



HAL
open science

Étude des mécanismes d'oxydation à haute température de la phase MAX Ti₂AlC - relation microstructure et résistance à l'oxydation

Bertrand Levraut

► **To cite this version:**

Bertrand Levraut. Étude des mécanismes d'oxydation à haute température de la phase MAX Ti₂AlC - relation microstructure et résistance à l'oxydation. Matériaux. Université de Poitiers, 2020. Français. NNT : 2020POIT2268 . tel-03542556

HAL Id: tel-03542556

<https://theses.hal.science/tel-03542556>

Submitted on 25 Jan 2022

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 :

Bertrand Levraut

Etude des mécanismes d'oxydation à haute température de la phase MAX Ti_2AlC – relation microstructure et résistance à l'oxydation

Directeurs de Thèse : S. Dubois, V. Brunet et P. Chartier

Soutenue le 14 Octobre 2020 à 14h

devant la Commission d'Examen

JURY

G. Bonnet	Professeur des Universités, Université de La Rochelle	Rapporteur
D. Vrel	Directeur de recherche au CNRS, LSPM, Université Sorbonne Paris Nord	Rapporteur
S. Le Gallet	Maitre de conférences, Université de Bourgogne	Examineur
A. Joulain	Professeure des Université, Université de Poitiers	Examineur
V. Brunet	Maitre de conférences, Université de Poitiers	Examineur
S. Dubois	Professeur des Universités, Université de Poitiers	Examineur

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont le résultat d'une aventure à la fois scientifique et humaine de quatre ans. Ces quatre années ont été riches en échanges, collaborations et rencontres qui ont permis l'aboutissement de cet écrit. Je tiens à remercier tout d'abord d'une manière générale l'ensemble des personnes que j'ai croisé et avec qui j'ai pu discuter au détour d'un couloir et parfois autour d'une table ou d'un verre (ou plusieurs cela va sans dire) ou à la machine à café ou toutes personnes avec qui j'ai collaboré notamment Nicolas Pradeilles de l'IRCER.

Je tiens à remercier particulièrement Anne-Marie sans qui les jours de polissage d'échantillons n'auraient pas eu le même goût sans le Jazz qui résonnait dans la salle et les nombreuses conversations le plus souvent guère scientifique. Je remercie aussi le personnel technique et plus particulièrement Patrick et Claude sans qui j'aurais eu de sévère difficulté à avoir des échantillons magnifiquement rectifiés ainsi que Kevin qui m'a sorti un nombre non négligeable de fois de la mouise avec l'HIP qui n'en fait des fois vraiment qu'à sa tête. Un grand merci à Marie-Noëlle pour ses talents de couturière qui ont sauvé un tee-shirt de rugby, et ça, ça n'a pas de prix !! Bien sûr je la remercie aussi pour tous les aspects informatiques qui ont été nombreux au cours de ces 4 années.

Maintenant je vais passer aux remerciements qui me tiennent le plus à cœur en commençant par mes encadrants Sylvain, Véronique et Patrick.

Sylvain, Véronique, Patrick, je vous remercie énormément pour votre soutien et de m'avoir fait confiance tout le long de ces quatre années passées ensemble. Ces 4 années ont été riches en enseignement et de moments agréables. J'estime être chanceux d'avoir pu intégrer une équipe telle que la vôtre. Merci beaucoup pour votre patience et vos conseils.

Parlons rugby maintenant, au cours de cette thèse afin d'échapper à la folie, j'ai commencé le rugby en club au sein du PEC Rugby. Bien plus qu'un club, vous êtes devenu une famille dès ma première année avec vous. Entre entraînements, matchs, 3^{ème} mi-temps et soirées raclettes sous des airs de musette, je ne compte plus les fous rires et les bons moments !! Et je ne parle pas des soirées d'après entraînements, des tournois et des week-ends passés ensemble il y aurait beaucoup trop de choses à dire surtout si on ajoute des tomates à l'équation...

Un grand merci à mes colocs, Thomas alias La Plante et Tiphaine pour me supporter au quotidien depuis 2 ans environ sans qui, avec Théo, le confinement de mars 2020 aurait, pas eu le même goût entre les plats en sauces, les ruées de Belle Cabresse, de jus de fruit antillais et jeux de pirates...

Je remercie aussi mes parents pour m'avoir soutenu dans mes études et d'être toujours présents dans les meilleurs comme dans les pires moments. Je ne vous remercierai peut-être jamais assez !!

Je terminerai ces remerciements avec les 3 personnes qui m'ont supporté dans le même bureau avec mes bêtises et mes frasques pendant environ 4 ans, Julien, Dimitri et Clarisse. Je vous remercie pour tous ces moments partagés ensemble entre conversation scientifique, belotte endiablée et surtout les gros craquages du soir. Cette thèse nous l'avons vécu ensemble et je ne pense pas que j'aurai pu trouver meilleurs compagnons de voyages !!!

Table des matières

Table des matières	1
Introduction	7
Chapitre I : Etat de l'art	13
I. Généralités sur les phases MAX.....	15
II. Les différentes méthodes d'élaboration de la phase MAX Ti_2AlC	17
II.1. Elaboration d'échantillons massifs de Ti_2AlC	17
II.1.1. Synthèse par combustion auto-propagée à haute température.....	17
II.1.2. Elaboration par compression uniaxiale à chaud (CUC).....	18
II.1.3. Elaboration par compression isostatique à chaud (CIC).....	19
II.1.4. Elaboration par frittage flash.....	20
II.2. Voies indirectes d'élaboration d'échantillons denses.....	21
II.2.1. Elaboration de poudres de phases MAX.....	21
II.2.1.a. La mécanosynthèse.....	21
II.2.1.b. Frittage naturel réactif de poudres.....	23
II.2.1.c. Méthodes des sels fondus.....	25
II.2.2. Densification des poudres de phases MAX.....	27
III. Oxydation des phases MAX alumino-formeuses.....	29
III.1. Nature des oxydes formés et microstructures des couches d'oxydes observées sur Ti_2AlC	30
III.1.1. Nature des oxydes formés.....	30
III.1.2. Microstructure des couches d'oxydes.....	31
III.1.2.a. Oxydation des phases MAX Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 entre 900°C et 1300°C.....	31
III.1.2.b. Oxydation à des températures supérieures à 1300°C.....	35
III.2. Cinétiques d'oxydation : différentes lois de comportement.....	37
III.2.1. Cinétique linéaire.....	39
III.2.2. Cinétiques parabolique et cubique.....	39
III.2.2.a. Cinétique parabolique.....	39
III.2.2.b. Cinétique cubique.....	40
III.3. Impact de la microstructure des phases MAX alumino-formeuses sur la résistance à l'oxydation.....	41
III.3.1. Rôle de la texture et de l'orientation cristalline.....	41
III.3.2. Autres aspects microstructuraux.....	47
III.3.2.a. Impuretés.....	47
III.3.2.b. Porosité.....	48
III.3.2.c. Taille de grains.....	52
Références :	55

Chapitre II : Techniques expérimentales	61
I. Elaboration des échantillons massifs de Ti_2AlC	63
I.1. Synthèse et densification simultanées par compression isostatique à chaud (CIC)	63
I.1.1. Préparation des mélanges de poudres	63
I.1.2. Compression isostatique à chaud	64
I.1.2.a. Principe de fonctionnement	64
I.1.2.b. Equipement et conditions expérimentales.....	64
I.2. Synthèse de poudre de Ti_2AlC et densification par frittage flash	65
I.2.1. Synthèse de poudre de Ti_2AlC par frittage naturel	65
I.2.2. Broyage des poudres de Ti_2AlC	65
I.2.3. Densification des poudres de Ti_2AlC par frittage flash.....	67
I.2.3.a. Généralités	67
I.2.3.b. Appareillage et conditions expérimentales	68
II. Oxydation à haute température de la phase MAX Ti_2AlC	69
II.1. Appareillage d'analyse thermogravimétrique.....	69
II.2. Conditions d'oxydation	70
II.3. Analyse des cinétiques d'oxydation	70
III. Caractérisation microstructurale	72
III.1. Microscopie optique et interférométrie optique	72
III.1.1. Intérêt	72
III.1.2. Préparation de la surface	73
III.1.3. Interférométrie optique	73
III.1.4. Microscopie optique et analyse d'images.....	74
III.1.4.a. Distribution en taille de grains	74
III.1.4.b. Détermination quantitative des phases secondaires et de la porosité.....	77
III.2. Microanalyse en microscopie électronique à balayage : EDS et WDS	79
III.2.1. Intérêts et principes des microanalyses EDS et WDS	79
III.2.2. Systèmes et conditions opératoires.....	80
III.3. Microscopie électronique en transmission.....	82
III.3.1. Intérêt	82
III.3.2. Préparation des lames minces.....	82
III.3.3. Equipements et conditions opératoires	83
III.4. Diffraction des électrons rétrodiffusés : EBSD	84
III.4.1. Intérêt et principe de la technique	84
III.4.2. Dispositifs et conditions expérimentales.....	85
III.4.3. Traitement des cartographies EBSD.....	86
III.5. Diffraction des rayons X : Affinement de Rietveld.....	87
III.5.1. Intérêt	87

III.5.2. Protocole d'affinement de Rietveld : utilisation du logiciel MAUD.....	87
---	----

Références.....88

Chapitre III : Elaboration et caractérisation microstructurale de la phase MAX Ti₂AlC 91

I. Synthèse d'échantillons massifs de Ti₂AlC à gros grains par Compression Isostatique à Chaud..... 95

I.1. Optimisation de la synthèse des échantillons massifs de Ti₂AlC.....95

I.1.1. Effet de la stœchiométrie en carbone.....95

I.1.2. Effet de la granulométrie de la poudre de carbure de titane99

I.1.3. Optimisation des paramètres de frittage réactif par compression isostatique à chaud et de la composition du mélange de poudres..... 102

I.1.4. Bilan optimisation de la synthèse des échantillons massifs de Ti₂AlC par CIC.....105

I.2. Caractérisation des échantillons massifs de Ti₂AlC106

I.2.1. Analyse des diffractogrammes par affinement de Rietveld106

I.2.2. Observations MEB et analyses EDXS.....107

I.2.3. Mesure de la taille des grains par analyse d'images110

I.2.3.a. Microscopie optique en lumière polarisée et analyse d'images.....110

I.2.3.b. Analyse par EBSD114

I.2.4. Mesure de la densité des échantillons massifs120

I.3. Conclusion120

II. Synthèse indirecte d'échantillons massifs de Ti₂AlC à petits grains 122

II.1. Synthèse et caractérisation microstructurale des poudres de Ti₂AlC élaborées par frittage naturel.....122

II.1.1. Etude de la composition du mélange réactionnel de poudres et de la granulométrie du carbure de titane122

II.1.2. Optimisation des paramètres de frittage naturel.....124

II.1.3. Obtention d'une poudre de phase MAX Ti₂AlC à pureté optimisée.....127

II.1.4. Conclusion.....127

II.2. Broyage de la poudre de Ti₂AlC.....128

II.2.1. Choix du cycle de broyage128

II.2.2. Taille des cristallites et pureté des poudres de Ti₂AlC broyées.....131

II.3. Densification par frittage flash de la poudre de Ti₂AlC132

II.3.1. Choix des paramètres étudiés et plan d'expériences133

II.3.2. Caractérisation des échantillons de Ti₂AlC massifs denses obtenus par frittage flash.....134

II.3.2.a. Analyse des impuretés134

II.3.2.b. Densité relative138

II.3.3. Etude des effets des facteurs et de leur réponse138

II.3.4. Conclusion sur l'élaboration des échantillons denses obtenus par frittage flash142

II.4. Caractérisation de la microstructure par analyse d'images143

II.5. Bilan de la synthèse indirecte d'échantillons massifs de Ti_2AlC à petits grains.....	146
III. Comparaison des microstructures obtenues pour les deux types d'échantillons massifs.....	148
III.1. Tailles de grains.....	148
III.2. Impuretés.....	149
III.3. Densité relative.....	150
Références.....	152
Chapitre IV : Etudes des mécanismes d'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC	155
I. Influence de l'état de surface sur les premiers stades d'oxydation.....	157
I.1. Caractérisation de la rugosité de surface des échantillons selon le procédé de polissage.....	157
I.2. Etat de surface et oxydation.....	159
I.2.1. Caractérisation des oxydes formés selon la rugosité de la surface.....	159
I.2.1.a. Echantillons élaborés par CIC.....	159
I.2.1.b. Echantillons densifiés par frittage flash.....	161
I.2.2. Etude des cinétiques d'oxydation.....	164
I.2.2.a. Cinétique d'oxydation des échantillons synthétisés par CIC (voie directe).....	164
I.2.2.b. Cinétique d'oxydation des échantillons densifiés par frittage flash (voie indirecte).....	165
I.2.3. Bilan.....	166
I.3. Etude de l'impact du taux d'écrouissage sur la résistance à l'oxydation.....	166
I.3.1. Préparation des échantillons.....	166
I.3.2. Etude des cinétiques d'oxydation.....	167
I.3.3. Caractérisation des échantillons CIC.....	169
I.4. Conclusion.....	170
II. Influence de la microstructure sur la résistance à l'oxydation de Ti_2AlC	171
II.1. Effet de la taille des grains sur la résistance à l'oxydation.....	171
II.1.1. Caractérisation des produits d'oxydation et cinétique d'oxydation des échantillons élaborés par CIC.....	172
II.1.1.a. Cinétique d'oxydation.....	172
II.1.1.b. Caractérisation des produits d'oxydation.....	173
II.1.1.c. Aspect cinétique et comparaison des premiers stades d'oxydation avec la littérature.....	175
II.1.1.d. Bilan.....	180
II.1.2. Caractérisation des produits d'oxydation et des cinétiques d'oxydation des échantillons densifiés par frittage flash.....	181
II.1.2.a. Cinétiques d'oxydation.....	181
II.1.2.b. Caractérisation des produits d'oxydation.....	183
II.1.2.c. Aspect cinétique et comparaison avec la littérature.....	186

II.1.2.d. Bilan	187
II.2. Impact des impuretés et des défauts	188
II.2.1. Caractérisation des impuretés au MEB-FEG avant et après oxydation.....	188
II.2.1.a. Impuretés et oxydation au sein des échantillons élaborés par CIC.....	189
II.2.1.b. Impuretés et oxydation au sein des échantillons densifiés par frittage flash	193
II.2.1.c. Bilan sur l'impact des impuretés en oxydation	195
II.2.2. Influence des défauts sur les produits d'oxydation	196
II.3. Conclusion : relation microstructure et résistance à l'oxydation de Ti_2AlC	200
II.3.1. Influence de la taille de grains	200
II.3.2. Effet des impuretés et des défauts	200
Références :	201
Conclusions générales et perspectives.....	203

Introduction

Durant les dernières décennies, les industries ont dû faire face à de nouveaux challenges dans le domaine des matériaux structuraux à hautes températures. Afin de répondre aux défis techniques, technologiques ou environnementaux de demain, le développement de nouveaux matériaux est devenu un enjeu important du secteur aéronautique. Dans ce contexte, les acteurs du domaine aéronautique mettent en place de nouvelles stratégies, avec les laboratoires de recherche, afin de trouver des solutions aux diverses problématiques.

L'une de ces problématiques concerne le développement de nouveaux matériaux avec pour objectif l'augmentation du rendement des moteurs, l'allègement des structures et la nécessité de s'affranchir de certaines substances controversées. Le développement d'un nouveau matériau est un processus long qui nécessite de franchir plusieurs étapes. La première étape consiste à identifier la nature du matériau à développer en lien avec les applications visées. Les matériaux composites à matrice céramique (CMC) semblent être les plus prometteurs car résistants à des variations de températures élevées et à un environnement agressif. Toutefois, leur coût demeure élevé et leur durabilité en atmosphère humide est médiocre. D'autres classes de matériaux sont donc envisagées comme les phases MAX. Les phases MAX, découvertes dans les années 60 par Jeitschko et *al.* [1], sont des carbures ou des nitrures ternaires présentant une structure cristallographique hexagonale lamellaire particulière, avec une forte anisotropie cristallographique ($4 < c/a < 8$) laissant présager une anisotropie des propriétés physiques et/ou physico-chimiques associées (transport électronique, mécanique, oxydation, etc...). Leur structure particulière comporte plusieurs types de liaisons, à savoir des liaisons métalliques et des liaisons covalentes. Ainsi, les phases MAX combinent certaines caractéristiques des céramiques [2], [3] et certaines propriétés des métaux [4]. Ces phases présentent, entre autres, des conductivités thermique et électrique élevées ainsi qu'une bonne tenue à la corrosion/oxydation à haute température. Ces propriétés combinées à leur faible densité (comparativement à celle des superalliages) en fait des matériaux répondant aux différents objectifs environnementaux exposés précédemment en lien avec l'allègement des structures. Ainsi, les phases MAX constituent une alternative intéressante et pourraient être utilisées comme échangeurs thermiques, buses de brûleurs ou plus globalement dans l'environnement des turbines [5], [6], [7].

La deuxième étape du développement d'un nouveau matériau consiste à étudier et à comprendre le comportement de ce dernier lorsqu'il est soumis à des conditions réelles d'utilisation en laboratoire, à partir d'échantillons de petites dimensions. Dans le cas des phases MAX, ces dernières sont étudiées à haute température sous air. L'oxydation est un phénomène bien connu dépendant de nombreux paramètres hérités du mode d'élaboration du matériau comme la géométrie, la microstructure, *etc* [8], [9]. Les phases Ti_3AlC_2 et Ti_2AlC du système Ti-Al-C sont dites alumino-formeuses [10]. Ces phases montrent une aptitude relativement bonne à la résistance à l'oxydation entre 800 et 1300°C [11]–[13] avec la formation d'une couche passivante homogène et adhérente d'alumine. Cependant, différents travaux tels que ceux de G.M. Song et *al.* [14] sur les premiers stades d'oxydation de la phase Ti_3AlC_2 , X. Li et *al.* sur le comportement en oxydation de longue durée de Ti_3AlC_2 [15], Barsoum et *al.* sur le comportement en oxydation des phases $Ti_{n+1}AlX_n$ [11] et plus récemment les travaux de thèse d'Elodie Drouelle [16] ont montré que la phase Ti_3AlC_2 peut présenter un comportement en oxydation catastrophique lié à la formation d'une couche d'alumine et de rutile non protectrice. La microstructure de la phase MAX (taille de grains, impuretés...) semble aussi avoir un impact sur son comportement en oxydation. Ainsi, il apparaît nécessaire de comprendre l'influence des différents paramètres microstructuraux sur le comportement en oxydation à haute température de ces matériaux afin de les contrôler en vue d'applications futures.

Cette thèse s'inscrit donc comme la suite des travaux menés par Elodie Drouelle sur la résistance à l'oxydation de la phase Ti_3AlC_2 . Dans le cadre de mon travail, la phase Ti_2AlC a été préférée à la

phase Ti_3AlC_2 car elle est plus riche en aluminium et donc susceptible de favoriser la formation d'alumine protectrice sous air à haute température. De plus, la phase MAX Ti_2AlC a une densité plus faible que celle de Ti_3AlC_2 constituant un argument supplémentaire pour de potentielles applications dans l'aéronautique.

Ce manuscrit porte sur l'influence de la microstructure de la phase MAX Ti_2AlC , élaborée par métallurgie des poudres, sur son comportement en oxydation sous air à haute température. Ce manuscrit est composé de quatre chapitres.

Le premier chapitre constitue un état de l'art sur les phases MAX et sur les principales propriétés spécifiques à leur structure cristalline, avec une attention particulière portée sur la phase Ti_2AlC , objet de ce travail de thèse. Les techniques d'élaboration d'échantillons massifs de Ti_2AlC les plus communément utilisées ainsi que les diverses études portant sur la résistance à l'oxydation de ce matériau sont présentées et discutées.

Le deuxième chapitre décrit les différentes techniques expérimentales utilisées pour élaborer la phase MAX Ti_2AlC par métallurgie des poudres, pour étudier son comportement à l'oxydation, et pour caractériser sa microstructure ainsi que celle des produits d'oxydation associés.

Le troisième chapitre est dédié à l'élaboration et à la caractérisation de la phase Ti_2AlC selon deux voies de synthèse distinctes visant à obtenir deux microstructures avec des tailles de grains différentes :

- Synthèse directe par compression isostatique à chaud,
- Synthèse indirecte par frittage naturel de poudre et densification par frittage flash.

Ce chapitre s'attache à présenter les conditions d'élaboration optimales et à décrire la microstructure de la phase MAX notamment en termes de taille de grains, de nature et de quantité d'impuretés et de densité selon la voie de synthèse choisie.

Le quatrième chapitre porte sur l'étude du comportement en oxydation de la phase Ti_2AlC en fonction de la microstructure et de l'état de surface des échantillons élaborés par métallurgie des poudres. L'influence sur la résistance à l'oxydation de différents paramètres microstructuraux sont évalués tels que l'écroûissage, la taille de grains, la nature des impuretés, la présence de microfissures et de porosité. Le rôle de chaque paramètre sur la résistance à l'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC est alors discuté.

Enfin, un bilan des résultats majeurs de ces travaux de thèse est présenté et des perspectives sont proposées.

Références

- [1] W. Jeitschko, Nowotny, "Die kristallstruktur von Ti_3SiC_2 - ein neuer komplexcarbid-typ.," vol. 171, no. 1965, 1966.
- [2] Z. J. Lin, M. S. Li, J. Y. Wang, and Y. C. Zhou, "Influence of water vapor on the oxidation behavior of Ti_3AlC_2 and Ti_2AlC ," *Scr. Mater.*, vol. 58, no. 1, pp. 29–32, 2008, doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.09.011.
- [3] X. H. Wang, F. Z. Li, J. X. Chen, and Y. C. Zhou, "Insights into high temperature oxidation of Al_2O_3 -forming Ti_3AlC_2 ," *Corros. Sci.*, vol. 58, pp. 95–103, 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.01.011.
- [4] M. W. Barsoum and M. Radovic, "Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 195–227, 2011, doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100448.
- [5] M. W. Barsoum, "The $\text{M}_{\text{N}+1}\text{AX}_\text{N}$ phases: A new class of solids," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 28, no. 1–4, pp. 201–281, 2000, doi: 10.1016/s0079-6786(00)00006-6.
- [6] Z. M. Sun, "Progress in research and development on MAX phases: A family of layered ternary compounds," *Int. Mater. Rev.*, vol. 56, no. 3, pp. 143–166, 2011, doi: 10.1179/1743280410Y.0000000001.
- [7] J. L. Smialek, "Oxidation of Al_2O_3 Scale-Forming MAX Phases in Turbine Environments," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 3, 2018, doi: 10.1007/s11661-017-4346-9.
- [8] A. T. Fromhold, "Theory of Metal Oxidation," *Theory Met. Oxid.*, pp. 1–16, 1976.
- [9] S. Mrowec, "On the mechanism of high temperature oxidation of metals and alloys," *Corros. Sci.*, vol. 7, no. 9, pp. 563–578, 1967.
- [10] D. J. Tallman, B. Anasori, and M. W. Barsoum, "A critical review of the oxidation of Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 and Cr_2AlC in Air," *Mater. Res. Lett.*, vol. 1, no. 3, pp. 115–125, 2013, doi: 10.1080/21663831.2013.806364.
- [11] M. W. Barsoum, N. Tzenov, A. Procopio, T. El-Raghy, and M. Ali, "Oxidation of $\text{Ti}_{\text{n}+1}\text{AlX}_\text{n}$ ($\text{n} = 1-3$ and $\text{X} = \text{C}, \text{N}$) II. Experimental Results," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 8, 2001, doi: 10.1149/1.1380256.
- [12] X. H. Wang and Y. C. Zhou, "Improvement of intermediate-temperature oxidation resistance of Ti_3AlC_2 by pre-oxidation at high temperatures," *Mater. Res. Innov.*, vol. 7, no. 4, pp. 205–211, 2003, doi: 10.1007/s10019-003-0252-4.
- [13] J. L. Smialek, "Oxygen diffusivity in alumina scales grown on Al-MAX phases," *Corros. Sci.*, vol. 91, pp. 281–286, 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2014.11.030.
- [14] G. M. Song, Y. T. Pei, W. G. Sloof, S. B. Li, J. T. M. De Hosson, and S. van der Zwaag, "Early stages of oxidation of Ti_3AlC_2 ceramics," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 112, no. 3, pp. 762–768, 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.06.038.
- [15] X. Li, L. Zheng, Y. Qian, J. Xu, and M. Li, "Breakaway oxidation of Ti_3AlC_2 during long-term exposure in air at 1100 °C," *Corros. Sci.*, vol. 104, pp. 112–122, 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2015.12.001.
- [16] E. Drouelle, "Relations microstructure, propriétés mécaniques et résistance à l'oxydation de la phase MAX Ti_3AlC_2 ," Thèse Université de Poitiers, 2017.

Chapitre I : Etat de l'art

I. Généralités sur les phases MAX

Au cours des années 60, les travaux de H. Nowotny *et al.* [1] ont permis la découverte d'un nouveau groupe de matériaux alors appelés phases H ou M_2BX . Ces phases sont des carbures ou des nitrures ternaires présentant une structure cristallographique hexagonale lamellaire particulière [2]. Une quarantaine de nouvelles phases ayant une structure similaire ont été mises en évidence lors de ces travaux avec une majorité de phases M_2BX et quelques phases M_3BX_2 (Table I.1.). Les phases M_2BX prendront le nom de phases MAX dans les années 80. Mais ce n'est que dans les années 90, grâce aux travaux de Barsoum et El-Raghy [3], que les études sur cette famille de matériaux ont été plus largement développées.

Les phases MAX sont caractérisées par la formule brute $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2$ ou 3) où M est un métal de transition, A un élément des colonnes IIIA, IVA et VA du tableau périodique et X du carbone ou de l'azote (Figure I.1). Les phases MAX appartiennent au groupe d'espace $P6_3/mmc$. La maille cristallographique hexagonale de ces phases a la particularité de présenter des feuillettes de n octaèdres de céramiques M_6X séparés par une couche d'élément A (Figure I.2).

Pour $n=1, 2$ et 3 , les phases M_2AX , M_3AX_2 et M_4AX_3 sont dites 211, 312 et 413. Depuis une vingtaine d'années, le nombre de phases MAX découvertes a nettement augmenté avec 59 phases M_2AX , 10 phases M_3AX_2 et 9 phases M_4AX_3 soit 78 phases MAX synthétisées ou prédites par calcul [4]–[6] (Table I.1).

Table 1.1 : Liste des phases MAX connues synthétisées ou prédites par calcul (bleu et soulignés)

M ₂ AX					
Ti ₂ AlC	Ti ₂ AlN	Hf ₂ PbC	Cr ₂ GaC	V ₂ AsC	Ti ₂ InN
Nb ₂ AlC			Nb ₂ GaC	Nb ₂ AsC	Zr ₂ InN
Ti ₂ GeC	Cr ₂ AlC	Zr ₂ SC	Mo ₂ GaC	Ti ₂ CdC	Hf ₂ InN
Zr ₂ SnC	Ta ₂ AlC	Ti ₂ SC	Ta ₂ GaC	Sc ₂ InC	Hf ₂ SnN
Hf ₂ SnC	V ₂ AlC	Nb ₂ SC	Ti ₂ GaN	Ti ₂ InC	Ti ₂ TiC
Ti ₂ SnC	V ₂ PC	Hf ₂ SC	Cr ₂ GaN	Zr ₂ InC	Zr ₂ TiC
Nb ₂ SnC	Nb ₂ PC	Ti ₂ GaC	V ₂ GaN	Nb ₂ InC	Hf ₂ TiC
Zr ₂ PbC	Ti ₂ PbC	V ₂ GaC	V ₂ GeC	Hf ₂ InC	Zr ₂ TiN
<u>Sc₂AlC</u>	<u>Sc₂GaC</u>	<u>Sc₂TiC</u>	<u>Ti₂SiC</u>	<u>Ti₂SiN</u>	<u>Ti₂PC</u>
<u>Ti₂AsC</u>	<u>V₂SiC</u>	<u>Zr₂AlN</u>	<u>Hf₂AlC</u>	<u>Hf₂AlN</u>	<u>Hf₂SiC</u>
<u>Hf₂SiN</u>	<u>Hf₂PC</u>	<u>Hf₂PN</u>			
M ₃ AX ₂					
	Ti ₃ SiC ₂	Ti ₃ GaC ₂	Ti ₃ InC ₂	V ₃ AlC ₂	
	Ti ₃ SnC ₂	Ti ₃ AlC ₂	Ti ₃ GeC ₂	<u>Nb₃SiC₂</u>	
		<u>V₃SiC₂</u>	<u>Ta₃AlC₂</u>		
M ₄ AX ₃					
	Ti ₄ AlN ₃	Ti ₄ GeC ₃	Nb ₄ AlC ₃	<u>Ta₄AlC₃</u>	
	Ti ₄ AlC ₃	Ti ₄ SiC ₃	V ₄ AlC ₃	<u>α-Nb₄SiC₃</u>	
			Ti ₄ GaC ₃		

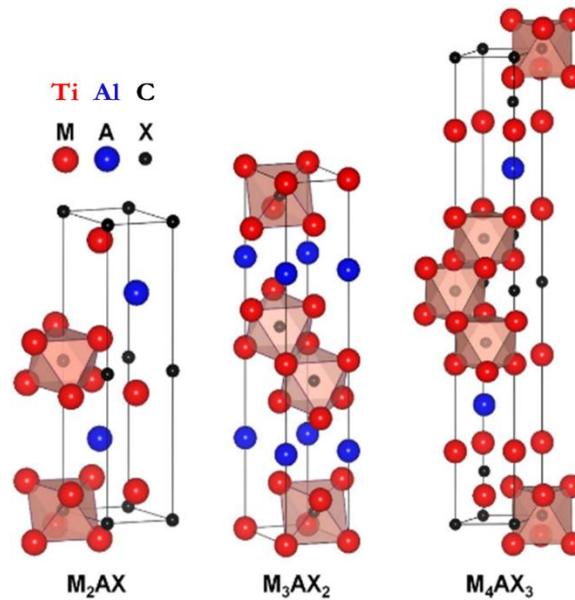


Figure 1.1 : Représentation des mailles cristallographiques des phases $M_{n+1}AX_n$ pour $n=1$ (M_2AX), $n=2$ (M_3AX_2) et $n=3$ (M_4AX_3)

$M_{n+1}AX_n$

Li	Be	M Métaux transition	A Élément A	X C et/ou N	B	N	O	F	Ne								
Na	Mg	n : nombre octaèdres (=1,2 ou 3)			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	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une									

Figure 1.2 : Éléments du tableau périodique utilisés pour la formation des différentes phases MAX

Les phases MAX de structure hexagonale présentent une forte anisotropie avec un rapport des paramètres de maille c/a élevé ($4 < c/a < 8$). Cette anisotropie structurale laisse présager une forte anisotropie des propriétés physiques et/ou physico-chimiques de ces matériaux (transport électronique, mécanique, oxydation, etc...).

