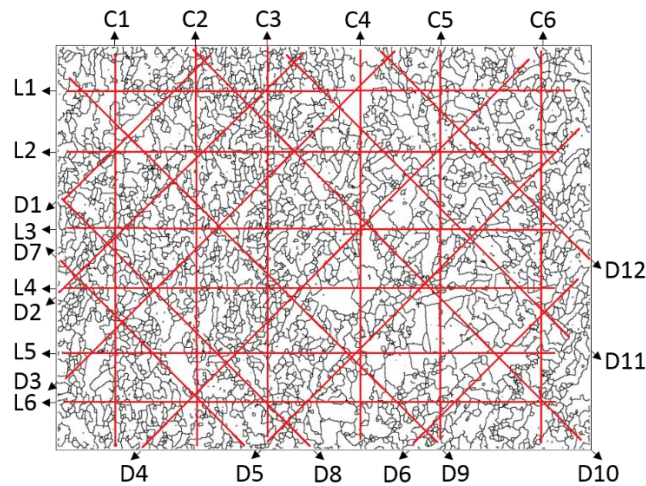


Figure II-16 : Méthode des intercepts appliquée au squelette de microstructure obtenu pour un lot matière

Les lignes observées Figure II-16 présentent, rassemblées, une longueur totale de 4998  $\mu\text{m}$  interceptant 1053 grains. La valeur moyenne de taille de grains évaluée par cette méthode est de 4,75  $\mu\text{m}$ . Le nombre ASTM associé à cette valeur d'intercept moyenne est compris entre 12 et 12,5 tandis que le nombre ASTM obtenu grâce à la méthode de comparaison définie ci-dessus est de 12,4. Ainsi, une appréciation de la méthode des intercepts, appliquée à un lot matière sur plus de 1000 grains, a

permis de confirmer les résultats de valeurs moyennes de tailles de grains et de nombre ASTM préalablement déterminés grâce à la méthode de comparaison.

### *(2) Détermination des différents taux de phases secondaires*

#### *(a) Teneurs en TiC et $Ti_xAl_y$*

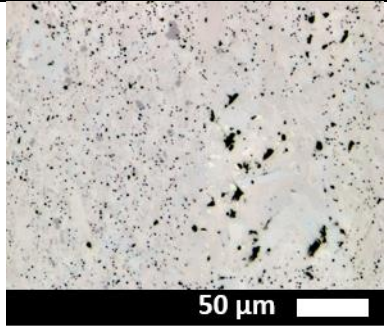
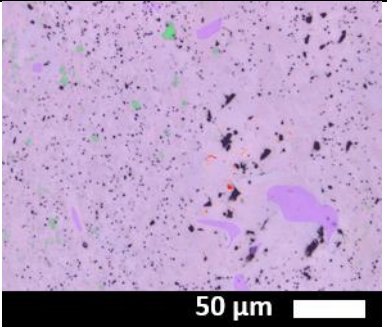
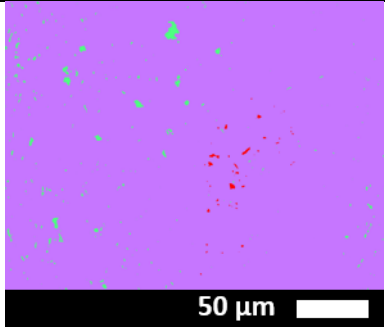
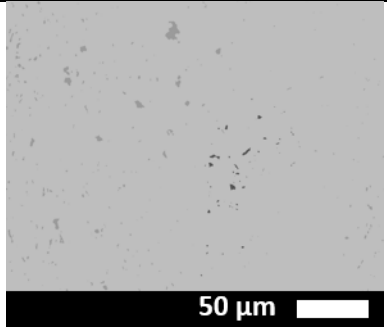
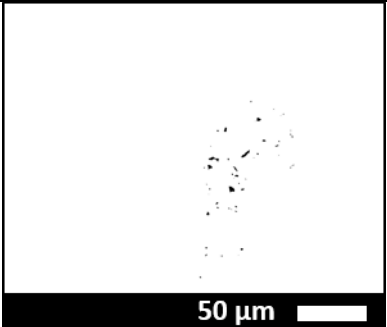
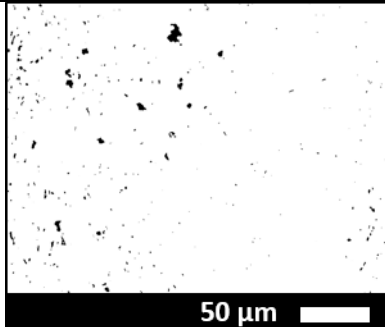
Les trois phases secondaires principales repérées dans la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  sont le TiC,  $Ti_xAl_y$  et  $Al_2O_3$ . Elles ont pu être quantifiées au cours de cette étude grâce à une analyse d'image réalisée en lumière blanche. La teneur en carbure de titane (TiC) et intermétallique ( $Ti_xAl_y$ ) est estimée grâce au plugin de segmentation Weka de FIJI, qui permet d'obtenir des classes de nature adaptable (ARGANDA-CARRERAS ET AL. 2014).

Ce plugin nécessite de renseigner, en entrée, l'existence de zones représentatives des phases secondaires, désignées sous la forme de classes (ici trois familles : la phase MAX + porosité +  $Al_2O_3$ , TiC,  $Ti_xAl_y$ ). Les étapes du traitement permettant de quantifier les phases secondaires sont détaillées ci-après :

- un flou gaussien calculé pour différentes valeurs de noyaux gaussiens qui adoucit les contours et homogénéise les valeurs de brillance et de contraste sur de grandes zones ;
- un filtre de Sobel permettant un calcul de gradient d'intensité pour chaque pixel. Un fort gradient traduit un changement soudain d'intensité (joints de grains) tandis qu'un gradient nul indique une intensité constante (grains). Ce filtre permet ainsi la détection de contours des classes ;
- Un calcul de matrice hessienne afin de déterminer la nature des points critiques où le gradient s'annule indiquant la présence de grains ;
- Une différence de filtres gaussiens au cours de laquelle 2 images sont créées à partir de deux flous gaussiens distincts et l'une est soustraite à l'autre. Cette étape permet d'éliminer les contrastes similaires d'une image à l'autre et de mettre en évidence des détails présents dans une image à faible flou gaussien et absents dans une image à fort flou gaussien. Les joints de grains sont ainsi distingués ;
- Une projection de membranes résultant de la compilation sur un axe z de 30 images pour lesquelles 6 valeurs caractéristiques de pixels ont été déterminées (moyennes de pixels, somme, maximum, minimum, valeurs médianes, déviation standard). Les valeurs d'intensité déterminées pour ces 6 caractéristiques déviant des valeurs moyennes ont été projetées sur un axe z.

Une compilation de toutes les caractéristiques obtenues à travers les étapes mentionnées ci-dessous permet de distinguer les joints de grains et de segmenter chaque classe d'éléments renseignée en donnée d'entrée sur l'image d'origine. On obtient en sortie une image présentant une séparation des classes. Dans le cas de cette étude, l'image finale comporte 3 zones de différentes couleurs qu'il est par la suite possible de passer en niveau de gris et de seuiller afin de procéder à une analyse de particules. Cela permet d'obtenir une distribution surfacique des grains pour les 2 phases secondaires  $Ti_xAl_y$  et TiC mises en évidence (voir Tableau II-3).

Tableau II-3 : Détermination de la teneur en TiC et en  $Ti_xAl_y$  par analyse d'image au moyen du logiciel FIJI

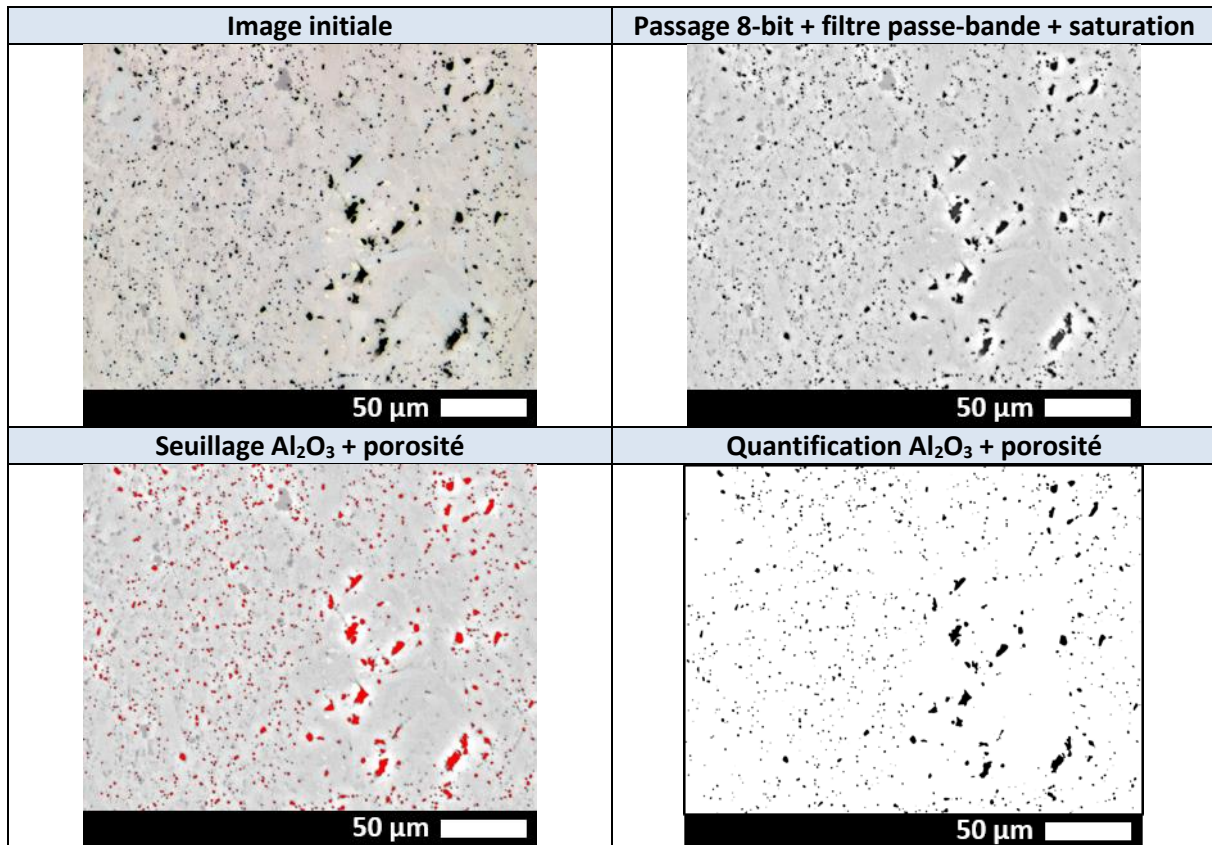
Image initiale	Définition des classes	Segmentation
		
Passage en niveaux de gris (8-bit)	Seuillage $Ti_xAl_y$	Seuillage TiC
		

### (b) Teneur en $Al_2O_3$ et porosité

L'évaluation conjointe du taux d'alumine et du taux de porosité est accessible directement par seuillage sur l'image obtenue en lumière blanche au MO. Des étapes de nettoyage de l'image sont nécessaires pour réaliser la mesure. Une première étape vise à convertir l'image de départ en niveaux de gris 8-bit puis à lui appliquer un filtre passe-bande associé à une saturation, permettant de lisser l'image et d'améliorer les contrastes. Cela permet de mieux isoler les particules d'alumine et la porosité du reste du matériau. Un exemple de ce traitement d'image est illustré Tableau II-4.



Tableau II-4 : Détermination de la teneur en ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  + pores) par analyse d'image au moyen du logiciel FIJI



D'autre part, la teneur des éléments constituant la phase MAX (Ti, Al, C et O) a pu être déterminée à l'aide de deux techniques : l'analyse ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry), pour la détermination de la teneur en éléments Ti et Al, et l'analyse instrumentale des gaz (IGA), pour la détermination de la teneur en éléments C et O. La première méthode est une méthode d'analyse par spectroscopie optique de photons générés par un plasma induit par haute fréquence. Le spectre obtenu à l'issue de cette analyse est caractéristique des éléments en présence et permet leur dosage quantitatif. La seconde méthode, utilisée pour le dosage d'éléments légers, consiste à étudier les gaz issus de la désorption du matériau à très haute température ( $> 2000^\circ\text{C}$ ) sous atmosphère adaptée. Ainsi, en considérant que l'oxygène mesuré intervient uniquement dans la formation d'inclusions d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la teneur en alumine a pu être évaluée et comparée aux autres méthodes mise en œuvre pour déterminer cette teneur.



### **II.3. Méthode d'évaluation de la résistance à l'oxydation d'échantillons massifs de phase MAX**

Plusieurs types d'essais de résistance à l'oxydation ont été mis en œuvre afin d'identifier l'influence de divers paramètres sur les cinétiques d'oxydation de  $Ti_3AlC_2$ . Parmi ces paramètres ont été étudiés l'influence de la température, de l'atmosphère employée, de la microstructure initiale de l'échantillon ou encore l'effet de l'orientation cristalline des grains.

#### **II.3.a. Equipements utilisés**

##### *II.3.a.i) Atmosphère ambiante*

Les essais sous atmosphère ambiante ont été réalisés à l'aide de deux fours traditionnels de type Nabertherm LHT08/18 et LHT04/17. Pour procéder aux traitements thermiques, les échantillons ont été placés dans des creusets en alumine et introduits dans un four ayant atteint au préalable la température cible. Le contrôle de la température de consigne est assuré grâce à un thermocouple inséré dans le four à proximité des creusets contenant l'échantillon. Une fois la durée d'oxydation atteinte, chaque échantillon est retiré et est refroidi à l'air. La prise de masse est ensuite mesurée à l'aide d'une balance de précision.

##### *II.3.a.ii) Atmosphère sèche*

En parallèle, des essais ont été réalisés dans un four d'analyse thermogravimétrique (ATG). Cette technique permet la mesure en continu de la variation de masse de l'échantillon testé à haute température. Un premier dispositif de four d'ATG horizontal SDT Q600 TA Instruments a été utilisé pour les échantillons de petite dimension. Ces essais ont été réalisés à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP). Dans ce dispositif, les échantillons sont placés dans un creuset en alumine ou en platine ( $V = 110 \mu\text{L}$  pour les creusets en platine et  $V = 90 \mu\text{L}$  pour les creusets en alumine) et introduits dans le four d'ATG. Un creuset vide et de même composition servant de référence est simultanément utilisé. Les surfaces mises en jeu sont calculées au préalable à partir de mesures géométriques. Des analyses complémentaires ont été réalisées sur deux dispositifs ATG à four vertical Setaram Setsys TG 16 et Setaram Setsys Evolution (voir Figure II-17). Dans ces dispositifs, les échantillons sont maintenus dans une griffe en platine ou alors directement suspendus à des crochets de suspensions de platine puis descendus dans le four. Ce montage permet de détecter un éventuel écaillage de la couche d'oxyde visualisé sur le signal obtenu par une perte de masse importante.

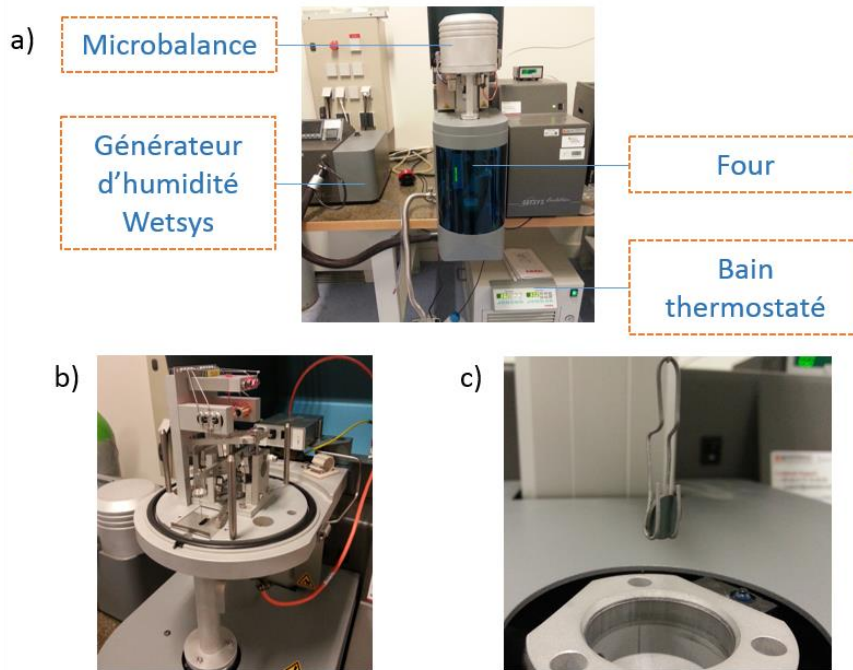


Figure II-17 : a) Equipement Setaram Setsys Evolution / Wetsys - b) Microbalance - c) montage d'un échantillon maintenu dans une griffe de platine

### II.3.a.iii) *Atmosphère à humidité contrôlée*

Les essais sous air reconstitué à humidité contrôlée ont été réalisés au moyen d'un appareil de type Setsys Evolution couplé à un module Wetsys générateur d'humidité connecté à l'ATG. Celui-ci permet l'introduction, en bas du four, d'un gaz porteur humide (ici de l'air) à température contrôlée (jusqu'à 70°C). Les conditions d'essais les plus sévères en humidité ont été fixées à 62% d'humidité relative à 60°C. Le système de suspension adopté est identique à celui précédemment mentionné dans le cadre des essais sous atmosphère sèche à savoir le maintien dans une griffe en platine. Aucune trace de platine n'a été détectée à l'issue des essais d'oxydation indiquant ici une absence d'interdiffusion entre l'échantillon et la griffe durant les essais.

### II.3.b. Conditions d'essais

Pour réaliser ces essais et en fonction de la matière disponible, deux types de géométries d'échantillons ont été utilisées :

- Des échantillons cylindriques (pastilles) de diamètre 6 à 10 mm et de 0,5 à 2 mm d'épaisseur
- Des échantillons parallélépipédiques de dimensions 2,5 x 2,5 x 3 mm<sup>3</sup>

La plupart des essais ont été conduits sur des échantillons polis jusqu'au papier SiC x2000 afin d'avoir un état de surface comparable à celui des éprouvettes de fluage. D'autres essais ont cependant été menés sur des échantillons ayant subi une préparation de surface de type polissage mécanique adapté suivie ou non d'un polissage mécano-chimique à l'OPAN. Cela nous a permis d'étudier l'impact de la microstructure sur l'oxydation des échantillons grâce à des analyses EBSD préalables.

L'oxydation caractérise un phénomène surfacique. L'aire de chaque échantillon testé a donc dû être déterminée avec précision. La mesure de la surface des échantillons parallélépipédiques a été effectuée à l'aide d'un comparateur digital au micron. La surface des pastilles cylindriques a été déterminée par analyse d'image au moyen du logiciel Visilog.

Les cinétiques d'oxydation de  $Ti_3AlC_2$  ont pu être comparées à celles de plusieurs superalliages base nickel polycristallins (AD730, IN718) mais aussi monogranulaires (René N5, MAR-M200 + Hf, MC2, CMSX4, CMSX4+) ou à solidification dirigée (DS200 + Hf) testés sur le même équipement (ATG Setsys evolution) et dans les mêmes domaines de températures. Dans le cas des alliages monogranulaires et à solidification dirigée, les échantillons ont été usinés de manière à étudier l'oxydation de surfaces parallèles aux plans cristallographiques {001}. En effet, la sollicitation mécanique de tels matériaux s'effectue généralement suivant la direction <001>. Les surfaces exposées à l'oxydation sont donc majoritairement des surfaces de type {001}.

Les essais réalisés en isotherme sont caractérisés par des montées en température à des vitesses comprises entre 5 et 100°C/min et des durées de palier comprises entre 100 h et 200 h. Le refroidissement s'effectue à une vitesse de 90°C / min jusqu'à 300°C puis à une vitesse de 30°C / min jusqu'à température ambiante. Ces vitesses sont toutefois limitées par l'inertie du four. Un exemple de cycle appliqué aux superalliages base nickel est décrit en Figure II-18.

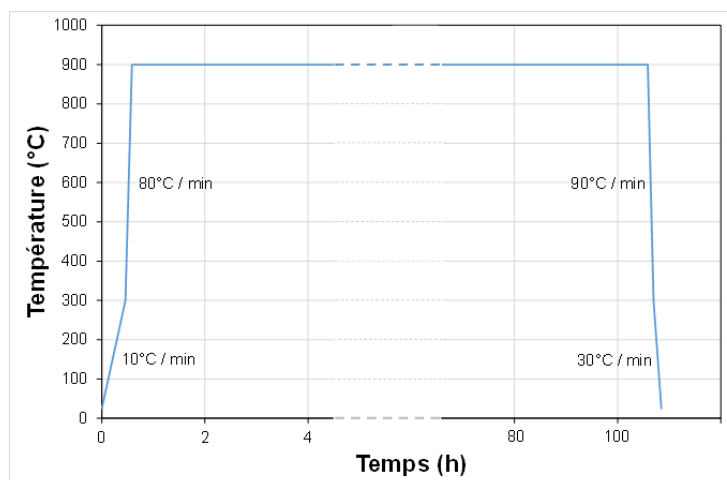


Figure II-18 : Cycle ATG appliqué aux superalliages base nickel

Des essais d'oxydation cyclique de 200 cycles ont été réalisés sur la phase MAX  $Ti_3AlC_2$ . Chaque cycle comporte une montée en température analogue à celle utilisée pour le cycle représenté en Figure II-18, un palier de température d'une heure puis un refroidissement comportant une première descente en température à  $90^\circ C / \text{min}$  jusqu'à  $500^\circ C$ , une seconde descente à  $20^\circ C / \text{min}$  jusqu'à  $300^\circ C$  puis  $10^\circ C / \text{min}$  jusqu'à  $200^\circ C$  et enfin  $5^\circ C / \text{min}$  jusqu'à l'ambiante. Ce cycle de refroidissement progressif adapté permet un refroidissement complet de l'échantillon entre deux cycles prenant ainsi en considération l'inertie du four. Une tare est faite au début de chaque cycle. La griffe en platine utilisée pour maintenir l'échantillon est considérée comme inerte. La prise de masse mesurée à l'issue de chaque cycle caractérise ainsi la prise de masse effective de l'échantillon de  $Ti_3AlC_2$  au cours de l'essai. La prise de masse globale de l'échantillon est ainsi déterminée par la somme des prises de masse sur chaque cycle.

**Par la suite, et sauf indication contraire, les cinétiques d'oxydation seront considérées comme paraboliques après un régime transitoire et les constantes cinétiques paraboliques  $k_p$  seront exprimées en  $kg^2/m^4/s$ .**

### **II.4. Méthodes d'évaluation des propriétés mécaniques d'échantillons massifs de phases MAX**

#### **II.4.a. Fluage Traction**

##### *II.4.a.i) Géométrie des éprouvettes*

A l'issue du frittage flash, des barreaux de 6 mm de diamètre et de longueur 42 mm ont pu être prélevés par électro-érosion, permettant ainsi le tournage d'éprouvettes de fluage traction. Trois géométries d'éprouvettes à têtes filetées ont été utilisées au cours de cette étude en fonction de la charge appliquée :

- Pour les charges faibles ou intermédiaires, des éprouvettes cylindriques de 3 ou 4 mm de diamètre ont été testées (Figure II-19).

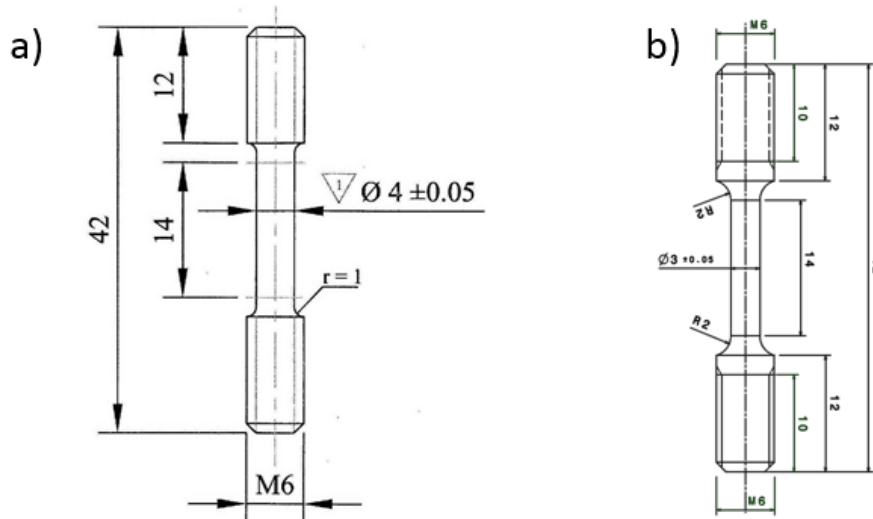


Figure II-19 : Géométries éprouvettes cylindriques pour charges faibles et intermédiaires - partie utile de diamètre a) 4 mm et b) 3 mm

- Pour les plus fortes charges (essais à 800°C), des méplats ont été usinés sur des éprouvettes cylindriques de 4 mm de diamètre (Figure II-20). L'introduction de ces méplats de part et d'autre permet de réduire la charge globale à appliquer et donc de réduire la charge sur les filets de l'éprouvette qui présentent une fragilité non négligeable, ce matériau restant sensible à l'entaille à basse température ( $T \leq 900^\circ\text{C}$ ). Cette réduction de section permet ainsi de limiter les risques de rupture hors zone utile.

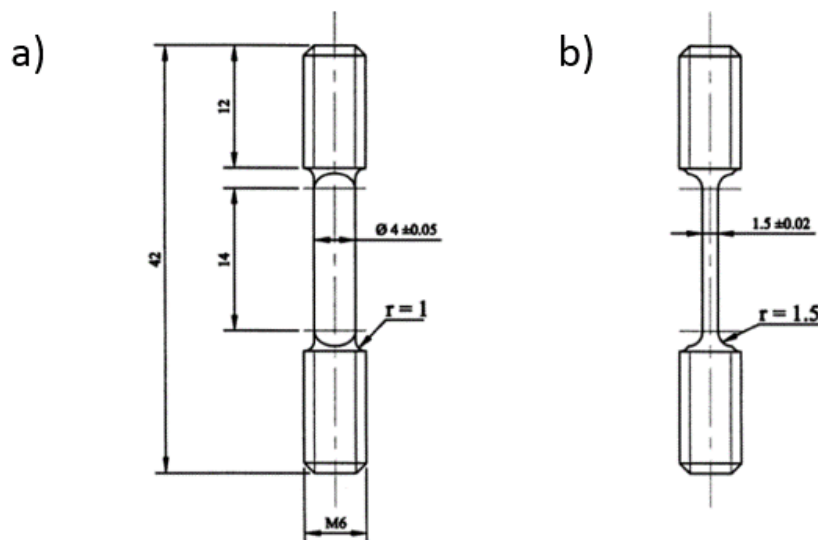


Figure II-20 : Géométries éprouvettes cylindriques avec méplats pour fortes charges - vue présentant un méplat a) de face et b) de profil

### II.4.a.ii) Bancs de fluage et conditions d'essais

- Sous air

Trois premiers essais de fluage traction ont été réalisés à 900°C pour des contraintes de 140, 160 et 180 MPa à l'aide d'un banc SETRA 2007 N37 équipé d'un four à lampes (Figure II-21). L'utilisation de

lampes en quartz dans un système comportant des réflecteurs elliptiques, renvoyant les rayonnements produits par les lampes au centre du four, permet un chauffage et un refroidissement rapide de l'éprouvette. Les parois du four sont refroidies en cours d'essai par circulation d'eau. La mesure d'allongement de l'éprouvette au cours du fluage est assurée par un système d'extensomètre à nappe laser sans contact Keyence LS-7070T. Cet équipement présente l'avantage de ne pas entrer en contact avec l'échantillon et ainsi de ne pas générer de zones d'endommagement privilégiées. Il est accompagné d'un capteur LVDT (Linear Variable Displacement Transducer) mesurant directement le déplacement du bras de levier du banc de fluage. La régulation en température se fait par l'intermédiaire d'un thermocouple platine-rhodium de type S soudé à la surface de l'éprouvette au centre de la partie utile.

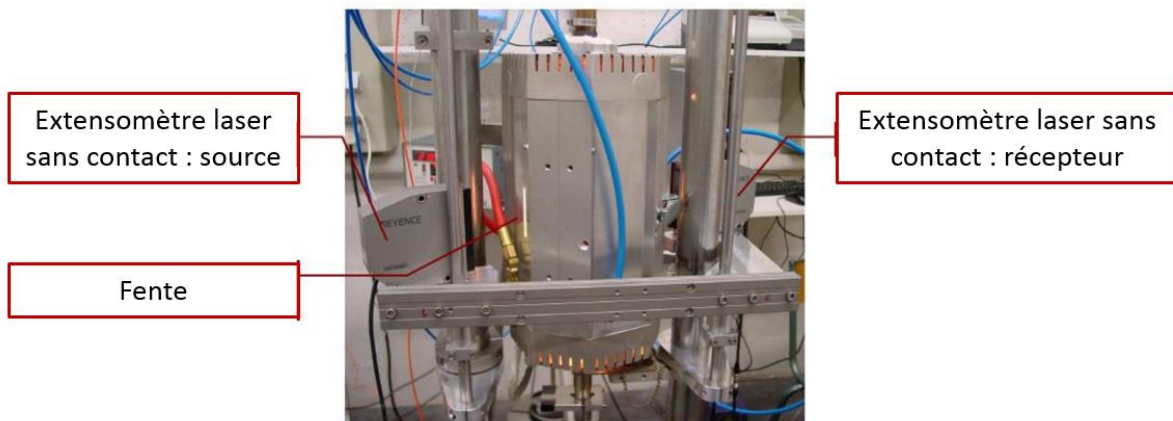
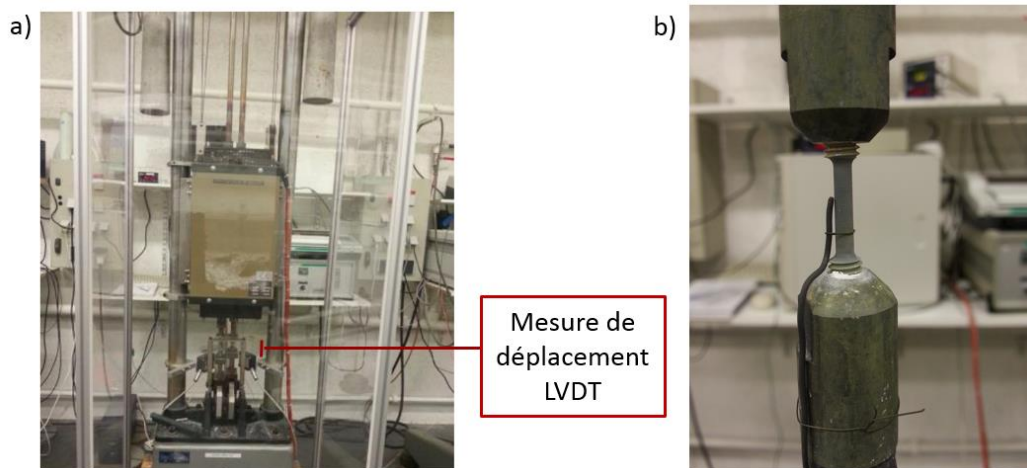


Figure II-21 : Banc de fluage SETRA 2007 N35 – Four à lampes

Les essais suivants ont été réalisés sur un banc de fluage de type SETRA 2004 N37 équipé d'un four Pyrox à résistances en Kanthal Super ( $\text{MoSi}_2$ ) dont la température est contrôlée par un régulateur Eurotherm 2408 (Figure II-22). La mesure de déformation est assurée par un dispositif LVDT évaluant le déplacement de la ligne en cours d'essai. Il est à noter que les mors employés pour ces essais sont en DS 200, matériau bien plus résistant à la déformation plastique que  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  dans les conditions de température et de charge testées. La mesure de la température se fait par l'intermédiaire d'un thermocouple platine-rhodium de type S ligaturé en surface de l'éprouvette. Cet équipement présente l'avantage d'être d'une grande stabilité thermique et de pouvoir procéder à deux essais en parallèle (2 lignes de fluage).



Les éprouvettes testées sur chaque banc de fluage ont été préalablement polies jusqu'au papier SiC x2000 afin d'éviter la localisation de l'endommagement lors de l'essai.

Tous les essais mis en œuvre sont précédés d'une période de stabilisation thermique d'une durée supérieure à 3h. Trois températures - 800, 900 et 1000°C – ont été sélectionnées pour les essais, les contraintes appliquées allant de 45 à 280 MPa. Afin de déterminer l'influence de paramètres tels que le taux de TiC, le taux de pores ou encore la présence d'étain en solution solide sur les propriétés en fluage, la condition 900°C / 140 MPa a été appliquée sur divers échantillons ayant des microstructures variées.

- Sous vide

Une condition d'essai sous air à 1000°C / 45 MPa a été reproduite sous vide sur une éprouvette cylindrique de diamètre 3 mm afin d'identifier l'impact de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en fluage traction.

Pour ce faire, un équipement hydraulique de type Instron 1271 équipé d'un four à rayonnement *via* des éléments chauffants en molybdène a été employé. La température est contrôlée par un régulateur Eurotherm 2404. Le vide secondaire dans l'enceinte est assuré par une pompe turbomoléculaire permettant d'atteindre une pression résiduelle inférieure à  $10^{-7}$  mbar durant l'essai. Aucune calibration en température n'ayant été effectuée au préalable sur  $Ti_3AlC_2$ , de premiers essais en température (non présentés ici) sont donc accompagnés d'une régulation thermique à l'aide d'un thermocouple soudé en surface de l'éprouvette (voir Figure II-23). La température d'un second thermocouple inséré dans les mors a permis d'enregistrer le cycle thermique et de le reproduire au cours de l'essai présenté dans cette étude sans avoir à souder de thermocouple de régulation sur l'éprouvette, et ainsi créer une zone d'endommagement. Chaque essai est précédé d'une stabilisation thermique supérieure à 3h.



Figure II-23 : Exemple de montage d'une éprouvette sur l'équipement Instron 1271 - un thermocouple est soudé en surface. Les éprouvettes testées ont subi la même préparation de surface que les essais précédents à savoir un polissage mécanique manuel jusqu'au papier SiC x2000.

### II.4.b. Traction

Les essais de traction monotone présentés dans ce manuscrit ont été effectués sur un banc d'essai électromécanique INSTRON 8562 (Figure II-24). Ce dispositif est équipé d'un four à résistances Pyrox MD822D. Le contrôle de la température est assuré grâce à un thermocouple situé à l'arrière du four et à un régulateur Eurotherm. Habituellement, un extensomètre sous forme de couteaux de céramiques est plaqué sur la surface de l'éprouvette afin de mesurer la déformation (voir Figure II-24). La rupture prématurée d'une éprouvette sous le couteau céramique d'un extensomètre nous a conduit à penser que son utilisation était susceptible de créer un défaut de surface suffisant pour fausser l'essai. C'est pourquoi une partie des essais a été réalisée sans extensomètre ; seules les courbes de déplacement du vérin en fonction de la contrainte appliquée seront présentées par la suite.



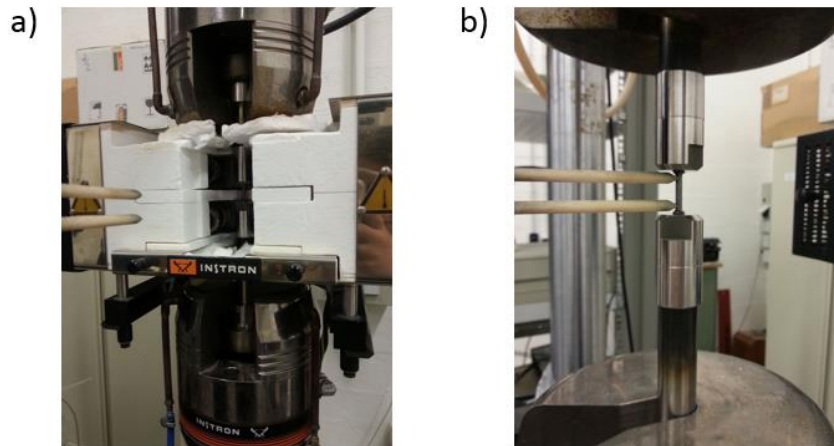


Figure II-24 : Equipement de traction Instron 8562 – a) montage de l'éprouvette dans le four et b) positionnement des couteaux en surface de l'éprouvette

Des éprouvettes cylindriques de diamètre 3 ou 4 mm polies jusqu'au papier SiC x2000 ont été testées à température ambiante, à 650, 900 et 1000°C. Les essais menés à 900 et 1000°C se positionnent au-dessus de la température de transition fragile-ductile. La vitesse de sollicitation influençant directement cette transition, des vitesses de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ont également été testées.

### II.4.c. Analyse des mécanismes de déformation en fluage traction à hautes températures

Des observations réalisées par Microscopie Electronique en Transmission (MET) au cours de cette étude ont permis d'identifier les mécanismes de déformation des éprouvettes sollicitées en fluage traction à 900°C et 140 MPa. Pour cela des lames minces ont été préparées à partir d'échantillons d'épaisseur inférieure à 500  $\mu\text{m}$  prélevés dans la partie utile de l'éprouvette à 45° et à 90° de l'axe de sollicitation de l'éprouvette. Un polissage mécanique a été réalisé jusqu'à obtenir une épaisseur d'échantillon inférieure à 10  $\mu\text{m}$ . Les lames sont ensuite collées sur des grilles en cuivre avant de réaliser un amincissement par bombardement ionique de l'échantillon à l'aide d'un amincisseur de précision (Precision Ion Polishing System (PIPS) en anglais) de chez GATAN. Cette étape consiste en l'abrasion et l'arrachement des atomes de la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions argon accélérés. Cette technique permet d'obtenir une zone amincie jusqu'à transparence aux électrons. Pour cela, le faisceau d'ions bombarde les deux faces de l'échantillon avec de faibles angles d'incidence.

Les observations MET ont été réalisées à l'aide d'un microscope Philips CM20 sous une tension de 200 kV. Les échantillons ont été montés dans un porte objet double tilt en X ( $\pm 45^\circ$ ) et en Y ( $\pm 30^\circ$ ). Les vecteurs de Burgers  $\vec{b}$  des dislocations sont déterminés grâce à l'identification de 2 vecteurs de diffraction  $\vec{g}$  remplissant les conditions :

$$\vec{g} \cdot \vec{b} = 0 \text{ et } \vec{g} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{u}) = 0$$

avec  $\vec{u}$  vecteur unitaire le long de la ligne de dislocation

Dans la pratique, le porte objet est incliné de manière à obtenir deux vecteurs permettant l'extinction de la dislocation.

Les analyses chimiques sur ces lames minces ont été réalisées à l'aide d'un MET JEOL 2100 UHR équipé d'une sonde EDXS situé dans les locaux de l'IC2MP au sein de l'Université de Poitiers.

Enfin, les observations d'orientations cristallines ont été réalisées sur un MET JEOL 2010F au laboratoire SIMAP (Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés - Grenoble) équipé d'une caméra ACOM (Automated Crystal Orientation Mapping) / ASTAR sur les zones préalablement repérées au microscope CM20. L'analyse des données d'orientation a pu être réalisée grâce au logiciel OIM (Orientation Imaging Microscopy).



---

---

## Chapitre III. Elaboration d'échantillons denses et caractérisation microstructurale

---

---

Ce chapitre décrit les méthodes de synthèse de poudres et de densification par SPS mises en œuvre afin d'élaborer les échantillons massifs de phases MAX ayant servi par la suite à la détermination des propriétés mécaniques et de résistance à l'oxydation de  $Ti_3AlC_2$  (chapitres IV et V).

La première partie porte sur la synthèse et la caractérisation de deux types de poudre laboratoire de  $Ti_3AlC_2$ . En parallèle, une poudre industrielle a également été caractérisée. Les trois types de poudre ont ainsi été sélectionnés pour des essais de densification par SPS. La présence de phases secondaires et de solution solide dans les poudres avant frittage est ainsi mise en évidence.

Par la suite, différents paramètres de frittage SPS sont testés afin de déterminer les conditions de densification optimales. L'influence de la température, de la pression, du temps de maintien appliqué et des rampes de température au cours du chauffage et du refroidissement sur la densification de la poudre a ainsi été étudiée.

Des échantillons prélevés au sein de pastilles de diamètre  $\Phi = 60$  mm ont finalement été caractérisés selon la méthode définie dans le chapitre II afin d'identifier et de quantifier les phases secondaires présentes au sein de la phase MAX.

Dans la dernière partie, les résultats obtenus sont discutés afin d'expliquer les phénomènes observés en cours et à l'issue de l'étape de densification

<b>CHAPITRE III. ELABORATION D'ECHANTILLONS DENSES ET CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE .....</b>	<b>97</b>
III.1. SYNTHÈSE DE POUDRES .....	99
III.2. DÉTERMINATION DES CONDITIONS DE DENSIFICATION OPTIMALES.....	103
III.2.a. <i>Choix de la température</i> .....	104
III.2.b. <i>Choix de la pression</i> .....	113
III.2.c. <i>Choix du temps de maintien</i> .....	118
III.2.d. <i>Optimisation du cycle de frittage</i> .....	122
III.3. CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES DES LOTS DE MATIÈRES DENSIFIÉES .....	130
III.3.a. <i>Distribution de tailles de grains</i> .....	131
III.3.b. <i>Nature et teneur en phases secondaires</i> .....	133
III.3.c. <i>Orientation des grains</i> .....	138
III.4. DISCUSSION.....	139
III.4.a. <i>Influence des paramètres de densification</i> .....	139
III.4.b. <i>Origine des inclusions</i> .....	142
III.4.c. <i>Analyse des tailles de grains</i> .....	144
III.5. BILAN.....	149

### III.1.Synthèse de poudres

Une étude réalisée au sein de l'institut Pprime et préalable à ces travaux de thèse (travaux non publiés) a permis d'obtenir une poudre de  $Ti_3AlC_2$  pure (à la précision de la DRX) à partir d'une stœchiométrie de 1,9 : 1,05 : 1 pour les éléments TiC, Al et Ti respectivement. D'autre part, il a été montré que l'utilisation d'Al en sous-stœchiométrie conduit à la présence de TiC dans le produit final.

A la lumière de ces résultats, trois poudres ont été sélectionnées pour être densifiées afin de déterminer l'influence de phases secondaires sur les propriétés mécaniques et sur la résistance à l'oxydation de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  : deux poudres synthétisées au laboratoire (conditions de synthèse décrites au chapitre précédent) ainsi qu'une poudre industrielle.

Les deux mélanges réactifs réalisés au laboratoire et permettant d'étudier l'impact de la stœchiométrie du mélange de poudre initial sur la pureté des poudres de  $Ti_3AlC_2$  synthétisées sont les suivants :

- 1,9 TiC + 1,05 Al + 1 Ti (stœchiométrie de référence nommée par la suite poudre laboratoire 1,05 Al)
- 1,9 TiC + 1 Al + 1 Ti (en sous-stœchiométrie en Al par rapport à la stœchiométrie de référence nommée par la suite poudre laboratoire 1 Al)

A l'issue de la synthèse, les deux poudres obtenues ont été caractérisées par DRX. Les diffractogrammes obtenus (cf Figure III-1) ont été comparés à celui enregistré sur la poudre industrielle.

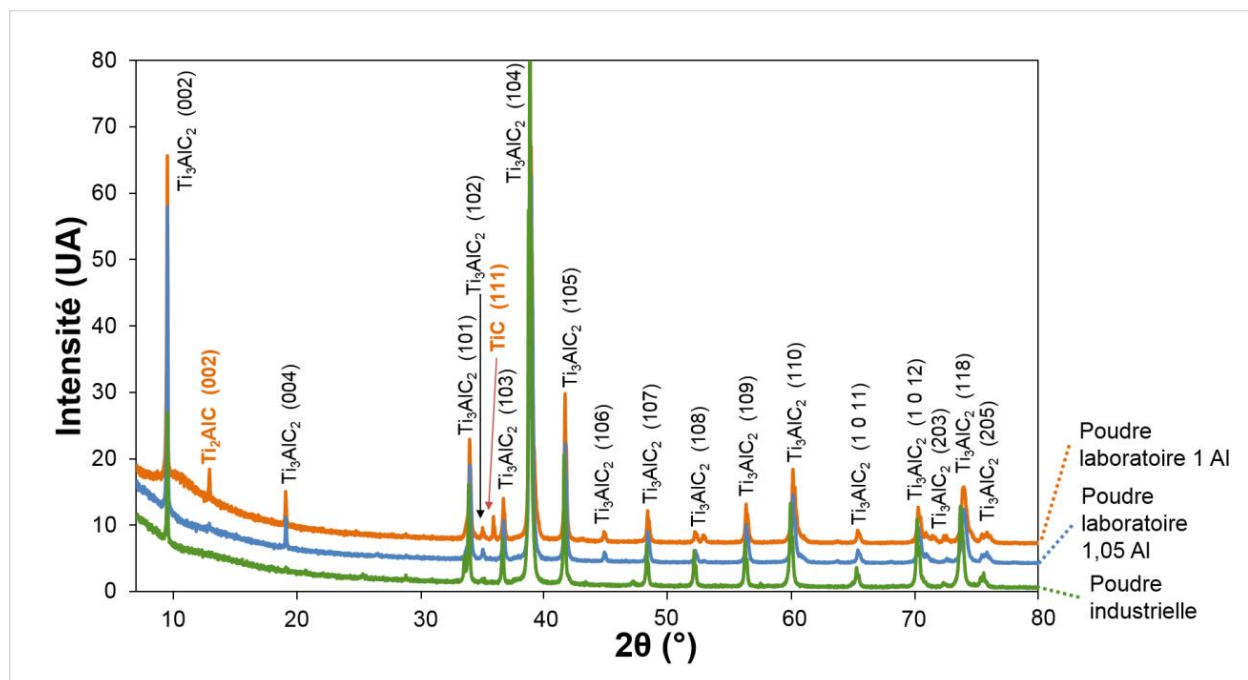


Figure III-1 : Diffractogrammes enregistrés sur les trois poudres sélectionnées

### Chapitre III : Elaboration d'échantillons denses et caractérisation microstructurale

Le diffractogramme obtenu sur la poudre synthétisée 1 Al met en évidence la présence de deux phases secondaires : la phase MAX  $Ti_2AlC$  ainsi que du carbure de titane. Ceci confirme les résultats obtenus lors de l'étude préliminaire sur la synthèse de phase MAX exhibant une sous-stœchiométrie en Al par rapport à une composition de référence. Les diffractogrammes enregistrés sur la poudre industrielle et la poudre laboratoire 1,05 Al indiquent que la phase MAX obtenue est exempte de phases secondaires. Toutefois, les diffractogrammes de référence des phases secondaires généralement rencontrées dans les échantillons de  $Ti_3AlC_2$  ( $TiC$ ,  $Al_2O_3$ ) sont caractérisés par de nombreux pics présentant un recouvrement avec ceux de  $Ti_3AlC_2$ . Ainsi, il est nécessaire de procéder à un affinement Rietveld des différents diffractogrammes pour désommer les contributions de chaque espèce. Le résultat de cet affinement réalisé sur les 3 poudres est donné Tableau III-1.

Tableau III-1 : Résultats des analyses Rietveld pour 3 poudres industrielle et laboratoire (1 Al et 1,05 Al)

	$Ti_3AlC_2$			$Ti_2AlC$			$Al_2O_3$	$TiC$	
	a (Å)	c (Å)	% massique	a (Å)	c (Å)	% massique	% massique	a (Å)	% massique
<b>Poudre industrielle</b>	3,08463	18,591	99,2	-	-	-	0,8	-	-
<b>Poudre laboratoire 1 Al</b>	3,07402	18,571	90,5	3,064	13,68	7,1	-	4,327	2,4
<b>Poudre laboratoire 1,05 Al</b>	3,07408	18,568	100	-	-	-	traces	-	-

Les analyses Rietveld effectuées sur chaque poudre indiquent, qu'en plus du  $Ti_2AlC$  et du  $TiC$  mis en évidence au préalable dans la poudre laboratoire 1 Al, il est possible de détecter la présence d' $Al_2O_3$ . Ce dernier type de phase secondaire est présent sous forme de traces dans le cas de la poudre laboratoire 1,05 Al et à hauteur de 0,8 % massique dans la poudre industrielle.

Plusieurs pics présents dans le diffractogramme de la poudre industrielle n'ont pu être identifiés à l'aide de la base de données disponible. Ainsi, des observations MEB ont été réalisées sur un échantillonnage de poudre industrielle compacté à froid, Figure III-2.

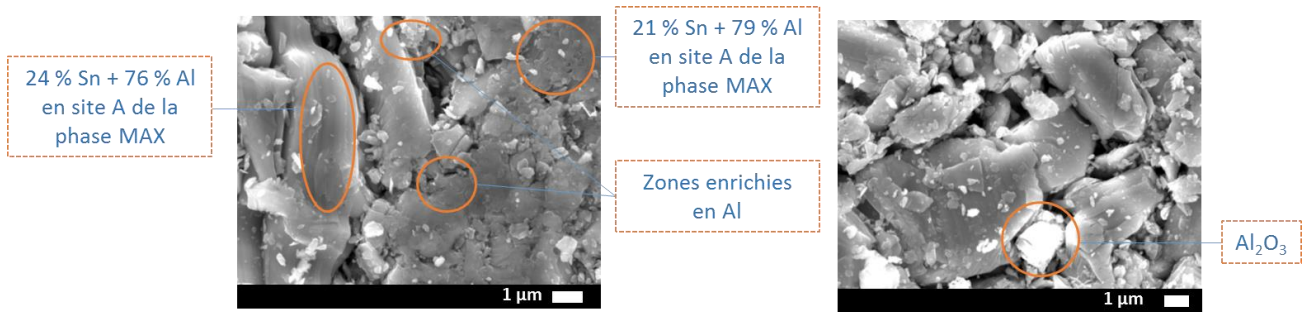


Figure III-2 : Observation MEB d'un échantillon de poudre industrielle compacté à froid et résultats des analyses EDXS réalisées dans les régions encadrées

Les analyses EDXS permettent de mettre en évidence la présence d'étain dans la poudre industrielle. Le taux de Sn détecté à l'issue de la densification est compris entre 3,4 et 4% atomique. Celui-ci n'est pas observé sous forme libre mais au sein de la phase MAX. De plus, la combinaison du taux d'Al et du taux de Sn obtenus par analyse EDXS est compatible avec une substitution partielle des atomes d'aluminium par des atomes d'étain dans la maille cristallographique de  $Ti_3AlC_2$ . La poudre industrielle est donc en réalité constituée d'une solution solide de type  $Ti_3(Sn_xAl_{1-x})C_2$ , pour laquelle  $0,20 \leq x \leq 0,24$ . D'autre part, des zones enrichies en aluminium ainsi que des particules d'alumine ont été détectées, l'alumine ayant été identifiée au préalable par analyse Rietveld.

La présence d'étain en quantité non négligeable dans la poudre industrielle initiale nous a conduits à estimer la densité de ce matériau afin d'évaluer correctement la densité post-SPS des échantillons produits. La densité est comprise ici entre celle de  $Ti_3AlC_2$  ( $d(Ti_3AlC_2) = 4,25$  (TZENOV AND BARSOUM 2000)) et celle de  $Ti_3SnC_2$  ( $d(Ti_3SnC_2) = 5,99$  (SUN 2011)). La solution solide de phase MAX  $Ti_3(Sn_xAl_{1-x})C_2$ , récemment découverte, a fait l'objet de plusieurs études portant notamment sur la densité des espèces formées pour différentes valeurs de  $x$  (BEI ET AL. 2012; X. F. WANG ET AL. 2016) (voir Figure III-3).

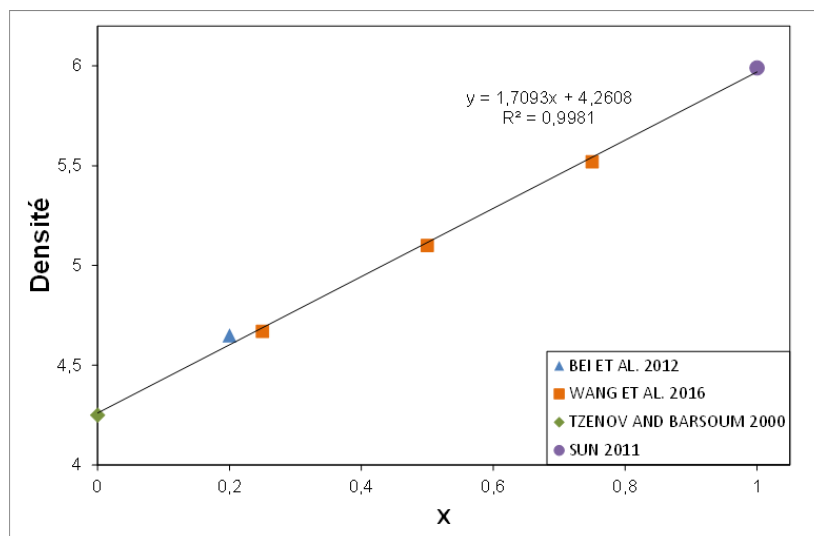


Figure III-3 : Variation de la densité de la solution solide de phase MAX  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$  en fonction de la teneur ( $x$ ) en Sn



D'après la Figure III-3, il est donc possible d'estimer la densité théorique de la poudre industrielle ; celle-ci est comprise entre 4,60 et 4,67. La valeur maximale de la densité (4,67) a, de ce fait, été sélectionnée afin de maximiser l'écart relatif à la densité théorique et ainsi majorer l'incertitude.

Les trois poudres ont, par ailleurs, été caractérisées par granulométrie laser afin de déterminer la distribution granulométrique des particules de poudre avant densification. Il faut noter que cette méthode est généralement considérée comme adaptée lors de l'étude de grains de poudres sphériques, ce qui n'est pas le cas ici, les grains de poudres de phases MAX présentant généralement des formes oblongues. Par ailleurs, le diamètre des particules est calculé grâce à la théorie de Fraunhofer. Or, le diamètre moyen des particules mesurées ici atteint une limite d'application de cette théorie. La granulométrie renseignée ici sera donc utilisée à titre comparatif afin d'évaluer les poudres entre elles. Il est à noter que les particules ont été désagglomérées au moyen d'ultrasons en amont de l'analyse granulométrique.

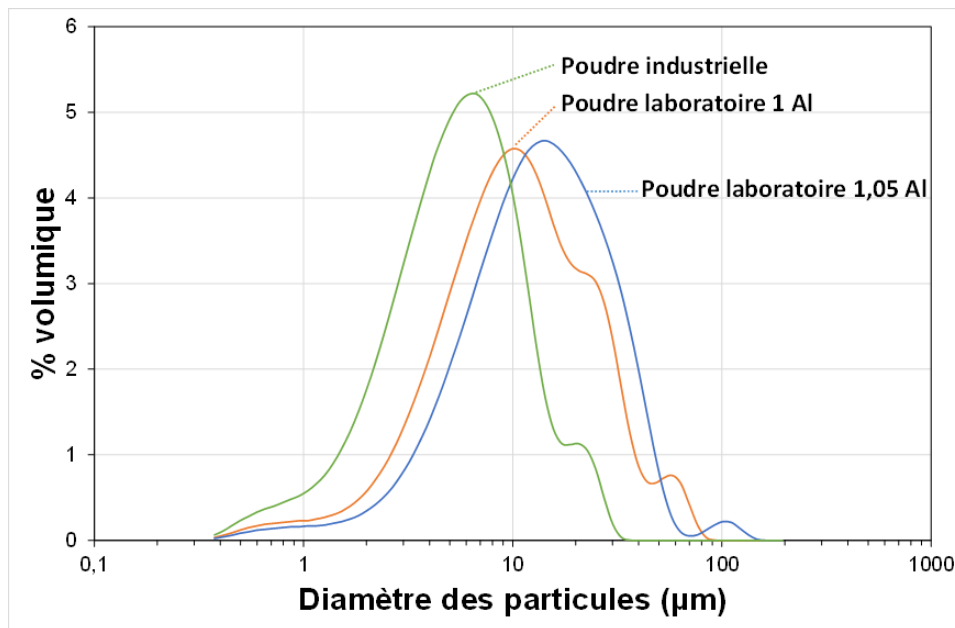


Figure III-4 : Distribution granulométrique des trois poudres utilisées (l'abscisse est en échelle logarithmique)

La Figure III-4 indique que les lots de poudres industrielle et laboratoire 1,05 A sont caractérisés par une distribution bi-modale tandis que le lot de poudre laboratoire 1 Al est caractérisé par une distribution tri-modale (on ne considérera pas l'épaule aux faibles granulométries pour les 3 types de poudres). Le mode principal est centré autour de 6 µm pour le lot de poudre industriel, centré autour de 10 µm pour le lot de poudre laboratoire 1 Al et centré autour de 14 µm pour le lot de poudre laboratoire 1,05 Al. Les modes secondaires et tertiaires observés pour les diamètres les plus élevés peuvent résulter d'une agglomération des particules lors de l'analyse en milieu liquide ou peuvent être représentatifs de particules de plus grande dimension. Les particules les plus volumineuses sont obtenues pour les lots de poudres laboratoire. Il est à noter que les méthodes employées pour la

réduction sous forme de poudres de la poudre industrielle et des poudres laboratoires sont différentes (les poudres laboratoire étant obtenues par limage tandis que les poudres industrielles sont issues du broyage mécanique de matériaux compactés) ce qui peut expliquer les différences observées en termes de granulométrie.

### **III.2. Détermination des conditions de densification optimales**

Une fois les poudres de phases MAX synthétisées par métallurgie des poudres, celles-ci ont été densifiées par SPS. La poudre industrielle, disponible en plus grande quantité que les poudres synthétisées en laboratoire, a été utilisée pour réaliser les premiers essais de densification sur des échantillons tests de diamètre 20 mm. L'objectif est alors de déterminer les conditions optimales de frittage permettant d'obtenir un échantillon massif présentant une porosité la plus faible possible et contenant une teneur en phases secondaires réduite. Ces conditions ont principalement été évaluées à l'aide de deux méthodes :

- Une méthode de diffraction des rayons X afin de déterminer les teneurs en phases secondaires
- Une méthode de poussée d'Archimède afin de déterminer la porosité fermée

Il faut noter que ces méthodes sont toutes deux caractérisées par des incertitudes de mesures de l'ordre de quelques pourcents dans le cas de la DRX, et de quelques dixièmes de pourcents, dans le cas de la poussée d'Archimède (uniquement valable dans le cas où la porosité ouverte est entièrement remplie d'eau lorsque l'échantillon est immergé, voir paragraphe III.2.a.i)).

Plusieurs paramètres de densification ont ainsi été étudiés : la température de palier, la pression appliquée, le temps de maintien et la forme du cycle de frittage. Le cycle original appliqué comprend une montée en température de l'ordre de 70°C/min, un palier en température et un refroidissement dont la vitesse dépend de la géométrie de la pastille. Dans le cas des pastilles de 20 mm densifiées au cours de cette étude, un refroidissement naturel a été appliqué par coupure du courant pulsé à l'issue du palier en température. Les vitesses de refroidissement ont ainsi pu atteindre jusqu'à 500°C / min. Dans le cas des pastilles de 60 mm de diamètre, la vitesse de refroidissement a été fixée à 100°C / min. Pour la majorité de ces pastilles, la limitation de vitesse de refroidissement n'a pas eu d'impact du fait de la forte inertie du four et la phase de refroidissement a opéré comme un refroidissement naturel sans intervention du courant pulsé (la vitesse de 100°C/min n'étant atteinte que durant les premières secondes du refroidissement). Cependant, pour plusieurs pastilles, la vitesse de refroidissement

imposée a nécessité l'intervention du courant pulsé afin de ne pas dépasser cette vitesse au cours des premiers instants du refroidissement. L'influence de ce paramètre est détaillé partie III.2.d.ii).

Pour une plus grande clarté, les matériaux densifiés par SPS seront nommés « pastilles » ou encore « lot de matière » tandis que les parties prélevées au sein de ces pastilles seront nommées « échantillons ». Une nomenclature de type *diamètre pastille-température-pression-temps de maintien* représentant les paramètres de densification utilisés a été adoptée afin de caractériser les pastilles. Une indication sur le type de poudre employée sera, de plus, ajoutée aux pastilles de 60 mm de diamètre sous la forme *p. type poudre*. De plus, des caractères gras seront utilisés afin de signaler le paramètre densification modifié et ainsi faciliter la comparaison des différentes pastilles.

### III.2.a. Choix de la température

#### III.2.a.i) Pastilles de 20 mm

Le frittage est défini comme le passage d'un échantillon sous forme de poudres à un échantillon massif sous l'effet de la température. L'objectif est donc de déterminer dans un premier temps la température optimale favorisant la diffusion rapide de matière - mécanisme principal du frittage – sans décomposer la phase MAX en carbures et intermétalliques. L'utilisation du procédé SPS permet un chauffage rapide de la température ambiante à une température de frittage définie.

Plusieurs essais de frittage comprenant un palier isotherme, sans adaptation de la montée en température aux abords de ce palier, ont été menés sur des pastilles de diamètre 20 mm élaborées à partir de poudre industrielle afin de déterminer la température optimale de densification à adopter. L'ensemble des conditions d'essais est résumé dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Récapitulatif des conditions SPS utilisées pour la détermination de la température optimale lors du frittage des pastilles de diamètre 20 mm

Pastille	Masse volumique réelle (g/cm <sup>3</sup> )	% pores fermés	Remarques
d20- <b>1200C</b> -60MPa-5min	4,38	6,6 %	-
d20- <b>1250C</b> -60MPa-5min	4,35	7,4 %	-
d20- <b>1330C</b> -60MPa-5min	4,56	2,4 %	5 minutes = durée de stabilisation du piston
d20- <b>1400C</b> -60MPa-5min	4,58	2,0 %	Cohésion pistons / pastilles

Les pistons, localisés de part et d'autre de la pastille en cours d'expérimentation, jouent un rôle primordial dans la compréhension des cinétiques de frittage puisqu'ils traduisent la densification de la matière au cours du frittage. Le suivi de leur déplacement et de leur vitesse de déplacement donne ainsi une indication sur l'avancement de la densification de la pastille ou encore sur les températures permettant une densification plus rapide. Il est à noter que le déplacement renseigné ci-après inclut la

dilatation de l'outillage (matrice en graphite + pistons). Le déplacement du piston, la vitesse de déplacement du piston ainsi que la température en cours d'essai sont ainsi représentés en Figure III-5.

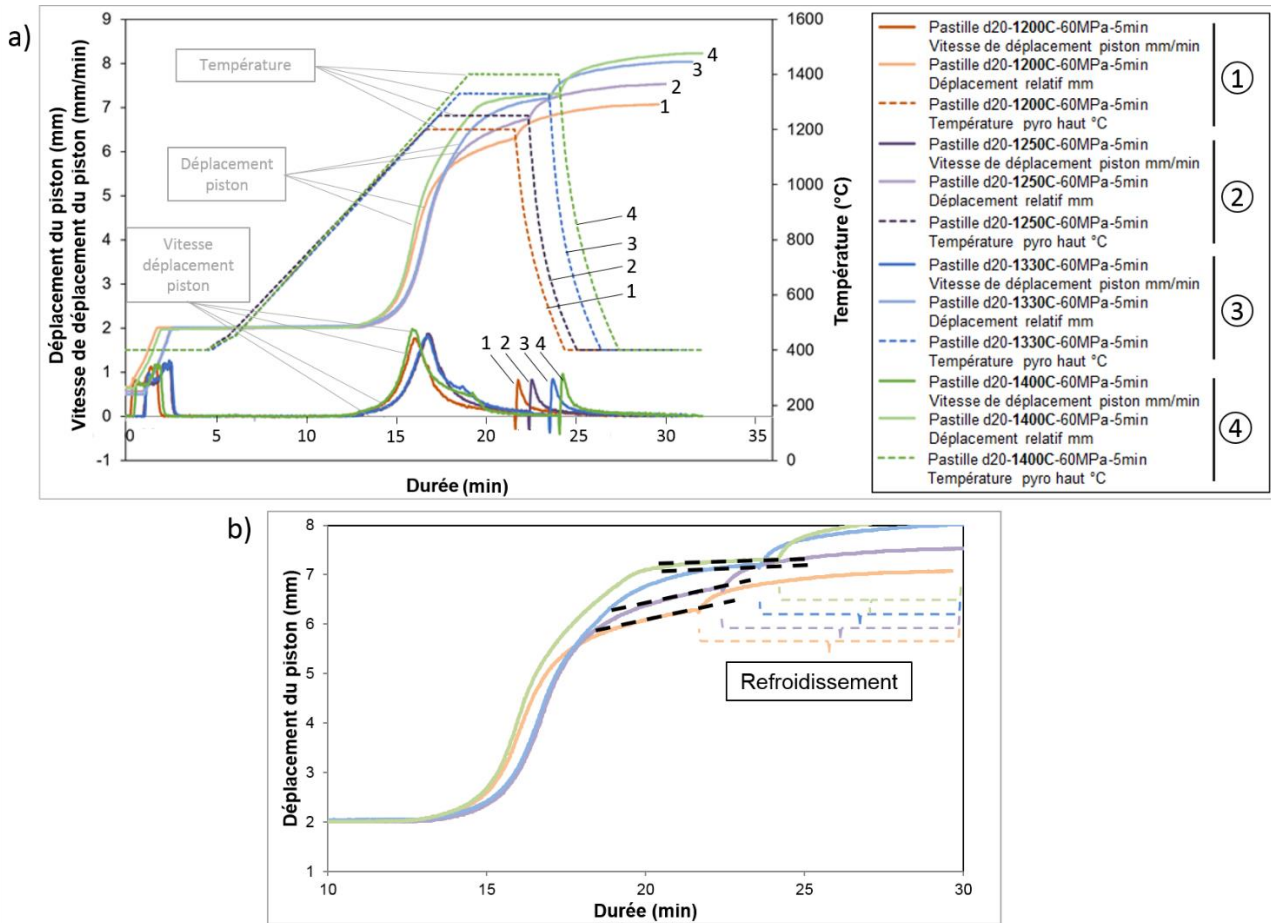


Figure III-5 : a) Evolution de la température de la pastille, du déplacement du piston et de la vitesse de déplacement du piston au cours du frittage sur la HPD 10 pour des essais réalisés à différentes températures – b) agrandissement des courbes de déplacement du piston, les lignes pointillées noires renseignant sur la vitesse de déplacement en fin de palier thermique

La masse volumique des échantillons a été déterminée par poussée d'Archimède. La masse de l'échantillon a été mesurée par immersion dans l'air puis dans l'eau. Cette méthode repose sur l'hypothèse selon laquelle l'eau pénètre dans la totalité des pores ouverts du matériau. Notons  $m_{air}$  la masse de l'échantillon dans l'air,  $m_{eau}$  la masse de l'échantillon dans l'eau et  $\rho_{eau}$  la masse volumique de l'eau à la température de mesure. Il est ainsi possible de déterminer la masse volumique réelle ( $\rho_{réelle}$ ) de l'échantillon par application de la formule :

$$\rho_{réelle} = \frac{m_{air} \cdot \rho_{eau}}{m_{air} - m_{eau}}$$

La masse volumique réelle prend en considération le volume occupé par le solide (la phase MAX et ses phases secondaires ici) et le volume des pores fermés, les pores ouverts étant remplis d'eau.

Soit  $\rho_{th}$  la masse volumique théorique de l'échantillon. La porosité fermée renseignée dans le Tableau III-2 est donc obtenue par l'application de la formule :

$$\% \text{ pores fermés} = \frac{\rho_{th} - \rho_{réelle}}{\rho_{réelle}}$$

La Figure III-5-a montre que le frittage ne s'opère qu'à partir d'une température de 950°C. En effet, aucun déplacement relatif du piston n'est constaté avant cette température. Une stabilisation du déplacement du piston est atteinte après 5 minutes de temps de maintien à 1330°C et 1400°C comme observé à partir des lignes pointillées noires tracées Figure III-5-b. Cependant, celle-ci n'est pas observée sur les essais conduits à 1200 et 1250°C ce qui implique que la densification n'a pu être achevée avec les paramètres de densification sélectionnés. Cela se traduit Tableau III-2 par une diminution de la porosité fermée avec l'augmentation de la température de densification, néanmoins sans parvenir à une fermeture totale de cette dernière. Suite à l'essai conduit à 1400°C, le système piston-papyex-pastille devient difficile à dissocier. Ceci peut provenir de la décomposition de la phase MAX et / ou du passage en phase liquide d'une phase secondaire à cette température limitant ainsi la température de frittage à des températures inférieures à 1400°C. La nature et l'origine de cette potentielle phase liquide seront discutées dans la partie III-4 de ce chapitre.

L'analyse par DRX sur le domaine angulaire  $34,5^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$  pour les 4 pastilles n'a pas permis de distinguer de différences majeures dans les phases cristallines présentes. Aucune condition opératoire ne peut donc, à ce stade, être discriminée par analyse DRX.

Des échantillons de 8 mm de diamètre prélevés par électroérosion en surface et à cœur de la pastille ont été analysés par DRX dans le domaine angulaire  $7^\circ$ - $140^\circ$ . Les diffractogrammes correspondants sont présentés Figure III-6.

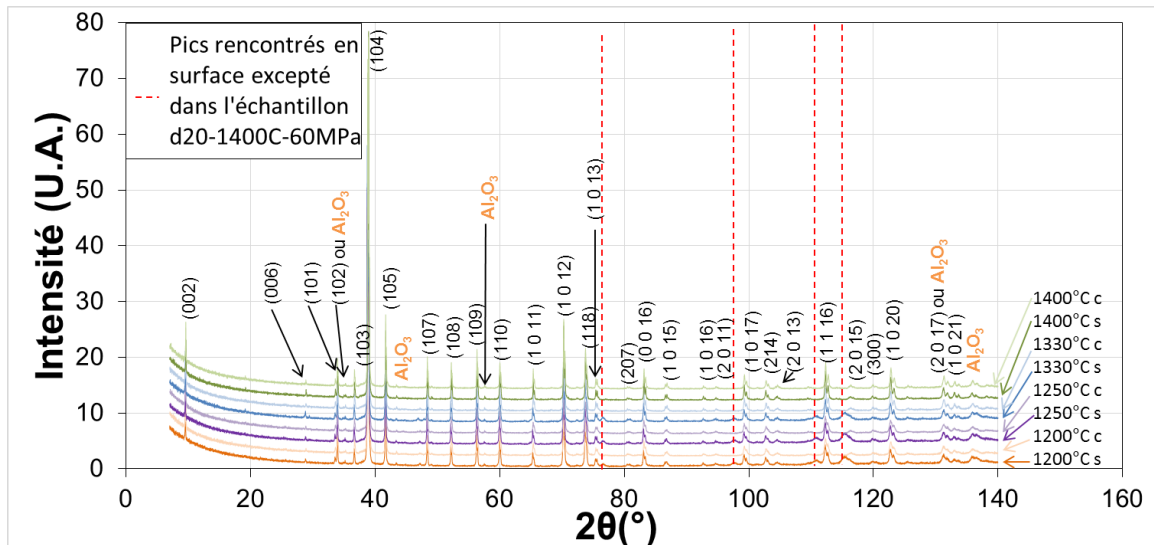


Figure III-6 : Diffractogrammes obtenus sur des échantillons de diamètre 8 mm densifiés à différentes températures (s : surface – c : cœur)

Comme souligné Figure III-6 par des lignes pointillées rouges, 4 pics n'ont pu être identifiés. Ceux-ci se retrouvent en surface des échantillons, à l'exception de l'échantillon densifié à 1400°C. Ces pics observés aux grands angles sont caractéristiques d'un composé comportant des distances interatomiques très faibles. Il est important de noter que ces pics supplémentaires sont absents du diffractogramme de la poudre industrielle initiale. Dans le cas de l'échantillon fritté à 1400°C, un polissage en profondeur a été réalisé afin de supprimer le papyex résiduel sur la surface de la pastille. Ainsi, la microstructure de la surface de l'échantillon fritté à 1400°C, après polissage, est semblable à celle du cœur de l'échantillon. Les diffractogrammes de la Figure III-6 (*d20-1400C-60MPa-5min-s* et *d20-1400C-60MPa-5min-c*) confirment ce résultat.

Une analyse Rietveld de l'ensemble de ces diffractogrammes est donnée Tableau III-3.

Tableau III-3 : Résultats de l'analyse structurale par affinement Rietveld et mesure de la masse volumique des échantillons prélevés en surface (s) et à cœur (c) de pastilles frittées à différentes températures

	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> % massique	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % massique	TiC % massique	Masse volumique réelle (g/cm <sup>3</sup> )	% pores fermés
d20-1200C-60MPa-5min-s	97,4	2,4	0	4,39	6,4 %
d20-1200C-60MPa-5min-c	97,7	2,2	0,1	4,39	6,4 %
d20-1250C-60MPa-5min-s	97,5	2,5	0	4,44	5,2 %
d20-1250C-60MPa-5min-c	97,7	2,1	0,1	4,36	7,1 %
d20-1330C-60MPa-5min-s	97,8	2,1	0	4,56	2,4 %
d20-1330C-60MPa-5min-c	97,4	2,5	0,1	4,65	0,4 %
d20-1400C-60MPa-5min-s	97,5	2,4	0,1	4,63	0,9 %
d20-1400C-60MPa-5min-c	97,6	2,3	0,1	4,72	-1,1 %

Les résultats issus des affinements Rietveld sont présentés dans le Tableau III-3. Ce tableau montre que du carbure de titane est présent, en très faible quantité, dans la majorité des échantillons. Une quantité d'alumine plus importante que dans la poudre initiale (0,8 % massique) est par ailleurs détectée. La masse volumique réelle mesurée pour chaque échantillon et le pourcentage de porosité fermée sont en bon accord avec la porosité observée pour les pastilles (voir Tableau III-2) excepté toutefois pour l'échantillon *d20-1400C-60MPa-5min-c* mettant en évidence une porosité fermée négative. Cette porosité négative est susceptible de provenir d'une variation du taux d'étain au sein de la pastille. En effet, une stœchiométrie en élément A de 0,27 en Sn et 0,73 en Al au lieu de 0,25 en Sn et 0,75 en Al peut conduire à une densité de 4,72 et à un taux de porosité sous-évalué. Cette valeur négative peut, d'autre part, être attribuée à une valeur de porosité quasi nulle associée à une incertitude de mesure de densité. Il est également possible de constater, pour une même condition de frittage, des variations importantes de porosité entre la surface et le cœur de l'échantillon. Au vu de ces premiers résultats, ces variations présentent un caractère aléatoire puisqu'elles ne sont pas identifiables à des microstructures de cœur ou de surface. Ces résultats constituent la première évidence d'inhomogénéité de microstructure de la phase MAX densifiée par SPS.

Les analyses quantitatives de teneurs en phases secondaires réalisées à ce stade ne permettent pas de discriminer les paramètres de densification. En effet, aucun signe de décomposition de la phase MAX sous l'effet du traitement par SPS n'a pu être mis en évidence. Seuls la porosité et les effets d'adhésion pistons/matrice/papyex/pastille permettent d'identifier une température limite de densification. Ainsi, l'essai réalisé à 1330°C pour un temps de maintien de 5 minutes constituera donc une référence pour les essais menés sur les pastilles suivantes.

#### *III.2.a.ii) Pastilles de 60 mm*

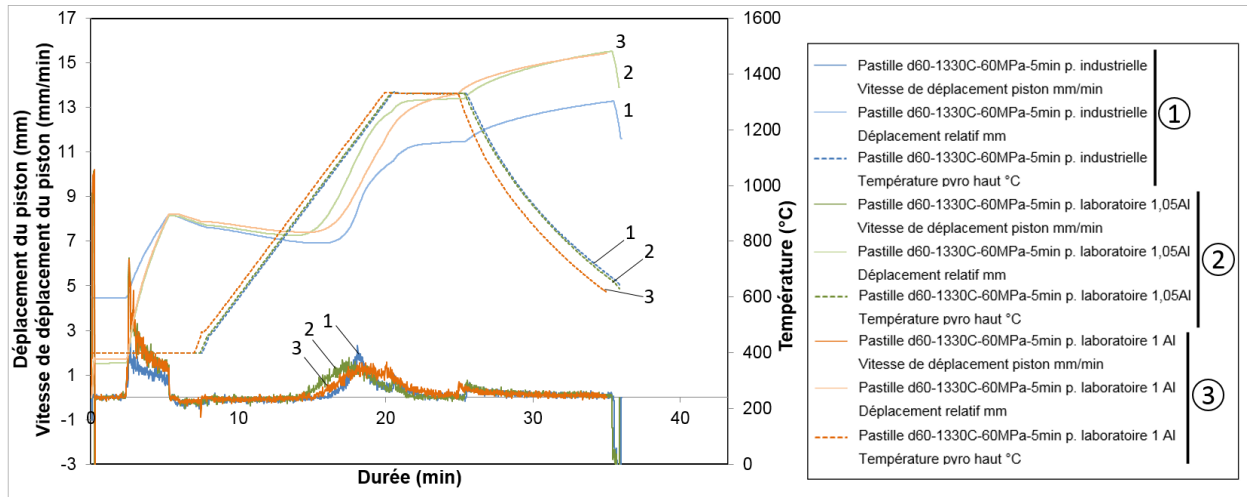
A la lumière des résultats précédents, trois pastilles de 60 mm de diamètre ont été densifiées suivant la condition 1330C-60MPa-5min, et ce, à partir des trois poudres décrites dans la partie III-1. L'objectif est alors d'étudier l'influence des dimensions de la pastille et de la nature (industrielle ou laboratoire) de la poudre utilisée.

Les résultats de masse volumique et d'analyse Rietveld présentés par la suite feront référence aux mesures effectuées sur les pastilles entières avant usinage d'échantillons sauf mention contraire.

Le Tableau III-4 met en évidence des taux de pores fermés dépendants du type de poudre employée pour la densification. Les pastilles *d20-1330C-60MPa-5min* et le lot de matière *d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle* sont directement comparables puisqu'ils proviennent tous deux de poudre industrielle dans des conditions de densification identiques : seuls les dispositifs employés et les dimensions des pastilles varient. Le lot de matière *d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle* présente une

plus grande porosité que la pastille **d60-1330C-60MPa-5min** (2,4%) suggérant ainsi une densification moins bonne pour les pastilles les plus volumineuses.

Les cycles de densification des trois pastilles sont représentés en Figure III-7.



Le déplacement du piston est caractérisé par une stabilisation en fin de cycle pour les lots de matière **d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle et p. laboratoire 1,05 Al** indiquant une densification optimale. La pastille **d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al** ne manifeste cependant pas de stabilisation du piston. La densification est donc incomplète ce qui explique la porosité élevée de la pastille correspondante.

Les diffractogrammes obtenus à l'issue de l'analyse par DRX des trois lots de matière ont donné lieu à une analyse par affinement Rietveld dont les résultats sont présentés dans le Tableau III-4.

Tableau III-4 : Résultats de l'analyse structurale par affinement Rietveld en surface et mesure de masses volumiques pour des pastilles de diamètre 60 mm densifiées par SPS à partir des trois poudres sélectionnées

	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiC	Masse volumique réelle (g/cm <sup>3</sup> )	% pores fermés
	a (Å)	c (Å)	% massique	% massique	% massique		
d60-1330C-60MPa-5min <b>p. industrielle</b>	3,08406	18,58653	97,7	2,3	-	4,53	3,1 %
d60-1330C-60MPa-5min <b>p. laboratoire 1,05 Al</b>	3,07433	18,5633	98,7	0,3	1	4,19	1,4 %
d60-1330C-60MPa-5min <b>p. laboratoire 1 Al</b>	3,0747	18,572	92,8	0,4	6,9	4,04	5,2 %

Le taux d'alumine relevé dans les 3 pastilles densifiées montre que la formation de cette espèce se produit lors du frittage. En effet, l'alumine n'est présente qu'en faible quantité dans la poudre industrielle (0,8 % massique) et sous forme de traces dans les poudres synthétisées au laboratoire. De



manière similaire, les poudres industrielle et laboratoire 1,05 Al ne contiennent initialement pas de carbure de titane (à la précision de la DRX) tandis que la poudre laboratoire 1 Al contient 2,5% massique de TiC. Ainsi, les résultats permettent de démontrer que du carbure de titane est formé lors de l'étape de densification. La phase MAX 211  $Ti_2AlC$  est, quant à elle, consommée au cours du frittage comme le montrent les résultats obtenus pour la pastille *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al* (0% de  $Ti_2AlC$  après frittage contre 7,1% avant frittage).

Des analyses Rietveld ont pu être effectuées sur des échantillons de 8 mm de diamètre prélevés en surface et à cœur, en périphérie et au centre de la pastille. Un modèle de prélèvement est présenté Figure III-8.

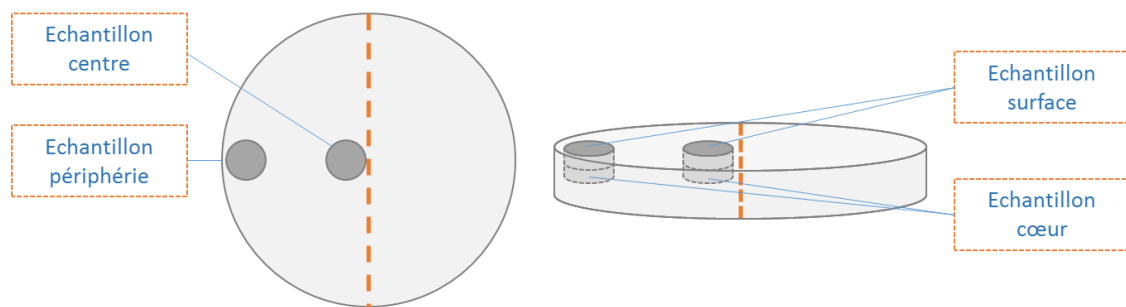


Figure III-8 : Plan de prélèvement des échantillons dans une pastille de diamètre 60 mm densifiée par SPS

Le Tableau III-5 présente les résultats obtenus après affinement Rietveld des diffractogrammes enregistrés sur ces échantillons.

Tableau III-5: Résultats de l'analyse structurale par affinement Rietveld et mesure de masses volumiques pour des échantillons prélevés dans différentes pastilles de diamètre 60 mm

	Zone de prélèvement	% massique $Ti_3AlC_2$	% massique $Al_2O_3$	% massique TiC	Masse volumique réelle ( $g/cm^3$ )	% pores fermés
d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle	Périphérie – surface	97,5	2,5	-	4,48	4,2 %
					4,56	2,4 %
	Périphérie – cœur	97,5	2,5	-		
	Centre – surface	97,9	2,1	-		
	Centre – cœur	98,2	1,8	-		
d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al	Périphérie – surface	98,4	-	1,6	3,94	7,9 %
					4,16	2,2 %
	Périphérie – cœur	97,7	-	2,3		
	Centre – surface	99,1	-	0,9		
	Centre – cœur	98,8	-	1,2		
d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al	Périphérie – surface	97	-	3	4,13	2,9 %
					4,31	-1,4 %
	Périphérie – cœur	98	-	2		
	Centre – surface	87	-	13		
	Centre – cœur	96	-	4		

Le dosage d'alumine et de carbure de titane par affinement Rietveld confirme l'existence d'inhomogénéités de composition, comme précédemment souligné dans les pastilles de 20 mm. Cependant, les analyses effectuées sur les 3 lots de matière ne permettent pas, une fois de plus, de dégager de tendance sur la répartition de ces phases secondaires en fonction de la zone de prélèvement. Les proportions massiques en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans le cas du lot *d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle* (2,3%) et en TiC dans le cas des lots *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al* (1%) et *1 Al* (6,9%) sont comparables à la moyenne des proportions massiques obtenues sur les échantillons de 8 mm de diamètre. Toutefois, l'alumine mise en évidence lors de l'analyse Rietveld des lots *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al* (0,3%) et *1 Al* (0,4%) avant usinage, n'est pas détectée lors de l'analyse des échantillons de 8 mm de diamètre. Ceci peut être lié à la faible taille des échantillons analysés et à un rapport signal / bruit trop faible. De plus, si l'inhomogénéité de composition mesurée dans le cas des échantillons issus des lots *d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle et laboratoire 1,05 Al* demeure peu marquée, celle-ci est fortement marquée dans le cas des échantillons issus du lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al* présentant des proportions massiques en TiC susceptibles de varier de 2 % à 13 % en fonction de la zone de prélèvement.

Des mesures de densité ont été réalisées sur des échantillons de diamètre 8 mm prélevés en surface des 3 lots de matière (voir Tableau III-5). Les résultats montrent une bonne corrélation entre la densité moyenne obtenue à partir des échantillons de 8 mm et la densité globale du lot *d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle*. En revanche, pour le lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al*, les densités mesurées sur les échantillons de diamètre 8 mm se révèlent être plus élevées (elles peuvent atteindre 4,31 à comparer à 4,04 cf Tableau III-4 et Tableau III-5). Cette valeur, bien que supérieure à la densité théorique de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , n'est pas nécessairement à relier à une incertitude de mesure. En effet, le lot de matière *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al* est riche en TiC. Ainsi, la masse volumique théorique de ce lot doit être supérieure à celle du  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  (4,25  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) car la masse volumique de TiC est de 4,93  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Ainsi, une densité de 4,31 peut être atteinte dans le cas d'un échantillon de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  comportant 7,1 % massique de TiC, taux proche de celui déterminé par affinement Rietveld à partir du lot de matière *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al*. Le lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al* est quant à lui caractérisé par une grande variation de la densité, celle-ci pouvant descendre jusqu'à 3,94. Cela indique de fortes hétérogénéités de répartition des pores au sein du lot de matière.

Il est à noter que les pics non identifiés observés sur les diffractogrammes des échantillons prélevés en surface (cf Figure III-6 et pour des températures de frittage inférieures à 1400°C) sont absents du diffractogramme global obtenu pour le lot de matière *d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle* et de la plupart des diffractogrammes enregistrés sur les échantillons de diamètre 8 mm prélevés en surface

et à cœur du lot de matière. Les seules exceptions relevées concernent les échantillons prélevés en surface et à cœur au centre de la pastille indiquant ainsi des possibles hétérogénéités de composition radiales au sein d'une même pastille.

### III.2.a.iii) Identification de la température optimale

L'ensemble des résultats de porosité fermée mesurée sur les pastilles d20 et d60 et sur les échantillons de 8 mm de diamètre prélevés au sein des pastilles sont représentés en Figure III-9 en fonction de la température de frittage pour une pression fixée à 60 MPa et un temps de maintien fixé à 5 min.