Les éléments constituant les phases MAX présentent par ailleurs différents types de liaisons : covalentes (MX) et métalliques (MA). De ce fait, les phases MAX combinent certaines caractéristiques des céramiques (réfractarité, rigidité élevée, faible densité, bonne résistance à l'oxydation. . .) [7], [8] et certaines propriétés des métaux (conductivités thermique et électrique élevées, bonne résistance aux chocs thermiques, faible dureté, résistance mécanique déterministe...) [9]. Ainsi, les phases MAX présentent un intérêt majeur de par les applications qu'il est possible d'envisager dans les domaines de la tribologie, de l'électronique et des matériaux de structure haute température (aérospatiale, échangeur thermique). En ce qui concerne la résistance à l'oxydation, les phases MAX dont le site A est occupé par de l'aluminium sont dites alumino-formeuses car elles sont susceptibles de donner naissance à une couche d'alumine passivante sous atmosphère oxydante à haute température. Parmi ces phases alumino-formeuses, les phases MAX Ti_3AlC_2 ,

Ti_2AlC et Cr_2AlC sont très résistantes à l'oxydation du fait de la formation d'une couche dense d'alumine résistante à l'écaillage [10]. De ces trois phases MAX, et ce malgré une cinétique d'oxydation plus lente pour la phase Cr_2AlC , la phase Ti_2AlC semble la plus attractive vis-à-vis de la résistance à l'oxydation de par son coefficient d'expansion thermique voisin de celui de l'alumine [11], et son aptitude à la réparation des fissures (crack healing) [12], [13]. La phase MAX Ti_2AlC , objet de ces travaux de thèse, présente par ailleurs une faible densité, une bonne usinabilité à température ambiante, une limite d'élasticité et une conductivité électrique élevées ainsi qu'une plasticité significative à haute température [14]. Les parties suivantes de ce chapitre s'attacheront à décrire les méthodes d'élaboration et le comportement en oxydation de la phase Ti_2AlC rapportés dans la littérature.

II. Les différentes méthodes d'élaboration de la phase MAX Ti_2AlC

La synthèse des phases MAX s'articule aujourd'hui autour de trois axes d'élaboration majeurs :

- La synthèse de films minces avec les techniques de dépôt en phase vapeur (PVD) comme la pulvérisation magnétron [15] (non discutée ici),
- L'élaboration directe de matériaux massifs pour laquelle la synthèse et la densification de la phase MAX sont menées simultanément,
- L'élaboration indirecte de matériaux massifs avec dans un premier temps la synthèse de poudres de phases MAX et la densification de celles-ci dans un second temps.

Cette partie s'attachera à décrire les voies d'élaboration directes et indirectes associées à la synthèse de Ti_2AlC massif. Dans les deux cas, les procédés utilisés font intervenir une pression externe afin d'optimiser la densification. Dans la littérature, les procédés les plus communément choisis sont la compression uniaxiale à chaud, le frittage flash et la compression isostatique à chaud.

II.1. Elaboration d'échantillons massifs de Ti_2AlC

II.1.1. Synthèse par combustion auto-propagée à haute température

La synthèse par combustion auto-propagée à haute température (ou SHS en anglais : Self propagating High-temperature Synthesis) consiste à initier, via un apport local d'énergie à une extrémité de l'échantillon de poudres compacté, une réaction chimique fortement exothermique. L'énergie délivrée par la réaction est suffisante pour que cette dernière s'auto-propage dans le volume. Les principaux intérêts de cette méthode sont sa rapidité [16], [17], sa simplicité de mise en œuvre associée à la faible quantité d'énergie à fournir.

Les travaux réalisés sur la synthèse des phases MAX Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 montrent une certaine difficulté à obtenir des échantillons d'une pureté satisfaisante. Dans le cas de Ti_2AlC , les travaux mettent en évidence une pureté maximale de l'ordre de 90% [18], [19] et 85% dans le cas de la phase Ti_3AlC_2 [20], [21]. Les travaux de Khoptiar et *al.* relatifs à la synthèse de Ti_2AlC ont montré l'existence de plusieurs phases secondaires telles que des aluminures de titane ($TiAl_3$, $TiAl$ et Ti_3Al) et du carbure de titane (TiC) [18]. Dans le cadre des travaux de Yeh et *al.*, seul TiC est identifié par analyse DRX lors de la synthèse de Ti_2AlC [19].

Le mécanisme réactionnel à l'origine de la synthèse, étudié par analyse thermique différentielle (ATD) [22], est lié à la formation d'intermétalliques Ti_xAl_y en voie liquide lors des premiers stades de la combustion auto-propagée. Le titane et le carbone réagissent dans un second temps pour

former le carbure de titane. La phase MAX Ti_2AlC est obtenue lors du refroidissement par une transformation péritectique entre le carbure de titane et la phase liquide Ti-Al [14], [18]. Les travaux de S. Hashimoto *et al.* montrent une température de fusion plus basse ($1570^\circ C$) [22] que celle de la phase MAX pure ($1625^\circ C$) [14] par ATD. Les auteurs considèrent cette température comme un point eutectique entre Ti_2AlC et $TiC_{0,57}$ ($TiC_{0,5}$)

Plus récemment, les travaux de Kovalev *et al.* [17] associés à la synthèse de la phase Ti_2AlC montrent par analyse DRX *in-situ* avec suivi de la température (association de diffractogrammes à un thermogramme) que la réaction majoritaire lors du premier stade est la formation de carbure de titane. Les cristaux de TiC sont dispersés puis dissous dans un liquide de Ti-Al. Le Ti_2AlC cristallise au sein du liquide lors du refroidissement. Cette étude plus récente montre la présence d'impuretés Ti_xAl_y de l'ordre de 15-20 % massique. D'autres impuretés de type TiC et Al_2O_3 sont détectées (< 2 % en masse).

II.1.2. Elaboration par compression uniaxiale à chaud (CUC)

La compression uniaxiale à chaud (CUC) est l'une des premières méthodes utilisées afin de synthétiser et de densifier simultanément les phases MAX. Dès la fin des années 90, les travaux de Barsoum, Brodtkin et El-Raghy démontrent qu'il est possible de synthétiser des échantillons denses (> 99% de la densité théorique) de Ti_2AlC à partir d'un mélange stœchiométrique de poudres de Ti, C (graphite) et Al_4C_3 [3] frittées à $1600^\circ C$ sous 40 MPa pendant 4h. La pureté des échantillons produits n'est toutefois pas mentionnée dans l'étude de Barsoum *et al.* [3].

La table I.2 décrit les conditions de synthèse de Ti_2AlC produit par CUC. La plupart des études présentées dans cette table ne précise pas la pureté de la phase MAX Ti_2AlC obtenue [23]–[26]. D'après les travaux de Zhu *et al.*, la nature des impuretés dépend de la composition de départ, notamment du taux de carbone introduit pour un traitement CUC réalisé à $1300^\circ C$ [24]. Avec un taux massique de carbone de 2,22%, les analyses DRX montrent la présence de Ti_2AlC et la présence d'impuretés $TiAl_2$. Lorsque le taux est de 6,67% en masse, les diffractogrammes révèlent la présence de Ti_2AlC , de TiC et de Ti_3AlC_2 . Avec un taux de carbone égale à 8,89% en masse, seule la phase Ti_3AlC_2 est identifiée. Lorsque le taux de carbone est de 4,44% en masse seule la phase Ti_2AlC est détectée en DRX. Les analyses DRX relatives aux travaux de Hong *et al.* montrent que, suivant la température de synthèse, différentes impuretés peuvent être détectées [25]. A $1300^\circ C$, la phase MAX Ti_2AlC co-existe avec les phases TiC, $TiAl_3$, $TiAl_2$, TiAl, Ti_3Al et Ti_3AlC_2 . A $1400^\circ C$, seule la phase Ti_2AlC est identifiée à la précision des rayons X. A $1500^\circ C$, les phases en présence sont Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 (phase secondaire). Wang *et al.* ont aussi étudié l'influence de la température ($1300^\circ C$, $1400^\circ C$, $1450^\circ C$ et $1500^\circ C$) sur la synthèse de la phase MAX Ti_2AlC . Les phases secondaires identifiées par analyse DRX sont respectivement TiC, TiAl à $1300^\circ C$ et Ti_3AlC_2 de $1400^\circ C$ à $1500^\circ C$ [26].

A noter que pour les études [23]–[26], le mélange de poudres utilisé est co-broyé préalablement à l'étape de CUC. Le co-broyage conduit à une augmentation des surfaces de contact entre réactifs, une réduction des chemins de diffusion et peut donner lieu à la formation de phases intermédiaires de réaction. Ainsi, les travaux de Zhu *et al.* [24] montrent la formation des phases $TiAl_3$ et TiC au cours d'un co-broyage de 12h. Dès $800^\circ C$, le mélange co-broyé se transforme pour former les phases Ti_2AlC , TiAl et Ti_2Al . Ti_2AlC monophasé est obtenu à $1300^\circ C$. Dès $1350^\circ C$, la phase secondaire Ti_3AlC_2 apparait.

L'étape de co-broyage (12 heures [23], [24] ou 24 heures [25], [26]) permet en général de réduire la durée (1h au lieu de 4h pour [3]) et la température de palier (1300 - $1450^\circ C$ au lieu de $1600^\circ C$ pour [3]) lors de l'étape de CUC et donc de limiter la croissance des grains.

D'après les différentes études en table I.2, l'effet de la température et celui de la pression ne semblent pas montrer de premier abord une influence notable sur la densité finale du matériau. En revanche, les travaux de Hong et *al.* semblent mettre en avant l'impact de la durée de palier sur la densité finale du matériau [25]. Toutefois, la composition de départ joue sur la température optimale de traitement et sur la nature des impuretés produites. La densité du matériau étant liée à la composition du matériau, la température a un rôle déterminant. La pression sera une aide à la densification comme le montrent les résultats sur les matériaux obtenus par frittage naturel (sans pression) plus poreux (cf II.2.1.b).

Table I.2 : Récapitulatif des conditions de synthèse de la phase MAX Ti_2AlC par compression uniaxiale à chaud (densité théorique : 4,11)

Source	Composition	Rampe température	Température	Pression	Durée du palier	Atmosphère	Densité
[3]	8Ti/Al ₄ C ₃ /C	10 °C/min	1600 °C	40 MPa	4 h	Vide primaire	4,1
[25]	0,5TiC/1,5Ti/1,0Al/0,5C	5°C/min - 300°C ; 60°C/min	1400°C	30 MPa	1h-3h	Argon	3,95 – 4,03
[23]	2Ti/1Al/1C	Non indiqué	1400°C	30 MPa	1h	Argon	Non indiqué
[26]	0,5TiC/1,5Ti/1,0Al/0,5C	5°C/min - 300°C ; 60°C/min	1400 -1450°C	30 MPa	1h	Argon	4,10
[24]	(2+X)Ti+(1+X)Al+C => Ti ₂ AlC+XTiAl Avec 0 ≤ X ≤ 5 Variation en C : 2,22 à 8,89 % massique	Non indiqué	1300°C	15 MPa	1h	Vide primaire	4,09

II.1.3. Elaboration par compression isostatique à chaud (CIC)

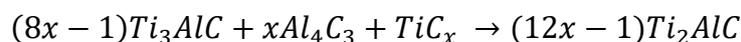
La méthode d'élaboration par compression isostatique à chaud est utilisée pour la synthèse de nombreuses phases MAX (Ti₃SiC₂, Ti₃AlC₂, Cr₂AlC et Ti₂AlC) [28]–[30]. Généralement, l'échantillon de poudres compacté est enfermé sous vide dans une capsule en verre pyrex étanche et déformable qui sera éliminée par usinage après densification. Les travaux menés sur la compression isostatique à chaud des phases MAX alumino-formeuses telles que Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ et Cr₂AlC montrent qu'un excès en élément A est nécessaire pour la synthèse de ces phases à partir de poudres élémentaires. Cet excès permet de compenser la possible perte de l'élément A lors de sa vaporisation [28]–[31].

Une seule étude porte sur la synthèse de Ti₂AlC par CIC [32]. Les conditions de synthèse sont décrites dans la table I.3.

Table I.3 : Récapitulatif des conditions de synthèse de la phase MAX Ti_2AlC par compression isostatique à chaud

Source	Composition	Rampe température	Température	Pression	Durée du palier	Impuretés	Densité
[32]	8Ti/Al ₄ C ₃ /C	10°C/min	1300°C	40 MPa	30 h	Al ₂ O ₃ + Ti ₃ P(4 vol %)	Non indiquée

Wu et *al.* [33] proposent que la phase Ti₂AlC, phase intermédiaire formée lors de la synthèse de Ti₃AlC₂ (à partir d'un mélange de poudre Ti/Al₄C₃/C par CIC (1400°C/9h / 70 MPa), peut être obtenue à partir de la réaction suivante :



II.1.4. Elaboration par frittage flash

Le procédé de fabrication par frittage flash, appliqué à l'élaboration de métaux, de céramiques et de composites [34], [35] a été développé dans les années 1960. Ce procédé permet de produire des objets frittés de très grande compacité pour des températures plus faibles (quelques centaines de degrés moins élevées) et surtout des temps de frittage significativement plus courts (quelques minutes) que lors de l'utilisation de méthodes conventionnelles (CUC et CIC) [34]. Le frittage flash permet donc de limiter la croissance des grains au cours du traitement thermique.

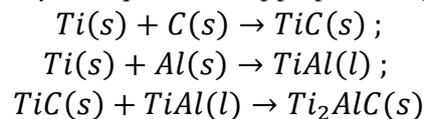
Les études menées sur les phases MAX utilisant le frittage flash peuvent être classées en deux catégories :

- voie directe avec synthèse et densification simultanées,
- voie indirecte avec densification de poudres de phases MAX.

Les travaux relatifs à la voie indirecte seront présentés dans la partie II.2. Les paramètres de synthèse et de densification de Ti_2AlC par voie directe sont présentés dans la Table I.4 pour laquelle seule la température optimale est mentionnée. Comme pour la synthèse par CIC, un excès d'aluminium conduit à l'obtention d'une phase Ti_2AlC plus pure [27,28]. Le frittage flash est par ailleurs généralement réalisé sous vide primaire afin de prévenir l'oxydation des phases MAX $Ti_{n+1}AlC_n$ [36]–[38].

Les études menées sur la phase Ti_2AlC montrent que cette dernière est obtenue à une température inférieure de 200 à 400°C comparativement à celle utilisée par CUC et CIC (cf II.1.2 et II.1.3). La température d'élaboration varie en fonction de la nature du mélange de poudres initial : à partir de poudres élémentaires (Ti, Al et C), la température optimale de synthèse est de 1200°C contre 1100°C pour les synthèses réalisées à partir d'un mélange de poudres constitué de Ti, Al_4C_3 et C (Table I.4). La température optimale est définie comme la température de synthèse induisant le moins d'impuretés au sein de l'échantillon synthétisé. Par ailleurs, la phase secondaire TiC est détectée par DRX lorsque la synthèse, réalisée à 1100 et 1200°C, est issue d'un mélange de poudres élémentaires (Figure I.3). Les analyses DRX de la figure I.3.(1) montrent la disparition de la phase MAX à 1300°C où seule la phase TiC est détectée [39]. Les auteurs décrivent cette dernière observation comme survenant de la décomposition de Ti_2AlC en TiC_x et Al volatil, en accord avec les observations de Pietzka [14]. Les diffractogrammes de la figure I.3.(2) mettent en évidence la formation de Ti_2AlC seul à 1100°C puis l'apparition des phases secondaires TiC et Ti_3AlC_2 à 1200°C et à 1300°C, lorsque la source d'aluminium est Al_4C_3 [36]. L'utilisation de Al_4C_3 comme source d'aluminium permet d'obtenir un échantillon monophasé de Ti_2AlC à la précision des rayons X. La méthode par frittage flash semble par ailleurs mettre en évidence une gamme de température optimale de synthèse relativement étroite autour de 1100°C.

Dans le cas d'une synthèse issue d'un mélange de poudres élémentaires, la phase MAX Ti_2AlC est obtenue, par réaction entre TiC et TiAl fondu, selon les réactions suivantes (données obtenues par un programme de calculs thermodynamiques développé par Wang Ping et al.) [39]:



Dans le cas du mélange de poudres contenant Al_4C_3 , les mécanismes réactionnels conduisant à la synthèse de Ti_2AlC n'ont pas été étudiés. Zhou et al. proposent une approche différente pour expliquer les mécanismes réactionnels se rapportant à la synthèse de la phase MAX Ti_3AlC_2 par frittage flash, à partir de Al_4C_3 [38], en se basant sur les résultats DRX et les observations en MEB. La différence d'un point de vue cristallographique entre les phases 211 et 312 (Figure I.1) est liée

au nombre d'octaèdres Ti_6C présents entre deux couches d'aluminium (1 pour 211 et 2 pour 312). Aux températures supérieures à $800^\circ C$, Ti et Al_4C_3 forment du TiC et de l'aluminium fondu d'après les données thermogravimétriques et les analyses ATD dédiées [40], [41]. Le TiC et l'aluminium vont réagir entre eux de sorte à former des liaisons atomiques Ti_6C-Al . Si une couche d'octaèdres Ti_6C est formée entre deux couches d'aluminium alors la phase MAX Ti_2AlC est formée.

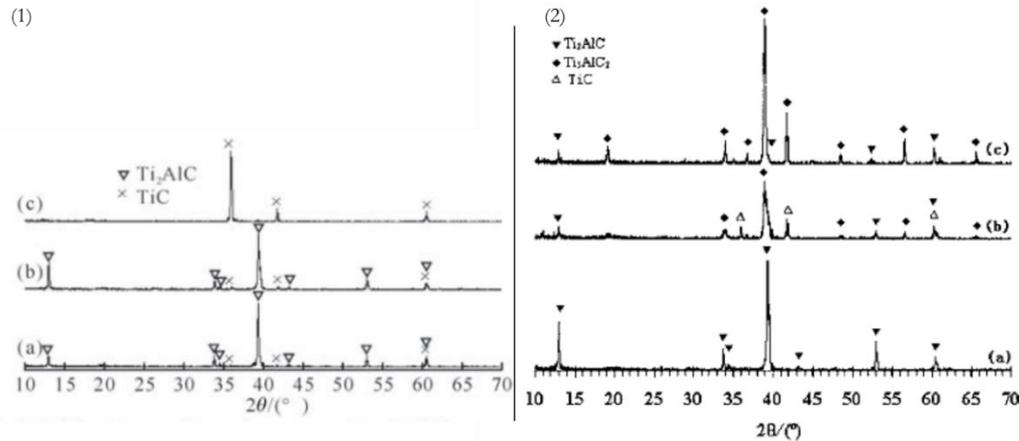


Figure 1.3 : Diffractogrammes des phases produites par frittage flash – (1) Synthèse à partir d'un mélange élémentaire $2Ti:1Al:1C$ (a) $1100^\circ C$, (b) $1200^\circ C$ et (c) $1300^\circ C$ [39] – (2) Synthèse à partir d'un mélange Ti, Al_4C_3 et C de stœchiométrie $2Ti:1,2Al:1C$ (a) $1100^\circ C$, (b) $1200^\circ C$ et (c) $1300^\circ C$ [36]

Table I.4 : Récapitulatif des conditions de synthèse par frittage flash des travaux menés sur la phase MAX Ti_2AlC

Source	Composition	Rampe température	Température	Pression	Durée du palier	Phases/ Impuretés
[36]	$2Ti:1,2Al:1C$ $Ti/Al_4C_3/C$	$80^\circ C/min$	$1100^\circ C$	30 MPa	8 min	$Ti_2AlC/-$
[39]	$2Ti:1Al:1C$ $Ti/Al/C$	$80^\circ C/min$	$1200^\circ C$	30MPa	8 min	Ti_2AlC/TiC

II.2. Voies indirectes d'élaboration d'échantillons denses

La production d'échantillons denses peut également résulter de l'association de plusieurs techniques : dans un premier temps, un procédé permettant la formation de poudres de phases MAX est adopté puis, dans un deuxième temps, un traitement thermique généralement sous pression est appliqué afin de densifier le matériau.

Cette partie s'attachera à présenter les techniques d'élaboration de poudres de phases MAX les plus communément utilisées et les conditions de densification.

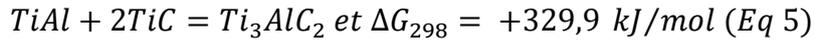
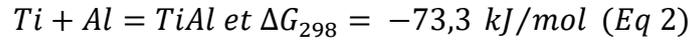
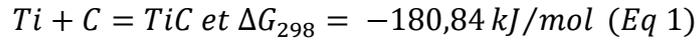
II.2.1. Elaboration de poudres de phases MAX

II.2.1.a. La mécanosynthèse

La mécanosynthèse est un procédé de broyage généralement de longue durée (plusieurs heures) mené en général sous vide ou sous atmosphère contrôlée afin de limiter les phénomènes d'oxydation parasites. Cette technique fait intervenir des chocs mécaniques entre les poudres du mélange réactionnel, les billes de broyage et les parois de la jarre de broyage. Elle conduit notamment à l'échauffement des poudres et à de fortes déformations plastiques. Si une réaction entre les espèces en présence est thermodynamiquement favorisée, alors cette réaction peut avoir lieu lors du broyage sous réserve que l'énergie apportée par celui-ci soit suffisante. Dans le cas où

une réaction est possible, la mécanosynthèse permet de synthétiser un composé sous forme pulvérulente.

Les énergies libres de Gibbs calculées à température ambiante pour les différentes réactions possibles du système Ti-Al-C sont reportées ci-dessous (Eq 1 à Eq 5) [42].



Dans le système Ti-Al-C, la réaction la plus probable en présence de poudres élémentaires est celle correspondant à la formation de TiC et de TiAl (phases les plus stables). La formation de Ti_3AlC_2 à partir de TiC et TiAl est thermodynamiquement non spontanée (Eq 5) et sera donc peu probable sans un apport suffisant d'énergie au système [46], [47]. Plusieurs travaux ont été menés sur la phase MAX Ti_3AlC_2 , la phase Ti_2AlC n'ayant pas été investiguée. Les conditions de la mécanosynthèse de ces différentes études sont récapitulées dans la table I.5. Les travaux de Yang et *al.* [43] montrent que la phase Ti_3AlC_2 peut être synthétisée à l'aide d'un broyeur vibratoire tri-dimensionnel après un broyage de 3h avec un rapport masse de bille sur masse de poudre (R_{bp}) de 5 pour 1 et une vitesse de rotation de 600 tr/min (Table I.2). La composition du mélange de départ conduisant à une pureté massique maximale de 87,6 % est 3Ti :1,1Al :2C. L'impureté détectée par analyse DRX est le carbure de titane.

Les travaux plus récents de N. Shahin et *al.* [44] mettent en évidence la formation de la phase Ti_3AlC_2 après 10h de broyage au sein d'un broyeur planétaire avec un R_{bp} de 10 pour 1 et une vitesse de rotation de 450 tr/min. (Table I.5). Comme pour les travaux de Yang et *al.*, la phase secondaire identifiée par analyse DRX correspond au carbure de titane. On notera que les différents auteurs utilisent des broyeurs et des conditions de broyage différents, il est difficile de comparer les résultats obtenus (Table I.5).

Zakeri et *al.* [45] ont broyé des mélanges de poudres de titane, d'aluminium et de carbone en proportion stœchiométrique (3 :1 :2) pendant 3, 6, 12, 20, 35 et 45 h à l'aide d'un broyeur planétaire avec une vitesse de rotation de 275 tr/min et un R_{bp} de 15 pour 1. Les analyses DRX sur les poudres broyées ont montré la présence de Ti, Al et C (pas de réaction) pour des broyages de 3 à 12h et la présence de TiC de 20h à 45h. A partir de 20h, les pics caractéristiques de l'Al s'élargissent fortement et diminuent en intensité jusqu'à disparaître pour 45h de broyage. Ces observations laissent penser que l'aluminium devient amorphe ou réagit avec le titane pour former des intermétalliques Ti_xAl_y amorphes. Les poudres broyées pendant 6 h et 45h ont subi un recuit à 700°C et à 1100°C pendant 2h. Dans le cas d'une poudre broyée pendant 6h, les analyses DRX montrent l'apparition de phases Ti_3AlC_2 et Ti_2AlC à partir de 700°C (présence de Ti) et une réaction complète de la poudre à 1100°C avec seulement Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 détectées. Lors des traitements thermiques à 700°C et 1100°C de la poudre broyée pendant 45h, seule la phase TiC est identifiée. Aucune phase MAX n'est détectée quel que soit le traitement thermique.

Sadeghi et *al.* [42] ont réalisé des broyages de 10 et 30 h au sein d'un broyeur planétaire avec une vitesse de rotation de 450 tr/min et un R_{bp} de 10 pour 1 sur un mélange de poudre 3Ti :1Al :2C. Les diffractogrammes des poudres broyées révèlent l'apparition de TiC à partir de 30h. Aucune autre phase n'est identifiée par les auteurs sur le diffractogramme. Un recuit à 900°C pendant 1h d'une poudre broyée pendant 30h a été effectué. Les analyses DRX de la poudre après recuit montrent la présence de TiC et de γ -TiAl. TiC et TiAl étant des précurseurs à la formation de Ti_2AlC , un traitement thermique à plus haute température et d'une durée plus importante semble nécessaire pour obtenir une phase MAX à partir d'une poudre broyée de 30 h. Les auteurs ont

montré qu'il est possible d'obtenir une phase MAX après le recuit d'une poudre broyée 10h à une température inférieure à celle utilisée lors d'un frittage naturel classique (1100°C – 1400°C cf. Table I.6). Cependant l'utilisation d'une poudre broyée 20h et plus semble nécessiter un traitement thermique plus important que ceux réalisés sur des poudres broyées 10h. Les auteurs considèrent que ce résultat est lié à la présence de TiC, très stable thermodynamiquement, dans les poudres broyées 20h et plus.

Certaines études utilisent donc la mécanosynthèse pour former notamment des intermétalliques TiAl, intermédiaires de réaction, facilitant la formation de la phase MAX lors du traitement thermique ultérieur [24], [46]. La mécanosynthèse « directe » a donc été peu étudiée dans le système Ti-Al-C et sera plus communément utilisée comme une étape préliminaire (synthèse indirecte) à différents procédés de frittage sous pression comme la compression uniaxiale à chaud [24], [47], [48] ou le frittage flash [46].

Table I.5 : Récapitulatif des conditions de mécanosynthèse dans le système Ti-Al-C (en rouge italique les conditions optimales conduisant à la formation de phases MAX)

Source	Composition	Type de broyeur	Vitesse de rotation	R _{bp}	Durée de broyage	Phases / Impuretés
[43]	3Ti : xAl : 2C (x = 1 ; <i>1,1</i> ; 1,2 ; 1,3)	Vibratoire 3D	600 tr/min	5 : 1	1h-2h- <i>3b</i> -5h	1-2h : Ti, Al, C <i>3b</i> : <i>Ti₃AlC₂ / TiC</i> 5h : Ti ₃ AlC ₂ / TiC
[45]	<i>3Ti : 1Al : 2C</i> (1) 3TiO : 1Al : 2C (2)	Planétaire	<i>275 tr/min</i> (1) 525 tr/min (2)	15 : 1	(1) 3, <i>6</i> , 12, 20, 35, 45h (2) 3, 6, 12, 20, 50h	(1) TiC (20-45h) Ti, Al, C (3-12h) <i>6b avec recuit</i> <i>1100°C :</i> <i>Ti₃AlC₂ + Ti₂AlC</i> (2) TiO (12-50h) TiO, Al, C (3-6h) Pas de phase MAX formée sans et avec recuit
[42]	3Ti : 1Al : 2C	Planétaire	500 tr/min	10 : 1	10h - <i>30b</i>	10h : Ti, Al 30h : TiC 30h + 900°C (1h) : TiC + γ-TiAl
[44]	3Ti : 1Al : 2C	Planétaire	450 tr/min	10 : 1	3,5, <i>10b</i>	3 h : Ti, Al, C 5 h : Ti, Al, C 10 h : Ti ₃ AlC ₂ / TiC

II.2.1.b. Frittage naturel réactif de poudres

Le frittage naturel réactif de poudres est une technique très largement utilisée en métallurgie des poudres pour synthétiser différents types de matériaux [49]. Ce procédé consiste à faire subir un traitement thermique à une poudre préalablement compactée ou non. Pour le frittage en phase solide, le cycle thermique est réalisé à une température inférieure à celle du point de fusion du composant majoritaire de la poudre. Ce procédé est réalisé généralement sous atmosphère neutre afin de limiter les risques d'oxydation. Les échantillons obtenus par frittage naturel sont poreux. Il est donc aisé par un moyen mécanique de réduire les échantillons frittés en poudre.

Peu de travaux en frittage naturel réactif sont reportés sur la phase Ti_2AlC . La plupart des études relatives aux phases MAX du système Ti-Al-C portent sur la phase Ti_3AlC_2 . Un récapitulatif des études menées sur la phase 211 est présenté dans la Table I.6.

Les travaux de Hashimoto et *al.* [50] ont montré que la poudre obtenue par frittage naturel à $1300^\circ C$ pendant 4h à partir d'un mélange de poudres de titane, d'aluminium et de carbure de titane excédentaire en Al est pure à la précision de la DRX. Hashimoto et *al.* ont aussi étudié l'impact d'additifs sur la synthèse de Ti_2AlC avec un traitement à $1400^\circ C$ pendant 2h sous argon. Les différents additifs utilisés dans leurs travaux sont Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO , $CaCO_3$ et TiO_2 . Les densités relatives de la phases MAX Ti_2AlC sont respectivement 96 %, 93,8 %, 92 %, 92,7 % et 94,8 %. La densité relative de la phase MAX synthétisée sans additif est de 94,2 %.

Table I.6 : Récapitulatif des conditions expérimentales de la synthèse par frittage naturel réactif de la phase Ti_2AlC

Source	Stœchiométrie	Rampe température	Température	Durée du palier	Phases (DRX)
[50]	1Ti :0,75TiC :1Al Additifs : Y_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO et $CaCO_3$ (CaO)	$10^\circ C/min$	$1300^\circ C$ (sans additifs) $1400^\circ C$	4h (sans additifs) 2h	Ti_2AlC monophasée
[51]	1Ti :1Al :0,6~0,9TiC :0,1Sn	$30^\circ C/min$	$1400-1480^\circ C$	10 min	$1400^\circ C$: Ti_2AlC , TiC , $TiAl$ pour toutes les compositions $1450^\circ C$: Ti_2AlC $1480^\circ C$: Ti_2AlC , TiC , Ti_3AlC_2 pour 0,9 TiC

Dans les travaux de Li et *al.* [51], des frittages de 10 minutes réalisés entre 1400 et $1480^\circ C$ sont mis en œuvre sur des mélanges de poudres comportant du titane, de l'aluminium, du carbure de titane et de l'étain. Les compositions étudiées contiennent une quantité variable de TiC (0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9). Un broyage préalable de 5 heures est réalisé au sein d'un broyeur planétaire, pour chaque mélange de poudres, avec des billes en agate ($R_{bp} = 2$). Il apparait qu'à $1400^\circ C$ la réaction est incomplète, les phases secondaires TiC et $TiAl$ sont détectées par DRX pour les quatre compositions. A $1480^\circ C$, les phases secondaires Ti_3AlC_2 et TiC sont détectées par DRX pour la composition 1Ti :1Al :0,9TiC :0,1Sn. A $1450^\circ C$, pour toutes les compositions testées, l'échantillon synthétisé ne contient que du Ti_2AlC à la précision des rayons X. La fenêtre de température de frittage optimale semble être étroite selon l'étude de Li et *al.* [51]. On notera cependant que, selon l'étude, la température, la durée de frittage et la rampe en température sont nettement différentes pour l'obtention d'une phase Ti_2AlC monophasée ($\Delta T = 150^\circ C$ ($1300^\circ C$ [50] et $1450^\circ C$ [51]) et $\Delta t = 3h50$). Cette observation montre la difficulté, lors d'un frittage naturel réactif, de proposer un traitement thermique adéquat. Des ajustements paramétriques sont à réaliser selon les conditions initiales de chaque système (composition, granulométrie des poudres, four utilisé...)

L'étain est un additif de frittage favorisant généralement l'abaissement de la température de frittage. Or dans les travaux de Li et *al.* son rôle d'aide au frittage n'est pas détaillé et son intérêt n'est pas discuté. Les durées de frittage sont très différentes entre les travaux de Li et *al.* [51] et Hashimoto et *al.* [50]. Ces différences peuvent s'expliquer par la nature différente des additifs utilisés respectivement l'étain et des oxydes mais surtout par l'étape préliminaire de broyage dans l'étude de Li et *al.* En effet, l'étape de co-broyage conduit à la formation de mélanges de poudres très intimes et donc très réactifs au sein desquels il existe un grand nombre d'interfaces entre les

différentes espèces en présence. Il apparaît donc difficile d'évaluer l'impact de l'étain sur la synthèse de Ti_2AlC devant celui de l'étape préliminaire de broyage car tous deux constituent des accélérateurs de réaction et induisent des durées de frittage plus faibles.

Les travaux d'Hashimoto et *al.* ont montré que l'ajout d'additif peut avoir un effet positif ou un effet négatif sur la densification de la phase Ti_2AlC . Al_2O_3 et TiO_2 sont les seuls additifs favorisant une meilleure densité relative de la phase MAX Ti_2AlC [50]. Le TiO_2 et le CaO ont tendance à réduire la taille des grains de la phase MAX formée (21 μm sans additif ; 18 μm avec TiO_2 et 8 μm avec CaO). Les additifs peuvent donc, selon leur nature, avoir différents rôles comme celui d'accélérer les réactions lors du frittage (Sn), d'augmenter la densité relative lors d'un frittage naturel (Al_2O_3 , TiO_2) ou de modifier la microstructure (TiO_2 et CaO)

Le frittage naturel peut aussi conduire à l'obtention d'échantillons massifs poreux (6 % de porosité [50] à 71 % de porosité en volume [52]). Cette technique permet de faciliter l'usinage nécessaire des échantillons afin d'obtenir une poudre de phase MAX.

II.2.1.c. Méthodes des sels fondus

La méthode de synthèse par sels fondus est prometteuse car elle permet d'obtenir, sans usinage, une poudre de phase MAX à une température plus basse que les autres méthodes [53].

Galvin et *al.* utilisent la méthode des sels fondus afin de synthétiser Ti_2AlC entre 900°C et 1000°C [54]. La méthode repose sur l'élaboration d'un compact constitué d'un mélange Ti, Al et C (ratio molaire 2 :1,2 :1) et d'un sel de chlorure de sodium (NaCl) et/ou chlorure de potassium (KCl). Le mélange de sel NaCl et KCl sera noté NaKE. Le compact placé dans un creuset d'alumine est chauffé au sein d'un four à résistance entre 900°C et 1000°C pendant 2 heures sous argon et un essai a été réalisé à 970°C pendant 5h. Les analyses DRX des échantillons synthétisés avec du NaCl montrent la présence de la phase MAX Ti_2AlC mais aussi de phases secondaires (TiC_{1-x} , $Ti_{0,9}Al_{1,1}$ et Ti_2Al) à 900°C. L'accroissement de la température jusqu'à 1000°C conduit à une augmentation de la quantité de phase MAX produite. A 970°C, l'augmentation de la durée de palier a le même effet que la température. L'affinement de Rietveld associé à la poudre synthétisée avec NaKE à 1000°C pendant 2h montre que celle-ci est constituée de 88 % massique de Ti_2AlC et 12 % massique de $Ti_{0,9}Al_{1,1}$. Les observations MEB (Figure I.5) des échantillons de Ti_2AlC synthétisés à 900°C et à 1000°C présentent une morphologie très différente. A 900°C, les particules formées semblent être constituées de feuillets sur lesquels s'agglomèrent parfois des particules de taille sub-micrométrique. Les auteurs tentent d'expliquer l'existence de ce type de morphologie via la présence des phases secondaires identifiées par DRX. A 1000°C, de très petites particules (sub-micrométriques) semblent s'agglomérer pour former des agrégats de taille plus importante (plusieurs dizaines de microns - Figure I.4). Un broyage ultérieur et un tamisage peuvent être nécessaires afin d'obtenir une poudre (agglomérats) plus fine de taille connue et homogène.

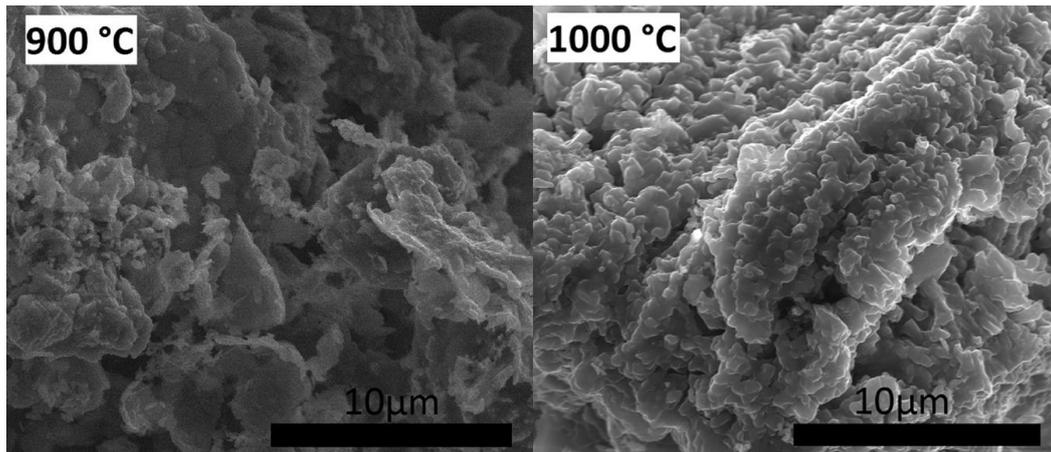


Figure I.4 : Micrographies MEB en mode électrons secondaires des échantillons de Ti_2AlC élaborés par la méthode de sels fondus à $900^\circ C$ et à $1000^\circ C$ [54]

Les travaux de Dash et *al.* sur la phase MAX Ti_3SiC_2 [55] décrivent pour la première fois l'obtention sous air d'une poudre de phase MAX ne nécessitant pas de broyage ultérieur. Dash et *al.* ont utilisé une méthode dite de « sels fondus protégés » noté MS³ (molten salt shielded synthesis). Cette méthode consiste à réaliser une pastille contenant un mélange de poudres élémentaires (Ti, Si, Al et C) et un sel (bromure de potassium (KBr)). Cette pastille sera ensuite encapsulée dans un conteneur plus large avec du KBr tout autour. La « coque » de KBr protège la pastille vis-à-vis de l'atmosphère oxydante environnante. La capsule est ensuite placée dans un lit de sel suffisant pour la recouvrir dans un creuset en alumine. Les échantillons sont ensuite disposés dans un four à résistance (de $700^\circ C$ à $1300^\circ C$) avec une rampe de température de $5^\circ C/min$ et un temps de palier de 1h. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau chaude pour dissoudre le sel (Figure I.5). Dash et *al.* ont obtenu une poudre de Ti_3SiC_2 pure à la précision de la DRX. Ainsi, les méthodes des sels fondus semblent constituer une bonne alternative pour répondre à la problématique de l'usinage et ainsi s'affranchir des différentes sources de contamination associées.

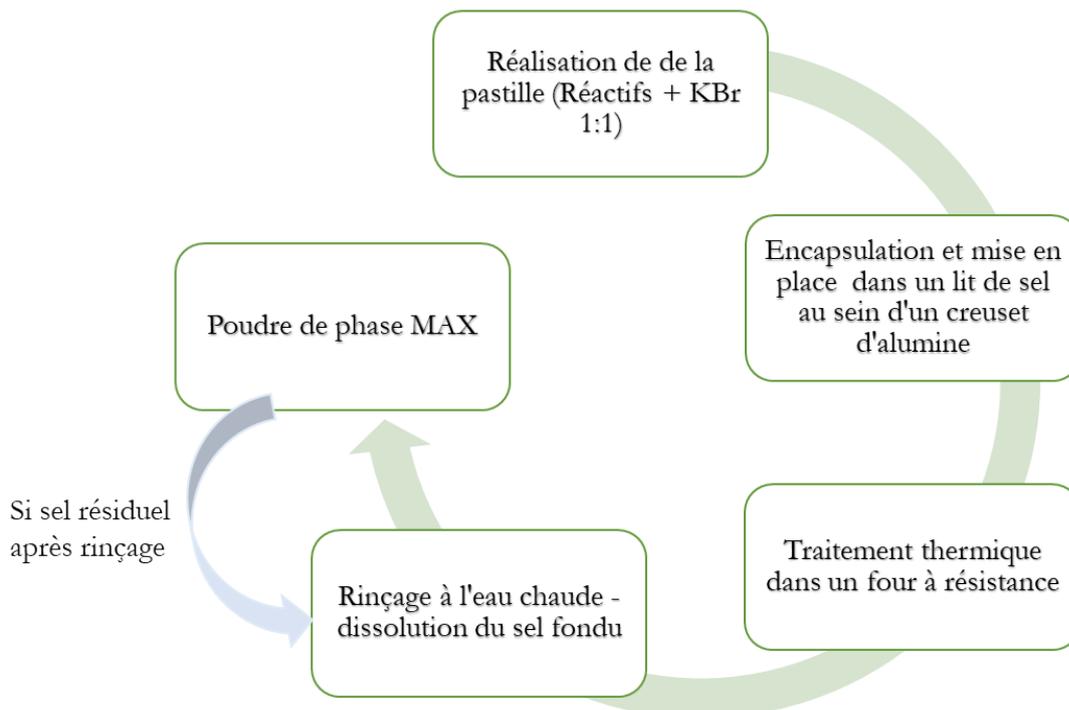


Figure I.5 : Récapitulatif simplifié de la méthode de synthèse par sels fondus protégés [55]

II.2.2. Densification des poudres de phases MAX

La densification des poudres de phases MAX est assurée généralement par une des techniques décrites dans la partie I.1. (CIC, CUC, frittage flash, etc.). La table I.7 décrit les conditions expérimentales de densification de la phase Ti_2AlC correspondant à chacune des méthodes employées.

Les travaux sur la phase Ti_2AlC montrent que les matériaux obtenus par voie indirecte contiennent de nombreuses phases secondaires : les intermétalliques Ti_xAl_y (avec $TiAl$, Ti_3Al , Ti_2Al , $TiAl_2$, Ti_2Al_5 et $TiAl_3$), le carbure de titane et la phase MAX Ti_3AlC_2 sont souvent détectés. La pureté des échantillons de phase MAX synthétisés par cette voie est comprise entre 62% [56] pour les études avec la poudre Maxthal 211 et 100 % [24] pour les travaux de Zhu et *al.* (Table I.7). Les analyses DRX réalisées sur la poudre Maxthal 211 de Sandvik montrent que celle-ci est composée de 62% de Ti_2AlC , 30% de Ti_3AlC_2 et 8% de Ti_2Al_5 . Dans ce cas, le rapport Ti_2AlC/Ti_3AlC_2 est conservé après l'étape de densification. L'étape de synthèse préliminaire détermine donc la pureté de l'échantillon dense obtenu. Ces phases secondaires peuvent se former lors de l'étape de synthèse de la poudre (notamment les phases TiC et Ti_xAl_y [56], [57] (cf II.1 et II.2.1)) et/ou au cours de la phase de densification [24], [46], [48]. Les phases TiC et Ti_xAl_y formées lors de l'étape de mécanosynthèse vont réagir afin de former la phase MAX Ti_2AlC au cours de la densification. Une transformation de la phase MAX Ti_2AlC en Ti_3AlC_2 après réaction avec du TiC résiduel ou issu de la décomposition de la 211 peut également avoir lieu lors de l'étape de densification [24]. Les impuretés TiC et Ti_xAl_y détectées après l'étape de densification proviennent donc soit de la décomposition de la phase MAX, soit d'une réaction incomplète entre TiC et Ti_xAl_y .

Des études récentes font référence à la texturation des phases MAX Ti_3AlC_2 et Ti_2AlC ou Cr_2AlC [56], [59] produites par frittage flash à partir de poudres commerciales Maxthal 211[®]. Ces études montrent que les grains de phases MAX ont une orientation préférentielle selon la famille de plans (0001) de la maille cristalline (Figure I.6). Les grains sont donc orientés majoritairement perpendiculairement à l'axe de compression. La texturation des phases MAX a un impact sur leur comportement en oxydation [60]. L'effet de la texturation sur la résistance à l'oxydation sera détaillé dans la partie III.3.

Il est important de noter que peu d'études portent sur la synthèse indirecte avec production de Ti_2AlC sous forme de poudre lors du premier stade d'élaboration. La plupart des travaux impliquent une étape de broyage à haute énergie induisant la formation de phases Ti_xAl_y et TiC qui constituent des intermédiaires de réaction facilitant ainsi la formation de Ti_2AlC lors de la deuxième étape de densification [24], [46], [48]. De plus, les études montrent que l'étape de mécanosynthèse préliminaire permet d'obtenir une microstructure plus fine favorisant une meilleure densité à l'issue de l'étape de densification (Table I.7). Les densités relatives atteintes sont comprises entre 97% (PCIC) [57] et *quasi* 100% (SPS, CUC) [24], [56] en fonction du choix de la technique de densification. Les densités relatives obtenues par voie indirecte sont par conséquent du même ordre de grandeur que celles obtenues par voie directe.

D'après la littérature, les méthodes conduisant à la fois aux matériaux les plus purs et les plus denses semblent être les méthodes de synthèse et de densification simultanées par voie directe par compression à chaud (CIC et CUC) pour lesquelles le nombre d'étapes est limité. Peu d'études s'attardent sur la taille de grains de la phase Ti_2AlC et sur le contrôle de cette dernière lors de la synthèse. Il apparaît néanmoins que l'ajout d'additifs au frittage peut contribuer à abaisser la taille de grains de la phase MAX [50]. De nombreuses études font l'objet d'un broyage à haute énergie s'apparentant à la mécanosynthèse afin de réduire la taille des grains du mélange réactif initial tout

en produisant de nouvelles phases constituant des intermédiaires de réaction. Cette étape de broyage permet, lors de la phase de densification, d'utiliser des températures de frittage plus basse (CUC), ainsi qu'une montée en température plus rapide (SPS) que par voie directe (Table I.2, I.4 et I.7).

Table I.7 : Récapitulatif des conditions expérimentales de densification de la poudre de phase MAX Ti_2AlC

Source	Méthode élaboration poudre	Méthode densification	Conditions expérimentales (T, P, t)	Phases formées (DRX)	Densité relative (D_{exp}/D_{th})
[56]	Maxthal 211 (Sandvik)*	SPS	1300°C, 30MPa, 5 min 1300°C, 70 MPa, 5 min	Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 et Ti_2Al_5	99 %
[46]	Mécanosynthèse	SPS	750°C-950°C-1050°C-1150°C, 60MPa, 15 min	Mécanosynthèse : $TiAl$, $TiAl_3$ et Ti_3Al 750 °C : Ti_2AlC , $TiAl$ et TiC 950 à 1150°C : Ti_2AlC , $TiAl$	750°C 93,4 % 950 à 1150°C 98,3 %
[48]	Mécanosynthèse / broyage haute énergie	CUC	1100-1200°C, 60 MPa, 1h	Mécanosynthèse : TiC (MEB-EDS : détection de TiC , Ti , Al , C et Fe) CUC : Ti_2AlC , TiC , Ti_3AlC_2 , $TiAl$, $FeAl$ et trace de Fe	1100°C 97 % 1200°C ≈100 %
[24]	Mécanosynthèse/broyage haute énergie	CUC	800-1350°C, 15 MPa, 1h	800°C : Ti_2AlC , $TiAl$, Ti_2Al , Ti , TiC , $TiAl_3$ 1200°C : Ti_2AlC , TiC , $TiAl$ 1300°C : Ti_2AlC 1350°C : Ti_2AlC et Ti_3AlC_2	1300°C 99,5 %
[57]	SHS	PCIC**	420 MPa, 12 s	Ti_2AlC , $TiAl$	97 %
[58]	SHS	SPS	1250°C, 22 MPa, 5 min	Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , TiC	99,8 %

* Maxthal 211 : Poudre Ti_2AlC fabriquée par le groupe Sandvik en Suède

** PCIC : Pseudo compression isostatique à chaud (Durée de compression très faible par rapport à un traitement CIC classique)

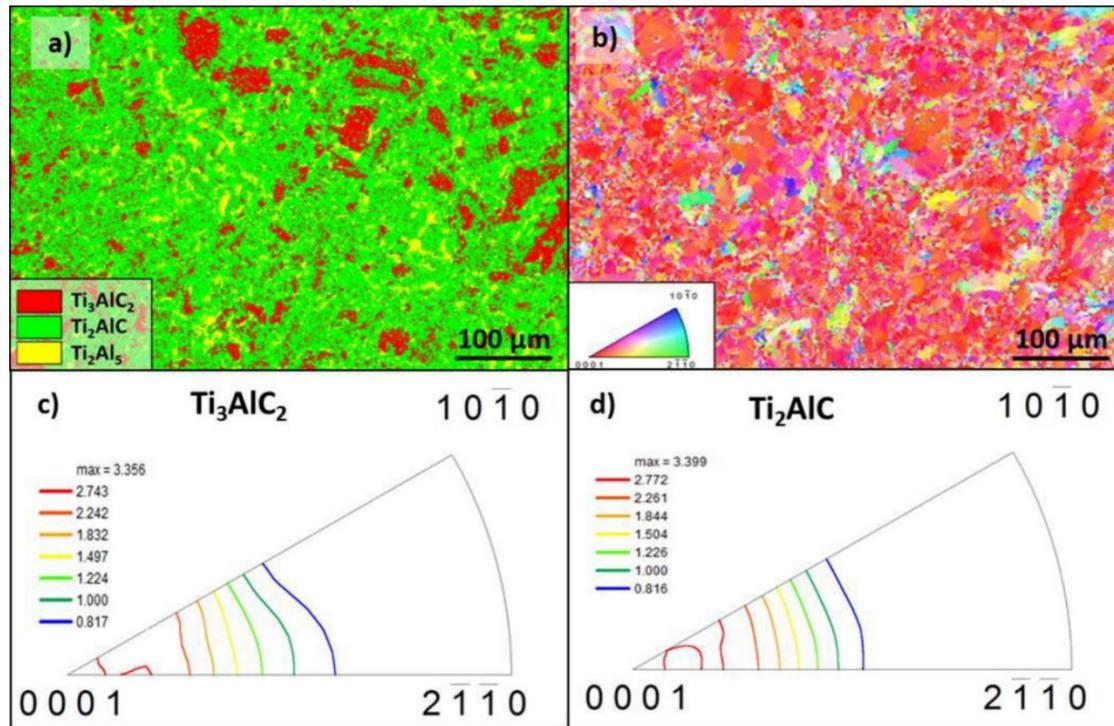


Figure 1.6 : Analyse EBSD d'une céramique Maxthal 211® densifiée par frittage flash (1300°C/30 MPa/5 min) (a) Cartographie des phases en présence ; (b) Cartographie d'orientation cristallographique des phases - figures de pôles inverses des phases (c) Ti_3AlC_2 et (d) Ti_2AlC [56]

Généralement, la phase MAX Ti_2AlC est caractérisée par DRX pour vérifier sa pureté tandis que sa microstructure est observée au MEB. L'effet de la taille des grains est rarement reporté. La densité des échantillons est déterminée par la méthode de la poussée d'Archimède dans la plupart des travaux, et rapportée à la densité théorique de la phase MAX Ti_2AlC (4,11) afin d'obtenir une densité relative [61].

Il apparait donc que dans la littérature actuelle, peu d'études s'attardent sur une caractérisation fine de la microstructure de la phase MAX Ti_2AlC combinant une investigation de la pureté à une précision supérieure à la DRX, de la taille de grains obtenus et de la densité relative atteinte via la mesure de la densité réelle du matériau produit.

III. Oxydation des phases MAX alu-mo-formeuses

Durant les dernières décennies, de nouveaux matériaux ont été élaborés afin de répondre à de nouveaux challenges dans le domaine des matériaux structuraux à haute température. Dans ce contexte, les phases MAX méritent d'être considérées. Ces dernières semblent être de bons candidats pour les études d'oxydation à haute température notamment celles comportant de l'Al comme élément A. Cette famille de phases MAX présente en effet une bonne résistance à l'oxydation du fait de la formation, lors de l'oxydation à haute température, d'une couche protectrice d'alumine [62], [63]. Ainsi, Tallman et al. [10] ont montré que les phases MAX Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC et Cr_2AlC sont très résistantes à l'oxydation du fait de la formation d'une couche passivante d'alumine, dense et résistante à l'écaillage. De ces trois phases MAX, et ce malgré une cinétique d'oxydation plus lente pour la phase Cr_2AlC , la phase Ti_2AlC semble la plus attractive vis-à-vis de la résistance à l'oxydation [11] de par sa concentration plus importante en Al (par rapport à la phase Ti_3AlC_2), son coefficient d'expansion thermique voisin de celui de l'alumine, sa densité qui n'affecte pas la résistance à l'oxydation et une bonne capacité à l'auto-cicatrisation (crack healing) [12], [13], [64].

De nombreux travaux se sont intéressés à déterminer la résistance à l'oxydation sous air des phases Ti_3AlC_2 et Ti_2AlC à haute température, les mécanismes de formation des oxydes et leurs impacts sur le comportement en oxydation. L'oxydation des phases MAX du système Ti-Al-C conduit généralement à la formation, en surface des échantillons, de couches denses ou poreuses de dioxyde de titane (TiO_2) et d'alumine (Al_2O_3) [62], [65]. Les travaux traitant des mécanismes de formation ainsi que de la microstructure et des différentes caractéristiques des oxydes formés à haute température seront présentés dans un premier temps. Les cinétiques d'oxydation des phases Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 seront décrites dans une seconde partie. Les études qui portent sur l'impact de la microstructure de la phase MAX alumino-formeuse sur son comportement en oxydation seront mentionnées dans la dernière partie.

III.1. Nature des oxydes formés et microstructures des couches d'oxydes observées sur Ti_2AlC

III.1.1. Nature des oxydes formés

L'oxydation est un phénomène très connu dans le domaine des matériaux en conditions extrêmes. Ce phénomène peut être d'une part critique pour les performances des matériaux (détérioration par formation de rouille sur matériaux ferreux) ou voulu afin de protéger les matériaux par une couche d'oxyde protectrice (exemple : aciers inoxydables). Les produits d'oxydation formés dépendent fortement des conditions environnementales auxquelles un matériau est soumis. L'un des paramètres ayant le plus d'impact est la température. Selon la température atteinte, un même matériau peut conduire à la formation de différents oxydes et à différentes morphologies pour un même oxyde (oxyde polymorphique).

La table I.8 mentionne les différents oxydes (nature, structure cristallographique) se formant sur les phases MAX Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC et Cr_2AlC en fonction de la température [10], [60], [66]–[71].

Table I.8 : Récapitulatif des différents oxydes formés lors de l'oxydation des phases MAX Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC et Cr_2AlC en fonction de la température

Nom usuel	Formule chimique	Structure cristallographique	Groupe d'espace	Nature du substrat	Atmosphère	Domaine de température
Anatase	TiO_2	Quadratique	I 41/am d	Ti_2AlC/Ti_3AlC_2	Air	500-700°C
Rutile	TiO_2	Quadratique	$P4_2/mnm$	Ti_2AlC/Ti_3AlC_2	Air	500-1600 °C
Alumine delta	$\delta-Al_2O_3$	Quadratique	$P4_2,2$	Ti_2AlC/Ti_3AlC_2 Cr_2AlC	Air	700°C
Alumine gamma	$\gamma-Al_2O_3$	Cubique	$Fd\bar{3}m$	Ti_2AlC/Ti_3AlC_2 Cr_2AlC	Air	700°C
Alumine théta	$\theta-Al_2O_3$	Monoclinique	$C2/m$	Ti_2AlC/Ti_3AlC_2 Cr_2AlC	Air	800°C
Alumine - corindon	$\alpha-Al_2O_3$	Rhomboédrique	$R\bar{3}c$	Ti_2AlC/Ti_3AlC_2 Cr_2AlC	Air	800-1600°C
Titanate d'aluminium	Al_2TiO_5	Orthorhombique	$Cmcm$	Ti_2AlC/Ti_3AlC_2	Air	1300-1555°C

III.1.2. Microstructure des couches d'oxydes

Les travaux de X. H. Wang et Y. C. Zhou sur les phases Ti_3AlC_2 [72] et Ti_2AlC [69] montrent que, pour des températures d'oxydation relativement basses ($<900^\circ C$), de nombreux oxydes co-existent (Figure I.7) après 20h d'oxydation sous air. La figure I.7.a montre les diffractogrammes obtenus sur des échantillons de Ti_3AlC_2 oxydés à différentes températures pendant 20h. A $500^\circ C$, $600^\circ C$ et $700^\circ C$ les diffractogrammes montrent l'apparition d'anatase et de rutile. A ces températures, seules les phases polymorphiques d'oxyde de titane sont identifiées. A partir de $800^\circ C$ et jusqu'à $900^\circ C$, les résultats DRX montrent l'apparition de la phase $\alpha-Al_2O_3$ et la disparition de la phase anatase. Le rutile est identifié quelle que soit la température d'oxydation. La phase anatase a un domaine d'existence en température restreint, compris entre $500^\circ C$ et $700^\circ C$. Les travaux de Wang et Zhou sur la phase Ti_2AlC oxydée pendant 20h à $500^\circ C$, $600^\circ C$, $700^\circ C$, $800^\circ C$ et $900^\circ C$ montrent des résultats similaires à ceux obtenus sur la phase Ti_3AlC_2 ; ces résultats sont reportés dans la table I.7.b [69]. La phase anatase disparaît à partir de $800^\circ C$. Les auteurs reportent l'existence de phases polymorphiques métastables d'alumine ($\delta-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$, $\theta-Al_2O_3$) entre $700^\circ C$ et $800^\circ C$. Ces oxydes sont des phases transitoires à la phase la plus stable $\alpha-Al_2O_3$ qui apparaît à $800^\circ C$. Dans ce domaine de températures, ces transformations de phase, notamment la transformation anatase-rutile, expliquent la fissuration observée de la couche d'oxydes [69], [70], [72]. Dans les cas critiques, ces transformations de phase sont responsables de l'écaillage [72], [73]. A partir de $900^\circ C$, les phases stables de TiO_2 (rutile) et d' $\alpha-Al_2O_3$ sont les seuls oxydes formés. La plupart des études d'oxydation des phases Ti_3AlC_2 et Ti_2AlC seront donc réalisées à des températures supérieures ou égales à $900^\circ C$.