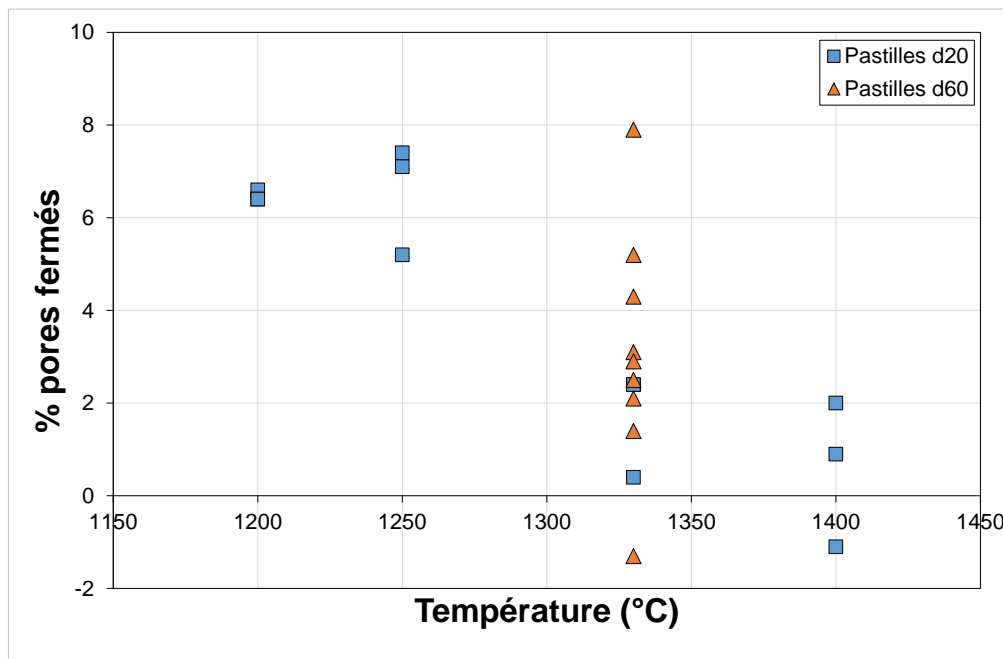


Figure III-9 : Variation du pourcentage de pores fermés en fonction de la température de frittage pour une pression appliquée de 60 MPa et un temps de maintien fixé à 5 min – les incertitudes calculées dans le cas de mesure de porosité fermée par poussée d'Archimède étant faibles ( $\approx 0,3\%$ ) elles ne sont pas renseignées ici

Il est à noter que les résultats représentés ci-dessus pour les pastilles de diamètre 60 mm densifiées à 1330°C prennent en considération sans distinction les 3 lots de matière élaborés à partir des 3 poudres étudiées. En effet, aucune corrélation entre le type de poudre employée et la porosité finale n'a pu être mise en évidence.

Bien que la distribution en porosité soit relativement large au sein des pastilles d60, celle-ci se resserre autour de 2 – 3 % se rapprochant ainsi de la porosité mesurée au sein de pastilles d20 et d'échantillons usinés au sein de ces pastilles. Ces résultats confirment qu'une augmentation de température est favorable au processus de densification. **Une température de frittage optimale de 1330°C a donc été identifiée permettant une bonne densification tout en s'affranchissant de l'adhérence pistons/matrice/papyex/pastille constatée lors du frittage à 1400°C.**

### III.2.b. Choix de la pression

L'ajout de pression lors de la densification de poudres métalliques ou céramiques permet de multiplier les points de contact entre les grains de poudre et ainsi de favoriser le processus de frittage. Il est généralement considéré que plus la pression est élevée, plus la densité finale de la pastille sera proche de la densité théorique. Cependant, dans certains cas, l'effet de la pression n'est pas vérifié. En effet, à hautes températures, le transport de matière par diffusion devient prédominant dans le processus de densification, ce qui limite le rôle joué par la pression appliquée (MUNIR, QUACH, AND OHYANAGI 2011).

Dans cette étude, plusieurs essais ont ainsi été menés sur des pastilles de diamètre 20 mm élaborées à partir de poudre industrielle afin de déterminer l'impact d'une variation de pression sur la densification et la microstructure finale des pastilles. Des densifications supplémentaires ont de plus été réalisées sur des pastilles de diamètre 60 mm afin d'étudier l'influence de ce même paramètre pour de plus grandes dimensions.

#### III.2.b.i) Pastilles 20 mm

La pastille *d20-1330C-60MPa-5min* ayant été densifiée à une pression relativement élevée compte tenu des performances de la matrice en graphite employée et des spécifications machine (la pression maximale possible étant d'environ 75 MPa), il a été décidé de densifier une pastille à une pression bien plus faible afin de déterminer l'influence de ce paramètre sur la densification de  $Ti_3AlC_2$ . Une densification de pastille de 20 mm élaborée à partir de poudre industrielle a ainsi été réalisée à une pression de 30 MPa (voir Tableau III-6).

Tableau III-6 : Conditions SPS utilisées et masses volumiques mesurées afin de déterminer la pression optimale de densification

Pastille	Masse volumique réelle (g/cm <sup>3</sup> )	% pores fermés	Remarques
d20-1330C-60MPa-5min	4,56	2,4 %	5 minutes = durée de stabilisation du piston
d20-1330C-30MPa-7min	4,65	0,4 %	7 minutes = durée de stabilisation du piston

La température de densification est la même pour les 2 essais. Il est à noter que le temps de maintien a, quant à lui, été adapté pour le cycle de densification réalisé à 30 MPa. Ainsi, le temps de maintien a été ajusté à 7 min afin de parvenir à une stabilisation du piston et donc à une densification optimale. Le déplacement du piston, leur vitesse de déplacement ainsi que la température en cours d'essai sont présentés Figure III-10.

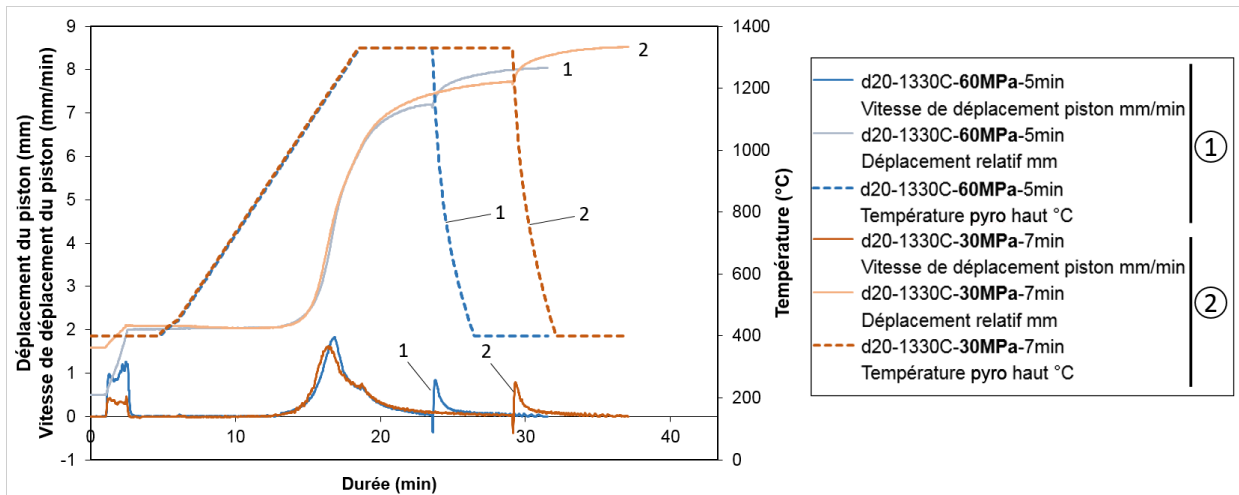


Figure III-10 : Evolution de la température de la pastille, du déplacement du piston et de la vitesse de déplacement du piston au cours du frittage sur la HPD 10 pour des essais réalisés à différentes pressions

La Figure III-10 montre que le profil de densification est relativement similaire pour les deux pastilles, la densification commençant à opérer pour une température supérieure à 900°C. La pastille *d20-1330C-30MPa-7min* présente, à l'issue de la densification, un taux de pores fermés plus faible que la pastille *d20-1330C-60MPa-5min* (Tableau III-6).

La Figure III-11 présente les diffractogrammes obtenus sur des échantillons ayant été prélevés à cœur et en surface des pastilles *d20-1330C-60MPa-5min* et *d20-1330C-30MPa-7min*.

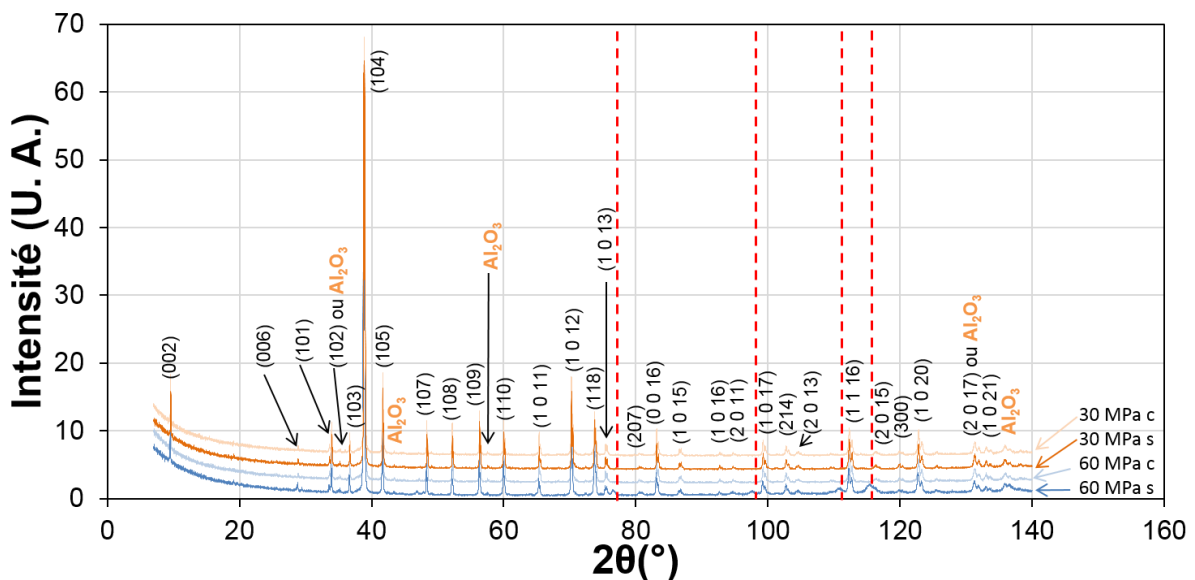


Figure III-11 : Diffractogrammes obtenus par DRX sur des échantillons de diamètre 8 mm densifiés à différentes pressions (s : surface - c : cœur)

Les diffractogrammes montrent que les pics non identifiés, observés en surface de la majorité des pastilles présentées précédemment Figure III-6, ne se retrouvent ni en surface, ni à cœur de la pastille densifiée sous 30 MPa. Hormis cette légère différence, la DRX ne permet pas de discriminer une

condition de pression plutôt que l'autre. Les résultats issus de l'affinement Rietveld de ces diffractogrammes sont présentés Tableau III-7.

Tableau III-7 : Résultats issus de l'affinement Rietveld des diffractogrammes de la Figure III-11 et masse volumique des échantillons prélevés en surface et à cœur des pastilles

	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> % massique	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % massique	TiC % massique	Masse volumique réelle (g/cm <sup>3</sup> )	% pores fermés
d20-1330C- <b>60MPa</b> -5min-s	97,8	2,1	0	4,56	2,4 %
d20-1330C- <b>60MPa</b> -5min-c	97,4	2,5	0,1	4,65	0,4 %
d20-1330C- <b>30MPa</b> -7min-s	97,7	2,3	0	4,59	1,7 %
d20-1330C- <b>30MPa</b> -7min-c	97,3	3,3	0,4	4,65	0,4 %

Les analyses par affinement Rietveld démontrent qu'une faible quantité de TiC est présente dans les deux échantillons prélevés à cœur. La présence d'inclusions d'alumine, en proportion plus importante que dans la poudre industrielle initiale (0,8 % massique) est aussi détectée. Les taux de pores fermés obtenus à cœur des deux échantillons sont identiques et similaires à celui obtenu pour la pastille *d20-1330C-30MPa-7min* avant usinage (voir Tableau III-6). En surface, les deux échantillons présentent une porosité fermée plus élevée qu'à cœur. Ainsi, il est, une fois encore, possible de mettre en évidence d'importants écarts de porosité entre deux échantillons prélevés au sein d'une même pastille.

### *III.2.b.ii) Pastilles de 60 mm*

Des essais similaires à ceux réalisés sur les pastilles de diamètre 20 mm densifiés à partir de poudre industrielle ont été effectués sur des pastilles de diamètre 60 mm afin de déterminer l'impact de la pression sur la densification de pastilles de plus grande dimension. Pour cela, la poudre laboratoire 1,05 Al a été utilisée. Les conditions de densification sont résumées dans le Tableau III-8.

Le cycle de densification des deux pastilles densifiées est donné Figure III-12.

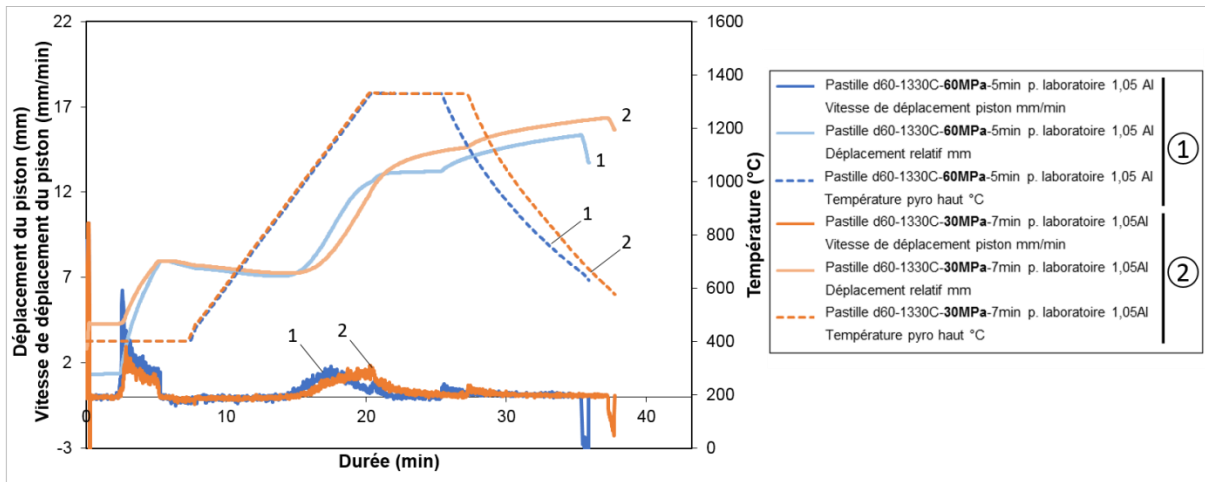


Figure III-12 : Evolution de la température de la pastille, du déplacement du piston et de la vitesse de déplacement du piston au cours du frittage sur la HPD 125 pour des essais réalisés à partir de la poudre laboratoire 1,05 Al

Le cycle de densification présenté Figure III-12 montre que la stabilisation du piston n'est pas atteinte après 7 min de compaction à 1330°C et 30 MPa. La densification du lot de matière *d60-1330C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al* semble donc incomplète avec ces conditions de frittage. Pour améliorer la densification de ces pastilles dans les mêmes conditions de pression, deux paramètres peuvent être modifiés : le temps de maintien et la température. En agissant sur cette dernière, il est en effet possible d'accélérer le processus diffusionnel de la matière, mécanisme qui semble prédominant dans ce cas. Le lot de matière *d60-1360C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al* a ainsi été densifié à une température plus élevée (1360°C). Le cycle de densification de cet échantillon est représenté Figure III-13.

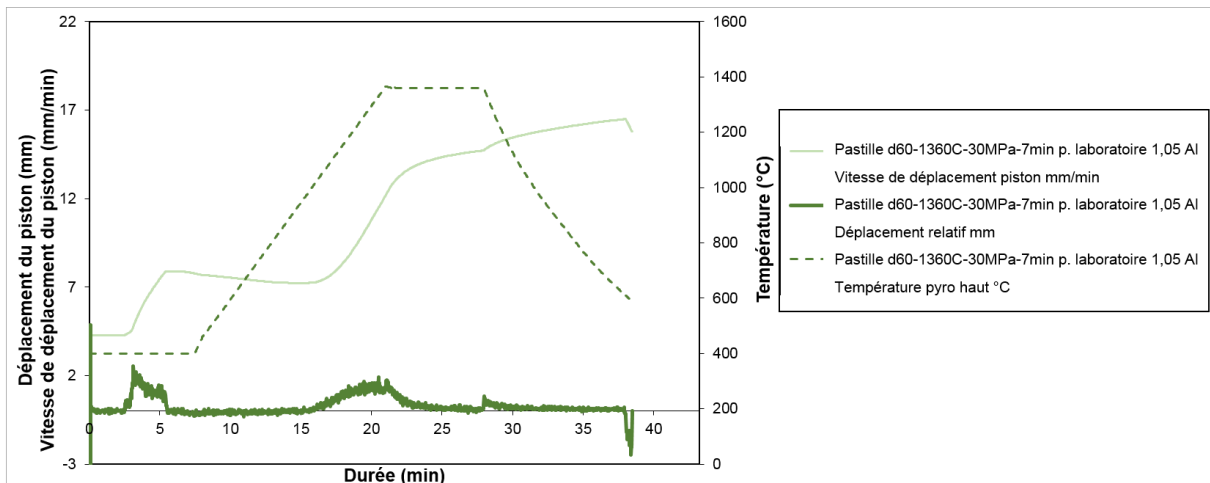


Figure III-13 : Evolution de la température de l'échantillon, du déplacement du piston et de la vitesse de déplacement du piston au cours du frittage (poudre laboratoire 1,05 Al) sur la HPD 125

Avec ces nouvelles conditions, la stabilisation du piston n'est toujours pas atteinte mais la vitesse de déplacement du piston à la fin du palier en température est plus faible comparativement à celle observée pour la pastille *d60-1330C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al*, ce qui va dans le sens d'une meilleure densification des pastilles.

Le Tableau III-8 résume les mesures de porosité fermée réalisées sur les trois pastilles densifiées dont il est question ici. La porosité fermée obtenue après densification sous 30 MPa est bien supérieure à celle obtenue sous une pression plus élevée de 60 MPa. Ces résultats sont en désaccord avec ceux obtenus pour des pastilles de 20 mm. Cette différence peut notamment provenir d'une inhomogénéité microstructurale plus marquée sur des pastilles de grande dimension ou encore d'une compaction initiale des poudres plus efficace dans le cas des pastilles de 20 mm de diamètre.

En augmentant la température de frittage à 1360°C nous constatons, comme pressenti Figure III-13, une amélioration de la densification des pastilles, qui reste néanmoins limitée.

Des affinements Rietveld des diffractogrammes enregistrés sur les pastilles de diamètre 60 mm ont été réalisés et viennent compléter le Tableau III-8.

Tableau III-8 : Résultats de l'analyse structurale par affinement Rietveld et masse volumique des pastilles de diamètre 60 mm densifiées par SPS à partir de la poudre laboratoire 1,05 Al

	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> % massique	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % massique	TiC % massique	Masse volumique réelle (g/cm <sup>3</sup> )	% pores fermés
d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al	98,73	0,3	0,99	4,19	1,4 %
d60-1330C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al	98,91	0,84	0,24	3,95	7,6 %
d60-1360C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al	99,2	0,8	-	3,99	6,5 %

Les analyses Rietveld indiquent la présence d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les 3 pastilles de diamètre 60 mm. La quantité d'alumine est légèrement supérieure pour celles densifiées à 30 MPa. Cependant, les affinements Rietveld des diffractogrammes obtenus à partir d'échantillons prélevés dans chaque lot *d60-1330C-30MPa-7min* et *d60-1360C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al* n'ont plus mis en évidence d'alumine, ces échantillons présentant une pureté proche de 100 % à la précision de l'analyse par DRX près.

La Figure III-13 ainsi que les résultats présentés Tableau III-8 attestent d'une densification incomplète et relativement inhomogène dans le volume des pastilles. L'augmentation de la température (de 1330 à 1360°C) n'a pas permis de compenser l'effet de la diminution de pression (de 60 à 30 MPa) et ainsi d'éliminer partiellement la porosité fermée. Ce résultat est confirmé par la mesure de porosité fermée effectuée sur des échantillons de 8 mm prélevés en surface du lot *d60-1360C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al*.

### III.2.b.iii) Identification de la pression optimale

L'ensemble des résultats de porosité mesurée sur les pastilles d20 et d60 et sur les échantillons de 8 mm de diamètre prélevés au sein des pastilles sont représentés en Figure III-14 en fonction de la pression. La température est fixée à 1330°C. Le temps de maintien est fixé à 5 min pour les pastilles



densifiées à 60 MPa et à 7 min pour les pastilles densifiées à 30 MPa (densification identifiée comme optimale pour les pastilles d20). Il est à noter que les résultats obtenus sur la pastille *d60-1360C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al* ont été ajoutés à titre comparatif.

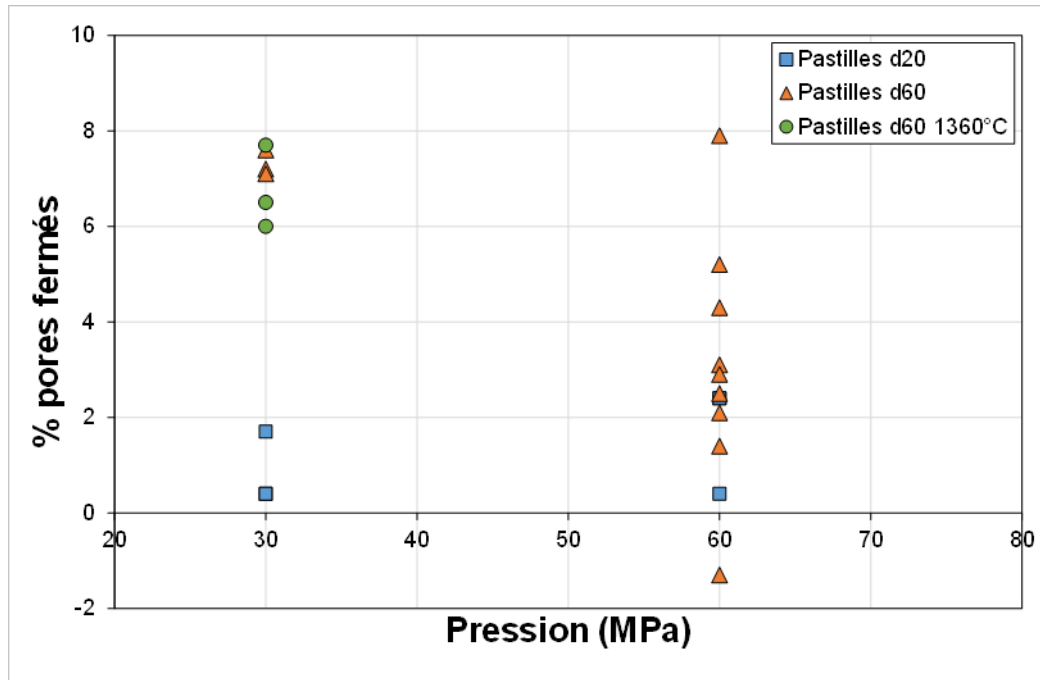


Figure III-14 : Variation du pourcentage de pores fermés en fonction de la pression appliquée pour une température de 1330°C et un temps de maintien de 5 min pour les pastilles densifiées à 60 MPa et de 7 min pour celles densifiées à 30 MPa - les incertitudes calculées dans le cas de mesure de porosité fermée par poussée d'Archimède étant faibles ( $\approx 0,3\%$ ) elles ne sont pas renseignées ici

Cette figure met en évidence la présence d'une large distribution de porosité au sein des pastilles densifiées à 30 MPa comme à 60 MPa. Si les taux de pores sont comparables pour les pastilles de 20 mm de diamètre aux deux pressions considérées, les résultats obtenus sur les pastilles de diamètre 60 mm montrent que le taux de pores tend à diminuer lors d'une augmentation de pression. En effet, le taux de porosité moyen obtenu pour ces pastilles lors d'une densification à 30 MPa est de 7,0% contre 3,1% à 60 MPa. Ainsi, *la pression de densification optimale a été fixée à 60 MPa.*

### III.2.c. Choix du temps de maintien

Comme évoqué précédemment, le temps de maintien, à travers la durée des processus de diffusion, est susceptible d'influer sur la densification. Une augmentation du temps de maintien peut ainsi permettre de limiter la porosité finale mais est aussi susceptible de favoriser la croissance des grains voire la décomposition du matériau sous forme de carbures et / ou d'intermétalliques. Au cours de ces travaux, trois temps de maintien (5, 10 et 20 min) ont été étudiés ; la température et la pression étant fixées à 1330°C et 60 MPa (conditions optimales). Les masses volumiques et taux de pores des pastilles

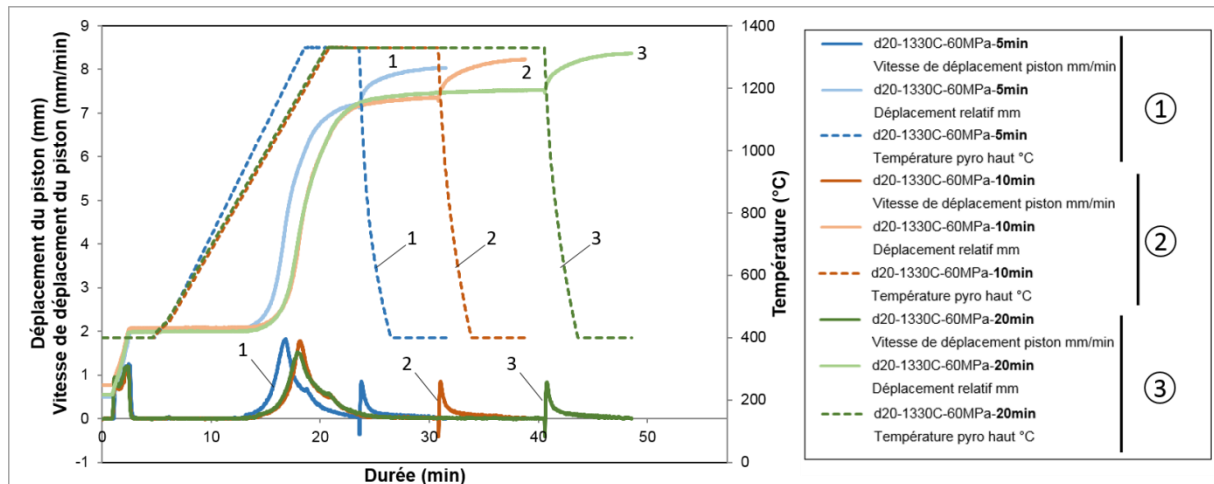
## Chapitre III : Elaboration d'échantillons denses et caractérisation microstructurale

de 20 mm élaborées à partir de poudre industrielle avec les paramètres de densification détaillés ci-avant sont donnés Tableau III-9.

Tableau III-9 : Conditions SPS utilisées, masses volumiques et porosité fermée des pastilles de diamètre 20 mm

Pastilles	Masse volumique réelle (g/cm <sup>3</sup> )	% pores fermés	Remarques
d20-1330C-60MPa-5min	4,56	2,4 %	5 minutes = durée de stabilisation du piston
d20-1330C-60Mpa-10min	4,58	2,0 %	Cohésion pistons / pastille
d20-1330C-60Mpa-20min	4,59	1,7 %	Cohésion pistons / pastille

Les résultats présentés Tableau III-9 indiquent une diminution de porosité avec l'augmentation du temps de maintien. Les profils de densification sont donnés Figure III-15.



La Figure III-15 montre une différence de vitesse de montée en température ( $\approx 70^\circ\text{C}/\text{min}$  pour la pastille *d20-1330C-60MPa-5min* contre  $\approx 60^\circ\text{C}/\text{min}$  pour les pastilles *d20-1330C-60MPa-10min* et *d20-1330C-60MPa-20min*) imputable à une erreur de programmation. Cette différence restant faible, les essais demeurent comparables. Les trois essais de densification sont marqués par un faible déplacement du piston au-delà de 5 minutes de temps de maintien. L'obtention d'une densification quasiment complète après 5 minutes explique alors le faible écart de porosité observé entre les trois pastilles. De plus, les pastilles *d20-1330C-60MPa-10min* et *d20-1330C-60MPa-20min* présentent une adhérence à la matrice et au piston à l'issue du frittage. Cette adhérence peut provenir du passage en voie liquide d'une espèce contenue initialement dans la poudre ou formée par l'intermédiaire de la décomposition de la poudre initiale aux interfaces pastille/matrice. Une diffusion solide/solide conduisant à une soudure entre la pastille et l'outillage est aussi susceptible d'expliquer l'adhérence observée.

Les diffractogrammes obtenus pour des échantillons de diamètre 8 mm prélevés en surface et à cœur des pastilles *d20-1330C-60MPa-5min*, *d20-1330C-60MPa-10min* et *d20-1330C-60MPa-20min* sont donnés en Figure III-16.

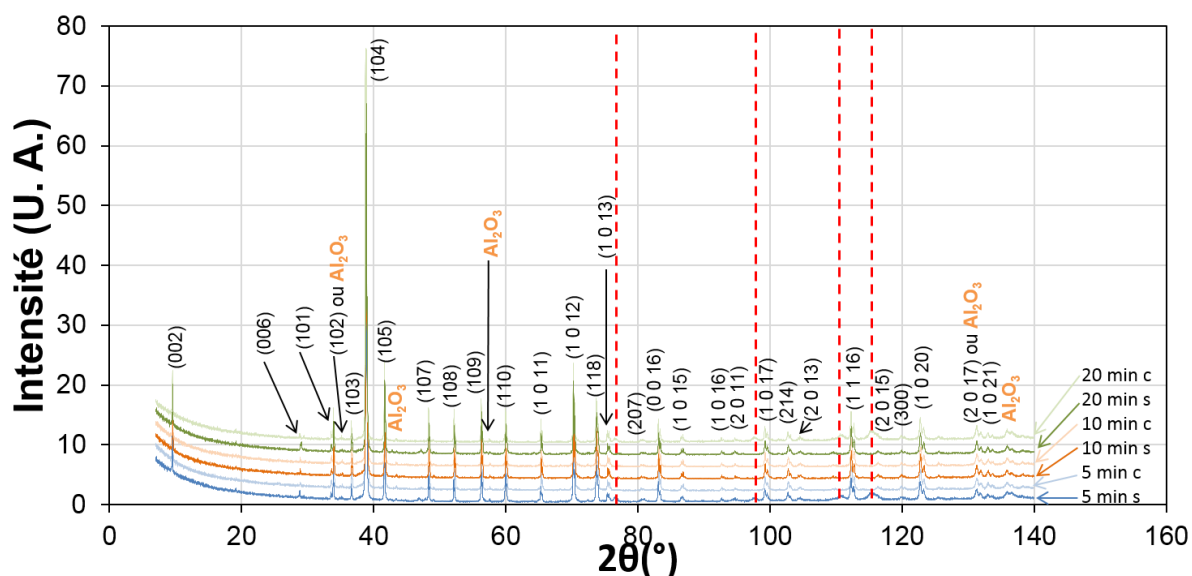


Figure III-16 : Diffractogrammes obtenus à partir des échantillons de diamètre 8 mm densifiés pendant différents temps de maintien (s : surface – c : cœur)

Les pics non identifiés, observés précédemment, sont ici observables à cœur de la pastille *d20-1330C-60MPa-20min*. Des affinements Rietveld effectués sur ces diffractogrammes ont permis d'identifier et de quantifier les phases secondaires en présence dans les échantillons (Tableau III-10).

Tableau III-10 : Résultats de l'analyse structurale par affinement Rietveld et masses volumiques pour des échantillons prélevés en surface et à cœur des pastilles

	$\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ % massique	$\text{Al}_2\text{O}_3$ % massique	TiC % massique	Masse volumique réelle ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	% pores fermés
d20-1330C-60MPa-5min-s	97,8	2,1	0	4,56	2,4 %
d20-1330C-60MPa-5min-c	97,4	2,5	0,1	4,65	0,4 %
d20-1330C-60MPa-10min-s	97,4	2,4	0,1	4,64	0,6 %
d20-1330C-60MPa-10min-c	97,4	2,5	0	4,64	0,6 %
d20-1330C-60MPa-20min-s	97,9	1,9	0,1	4,57	2,2 %
d20-1330C-60MPa-20min-c	97,3	2,4	0,3	4,69	-0,4 %

Les taux de pores mesurés sur les échantillons issus des pastilles *d20-1330C-60MPa-5min* et *d20-1330C-60MPa-20min* sont semblables et soulignent des hétérogénéités de répartition des pores entre cœur et surface. Les taux d'alumine et de carbure de titane présents au sein de ces échantillons sont comparables suggérant une homogénéité de répartition des phases secondaires.

L'ensemble des résultats de porosité mesurés sur les pastilles d20 et d60 et sur les échantillons de 8 mm de diamètre prélevés au sein des pastilles sont représentés en Figure III-17 en fonction du temps de maintien pour une température fixée à 1330°C et une pression de 60 MPa.

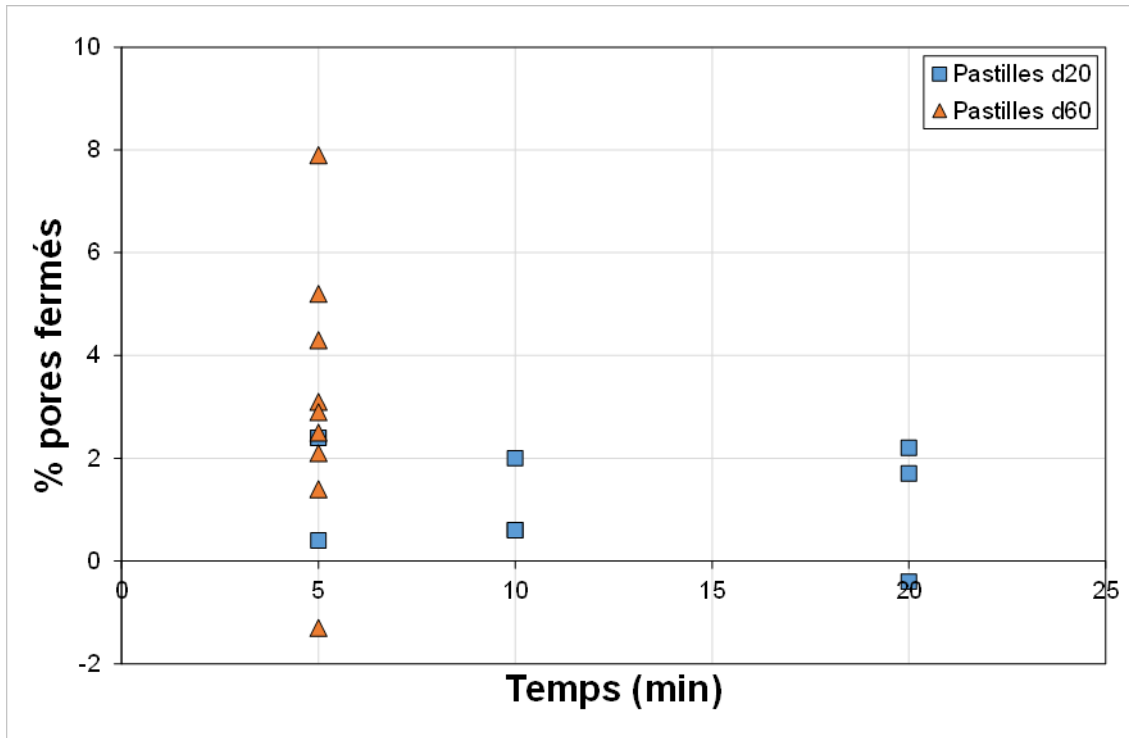


Figure III-17 : Variation du pourcentage de pores fermés en fonction du temps de maintien pour une température de 1330°C et une pression de 60MPa - les incertitudes calculées dans le cas de mesure de porosité fermée par poussée d'Archimède étant faibles ( $\approx 0,3\%$ ) elles ne sont pas renseignées ici

Les résultats relatifs aux taux de pores obtenus pour les pastilles de diamètres 20 mm et 60 mm attestent d'une large distribution en porosité. Celle-ci tend à diminuer avec l'augmentation du temps de maintien. En effet, la valeur moyenne de taux de pores obtenue après 5 min est d'environ 2,8 % et diminue à 1,1 et 1,2 % pour des temps de maintien respectifs de 10 et 20 min. Cependant, les pastilles d60 présentent généralement les distributions de porosité les plus larges et aucune densification n'a été réalisée pour un temps de maintien de 10 et 15 min sur des pastilles de telle dimension. Ainsi, seuls les résultats de porosité obtenus pour les pastilles d20 et pour les échantillons prélevés au sein de ces pastilles ont été utilisés pour comparaison. Les taux de pores obtenus avec ces pastilles et échantillons sont comparables pour les 3 temps de maintien étudiés. La densification est donc complète dès 5 min de temps de maintien. De plus, une adhérence matrice / pastilles a été constatée pour les pastilles *d20-1330C-60MPa-10min* et *d20-1330C-60MPa-20min*, ce qui n'est pas souhaitable pour une production d'échantillons à grande échelle. Aussi, un **temps de maintien de 5 minutes** a été retenu comme étant la condition optimale.

### III.2.d. Optimisation du cycle de frittage

Le choix de la forme du cycle de densification joue également un rôle déterminant dans la définition de la microstructure finale.

Vanmeensel et al. (VANMEENSEL ET AL. 2005) ont mis en évidence l'existence d'un gradient de température entre le centre et la périphérie de matériaux isolants et conducteurs de 40 mm de diamètre au cours d'une densification par SPS. Certaines études indiquent que cette inhomogénéité en température est responsable d'inhomogénéités microstructurales à l'issue du frittage (TIWARI, BASU, AND BISWAS 2009; VANMEENSEL ET AL. 2005). L'utilisation d'une vitesse de montée en température rapide ou temps de maintien trop court à haute température peuvent favoriser cette inhomogénéité de microstructure. Ainsi, on constate que des travaux récents s'attachent à l'optimisation des vitesses de montées en température. Plusieurs paliers isothermes sont parfois utilisés pour un même cycle de densification permettant une optimisation de microstructure, et notamment la diminution de la porosité et de la taille de grains comparativement à un cycle présentant un unique palier en température (REDDY, KUMAR, AND BASU 2010B; REDDY, KUMAR, AND BASU 2010A; JAIN ET AL. 2010).

La vitesse de refroidissement est, quant à elle, susceptible de modifier de manière significative les propriétés de l'échantillon densifié. En effet, une vitesse de refroidissement rapide, différant entre le centre et la périphérie de la pastille, engendre la création de contraintes résiduelles potentiellement néfastes pour l'échantillon (SEN, AKSAKAL, AND OZEL 2000; BLENDALL AND COBLE 1982; SCHEPPE ET AL. 2002). Le type de cycle à adopter dans le cadre de la densification de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  a ainsi été investigué.

#### III.2.d.i) *Vitesse de montée en température*

Les cycles de densification représentés précédemment indiquent, à la fois pour les pastilles de 20 mm et de 60 mm, une forte dépendance de la vitesse de densification avec la température, celle-ci étant maximale entre 1040 et 1265°C. L'élimination de la porosité fermée est ainsi susceptible d'être facilitée par une vitesse de montée en température adaptée aux abords de cette température de densification maximale. Cependant, un temps de montée en température long et un temps de maintien conséquent à la température de frittage peuvent conduire à une dégradation des espèces en présence. Ainsi, le temps de maintien doit être adapté lorsque la vitesse de montée en température est modifiée. Les deux cycles de pression et de température que nous avons comparés sont présentés en Figure III-18. Ces cycles étant ceux réellement enregistrés, les données en température ne sont accessibles qu'au-delà de 400°C, température de seuil de détection du pyromètre.

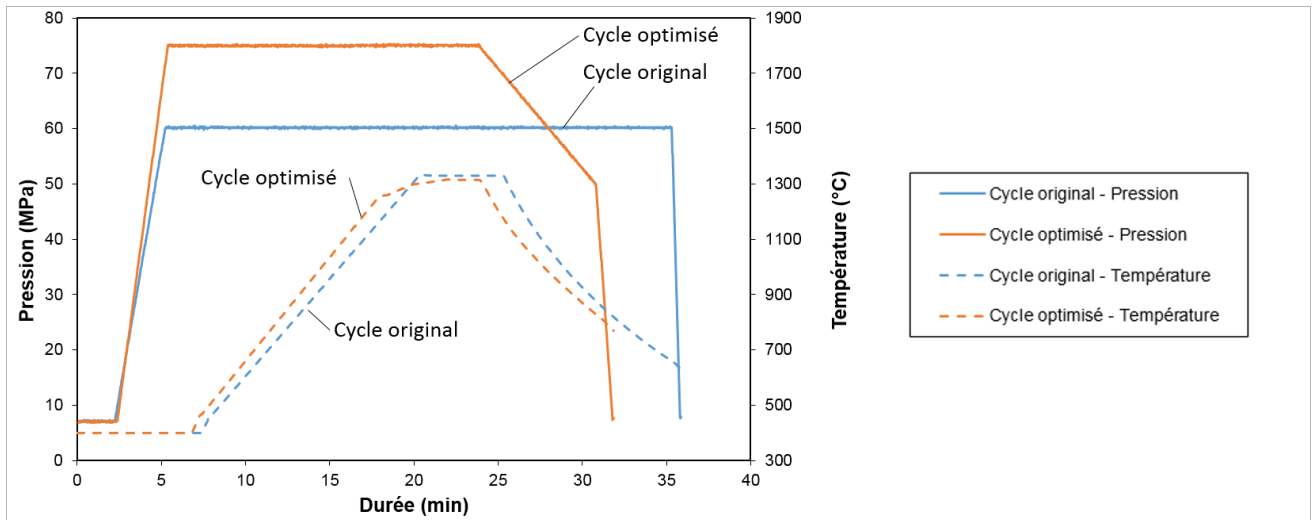


Figure III-18 : Représentations du cycle original (lots 9 à 11) et du cycle optimisé (montée en température et pression modifiées)

A partir des résultats obtenus précédemment en faisant varier le temps de maintien, la température de frittage ainsi que la pression, nous avons optimisé le cycle de frittage et proposé une première optimisation en travaillant sur la partie montée en température du cycle. Celle-ci a été décomposée en 3 rampes : une première rampe à 75°C/min a été appliquée de la température ambiante jusqu'à 1245°C, puis une seconde à 25°C/min jusqu'à 1295°C et enfin une dernière à 10°C/min jusqu'à atteindre la température de palier. La modification de la vitesse de montée en température nécessite une adaptation du temps de maintien comme établi précédemment. Pour cela, la durée de cycle à haute température (> 1245°C – montée en température + palier), correspondant à une durée de densification, a été considérée. Celle-ci est d'environ 6 minutes pour les lots de matière *d60-1330C-60MPa-5min*. L'utilisation des 3 rampes en température ajoute environ 3 minutes de montée en température au-dessus de 1245°C. Le temps de maintien du cycle optimisé a donc été fixé à 2 min afin que les durées de frittage soient comparables.

D'autre part, la pression a été modifiée par rapport au cycle initial. En effet, l'étude de l'influence de la pression sur la densification des pastilles de diamètre 60 mm a montré que l'augmentation de ce paramètre permettait d'améliorer la densification finale de la pastille. Une pression de 75 MPa a été testée. Cette pression constitue la pression maximale autorisée par les caractéristiques de la machine employée et celles des outils utilisés (notamment la nature de la matrice et son épaisseur). La température de densification a, elle aussi été modifiée par rapport au cycle original (1330°C dans le cycle original contre 1315°C dans le nouveau cycle). En effet l'utilisation d'une pression plus élevée permet une diminution de la température de frittage. La pression compense ainsi en partie le rôle joué par la température au cours des premières étapes de frittage.



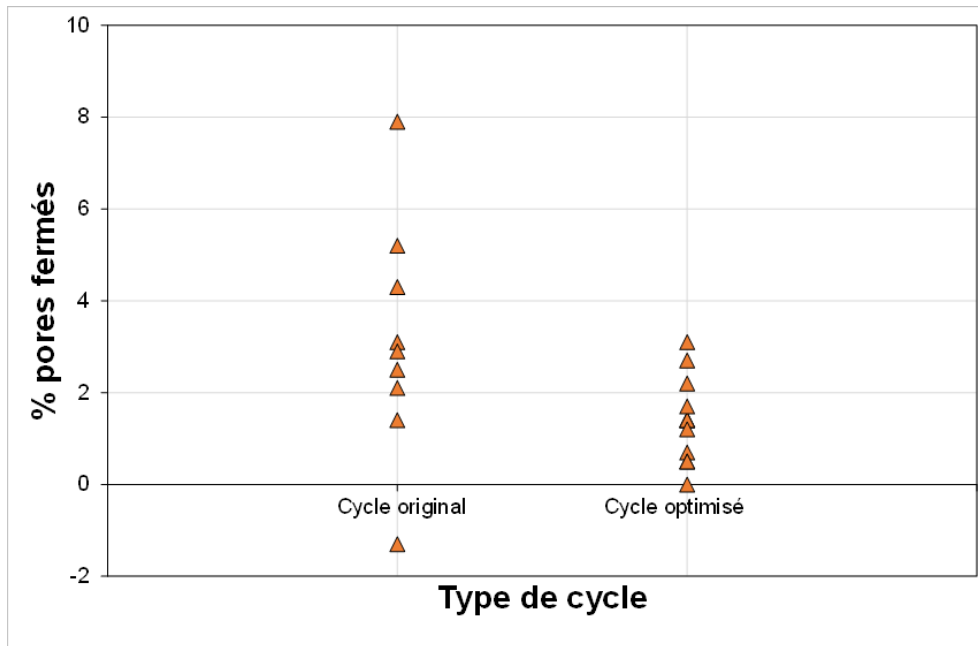


Figure III-20 : Variation du pourcentage de pores fermés en fonction du cycle de frittage considéré - les incertitudes calculées dans le cas de mesure de porosité fermée par poussée d'Archimède étant faibles ( $\approx 0,3\%$ ) elles ne sont pas renseignées ici

Le cycle optimisé permet de réduire les hétérogénéités de densification au sein d'une même pastille tout en conservant une pureté élevée des massifs densifiés.

Ce cycle optimisé, caractérisé par une vitesse de montée en température adaptée et de faibles teneurs en phases secondaires, a été utilisé, dans la suite de cette étude, comme cycle de référence pour les pastilles de diamètre 60 mm. Plusieurs lots de matière ont été densifiés dans les mêmes conditions. Ainsi, une numérotation sera par la suite apposée en amont de la nomenclature adoptée précédemment afin de repérer les différentes pastilles densifiées dans les mêmes conditions. La nouvelle nomenclature adoptée pour ces échantillons sera de type **N° de pastille\_diamètre pastille-température-pression-temps de maintien**. Les taux de phases secondaires déterminés à partir de l'affinement Rietveld des diffractogrammes et les taux de pores fermés de ces nouveaux lots de matière étant comparables à ceux obtenus pour le lot *d60-1315C-75MPa-2min* précédemment décrit, les cycles de densification ainsi que les résultats d'analyses ne seront pas détaillés ici.

### III.2.d.ii) Vitesse de refroidissement

L'influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure du matériau a été évaluée à partir des pastilles densifiées à l'aide des deux cycles présentés Figure III-21.



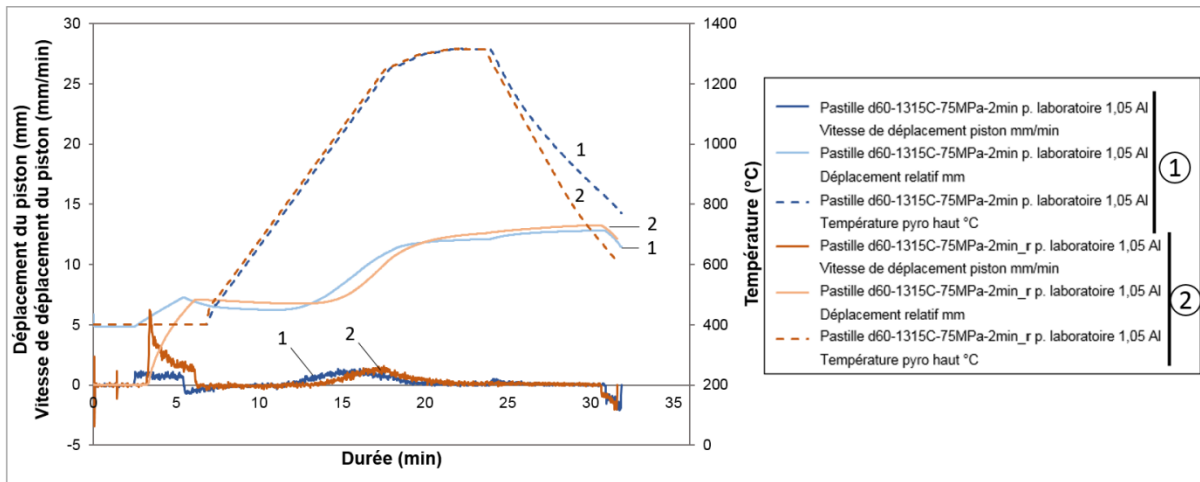


Figure III-21 : Evolution de la température de l'échantillon, du déplacement du piston et de la vitesse de déplacement du piston au cours du frittage sur la HPD 125 pour des essais réalisés avec différentes vitesses de refroidissement

Pour la densification référencée *d60-1315C-75MPa-2min*, la vitesse de refroidissement évolue, sous l'effet de l'inertie du montage, passant de 100°C/min au-dessus de 1200°C à environ 50°C/min en dessous de cette température. Pour la densification référencée *d60-1315C-75MPa-2min\_r*, la vitesse de refroidissement passe de 100°C/min au-dessus de 800°C à environ 70°C/min en dessous de cette température.

Les taux d'impuretés ont pu être évalués à partir de l'affinement Rietveld des diffractogrammes enregistrés sur ces lots de matière (Tableau III-12).

Tableau III-12 : Résultats de l'analyse Rietveld et masses volumiques des deux pastilles de diamètre 60 mm densifiées à l'aide des cycles décrits Figure III-18 (r : refroidissement rapide)

	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> % massique	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % massique	TiC % massique	Masse volumique réelle (g/cm <sup>3</sup> )	% pores fermés
d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al	99	/	1	4,22	0,7 %
d60-1315C-75MPa-2min_r p. laboratoire 1,05 Al	98,2	1,6	0,1	4,21	1,0 %

Le Tableau III-12 montre qu'une petite quantité d'alumine est présente au sein du lot *d60-1315C-75MPa-2min\_r p. laboratoire 1,05 Al (r : refroidissement rapide)*. L'alumine n'est pas observée dans la poudre initiale, ainsi, cette phase secondaire se forme très probablement lors de la densification. De plus, le taux de pores du lot *d60-1315C-75MPa-2min\_r p. laboratoire 1,05 Al* est légèrement plus élevé que celui du lot *d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al*. Ce résultat est par ailleurs confirmé par d'autres mesures obtenues pour d'autres lots de matière densifiés avec la même vitesse de refroidissement. Ainsi, il est possible que la densification se poursuive lors de l'étape de

refroidissement, conduisant ainsi à une porosité plus forte lorsque la vitesse de refroidissement est accrue.

D'autre part, il est nécessaire de noter que les premières passes d'usinage par électroérosion de la pastille *d60-1315C-75MPa-2min\_r p. laboratoire 1,05 Al* ont conduit à la formation d'une fissure. Cette fissure s'amorce sur la zone de découpe et se propage en surface comme à cœur jusqu'au centre de la pastille. Le même phénomène a pu être observé lors de l'usinage d'autres lots matière densifiés avec la même vitesse de refroidissement rapide.

Les faibles taux d'impuretés et de pores mesurés ne permettent pas, à eux seuls, d'expliquer la fissuration du matériau lors de l'usinage. Une autre hypothèse consiste à considérer l'existence de gradients de contraintes résiduelles importants dans le matériau ; ces contraintes provenant d'un refroidissement rapide (contraintes thermiques) et se relaxant au cours de l'usinage. Des analyses de contraintes internes ont donc été réalisées à l'aide de la méthode des  $\sin^2 \Psi$  par diffraction des rayons X. Cependant, l'incertitude liée aux mesures des pics de diffraction pour différentes valeurs de  $\Psi$  et pour différents pics de diffraction sont de l'ordre de grandeur des contraintes mesurées. C'est pourquoi il n'est pas possible, à partir de cette méthode, de conclure sur l'importance des contraintes internes dans cet échantillon.

***Une vitesse de refroidissement de 50°C/min a ainsi été fixée pour la suite des expériences de manière à s'affranchir des possibles contraintes générées au cours du refroidissement.***

#### *III.2.d.iii) Influence de la température de frittage sur le cycle optimisé*

La pression ayant été fixée à son maximum lors de la densification du lot *d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al* (cycle optimisé), deux paramètres demeurent encore accessibles pour éliminer la porosité fermée : le temps de maintien et la température de palier de frittage. Cependant, la stabilisation du piston a été atteinte lors de la densification du lot *d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al* comme observé Figure III-19. Un ultime essai de densification a donc été réalisé en augmentant la température de palier de densification. Pour cet essai, une vitesse de refroidissement contrôlée à 50°C/min, plus lente que les vitesses précédemment mises en jeu, a été adoptée afin de pallier aux problèmes de fissurations des pastilles rencontrés dans le cas d'un refroidissement rapide. Les précédents essais de densification menés à 1360°C n'ayant pas montré de décomposition des phases à cette température, celle-ci a donc été sélectionnée comme température de palier pour le lot de matière *d60-1360C-75MPa-2min\_l p. laboratoire 1,05 Al* (l : refroidissement lent contrôlé). Un récapitulatif des conditions de densification est donné Tableau III-13.

## Chapitre III : Elaboration d'échantillons denses et caractérisation microstructurale

Tableau III-13 : Conditions SPS utilisées et masses volumiques des deux pastilles de diamètre 60 mm densifiées à 1315 et 1360°C (cf cycles Figure III-18)

Lot de matière	Vitesse de refroidissement (°C/min)	Masse volumique réelle (g/cm <sup>3</sup> )	% pores fermés
d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al	100°C/min puis 50°C/min pour T<1200°C	4,22	0,7 %
d60-1360C-75MPa-2min_I p. laboratoire 1,05 Al (I : refroidissement lent)	50°C/min	4,26	-0,2 %

Les cycles de densification sont donnés Figure III-22.

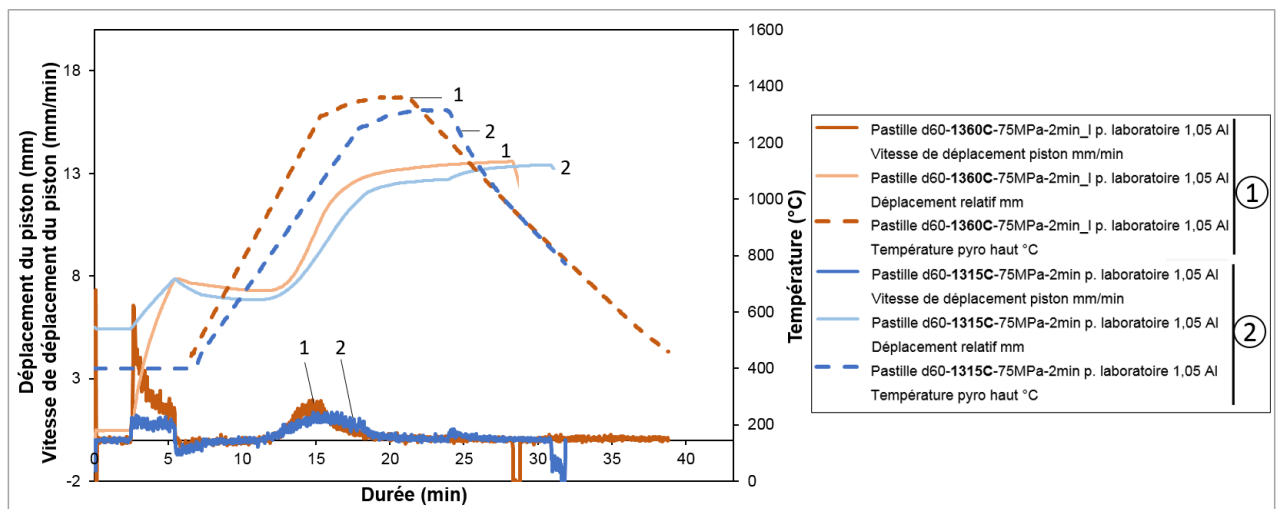


Figure III-22 : Evolution de la température de la pastille, du déplacement du piston et de la vitesse de déplacement du piston au cours du frittage sur la HPD 125 pour des essais réalisés avec des températures de paliers différentes

Suite à une erreur de programmation, une différence de vitesse de montée en température est observable entre les deux cycles. En effet, la première rampe s'effectue à une vitesse de 95°C/min pour le lot *d60-1360C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 Al* contre 75°C/min pour le lot *d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al*. De plus, le changement de rampe est effectué à 1290°C pour le lot *d60-1360C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 Al* contre 1245°C pour le lot *d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al*. Cependant, les durées passées à haute température (i.e. la durée au cours de laquelle opèrent les deux dernières rampes de montée en température et le temps de maintien) sont identiques. L'influence du paramètre vitesse de montée en température sera donc considérée comme négligeable devant l'influence de la température finale sur la microstructure (porosité + phases secondaires).

## Chapitre III : Elaboration d'échantillons denses et caractérisation microstructurale

Tableau III-14 : Résultats de l'analyse Rietveld et masses volumiques des deux pastilles de diamètre 60 mm densifiées à 1315 et 1360°C (cf cycles Figure III-18)

	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> % massique	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % massique	TiC % massique	Masse volumique réelle (g/cm <sup>3</sup> )	% pores fermés
d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al	99	-	1	4,22	0,7 %
d60-1360C-75MPa-2min_I p. laboratoire 1,05 Al (I : refroidissement lent)	98,5	1,4	0,1	4,26	-0,2 %

Pour le lot *d60-1360C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 Al*, le taux de pores renseigné dans le Tableau III-14 présente une valeur négative. Le faible taux de TiC mesuré dans la pastille de ce même lot ne permet cependant pas d'expliquer une valeur de masse volumique supérieure à la masse volumique théorique de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. Ainsi, la masse volumique de ce lot doit être très proche de la masse volumique théorique de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> et le résultat est à relier à l'incertitude de mesure de cette grandeur. Ainsi, l'application d'une température de 1360°C permet une meilleure densification de la phase MAX sans engendrer sa décomposition.

Un récapitulatif de l'ensemble des paramètres de densification utilisés dans le cadre de la densification de lots de matière de 60 mm de diamètre est donné Tableau III-15 et le cycle optimisé final est donné Figure III-23.

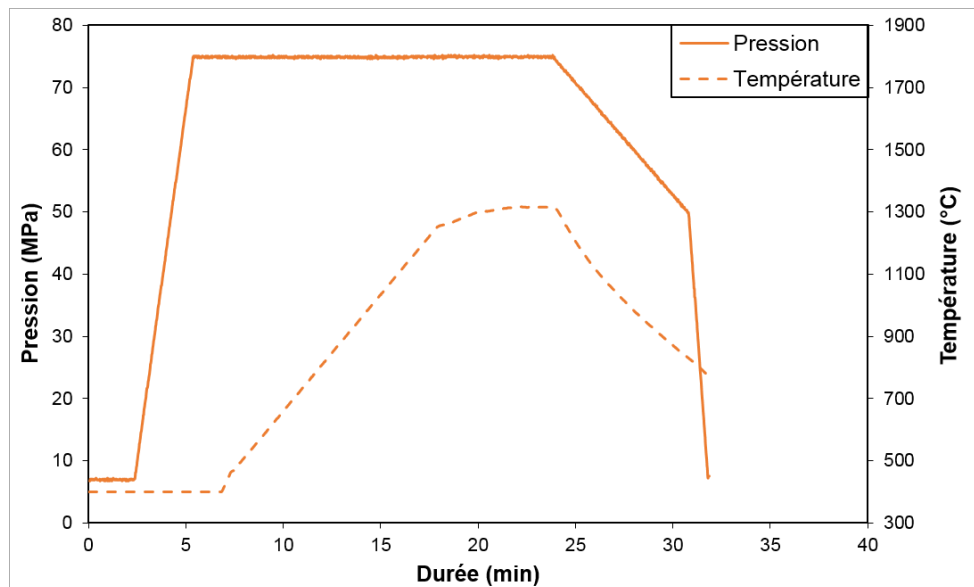


Figure III-23 : Cycle optimisé final

## Chapitre III : Elaboration d'échantillons denses et caractérisation microstructurale

Tableau III-15 : Récapitulatif des conditions de densification utilisées pour l'ensemble des lots de matière mis en œuvre dans le cadre d'essais de résistance à l'oxydation et d'essais mécaniques

Lot de matière	Vitesse de montée en température	Vitesse de refroidissement	Masse volumique réelle (g/cm <sup>3</sup> )
1-5_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al	75°C/min → 1245°C 25°C/min → 1295°C 10°C/min → 1315°C	100°C/min puis 50°C/min pour T<1200°C	4,19-4,25
d60-1330C-60MPa-5min_l p. industrielle	70°C/min	100°C/min puis 50°C/min pour T<1200°C	4,53
d60-1330C-60MPa-5min_l p. laboratoire 1,05 Al	70°C/min	100°C/min puis 50°C/min pour T<1200°C	4,19
d60-1330C-60MPa-5min_l p. laboratoire 1 Al	70°C/min	100°C/min puis 50°C/min pour T<1200°C	4,037
d60-1330C-30MPa-7min_l p. laboratoire 1,05 Al	70°C/min	100°C/min puis 50°C/min pour T<1200°C	3,952
d60-1360C-30MPa-7min_l p. laboratoire 1,05 Al	70°C/min	100°C/min puis 50°C/min pour T<1200°C	3,99
d60-1315C-75MPa-2min p. industrielle	75°C/min → 1245°C 25°C/min → 1295°C 10°C/min → 1315°C	100°C/min puis 50°C/min pour T<1200°C	4,57
d60-1315C-75MPa-2min_r p. industrielle	75°C/min → 1245°C 25°C/min → 1295°C 10°C/min → 1315°C	100°C/min puis 70°C/min pour T<800°C	4,54
1-4_d60-1315C-75MPa-2min_r p. laboratoire 1,05 Al	75°C/min → 1245°C 25°C/min → 1295°C 10°C/min → 1315°C	100°C/min puis 70°C/min pour T<800°C	4,16-4,22
1-3_d60-1315C-75MPa-2min_l p. laboratoire 1,05 Al	75°C/min → 1245°C 25°C/min → 1295°C 10°C/min → 1315°C	50°C/min	4,18-4,22
1-3_d60-1360C-75MPa-2min_l p. laboratoire 1,05 Al	75°C/min → 1290°C 25°C/min → 1340°C 10°C/min → 1360°C	50°C/min	4,26

### III.3. Caractérisations microstructurales des lots de matières densifiés

L'ensemble des lots de matière densifiés selon les conditions expérimentales décrites ci-dessus (Tableau III-15) a été caractérisé par microscopie optique afin de déterminer les taux surfaciques de phases secondaires et de les comparer à ceux obtenus par affinement Rietveld. La distribution de taille de grains a aussi pu être déterminée par microscopie optique. Pour ce faire, 5 images ont été prises pour chaque lot de matière en lumière blanche ainsi qu'en lumière polarisée circulaire permettant ainsi l'analyse d'une surface supérieure à 0,25 mm<sup>2</sup>. L'ensemble des caractérisations microstructurales

détaillées ci-après a été réalisé à la surface d'échantillons prélevés selon le plan de prélèvement présenté Figure III-24.

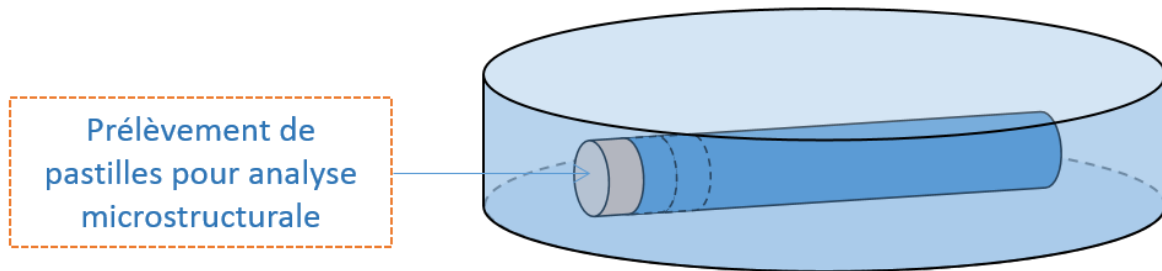


Figure III-24 : Plan de prélèvement d'échantillons pour l'analyse microstructurale en surface

### III.3.a. Distribution de tailles de grains

Les observations en lumière polarisée permettent d'établir une distribution de tailles de grains. Pour chaque lot de matière, les surfaces moyennes des grains, le numéro ASTM et le diamètre équivalent des disques représentatifs des grains sont donnés dans le Tableau III-16. Une condition de densification de référence est donnée par les pastilles *d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al*. Les éléments en caractère gras dans les données ci-après détaillent les paramètres différant de cette condition.

## Chapitre III : Elaboration d'échantillons denses et caractérisation microstructurale

Tableau III-16 : Evaluation de la surface moyenne du numéro ASTM moyen ainsi que du diamètre équivalent des disques représentatifs des grains pour l'ensemble des lots de matière de 60 mm de diamètre mis en œuvre dans le cadre d'essais de résistance à l'oxydation et d'essais mécaniques

	Lot de matière	Surface moyenne ( $\mu\text{m}^2$ )	N° ASTM	Diamètre équivalent ( $\mu\text{m}$ )
Lots de matière densifiés en amont de cette étude	1_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al	14,15	13,06	4,22
	2_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al	12,51	13,20	3,98
	3_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al	11,87	13,26	3,89
	4_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al	14,75	12,93	4,33
Lots de matière densifiés au cours de cette étude	<b>d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle</b>	8,93	13,65	3,37
	d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al	6,98	14,00	2,98
	<b>d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al</b>	16,52	12,82	4,58
	d60-1330C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al	12,52	13,20	3,99
	d60-1360C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al	12,04	13,25	3,91
	<b>d60-1315C-75MPa-2min p. Industrielle</b>	15,34	12,93	4,39
	5_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al	11,92	13,27	3,89
	<b>d60-1315C-75MPa-2min_r p. Industrielle</b>	11,15	13,36	3,75
	1_d60-1315C-75MPa-2min_r p. laboratoire 1,05 Al	8,64	13,70	3,31
	2_d60-1315C-75MPa-2min_r p. laboratoire 1,05 Al	9,35	13,60	3,45
	3_d60-1315C-75MPa-2min_r p. laboratoire 1,05 Al	10,03	13,50	3,57
	1_d60-1315C-75MPa-2min_l p. laboratoire 1,05 Al	10,71	13,40	3,69
	2_d60-1315C-75MPa-2min_l p. laboratoire 1,05 Al	10,00	13,51	3,56
	3_d60-1315C-75MPa-2min_l p. laboratoire 1,05 Al	10,17	13,48	3,59
	<b>d60-1360C-75MPa-2min_l p. laboratoire 1,05 Al</b>	13,23	13,12	4,10

Le Tableau III-16 indique que l'ensemble des lots de matière produits par frittage naturel couplé à une densification par SPS présentent des numéros ASTM compris entre 12,82 et 14,00.

Les observations effectuées en lumière polarisée sur l'ensemble des lots de matière ont permis de mettre en évidence une large distribution en tailles de grains, la dimension maximale obtenue pour un grain étant de 60  $\mu\text{m}$ . Cependant, la distribution en tailles de grains est majoritairement resserrée en dessous de 2  $\mu\text{m}^2$  (diamètre équivalent de 1,6  $\mu\text{m}$ ). En effet, cette population de tailles de grains représente en moyenne 50% des grains dans le cas du lot **d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al** qui présente pourtant la surface moyenne de grains la plus élevée. Le lot de matière **d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al**, produit dans les mêmes conditions présente, quant à lui, la valeur de surface moyenne la plus faible. Pour ce lot de matière, la population de grains présentant une surface inférieure à 2  $\mu\text{m}^2$  représente environ 53% des grains.

Les lots de matière synthétisés à partir de poudre industrielle présentent des tailles de grains plus élevées que ceux réalisés dans les mêmes conditions à partir des deux poudres laboratoire.



Il n'est pas possible de conclure quant à la croissance de grains au cours de la densification pour les lots issus de poudres laboratoire car la taille moyenne des grains évaluée à l'aide d'analyses d'images demeure proche de la valeur moyenne de taille de particules de la poudre initiale évaluée grâce à la granulométrie laser (voir Figure III-4). Dans le cas de la poudre industrielle, cette conclusion est aussi applicable excepté pour le lot de matière *d60-1315C-75MPa-2min p. Industrielle* présentant une taille de grain relativement éloignée de cette valeur moyenne ce qui pourrait impliquer un grossissement des grains au cours du frittage. Cependant, les résultats obtenus à partir du traitement d'images effectué sur ces lots de matière élaborés à partir de poudre industrielle sont à prendre avec précaution. En effet, les contrastes révélés par la phase MAX comportant de l'étain sont moins marqués que ceux des lots issus de densification de poudre laboratoire (voir Figure III-25). Ces faibles contrastes compliquent ainsi le traitement d'images et sont susceptibles d'altérer les résultats.

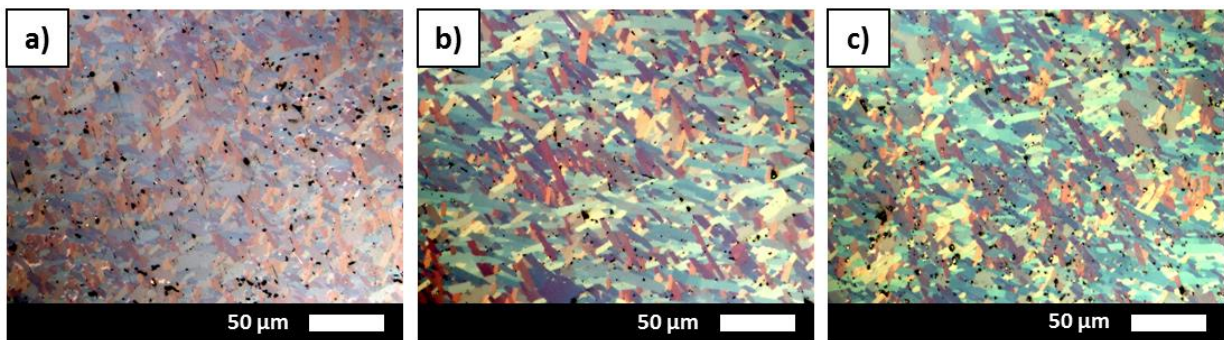


Figure III-25 : Comparaison d'images obtenues en lumière polarisée circulairement pour 3 lots de matière : a) lot d60-1315C-75MPa-2min **p. Industrielle** - b) d60-1315C-75MPa-2min **p. laboratoire 1 Al** et c) lot d60-1315C-75MPa-2min **p. laboratoire 1,05 Al**

### III.3.b. Nature et teneur en phases secondaires

#### III.3.b.i) Teneur en $TiC$ , $Ti_xAl_y$ et $Al_2O_3$

Des phases secondaires de différentes natures ont pu être identifiées au sein des pastilles de phases MAX à l'issue des étapes de synthèse et de densification par SPS. Les trois types de phases secondaires majoritairement rencontrées – les intermétalliques  $Ti_xAl_y$  (teneurs en x et y variables), l'alumine et le carbure de titane – ont été quantifiés à l'aide d'analyses d'images à partir d'observations en lumière blanche (Tableau III-17). Ces résultats sont comparés aux mesures de porosité fermée (afin d'extraire le taux d'alumine par microscopie optique) et aux quantifications réalisées par affinement Rietveld. Il faut noter que l'ensemble des résultats d'affinement Rietveld, exprimés en % massique, a été converti en données volumiques afin d'être comparé aux résultats d'analyses d'images.



### Chapitre III : Elaboration d'échantillons denses et caractérisation microstructurale

Tableau III-17 : Quantification de la teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + pores, en TiC et en TiAl par analyse d'images de MO en % surfacique extrapolé à un % volumique (A.R. : Affinement Rietveld)

	Lot de matière	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + pores MO	% TiC MO	% Ti <sub>x</sub> Al <sub>y</sub> MO	% pores fermés	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> A.R.	% TiC A.R.
Lots de matière densifiés en amont de cette étude	1_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al	2,04	<b>1,79</b>	0,04	0,7	2,0	4,7
	2_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al	3,71	0,40	<b>0,02</b>	1,4	<b>0</b>	1,1
	3_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al	4,15	0,39	0,14	0,5	<b>0</b>	0,4
	4_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al	3,74	0,43	0,25	1,5	traces	<b>traces</b>
Lots de matière densifiés au cours de cette étude	<b>d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle</b>	4,08	<b>0</b>	0,85	2,4 – 4,2	1,9 – 2,7	<b>0</b>
	d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al	3,55	0,04	0,26	1,4 – 7,9	0 – 0,3	0,8 – 2
	<b>d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al</b>	<b>1,45</b>	0,97	0,61	-1,4 – 5,2	0 – 0,4	1,7 – 11,4
	d60-1330C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al	<b>6,13</b>	0,19	0,57	<b>7,1 – 7,5</b>	0 – 0,9	0 – 0,2
	d60-1360C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al	5,24	0,12	0,64	<b>6 – 7,7</b>	0 – 0,9	<b>0</b>
	d60-1315C-75MPa-2min p. Industrielle	1,49	0,02	4,77	2,2 – 3,1	<b>0</b>	<b>0</b>
	5_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al	2,39	0,28	0,27	0 – 1,4	<b>0</b>	0,9
	d60-1315C-75MPa-2min_r p. Industrielle	2,69	<b>0</b>	<b>5,48</b>	1,7 – 2,9	1,3	<b>0</b>
	1_d60-1315C-75MPa-2min_r p. laboratoire 1,05 Al	3,68	0,08	0,38	1,2 – 1,9	1,6	0,1
	2_d60-1315C-75MPa-2min_r p. laboratoire 1,05 Al	4,19	0,11	0,24	1,2 – 2,2	1,6	0,1
	3_d60-1315C-75MPa-2min_r p. laboratoire 1,05 Al	4,93	0,34	0,21	1,0	1,6	0,1
	1_d60-1315C-75MPa-2min_l p. laboratoire 1,05 Al	4,38	0,29	0,93	1,7	1,3	<b>traces</b>
	2_d60-1315C-75MPa-2min_l p. laboratoire 1,05 Al	5,18	0,01	0,35	1,2	1,2	0,1
	3_d60-1315C-75MPa-2min_l p. laboratoire 1,05 Al	2,46	0,28	0,99	0,7	1,4	0,1
	d60-1360C-75MPa-2min_l p. laboratoire 1,05 Al	2,48	<b>0</b>	0,44	-0,2	1,4	0,1

La porosité déterminée par analyse d'images et renseignée dans la première colonne de résultats représente un taux de pores global, les pores fermés n'étant pas, par cette technique, dissociables des pores ouverts.

L'ensemble des résultats présentés Tableau III-17 indique une bonne cohérence entre les données obtenues par affinement Rietveld et celles déterminées par analyse d'images de MO en lumière blanche. Pour l'ensemble des lots de matière densifiés par SPS, la teneur globale en pores et phases

secondaires est comprise entre 2,9 % (lot *d60-1360C-75MPa-2min\_l p. laboratoire 1,05 Al*) et 8,2 % (lot *d60-1315C-75MPa-2min\_r p. Industrielle* riche en TiAl). Les pastilles produites présentent donc une pureté comprise entre 91,8 % et 97,1 %. L'analyse d'images confirme la présence d'une forte porosité au sein du lot *d60-1330C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al* (le plus poreux). Le lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al* est ici caractérisé par la teneur la plus faible en alumine et en pores (ici associés) confirmant les hétérogénéités microstructurales au sein du lot de matière densifié, la porosité pouvant atteindre 5,2 %. La proportion maximale en carbure de titane est retrouvée dans le lot de matière *1\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al* ce qui est cohérent avec les résultats Rietveld. Le lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al*, ayant été élaboré de telle manière à contenir une proportion non négligeable de carbure de titane, présente quant à lui un taux s'élevant à environ 1 %, ce qui est inférieur à l'ensemble des données obtenues sur ce lot de matière par affinement Rietveld. Ce résultat peut être représentatif des hétérogénéités précédemment observées sur des échantillons prélevés à plusieurs endroits dans la pastille. De plus, une dispersion fine et homogène en carbure de titane est observée dans cet échantillon et dans quelques zones du lot *1\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al*. Les couleurs et contrastes du carbure de titane, paramètres d'analyses d'images utilisés pour la segmentation, sont alors difficiles à dissocier de la phase MAX ce qui complique la quantification et peut engendrer une sous-estimation de la teneur en phases secondaires.

Plusieurs lots de matière ont pu, par ailleurs, être analysés par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) pour quantifier les éléments Ti et Al et par analyse instrumentale des gaz (IGA) pour mesurer les éléments C et O. Un échantillon prélevé juste après l'étape de frittage naturel des poudres de TiC, Ti et Al a de plus été analysé selon ces deux méthodes afin de déterminer l'influence de l'étape de densification par SPS sur la composition de l'échantillon. Les résultats de ces analyses sont donnés dans le Tableau III-18.

## Chapitre III : Elaboration d'échantillons denses et caractérisation microstructurale

Tableau III-18 : Résultats de quantifications atomiques par ICP-OES et IGA des éléments en présence dans les échantillons frittés (\* : hors Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Lot de matière	Post frittage naturel	1_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al	2_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al	3_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al	d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle	d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al	d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al	d60-1330C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al	d60-1360C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al
% at Ti	49,38	49,22	48,33	49,16	47,21	48,59	49,08	49,30	49,05
% at Al	17,49	14,71	15,01	16,00	15,56	16,35	15,56	16,28	16,08
% at C	32,11	33,27	34,00	33,17	31,43	33,39	33,77	32,76	33,24
% at O	1,02	2,80	2,65	1,67	2,65	1,67	1,58	1,65	1,63
% at Sn					3,16				
% at Ti*	50,23	51,63	50,57	50,57	49,39	49,98	50,41	50,70	50,42
% at Al*	17,10	13,47	13,86	15,31	14,43	15,67	14,90	15,61	15,42
% at C*	32,66	34,90	35,57	34,12	32,88	34,35	34,69	33,69	34,17
% at Sn*					3,31				
% vol (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1,15	3,20	3,06	1,91	3,12	1,91	1,81	1,88	1,86

Les résultats d'analyses des éléments par ICP-OES et IGA permettent de mettre en évidence la présence d'une quantité non négligeable d'oxygène au sein des échantillons. Cet élément est majoritairement rencontré dans les échantillons sous forme d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme observé précédemment. Son dosage permet donc d'évaluer la teneur en alumine des échantillons analysés et de déterminer une composition atomique de la phase MAX ne prenant pas en compte l'aluminium présent au sein des inclusions d'alumine (voir Tableau III-18).

Le taux d'alumine déterminé par cette méthode dans l'ensemble des échantillons est supérieur à celui obtenu par affinement Rietveld. En effet, les diffractogrammes obtenus lors de l'analyse des échantillons de phases MAX densifiés par SPS démontrent la présence d'alumine sous forme de traces. Cependant, la méthode d'affinement Rietveld présente une incertitude liée à la limite de détection lors de l'analyse, la limite de détection en DRX étant généralement de l'ordre de quelques pourcents. Les mesures obtenues par ICP-OES et IGA sont donc plus précises et représentatives de la chimie du matériau.

Les lots *1\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al*, *2\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al* et *d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle* présentent les taux d'oxygène les plus élevés tandis que les échantillons densifiés à partir des poudres synthétisées au laboratoire dans le cadre de cette étude présentent des taux d'oxygène réduits dans le matériau final, taux comparables au lot *3\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al*. Un dosage de l'oxygène réalisé sur le lot de matière *5\_d60-*

*1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al* confirme la faible teneur de cet élément au sein des matériaux densifiés au cours de cette étude.

La composition des divers échantillons a enfin pu être comparée à la composition théorique de la phase MAX :  $Ti_{50}Al_{16,7}C_{33,3}$ . L'ensemble des échantillons (\* hors  $Al_2O_3$ ) présente une légère sur-stœchiométrie en Ti et C et donc une sous-stœchiométrie en Al à l'exception des lots *d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle* et *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al*. Ceci peut s'expliquer par la faible teneur en TiC et TiAl de ces deux lots de matière (voir Tableau III-17). Le lot *1\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al* présente la sous-stœchiométrie en Al la plus marquée ce qui se traduit par un taux de TiC plus important comme observé par analyse d'images. La stœchiométrie de  $Ti_3AlC_2$  est donc respectée pour l'ensemble des lots densifiés.

### III.3.b.ii) Nature des phases secondaires ponctuelles

En plus des phases secondaires principales référencées précédemment, d'autres phases secondaires plus ponctuelles ont pu être mises en évidence dans les matériaux densifiés à l'aide d'observations MEB et de cartographies chimiques. L'ensemble de ces phases secondaires est observable en Figure III-26.

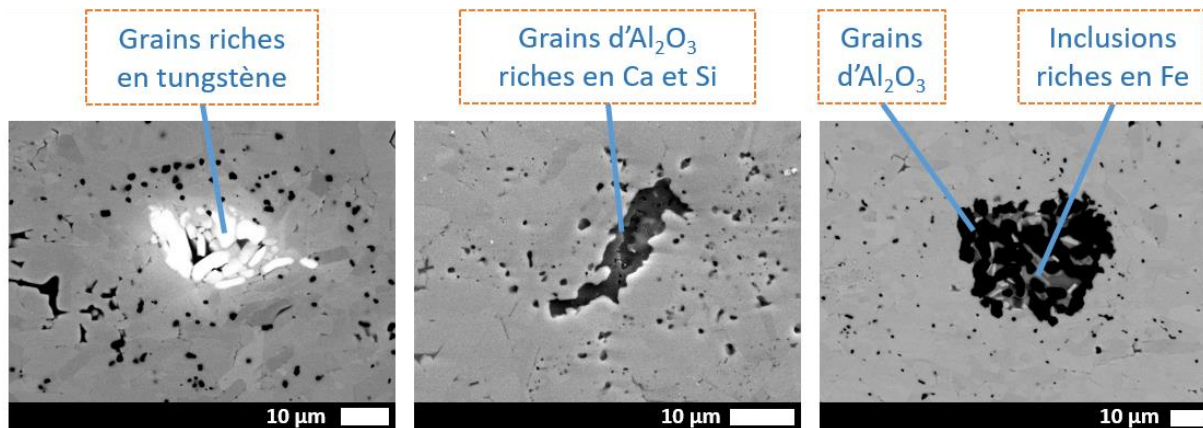


Figure III-26 : Observations MEB à l'aide d'électrons rétro-diffusés d'inclusions ponctuelles présentes dans les pastilles de  $Ti_3AlC_2$  (ici le lot de matière *5\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al*) densifiées par SPS

La première observation montre des grains riches en tungstène. Cet élément est présent sous forme de contamination dans la poudre de TiC commerciale mise en œuvre aux premiers stades de la synthèse. Cette contamination est communément rencontrée dans les poudres de titane ayant été broyées dans une jarre de carbure de tungstène et / ou à l'aide de billes du même matériau (KUDAKA, IZUMI, AND SASAKI 1999). Dans la seconde image, des contaminations en Ca et Si sont observables au sein d'inclusions d'alumine. Ces deux éléments sont présents sous forme d'oxyde dans le pyrex d'encapsulation des poudres utilisé lors du frittage naturel. Il y a donc diffusion du verre au cœur du

matériau malgré l'élimination du verre résiduel par meulage du pourtour des échantillons après frittage naturel. L'alumine observée en présence de ces deux éléments de contamination peut provenir du pyrex initial mais aussi de la réaction d'oxydo-réduction entre le calcium, le silicium et l'aluminium provenant de la phase MAX. Enfin, les phases secondaires riches en fer rencontrées aux abords de certains grains d'alumine peuvent provenir d'une contamination de la poudre initiale ((KUDAKA, IZUMI, AND SASAKI 1999)) ou encore d'une contamination par de la limaille de fer au cours de l'étape de réduction en poudre du matériau semi-massif ( $\approx 50\%$  de porosité) à l'issue du frittage naturel.

### III.3.c. Orientation des grains

Des analyses EBSD ont été réalisées sur plusieurs échantillons du lot *3\_d60-1315C-75MPa-2min\_1 p. laboratoire 1,05 Al* afin d'étudier l'orientation cristallographique des grains à l'issue de la densification par SPS. Une cartographie d'orientation cristalline superposée à la distribution d'indice de qualité correspondante ainsi que la répartition de ces orientations sur une figure de pôle inverse est donnée Figure III-27.

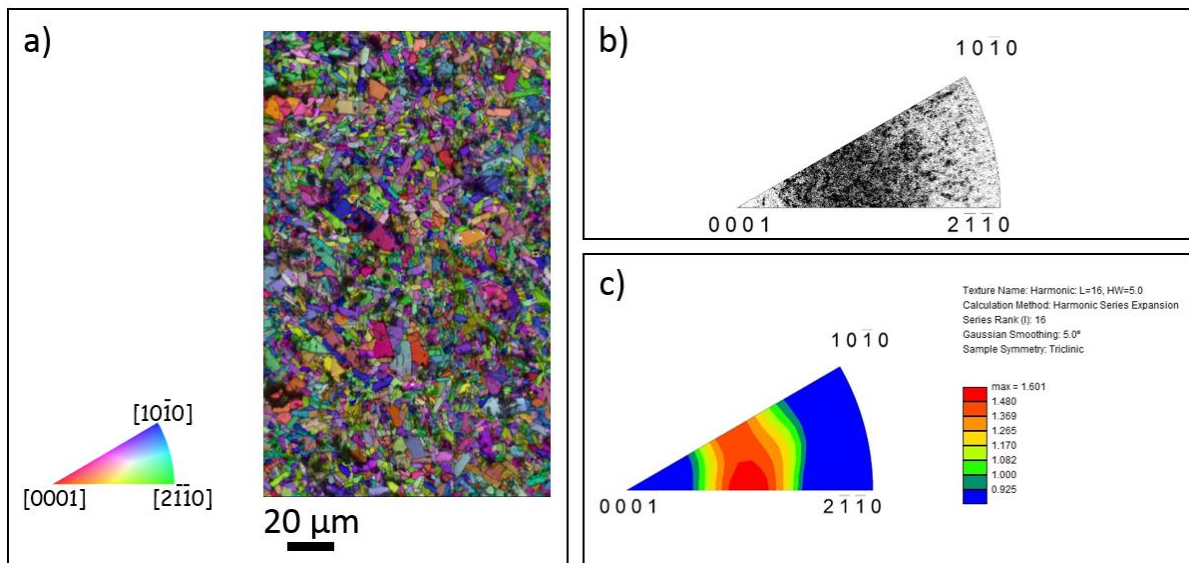


Figure III-27 : Analyses EBSD effectuées sur un échantillon du lot 3\_d60-1315C-75MPa-2min\_1 p. laboratoire 1,05 Al - a) cartographie d'orientation cristalline superposée à la distribution des indices de qualité - b) figure de pôle inverse suivant la normale à la surface - c) fonction de distribution d'orientation représentée sur une figure de pôle inverse codée suivant la normale à la surface

Une première observation de la distribution en taille de grains de la pastille densifiée peut être faite à partir de la Figure III-27-a). De plus, la distribution en orientation cristalline reportée sur une figure de pôle inverse (Figure III-27-b) ainsi que la fonction de distribution d'orientation qui en découle (Figure III-27-c) met en évidence la présence d'une faible texturation au sein de l'échantillon. En effet, peu de grains présentant une orientation basale ou pyramidale sont observés. Cependant, l'indice de texture,

demeure faible (1,6 au maximum contre 1 pour un matériau parfaitement non texturé ; une forte texturation est observée lorsque cet indice dépasse une valeur de 20). De plus, la présence de phases secondaires et d'une large distribution en taille de grains ne permet pas d'étudier indépendamment l'effet de ce paramètre sur les propriétés du matériau.

On considérera donc par la suite que les échantillons testés dans le cadre de cette étude ne présentent pas de texture susceptible d'engendrer des anisotropies de propriétés mécaniques et de propriétés de résistance à l'oxydation.

### III.4. Discussion

Les résultats présentés précédemment démontrent la possibilité d'obtenir des pastilles de phase MAX de grande dimension présentant une faible porosité, à partir de la densification par SPS de poudres de  $Ti_3AlC_2$ . Les résultats discutés dans cette partie sont basés sur la comparaison de teneurs en phases secondaires et de taux de pores évalués à l'aide des méthodes d'analyses d'images avec des mesures de masse volumique par poussée d'Archimède, d'analyses de diffractogrammes par affinement Rietveld et d'analyses ICP-OES et IGA. Les valeurs renseignées sont à considérer avec précaution, l'incertitude de mesure de porosité fermée s'élevant à quelques dixièmes de pourcents dans l'hypothèse où l'ensemble des pores externes sont remplis d'eau et l'incertitude liée à la détermination de la teneur en phases secondaires par affinement Rietveld pouvant atteindre plusieurs pourcents. Cependant, le bon accord entre les valeurs déterminées par l'ensemble de ces méthodes permet une évaluation correcte de l'influence des paramètres mis en jeu.

#### III.4.a. Influence des paramètres de densification

##### III.4.a.i) Influence de la température

Lors d'un frittage sous vide, Pang et al. ont montré la tendance de  $Ti_3AlC_2$  à se décomposer sous forme de TiC et de  $Ti_2AlC$  lorsque la température de densification est supérieure à 1300°C (PANG AND LOW 2010). L'effet de la température de frittage a donc été étudié pour des pastilles de diamètre 20 mm élaborées à partir de poudre industrielle pour des températures comprises entre 1200 et 1400°C. Aucune décomposition de la phase MAX, susceptible de se traduire par la formation de phases secondaires sous forme d'inclusions, n'a été constatée par analyse des diffractogrammes. En revanche, l'augmentation de la température de frittage a conduit à l'obtention de pastilles mieux densifiées. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour des pastilles de diamètre 60 mm. En effet, l'analyse d'images réalisée sur les échantillons prélevés dans les pastilles [1\\_d60-1315C-75MPa-2min\\_I p. laboratoire 1,05 Al](#) à [3\\_d60-1315C-75MPa-2min\\_I p. laboratoire 1,05 Al](#) et sur l'échantillon [d60-1360C-75MPa-2min\\_I p. laboratoire 1,05 Al](#) densifiés dans les mêmes conditions de pression et de temps de



maintien indique une teneur en phases secondaires similaire pour l'ensemble des lots de matière. La densité de la pastille *d60-1360C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 Al* atteste toutefois de la meilleure densification de ce lot de matière. L'étude réalisée par Wang et al. sur la densification de poudre de  $Ti_3AlC_2$  obtenue par frittage naturel fait état de conclusions similaires (W. J. WANG ET AL. 2015). En effet, cette étude montre que, pour des températures de frittage comprises entre 1250 et 1400°C, seule la densité des 4 pastilles densifiées par SPS est différente tandis que les diffractogrammes obtenus ne présentant pas de différence notable. De plus, les auteurs rapportent un taux de pores très différent pour les pastilles densifiées à 1250°C et 1300°C alors que celui-ci évolue peu au-delà de cette température. Ces observations sont en bon accord avec les densités mesurées pour les pastilles *d20-1200C-60MPa-5min* et *d20-1250C-60MPa-5min* présentant une porosité de l'ordre de 7% et les pastilles *d20-1330C-60MPa-5min* et *d20-1400C-60MPa-5min* présentant une porosité comprise entre 0 et 2%. L'augmentation de la température de densification est aussi susceptible de favoriser la croissance des grains. Ainsi Wang et al. ont mis en évidence une augmentation significative de ce paramètre entre 1350 et 1400°C. Ces résultats sont cohérents avec l'augmentation de taille de grains constatée entre les lots de matière *1-3\_d60-1315C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 Al* et le lot de matière *d60-1360C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 Al* provenant du même lot de poudre.

Une cohésion pistons-pastille a pu être mise en évidence lors de l'extraction des pastilles de diamètre 20 mm élaborées à partir de poudre industrielle pour une pression de 60 MPa et pour des températures supérieures à 1330°C ou pour des temps de maintien à 1330°C supérieurs à 10 minutes. Ce même phénomène a été observé pour les lots de matière *d60-1315C-75MPa-2min p. industrielle* et *d60-1315C-75MPa-2min\_r p. industrielle* (2 minutes de temps de maintien et 6 minutes au-delà de 1245°C). Ce phénomène suggère le passage d'une phase en voie liquide au cours de la densification par SPS. Plusieurs hypothèses peuvent être faites quant à l'apparition de cette phase liquide. Une première hypothèse consiste à considérer une décomposition partielle de la phase MAX aux abords de la matrice et des pistons avec passage en voie liquide d'une partie de l'étain présent en substitution de l'aluminium au niveau du site A. En effet, cet élément possède le point de fusion le plus bas (inférieur à 250°C) et la température comme le temps de maintien sont susceptibles d'intervenir dans les cinétiques de décomposition du matériau. De plus, le phénomène d'adhérence est absent lors de la densification de poudre laboratoire dans les mêmes conditions. Une deuxième hypothèse repose sur l'observation par analyse d'images d'une grande quantité d'intermétalliques  $Ti_xAl_y$  pour les lots *d60-1315C-75MPa-2min p. industrielle* et *d60-1315C-75MPa-2min\_r p. industrielle*. Ces espèces sont caractérisées par des stœchiométries en titane et en aluminium variables. Il est ainsi possible de rencontrer au sein d'un même lot de matière des intermétalliques de type  $Ti_3Al$  et  $TiAl_3$ . Dans le cas des pastilles élaborées à partir de poudre industrielle, les intermétalliques de type  $TiAl_3$  sont

majoritaires. D'après le diagramme d'équilibre de phases Ti-Al présenté Figure III-28, le composé  $TiAl_3$  commence à former une phase liquide à partir de 1350°C et un léger excès d'Al fait basculer cette température d'apparition de phase liquide à 665°C.

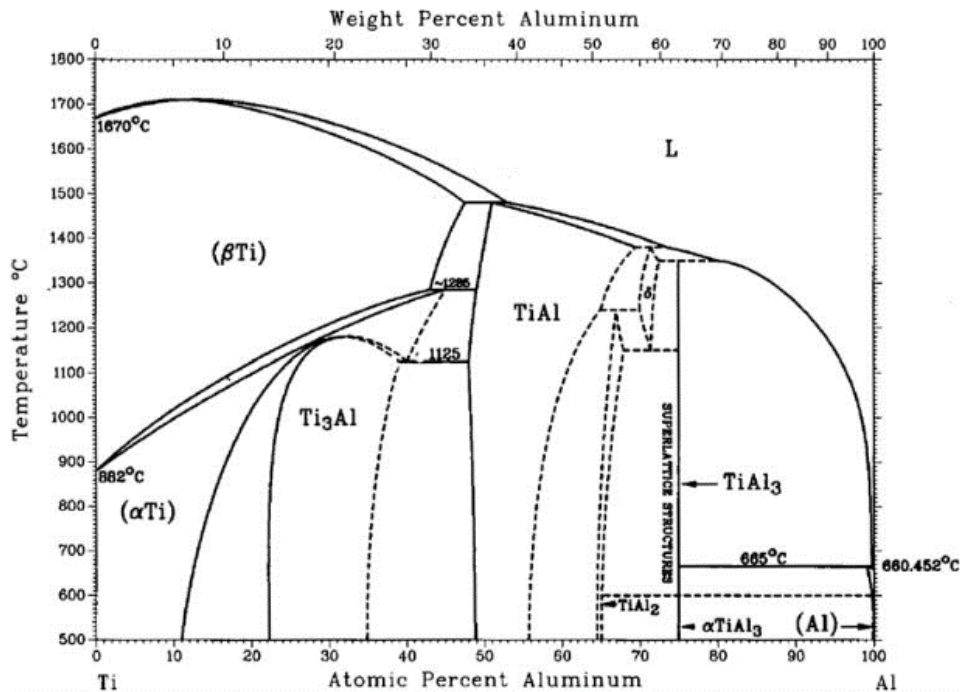


Figure III-28 : Diagramme de phase Ti-Al, d'après J. L. Murray (MASSALSKI ET AL. 1986)

### III.4.a.ii) Influence de la pression

L'effet de la pression, étudié à la fois sur des pastilles de 20 mm et de 60 mm de diamètre suggère une tendance contraire entre les deux géométries. En effet, dans le cas des pastilles de diamètre 20 mm, la diminution de pression associée à une augmentation de temps de maintien de manière à atteindre la stabilisation des pistons, semble permettre une augmentation de la densité finale comme observée lors de la mesure de densité de la pastille *d20-1330C-30MPa-7min*. La porosité de la pastille ainsi densifiée est alors quasi nulle. Des résultats de porosité similaires ont été obtenus par Zhou et al. (A. G. ZHOU, WANG, AND HUNAG 2003) et par Wang et al. (W. J. WANG ET AL. 2015) pour des pastilles densifiées respectivement à 22 et 20 MPa. Cependant, la porosité évaluée dans les pastilles obtenues par ces deux équipes et dans le cas des pastilles de 20 mm est inférieure à celle observée dans le cadre de la densification de pastilles de 60 mm élaborées à partir de poudre de  $Ti_3AlC_2$  laboratoire. Cette porosité plus élevée a pu être, dans un premier temps, décelée par la mesure de densité de la pastille entière avant usinage. Dans un second temps, la mesure de densité d'échantillons de 8 mm de diamètre prélevés dans les grandes pastilles (60 mm) a permis non seulement de mettre en évidence cet écart de densité avec les études menées par les équipes de Zhou et Wang mais aussi de révéler des



hétérogénéités de répartition des pores au sein de la pastille. Cette hétérogénéité se retrouve dans les échantillons prélevés au sein des pastilles de 20 mm. Les densités les plus importantes sont majoritairement obtenues à cœur des pastilles. Cette observation pourrait sous-tendre l'hypothèse d'une inhomogénéité de densification au cours du frittage induite par des différences de températures entre la surface et le cœur des pastilles comme modélisé par Vanmeensel et al. sur une pastille de TiN conducteur (VANMEENSEL ET AL. 2005).

### III.4.a.iii) Influence du temps de maintien

L'étude de l'influence du temps de maintien sur la densification de poudre de  $Ti_3AlC_2$  élaborée par mécanosynthèse a été reportée par Yang et al. Les auteurs ont montré qu'une augmentation du temps de maintien n'engendrait pas d'augmentation de la teneur en phase secondaire (TiC dans ce cas) (C. YANG, JIN, LIANG, AND JIA 2009). Seule une augmentation de la densité a pu être constatée, celle-ci passant de 98,4% de la densité théorique pour un temps de maintien de 5 minutes à 99,4% pour un temps de maintien de 20 minutes. Dans notre étude, l'influence du temps de maintien sur la densification est similaire mais demeure moins sensible puisqu'après 5 minutes de temps de maintien, la densité atteint 97,6% de la densité théorique tandis qu'après 20 minutes, elle atteint 98,2%. En accord avec les résultats de Yang et al., aucune différence notable de teneur en phases secondaires n'a pu être constatée entre les deux pastilles.

## III.4.b. Origine des inclusions

### III.4.b.i) $Ti_xAl_y$

Les intermétalliques  $Ti_xAl_y$  sont observés comme espèces intermédiaires lors de la synthèse de  $Ti_3AlC_2$  par frittage naturel (X. H. WANG AND ZHOU 2002). Ainsi, les phases secondaires de ce type observées par analyses d'images dans la majorité des lots de matière densifiés sont susceptibles de correspondre à des espèces intermédiaires n'ayant pas réagi avec du carbure de titane au cours de la synthèse. Les temps de maintien courts à hautes températures en SPS et l'isolement des différentes phases secondaires au sein de la poudre de phase MAX limitent la réaction entre les intermétalliques et le TiC pour former la phase MAX. Une augmentation du temps de maintien lors de la synthèse par frittage naturel sera donc à envisager afin de vérifier cette hypothèse.

### III.4.b.ii) $Ti_2AlC$

Il a été montré, au cours des essais de densification menés, que la phase MAX 211 détectée dans la poudre laboratoire 1 Al réagissait en cours de densification et n'était ainsi plus détectée dans le diffractogramme du lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al*. La teneur en TiC observée dans la

poudre initiale et dans le matériau massif final suggère qu'il n'y a pas eu de réaction entre les deux types de phases secondaires. En effet, le lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al* élaboré dans les mêmes conditions ne présente qu'une faible quantité de TiC (0,8 – 2% volumique). Cette phase secondaire ne provient donc pas de la décomposition de la phase MAX tout comme le TiC observé dans le lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al*. La phase MAX 211 a donc réagi pour former de la phase 312. Zhou et al. décrivent la capacité de  $Ti_2AlC$  à former la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  sous l'effet de l'évaporation de l'aluminium (A. G. ZHOU, WANG, AND HUANG 2003) ce qui explique très probablement notre résultat.

#### III.4.b.iii) $Al_2O_3$

L'échantillon recueilli à l'issue du frittage naturel présente un taux d'alumine inférieur aux autres échantillons comme observée via les analyses ICP-OES et IGA indiquant une contamination par l'oxygène au cours de la densification par SPS sous vide secondaire. La contamination en oxygène observée à l'issue du frittage naturel peut provenir d'une oxydation préalable des poudres de départ. En effet, une contamination des poudres par de l'alumine amorphe est susceptible d'intervenir au cours des étapes de préparation en amont du frittage et une cristallisation de cette alumine peut se produire au cours de cette étape de frittage. D'autre part, cette contamination par de l'alumine peut résulter d'un vide dégradé au sein de la capsule, le vide étant mesuré sur le montage en amont de la capsule.

#### III.4.b.iv) TiC

Pang et al. ont montré dans leur étude que la décomposition de  $Ti_3AlC_2$  sous vide s'accompagne de la formation de TiC et de  $Ti_2AlC$  (PANG AND LOW 2010). Si aucune conclusion ne peut être tirée au regard de la teneur en TiC des lots élaborés à partir de la poudre laboratoire 1,05 Al, l'absence de phase MAX 211 suggère une absence de décomposition de la phase MAX au cours de l'ensemble des cycles de densification réalisés au cours de cette étude. La bonne concordance entre les teneurs en carbure de titane de la poudre laboratoire 1 Al (2,4 % massique) et du lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al* (moyenne de 3,6 % massique déterminée à partir de 5 échantillons prélevés dans le lot de matière) indique de plus que les carbures en présence ne proviennent pas d'une décomposition de  $Ti_3AlC_2$ .

D'autre part, plusieurs lots de matière ont présenté, avant usinage, un taux anormal de carbure de titane à leur surface (y compris le lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al* riche en TiC). Les pastilles étant uniquement rectifiées et polies grossièrement avant une première analyse DRX afin d'éliminer le papyex résiduel, la matière analysée est donc celle en contact direct avec ce dernier. Une hypothèse concernant la formation de ces carbures en surface serait de considérer le papyex comme contaminant possible au cours du frittage. En effet, des effets de contamination par le carbone des

pistons ou des feuilles de graphite permettant d'éviter le contact poudre - pistons ont déjà été rapportés dans le cas de frittage de céramiques transparentes (BERTRAND ET AL. 2014; BISWAS ET AL. 2016). Cependant, le carbone ne présente pas de réactivité avec les matériaux mis en jeu, il est donc retrouvé sous forme de particules au sein de la pastille à l'issue du traitement par SPS. En revanche, le carbone graphite devient réactif au-delà de 1000°C comme observé par Wang et al. lors de l'étude des espèces intermédiaires formées au cours de la synthèse de  $Ti_3AlC_2$  (X. H. WANG AND ZHOU 2002). La présence d'intermétalliques en surface et la tendance du carbone à réagir à ces températures favoriseraient donc, en présence de carbone graphite (dont la source est ici le papyex), la formation de carbures ternaires de type  $Ti_xAl_yC_z$ . De plus, la propension de l'aluminium à l'évaporation dans ces conditions de frittage pourrait conduire à la décomposition de ces carbures ternaires et justifier alors le taux anormal de carbure de titane rencontré en surface de certaines pastilles. Des essais complémentaires seraient nécessaires pour valider cette hypothèse. Pour éviter la contamination du carbone en surface, des feuilles de nature différente peuvent être employées en substitution des feuilles de graphite. L'utilisation de feuilles de tantale, comme indiqué dans les travaux mis en œuvre par Bertrand et al., est à proscrire au vu d'une substitution possible du Ti par le Ta pour former les phases MAX  $Ta_2AlC$  ou  $Ta_3AlC_2$  (BERTRAND ET AL. 2014). En revanche, l'utilisation de feuilles de platine pourrait être envisagée (BISWAS ET AL. 2016).

Il est à noter que le lot de matière [1\\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al](#) et le lot de matière [d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al](#), présentant les plus fortes teneurs en TiC, combinent de plus les tailles de grains les plus élevées et les teneurs en  $Al_2O_3$  + pores les plus faibles. Aucune hypothèse ne permet, à ce jour et au vu des résultats de stabilité de la teneur en TiC, d'expliquer l'association de ces trois paramètres.

### III.4.c. Analyse des tailles de grains

#### *III.4.c.i) Validation de la méthode d'analyse microstructurale*

Les analyses EBSD effectuées sur le lot [3\\_d60-1315C-75MPa-2min\\_I p. laboratoire 1,05 Al](#) et présentées Figure III-27 ont été étudiées afin de procéder à une étude comparative des tailles de grains obtenues par cette méthode avec celles obtenues par analyses d'images sur une même zone. La cartographie d'orientation des grains, l'image de MO en lumière polarisée circulairement et le squelette de la microstructure déterminée par analyse d'images sont représentés Figure III-29.

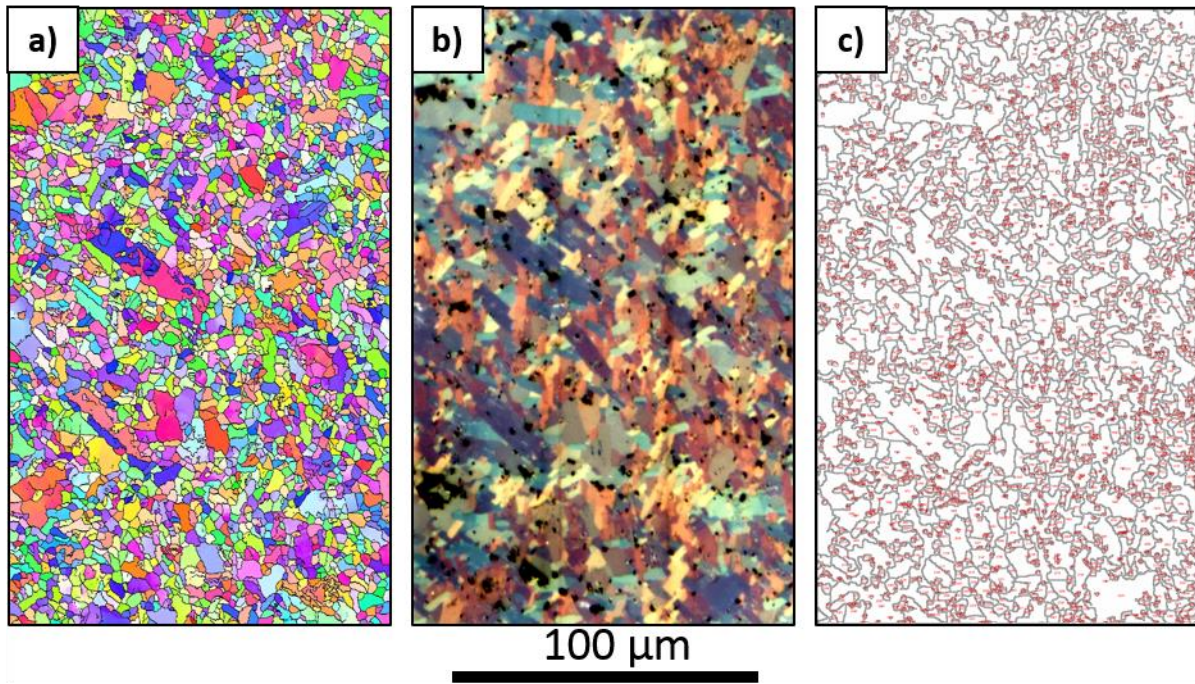


Figure III-29 : Comparisons a) de la cartographie d'orientation des grains obtenue par EBSD, b) de l'image de la microstructure en MO et c) du squelette de la microstructure obtenu par analyses d'images d'un échantillon prélevé au sein du lot 3\_d60-1315C-75MPa-2min\_1 p. laboratoire 1,05 Al

Les numéros ASTM, les valeurs de surfaces moyennes et de diamètre équivalent obtenues à partir du logiciel OIM pour l'EBSO et à partir du traitement d'images de MO sont données dans le Tableau III-19.

Tableau III-19 : Numéros ASTM, surfaces moyennes et diamètre équivalent obtenus à partir du logiciel OIM pour l'EBSO et à partir du traitement d'images de MO

	EBSO	MO
ASTM	13,72	13,67
Surface moyenne ( $\mu\text{m}^2$ )	9,59	8,88
Diamètre équivalent ( $\mu\text{m}$ )	3,23	3,14

Les tailles de grains (numéros ASTM) obtenues par analyse d'images sont en très bon accord avec celles obtenues en EBSD. Les surfaces moyennes et les diamètres équivalents déterminés par analyse d'images sont légèrement inférieurs à ceux évalués par EBSD. A l'inverse, si l'on compare les distributions de surfaces établies à partir des deux méthodes, il est possible d'observer une différence notable entre celles inférieures à  $2 \mu\text{m}^2$  (voir Figure III-30). Pour des raisons de clarté, les grains de surface supérieure à  $50 \mu\text{m}^2$  ne sont pas représentés sur l'histogramme présenté en Figure III-30. Ceux-ci représentent 2,8% des grains définis par analyse d'images, et 1,2% des grains déterminés par EBSD.

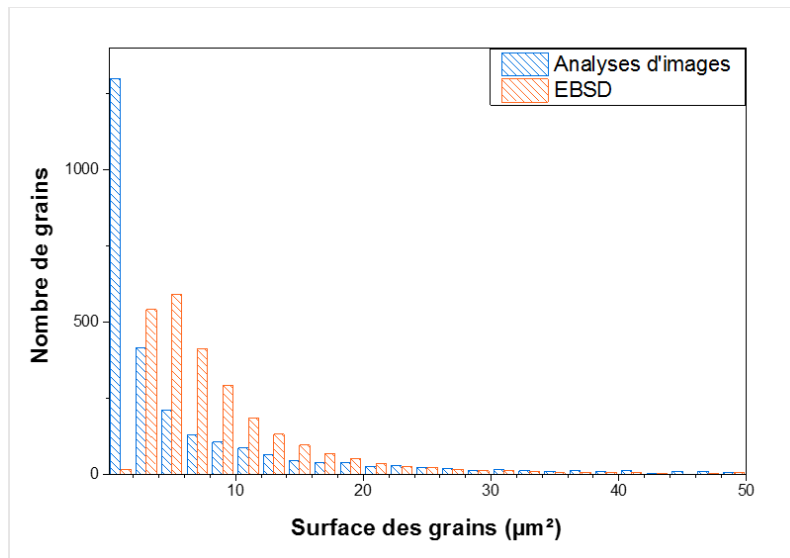


Figure III-30 : Distributions surfaciques des grains déterminées par analyses d'images et par EBSD

En effet, seulement 0,6% des grains contre 48% présentent une surface inférieure à  $2 \mu\text{m}^2$  dans le cas de l'analyse EBSD et de l'analyse d'images respectivement. Cette différence de distribution résulte essentiellement du traitement des images EBSD au préalable à l'analyse des grains. En effet, lors de l'analyse, il arrive que certains pixels soient mal indexés au sein des grains. L'analyse à ce stade surestime le nombre de grains, ces pixels étant considérés comme des grains à part entière. Il est donc nécessaire de procéder à un traitement afin d'éliminer ces pixels. Dans cette étude, tous les grains de taille inférieure à 50 pixels (i. e. : dont la surface est inférieure à  $2 \mu\text{m}^2$ ) ont été supprimés. Cependant, la méthode de traitement étant non itérative, il subsiste des grains de surface inférieurs à  $2 \mu\text{m}^2$  (0,6%) comme observé Figure III-30. Une observation plus fine des squelettes de microstructure obtenus après analyse d'images a montré que de tels grains existent réellement et qu'ils sont susceptibles d'être bien définis par analyse. De plus, la forte proportion de surface de grain inférieure à  $2 \mu\text{m}^2$  est en bon accord avec la proportion de particules de poudre de diamètre inférieur à  $1,72 \mu\text{m}$  (et donc d'aire inférieure à  $2 \mu\text{m}^2$ ). En effet, les résultats de granulométrie permettent d'estimer qu'environ 76% de la population des particules de poudre présente un diamètre inférieur à  $1,72 \mu\text{m}$ . En considérant que le frittage par SPS affecte peu la taille de grains de par sa rapidité et que l'interface entre deux particules de poudres en cours de frittage se manifeste généralement par la formation d'un joint de grain dans la microstructure en formation, il n'est pas étonnant de retrouver des grains aussi fins à l'issue de la densification. Le traitement des données EBSD conduit donc à une surestimation de la taille des autres grains et explique les différences de distribution surfacique observées. Malgré ces différences, les données similaires d'ASTM, de surface moyenne et de diamètre équivalent présentées Tableau III-19 attestent d'une bonne cohérence des données déterminées par analyse d'images, ceci malgré des étapes de traitement demeurant à optimiser.



III.4.c.ii) Etude de l'hétérogénéité microstructurale

La cartographie EBSD réalisée sur le lot 1\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 A et présentée en Figure III-31-a confirme l'existence d'une forte hétérogénéité de tailles de grains comme précédemment observé. Cette hétérogénéité est caractéristique de la large distribution en tailles de grains des échantillons. Si la taille de grains est peu affectée par le frittage, il est possible que les zones à gros grains proviennent des particules de poudres de  $Ti_3AlC_2$  les plus volumineuses comme observé par granulométrie laser (cf Figure III-4). Le tamisage des poudres en amont pourrait donc permettre de limiter cette hétérogénéité microstructurale.

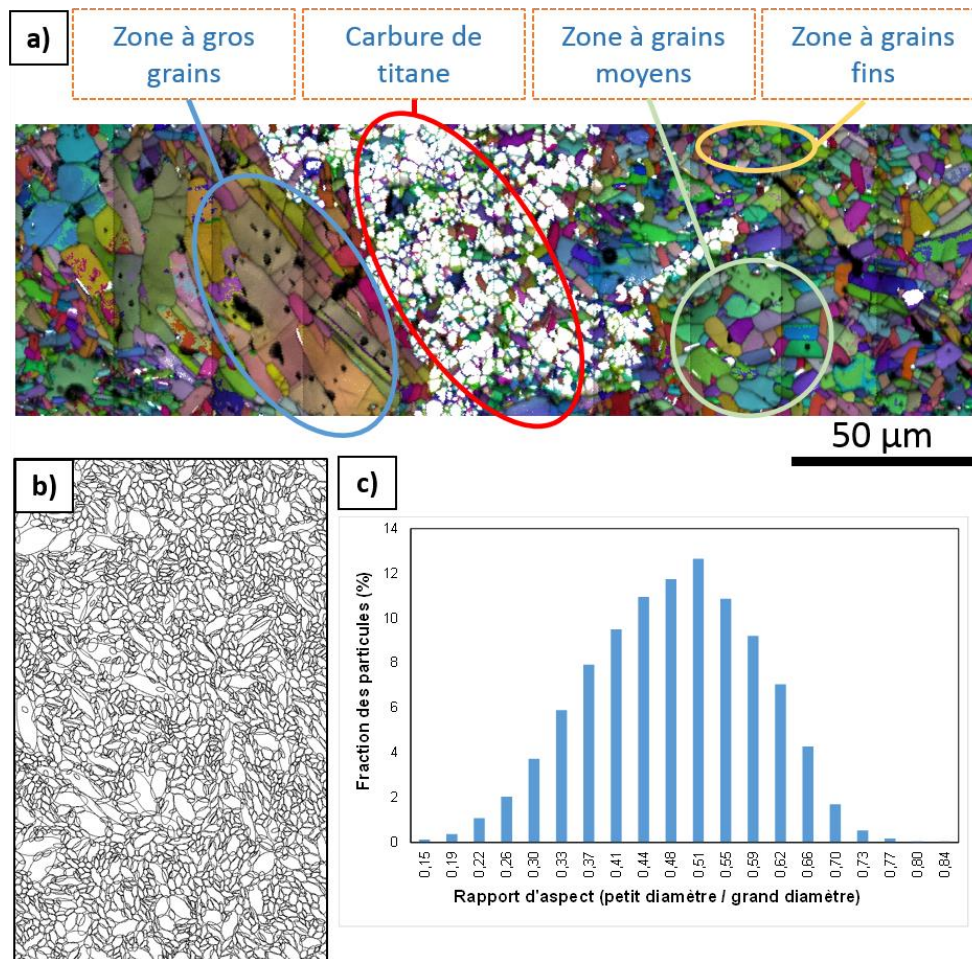


Figure III-31 : a) Cartographie EBSD sur le lot 1\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 A présentant une large distribution de tailles de grains - b) assimilation des grains définis par analyse EBSD à des ellipses sur une zone du lot 3\_d60-1315C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 A à des ellipses - c) Rapport d'aspect de ces ellipses représentatives

Les indications de surface moyenne, de numéro ASTM et de diamètre équivalent étudiées ici sont essentiellement données à titre comparatif. En effet, l'ensemble des échantillons présente une large distribution en taille de grains se traduisant par un écart type de diamètre équivalent du même ordre de grandeur que la valeur de diamètre.

De plus, les grains de phase MAX possèdent des morphologies fortement anisotropes. En effet, la plupart des grains sont caractérisés par une forme allongée le long du plan de base et fine selon l'axe c. Cette anisotropie se retrouve à plusieurs échelles puisqu'observée au niveau de la maille cristalline, elle gouverne la croissance des grains et donc leur morphologie finale. La densification par métallurgie des poudres assure, en outre, l'élaboration d'une pastille présentant une texture faible voire inexistante. Ainsi, les grains orientés de façon aléatoire peuvent présenter des tailles de grains différentes suivant le plan d'observation. La Figure III-31-b présente une analogie de ces grains à des ellipses. La distribution des rapports « petit diamètre / grand diamètre » des ellipses analogues est représentée en Figure III-31-c. Ce rapport est en moyenne de 0,5 ce qui confirme l'anisotropie des grains observée. Dans ces conditions, il est difficile de déterminer une taille de grains moyenne. Le numéro ASTM étant basé sur une morphologie de grains de type équiaxe, il est donc nécessaire de considérer prudemment les résultats obtenus par EBSD et analyses d'images détaillés précédemment, ceux-ci étant essentiellement utilisés de manière à comparer les lots de matière densifiés.

Au-delà de la large distribution en tailles de grains, la Figure III-31-a met en évidence la présence de phases secondaires présentant des dimensions de l'ordre de plusieurs dizaines voire centaines de micromètres. Bien que le traitement d'images ait été réalisé sur 5 images et donc sur une zone supérieure à 0,25 mm<sup>2</sup> afin d'intégrer les singularités microstructurales, la DRX permet d'analyser une aire mais aussi une profondeur de matière plus importante (de l'ordre de quelques microns). Cependant, les analyses par affinement Rietveld ne permettent pas d'intégrer les espèces en faibles quantités ou les espèces amorphes. Enfin, l'analyse MEB, réalisée sur des zones plus réduites, permet d'identifier la nature chimique de phases secondaires plus singulières relatives aux procédés employés et aux poudres initialement utilisées lors la synthèse de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. La combinaison de l'ensemble de ces méthodes est donc nécessaire pour définir précisément la microstructure des pastilles.

### III.5. Bilan

Les paramètres de densification de  $Ti_3AlC_2$  par SPS ont été optimisés à partir du frittage de pastilles de diamètre 20 mm élaborées à partir de poudre industrielle de  $Ti_3Al_{1-x}Sn_xC_2$  (avec  $0,20 < x < 0,24$ ). Ces paramètres ont de plus été validés sur des pastilles de 60 mm de diamètre élaborées à partir de trois poudres : la poudre industrielle et deux poudres synthétisées en laboratoire présentant une stœchiométrie de 1 (excédent de TiC) et 1,05 en Al.

Il a été montré qu'une augmentation de température, de pression ou de temps de maintien en température ne modifie pas significativement la teneur en phases secondaires mais réduit le taux de porosité. De plus, l'utilisation d'une vitesse de montée en température progressive aux abords de la température de densification maximale se traduit par une augmentation de la densité finale. Le passage d'une vitesse de refroidissement de l'ordre de  $70^\circ C/min$  à  $100^\circ C/min$  engendre la fissuration des pastilles de 60 mm de diamètre au cours de l'usinage par électroérosion de par les contraintes résiduelles induites. Le cycle « modèle » finalement sélectionné fait intervenir une montée progressive en température jusqu'à  $1315^\circ C$ , une stabilisation de 2 minutes à une pression de 75 MPa et un refroidissement de l'ordre de  $70^\circ C/min$ .

Les analyses d'images en MEB – couplé ou non à un détecteur EBSD – et en MO ont permis de mettre en évidence une hétérogénéité microstructurale caractéristique de l'ensemble des échantillons densifiés. Ainsi, de larges distributions de tailles de grains ont été relevées ainsi que des proportions en phases secondaires majoritaires ( $Al_2O_3$ ,  $Ti_xAl_y$  et TiC) et pores variant significativement suivant les zones de prélèvement. Ces dernières valeurs, obtenues à l'aide d'affinement Rietveld et de mesure de masse volumique par poussée d'Archimède, présentent un bon accord avec les résultats obtenus par analyse d'images bien qu'étant caractérisés par des incertitudes non négligeables. Les densités obtenues pour les échantillons prélevés à cœur de pastilles sont sensiblement plus importantes que celles d'échantillons prélevés en surface suggérant ainsi l'existence de gradients de densification entre le cœur et la surface. Cependant, le nombre d'échantillons analysés ne permet pas d'affirmer de façon univoque la tendance observée. Les tailles de grains les plus importantes ont été obtenues pour les échantillons contenant les teneurs en TiC les plus importantes et les teneurs en  $Al_2O_3$  les plus faibles.

Des phases secondaires supplémentaires provenant des poudres initiales et des étapes de synthèse ont pu être observées. On relève ainsi la présence de grains riches en tungstène (impureté de la poudre de TiC initiale), de grains riches en Ca et Si (provenant du verre d'encapsulation) et de grains riches en fer (provenant du TiC initial ou de la contamination par de la limaille de fer lors de la réduction en poudres).

Enfin, les résultats de tailles de grains obtenus par traitement d'images ont été comparés à ceux obtenus par EBSD. Les résultats similaires de surface moyenne de grains, de diamètre équivalent et de



numéro ASTM obtenus au travers des deux méthodes permet de valider l'utilisation de traitement d'images dans le cadre d'une étude comparative.

---

---

## Chapitre IV. Résistance à l'oxydation

---

---

Ce chapitre décrit les principaux résultats d'oxydation obtenus sur des échantillons de  $Ti_3AlC_2$ , dont la synthèse est décrite au chapitre III, et testés selon différentes conditions opératoires (température, cyclage thermique ou palier isotherme, environnement d'essai ...). Ces résultats sont notamment décrits au moyen de la caractérisation des couches d'oxydes formées et des variations de cinétiques associées. Les nombreux paramètres identifiés comme étant susceptibles d'influencer le comportement en oxydation seront discutés individuellement lors de points intermédiaires développés dans ce chapitre, afin de pouvoir dans un second temps dégager les paramètres dominant les comportements observés lors d'une discussion générale.

Une première partie est axée sur l'influence de la température sur la couche d'oxyde formée en termes de nature et structure des oxydes formés au cours d'oxydations isotherme et cyclique.

Dans une seconde partie, l'oxydation de différents lots de matière est étudiée afin de déterminer l'impact des caractéristiques microstructurales telles la nature et le taux de phases secondaires, de pores ou encore l'influence de la taille de grains et de l'orientation cristalline sur les oxydes formés et sur les cinétiques d'oxydation.

Les résultats obtenus sont discutés dans une dernière partie afin d'expliquer les mécanismes intervenant lors de l'oxydation de  $Ti_3AlC_2$  et les différences de résistance à l'oxydation observées.

<b>CHAPITRE IV. RESISTANCE A L'OXYDATION</b> .....	<b>151</b>
IV.1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE .....	153
IV.1.a. Oxydation isotherme.....	153
IV.1.b. Oxydation cyclique.....	162
IV.1.c. Discussion sur l'influence de la température .....	166
IV.2. INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE .....	167
IV.2.a. Phases secondaires et solution solide .....	168
IV.2.b. Taille des grains .....	182
IV.2.c. Porosité et rugosité.....	186
IV.2.d. Orientation cristalline .....	197
IV.2.e. Discussion générale sur l'influence de la microstructure .....	200
IV.3. DISCUSSION ET CONCLUSION.....	201
IV.3.a. Oxydation protectrice .....	202
IV.3.b. Oxydation non protectrice .....	203
IV.3.c. Quelle place pour les phases MAX ? .....	206
IV.4. BILAN.....	209

### IV.1. Influence de la température

Il a pu être mis en évidence au cours de l'étude bibliographique que la température influe fortement sur la nature des oxydes formés à la surface de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  et sur leur proportion. Aux températures intermédiaires (500-700°C), les différentes formes allotropiques d'oxyde de titane formées, à savoir l'anatase et le rutile, engendrent des contraintes thermiques au sein de la couche d'oxyde susceptibles de conduire à la formation de fissures dans son volume. Cependant, à plus haute température (> 700 °C), deux scénarii d'oxydation ont été relevés menant soit à une oxydation catastrophique du matériau, matérialisée par la formation concomitante d'alumine  $\alpha$  et de rutile, soit à la formation d'une couche dense et protectrice d'alumine limitant la cinétique de croissance de la couche d'oxyde. Dans cette étude, l'oxydation d'échantillons de  $Ti_3AlC_2$  a été étudiée à trois températures différentes : 800, 900 et 1000°C. Il est à noter que la température de transition anatase → rutile du  $TiO_2$  est généralement observée entre 600 et 700°C dans le cadre de l'oxydation de phases MAX comportant du titane en site M. Dans cette étude, les températures d'essais sont donc supposées supérieures à cette température de transition.

#### IV.1.a. Oxydation isotherme

Les essais d'oxydation présentés dans cette partie ont été conduits sous air ambiant (air de laboratoire) jusqu'à 1000h de traitement thermique. Les échantillons des lots [2](#), [3](#) et [4\\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al](#) ont été utilisés dans le cadre de ces analyses. Ces lots présentent des caractéristiques microstructurales similaires, c'est pourquoi les échantillons étudiés ne seront pas distingués en fonction de leur lot de matière d'origine. Pour rappel, les oxydes formés ont été analysés par DRX et MEB couplés à des analyses EDS. Plusieurs échantillons ont été oxydés à 800, 900 et 1000°C et retirés à intervalles de temps réguliers entre 24 et 1000h pour mesurer leur masse et être analysés. Les gains de masse obtenus pour l'ensemble des échantillons testés à ces trois températures sont donnés en Figure IV-1.

Après 300h d'oxydation à 900 et 1000°C, le gain de masse atteint un plateau pour l'ensemble des échantillons analysés, ce dernier étant plus élevé à 1000°C qu'à 900°C (Figure IV-1). En revanche à 800°C, l'évolution du gain de masse semble indiquer l'existence de trois stades d'oxydation :

- ❖ Un premier stade d'oxydation entre 0 et 150h marqué par une faible augmentation de la prise de masse et une première stabilisation
- ❖ Un deuxième stade entre 150 et environ 500h marqué par une augmentation sensible de la prise de masse et une seconde stabilisation
- ❖ Un troisième stade, débutant à un temps intermédiaire non défini (arbitrairement défini à 600h sur la Figure IV-1) mais identifié par l'échantillon prélevé après 1000h de traitement

thermique, marqué par une forte augmentation de la prise de masse, celle-ci atteignant environ 180 g/m<sup>2</sup> contre environ 5 g/m<sup>2</sup> et 10 g/m<sup>2</sup> pour les échantillons testés à 900 et 1000°C respectivement

Il est à noter que dès les premières heures d'oxydation, le gain de masse par unité de surface est plus important pour les échantillons testés à 800°C que pour ceux testés à 900°C, les prises de masse à 1000°C demeurant toutefois supérieures.

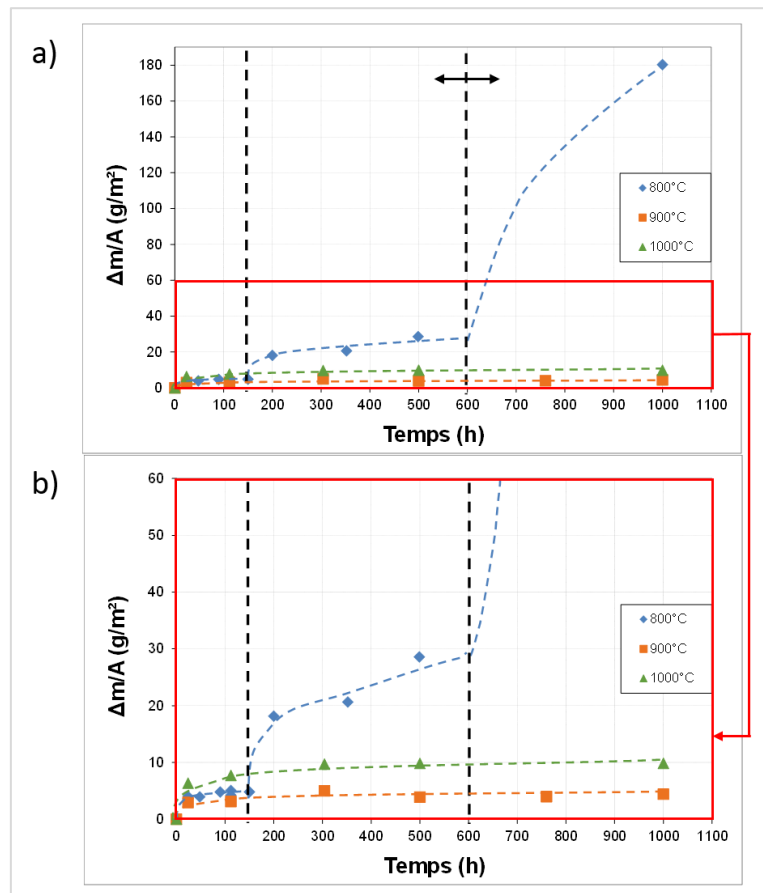


Figure IV-1 : a) Evolution du gain de masse par unité de surface d'échantillons de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> oxydés sous air à 800, 900 et 1000°C, les lignes pointillées bleue, verte et orange représentent un guide visuel et la ligne pointillée noire délimite les différents stades de croissance des couches d'oxydes à 800°C (les temps intermédiaires n'étant pas identifiés précisément)  
 – b) Agrandissement de la zone encadrée en rouge identifiée en a)

### IV.1.a.i) Analyses surfaciques

L'aspect visuel des pastilles après oxydation et les diffractogrammes obtenus en surface des échantillons prélevés après 24h, 499h et 1000h de traitement thermique à 800°C sont observables en Figure IV-2. Ces analyses indiquent une oxydation faisant intervenir la croissance de deux oxydes :

- l'alumine, caractérisée par une couleur grisâtre, observable pour les échantillons oxydés pendant 24h et 112h

- le dioxyde de titane, caractérisé par une couleur orange, observable sous forme de nodules de faibles dimensions (quelques centaines de microns) après 24h, sous forme de zones étendues après 112h et recouvrant la totalité de la pastille après 499 et 1000h de traitement thermique.

Les pics caractéristiques de  $Ti_3AlC_2$  sont présents dans le diffractogramme enregistré à partir de l'échantillon oxydé pendant 24h à 800°C mais ne sont plus observables après 499h et 1000h de traitement thermique, la couche d'oxyde formée devenant trop épaisse (voir Figure IV-2-b).

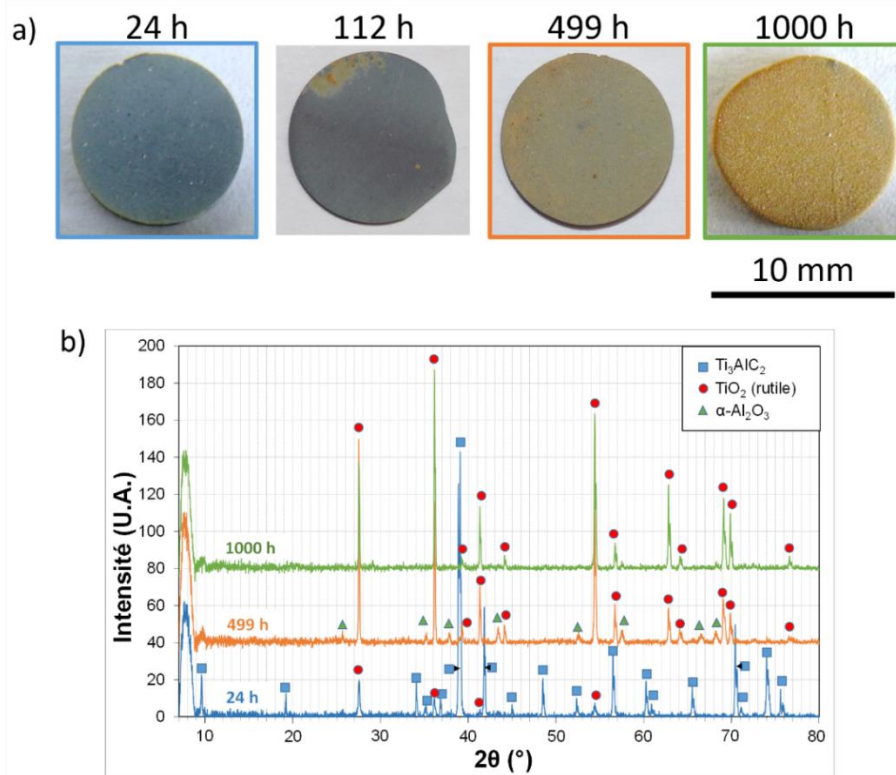


Figure IV-2 : a) Evolution de la couche d'oxyde formée en surface de  $Ti_3AlC_2$  à 800°C pour des durées d'oxydation comprises entre 24 h et 1000 h sous air ambiant– b) Diffractogrammes enregistrés en surface des échantillons oxydés pendant 24 h, 499 h et 1000 h à 800°C sous air ambiant

Le  $TiO_2$  rutile est détecté pour toutes les durées d'oxydation sélectionnées. L'anatase n'est pas détectée même aux temps d'oxydation les plus faibles (ici 24h) ce qui suggère une transformation rapide de celle-ci en rutile au cours des premières heures d'oxydation ou encore une formation instantanée de dioxyde de titane sous forme rutile dès les premiers instants. Enfin, l' $\alpha-Al_2O_3$  est détectée après 499h de traitement thermique mais n'est plus observée après 1000h. Au vu de la couleur de l'échantillon oxydé jusqu'à cette durée, il est probable que le  $TiO_2$  formé en surface présente une épaisseur trop importante pour permettre la détection de l' $\alpha-Al_2O_3$  identifiée après 499h.

Les échantillons oxydés à 900 et 1000°C présentent un unique palier de gain de masse. Les aspects des échantillons et les diffractogrammes enregistrés étant similaires aux deux températures, seuls les résultats obtenus après 24h et 1000h de traitement thermique à 1000°C seront analysés.

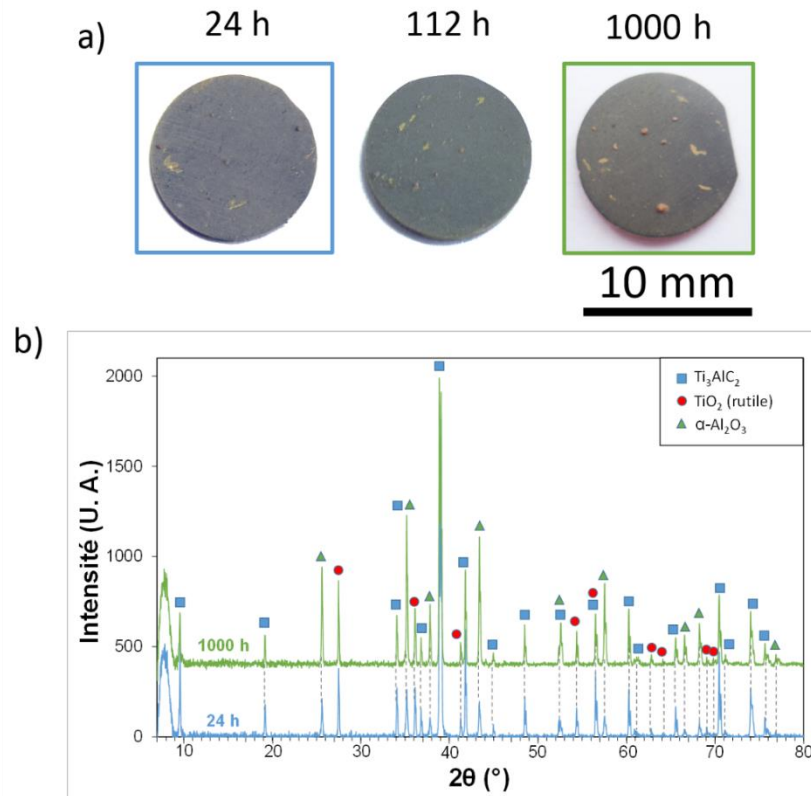


Figure IV-3 : a) Evolution de la couche d'oxyde formée en surface de  $Ti_3AlC_2$  à 1000°C pour des durées d'oxydation comprises entre 24 h et 1000 h sous air ambiant – b) Diffractogrammes enregistrés en surface des échantillons oxydés pendant 24 h et 1000 h à 1000°C sous air ambiant

Les pastilles oxydées durant 24h, 112h et 1000h (Figure IV-3-a) présentent un aspect surfacique similaire suggérant une stabilité de la couche d'oxyde au cours du traitement thermique. Ceci est en bon accord avec le gain de masse qui évolue peu entre les différents échantillons contrairement à ceux oxydés à 800°C. La phase MAX  $Ti_3AlC_2$  est détectée par DRX après 24h comme après 1000h de traitement thermique et elle est caractérisée aux deux temps par des intensités de pics variant peu, ce qui indique une faible croissance de la couche d'oxyde (Figure IV-3-b). Le rutile est formé en surface dès les premières heures et, ce, à toutes les températures testées comme le confirme le diffractogramme enregistré après 24h. Cet oxyde se manifeste notamment par la présence de nodules observés sur l'ensemble des échantillons oxydés à 900 et 1000°C. Aucune zone étendue de  $TiO_2$ , comparable à celle mise en évidence en surface de l'échantillon oxydé 112h à 800°C (Figure IV-2-a), n'a été observée. Enfin, l'alumine  $\alpha$  est détectée dès 24h et l'intensité de ses pics caractéristiques augmente après 1000h d'oxydation soulignant la croissance de cet oxyde au cours du traitement thermique à 900 et à 1000°C.

IV.1.a.ii) Analyses en coupe

Les couches d'oxydes formées après 24h, 499h et 1000h de traitement thermique à 800°C et analysées par EDS sont observables en Figure IV-4.

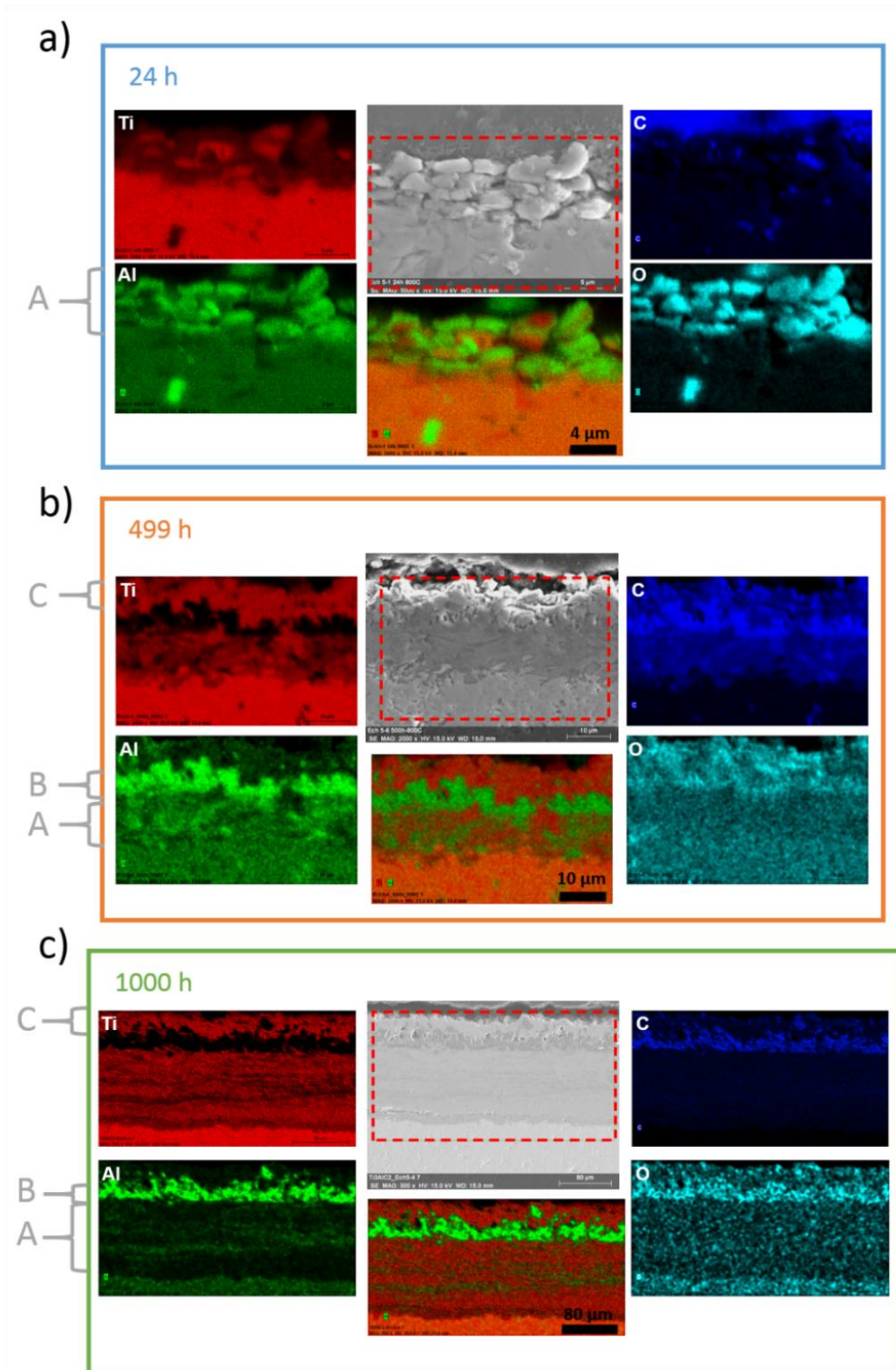


Figure IV-4 : Cartographies chimiques des éléments Ti, Al, C et O d'échantillons de  $Ti_3AlC_2$  oxydés sous air à 800°C pendant a) 24h, b) 499h et c) 1000h – A :  $TiO_2 + Al_2O_3$  ; B :  $Al_2O_3$  ; C :  $TiO_2$



Les cartographies chimiques présentées en Figure IV-4 indiquent la formation conjointe d'oxydes de titane et d'aluminium dès les premières heures de traitement thermique à 800°C. Cependant, après 24h, seul TiO<sub>2</sub> est identifié par DRX en surface des échantillons malgré une faible épaisseur d'oxyde rendant possible la détection de la phase MAX. Ces deux analyses suggèrent la formation initiale d'alumine à l'état amorphe au cours des premières heures puis cristallisée sous forme d' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après une durée d'oxydation suffisante. De tels états amorphes aux premiers stades d'oxydation ont auparavant pu être mis en évidence dans la littérature pour des échantillons de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> oxydés à plus faibles températures (< 700°C) (X. H. WANG AND ZHOU 2003c) ou pendant de plus courtes durées (environ 20 minutes) (PANG ET AL. 2009).

Après 24h d'oxydation, des grains d'oxydes de TiO<sub>2</sub> et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> équiaxes sont formés en surface (couche A) et caractérisés par la présence de pores de faibles dimensions aux joints de grains et aux points triples. Des grains d'alumine sont par ailleurs détectés au sein de la phase MAX. Ceux-ci sont présents dès la fin de la synthèse comme évoqué Chapitre III et ne résultent donc pas d'une oxydation interne de la phase MAX.

Après 499h d'oxydation, plusieurs couches d'oxydes sont identifiables : une couche de TiO<sub>2</sub> rutile externe (couche C), une couche intermédiaire riche en alumine  $\alpha$  (couche B) et une couche sous-jacente, au contact de la phase MAX, comportant les deux oxydes (couche A). De nombreux pores sont observés, notamment à l'interface entre la couche de TiO<sub>2</sub> externe et la couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intermédiaire.

Après 1000h d'oxydation, la structure des différentes couches d'oxydes formées est similaire à celle observée après 499h. Au contact de la phase MAX cependant, la couche d'oxyde notée A présente une meilleure organisation laissant apparaître une alternance de feuillets d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de TiO<sub>2</sub>, le TiO<sub>2</sub> étant majoritaire au sein de cette couche. La couche d'oxyde est une nouvelle fois caractérisée par la présence de pores à l'interface des couches B et C (on notera une croissance de ces pores par rapport aux observations effectuées après 499h) mais aussi à l'interface entre le feuillet de TiO<sub>2</sub> directement en contact avec la phase MAX et le premier feuillet d'alumine supérieur au sein de la couche A.

Par ailleurs, du carbone est détecté au sein de la couche d'oxyde à partir de 499h d'oxydation. S'il est observable à la fois dans les couches de TiO<sub>2</sub> et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il demeure majoritairement concentré dans la couche d'alumine intermédiaire.

Les couches d'oxydes formées à 1000°C en surface des échantillons sont observables Figure IV-5. La couche d'oxyde obtenue après 24h de traitement thermique présente des grains d'alumine  $\alpha$  et de rutile mieux différenciés qu'à 800°C. De plus, la couche d'alumine formée est plus dense comme le confirment les cartographies chimiques.

Après 1000h à 1000°C, la structure de la couche d'oxyde formée en surface des échantillons de  $Ti_3AlC_2$  est similaire à celle obtenue après 24h, la couche d'alumine étant d'une épaisseur équivalente mais beaucoup plus dense comme présenté en Figure IV-5-b. On notera toutefois la présence de pores au sein de la couche d'oxyde mais aussi à l'interface oxyde-échantillon. Par ailleurs, le carbone n'est pas détecté au sein de la couche d'alumine à 1000°C contrairement à ce qui a pu être mis en évidence à 800°C.

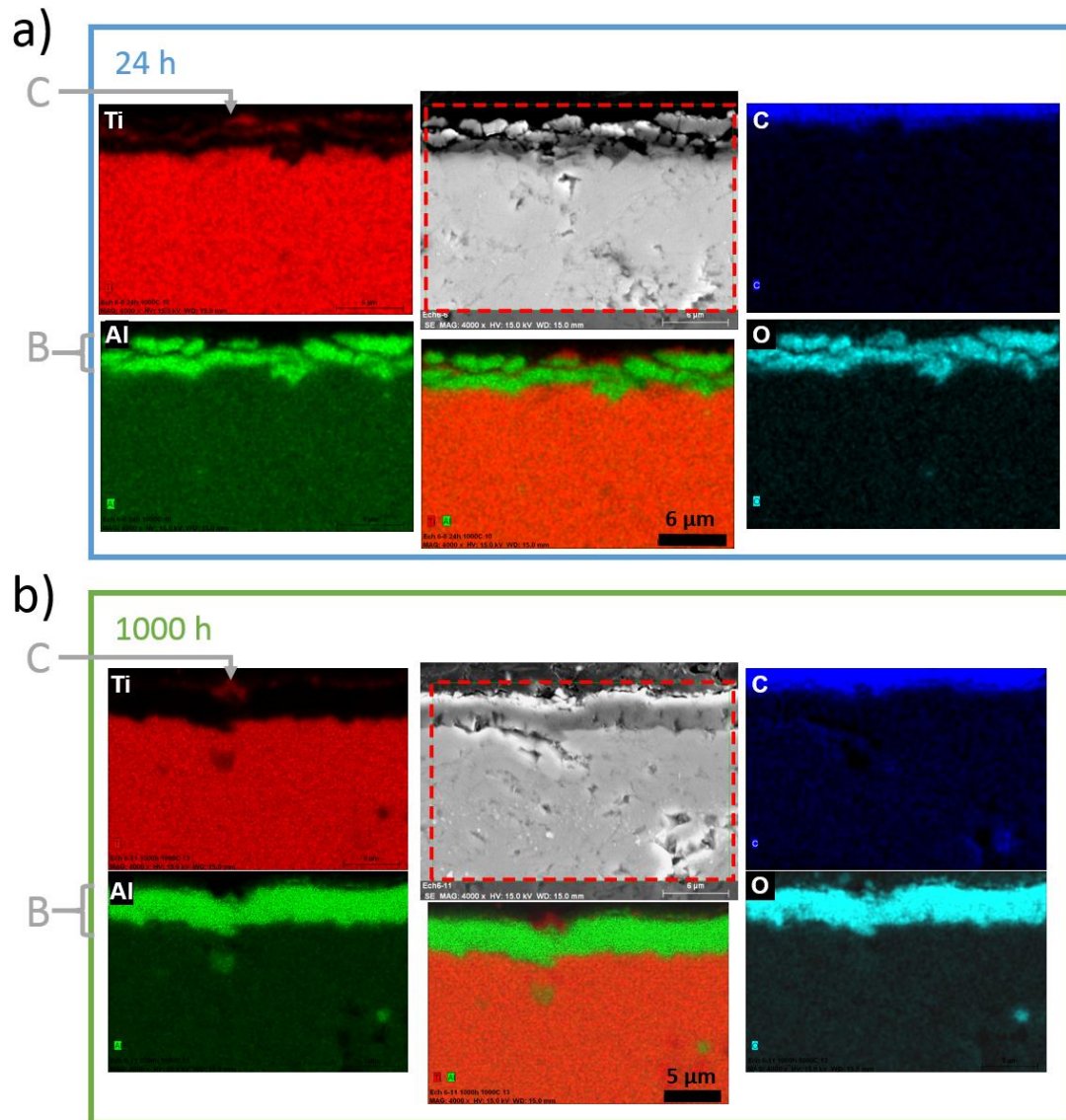


Figure IV-5 : Cartographies chimiques des éléments Ti, Al, C et O d'échantillons de  $Ti_3AlC_2$  oxydés sous air à 1000°C pendant a) 24h, b) 1000h – B :  $Al_2O_3$  ; C :  $TiO_2$

Des nodules sont par ailleurs détectés en surface de la couche d'oxyde formée à 1000°C comme précédemment établi. Les cartographies chimiques des éléments constitutifs de ces nodules sont présentées en Figure IV-6.

Ces nodules sont caractérisés par une couche externe de  $TiO_2$ . Sous cette couche externe et au contact de la phase MAX se forme une couche d'alumine sous forme de couronne présentant une forte porosité et comportant des grains de  $TiO_2$ . Enfin, les cartographies indiquent la formation d'une couche de  $TiO_2$  au centre de cette couronne d'alumine poreuse. La cartographie du carbone indique que cet élément est absent du nodule, le carbone ici observable appartenant à la résine d'enrobage utilisée.

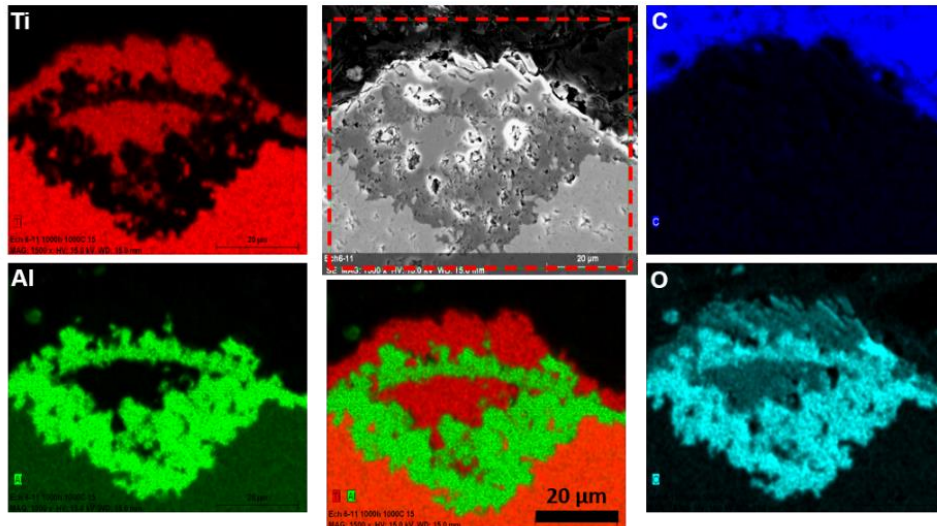


Figure IV-6 : Cartographies chimiques des éléments Ti, Al, C et O d'un nodule observé en surface d'un échantillon de  $Ti_3AlC_2$  oxydé sous air à  $1000^\circ C$  pendant 1000h

L'évolution de l'épaisseur des différentes couches d'oxydes formées en surface des échantillons oxydés à  $800$  et  $1000^\circ C$  pour des durées comprises entre 24h et 1000h (décrites ci-dessus) est donnée Tableau IV-1. A  $800^\circ C$ , on constate une forte croissance de l'ensemble des couches formées au-delà de 24h d'oxydation. La couche A comportant à la fois  $TiO_2$  et  $\alpha-Al_2O_3$  présente la cinétique de croissance la plus rapide au cours du troisième stade précédemment décrit.

En revanche, à  $1000^\circ C$ , l'épaisseur de la couche d'oxyde reste constante entre 24h et 1000h. La faible prise de masse mesurée est donc susceptible de traduire la formation d'une faible quantité d'alumine suivie par un phénomène de densification de la couche observée entre ces deux durées d'oxydation.

Tableau IV-1 : Epaisseur des différentes couches d'oxydes formées en surface d'échantillons oxydés entre 24 et 1000h à  $800^\circ C$  et  $1000^\circ C$  et observées Figure IV-4 et Figure IV-5

	Couche	24h	499h	1000h
<b>800°C</b>	<b>A</b>	5 µm	8 µm	112 µm
	<b>B</b>	-	4 µm	19 µm
	<b>C</b>	-	7 µm	21 µm
<b>1000°C</b>	<b>B</b>	3 µm		3 µm

Les profils de composition réalisés sur l'ensemble des échantillons oxydés entre 800 et 1000°C au sein de la phase MAX et proche de l'interface oxydes / phase MAX ont permis de confirmer l'absence d'appauvrissement en aluminium et en titane à cette interface.

Par ailleurs, pour l'ensemble des échantillons testés aux différentes températures, il a été possible de constater une forte adhérence de la couche d'oxydes au substrat. En effet, aucun phénomène d'écaillage n'a pu être observé y compris lors de la découpe des échantillons.

Les résultats reportés ici mettent en évidence la formation d'une couche d' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passivante à 900 et 1000°C au cours des premières 24h assurant une protection de l'échantillon contre l'oxydation comme observé précédemment par Wang et Zhou (X. H. WANG AND ZHOU 2003b). En revanche, à 800°C, une oxydation catastrophique a été notée. Celle-ci est semblable à celle observée dans les travaux de Li et al. à 1100°C pour des durées d'oxydation plus importantes (> 3100h) (X. LI ET AL. 2016).

Ainsi, l'oxydation à 900 et à 1000°C semble favoriser la protection du matériau. Pour vérifier cette hypothèse, une pré-oxydation de 24h à 1000°C a été réalisée afin de vérifier l'impact de la formation d' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dense et continu préalable à l'oxydation d'un échantillon de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> oxydé sous air à 800°C pendant environ 500h et 1000h. Les résultats des prises de masse obtenus avec et sans pré-oxydation sont renseignés Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Prises de masse par unité de surface obtenues pour des échantillons de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> à l'issue de traitements thermiques d'environ 500h et 1000h à 800°C avec et sans pré-oxydation de 24h à 1000°C

	Durée d'oxydation	$\Delta m/A$ (g/m <sup>2</sup> )
Sans pré-oxydation	500h	28,6
	1000h	180
Avec pré-oxydation	500h	3,9
	1000h	4,2

Les résultats d'oxydation à 800°C après pré-oxydation à 1000°C montrent une nette diminution de la prise de masse par unité de surface comparé aux résultats obtenus à partir d'échantillons de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> vierges. Une faible augmentation de la prise de masse avec le temps est par ailleurs constatée pour les échantillons pré-oxydés. Celle-ci est sensiblement comparable à celle obtenue pour des traitements thermiques à 1000°C sans pré-oxydation. D'autre part, la prise de masse par unité de surface obtenue à 1000°C après 1000h de traitement thermique est d'environ 9,9 g/m<sup>2</sup> et celle obtenue après 1000h à 900°C est d'environ 4,4 g/m<sup>2</sup>. La couche d'oxyde formée après pré-oxydation de 24h à 1000°C et un traitement thermique de 1000h à 800°C est donc légèrement moins épaisse que celle formée après

1000h à 900°C, dans l'hypothèse d'une couche d'oxydes dense. Cette hypothèse a pu être validée à l'aide d'observations au MEB et d'analyses EDS. Ces résultats suggèrent donc un mécanisme d'oxydation par diffusion d'ions facilité lors d'une augmentation de la température d'essai.

### IV.1.b. Oxydation cyclique

Plusieurs essais d'oxydation cyclique ont été réalisés à 800 et 1000°C sur les lots de matière [2](#) et [3\\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al](#) aux moyens d'équipements de Safran Aircraft Engines à Villaroche. Plusieurs échantillons du même lot de matière ont été testés aux mêmes températures c'est pourquoi une nomenclature de type **/ Numéro échantillon\_température d'oxydation** a été ajoutée à la nomenclature précédemment établie pour les lots de matière afin de pouvoir les distinguer. Ces essais ont été réalisés sous air ambiant, chaque cycle étant caractérisé par 1h de maintien en température et 15 minutes de refroidissement sous air (trempe à l'air). Par ailleurs, au vu de la durée de l'essai, les mesures de prise de masse n'ont pas été effectuées toutes les heures. Par conséquent, le nombre de cycles conduisant à une évolution significative de la vitesse d'oxydation ne pourra être donné. Seul sera indiqué un nombre de cycles approximatif correspondant au moment où cette transition a pu être mesurée.

L'évolution de la prise de masse par unité de surface pour plusieurs échantillons cyclés thermiquement à 800°C jusqu'à 1700 cycles est présentée en Figure IV-7. Celle-ci indique qu'une oxydation catastrophique est obtenue pour la majorité des échantillons testés. Jusqu'à 74 cycles, l'évolution du gain de masse est similaire pour les 4 échantillons testés conduisant à un palier de gain de masse d'environ 6-7 g/m<sup>2</sup>. Cette prise de masse est comparable à celle obtenue après une oxydation isotherme de 90h à 800°C (environ 5 g/m<sup>2</sup> - voir Figure IV-1). Au-delà de 74 cycles, la vitesse de prise de masse de l'échantillon [2\\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire / 2\\_800C](#) augmente drastiquement pour atteindre une prise de masse d'environ 164 g/m<sup>2</sup> après 874 cycles. Les échantillons [3\\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire / 2\\_800C](#) et [2\\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire / 1\\_800C](#) présentent des évolutions de gain de masse comparables. En effet un premier palier est atteint au cours des premiers cycles puis une transition s'opère après un certain nombre de cycles (874 cycles et environ 1076 cycles pour les échantillons du lot [3](#) et du lot [2\\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al](#) respectivement). Enfin, l'échantillon [3\\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire / 1\\_800C](#) est caractérisé par un palier de gain de masse atteint après 13 cycles et jusqu'à 1325 cycles (oxydation cyclique stoppée au bout de 1325 cycles).

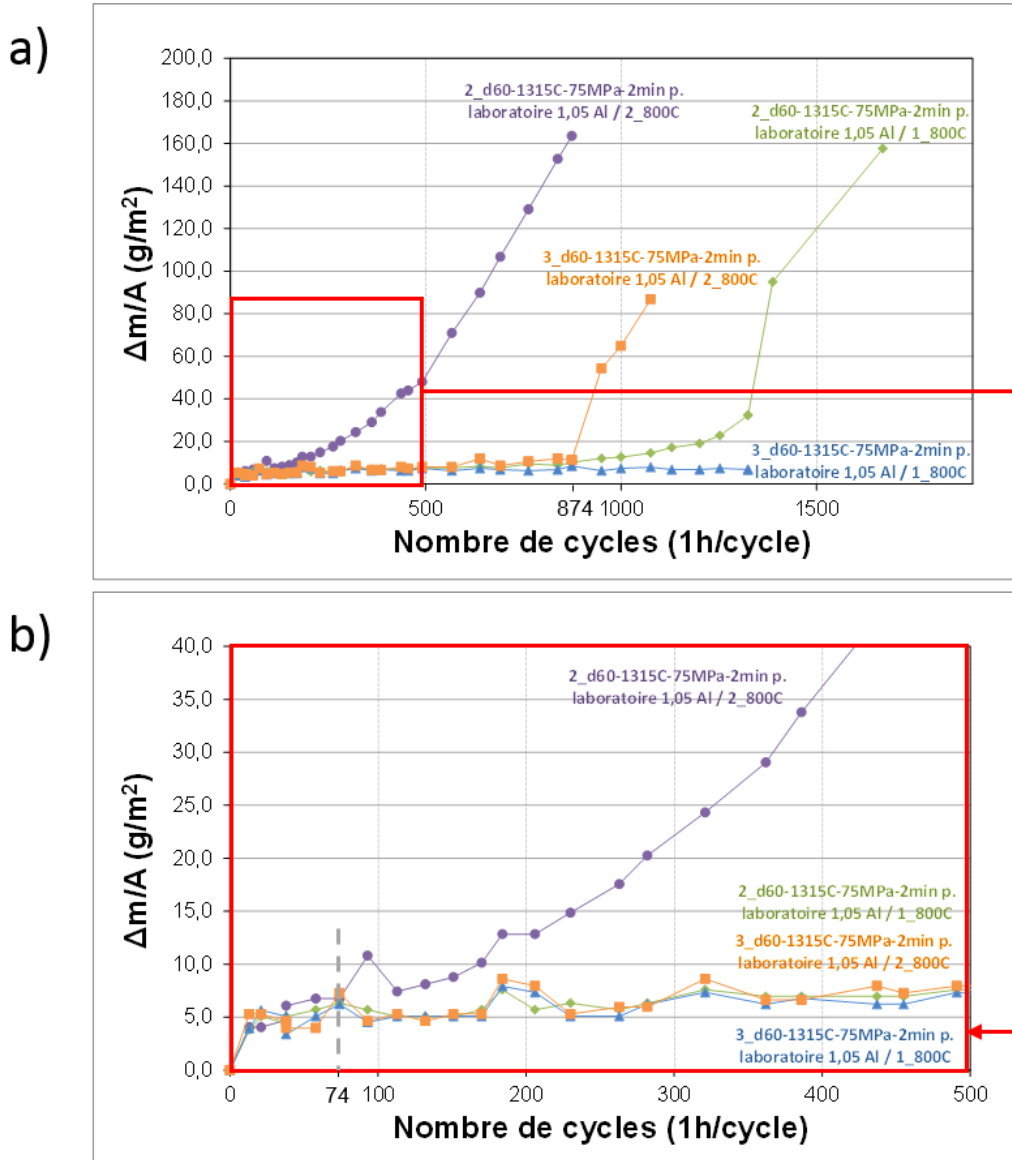


Figure IV-7 : a) Evolution du gain de masse par unité de surface d'échantillons de  $Ti_3AlC_2$  cyclés thermiquement sous air ambiant à 800°C (1 cycle = 1h) – b) Agrandissement de la zone encadrée en rouge identifiée en a)

L'évolution de la prise de masse par unité de surface de plusieurs échantillons cyclés thermiquement à 1000°C jusqu'à 940 cycles est présentée en Figure IV-8.



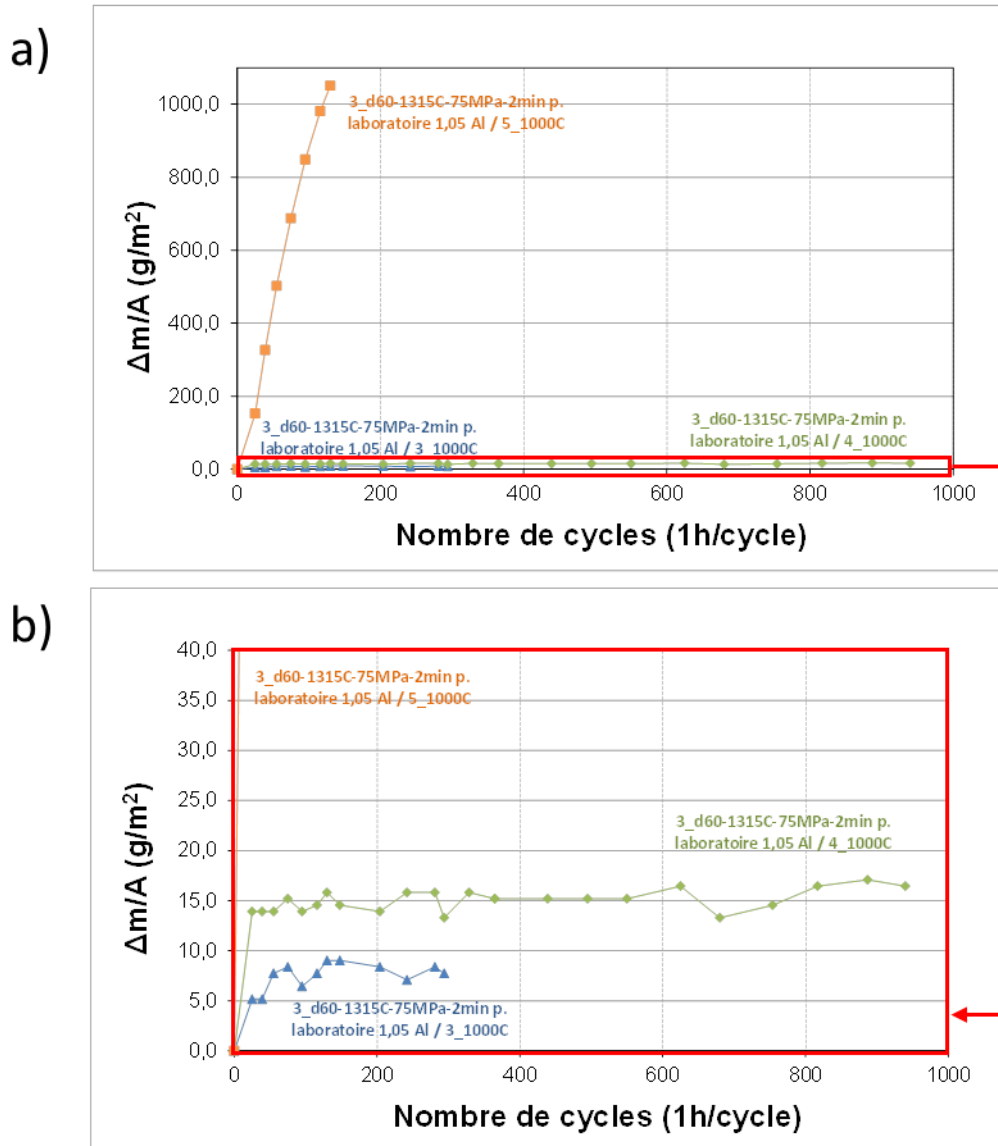


Figure IV-8 : a) Evolution du gain de masse par unité de surface d'échantillons de  $Ti_3AlC_2$  cyclés thermiquement à  $1000^\circ C$  sous air ambiant (1 cycle = 1h) – b) Agrandissement de la zone encadrée en rouge identifiée en a)

Les échantillons *3\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al/3* et *4\_1000C* sont tous deux caractérisés par un palier de prise de masse, palier à environ  $9\text{ g/m}^2$  pour le premier échantillon et à environ  $16,5\text{ g/m}^2$  pour le deuxième. Ces paliers sont atteints après quelques cycles (55 pour l'échantillon 3 et 25 pour l'échantillon 4). Ces évolutions de gain de masse sont similaires à celles observées en oxydation isotherme. En revanche, l'échantillon *3\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al/5\_1000C* manifeste une oxydation catastrophique dès les premiers cycles pour atteindre une prise de masse de plus de  $1000\text{ g/m}^2$  après seulement 130 cycles. Une photographie prise à l'issue du cyclage thermique des échantillons *3\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al/3* et *5\_1000C* est donnée en Figure IV-9.

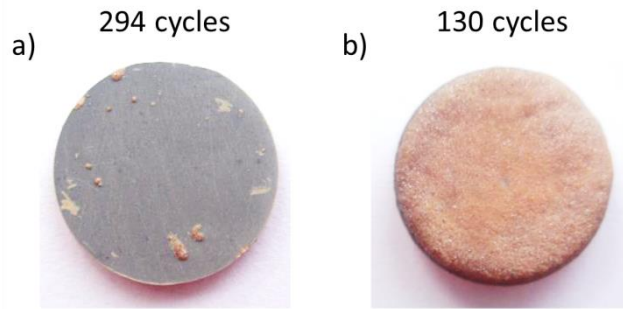


Figure IV-9 : Echantillons a) 3\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al/3\_1000C après 294 cycles – b) 3\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al/5\_1000C après 130 cycles

Le diffractogramme enregistré en surface de l'échantillon *3\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al/3\_1000C* a montré la formation conjointe du rutile et de l' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  et a permis la détection de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , indicateur d'une faible épaisseur de couche d'oxyde. Une analyse EDS de cet échantillon en coupe a permis de mettre en évidence la présence d'une couche d'alumine dense analogue à celle observée en oxydation isotherme à la même température.

Des cartographies chimiques ont été réalisées afin de caractériser une vue en coupe de la couche d'oxyde formée en surface de l'échantillon *3\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al/5\_1000C*. Elles sont données en Figure IV-10.

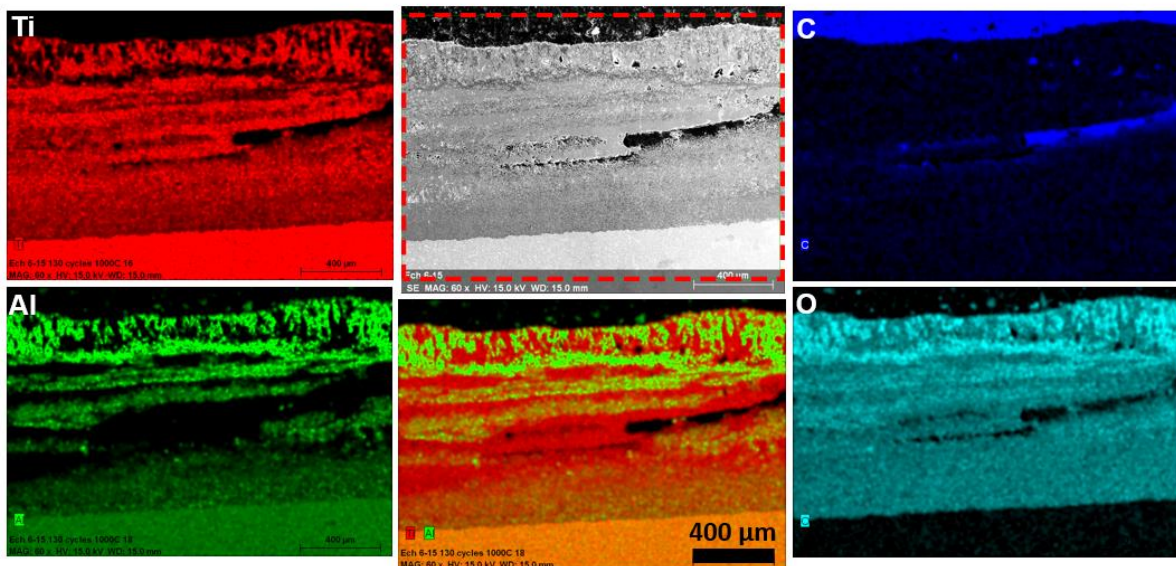


Figure IV-10 : Cartographies chimiques des éléments Ti, Al, C et O et observation MEB en électrons rétrodiffusés d'une coupe de l'échantillon *3\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al/5\_1000C* après 130 cycles d'une heure à 1000°C

La couche d'oxydes formée en surface de cet échantillon est caractérisée par une forte porosité, répartie sous la forme de couches de pores comme observé par Barsoum et al. pour un échantillon de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  oxydé après un traitement thermique isotherme de 25h à 1000°C (BARSOU M ET AL. 2001). L'épaisseur de la couche d'oxyde formée ici après cyclage thermique à 1000°C est de l'ordre de 1 mm.



De plus, la structure de la couche d'oxyde formée diffère de celle observée en surface de l'échantillon oxydé de manière isotherme à 800°C pendant 1000h et présentant lui aussi une oxydation catastrophique. On note la présence d'une couche intermédiaire d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'une couche interne comportant à la fois TiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La couche externe n'est cependant, quant à elle, plus seulement constituée de TiO<sub>2</sub>, mais est aussi caractérisée par une teneur en alumine non négligeable. Cette observation est confirmée par les analyses DRX effectuées en surface de l'échantillon. Des feuillettes d'alumine sont par ailleurs observables au sein de la couche interne comportant majoritairement du TiO<sub>2</sub> à l'image de ce qui est observé en oxydation isotherme.

Ainsi, les essais d'oxydation cyclique ont permis de retrouver les deux comportements antagonistes précédemment observés en oxydation isotherme. Un graphique comparant les gains de masse de plusieurs échantillons en conditions isothermes et en conditions cycliques est donné en Figure IV-11.

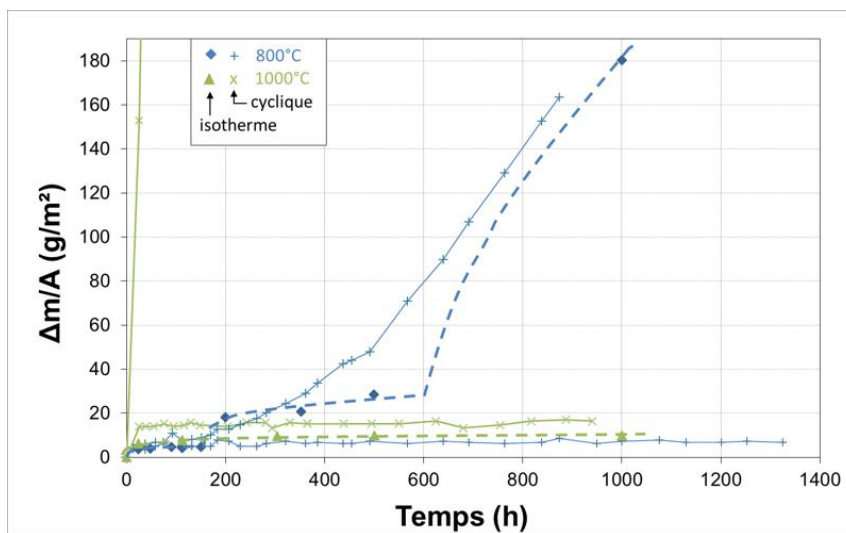


Figure IV-11 : Evolution du gain de masse par unité de surface d'échantillons de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> oxydés sous air en conditions isotherme et cyclique à 800 et 1000°C montrant à la fois une oxydation protectrice et une oxydation catastrophique pour les deux températures - les lignes pointillées bleue et verte représentent un guide visuel

### IV.1.c. Discussion sur l'influence de la température

Les résultats couplés d'analyses EDS et DRX réalisés dans cette étude à l'issue d'un traitement thermique de 24h à 800°C ont montré la formation, aux premiers stades d'oxydation, d'alumine amorphe. Les essais d'oxydation réalisés par Pang et al. sur la phase MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> pour des durées d'oxydation de 20 min sous air ambiant entre 500 et 1000°C ont mis en évidence la formation de SiO<sub>2</sub> amorphe (PANG, LOW, AND HANNA 2010). Des observations similaires ont été effectuées sur d'autres phases MAX caractérisées par la formation d'un oxyde d'élément A de la maille cristalline sous forme amorphe pour des températures relativement basses (< 900°C) et / ou pour de faibles durées

d'oxydation (< 1h) (X. H. WANG AND ZHOU 2003c; PANG ET AL. 2009; CUI, JAYASEELAN, AND LEE 2012). La formation d'alumine amorphe a pu être relevée dans les travaux menés par Wilsdorf (WILSDORF 1951) et Smeltzer (SMELTZER 1956) sur l'oxydation d'aluminium de haute pureté entre 400 et 600°C et jusqu'à 75h de traitement thermique. Cette alumine se présente sous forme de groupes de molécules d' $Al_4O_6$  répartis de manière désordonnée en surface du matériau. L'interface de ces groupes de molécules présente des chemins de diffusion rapide pour les ions expliquant ainsi les cinétiques d'oxydation rapides observées lors de la formation de  $TiO_2$ . Une recristallisation à plus haute température ou pour des durées d'oxydation plus longues permet de limiter ces chemins de diffusion ce qui se manifeste par la réduction des vitesses d'oxydation observées. Ainsi, les résultats obtenus dans cette étude pour l'échantillon oxydé pendant 24h à 800°C sont donc en bon accord avec la formation, aux premiers stades d'oxydation, d'alumine amorphe. La diffusion facilitée au sein des couches amorphes, comme indiqué par l'étude de Smeltzer, permet d'autre part d'expliquer les prises de masses plus importantes des échantillons traités à 800°C comparativement aux échantillons oxydés à 900°C et présentant à leur surface de l'alumine  $\alpha$  cristallisée dès les premières 24 heures d'oxydation. En revanche, à 1000°C, les prises de masse relevées sont plus importantes ce qui peut être expliqué par une diffusion beaucoup plus rapide de l'aluminium à l'interface matériau / oxyde et, par la formation et la cristallisation d'une quantité plus importante d'alumine, facilitée à haute température.