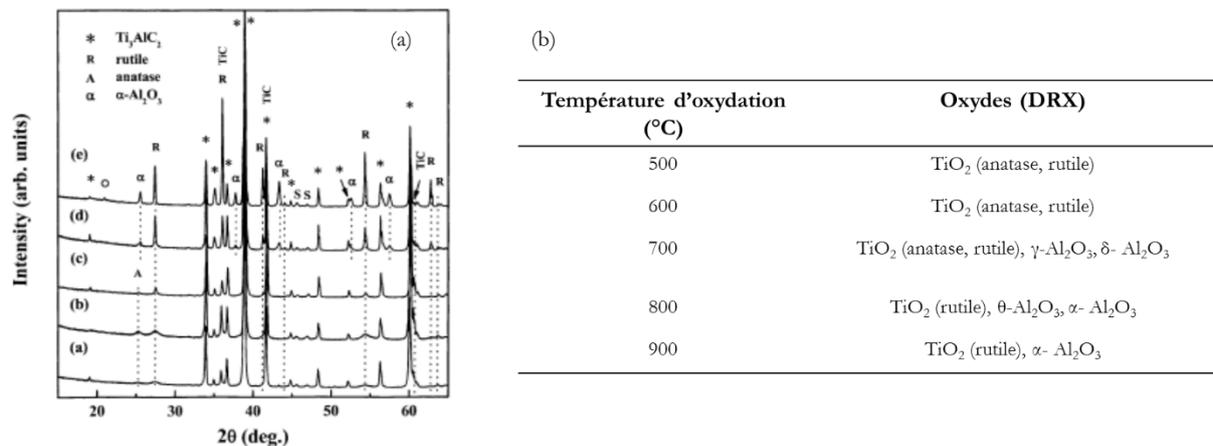


Figure I.7 : a – Diffractogrammes enregistrés sur des échantillons de Ti_3AlC_2 oxydés pendant 20h sous air à différentes températures (a) $500^\circ C$, (b) $600^\circ C$, (c) $700^\circ C$, (d) $800^\circ C$ et (e) $900^\circ C$ (pics S correspond au substrat) [72] ; b – Produits d'oxydation identifiés par DRX après oxydation, à des températures allant de 500 à $900^\circ C$, de la phase Ti_2AlC pendant 20h sous air [69].

III.1.2.a. Oxydation des phases MAX Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 entre $900^\circ C$ et $1300^\circ C$

Dans la littérature, on observe plusieurs microstructures de la couche d'oxydes en fonction des conditions d'oxydation et de la microstructure de la phase MAX. La plupart des études d'oxydation sont réalisées à haute température, c'est-à-dire entre $900^\circ C$ et $1600^\circ C$ sous air [71]. On distinguera deux domaines de température : le premier sera compris entre $900^\circ C$ et $1300^\circ C$, et le deuxième correspondant aux températures supérieures à $1300^\circ C$.

Afin d'étudier la microstructure des couches d'oxydes, Barsoum et al. réalisent sur des échantillons de Ti_3AlC_2 une oxydation à $1100^\circ C$ pendant 64 h [65]. La micrographie en coupe transverse d'un échantillon de Ti_3AlC_2 oxydé selon ces conditions est présentée en figure I.8. Les auteurs observent à la surface de la phase MAX des strates d'oxydes séparées par des réseaux de pores. Les différentes

couches suivent la même séquence : une couche de $(\text{Ti}_{1-y}\text{Al}_y)\text{O}_{2-y/2}$ avec $y < 0,05$ suivie d'une couche riche en Al_2O_3 . L'épaisseur de la couche d'oxydes est de l'ordre du millimètre. Ce type d'oxydation est qualifié de critique. D'autres auteurs tels que Li et *al.* [74] reportent aussi une oxydation critique de la phase MAX Ti_3AlC_2 à 1100°C pendant 4000h avec l'apparition de strates de couches d'oxydes mixtes $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ et de couches riches en Al_2O_3 . Les couches d'oxydes ainsi formées sont non passivantes et conduisent à une dégradation significative du matériau.

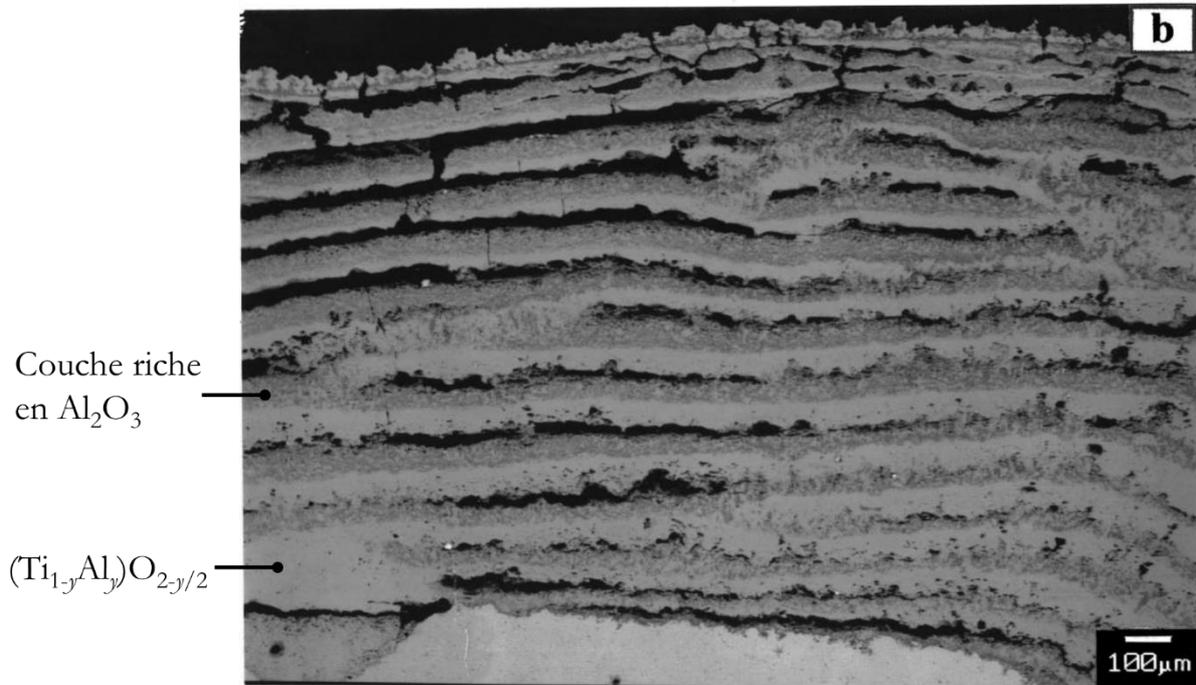


Figure I.8 : Oxydation critique de la phase Ti_3AlC_2 après un traitement thermique à 1100°C pendant 64h sous air – tiré des travaux de Barsoum et *al.* [65]

G. Song et *al.* [75] apportent un autre comportement possible lors de l'oxydation de la phase Ti_2AlC . Les cartographies EBSD d'une coupe transversale de Ti_2AlC oxydé sous air sec synthétique à 1200°C pendant 1h et 16h, mettent en évidence l'existence d'une couche continue et homogène d' Al_2O_3 à l'aplomb de la surface de la phase MAX (Figure I.9). Des nodules de TiO_2 sont observés au-dessus de la couche d'alumine. La durée de traitement ne semble pas avoir d'impact sur la nature des oxydes formés. Néanmoins, les cartographies révèlent qu'un traitement d'une durée plus longue a pour effet d'augmenter l'épaisseur de la couche d'oxyde et la taille des grains d'alumine. L'épaisseur de la couche d'alumine est respectivement, pour 1h et 16h d'oxydation, comprise entre 2 et 4 μm et comprise entre 5 et 10 μm .

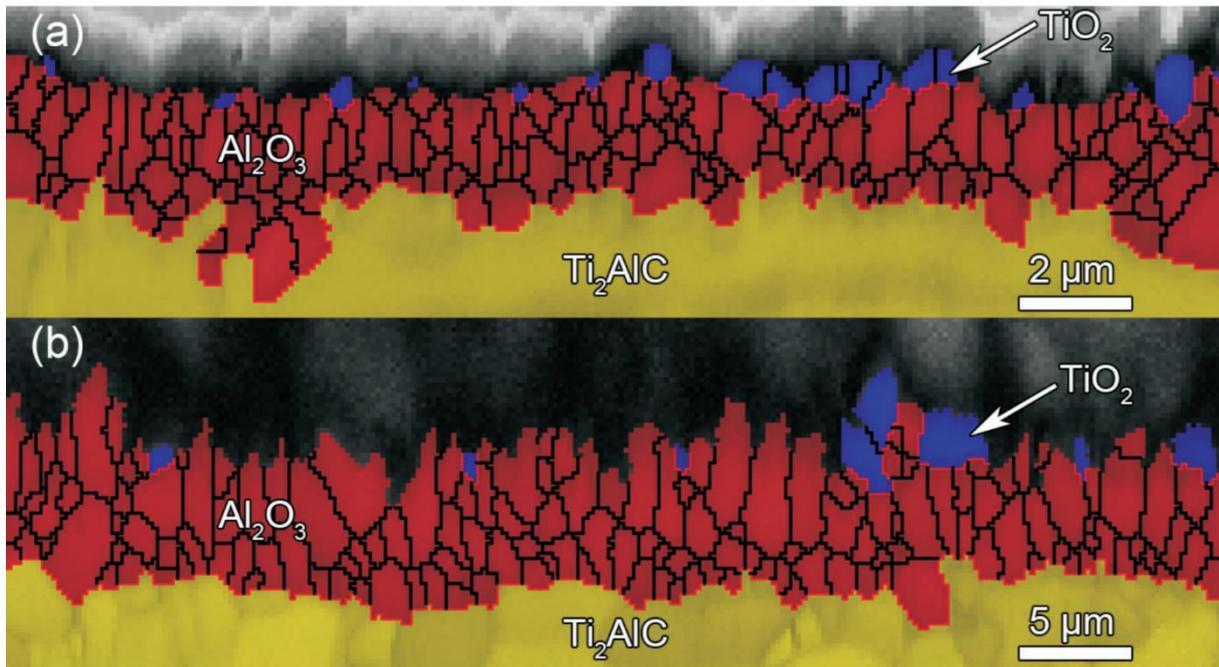


Figure I.9 : Cartographie EBSD d'une coupe transverse de Ti_2AlC oxydé sous air sec synthétique à $1200^\circ C$ (a) pendant 1h et (b) pendant 16h [75]

D'autres auteurs tels que H. J Yang et *al.* mettent en avant un comportement similaire pour les phases Ti_3AlC_2 et Ti_2AlC [76]. Ce comportement représenté en figure I.10 montre, après oxydation à $900^\circ C$ pendant 1h sous air, l'existence d'une couche homogène et continue d'alumine au-dessus de laquelle se forme une couche discontinue de rutile. H. J. Yang et *al.* ont réalisé une coupe transverse à l'aide d'un FIB (Figures I.10.a et b). Les observations MEB en mode électrons rétrodiffusés montrent l'existence d'une couche d' Al_2O_3 d'environ 250 nm d'épaisseur surplombée par des nodules de TiO_2 (figure I.10.b). Les auteurs ont donc mis en évidence une microstructure de la couche d'oxydes similaire lors de l'oxydation de la phase MAX à des températures différentes [75,76].

H. J Yang et *al.* ont aussi étudié l'oxydation de la phase Ti_2AlC à $1200^\circ C$ pendant 5 min sous air (figures I.10.c et d). Ils observent, lorsque l'oxydation est réalisée sur les plans de base, une structure multi-couche constituée d'une succession de couches d'alumine et de rutile (figure I.10.c). Ce phénomène n'est pas observé à l'aplomb d'une surface perpendiculaire au plan de base [12]. D'après les auteurs (*cf* figure I.10.d et I.11.a et [12]), la couche d'alumine interne se forme initialement tandis qu'une région riche en Ti ($TiC_{0,5}$) est formée du fait de la diffusion d'Al depuis Ti_2AlC . Le titane diffuse alors depuis $TiC_{0,5}$ via les joints de grains d'alumine pour former la première couche de TiO_2 au-dessus de la couche d'alumine, le carbone est oxydé et disparaît sous la forme de CO d'après le diagramme d'Ellingham. L'interface Ti_2AlC/Al_2O_3 permet alors à l'aluminium de diffuser pour former une couche externe d'alumine et une nouvelle succession $Ti_2AlC/ TiC_{0,5}/Al_2O_3$; le titane peut alors diffuser pour former une nouvelle couche externe de TiO_2 . Cette structure multi-couche ne se forme pas sur des plans prismatiques car la diffusion des atomes d'Al dans les plans de base est très favorable. Dans ce cas, une couche passivante d'alumine se forme rapidement et quelques nodules de TiO_2 seront formés à l'aplomb de cette couche. Après une oxydation de longue durée (quelques heures), les microstructures des couches d'oxydes sont semblables (*cf* figure I.11.c et f).

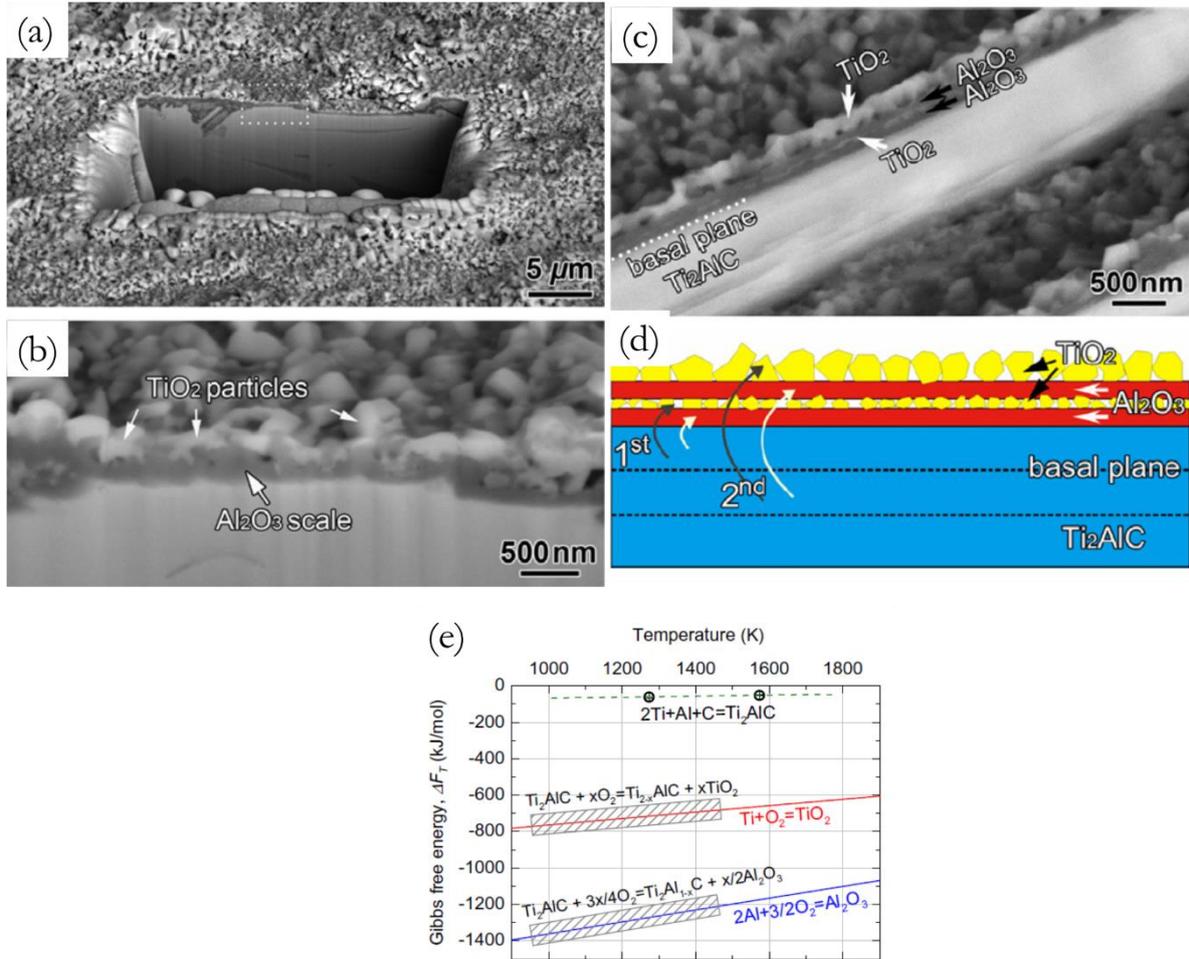
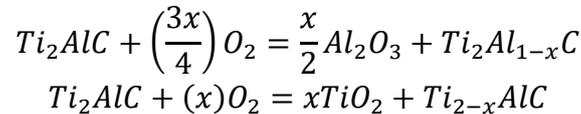


Figure I.10 : (a) Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une coupe transverse réalisée par FIB à partir d'un échantillon de Ti_2AlC oxydé à $900^\circ C$ pendant 1h sous air – (b) zoom de la zone encadrée en (a) – (c) Coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur le plan de base de Ti_2AlC après oxydation à $1200^\circ C$ pendant 5 min sous air – (d) Illustration des mécanismes de formation successifs des oxydes sur le plan de base de Ti_2AlC – (e) Représentation de l'énergie libre de Gibbs de formation des oxydes en fonction de la température. Les zones hachurées sont équivalentes à l'isotherme de Van't Hoff des oxydes plus ou moins l'énergie libre de formation de Ti_2AlC [76]

H. J Yang et *al.*, comme décrit plus haut, observent l'apparition d'une fine couche d'alumine surplombée par une couche de TiO_2 (cf Figure I.10.b). H. J. Yang et *al.* se sont intéressés aux aspects thermodynamiques afin d'apporter une réponse plus complète à leurs observations (Figure I.10.e). Les premiers stades d'oxydation de Ti_2AlC confrontent les deux réactions possibles suivantes :



Avec $x \leq 0,051$ ($T < 1213$ K).

D'après le graphe de la figure I.10.e représentant l'énergie libre de Gibbs correspondant aux différentes réactions d'oxydation en fonction de la température, la formation d'alumine est favorisée devant la formation de TiO_2 dans une sur toute la gamme de températures ($900^\circ C$ à $1400^\circ C$). Le modèle de B. Cui et *al.* [62] montre aussi uniquement les mécanismes de formation des couches d'oxydes sur la surface d'un monocristal de Ti_2AlC parallèlement aux plans de base (ab) ou aux plans prismatiques de Ti_2AlC . L'influence des joints de grains et des défauts n'est donc pas prise en compte. En effet, les défauts fournissent plus de chemins de diffusion interne (O) et externe (Ti et Al). De plus la couche de TiO_2 formée entre $1100^\circ C$ et $1300^\circ C$ pendant 1h est

généralement discontinue [77]. Yang et *al.* expliquent que la diffusion des atomes d'Al est facilitée dans le cas d'une surface perpendiculaire aux plans de base de Ti_2AlC et la couche d' Al_2O_3 est alimentée continuellement en atomes d'Al [12]. Dans le cas présenté sur la figure I.11.a, l'orientation de la phase MAX induit une diffusion plus lente des atomes d'Al à travers la phase MAX. Le déficit en Al conduit à la formation de $TiC_{0,5}$ puis à la formation d'une couche ou de nodules de TiO_2 .

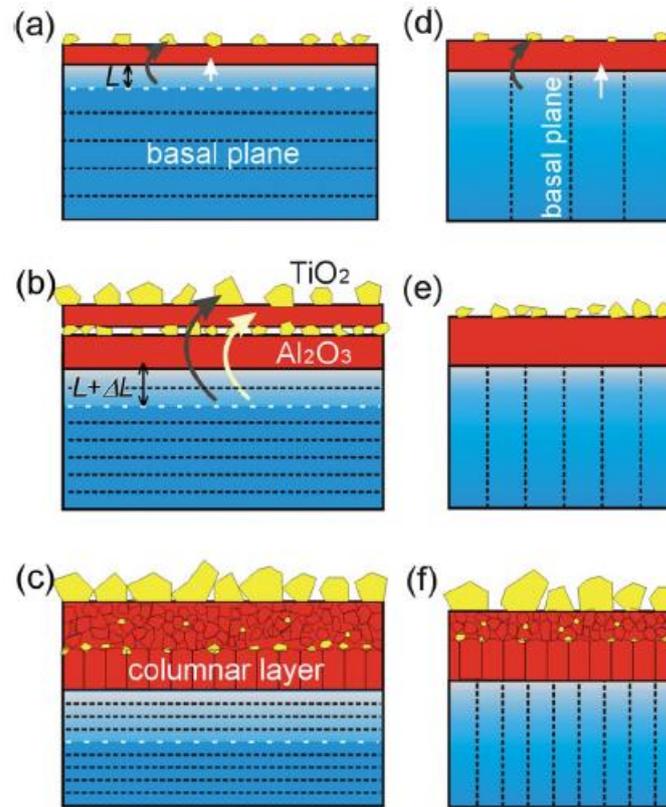


Figure I.11 : Illustration schématique des phénomènes d'oxydation successifs intervenant sur les plans de base (à gauche de la figure) ou sur les plans prismatiques (à droite de la figure) de Ti_2AlC [12] ($1200^{\circ}C$ / 5 min à 24 h)

Ainsi lors de l'oxydation de la phase MAX et quelle que soit la température comprise entre $900^{\circ}C$ et $1300^{\circ}C$, deux configurations sont possibles :

- une couche d'oxydes constituée de TiO_2 et Al_2O_3 discontinue et non homogène [62], [65], [74],
- une couche d'alumine passivante, homogène et continue à la surface de la phase MAX, celle-ci est surplombée de quelques nodules de TiO_2 [75], [78]–[81],

III.1.2.b. Oxydation à des températures supérieures à $1300^{\circ}C$

Dans la littérature une autre configuration est observée lorsque la phase MAX est soumise à une oxydation à des températures supérieures à $1300^{\circ}C$, c'est la formation d'un oxyde mixte, le titanate d'aluminium Al_2TiO_5 . A $1400^{\circ}C$, dans la région externe de la couche d'oxydes, les oxydes de titane et d'aluminium réagissent pour former l'oxyde mixte Al_2TiO_5 . La couche externe d'oxydes devient un mélange de TiO_2 et de Al_2TiO_5 . La forte différence entre les coefficients d'expansion thermique de TiO_2 et de Al_2TiO_5 ainsi que les variations de volume molaire intervenant lors de la réaction, conduisent à la formation de fissures qui se propagent dans la couche interne d'alumine (cf figure I.12).

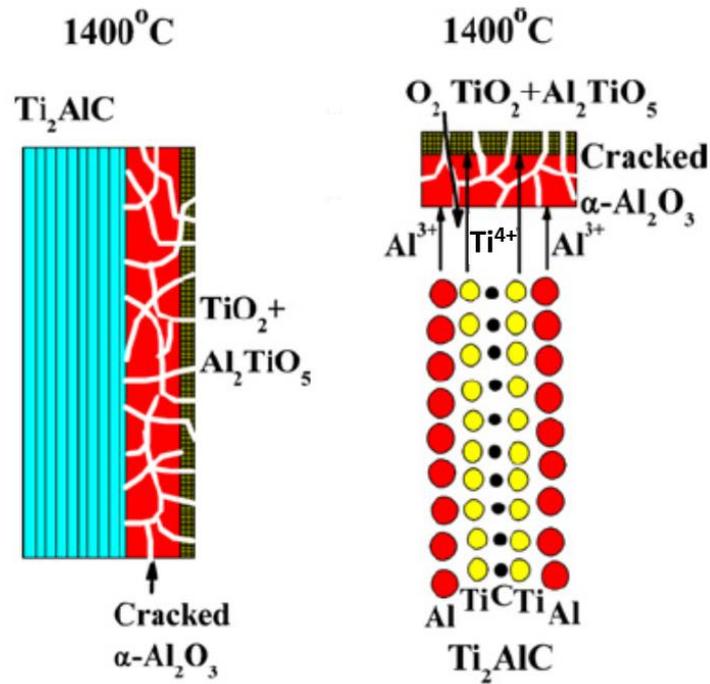


Figure I.12 Illustration de l'évolution de la microstructure de la couche d'oxydes et des mécanismes responsables de l'oxydation d'un monocristal de Ti_2AlC en fonction de la température [63].

La figure I.13 présente la couche d'oxyde formée à $1300^\circ C$ pendant 20h sous air sur Ti_3AlC_2 texturé ; l'axe c de la maille cristalline de Ti_3AlC_2 est perpendiculaire à la surface la plus grande. La micrographie montre la présence de microfissures au sein de la couche d'oxyde. La cartographie élémentaire EDXS met en évidence la présence quasi-uniforme de titane, d'aluminium et d'oxygène au sein de la couche d'oxydes. Xu et *al.* [60] décrivent cette couche d'oxydes comme une couche d' Al_2TiO_5 présentant des microfissures.

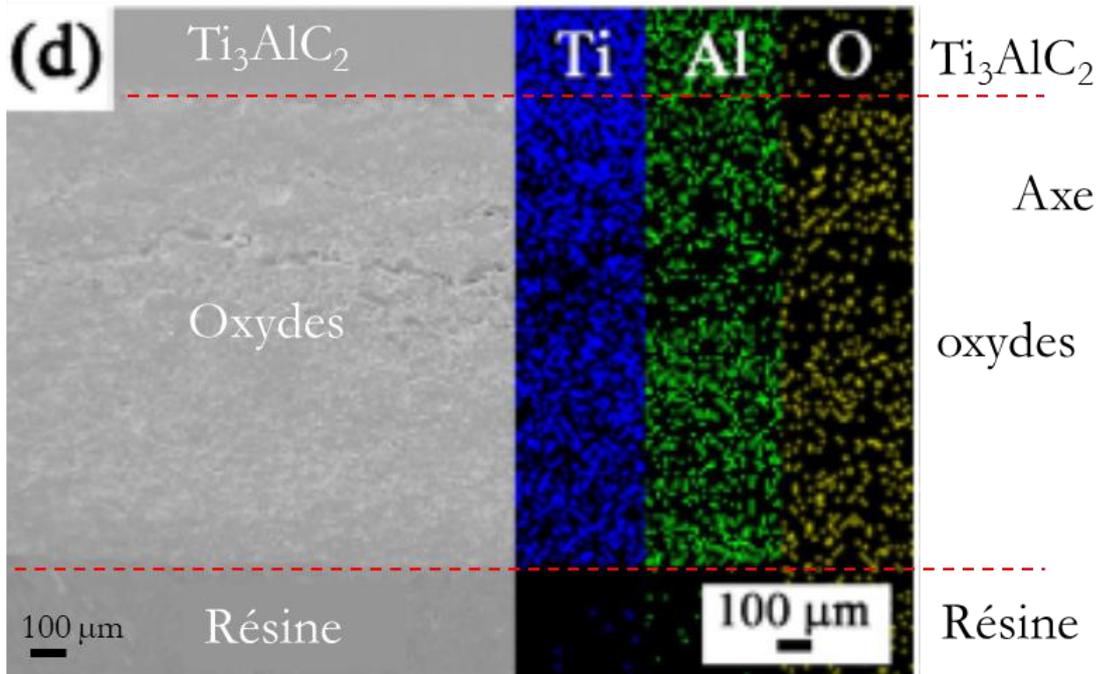


Figure I.13 : Micrographie MEB, en coupe transverse, de la couche d'oxyde formée sur Ti_3AlC_2 texturé et oxydé à $1300^\circ C$ pendant 20h - cartographie élémentaire EDXS de Ti, Al et O [60]

Le titanate d'aluminium (Al_2TiO_5) est issu de la réaction entre l'alumine et le rutile [82], [83]. Cette réaction se traduit par une expansion volumique d'environ 11% [63]. Cette expansion volumique entraîne une fissuration de la couche d'oxyde formée d' Al_2O_3 et de TiO_2 comme celle observée en figure I.13. La présence de cet oxyde est critique sur le comportement en oxydation des phases MAX Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 . En effet, l'apparition de fissures entraîne l'apparition de chemins de diffusion internes propices à une oxydation non passivante. Il apparaît donc une température limite d'oxydation, 1300°C, au-delà de laquelle la couche d'oxydes formée va se désagréger suite à l'apparition du titanate d'aluminium [44], [62]. Au-delà de cette température, l'oxydation est critique.

III.2. Cinétiques d'oxydation : différentes lois de comportement

L'oxydation des phases MAX est un phénomène complexe du fait de l'apparition de différents oxydes. L'étude de la résistance à l'oxydation des phases MAX peut être appréhendée par l'analyse des cinétiques d'oxydation. Ces cinétiques ont fait l'objet de nombreux travaux et de nombreuses discussions. En effet, celles-ci seront différentes dans le cas d'un scénario critique et d'un scénario conduisant à l'obtention d'une couche passivante.

Les principaux paramètres d'évaluation sont l'épaisseur de la couche d'oxyde formée en surface (Δx) et la variation de masse du matériau normalisée à la surface d'échange ($\frac{\Delta m}{S}$) en fonction de la durée d'oxydation sous air. L'étude de la variation de masse - *mesurée en temps réel au moyen d'une thermobalance* - renseignera sur l'adsorption et l'absorption de l'oxygène par les différents éléments constituant le matériau. Ces réactions d'oxydation conduisent à un gain de masse. Une perte de masse traduit l'évaporation d'espèces sous forme gazeuse telles que CO ou CO_2 ou un écaillage de la couche d'oxyde (perte de masse brutale sur la thermobalance) si celle-ci a une mauvaise adhérence sur la surface de la phase MAX.

Dans la littérature, les cinétiques d'oxydation suivent plusieurs comportements : linéaire, parabolique, cubique et sub-cubique. La cinétique d'oxydation peut être décrite graphiquement par une droite d'équation :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = k_n \cdot t \text{ avec } n = 1, 2 \text{ ou } 3$$

Avec Δm la variation de masse, S la surface de l'échantillon, t le temps, k une constante cinétique et n un entier.

Si n est égal à 1, cela traduira un comportement d'oxydation linéaire non passivant. Quand n égal 2, 3, ou qu'il est supérieur à 3, cela traduit un comportement passivant respectivement parabolique ou cubique ou sub-cubique. Les descriptions des différentes cinétiques et des microstructures associées seront présentées par la suite.

Les domaines de température, la durée des essais d'oxydation et autres paramètres étudiés dans la littérature sur le comportement en oxydation de la phase MAX Ti_2AlC sont détaillés ci-après. Les travaux mettant en évidence des cinétiques parabolique et cubique sont présentés dans la Table I.9.