Au vu des résultats en oxydation isotherme, la température semble contrôler le comportement en oxydation. Cependant, l'alternance de comportement protecteur ou catastrophique selon les échantillons lors de l'oxydation de ces matériaux à 800 et 1000°C en oxydation cyclique suggère que la température ne constitue pas le seul et unique paramètre contrôlant le comportement en oxydation. La suite de ce chapitre s'attachera donc à identifier les paramètres responsables des différences de gain de masse et des différents scénarii d'oxydation observés aux trois températures testées.

### **IV.2. Influence de la microstructure**

Au-delà de la température d'essai sélectionnée, plusieurs paramètres microstructuraux intrinsèques au matériau testé sont susceptibles d'influencer les cinétiques d'oxydation ainsi que la nature des oxydes formés. Dans cette partie seront étudiées l'influence de la chimie de la phase MAX par caractérisation d'une solution solide contenant de l'étain, de la nature et de la teneur en phases secondaires, de la porosité, des tailles de grains et enfin de l'orientation cristalline des grains de phase MAX en surface.

Les cinétiques étudiées seront par la suite considérées comme paraboliques (sauf mention contraire) au-delà d'une phase initiale de prise de masse rapide afin de faciliter les comparaisons avec les autres phases MAX et d'autres matériaux rencontrés dans l'aéronautique (alliages TiAl, superalliages base nickel, ...) susceptibles de suivre un régime d'oxydation parabolique à haute température.

### IV.2.a. Phases secondaires et solution solide

Les phases secondaires mises en évidence dans les pastilles synthétisées au laboratoire et décrites au chapitre III, telles que les intermétalliques  $Ti_xAl_y$  et le carbure de titane, présentent une sensibilité à l'oxydation susceptible de différer de celle de  $Ti_3AlC_2$ . Par ailleurs, une solution solide de phase MAX  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$  ( $0,20 < x < 0,24$ ) a été étudiée en parallèle d'échantillons de  $Ti_3AlC_2$  de grande pureté afin d'étudier l'impact de l'étain sur la résistance à l'oxydation. La solution solide est caractérisée par une modification du volume de la maille cristallographique ainsi que par une modification de la nature chimique des plans A en comparaison avec la phase MAX  $Ti_3AlC_2$ , paramètres tous deux susceptibles de modifier significativement les propriétés du matériau massif.

#### IV.2.a.i) *TiC* (1) *Oxydation isotherme*

Des essais ont été conduits de manière à déterminer le comportement d'inclusions de TiC au cours des premiers stades d'oxydation à 800 et à 1000°C. Ainsi, des échantillons du lot de matière [3\\_d60-1315C-75MPa-2min\\_1 p. laboratoire 1,05 Al](#), ayant été polis suivant le protocole optimisé décrit au chapitre II, ont été analysés par microscopie optique afin d'identifier les phases secondaires. Les échantillons ont par la suite été oxydés de 10 à 60 minutes dans un four conventionnel sous air ambiant et observés au MEB. L'introduction d'un méplat sur une partie de l'échantillon a permis un repérage précis des zones observées afin de s'assurer de travailler sur les mêmes zones avant et après oxydation. Les résultats étant similaires aux deux températures, seules les observations réalisées après oxydation à 800°C seront présentées (voir Figure IV-12). Il est à noter que le contraste en MO a été adapté de manière à faire ressortir les inclusions de TiC engendrant par ailleurs une surestimation de la fraction surfacique de pores et d'alumine comme le confirment les images MEB.

La Figure IV-12 met en avant l'oxydation du TiC dès les premières minutes d'oxydation, pour des dimensions d'inclusions de quelques microns à quelques dizaines de microns. La géométrie des zones de  $TiO_2$  formées pour ces durées d'oxydation respecte la géométrie initiale des inclusions sans prendre le pas sur l'oxydation des grains de  $Ti_3AlC_2$  adjacents. De plus, les zones encerclées sur l'image MEB présentée Figure IV-12-a mettent en évidence la formation de plusieurs nodules de  $TiO_2$  adjacents. Ceux-ci peuvent provenir de l'oxydation de grains de TiC distincts ou encore d'une rupture mécanique

de  $\text{TiO}_2$  formé à partir de  $\text{TiC}$  au cours de son oxydation du fait de la différence des coefficients de dilatation thermique des deux matériaux. Ainsi, la phase secondaire  $\text{TiC}$  représente une première source de formation des nodules de  $\text{TiO}_2$  mis en évidence lors de l'oxydation isotherme de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  entre 800 et 1000°C.

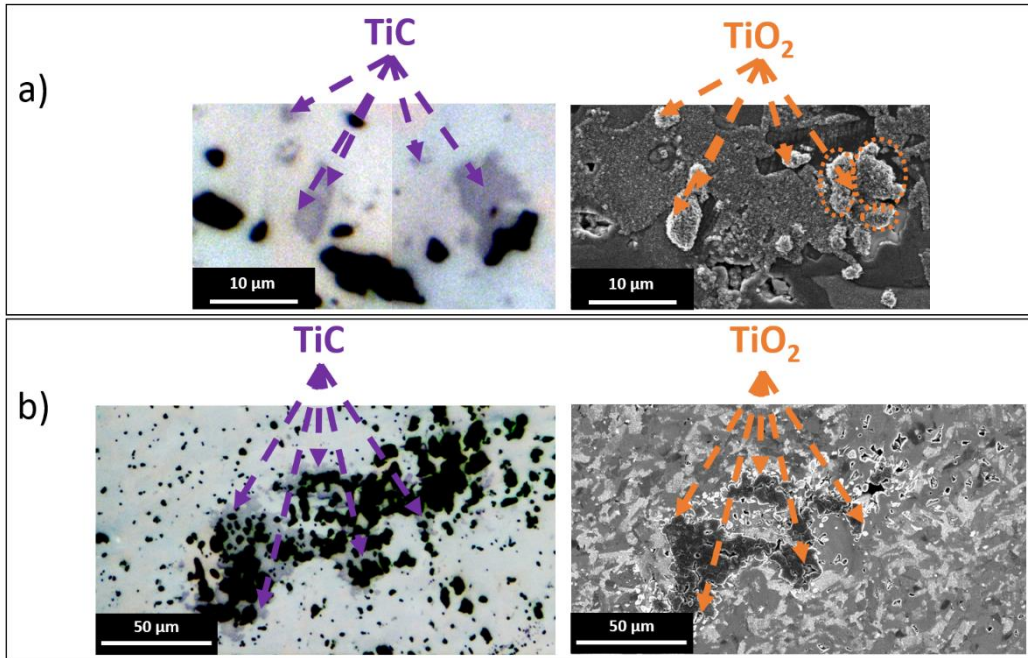


Figure IV-12 : Echantillon du lot 3\_d60-1315C-75MPa-2min\_1 p. laboratoire 1,05 Al observé au MO avant oxydation (à gauche) et au MEB après oxydation (à droite) – a) après une oxydation de 60 min à 800°C, b) après une oxydation de 10 min à 800°C

Un traitement thermique isotherme de 200h a été réalisé sur les lots de matière *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al* et *1 Al* afin d'étudier comparativement l'influence du carbure de titane sur la cinétique de prise de masse de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  sous air sec synthétique. Pour rappel, l'analyse d'image a pu montrer que les deux lots de matière diffèrent par leur taux d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  + pores et par leur taux de  $\text{TiC}$  qui s'élèvent respectivement à environ 3,55% et 0,04% volumique pour le lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al* et à 1,45% et 0,97% volumique pour le lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al*. Seul le  $\text{TiC}$  sera, dans un premier temps, considéré comme pouvant affecter les cinétiques de prise de masse. Les prises de masse mesurées pour les deux échantillons testés à 800°C sont présentées en Figure IV-13-a.

La prise de masse obtenue à l'issue du traitement thermique de 200h est bien plus importante pour l'échantillon présentant une faible teneur en carbure de titane. Dans les deux cas, la surface des échantillons est exempte de zones orangées étendues correspondant à du rutile et préalablement identifiées après oxydation isotherme à 800°C sous air ambiant pour les lots de matière *2* et *3\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al*.

Les types de cinétiques mises en jeu pour les deux échantillons ont été comparés. Pour ce faire, une cinétique d'oxydation décrite par une loi puissance a été adoptée :

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^n = k_n \cdot t$$

avec  $k_n$  la constante d'oxydation et  $n$  un exposant caractéristique de la cinétique (pour  $n=1, 2$  et  $3$  on retrouve les lois cinétiques linéaire, parabolique et cubique respectivement)

Ainsi, plus  $n$  est élevé, plus la croissance de la couche d'oxydes est lente et meilleure est la résistance à l'oxydation.

On en déduit la relation :

$$\ln(t) = n \cdot \ln\left(\frac{\Delta m}{A}\right) - \ln(k_n)$$

Ainsi, la valeur du coefficient  $n$  est donné par le coefficient directeur de la droite obtenue en traçant  $\ln(t)$  en fonction de  $\ln(\Delta m/A)$ . Une telle représentation pour les échantillons des lots *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al* et *1,05 Al* oxydés à 800°C pendant 200h est donnée en Figure IV-13-b.

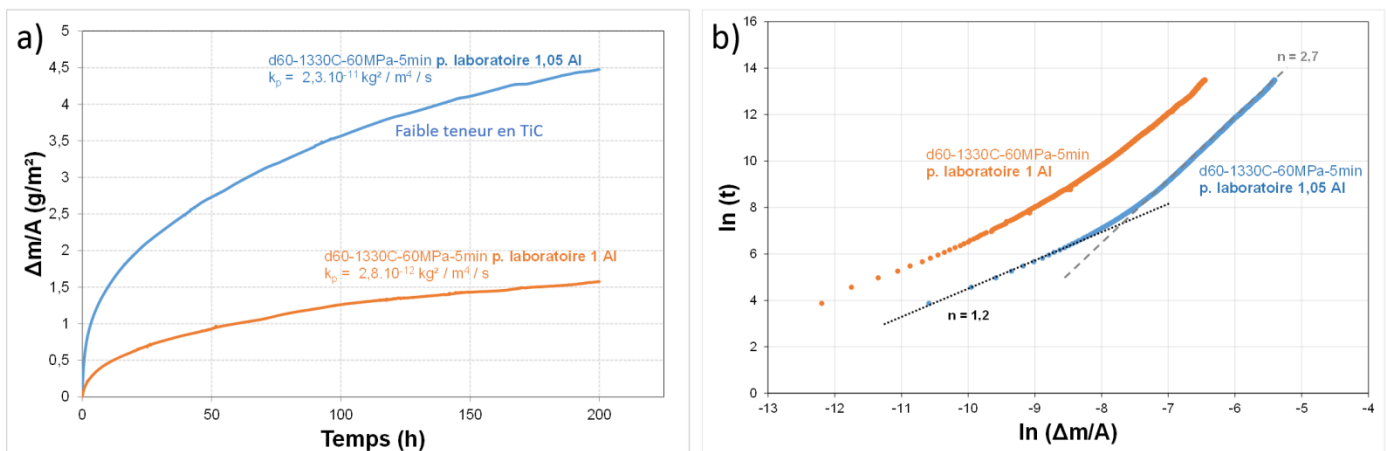


Figure IV-13 : a) Evolution du gain de masse par unité de surface d'échantillons de  $Ti_3AlC_2$  issus des lots d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al (à faible teneur en TiC) et 1 Al (à teneur plus importante en TiC) oxydés sous air sec synthétique à 800°C – b) Détermination de l'évolution du coefficient  $n$  d'oxydation pour les deux échantillons étudiés

Il est ainsi possible de constater que les cinétiques mises en jeu pour les deux échantillons présentent des profils similaires. Un premier régime d'oxydation apparenté à une cinétique linéaire ( $n=1,2$ ) est observé au cours de la première demi-heure. Cette cinétique traduit des phénomènes de réactions aux interfaces. Après une phase initiale de prise de masse rapide, un changement de cinétique est mis en évidence avec un passage à un régime intermédiaire entre une cinétique parabolique et une

cinétique cubique ( $n = 2,7$ ). Les diffusions cationiques ( $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ) et anionique ( $O^{2-}$ ) ainsi que la croissance des grains d'oxydes représentent alors les processus limitants.

Ces cinétiques, directement comparables, ont été assimilées à des cinétiques paraboliques après une phase initiale de prise de masse rapide et leur constante parabolique  $k_p$  a pu être calculée (voir Figure IV-13-a). La constante  $k_p$  obtenue pour l'échantillon à faible teneur en TiC est supérieure d'environ un ordre de grandeur à celle de l'échantillon prélevé au sein du lot enrichi en TiC. Les faibles prises de masse et l'aspect de surface des pastilles après oxydation suggèrent la formation majoritaire d'alumine passivante pour les deux échantillons.

Des images MEB de la surface des deux échantillons après oxydation sont données en Figure IV-14.

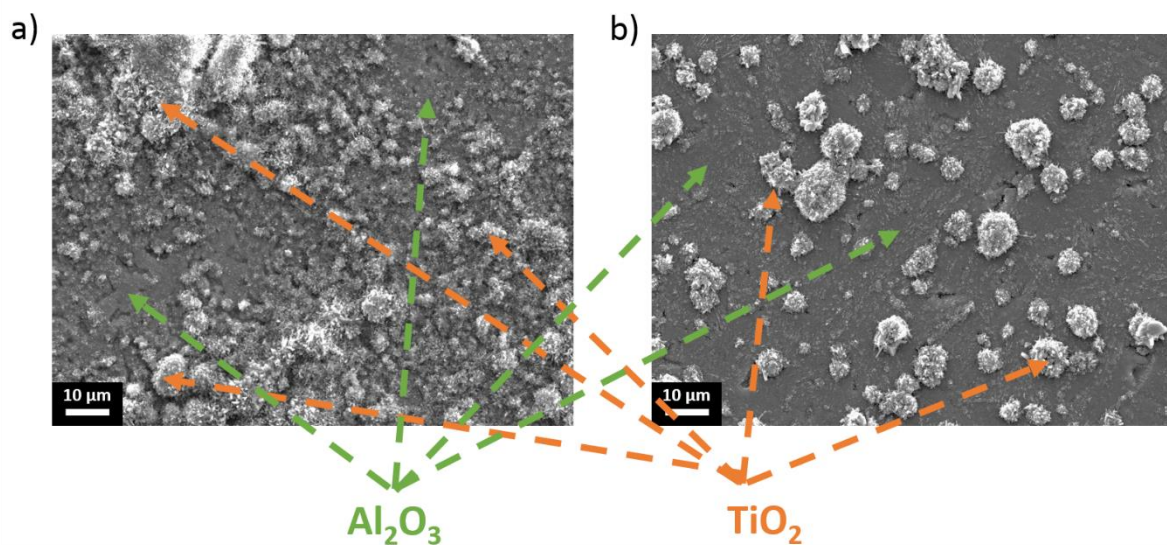


Figure IV-14 : Images MEB de la surface des échantillons issus des lots a) d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al (0,04% vol. de TiC par analyse d'images) et b) d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al (0,97% vol. TiC par analyse d'images) après oxydation isotherme de 200h à 800°C sous air sec reconstitué

Les observations réalisées en surface d'échantillons présentant différentes teneurs en TiC montrent que l'échantillon présentant la plus faible teneur en TiC est caractérisé par la plus forte teneur en  $TiO_2$  en surface à l'issue de l'oxydation ; la couche d'oxyde sous-jacente aux grains de  $TiO_2$  observés en surface demeurant une couche d'alumine. Il est important de noter que les inclusions de TiC observées au sein du lot de matière *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al* sont généralement de faibles dimensions (inférieures à 5  $\mu m$ ) et beaucoup mieux réparties en surface que pour les autres lots de matière caractérisés. Ainsi, les dimensions et la répartition des nodules de  $TiO_2$  observés Figure IV-14- b suggèrent que ceux-ci proviennent de l'oxydation préférentielle d'inclusions de TiC au sein du matériau. En revanche, les zones de  $TiO_2$  étant plus nombreuses et plus étendues pour l'échantillon contenant le moins de TiC (Figure IV-14), cela suggère l'influence d'un second paramètre favorisant la formation de cet oxyde en surface.



Ainsi, les inclusions de TiC identifiées dans les lots de matière [2](#) et [3\\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al](#) ne permettent pas d'expliquer l'accélération du gain de masse constatée à 800°C en oxydation isotherme sous air ambiant.

### (2) Oxydation cyclique

Des essais d'oxydation cyclique ont par ailleurs été réalisés sous air ambiant afin d'étudier l'impact du TiC et de la formation de TiO<sub>2</sub> sur l'adhérence de la couche d'oxyde formée et sa cinétique d'oxydation. Une oxydation catastrophique ayant été préalablement constatée à 1000°C dès les premiers cycles, cette température a donc été sélectionnée pour ces essais. L'évolution du gain de masse en fonction du nombre de cycles est donnée en Figure IV-15.

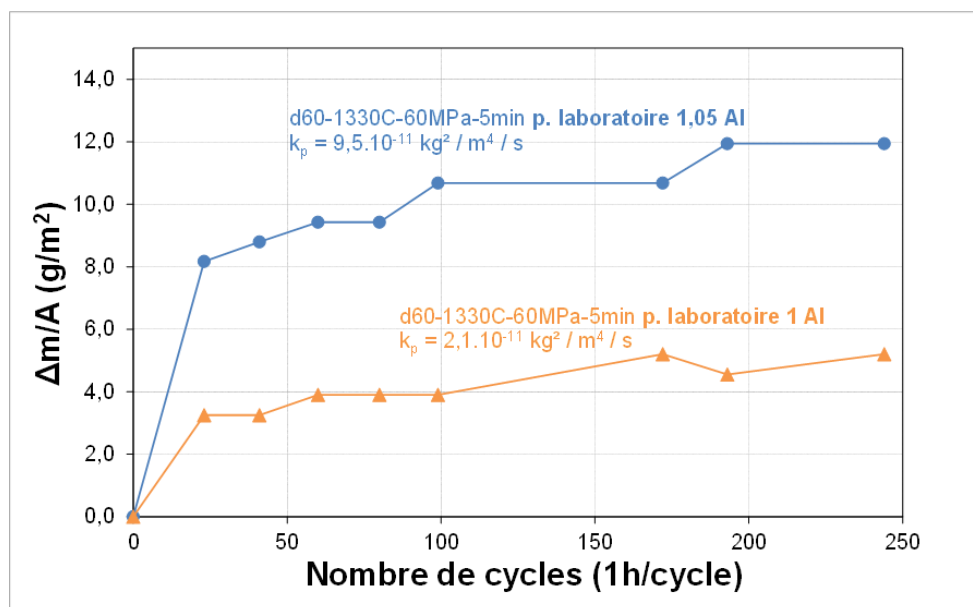


Figure IV-15 : Evolution du gain de masse par unité de surface d'échantillons de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> issus des lots d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al (à faible teneur en TiC) et 1 Al (enrichi en TiC) cyclés thermiquement à 1000°C

L'oxydation cyclique d'échantillons du lot enrichi en TiC conduit à des prises de masse plus faibles que l'échantillon à faible teneur en TiC confirmant ainsi la tendance observée à 800°C en oxydation isotherme sous air sec. Les constantes paraboliques déterminées à partir des résultats d'oxydation des deux lots de matière sont du même ordre de grandeur (la constante parabolique du lot de matière enrichi en TiC demeurant plus faible) et comparables à la constante obtenue en oxydation isotherme pour le lot de matière [d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al](#) à 800°C sous air sec (air synthétique). Aucune zone étendue de TiO<sub>2</sub> indicatrice d'une oxydation susceptible d'évoluer en oxydation catastrophique n'a été observée, la couche d'oxyde formée étant majoritairement constituée d'alumine.

Ainsi, une teneur plus élevée en carbure de titane ne peut expliquer les fortes prises de masses et le phénomène d'oxydation catastrophique observé dès les premiers instants pour un échantillon du lot

3\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al testé dans les mêmes conditions d'oxydation. Ces conclusions sont en bon accord avec celles établies dans le cas de traitements thermiques isothermes.

Un diagramme d'Arrhénius représentant la variation de  $\ln(k_p)$  en fonction de  $1/T$  et comparant les données obtenues ici aux éléments de la littérature pour diverses phases MAX est donné en Figure IV-16.

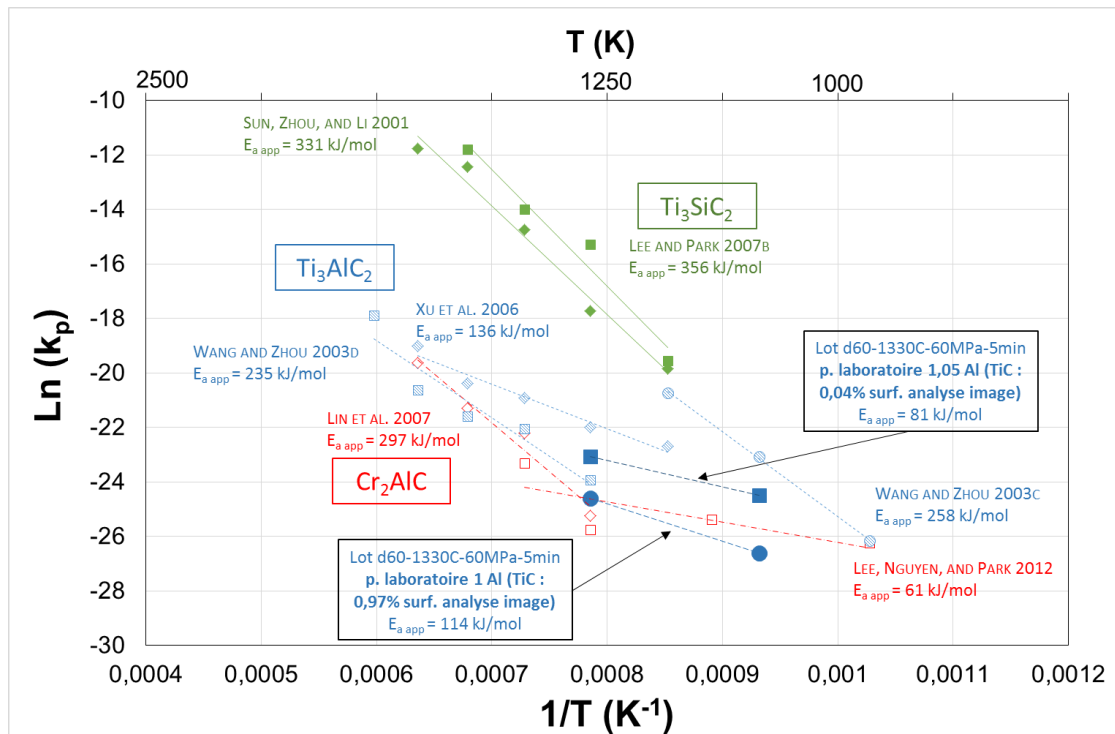


Figure IV-16 : Diagramme d'Arrhénius obtenu à partir des essais d'oxydation isotherme à 800°C et cyclique à 1000°C des lots d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al et 1 Al en fonction de l'inverse de la température. Comparaison avec les données d'oxydation de  $Ti_3SiC_2$ ,  $Cr_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$  de la littérature

La Figure IV-16 permet de mettre en évidence que des valeurs de  $k_p$  calculées dans le cadre de cette étude sont en bon accord avec celles renseignées dans la littérature pour la phase MAX  $Ti_3AlC_2$ . Par ailleurs, les deux lots de matière sont caractérisés par des énergies d'activation relativement faibles ce qui traduit une diffusion rapide de l'aluminium à l'interface phase MAX / oxyde et conduit à la formation rapide d'une couche d'alumine dense et relativement protectrice.

### (3) Discussion sur l'influence du TiC

Ainsi, les essais réalisés sur des échantillons à différentes teneurs en TiC ont montré la propension des inclusions de TiC présentes en surface à s'oxyder dès les premières minutes de traitement thermique, et, ce, dès 800°C (Figure IV-12). L'oxydation du TiC pur à 800°C conduit soit à la formation conjointe d'anatase et de rutile (VOITOVICH 1997), soit à l'obtention de rutile seul (MACDONALD AND RANSLEY 1959).



L'ensemble de ces études s'accorde sur la vitesse d'oxydation élevée du carbure de titane à haute température comparé à  $Ti_3AlC_2$  ( $k_p$  de l'ordre de  $3.10^{-8}$  et de  $4.10^{-7}$   $kg^2/m^4/s$  à 900 et 1000°C respectivement pour TiC (VOITOVICH 1997) contre  $1.10^{-11}$   $kg^2/m^4/s$  dans ces domaines de température pour  $Ti_3AlC_2$ ). Ces données de vitesse sont en bon accord avec l'oxydation de TiC quasi instantanée constatée. Cependant, des cinétiques d'oxydation et des gains de masse plus faibles ont été relevés, en oxydation isotherme à 800°C comme en cyclique à 1000°C, pour les échantillons comportant une teneur en TiC plus élevée (Figure IV-13 et Figure IV-15) suggérant une influence bénéfique des inclusions de carbure de titane sur la résistance à l'oxydation de  $Ti_3AlC_2$ . Des éléments de compréhension relatifs à ce phénomène seront détaillés partie IV.2.e.

### IV.2.a.ii) $Ti_xAl_y$

Les premiers stades d'oxydation des intermétalliques  $Ti_xAl_y$  (proportions x et y variables) ont été étudiés en oxydation isotherme sous air ambiant à 800°C et 1000°C. Les observations MEB d'échantillons oxydés pendant 60 minutes à 800°C sont données en Figure IV-17.

L'image MEB présentée Figure IV-17-b indique une faible oxydation des intermétalliques à 800°C comparé aux grains voisins de  $Ti_3AlC_2$ . Ce résultat a pu être confirmé par des analyses EDS. A 1000°C, la couche d'oxyde formée est plus épaisse et si quelques intermétalliques peu oxydés sont encore discernables, la plupart sont recouverts d'une couche d'oxyde épaisse. Ces résultats attestent de la présence d'intermétalliques caractérisés par une stœchiométrie riche en aluminium (proche de  $TiAl_3$ ) pour laquelle les cinétiques sont lentes à 800°C comme à 1000°C grâce à la formation d'une couche d'alumine passivante de faible épaisseur (SMIALEK AND HUMPHREY 1992; SMIALEK AND JACOBSON 2014). En revanche, une stœchiométrie plus faible en aluminium peut conduire à la formation conjointe de  $TiO_2$  et d' $Al_2O_3$  et donc à une cinétique plus rapide.

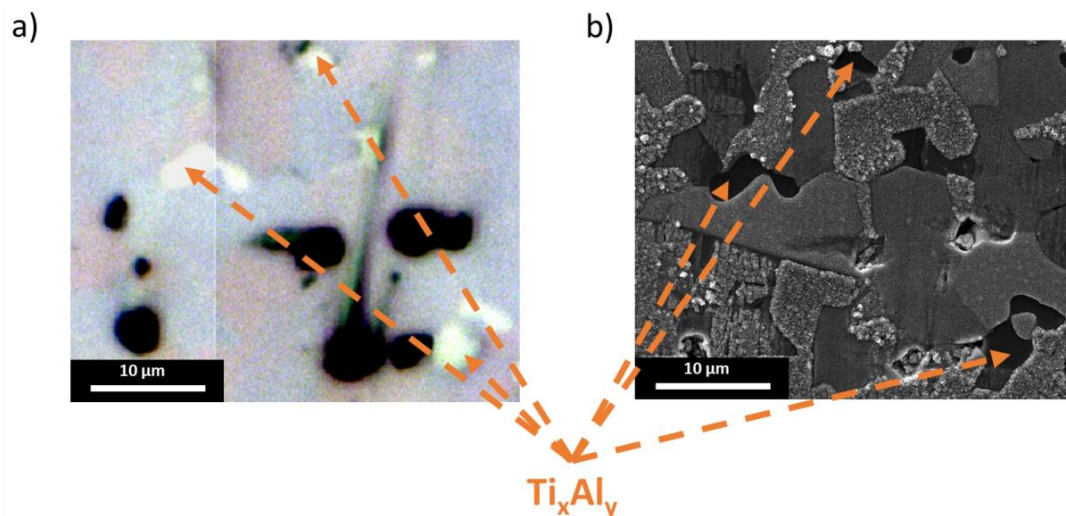


Figure IV-17 : Echantillon du lot 3\_d60-1315C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 Al observé a) au MO avant oxydation et b) au MEB après une oxydation de 60 min à 800°C sous air ambiant

Ainsi, aucune corrélation entre la formation de  $TiO_2$  et la présence d'intermétalliques n'a pu être mise en évidence, c'est pourquoi ce paramètre a été écarté lors de la recherche d'espèces susceptibles d'expliquer l'oxydation catastrophique constatée. De plus, un essai présentant un comportement catastrophique en oxydation a également été constaté pour un échantillon du lot *2\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al* contenant un taux très faible de  $Ti_xAl_y$  appuyant l'hypothèse précédente.

### IV.2.a.iii) $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$ (1) Essais d'oxydation

Des travaux d'oxydation isotherme de la solution solide  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$  ont été réalisés sous air sec synthétique (dans un four ATG) pour des températures comprises entre 800 et 1050°C. L'évolution du gain de masse en fonction de la température d'essai est donnée en Figure IV-18. Les traitements thermiques à 800°C et 850°C montrent une perte de masse continue au cours des premières heures de traitement thermique. L'origine de cette perte de masse n'a cependant pu être identifiée précisément. Néanmoins, ce phénomène n'est pas observable pour des échantillons de  $Ti_3AlC_2$  de haute pureté, il est donc lié à la présence d'étain dans le matériau. L'origine de l'absence de ce phénomène initial de perte de masse au-delà de 850°C peut provenir des forts gains de masse observés à ces températures susceptibles de compenser de potentielles pertes.

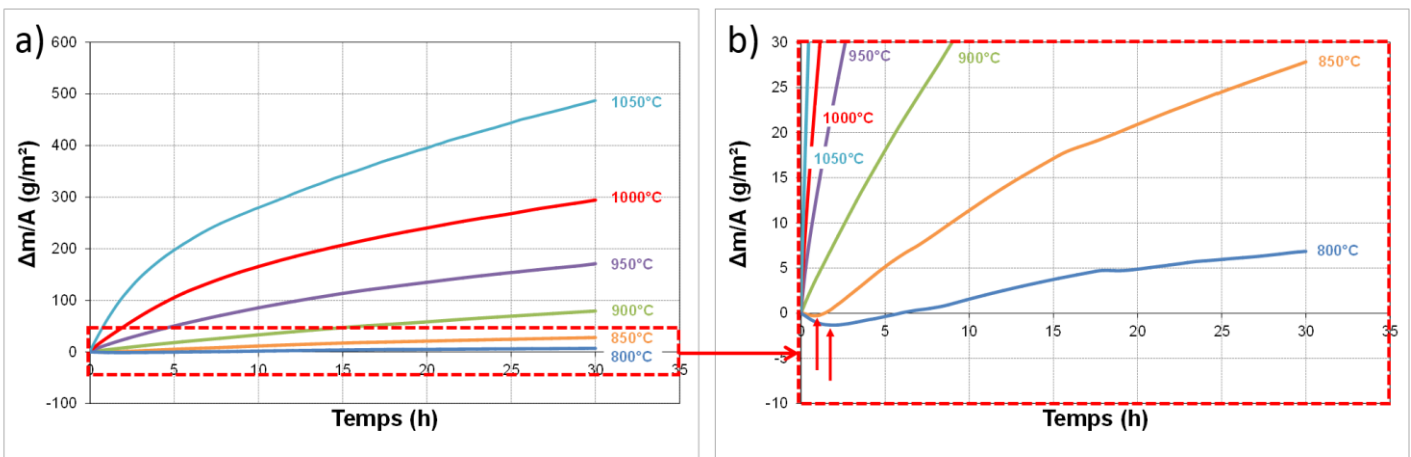


Figure IV-18 : a) Evolution du gain de masse par unité de surface d'échantillons de  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$  issus du lot d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle testés en oxydation isotherme sous air sec entre 800 et 1050°C – b) Agrandissement de la zone encadrée en rouge identifiée en a)

Dans un premier temps, il est possible de constater un fort écart entre les prises de masses atteintes lors de l'oxydation du lot *d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle* sous air sec synthétique à 1000°C et celles atteintes dans le cas de l'oxydation du lot *4\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al* présentées en Figure IV-19 ; ces dernières étant nettement inférieures (environ 3 g/m<sup>2</sup> après 30h de traitement thermique contre 300 g/m<sup>2</sup> pour la solution solide riche en Sn). Ces deux lots de matière

sont directement comparables car ils présentent des taux de phases secondaires et de pores similaires comme établi par analyses d'images au chapitre précédent.

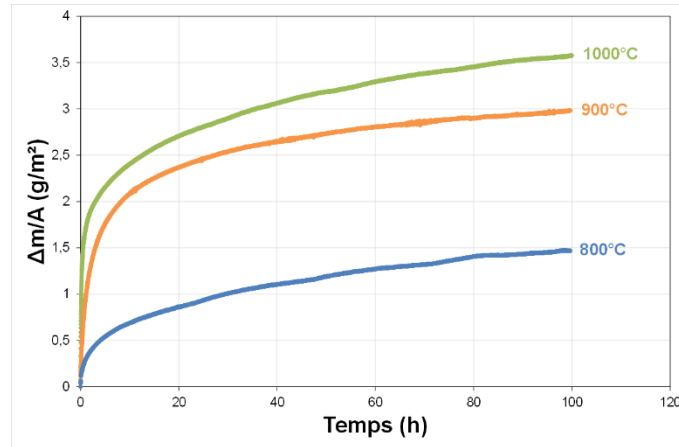


Figure IV-19 : Evolution du gain de masse par unité de surface d'échantillons de  $Ti_3AlC_2$  issus du lot 4\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al testés en oxydation isotherme sous air sec entre 800 et 1000°C

Les cinétiques d'oxydation obtenues pour les échantillons de  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$  issus du lot *d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle* (voir Figure IV-20-a) ont été comparées à celles réalisées sur des échantillons prélevés au sein du lot *4\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al* (voir Figure IV-20-b). Il est nécessaire de préciser que ces derniers essais menés sur des échantillons de haute pureté n'ont pas conduit, après 100h de traitement thermique, à une oxydation catastrophique du matériau.

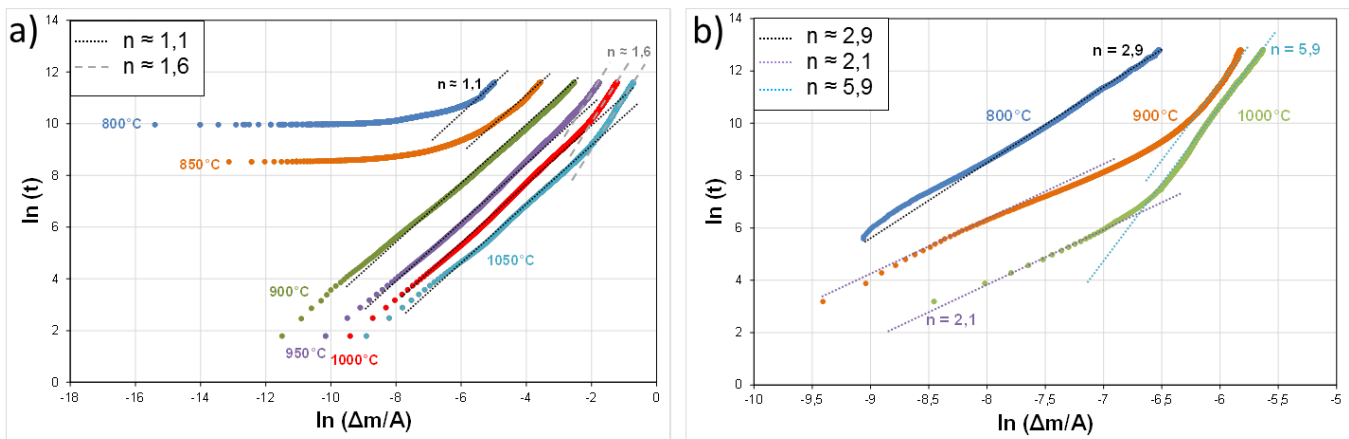


Figure IV-20 : Détermination de l'évolution du coefficient  $n$  d'oxydation a) pour des échantillons de  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$  issus du lot d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle testés entre 800 et 1050°C pendant 30h et b) pour les échantillons de  $Ti_3AlC_2$  du lot 4\_d60-1315C-60MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al testés entre 800 et 1000°C pendant 100h

Le graphique présenté Figure IV-20-a n'est tracé que pour les gains de masses positifs et n'inclue donc pas les pertes de masse initiales observées à 800 et 900°C.

La Figure IV-20-a montre une modification des mécanismes d'oxydation de  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$  à 800 et 850°C. Aux cours des premiers stades d'oxydation à ces températures (8h pour l'essai à 800°C et 2h

15min pour l'essai à 850°C), la prise de masse demeure faible mais fortement dépendante du temps ( $n < 0,05$  non représenté sur la figure). Ce régime d'oxydation n'est pas observé pour les essais menés entre 900 et 1050°C. A 800 et 850°C, une transition est ensuite constatée menant à une cinétique linéaire ( $n = 1,1$ ) au cours des dernières heures de traitement thermique mettant en évidence la prédominance des réactions d'oxydation aux interfaces. Cette cinétique linéaire est par ailleurs identifiée au cours des traitements thermiques conduits entre 900°C et 1050°C. Les essais menés entre 950 et 1050°C montrent par ailleurs une transition vers une cinétique parabolique s'opérant au cours des dernières heures de traitement thermique d'essai, la diffusion des ions à travers la couche d'oxyde étant alors le mécanisme d'oxydation prédominant. La Figure IV-20-b met quant à elle en évidence une évolution des cinétiques d'oxydation de  $Ti_3AlC_2$  différente de celle observée pour  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$ . En effet, à 800°C, la cinétique est cubique ( $n = 2,9$ ) ce qui indique une croissance rapide de la couche d'oxyde dense au sein de laquelle la croissance des grains au cours du temps limite les mécanismes d'oxydation par diffusion ionique. A 900 et à 1000°C, les cinétiques mises en jeu diffèrent de celles observées à 800°C. Au cours des premières heures d'oxydation (environ 1h 45min à 900°C et environ 25 min à 1000°C), une cinétique parabolique est mise en évidence, la diffusion des ions titane, aluminium et oxygène régissant la cinétique observée. Une transition est ensuite observée menant à un coefficient  $n$  proche de 6. Cette valeur élevée traduit une cinétique sub-cubique<sup>1</sup> caractérisée par une faible évolution de la prise de masse.

Afin de pouvoir comparer les cinétiques d'oxydation obtenues pour  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$  et  $Ti_3AlC_2$  sur le domaine de températures considéré et de pouvoir les comparer aux données de la littérature, les cinétiques obtenues ont été assimilées à des cinétiques paraboliques après une étape initiale de prise de masse rapide. Il est à noter que la constante  $k_p$  obtenue est une valeur moyennée sur une partie de l'essai et que celle-ci est susceptible de varier sensiblement tout au long d'un essai. Pour illustrer ce phénomène, l'évolution de la constante parabolique instantanée déterminée à partir de l'essai mené à 1000°C pendant 100h sur le lot de matière présenté en Figure IV-19 est représentée en Figure IV-21. Pour déterminer cette constante parabolique, une approche de la courbe d'évolution du gain de masse par unité de surface par un polynôme du second degré semblable à celle mise en place par Monceau et al. (MONCEAU AND PIERAGGI 1998) a été appliquée. Pour ce faire, le gain de masse par unité de surface a été décrit par la loi suivante :

$$t = B + C \cdot \frac{\Delta m}{A} + D \cdot \left( \frac{\Delta m}{A} \right)^2$$

---

<sup>1</sup> On définit une cinétique sub-cubique, plus lente qu'une cinétique cubique classique, comme une cinétique pour laquelle  $n > 3$

La valeur de  $k_{p,i}$  est enfin donnée par l'inverse de la constante D déterminée à l'instant t.

La Figure IV-21 montre une forte variation de plusieurs ordres de grandeurs de la constante instantanée entre le début ( $k_{p,i} \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ kg}^2/\text{m}^4/\text{s}$ ) et la fin de l'essai d'oxydation ( $k_{p,i} \approx 3 \cdot 10^{-13} \text{ kg}^2/\text{m}^4/\text{s}$ ). La constante parabolique déterminée à partir de la courbe complète et évaluée à  $1,4 \cdot 10^{-11} \text{ kg}^2/\text{m}^4/\text{s}$  est représentée par la ligne en pointillés orange en Figure IV-21. Elle constitue donc bien une valeur moyenne des divers  $k_{p,i}$  calculés à divers instants du traitement thermique.

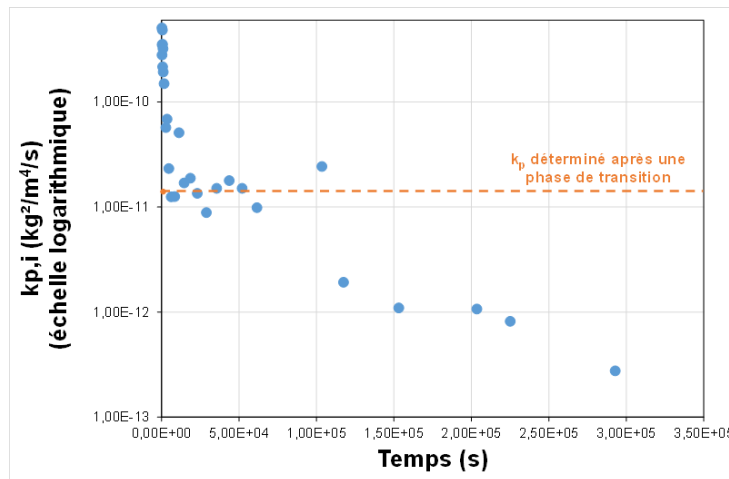


Figure IV-21 : Evolution de la constante parabolique instantanée pour un échantillon de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  du lot 4\_d60-1315C-75MPa-2min oxydé pendant 100h à  $1000^\circ\text{C}$  sous air sec

Ces constantes paraboliques moyennes ont été calculées pour l'ensemble des essais présentés en Figure IV-18 et Figure IV-19 et sont données Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Constantes paraboliques moyennées déterminées à partir de l'oxydation isotherme sous air sec reconstitué d'échantillons de  $\text{Ti}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{C}_2$  et de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$

		800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
$k_p \text{ (kg}^2/\text{m}^4/\text{s)}$	$\text{Ti}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{C}_2$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$8,8 \cdot 10^{-9}$	$7,3 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
	$\text{Ti}_3\text{AlC}_2$	$5,6 \cdot 10^{-12}$		$1,1 \cdot 10^{-11}$		$1,4 \cdot 10^{-11}$	

Les constantes paraboliques moyennées obtenues pour les échantillons de  $\text{Ti}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{C}_2$  sont fortement affectées par les variations de température et présentent 3 ordres de grandeurs d'écart entre 800 et  $1000^\circ\text{C}$  contre seulement un pour  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . De plus, les cinétiques mises en jeu dans le premier cas sont nettement plus rapides que celles observées pour  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  indiquant la formation d'une couche d'oxyde moins protectrice (formation d'autres oxydes, présence de pores, de microfissures, ...) que la couche dense d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  et les nodules de  $\text{TiO}_2$  majoritairement observés en surface de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  aux trois températures testées en oxydation isotherme.



Des observations MEB ont été réalisées sur les coupes d'échantillons de  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$  après oxydation entre 850 et 950°C (voir Figure IV-22).

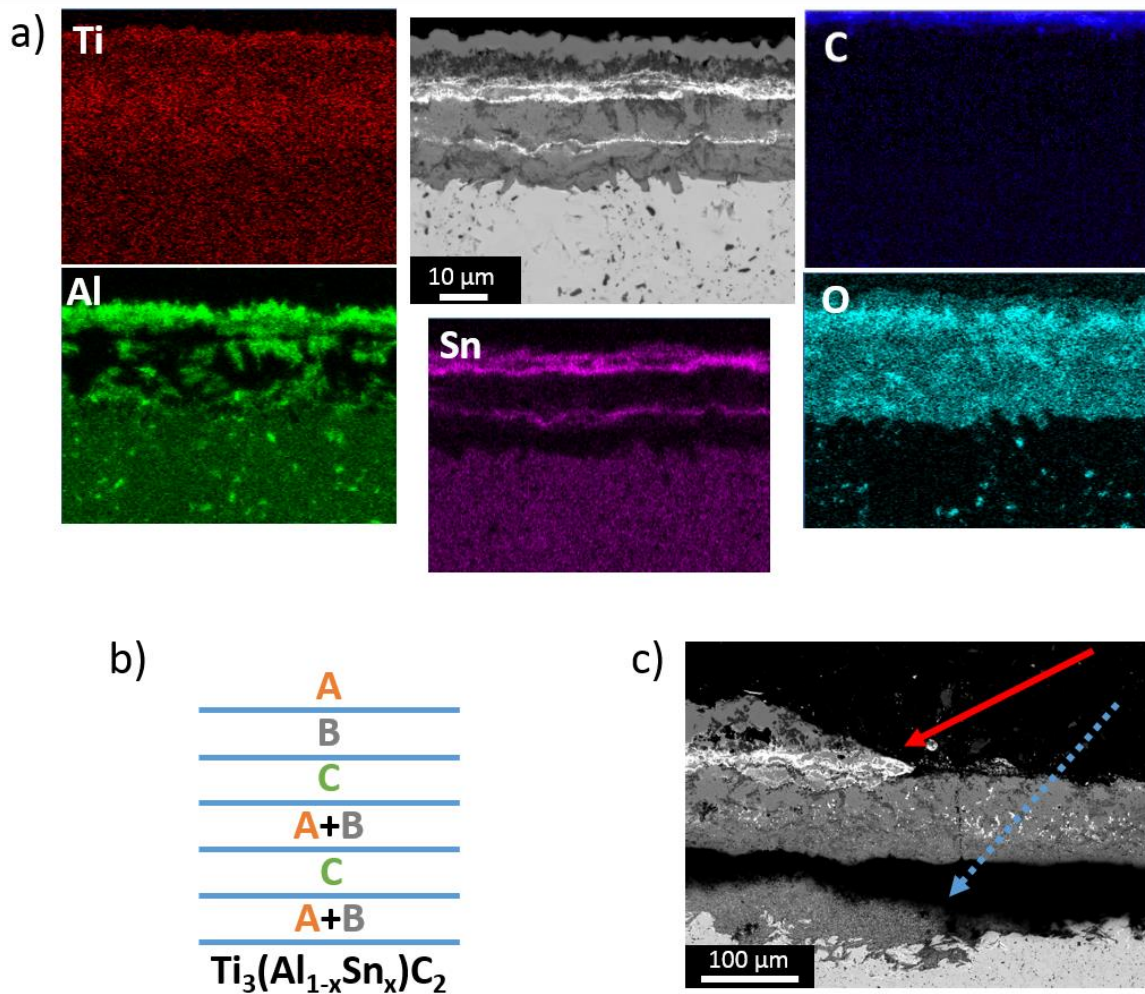


Figure IV-22 : a) Cartographies chimiques des éléments Ti, Al, C, O et Sn d'un échantillon de  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$  oxydé sous air sec pendant 30h à 850°C et micrographie MEB en électrons rétrodiffusés correspondante – b) Représentation schématique des couches d'oxydes observées en a) avec A :  $TiO_2$ , B :  $Al_2O_3$ , et C : oxyde d'étain - c) Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$  oxydé sous air sec pendant 30h à 950°C – la flèche rouge indique de l'écaillage et la flèche bleue en pointillés bleus indique une décohésion de la couche d'oxyde

Outre les oxydes d'aluminium et de titane généralement observés lors de l'oxydation de  $Ti_3AlC_2$ , la Figure IV-22 met en évidence la présence d'oxyde d'étain sous forme de strates (blanches en électrons rétrodiffusés). Après 30h de traitement thermique à 850°C, la couche d'oxyde formée en surface du matériau présente une épaisseur d'environ 32 μm et est constituée d'une succession de couches comportant du  $TiO_2$ , de l' $Al_2O_3$  et un oxyde d'étain (voir Figure IV-22-a). La stœchiométrie de cet oxyde n'a pas pu être déterminée de par la proximité des divers oxydes interférant avec la poire d'interaction électrons-matière et contribuant aux spectres RX. La formation majoritaire de  $SnO_2$  à ces températures demeure cependant plus probable. Quelques pores sont observés au sein de la couche d'oxyde, notamment à l'interface entre la couche externe de  $TiO_2$  et la couche d' $\alpha-Al_2O_3$  sous-jacente. Les trois

oxydes présents à 850°C ont pu être mis en évidence en surface d'un échantillon de  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$  après 30h de traitement thermique à 950°C (voir Figure IV-22-c). La structure de la couche d'oxyde est similaire à celle précédemment décrite. Cependant, on observe une migration de la couche B ( $Al_2O_3$ ) au sein de la couche A ( $TiO_2$  externe) et une migration de la couche C (oxyde d'étain) la plus interne au sein de la couche A+B supérieure, les deux oxydes n'apparaissant plus que sous formes de cristallites dispersés au sein des 2 couches d'oxydes. De plus, l'adhésion de la couche d'oxyde formée à 950°C semble plus faible que celle formée à 850°C puisque celle-ci présente un écaillage des trois couches A, B et C externes ainsi qu'une décohésion au sein des couches A+B internes. L'écaillage et la décohésion sont susceptibles d'intervenir au cours du palier isotherme lors du traitement thermique mais aussi au cours du refroidissement. D'autre part, ces phénomènes pourraient être liés à des dilatations thermiques inhomogènes au sein de la couche d'oxyde, le coefficient de dilatation thermique de  $SnO_2$  étant d'environ  $4.10^{-6} K^{-1}$  contre environ  $8.10^{-6} K^{-1}$  pour  $TiO_2$  rutile et  $\alpha-Al_2O_3$ . Enfin, l'écaillage observé est cohérent avec la cinétique majoritairement linéaire mise en évidence Figure IV-20-a traduisant des réactions d'oxydation se produisant aux interfaces. Les essais ayant été réalisés dans des creusets, il est impossible de détecter le phénomène d'écaillage sous forme de perte de masse sur le signal enregistré. En effet, en cas d'écaillage, la couche écaillée est conservée en fond de creuset et sa masse reste mesurée conjointement à l'échantillon testé, tandis que lorsqu'une griffe est utilisée pour suspendre l'échantillon dans un four vertical, les couches écaillées sont récupérées en sortie du four et ne participent plus à la masse mesurée.

Des pores de plus grandes dimensions que ceux formés à 850°C sont mis en évidence à l'interface entre les particules d'alumine et le dioxyde de titane dans la couche externe à 950°C et de nombreux pores sont discernables dans la couche d'oxydes interne. Ceux-ci peuvent provenir de la diffusion d'espèces gazeuses, notamment de l'oxydation du carbone en CO ou  $CO_2$ , le carbone étant absent de la couche d'oxyde.

Un diagramme d'Arrhénius obtenu à partir des essais d'oxydation d'échantillons issus du lot *d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle* est donné en Figure IV-23. Les données obtenues dans le cadre de cette étude y sont comparées aux données de la littérature.

L'oxydation du lot *4\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al* est caractérisée par des valeurs de constantes paraboliques et d'énergie d'activation comparables à celles obtenues dans la littérature pour  $Cr_2AlC$ , attestant ainsi de la très bonne résistance à l'oxydation de ce lot de matière. En revanche, le lot *d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle* présente des valeurs de  $k_p$  et d'énergie d'activation proches de celles obtenues pour l'oxydation de  $Ti_3SiC_2$  attestant d'une moins bonne résistance à l'oxydation de la solution solide  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$ .

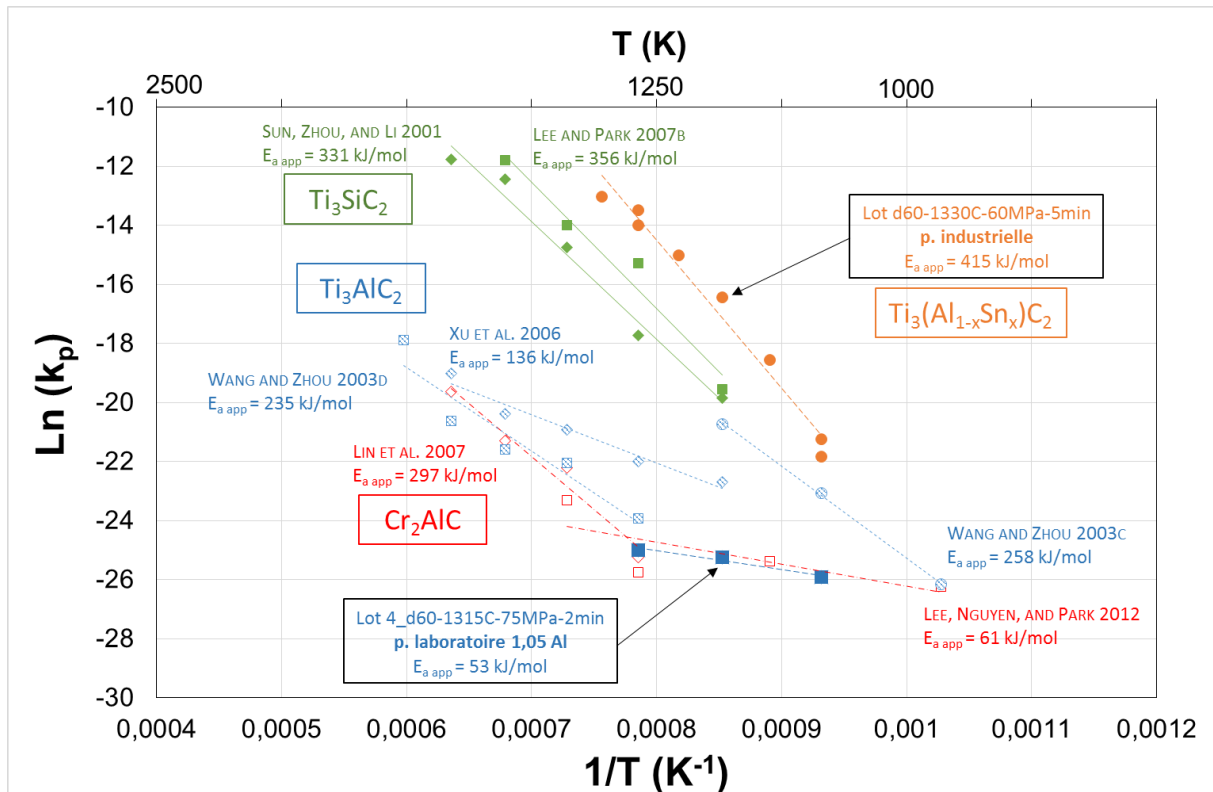


Figure IV-23 : Diagramme d'Arrhénius obtenu à partir des essais d'oxydation isotherme sous air sec et cyclique sous air ambiant des lots d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle et 4\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al. Comparaison avec les données d'oxydation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>AlC et Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> de la littérature

L'ensemble de ces résultats atteste d'une faible résistance à l'oxydation du lot *d60-1330C-60MPa-5min p. industrielle* et, au-delà du lot de matière, de Ti<sub>3</sub>(Al<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)C<sub>2</sub>. Celle-ci se manifeste par la formation de trois oxydes différents – le dioxyde de titane, l'alumine et l'oxyde d'étain – mais aussi par la formation de microfissures et par l'écaillage des couches d'oxydes. Ce comportement en oxydation est à opposer à la bonne résistance à l'oxydation du lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al* et, au-delà du lot, de la phase MAX Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> présentant une grande pureté.

## (2) Discussion sur la substitution d'Al par Sn en site A

Les essais d'oxydation des échantillons de Ti<sub>3</sub>(Al<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)C<sub>2</sub> sous « air sec » et sous « air ambiant » respectivement en oxydation isotherme et en oxydation cyclique ont permis de mettre en évidence l'effet néfaste de l'étain localisé en substitution de l'aluminium en site A de la maille cristalline. En effet, bien que la formation de SnO<sub>2</sub> soit thermodynamiquement moins favorable que celle d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou encore de TiO<sub>2</sub>, la position de Sn dans la maille cristalline (en substitution de l'aluminium dans le plan A) et les faibles liaisons M-A des phases MAX (ici à la fois Ti-Al et Ti-Sn) indiquent une diffusion facilitée de Sn vers l'interface air / oxyde ou encore vers les interfaces entre les différentes couches d'oxydes comparée à celle des atomes de titane. Par ailleurs, Li et al. ont montré au travers de travaux menés à 1100°C qu'une oxydation catastrophique de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> est atteinte lorsque le ratio taux d'aluminium /



taux de titane (% atomique) au sein de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  passe en dessous du seuil 0,970-0,977/3, l'approvisionnement en aluminium à l'interface matériau / oxyde n'étant ainsi plus suffisant pour inhiber la formation de  $TiO_2$  (X. C. LI ET AL. 2016). Or, la solution solide de phase MAX ici testée est constituée d'un ratio Al/Ti de l'ordre de 0,76-0,80/3 ce qui est cohérent avec ce résultat. La formation de l'oxyde d'étain, oxyde peu protecteur caractérisé par un coefficient de dilatation thermique plus faible que l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de titane, peut donc expliquer l'obtention d'une couche d'oxyde épaisse et peu protectrice susceptible de s'écailler.

### IV.2.b. Taille des grains

#### IV.2.b.i) Essais d'oxydation

La taille de grains constitue un autre paramètre souvent déterminant dans la croissance de couches d'oxydes à haute température. Dans le cas des phases MAX alumino-formeuses, plusieurs études ont mis en évidence une diffusion externe de l'aluminium le long des joints de grains et donc une influence non négligeable du nombre de joints de grains / de la taille de grains, comme le montrent les travaux menés par Li et al. sur  $Cr_2AlC$  (S. B. LI, CHEN, ET AL. 2013). Pour évaluer l'impact de ce facteur sur les propriétés de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$ , des échantillons élaborés par frittage réactif par compression isostatique à chaud (CIC) ont été utilisés. La microstructure obtenue par cette méthode présente des grains de longueur moyenne comprise entre 60 et 100  $\mu m$  et de largeur comprise entre 10 et 40  $\mu m$  (voir en Figure IV-24). Des intermétalliques  $Ti_xAl_y$  ont par ailleurs été observés aux joints de grains. Plus de détails sur la synthèse et la microstructure de ces échantillons sont donnés par Bei (BEI 2011).

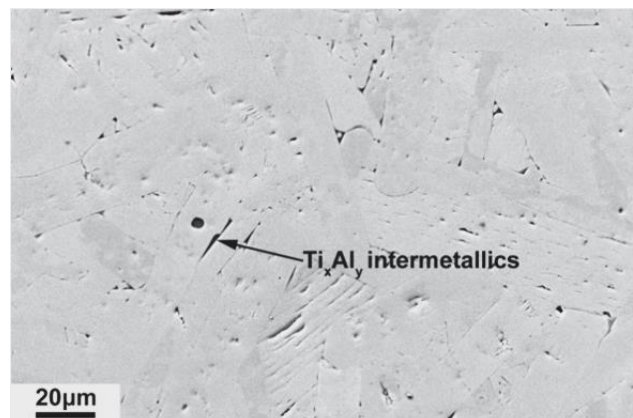


Figure IV-24 : Micrographie en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de  $Ti_3AlC_2$  élaboré par frittage réactif en CIC à 1450°C pendant 2h et 50 MPa pendant 1h (BEI 2011)

Les échantillons élaborés par CIC présentent des grains dont les dimensions sont environ dix fois plus importantes que celles observées dans les lots de matière densifiés par frittage flash. Le gain de masse

des échantillons élaborés par CIC et oxydés sous air sec jusqu'à environ 90h entre 800 et 1050°C est donné en Figure IV-25.

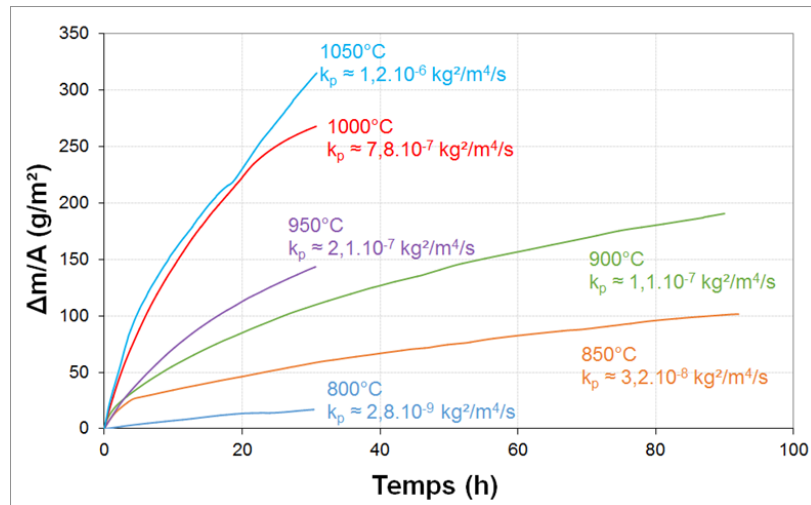


Figure IV-25 : Evolution du gain de masse par unité de surface d'échantillons de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  élaborés par CIC testés en oxydation isotherme sous air sec entre 800 et 1050°C

Les gains de masses obtenus lors de l'oxydation d'échantillons produits par CIC sont beaucoup plus élevés que ceux mis en évidence pour les échantillons produits par frittage flash (voir Figure IV-25 et Figure IV-19). En effet, pour ces derniers, les gains de masses les plus élevés ne dépassent pas  $4 \text{ g/m}^2$  après 100h de traitement thermique alors que ces valeurs sont atteintes après seulement 5h de traitement thermique à 800°C dans le cas de l'oxydation d'échantillons à gros grains. Pour les premières heures d'oxydation, les valeurs de coefficients  $n$  caractérisant les cinétiques d'oxydation indiquent des cinétiques linéaires. Pour les températures plus élevées ( $> 800^\circ\text{C}$ ), une transition de cinétiques s'opère et la tendance devient parabolique entre 850°C et 1050°C ( $1,3 < n < 1,8$ ). Les constantes paraboliques déterminées à l'issue des premiers stades d'oxydation sont renseignées en Figure IV-25. Les constantes paraboliques obtenues lors de l'oxydation isotherme de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  à microstructure gros grains sous air sec entre 800 et 1050°C sont comparables à celles obtenues pour la solution solide  $\text{Ti}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{C}_2$  testée dans les mêmes conditions. Ainsi, une augmentation de taille de grains conduit à un abaissement de la résistance à l'oxydation de la phase MAX  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . Pour expliquer ce phénomène, des observations MEB ont été réalisées sur l'échantillon oxydé pendant 30h à 950 °C (voir Figure IV-26).

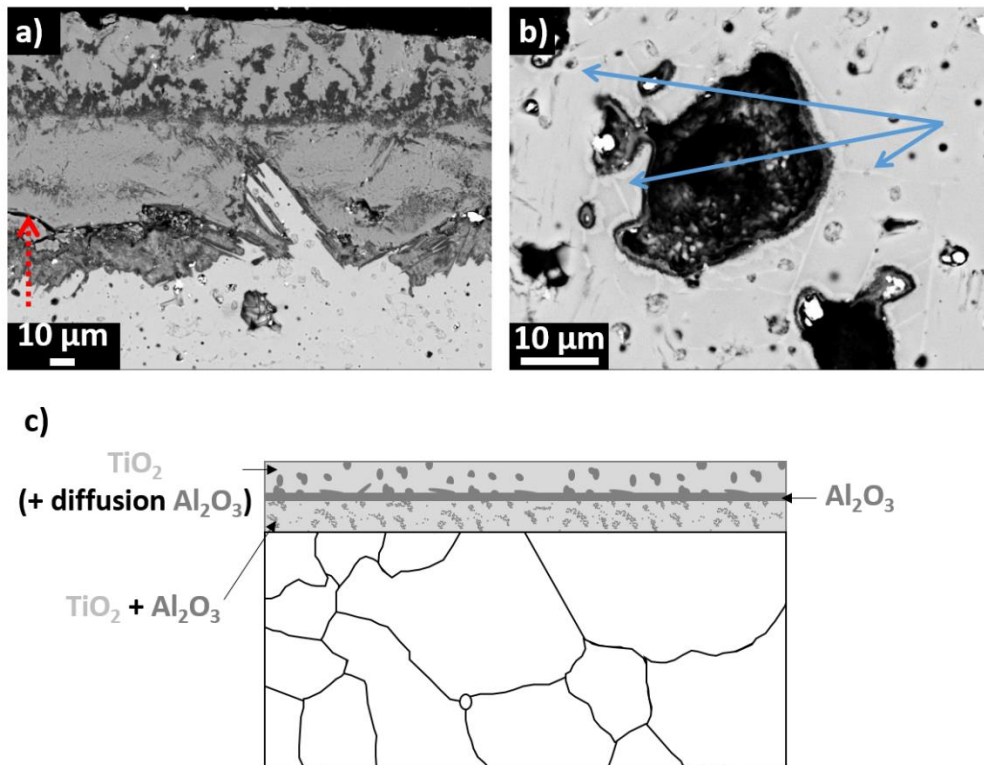


Figure IV-26 : Observations en électrons rétrodiffusés d'une coupe transverse d'échantillon de  $Ti_3AlC_2$  à gros grains oxydé sous air sec pendant 30h à  $950^\circ C$  – a) couche d'oxyde formée en surface de l'échantillon – b) observation d'un pore au sein de la phase MAX et à proximité de la couche d'oxyde – la flèche rouge en pointillés indique une microfissure et les flèches pleines bleues indiquent des joints de grains, lieux privilégiés de la diffusion ionique – c) Schématisation de la couche d'oxyde formée

L'image MEB présentée en Figure IV-26-a indique la formation d'une couche d'oxydes épaisse en surface de la phase MAX. Celle-ci a une épaisseur d'environ  $100\ \mu m$  et peut atteindre  $170\ \mu m$  par endroits. Elle est constituée de  $TiO_2$  (oxyde clair) et d' $Al_2O_3$  (oxyde foncé) et s'organise sous forme d'une couche externe de  $TiO_2$ , d'une couche sous-jacente d'alumine semblant diffuser dans la couche externe, et enfin d'une couche interne constituée d'un mélange d'alumine et de dioxyde de titane, ce dernier étant majoritaire (voir Figure IV-26-c). Cette structure est semblable à celle observée précédemment pour une microstructure à grains fins (voir Figure IV-4-b) après 499h de traitement thermique à  $800^\circ C$  sous air ambiant lorsqu'une oxydation catastrophique est constatée.

La Figure IV-26-b représente un pore situé à proximité de la surface oxydée et présentant lui aussi un début d'oxydation sur ses parois manifesté par la présence d'alumine. Une explication possible concernant l'oxydation de ce pore est de le considérer comme débouchant en surface (ici la surface polie) et donc en contact avec une pression partielle d'oxygène non négligeable. La présence d'autres pores non débouchant à proximité des surfaces et ne présentant pas de signes d'oxydation corrobore cette hypothèse. Par ailleurs, certains joints de grains aux contrastes plus clairs semblent indiquer une différence de chimie par rapport à la phase MAX environnante (flèches bleues en Figure IV-26-b). Des cartographies chimiques réalisées dans ces zones ont montré qu'un appauvrissement en aluminium

aux joints de grains est à l'origine de ces contrastes plus clairs. Les joints de grains constituent donc un chemin de diffusion privilégié pour l'aluminium permettant la formation d'alumine sur les parois des pores. Compte tenu de la faible épaisseur de la couche d'oxydes en surface de ces pores, celle-ci est très probablement majoritairement constituée d'alumine. Ces différences de contrastes ne sont pas observées dans le cas des microstructures à grains fins. Une diminution de la taille des grains permet donc de multiplier les joints de grains et ainsi les chemins de diffusion d'aluminium sans engendrer d'appauvrissement significatif de cet élément aux joints de grains.

Un diagramme d'Arrhénius intégrant les essais d'oxydation réalisés sur le lot de matière synthétisé par CIC est donné en Figure IV-27 et comparé aux données de la littérature.

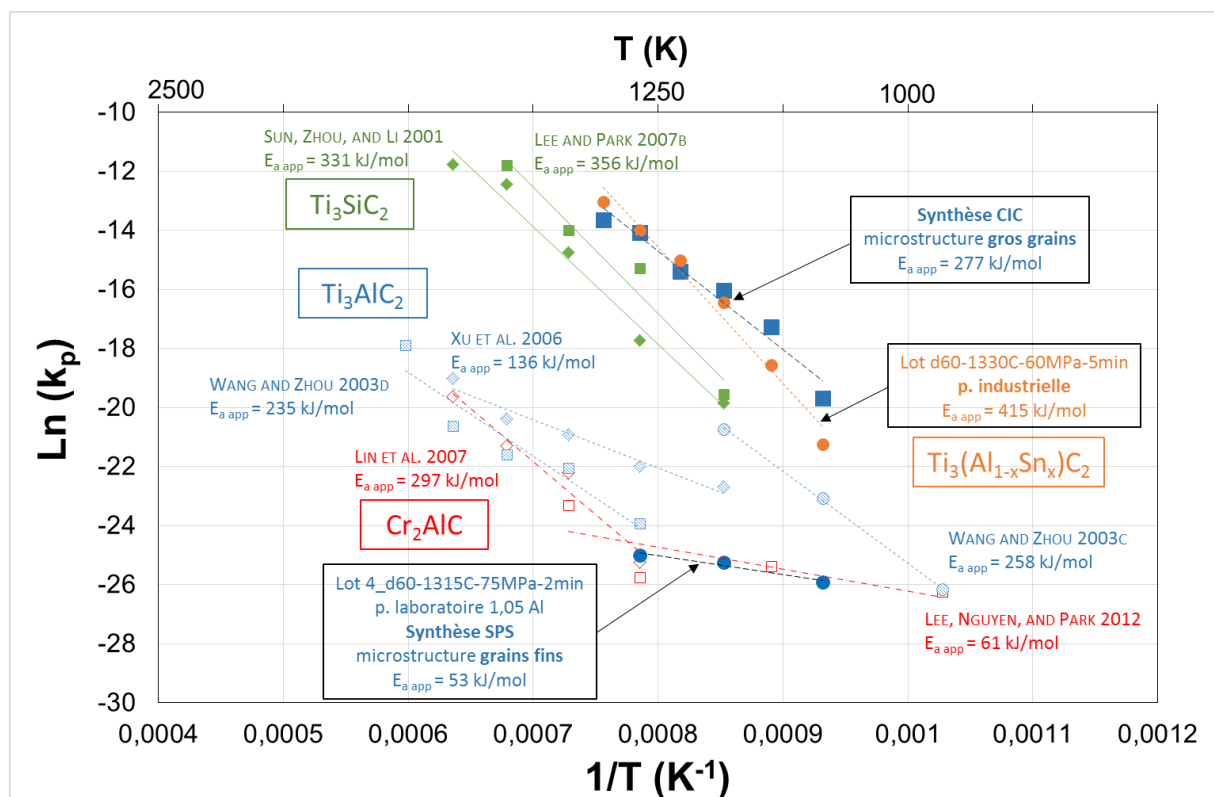


Figure IV-27 : Diagramme d'Arrhénius obtenu à partir des essais d'oxydation isotherme sous air sec de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> à microstructure gros grains synthétisé par CIC. Comparaison avec les données d'oxydation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>AlC et Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> de la littérature

Les valeurs de  $k_p$  obtenues lors de l'oxydation d'un lot de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> synthétisé par CIC sont comparables à celles de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> identifiées dans la littérature ainsi qu'à celles de Ti<sub>3</sub>(Al<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)C<sub>2</sub> précédemment étudié attestant d'une faible résistance à l'oxydation. Son énergie d'activation demeure cependant plus faible indiquant un impact moins marqué de la température sur les cinétiques d'oxydation.

### IV.2.b.ii) Discussion sur l'influence de la taille de grains

Les résultats obtenus à partir d'échantillons synthétisés par CIC et caractérisés par des grains de l'ordre de 10 à 40  $\mu\text{m}$  de largeur et de 60 à 100  $\mu\text{m}$  de longueur indiquent l'effet délétère d'une augmentation de la taille de grains sur la résistance à l'oxydation de la phase MAX  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . Ainsi, les joints de grains représentent des chemins de diffusion privilégiés participant majoritairement au transport d'aluminium à l'interface  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  / oxyde. Cet effet néfaste n'a pas pu être mis en évidence pour la phase MAX  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  pour laquelle les gains de masse les plus importants sont obtenus pour la microstructure grains fins (grains de 2  $\mu\text{m}$  contre environ 60  $\mu\text{m}$  pour la microstructure gros grains) en oxydation isotherme à 1100 et 1200°C (S. B. LI, CHEN, ET AL. 2013). Cependant, les conclusions tirées sont en bon accord avec les observations réalisées ici pour  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . En effet, les auteurs mettent en évidence la propension de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  à microstructure gros grains à former au cours des deux premières heures une couche de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  séparant la couche d'oxyde de la phase MAX. Cette couche de carbures n'est pas retrouvée pour la microstructure grains fins et / ou après un temps de maintien plus long. Ainsi, le transport d'aluminium vers la couche d'oxyde s'avère plus lent lorsque la taille de grain est plus importante. Par ailleurs, seul l'oxyde d'aluminium est formé au cours de l'oxydation de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  quelle que soit la microstructure mise en œuvre. En conséquence, la prise de masse plus importante constatée pour les grains fins est relative à un meilleur transport d'aluminium favorisant la formation d'une couche dense et épaisse d'alumine. Pour  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , cependant, deux oxydes sont susceptibles d'être formés : le rutile et l'alumine  $\alpha$ , c'est pourquoi un transport moins efficace d'aluminium à l'interface matériau / oxyde combiné à une diffusion externe de titane et une diffusion interne d'oxygène favorise la formation de rutile inhibant ainsi la formation d'une couche d'alumine protectrice. Dans le cas de l'oxydation de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , deux oxydes se forment en surface de la phase MAX,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ , et ce quelle que soit la microstructure mise en œuvre. C'est pourquoi les prises de masse observées et les cinétiques d'échantillons gros grains (50-200  $\mu\text{m}$ ) et grains fins (4  $\mu\text{m}$ ) sont comparables voire légèrement supérieures pour cette dernière microstructure comme mis en évidence par Barsoum et al. sur  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  pour des essais d'oxydation menés sous air ambiant à 1000 et 1200°C (BARSOU M ET AL. 2003).

### IV.2.c. Porosité et rugosité

#### IV.2.c.i) Porosité

Des différences de porosité ont été mesurées entre les différents lots de matière et des hétérogénéités de distribution des pores ont pu être observées au sein d'un même lot. Il est donc nécessaire d'étudier l'influence de ces paramètres sur l'oxydation de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . Pour ce faire, l'oxydation d'un échantillon

fortement poreux issu du lot *d60-1330C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al* (environ 7% volumique de pores fermés) sous air sec pendant 200h à 800°C a été étudiée et comparée à celle du lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al* (environ 1,4% volumique de pores fermés) précédemment présentée. Les gains de masse obtenus et les évolutions du coefficient  $n$  sont présentés en Figure IV-28.

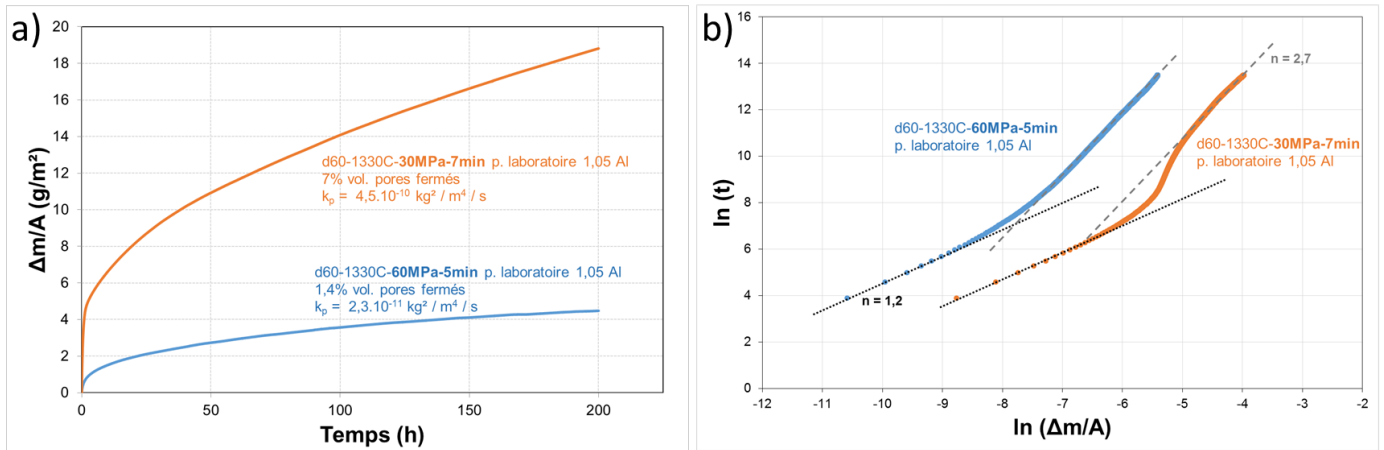


Figure IV-28 : a) Evolution du gain de masse par unité de surface d'échantillons de  $Ti_3AlC_2$  issus des lots *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al* (à faible porosité) et *d60-1330C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al* (à teneur en pores plus élevée) oxydés sous air sec synthétique à 800°C – b) Evolution du coefficient  $n$  d'oxydation pour les deux échantillons étudiés

Les gains de masse atteints pour le lot de matière le plus poreux sont nettement supérieurs à ceux atteints par le lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al* comme observé en Figure IV-28-a. La Figure IV-28-b indique une évolution des cinétiques similaires entre les échantillons ; celles-ci étant linéaires aux premiers instants et tendant, après quelques heures seulement, vers une cinétique cubique. Si la transition est progressive pour le lot le moins poreux, elle semble plus abrupte pour le lot *d60-1330C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al*. Ainsi, les mécanismes mis en œuvre dans l'oxydation des deux échantillons sont similaires et les cinétiques sont facilement comparables. Des constantes paraboliques ont été calculées à l'issue d'une phase initiale de prise de masse rapide afin d'être par la suite comparées à celles d'autres échantillons. Elles sont données en Figure IV-28-a. Dans le cas de l'échantillon le plus poreux, la constante parabolique déterminée est supérieure de plus d'un ordre de grandeur à celle déterminée pour le lot de matière le moins poreux. Cette constante traduit une croissance de la couche d'oxydes plus rapide due à la présence de pores, les mécanismes dominants mis en œuvre au cours de cette oxydation demeurant une combinaison de mécanismes diffusifs au travers de la couche d'oxydes et une croissance des grains d'oxydes limitant les chemins de diffusion ioniques principaux.

Des observations MEB ont été réalisées en surface des deux échantillons testés en oxydation isotherme pendant 200h à 800°C (voir Figure IV-28) et sont présentées en Figure IV-29.



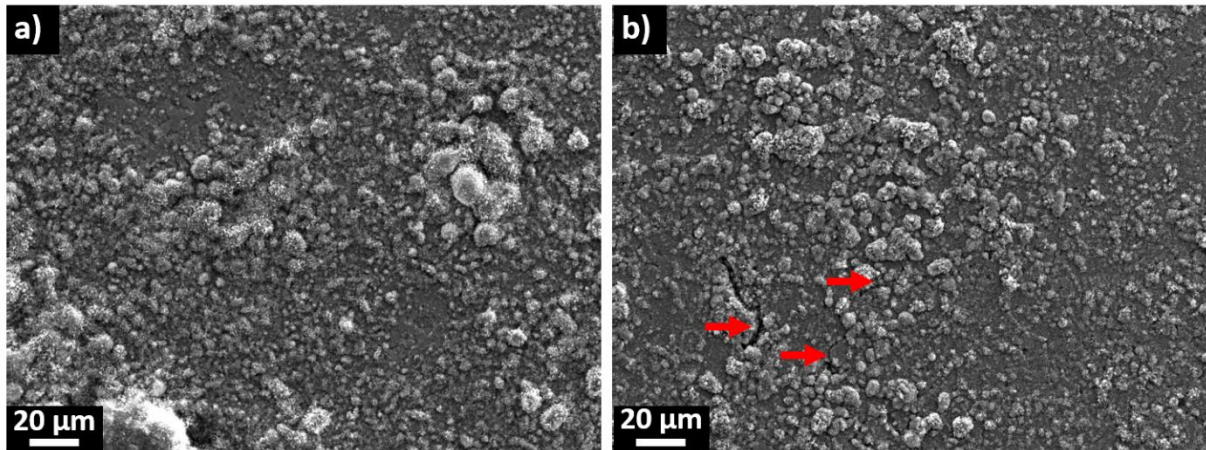


Figure IV-29 : Surfaces d'échantillons issus a) du lot d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al (1,4% vol. pores fermés) et b) du lot d60-1330C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al (7% vol. pores fermés), oxydés sous air sec pendant 200h à 800°C – les flèches rouges indiquent des fissures aux sein de la couche d'oxyde

La Figure IV-29-b indique la présence de fissures (flèches rouges) dans la couche d'oxyde formée en surface de l'échantillon issu du lot le plus poreux. Ces fissures, absentes de la surface de l'échantillon issu du lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al*, expliquent en partie les différences de constantes paraboliques observées puisqu'elles représentent des lieux de diffusion ionique privilégiés et traduisent un caractère peu protecteur de la couche d'oxyde. A l'exception des fissures rencontrées, les microstructures en surface des deux couches d'oxydes sont similaires. Bien que la vitesse d'oxydation du lot le plus poreux soit plus importante, l'échantillon ne présente pas de couche continue de  $\text{TiO}_2$  à sa surface, couche précédemment associée aux premiers stades d'une oxydation catastrophique.

Des travaux d'analyses microstructurales et d'oxydation isotherme sous air sec à 800 et 1000°C récemment menés sur les lots de matière *2* et *3\_d60-1315C-75MPa-2min\_I* ont mis en évidence la présence de réseaux de pores de grandes dimensions (de diamètre supérieur à 6  $\mu\text{m}$ ). Ceux-ci sont observables en Figure IV-30-a. Des essais d'oxydation isotherme de 100h à 1000°C ont été réalisés de manière à évaluer l'influence de ces pores sur la couche d'oxyde formée. Des images des échantillons avant et après oxydation sont données en Figure IV-30.

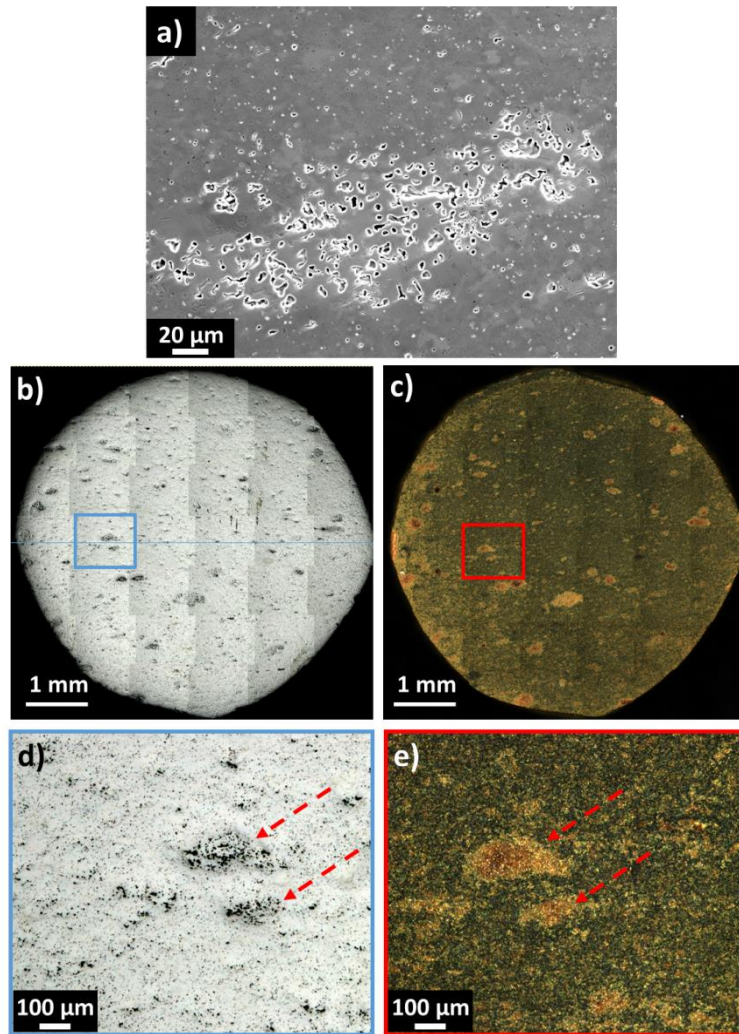


Figure IV-30 : a) Image MEB en électrons secondaires d'un échantillon du lot *2\_d60-1315C-75MPa-2min\_1 p. laboratoire 1,05 Al* présentant un réseau de pores - Images MO d'un échantillon de ce lot poli à l'OPAN b) en lumière blanche avant oxydation - c) en lumière polarisée circulairement, après oxydation de 100h à 1000°C - d) agrandissement de la zone encadrée en b) - e) agrandissement de la zone encadrée en c) - les flèches rouges indiquent une même zone riche en pores avant et après oxydation

La Figure IV-30-a présente un réseau de pores observé au sein du lot *2\_d60-1315C-75MPa-2min\_1 p. laboratoire 1,05 Al*. La largeur de ce réseau peut atteindre plusieurs centaines de micromètres. Ces zones sont réparties de manière aléatoire dans les lots de matière identifiés. Par ailleurs, il est nécessaire de noter que rien ne distingue ces zones du reste du matériau en terme de composition chimique. A ce jour, la seule différence constatée au cours de l'élaboration des lots de matière *1, 2, 3\_d60-1315C-75MPa-2min\_1 p. laboratoire 1,05 Al* et *d60-1360C-75MPa-2min\_1 p. laboratoire 1,05 Al* est liée à la présence d'une faible quantité de  $Ti_2AlC$  présente au sein de la poudre et n'ayant pas réagi à l'issue de l'étape de synthèse. Cette phase secondaire est absente dans les échantillons à l'issue de la densification par frittage flash suggérant une réaction en cours de frittage. C'est pourquoi une hypothèse consiste à associer la formation de ces pores à un dégazage possible au cours de la réaction



de formation de  $Ti_3AlC_2$  à partir de  $Ti_2AlC$ . Des essais complémentaires sont nécessaires pour confirmer ce phénomène.

Les images présentées en Figure IV-30-b et c indiquent une bonne corrélation entre les zones comportant des réseaux de pores et la présence de nodules de  $TiO_2$  (zones orange) à la surface de l'échantillon oxydé. Les images des Figure IV-30-d et e indiquent une conservation de la morphologie de ces zones. Les nodules de  $TiO_2$  ne se développent pas, pour ces durées et à cette température, sur les zones alentours en surface desquelles l'alumine demeure l'oxyde majoritaire. Des images MEB en coupe de ces zones sont représentées en Figure IV-31.

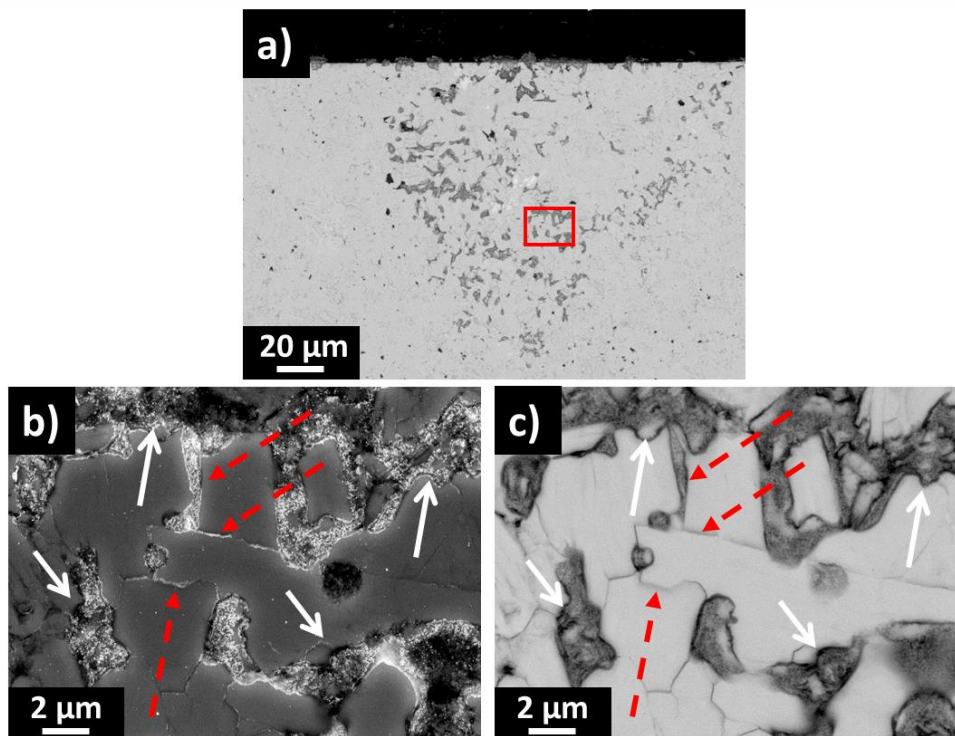


Figure IV-31 : Coupe transverse d'un échantillon du lot 3\_d60-1315C-75MPa-2min\_l p. laboratoire 1,05 Al oxydé sous air sec pendant 100h à 800°C a) Image en électrons rétrodiffusés en surface et à cœur de l'échantillon – b) et c) agrandissement de la zone encadrée observée en a). Image en électrons secondaires (b) et en électrons rétrodiffusés (c). Les flèches rouges indiquent des joints de grains oxydés tandis que les flèches blanches indiquent des pores oxydés appartenant au réseau

Les observations MEB en Figure IV-31-a indiquent une oxydation de ces réseaux de pores sur une épaisseur susceptible d'atteindre plusieurs centaines de micromètres. Cette oxydation est similaire à celle observée en surface des échantillons (Figure IV-30). Par ailleurs, outre une oxydation des pores, on constate à l'issue du traitement thermique une oxydation ayant lieu aux joints de grains ce qui confirme la forte contribution de ces derniers dans la diffusion interne d'oxygène et externe d'aluminium et de titane. D'après les analyses EDS, ces oxydes correspondent à des cristallites d'alumine et de dioxyde de titane, l'alumine demeurant toutefois l'oxyde majoritaire. Ceci peut s'expliquer par la stabilité thermodynamique plus élevée de cet oxyde à ces températures. Une hypothèse pour expliquer l'oxydation de ces pores est de considérer que ceux-ci sont connectés et

donc débouchant sur l'extérieur et caractérisés par une pression partielle en oxygène suffisante pour permettre leur oxydation. Une seconde hypothèse est de considérer que l'oxydation d'une série de pores en surface engendre des contraintes au sein de la cavité remplie d'oxydes et favorise une décohésion des joints de grains. Cette décohésion peut conduire à une diffusion plus rapide de l'oxygène et à une oxydation facilitée permettant d'entretenir le phénomène d'oxydation.

### IV.2.c.ii) Rugosité

A l'image de l'influence de la porosité mise en évidence précédemment, la rugosité est susceptible de modifier les cinétiques d'oxydation ou encore la morphologie des couches d'oxydes formées en surface. C'est pourquoi des essais d'oxydation ont été menés sur des échantillons du lot [2\\_d60-1315C-75MPa-2min\\_1 p. laboratoire 1,05 Al](#) à différents stades de polissage :

- Un échantillon poli jusqu'au papier SiC x80 (équivalent à une taille de grains d'abrasif d'environ 180  $\mu\text{m}$ )
- Un échantillon poli jusqu'au papier SiC x320 (équivalent à une taille de grains d'abrasif d'environ 37,5  $\mu\text{m}$ )
- Un échantillon poli jusqu'au feutre 1  $\mu\text{m}$  (durées de polissage plus faibles que lors d'un polissage optimisé)
- Un échantillon ayant subi toutes les étapes de polissage classique et une étape de polissage mécano-chimique à l'OPAN

Le calcul de surface exposée à l'air au cours de l'oxydation a été effectué de la même manière pour tous les échantillons comme première approximation. Les résultats d'évolution de gains de masse pour les 4 échantillons sont donnés en Figure IV-32.

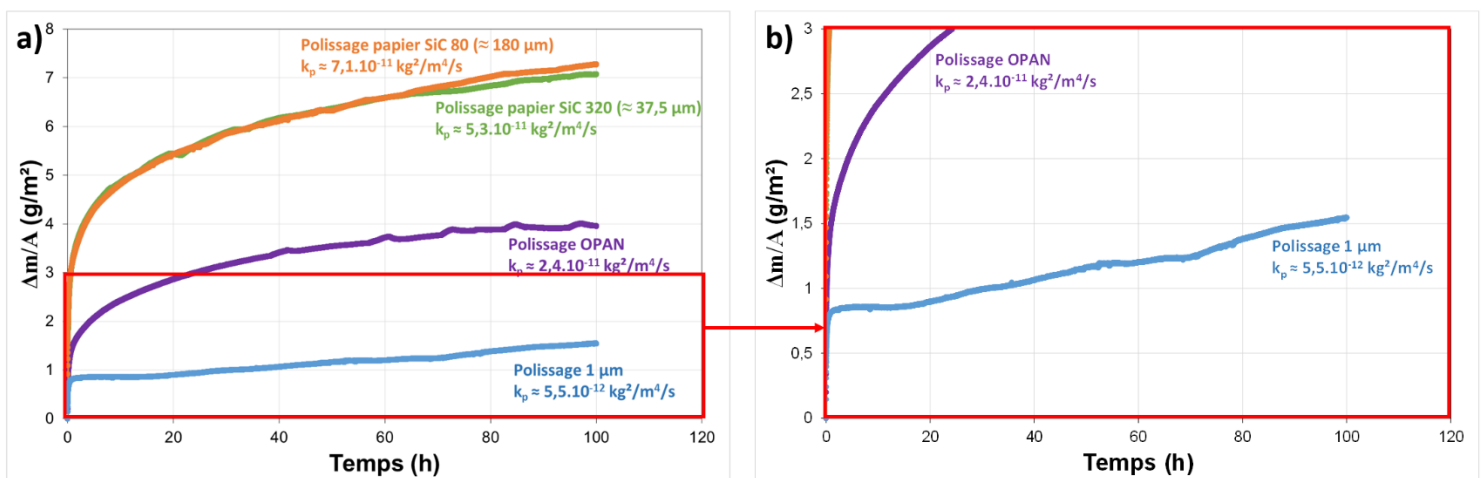


Figure IV-32 : Evolution du gain de masse par unité de surface d'échantillons de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  du lot [2\\_d60-1315C-75MPa-2min\\_1 p. laboratoire 1,05 Al](#) testés en oxydation isotherme sous air sec à 1000°C après plusieurs types de polissage – b) Agrandissement de la zone encadrée en rouge identifiée en a)

Les données de gain de masse présentées en Figure IV-32 mettent en évidence la forte influence du type de polissage effectué sur les prises de masses constatées, notamment aux premiers stades d'oxydation. Ainsi, au vu de ces résultats, la rugosité semble néfaste pour la résistance à l'oxydation de  $Ti_3AlC_2$ , conduisant aux gains de masse les plus élevés. Si l'échantillon ayant subi un polissage au micron non optimisé est caractérisé par les prises de masses les plus faibles, il est aussi caractérisé par une évolution de prise de masse très différente de celle des autres échantillons car après un gain de masse élevé aux premiers instants suivi par une stabilisation brutale, le régime d'oxydation tend vers un régime intermédiaire entre une cinétique parabolique et une cinétique linéaire ( $n = 1,8$ ) au cours des dernières heures d'oxydation. Les trois autres échantillons sont caractérisés par une cinétique parabolique aux premiers instants puis un régime d'oxydation permanent s'établit pour atteindre un coefficient  $n$  proche de 5 dans le cas de l'échantillon ayant été poli à l'OPAN et proche de 6 dans le cas des échantillons polis aux papiers SiC x80 et x320 ce qui suggère un impact plus faible de la durée d'oxydation sur les gains de masse atteints. Les constantes paraboliques ont cependant été calculées après une phase initiale de prise de masse rapide pour tous les échantillons et montrent une augmentation de ces constantes avec la rugosité.

Par ailleurs, les constantes d'oxydation obtenues pour les échantillons polis au  $1\ \mu m$  et à l'OPAN sont inférieures ou équivalentes à celles précédemment déterminées dans le cadre de l'oxydation du lot [4\\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al](#) et données Tableau IV-3. Les prises de masses obtenues pour l'échantillon poli avec OPAN sont plus élevées que celles obtenues avec un polissage au  $1\ \mu m$  non optimisé. Considérant une chimie et une microstructure identique pour ces deux échantillons (taille des grains, teneur en pores), deux interprétations sont susceptibles d'expliquer ce phénomène. La première consiste à considérer un nombre de réseaux de pores plus important dans le cas de l'échantillon poli avec OPAN, conduisant ainsi à une surface d'oxydation plus importante et à une oxydation permettant la formation d'un grand nombre de nodules de  $TiO_2$  en plus de l'alumine. La seconde consiste à considérer le polissage à l'OPAN précédé par un polissage au micron optimisé comme un polissage permettant de limiter l'érouissage de surface mais susceptible aussi de favoriser une rugosité de surface non négligeable. En effet, un polissage long et fin va favoriser un écart de polissage différentiel entre les différents grains de phases MAX et les phases secondaires de dureté différentes. Une telle rugosité est mise en évidence sur un échantillon du lot [3\\_d60-1315C-75MPa-2min\\_I p. laboratoire 1,05 Al](#) observé en Figure IV-33.

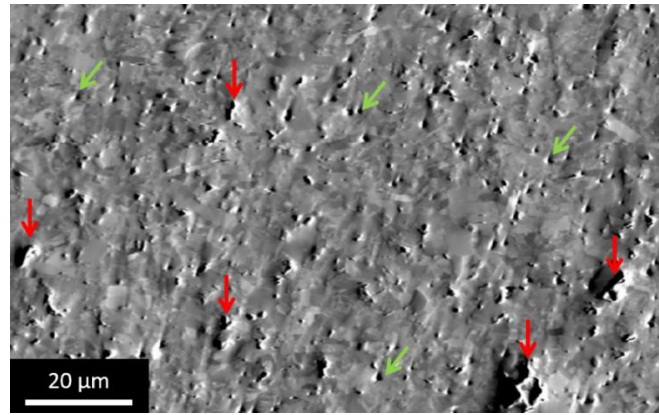


Figure IV-33 : Image en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de  $Ti_3AlC_2$  issu du lot 3\_d60-1315C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 Al (poli à l'OPAN) tilté à  $70^\circ$  et ayant servi aux analyses EBSD réalisées au chapitre III – les flèches vertes obliques indiquent des pores et les flèches rouges verticales des phases secondaires

Les couches d'oxydes formées en surface des échantillons dont l'oxydation est décrite en Figure IV-32 ont pu être observées et sont présentées en Figure IV-34. Les échantillons polis jusqu'au micron et jusqu'à l'OPAN, puis oxydés pendant 100h à  $1000^\circ C$  sont caractérisés par la formation d'une couche dense et fine d'alumine protectrice surmontée de quelques cristallites de  $TiO_2$ , ce qui est en bon accord avec les faibles constantes paraboliques calculées. La couche formée en surface de l'échantillon poli au micron demeure la plus fine (environ  $1,7 \mu m$  pour l'échantillon poli jusqu'à  $1 \mu m$  contre  $2 - 3,2 \mu m$  pour l'échantillon poli jusqu'à l'OPAN) comme suggéré par la faible prise de masse observée.

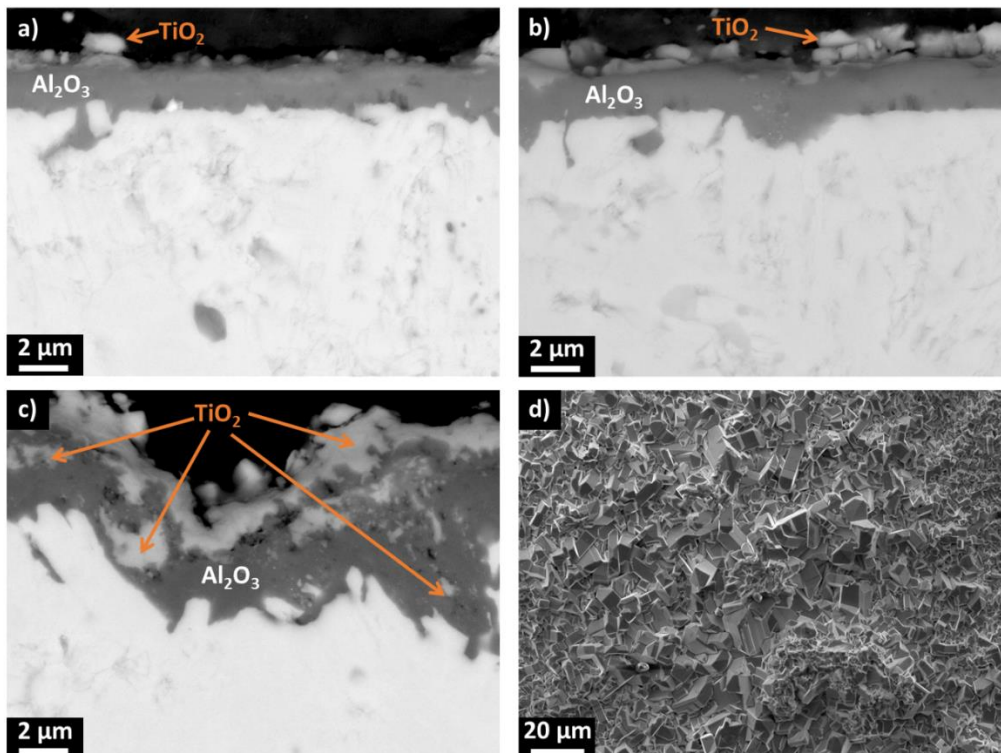


Figure IV-34 : Observations en électrons rétrodiffusés de coupes d'échantillons oxydés pendant 100h à  $1000^\circ C$  sous air sec ayant subi un polissage a) jusqu'au  $1 \mu m$  (polissage non optimisé), b) jusqu'à l'OPAN, c) jusqu'au papier SiC x320 – d) observation de la couche d'oxyde formée en surface de l'échantillon poli jusqu'au papier SiC x320

La couche formée en surface de l'échantillon poli jusqu'au papier SiC x320 est beaucoup plus épaisse (entre 4,5 et 6,3  $\mu\text{m}$ ) que les précédentes. A l'image de la couche d'oxyde formée sur les échantillons polis jusqu'au 1  $\mu\text{m}$  et à l'OPAN, de l'alumine est formée en surface du matériau tandis que le  $\text{TiO}_2$  est, pour l'échantillon poli au papier SiC x320, présent à la fois à la surface de la couche d'alumine mais aussi au cœur de celle-ci. La couche de  $\text{TiO}_2$  externe recouvre l'intégralité de la surface de l'échantillon comme observé en Figure IV-34-c et d. Enfin, des pores sont observés à l'interface entre les deux oxydes. La formation de  $\text{TiO}_2$  et de pores au sein de la couche d'oxyde est néfaste pour l'oxydation, favorisant les phénomènes de diffusion ce qui explique donc l'obtention d'une constante parabolique plus élevée. Dans les cas les plus défavorables, ces phénomènes peuvent être le signe d'un début d'oxydation catastrophique. Il est donc ainsi possible de conclure sur le caractère néfaste de la rugosité sur la résistance à l'oxydation de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  à 1000°C.

Un récapitulatif des différentes constantes paraboliques obtenues pour différents taux de pores et différentes rugosités est donné en Figure IV-35 sous forme de diagramme d'Arrhénius.

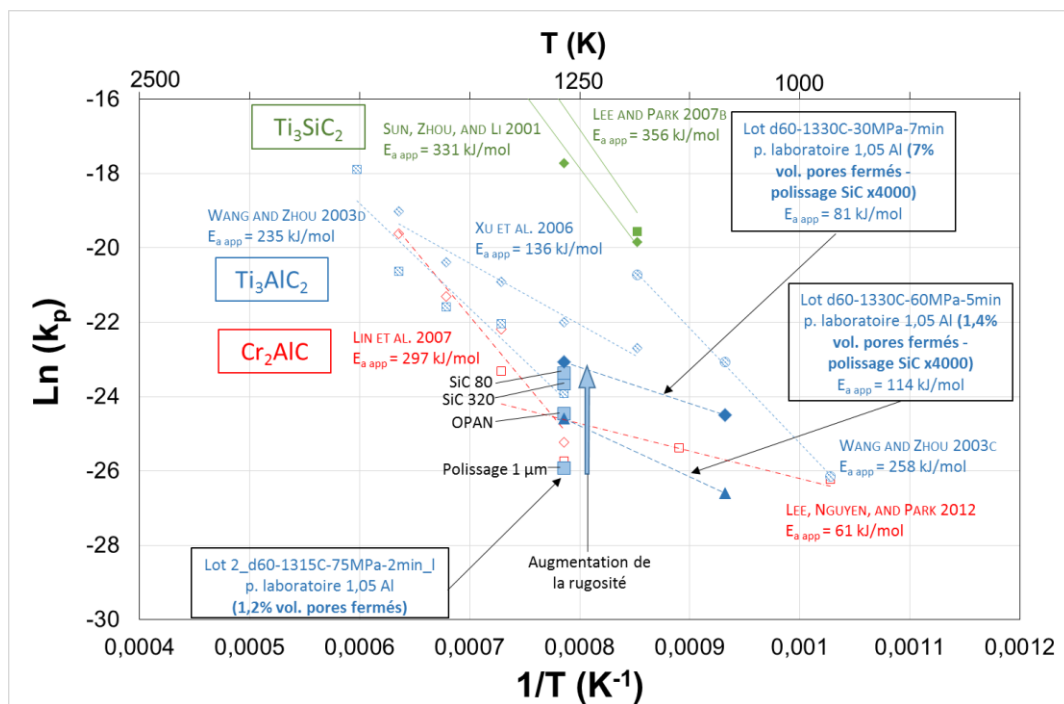


Figure IV-35 : Diagramme d'Arrhénius obtenu à partir des essais d'oxydation isotherme de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  sous air sec à 800 et à 1000°C pour des échantillons comportant différentes teneurs en pores et différentes rugosités. Comparaison avec les données d'oxydation de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  et  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  de la littérature

La Figure IV-35 illustre bien le caractère néfaste de la rugosité et de la porosité sur les valeurs de  $k_p$  obtenues. Ces valeurs, tout comme les valeurs d'énergie d'activation apparente, demeurent néanmoins comparables voire inférieures à celles observées dans la littérature indiquant une relativement bonne résistance à l'oxydation des lots de matière élaborés au cours de cette étude.

### *IV.2.c.iii) Discussion sur l'influence de la porosité et de la rugosité*

Une correction de la surface intégrant la surface des pores ouverts débouchant en surface caractérisés au chapitre III ne permet pas d'expliquer les différences de résistance à l'oxydation relevées au cours des essais d'oxydation isotherme. Bien qu'étant un sujet peu traité dans la littérature, il est néanmoins possible, à la lumière des résultats obtenus en oxydation isotherme (Figure IV-28), de constater l'influence non négligeable exercée par la porosité sur les propriétés en oxydation de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$ . Si les cinétiques sont impactées par ce facteur (Figure IV-32), la morphologie de la couche d'oxyde formée l'est tout autant comme le mettent en évidence les observations en microscopie optique réalisées sur un échantillon du lot [2\\_d60-1315C-75MPa-2min\\_I p. laboratoire 1,05 Al](#) après 100h d'oxydation à 1000°C (Figure IV-34). En effet, les zones riches en pores donnent lieu à la formation de  $TiO_2$  majoritairement en surface inhibant la formation d'une couche d'alumine protectrice. Des fissures ont, de plus, pu être observées au MEB au sein de la couche d'oxydes formée en surface de l'échantillon du lot [d60-1330C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al](#) le plus poreux, oxydé pendant 200h à 800°C.

De manière analogue, il a pu être montré que la rugosité de surface joue un rôle similaire inhibant la formation de la couche d'alumine protectrice cette fois-ci sur l'ensemble de la surface du matériau (cf. Figure IV-34). Ce phénomène est susceptible ainsi de favoriser des cinétiques d'oxydation catastrophique lors d'essais d'oxydation de longues durées. Des morphologies d'oxydes similaires ont été obtenues par Song et al. lors de l'étude de l'auto-cicatrisation de fissures de  $Ti_3AlC_2$  en cours d'oxydation (SONG, PEI, SLOOF, LI, DE HOSSON, AND VAN DER ZWAAG 2008) et résumées par Tallman et al. (TALLMAN, ANASORI, AND BARSOUM 2013) dans le schéma présenté en Figure IV-36.



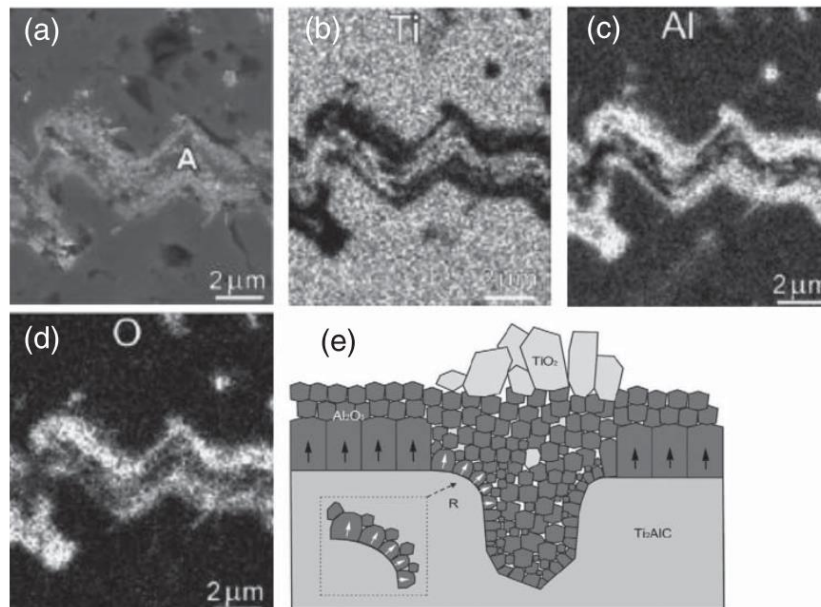


Figure IV-36 : Observations MEB d'auto-cicatrisation de fissures dans un échantillon de  $Ti_3AlC_2$  après oxydation pendant 2h à  $1100^{\circ}C$  sous air ambiant a) montrant la formation d' $\alpha-Al_2O_3$  et de  $TiO_2$  rutile *via* des analyses EDS – Cartographies chimiques des éléments b) Ti, c) Al, et d) O (SONG, PEI, SLOOF, LI, DE HOSSON, AND VAN DER ZWAAG 2008) – e) Représentation schématique du processus d'oxydation (TALLMAN, ANASORI, AND BARSOU 2013)

D'après l'étude menée par Song et al., seule l'alumine se forme au cours des 6 premières minutes d'oxydation donnant lieu à des nanocristallites dans un premier temps, puis à des cristaux facettés atteignant des dimensions de l'ordre du micromètre après 15 minutes de traitement thermique à  $1100^{\circ}C$ . La formation de rutile est constatée à partir de 15 min d'oxydation. Par ailleurs, en raison de la nature et de la taille des cristaux d'oxydes formés au sein de la fissure, il a pu être montré que l'alumine est quasiment le seul oxyde formé lorsque l'écartement de la fissure ne dépasse pas  $1\ \mu m$  tandis que la teneur en  $TiO_2$  dans la fissure dépasse 86% molaire lorsque l'écartement atteint  $6\ \mu m$ , le rutile devenant l'oxyde majoritaire pour un écartement supérieur à  $2\ \mu m$  (31% atomique de titane contre 20% atomique d'aluminium au point A de la Figure IV-36-a). Par ailleurs, seuls les grains équiaxes correspondant à une diffusion externe de l'aluminium sont formés aux premiers instants d'oxydation, la formation de grains colonnaires d'alumine correspondant à une oxydation par diffusion interne d'oxygène étant inhibée par l'encombrement de cristallites d'alumine et de rutile formés au sein de la fissure. Ainsi, l'absence de grains colonnaires facilite la diffusion externe d'ions de titane *via* les joints de grains des grains équiaxes formés et ainsi la formation de  $TiO_2$  en surface. Par analogie avec l'étude de Song et al. sur l'oxydation de fissures de  $Ti_3AlC_2$ , il est ainsi possible d'expliquer la formation conjointe d'alumine et de rutile dans les zones à forte rugosité et / ou porosité.



## IV.2.d. Orientation cristalline

## IV.2.d.i) Essais d'oxydation

En raison des chemins de diffusion préférentiels que représentent certains plans cristallographiques de la phase MAX, comme le plan de base et le plan prismatique identifiés dans la phase MAX  $Ti_2AlC$  (RAO ET AL. 2011), l'orientation des grains de phase MAX est donc susceptible de jouer un rôle majeur dans les processus d'oxydation mis en œuvre. C'est pourquoi des premiers essais ont été menés à 800°C (couche d'oxyde la plus fine en l'absence d'oxydation catastrophique) pendant une heure de traitement thermique, afin de caractériser l'oxydation aux premiers stades et d'évaluer l'impact de l'orientation des grains sur les processus d'oxydation mis en jeu. Les micrographies de la couche d'oxyde obtenue sont reportées en Figure IV-37.

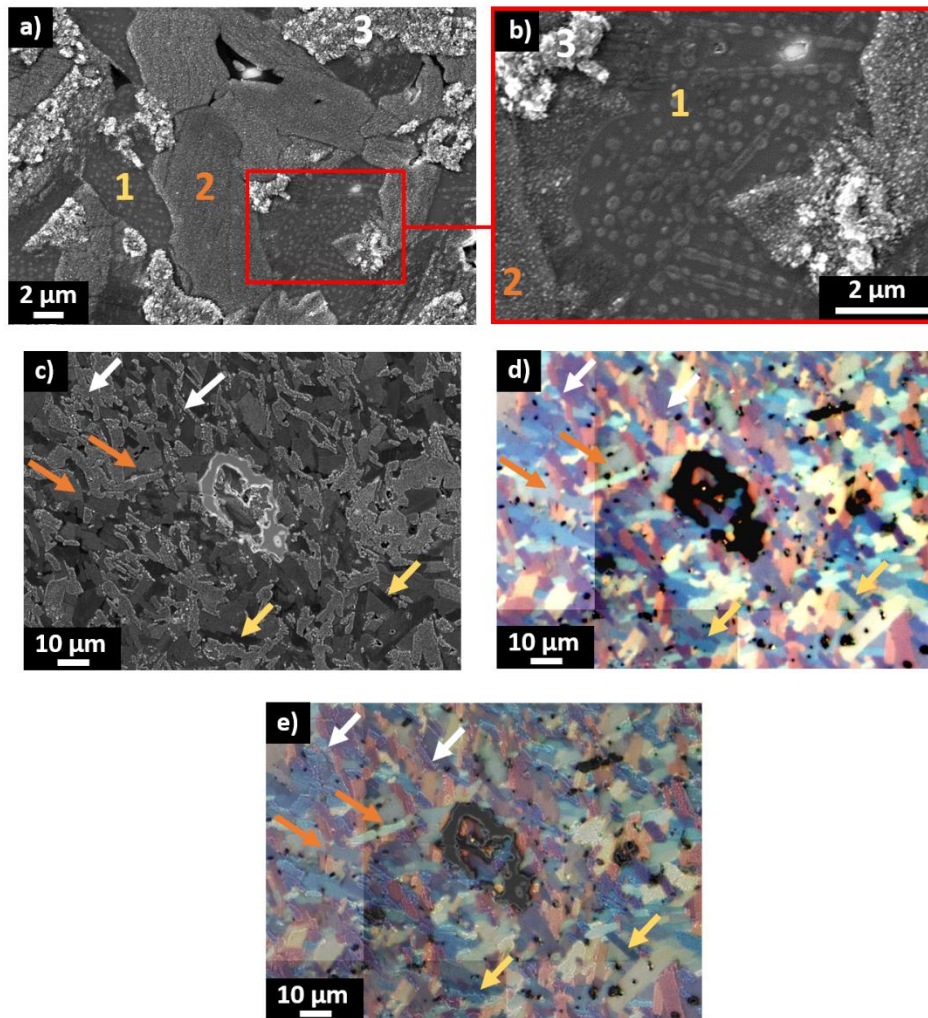


Figure IV-37 : Mécanismes d'oxydation aux premiers instants observés à partir d'un échantillon du lot 3\_d60-1315C-75MPa-2min\_1 p. laboratoire 1,05 Al oxydé pendant 1h à 800°C. Micrographies MEB (images a, b et c) et MO en lumière polarisée circulairement (image d) – e) superposition des images a) et c) – Mise en évidence de 3 types d'oxydes formés sur les grains 1, 2 et 3 des images a) et b) identifiés par la suite respectivement par des flèches jaune, orange et blanche

Les observations effectuées en surface d'échantillons de  $Ti_3AlC_2$  oxydés pendant une heure à  $800^\circ C$  mettent en évidence trois comportements en oxydation différents selon les grains observés. Ainsi, sur la Figure IV-37-a, 3 grains sont distingués :

- Le grain 1, au taux d'oxygène plus faible que les 2 autres grains (évaluation qualitative par cartographies chimiques et analyse EDS), et présentant un rapport Ti/Al de l'ordre de 0,96
- Le grain 2, au taux d'oxygène supérieur au grain 1 et similaire au grain 3, et présentant un rapport Ti/Al de l'ordre de 0,75
- Le grain 3, au taux d'oxygène similaire à celui observé pour le grain 2, et présentant un rapport Ti/Al de l'ordre de 1,96

L'ensemble des rapports Ti/Al mesurés par EDS mettent en évidence la formation d'alumine en surface des grains. En effet, en l'absence d'oxydation, ce rapport est équivalent à 3. Lorsque ce rapport est inférieur à 3, la teneur en aluminium dans la zone mesurée dépasse celle de la phase MAX indiquant ainsi une diffusion des atomes d'aluminium en surface des grains, diffusion donnant lieu à la formation d'alumine. Par ailleurs, en addition des grains d'alumine, des morphologies de grains colonnaires caractéristiques du  $TiO_2$  ont pu être observées par endroits indiquant la formation concomitante de cet oxyde.

Par ailleurs, il est possible de constater que l'oxydation du grain 1 est accompagnée de la formation de nodules d'oxyde d'aluminium en surface présentant une certaine organisation sous forme de lignes comme observé en Figure IV-37-b.

Les images présentées en Figure IV-37-c, d et e indiquent un bon accord entre les grains observés au MO en lumière polarisée et les différents types d'oxydes observées au MEB. Ainsi, les trois comportements en oxydation identifiés au préalable au travers des grains numérotés 1 à 3 en Figure IV-37-a et b ont pu être retrouvés à plus grande échelle. Un essai mené à  $800^\circ C$  pour des durées d'oxydation plus courtes a permis de montrer que ces 3 comportements en oxydation interviennent dès les 10 premières minutes de palier isotherme et aucune évolution de morphologie d'oxyde n'est constatée après une heure de traitement thermique. Chaque grain est caractérisé par une oxydation qui lui est propre et la morphologie des grains observée en microscopie optique est retrouvée après oxydation ce qui semble indiquer que l'oxydation de chaque grain dépend uniquement de ses caractéristiques intrinsèques (chimie en surface, orientation, ...) sans être influencé par la nature de la couche d'oxyde se formant en surface des grains adjacents. Par ailleurs, des grains présentant au MO en lumière polarisée circulairement des couleurs et contrastes similaires ont été identifiés avant et après oxydation (flèches blanche, jaune et orange en Figure IV-37-c, d et e). Ces grains, susceptibles d'être caractérisés par une orientation proche (les couleurs et contrastes en MO étant associées à des

orientations cristallines comme précédemment évoqué) présentent des comportements en oxydation et des morphologies d'oxydes similaires. Ainsi, l'orientation cristalline est peut présenter une influence non négligeable sur les comportements en oxydation des grains et ainsi, sur la morphologie de l'oxyde formé en surface de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$ . Or, cette morphologie régit l'aspect catastrophique ou protecteur du régime d'oxydation de l'échantillon à haute température, comme observé précédemment. Ainsi, l'orientation des grains et les potentiels effets de texture associés aux méthodes d'élaboration peuvent avoir une incidence sur le comportement en oxydation final à l'échelle du matériau. Cependant, les observations réalisées au MO en lumière polarisée ne sont pas suffisantes pour caractériser les orientations cristallines des grains et déterminer leur influence sur l'oxydation. C'est pourquoi une nouvelle étude d'oxydation est en cours afin de relier les orientations précises des grains, évaluées au préalable par EBSD, aux comportements en oxydation identifiés ici.

### *IV.2.d.ii) Discussion sur l'influence de l'orientation cristalline*

De par le nombre limité de chemins de diffusion de l'élément A des phases MAX au sein de leur maille cristalline, plusieurs études font mention de comportements en oxydation anisotropes en fonction de l'orientation des grains (LEE AND PARK 2007B; LEE AND PARK 2006; SONG, PEI, SLOOF, LI, DE HOSSON, AND VAN DER ZWAAG 2008; RAO ET AL. 2011). Les travaux menés par Song et al. sur les premiers stades d'oxydation de  $Ti_3AlC_2$  (< 900 s) à  $1100^\circ C$  ont montré la formation de cristallites d' $\alpha-Al_2O_3$  dès les premières secondes en surface de certains plans de base et sur les arêtes des grains lamellaires fracturés permettant une diffusion d'aluminium le long des plans de base. Ces cristallites, présentés en Figure IV-38, sont similaires à ceux observés dans cette étude et mis en évidence en Figure IV-37-a dans la zone 1.

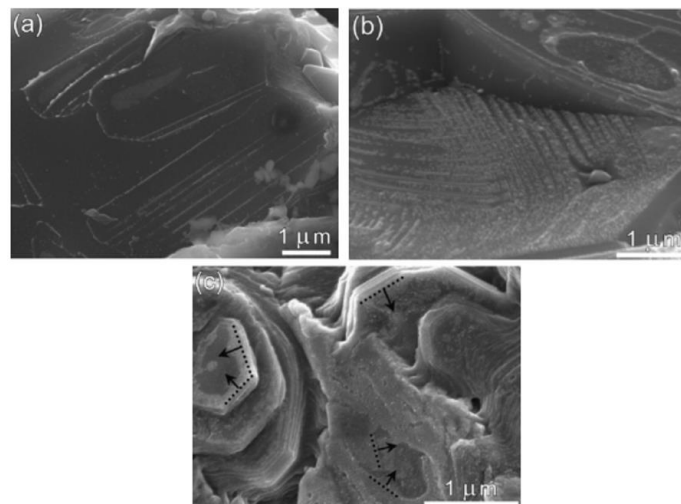


Figure IV-38 : Surface d'échantillons de  $Ti_3AlC_2$  oxydés à  $1100^\circ C$  pendant a) 20 s, b) 60 s et c) 180 s (SONG, PEI, SLOOF, LI, DE HOSSON, AND VAN DER ZWAAG 2008)

Zhang et Wang ont mis en évidence la stabilité thermodynamique des terminaisons de grains de  $Ti_3AlC_2$  par des plans Al et Ti-(C) (H. Z. ZHANG AND WANG 2007). La formation d'alumine sur les plans de base aux premiers stades résulterait de l'oxydation de plans de terminaison Al et les terminaisons Ti-(C) mèneraient à la formation de  $TiO_2$  après 900s de traitement thermique (SONG, PEI, SLOOF, LI, DE HOSSON, AND VAN DER ZWAAG 2008; SONG, PEI, SLOOF, LI, DE HOSSON, AND VAN DER ZWAAG 2008).

D'après les trois morphologies d'oxydes observées au cours de cette étude en surface de grains de  $Ti_3AlC_2$  dans le cas d'une oxydation à 800°C (voir en Figure IV-37-a), trois types de mécanismes d'oxydation en fonction de l'orientation des grains sont à considérer :

- Le grain 2 caractérisé par un taux d'alumine élevé, susceptible de correspondre à une orientation proche du plan de base avec une terminaison Al favorisant la formation de cet oxyde
- Le grain 3 caractérisé par un taux de  $TiO_2$  élevé, susceptible de correspondre à une orientation proche du plan de base avec une terminaison en Ti-(C) favorisant la formation de cet oxyde
- Le grain 1 caractérisé par une orientation intermédiaire favorisant la diffusion d'aluminium *via* les plans de base ou les plans prismatiques (identifiés comme chemins de diffusion potentiels par Rao et al. (RAO ET AL. 2011) pour la phase MAX  $Ti_2AlC$ ) débouchant en surface des grains et permettant l'obtention de cristallites d'alumine présentant une forte organisation

Des essais sont actuellement en cours afin d'étudier la nature des oxydes formés en surface par analyse Raman (forme allotropique d'alumine, de  $TiO_2$ ) en corrélation avec l'orientation des grains de  $Ti_3AlC_2$  définie au préalable par EBSD.

### IV.2.e. Discussion générale sur l'influence de la microstructure

Si l'influence des différents paramètres microstructuraux qui pilotent le comportement en oxydation de  $Ti_3AlC_2$  a souvent pu être étudiée de manière isolée, le couplage entre ces derniers ainsi que leur importance relative peut souvent conduire à fausser l'interprétation des mécanismes observés.

Une telle interaction entre plusieurs paramètres est notamment à considérer lors de l'analyse des essais d'oxydation menés en parallèle sur des échantillons des lots *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al* et *d60-1330C-30MPa-7min p. laboratoire 1 Al* pour lesquels les gains de masses les plus faibles ont été obtenus pour ce dernier lot de matière, enrichi en TiC (voir en Figure IV-28). Ce résultat est d'autant plus contradictoire que le lot contenant du TiC est caractérisé par des tailles de grains plus importantes que pour le lot de grande pureté (diamètre équivalent de 4,6  $\mu m$  contre 3,0

$\mu\text{m}$ ). Les cinétiques lentes mesurées ainsi que l'amélioration de la résistance à l'oxydation suggérée par la présence de TiC au sein de la matrice sont en désaccord avec l'étude menée par Wang et Zhou en oxydation isotherme sur l'intervalle de température 500-900°C et pour des teneurs en TiC de l'ordre de 5% volumique (X. H. WANG AND ZHOU 2003c). En effet, les auteurs ont mis en évidence un  $k_p$  à 900°C variant de  $6.10^{-11}$  à  $1.10^{-9}$   $\text{kg}^2/\text{m}^4/\text{s}$  en présence de TiC. Cependant, ces derniers ont aussi noté la présence de grains équiaxes de TiC contenant une faible teneur en aluminium à l'interface  $\text{TiO}_2$  /  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , le  $\text{TiO}_2$  étant obtenu par oxydation initiale des inclusions de TiC présentes en surface de l'échantillon avant oxydation. Ces grains de TiC équiaxes observés à l'interface oxydes / phase MAX sont susceptibles d'être formés par appauvrissement de la phase MAX en aluminium lors de la diffusion et de l'oxydation de cet élément. Dans la présente étude, un tel appauvrissement en aluminium à l'interface  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  / oxydes n'a été constaté que pour l'oxydation de microstructures à gros grains (voir Figure IV-26). Ce résultat est en accord avec l'étude de Wang et Zhou, les échantillons testés étant caractérisés par une taille de grains d'environ 10  $\mu\text{m}$  de largeur et 50  $\mu\text{m}$  de longueur, proche de la microstructure à gros grains testée ici (pour rappel de 60 à 100  $\mu\text{m}$  de longueur et de 10 à 40  $\mu\text{m}$  de largeur). Cet appauvrissement en aluminium traduit une diffusion lente des éléments vers l'interface *via* les chemins de diffusion préférentiels (essentiellement les joints de grains). Dans le cas d'une microstructure à grains fins, cette diffusion est suffisamment rapide pour éviter l'appauvrissement en aluminium, limitant le rôle potentiellement néfaste joué par le carbure de titane.

Par ailleurs, à la lueur des résultats de cette étude, il est nécessaire de prendre en considération les différences de porosité entre les deux lots de matière testés. En effet, la mesure de porosité fermée effectuée préalablement à l'oxydation cyclique des deux échantillons testés à 1000°C fait apparaître une forte disparité, les échantillons issus des lots *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al et 1 Al* ayant des taux de pores fermés respectifs de 7,9 et 2,9% volumique. Ainsi, l'échantillon comportant le moins de TiC est aussi caractérisé par le taux de pores fermés le plus élevé. Ainsi, la différence de performance entre les deux échantillons peut être expliquée par l'effet plus néfaste du taux de porosité comparé à la fraction volumique des inclusions de TiC sur les propriétés en oxydation.

### IV.3. Discussion et conclusion

Les essais d'oxydation isotherme et cyclique de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  menés à 800, 900 et 1000°C avec différents équipements et sous diverses conditions opératoires ont mis en évidence deux comportements en oxydation distincts conduisant soit à une protection du matériau par une couche d'alumine passivante, soit aux prémices d'une oxydation catastrophique se manifestant par la formation et la croissance

simultanée d'oxyde de titane et d'oxyde d'aluminium en surface du matériau. Les conditions d'obtention de ces deux comportements en oxydation sont discutées ci-après.

### IV.3.a. Oxydation protectrice

Dans cette étude, il a pu être montré que lorsqu'un scénario d'oxydation passivante est respecté, les gains de masse observés après environ 24h en oxydation isotherme et en oxydation cyclique sont comparables. Dans les cas où les gains de masses observés après 24h sont plus importants en oxydation cyclique qu'en isotherme, leur évolution dans le temps demeure similaire avec un gain de masse entre 24h et 1000h ne dépassant pas 3,5 g/m<sup>2</sup>. Cette bonne résistance à l'oxydation en isotherme comme en cyclique confirme les résultats obtenus par Qian et al. sur Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> (X. K. QIAN ET AL. 2011). Les cinétiques d'oxydation mises en jeu lors d'essais d'oxydation isotherme sous air sec et présentées Tableau IV-3 sont comparables à celles obtenues par Pang et al. à 1000°C (X. H. WANG AND ZHOU 2003D) et inférieures à celles déterminées par Xu et al. après oxydation isotherme à 900 et à 1000°C (XU, LI, ZHU, ET AL. 2006; XU, LI, MEI, ET AL. 2006). Dans l'ensemble de ces études, l'oxydation passivante est caractérisée par la formation d'une couche d'alumine dense en surface et par la formation de nodules de TiO<sub>2</sub> au-dessus de la couche d'alumine. Dans le cas de phases MAX alumino-formeuses (Cr<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>), plusieurs études font état de la formation de grains d'alumine présentant deux microstructures distinctes : une microstructure composée de grains équiaxes formant une couche externe, associée à une diffusion externe d'aluminium, et une microstructure composée de grains colonnaires formant une couche interne, associée à une diffusion interne d'oxygène (X. H. WANG ET AL. 2012; H. J. YANG, PEI, AND DE HOSSON 2013; X. LI ET AL. 2016). Les techniques mises en œuvre dans la présente étude n'ont pas permis de distinguer ces deux couches d'alumine. Cependant, l'étude de la variation du coefficient n déterminé grâce à la courbe  $\ln(t)=f(\ln(\Delta m/A))$  à différentes températures et pour différents lots de matière de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> de grande pureté a permis de mettre en évidence des transitions de cinétiques. Les cinétiques identifiées aux premiers stades d'oxydation sont paraboliques, ou intermédiaires entre un régime linéaire et parabolique, puis évoluent progressivement vers un régime cubique ou sub-cubique. Au travers de ces résultats (voir Figure IV-19 et Figure IV-20) et des diverses études d'oxydation menées sur des phases MAX alumino-formeuses, un mécanisme d'oxydation peut être proposé. Celui-ci s'appuie sur la formation conjointe aux premiers stades de grains équiaxes d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de grains de TiO<sub>2</sub> donnant lieu à une cinétique linéaire évoluant rapidement en cinétique parabolique une fois la surface du matériau recouverte d'une couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> continue. Aux termes de cette étape, l'oxydation par diffusion interne d'oxygène devient le mécanisme prédominant et les grains colonnaires d'alumine formés de cette manière tendent à croître jusqu'à aboutir à une cinétique de type cubique voire sub-cubique (coefficient n approchant la valeur 6 comme observé en Figure IV-20-b) par réduction du nombre de joints de grains global, chemins de diffusion



privilegiés des ions. Ainsi les paramètres facilitant une cristallisation rapide de l'alumine et / ou une croissance rapide de la couche d'alumine  $\alpha$  favorise un scenario d'oxydation passivante.

Dans cette étude, il a pu être montré que pour des températures plus élevées, la croissance des grains d'alumine s'effectue plus rapidement, la transition de cinétique intervient donc plus tôt à 1000°C qu'à 800°C favorisant ainsi la passivation de  $Ti_3AlC_2$ .

Par ailleurs, des essais sous environnement humide ont mis en évidence une cristallisation facilitée aux premiers stades d'oxydation ainsi que la mise en place d'un processus d'oxydation interne permettant la formation plus rapide de grains d'alumine colonnaires, suggérant, pour de longues durées d'oxydation, la mise en place d'un scenario d'oxydation passivante (voir Annexe 1).

### IV.3.b. Oxydation non protectrice

Les essais réalisés dans le cadre de cette étude ont permis de montrer qu'une oxydation catastrophique de  $Ti_3AlC_2$  de grande pureté, de densité élevée et pour une microstructure à grains fins peut être initiée aux trois températures d'essais et, ce, en condition isotherme comme en condition cyclique.

Lorsque l'oxydation conduit à une consommation rapide du matériau voire parfois, à termes, à une oxydation catastrophique, les cinétiques relevées sont linéaires ou intermédiaires entre des cinétiques linéaires et paraboliques ( $n < 2$  comme observé en Figure IV-20). Ces cinétiques traduisent l'existence de réactions rapides aux interfaces susceptibles de prendre le pas sur l'oxydation générée par diffusion ionique (régime parabolique). Si le caractère non protecteur est identifié dès les premières heures dans certains cas (voir Figure IV-8-a), il intervient parfois après une période de stabilisation de la prise de masse à l'image de l'oxydation catastrophique observée par Li et al. à 1100°C après environ 3000h et succédant à une oxydation lente de cinétique cubique (X. LI ET AL. 2016). Les couches d'oxydes formées sont toujours constituées d'une couche externe de  $TiO_2$ , d'une couche intermédiaire d' $Al_2O_3$ , dont les grains présentent une tendance à migrer dans la couche externe comme conséquence de la diffusion ionique des espèces, et d'une couche interne comportant de l'alumine et du rutile. Ce dernier est majoritaire et présente parfois une organisation sous forme de feuillets. Des pores sont de plus observés à l'interface entre les différentes couches et au sein de la couche interne. Ces observations sont en bon accord avec les résultats mis en avant dans plusieurs études concernant la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  (BARSOU ET AL. 2001; LEE AND PARK 2006; X. LI ET AL. 2016). Dans l'ensemble des cas, l'évolution d'un régime protecteur à un régime non protecteur est caractérisée par la formation de pores au sein de la couche d'oxyde, celle-ci perdant alors son caractère dense. Ces pores sont initiés par le passage



en voie gazeuse d'oxydes piégés dans un premier temps puis diffusant dans un second temps à travers la couche formée en surface. Les cartographies chimiques d'échantillons de  $Ti_3AlC_2$  oxydés à  $800^\circ C$  pendant 499 et 1000h indiquent la présence de carbone au sein de la couche d'oxyde (voir Figure IV-4). Après 1000h, la cartographie de l'oxygène indique une forte teneur de cet élément dans la couche d'alumine comprenant par ailleurs une forte teneur en carbone, ce qui suggère que ce dernier est présent sous forme d'oxyde ayant diffusé dans la couche d' $Al_2O_3$ . L'oxyde de carbone détecté et sa vaporisation successive est donc susceptible de jouer un rôle dans la formation des pores fins rencontrés à l'interface couche externe / couche intermédiaire et dans les cinétiques d'oxydation catastrophique observées. A  $900$  et  $1000^\circ C$ , les cartographies chimiques indiquent une faible teneur en carbone dans la couche d'oxydes comparé à celle observée à  $800^\circ C$  (voir en Figure IV-6 et Figure IV-10) suggérant une diffusion plus rapide de l'oxyde de carbone formé à travers les couches de  $TiO_2$  et  $Al_2O_3$ . Ainsi, deux autres mécanismes peuvent expliquer la formation de pores à  $900$  et à  $1000^\circ C$ . Un premier mécanisme fait intervenir l'effet Kirkendall. Cet effet traduit les flux d'atomes et de lacunes transitant lors de l'oxydation de l'aluminium à l'interface matériau / oxyde. Ainsi, l'oxydation sélective de l'aluminium, engendrant un appauvrissement local en aluminium, entraîne un gradient de concentration de cet élément au sein du matériau générant ainsi un flux externe d'aluminium vers la couche d'oxyde et un flux opposé interne de titane dans le matériau. Dans le cas où le flux du titane s'avère plus rapide que le flux d'aluminium, on constate un mouvement des lacunes jusqu'à l'interface oxyde / phase MAX favorisant la formation de pores.

Un second mécanisme décrit par Pint et al. est susceptible d'intervenir dans la formation de pores à dimensions variables au sein de la couche d'oxyde et particulièrement au sein de la couche interne (PINT 1997). Ce mécanisme s'appuie sur la diffusion prédominante d'oxygène ou d'ions métalliques aux joints de grains jusqu'à l'interface métal-oxyde. Des premiers pores sont créés à l'interface entre le matériau et la couche d'oxyde du fait de l'existence d'une énergie interfaciale non nulle entre les deux espèces (Figure IV-39-a) (mécanisme comparable aux modèles de mouillabilité employés aux interfaces solide-liquide). L'augmentation du volume des pores situés à l'interface métal / oxyde s'effectue par l'évaporation d'Al au sein de ces pores (Figure IV-39-b). Conjointement, la couche d'oxyde continue de croître en interne par diffusion d'ions métalliques et d'oxygène aux joints de grains ainsi qu'aux sous réseaux cationiques et anioniques (chemins de diffusion préférentiels – voir en Figure IV-39-b et c). La croissance de cet oxyde sous forme de protubérances au sein des parties les plus étroites des zones poreuses conduit à la fermeture de la porosité et à la formation d'un pore fermé au sein de la couche d'oxydes (Figure IV-39-c et d). Enfin, la croissance des cavités formées est susceptible de conduire à l'écaillage de la couche d'oxyde par décohésion totale à l'interface oxyde / matériau (Figure IV-39-d).

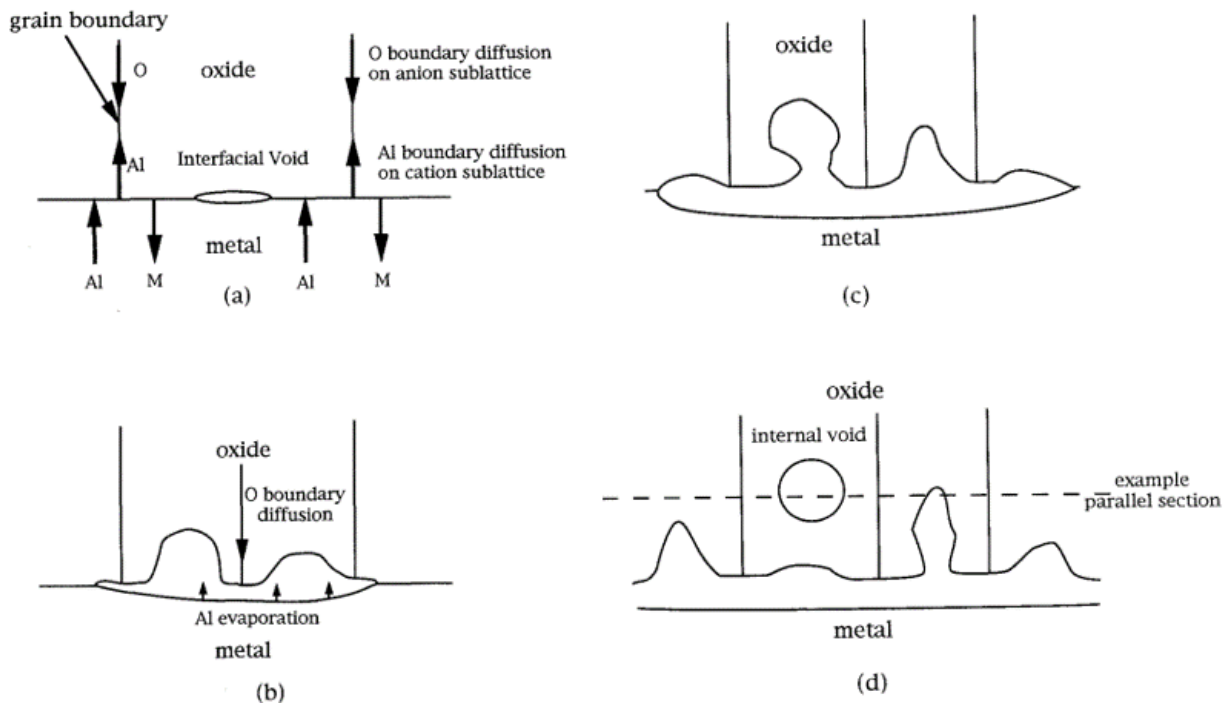


Figure IV-39 : Schéma d'incorporation de pores au sein d'une couche d'oxyde d'alumine  $\alpha$ , d'après (PINT 1997)

Ainsi, des pores de toutes tailles sont susceptibles d'être incorporés au sein de la couche d'oxyde d' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  protectrice procurant alors de nouveaux chemins de diffusion pour les ions. Par ailleurs, la diffusion d'aluminium au sein de ces pores à partir de l'interface métal / pore est susceptible de créer localement un appauvrissement en aluminium et de favoriser à cette interface la nucléation de cristallites de  $\text{TiO}_2$ , à l'origine de la croissance de la couche d'oxyde interne ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ ) précédemment observée. Cette théorie rejoint les observations effectuées par Li et al. mettant en évidence un appauvrissement critique du matériau en aluminium conduisant à l'oxydation catastrophique observée à l'issue d'une oxydation protectrice menée à  $1100^\circ\text{C}$  pendant plus de 3000h (X. LI ET AL. 2016).

Les conséquences délétères d'un appauvrissement en aluminium ont pu être mise en évidence au cours de cette étude au travers d'essais menés sur la solution solide  $\text{Ti}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{C}_2$ . En effet, cette solution solide est caractérisée par un ratio Al/Ti bien inférieur à celui identifié par Li et al. (0,970-0,977/3 proportions atomiques) et nécessaire à la formation d'une couche d'alumine passivante menant ainsi à une oxydation simultanée de l'étain présent en site A, oxyde néfaste à la cohésion de la couche d'oxyde et ainsi aux cinétiques de croissance.

Par ailleurs, une microstructure à gros grains facilite elle aussi la mise en place d'un scénario d'oxydation catastrophique par un processus d'appauvrissement en aluminium localisé aux joints de grains et à l'interface oxydes / phase MAX ; cet effet étant engendré par une diminution du nombre de chemins de diffusion préférentiels de l'aluminium.

Enfin, un troisième paramètre a pu être identifié comme altérant la résistance à l'oxydation de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  à savoir la présence d'une forte porosité ou rugosité en surface de l'échantillon testé. Ainsi, les divers résultats d'oxydation ont montré une forte corrélation entre ce paramètre et la formation de  $TiO_2$  en surface et à cœur de la couche d'oxyde formée, oxyde généralement présenté comme néfaste pour la bonne tenue à l'oxydation des phases MAX. Ces résultats comparés à l'étude menée par Song et al. sur l'auto-cicatrisation de fissures par formation d'oxydes à haute température dans un échantillon de  $Ti_3AlC_2$ , suggèrent une inhibition de la formation de grains colonnaires d'alumine  $\alpha$  fortement corrélé à la mise en place d'un scénario d'oxydation passivante.

### IV.3.c. Quelle place pour les phases MAX ?

Les essais d'oxydation isotherme et cyclique menés entre 800 et 1000°C sur plusieurs lots de  $Ti_3AlC_2$  aux caractéristiques microstructurales différentes ont montré la capacité de ces matériaux à présenter une bonne résistance à l'oxydation sous certaines conditions, une couche d' $\alpha-Al_2O_3$  dense et protectrice étant susceptible d'être formée et de conserver son intégrité pendant plus de 1000h de traitement thermique. Plusieurs essais d'oxydation isotherme ont été réalisés dans cette étude entre 750 et 1000°C pendant 100h sur des superalliages base nickel monogranulaires, colonnaires et polycristallins (alliages utilisés dans l'aéronautique) afin de les comparer aux phases MAX.

La composition chimique des superalliages testés est donnée en Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Composition chimique des différents superalliages testés dans le cadre de cette étude

Alliage	Composition (% massique)												
	Ni	Co	Cr	Mo	W	Ta	Al	Ti	Re	Fe	Hf	Nb	Autres
<b>MC2</b>	Bal.	5,0	8,0	2,0	8,0	6,0	5,0	1,5	/	/	/	/	/
<b>Mar-M200 + Hf</b>	Bal.	9,5	8,6	/	11,8	/	4,9	1,9	/	/	1,58	0,86	0,13 C + 0,02 Fe
<b>René N5</b>	Bal.	7,5	7,0	1,5	5,0	6,5	6,2	/	3,0	/	0,15	/	0,05 C + 0,01 Y
<b>AD730</b>	Bal.	8,5	16	3	2,7	/	2,3	3,5	/	4	/	1,1	< 0,02 C + 0,01 B + 0,03 Zr
<b>IN718</b>	Bal.	1	19	3,05	/	5,1 (+Nb)	0,6	0,9	/	17	/	5,1 (+Ta)	0,08 C + 0,35 Mn + 0,35 Si

Un exemple d'évolution du gain de masse par unité de surface observé pour la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  et pour plusieurs superalliages au cours d'un traitement thermique isotherme sous air sec à 900°C est donné en Figure IV-40.

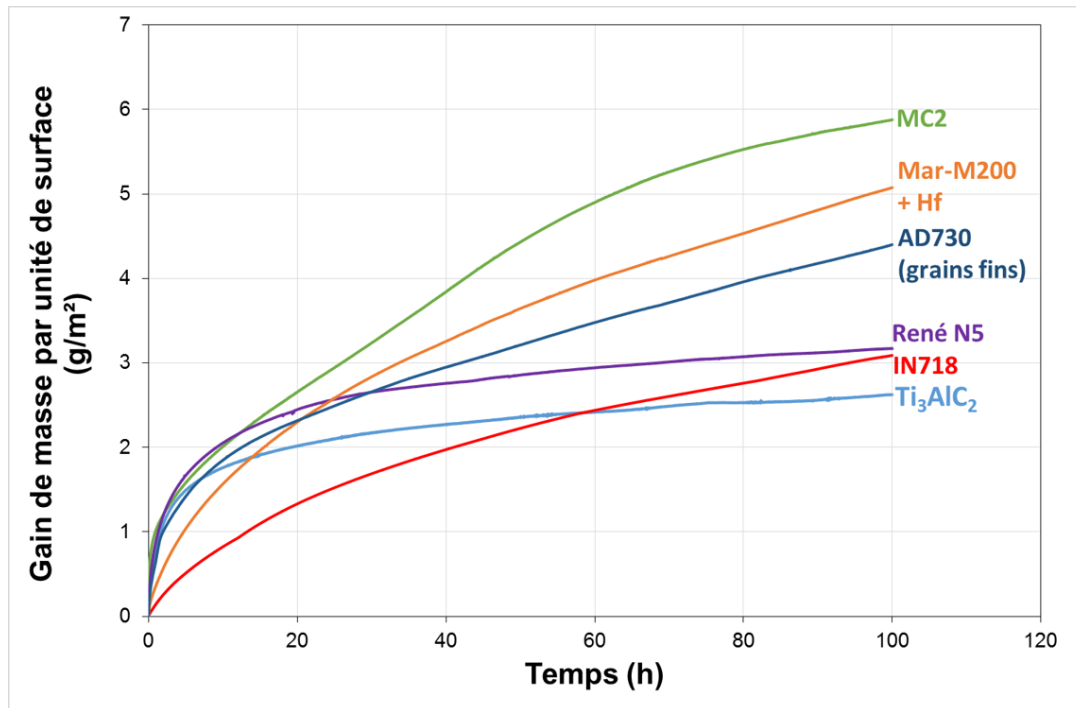


Figure IV-40 : Comparaison de l'évolution des gains de masse par unité de surface observés dans le cadre de l'oxydation isotherme sous air sec à 900°C de  $Ti_3AlC_2$  et de divers superalliages monogranulaires et polycristallins

Les prises de masses constatées à l'issue de 100h de traitement thermique à 900°C représentées en Figure IV-40 indiquent une excellente résistance à l'oxydation de la phase MAX. En effet, si la cinétique de prise de masse observée au cours des premières heures est relativement rapide comparée notamment au superalliage Mar-M200 + Hf monogranulaire et au superalliage polycristallin IN718, une stabilisation de la prise de masse est observée après 5h de traitement thermique. Une évolution similaire est constatée pour le superalliage monogranulaire René N5. Une représentation de type  $\ln(t)=f(\ln(\Delta m/A))$ , non détaillée ici pour cause de recouvrement des différentes courbes, a permis de mettre en évidence la transition d'un régime parabolique aux premiers stades d'oxydation à une cinétique dont le coefficient  $n$  dépasse 6,5, et ce pour  $Ti_3AlC_2$  et René N5. En revanche, l'alliage IN718 présente une cinétique intermédiaire entre une cinétique linéaire et une cinétique parabolique ( $n = 1,6$ ) sur toute la durée de l'essai mettant en évidence une faible résistance à l'oxydation imputable à la formation concomitante de  $Cr_2O_3$ , du spinelle  $NiCr_2O_4$  et de  $\alpha-Fe_2O_3$  (LENGLET ET AL. 1990). Les constantes paraboliques déterminées à l'issue d'une phase initiale de prise de masse rapide pour

l'ensemble des matériaux testés ont été comparés *via* un diagramme d'Arrhénius présenté en Figure IV-41.

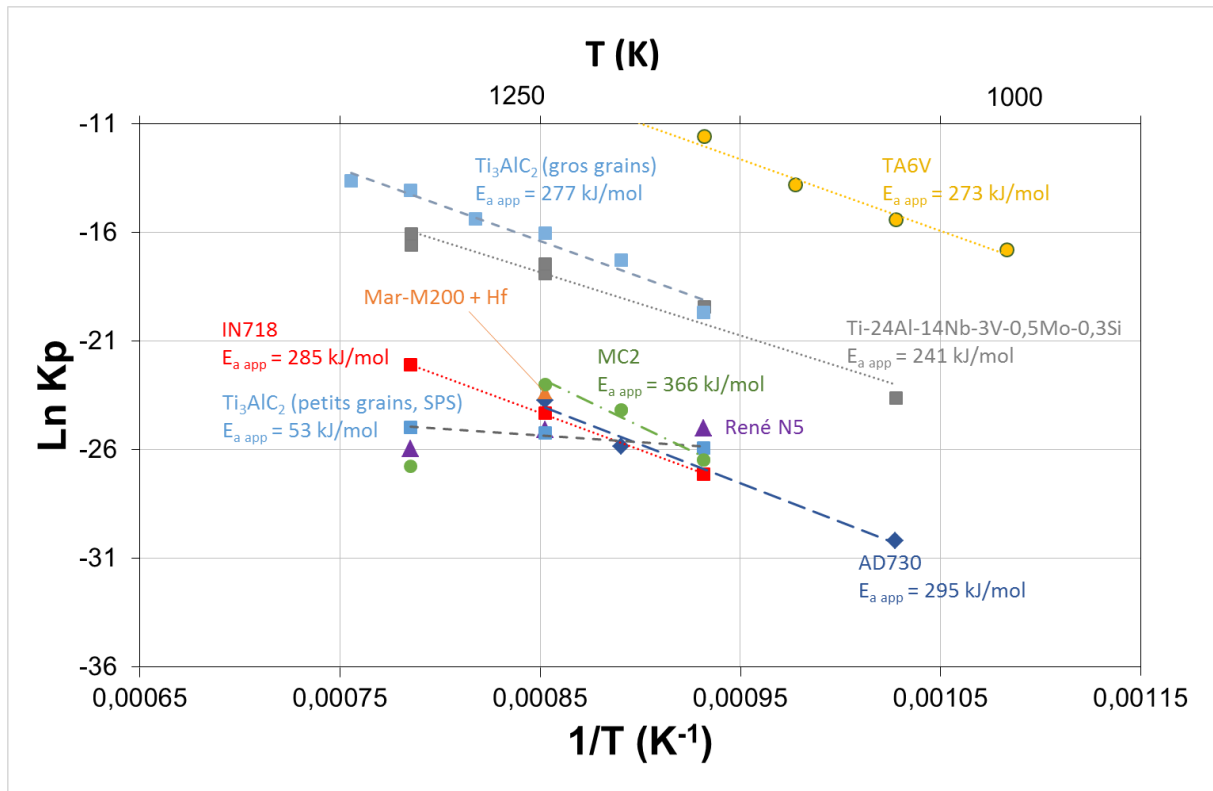


Figure IV-41 : Diagramme d'Arrhénius obtenu à partir d'essais d'oxydation isotherme de  $Ti_3AlC_2$  et de divers superalliages monogranulaires et polycristallins testés sous atmosphère sèche entre 700 et 1000°C. Comparaisons aux données d'oxydation de Ti-24Al-14Nb-3V-0,5Mo-0,3Si d'après (Y. H. QIAN, LI, AND LU 2009) et TA6V d'après (DU ET AL. 1994)

Ces résultats montrent une bonne résistance à l'oxydation de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  densifiée par frittage flash et une faible influence de la température sur ces cinétiques comparativement à celles mises en évidence dans divers superalliages base nickel ou alliage de titane et un alliage de type TiAl. Pour un comportement passivant de la couche d'oxyde, les propriétés obtenues sur la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  tendent à égaler celles des superalliages et à surpasser celles identifiées pour les alliages base titane et les alliages de TiAl. Ces observations démontrent des propriétés de résistance à l'oxydation prometteuses pour des applications à haute température, nécessitant un contrôle strict du taux de pores, de la chimie de la phase MAX et de la taille de grains au sein des échantillons, afin de s'affranchir d'une transition vers une oxydation catastrophique.

### IV.4. Bilan

Les propriétés de résistance à l'oxydation de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  ont été évaluées en réalisant des essais d'oxydation sur plusieurs échantillons, issus des lots de matière synthétisés au cours de cette étude et détaillés au chapitre III ; échantillons ayant des caractéristiques microstructurales différentes (taille de grains, taux de phases secondaires, porosité, ...) et étant testés sous différents paramètres opératoires (température d'essais, environnement, ...).

Les premiers essais menés en oxydation isotherme et en oxydation cyclique entre 800 et 1000°C ont permis de mettre en évidence les deux comportements en oxydation retrouvés dans la littérature à savoir la formation d'alumine  $\alpha$  protectrice en surface ou la transition vers un régime d'oxydation catastrophique intégrant une oxydation simultanée du titane et de l'aluminium. Dans ce cas, les oxydes formés en surface de la phase MAX sont organisés sous forme de 3 couches : une couche externe de  $TiO_2$  rutile, une couche intermédiaire d' $\alpha-Al_2O_3$  et enfin une couche interne constituée d'un mélange ou d'une superposition de feuillets de  $TiO_2$  et d' $\alpha-Al_2O_3$ . Cette oxydation catastrophique a pu être retrouvée indifféremment à plusieurs températures indiquant l'indépendance du phénomène par rapport à ce paramètre. Dans tous les cas, la couche d'oxyde formée est relativement dense et ne présente ni fissuration, ni écaillage, expliquant les concordances constatées entre l'oxydation en conditions isothermes et en conditions cycliques.

Les effets de la microstructure sur la résistance à l'oxydation de  $Ti_3AlC_2$  ont, par la suite, fait l'objet d'une attention particulière. Malgré une oxydation rapide des inclusions de TiC en  $TiO_2$  dès les dix premières minutes d'oxydation, la présence de TiC n'engendre pas de diminution de la résistance à l'oxydation de  $Ti_3AlC_2$  à l'image de ce qui a pu être observé pour les inclusions d'intermétalliques  $Ti_xAl_y$ . En revanche, la caractérisation de la solution solide  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$  a montré l'influence néfaste de la substitution d'aluminium par l'étain en site A de la maille cristalline. En effet, le taux d'aluminium devient trop faible pour assurer la formation d'une couche protectrice d'alumine. Cela conduit à la formation simultanée de  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  et  $Al_2O_3$  à l'origine d'une couche d'oxyde peu dense présentant une tendance à l'écaillage. Un effet similaire a pu être mis en évidence lors d'essais réalisés sur une microstructure à gros grains, ces derniers limitant le nombre de joints de grains et ainsi le nombre de chemins de diffusion possibles pour l'aluminium. La formation conjointe de  $TiO_2$  et  $Al_2O_3$  inhibant la formation d'une couche d'alumine protectrice a par ailleurs pu être observée en surface d'échantillons caractérisés par un taux de pores élevé, des tailles de pores importantes et des pores organisés sous forme de réseau ou encore en cas de forte rugosité en surface des échantillons. Ce phénomène peut être expliqué par l'absence de formation d'une couche d'alumine colonnaire, au-delà des premiers stades d'oxydation par diffusion interne d'oxygène, favorisant la diffusion du titane et la formation de

TiO<sub>2</sub> en surface de ces éléments. D'autre part, les trois comportements en oxydation des grains constatés à l'issue d'essais d'oxydation à 800°C (faible oxydation avec majorité d'alumine, oxydation plus avancée avec majorité d'alumine et oxydation plus avancée avec majorité de TiO<sub>2</sub>) sont susceptibles d'indiquer une influence non négligeable de l'orientation cristalline sur la morphologie des oxydes formés en surface. Des travaux sont en cours afin d'identifier l'influence de ce paramètre plus finement.

Si les cinétiques généralement associées au phénomène d'oxydation de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> sont souvent assimilées à des cinétiques linéaires, paraboliques, ou cubiques, il a pu être montré au cours de cette étude que des cinétiques sub-cubiques ( $n > 5$ ) peuvent, en outre, intervenir lors de processus d'oxydation, ce qui se traduit par une forte diminution du gain de masse observé.

**Il a pu être établi que la porosité, la chimie de l'élément A ainsi que la taille de grains de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> représentent les trois paramètres principaux à optimiser et à contrôler afin de s'affranchir ou de limiter le régime d'oxydation catastrophique.**

Enfin, des essais ont été réalisés sur plusieurs superalliages monogranulaires et polycristallins et ont été comparés aux résultats obtenus pour la phase MAX mais aussi à ceux obtenus pour des alliages de type TiAl et pour TA6V. Les résultats mettent en lumière des propriétés de résistance à l'oxydation prometteuses pour Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> en vue d'applications à haute température ; les propriétés mécaniques à ces températures devant être évaluées.



---

---

## Chapitre V. Propriétés mécaniques

---

---

Ce chapitre décrit les premiers résultats d'essais mécaniques en traction et fluage traction à haute température réalisés sur la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  élaborée par métallurgie des poudres tel que décrit au chapitre III.

Dans une première partie, les courbes de comportement mécanique ainsi que les observations des faciès de rupture obtenus en traction à l'ambiante, à haute température et en fluage traction à haute température sont décrits.

Dans une deuxième partie, les mécanismes d'endommagement et de déformation mis en jeu au cours du fluage traction de  $Ti_3AlC_2$  sont détaillés. Pour cela, des analyses MEB d'échantillons en coupe mais aussi des analyses MET ont été réalisées afin de pouvoir expliquer la ductilité observée.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus est discuté dans une dernière partie afin de comprendre les mécanismes de déformation et d'endommagement impliqués mais aussi d'identifier les interactions existantes entre la microstructure, la résistance à l'oxydation et les propriétés mécaniques ; ceci afin de pouvoir positionner les phases MAX vis-à-vis d'alliages communément utilisés dans l'aéronautique pour des applications à haute température.

<b>CHAPITRE V. PROPRIETES MECANIQUES.....</b>	<b>211</b>
V.1. ESSAIS MECANIQUES .....	213
V.1.a. <i>Comportement en traction</i> .....	213
V.1.b. <i>Comportement en fluage traction</i> .....	217
V.2. MECANISMES DE DEFORMATION ET D'ENDOMMAGEMENT.....	230
V.2.a. <i>Mécanismes d'endommagement</i> .....	230
V.2.b. <i>Mécanismes de déformation</i> .....	237
V.3. DISCUSSION.....	245
V.3.a. <i>Essais mécaniques</i> .....	245
V.3.b. <i>Mécanismes de déformation et d'endommagement</i> .....	248
V.3.c. <i>Les phases MAX, candidats potentiels pour des applications de structure ?</i> .....	252
V.4. BILAN.....	254

### V.1. Essais mécaniques

Comme évoqué au chapitre I, peu d'études sur les phases MAX font état d'essais mécaniques en traction (traction, fluage traction,...), ces essais nécessitant la production d'échantillons denses et de dimensions plus importantes que ceux mis en œuvre lors d'essais de compression, beaucoup plus courant dans la littérature. Par ailleurs, la majorité des essais en traction référencés portent sur l'étude des propriétés de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$ . Aussi, ces travaux constituent à ce jour la première étude connue portant sur la détermination des propriétés en traction et en fluage traction à haute température de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$ .

#### V.1.a. Comportement en traction

Les phases MAX, comme les alliages intermétalliques de type TiAl, semblent relativement sensibles aux effets de surface. Ainsi, les couteaux en céramiques constituant l'extensomètre utilisé au cours des essais de traction tendent à endommager de manière non négligeable la surface des éprouvettes, ce qui induit pour certains d'entre eux des amorçages de fissure et une rupture finale se propageant à partir du point de contact avec ces couteaux. Par conséquent, la plupart des essais menés ont été réalisés en l'absence d'extensomètre. Cependant, cette configuration de montage ne permet pas de déterminer précisément la déformation élastique de l'éprouvette puisque le déplacement vérin mesuré comporte une contribution des jeux existant entre les différentes pièces de la ligne de traction non dissociable de l'allongement effectif de l'éprouvette. Ainsi, les courbes de traction contrainte – déformation classiques n'ont pu être tracées lors de cette étude. Cependant, la déformation de  $Ti_3AlC_2$  s'accompagne d'une conservation du volume global et d'une absence de zone de striction, c'est pourquoi les données de traction obtenues (contrainte et déplacement vérin) ont permis de déterminer directement la résistance maximale à la traction de  $Ti_3AlC_2$  pour plusieurs températures et vitesses de déformation imposées. L'ensemble des essais effectués est décrit dans le Tableau V-1. Il faut noter que les essais renseignés ici ont tous été menés sur des pastilles densifiées à 1315°C / 75 MPa durant 2 minutes à partir de poudre laboratoire 1,05 Al. Ces caractéristiques ne sont donc pas renseignées dans le tableau pour qualifier les lots de matière employés. Seuls sont renseignés dans le Tableau V-1, le numéro du lot densifié selon ces conditions ainsi qu'une indication sur la vitesse de refroidissement, si nécessaire suivie du numéro d'éprouvette (par exemple une première éprouvette du lot [1\\_d60-1315C-75MPa-2min\\_1 p. laboratoire 1,05 Al](#) sera représentée par une nomenclature de type 1\_1\_1).

Tableau V-1 : Résultats d'essais de traction menés sur la phase MAX Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> – I : refroidissement lent

Lot de matière	Température (°C)	Vitesse de déformation (s <sup>-1</sup> )	Mode de rupture	Résistance maximale à la traction (MPa)	Remarques
1_I_1	Ambiante	1.10 <sup>-4</sup>	Fragile	98	
1_I_2	Ambiante	1.10 <sup>-4</sup>	Fragile	33	
1_I_3	650	1.10 <sup>-4</sup>	Fragile	152	
4_1	900	1.10 <sup>-3</sup>	Fragile	175	Rupture des filets
1_I_4	900	1.10 <sup>-4</sup>	Fragile	106	
3_I_1	900	1.10 <sup>-5</sup>	Fragile	180	
4_2	1000	1.10 <sup>-4</sup>	Fragile	121	Rupture des filets
3_I_1	1000	1.10 <sup>-5</sup>	Ductile	302	

Les données de déplacement du vérin ainsi que les mesures de longueur effectuées *a posteriori* sur les éprouvettes rompues n'ont pas permis de remonter aux valeurs de déformations atteintes, les incertitudes de mesures étant du même ordre de grandeur que la valeur de déformation mesurée. Ainsi, le mode de rupture renseigné dans le Tableau V-1, à savoir fragile ou ductile, a été établi à partir des courbes de déplacement du vérin. En effet, à l'issue d'une étape marquée par une évolution rapide de la déformation à faible contrainte appliquée, ces courbes présentent une partie linéaire liée au comportement du matériau (voir en Figure V-1). Par conséquent, l'absence de déviation de cette partie linéaire au moment de la rupture a été associée à un comportement fragile tandis qu'une déviation négative par rapport à cette linéarité a été associée à un comportement ductile.

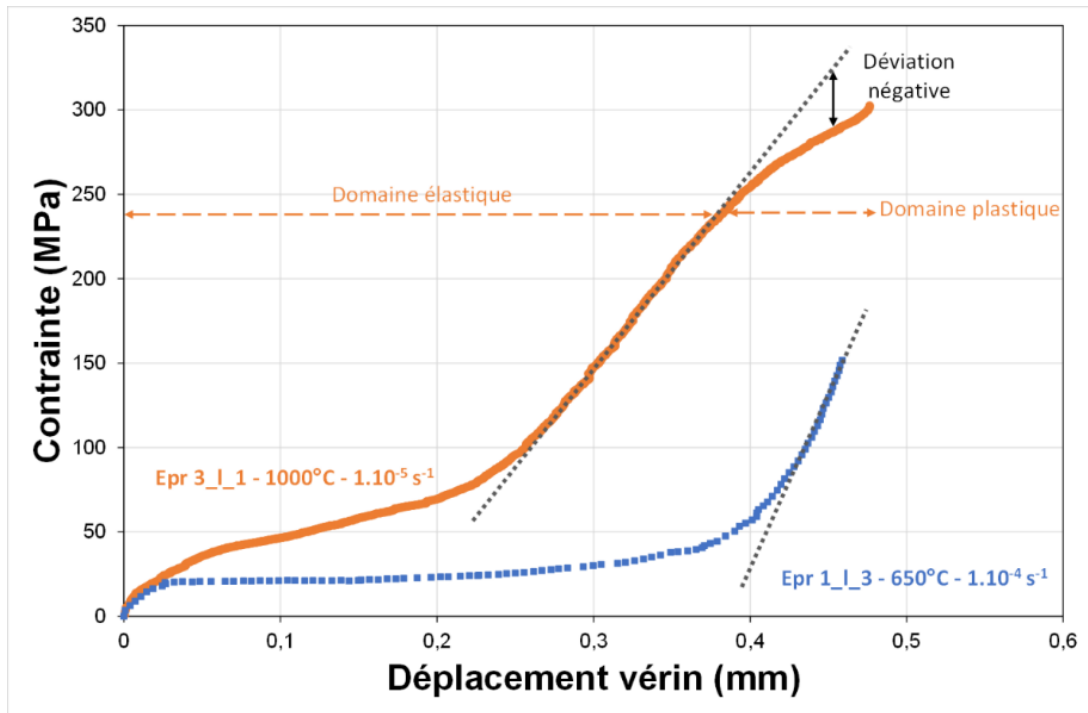


Figure V-1 : Exemple de courbes de traction obtenues à l'issue d'essais menés à 650°C et 1000°C pour différentes vitesses de déformation en l'absence d'extensomètre

Le Tableau V-1 indique que seule l'éprouvette testée à 1000°C pour une vitesse de déformation fixée à  $1.10^{-5} \text{ s}^{-1}$  a conduit à un comportement ductile. Un exemple des faciès de rupture obtenus dans le cas de rupture fragile et de rupture ductile à l'issue d'essais de traction est donné en Figure V-2.

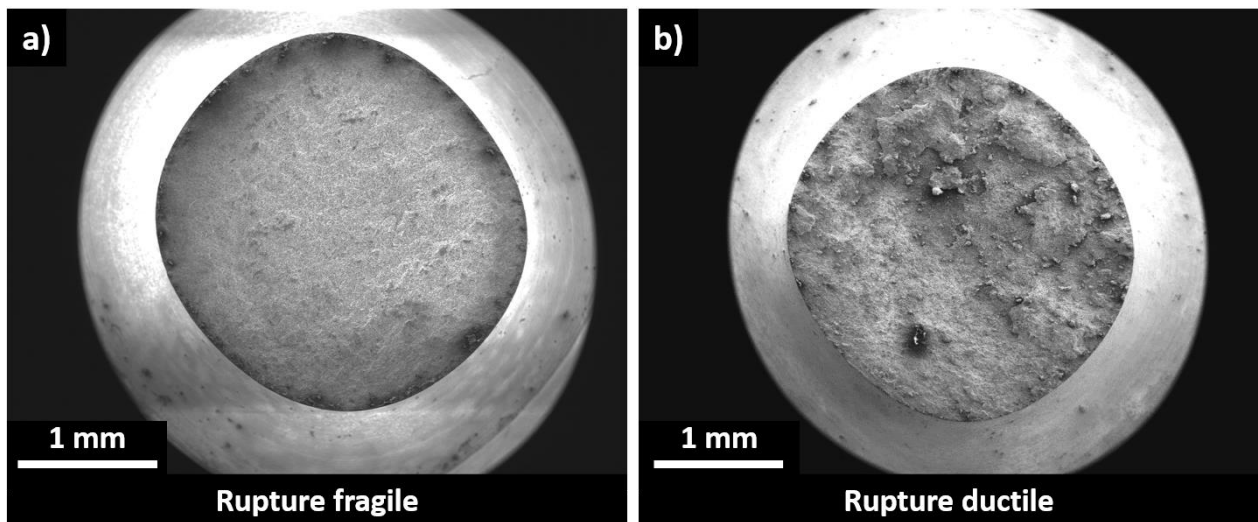


Figure V-2 : Faciès de rupture des éprouvettes de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  testées en traction a) à 900°C pour une vitesse de déformation imposée de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (rupture fragile) et b) à 1000°C pour une vitesse de déformation imposée de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (rupture ductile)

Malgré la faible déformation atteinte au cours de l'essai de traction mené à 1000°C /  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ( $< 0,8\%$  : valeur mesurée manuellement à l'issue de l'essai à partir des mesures de longueur des éprouvettes), les faciès de rupture fragile et ductile Figure V-2 présentent des différences notables. En effet, le faciès

de rupture fragile (Figure V-2-a) est relativement plan tandis que le faciès de rupture ductile (Figure V-2-b) présente de nombreuses irrégularités avec davantage de relief. Les zones en relief sont marquées par la présence de grains de  $\text{TiO}_2$  rassemblés sous forme d'agrégats. Une illustration de nodules formés sur le faciès ductile est donnée en Figure V-3. Cette configuration d'oxydes est peu observée en surface de l'éprouvette testée à  $900^\circ\text{C} / 10^{-4}\text{s}^{-1}$ .

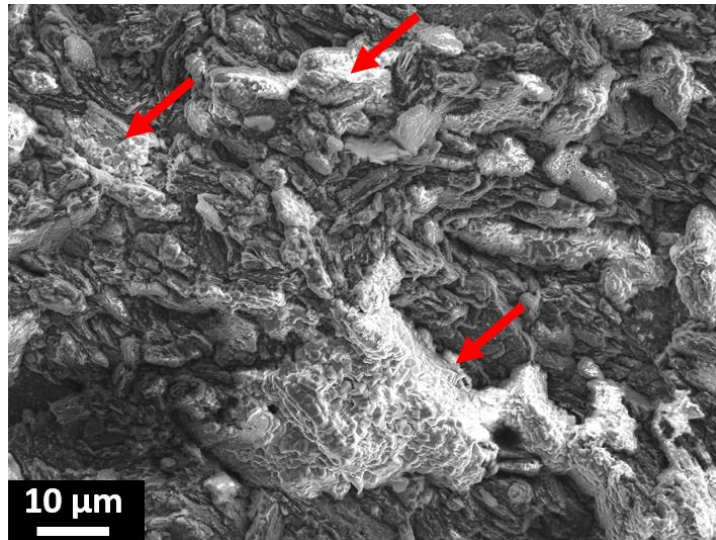


Figure V-3 : Observations de nodules de  $\text{TiO}_2$  (flèches rouges) formés en surface d'une éprouvette de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  du lot 3\_d60-1315C-75MPa-2min\_l p. laboratoire 1,05 Al testée en traction à  $1000^\circ\text{C} / 10^{-5}\text{s}^{-1}$

Par ailleurs, le Tableau V-1 indique une forte disparité des résultats de valeurs de résistance maximale à la traction.

L'observation de plusieurs faciès de rupture a mis en évidence la présence de phases secondaires sous forme d'inclusions en surface des faciès suggérant une possible rupture prématurée au niveau de ces inclusions et ainsi une sous-évaluation de la valeur de résistance maximale à la traction, et une modification de la nature du faciès de rupture (fragile ou ductile). Il a pu être montré, à partir de l'observation de plusieurs faciès d'éprouvettes testées en traction ou fluage traction, que les particules de verre (provenant de l'encapsulation réalisée aux premières étapes de synthèse) sont susceptibles de conduire à une rupture prématurée du matériau. Un exemple de faciès de rupture dû à la présence d'une telle inclusion est présenté en Figure V-4.