Table I.9 : Résumé des travaux réalisés sur les cinétiques d'oxydation de la phase Ti_2AlC

Source	Méthode de synthèse	Pureté/densité/taille de grains	Conditions d'oxydation	Cinétiques d'oxydation
[62], [65]	CIC	Complètement dense (NR)/ 4% vol Al_2O_3 ~23 μm	800-1100°C 30min-100h 10°C.min ⁻¹ /air sec synthétique	Parabolique
[84]	SHS avec pression assisté	Non renseigné	1000-1300°C/40 cycles/ 1 cycle : 1h chauffe – 10 min refroidissement à l'air ambiant	Parabolique
[85]	Maxthal 211	62% Ti_2AlC 30% Ti_3AlC_2 4,1 g.cm ⁻³	1000-1575°C /1000h/ N_2 ($O_2 < 65$ ppm) 1300-1575°C/18h/air sec, N_2 , Ar/ H_2	Parabolique ($T \leq 1300^\circ C$ n=2 $T > 1300^\circ C$ n=2,2)
[86]	CUC	96,4% Ti_2AlC	1000-1400°C 20°C.min ⁻¹ /30s-25h/air sec synthétique	Cubique
[11]	Frittage conventionnel Maxthal 211	62% Ti_2AlC 30% Ti_3AlC_2 4,1 g.cm ⁻³	1100-1300°C 100h/air sec synthétique	Cubique
[79]	Synthèse par réaction solide-liquide	Non renseigné	1000-1300°C 40°C.min ⁻¹ 20hr sous air sec synthétique	Cubique
[87]	CUC	Largeur : 4-7 μm Longueur : 5-10 μm	1000-1300°C 120h/20°C.min ⁻¹ Air sec synthétique	Cubique

III.2.1. Cinétique linéaire

Les premiers travaux d'oxydation de la phase Ti_2AlC de Barsoum et *al.* ont montré l'existence de cinétiques pseudo-linéaires à haute température (900°C) [65]. Les cinétiques d'oxydation linéaires semblent correspondre à un régime d'oxydation rapide et conduisent généralement à une oxydation catastrophique du matériau (*cf.* Figure I.8). Ces régimes sont notamment observés lors d'essais réalisés à des températures intermédiaires (500°C-800°C) sur des phases MAX du système Ti-Al-C pouvant former de l'anatase ou du rutil (*cf.* Table I.8) [72], [73], [88]. La présence de ces deux formes allotropiques du dioxyde de titane induit des microfissures au sein de la couche d'oxydes de par leurs coefficients de dilatation différents. Les microfissures sont des chemins privilégiés pour la diffusion de l'oxygène (surtout sous forme O_2 gaz), du titane et de l'aluminium. L'apparition d'un réseau de microfissures multiplie donc le nombre de chemins de diffusion entraînant une cinétique d'oxydation rapide. Ce phénomène est aussi remarqué à très haute température (>1300°C) lors de l'apparition de la phase Al_2TiO_5 (*cf.* Figure I.13). Lors d'une cinétique d'oxydation linéaire, le régime est contrôlé par les réactions d'oxydation aux interfaces en contact avec l'atmosphère oxydante (plusieurs types d'interfaces : à la surface du matériau, sur le pourtour des pores, sur le pourtour des microfissures).

La cinétique d'oxydation se traduit par une loi de comportement telle que :

$$\Delta x = K' \left(\frac{t}{t_0} \right) \quad \text{soit} \quad \Delta x = K' \cdot t'$$

Avec t_0 égal à 1 s, K' une constante.

III.2.2. Cinétiques parabolique et cubique

III.2.2.a. Cinétique parabolique

Lorsqu'une couche d'oxyde compacte et unique croît sur un métal pur et que la croissance de cette couche est contrôlée par la diffusion des cations et/ou des anions à travers cette couche [95], la cinétique de croissance obéit à une loi parabolique. Ce régime a été explicité par Wagner [89]. Cette théorie, expliquée en détail dans de nombreux ouvrages généralistes, n'est applicable que sous certaines conditions :

- la couche d'oxyde est dense, plane et parfaitement adhérente,
- la diffusion des ions à travers la couche d'oxyde constitue l'étape limitante du processus d'oxydation,
- l'équilibre thermodynamique doit être établi aux interfaces MAX-oxydes et oxydes-gaz,
- l'équilibre thermodynamique est atteint localement en tout point de la couche d'oxyde,
- la couche d'oxydes est proche de sa composition stœchiométrique,
- la couche d'oxydes est suffisamment épaisse pour négliger les effets de charges locales aux interfaces,
- l'oxygène a une solubilité négligeable dans le matériau.

L'équilibre aux interfaces étant établi, les gradients des activités du matériau et de l'oxygène sont définis à travers la couche d'oxydes. La théorie de l'oxydation de Wagner donne une description quantitative de la vitesse de croissance des couches d'oxydes denses en fonction de la différence de potentiel électrochimique entre l'interface matériau/oxyde et l'interface oxyde/gaz. Ainsi le modèle de Wagner conduit, dans sa forme la plus simple, à une loi de vitesse qui peut s'exprimer par l'équation suivante :

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

Avec Δm la variation de masse de l'échantillon, S la surface de l'échantillon, k_p la constante d'oxydation parabolique et t le temps. k_p prend en compte les caractéristiques de diffusion telles que la charge des espèces (cations, anions), les coefficients d'auto-diffusion et l'activité de l'oxygène aux interfaces. L'équation précédente peut aussi s'écrire sous la forme :

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

De nombreux auteurs ont montré que l'oxydation des phases MAX Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 suit une loi parabolique dans le cas où la couche d'oxydes est adhérente et dense, pour les températures inférieures à $1300^\circ C$ [77]. Dans ce cas, la couche d'oxyde est constituée d' $\alpha-Al_2O_3$ et des nodules de TiO_2 apparaissent généralement au-dessus de cette couche.

Les premiers essais d'oxydation sur les phases MAX du système Ti-Al-C (Ti_2AlC et Ti_3AlC_2) réalisés par Barsoum et *al.* [65] ont mis en évidence l'existence de cinétiques paraboliques aux températures supérieures à $1000^\circ C$. Il est important de noter que, lors d'essais d'oxydation de longue durée (>30 h), la cinétique d'oxydation parabolique va transiter vers un régime linéaire ; l'origine de ce passage d'un régime parabolique à linéaire n'est pas clairement identifiée. Cette transition ne dépend pas de l'épaisseur de la couche d'oxyde ; elle semble dépendre de la température. Le développement de contraintes dans la couche d'oxydes pourrait être à l'origine de ce phénomène [6].

III.2.2.b. Cinétique cubique

Les études reportées dans la table I.9 ont mis en évidence la présence d'une couche d'oxyde constituée d' $\alpha-Al_2O_3$ passivante et, dans le même temps, d'une cinétique d'oxydation cubique. La cinétique d'oxydation cubique peut être décrite par l'équation suivante :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^3 = k_{c,m} \cdot t \text{ ou } x^3 = k_{c,x} \cdot t$$

Où $k_{c,m}$ est la constante cinétique cubique de réaction exprimée en $kg^3 \cdot m^{-6} \cdot s^{-1}$, $k_{c,x}$ la constante cinétique cubique de réaction exprimée en $m^3 \cdot s^{-1}$ et x l'épaisseur.

Dans le cas d'une oxydation cubique ou sub-cubique, la résistance à l'oxydation sera suffisamment bonne pour considérer des applications à haute température. Dans le cas d'une cinétique d'oxydation cubique, il est supposé que celle-ci est contrôlée par la diffusion d'oxygène aux joints de grains de l'alumine. La cinétique de croissance des grains d'alumine peut être décrite par [90] :

$$d^m = d_0^m + Kt$$

Avec K une constante, m l'exposant de la croissance des grains d'alumine et d_0 la taille de grain initiale. Les travaux de Z. Liu et *al.* [91] montrent alors que le carré de l'épaisseur de la couche d'oxyde est donné par :

$$x^2 = K' \left(\frac{t}{t_0}\right)^{(m-1)/m} \text{ avec } K' \text{ une constante.}$$

Ainsi l'épaisseur peut être décrite par l'équation $x = k_x t^{1/n}$ avec $n = (m-1)/2m$ si le mécanisme d'oxydation est bien dominé par la diffusion de l'oxygène aux joints de grains de l'alumine.

Tallman, Anasori et Barsoum [10] dans leurs travaux sur l'oxydation de Ti_2AlC à $1200^\circ C$ pendant 3000h ont montré que l'épaisseur de la couche d'oxyde est proportionnelle à $t^{1/0,36}$ ($n=0,36$). Ils montrent par ailleurs que la taille des grains d'alumine est donnée par $d^{3,23}$ ($m=3,23$). Finalement, ils peuvent conclure que les valeurs de n et m sont en bon accord et donc que l'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC est limitée par la diffusion de l'oxygène aux joints de grains d'alumine.

S. Basu et *al.* [87] et J. Smialek [11], [92] ont aussi montré que lorsqu'on trace les variations du coefficient de diffusion de l'oxygène aux joints de grains d'alumine en fonction de l'inverse de la température, on obtient une courbe unique (*cf.* figure I.14) quelle que soit la phase alumino-formeuse considérée (Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Cr_2AlC et $FeCrAl(Zr)$). Ce résultat implique que la

formation de l'alumine est contrôlée par la diffusion interne de l'oxygène au sein des joints de grains d'alumine.

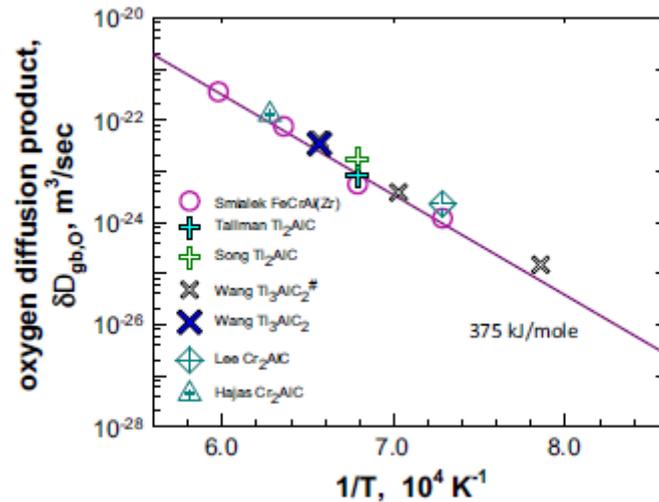


Figure 1.14 : Variation du coefficient de diffusion de l'oxygène aux joints de grains d'alumine en fonction de l'inverse de la température [11]. Le coefficient de diffusion est calculé à partir d'essais d'oxydation réalisés sur différentes phases alumino-formeuses (Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Cr_2AlC et $FeCrAl(Zr)$).

Les différents travaux ne montrent pas de manière claire les conditions permettant d'obtenir une cinétique d'oxydation parabolique ou cubique/sub-cubique. Il semble évident que, lorsque la résistance à l'oxydation est bonne, le mécanisme régissant l'oxydation de la phase MAX est bien la diffusion d'oxygène aux joints de grains d'alumine. Néanmoins, des cinétiques d'oxydation linéaires et donc critiques sont aussi observées dans la littérature. En l'état actuel des connaissances, il n'est pas possible, de notre point de vue, de déterminer le paramètre pertinent qui permettrait de se trouver systématiquement dans un régime cinétique cubique voire sub-cubique. Des pistes sont tout de mêmes envisagées en comparant les différentes études. La taille des grains de phase MAX, l'orientation cristalline et la nature et la quantité d'impuretés pourraient jouer un rôle important. Les différents travaux sur l'impact de ces différents paramètres sur l'oxydation seront détaillés ci-après.

III.3. Impact de la microstructure des phases MAX alumino-formeuses sur la résistance à l'oxydation

La compréhension du comportement en oxydation des phases MAX n'est pas encore bien établie et notamment l'impact de chaque paramètre pouvant intervenir sur la résistance à l'oxydation. Depuis une vingtaine d'années, plusieurs études se sont intéressées à ces problématiques. L'influence de l'orientation cristalline, de la nature et de la quantité d'impuretés, de la porosité ou de l'existence de microfissures et de la taille de grains de la phase MAX Ti_2AlC ou Ti_3AlC_2 ont été les paramètres les plus étudiés.

III.3.1. Rôle de la texture et de l'orientation cristalline

L. Xu et *al.* ont étudié l'influence de la texturation de Ti_3AlC_2 sur la résistance à l'oxydation [60]. Des échantillons texturés ont été élaborés via la méthode d'alignement des grains sous fort champ magnétique [93]–[95] ; cette technique permet d'aligner les plaquettes de Ti_3AlC_2 parallèlement les unes aux autres. Par la suite, les auteurs découpent dans un même échantillon des éprouvettes de dimension $2*4*6\text{ mm}^3$ qui sont telles que :

- l'axe c de la maille cristalline de Ti_3AlC_2 soit perpendiculaire à la surface la plus grande ($4*6\text{ mm}^2$) (Textured Top Surface : TTS) ou bien,

- que la surface la plus grande contienne ce même axe c (Textured Side Surface : TSS).

Dans le cas des éprouvettes TTS, l'axe c est perpendiculaire à deux surfaces, chacune de $4*6\text{ mm}^2$; cette surface correspondant à 54,5% de la surface totale de l'éprouvette.

Dans le cas des éprouvettes TSS, quatre surfaces ($4*6$ et $2*4\text{ mm}^2$), soit 72,7% de la surface totale de l'éprouvette, contiennent l'axe c. La figure I.15 montre la prise de masse relative enregistrée lors de la montée en température, à $1^\circ\text{C}/\text{mn}$, sur les éprouvettes TSS et TTS. Celle enregistrée sur l'éprouvette TTS augmente rapidement au-delà de 1350K et atteint 7% à 1573K. La prise de masse relative enregistrée sur l'éprouvette TSS présente un comportement très différent ; en particulier elle est de 0,35% à 1500K et atteint seulement 0,47% à 1573K.

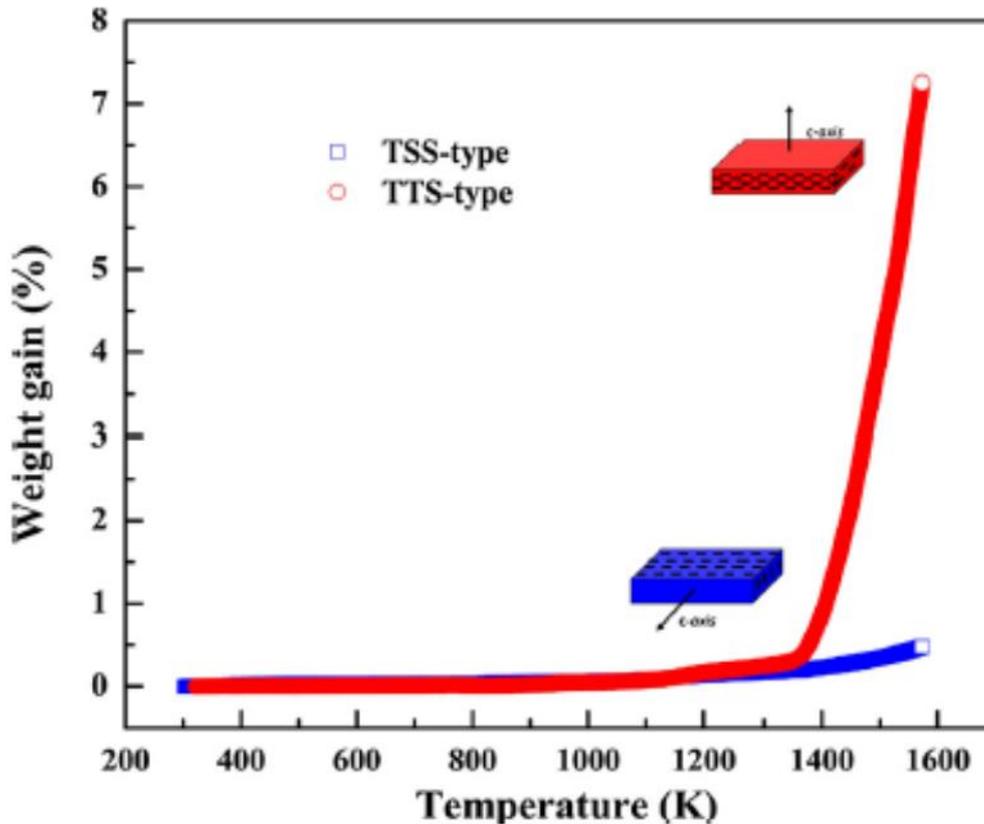


Figure I.15 : Prises de masse relatives enregistrées sur des échantillons de Ti_3AlC_2 texturés (TTS et TSS) pendant un traitement thermique réalisé à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1300°C dans un flux de gaz ($V_{N_2} : V_{O_2} = 78 : 22$) [60].

Des oxydations isothermes d'une durée de 20h ont été réalisées à différentes températures (1000, 1100, 1200 et 1300°C) sur les éprouvettes TSS et TTS, les phases présentes après oxydation sont données dans la table I.10. Pour l'échantillon TTS, l'épaisseur de la couche d'oxyde est telle que la phase MAX n'est plus détectée par DRX dès 1000°C . A 1000°C , le rutile et le corindon sont formés tandis qu'à plus haute température, Al_2TiO_5 est présent en plus de TiO_2 et Al_2O_3 à 1100°C et en plus de TiO_2 à 1200 et 1300°C . Pour l'échantillon TSS, la phase MAX est détectée pour les oxydations réalisées jusqu'à la température de 1200°C . L'oxyde très majoritaire est constitué de corindon, des traces de TiO_2 sont aussi présentes aux températures inférieures à 1300°C . A 1300°C , Al_2TiO_5 est présent en plus de TiO_2 et Al_2O_3 . La figure I.16 montre les prises de masse enregistrées sur les échantillons TTS et TSS aux différentes températures. Les rapports des prises de masses normalisées des échantillons TTS et TSS sont de 45,8 à 1000°C , 11,1 à 1100°C , 45,5 à 1200°C et 1,08 à 1300°C . Ces résultats démontrent que la résistance à l'oxydation est très anisotrope.

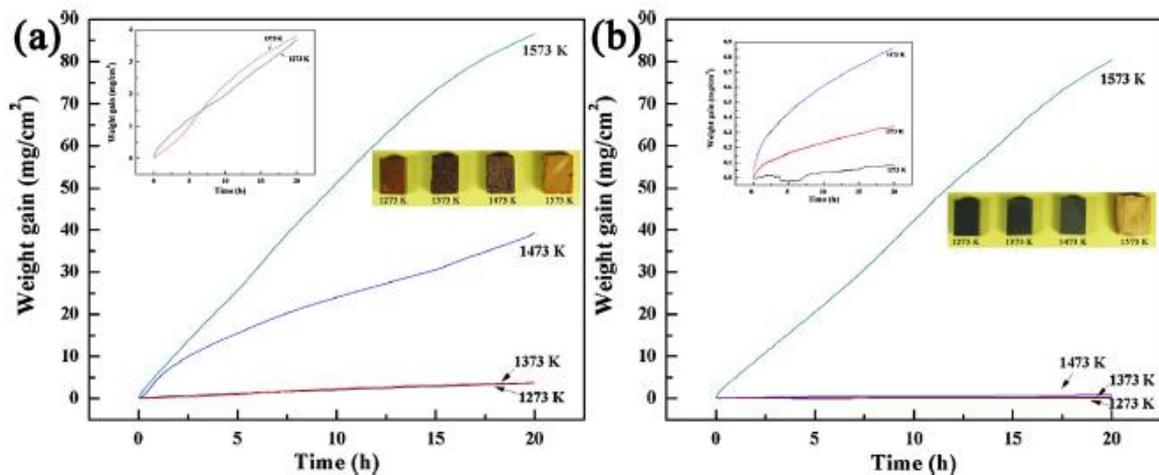


Figure I.16 : Prise de masse normalisée à la surface des échantillons de Ti_3AlC_2 texturés oxydés sous un mélange gazeux ($V_{N_2}:V_{O_2} = 78:22$) dans la gamme de températures 1000°C-1300°C pendant 20h ; (a) Echantillons Ti_3AlC_2 texturés TTS ; (b) Echantillons Ti_3AlC_2 texturés TSS [60]

D'après les diagrammes d'Ellingham, la formation d'alumine est thermodynamiquement plus favorable que celle du TiO_2 . Dans les directions transverses (plans prismatiques), la formation d'alumine est favorisée et conduit, pour les échantillons TSS, à la formation d'une couche passivante d'alumine. En effet, du fait de la diffusion préférentielle des atomes d'Al dans les plans de base, la formation d'une couche d'alumine dense et passivante est favorisée (cas TSS). A l'inverse, lorsque la surface en regard de l'oxygène est très majoritairement constituée par les plans de base (cas TTS), ceux-ci étant riches en Ti, la formation du rutile est favorisée et cela conduit à une bien moins bonne résistance à l'oxydation.

Table I.10 : Composition des différentes phases à la surface des échantillons de Ti_3AlC_2 de type TTS et TSS texturé après oxydation à différentes températures

Temperature	TTS-type	TSS-type
1273 K	TiO_2 , Al_2O_3	Ti_3AlC_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Al_2TiO_5
1373 K	TiO_2 , Al_2O_3 , Al_2TiO_5	Ti_3AlC_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Al_2TiO_5
1473 K	TiO_2 , Al_2TiO_5	Ti_3AlC_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Al_2TiO_5
1573 K	Al_2TiO_5 , TiO_2	Al_2TiO_5 , TiO_2 , Al_2O_3

Dans le même ordre d'idée, Rao et *al.* en 2011 [101] et Cui et *al.* en 2012 [102] ont étudié les premiers stades de formation d'oxydes sur la phase MAX Ti_2AlC . Cui et *al.* ont réalisé l'oxydation de Ti_2AlC à 900°C durant 1h tandis que Rao et *al.* ont réalisé l'oxydation de Ti_2AlC à 1200°C durant 3h. Des lames minces, réalisées au FIB, ont ensuite pu être observées en MET. La figure I.17.a présente une image MET en champ clair d'une coupe transversale de Ti_2AlC oxydé 1h à 900°C. La couche A correspond au substrat de Ti_2AlC (démonstré à l'aide de la diffraction électronique sélectionnée en aire), la couche B à des nanocristallites (de dimension inférieure à 20 nm observée en TEM Haute Résolution) de Ti_2Al_xC sous-stœchiométrique en Al (démonstré via l'EDXS). Enfin, la couche C correspond à la couche d'oxyde. D'après la figure I.17.b qui est une vue à plus fort grossissement de la figure I.17.a et des clichés de diffraction électronique sélectionnée en aire (Figure I.17.c et d), la couche C se décompose elle-même en une couche interne (C2) d'alumine et une couche externe (C1) de TiO_2 . Les auteurs remarquent aussi que le mouchetis observé dans la couche C2 de l'image en champ clair (figure I.17.a) est issu de contrastes de déformation des nanocristaux d'alumine. La microstructure de l'alternance de couches observées par Rao et *al.* après

3h d'oxydation à 1200°C est assez similaire puisqu'elle est constituée de la phase Ti_2AlC , d'une couche de $TiC_{0,5}$, d'une couche d'alumine puis de nodules de TiO_2 (Figure I.18). Rao et *al.* se sont en particulier intéressés à la relation d'orientation cristalline pouvant exister entre la couche d'oxydes et la phase Ti_2AlC . Plusieurs coupes transverses ont été réalisées au FIB sur des grains de Ti_2AlC d'orientation cristalline différente vis-à-vis de l'oxydation. Aucune relation d'orientation cristalline n'a pu être déterminée entre les deux couches d'oxyde (alumine et rutile). A l'inverse, plusieurs relations d'orientation cristalline ont été déterminées entre l' $\alpha-Al_2O_3$ et le Ti_2AlC . Le cliché de diffraction électronique de la figure I.19.1 montre la prédominance de la relation d'orientation $[\bar{1}12]_{\alpha-Al_2O_3} // [010]_{Ti_2AlC} ; (110)_{\alpha-Al_2O_3} // (001)_{Ti_2AlC}$. La figure I.19.1 montre aussi la représentation schématique des mailles élémentaires de Ti_2AlC et d' $\alpha-Al_2O_3$. Il est évident, d'après la figure, que le plan de base (110) de la phase Ti_2AlC est parallèle au plan prismatique (110) de l' α -alumine. Le désaccord de maille entre l'alumine et le Ti_2AlC a aussi été calculé : il est voisin de 3% entre 2 unités cellulaires de Ti_2AlC le long de [001] et de 3 unités cellulaires d'alumine le long de [110] ce qui implique que la relation d'orientation ainsi observée est raisonnablement stable. La figure I.19.2 montre une autre relation d'orientation cristalline observée par Rao et *al.* Le cliché de diffraction électronique de la figure I.19.2 montre la prédominance de la relation d'orientation $[001]_{\alpha-Al_2O_3} // [331]_{Ti_2AlC} ; (110)_{\alpha-Al_2O_3} // (1\bar{1}0)_{Ti_2AlC}$. Il est évident, d'après la figure, que le plan prismatique (1-10) de la phase Ti_2AlC est parallèle au plan prismatique (110) de l' α -alumine. Ce résultat implique qu'outre la diffusion des atomes d'Al le long des plans de base (001), ces derniers peuvent aussi diffuser parallèlement aux plans (1-10) et donc perpendiculairement aux plans de base. D'après ces considérations, il est raisonnable de penser qu'il peut aussi y avoir d'autres relations d'orientations cristallographiques entre les grains de phase MAX et les grains d'alumine. La figure I.19.3 montre une image obtenue en microscopie électronique haute résolution de l'interface Al_2O_3/Ti_2AlC . Rao et *al.* montrent, via une analyse par transformée de Fourier, les relations d'orientation suivantes : $[1\bar{1}1]_{\alpha-Al_2O_3} // [4\bar{5}1]_{Ti_2AlC} ; (1\bar{3}\bar{4})_{\alpha-Al_2O_3} // (110)_{Ti_2AlC}$. Les inserts de la figure I.19.3 correspondent à des images simulées avec les précédentes orientations de chaque phase [96].

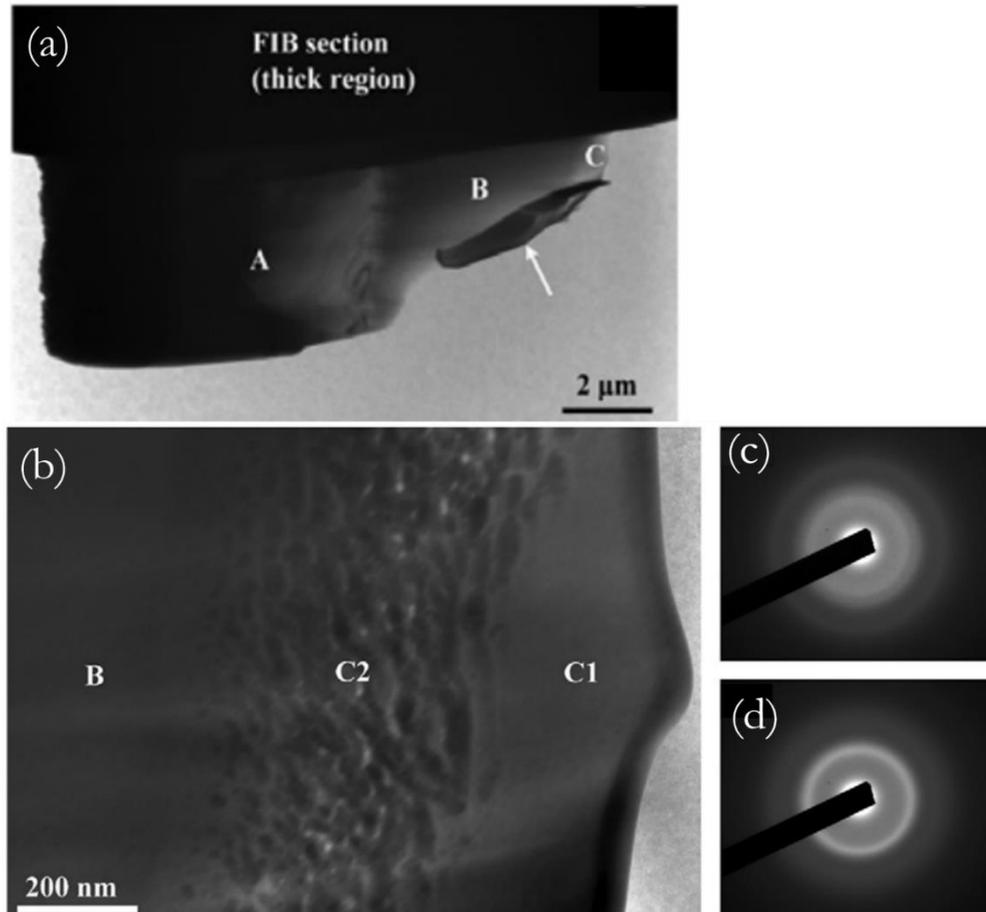


Figure I.17 : (a) Micrographie MET en champ clair d'une coupe transverse de Ti_2AlC oxydé 1h à 900°C. A : Substrat Ti_2AlC ; B : couche intermédiaire ; C : Couche d'oxyde ; (b) Agrandissement de l'interface B/C avec C1 : couche riche en TiO_2 et C2 : couche riche en Al_2O_3 ; (c) Clicé de diffraction électronique sélectionnée en aire de la zone C1 ; (d) Clicé de diffraction électronique sélectionnée en aire de la zone C2 [97]

Zhou et Sun ont montré que la liaison interatomique entre le Ti et le C (tétravalent) est fortement covalente et directionnelle tandis que la liaison interatomique entre le Ti et l'Al est faible dans Ti_2AlC [98]. D'après Rao et *al.*, l'interaction forte entre le Ti et le C diminue fortement l'activité du Ti et conduit à une activité de l'Al suffisamment forte pour que ce soit ce dernier atome qui s'oxyde préférentiellement (ce qui n'est pas le cas dans les alliages Ti_xAl_y). D'après les observations de Rao et *al.* et celles de Cui et *al.*, seuls des nuclei d' $\alpha-Al_2O_3$ germent à la surface de Ti_2AlC et croissent dans les premiers stades de l'oxydation. Cette étape correspond à la formation de la couche interne d'alumine et elle est concomitante à l'appauvrissement en Al de Ti_2AlC sous-jacent. Une couche de $Ti_2Al_{1-x}C$ [97] puis de $TiC_{0,5}$ [96] se forme alors entre le Ti_2AlC et l'alumine. Les atomes de Ti peuvent alors diffuser via les zones riches en Ti ($Ti_2Al_{1-x}C$ et $TiC_{0,5}$) à travers les joints de grains d'alumine pour former la couche externe de TiO_2 .