Cependant, d'autres inclusions telles que l'alumine ou le carbure de titane peuvent aussi participer à un amorçage précoce de fissures au sein du matériau. Ce mode de rupture opérant sur une particule céramique est couramment observé lors d'essais de fatigue de superalliages base nickel polycristallins élaborés par métallurgie des poudres (JABLONSKI 1981; BUSSAC AND LAUTRIDOU 1993; HURON AND ROTH 1996; STINVILLE, MILLER, AND POLLOCK 2016). La rupture dépend alors de la nature du défaut mais aussi de sa morphologie, de sa taille et de sa position par rapport à la surface. Une étude exhaustive de

l'influence de ces défauts nécessitera donc un travail de synthèse en amont afin de produire un lot de matière optimisé en termes de microstructure et de propriétés.

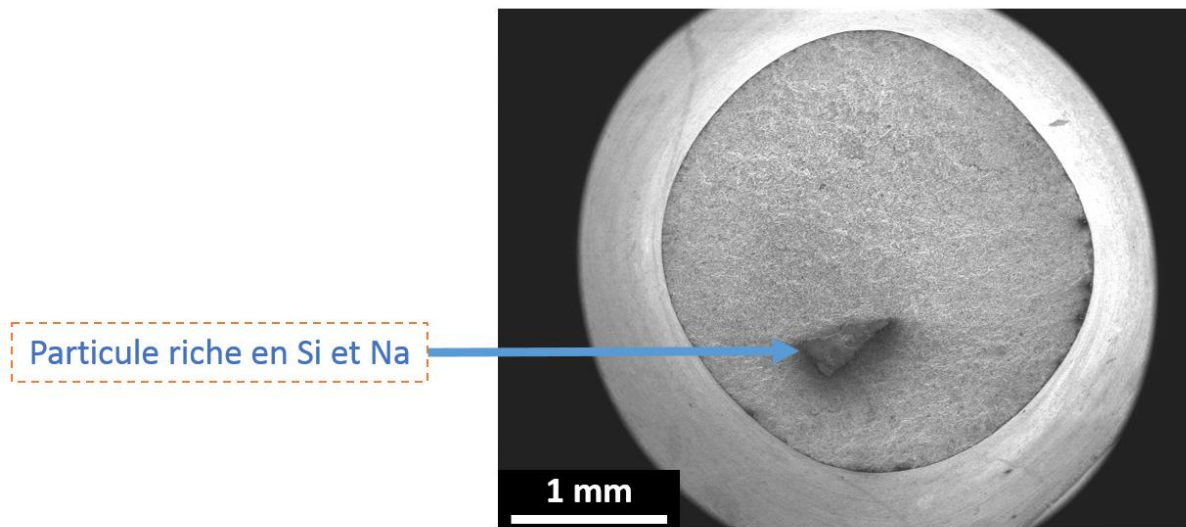


Figure V-4 : Faciès de rupture d'une éprouvette du lot 3\_d60-1315C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 Al testée en traction à 900°C pour une vitesse de déformation imposée de  $10^{-5}$ s $^{-1}$  présentant une rupture au niveau d'une particule riche en Si et Na (verre d'encapsulation)

Il est à noter que les valeurs de contrainte à la rupture (confondues ici avec les valeurs de résistance maximale à la traction) déterminées précédemment à température ambiante comme à plus haute température sont bien inférieures à celles obtenues par Tzenov et Barsoum pour des essais menés en compression à température ambiante et à 1000°C à une vitesse de déformation de l'ordre de  $1.10^{-4}$  s $^{-1}$  (environ 600 MPa et supérieure à 400 MPa respectivement) (TZENOV AND BARSOUM 2000). Cette différence est attribuable à la forte dissymétrie traction / compression évoquée précédemment et impliquant des mécanismes de déformation différents suivant le mode de sollicitation considéré.

### V.1.b. Comportement en fluage traction

Plusieurs essais de fluage traction ont été menés entre 800 et 1000°C, pour des contraintes comprises entre 45 et 280 MPa, sur des éprouvettes de  $Ti_3AlC_2$  provenant des lots de matière présentant une grande pureté (lots 1 à 5\_d60-1315C-75MPa-2min, lot d60-1330C-60MPa-5min, lots 1 à 3\_d60-1315C-75MPa-2min\_I et lot d60-1360C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 Al) mais aussi provenant de lots de matière enrichis en TiC (lot d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al), enrichis en pores (lot d60-1330C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al), ou encore comportant de l'étain en substitution de l'aluminium (lot d60-1315C-75MPa-2min p. industrielle). Ces essais ont mis en évidence le caractère ductile de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  dès 750°C pour des vitesses de déformation inférieures à  $1,3. 10^{-6}$  s $^{-1}$  (vitesse évaluée pour un essai mené à 1000°C et 80 MPa). Il est nécessaire de préciser qu'aucune zone



de striction n'a pu être observée et ce, quelles que soient les conditions d'essais et la déformation à rupture. Cette observation atteste d'une déformation relativement homogène sur toute la partie utile du matériau. L'ensemble des données expérimentales obtenues pour les différents essais (durée de vie, vitesse de fluage secondaire, déformation à rupture) et exploitées ci-après est donné en annexe 3.

### *V.1.b.i) Courbes de déformation*

Les courbes d'évolution de la déformation de fluage au cours du temps enregistrées pour les différents essais menés sur les lots de matière caractérisés au chapitre III sont représentées en Figure V-5. Cette représentation prend en compte la déformation vraie (ou déformation logarithmique) définie par la relation :

$$\varepsilon = \ln \left( 1 + \frac{\Delta l}{l_0} \right)$$

avec  $\varepsilon$  la déformation vraie et  $\Delta l/l_0$  la déformation nominale,  $l_0$  caractérisant la longueur initiale de la partie utile de l'éprouvette

Il faut noter que le lot de matière ayant servi à l'usage des éprouvettes testées en fluage n'est précisé que lorsqu'il diffère des conditions standard de densification ([d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al](#)). Les éprouvettes testées sont issues de pastilles ayant subi un refroidissement lent ou standard (non différencié ici).

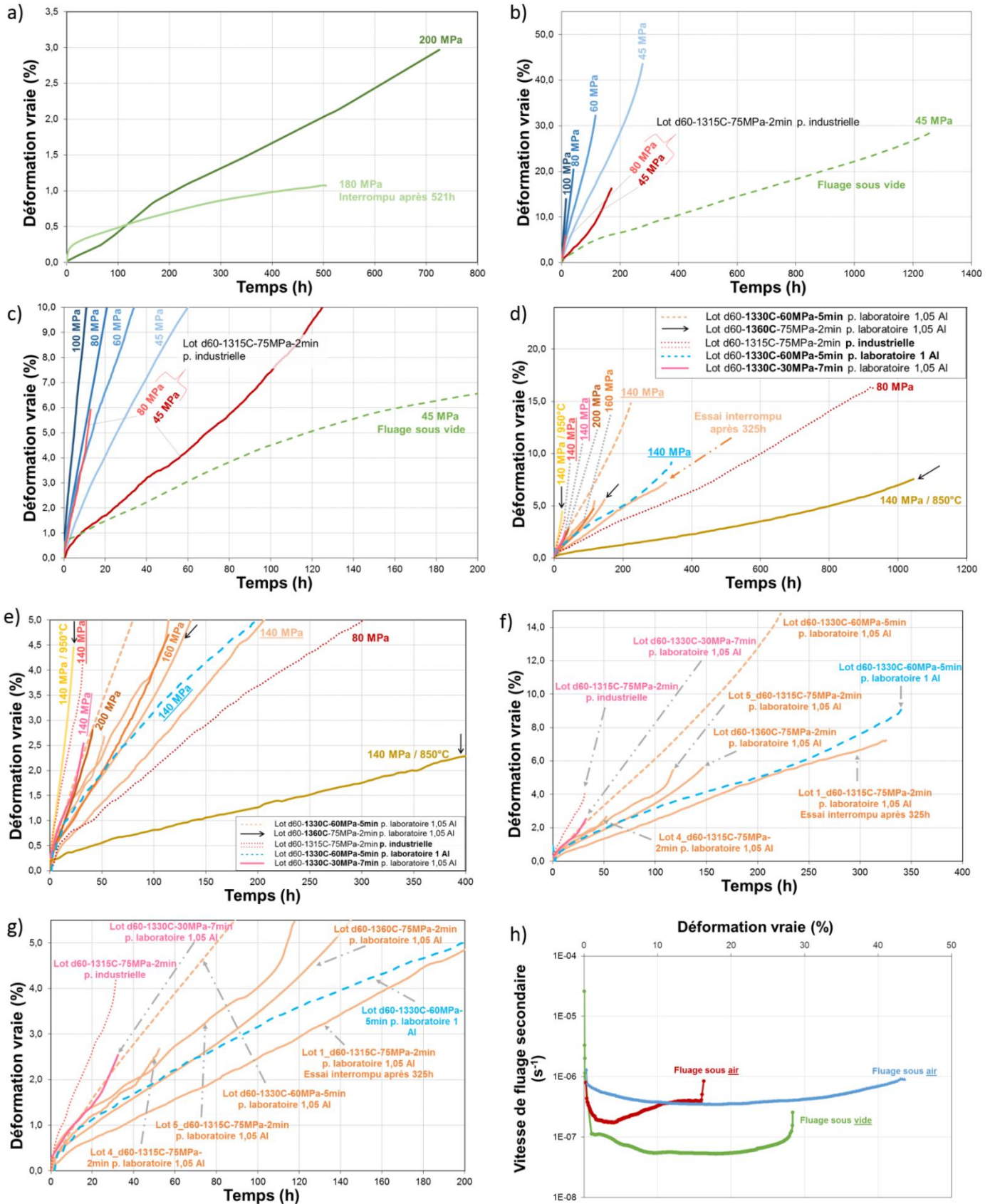


Figure V-5 : Curves de fluage traction enregistrées pour des essais menés sur des éprouvettes de  $Ti_3AlC_2$  et  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$  a) à 800°C, b) à 1000°C, c) agrandissement de b, d) à 850, 900 et 950°C, e) agrandissement de d, f) dans les conditions de référence 900°C / 140 MPa, g) agrandissement de f – h) Variation de la vitesse de fluage secondaire en fonction de la déformation logarithmique pour des essais menés à 1000°C / 45 MPa sous air et sous vide

A 800°C, quatre essais ont été menés, à 180, 200, 210 et 280 MPa respectivement. Néanmoins, seuls les deux premiers niveaux de contrainte sont représentés en Figure V-5-a, les deux essais suivant ayant une durée de vie de inférieure à 1h et ayant rompu de manière instantanée lors de la mise en charge respectivement. Ces deux derniers essais permettent d'identifier la limite de résistance à la traction à 800°C autour de 210 MPa.

A 1000°C, les trois stades classiques de fluage sont observables (voir en Figure V-5-b et c et en Figure V-6) avec :

- un premier stade de fluage primaire (noté 1 en Figure V-6) au cours des premières heures d'essai caractérisé par une diminution de la vitesse de déformation traduisant notamment la formation des premières dislocations dans le matériau.
- un stade de fluage secondaire (noté 2 en Figure V-6) au cours duquel la vitesse de déformation demeure constante et caractérisée par la mise en place de mécanismes de restauration. Ce stade est caractéristique de la déformation du matériau et représente plus de 40% de la durée de vie des éprouvettes, et ce pour tous les essais menés au cours de cette étude.
- un stade de fluage tertiaire, généralement très peu marqué (noté 3 en Figure V-6), observé au cours des dernières heures de fluage pour lesquelles les mécanismes d'endommagement se mettent en place conduisant ainsi à la rupture du matériau.

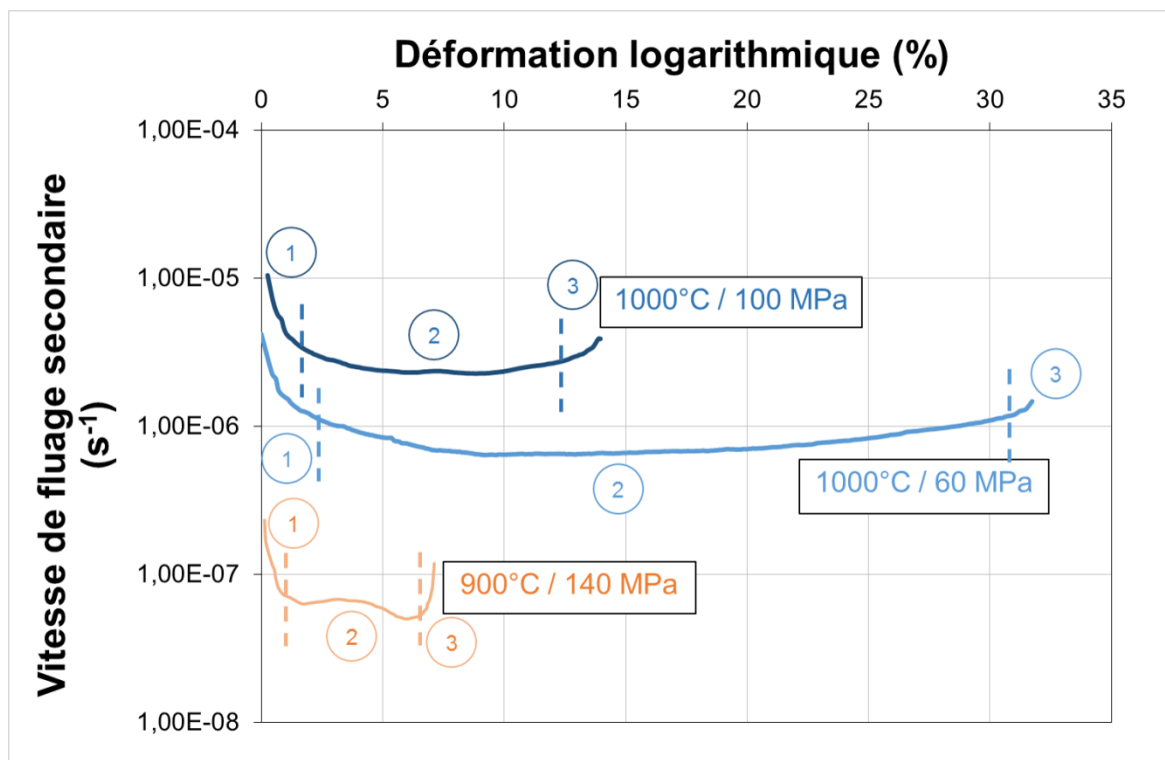


Figure V-6 : Variation de la vitesse de fluage secondaire en fonction de la déformation logarithmique atteinte pour des éprouvettes testées à 3 contraintes et 2 températures différentes - Illustration des 3 stades de fluage classiques (notés 1, 2 et 3)

Les déformations atteintes au cours des essais menés à 800°C étant plus faibles que celles mises en jeu pour les essais entre 900 et 1000°C, les courbes n'ont pas été représentées en Figure V-6.

Pour les essais menés sur les éprouvettes densifiées selon les conditions standard précédemment mentionnées et à toutes les températures d'essais testées, il est possible de mettre en évidence une diminution de la durée de vie ainsi que de la déformation à rupture par augmentation de la contrainte appliquée (Figure V-5-a, b et d).

A 900°C, une fois encore, les trois stades de fluage conventionnels ont été identifiés. La condition de fluage 900°C/140 MPa a été sélectionnée comme condition de référence afin de comparer la performance des différents lots de matière entre eux (voir en Figure V-5-d et e). La résistance au fluage permet de différencier à la fois les lots matière présentant des différences microstructurales marquées (différence dans le cycle de densification), mais également de mettre en lumière une forte dispersion au sein de lots très similaires. Les durées de vie mais aussi les déformations à rupture sont impactées par cette dispersion. Un histogramme présentant les durées de vie et les déformations à rupture pour les différents lots de matière testés dans les conditions standard est présenté en Figure V-7 afin d'apprécier cette dispersion.

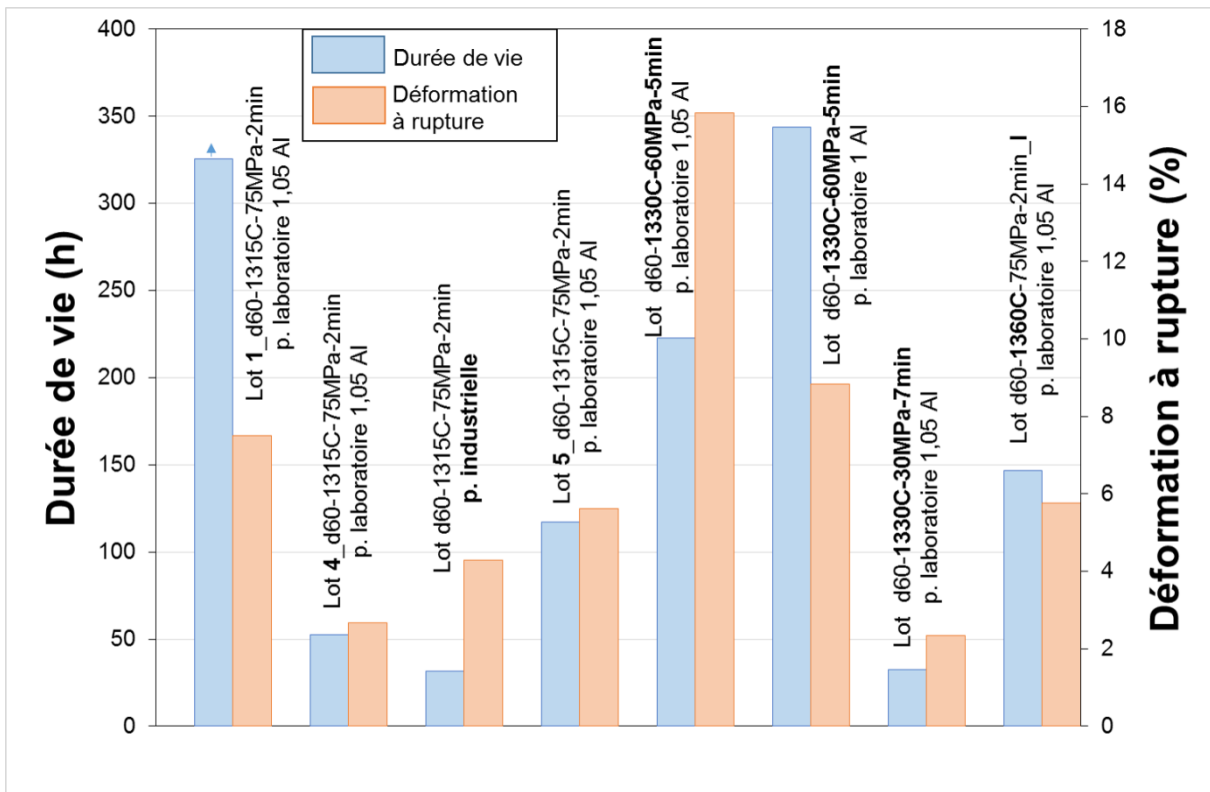


Figure V-7 : Durée de vie et déformation à rupture pour les différents lots de matière densifiés dans les conditions standard 900°C / 140 MPa

Ainsi, il est possible d'observer en Figure V 7 des durées de vie comprises entre 52h et 325h (essai interrompu) et des déformation finale entre 2,68% et 7,5% pour des lots de matière densifiés dans les mêmes conditions (lots 1 à 5\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al).

### V.1.b.ii) Approche de Larson-Miller

L'utilisation du paramètre de Larson-Miller, qui prend en considération la température d'essai ainsi que la durée de vie de l'éprouvette testée dans une variable agrégée, permet de représenter tous les essais sur un même graphique. Deux hypothèses doivent être vérifiées pour utiliser ce paramètre :

- Le stade secondaire doit représenter la majorité de la durée de vie du matériau
- Le début du stade tertiaire doit intervenir à partir d'une déformation critique identique pour tous les essais, quelle que soit la température et quelle que soit la contrainte appliquée

Si la première hypothèse est vérifiée pour l'ensemble des essais menés dans cette étude, la seconde ne l'est pas du fait des différences microstructurales entre l'ensemble des lots matière. Ces derniers présentent donc des différences en termes de propriétés en fluage (durée de vie, déformation critique, ...). Ce paramètre sera néanmoins utilisé car il permet une comparaison directe des performances en fluage sur de larges intervalles de contraintes et températures.

Les hypothèses fixées précédemment permettent d'établir un paramètre de Larson-Miller (PLM) s'appuyant sur une équivalence temps-température et dont le calcul est, dans cette étude, effectué à partir de la relation suivante :

$$PLM = T \cdot (20 + \log(t_r))$$

avec T la température d'essai (en K) et  $t_r$  la durée de vie de l'éprouvette (en h)

Ainsi, pour une contrainte donnée, l'équivalence temps-température induite par ce paramètre implique que les paramètres durée de vie et température sont couplés : une augmentation de température engendrera une diminution de durée de vie et inversement.

La représentation du paramètre de Larson Miller pour l'ensemble des essais effectués est donnée en Figure V-8.

La Figure V-8 indique un fort impact de la variation de contrainte appliquée sur le PLM pour des contraintes supérieures à 200 MPa. Au-dessus de cette contrainte, les durées de vie sont donc faibles et attestent de contraintes appliquées proches de la limite de résistance à la traction à 800°C (210 MPa) du matériau (domaine hachuré). Il faut par ailleurs souligner le fort impact de l'oxydation sur les propriétés en fluage de  $Ti_3AlC_2$  comme indiqué par le PLM élevé obtenu pour l'éprouvette du lot 3\_d60-1315C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 Al testé sous vide à 1000°C / 45 MPa. Par ailleurs, la Figure

V-8 reprend les données de durée de vie présentées précédemment en Figure V-5 pour chaque température. Il est ainsi possible, à partir de ce graphique d'évaluer l'influence sur la résistance au fluage de la microstructure associée aux lots de matière testés.

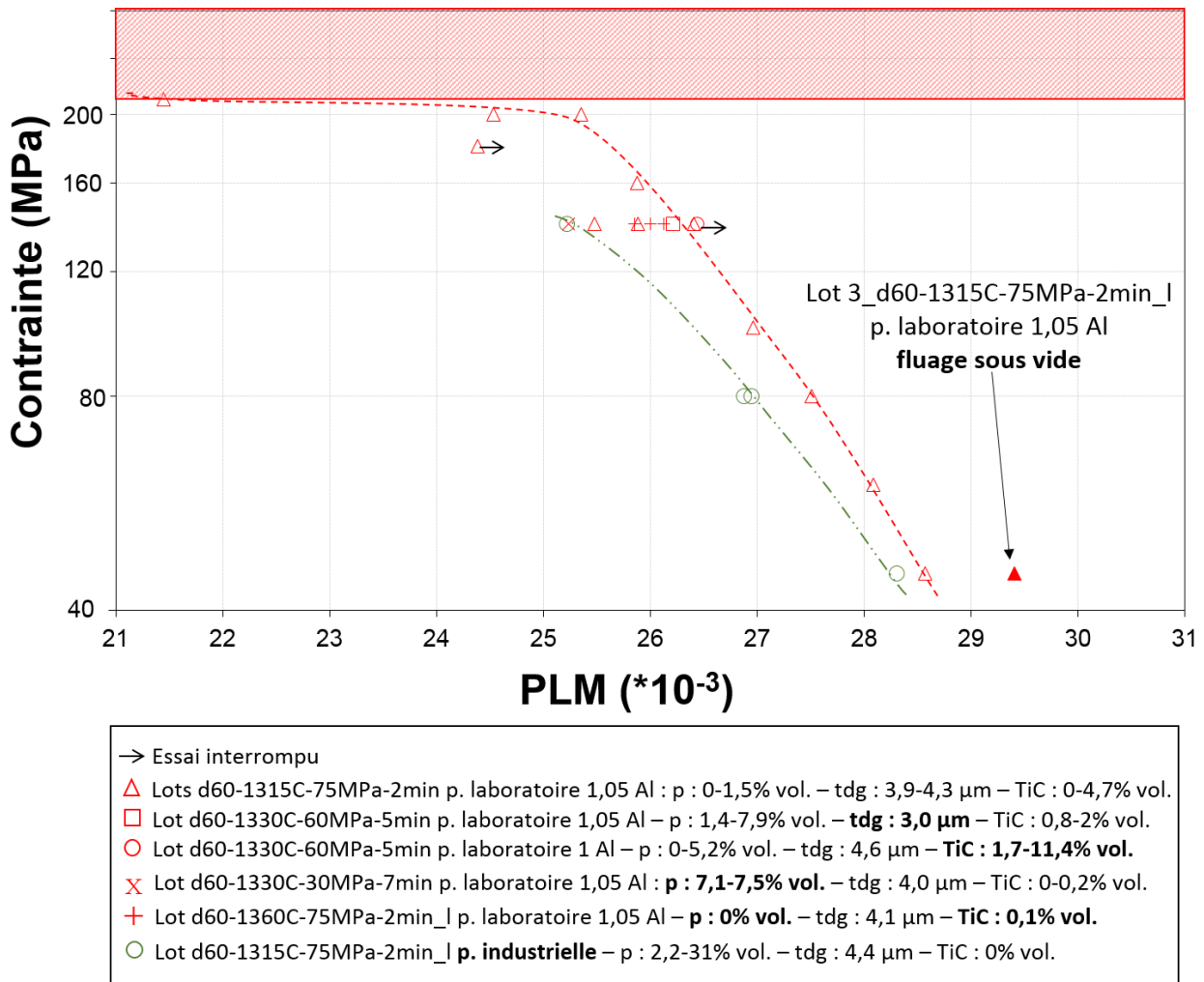


Figure V-8 : Diagramme de Larson-Miller pour les différents lots de matière densifiés – les lignes pointillées rouge et verte représentent des guides pour les yeux et la zone hachurée rouge indique la limite de résistance à la traction à 800°C – les principales caractéristiques microstructurales des lots de matière sont renseignées dans la partie inférieure avec p la porosité fermée (déterminée par triple pesée), t<sub>dg</sub> la taille de grains correspondant au diamètre équivalent des grains rapportés à un disque et TiC la teneur en carbure de titane déterminée par affinement Rietveld

- Influence de la taille de grains

Le lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al*, présente une taille de grains moyenne plus faible que les lots de matière densifiés selon les conditions standard, i.e. diamètre équivalent des grains évalué à 3 μm contre une moyenne d'environ 4 μm pour les autres lots densifiés. Une éprouvette prélevée dans ce lot a été testée dans la condition de référence 900°C / 140 MPa. Le paramètre de Larson-Miller obtenu pour cet essai indique de bonnes propriétés en fluage (voir en Figure V-8). La

courbe de déformation obtenue indique une durée de vie plus faible associée à une déformation à rupture plus importante que la déformation finale atteinte par l'éprouvette prélevée dans le lot standard (voir Figure V-5-f et g). Cela semble indiquer que la vitesse de déformation pour le lot à grains fins est plus rapide. Une diminution de taille de grains semble donc favoriser des taux de déformation élevés mais aussi des vitesses plus élevées conduisant ainsi à une diminution de durée de vie de l'éprouvette. Ces résultats devront être complétés en répétant ces essais sur une gamme plus large de tailles de grains.

- Influence de la présence d'étain en substitution de l'aluminium

A 900°C, une évolution similaire de durée de vie et de déformation à rupture a pu être mise en évidence entre les lots issus de poudres laboratoire 1,05 Al et industrielle densifiées dans les mêmes conditions standard. Cependant, les durées de vie et déformations à rupture relevées pour ce dernier lot de matière sont beaucoup plus faibles que pour les éprouvettes de  $Ti_3AlC_2$  de haute pureté (voir en Figure V-5-d et e).

A 1000°C, seul un essai a été réalisé sur une éprouvette prélevée dans le lot *d60-1315C-75MPa-2min p. industrielle* pour une contrainte initiale de 80 MPa, bien inférieure à celles mises en jeu dans les essais menés sur les autres éprouvettes testées à cette température (Figure V-5-b et c). La déformation à rupture et la durée de vie atteintes sont élevées (18,13% / 932h) malgré la forte épaisseur de couches d'oxydes formées à ces températures (voir au paragraphe V.2).

Si les performances en fluage traction de la solution solide sont bien inférieures à celles rencontrées pour  $Ti_3AlC_2$  à 140 MPa, celles-ci tendent à s'en approcher à 45 MPa comme le révèle le diagramme de Larson-Miller en Figure V-8.

- Influence de la porosité

Le lot de matière *d60-1330C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al*, caractérisé par une porosité de 6 à 7% volumique nettement supérieure à celle des autres lots densifiés, a été testé selon la condition de fluage de référence (Figure V-5-f et g). Les résultats démontrent un abattement des propriétés en oxydation comme indiqué par le paramètre de Larson Miller représenté en Figure V-8. Les résultats obtenus sont semblables à ceux reportés pour le lot *1\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al* testé à 900°C/200MPa (Figure V-5-d et e). En corrigeant la section portante de l'éprouvette de la fraction surfacique de pores, la contrainte maximale initiale corrigée est de l'ordre de 150 MPa, ce qui ne permet donc pas d'expliquer le comportement similaire observé sur l'éprouvette testée à 200 MPa.

Par ailleurs, l'étude d'un autre essai permet de confirmer la tendance observée sur éprouvettes poreuses. En effet, la pastille *d60-1360C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 Al* présente une porosité



réduite comparée aux lots précédents, inférieure également aux lots densifiés dans les conditions standard. On observe ainsi une augmentation notable de la durée de vie de l'éprouvette testée ainsi que de sa déformation à rupture comparé aux lots 4 et 5\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al présentant une porosité plus élevée (Figure V-5-f et g). Pour les lots de matière d60\_1360C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 Al et 1\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al, il est nécessaire de prendre en compte la fraction de TiC résiduelle. Ce paramètre est discuté ci-après.

- Influence de la teneur en carbure de titane

L'essai de fluage mené sur l'éprouvette du lot d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al caractérisée par une teneur élevée en carbure de titane (environ 1% surfacique par analyse d'image et entre 1,7 et 11,4% volumique par affinement Rietveld) testée à 900°C / 140 MPa indique des résultats de durée de vie et de déformation à rupture semblables aux valeurs obtenues dans le cas de l'essai mené sur le lot 1\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al (343h contre 325h et 8,83 contre 7,5% respectivement pour les deux lots de matière - Figure V-5-f et g). Ainsi, les deux lots de matière caractérisés par le taux de TiC le plus important présentent des propriétés en fluage plus élevées que celles observées pour les lots de matière à faible taux de phases secondaires, et ce quelle que soit la taille de grains considérée comme mis en évidence en Figure V-8. Le TiC semble donc jouer favorablement sur la résistance au fluage.

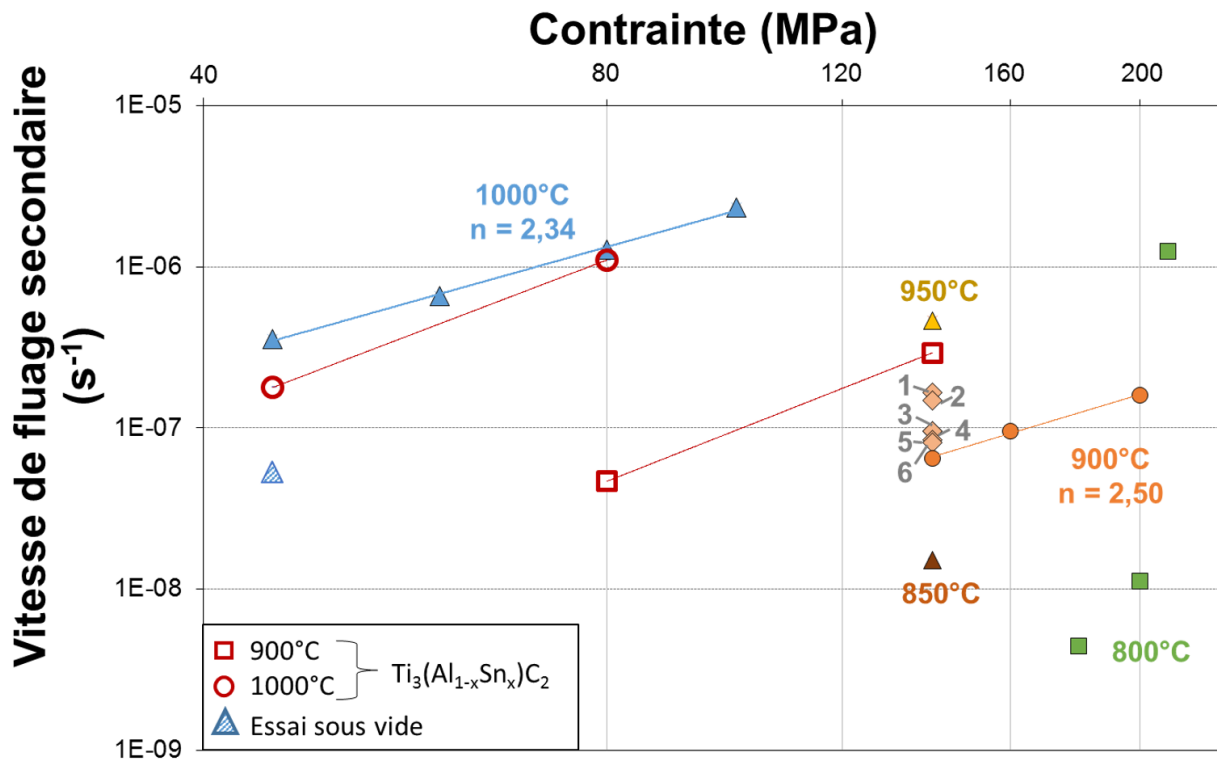
- Influence de l'oxydation des éprouvettes

Afin d'évaluer au mieux la contribution de l'oxydation sur le comportement et la durée de vie du matériau, un essai a été mené sous vide. La couche d'oxyde la plus épaisse formée lors d'essai de fluage traction sous air ayant été obtenue pour l'éprouvette testée à 1000°C et 45 MPa, cette condition a été retenue pour tester une éprouvette du lot 3\_d60-1315C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 Al. La courbe de déformation obtenue sous vide indique une déformation à rupture plus faible (28,4% contre 54,7%) mais une durée de vie beaucoup plus importante (1256h contre 277h) qu'en fluage sous air classique, comme en attestent les courbes de déformation présentées en Figure V-5-b. Ces résultats attestent d'un fort abattement des propriétés en fluage lorsque les essais sont conduits sous air, induit par la couche d'oxyde formée en surface des éprouvettes (voir en Figure V-8).

### V.1.b.iii) Courbes de vitesse de déformation

Comme évoqué précédemment, le stade secondaire du fluage, correspondant à une stabilisation de la vitesse de déformation, représente plus de 40% de la durée de vie des éprouvettes. Il est ainsi possible d'extraire, à partir des données de déformation, une vitesse de fluage dans le stade secondaire. Les

données de vitesse de fluage secondaire sont représentées en fonction de la contrainte appliquée en Figure V-9.



- 1 : lot d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al – p : 1,4-7,9% vol. - **tdg : 3,0 µm** - TiC : 0,8-2% vol.
- 2 : lot d60-1330C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al – p : **7,1-7,5% vol.** - t<sub>dg</sub> : 4,0 µm - TiC : 0-0,2% vol.
- 3 : lot 4\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al – p : 1,5% vol. - t<sub>dg</sub> : 4,3 µm - TiC : 0% vol.
- 4 : lot 5\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al – p : 0-1,4% vol. - t<sub>dg</sub> : 3,9 µm - TiC : 0,9% vol.
- 5 : lot d60-1360C-75MPa-2min\_l p. laboratoire 1,05 Al – p : **0% vol.** - t<sub>dg</sub> : 4,1 µm - TiC : 0,1% vol.
- 6 : lot d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al – p : 0-5,2% vol. - **tdg : 4,6 µm** - TiC : **1,7-11,4% vol.**

Figure V-9 : Variation de la vitesse de fluage secondaire en fonction de la température d’essai et de la contrainte appliquée avec n l’exposant de la loi de Norton – les principales caractéristiques microstructurales des lots de matière sont renseignées dans la partie inférieure avec p la porosité fermée (déterminée par triple pesée), t<sub>dg</sub> la taille de grains correspondant au diamètre équivalent des grains rapportés à un disque et TiC la teneur en carbure de titane déterminée par affinement Rietveld

Les vitesses de fluage secondaire rapides sont généralement corrélées à des valeurs de durées de vie et de déformation à rupture faibles, comme observé en Figure V-5 et Figure V-9. Seule l’éprouvette issue du lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al* déroge à ces observations et est caractérisée à la fois par la vitesse de déformation la plus élevée ( $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) et la déformation à rupture la plus élevée (15,8%) constatées dans la condition de référence 900°C / 140 MPa.

A partir des essais menés à 900°C sur le lot de matière *1\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al* et à 1000°C sur les lots *2* et *3\_60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al*, une loi de Norton a pu être identifiée. Cette loi phénoménologique relie la vitesse de fluage secondaire à la contrainte appliquée lorsque le stade secondaire domine le comportement en fluage selon la relation :

$$\dot{\varepsilon} = \left(\frac{\sigma}{K}\right)^n$$

avec  $\dot{\varepsilon}$  la vitesse de fluage secondaire,  $\sigma$  la contrainte appliquée,  $K$  un paramètre indépendant de la contrainte et  $n$  l'exposant de Norton caractéristique des mécanismes de déformation du matériau à la température  $T$

Lorsque cette loi de Norton est vérifiée, l'exposant de Norton identifié permet de donner des indications sur les mécanismes de déformation actifs contrôlant le comportement en fluage, comme montré par Nabarro et De Villiers (NABARRO AND DE VILLIERS 1995), avec :

- pour  $n = 1$ , les mécanismes de déformation sont contrôlés par des phénomènes de diffusion aux joints de grains et dans le volume des grains ;
- pour  $n = 2$ , les mécanismes de déformation sont contrôlés par des glissements aux joints de grains intervenant majoritairement *via* des mécanismes diffusionnels ;
- pour  $n > 6$ , les mécanismes de déformation sont contrôlés par les mouvements des dislocations ;
- pour  $2 < n < 6$ , les mécanismes de déformation combinent souvent des mouvements de dislocations et des phénomènes diffusionnels.

Ainsi, à 900 et à 1000°C, les exposants de Norton  $n$  sont de l'ordre de 2,5 à 900°C et 2,3 à 1000°C. Ces deux exposants sont similaires et proches de 2 indiquant ainsi des mécanismes de déformation similaires principalement régis par des phénomènes de glissements aux joints de grains. Cependant, à 800°C, les mécanismes activés sont différents et on constate un fort impact de la contrainte appliquée sur les vitesses de fluage secondaire obtenues, la vitesse relevée pour l'essai à 210 MPa étant du même ordre de grandeur que celles relevées à 1000°C. Cette forte variation suggère une transition vers des mécanismes de déformation activés par les dislocations.

Les essais menés sur les éprouvettes du lot [d60\\_1360C-75MPa-2min\\_1p.laboratoire 1,05 Al](#) à 850, 900 et 950°C et 140 MPa ont, par ailleurs, permis de déterminer une énergie d'activation pour le fluage. Celle-ci est donnée par la loi de Norton-Bailey :

$$\dot{\varepsilon} = \left(\frac{\sigma}{K}\right)^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

avec  $Q$  l'énergie d'activation du fluage,  $T$  la température et  $R$  la constante des gaz parfaits

Le tracé de  $\ln(\dot{\varepsilon}) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  permet de remonter à la valeur d'énergie d'activation. Dans cette étude, celle de  $Ti_3AlC_2$  est estimée à 389 kJ/mol.

- Influence de la présence d'étain en substitution de l'aluminium

Les essais menés sur la solution solide  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$  à 900°C sont caractérisés par des vitesses de fluage plus élevées que celle de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  tandis qu'à 1000°C, la tendance inverse est observée. Pour les deux essais menés à chaque température, une influence plus importante de la contrainte sur les vitesses de fluage secondaire (en prenant en compte les deux points de données à chaque température, le coefficient de Norton déduit est supérieur à 3) comparée à celle observée pour  $Ti_3AlC_2$ . Les différentes observations réalisées en coupe à l'issue du fluage ont permis de mettre en évidence un fort impact de l'oxydation dans le cas des essais à 1000°C sur des éprouvettes de  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$  menant à une forte diminution de la section utile (voir au paragraphe V.2). L'oxydation est donc à prendre en considération afin d'expliquer les différences de tenue au fluage notées entre  $Ti_3AlC_2$  et  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$ . Il serait toutefois nécessaire de procéder à des essais supplémentaires pour confirmer cette tendance et vérifier si une loi de Norton peut être identifiée afin d'appréhender les mécanismes intervenant à chaque température et l'origine des différences de propriétés constatées avec la phase MAX  $Ti_3AlC_2$ .

- Influence de la porosité

Les résultats de vitesse de fluage secondaire mettent en évidence une déformation plus rapide dans le cas du lot *d60-1330C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al* présentant la porosité la plus élevée (porosité fermée comprise entre 6,1 et 7,5% volumique) comparé aux vitesses mises en jeu dans le cas du fluage du lot *d60-1360C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al* le plus dense. Ces résultats vont dans le sens de propriétés en fluage amoindrie par la présence de pores comme précédemment observé en Figure V-8.

Cependant, le lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al*, à la porosité intermédiaire entre les deux lots cités ci-avant, présente la vitesse de fluage secondaire la plus élevée. Ces résultats sont donc en désaccord avec le rôle de la porosité jusque-là identifié. Ces écarts observés sont susceptibles d'être expliqués par la différence de taille de grains relevée dans ce dernier lot de matière. Ce paramètre est discuté ci-après.

- Influence de la taille de grains

Si l'on s'intéresse aux mesures de tailles de grains effectuées sur les trois lots de matière considérés au paragraphe précédent, il est possible de constater une taille de grains moyenne plus faible pour le lot de matière *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al* (diamètre équivalent de 3  $\mu m$  contre 4  $\mu m$  pour le lot *d60-1330C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 Al* et 4,1 pour le lot *d60-1360C-75MPa-2min\_1 p. laboratoire 1,05 Al*). Lorsque des mécanismes de glissement aux joints de grains prédominent

lors de la déformation viscoplastique du matériau (souvent valable à hautes températures lorsque les phénomènes diffusifs deviennent prépondérants), comme c'est le cas ici à 900°C, il a été montré qu'une diminution de taille de grains et donc une augmentation du nombre de joints de grains favorise les déformations rapides en accentuant les glissements aux joints de grains (ARMSTRONG 1970; TORSTER ET AL. 1997). Ces modes de déformation expliquent par ailleurs les déformations à rupture plus élevées constatées précédemment dans le cas du lot *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 Al* comparativement aux autres lots de matière dense et de grande pureté testés dans les mêmes conditions puisque la mise en place de phénomènes de restauration est facilitée et limite la sensibilité à l'endommagement.

- Influence de la teneur en carbure de titane

Les vitesses de fluage secondaire obtenues dans le cadre des essais menés sur l'éprouvette issue de la pastille enrichie en TiC (notée 6 en Figure V-9) se rapprochent de ceux obtenus pour la phase MAX *1\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al* comportant elle-même un taux non négligeable de carbure de titane comme observé précédemment. Les vitesses atteintes pour ces deux lots de matière sont inférieures à celles obtenues pour les lots de matière de plus haute pureté. Par ailleurs, la taille de grains de l'ensemble des lots comparés est similaire, limitant un impact potentiel sur les propriétés en fluage relevées et permettant ainsi une comparaison pertinente. Ainsi, le carbure de titane semble avoir un effet bénéfique sur les propriétés en fluage traction de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$ .

- Influence de l'oxydation de l'éprouvette

Comme suggéré par les valeurs de durée de vie et de déformation à rupture relevées pour les deux éprouvettes testées sous air et sous vide à 1000°C et 45 MPa, la vitesse de fluage secondaire relevée pour l'éprouvette du lot *3\_d60-1315C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 Al* testée sous vide est beaucoup plus faible ( $3,6 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  sous air contre  $5,4 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$  sous vide). Ainsi, la formation d'oxydes et / ou la diffusion d'oxygène le long des joints de grains semble conduire à une déformation plastique rapide de l'éprouvette.

### V.2. Mécanismes de déformation et d'endommagement

Dans le cadre de cette étude, l'endommagement des éprouvettes testées à 800, 900 et 1000°C a été étudié au MEB tandis que les mécanismes de déformation ont fait l'objet d'études au MET réalisées sur plusieurs lames prélevées au cœur des parties utiles des éprouvettes.

#### V.2.a. Mécanismes d'endommagement

Les faciès de rupture d'éprouvettes testées entre 800 et 1000°C ont été réalisées afin d'identifier les mécanismes d'endommagement en fluage sous air. Néanmoins, les faciès sont généralement caractérisés par une forte oxydation et les grains étudiés sont relativement fins, ce qui rend difficile l'interprétation des mécanismes en utilisant uniquement ces observations. Un exemple de faciès de rupture obtenu sur une éprouvette du lot *d60\_1360C-75MPa-2min\_1 p. laboratoire 1,05 Al* testée à 950°C / 140 MPa et présentant une déformation à rupture de 4,6% est donné en Figure V-10. Cette dernière éprouvette présente l'intérêt d'avoir été testée sur un banc de fluage équipé de four à lampes coupé au moment de la rupture de l'éprouvette permettant de préserver au maximum le faciès de l'éprouvette de l'oxydation.

A partir du faciès présenté en Figure V-10-a et b, il est possible d'observer la présence de deux zones, notées 1 et 2, aux contrastes différents. Dans la zone 2, au contraste clair, on relève un taux d'oxygène et d'aluminium plus élevé que dans la zone 1 au contraste foncé (évalué à partir d'analyses EDS en surface). Ainsi, la zone 2 caractérise une zone au sein de laquelle l'alumine tend à se former de manière prédominante et où le faciès semble indiquer une rupture intergranulaire tandis que la chimie déterminée en zone 1 semble indiquer la formation des prémices d'agrégats de TiO<sub>2</sub> en surface de grains de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> et le faciès semble témoigner d'une rupture intragranulaire.

Par ailleurs, les Figure V-10-c et d indiquent la présence de fissures à la surface du faciès. Ces fissures ont pu être observées à plusieurs reprises et sont rencontrées en zone 2, comme c'est le cas ici, mais aussi en zone 1. S'il n'est pas possible de conclure sur le caractère intra ou intergranulaire de la propagation de la fissure ayant conduit à la rupture de l'éprouvette Figure V-10-a, la fissure indiquée par des flèches rouges en Figure V-10-c semble présenter un caractère intergranulaire tandis que celle indiquée en Figure V-10-d est, elle, caractéristique d'une fissure intragranulaire.



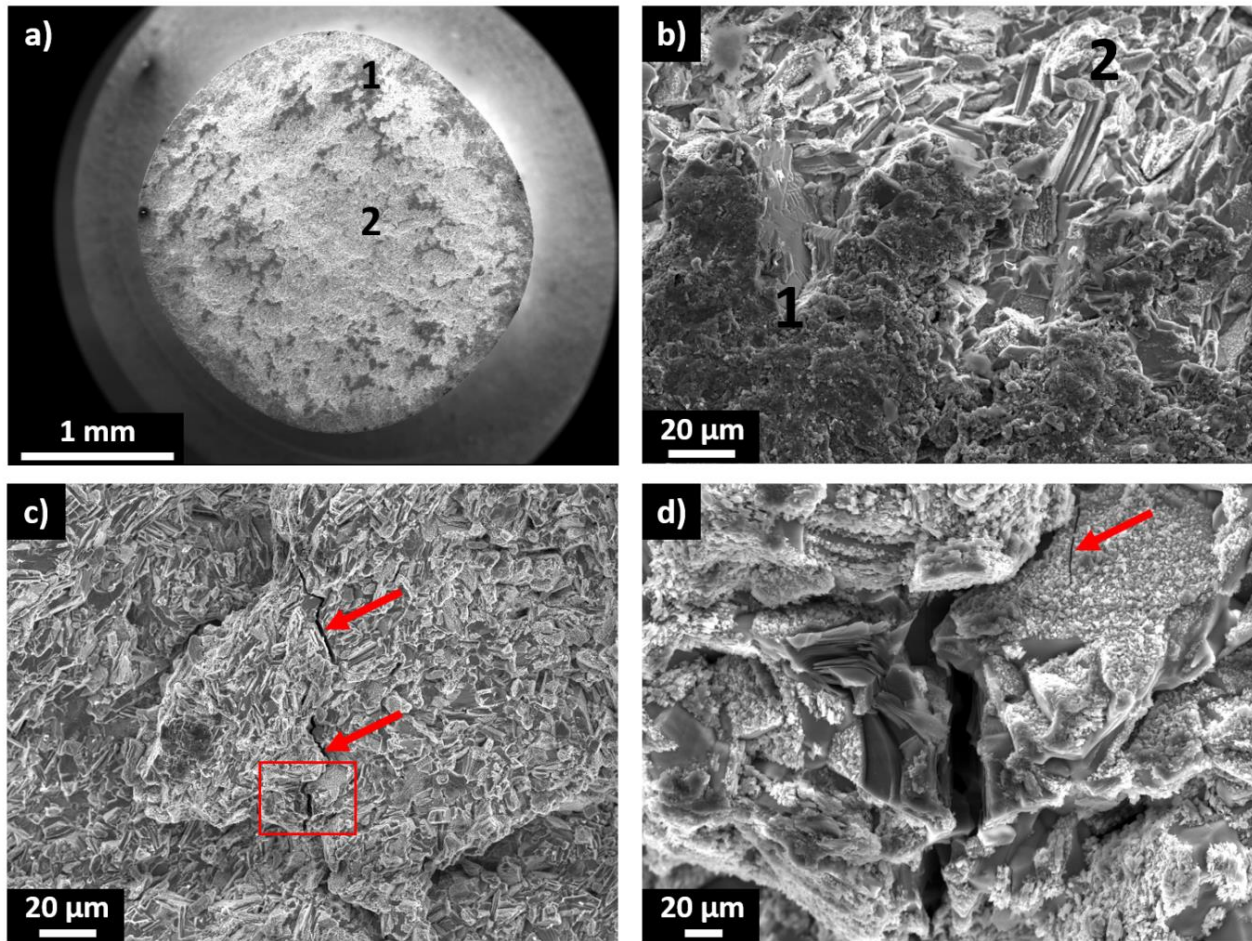


Figure V-10 : a) Faciès de rupture d'une éprouvette de  $Ti_3AlC_2$  du lot d60-1360C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 Al testée en fluage traction à  $950^{\circ}C$  / 140 MPa – b) Observations de 2 zones oxydées aux contrastes différents (notées 1 et 2) – c) Observation d'une fissure en surface du faciès – d) Agrandissement de la zone encadrée en rouge en c – les flèches rouges indiquent la présence de fissures

Sur plusieurs faciès de rupture, des inclusions riches en silicium, sodium et calcium ont été observées. Ces inclusions ont été reliées à la présence de résidus de verre d'encapsulation susceptibles de polluer les poudres de phases MAX. Par ailleurs, des inclusions étendues d'alumine présentant des similarités avec celles parfois repérées dans les lots de matière à l'issue de la densification, ont été observées sur les faciès de rupture.



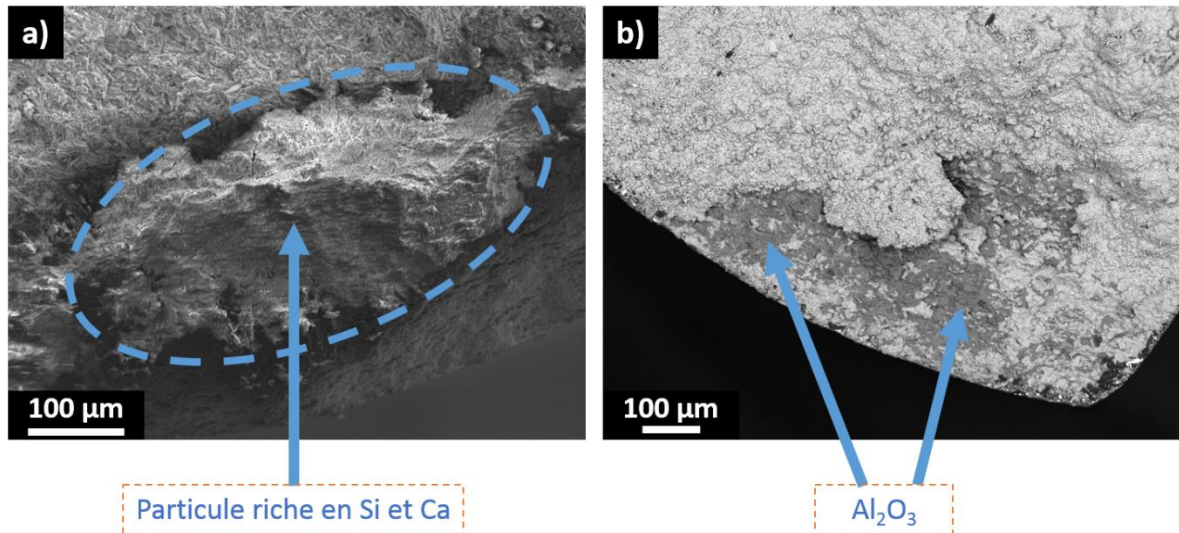


Figure V-11 : Observations MEB de particules de phases secondaires rencontrées sur le faciès de rupture a) de l'éprouvette prélevée dans le lot d60\_1360C-75MPa-2min\_1 p. laboratoire 1,05 Al testée à 850°C / 140 MPa et b) de l'éprouvette prélevée dans le lot 4\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al testée à 900°C / 140 MPa

Bien que ces inclusions de verre et d'alumine soient fragilisantes et néfastes au comportement en fluage de  $Ti_3AlC_2$ , il est difficile, au vu de l'hétérogénéité microstructurale et de l'oxydation du faciès post-rupture, de conclure quant à leur impact sur la durée de vie des éprouvettes. Une étude approfondie sur le rôle joué par les phases secondaires (nature, taille, morphologie, distance par rapport à la surface) sur le comportement et l'endommagement de  $Ti_3AlC_2$  à pureté et densité optimisées serait nécessaire pour approfondir ce point.

Des observations MEB en coupe ont également été réalisées afin de déterminer les modes d'endommagement dans la partie utile et, plus localement, proche du faciès de rupture. Les observations de l'éprouvette prélevée dans le lot [3\\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al](#) et testée à 800°C / 200 MPa et de l'éprouvette prélevée dans le lot [2\\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al](#) testée à 1000°C / 60 MPa sont présentés en Figure V-12.

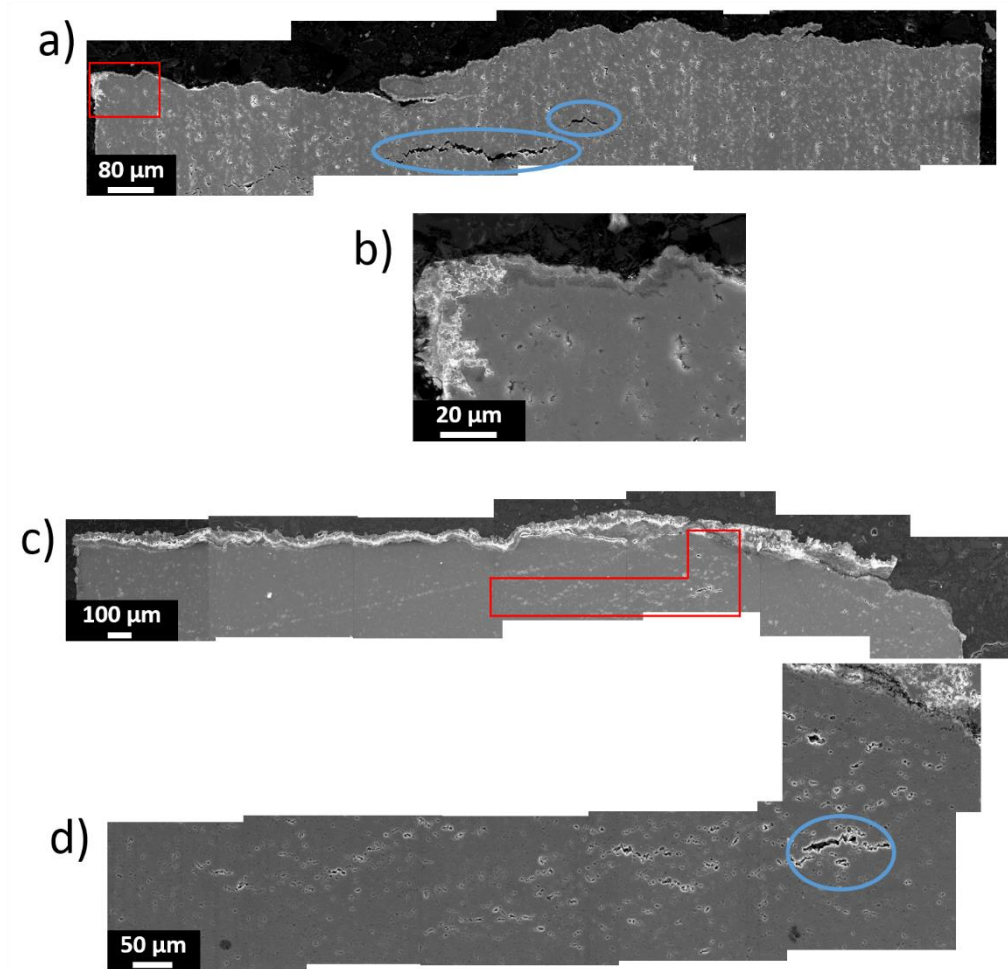


Figure V-12 : Observations MEB en coupe a) d'une éprouvette de fluage du lot 3\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al testée à 800°C / 200 MPa – b) Agrandissement de la zone encadrée en rouge de l'image a- c) Epreuve de fluage du lot 2\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al testée à 1000°C / 80 MPa – d) Agrandissement de la zone encadrée en rouge de l'image c – les cercles bleus indiquent des zones de cavitation

Les observations Figure V-12 indiquent qu'un phénomène d'endommagement par cavitation intervient à 800°C (figures a et b) comme à 1000°C (figures c et d). Celui-ci est essentiellement constaté aux abords du faciès de rupture. Par ailleurs, une forte oxydation des faciès est à noter, qui est d'autant plus marquée que la température est élevée. La couche d'oxyde formée sur les faciès rompus est, pour ces deux températures d'essai, plus épaisse que celle formée sur les fûts des éprouvettes. Des cartographies chimiques, non présentées ici, indiquent que la couche d'oxydes en surface des fûts d'éprouvettes est majoritairement constituée d'alumine tandis que celle formée en surface des faciès comporte une quantité non négligeable de  $TiO_2$ .

Pour déterminer la nature de la cavitation mise en jeu, à savoir inter ou intragranulaire, des observations en MO en lumière polarisée circulairement ont été réalisées sur les mêmes éprouvettes que celles présentées en Figure V-12. Celles-ci sont données en Figure V-13.

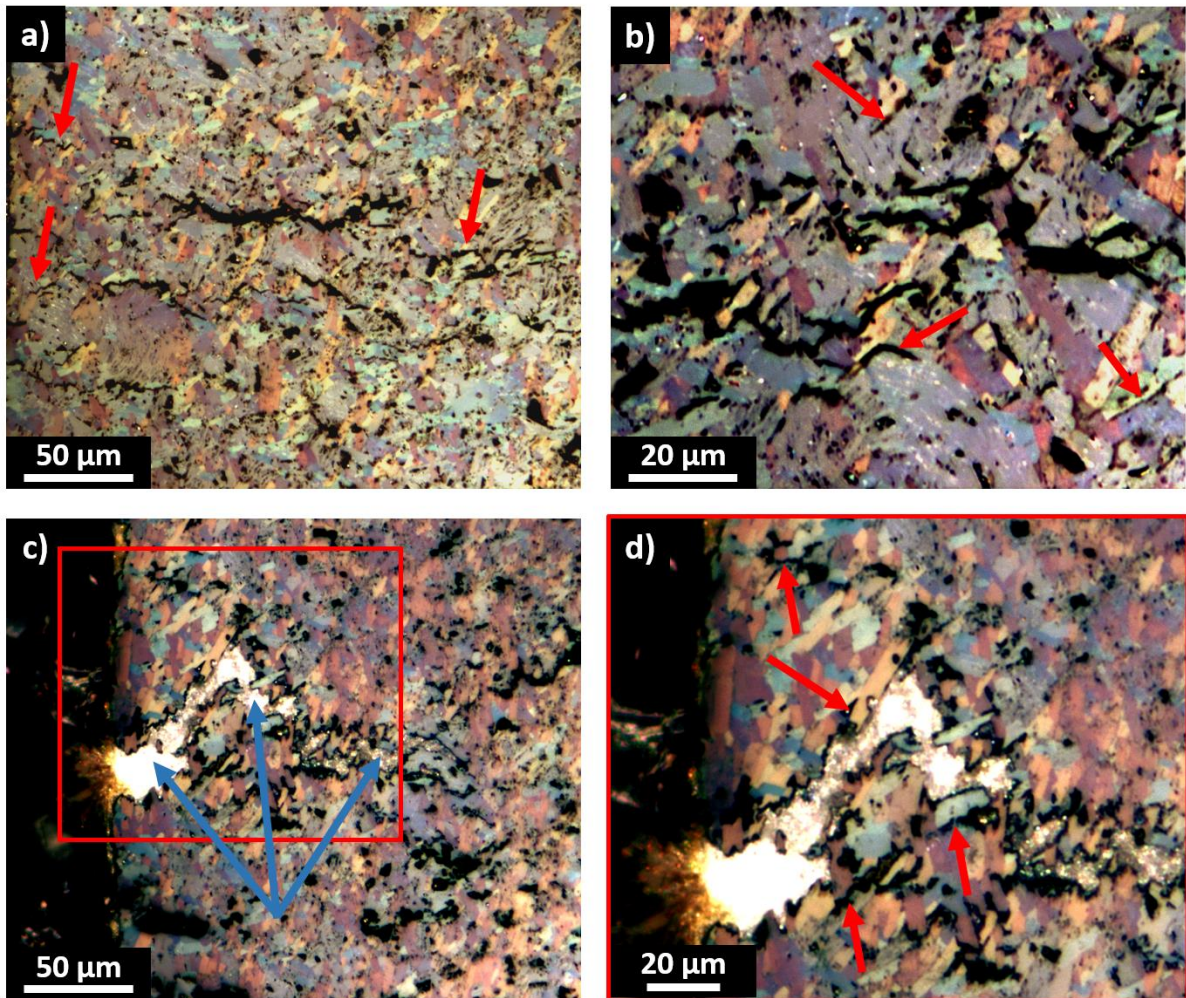


Figure V-13 : Observations en microscopie optique en lumière polarisée circulairement d'éprouvettes testées en fluage traction à 800°C / 200 MPa (images a et b) et à 1000°C / 80 MPa (images c et d) – d) Agrandissement de la zone encadrée en rouge en c – les flèches rouges indiquent de la cavitation intergranulaire et les flèches bleues indiquent une fissure oxydée présentant deux oxydes :  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Les Figure V-13-a et b présentent des vues en coupe de la cavitation observée proche du faciès de rupture au sein de l'éprouvette testée à 800°C / 200 MPa. La cavitation intergranulaire est observée (indiquée par des flèches rouges) à plusieurs endroits, traduisant localement des incompatibilités de déformation des grains. Il est cependant impossible de conclure, à partir de ces observations, sur la formation de cavitation intragranulaire au cours de l'endommagement : les couleurs et contrastes parfois proches pour deux grains adjacents ne permettent pas de les distinguer. Par ailleurs, les cavités observées ici sont relativement étendues et ne permettent pas toujours d'identifier les grains présents de part et d'autre de la cavité ainsi que leur position initiale avant le fluage. Des observations supplémentaires sur plusieurs éprouvettes seraient nécessaires pour pouvoir confirmer ou infirmer la présence de cavitation intragranulaire et établir la part exacte qu'elle joue dans l'endommagement de ces matériaux. Des observations similaires ont été réalisées sur l'éprouvette testée à 1000°C / 80 MPa (Figure V-13-c et d).



Par ailleurs, l'observation en coupe de plusieurs éprouvettes a permis de mettre en évidence la formation de fissures multiples dans la partie utile des éprouvettes, plus ou moins proche du faciès de rupture. De telles fissures sont caractérisées par la présence de nodules d'oxydes de titane et d'aluminium en surface et à cœur, le long de la fissure. Un exemple observé sur l'éprouvette testée à 1000°C / 80 MPa est présentée en Figure V-13-c et d. De nouveau, des phénomènes de cavitation, couplés ou non à de l'oxydation, ont pu être relevés (flèches rouges). Les fissures observées, et l'oxydation qui en résulte, semblent suivre un chemin intergranulaire. Une fissure observée au sein d'une éprouvette testée à 900°C / 140 MPa est montrée en Figure V-14.

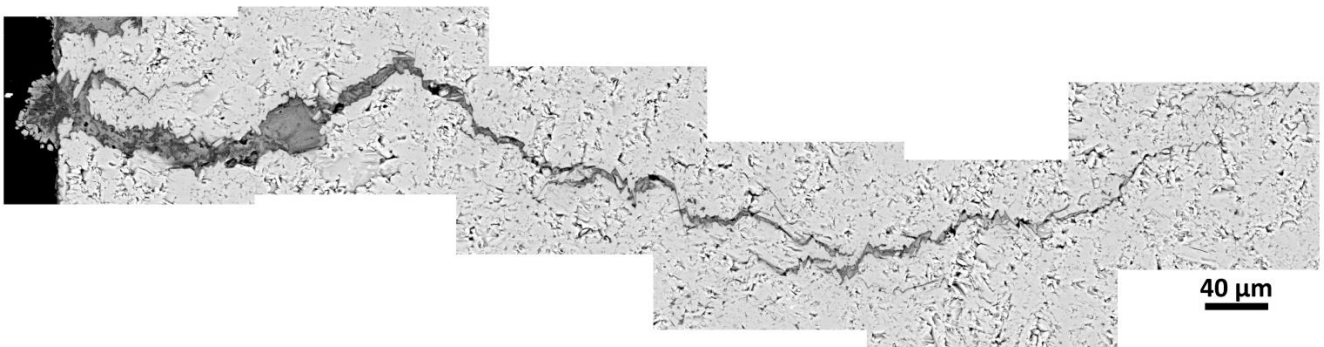


Figure V-14 : Observations en électrons rétrodiffusés d'une fissure oxydée formée dans la partie utile d'une éprouvette testée à 900°C / 140 MPa

La fissure oxydée présentée en Figure V-14 atteste de la formation de 2 oxydes, à savoir  $\text{TiO}_2$  (oxyde clair) et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (oxyde foncé). Ces oxydes formés au sein de la fissure, représentent une zone fragile. Ainsi, la rupture de l'éprouvette est susceptible de provenir de la propagation d'une telle fissure amorcée en surface, ce qui explique l'oxydation de cette dernière. La présence ponctuelle de ces fissures ainsi que celle de nodules d'oxydes étendus en surface suggèrent un amorçage de l'oxyde en surface sur des hétérogénéités microstructurales telles que des carbures de titane ou des zones riches en pores.

Dans le cas de la solution solide  $\text{Ti}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{C}_2$ , la couche d'oxyde formée en surface des éprouvettes testées à 900 comme à 1000°C est beaucoup plus épaisse. Une illustration de sections d'éprouvettes du lot *d60-1315C-75MPa-2min p. industrielle* testées à 1000°C est donnée en Figure V-15.

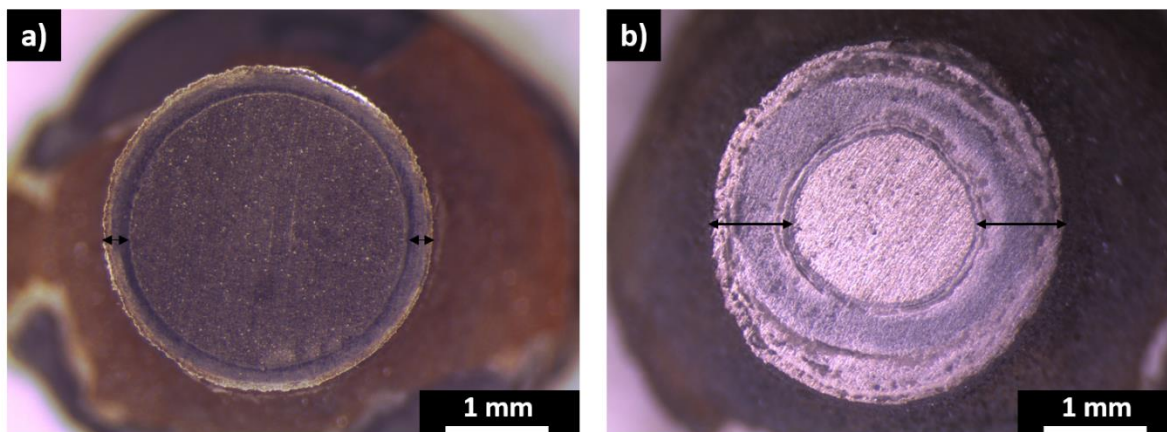


Figure V-15 : Sections d'éprouvettes du lot d60-1315C-75MPa-2min p. industrielle testées en fluage traction a) à 1000°C / 80 MPa et b) à 1000°C / 45 MPa – les doubles flèches indiquent l'épaisseur de la couche d'oxyde formée

Les couches d'oxydes formées en surface des éprouvettes de  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$ , présentent une épaisseur comprise entre 230  $\mu m$  (éprouvette testée à 900°C / 140 MPa en Figure V-15-a) et environ 900  $\mu m$  (1000°C / 45 MPa en Figure V-15-b), impliquant, dans ce dernier cas, une réduction de section portante de l'ordre de 64%. L'éprouvette testée à 1000°C et 80 MPa présente, quant à elle, une couche d'oxydes de l'ordre de 260  $\mu m$  d'épaisseur formée en surface au cours du fluage. Par ailleurs, malgré ces épaisseurs d'oxydes élevées, il a pu être mis en évidence des durées de vie relativement longues pour les essais menés aux deux températures et contraintes les plus faibles (45 MPa à 1000°C et 80 MPa à 900°C). Ainsi, en considérant la couche d'oxyde comme fragile, il faut souligner que les propriétés en fluage traction de la solution solide sont relativement bonnes et tendent à dépasser celles de  $Ti_3AlC_2$  à hautes températures et basses contraintes. Cependant, en cours d'essai, le matériau est rapidement consommé au profit d'oxydes de titane, d'aluminium mais aussi d'étain.

Dans le cas de l'essai effectué sur le lot [3\\_d60-1315C-75MPa-2min\\_I p. laboratoire 1,05 Al](#) mené à 1000°C / 45 MPa sous vide, les observations en MO et les cartographies chimiques effectuées ont pu mettre en évidence la formation d'une couche ayant tendance à s'écailler, riche en aluminium à la surface de l'éprouvette. La Figure V-16 présente une observation en MO de cette couche. Ces observations sont en bon accord avec l'évaporation d'aluminium généralement constatée lors du traitement thermique sous vide de  $Ti_3AlC_2$  et évoquée au chapitre III.



Figure V-16 : Ecaillage d'une couche carbonée en surface de l'éprouvette du lot 3\_d60-1315C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 Al testée à 1000°C / 45 MPa sous vide

Les mécanismes d'endommagement intervenant dans la rupture de l'éprouvette de  $Ti_3AlC_2$  testée sous vide à 1000°C / 45 MPa ainsi que l'impact microstructural d'un appauvrissement local ou global en aluminium ayant servi à la formation d'une couche externe riche en aluminium restent à évaluer.

### V.2.b. Mécanismes de déformation

Les mécanismes de déformation opérant lors d'essais de fluage de  $Ti_3AlC_2$  à haute température ont été déterminés à partir de lames MET préparées sur des échantillons prélevés dans les parties utiles des éprouvettes. Pour rappel, des échantillons ont été prélevés à 45° et à 90° par rapport à l'axe de sollicitation des éprouvettes lors des essais. Cependant, les caractéristiques observées étant identiques quel que soit l'angle de prélèvement, aucune distinction entre les différents échantillons ne sera faite par la suite.

#### V.2.b.i) A 900 et 1000°C

Comme évoqué précédemment, une loi de Norton a pu être identifiée à 900 et à 1000°C à partir des résultats de vitesses de fluage secondaire identifiées pour les éprouvettes testées entre 45 et 200 MPa. A ces températures, les exposants de Norton sont similaires (2,50 et 2,34 pour les essais menés respectivement à 900°C et à 1000°C) indiquant des mécanismes de fluage similaires aux deux températures. Ainsi, une seule éprouvette du lot 1\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al testée en fluage traction à 900°C et 140 MPa et interrompu avant rupture à 7,5% de déformation a été analysée au MET. Ces mécanismes de déformation seront également considérés comme valables pour décrire le comportement de  $Ti_3AlC_2$  à 1000°C. Plusieurs dizaines de grains ont été analysés afin d'avoir une bonne statistique.

A partir des observations effectuées, il a pu être établi que la majorité des grains observés dans le cadre de cette étude est exempte de défauts, mais aussi de fautes d'empilements et de dislocations. Pour les grains présentant une déformation plastique, trois défauts caractéristiques principaux ont été identifiés comme participant à la déformation de l'éprouvette au cours du fluage : des dislocations, des fautes d'empilements et de nouveaux défauts lenticulaires dont la morphologie est détaillée par la suite.

### (1) Dislocations

Plusieurs configurations de dislocations localisées dans le plan de base ont été observées en faisceau faible. Celles-ci sont reportées en Figure V-17. La Figure V-17-a montre la présence d'inclusions de phases secondaires au sein des grains de phase MAX. Celles-ci sont sources de nombreuses dislocations dans le plan de base. Des dislocations décrivant de longs segments dans le plan de base ont également pu être mises en évidence. Ces dislocations présentent une tendance à s'organiser sous forme d'empilements ou encore à interagir et réagir (Figure V-17-b). De telles observations sont en bon accord avec les études précédentes traitant des mécanismes de déformation de phases MAX (GUITTON ET AL. 2012; X. H. WANG AND ZHOU 2002C; FARBER ET AL. 1998; BARSOUM AND EL-RAGHY 1999; JOULAIN, THILLY, AND RABIER 2008; GUITTON 2013).

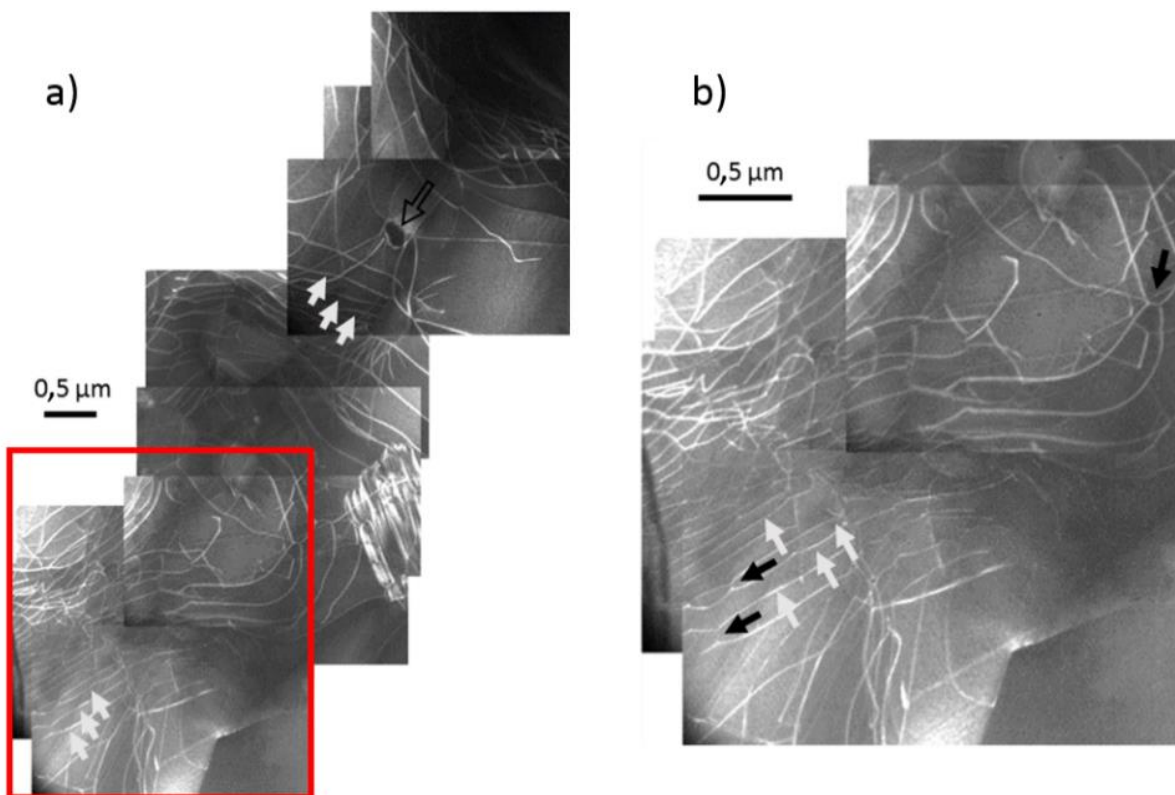


Figure V-17 : Micrographies MET en champ sombre de dislocations dans un grain de  $Ti_3AlC_2$  observé au sein d'une éprouvette sollicitée en fluage traction à  $900^\circ C$  /  $140$  MPa jusqu'à une déformation finale de  $7,5\%$  – a) La flèche noire creuse indique une inclusion de phase secondaire entourée de dislocations et les flèches blanches indiquent des dislocations organisées en empilements – b) Agrandissement de la zone encadrée en rouge en a) ; les flèches noires indiquent des interactions entre dislocations



Dans le cas de nombreuses réactions, des réseaux hexagonaux de dislocations plus ou moins denses ont pu être observés comme montrés en Figure V-18-a. Ces réseaux sont décrits par des cellules de dislocations mesurant entre 30 et 70 nm. Ces cellules comportent toutes trois des dislocations différentes avec trois vecteurs de Burgers différents tels que  $b_1 + b_2 = b_3$  comme observé en Figure V-18-b. Une extinction des dislocations  $b_3$  et  $b_1$  est représentée en Figure V-18-c et d à partir des vecteurs de diffraction respectifs  $g_2 = [10\bar{1}4]$  et  $g_3 = [1\bar{1}04]$ . Les résultats d'extinction des dislocations sont résumés dans le Tableau V-2.

Tableau V-2 : Contrastes sous différentes conditions de diffraction de dislocations organisées sous forme de réseaux hexagonaux – l'angle  $\alpha$  correspond à l'angle entre la ligne de dislocation et la direction du vecteur de Burgers

	$g_1 = [\bar{1}1\bar{2}0]$	$g_2 = [10\bar{1}4]$	$g_3 = [1\bar{1}04]$	Vecteur de Burgers $b$	Ligne de dislocation	$\alpha$
$b_1$	✓	✓	x	$\pm \frac{1}{3} [11\bar{2}0]$	$[\bar{1}1\bar{2}0]$	$0^\circ$
$b_2$	✓	✓	✓	$\pm \frac{1}{3} [2\bar{1}\bar{1}0]$	$[2\bar{1}\bar{1}0]$	$0^\circ$
$b_3$	✓	x	✓	$\pm \frac{1}{3} [1\bar{2}\bar{1}0]$	$[1\bar{2}\bar{1}0]$	$0^\circ$

Les conditions d'extinction obtenues à partir de l'étude de ces réseaux indiquent que ceux-ci sont constitués de dislocations vis avec un vecteur de Burgers de formule générale  $b = \pm 1/3 \langle -12-10 \rangle$ .

Les Figure V-18-e et f présentent les mêmes éléments caractéristiques observés à partir du même vecteur de diffraction  $g = -[12\bar{1}0]$  pour deux directions de faisceau différentes. En Figure V-18-e, les électrons sont parallèles au plan de base et en Figure V-18-f, la zone d'observation est inclinée de plus de  $30^\circ$  par rapport à la direction  $[-1\bar{1}20]$ . Cette dernière figure indique que les défauts rectilignes observés en Figure V-18-e correspondent à des réseaux de dislocations hexagonaux confinés dans le plan de base et que ces derniers sont susceptibles d'être rencontrés dans plusieurs plans de base successifs espacés de 20 à 150 nm. Par ailleurs, plusieurs dislocations hors plan de base sont mises en évidence en Figure V-17-e (flèches noires).

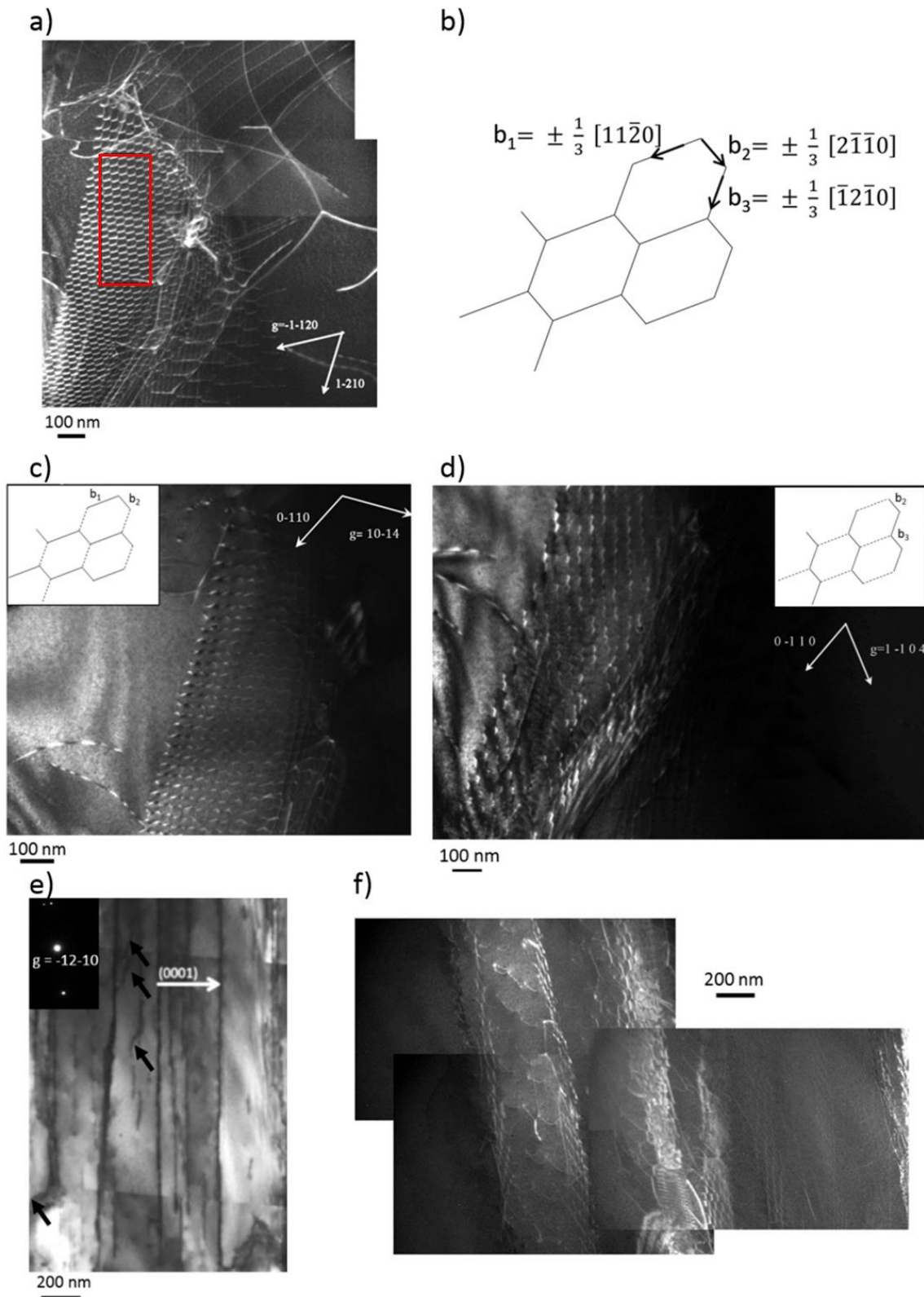


Figure V-18 : Micrographies MET en champ sombre de réseaux de dislocations mis en évidence dans des grains de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  observés au sein d'une éprouvette sollicitée en fluage traction à  $900^\circ\text{C}$  /  $140\text{ MPa}$  jusqu'à une déformation finale de 7,5% a) avec le plan de base dans le plan de la feuille et  $g_1 = [-1-120]$  – b) représentation schématique du réseau encadré en rouge en a – c) image du réseau observé en a à partir du vecteur de diffraction  $g_2 = [10-14]$  – d) image du réseau observé en a à partir du vecteur de diffraction  $g_3 = [1-104]$  – e) image en champ clair avec l'axe c dans le plan de la feuille, les flèches noires indiquant des dislocations hors plan de base – f) image en champ sombre de la zone observée en e et inclinée montrant des réseaux de dislocations dans des plans de base successifs

### (2) Fautes d'empilements

Des fautes d'empilements ont pu être observées dans plusieurs grains de  $Ti_3AlC_2$  déformés plastiquement. Un grain présentant une grande densité de fautes d'empilement est présenté Figure V-19.

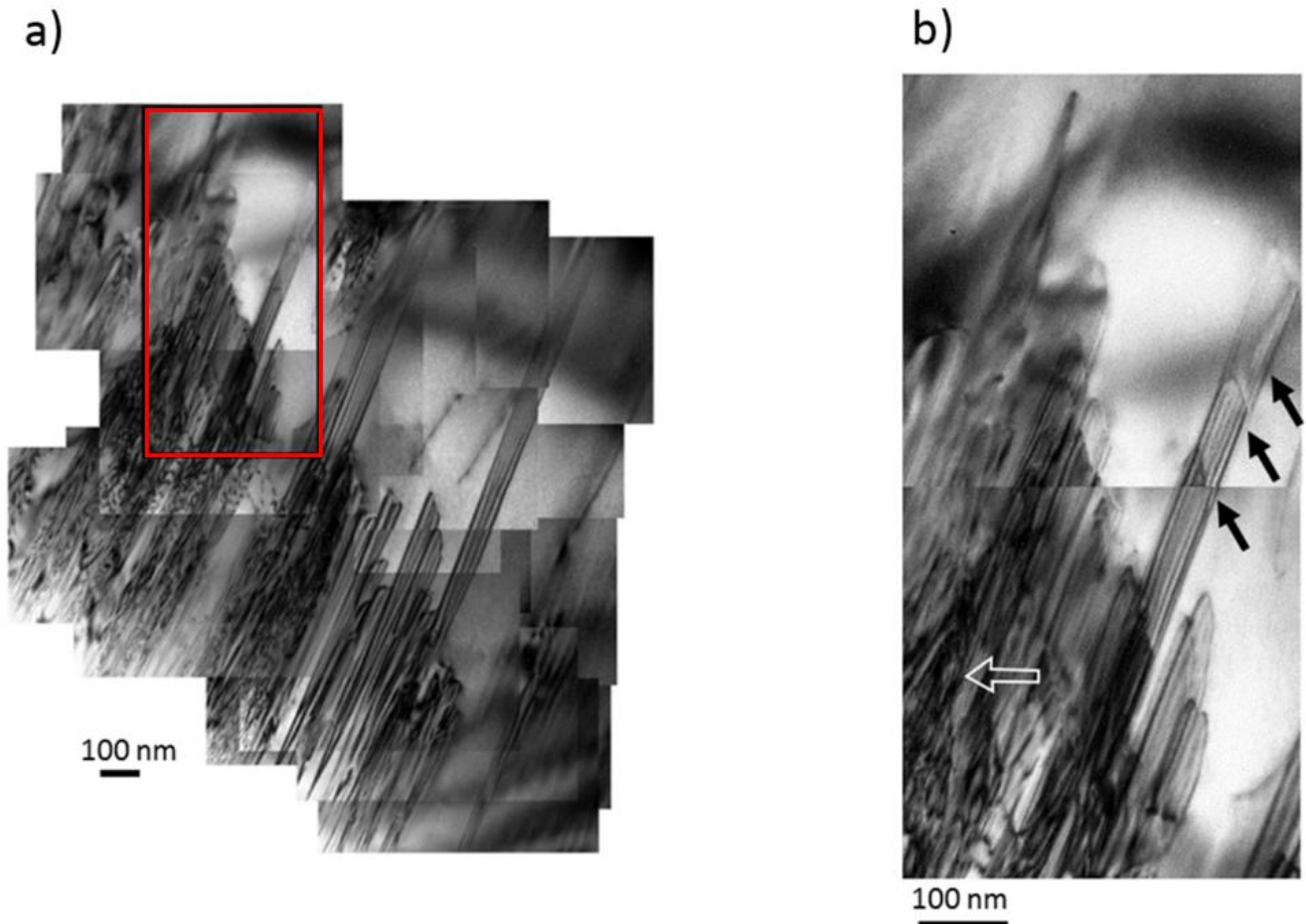


Figure V-19 : a) Micrographie MET en champ clair montrant des fautes d'empilement dans un grain de  $Ti_3AlC_2$  observé au sein d'une éprouvette sollicitée en fluage traction à  $900^{\circ}C$  /  $140$  MPa jusqu'à une déformation finale de  $7,5\%$  - le plan de base étant proche du plan de la feuille – b) Agrandissement de la zone encadrée en rouge en a) indiquant la superposition de fautes d'empilement (flèches noires) ainsi que des contrastes complexes dus à la présence de dislocations (flèche blanche creuse)

Les fautes d'empilement Figure V-19 sont observées à l'aide d'un faisceau d'électrons incliné autour de la direction  $[1-120]$  à partir de l'axe de zone  $[-1100]$ . Celles-ci ne traversent pas le grain mais peuvent s'étendre sur quelques microns dans le grain. Elles peuvent être superposées, (flèches noires), ou encore être associées à des défauts complexes intégrant des dislocations (flèche blanche creuse) comme observé en Figure V-19-b.

(3) Nouveaux défauts lenticulaires

L'étude au MET a permis de mettre en évidence la présence d'un troisième type de défaut fréquemment rencontré dans les grains déformés. Ces défauts sont caractérisés par des contrastes complexes et présentent une forme allongée pouvant s'étendre sur plusieurs micromètres. Une observation de ces défauts effectuée à partir d'un faisceau d'électrons parallèle à la direction [1-100] est présentée en Figure V-20.

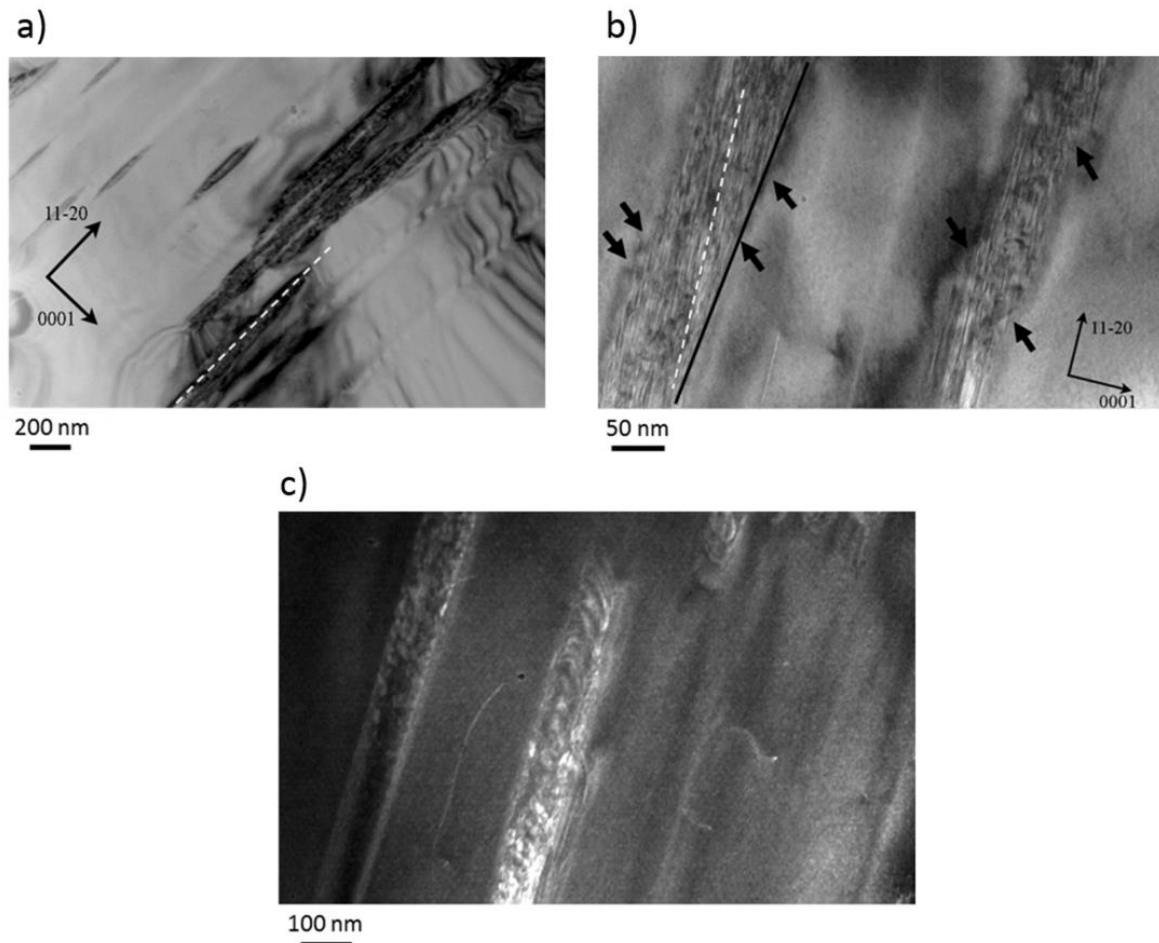


Figure V-20 : a) Micrographie MET en champ clair à faible grandissement des nouveaux défauts identifiés dans un grain de  $Ti_3AlC_2$  observé au sein d'une éprouvette sollicitée en fluage traction à  $900^\circ C / 140 MPa$  jusqu'à une déformation finale de 7,5% - l'axe c étant dans le plan de la feuille – b) Image haute résolution des défauts lenticulaires – les flèches noires indiquent des marches le long de ces défauts, la ligne blanche en pointillés représente la trace du plan de base et la ligne noire indique la direction principale du défaut – c) Micrographie en champ sombre de ce défaut

A faible grandissement, les défauts lenticulaires identifiés dans le cadre de cette étude semblent perpendiculaires à la direction (0001) comme observé en Figure V-20-a. Cette figure met par ailleurs en évidence l'abondance de ces défauts au sein du grain observé : plus d'une dizaine de défauts parallèles de largeur comprise entre 10 et 200 nm sont identifiés ici. Il est nécessaire de préciser qu'aucune observation inclinée de ces défauts n'a permis de mettre en évidence des contrastes de frange relatifs à la présence de fautes d'empilement au sein de ces défauts.

Une observation à plus haute résolution de deux de ces défauts indique une structure caractérisée par des contrastes complexes au sein desquels il est possible de distinguer des éléments parallèles au plan de base (Figure V-20-b). Cependant, des marches sont observées de part et d'autre du défaut (flèches noires) caractérisant une morphologie globale déviant du plan de base et constituée d'une multitude d'éléments aux contrastes complexes confinés dans le plan de base.

La Figure V-20-c montre l'extrémité d'un de ces défauts lenticulaire en champ sombre. La présence de boucles de dislocations terminant le défaut a pu ainsi être mise en évidence.

### *V.2.b.ii) A 800°C*

Comme précédemment évoqué lors de l'analyse des exposants de Norton déterminés à partir des vitesses de fluage secondaire (2,5 à 900°C et supérieur à 8 à 800°C), les mécanismes opérant à 800°C sont susceptibles de différer de ceux opérant à 900 et à 1000°C. Pour vérifier cette hypothèse, des observations MET ont été réalisées sur un échantillon prélevé au sein de l'éprouvette du lot [3\\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al](#) testée à 800°C / 200 MPa pour une déformation finale atteinte de l'ordre de 3%. Une micrographie typique du paysage de dislocations rencontré dans un grain déformé plastiquement est montrée en Figure V-21.

Le paysage rencontré dans la majorité des grains étudiés est caractérisé par une grande densité de dislocations comme observé en Figure V-21. Cette densité est sensiblement plus élevée que celle observée dans l'éprouvette testée à 900°C / 140 MPa. Les dislocations sont contenues dans le plan de base et tendent à s'arranger sous forme d'empilements (flèches blanches) de dislocations ou encore à interagir (flèche noire). Par ailleurs, des réseaux de dislocations hexagonaux similaires à ceux observés précédemment pour l'éprouvette testée à 900°C ont pu être mis en évidence (non montrés ici).



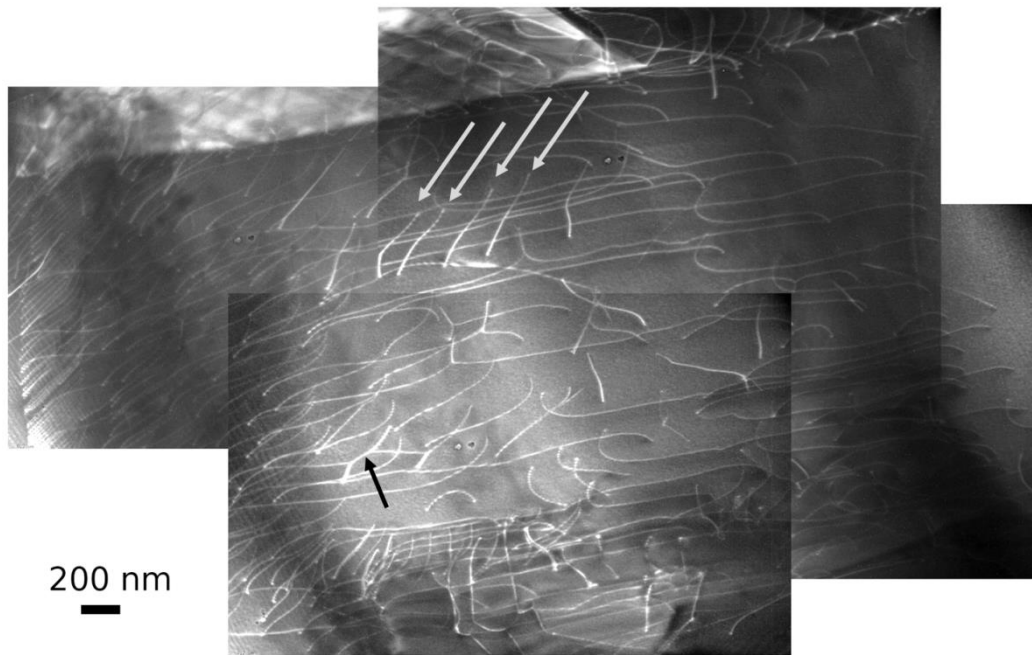


Figure V-21 : Micrographie MET en champ sombre de dislocations dans un grain de  $Ti_3AlC_2$  observé au sein d'une éprouvette sollicitée en fluage traction à  $800^\circ C / 200 MPa$  jusqu'à une déformation finale de l'ordre de 3% – les flèches blanches indiquent des dislocations organisées en empilements et la flèche noire indique une interaction entre dislocations

Bien que la déformation à rupture obtenue pour cette éprouvette soit de 3,0%, donc sensiblement inférieure à celle précédemment décrite, la densité de dislocations mise en évidence dans le cas de l'échantillon flué à  $800^\circ C$  est beaucoup plus élevée que celle constatée à  $900^\circ C$ . Ces observations confortent donc l'hypothèse de mécanismes de déformation prédominants différents aux deux températures d'essais.

Il faut noter qu'en plus des observations réalisées sur les échantillons prélevés après fluage, d'autres ont été faites sur un échantillon prélevé dans la pastille de phase MAX directement à l'issue de la densification par SPS. Ces observations ont permis de mettre en évidence la faible quantité, voire l'absence d'éléments caractéristiques de la déformation (dislocations, fautes d'empilement et défauts lenticulaires). Ainsi, cela semble bien relier ces éléments à la déformation plastique intervenant au cours du fluage des éprouvettes de  $Ti_3AlC_2$ .

### V.3. Discussion

#### V.3.a. Essais mécaniques

##### V.3.a.i) Comportement en traction

Les essais de traction menés dans le cadre de cette étude ont permis de mettre en évidence le comportement fragile de  $Ti_3AlC_2$  à température ambiante mais aussi à température intermédiaire (650°C) et à haute température (900°C) pour des vitesses de déformation supérieures ou égales à  $10^{-5} s^{-1}$ . Si l'existence d'un comportement significativement ductile n'a pu être démontrée en traction, le nombre d'essais menés étant limité, les essais de fluage traction menés entre 140 et 200 MPa ont montré que la ductilité pouvait exister dans ces matériaux pour des vitesses de déformation comprises entre  $6,5 \cdot 10^{-8} s^{-1}$  et  $1,7 \cdot 10^{-7} s^{-1}$ . A plus haute température et faible vitesse de déformation, ici 1000°C et  $10^{-5} s^{-1}$ , une faible ductilité a ainsi été obtenue. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en compression sur  $Ti_3AlC_2$  par Wang et Zhou (X. H. WANG AND ZHOU 2002F). Ces derniers ont par ailleurs montré qu'à une vitesse de déformation imposée de  $10^{-4} s^{-1}$ , la ductilité n'apparaissait qu'à partir d'une température de 1050°C. Cependant, et comme précédemment mentionné, les résultats de limite de résistance à la compression déterminée par Wang et Zhou (X. H. WANG AND ZHOU 2002F) et par Tzenov et Barsoum (TZENOV AND BARSOUM 2000) sont bien supérieurs aux résultats de résistance à la traction obtenus dans cette étude, indiquant une forte dissymétrie traction / compression. Une telle dissymétrie a précédemment pu être observée pour la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  (BARSOUM 2000B) mais aussi pour d'autres types de matériaux comme les superalliages base nickel (TSUNO ET AL. 2008), les alliages de titane (KHAN AND YU 2012) ou encore les alliages de magnésium (PARK ET AL. 2014). Elle est généralement associée à une activation de mâclage favorisée pour l'une ou l'autre des sollicitations (TSUNO ET AL. 2008; NIXON, CAZACU, AND LEBENSOHN 2010; TONG ET AL. 2015). Cependant, d'autres paramètres sont aussi susceptibles d'accentuer cette dissymétrie, comme par exemple la taille de grains. En effet, Cheng et al. ont mis en évidence un début de plasticité dépendant directement de la nucléation de dislocations se produisant aux joints de grains pour des tailles de grains comprises entre 10 nm et 1  $\mu m$  (CHENG, SPENCER, AND MILLIGAN 2003). Or, la nucléation de dislocations dans un grain à cette échelle et la dissymétrie traction / compression observée sont dépendantes de la pression hydrostatique exercée par les grains adjacents. Cette pression est directement reliée à la taille de grains. Au-delà de 1  $\mu m$ , le début de plasticité matérialisé par la nucléation de dislocations est susceptible de se produire aux joints de grains mais aussi à partir de sources d'amorçage intragranulaires ; c'est pourquoi la dissymétrie traction / compression tend généralement à s'atténuer. De manière analogue, une dissymétrie peut être constatée entre les deux modes de sollicitations en fluage. Dans cette étude, aucune analyse n'a été réalisée sur les grains après essai de traction. Cependant, la présence de mâclage au sein d'échantillon déformés est très peu relayée dans la



littérature suggérant l'absence du phénomène. Par ailleurs, les observations de quelques grains déformés après fluage traction au MET couplé à des analyses ASTAR-ACOM n'ont pas permis de détecter de tels éléments caractéristiques confirmant les données de la littérature. La dissymétrie observée ne peut donc être attribuée aux différences de mûlage. D'autre part, la taille de grains obtenue à l'issue du traitement SPS est relativement faible (diamètre équivalent moyen inférieur à 5  $\mu\text{m}$  pour l'ensemble des lots de matière élaborés) compatible avec une forte dissymétrie. Enfin, les mécanismes de déformation constatés en compression et en traction (fluage traction ou traction monotone) présentent de nombreuses différences puisqu'aucune délamination ni aucune 'kink band' n'ont pu être observées en traction contrairement aux résultats mis en avant dans plusieurs études (Y. C. ZHOU AND SUN 2001; Z. F. ZHANG AND SUN 2005; YING ET AL. 2011). Il est donc peu étonnant d'identifier des seuils de contraintes différents en termes d'amorçage de plasticité.

### *V.3.a.ii) Comportement en fluage*

Les premiers essais de fluage traction de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  menés au cours de cette étude ont montré que la phase MAX présente une bonne ductilité à des températures supérieures à 800°C et pour des vitesses de déformation relativement faibles (inférieures à  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ). Ainsi, la température de transition fragile-ductile est bien plus faible dans cette étude que dans l'étude menée par Wang et Zhou traitant de la compression de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et pour laquelle la température de transition identifiée était de l'ordre de 1050°C (X. H. WANG AND ZHOU 2002c). Ces résultats confirment la dépendance de la transition fragile-ductile à la vitesse de déformation mise en évidence pour la première fois dans la phase MAX  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  par Radovic et al. (RADOVIC ET AL. 2002).

Une ductilité au cours d'essais de fluage traction a pu être reportée pour la phase MAX  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  par Radovic et al. (RADOVIC ET AL. 2001; RADOVIC ET AL. 2003) mais aussi pour  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  par Tallman et al. (TALLMAN ET AL. 2012) pour des essais menés à des températures comprises entre 1000 et 1200°C. Cependant, les déformations à rupture relevées pour  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  et  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  sont bien plus faibles que celles mises en évidence ici pour  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  à 1000°C (respectivement 8,6% et 27% contre plus de 40% pour  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ), les déformations à rupture faibles étant souvent associées aux températures les plus élevées favorisant les vitesses de déformation élevées.

Par ailleurs, les données de vitesses de fluage déterminées par Radovic et al. et par Tallman et al. ont permis également d'identifier une loi de Norton-Bailey. Les exposants de Norton sont compris entre 1,5 (grains fins) et 2 (gros grains) pour  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  et l'exposant est de 2,5 pour  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ . Ceux identifiés dans cette étude sont du même ordre de grandeur et suggèrent des mécanismes de déformation similaires pour les trois phases MAX. De plus, les valeurs obtenues semblent indiquer une déformation contrôlée par des mécanismes de glissement aux joints de grains. Ce mode de déformation est en bon accord

avec les observations MET effectuées sur les échantillons déformés à 900°C / 140 MPa mettant en évidence une majorité de grains sans dislocations malgré un taux de déformation de 7,5%. L'énergie d'activation obtenue dans le cas du lot *d60-1360C-75MPa-2min\_1 p. laboratoire 1,05 Al*, évaluée à 389 kJ/mol, est similaire à celle obtenue par Tallman et al. pour le fluage traction de Ti<sub>2</sub>AlC (362 kJ/mol) et inférieure à celles obtenues par Radovic et al. pour Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> grains fins (445 kJ/mol) et gros grains (458 kJ/mol), indiquant des mécanismes de fluage facilités pour Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> et Ti<sub>2</sub>AlC.

Les résultats obtenus ici attestent de meilleures propriétés en fluage traction (vitesse, durées de vie) des lots de matière riches en TiC. Plusieurs pistes peuvent être exploitées afin d'expliquer ces résultats :

- Les travaux relatifs à la résistance à l'oxydation présentés au chapitre précédent indiquent une oxydation moins rapide du lot de matière *d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 Al* comportant la teneur en TiC la plus élevée (aux alentours de 0,97% déterminé par MO et compris entre 1,7 et 11,4% déterminé par affinement Rietveld). D'autre part, il a pu être montré via un essai sous vide à 1000°C / 45 MPa que l'oxydation présente un effet néfaste sur la durée de vie du matériau. Ainsi, toute condition favorisant une oxydation rapide en surface, et ce pour toute la durée de l'essai, est susceptible de favoriser un abatement de la durée de vie de l'éprouvette. Des essais supplémentaires sur une phase MAX riche en TiC seraient nécessaires afin d'évaluer l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur le fût de l'éprouvette sous chargement mécanique (susceptible de modifier les cinétiques d'oxydation comparé à un essai sans chargement) et de la comparer à celle obtenue pour une phase MAX de grande pureté.
- Les carbures sont souvent mis en avant comme composés jouant un rôle de renforcement limitant notamment les décohésions aux joints de grains lors d'essais de fluage traction (S. J. Zhu et al. 1998; Hui et al. 2000). Ainsi, ils permettent de diminuer la vitesse de fluage secondaire et favorisent ainsi des déformations à rupture plus importantes comme observé ici.

D'autre part, les résultats mettent en avant un abatement de la durée de vie des éprouvettes pour les lots de matière présentant les taux de pores les plus élevés. De manière similaire à la première piste précédemment évoquée pour expliquer l'augmentation des durées de vie en présence de TiC, l'abatement constaté ici peut être provoqué par une oxydation plus importante en surface des fûts d'éprouvette. Par ailleurs, les phénomènes d'endommagement tels que la cavitation sont favorisés en présence de pores, les fissures pouvant s'amorcer à partir de ces défauts.

### V.3.b. Mécanismes de déformation et d'endommagement

#### V.3.b.i) Mécanismes d'endommagement

De nombreuses zones caractéristiques de la cavitation ont pu être mises en évidence pour l'ensemble des éprouvettes testées en fluage traction, indiquant sa forte contribution à l'endommagement du matériau. L'endommagement constaté par Radovic et al. sur  $Ti_3SiC_2$  (RADOVIC ET AL. 2001; RADOVIC ET AL. 2003) et par Tallman et al. sur  $Ti_2AlC$  (TALLMAN ET AL. 2012) après fluage traction est caractérisé par la formation de microfissures, mais aussi de décohésions aux joints de grains, mécanismes classiquement observés en fluage. Par ailleurs, les trois études font référence à la formation de 'kink bands' et de délamination non observées dans le cadre de notre étude. En revanche, les auteurs n'évoquent pas l'impact de l'oxydation sur les propriétés en fluage des phases MAX. Dans la présente étude, un tel impact a pu être mis en évidence à partir d'un essai sous vide mené à 1000°C et 45 MPa. Bien que d'autres essais sous vide soient nécessaires, les nombreuses fissures oxydées observées au cœur des éprouvettes et l'oxydation des joints de grains adjacents, observée au préalable dans des zones riches en pores comme montré au chapitre IV, semblent confirmer cette hypothèse. Une proposition de mécanisme d'endommagement par oxydation est proposée en Figure V-22.

Cette proposition de mécanisme s'articule autour de 4 grandes étapes :

- La formation d'un oxyde non protecteur sur une hétérogénéité (porosité, carbure, rugosité, ...) en surface de l'éprouvette (Figure V-22-b)
- L'oxydation du joint de grain sous-jacent à l'hétérogénéité (Figure V-22-c)
- La propagation de l'oxydation aux joints de grains adjacents (Figure V-22-d et e) – cette étape est facilitée par la présence d'une sollicitation perpendiculaire favorisant la décohésion des joints de grains
- La fissuration de l'éprouvette au niveau du joint de grain oxydé (Figure V-22-f)

Ce mécanisme permet notamment d'expliquer les nombreuses fissures oxydées observées au cœur des éprouvettes et semblant partir de leur surface. Il permet également d'expliquer la forte oxydation observée en surface du faciès de rupture malgré le temps d'exposition court de ce dernier à l'air. Une autre explication possible repose sur la forte cavitation aux abords du faciès de rupture. Cette cavitation est alors susceptible de favoriser une oxydation rapide de manière analogue à ce qui a été observé pour une porosité élevée au chapitre IV. Cependant, un tel phénomène n'expliquerait pas la faible oxydation observée sur les fûts aux abords de ce même faciès.

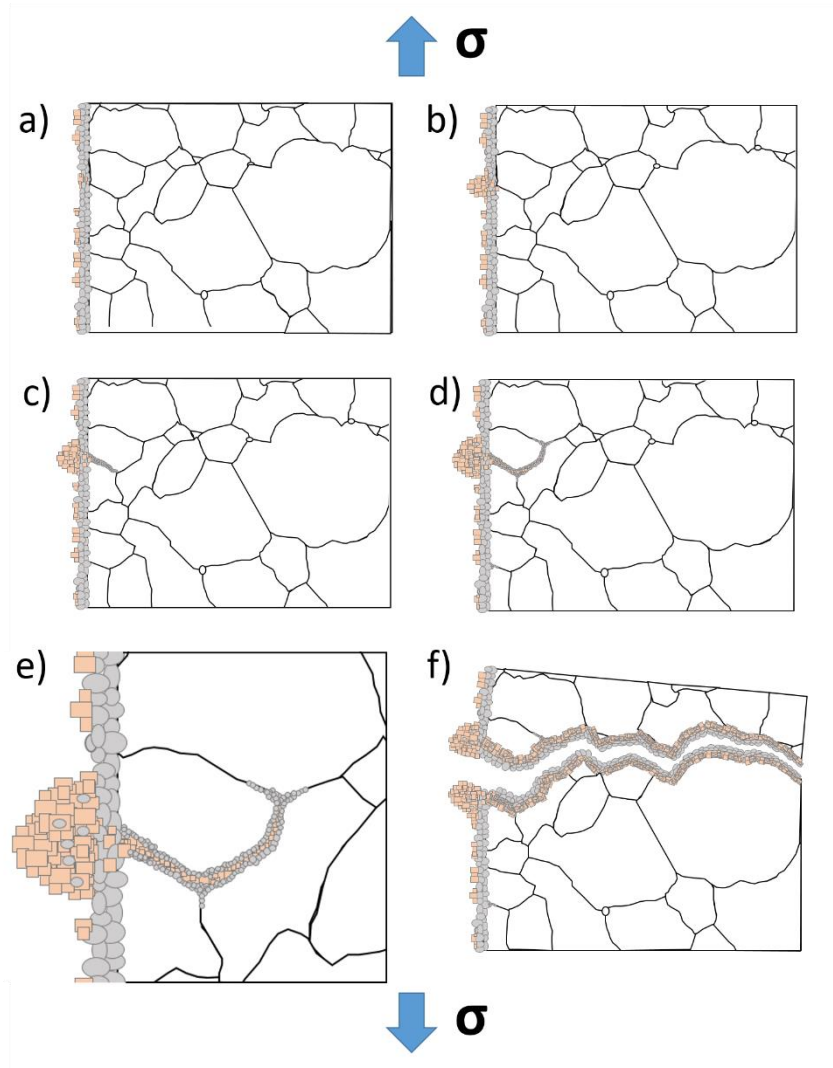


Figure V-22 : Proposition de mécanisme d'endommagement par oxydation en surface de l'éprouvette – e) Agrandissement de la zone oxydée observée en d - L'oxyde gris représente des grains d'alumine et l'oxyde orange, des grains de  $TiO_2$  et les flèches bleues symbolisent le sens de sollicitation de l'éprouvette en fluage

### V.3.b.ii) Mécanismes de déformation

Les mécanismes de déformation étudiés à partir de l'observation de lames MET d'une éprouvette testée en fluage traction à  $900^\circ\text{C}$  / 140 MPa ont permis de mettre en évidence une déformation plastique inhomogène au sein des grains. En effet, comme évoqué précédemment, de nombreux grains observés sont exempts de défauts. Une telle hétérogénéité a déjà pu être observée au MET pour les phases MAX  $Ti_4AlN_3$  (BEI ET AL. 2013) et  $Ti_3AlC_2$  (H. ZHANG ET AL. 2015) testées en compression mais aussi pour  $Ti_3SiC_2$  (BARCELO ET AL. 2009) testé en traction. De manière plus générale, cette distribution de déformation plastique hétérogène dans les phases MAX déformées a pu être caractérisée *in situ* par diffraction des neutrons (GUITTON, VAN PETEGEM, ET AL. 2014; SHAMMA ET AL. 2015; JONES ET AL. 2014), par corrélation d'images (BHATTACHARYA AND GOULBOURNE 2016) et par EBSD (BARCELO ET AL. 2009; BENITEZ

ET AL. 2016). Elle est attribuable à un état de contraintes internes complexe développé au sein d'une microstructure fortement anisotrope, avec un rapport d'aspect « longueur des grains / largeur des grains » relativement élevé et un arrangement complexe de ces grains (zones gros grains et zones grains fins comme observé au chapitre III).

La majeure partie des dislocations observées sont confinées dans le plan de base et celles-ci sont susceptibles d'interagir entre elles. Ces interactions peuvent, dans certains cas, conduire à la formation de réseaux de dislocations hexagonaux denses contenus dans le plan de base et caractérisés par la réaction entre dislocations  $\frac{1}{3}[11 - 20] + \frac{1}{3}[-2110] = \frac{1}{3}[-12 - 10]$ . Cette réaction est similaire à celle reportée pour un échantillon de  $Ti_2AlN$  déformé à température ambiante à une vitesse de déformation imposée de  $5 \cdot 10^{-5} s^{-1}$  (GUITTON ET AL. 2012). L'analyse des dislocations des réseaux observés ici indique leur caractère vis, les réseaux correspondant donc ainsi à un joint de torsion. La longueur du vecteur de Burgers et la distance séparant ces dislocations permettent de calculer un angle de rotation dû à la présence de ces réseaux de l'ordre de 0,5%. La superposition de nombreux réseaux comme observés en Figure V-18-e et f est susceptible de mener à une rotation de quelques degrés dans le grain. De tels réseaux ont pu être observés au préalable par Zhang et al. dans des échantillons de  $Ti_3AlC_2$  déformés par compression uniaxiale à haute température (H. ZHANG ET AL. 2015; H. ZHANG ET AL. 2016). Dans ces derniers travaux, Zhang et al. ont aussi identifié un réseau de dislocations correspondant à un joint de torsion pour lequel les angles de torsion varient entre 0,3° et 0,5° pour des déformations locales de grains comprises entre 5 et 25%. Ainsi, les observations menées dans le cadre de cette étude pour des échantillons de  $Ti_3AlC_2$  déformés par fluage traction sont en bon accord avec les résultats obtenus par Zhang et al. pour des essais de compression uniaxiale. De plus, la superposition de tels réseaux peut produire, localement, des déformations importantes dans les grains isolés mais ne permet pas, à elle-même, d'expliquer les 7,5% de déformation plastique de l'éprouvette testée. Cependant, la forte tendance des dislocations à réagir entre elles et à former des réseaux hexagonaux doit être prise en compte comme participant à l'écroissage des phases MAX, comme suggéré par Zhang et al. (H. ZHANG ET AL. 2016) et par Guitton et al. (GUITTON ET AL. 2012).

Au-delà des dislocations confinées dans le plan de base, quelques dislocations hors plan de base ont pu être identifiées. De telles dislocations hors plan de base ont été découvertes dans la phase MAX  $Ti_3SnC_2$  à l'issue d'essais de nanoindentation (TROMAS ET AL. 2011) ou encore dans d'autres phases MAX déformées à haute température pour des vitesses de déformation inférieures à  $5 \cdot 10^{-5} s^{-1}$  (H. ZHANG ET AL. 2015; GUITTON, JOULAIN, ET AL. 2014). Dans ce cas, le glissement des dislocations dans les plans prismatiques ou pyramidaux est susceptible de permettre un adoucissement et de jouer un rôle dans la détermination de la température de transition fragile-ductile.

Les fautes d'empilements sont communément observées au sein des phases MAX et sont susceptibles d'être formées au cours de l'étape de synthèse. Comme évoqué dans le chapitre I, elles peuvent correspondre à la présence d'un feuillet MX supplémentaire ou à la suppression d'un feuillet A et impliquent des diffusions atomiques (FARBER ET AL. 1998; JOULAIN, THILLY, AND RABIER 2008; R. YU ET AL. 2003; KOOI ET AL. 2003). L'échantillon déformé ici est caractérisé par de nombreuses fautes d'empilements comme observé en Figure V-19. Ces fautes d'empilements sont initiées en bordure des grains et ne les traverse pas. Elles sont généralement caractérisées par une dislocation partielle en fin de faute (FARBER ET AL. 1998). Dans certains grains, elles sont associées aux réseaux de dislocations confinés dans les plans de base. D'autre part, elles comportent une composante de cisaillement (JOULAIN, THILLY, AND RABIER 2008; R. YU ET AL. 2003). Ces fautes d'empilement sont alors en mesure de participer à la déformation des phases MAX à haute température. Cependant, dans le cas présent, ces fautes d'empilements sont observées dans peu de grains, elles ne peuvent donc pas expliquer la ductilité de l'éprouvette.

Enfin, les défauts les plus représentatifs de la microstructure du matériau déformée en fluage traction à 900°C sont les défauts lenticulaires observés en Figure V-20. Ils sont présents en grand nombre au sein d'un même grain, ce qui explique qu'ils soient considérés comme participant activement à la déformation du matériau. Ces nouveaux défauts, caractérisés par un contraste complexe et semblent être déviés par rapport au plan de base, sont très peu référencés dans la littérature que ce soit pour les matériaux hexagonaux en général ou pour les phases MAX en particulier. Dans leurs travaux sur des échantillons de  $Ti_3AlC_2$  déformés à 1200°C, Zhang et al. ont reporté l'existence de zones caractérisées par une forte densité de dislocations (H. ZHANG ET AL. 2015). Les auteurs ont ainsi mis en évidence des superpositions entre des murs de dislocations dans le plan de base et hors plans de base. Dans notre cas, il n'a pas été possible de déterminer un caractère dislocationnel du fait de la densité élevée de dislocations. Par ailleurs, Barcelo et al. ont observé la présence de bandes de cisaillement dans  $Ti_3SiC_2$  après un essai de fluage traction à 1000°C (BARCELO ET AL. 2009). Cependant, dans leur cas, les contrastes obtenus sont bien moins irréguliers. Enfin, une récente étude menée par Yang et al. sur des échantillons de  $Ti_3AlC_2$  irradiés a reporté l'existence de zones aux contrastes similaires à ceux obtenus dans le cadre de notre étude (T. F. YANG ET AL. 2017). Des analyses par MET haute résolution ont permis de relier ces défauts à l'existence de nano-mâcles au sein du grain. Des analyses supplémentaires sont nécessaires pour vérifier une éventuelle correspondance entre les échantillons irradiés et les échantillons déformés en fluage traction à 900°C/140 MPa jusqu'à 7,5% caractérisés dans cette étude.

Ainsi, pour une température de fluage supérieure à 900°C, l'ensemble des données macroscopiques et microscopiques obtenues indique une déformation par glissement aux joints de grains, la majorité

des grains observés ne présentant pas de signes de plasticité. A 800°C, la contribution des dislocations à la déformation devient prédominante.

### V.3.c. Les phases MAX, candidats potentiels pour des applications de structure ?

Les essais de fluage traction menés dans le cadre de cette étude entre 800 et 1000°C ont montré la capacité des phases MAX à se déformer plastiquement et à résister à l'endommagement. Les résultats obtenus pour  $Ti_3AlC_2$  ont été comparés à ceux obtenus en fluage traction pour divers alliages aéronautiques en utilisant un diagramme de Larson-Miller (Figure V-23), en raisonnant sur la contrainte spécifique (ratio de la contrainte appliquée sur la densité de l'alliage considéré). Cette représentation est, en effet, la plus pertinente pour des applications tournantes, les contraintes centrifuges étant directement proportionnelles à la masse volumique du matériau. .

La Figure V-23 met en évidence une limite de résistance à la traction inférieure pour  $Ti_3AlC_2$  (pour rappel : environ 210 MPa à 800°C) comparé aux autres alliages. Cependant, cette figure souligne aussi les bonnes propriétés spécifiques en fluage traction de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  élaborée dans cette étude et testée à haute température. En effet, celles-ci égalent celles de l'IN100 polycristallins et dépassent celles de certains alliages Ti-Al d'ores et déjà utilisés comme composants de turbines. Un premier levier pouvant permettre d'optimiser ces propriétés réside dans le contrôle de l'oxydation de surface. De plus, il est important de noter que, comme évoqué au chapitre III, l'élaboration de  $Ti_3AlC_2$  par métallurgie des poudres devra être optimisée, de manière à obtenir des propriétés spécifiques encore meilleures.



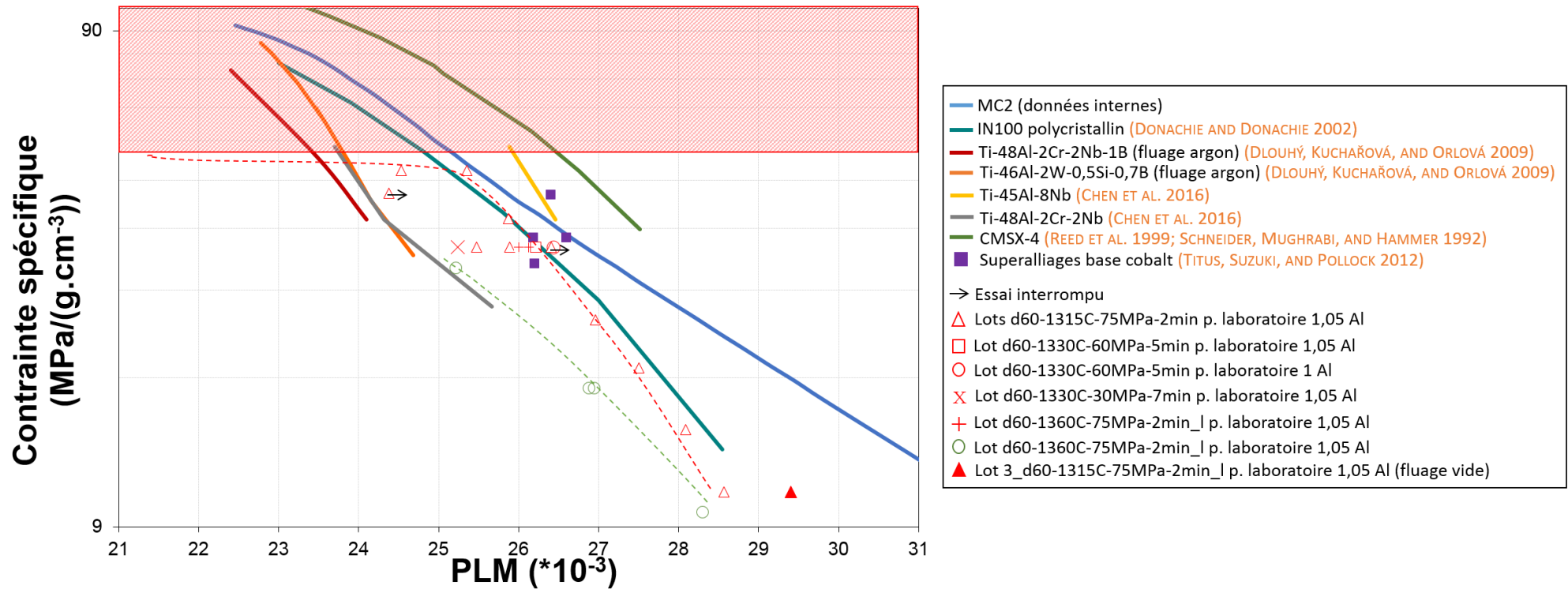


Figure V-23 : Représentation du PLM pour les différents lots de matière densifiés et testés sous air – les lignes pointillées rouge et verte représentent des guides pour les yeux et la zone hachurée rouge indique la limite de résistance à la traction à 800°C – et pour différents alliages du domaine de l’aéronautique (DONACHIE AND DONACHIE 2002; DLOUHÝ, KUCHAROVA, AND ORLOVA 2009; CHEN ET AL. 2016; REED ET AL. 1999; SCHNEIDER, HAMMER, AND MUGHRABI 1992; TITUS, SUZUKI, AND POLLOCK 2012)

### V.4. Bilan

Les propriétés mécaniques des phases MAX ont été étudiées à partir d'essais de traction et de fluage traction à température ambiante ainsi qu'à haute température.

Les premiers essais de traction réalisés sur la phase MAX ont permis de mettre en évidence la fragilité de ce matériau jusqu'à 900°C pour des vitesses de déformation supérieures à  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . A cette fragilité s'ajoute une rupture possible au niveau des phases secondaires issues de l'étape d'élaboration (verre d'encapsulation, agrégats d'alumine, carbure de titane, ...). Cependant, à 1000°C et pour une vitesse de déformation de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , une déformation plastique a pu être obtenue comme mis en évidence sur le faciès de rupture de l'éprouvette. Un endommagement faisant intervenir des fissures intergranulaires mais aussi intragranulaires semble ainsi actif. Par ailleurs, nos résultats ont révélé une forte dissymétrie traction / compression confortant les études de la littérature menées sur d'autres phases MAX. Cette dissymétrie est caractérisée par un seuil de plasticité intervenant à des contraintes différentes pour les deux modes de sollicitation.

Les premiers essais de fluage traction réalisés en température (800-1000°C) ont montré qu'il est possible d'obtenir une ductilité élevée pour des vitesses de fluage secondaire nettement inférieures aux vitesses de sollicitation mises en œuvre lors des essais de traction (inférieures à  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ). Une large distribution de durées de vie et de vitesses de fluage secondaire a été obtenue ; elle est attribuable aux différences microstructurales caractérisant les différents lots de matière testés. Ainsi, les lots riches en TiC présentent de bonnes propriétés en fluage traction (durée de vie élevée et vitesse de fluage secondaire faible) à l'image de leur bonne résistance à l'oxydation, tandis que les pastilles les plus poreuses ou contenant la solution solide  $\text{Ti}_3(\text{Al}_x\text{Sn}_{1-x})\text{C}_2$  ont conduit à l'obtention de propriétés mécaniques moins bonnes, là aussi associé à une résistance à l'oxydation plus faible. Les propriétés mécaniques ont ainsi été reliées aux propriétés de résistance à l'oxydation et comparées aux résultats obtenus pour une éprouvette testée en fluage traction sous vide à 1000°C / 45 MPa. Cette éprouvette met en évidence l'influence majeure de l'oxydation sur la durée de vie de ce type de matériau. Ainsi les bonnes propriétés en oxydation sont corrélées aux propriétés mécaniques élevées suggérant une fissuration favorisée par des mécanismes d'oxydation aux joints de grains. De nouveaux essais doivent être réalisés pour confirmer cette hypothèse.

Une étude des mécanismes d'endommagement à partir d'observations MEB de faciès de rupture et d'échantillons en coupe a été réalisée permettant de mettre en évidence la présence de nombreuses fissures oxydées au cœur de l'éprouvette et débouchant sur le fût de l'éprouvette. Par ailleurs, une cavitation intergranulaire a été observée indiquant des incompatibilités de déformation entre les différents grains de phases MAX. Des observations doivent être réalisées afin de vérifier l'existence de cavitation intragranulaire.

Les mécanismes de déformation ont, par la suite, été étudiés à partir d'analyses MET d'échantillons testés à 900°C/140 MPa et 800°C/200 MPa. Les observations réalisées sur la première éprouvette ont permis de relever 3 éléments caractéristiques de la déformation plastique de  $Ti_3AlC_2$  dans cette condition d'essai : des dislocations (souvent confinées dans le plan de base), des fautes d'empilements, et de nouveaux défauts lenticulaires (ces derniers défauts étant majoritaires). La réaction entre dislocations conduit à la formation de réseaux hexagonaux de dislocations vis susceptibles de se superposer et d'induire un écrouissage. Les nouveaux défauts lenticulaires sont, quant à eux, caractérisés par un contraste complexe et semblent dévier du plan de base. Cependant, la majorité des grains observés ne présentent aucun défaut et le nombre d'éléments caractéristiques de la déformation observés au sein de la lame MET ne permet pas de justifier les 7,5% de déformation de l'éprouvette. Ces résultats suggèrent donc un fluage dominé par des glissements aux joints de grains, confirmant ainsi les valeurs d'exposants de Norton obtenues à partir des vitesses de fluage secondaire. L'éprouvette testée à 800°C/200 MPa est, quant à elle, caractérisée par de nombreuses dislocations ce qui suggère des mécanismes dominés par un fluage de type dislocationnel, en cohérence une fois de plus avec les vitesses de fluage secondaire déterminées.

Enfin, les propriétés mécaniques spécifiques de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  ont été confrontées aux propriétés mentionnées dans la littérature pour divers alliages aéronautiques. Si la limite de résistance la traction de  $Ti_3AlC_2$  à 800°C demeure inférieure à celle observée pour les autres alliages étudiés, il n'en demeure pas moins que cette phase MAX présente des propriétés prometteuses, égalant ainsi celles de superalliages polycristallins et dépassant celles d'alliages Ti-Al déjà utilisés pour des pièces en service. D'autre part, les propriétés mécaniques de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  pourraient encore être améliorées en optimisant les procédés d'élaboration, en vue d'une meilleure résistance à l'oxydation.



---

---

## Conclusions générales et perspectives

---

---



## Conclusions générales et perspectives

---

Dans un souci général de diminution de la consommation en carburant, de nouvelles stratégies ont été mises en place par les industriels du domaine de l'aéronautique afin de permettre un allègement des structures. Cet allègement passe notamment par le développement de matériaux dont les propriétés spécifiques doivent être au moins égales à celles mises en jeu dans les matériaux en service. Ainsi, es premières pièces en composites pour des applications à température ambiante et en alliages TiAl à plus haute température (500-600°C) ont récemment vu le jour. Pour des températures d'utilisation supérieures à 800°C, les matériaux employés doivent avoir, en plus d'une bonne tenue mécanique, une bonne résistance à l'oxydation. C'est dans ce contexte que s'est donc inscrit cette étude sur la phase MAX  $Ti_3AlC_2$ . Le choix de la phase MAX investiguée s'est naturellement porté sur  $Ti_3AlC_2$ , matériau présentant une densité deux fois plus faible que celles des superalliages base nickel et pour lequel les premiers travaux de recherche ont démontré une potentielle bonne tenue à l'oxydation. Les conditions d'obtention de cette bonne tenue à l'oxydation ainsi que les premiers essais mécaniques à hautes températures ont été étudiés au cours de ces travaux de thèse en lien avec la microstructure des échantillons.

Les échantillons massifs testés au cours de cette étude ont été élaborés par métallurgie des poudres en deux étapes, incluant une première étape de synthèse de poudres de  $Ti_3AlC_2$  par frittage naturel et une seconde étape de densification par frittage flash. Trois types de poudres ont été densifiés : deux poudres laboratoires, l'une enrichie en TiC et la seconde présentant une grande pureté, ainsi qu'une poudre industrielle de  $Ti_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$  (avec  $0,20 < x < 0,24$ ). Les analyses microstructurales ont mis en évidence la bonne stabilité chimique des poudres au cours du frittage. Les échantillons massifs obtenus à partir des trois poudres sont caractérisés par des teneurs en impuretés différentes ; l'influence de la nature et de la teneur en impuretés sur la tenue en oxydation et sur les propriétés mécaniques a pu être évaluée au cours de cette étude. La seconde étape de densification par frittage flash réalisée sur des pastilles de 10 mm de hauteur et de 60 mm de diamètre a, par ailleurs, permis de mettre en évidence une forte hétérogénéité de densification au sein du volume de la pastille ; la porosité est ainsi susceptible d'atteindre quelques pourcents. L'influence de ce paramètre sur les propriétés mécaniques et sur la tenue à l'oxydation de la phase MAX a pu être évalué au moyen d'échantillons n'ayant pas atteint une densification maximale.

Des essais d'oxydation isotherme et cyclique ont été menés entre 800 et 1000°C sous air sec et sous air ambiant sur des échantillons présentant des caractéristiques microstructurales différentes (présence de Sn en solution solide dans la phase MAX, teneurs en phases secondaires, tailles des grains, porosité, rugosité, orientation cristalline). Deux comportements en oxydation ont pu être observés. Dans un premier cas, une couche dense et passivante d' $\alpha-Al_2O_3$  se forme en surface des échantillons ce qui permet une limitation de la vitesse de diffusion des ions au travers de la couche



## Conclusions générales et perspectives

---

d'oxydes et se traduit par des cinétiques d'oxydation cubiques voire sub-cubiques (cinétiques dominées par la diffusion interne d'oxygène). Quelques nodules de  $\text{TiO}_2$  formés aux premiers stades d'oxydation sont observés en surface de la couche d'alumine. Dans un second cas, on observe une oxydation concomitante des atomes d'Al et de Ti dès les premiers stades d'oxydation. La couche d'oxyde formée dans ce cas présente les deux oxydes sous forme de feuillets. Elle est caractérisée par des cinétiques plus rapides contrôlées à la fois par une diffusion interne d'oxygène et une diffusion externe d'aluminium et de titane. Ce scénario est susceptible de mener, dans certains cas, à l'oxydation catastrophique du matériau. Si les deux comportements en oxydation ont pu être observés à 800 °C comme à 1000 °C, la formation d'une couche d'alumine protectrice est cependant facilitée à 1000 °C. En effet, une température élevée favorise la diffusion d'aluminium et limite le risque de formation de différentes formes allotropiques de  $\text{TiO}_2$  constatées, dans la littérature, pour des températures inférieures ou égales à 800 °C. Plusieurs caractéristiques microstructurales ont, par ailleurs, été identifiées comme favorisant la formation d'un oxyde non protecteur en surface des échantillons :

- La présence d'étain au sein de la maille cristallographique conduit à la formation d'oxyde d'étain présentant une tendance à s'écailler ;
- Une microstructure à gros grains limite le nombre de joints de grains, chemins de diffusion préférentiels de l'aluminium, ce qui favorise l'oxydation concomitante du titane ;
- La porosité et la rugosité inhibent la formation d'une couche d'alumine dense favorisant ainsi la diffusion et l'oxydation du titane.

Bien que l'oxydation des particules de TiC soit immédiate à haute température, les échantillons enrichis en TiC sont caractérisés par des cinétiques d'oxydation plus lentes ce qui semble indiquer un effet bénéfique de la présence de cette phase secondaire dans les teneurs considérées (< 10% massique). Les intermétalliques  $\text{Ti}_x\text{Al}_y$ , présentent eux aussi une oxydation immédiate facilitée à haute température mais ne semblent exercer aucun rôle sur les cinétiques observées.

Les premiers essais de traction à haute température ont permis de mettre en évidence un comportement fragile pour des vitesses de déformation inférieure ou égale à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . La mesure de la résistance maximale à la traction pour les différents essais menés atteste d'une forte dissymétrie traction / compression par comparaison avec les résultats d'essais de compression issus de la littérature.

Les premiers essais de fluage traction ont montré qu'une ductilité élevée (déformation à rupture > 50%) peut être obtenue à haute température. La grande distribution de vitesses de fluage secondaire, de durées de vie et de déformation à rupture sont à relier aux différences microstructurales des échantillons testés. Ainsi, à l'image de ce qui est observé en oxydation, la présence de TiC semble

améliorer la résistance au fluage tandis que la porosité, la dégrade. La présence d'étain conduit à des vitesses de déformation plus élevées à 900°C mais plus faibles à 1000°C. Ces résultats suggèrent une influence non négligeable de la couche d'oxyde épaisse formée à ces températures. Enfin, une taille de grains plus faible n'impacte que peu les propriétés en fluage du matériau car l'augmentation de la vitesse de fluage secondaire constatée est accompagnée d'une augmentation de la ductilité.

Les phénomènes de cavitation et d'oxydation de fissures débouchantes en surface des fûts ont été identifiés comme participant à l'endommagement du matériau. Les mécanismes de déformation, identifiés *via* une étude au MET, font intervenir des dislocations (majoritairement confinées dans le plan de base), des fautes d'empilements ainsi que des défauts lenticulaires semblant dévier du plan de base. A 800°C, les dislocations contrôlent la déformation, tandis qu'à 900°C, les éléments de plasticité observés au MET ne sont pas suffisants pour expliquer la forte déformation des éprouvettes testées. Ces résultats, en accord avec les coefficients de Norton déterminés à 900 et 1000°C, indiquent des mécanismes de déformation contrôlés par glissement aux joints de grains.

Tant en oxydation qu'en fluage traction, des propriétés spécifiques élevées comparables voire meilleures que celles d'alliages employés dans l'aéronautique ont ainsi été identifiées pour la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  au cours de cette étude. Par ailleurs, ces propriétés sont susceptibles d'être améliorées par une optimisation du procédé d'élaboration et un contrôle de l'oxydation de surface.

Cette étude non exhaustive apporte les premiers éléments de compréhension de la résistance à l'oxydation et du comportement mécanique de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$  en relation avec la microstructure employée. De nombreux aspects seront à approfondir afin de compléter cette étude, comme l'influence de l'orientation des grains et de l'humidité sur les propriétés en oxydation, ou encore le couplage oxydation / endommagement. Si les résultats obtenus montrent que les phases MAX sont de potentielles candidates pour des applications de structure, certains points demeurent encore, à ce jour, bloquant pour envisager une telle utilisation. En effet, la production de poudres de grande pureté et à grande échelle mais aussi la densification de ces poudres est à optimiser afin de parvenir à une meilleure homogénéité microstructurale et reproductibilité des échantillons élaborés. Par ailleurs, le manque de ductilité à température ambiante représente aussi un frein au développement de ces matériaux. Ainsi, pour pallier à ce problème, il est primordial de déterminer les conditions d'obtention d'une faible ductilité ; ceci pourrait sans doute être envisagé via des traitements thermiques à l'issue de l'élaboration ou via une modification de la chimie du matériau. Une étude exhaustive de la tenue en fatigue de ce matériau est, d'autre part, nécessaire pour évaluer sa capacité à être employé dans des applications de structure. Enfin, de par la faible densité et la bonne résistance à l'oxydation de certaines phases MAX, celles-ci méritent être envisagées pour des applications de type revêtement.



---

---

## Références bibliographiques

---

---



- Ai, M. X., H. X. Zhai, Y. Zhou, Z. H. Y. Tang, Z. Y. Huang, Z. L. Zhang, and S. B. Li. 2006. "Synthesis of  $Ti_3AlC_2$  Powders Using Sn as an Additive." *Journal of the American Ceramic Society* 89 (3): 1114–17. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00818.x.
- Ai, T. 2012. "High-Temperature Oxidation Behavior of Un-Dense  $Ti_3AlC_2$  Material at 1000°C in Air." *Ceramics International* 38 (3): 2537–41. doi:10.1016/j.ceramint.2011.10.091.
- Arganda-Carreras, I., V. Kaynig, J. Schindelin, A. Cardona, and H. S. Seung. 2014. "Trainable Weka Segmentation: A Machine Learning Tool for Microscopy Image Segmentation." *Neuroscience 2014 Short Course 2 - Advances in Brain-Scale, Automated Anatomical Techniques: Neuronal Reconstruction, Tract Tracing, and Atlasing*, 73--80.
- Armstrong, R. W. 1970. "The Influence of Polycrystal Grain Size on Several Mechanical Properties of Materials." *Metallurgical and Materials Transactions* 1 (5): 1169–76. doi:10.1007/BF02900227.
- ASTM Standard. 2001. "Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration." *ASTM International E 1876-00*: 1099–1114. doi:10.1520/E1876-00.
- ASTM Standard. 2012. "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size." *ASTM International E112-12*: 1–27. doi:10.1520/E0112-12.1.4.
- Bai, Y. L., X. D. He, R. G. Wang, Y. Sun, C. C. Zhu, S. Wang, and G. Q. Chen. 2013. "High Temperature Physical and Mechanical Properties of Large-Scale  $Ti_2AlC$  Bulk Synthesized by Self-Propagating High Temperature Combustion Synthesis with Pseudo Hot Isostatic Pressing." *Journal of the European Ceramic Society* 33 (13–14): 2435–45. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.014.
- Bai, Y. L., X. D. He, C. C. Zhu, and G. Q. Chen. 2012. "Microstructures, Electrical, Thermal, and Mechanical Properties of Bulk  $Ti_2AlC$  Synthesized by Self-Propagating High-Temperature Combustion Synthesis with Pseudo Hot Isostatic Pressing." *Journal of American Ceramic Society* 95 (1): 358–64. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04934.x.
- Bao, Y. W., J. X. Chen, X. H. Wang, and Y. C. Zhou. 2004. "Shear Strength and Shear Failure of Layered Machinable  $Ti_3AlC_2$  Ceramics." *Journal of the European Ceramic Society* 24 (5): 855–60. doi:10.1016/S0955-2219(03)00328-5.
- Barcelo, F., S. Doriot, T. Cozzika, M. Le Flem, J. L. Béchade, M. Radovic, and M. W. Barsoum. 2009. "Electron-Backscattered Diffraction and Transmission Electron Microscopy Study of Post-Creep  $Ti_3SiC_2$ ." *Journal of Alloys and Compounds* 488 (1): 181–89. doi:10.1016/j.jallcom.2009.08.073.
- Barsoum, M. W. 1997. "Oxidation Of  $Ti_3SiC_2$  in Air." *Journal of The Electrochemical Society* 144 (7): 2508. doi:10.1149/1.1837846.
- Barsoum, M. W. 2000a. "Physical Properties of the MAX Phases." *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, no. Table 1: 1–11. doi:10.1016/B0-08-043152-6/02058-1.
- Barsoum, M. W. 2000b. "The  $M_{n+1}AX_n$  Phases : A New Class of Solids." *Progress in Solid State Chemistry* 28 (1–4): 201–81. doi:10.1016/S0079-6786(00)00006-6.
- Barsoum, M. W. 2013. "MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides." In . Weinheim: Wiley VCH. doi:10.1002/9783527654581.ch1.
- Barsoum, M. W., M. Ali, and T. El-Raghy. 2000. "Processing and Characterization of  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_2AlN$ , and  $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ ." *Metallurgical and Materials Transactions A* 31: 1857–65. doi:10.1007/s11661-006-0243-3.
- Barsoum, M. W., and T. El-Raghy. 1996. "Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic:  $Ti_3SiC_2$ ." *Journal of American Ceramic Society* 79 (7): 1953–56. doi:10.1111/j.1151-

- 2916.1996.tb08018.x.
- Barsoum, M. W., and T. El-Raghy. 1999. "Room-Temperature Ductile Carbides." *Metallurgical and Materials Transactions A* 30A: 363–69. doi:10.1007/s11661-999-0325-0.
- Barsoum, M. W., L. H. Ho-Duc, M. Radovic, and T. El-Raghy. 2003. "Long Time Oxidation Study of  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3SiC_2/SiC$ , and  $Ti_3SiC_2/TiC$  Composites in Air." *Journal of The Electrochemical Society* 150 (4): B166. doi:10.1149/1.1556035.
- Barsoum, M. W., and M. Radovic. 2011. "Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases." *Annual Review of Materials Research* 41 (1): 195–227. doi:10.1146/annurev-matsci-062910-100448.
- Barsoum, M. W., N. Tzenov, A. Procopio, T. El-Raghy, and M. Ali. 2001. "Oxidation of  $Ti_{n+1}AlX_n$  ( $n=1-3$  and  $X=C, N$ ): II. Experimental Results." *Journal of The Electrochemical Society* 148 (8): C551. doi:10.1149/1.1380256.
- Basu, S., N. Obando, A. Gowdy, I. Karaman, and M. Radovic. 2012. "Long-Term Oxidation of  $Ti_2AlC$  in Air and Water Vapor at 1000–1300°C Temperature Range." *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2): C90. doi:10.1149/2.052202jes.
- Baudin, T. 2010. "Analyse EBSD Principe et cartographies d'orientations." *Techniques de l'ingénieur Essais métallographiques des métaux et alliages* base docum (ref. article : m4138). Editions T.I.
- Bei, G. P. 2011. "Synthesis, Microstructural Characterization and Mechanical Properties of Nanolaminated  $Ti_3Al_xSn_{(1-x)}C_2$  MAX Phases." Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France.
- Bei, G. P., V. Gauthier-Brunet, C. Tromas, and S. Dubois. 2012. "Synthesis, Characterization, and Intrinsic Hardness of Layered Nanolaminate  $Ti_3AlC_2$  and  $Ti_3Al_{0.8}Sn_{0.2}C_2$  Solid Solution." *Journal of the American Ceramic Society* 95 (1): 102–7. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04846.x.
- Bei, G. P., A. Guitton, A. Joulain, V. Brunet, S. Dubois, L. Thilly, and C. Tromas. 2013. "Pressure-Enforced Plasticity in MAX Phases: From Single Grain to Polycrystal Investigation." *Philosophical Magazine* 93 (15): 1784–1801. doi:10.1080/14786435.2012.755272.
- Benitez, R., W. H. Kan, H. Gao, M. O'Neal, G. Proust, and M. Radovic. 2016. "Room Temperature Stress-Strain Hysteresis in  $Ti_2AlC$  Revisited." *Acta Materialia* 105: 294–305. doi:10.1016/j.actamat.2015.12.004.
- Bertrand, A., J. Carreaud, G. Delaizir, J. R. Duclère, M. Colas, J. Cornette, M. Vandenhende, V. Couderc, and P. Thomas. 2014. "A Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering (SPS)." *Journal of the American Ceramic Society* 97 (1): 163–72. doi:10.1111/jace.12657.
- Bhattacharya, R., and N. C. Goulbourne. 2016. "Heterogeneous Strain Evolution in Representative Polycrystalline MAX Phases." *International Journal of Solids and Structures* 81: 13–22. doi:10.1016/j.ijsolstr.2015.10.002.
- Birks, N., G. H. Meier, and F. S. Pettit. 2006. *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals*. Cambridge. Cambridge university press.
- Biswas, P., D. Chakravarty, M. B. Suresh, R. Johnson, and M. K. Mohan. 2016. "Fabrication of Graphite Contamination Free Polycrystalline Transparent  $MgAl_2O_4$  Spinel by Spark Plasma Sintering Using Platinum Foil." *Ceramics International* 42 (15): 17920–23. doi:10.1016/j.ceramint.2016.07.214.
- Blendell, J. E., and R. L. Coble. 1982. "Measurement of Stress Due to Thermal Expansion Anisotropy in  $Al_2O_3$ ." *Journal of the American Ceramic Society* 65 (3): 174–78. doi:10.1111/j.1151-2916.1982.tb10390.x.



- Bussac, A., and J. C. Lautridou. 1993. "A Probabilistic Model for Prediction of LCF Surface Crack Initiation in PM Alloys." *Fatigue & Fracture of Engineering Materials and Structures* 16 (8): 861–74. doi:10.1111/j.1460-2695.1993.tb00125.x.
- Calvarin-Amiri, G., A. M. Huntz, and R. Molins. 2001. "Effect of an Applied Stress on the Growth Kinetics of Oxide Scales Formed on Ni–20Cr Alloys." *Materials at High Temperatures* 18 (2): 91–99. doi:10.3184/096034001783640586.
- Canny, J. 1986. "A Computational Approach to Edge Detection." *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence PAMI-8* (6): 679–98. doi:10.1109/TPAMI.1986.4767851.
- Chen, G., Y. B. Peng, G. Zheng, Z. X. Qi, M. Z. Wang, H. C. Yu, C. L. Dong, and C. T. Liu. 2016. "Polysynthetic Twinned TiAl Single Crystals for High-Temperature Applications." *Nature Materials* 15 (8): 876–81. doi:10.1038/nmat4677.
- Cheng, S., J. A. Spencer, and W. W. Milligan. 2003. "Strength and Tension/compression Asymmetry in Nanostructured and Ultrafine-Grain Metals." *Acta Materialia* 51 (15): 4505–18. doi:10.1016/S1359-6454(03)00286-6.
- Chevalier, S., P. Juzon, K. Przybylski, and J.-P. Larpin. 2009. "Water Vapor Effect on High-Temperature Oxidation Behavior of Fe<sub>3</sub>Al Intermetallics." *Science and Technology of Advanced Materials* 10 (4): 45006. doi:10.1088/1468-6996/10/4/045006.
- Cui, B., D. D. Jayaseelan, and W. E. Lee. 2011. "Microstructural Evolution during High-Temperature Oxidation of Ti<sub>2</sub>AlC Ceramics." *Acta Materialia* 59 (10): 4116–25. doi:10.1016/j.actamat.2011.03.035.
- Cui, B., D. D. Jayaseelan, and W. E. Lee. 2012. "TEM Study of the Early Stages of Ti<sub>2</sub>AlC Oxidation at 900°C." *Scripta Materialia* 67 (10): 830–33. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.07.045.
- Degallaix, S. 2007. *Caractérisation Expérimentale Des Matériaux: Propriétés Physiques, Thermiques et Mécaniques*. Vol. 1. PPUR presses polytechniques.
- Dlouhý, A., K. Kuchařová, and A. Orlová. 2009. "Long-Term Creep and Creep Rupture Characteristics of TiAl-Base Intermetallics." *Materials Science and Engineering: A* 510–511 (June): 350–55. doi:10.1016/j.msea.2008.07.077.
- Donachie, M. J., and S. J. Donachie. 2002. *Superalloys: A Technical Guide, 2nd Edition*. ASM International.
- Du, H. L., P. K. Datta, D. B. Lewis, and J. S. Burnell-Gray. 1994. "Air Oxidation Behaviour of Ti-6Al-4V Alloy between 650 and 850°C." *Corrosion Science* 36 (4): 631–42. doi:10.1016/0010-938X(94)90069-8.
- Duan, X. M., L. Shen, D. Jia, Y. Zhou, S. Van der Zwaag, and W. G. Sloof. 2015. "Synthesis of High-Purity, Isotropic or Textured Cr<sub>2</sub>AlC Bulk Ceramics by a Two-Step Sintering Process." *Journal of European Ceramic Society* 35: 1393–1400. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.008.
- Dubois, S., G. P. Bei, C. Tromas, V. Gauthier-Brunet, and P. Gadaud. 2010. "Synthesis, Microstructure, and Mechanical Properties of Ti<sub>3</sub>Sn<sub>(1-x)</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>2</sub> MAX Phase Solid Solutions." *International Journal of Applied Ceramic Technology* 7 (November 2016): 719–29. doi:10.1111/j.1744-7402.2010.02554.x.
- El-Raghy, T., and M. W. Barsoum. 1999. "Processing and Mechanical Properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>: I, Reaction Path and Microstructure Evolution." *Journal of the American Ceramic Society* 82 (10): 2849–54. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb02166.x.
- El-Raghy, T., M. W. Barsoum, A. Zavaliangos, and S. R. Kalidindi. 1999. "Processing and Mechanical

- Properties of  $Ti_3SiC_2$  : II , Effect of Grain Size and Deformation Temperature.” *Journal of American Ceramic Society* 60 (10): 2855–60. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb02167.x.
- El Saeed, M. A., F. A. Deorsola, and R. M. Rashad. 2013. “Influence of SPS Parameters on the Density and Mechanical Properties of Sintered  $Ti_3SiC_2$  Powders.” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 41: 48–53. doi:10.1016/j.ijrmhm.2013.01.016.
- Farber, L., M. W. Barsoum, A. Zavaliangos, T. El-Raghy, and I. Levin. 1998. “Dislocations and Stacking Faults in  $Ti_3SiC_2$ .” *Journal of the American Ceramic Society* 81 (6): 1677–81. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02532.x.
- Farber, L., I. Levin, and M. W. Barsoum. 1999. “High-Resolution Transmission Electron Microscopy of a Low-Angle Boundary in Plastically Deformed  $Ti_3SiC_2$ .” *Philosophical Magazine Letters* 79 (4): 163–70. doi:10.1080/095008399177390.
- Finkel, P., M. W. Barsoum, and T. El-Raghy. 1999. “Low Temperature Dependence of the Elastic Properties of  $Ti_3SiC_2$ .” *Journal of Applied Physics* 85 (10): 7123. doi:10.1063/1.370521.
- Finkel, P., M. W. Barsoum, and T. El-Raghy. 2000. “Low Temperature Dependencies of the Elastic Properties of  $Ti_4AlN_3$ ,  $Ti_3Al_{1.1}C_{1.8}$ , and  $Ti_3SiC_2$ .” *J. Appl. Phys.* 87 (2000): 1701–3. doi:10.1063/1.372080.
- Gao, N. F., J. T. Li, D. Zhang, and Y. Miyamoto. 2002. “Rapid Synthesis of Dense  $Ti_3SiC_2$  by Spark Plasma Sintering.” *Journal of European Ceramic Society* 22: 2365–70. doi:10.1016/S0955-2219(02)00021-3.
- Gauthier, V., B. Cochapin, S. Dubois, and D. Vrel. 2006. “Self-Propagating High-Temperature Synthesis of  $Ti_3SiC_2$ : Study of the Reaction Mechanisms by Time-Resolved X-Ray Diffraction and Infrared Thermography.” *Journal Of The American Ceramic Society* 89 (9): 2899–2907. doi:10.1111/j.1151-2916.2006.01120.x.
- Ge, Z. B., K. Chen, J. Guo, H. Zhou, and J. M. F. Ferreira. 2003. “Combustion Synthesis of Ternary Carbide  $Ti_3AlC_2$  in Ti-Al-C System.” *Journal of the European Ceramic Society* 23 (3): 567–74. doi:10.1016/S0955-2219(02)00098-5.
- Goesmann, F., R. Wenzel, and R. Schmid-Fetzer. 1998. “Preparation of  $Ti_3SiC_2$  by Electron-Beam-Ignited Solid-State Reaction.” *Journal of American Ceramic Society* 81: 3025–28. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02733.x.
- Guillon, A. 2013. “Mécanismes de Déformation Des Phases MAX : Une Approche Expérimentale Multi-Échelle.” Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France.
- Guillon, A., A. Joulain, L. Thilly, and C. Trosas. 2012. “Dislocation Analysis of  $Ti_2AlN$  Deformed at Room Temperature under Confining Pressure.” *Philosophical Magazine* 92 (36): 1–11. doi:10.1080/14786435.2012.715250.
- Guillon, A., A. Joulain, L. Thilly, and C. Trosas. 2014. “Evidence of Dislocation Cross-Slip in MAX Phase Deformed at High Temperature.” *Scientific Reports* 4 (January): 6358. doi:10.1038/srep06358.
- Guillon, A., S. Van Petegem, C. Trosas, A. Joulain, H. Van Swygenhoven, and L. Thilly. 2014. “Effect of Microstructure Anisotropy on the Deformation of MAX Polycrystals Studied by in-Situ Compression Combined with Neutron Diffraction.” *Applied Physics Letters* 104 (24): 241910. doi:10.1063/1.4884601.
- Han, J. H., S. S. Hwang, D. Y. Lee, and S. W. Park. 2008. “Synthesis and Mechanical Properties of  $Ti_3AlC_2$  by Hot Pressing  $TiC_x/Al$  Powder Mixture.” *Journal of the European Ceramic Society* 28 (5): 979–88. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.015.

- Hashimoto, S., N. Nishina, K. Hirao, Y. Zhou, H. Hyuga, S. Honda, and Y. Iwamoto. 2012. "Formation Mechanism of  $Ti_2AlC$  under the Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) Mode." *Materials Research Bulletin* 47 (5): 1164–68. doi:10.1016/j.materresbull.2012.02.003.
- Hashimoto, S., M. Takeuchi, K. Inoue, S. Honda, H. Awaji, K. Fukuda, and S. Zhang. 2008. "Pressureless Sintering and Mechanical Properties of Titanium Aluminum Carbide." *Materials Letters* 62 (10–11): 1480–83. doi:10.1016/j.matlet.2007.09.005.
- Hui, X. D., Y. S. Yang, Z. F. Wang, G. Q. Yuan, and X. C. Chen. 2000. "High Temperature Creep Behavior of in-Situ  $TiC$  Particulate Reinforced Fe-Cr-Ni Matrix Composite." *Materials Science and Engineering: A* 282 (1–2): 187–92. doi:10.1016/S0921-5093(99)00751-0.
- Hulbert, D. M., A. Anders, D. V. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, E. J. Lavernia, and A. K. Mukherjee. 2008. "The Absence of Plasma In 'spark Plasma Sintering.'" *Journal of Applied Physics* 104 (3): 33305. doi:10.1063/1.2963701.
- Huron, E. S., and P. G. Roth. 1996. "The Influence of Inclusions on Low Cycle Fatigue Life in a P/M Nickel-Base Disk Superalloy." *Superalloys 1996*, 359–68. doi:10.7449/1996/Superalloys\_1996\_359\_368.
- Jablonski, D. A. 1981. "The Effect of Ceramic Inclusions on the Low Cycle Fatigue Life of Low Carbon Astroloy Subjected to Hot Isostatic Pressing." *Materials Science and Engineering* 48 (2): 189–98. doi:10.1016/0025-5416(81)90004-5.
- Jacobson, N., D. Myers, E. J. Opila, and E. Copland. 2005. "Interactions of Water Vapor with Oxides at Elevated Temperatures." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2–4): 471–78. doi:10.1016/j.jpics.2004.06.044.
- Jain, D., K. M. Reddy, A. Mukhopadhyay, and B. Basu. 2010. "Achieving Uniform Microstructure and Superior Mechanical Properties in Ultrafine Grained  $TiB_2$ - $TiSi_2$  Composites Using Innovative Multi Stage Spark Plasma Sintering." *Materials Science and Engineering A* 528 (1): 200–207. doi:10.1016/j.msea.2010.09.022.
- Jin, S. Z., B. Y. Liang, J. F. Li, and L. Ren. 2007. "Effect of Al Addition on Phase Purity of  $Ti_3Si(Al)C_2$  Synthesized by Mechanical Alloying." *Journal of Materials Processing Technology* 182 (1–3): 445–49. doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.09.001.
- Jones, N. G., C. Humphrey, L. D. Connor, O. Wilhelmsson, L. Hultman, H. J. Stone, F. Giuliani, and W. J. Clegg. 2014. "On the Relevance of Kinking to Reversible Hysteresis in MAX Phases." *Acta Materialia* 69: 149–61. doi:10.1016/j.actamat.2014.01.045.
- Joulain, A., L. Thilly, and J. Rabier. 2008. "Revisiting the Defects Structure of MAX Phases: The Case of  $Ti_4AlN_3$ ." *Philosophical Magazine* 88 (9): 1307–20. doi:10.1080/14786430802126615.
- Khan, A. S., and S. J. Yu. 2012. "Deformation Induced Anisotropic Responses of Ti-6Al-4V Alloy. Part I: Experiments." *International Journal of Plasticity* 38: 14–26. doi:10.1016/j.ijplas.2012.03.015.
- Khoptiar, Y., and I. Gotman. 2002. " $Ti_2AlC$  Ternary Carbide Synthesized by Thermal Explosion." *Materials Letters* 57 (1): 72–76. doi:10.1016/S0167-577X(02)00701-2.
- Khoptiar, Y., I. Gotman, and E. Y. Gutmanas. 2004. "Pressure-Assisted Combustion Synthesis of Dense Layered  $Ti_3AlC_2$  and Its Mechanical Properties." *Journal of the American Ceramic Society* 88 (1): 28–33. doi:10.1111/j.1551-2916.2004.00012.x.
- Kleitz, A., and D. Boulaud. 1995. "Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols." *Techniques de l'ingénieur Caractérisation des fluides*, no. ref. article : r2360 (July). Editions T.I.
- Kooi, B. J., R. J. Poppen, N. J. M. Carvalho, J. Th. M. De Hosson, and M. W. Barsoum. 2003. " $Ti_3SiC_2$ : A

- Damage Tolerant Ceramic Studied with Nano-Indentations and Transmission Electron Microscopy." *Acta Materialia* 51 (10): 2859–72. doi:10.1016/S1359-6454(03)00091-0.
- Krishna Rao, K. V., S. V. Nagender Naidu, and L. Iyengar. 1970. "Thermal Expansion of Rutile and Anatase." *Journal of the American Ceramic Society* 53 (3): 124–26. doi:10.1111/j.1151-2916.1970.tb12051.x.
- Kudaka, K., K. Iizumi, and T. Sasaki. 1999. "Mechanochemical Syntheses of Titanium Carbide, Diboride and Nitride." *Journal of the Ceramic Society of Japan* 107 (1251): 1019–24. doi:10.2109/jcersj.107.1019.
- Lee, D. B., and T. D. Nguyen. 2008. "Cyclic Oxidation of Cr<sub>2</sub>AlC between 1000 and 1300°C in Air." *Journal of Alloys and Compounds* 464 (1–2): 434–39. doi:10.1016/j.jallcom.2007.10.018.
- Lee, D. B., T. D. Nguyen, and S. W. Park. 2012. "Long-Time Oxidation of Cr<sub>2</sub>AlC between 700 and 1,000°C in Air." *Oxidation of Metals* 77 (5–6): 275–87. doi:10.1007/s11085-012-9285-7.
- Lee, D. B., and S. W. Park. 2006. "High-Temperature Oxidation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> between 1173 and 1473K in Air." *Materials Science and Engineering: A* 434 (1–2): 147–54. doi:10.1016/j.msea.2006.07.060.
- Lee, D. B., and S. W. Park. 2007a. "Oxidation of Cr<sub>2</sub>AlC Between 900 and 1200°C in Air." *Oxidation of Metals* 68 (5): 211–22. doi:10.1007/s11085-007-9071-0.
- Lee, D. B., and S. W. Park. 2007b. "Oxidation of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> between 900 and 1200°C in Air." *Oxidation of Metals* 67 (5): 51–66. doi:10.1007/s11085-007-9071-0.
- Lenglet, M., R. Guillet, J. Lopitiaux, and B. Hannoyer. 1990. "Initial Stages of Oxidation of Inconel 718 by FTIR Spectroscopy." *Materials Research Bulletin* 25 (6): 715–22. doi:10.1016/0025-5408(90)90199-C.
- Li, J. F., T. Matsuki, and R. Watanabe. 2002. "Mechanical-Alloying-Assisted Synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Powder." *Journal of American Ceramic Society* 1006 (188052): 2001–3. doi:10.1016/j.ceramint.2003.12.052.
- Li, J. F., T. Matsuki, and R. Watanabe. 2003. "Fabrication of Highly Dense Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Ceramics by Pressureless Sintering of Mechanically Alloyed Elemental Powders." *Journal of Materials Science* 38 (12): 2661–66. doi:10.1023/A:1024490720287.
- Li, J. F., W. Pan, F. Sato, and R. Watanabe. 2001. "Mechanical Properties of Polycrystalline Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> at Ambient and Elevated Temperatures." *Acta. Mater.* 49 (6): 937–45. doi:10.1016/S1359-6454(01)00011-8.
- Li, J. F., F. Sato, and R. Watanabe. 1999. "Synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Polycrystals by Hot-Isostatic Pressing of the Elemental Powders." *Journal of Materials Science Letters* 18: 1595–97. doi:10.1023/A:1006664416845.
- Li, M. Q., H. X. Zhai, and Z. Y. Huang. 2012. "Single Phase Ti<sub>2</sub>AlC Powder Synthesized from Ti-Al-0.6~0.9TiC-0.1Sn Mixture." *Key Engineering Materials* 512–515: 28–31. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.512-515.28.
- Li, S. B., X. D. Chen, Y. Zhou, and G. M. Song. 2013. "Influence of Grain Size on High Temperature Oxidation Behavior of Cr<sub>2</sub>AlC Ceramics." *Ceramics International* 39 (3): 2715–21. doi:10.1016/j.ceramint.2012.09.039.
- Li, S. B., L. F. Cheng, and L. T. Zhang. 2003. "Oxidation Behavior of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> at High Temperature in Air." *Materials Science and Engineering* 341: 112–20. doi:10.1007/s11085-006-9043-9.
- Li, S. B., W. Xiang, H. X. Zhai, Y. Zhou, C. Li, and Z. L. Zhang. 2008. "Formation of a Single-Phase Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>

- from a Mixture of Ti, Al and TiC Powders with Sn as an Additive." *Materials Research Bulletin* 43 (8–9): 2092–99. doi:10.1016/j.materresbull.2007.09.016.
- Li, S. B., L. Xiao, G. M. Song, X. M. Wu, W. G. Sloof, and S. Van der Zwaag. 2013. "Oxidation and Crack Healing Behavior of a Fine-Grained Cr<sub>2</sub>AlC Ceramic." *Journal of the American Ceramic Society* 96 (3): 892–99. doi:10.1111/jace.12170.
- Li, S. B., J. X. Xie, L. T. Zhang, and L. F. Cheng. 2003. "Synthesis and Some Properties of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> by Hot Pressing of Titanium, Silicon, and Carbon Powders Part 1 – Effect of Starting Composition O." *Materials Science and Technology* 19 (10): 1442–46. doi:10.1179/026708303225006079.
- Li, S. B., W. B. Yu, H. X. Zhai, G. M. Song, W. G. Sloof, and S. van der Zwaag. 2011. "Mechanical Properties of Low Temperature Synthesized Dense and Fine-Grained Cr<sub>2</sub>AlC Ceramics." *Journal of the European Ceramic Society* 31 (1–2): 217–24. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.08.014.
- Li, S. B., and H. X. Zhai. 2005. "Synthesis and Reaction Mechanism of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> by Mechanical Alloying of Elemental Ti, Si, and C Powders." *Journal of the American Ceramic Society* 88 (8): 2092–98. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00417.x.
- Li, S. B., H. X. Zhai, G. P. Bei, Y. Zhou, and Z. L. Zhang. 2007. "Synthesis and Microstructure of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> by Mechanically Activated Sintering of Elemental Powders." *Ceramics International* 33 (2): 169–73. doi:10.1016/j.ceramint.2005.07.024.
- Li, X. C., Y. H. Qian, L. Zheng, J. J. Xu, and M. S. Li. 2016. "Determination of the Critical Content of Al for Selective Oxidation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> at 1100°C." *Journal of the European Ceramic Society* 36 (14): 3311–18. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.05.008.
- Li, X., L. Zheng, Y. H. Qian, J. Xu, and M. S. Li. 2016. "Breakaway Oxidation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> during Long-Term Exposure in Air at 1100°C." *Corrosion Science* 104: 112–22. doi:10.1016/j.corsci.2015.12.001.
- Liang, B. Y., M. Z. Wang, X. Li, S. Sun, Q. Zou, Y. Mu, and X. Li. 2010. "Synthesis of Ti<sub>2</sub>AlC by Laser-Induced Self-Propagating High-Temperature Sintering." *Journal of Alloys and Compounds* 501 (1): 10–12. doi:10.1016/j.jallcom.2010.03.218.
- Lin, Z. J., M. S. Li, J. Y. Wang, and Y. C. Zhou. 2007. "High-Temperature Oxidation and Hot Corrosion of Cr<sub>2</sub>AlC." *Acta Materialia* 55 (18): 6182–91. doi:10.1016/j.actamat.2007.07.024.
- Lin, Z. J., M. S. Li, J. Y. Wang, and Y. C. Zhou. 2008. "Influence of Water Vapor on the Oxidation Behavior of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and Ti<sub>2</sub>AlC." *Scripta Materialia* 58: 29–32. doi:10.1016/j.scriptamat.2007.09.011.
- Lin, Z. J., M. J. Zhuo, Y. C. Zhou, M. S. Li, and J. Y. Wang. 2006. "Interfacial Microstructure of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oxide Scale." *Scripta Materialia* 54 (10): 1815–20. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.01.030.
- Lis, J., R. Pampuch, J. Piekarczyk, and L. Stobierski. 1993. "New Ceramics Based on Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>." *Ceramics International* 19 (4): 219–22. doi:10.1016/0272-8842(93)90052-S.
- Liu, X. P., L. Wan, Z. H. Bu, and D. J. Nie. 2009. "High-Temperature Oxidation Behaviour of Ti<sub>3</sub>Si<sub>(1-x)</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>2</sub> in Air." *Bulletin of Materials Science* 32 (5): 549–54. doi:10.1007/s12034-009-0082-0.
- Lu, X., and Y. C. Zhou. 2010. "Pressureless Sintering and Properties of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>." *International Journal of Applied Ceramic Technology* 751 (59925208): 744–51. doi:10.1111/j.1744-7402.2009.02403.x.
- Luthra, K. L. 1991. "Stability of Protective Oxide Films on Ti-Base Alloys." *Oxidation of Metals* 36 (5–6): 475–90. doi:10.1007/BF01151593.
- Lutterotti, L., S. Matthies, and H. R. Wenk. 1999. "MAUD: A Friendly Java Program for Material Analysis Using Diffraction." *IUCr: Newsletter of the CPD* 21: 14–15.
- Macdonald, N. F., and C. E. Ransley. 1959. "The Oxidation of Hot-Pressed Titanium Carbide and

- Titanium Boride in the Temperature Range 300°–1000° C." *Powder Metallurgy* 2 (3): 172–76. doi:10.1179/pom.1959.2.3.011.
- Massalski, T. B., J. L. Murray, L. H. Bennett, and H. Baker. 1986. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Edited by ASM International. Metals Park, Ohio.
- Mei, B. C., W. B. Zhou, J. Q. Zhu, and X. L. Hong. 2004. "Synthesis of High-Purity Ti<sub>2</sub>AlC by Spark Plasma Sintering (SPS) of the Elemental Powders." *Journal of Materials Science* 39 (4): 1471–72. doi:10.1023/B:JMISC.0000013920.05571.f0.
- Monceau, D., and B. Pieraggi. 1998. "Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves." *Oxidation of Metals* 50 (5/6): 477–93. doi:10.1023/A:1018860909826.
- Munir, Z. A., D. V. Quach, and M. Ohyanagi. 2011. "Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process." *Journal of the American Ceramic Society* 94 (1): 1–19. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.04210.x.
- Nabarro, F. R. N., and H. L. De Villiers. 1995. *Physics of Creep and Creep-Resistant Alloys*. London: Taylor and Francis.
- Naguib, M., V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi. 2014. "25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials." *Advanced Materials* 26 (7): 992–1005.
- Nixon, M.E., O. Cazacu, and R. A. Lebensohn. 2010. "Anisotropic Response of High-Purity  $\alpha$ -Titanium: Experimental Characterization and Constitutive Modeling." *International Journal of Plasticity* 26 (4): 516–32. doi:10.1016/j.ijplas.2009.08.007.
- Nock, R., and F. Nielsen. 2004. "Statistical Region Merging Code." *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* 26 (11): 1452–58.
- Nowotny, V. 1971. "Strukturchemie Einiger Verbindungen Der Übergangsmetalle Mit Den Elementen C, Si, Ge, Sn." *Progress in Solid State Chemistry* 5 (C): 27–70. doi:10.1016/0079-6786(71)90016-1.
- Opila, E. J. 2004. "Volatility of Common Protective Oxides in High-Temperature Water Vapor: Current Understanding and Unanswered Questions." *Materials Science Forum* 461–464: 765–74. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.461-464.765.
- Opila, E. J., N. S. Jacobson, D. L. Myers, and E. H. Copland. 2006. "Predicting Oxide Stability in High-Temperature Water Vapor." *JOM* 58 (1): 22–28. doi:10.1007/s11837-006-0063-3.
- Opila, E. J., and D. L. Myers. 2004. "Alumina Volatility in Water Vapor at Elevated Temperatures." *Journal of the American Ceramic Society* 87 (9): 1701–5. doi:10.1111/j.1551-2916.2004.01701.x.
- Pang, W. K., and I. M. Low. 2010. "Diffraction Study of Thermal Dissociation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> in Vacuum." *Ceramic Materials* 62 (3): 272–74.
- Pang, W. K., I. M. Low, and J. V. Hanna. 2010. "Detection of Amorphous Silica in Air-Oxidized Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> at 500–1000°C by NMR and SIMS." *Key Engineering Materials* 434–435 (March): 169–72. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.434-435.169.
- Pang, W. K., I. M. Low, B. H. O'Connor, Z. M. Sun, and K. E. Prince. 2009. "Oxidation Characteristics of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> over the Temperature Range 500–900°C." *Materials Chemistry and Physics* 117 (2–3): 384–89. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.06.016.
- Panigrahi, B. B., M. C. Chu, A. Balakrishnan, and S. J. Cho. 2009. "Synthesis and Pressureless Sintering of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Powder." *Journal of Materials Research* 24 (November 2008): 487–92. doi:10.1557/JMR.2009.0063.