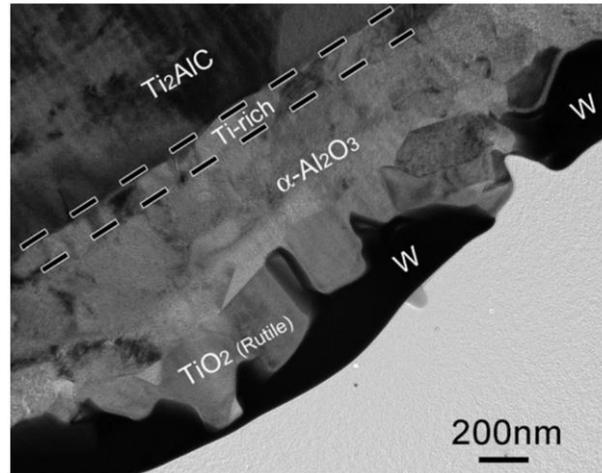


Figure I.18 : Micrographie MET en champ clair d'une coupe transverse de Ti_2AlC oxydé à $1200^{\circ}C$ pendant 3h. [96]

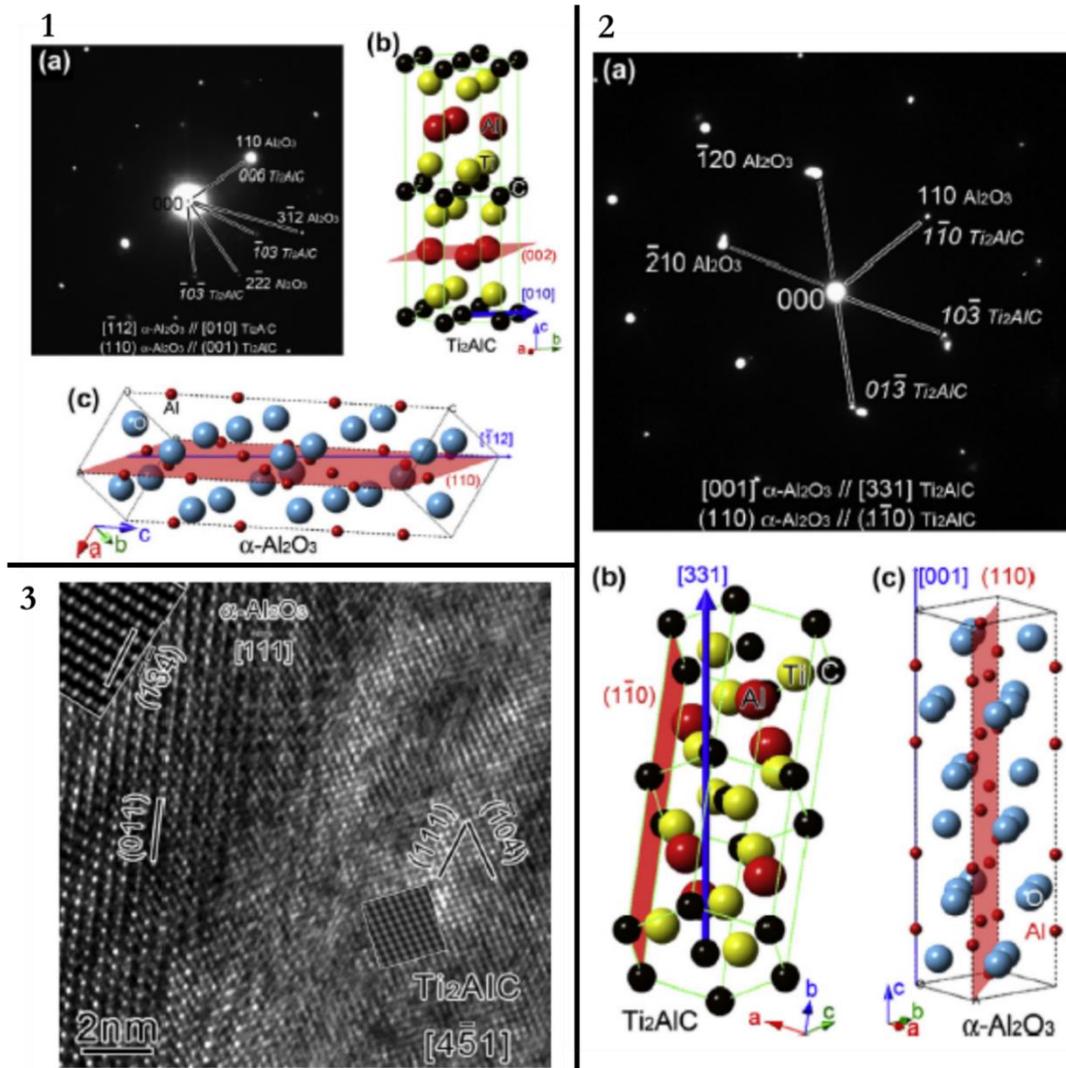


Figure I.19 : 1-(a) Cliché de diffraction électronique montrant les relations d'orientations cristallographiques entre $\alpha-Al_2O_3$ et Ti_2AlC , (b) et (c) Représentation schématique des mailles élémentaires correspondantes aux relations d'orientations $[112] \alpha-Al_2O_3 // [010] Ti_2AlC$; $(110) \alpha-Al_2O_3 // (001) Ti_2AlC$; 2-(a) Cliché de diffraction électronique montrant les relations d'orientations cristallographiques entre $\alpha-Al_2O_3$ et Ti_2AlC , (b) et (c) Représentation schématique des mailles élémentaires correspondantes aux relations d'orientations $[001] \alpha-Al_2O_3 // [331] Ti_2AlC$; $(110) \alpha-Al_2O_3 // (1-10) Ti_2AlC$; 3- Image de microscopie électronique en transmission haute résolution de l'interface entre $\alpha-Al_2O_3$ et Ti_2AlC . Les relations d'orientations cristallographiques pouvant être déduites de l'image haute résolution sont $[11\bar{1}] \alpha-Al_2O_3 // [4-51] Ti_2AlC$; (1-3-4) $\alpha-Al_2O_3 // (111) Ti_2AlC$ [96]

III.3.2. Autres aspects microstructuraux

Les travaux sur l'orientation cristalline des grains de phase MAX ont montré un impact important sur la résistance à l'oxydation. Or, l'orientation cristalline n'est pas le seul paramètre impactant la résistance à l'oxydation. Comme pour les aspects de texturation, peu d'études portent sur les paramètres tels que les impuretés et la microstructure avec notamment la taille des grains et les microfissures (ou porosité).

III.3.2.a. Impuretés

Les impuretés les plus communément présentes lors de la synthèse de la phase MAX Ti_2AlC sont les intermétalliques Ti_xAl_y , le TiC et l' Al_2O_3 [24], [46], [48]. Ce paragraphe décrit le comportement de ces impuretés en oxydation.

L' Al_2O_3 étant chimiquement et thermiquement stable sous air et aux températures étudiées (typiquement entre $900^\circ C$ et $1600^\circ C$), sa présence ne devrait pas avoir un impact important sur le comportement en oxydation de la phase Ti_2AlC .

L'oxydation de TiC induit la formation de TiO_2 rutile entre $900^\circ C$ et $1300^\circ C$ [99], [100] ce qui est néfaste pour la résistance à l'oxydation de la phase MAX comme de nombreuses études ont pu le montrer (cf. III.1). En effet, il se forme alors une couche d'oxydes hétérogène et non passivante se présentant sous la forme d'îlots.

Le comportement en oxydation des intermétalliques Ti_xAl_y a été investigué dans de nombreux travaux [101]–[105]. Par exemple, J. Smialek et al. [105] présentent dans le schéma de la figure I.20 une synthèse des différentes couches d'oxydes que l'on peut obtenir, en fonction de la teneur en aluminium des alliages Ti_xAl_y , soumis aux mêmes conditions d'oxydation ($850^\circ C / 100h$) [105]

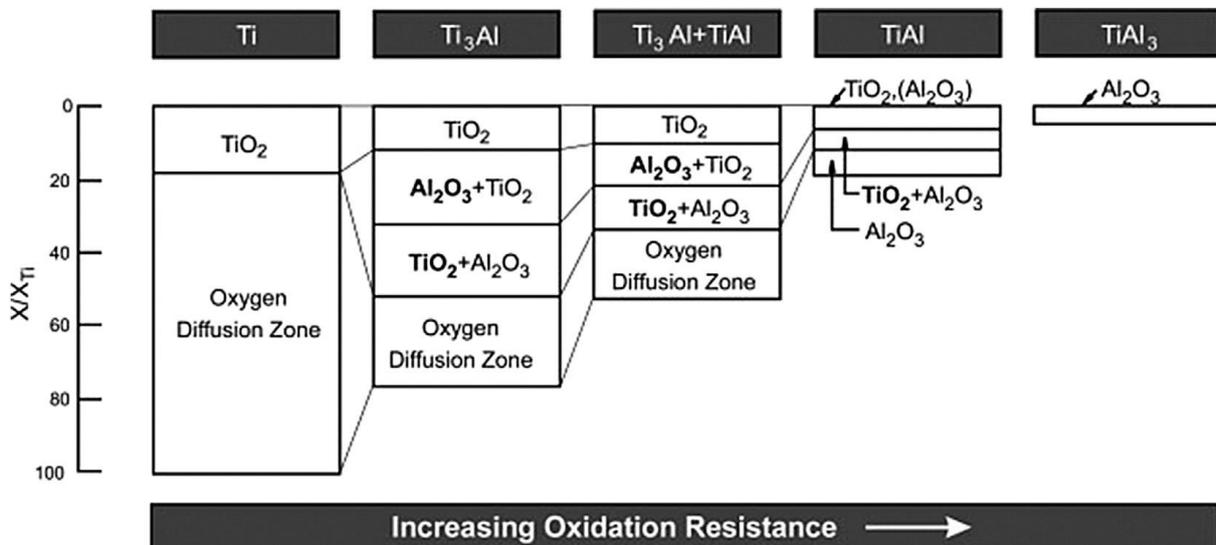


Figure I.20 : Représentation schématique des couches d'oxydes et des zones de diffusion de l'oxygène des alliages base titane ($850^\circ C / 100h$) [104]

Il apparaît que lorsque la proportion de Ti dans Ti_xAl_y est supérieure à 50%, l'oxydation conduit à la formation en surface d'une alternance de couches biphasées $TiO_2 + Al_2O_3$ riches en Al_2O_3 et de couches biphasées $TiO_2 + Al_2O_3$ riches en TiO_2 suivie d'une couche de TiO_2 . Quand la teneur en aluminium de l'alliage Ti_xAl_y est supérieure à 50% ($TiAl_3$), une couche externe monophasée d'alumine est formée après oxydation. Lorsque la teneur en aluminium est de 50% ($TiAl$), l'oxydation tend à former des couches successives d'alumine, une couche biphasée $TiO_2 + Al_2O_3$ riche en TiO_2 et une couche biphasée $TiO_2 + Al_2O_3$. Les travaux de Smialek et al. [102] avaient déjà

montré que le traitement isotherme à des températures supérieures à 1000°C des alliages TiAl_3 , conduisait à la formation d'une couche protectrice d'alumine.

Ainsi les phases intermétalliques Ti_xAl_y comportant au moins 50% atomique de Ti peuvent entraîner une résistance à l'oxydation réduite de par la présence d'une couche d'oxyde constituée de $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ après traitement oxydant. Dans les premiers stades d'oxydation, les impuretés riches en Al (TiAl , TiAl_3) seraient, quant à elles, propices à la formation d'une couche d'alumine et pourraient contribuer à une bonne résistance à l'oxydation. L'oxydation de TiAl peut aussi contribuer à une mauvaise résistance à l'oxydation du fait de la formation d'une couche d'oxyde biphasée $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ à la suite de la couche d' Al_2O_3 .

Ces phases, présentes dans les phases MAX Ti_2AlC , peuvent donc soit contribuer à un comportement passivant de la phase MAX soit à une oxydation critique. Le contrôle de la nature des impuretés si elles existent après l'étape de synthèse se révèle être un paramètre primordial à maîtriser pour étudier l'oxydation de Ti_2AlC .

III.3.2.b. Porosité

La porosité peut être décrite comme une cavité ou une microfissure ouverte et peu profonde (de quelques μm à quelques dizaines de μm). H. J. Yang, Y. T. Pei et *al.* [12], [106] ont étudié l'effet de l'oxydation au sein des cavités en fonction de leur taille. La figure I.21.a est une micrographie MEB de cavités de différentes tailles (1 μm , 2 μm , 4 μm et 8 μm réalisées par FIB) et de profondeur identique. Les cavités de même dimension sont réalisées au sein d'un même grain de phase MAX Ti_2AlC .

La figure I.21.b montre une coupe transverse d'une cavité de 1 μm de large après un traitement thermique d'oxydation à 1200°C pendant 10 minutes. La cavité a été pratiquement entièrement auto-cicatrisée par de l'alumine (contraste noir) ; au centre de la cavité, l'oxyde de contraste plus clair observé correspond à du TiO_2 (analyse EDS). D'après la micrographie, une couche dense d'alumine est formée lors des premiers stades d'oxydation au niveau des bords de la cavité. L'espace vide résiduel de la cavité est finalement rempli par du TiO_2 . Une différence d'ouverture de la cavité entre le haut et le bas de cette dernière est notée avec 1,4 μm pour l'ouverture haute et 1 μm pour l'ouverture basse. Cette différence d'ouverture est d'autant plus grande que la cavité est grande et le traitement d'oxydation long (figure I.121.c et d). Les auteurs suggèrent que cette différence est liée à une cinétique d'oxydation plus rapide en haut de la cavité. Ce processus inhomogène d'oxydation est attribué à la variation de la pression partielle d'oxygène suivant la profondeur de la cavité.

Une micrographie MEB en coupe transverse d'une cavité de 2 μm d'ouverture après oxydation de 1h à 1200°C est présentée figure I.21.c. La cavité est recouverte d'une couche d'alumine. Des grains de TiO_2 de taille nettement supérieure à ceux observés pour une cavité de 1 μm (figure I.21.b) sont présents au centre de la cavité et surplombent la couche d'alumine. La présence de TiO_2 n'est pas souhaitable car elle entraîne généralement, une fois formé, de la porosité à l'interface $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [64]. Une coupe transverse d'une cavité de 4 μm après un traitement oxydant à 1200°C pendant 2h est présentée figure I.21.d. La microstructure est similaire à celle observée pour la cavité de 2 μm . Néanmoins, on remarquera que la cavité n'est pas complètement cicatrisée par une couche d'oxydes. Un traitement plus long est donc nécessaire pour cicatriser toute la cavité.

Quelques observations importantes peuvent être mises en avant comme la formation majoritaire d'alumine au sein des cavités avec quelques grains de TiO_2 qui se forment à l'aplomb de la partie centrale de la cavité cicatrisée et l'épaisseur de la couche d'alumine formée sur la surface latérale des cavités est indépendante de la taille de ces dernières.

Ces observations semblent valables pour des cavités comprises entre 1 et 4 μm . Yang et *al.* en 2011, ont montré que, suivant la largeur d'ouverture de la cavité, cette dernière, une fois entièrement oxydée peut présenter un certain taux de porosité. La table I.11 est un récapitulatif de l'influence de la largeur d'ouverture de la cavité sur la porosité résiduelle une fois la cavité entièrement remplie d'oxydes (couche d' Al_2O_3 à l'aplomb de laquelle se trouve du TiO_2). Il apparaît que la porosité augmente avec la largeur d'ouverture de la cavité. Pour une largeur d'ouverture de cavité comprise entre 0 et 2 μm , aucune porosité n'est notée au sein de la cavité. En revanche, pour une cavité dont la largeur d'ouverture est supérieure à 6 μm , une porosité d'environ 9 % est mentionnée par les auteurs [106].

H.J. Yang et *al.* ont réalisé une cavité en forme de « V » de grande dimension avec une largeur de 56 μm et une profondeur de 21 μm (Figure I.22.a) au sein d'un échantillon de Ti_2AlC ainsi qu'une cavité en forme de « L » de 4,5 μm de largeur et 40 μm de profondeur (Figure I.22.b). Les échantillons sont oxydés à 1200°C pendant 24h et présentent une morphologie complètement différente. La cavité en forme de « V » est remplie d'une multicouche d'oxydes. Les analyses EDS montrent que la couche d'oxyde la plus sombre est constituée d'alumine (épaisseur moyenne = 5,7 μm) tandis que la couche plus claire est constituée de TiO_2 . Comme pour les petites cavités décrites sur la figure I.21, le TiO_2 est situé au centre de la cavité. La couche d'alumine apparaît dense tandis que des porosités sont observées dans les régions présentant du TiO_2 (Figure I.22.a). Les observations MEB de la figure I.22.b montrent une cavité en forme de « L » oxydée à 1200°C pendant 24h. Il apparaît que la cavité est entièrement constituée d' Al_2O_3 ; elle ne contient ni porosité, ni TiO_2 . La cavité a une ouverture beaucoup plus fine que celle en « V » d'où une pression partielle d'oxygène plus faible pour la cavité en « L ». Ceci entraîne une cinétique d'oxydation plus lente. Les deux cavités, en figures I.22.a et b, présentent une largeur d'ouverture nettement différente mais le volume constituant chaque cavité est similaire. La largeur d'ouverture n'est donc pas le seul paramètre impactant l'auto-cicatrisation des cavités, la morphologie de la cavité a aussi un impact sur les capacités d'auto-cicatrisation.

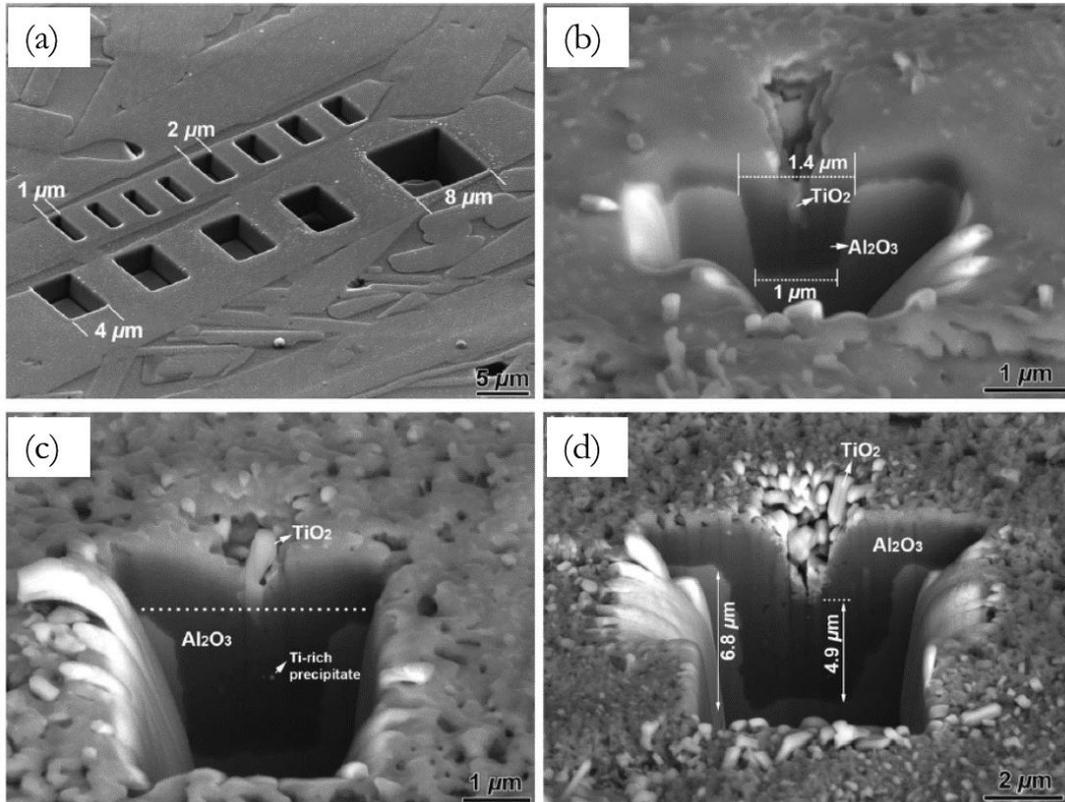


Figure I.21 : (a) Observation MEB, en électrons rétrodiffusés, de cavités de différentes largeurs réalisées par FIB sur des grains monocristallins de Ti_2AlC ; (b) Observation MEB, en électrons rétrodiffusés, d'une coupe transverse réalisée par FIB d'une cavité d' $1\ \mu m$ de large après auto-cicatrisation à $1200^\circ C$ pendant 10 min ; (c) Observation MEB, en électrons rétrodiffusés, d'une coupe transverse réalisée par FIB d'une cavité de $2\ \mu m$ de large après auto-cicatrisation à $1200^\circ C$ pendant 1 heure ; (d) Observation MEB, en électrons rétrodiffusés, d'une coupe transverse réalisée par FIB d'une cavité de $4\ \mu m$ de large après auto-cicatrisation à $1200^\circ C$ pendant 2 heures [12]

Table I.11 : Influence de la largeur d'ouverture des cavités sur l'épaisseur de la couche d'oxydes et de la porosité [106]

Cavity size (μm)	Thickness Al_2O_3 (μm)	Thickness TiO_2 (μm)	Porosity (%)
0–2	4.34 ± 0.41	~ 0	0
2–6	4.87 ± 0.65	4.43 ± 1.25	~ 1.3
>6	6.21 ± 0.61	7.39 ± 1.37	~ 8.9

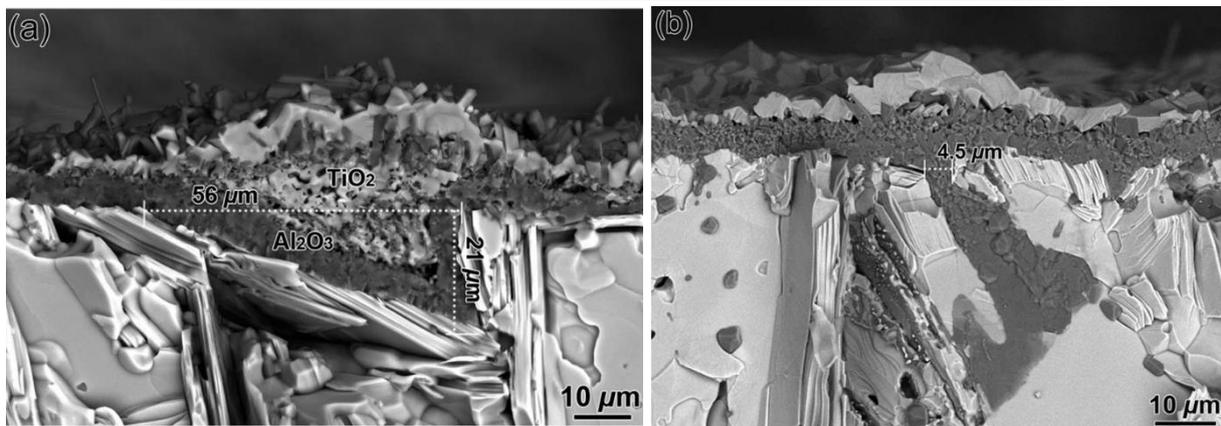


Figure I.22 : Micrographies MEB de microfissures de Ti_2AlC oxydées à $1200^\circ C$ pendant 24h sous air – (a) Cavité en forme de « V » ; (b) cavité en forme de « L » [12]

H.J Yang et *al.* ont ensuite investigué la microstructure de la couche d'oxyde se formant dans la cavité. Leurs observations MEB reportées figure I.23.a montrent que sur une surface relativement

plane la couche d'oxyde peut être décrite par deux sous-couches de morphologies différentes. La micrographie d'une coupe transverse d'une zone plane de Ti_2AlC oxydée à $1200^\circ C$ pendant 100 heures (figure I.23.a) montre l'existence d'une première sous-couche principalement constituée de grains colonnaires larges d' Al_2O_3 et d'une deuxième sous-couche principalement constituée de grains fins et équiaxes d' Al_2O_3 . Au sein de la cavité, la micrographie de la figure I.23.b montre des grains colonnaires d'alumine en contact direct avec les parois de la cavité, et des grains équiaxes d'alumine au coeur de la cavité ; des micro-porosités (marquées par une flèche vide) sont présentes entre les grains équiaxes. Ces micro-porosités, observées parmi les grains orientés aléatoirement au sein de la cavité, créent des chemins de diffusion externe pour les atomes d'Al et de Ti pendant l'oxydation. La diffusion externe des atomes de Ti à travers les joints de grains d'alumine est confirmée par la présence de particules nanométriques de Ti aux joints de grains d' Al_2O_3 (figure I.23.c).

L'oxydation de Ti_2AlC est liée à la diffusion interne d'oxygène et à la diffusion externe de Ti et d'Al. D'après les énergies libres de Gibbs, la formation de nucléi d' Al_2O_3 est favorisée devant celles de nucléi de TiO_2 . Yang et *al.* suggèrent que la première couche d'alumine est fortement influencée par le rayon de courbure de la surface. Dans le cas d'une surface plane, le rayon de courbure tend vers l'infini et la croissance des grains a tendance à être perpendiculaire à l'interface. En effet, la direction de croissance privilégiée est celle perpendiculaire à la surface et donc au rayon de courbure. Dans le cas d'un faible rayon de courbure, les déviations des directions de croissance privilégiées vont tendre à former plus d'espaces libres entre deux grains d'oxyde adjacents favorisant ainsi la nucléation d'autres grains d'oxydes sur la première couche d'oxydes. A partir de la seconde couche d'oxydes, les nucléi ne sont pas liés au rayon de courbure de la surface, il n'y a donc pas d'orientation de croissance privilégiée entraînant la formation de grains équiaxes. La diffusion externe d'ions Ti et la formation de TiO_2 sont alors favorisées lorsque les grains d'alumine formés au sein des fissures sont équiaxes.

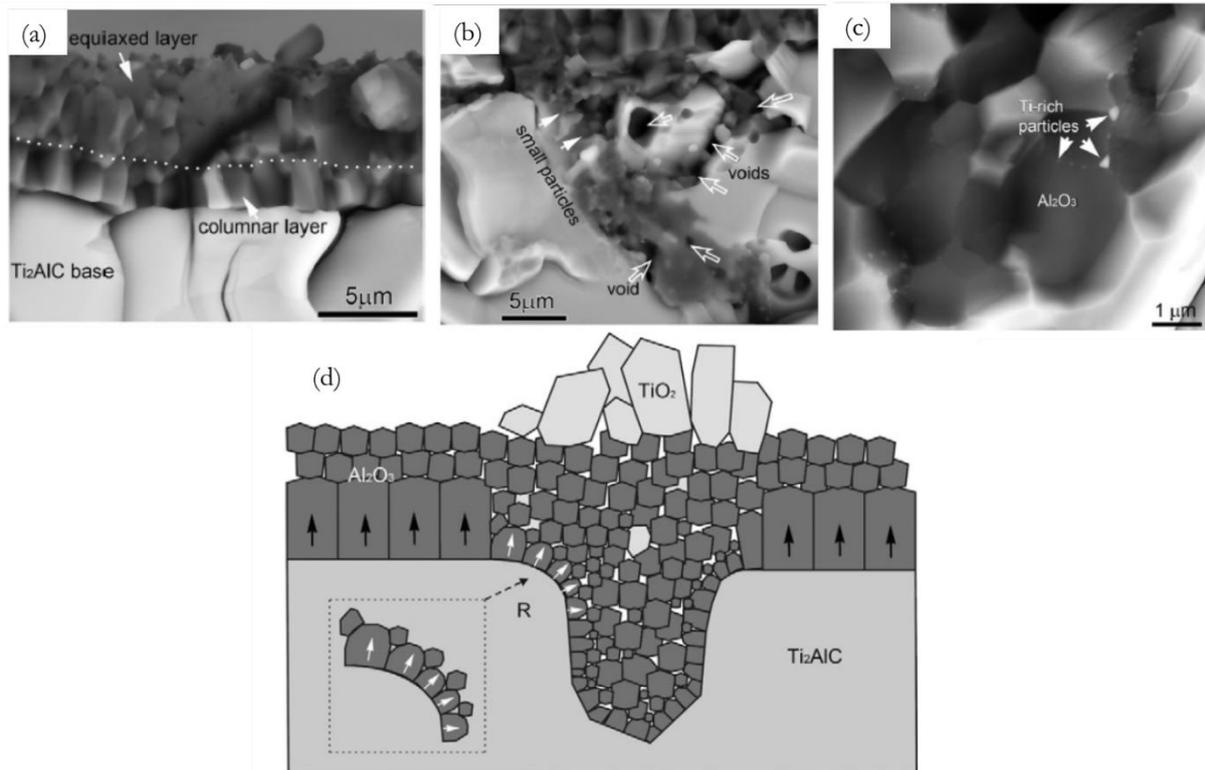


Figure I.23 : Micrographie MEB, en électrons rétrodiffusés, d'une coupe transverse de Ti_2AlC oxydé à $1200^{\circ}C$ pendant 100h, (a) microstructure de la couche d' Al_2O_3 formée sur la surface plane ; (b) microstructure de la couche d' Al_2O_3 formée au sein d'une cavité ; (c) Observations de nanoparticules riches en Ti au niveau des joints de grains d' Al_2O_3 (indiqué par les flèches blanches) ; (d) Schéma de la microstructure des couches d'oxydes formées à l'aplomb des zones planes et à l'aplomb d'une cavité. Les flèches indiquent les directions de croissances privilégiées des grains d' $\alpha-Al_2O_3$ au sein de la couche en contact avec Ti_2AlC [106]

Pour conclure sur la porosité, il est préférable d'avoir des cavités/porosités de petites dimensions, dont l'ouverture est comprise entre 0 et $4\ \mu m$ environ afin de favoriser la formation d' Al_2O_3 au sein de ces zones et de limiter la présence de TiO_2 ; cette dernière entraînant l'apparition de microporosités tendant à accélérer la cinétique d'oxydation.

III.3.2.c. Taille de grains

Lors de la synthèse de matériaux et suivant les techniques utilisées, les produits synthétisés ne présentent généralement pas la même microstructure en termes de taille de grains. Il apparaît donc nécessaire de discuter de l'influence de la taille de grains sur le comportement en oxydation. La taille de grains constitue un paramètre souvent majeur dans la croissance des couches d'oxyde à haute température.

A ce jour, dans la littérature, peu d'études portent sur l'impact de la taille de grains sur le comportement en oxydation de la phase MAX Ti_2AlC . Les différents travaux en oxydation réalisés sur la phase Ti_2AlC sont reportés dans la table I.12. Cette table permet de mettre en évidence que lorsque les grains de Ti_2AlC sont de petites dimensions, typiquement de longueur comprise entre 5 et $10\ \mu m$ et de largeur comprise entre 4 et $7\ \mu m$, la cinétique d'oxydation tend vers un comportement cubique. Une microstructure avec des grains de plus grande dimension (environ $23\ \mu m$) conduit à une cinétique d'oxydation parabolique. Il apparaît qu'une microstructure fine s'accompagne d'une cinétique d'oxydation plus lente et donc elle tend à favoriser une meilleure résistance à l'oxydation [62], [65], [87]. L'augmentation de la densité de joints de grains tend à former plus rapidement une couche d' Al_2O_3 protectrice.

Table I.12 : Influence de la taille de grains sur les cinétiques d'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC

Phase	Taille de grains (μm)	Cinétique d'oxydation	Référence
Ti_2AlC	l : 4-7 L : 5-10	Cubique	Air [87]
Ti_2AlC	l : 4-7 L : 5-10	Cubique	H_2O [87]
Ti_2AlC	≈ 23	Parabolique	[62], [65]

Bien que peu d'études sur la taille des grains de la phase Ti_2AlC existent, une littérature plus riche sur d'autres phases MAX alumino-formeuses est disponible, notamment sur les phases Cr_2AlC et Ti_3AlC_2 . Dans le cas de la phase Cr_2AlC , S.B. Li et *al.* ont mis en évidence une diffusion externe de l'aluminium au niveau des joints de grains de la phase MAX [107]. Li et *al.* ont mis en évidence, après oxydation à $1100^\circ C$ pendant 2h d'un échantillon de Cr_2AlC à gros grains ($60 \mu m$), la formation d'une couche de Cr_7C_3 , dans la zone appauvrie en Al, sous la couche d'alumine (Figure I.24.a). Cette couche de carbure n'est pas présente pour une microstructure à petits grains ($2 \mu m$) où seule la couche d'alumine, d'environ $1 \mu m$ d'épaisseur, est observée (Figure I.24.b) dans les mêmes conditions d'oxydation. L'épaisseur de la couche d'alumine est par ailleurs plus importante pour une microstructure à petits grains. Les auteurs concluent qu'une microstructure à petits grains favorise le transport d'aluminium vers la couche d'oxyde. La taille de grains est en effet directement liée à la densité de joints de grains : plus les grains sont fins, plus la densité de joints de grains est importante et la diffusion de l'Al accrue. La prise de masse plus importante pour les grains fins est donc relative à un meilleur transport des espèces alumino-formeuses.

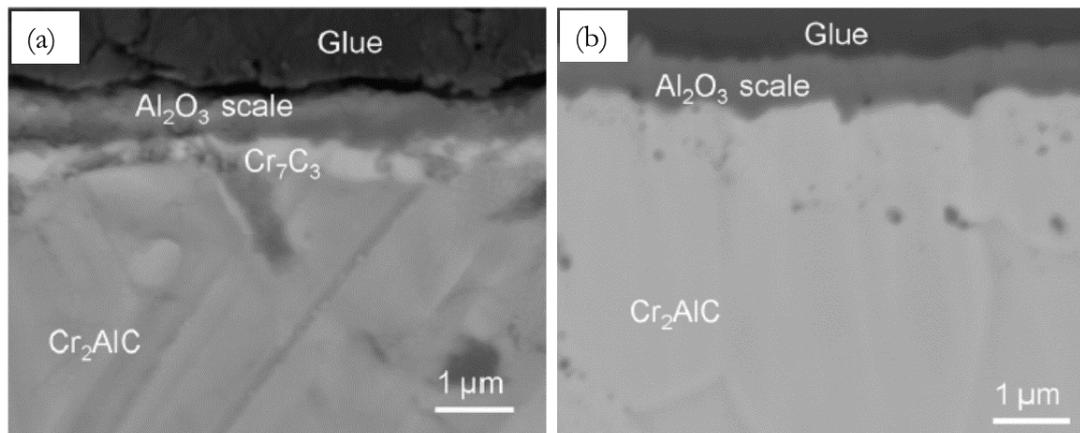


Figure I.24 : Micrographies en électrons rétrodiffusés d'une coupe transverse d'un échantillon de Cr_2AlC oxydé à $1100^\circ C$ pendant 2h (a) microstructure à gros grains ($60 \mu m$) ; (b) Microstructure à grains fins ($2 \mu m$) [107]

Durant sa thèse, Elodie Drouelle s'est intéressée à l'impact de la taille des grains sur le comportement en oxydation de la phase Ti_3AlC_2 [100]. Des échantillons avec des microstructures différentes, en termes de tailles de grains, ont été élaborés : la microstructure obtenue par frittage flash permet d'obtenir des échantillons avec une taille de grains d'environ $3-4 \mu m$; la microstructure résultant du traitement CIC présente des grains de 10 à $40 \mu m$ de largeur et 60 à $100 \mu m$ de longueur. La prise de masse, relevée après 100h d'oxydation entre 800 et $1000^\circ C$, est beaucoup plus élevée dans le cas d'une microstructure à gros grains (Figure I.25.a et b). La prise de masse, pour la microstructure fine, ne dépasse pas $4 g/m^2$ après 100 h d'oxydation à $1000^\circ C$. Dans le cas d'une microstructure à gros grains, 5h suffisent à $800^\circ C$ pour atteindre cette prise de masse. La figure I.26.a montre une micrographie MEB de la phase MAX Ti_3AlC_2 à gros grains après 30h d'oxydation à $950^\circ C$. Une couche d'oxydes d'environ $100 \mu m$ se forme à la surface de la phase

MAX. La couche d'oxyde est constituée d'une couche externe de TiO_2 , d'une couche sous-jacente d' Al_2O_3 et d'une couche mixte ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) contenant majoritairement du TiO_2 en contact avec la phase MAX. Une telle microstructure est observée dans le cas des grains fins après 499h à 800°C sous air ambiant (Figure I.26.c) lors d'une oxydation catastrophique. Comme dans l'étude de Li et *al.*, les travaux d'Elodie Drouelle mettent en évidence qu'une diminution de la taille des grains, en multipliant la densité de joints de grains, augmente le nombre de chemins de diffusion de l'aluminium et de l'oxygène sans générer de l'appauvrissement en Al aux joints de grains alimentés par la phase MAX, comme c'est le cas pour l'échantillon à gros grains (Figure I.26.b).

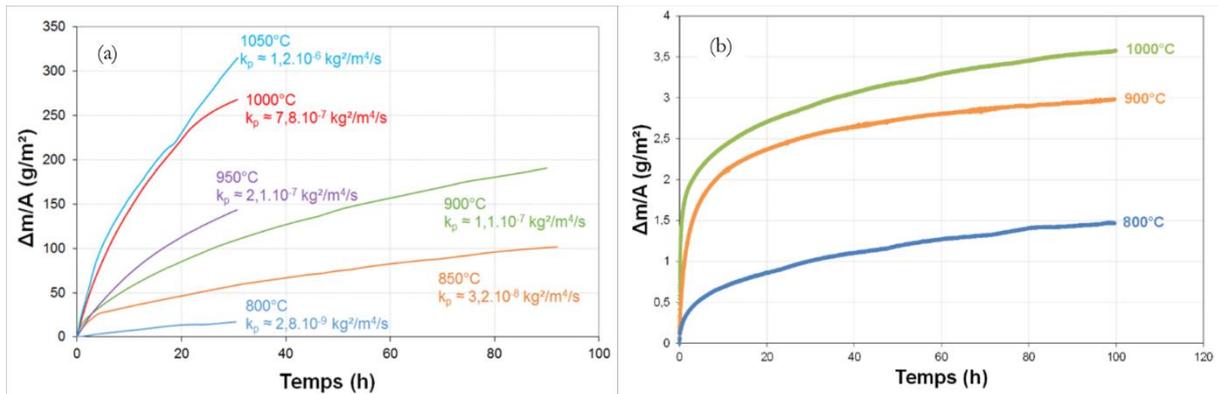


Figure I.25 : (a) Variation du gain de masse par unité de surface d'échantillons de Ti_3AlC_2 élaborés par CIC testés en oxydation isotherme sous air sec entre 800 et 1050°C ; (b) Variation du gain de masse par unité de surface d'échantillons de Ti_3AlC_2 élaborés par SPS testés en oxydation isotherme sous air sec entre 800 et 1000°C [100]

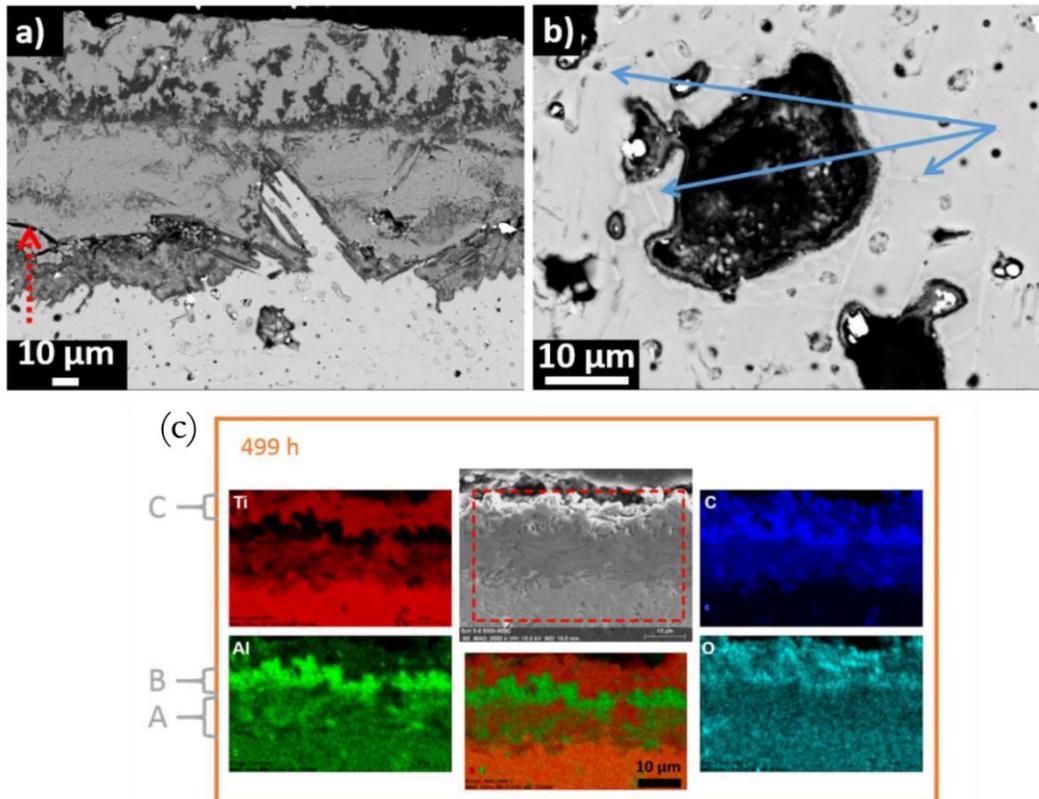


Figure I.26 : (a) Observation, en électrons rétrodiffusés, d'une coupe transverse d'un échantillon de Ti_3AlC_2 à gros grains oxydé sous air sec pendant 30h à 950°C ; (b) observation d'un pore au sein de la phase MAX et à proximité de la couche d'oxyde – la flèche rouge en pointillés indique une microfissure et les flèches pleines bleues indiquent des joints de grains, lieux privilégiés de la diffusion ionique; (c) Cartographies chimiques des éléments Ti, Al, C et O d'un échantillon de Ti_3AlC_2 oxydés sous air à 800°C pendant 499h avec A : $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$; B : Al_2O_3 ; C : TiO_2 [100]

Pour conclure, la taille de grains semble jouer un rôle important dans le comportement en oxydation, pouvant entraîner soit une bonne résistance à l'oxydation, soit une oxydation catastrophique pour un même matériau. La littérature étant peu développée sur l'influence de la taille de grains dans le cas de la phase MAX Ti_2AlC , un effort tout particulier pour présenter son impact sera réalisé dans cette thèse.

Comme il a été montré au sein de ce chapitre, les phénomènes d'oxydation et notamment le comportement en oxydation de la phase MAX Ti_2AlC n'est pas totalement compris et de nombreuses observations restent sans réponse. La synthèse n'est pas totalement contrôlée, en termes de nature et de quantité d'impuretés et de microstructure. En effet, dans la littérature un certain nombre de paramètres comme la taille des grains et l'orientation cristalline sont rarement reportés ce qui nuit à la compréhension des phénomènes d'oxydation.

Références :

- [1] V. H. Nowotny, "Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 5, no. C, pp. 27–70, 1971, doi: 10.1016/0079-6786(71)90016-1.
- [2] W. Jeitschko, "Die kristallstruktur von Ti_3SiC_2 - ein neuer komplexcarbidgebilde," vol. 171, no. 1965, 1966.
- [3] M. W. Barsoum, D. Brodtkin, and T. El-raghy, "Layered machinable ceramics for high temperature applications," *Scr. Mater.*, vol. 36, no. 5, pp. 535–541, 1997.
- [4] Z. M. Sun, "Progress in research and development on MAX phases: A family of layered ternary compounds," *Int. Mater. Rev.*, vol. 56, no. 3, pp. 143–166, 2011, doi: 10.1179/1743280410Y.0000000001.
- [5] M. W. Barsoum, "The $M_{N+1}AX_N$ phases: A new class of solids," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 28, no. 1–4, pp. 201–281, 2000, doi: 10.1016/S0079-6786(00)00006-6.
- [6] M. W. Barsoum, MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides. John Wiley & Sons, 2013.
- [7] X. H. Wang, F. Z. Li, J. X. Chen, and Y. C. Zhou, "Insights into high temperature oxidation of Al_2O_3 -forming Ti_3AlC_2 ," *Corros. Sci.*, vol. 58, pp. 95–103, 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.01.011.
- [8] Z. J. Lin, M. S. Li, J. Y. Wang, and Y. C. Zhou, "Influence of water vapor on the oxidation behavior of Ti_3AlC_2 and Ti_2AlC ," *Scr. Mater.*, vol. 58, no. 1, pp. 29–32, 2008, doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.09.011.
- [9] M. W. Barsoum and M. Radovic, "Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 195–227, 2011, doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100448.
- [10] D. J. Tallman, B. Anasori, and M. W. Barsoum, "A critical review of the oxidation of Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 and Cr_2AlC in Air," *Mater. Res. Lett.*, vol. 1, no. 3, pp. 115–125, 2013, doi: 10.1080/21663831.2013.806364.
- [11] J. L. Smialek, "Kinetic Aspects of Ti_2AlC MAX Phase Oxidation," *Oxid. Met.*, vol. 83, no. 3–4, pp. 351–366, 2015, doi: 10.1007/s11085-015-9526-7.
- [12] H. J. Yang, Y. T. Pei, J. C. Rao, and J. T. M. De Hosson, "Self-healing performance of Ti_2AlC ceramic," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 17, pp. 8304–8313, 2012, doi: 10.1039/c2jm16123k.
- [13] S. Li, G. Song, K. Kwakernaak, S. van der Zwaag, and W. G. Sloof, "Multiple crack healing of a Ti_2AlC ceramic," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 8, pp. 1813–1820, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.017.
- [14] M. A. Pietzka and J. C. Schuster, "Summary of Constitutional Data on the Aluminum-Carbon-Titanium System," *J. Phase Equilibria*, vol. 15, no. 4, pp. 392–400, 1994.
- [15] J. Nicolăi, C. Furgeaud, B. W. Fonrose, C. Bail, and M. F. Beaufort, "Formation mechanisms of Ti_2AlC MAX phase on SiC-4H using magnetron sputtering and post-annealing," *Mater. Des.*, vol. 144, pp. 209–213, 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2018.02.046.
- [16] J. Lis, R. Pampuch, J. Piekarczyk, and L. Stobierski, "New ceramics based on Ti_3SiC_2 ," *Ceram. Int.*, vol. 19, no. 4, pp. 219–222, 1993, doi: 10.1016/0272-8842(93)90052-S.
- [17] D. Y. Kovalev, O. A. Averichev, M. A. Luginina, and P. M. Bazhin, "Phase Formation in the Ti–Al–C System during SHS," *Russ. J. Non-Ferrous Met.*, vol. 60, no. 1, pp. 61–67, 2019, doi: 10.3103/S1067821219010073.
- [18] Y. Khoptiar and I. Gotman, " Ti_2AlC ternary carbide synthesized by thermal explosion," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 1, pp. 72–76, 2002, doi: 10.1016/S0167-577X(02)00701-2.
- [19] C. L. Yeh and Y. G. Shen, "Effects of TiC and Al_4C_3 addition on combustion synthesis of Ti_2AlC ," *J. Alloys Compd.*, vol.

- 470, no. 1–2, pp. 424–428, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.02.086.
- [20] Z. Ge, K. Chen, J. Guo, H. Zhou, and J. M. F. Ferreira, “Combustion synthesis of ternary carbide Ti_3AlC_2 in Ti-Al-C system,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, no. 3, pp. 567–574, 2003, doi: 10.1016/S0955-2219(02)00098-5.
- [21] C. L. Yeh and Y. G. Shen, “Effects of using Al_4C_3 as a reactant on formation of Ti_3AlC_2 by combustion synthesis in SHS mode,” *J. Alloys Compd.*, vol. 473, no. 1–2, pp. 408–413, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.05.099.
- [22] S. Hashimoto *et al.*, “Formation mechanism of Ti_2AlC under the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) mode,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 5, pp. 1164–1168, 2012, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.02.003.
- [23] Z. J. Lin, M. J. Zhuo, Y. C. Zhou, M. S. Li, and J. Y. Wang, “Microstructural characterization of layered ternary Ti_2AlC ,” *Acta Mater.*, vol. 54, no. 4, pp. 1009–1015, 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2005.10.028.
- [24] J. Zhu, J. Gao, J. Yang, F. Wang, and K. Niihara, “Synthesis and microstructure of layered-ternary Ti_2AlC ceramic by high energy milling and hot pressing,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 490, no. 1–2, pp. 62–65, 2008, doi: 10.1016/j.msea.2008.01.017.
- [25] X. Hong, B. Mei, J. Zhu, and W. Zhou, “Fabrication of Ti_2AlC by hot pressing of Ti, TiC, Al and active carbon powder mixtures,” *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 5, pp. 1589–1592, 2004, doi: 10.1023/B:JMSC.0000016156.04680.3a.
- [26] P. Wang, B. chu Mei, X. lin Hong, and W. bing Zhou, “Synthesis of Ti_2AlC by hot pressing and its mechanical and electrical properties,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 17, no. 5, pp. 1001–1004, 2007, doi: 10.1016/S1003-6326(07)60215-5.
- [27] P. Wang, B. chu Mei, X. lin Hong, and W. bing Zhou, “Synthesis of Ti_2AlC by hot pressing and its mechanical and electrical properties,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 17, no. 5, pp. 1001–1004, 2007, doi: 10.1016/S1003-6326(07)60215-5.
- [28] N. V Tzenov and M. W. Barsoum, “Synthesis and Characterization of Ti_3AlC_2 ,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 4, pp. 825–832, 2000.
- [29] F. Sato, J. F. Li, and R. Watanabe, “Reaction synthesis of Ti_3SiC_2 from mixture of elemental powders,” *Materials Transactions, JIM*, vol. 41, no. 5, pp. 605–608, 2000, doi: 10.2320/matertrans1989.41.605.
- [30] B. Manoun, R. P. Gulve, S. K. Saxena, S. Gupta, M. W. Barsoum, and C. S. Zha, “Compression behavior of M_2AlC ($M=Ti, V, Cr, Nb$, and Ta) phases to above 50 GPa,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 2, pp. 1–7, 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.024110.
- [31] W. B. Yu, “Synthesis, microstructural characterization, mechanical and transport properties of $Ti_2Al(C_xN_y)$ solid solutions and their relative end-members,” Thèse Université de Poitiers, 2014.
- [32] M. W. Barsoum, M. Ali, and T. El-Raghy, “Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN and $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$,” vol. 31, no. July, pp. 1857–1865, 2000.
- [33] E. Wu and E. H. Kisi, “Synthesis of Ti_3AlC_2 from Ti/ Al_4C_3 /C studied by in situ neutron diffraction,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 2, pp. 710–713, 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00745.x.
- [34] D. S. Perera, M. Tokita, and S. Moricca, “Comparative Study of Fabrication of Si_3N_4/SiC Composites by Spark Plasma Sintering and Hot Isostatic Pressing,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, no. 4, pp. 401–404, 1998, doi: 10.1016/S0955-2219(97)00139-8.
- [35] B. Mei and Y. Miyamoto, “Investigation of $TiAl/Ti_2AlC$ composites prepared by spark plasma sintering,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 75, no. 1–3, pp. 291–295, 2002, doi: 10.1016/S0254-0584(02)00078-0.
- [36] B. Mei, W. Zhou, J. Zhu, and X. Hong, “Synthesis of high-purity Ti_2AlC by Spark Plasma Sintering (SPS) of the elemental powders,” *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 4, pp. 1471–1472, 2004, doi: 10.1023/B:JMSC.0000013920.05571.f0.
- [37] W. Zhou, B. Mei, and J. Zhu, “Effect of tin on the reaction synthesis of ternary carbide Ti_3AlC_2 ,” *J. Wuban Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, vol. 24, no. 2, pp. 283–286, 2009, doi: 10.1007/s11595-009-2283-1.
- [38] A. Zhou, C. an Wang, and Y. Huang, “A possible mechanism on synthesis of Ti_3AlC_2 ,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 352, no. 1–2, pp. 333–339, 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(02)00937-1.
- [39] P. Wang, B. Mei, X. Hong, J. Zhu, and W. Zhou, “Fabrication of Ti_2AlC by spark plasma sintering from elemental powders and thermodynamics analysis of Ti-Al-C system,” *J. Wuban Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, vol. 22, no. 2, pp. 325–328, 2007, doi: 10.1007/s11595-006-2325-x.
- [40] S. C. Tjong and Z. Y. Ma, “Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 29, no. 3, pp. 49–113, 2000, doi: 10.1016/S0927-796X(00)00024-3.
- [41] X. Wang and Y. Zhou, “Solid-liquid reaction synthesis and simultaneous densification of polycrystalline Ti_2AlC ,” *Zeitschrift fuer Met. Res. Adv. Tech.*, vol. 93, no. 1, pp. 66–71, 2002, doi: 10.3139/146.020066.
- [42] E. Sadeghi, F. Karimzadeh, and M. H. Abbasi, “Thermodynamic analysis of Ti-Al-C intermetallics formation by mechanical alloying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 576, pp. 317–323, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.05.196.

- [43] C. Yang, S. Z. Jin, C. Y. Xu, and S. S. Jia, "Fabrication of High-Content Ti_3AlC_2 Powders by Mechanical Alloying," *Key Eng. Mater.*, vol. 368–372, pp. 983–985, 2008, doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.368-372.983.
- [44] N. Shahin, S. Kazemi, and A. Heidarpour, "Mechanochemical synthesis mechanism of Ti_3AlC_2 MAX phase from elemental powders of Ti, Al and C," *Adv. Powder Technol.*, vol. 27, no. 4, pp. 1775–1780, 2016, doi: 10.1016/j.apt.2016.06.008.
- [45] M. Zakeri, M. R. Rahimpour, and S. K. Sadrnezhad, "Study on feasibility of Ti_3AlC_2 synthesis by mechanical alloying and heat treatment," *Powder Metall.*, vol. 54, no. 3, pp. 273–277, 2011, doi: 10.1179/174329009X457081.
- [46] F. Yang, F. T. Kong, Y. Y. Chen, and S. L. Xiao, "Effect of spark plasma sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of a $Ti_2AlC/TiAl$ composite," *J. Alloys Compd.*, vol. 496, no. 1–2, pp. 462–466, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.02.077.
- [47] H. Karimi, A. Ghasemi, and M. Hadi, "Microstructure and oxidation behaviour of $TiAl(Nb)/Ti_2AlC$ composites fabricated by mechanical alloying and hot pressing," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 5, pp. 1263–1272, 2016, doi: 10.1007/s12034-016-1268-x.
- [48] M. B. Rahaei *et al.*, "Manufacturing of high volume fraction of $Ti_3AlC_2 - Ti_2AlC$ metallic ceramics as nano-multilayered structures through high energy milling, hot pressing and liquid phase sintering," *Mater. Charact.*, vol. 128, pp. 176–183, 2017, doi: 10.1016/j.matchar.2017.01.033.
- [49] R. M. German and others, *Powder metallurgy science*, vol. 105. Metal Powder Industries Federation Princeton, NJ, 1984.
- [50] S. Hashimoto *et al.*, "Pressureless sintering and mechanical properties of titanium aluminum carbide," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 10–11, pp. 1480–1483, 2008, doi: 10.1016/j.matlet.2007.09.005.
- [51] M. Li, H. Zhai, and Z. Huang, "Single phase Ti_2AlC powder synthesized from Ti-Al-0.6~0.9TiC-0.1Sn mixture," *Key Eng. Mater.*, vol. 512–515, no. recipe I, pp. 28–31, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.512-515.28.
- [52] L. Hu, R. Benitez, S. Basu, I. Karaman, and M. Radovic, "Processing and characterization of porous Ti_2AlC with controlled porosity and pore size," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 18, pp. 6266–6277, 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2012.07.052.
- [53] X. Liu, N. Fechner, and M. Antonietti, "Salt melt synthesis of ceramics, semiconductors and carbon nanostructures," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 21, pp. 8237–8265, 2013, doi: 10.1039/c3cs60159e.
- [54] T. Galvin, N. C. Hyatt, W. M. Rainforth, I. M. Reaney, and D. Shepherd, "Molten salt synthesis of MAX phases in the Ti-Al-C system," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 14, pp. 4585–4589, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.034.
- [55] A. Dash, Y. J. Sohn, R. Vaßen, O. Guillon, and J. Gonzalez-Julian, "Synthesis of Ti_3SiC_2 MAX phase powder by a molten salt shielded synthesis (MS3) method in air," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 13, pp. 3651–3659, 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.011.
- [56] T. Lapauw, K. Vanmeensel, K. Lambrinou, and J. Vleugels, "A new method to texture dense $M_{n+1}AX_n$ ceramics by spark plasma deformation," *Scr. Mater.*, vol. 111, pp. 98–101, 2016, doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.08.023.
- [57] Y. Bai, X. He, Y. Li, C. Zhu, and S. Zhang, "Rapid synthesis of bulk Ti_2AlC by self-propagating high temperature combustion synthesis with a pseudo-hot isostatic pressing process," *J. Mater. Res.*, vol. 24, no. 8, pp. 2528–2535, 2009, doi: 10.1557/jmr.2009.0327.
- [58] A. Zhou, C. A. Wang, and Y. Huang, "Synthesis and mechanical properties of Ti_3AlC_2 by spark plasma sintering," *J. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 14, pp. 3111–3115, 2003, doi: 10.1023/A:1024777213910.
- [59] X. Duan, L. Shen, D. Jia, Y. Zhou, S. van der Zwaag, and W. G. Sloof, "Synthesis of high-purity, isotropic or textured Cr_2AlC bulk ceramics by spark plasma sintering of pressure-less sintered powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 5, pp. 1393–1400, 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.008.
- [60] L. Xu *et al.*, "Effect of texture on oxidation resistance of Ti_3AlC_2 ," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 10, pp. 3417–3423, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.009.
- [61] S. R. Kulkarni and A. V. D. K. H. Wu, "Synthesis of Ti_2AlC by spark plasma sintering of TiAl-carbon nanotube powder mixture," *J. Alloys Compd.*, vol. 490, no. 1–2, pp. 155–159, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.10.085.
- [62] M. W. Barsoum, "Oxidation of $Ti_{n+1}AlX_n$ ($n = 1-3$ and $X = C, N$): I. Model," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 8, pp. 544–550, 2001, doi: 10.1149/1.1380255.
- [63] B. Cui, D. D. Jayaseelan, and W. E. Lee, "Microstructural evolution during high-temperature oxidation of Ti_2AlC ceramics," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 10, pp. 4116–4125, 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2011.03.035.
- [64] G. M. Song, Y. T. Pei, W. G. Sloof, S. B. Li, J. T. M. De Hosson, and S. van der Zwaag, "Oxidation-induced crack healing in Ti_3AlC_2 ceramics," *Scr. Mater.*, vol. 58, no. 1, pp. 13–16, 2008, doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.09.006.
- [65] M. W. Barsoum, N. Tzenov, A. Procopio, T. El-Raghy, and M. Ali, "Oxidation of $Ti_{n+1}AlX_n$ ($n = 1-3$ and $X = C, N$) II. Experimental Results," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 8, 2001, doi: 10.1149/1.1380256.
- [66] S. D. Cramer and B. S. Covino, *Handbook volume 13B - corrosion : Materials*. 2005.
- [67] S. D. Cramer and B. S. Covino, *ASM Handbook Volume 13A Corrosion : Fundamentals, Testing, and Protection*, ASM Intern.,