- Panigrahi, B. B., J. J. Gracio, M. C. Chu, S. J. Cho, and N. S. Reddy. 2010. "Powder Synthesis, Sintering Kinetics, and Nickel-Activated Pressureless Sintering of  $Ti_3AlC_2$ ." *International Journal of Applied Ceramic Technology* 7 (6): 752–59. doi:10.1111/j.1744-7402.2010.02572.x.
- Park, S. H., J. H. Lee, B. G. Moon, and B. S. You. 2014. "Tension-Compression Yield Asymmetry in as-Cast Magnesium Alloy." *Journal of Alloys and Compounds* 617: 277–80. doi:10.1016/j.jallcom.2014.07.164.
- Peng, C. Q., C. A. Wang, and L. Qi. 2005. "Fabrication of  $Ti_3AlC_2$  Powder with High-Purity by Pressureless Sintering." *Materials Science Forum* 475–479: 1247–50. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.475-479.1247.
- Peng, C. Q., C. A. Wang, Y. Song, and Y. Huang. 2006. "A Novel Simple Method to Stably Synthesize  $Ti_3AlC_2$  Powder with High Purity." *Materials Science and Engineering A* 428 (1–2): 54–58. doi:10.1016/j.msea.2006.04.042.
- Pint, B. A. 1997. "On the Formation of Interfacial and Internal Voids in  $\alpha-Al_2O_3$  Scales." *Oxidation of Metals* 48 (3/4): 24–27.
- Qian, X. K., X. D. He, Y. B. Li, Y. Sun, H. Li, and D. L. Xu. 2011. "Cyclic Oxidation of  $Ti_3AlC_2$  at 1000-1300°C in Air." *Corrosion Science* 53 (1): 290–95. doi:10.1016/j.corsci.2010.09.033.
- Qian, X. K., X. D. He, Y. B. Li, Y. Sun, and C. C. Zhu. 2010. "Improving the Cyclic-Oxidation Resistance of  $Ti_3AlC_2$  at 550°C and 650°C by Preoxidation at 1100°C." *International Journal of Applied Ceramic Technology* 7 (6): 760–65. doi:10.1111/j.1744-7402.2009.02476.x.
- Qian, Y. H., M. S. Li, and B. Lu. 2009. "Isothermal Oxidation Behavior of  $Ti_3Al$ -Based Alloy at 700-1000 °C in Air." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* 19 (3). The Nonferrous Metals Society of China: 525–29. doi:10.1016/S1003-6326(08)60306-4.
- Radovic, M., M. W. Barsoum, T. El-Raghy, J. Seidensticker, and S. M. Wiederhorn. 2000. "Tensile Properties of  $Ti_3SiC_2$  in the 25-1300°C Temperature Range." *Acta Materialia* 48: 453–59. doi:10.1016/S1359-6454(99)00351-1.
- Radovic, M., M. W. Barsoum, T. El-Raghy, and S. M. Wiederhorn. 2001. "Tensile Creep of Fine Grained (3–5 Mm)  $Ti_3SiC_2$  in the 1000–1200°C Temperature Range." *Acta Materialia* 49 (19): 4103–12. doi:10.1016/S1359-6454(01)00243-9.
- Radovic, M., M. W. Barsoum, T. El-Raghy, and S. M. Wiederhorn. 2003. "Tensile Creep of Coarse-Grained  $Ti_3SiC_2$  in the 1000–1200°C Temperature Range." *Journal of Alloys and Compounds* 361 (1–2): 299–312. doi:10.1016/S0925-8388(03)00435-3.
- Radovic, M., M. W. Barsoum, T. El-Raghy, S. M. Wiederhorn, and W. E. Luecke. 2002. "Effect of Temperature, Strain Rate and Grain Size on the Mechanical Response of  $Ti_3SiC_2$  in Tension." *Acta Materialia* 50: 1297–1306. doi:doi:10.1016/S1359-6454(01)00424-4.
- Rao, J. C., Y. T. Pei, H. J. Yang, G. M. Song, S. B. Li, and J. Th M De Hosson. 2011. "TEM Study of the Initial Oxide Scales of  $Ti_2AlC$ ." *Acta Materialia* 59 (13): 5216–23. doi:10.1016/j.actamat.2011.04.058.
- Reddy, K. M., N. Kumar, and B. Basu. 2010a. "Inhibition of Grain Growth during the Final Stage of Multi-Stage Spark Plasma Sintering of Oxide Ceramics." *Scripta Materialia* 63 (6): 585–88. doi:10.1016/j.scriptamat.2010.06.004.
- Reddy, K. M., N. Kumar, and B. Basu. 2010b. "Innovative Multi-Stage Spark Plasma Sintering to Obtain Strong and Tough Ultrafine-Grained Ceramics." *Scripta Materialia* 62 (7): 435–38. doi:10.1016/j.scriptamat.2009.11.030.



- Reed, R. C., N. Matan, D. C. Cox, M. A. Rist, and C. M. F. Rae. 1999. "Creep of CMSX-4 Superalloy Single Crystals: Effects of Rafting at High Temperature." *Acta Materialia* 47 (12): 3367–81. doi:10.1016/S1359-6454(99)00217-7.
- Riley, D. P., E. H. Kisi, T. C. Hansen, and A. W. Hewat. 2002. "Self-Propagating High-Temperature Synthesis of  $Ti_3SiC_2$ : I, Ultra-High-Speed Neutron Diffraction Study of the Reaction Mechanism." *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (10): 2417–24.
- Sato, F., J. F. Li, and R. Watanabe. 2000. "Reaction Synthesis of  $Ti_3SiC_2$  from Mixture of Elemental Powders." *Materials Transactions, JIM*.
- Scheppe, F., P. R. Sahm, W. Hermann, U. Paul, and J. Preuhs. 2002. "Nickel Aluminides: A Step toward Industrial Application." *Materials Science and Engineering A* 329–331: 596–601. doi:10.1016/S0921-5093(01)01587-8.
- Schneider, W., J. Hammer, and H. Mughrabi. 1992. "Creep Deformation and Rupture Behaviour of the Monocrystalline Superalloy CMSX-4: A Comparison with the Alloy SRR 99." In *Superalloys 1992*, 589–98. TMS. doi:10.7449/1992/Superalloys\_1992\_589\_598.
- Schulz, U., C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, and B. Saruhan-brings. 2003. "Some Recent Trends in Research and Technology of Advanced Thermal Barrier Coatings" 7: 73–80. doi:10.1016/S1270-9638(02)00003-2.
- Sen, S., B. Aksakal, and A. Ozel. 2000. "Transient and Residual Thermal Stresses in Quenched Cylindrical Bodies." *International Journal of Mechanical Sciences* 42 (10): 2013–29. doi:10.1016/S0020-7403(99)00063-6.
- Shamma, M., E. N. Caspi, B. Anasori, B. Clausen, D. W. Brown, S. C. Vogel, V. Presser, S. Amini, O. Yeheskel, and M. W. Barsoum. 2015. "In Situ Neutron Diffraction Evidence for Fully Reversible Dislocation Motion in Highly Textured Polycrystalline  $Ti_2AlC$  Samples." *Acta Materialia* 98: 51–63. doi:10.1016/j.actamat.2015.07.023.
- Smeltzer, W. W. 1956. "Oxidation of Aluminum in the Temperature Range 400°–600° C." *Journal of The Electrochemical Society* 103 (4): 209–14. doi:10.1149/1.2430279.
- Smialek, J. L. 2006. "Moisture-Induced Delayed Spallation and Interfacial Hydrogen Embrittlement of Alumina Scales." *JOM* 58 (1): 29–35. doi:10.1007/s11837-006-0064-2.
- Smialek, J. L. 2011. "Moisture-Induced TBC Spallation on Turbine Blade Samples." *Surface and Coatings Technology* 206 (7): 1577–85. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.07.015.
- Smialek, J. L. 2015a. "Kinetic Aspects of  $Ti_2AlC$  MAX Phase Oxidation." *Oxidation of Metals* 83 (3–4): 351–66. doi:10.1007/s11085-015-9526-7.
- Smialek, J. L. 2015b. "Oxygen Diffusivity in Alumina Scales Grown on Al-MAX Phases." *Corrosion Science* 91: 281–86. doi:10.1016/j.corsci.2014.11.030.
- Smialek, J. L., and D. L. Humphrey. 1992. "Oxidation Kinetics of Cast  $TiAl_3$ ." *Scripta Metallurgica et Materialia* 26 (11): 1763–68. doi:10.1016/0956-716X(92)90549-T.
- Smialek, J. L., and N. Jacobson. 2014. "Oxidation of High-Temperature Aerospace Materials." In *High Temperature Materials and Mechanisms*, 95–162. doi:10.1201/b16545-6.
- Song, G. M., Y. T. Pei, W. G. Sloof, S. B. Li, J. T. M. De Hosson, and S. van der Zwaag. 2008. "Oxidation-Induced Crack Healing in  $Ti_3AlC_2$  Ceramics." *Scripta Materialia* 58 (1): 13–16. doi:10.1016/j.scriptamat.2007.09.006.
- Song, G. M., Y. T. Pei, W. G. Sloof, S. B. Li, J. Th. M. De Hosson, and S. Van der Zwaag. 2008. "Early

- Stages of Oxidation of  $Ti_3AlC_2$  Ceramics." *Materials Chemistry and Physics* 112 (3): 762–68. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.06.038.
- Song, G. M., V. Schnabel, C. Kwakernaak, S. van der Zwaag, J. M. Schneider, and W. G. Sloof. 2012. "High Temperature Oxidation Behaviour of  $Ti_2AlC$  Ceramic at  $1200^\circ C$ ." *Materials at High Temperatures* 29 (3): 205–9. doi:10.3184/096034012X13348496462140.
- Stinville, J. C., V. M. Miller, and T. M. Pollock. 2016. "Effect of Non-Metallic Ceramic Inclusions on Strain Localization During Low Cycle Fatigue of a Polycrystalline Superalloy." *Superalloys 2016: Proceedings of the 13th International Symposium on Superalloys*, no. November: 897–905. doi:10.1002/9781119075646.ch96.
- Sun, Z. M. 2011. "Progress in Research and Development on MAX Phases: A Family of Layered Ternary Compounds." *International Materials Reviews* 56 (april 2011): 143–66. doi:10.1179/1743280410Y.0000000001.
- Sun, Z. M., S. Yang, and H. Hashimoto. 2004. " $Ti_3SiC_2$  Powder Synthesis." *Ceramics International* 30 (7): 1873–77. doi:10.1016/j.ceramint.2003.12.052.
- Sun, Z. M., S. Yang, and H. Hashimoto. 2007. "Effect of Al on the Synthesis of  $Ti_3SiC_2$  by Reactively Sintering Ti-Si-C Powder Mixtures." *Journal of Alloys and Compounds* 439 (1–2): 321–25. doi:10.1016/j.jallcom.2006.08.079.
- Sun, Z. M., Y. Zhang, and Y. C. Zhou. 1999. "Synthesis of  $Ti_3SiC_2$  Powders by a Solid-Liquid Reaction Process." *Scripta Materialia* 41 (1): 61–66. doi:10.1016/S1359-6462(99)00054-8.
- Sun, Z. M., Y. C. Zhou, and M. Li. 2001. "High Temperature Oxidation Behavior of  $Ti_3SiC_2$ -Based Material in Air." *Acta Materialia* 49 (20): 4347–53. doi:10.1016/S1359-6454(01)00247-6.
- Sun, Z. M., Y. C. Zhou, and M. Li. 2002. "Cyclic-Oxidation Behavior of  $Ti_3SiC_2$ -Base Material at  $1100^\circ C$ ." *Oxidation of Metals* 57 (5/6): 379–94. doi:10.1023/A:1015363119164.
- Sun, Z. M., Y. Zou, S. Tada, and H. Hashimoto. 2006. "Effect of Al Addition on Pressureless Reactive Sintering of  $Ti_3SiC_2$ ." *Scripta Materialia* 55 (11): 1011–14. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.08.019.
- Tallman, D. J., B. Anasori, and M. W. Barsoum. 2013. "A Critical Review of the Oxidation of  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$  and  $Cr_2AlC$  in Air." *Materials Research Letters* 1 (3): 115–25. doi:10.1080/21663831.2013.806364.
- Tallman, D. J., M. Naguib, B. Anasori, and M. W. Barsoum. 2012. "Tensile Creep of  $Ti_2AlC$  in Air in the Temperature Range  $1000$ – $1150^\circ C$ ." *Scripta Materialia* 66 (10): 805–8. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.02.015.
- Tatat, M. 2012. "Influence de Films Fonctionnels Sur Les Propriétés Élastiques Des Substrats Associés : Application Au Système Ni/NiO." Thèse de doctorat, ENSMA, France.
- Tian, W. B., Z. M. Sun, H. Hashimoto, and Y. L. Du. 2009. "Compressive Deformation Behavior of Ternary Compound  $Cr_2AlC$ ." *Journal of Materials Science* 44 (1): 102–7. doi:10.1007/s10853-008-3113-0.
- Tian, W. B., K. Vanmeensel, P. Wang, G. J. Zhang, Y. X. Li, J. Vleugels, and O. Van Der Biest. 2007. "Synthesis and Characterization of  $Cr_2AlC$  Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering." *Materials Letters* 61 (22): 4442–45. doi:10.1016/j.matlet.2007.02.023.
- Tian, W. B., P. L. Wang, Y. M. Kan, and G. J. Zhang. 2008. "Oxidation Behavior of  $Cr_2AlC$  Ceramics at  $1,100$  and  $1,250^\circ C$ ." *Journal of Materials Science* 43 (8): 2785–91. doi:10.1007/s10853-008-2516-2.
- Titus, M. S., A. Suzuki, and T. M. Pollock. 2012. "High Temperature Creep of New  $L1_2$  Containing Cobalt-

- Base Superalloys." In *Superalloys 2012*, 823–32. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. doi:10.1002/9781118516430.ch91.
- Tiwari, D., B. Basu, and K. Biswas. 2009. "Simulation of Thermal and Electric Field Evolution during Spark Plasma Sintering." *Ceramics International* 35 (2): 699–708. doi:10.1016/j.ceramint.2008.02.013.
- Tokita, M. 1994. "Mechanism of Spark Plasma Sintering." In *International Symposium on Functionally Graded Materials*, 22. doi:10.1063/1.3622584.
- Tong, L. B., M. Y. Zheng, S. Kamado, D. P. Zhang, J. Meng, L. R. Cheng, and H. J. Zhang. 2015. "Reducing the Tension-Compression Yield Asymmetry of Extruded Mg-Zn-Ca Alloy via Equal Channel Angular Pressing." *Journal of Magnesium and Alloys* 3 (4): 302–8. doi:10.1016/j.jma.2015.08.007.
- Torster, F., G. Baumeister, J. Albrecht, G. Lütjering, D. Helm, and M. A. Daeubler. 1997. "Influence of Grain Size and Heat Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of the Nickel-Base Superalloy U720 Li." *Materials Science and Engineering: A* 234–236: 189–92. doi:10.1016/S0921-5093(97)00161-5.
- Tromas, C., P. Villechaise, V. Gauthier-Brunet, and S. Dubois. 2011. "Slip Line Analysis around Nanoindentation Imprints in  $Ti_3SnC_2$ : A New Insight into Plasticity of MAX-Phase Materials." *Philosophical Magazine* 91 (7–9): 1265–75. doi:10.1080/14786435.2010.494584.
- Tsuno, N., S. Shimabayashi, K. Kakehi, C. M. F. Rae, and R. C. Reed. 2008. "Tension/Compression Asymmetry in Yield and Creep Strengths of Ni-Based Superalloys." In *Superalloys 2008 (Eleventh International Symposium)*, 433–42. TMS. doi:10.7449/2008/Superalloys\_2008\_433\_442.
- Tzenov, N., and M. W. Barsoum. 2000. "Synthesis and Characterization of  $Ti_3AlC_2$ ." *Journal of the American Ceramic Society* 83 (4): 825–32. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01281.x.
- Vander Voort, G. F. 1999. *Metallography, Principles and Practice*. ASM International, Metals Park.
- Vanmeensel, K., A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, and O. Van Der Biest. 2005. "Modelling of the Temperature Distribution during Field Assisted Sintering." *Acta Materialia* 53 (16): 4379–88. doi:10.1016/j.actamat.2005.05.042.
- Voitovich, V. B. 1997. "Mechanism of the High Temperature Oxidation of Titanium Carbide." *High Temperature Materials and Processes* 16 (4): 243–54. doi:10.1515/HTMP.1997.16.4.243.
- Wang, W. J., C. A. Li, H. X. Zhai, and C. A. Wang. 2015. "Preparation of High-Strength  $Ti_3AlC_2$  by Spark Plasma Sintering." *International Journal of Applied Ceramic Technology* 12 (May): E126–31. doi:10.1111/ijac.12254.
- Wang, X. F., J. J. Ma, Z. Y. Jiao, and X. Z. Zhang. 2016. "Theoretical Studies of Electronic, Mechanical and Thermal Properties of  $Ti_3(Sn_xAl_{1-x})C_2$  Solid Solutions." *Acta Physica Sinica* 65 (20): 206201. doi:10.7498/aps.65.206201.
- Wang, X. H., F. Z. Li, J. X. Chen, and Y. C. Zhou. 2012. "Insights into High Temperature Oxidation of  $Al_2O_3$ -Forming  $Ti_3AlC_2$ ." *Corrosion Science* 58 (May): 95–103. doi:10.1016/j.corsci.2012.01.011.
- Wang, X. H., and Y. C. Zhou. 2002a. "Intermediate-Temperature Oxidation Behavior of  $Ti_2AlC$  in Air." *Journal of Materials Research*, no. May: 2974–81. doi:10.1023/A:1023092027697.
- Wang, X. H., and Y. C. Zhou. 2002c. "Microstructure and Properties of  $Ti_3AlC_2$  Prepared by the Solid – Liquid Reaction Synthesis and Simultaneous in-Situ Hot Pressing Process." *Acta Materialia* 50: 3141–49. doi:10.1016/S1359-6454(02)00117-9.
- Wang, X. H., and Y. C. Zhou. 2002. "Solid-Liquid Reaction Synthesis of Layered Machinable  $Ti_3AlC_2$

- Ceramic." *Journal of Materials Chemistry* 12 (3): 455–60. doi:10.1039/B108685E.
- Wang, X. H., and Y. C. Zhou. 2002e. "Synthesis and Oxidation of Bulk  $Ti_3AlC_2$ ." *Key Engineering Materials* 224–226: 785–90. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.224-226.785.
- Wang, X. H., and Y. C. Zhou. 2002f. "Microstructure and Properties of  $Ti_3AlC_2$  Prepared by the Solid–liquid Reaction Synthesis and Simultaneous in-Situ Hot Pressing Process." *Acta Materialia* 50 (12): 3143–51. doi:10.1016/S1359-6454(02)00117-9.
- Wang, X. H., and Y. C. Zhou. 2003a. "High-Temperature Oxidation Behavior of  $Ti_2AlC$  in Air." *Oxidation of Metals* 59 (3–4): 303–20. doi:10.1023/A:1023092027697.
- Wang, X. H., and Y. C. Zhou. 2003b. "Improvement of Intermediate-Temperature Oxidation Resistance of  $Ti_3AlC_2$  by Pre-Oxidation at High Temperatures." *Materials Research Innovations* 7 (4): 205–11. doi:10.1007/s10019-003-0252-4.
- Wang, X. H., and Y. C. Zhou. 2003c. "Oxidation Behavior of TiC-Containing  $Ti_3AlC_2$  Based Material at 500–900 °C in Air." *Materials Research Innovations* 7 (6): 381–90. doi:10.1007/s10019-003-0278-7.
- Wang, X. H., and Y. C. Zhou. 2003d. "Oxidation Behavior of  $Ti_3AlC_2$  at 1000–1400°C in Air." *Corrosion Science* 45 (5): 891–907. doi:10.1016/S0010-938X(02)00177-4.
- Wilsdorf, H. G. F. 1951. "Structure of Amorphous Aluminium Oxide Films." *Nature* 168 (4275): 600–601. doi:10.1038/168600a0.
- Xiao, L., S. B. Li, G. M. Song, and W. G. Sloof. 2011. "Synthesis and Thermal Stability of  $Cr_2AlC$ ." *Journal of the European Ceramic Society* 31 (8): 1497–1502. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.009.
- Xu, X. W., Y. Li, B. C. Mei, J. Q. Zhu, H. Liu, and J. Qu. 2006. "Study on the Isothermal Oxidation Behavior in Air of  $Ti_3AlC_2$  Sintered by Hot Pressing." *Science in China Series E: Technological Sciences* 49 (5): 513–20. doi:10.1007/s11431-006-0513-8.
- Xu, X. W., Y. X. Li, J. Q. Zhu, and B. C. Mei. 2006. "High-Temperature Oxidation Behavior of  $Ti_3AlC_2$  in Air." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 16 (June): s869–73. doi:10.1016/S1003-6326(06)60318-X.
- Yang, C., S. Z. Jin, B. Y. Liang, and S. S. Jia. 2009. "Low-Temperature Synthesis of High-Purity  $Ti_3AlC_2$  by MA-SPS Technique." *Journal of the European Ceramic Society* 29 (1): 181–85. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.035.
- Yang, C., S. Z. Jin, B. Y. Liang, G. Liu, L. Duan, and S. S. Jia. 2009. "Synthesis of  $Ti_3AlC_2$  by Spark Plasma Sintering of Mechanically Milled 3Ti/xAl/2C Powder Mixtures." *Journal of Alloys and Compounds* 472 (1–2): 79–83. doi:10.1016/j.jallcom.2008.04.031.
- Yang, C., S. Z. Jin, C. Xu, and S. S. Jia. 2008. "Fabrication of High-Content  $Ti_3AlC_2$  Powders by Mechanical Alloying." *Key Engineering Materials* 368–372: 983–85. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.368-372.983.
- Yang, H. J., Y. T. Pei, and J. T. M. De Hosson. 2013. "Oxide-Scale Growth on  $Cr_2AlC$  Ceramic and Its Consequence for Self-Healing." *Scripta Materialia* 69 (2): 203–6. doi:10.1016/j.scriptamat.2013.04.013.
- Yang, S. L., Z. M. Sun, H. Hashimoto, Y. H. Park, and T. Abe. 2003. "Oxidation of  $Ti_3SiC_2$  at 1000°C in Air." *Oxidation of Metals* 59 (February): 155–65. doi:10.1007/s11085-006-9043-9.
- Yang, S., Z. M. Sun, Q. Yang, and H. Hashimoto. 2007. "Effect of Al Addition on the Synthesis of  $Ti_3SiC_2$  Bulk Material by Pulse Discharge Sintering Process." *Journal of the European Ceramic Society* 27

- (16): 4807–12. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.038.
- Yang, T. F., C. X. Wang, W. L. Liu, S. S. Liu, Ji R. Xiao, Qi. Huang, Ji M. Xue, S. Yan, and Y. G. Wang. 2017. “Formation of Nano-Twinned Structure in  $Ti_3AlC_2$  Induced by Ion-Irradiation.” *Acta Materialia* 128 (April): 1–11. doi:10.1016/j.actamat.2017.01.066.
- Yeh, C. L., and C. W. Kuo. 2011. “Effects of Al and  $Al_4C_3$  Contents on Combustion Synthesis of  $Cr_2AlC$  from  $Cr_2O_3$ -Al- $Al_4C_3$  Powder Compacts.” *Journal of Alloys and Compounds* 509 (3): 651–55. doi:10.1016/j.jallcom.2010.09.169.
- Yeh, C. L., and Y. G. Shen. 2008. “Combustion Synthesis of  $Ti_3AlC_2$  from Ti/Al/C/TiC Powder Compacts.” *Journal of Alloys and Compounds* 466 (1–2): 308–13. doi:10.1016/j.jallcom.2007.11.037.
- Yeh, C. L., and Y. G. Shen. 2009a. “Effects of TiC and  $Al_4C_3$  Addition on Combustion Synthesis of  $Ti_2AlC$ .” *Journal of Alloys and Compounds* 470 (1–2): 424–28. doi:10.1016/j.jallcom.2008.02.086.
- Yeh, C. L., and Y. G. Shen. 2009b. “Effects of Using  $Al_4C_3$  as a Reactant on Formation of  $Ti_3AlC_2$  by Combustion Synthesis in SHS Mode.” *Journal of Alloys and Compounds* 473 (1–2): 408–13. doi:10.1016/j.jallcom.2008.05.099.
- Ying, G. B., X. D. He, M. W. Li, W. Han, F. He, and S. Du. 2011. “Synthesis and Mechanical Properties of High-Purity  $Cr_2AlC$  Ceramic.” *Materials Science and Engineering A* 528 (6): 2635–40. doi:10.1016/j.msea.2010.12.039.
- Yoshida, M., Y. Hoshiyama, J. Omyoji, and A. Yamaguchi. 2010. “Reaction Mechanism for the Synthesis of  $Ti_3AlC_2$  through an Intermediate Carbide of  $Ti_3AlC$  from Elemental Ti, Al, and C Powder Mixture.” *Journal of the Ceramic Society of Japan* 118: 37–42. doi:10.2109/jcersj2.118.37.
- Yu, R., Q. Zhan, L. L. He, Y. C. Zhou, and H. Q. Ye. 2003. “Stacking Faults and Grain Boundaries of  $Ti_3SiC_2$ .” *Philosophical Magazine Letters* 83 (5): 325–31. doi:10.1080/0950083031000104367.
- Yu, W. B. 2014. “Synthesis, Microstructural Characterization, Mechanical and Transport Properties of  $Ti_2Al(C_xN_y)$  Solid Solutions and Their Relative End-Members.” Université de Poitiers.
- Zhang, H. B., Y. C. Zhou, Y. W. Bao, and J. Y. Wang. 2006. “Oxidation Behavior of Bulk  $Ti_3SiC_2$  at Intermediate Temperatures in Dry Air.” *Journal of Materials Research* 21 (2): 402–8. doi:10.1557/jmr.2006.0046.
- Zhang, H., X. H. Wang, P. Wan, X. Zhan, and Y. C. Zhou. 2015. “Insights into High-Temperature Uniaxial Compression Deformation Behavior of  $Ti_3AlC_2$ .” *Journal of the American Ceramic Society* 98 (10): 3332–37. doi:10.1111/jace.13746.
- Zhang, H. Z., and S. Q. Wang. 2007. “First-Principles Study of  $Ti_3AC_2$  (A = Si, Al) (001) Surfaces.” *Acta Materialia* 55: 4645–55. doi:10.1016/j.actamat.2007.04.033.
- Zhang, H., C. Zhang, T. Hu, X. Zhan, X. H. Wang, and Y. C. Zhou. 2016. “On the Small Angle Twist Sub-Grain Boundaries in  $Ti_3AlC_2$ .” *Scientific Reports* 6 (1). Nature Publishing Group: 23943. doi:10.1038/srep23943.
- Zhang, J. F., L. J. Wang, W. Jiang, and L. Chen. 2007. “Fabrication of High Purity  $Ti_3SiC_2$  from Ti/Si/C with the Aids of Al by Spark Plasma Sintering.” *Journal of Alloys and Compounds* 437 (1–2): 203–7. doi:10.1016/j.jallcom.2006.07.059.
- Zhang, Z. F., and Z. M. Sun. 2005. “Shear Fracture Behavior of  $Ti_3SiC_2$  Induced by Compression at Temperatures below 1000°C.” *Materials Science and Engineering: A* 408 (1–2): 64–71. doi:10.1016/j.msea.2005.07.041.

- Zhang, Z. F., Z. M. Sun, and H. Hashimoto. 2004. "Low Temperature Synthesis of  $Ti_3SiC_2$  from Ti/SiC/C Powders." *Materials Science and Technology* 20 (10): 1252–56. doi:10.1179/026708304X6103.
- Zhang, Z. F., Z. M. Sun, H. Hashimoto, and T. Abe. 2003. "Fabrication and Microstructure Characterization of  $Ti_3SiC_2$  Synthesized from Ti/Si/2TiC Powders Using the Pulse Discharge Sintering (PDS) Technique." *Journal of American Ceramic Society* 86: 431–36. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03317.x.
- Zhen, T., M. W. Barsoum, S. R. Kalidindi, M. Radovic, Z. M. Sun, and T. El-Raghy. 2005. "Compressive Creep of Fine and Coarse-Grained  $Ti_3SiC_2$  in Air in the 1100-1300°C Temperature Range." *Acta Materialia* 53: 4963–73.
- Zhou, A. G., C. A. Wang, and Y. Huang. 2003. "A Possible Mechanism on Synthesis of  $Ti_3AlC_2$ ." *Materials Science and Engineering: A* 352 (1–2): 333–39. doi:10.1016/S0921-5093(02)00937-1.
- Zhou, A. G., C. A. Wang, and Y. Hunag. 2003. "Synthesis and Mechanical Properties of  $Ti_3AlC_2$  by Spark Plasma Sintering." *Journal of Materials Science* 38 (14): 3111–15. doi:10.1023/A:1024777213910.
- Zhou, C. H., H. T. Ma, and L. Wang. 2010. "Comparative Study of Oxidation Kinetics for Pure Nickel Oxidized under Tensile and Compressive Stress." *Corrosion Science* 52 (1): 210–15. doi:10.1016/j.corsci.2009.09.005.
- Zhou, W. B., B. C. Mei, and J. Q. Zhu. 2007. "Fabrication of High-Purity Ternary Carbide  $Ti_3AlC_2$  by Spark Plasma Sintering (SPS) Technique." *Ceramics International* 33 (7): 1399–1402. doi:10.1016/j.ceramint.2006.04.018.
- Zhou, W. B., B. C. Mei, and J. Q. Zhu. 2009. "Effect of Tin on the Reaction Synthesis of Ternary Carbide  $Ti_3AlC_2$ ." *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition* 24 (2): 283–86. doi:10.1007/s11595-009-2283-1.
- Zhou, W. B., B. C. Mei, J. Q. Zhu, and X. Hong. 2005a. "Synthesis of High-Purity  $Ti_3SiC_2$  and  $Ti_3AlC_2$  by Spark Plasma Sintering (SPS) Technique." *Journal of Materials Science* 40: 2099–2100.
- Zhou, W. B., B. C. Mei, J. Q. Zhu, and X. L. Hong. 2005b. "Rapid Synthesis of  $Ti_2AlC$  by Spark Plasma Sintering Technique." *Materials Letters* 59 (1): 131–34. doi:10.1016/j.matlet.2004.07.052.
- Zhou, Y. C., and Z. M. Sun. 2001. "Micro-Scale Plastic Deformation of Polycrystalline  $Ti_3SiC_2$  under Room-Temperature Compression." *Journal of the European Ceramic Society* 21 (8): 1007–11. doi:10.1016/S0955-2219(00)00310-1.
- Zhou, Y. C., and X. H. Wang. 2001. "Deformation of Polycrystalline  $Ti_2AlC$  under Compression." *Materials Research Innovations* 5 (2): 87–93. doi:10.1007/s100190100132.
- Zhu, H. P., X. K. Qian, H. Y. Wu, J. Lei, Y. C. Song, X. D. He, and Y. Zhou. 2015. "Cyclic Oxidation of Ternary Layered  $Ti_2AlC$  at 600-1000°C in Air." *International Journal of Applied Ceramic Technology* 12: 403–10. doi:10.1111/ijac.12182.
- Zhu, J. F., J. Gao, J. Yang, F. Wang, and K. Niihara. 2008. "Synthesis and Microstructure of Layered-Ternary  $Ti_2AlC$  Ceramic by High Energy Milling and Hot Pressing." *Materials Science and Engineering A* 490 (1–2): 62–65. doi:10.1016/j.msea.2008.01.017.
- Zhu, J. O., B. C. Mei, X. W. Xu, and J. Liu. 2003. "Effect of Aluminum on the Reaction Synthesis of Ternary Carbide  $Ti_3SiC_2$ ." *Scripta Materialia* 49 (7): 693–97. doi:10.1016/S1359-6462(03)00391-9.
- Zhu, J. Q., B. C. Mei, X. W. Xu, and J. Q. Liu. 2004. "Synthesis of Single-Phase Polycrystalline  $Ti_3SiC_2$  and  $Ti_3AlC_2$  by Hot Pressing with the Assistance of Metallic Al or Si." *Materials Letters* 58 (5): 588–92. doi:10.1016/S0167-577X(03)00567-6.

- Zhu, S. J., D. Mukherji, W. Chen, Y. X. Lu, Z. G. Wang, and R. P. Wahi. 1998. "Steady State Creep Behaviour of TiC Particulate Reinforced Ti-6Al-4V Composite." *Materials Science and Engineering: A* 256 (1-2): 301-7. doi:10.1016/S0921-5093(98)00617-0.
- Zou, Y., Z. M. Sun, H. Hashimoto, and L. Cheng. 2009. "Synthesis Reactions for  $Ti_3AlC_2$  through Pulse Discharge Sintering TiH<sub>2</sub>/Al/C Powder Mixture." *Journal of Alloys and Compounds* 468 (1-2): 217-21. doi:10.1016/j.jallcom.2008.01.062.
- Zou, Y., Z. M. Sun, H. Hashimoto, and L. Cheng. 2010. "Reaction Mechanism in Ti-SiC-C Powder Mixture during Pulse Discharge Sintering." *Ceramics International* 36 (3): 1027-31. doi:10.1016/j.ceramint.2009.11.018.
- Zou, Y., Z. M. Sun, H. Hashimoto, and S. Tada. 2008. "Synthesis of High-Purity Polycrystalline  $Ti_3AlC_2$  through Pulse Discharge Sintering Ti/Al/TiC Powders." *Journal of Alloys and Compounds* 456 (1-2): 456-60. doi:10.1016/j.jallcom.2007.02.105.
- Zou, Y., Z. M. Sun, S. Tada, and H. Hashimoto. 2008. "Effect of Al Addition on Low-Temperature Synthesis of  $Ti_3SiC_2$  Powder." *Journal of Alloys and Compounds* 461 (1-2): 579-84. doi:10.1016/j.jallcom.2007.07.090.



---

---

## Annexes

---

---



---

---

# Annexe 1 : Influence de l'humidité sur l'oxydation

---

---

Outre les paramètres microstructuraux propres aux conditions de synthèse employées et dont l'influence est détaillée au chapitre IV, les conditions d'essais sont elles aussi susceptibles d'influencer le comportement en oxydation des phases MAX. C'est pourquoi l'influence de l'humidité a été étudiée à partir d'essais sous atmosphère sèche et sous atmosphère humide.

A ce jour, peu de travaux font état de l'influence de la présence de vapeur d'eau sur les cinétiques d'oxydation et sur la morphologie des oxydes formés. Cependant, une première étude réalisée par Lin et al. sur l'oxydation à haute température de  $Ti_3AlC_2$  et  $Ti_2AlC$  a montré l'influence néfaste de ce paramètre sur la résistance à l'oxydation des phases MAX ; la présence de vapeur d'eau se manifestant notamment par le passage d'une cinétique cubique à une cinétique linéaire à température intermédiaire (600°C) (LIN ET AL. 2008). L'objectif de cette partie est ainsi d'analyser les premiers éléments indiquant l'influence de la vapeur d'eau sur la résistance à l'oxydation de  $Ti_3AlC_2$  à 800 et à 1000°C pour différentes atmosphères de travail. Cependant, et comme observé précédemment, la microstructure des échantillons (taille de grains, porosité, oxydation, ...) exerce un fort impact sur les propriétés en oxydation, notamment en termes de prises de masse, ce qui peut masquer l'effet de l'atmosphère. De plus, les observations présentées au chapitre III ont mis en évidence la forte hétérogénéité microstructurale existant entre 2 lots de matière densifiés dans les mêmes conditions mais aussi entre 2 échantillons prélevés au sein d'une même pastille. C'est pourquoi l'influence de l'atmosphère ne sera, par la suite, évaluée qu'à partir d'analyses qualitatives de la couche d'oxyde formée.

## ❖ Impact de l'atmosphère de travail

Des échantillons de  $Ti_3AlC_2$  prélevés au sein des lots de matière 2 et [3\\_d60-1315C-75MPa-2min\\_I p. laboratoire 1,05 Al](#) et polis jusqu'au 1  $\mu m$  ont été testés à 800°C et à 1000°C sous 3 atmosphères différentes :

- Sous air sec synthétique,
- Sous air humide à 44% d'humidité relative (HR) pour une température de gaz de 30°C (condition non testée à 1000°C),
- Sous air humide à 62% d'humidité relative pour une température de gaz de 60°C.

## Annexe 1 : Influence de l'humidité sur l'oxydation

Les deux conditions d'humidité ont été sélectionnées de manière à se rapprocher des conditions critiques laboratoire ayant pu être rencontrées lors des oxydations isothermes conduites pendant 1000h (44% HR à 30°C) et de manière à approcher les limites du module Wetsys utilisé pour les essais (62% HR à 60°C).

Il est nécessaire de préciser que pour les essais en atmosphère humide, l'humidité n'a été introduite qu'au début du palier isotherme, les conditions de montée en température étant ainsi les mêmes pour tous les échantillons testés quelle que soit l'atmosphère étudiée.

Les résultats d'évolution de gains de masse à 800 et à 1000°C pour les trois atmosphères testées sont donnés en **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

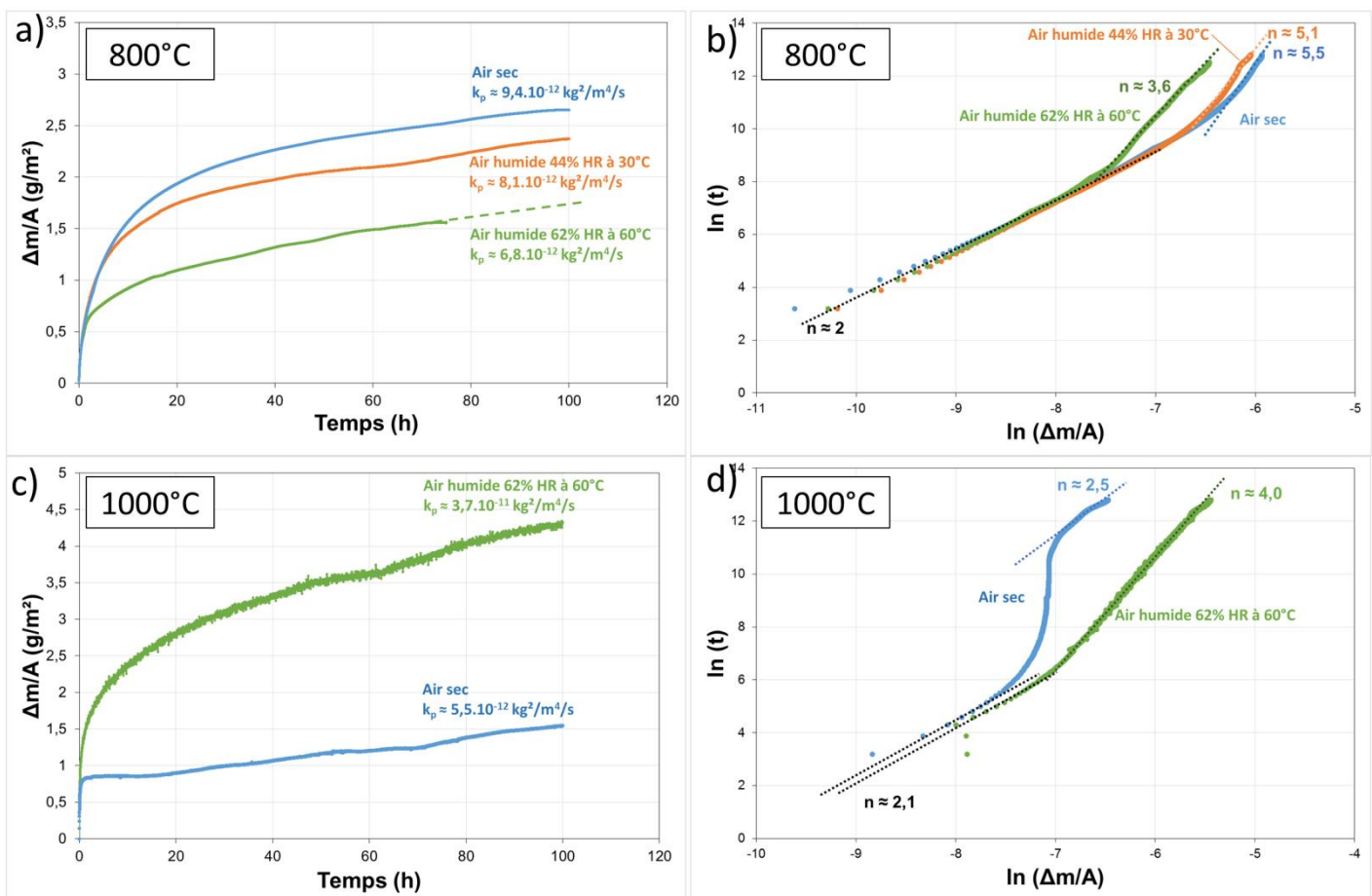


Figure 0-1 : Evolution du gain de masse par unité de surface sous air sec et sous air humide pour des échantillons de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  issus des lots 2 et 3\_d60-1315C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 Al testés a) à 800°C et c) à 1000°C – b) et d) Evolution du coefficient n d'oxydation correspondant aux échantillons étudiés en a) et c) respectivement

Les essais d'oxydation menés à 800°C indiquent un effet bénéfique de la présence de vapeur d'eau sur les gains de masse observés mais aussi sur les constantes paraboliques déterminées. Si ces constantes demeurent proches, les gains de masse, quant à eux, diffèrent sensiblement notamment aux premiers

## Annexe 1 : Influence de l'humidité sur l'oxydation

---

stades d'oxydation. Ces résultats sont cohérents avec les valeurs de coefficients  $n$  calculés en Figure 0-1-b. En effet, si tous les échantillons testés à 800°C sont caractérisés par des cinétiques paraboliques aux premiers stades d'oxydation, il est possible d'observer une transition de cinétique opérant plus tôt pour l'échantillon testé dans la condition la plus humide. Au-delà de ce régime parabolique, un second régime d'oxydation est atteint avec  $n = 3,6$ ,  $n = 5,1$  et  $n = 5,5$  pour des essais sous atmosphère humide à 62% d'HR à 60°C, à 44% d'HR à 30°C et sous air sec respectivement. Ainsi, pour des durées d'oxydation plus longues, la croissance des couches d'oxydes sera facilitée en présence de milieu fortement humide mais peu modifiée dans des conditions d'environnement usuelles.

A 1000°C, la Figure 0-1-c indique une évolution opposée des gains de masse comparée aux essais à 800°C. En effet à 1000°C, l'ajout de vapeur d'eau en début de palier isotherme contribue à de forts gains de masse, et ce, dès les premières minutes d'oxydation. Les constantes paraboliques calculées à partir de ces deux courbes de prises de masse indiquent une constante plus élevée d'un ordre de grandeur dans le cas de l'essai conduit sous atmosphère humide. Les régimes d'oxydation présentent, quant à eux, de grosses différences comme observé en Figure 0-1-d. Les deux échantillons testés sont caractérisés aux premiers instants (premières minutes de traitement thermique) par une cinétique parabolique. Sous air sec, une transition rapide de régime est observée, comme précédemment évoqué, pour enfin atteindre une cinétique intermédiaire entre la cinétique parabolique et le régime cubique. Sous air humide cependant, une transition plus lente est observée et une valeur de coefficient  $n$  de 4 est atteinte, ce qui indique la formation d'une couche d'oxyde protectrice à croissance plus lente que celle formée en surface de l'échantillon traité pendant 100h à 1000°C sous air sec synthétique ( $n = 2,5$ ).

Des observations MEB ont été réalisées en coupe et en surface pour les échantillons oxydés aux deux températures. Celles obtenues à 800°C sont présentées en Figure 0-2. Nous constatons pour les 3 conditions adoptées que la couche d'alumine en surface demeure de très faible épaisseur comme en attestent les images présentées en Figure 0-2-a, b et c. L'épaisseur de la couche d'alumine tend à légèrement augmenter avec l'humidité tandis que l'épaisseur totale de la couche d'oxyde tend à diminuer. Ceci se traduit par la présence de nombreux nodules de  $TiO_2$  en surface des échantillons. Ces nodules de  $TiO_2$  semblent par ailleurs responsables des forts écarts de prises de masse constatés en début de palier isotherme. En effet, la surface de l'échantillon oxydé sous air sec est marquée par une proportion surfacique de  $TiO_2$  beaucoup plus importante que celle de l'échantillon oxydé sous air humide à 62% HR à 60°C. Il faut préciser que l'essai mené sous air humide à 62% HR à 60°C a dû être interrompu au bout d'environ 76h de traitement thermique. Cependant, les faibles constantes paraboliques d'oxydation calculées et les précédentes observations attestant de la formation de nodules de  $TiO_2$  de surface dès les premiers stades d'oxydation suggèrent que l'interruption de l'essai

## Annexe 1 : Influence de l'humidité sur l'oxydation

sur l'échantillon testé sous atmosphère humide après une durée plus faible que celui conduit sous air sec ne permet pas d'expliquer la différence de teneur en  $\text{TiO}_2$  en surface des deux échantillons.

D'autre part, il faut noter qu'une oxydation sous air humide favorise la formation d'une couche d'alumine continue en surface, continuité qui n'est pas observée dans le cas d'une oxydation sous air sec.

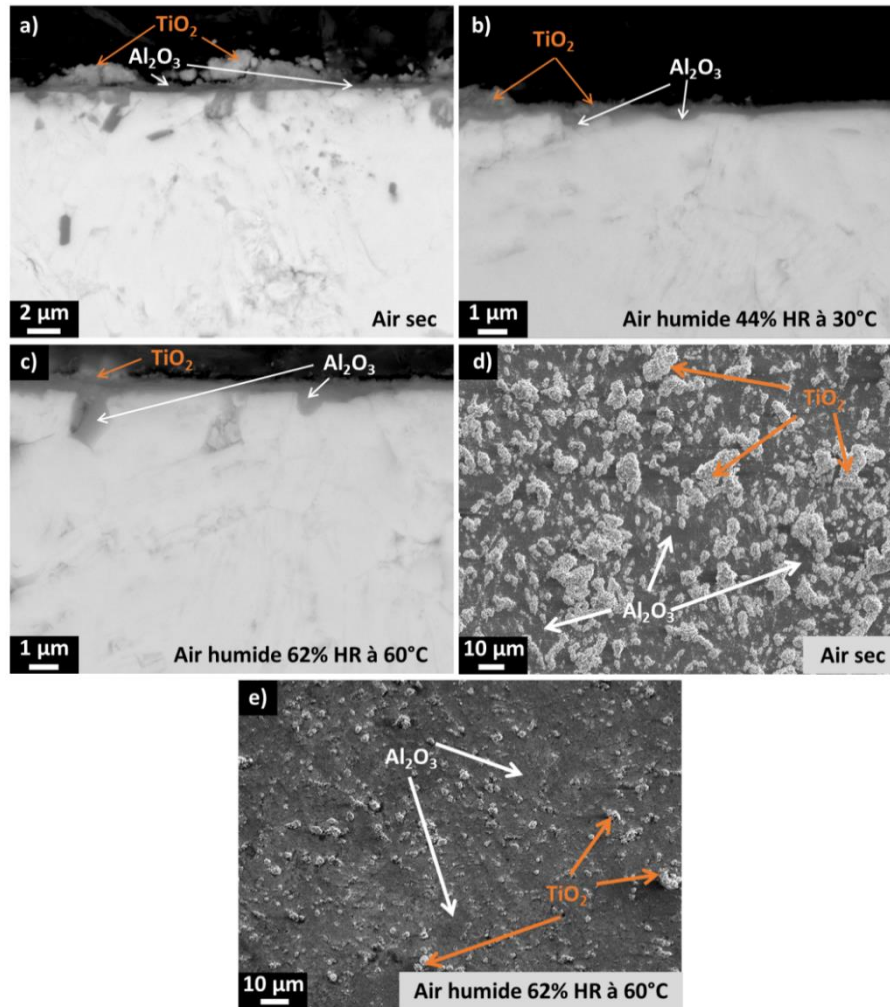


Figure 0-2 : Observations en électrons rétrodiffusés de coupe d'échantillons de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  oxydés pendant 100h à  $800^\circ\text{C}$  a) sous air sec – b) sous air humide à 44% HR à  $30^\circ\text{C}$  – c) sous air humide à 62% HR à  $60^\circ\text{C}$  – Couches d'oxydes formées en surface des échantillons oxydés d) sous air sec et e) sous air humide à 62% HR à  $60^\circ\text{C}$

Les observations en coupe d'échantillons oxydés pendant 100h à  $1000^\circ\text{C}$  sous air sec et sous air humide à 62% HR à  $60^\circ\text{C}$  sont présentées en Figure 0-3.

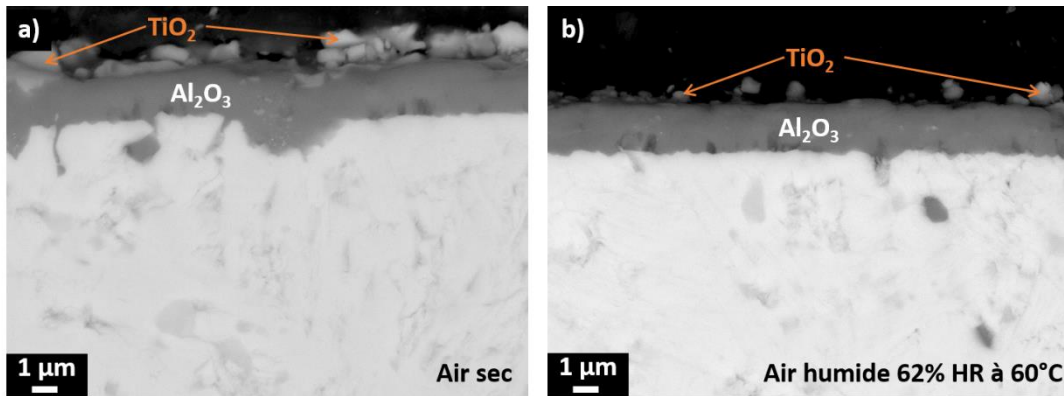


Figure 0-3 : Observations en électrons rétrodiffusés de coupe d'échantillons de  $Ti_3AlC_2$  oxydés pendant 100h à 1000°C a) sous air sec – b) sous air humide à 62% HR à 60°C

Les couches d'oxydes formées en surface des échantillons oxydés à 1000°C et présentées en Figure 0-3 mettent en évidence des épaisseurs d'alumine plus importantes que celles formées à 800°C (environ 1,9 µm pour l'échantillon oxydé sous air sec et 1,7 µm pour celui oxydé sous air humide à 1000°C contre environ 0,5 µm pour la couche d'alumine la plus épaisse formée sous air sec à 800°C). A l'image des observations effectuées à 800°C, nous pouvons constater que l'échantillon oxydé sous air sec est caractérisé par une proportion de nodules de  $TiO_2$  de surface beaucoup plus importante que l'échantillon oxydé sous air humide. De plus, l'épaisseur d'alumine formée en surface de ce dernier est plus fine. Ces deux observations vont à l'encontre des prises de masse observées et des constantes paraboliques calculées. Par ailleurs, les constantes paraboliques et les prises de masse observées dans le cadre de l'oxydation d'un échantillon du lot [2-d60-1315C-75MPa-2min\\_I p. laboratoire 1,05 Al](#) poli au 1 µm et oxydé à 1000°C sous air humide à 62% HR à 60°C sont du même ordre de grandeurs que les données obtenues à la même température pour un échantillon du même lot de matière poli à l'OPAN et oxydé sous air sec et présenté en Figure IV-32. Ainsi, les différences de prises de masse observées en Figure 0-1-c pour les deux échantillons oxydés sous air sec et sous air humide sont susceptibles de provenir d'inhomogénéité de porosité de surface et notamment d'inhomogénéité en nombre et en surface de réseaux de pores plutôt que d'une modification du taux d'humidité de l'atmosphère. Cependant, la morphologie des couches d'oxydes formées en surface est, quant à elle, propre à l'atmosphère employée.

L'humidité est ainsi susceptible, à 800°C comme à 1000°C, de favoriser la formation d'une couche d'alumine dense en surface et de limiter la formation de nodules de  $TiO_2$  au cours des premiers stades d'oxydation. Cependant, pour des taux d'humidité et des températures élevés, plusieurs auteurs ont mis en évidence le caractère néfaste de l'humidité *via* l'observation de phénomènes de fissuration de la couche d'oxyde (SMIALEK 2006) ou encore d'évaporation de l'alumine  $\alpha$  (OPILA AND MYERS 2004) ; phénomènes susceptibles d'annihiler le caractère protecteur de la couche d'oxyde sur de longues

## Annexe 1 : Influence de l'humidité sur l'oxydation

durées. L'impact de tels mécanismes sera, par la suite, pris en compte dans la discussion afin d'appréhender au mieux les phénomènes intervenant lors de l'oxydation de  $Ti_3AlC_2$  sous air humide.

Un récapitulatif des valeurs de constantes paraboliques est donné en Figure 0-4 sous forme de diagramme d'Arrhénius.

Les constantes paraboliques mesurées pour l'ensemble des conditions d'atmosphère utilisées sont comparables à celles rencontrées dans la littérature pour  $Ti_3AlC_2$ , la nature de l'atmosphère n'influençant que peu l'oxydation à 800°C comme précédemment évoqué.

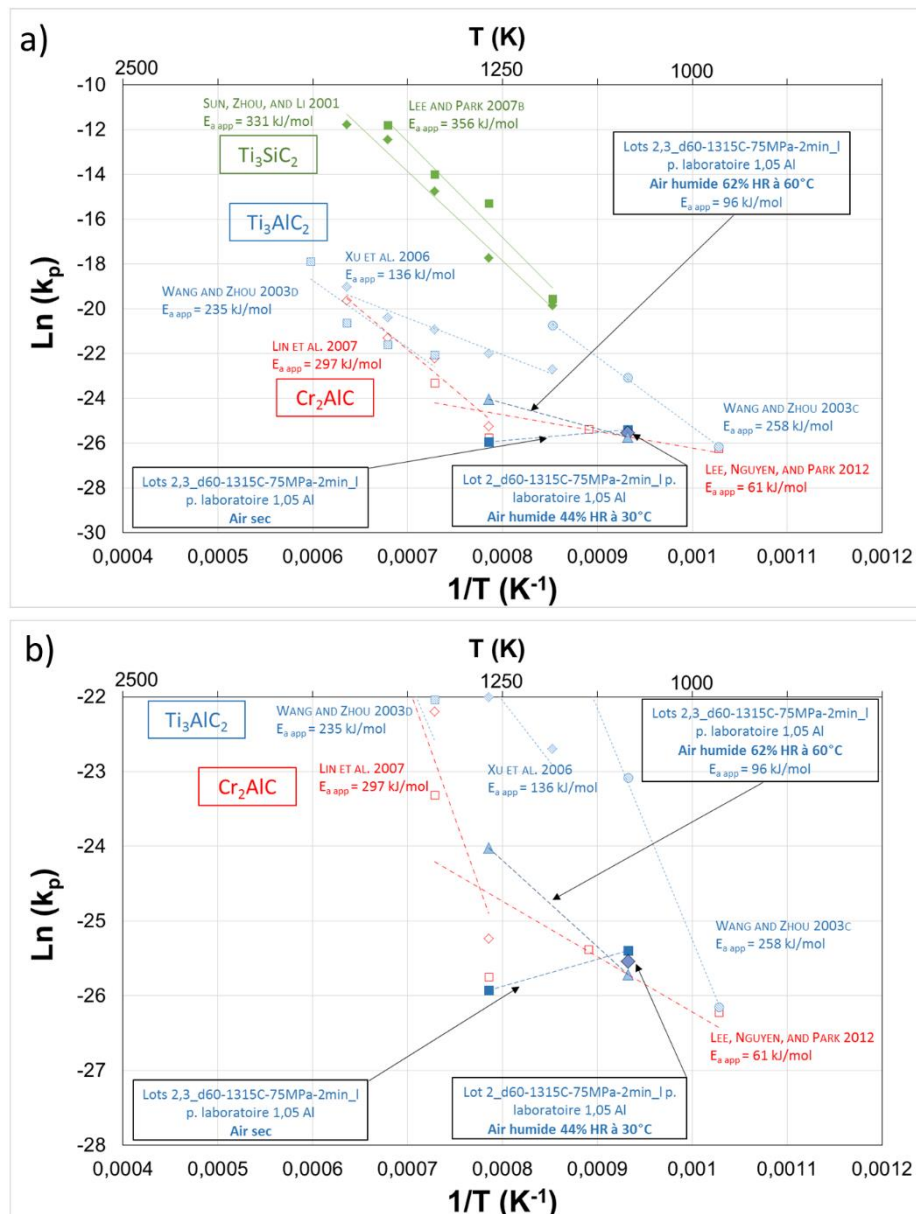


Figure 0-4 : a) Diagramme d'Arrhénius obtenu à partir des essais d'oxydation isotherme des lots 2,3\_d60-1315C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05 Al testés sous atmosphères sèche et humide à 800 et à 1000°C. Comparaison avec les données d'oxydation de  $Ti_3SiC_2$ ,  $Cr_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$  de la littérature – b) Agrandissement pour les constantes paraboliques les plus faibles



### ❖ Modification de l'atmosphère en cours d'essai

Les différences de morphologies d'oxydes observées à 800 et à 1000°C, essentiellement manifestées par des nodules de  $TiO_2$  plus nombreux en surface des échantillons oxydés sous air sec, indiquent des mécanismes d'oxydation différents en présence de vapeur d'eau. Ainsi, le passage d'une atmosphère sèche à une atmosphère humide, ou inversement, est susceptible d'influer sur la nature de la couche d'oxydes, sur son adhérence et donc sur la résistance à l'oxydation de la phase MAX  $Ti_3AlC_2$ . Pour vérifier cette influence, des premiers essais ont été conduits à 800°C dans un four ATG. Pour les deux échantillons testés, la montée en température a été effectuée sous air sec. Le premier échantillon a été oxydé sous air sec pendant 50h puis sous atmosphère humide à 62% HR à 60°C les 50h restantes. Le second a d'abord été traité sous air humide puis sous air sec, les deux phases ayant une durée de 50h chacune. Les résultats obtenus sont donnés en Figure 0-5.

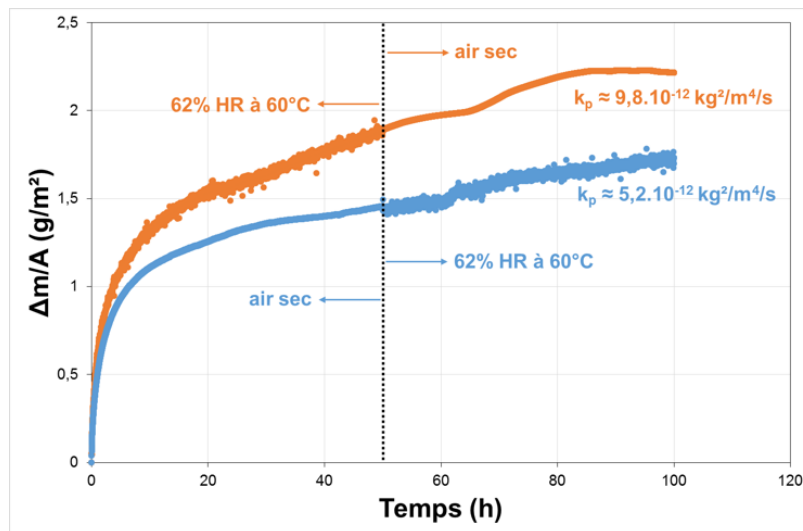


Figure 0-5 : Evolution du gain de masse d'échantillons issus du lot 3\_d60-1315C-75MPa-2min\_I p. laboratoire 1,05Al traités thermiquement à 800°C pendant 50h sous air sec et 50h sous air humide à 62% HR à 60°C

Les essais isothermes ainsi menés montrent une conservation du régime d'oxydation établi au cours des premières heures. Les résultats d'oxydation menés au cours des 50 premières heures sont en contradiction avec les résultats précédemment établis en Figure 0-1-a. En effet, dans ce cas précis, les gains de masse obtenus sous air sec sont inférieurs à ceux obtenus sous air humide. Par ailleurs, les prises de masse mesurées au bout des 50 premières heures ont augmenté de 0,5 g/m<sup>2</sup> en atmosphère humide et ont diminué de 0,9 g/m<sup>2</sup> dans le cas d'une atmosphère sèche comparativement aux essais précédents. L'observation en surface des couches d'oxydes formées est toutefois en bon accord avec les couches d'oxydes formées en oxydation isotherme sous air sec et sous air humide pendant 100h, suggérant que les cinétiques et les morphologies d'oxydes formés sont contrôlées par les conditions imposées durant les premières heures d'oxydation. En effet, la proportion surfacique de  $TiO_2$  est

## Annexe 1 : Influence de l'humidité sur l'oxydation

beaucoup plus importante dans le cas où les premières heures de traitement thermique sont effectuées sous air sec que dans le cas où elles sont effectuées sous air humide. Cependant, dans le second cas de figure, les nodules formés en surface sont plus volumineux que ceux précédemment observés après 100h de traitement thermique et illustrés en Figure 0-2. Cette croissance des nodules ne peut pas seulement être attribuée au stade d'oxydation sous air sec succédant au 50h de traitement thermique sous atmosphère humide comme le suggère les faibles  $k_p$  obtenus c'est pourquoi ces résultats mettent en lumière une hétérogénéité des propriétés en oxydation. Ces hétérogénéités sont susceptibles d'être engendrées par des hétérogénéités locales de microstructure des échantillons (taille de grains, taux de phases secondaires, orientation des grains, taux de pores, ...) ou encore par des hétérogénéités locales de préparation de surface (rugosité) comme précédemment mises en évidence.

Des essais d'oxydation supplémentaires ont été menés à 1000°C pendant 100h sous air sec puis jusqu'à 1000h de traitement thermique sous air ambiant dans un four résistif conventionnel. Au cours de cette seconde étape, les échantillons testés ont été retirés pour être pesés à intervalles de temps réguliers mais suffisamment espacés afin de limiter l'impact d'un éventuel écaillage sur la mesure. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 0-6.

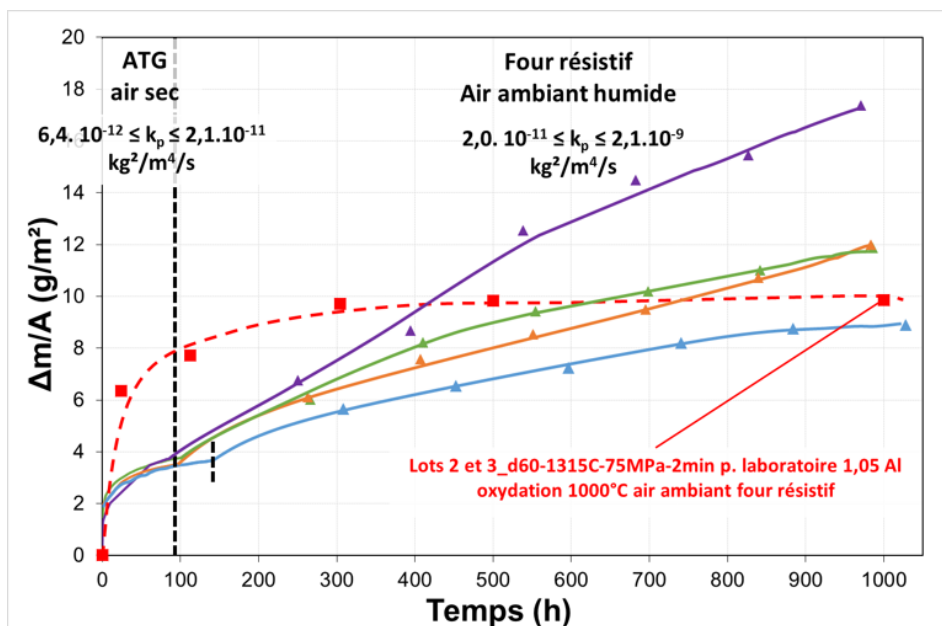


Figure 0-6 : Evolution du gain de masse par unité de surface d'échantillons du lot 4\_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 Al oxydés à 1000°C sous air sec dans un four ATG pendant environ 100h et transférés dans un four résistif pour un traitement thermique sous air ambiant jusqu'à 1000h – les données sont comparées à celles obtenues à l'issue d'un traitement thermique dans un four résistif à 1000°C pendant 1000h (courbe pointillés rouge) présenté précédemment en Figure IV-1

Les essais menés à 1000°C avec changement d'atmosphère après 100h de traitement thermique sous air sec mettent en évidence une transition de cinétiques d'oxydation lors du changement

d'atmosphère. En effet, lors de l'oxydation sous air sec, la constante parabolique d'oxydation est de l'ordre de  $10^{-11}$   $\text{kg}^2/\text{m}^4/\text{s}$  ce qui est en bon accord avec les résultats précédemment obtenus lors de l'oxydation de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  à  $1000^\circ\text{C}$ . Il est par ailleurs possible de constater que les gains de masse observés aux premiers stades d'oxydation sont plus élevés dans le cas d'une oxydation sous air ambiant (courbe pointillés rouge en Figure 0-6) que sous air sec ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus sous diverses atmosphères à  $800^\circ\text{C}$  et présentés en Figure 0-5. En revanche, lors d'une transition air sec  $\rightarrow$  air ambiant humide, la constante  $k_p$  est susceptible de gagner jusqu'à deux ordres de grandeur et d'atteindre  $10^{-9}$   $\text{kg}^2/\text{m}^4/\text{s}$ . La mise en place de cycles de refroidissement et de périodes de chauffage successives lors de la deuxième étape d'oxydation sous four résistif conventionnel ne suffit pas à expliquer la hausse de  $k_p$  observée puisque l'oxydation cyclique, à ces températures, n'engendre normalement pas de microfissures ou d'écaillage.

Ainsi, les différences de cinétiques d'oxydation observées dépendent directement de l'atmosphère employée et des différences de mécanismes attribuables à chaque atmosphère. Cependant, une caractérisation complète des échantillons testés est nécessaire afin de statuer sur les effets de l'atmosphère, l'oxydation étant fortement dépendante des caractéristiques microstructurales (taille de grains, porosité, rugosité, ...) comme précédemment étudié. Des travaux supplémentaires seront nécessaires afin de déterminer le rôle joué par la vapeur d'eau sur les mécanismes d'oxydation.

### ❖ Discussion sur l'influence de l'environnement

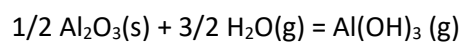
Les essais d'oxydation isotherme à  $800$  et à  $1000^\circ\text{C}$  menés sous air sec et sous air humide pour différents taux d'humidité relative mettent en avant la capacité, en présence de vapeur d'eau, de limiter la formation de  $\text{TiO}_2$  en surface des échantillons et de former majoritairement une couche dense et protectrice d'alumine. En revanche, à  $1000^\circ\text{C}$ , lors du passage air sec  $\rightarrow$  air ambiant, une transition de cinétique est constatée indiquant un changement des mécanismes d'oxydation et / ou un changement de la morphologie des oxydes formés (Figure 0-6). Une étude menée par Lin et al. (LIN ET AL. 2008) sur l'influence de l'atmosphère sur l'oxydation de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  et de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  entre  $500$  et  $1000^\circ\text{C}$  a montré l'effet délétère de la vapeur d'eau sur la résistance à l'oxydation à  $500$  et à  $600^\circ\text{C}$ , températures pour lesquelles l'oxyde formé en surface des phases MAX est peu cristallisé et caractérisé par de nombreuses fissures. En revanche, à plus haute température ( $T > 700^\circ\text{C}$ ), l'oxydation n'accélère que légèrement en présence de vapeur d'eau. Ces résultats sont en accord avec l'étude menée ici pour  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  (Figure 0-1). En effet, à  $1000^\circ\text{C}$ , une augmentation de cinétique est observée par ajout de vapeur d'eau et les gains de masse constatés sont plus importants mettant en évidence la formation d'une couche d'alumine plus dense. A  $800^\circ\text{C}$ , la diffusion d'aluminium est ralentie par

## Annexe 1 : Influence de l'humidité sur l'oxydation

---

rapport aux essais menés à 1000°C et donc le gain de masse provenant de l'oxydation du titane aux temps courts, retrouvé sous forme de nodules de TiO<sub>2</sub> plus nombreux lors de l'oxydation sous air sec que sous air humide (Figure 0-2-d et e), suffit à expliquer l'écart de prise de masse entre l'échantillon testé sous air sec et les échantillons testés sous atmosphère humide. Seule cette prise de masse initiale distingue les échantillons les uns des autres, les cinétiques mises en jeu pour les trois échantillons étant du même ordre de grandeur (Figure 0-1-a). Ainsi, la couche d'alumine formée en surface des échantillons testés à 800 et à 1000°C et la diminution du taux de TiO<sub>2</sub> en surface attestent d'une réduction de la diffusion du titane à travers la couche d'oxyde et donc d'une augmentation du processus d'oxydation par diffusion interne d'oxygène. Une étude menée par Chevalier et al. sur l'oxydation du composé intermétallique Fe<sub>3</sub>Al a permis de mettre en évidence un changement de cinétique opérant plus rapidement en présence de vapeur d'eau (CHEVALIER ET AL. 2009). Ce changement est attribué à une transformation plus rapide des alumines de transition formées aux premiers stades d'oxydation vers une alumine α protectrice permettant ainsi une réduction des cinétiques d'oxydation. Les essais d'oxydation de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> menés à 800°C sous air ambiant (four résistif) ont montré qu'à cette température, les premières heures d'oxydation sont marquées par la formation d'alumine amorphe tendant à cristalliser de manière à former une couche d'α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protectrice. Ainsi, de manière analogue à ce qui est observé pour les alliages Fe<sub>3</sub>Al, les plus faibles prises de masse et constantes paraboliques observées en atmosphère humide sont susceptibles d'être corrélées à une transition alumine amorphe → alumine α facilitée en présence de vapeur d'eau.

Un autre phénomène à prendre en considération réside dans l'effet néfaste joué par la vapeur d'eau sur les couches d'alumine α protectrices. En effet, Opila et al. ont mis en évidence une possible évaporation de l'oxyde d'aluminium en présence de vapeur d'eau (OPILA 2004; JACOBSON ET AL. 2005; OPILA ET AL. 2006; OPILA AND MYERS 2004) selon la réaction :



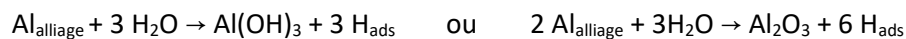
Celle-ci intervient généralement à des températures élevées (> 1300°C), pour des teneurs en eau élevées (50% H<sub>2</sub>O / 50% O<sub>2</sub>) et devient source de préoccupation pour des applications à longue durée de vie lorsque la pression partielle en hydroxyde d'aluminium dépasse 10<sup>-7</sup> MPa. Elle se traduit par une perte de masse continue à l'issue d'une prise de masse constatée au cours des premières heures. Dans le cas des essais d'oxydation menés sur Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> à 800 et à 1000°C, les teneurs en oxygène (18%) et en vapeur d'eau (12%) ainsi que les températures d'essais sont nettement inférieures à celles testées par Opila et al., c'est pourquoi on ne note pas de perte de masse visible. Cependant, il n'est pas exclu qu'une faible perte de masse imputable à l'évaporation d'une couche externe d'alumine soit compensée par un gain de masse plus élevé correspondant à l'oxydation d'aluminium par diffusion

## Annexe 1 : Influence de l'humidité sur l'oxydation

---

interne d'oxygène et d'eau. Cette hypothèse permettrait d'expliquer les gains de masses et constantes paraboliques plus faibles observés à 800°C malgré une diminution du coefficient  $n$  avec le taux d'humidité, coefficient caractérisant des cinétiques de diffusion plus rapides. A 1000°C, la diffusion des ions aluminium est intensifiée dès les premiers stades et la formation d'une couche d'alumine  $\alpha$  continue est facilitée accélérant, sous air sec, le processus de structuration de l'alumine sous forme de grains équiaxes externes et de grains colonnaires au contact de la phase MAX. Ainsi, sous atmosphère humide, une faible évaporation des grains d'alumine équiaxes externes dès les premiers instants pourrait mener à une absence de grains colonnaires expliquant les constantes paraboliques plus élevées. Cependant, cette hypothèse seule ne permet pas d'expliquer le coefficient  $n$  plus élevé dans le cas de l'essai mené sous air sec. Des observations supplémentaires sont à envisager afin d'étudier plus en détail la morphologie des grains d'alumine formés en surface des échantillons.

Enfin, Smialek et al. ont mis en évidence le caractère néfaste joué par l'hydrogène, apporté par les molécules d'eau, sur la cohésion de la couche d'alumine  $\alpha$ . Ceci se traduit par la formation de fissures et d'écaillage (« desktop spallation »), généralement constatés à l'issue du refroidissement, par infiltration d'hydrogène à l'interface couche d'oxyde / matériau (SMIALEK 2011; SMIALEK 2006). Cet écaillage fait intervenir une réaction de réduction de l'eau par l'aluminium présent en surface du matériau. Cette réaction peut être décrite par les équations suivantes :



L'hydrogène est ainsi adsorbé en surface de l'alliage. Cette réaction est facilitée par une différence de coefficient de dilatation thermique entre la couche d'alumine et l'alliage générant des forces attractives pour l'hydrogène pénétrant jusqu'à l'interface oxyde / matériau. Une fois la concentration seuil atteinte, des décohésions et des zones d'écaillage sont observées en surface du matériau. Dans la présente étude, aucun signe d'écaillage n'a pu être observé. Cependant, l'oxydation catastrophique de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  n'a pu être observée que pour des essais conduits sous atmosphère humide et a été mise en évidence pour la majorité des essais d'oxydations cycliques menés à 800°C comme à 1000°C. Ainsi, le changement de morphologie d'oxydes constaté au cours de l'oxydation, manifesté par le passage d'une couche d'alumine protectrice vers la formation simultanée de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , peut provenir d'une décohésion partielle de l'interface phase MAX / alumine ne menant cependant pas à un écaillage total du fait des faibles différences de coefficients de dilatation thermiques des deux espèces chimiques. Cependant, une telle décohésion peut être à l'origine d'une modification des équilibres de diffusion mis en place et ainsi d'une modification de la structure de la couche d'oxyde formée. Cette hypothèse permet par ailleurs d'expliquer pourquoi l'oxydation catastrophique n'intervient pas au même

## Annexe 1 : Influence de l'humidité sur l'oxydation

---

moment pour tous les échantillons, la diffusion de l'eau et le processus de décohésion étant fortement dépendants des conditions opératoires.

Par ailleurs, le changement de cinétique constaté lors des essais d'oxydation menés à 1000°C sous air sec pendant 100h puis sous air ambiant humide jusqu'à 1000h (voir Figure 0-6) est susceptible d'être relié à une modification des mécanismes d'oxydation par intensification de l'oxydation interne de la phase MAX comme précédemment observé par Lin et al (LIN ET AL. 2008).

### ❖ **Bilan**

L'impact des conditions opératoires telles que l'atmosphère d'oxydation employée a été étudié afin de déterminer l'influence de la vapeur d'eau sur les cinétiques d'oxydation et sur la nature des oxydes formés. Les différents essais mis en œuvre à 800 et à 1000°C ont permis de montrer que la formation de nodules de TiO<sub>2</sub> en surface est limitée lors de l'emploi d'une atmosphère humide, privilégiant ainsi la formation d'une couche dense d'alumine protectrice.

---

---

## Annexe 2 : Mesure dynamique du module d'Young par méthode vibratoire

---

---

### ❖ Principe de mesure

Plusieurs essais de mesure de module d'Young par une méthode dynamique résonante ont été réalisés au cours de cette étude. Cette méthode repose sur la mesure de la fréquence propre de résonance d'échantillons subissant une excitation mécanique en flexion libre sur fils (ASTM STANDARD 2001).

Le dispositif utilisé dans le cadre de ces essais met en œuvre des échantillons parallélépipédiques (lames) maintenus dans une tête de mesure par deux fils d'acier situés de part et d'autre de chaque extrémité de la lame à une distance de  $0,224 L$  (avec  $L$  la longueur de la lame), c'est-à-dire, aux nœuds de vibration (voir Figure 0-1 a et b). Le module d'Young mesuré ici est un module longitudinal. La source excitatrice est constituée d'une électrode de tantale. A l'approche de l'échantillon, l'électrode génère une capacité entre les deux éléments. Ce même montage permet la mesure de la fréquence de résonance de la lame résultant de son excitation mécanique (voir Figure 0-1 c et d).

Les lames de dimension  $30 \times 5 \times 1,5 \text{ mm}^3$  sont polies manuellement grossièrement au préalable afin d'éliminer la couche carbonée formée au cours de leur usinage par électroérosion. Le dispositif expérimental représenté ci-dessous permet de travailler à température ambiante et jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$ . Les mesures s'effectuent donc sous vide secondaire ( $10^{-5}$  mbar) afin de s'affranchir de l'oxydation des différents composants. Une vitesse de chauffage de  $2^\circ\text{C} / \text{min}$  a été appliquée au cours de ces essais.

Le module d'Young longitudinal est, dans ces conditions, donné par la formule :

$$E = 0,9465 \left( \frac{m f_f^2}{l} \right) \left( \frac{L^3}{e^3} \right) T_1$$

avec  $m$  la masse de la lame,  $f_f$  la fréquence de résonance,  $l$  la largeur de l'échantillon,  $L$  sa longueur,  $e$  son épaisseur et  $T_1$  un facteur correctif.

Pour  $L/e \geq 20$ , on obtient  $T_1 \approx 1$  permettant ainsi la simplification de l'équation précédente :

$$E = 0,9465 \frac{\rho f_f^2 L^4}{e^2}$$

avec  $\rho$  la masse volumique de l'échantillon mesurée par triple pesée.

## Annexe 2 : Mesure dynamique du module d'Young par méthode vibratoire

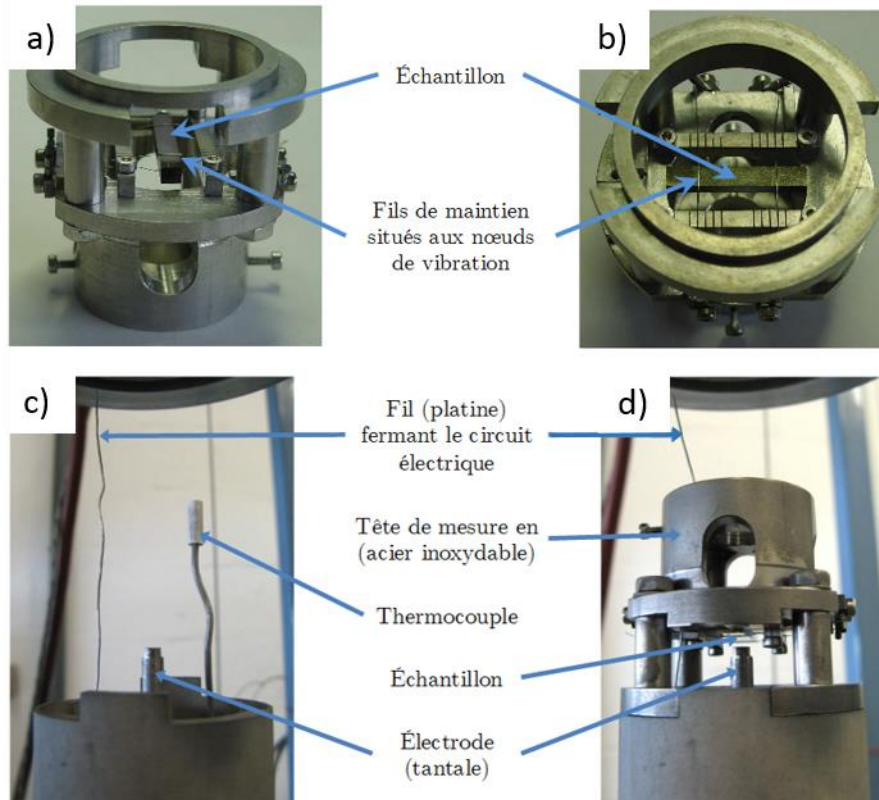


Figure 0-1 : Dispositif expérimental de mesure dynamique du module d'Young par la méthode vibratoire - Tête de mesure vue a) de profil - b) de dessus - système électrostatique capacitif c) sans tête de mesure et d) avec tête de mesure (TATAT 2012)

Cette méthode présente l'avantage d'être non destructive et elle permet une mesure de module sur un large domaine de températures.

### ❖ Résultats expérimentaux

L'échantillon de  $Ti_3AlC_2$  testé dans le cadre de cette étude a été prélevé au sein du lot [2\\_d60-1315C-75MPa-2min\\_1 p. laboratoire 1,05 Al](#). Un taux de porosité fermée d'environ 2,7% a été mesuré au sein de l'échantillon en amont de l'expérimentation. Des mesures de module d'Young ont pu être effectuées de la température ambiante jusqu'à une température de 1000°C. Les résultats obtenus sont représentés en Figure 0-2.



## Annexe 2 : Mesure dynamique du module d'Young par méthode vibratoire

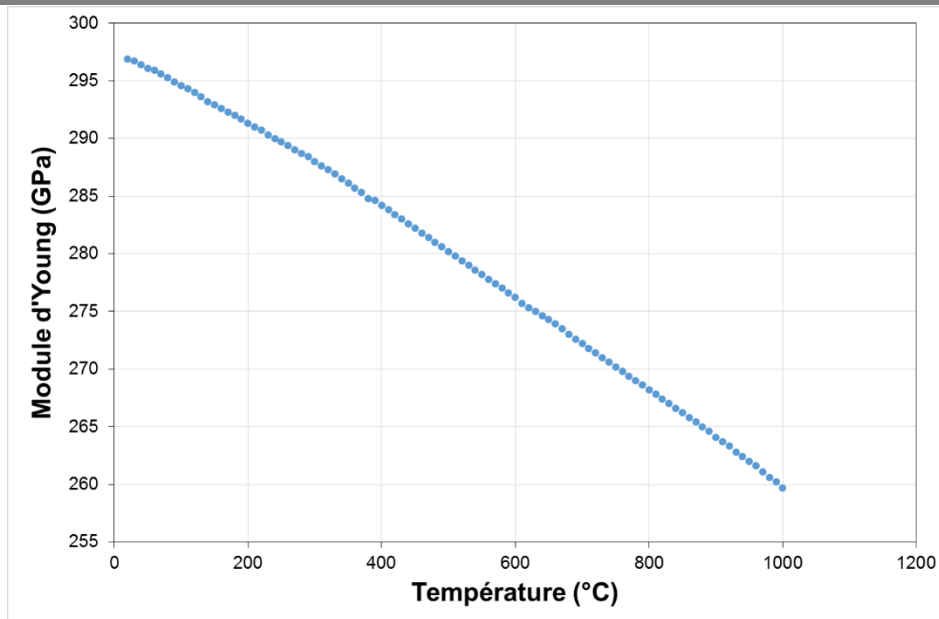


Figure 0-2 : Variation du module d'Young en fonction de la température mesuré par méthode vibratoire

Un module d'Young de 297 GPa a été mesuré à température ambiante ce qui est en bon accord avec les données de la littérature obtenues à partir d'échantillons à microstructure gros grains (élaboration par compaction isostatique à chaud) (FINKEL, BARSOUM, AND EL-RAGHY 2000).

Une faible variation de module est constatée sur le domaine de température considéré ce qui indique une bonne conservation des propriétés mécaniques à haute température. Des essais supplémentaires seront nécessaires afin d'évaluer l'influence de la microstructure (teneurs en phases secondaires, étain en site A de la maille cristallographique) sur la mesure du module d'Young.



## Annexe 3 : Données expérimentales de fluage traction

Lot de matière	$\sigma_0$ (MPa)	T (°C)	Durée de vie (h)	Déformation (%)	Vitesse de fluage (s <sup>-1</sup> )	Remarque
1_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 AI	160	900	114,18	4,9	9,56E-08	
	140	900	325,3	7,5	6,47E-08	Essai interrompu
	200	900	41	2,9	1,59E-07	
2_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 AI	80	1000	40,4	22,8	1,28E-06	
	60	1000	115,9	46,4	6,58E-07	
	100	1000	15,1	15	2,33E-06	
	45	1000	276,7	54,7	3,57E-07	
3_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 AI	280	800	0	/	/	Rupture instantanée au montage
	200	800	725,2	3,0	1,12E-08	
	210	800	0,96	0,4	1,24E-06	
	180	800	521,0	1,6	4,44E-09	Essai interrompu
4_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 AI	140	900	52,4	2,7	9,61E-08	
d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1,05 AI	140	900	222,7	15,8	1,65E-07	
<b>d60-1330C-60MPa-5min p. laboratoire 1 AI</b>	140	900	343,5	8,8	8,08E-08	
<b>d60-1330C-30MPa-7min p. laboratoire 1,05 AI</b>	140	900	32,6	2,3	1,48E-07	
5_d60-1315C-75MPa-2min p. laboratoire 1,05 AI	140	900	117,2	5,6	9,50E-08	
d60-1315C-75MPa-2min p. industrielle	140	900	31,6	4,3	2,93E-07	
	45	1000	170,2	16,7	1,78E-07	
	80	1000	13	5,9	1,10E-06	
	80	900	931,8	18,1	4,67E-08	
d60-1360C-75MPa-2min_I p. laboratoire 1,05 AI	140	900	146,7	5,8	8,39E-08	
	140	950	22,9	4,6	4,61E-07	
	140	850	1045,2	7,9	1,52E-08	
3_d60-1315C-75MPa-2min_I p. laboratoire 1,05 AI	45	1000	1256,1	28,4	5,36E-08	fluage traction sous vide

Le code couleur introduit dans ce tableau indique des lots de matière densifiés dans des conditions similaires.





### **Relations microstructure, propriétés mécaniques et résistance à l'oxydation de la phase MAX Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>**

L'allègement des structures est devenu un enjeu majeur pour les industries du transport. Afin de répondre à cette demande, une stratégie de recherche d'élaboration de nouveaux matériaux, présentant des propriétés spécifiques égalant *a minima* les propriétés des matériaux en service, a été mise en place. C'est dans ce contexte général que s'inscrivent ces travaux sur la phase MAX Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. La tenue à l'oxydation et les propriétés en traction et en fluage traction à haute température (800-1000°C) ont été évaluées pour des échantillons élaborés au cours de cette étude par métallurgie des poudres (frittage naturel + frittage flash). Les différents essais menés en oxydation ont montré l'existence de deux comportements (oxydation passivante ou catastrophique suivant la nature des oxydes formés) majoritairement contrôlés par les caractéristiques microstructurales des échantillons (taille de grains, nature des éléments en site A, rugosité et porosité). Les premiers essais de fluage traction réalisés sur la phase MAX Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> ont souligné la bonne ductilité de ces matériaux. De plus, les propriétés spécifiques sont comparables, voire dépassent, celles de superalliages polycristallins et d'aluminures de titane. Une étude multi-échelle a mis en évidence une déformation se produisant par glissement aux joints de grains à 900 et 1000°C et par mouvement de dislocations à 800°C. Un endommagement de type cavitation accompagné par des phénomènes d'oxydation de fissures en surface des fûts a été mis en lumière.

Mots clés : phases MAX, frittage flash, haute température, oxydation, fluage traction

### **Relationships between microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX phase**

The lightening of structures has become a major challenge for transport industries. New materials with, at least, equivalent specific properties to currently used materials have been designed in order to cope with this challenge. In this regard, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX phase has been studied. The high temperature (800-1000°C) oxidation resistance and tension and tensile creep properties were assessed for Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> samples elaborated using a powder metallurgy process (pressureless sintering + spark plasma sintering). The various oxidation tests pointed out two different behaviors (protective oxidation or catastrophic one depending on the grown oxides nature) mainly controlled by samples microstructural features (grains size, elements on A site, roughness and porosity). The first tensile creep tests ever performed on Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX phase indicates the high ductility of these materials whose specific properties reach or surpass those of polycrystalline superalloys and titanium aluminides. A multi-scale study highlights deformation mechanisms occurring through intergranular sliding at 900 and 1000°C and through dislocations glide at 800°C. Damage mechanisms occurring through cavitation supported by crack oxidation phenomena on gauge length surface were also underlined.

Keywords: MAX phases, spark plasma sintering, high temperature, oxidation, tensile creep