- vol. 13 A. 2003.
- [68] X. H. Wang and Y. C. Zhou, "Improvement of intermediate-temperature oxidation resistance of Ti_3AlC_2 by pre-oxidation at high temperatures," *Mater. Res. Innov.*, vol. 7, no. 4, pp. 205–211, 2003, doi: 10.1007/s10019-003-0252-4.
- [69] X. H. Wang and Y. C. Zhou, "Intermediate-temperature oxidation behavior of Ti_2AlC in air," no. May, pp. 2974–2981, 2002.
- [70] W. K. Pang, I. M. Low, B. H. O'Connor, Z. M. Sun, and K. E. Prince, "Oxidation characteristics of Ti_3AlC_2 over the temperature range 500-900°C," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 2–3, pp. 384–389, 2009, doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.06.016.
- [71] C. Tang, M. Steinbrück, M. Große, T. Bergfeldt, and H. J. Seifert, "Oxidation behavior of Ti_2AlC in the temperature range of 1400°C–1600°C in steam," *J. Nucl. Mater.*, vol. 490, pp. 130–142, 2017, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.03.016.
- [72] X. H. Wang and Y. C. Zhou, "Oxidation behavior of TiC-containing Ti_3AlC_2 based material at 500-900 °C in air," *Mater. Res. Innov.*, vol. 7, no. 6, pp. 381–390, 2003, doi: 10.1007/s10019-003-0278-7.
- [73] H. Zhu *et al.*, "Cyclic oxidation of ternary layered Ti_2AlC at 600-1000°C in air," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 12, no. 2, pp. 403–410, 2015, doi: 10.1111/ijac.12182.
- [74] X. Li, L. Zheng, Y. Qian, J. Xu, and M. Li, "Breakaway oxidation of Ti_3AlC_2 during long-term exposure in air at 1100 °C," *Corros. Sci.*, vol. 104, pp. 112–122, 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2015.12.001.
- [75] G. M. Song, V. Schnabel, C. Kwakernaak, S. Van Der Zwaag, J. M. Schneider, and W. G. Sloof, "High temperature oxidation behaviour of Ti_2AlC ceramic at 1200°C," *Mater. High Temp.*, vol. 29, no. 3, pp. 205–209, 2012, doi: 10.3184/096034012X13348496462140.
- [76] H. J. Yang, Y. T. Pei, G. M. Song, and J. T. M. De Hosson, "Comments on 'microstructural evolution during high-temperature oxidation of Ti_2AlC ceramics,'" *Scr. Mater.*, vol. 65, no. 10, pp. 930–932, 2011, doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.08.002.
- [77] X. H. Wang and Y. C. Zhou, "Oxidation behavior of Ti_3AlC_2 at 1000-1400 °C in air," vol. 45, pp. 891–907, 2003.
- [78] X. H. Wang and Y. C. Zhou, "Synthesis and Oxidation of Bulk Ti_3AlC_2 ," *Key Eng. Mater.*, vol. 224–226, pp. 785–790, 2002, doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.224-226.785.
- [79] X. H. Wang and Y. C. Zhou, "High-temperature oxidation behavior of Ti_2AlC in air," *Oxid. Met.*, vol. 59, no. 3–4, pp. 303–320, 2003, doi: 10.1023/A:1023092027697.
- [80] X. Xu, Y. Li, B. Mei, J. Zhu, H. Liu, and J. Qu, "Study on the isothermal oxidation behavior in air of Ti_3AlC_2 sintered by hot pressing," *Sci. China, Ser. E Technol. Sci.*, vol. 49, no. 5, pp. 513–520, 2006, doi: 10.1007/s11431-006-0513-8.
- [81] M. Haftani, M. Saeedi Heydari, H. R. Baharvandi, and N. Ehsani, "Studying the oxidation of Ti_2AlC MAX phase in atmosphere: A review," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 61, pp. 51–60, 2016, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2016.07.006.
- [82] V. Somani and S. J. Kalita, "Synthesis, densification, and phase evolution studies of $Al_2O_3-Al_2TiO_5-TiO_2$ nanocomposites and measurement of their electrical properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 8, pp. 2372–2378, 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01797.x.
- [83] T. Woignier, P. Lespade, J. Phalippou, and R. Rogier, " $Al_2O_3-TiO_2$ and Al_2TiO_5 ceramic materials by the sol-gel process," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 100, no. 1–3, pp. 325–329, 1988, doi: 10.1016/0022-3093(88)90041-5.
- [84] X. K. Qian, X. D. He, Y. B. Li, Y. Sun, H. Li, and D. L. Xu, "Cyclic oxidation of Ti_3AlC_2 at 1000-1300°C in air," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 290–295, 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2010.09.033.
- [85] M. Sundberg, G. Malmqvist, A. Magnusson, and T. El-Raghy, "Alumina forming high temperature silicides and carbides," *Ceram. Int.*, vol. 30, no. 7, pp. 1899–1904, 2004, doi: 10.1016/j.ceramint.2003.12.046.
- [86] J. W. Byeon *et al.*, "Microstructure and residual stress of alumina scale formed on Ti_2AlC at high temperature in air," *Oxid. Met.*, vol. 68, no. 1–2, pp. 97–111, 2007, doi: 10.1007/s11085-007-9063-0.
- [87] S. Basu, N. Obando, A. Gowdy, I. Karaman, and M. Radovic, "Long-term oxidation of Ti_2AlC in air and water vapor at 1000-1300°C temperature range," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 2, pp. 90–96, 2012, doi: 10.1149/2.052202jes.
- [88] X. Qian, X. He, Y. Li, Y. Sun, and C. Zhu, "Improving the cyclic-oxidation resistance of Ti_3AlC_2 at 550°C and 650°C by preoxidation at 1100°C," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 7, no. 6, pp. 760–765, 2010, doi: 10.1111/j.1744-7402.2009.02476.x.
- [89] C. Wagner, "Beitrag zur theorie des anlaufvorgangs," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 21, no. 1, pp. 25–41, 1933.
- [90] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, vol. 17. John Wiley & Sons, 1976.
- [91] Z. Liu, W. Gao, and Y. He, "Modeling of oxidation kinetics of Y-doped Fe-Cr-Al alloys," *Oxid. Met.*, vol. 53, no. 3, pp. 341–350, 2000, doi: 10.1023/A:1004545421739.
- [92] J. L. Smialek, "Oxygen diffusivity in alumina scales grown on Al-MAX phases," *Corros. Sci.*, vol. 91, pp. 281–286, 2015,

- doi: 10.1016/j.corsci.2014.11.030.
- [93] C. Hu, Y. Sakka, S. Grasso, T. Suzuki, and H. Tanaka, "Tailoring Ti_3SiC_2 ceramic via a strong magnetic field alignment method followed by spark plasma sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 3, pp. 742–748, 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04186.x.
- [94] C. Hu, Y. Sakka, H. Tanaka, T. Nishimura, and S. Grasso, "Fabrication of textured Nb_4AlC_3 ceramic by slip casting in a strong magnetic field and spark plasma sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 2, pp. 410–415, 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04096.x.
- [95] C. Hu, Y. Sakka, S. Grasso, T. Nishimura, S. Guo, and H. Tanaka, "Shell-like nanolayered Nb_4AlC_3 ceramic with high strength and toughness," *Scr. Mater.*, vol. 64, no. 8, pp. 765–768, 2011, doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.12.045.
- [96] J. C. Rao, Y. T. Pei, H. J. Yang, G. M. Song, S. B. Li, and J. T. M. De Hosson, "TEM study of the initial oxide scales of Ti_2AlC ," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 13, pp. 5216–5223, 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2011.04.058.
- [97] B. Cui, D. D. Jayaseelan, and W. E. Lee, "TEM study of the early stages of Ti_2AlC oxidation at 900°C," *Scr. Mater.*, vol. 67, no. 10, pp. 830–833, 2012, doi: 10.1016/j.scriptamat.2012.07.045.
- [98] Y. Zhou and Z. Sun, "Electronic structure and bonding properties of layered machinable and ceramics," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 61, no. 19, pp. 12570–12573, 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.12570.
- [99] V. B. Voitovich, "Mechanism of the High Temperature Oxidation of Titanium Carbide," pp. 243–254.
- [100] E. Drouelle, "Relations microstructure, propriétés mécaniques et résistance à l'oxydation de la phase MAX Ti_3AlC_2 ," Thèse Université de Poitiers, 2017.
- [101] K. L. Luthra, "Stability of protective oxide films on Ti-base alloys," *Oxid. Met.*, vol. 36, no. 5–6, pp. 475–490, 1991, doi: 10.1007/BF01151593.
- [102] J. L. Smialek and D. L. Humphrey, "Oxidation kinetics of cast TiAl_3 ," vol. 26, pp. 1763–1768, 1992.
- [103] Y. hai Qian, M. shuan Li, and B. Lu, "Isothermal oxidation behavior of Ti_3Al -based alloy at 700-1000 °C in air," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 19, no. 3, pp. 525–529, 2009, doi: 10.1016/S1003-6326(08)60306-4.
- [104] J. Dai, J. Zhu, C. Chen, and F. Weng, "High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review," *J. Alloys Compd.*, vol. 685, pp. 784–798, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.06.212.
- [105] J. L. Smialek *et al.*, "SERVICE LIMITATIONS FOR OXIDATION RESISTANT Thickness (mm)," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 364, pp. 1273–1284, 1995.
- [106] H. J. Yang, Y. T. Pei, J. C. Rao, J. T. M. De Hosson, S. B. Li, and G. M. Song, "High temperature healing of Ti_2AlC : On the origin of inhomogeneous oxide scale," *Scr. Mater.*, vol. 65, no. 2, pp. 135–138, 2011, doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.03.031.
- [107] S. Li, X. Chen, Y. Zhou, and G. Song, "Influence of grain size on high temperature oxidation behavior of Cr_2AlC ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 3, pp. 2715–2721, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.09.039.

Chapitre II : Techniques expérimentales

I. Elaboration des échantillons massifs de Ti_2AlC

Récemment, des travaux préliminaires réalisés au sein de l'Institut Pprime ont permis de montrer que les cinétiques d'oxydation et potentiellement aussi les mécanismes d'oxydation des phases MAX dépendent très largement de la microstructure du matériau (taille des grains, densité de joints de grains, orientation préférentielle, etc...) [1]–[3]. L'élaboration des échantillons massifs de Ti_2AlC avec différentes microstructures permettra d'investiguer la relation existant entre la microstructure du matériau et les mécanismes d'oxydation afin de comprendre les propriétés de résistance à l'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC . La synthèse et la densification par métallurgie des poudres pour obtenir des phases MAX pures, denses et présentant des tailles de grains différentes, sont assurées selon deux voies de synthèse :

- par compression isostatique à chaud dans le cas d'une microstructure avec des grains de taille relativement élevée (de 50 à quelques centaines de μm) et présentant des orientations aléatoires,
- par frittage flash dans le cas d'une microstructure présentant des grains fins (de quelques μm à quelques dizaines de μm) majoritairement orientés perpendiculairement à l'axe de compression.

La phase MAX Ti_2AlC obtenue, quelle que soit la voie d'élaboration utilisée, sera caractérisée par diffraction des rayons X (nature des phases en présence), microscopie électronique à balayage couplée à une analyse élémentaire EDXS (composition et aspect microstructuraux), microscopie optique en lumière polarisée et EBSD (taille des grains), mesure du volume et de la masse de l'échantillon ou analyse d'images (densité).

Ces deux voies d'élaboration ainsi que les techniques de caractérisation utilisées seront décrites dans ce chapitre.

I.1. Synthèse et densification simultanées par compression isostatique à chaud (CIC)

I.1.1. Préparation des mélanges de poudres

La phase MAX Ti_2AlC a été produite à partir d'un mélange de 4 g de poudre de Ti (150-250 μm , 99,5%, Alfa Aesar), TiC (50-150 μm , 99,8%, GoodFellow) et Al (50-150 μm , 99,5 %, Alfa Aesar). La composition des mélanges réactionnels a fait l'objet de travaux préalables (teneur en carbone par exemple) afin d'optimiser la pureté de la phase MAX Ti_2AlC produite par synthèse et densification simultanées par compression isostatique à chaud. La stœchiométrie du mélange réactionnel choisi est la suivante :



L'aluminium est introduit en excès afin de prévenir une possible perte due à une vaporisation de cet élément aux températures élevées (>1300°C) de synthèse [4]. Les travaux de W. Yu [5] ont montré que l'introduction sous-stœchiométrique du carbone conduit à la formation d'une phase MAX Ti_2AlC monophasée.

Le mélange de poudres est homogénéisé pendant 20 min au Turbula T2C (WAB) puis compacté à l'aide d'une presse uniaxiale en appliquant une force de 100 kN. Le compact obtenu est encapsulé dans une capsule de verre. Un vide primaire de l'ordre de 10^{-3} Pa est réalisé au sein des capsules afin de prévenir une oxydation du matériau lors du traitement thermique. La capsule est insérée dans une matrice en graphite où une feuille de papyex recouverte de nitrure de bore (BN) sera

positionnée entre la capsule et la matrice afin de faciliter l'extraction des échantillons après traitement thermique. Chaque échantillon subira un traitement thermique qui sera décrit dans la partie suivante.

I.1.2. Compression isostatique à chaud

I.1.2.a. Principe de fonctionnement

La compression isostatique à chaud (CIC) est une méthode de frittage, réactif ou non, dite conventionnelle. Elle s'appuie sur l'application dans une enceinte fermée d'un gaz inerte sous pression isostatique et de hautes températures via un résistor (Figure II.1). Les échantillons sont le plus souvent encapsulés au sein d'un matériau déformable dans la gamme de températures et de pressions appliquées. La déformation du matériau constituant le conteneur permet d'appliquer une pression uniforme sur l'ensemble de la surface du conteneur, limitant ainsi les anisotropies de microstructures au sein des échantillons. Cette méthode requiert des temps de frittage relativement longs, plusieurs heures, pour obtenir une densification satisfaisante de l'échantillon, ce qui favorise la croissance des grains. La pression, combinée à l'énergie thermique apportée, favorise les mécanismes de frittage et permet très souvent d'éliminer toute porosité, qu'elle soit ouverte ou fermée.

I.1.2.b. Equipement et conditions expérimentales

Les mélanges réactionnels sont, comme décrit précédemment, encapsulés dans un conteneur en verre puis introduits dans une matrice graphite avant d'être placés dans l'enceinte de l'appareil CIC. La synthèse et la densification par voie CIC sont assurées dans notre travail par une presse isostatique à chaud modèle ACB-Gec Alsthom® équipée d'un résistor en graphite ($P_{max}=200\text{MPa}$, $T_{max}=2000^\circ\text{C}$). La pressurisation est assurée par l'argon (Figure II.1).

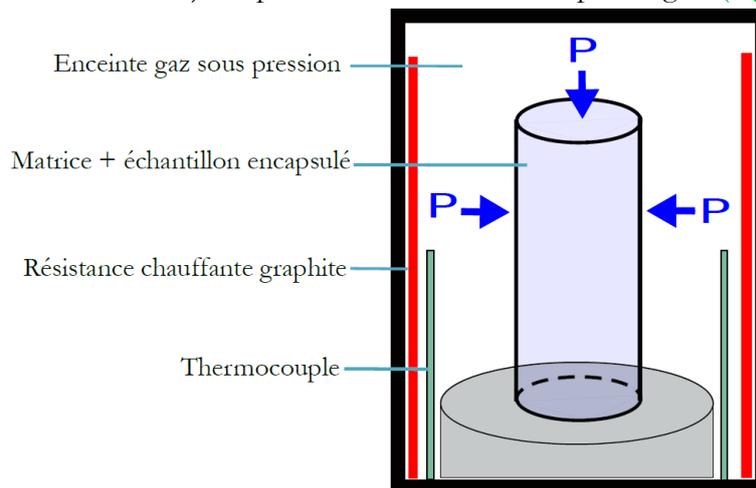


Figure II.1 : Représentation schématique de l'enceinte CIC comprenant l'échantillon, les thermocouples de régulation et de contrôle et la résistance graphite.

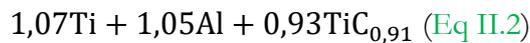
Il faut noter que les conditions de synthèse ont fait l'objet d'études préalables afin d'optimiser notamment la pureté de la phase MAX Ti_2AlC synthétisée [5]. En effet, les essais ont montré que la stœchiométrie en carbone des poudres de TiC achetées chez différents fournisseurs était très variable. La stœchiométrie du TiC utilisé a été déterminée à partir de la mesure de son paramètre de maille, a , obtenu par diffraction des rayons X. Des études faisant varier la durée de palier et la température ont également été réalisées. Le cycle (P , T , t) retenu est reporté dans la Table II.1.

Table II.1 : Paramètres utilisés pour la synthèse, par CIC de Ti_2AlC .

Matériaux	Rampe	Durée palier	Température palier	Pression	Atmosphère
1,15Ti+1,05Al+0,85TiC _{0,91}	10°C/min	4h	1500°C	80 MPa	Argon

I.2. Synthèse de poudre de Ti_2AlC et densification par frittage flash

Cette deuxième voie d'élaboration, visant à obtenir une microstructure à grains fins, est constituée de trois étapes. La première consiste à synthétiser par frittage naturel, dans un four conventionnel, la phase MAX à partir d'un mélange de 8 g ou 30g de poudre de Ti (150-250 μ m, 99,5%, Alfa Aesar), TiC (50-150 μ m, 99,8%, GoodFellow) et Al (50-150 μ m, 99,5 %, Alfa Aesar). Comme pour la voie CIC, la composition des mélanges réactionnels a fait l'objet de travaux préalables, dans le but d'optimiser la pureté de la phase MAX Ti_2AlC . La stœchiométrie du mélange réactionnel choisie est la suivante :



Le broyage des massifs peu denses et donc friables obtenus par frittage naturel constitue la deuxième étape. La dernière étape est la densification, par frittage flash, des poudres broyées de Ti_2AlC .

I.2.1. Synthèse de poudre de Ti_2AlC par frittage naturel

La phase MAX Ti_2AlC est synthétisée par frittage naturel dans un four à chambre de type Nabertherm VHT8/22GR. Ce four, équipé d'un résistor en graphite, permet de réaliser des cycles de température ($T_{max}=2200^\circ C$) sous atmosphère contrôlée (gaz inerte ou vide). La mesure de la température se fait au moyen de thermocouples S et d'un pyromètre. La régulation du four est assurée par un régulateur électronique de type Siemens API H 700. Ce dernier permet la saisie du cycle thermique à plusieurs segments et son exécution automatique. Les paramètres utilisés lors de la synthèse, dans le four conventionnel Nabertherm VHT8/22GR, de la poudre de Ti_2AlC sont donnés dans la Table II.2. La chambre réactionnelle du four est remplie d'argon. Un flux continu d'argon d'environ 50 litres/heure assure l'imperméabilité de la chambre à l'air et plus particulièrement au dioxygène (légère surpression d'argon dans la chambre du four) pour prévenir toute forme d'oxydation non souhaitée et la détérioration du résistor en graphite.

Table II.2 : Paramètres utilisés lors de synthèse, dans le four conventionnel Nabertherm VHT8/22GR, de la poudre de Ti_2AlC .

Matériaux	Rampe	Durée palier	Température palier	Atmosphère
1.07Ti+1.05Al+0.93TiC _{0,91}	10°C/min	4h	1500°C	Argon

Pour extraire la phase MAX Ti_2AlC de la coque de verre, plusieurs étapes d'usinage sont nécessaires : coque de verre cassée à l'aide d'un maillet, échantillons meulés sous une hotte à flux laminaire, pour éliminer toutes traces de silice, échantillons réduits à l'état de poudre à l'aide d'une lime et d'un mortier.

I.2.2. Broyage des poudres de Ti_2AlC

Les poudres de phase MAX obtenues après synthèse sont qualifiées de grossières avec une taille de cristallites comprise entre 100 et 200 nm d'après l'analyse DRX et l'affinement Rietveld correspondant. Afin d'étudier l'impact de la microstructure sur la résistance à l'oxydation de la phase Ti_2AlC , une microstructure fine est recherchée pour contraster avec la microstructure « gros grains » des échantillons obtenus par CIC. Le broyage des poudres se révèle donc indispensable.

Dans le cadre de cette étude, un broyage mécanique est réalisé à l'aide d'un broyeur vibratoire tridimensionnel SPEX 8000 (Figure II.2). Des travaux ont été menés pour déterminer les conditions optimales de broyage. Les critères de validation ont porté sur plusieurs paramètres : la taille de particules déterminée par analyses granulométriques au moyen d'un granulomètre laser

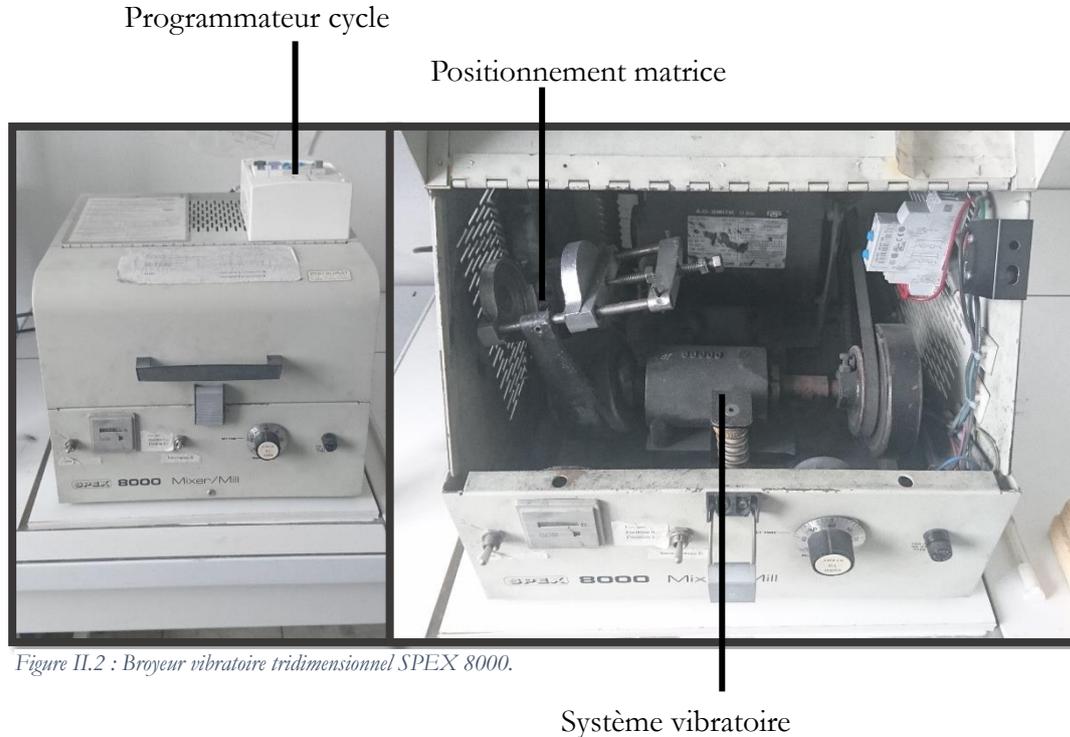


Figure II.2 : Broyeur vibratoire tridimensionnel SPEX 8000.

(Coulter LS100), la taille des domaines cohérents de diffraction déterminée par affinement Rietveld des diffractogrammes de rayon X et enfin la pureté de la poudre obtenue par diffraction des rayons X et spectroscopie des gaz de combustion. Le broyage est réalisé au sein d'une jarre en carbure de tungstène avec des billes en agate pour éviter tout risque de pollution. Le broyage a lieu sous air ambiant. Le broyage vibratoire tridimensionnel est très énergétique. Ceci peut entraîner une décomposition de la phase MAX ($2\text{Ti}_2\text{AlC} \rightarrow \text{Ti}_3\text{AlC} + \text{TiC}$) ou une oxydation de la phase Ti_2AlC du fait de la présence d'oxygène au sein de la jarre de broyage (produits d'oxydation possibles : TiO_2 , Al_2O_3) [6], [7]. Pour limiter ces phénomènes, un broyage séquentiel sera choisi (Table II.3). Les travaux sur le broyage seront détaillés dans le chapitre III. Ici, seulement le cycle et les conditions de broyage retenus sont présentés dans la Table II.3.

Table II.3 : Conditions expérimentales de broyage des poudres de Ti_2AlC dans le broyeur vibratoire SPEX 8000M.

Matériaux	Rbp	Nombre de cycles	Durée de broyage/cycle	Durée de repos/cycle	Durée totale de broyage effectif	Atmosphère
Poudre Ti_2AlC	5,5	15	2 min	6 min	30 min	Air ambiant

I.2.3. Densification des poudres de Ti_2AlC par frittage flash

I.2.3.a. Généralités

Le frittage flash, aussi appelé communément SPS (Spark Plasma sintering), est un procédé similaire au pressage à chaud conventionnel. Les échantillons sont introduits dans une enceinte fermée permettant d'appliquer une pression uni-axiale lors du frittage. Généralement, cette enceinte est constituée d'une chemise et de pistons en graphite (Figure II.3). L'usage de graphite spécifique pour les chemises permet d'atteindre des températures de consolidation de l'ordre de $2000^{\circ}C$ et des pressions uniaxiales pouvant aller jusqu'à $200MPa$. La principale différence entre le pressage à chaud conventionnel et le frittage flash réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais qu'elle est induite par le passage d'un courant électrique de forte intensité (continu - continu pulsé - ou alternatif) dans le milieu conducteur que constitue la poudre à densifier ou dans les chemises en graphite lorsque la poudre à densifier est isolante. Ce courant électrique est généralement caractérisé par une intensité de plusieurs centaines d'ampères et il est généré sous une tension de quelques volts. Les intérêts majeurs de ce procédé sont :

- la rapidité de la phase de densification (quelques minutes) par rapport à celle observée lors d'un pressage à chaud (quelques dizaines de minutes à quelques heures),
- les températures de frittage généralement plus basses que celles utilisées lors d'un pressage à chaud.

La dénomination anglo-saxonne SPS (pour Spark Plasma Sintering) provient de l'hypothèse selon laquelle le mécanisme mis en jeu lors du frittage d'un échantillon pulvérulent est associé à la formation d'un plasma entre deux particules par le phénomène d'évaporation-condensation [8]. Les travaux de Hulbert et *al.* [9] ont démontré d'une part l'absence d'un tel plasma et d'autre part que la vitesse de densification, lors d'un frittage flash ou SPS, est majoritairement due à la mise en place rapide de l'effet Joule au sein de la matrice, des pistons et des particules pulvérulentes.

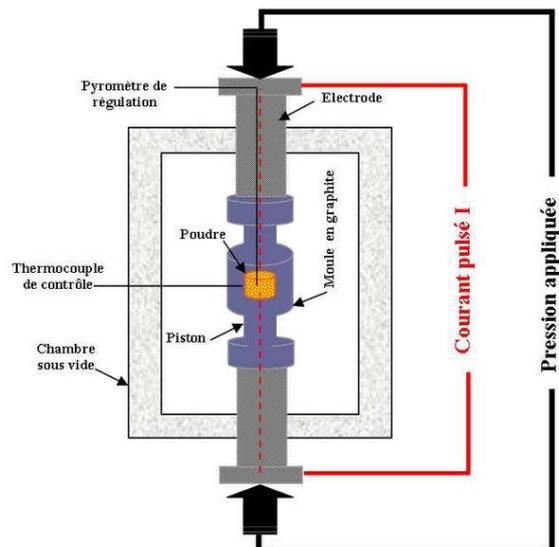


Figure II.3: Schéma de principe du dispositif de frittage flash.

I.2.3.b. Appareillage et conditions expérimentales

La densification par frittage flash a été réalisée en collaboration avec l'Institut de Recherche sur les céramiques (IRCER) de Limoges sur le dispositif Dr Sinter® modèle SPS-825 de fabrication japonaise (Figure II.4).



Figure II.4 : Dispositif de frittage flash Dr Sinter(r) modèle SPS-825.

La poudre broyée de Ti_2AlC est introduite dans une matrice graphite entre deux pistons. Au préalable, du papyex est inséré contre la paroi interne de la matrice et sur les pistons afin de faciliter l'extraction. La poudre est ensuite pré-compactée à l'aide d'une presse uniaxiale. La matrice est ensuite insérée dans un feutre graphite pour limiter les pertes thermiques par rayonnement (Figure II.5).

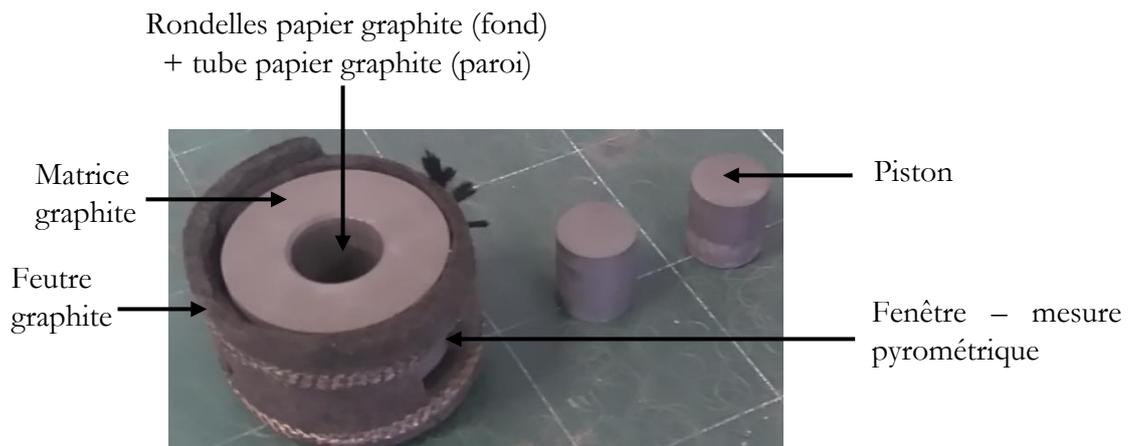


Figure II.5 : Photographie de la matrice graphite insérée dans le feutre graphite permettant de limiter les pertes thermiques dues au rayonnement.

Les échantillons sont placés entre des entretoises afin de les maintenir en place et de permettre au courant électrique de circuler à travers la matrice graphite. La fenêtre est positionnée de telle sorte que le pyromètre optique soit centré sur celle-ci.

Les échantillons ont été densifiés par frittage flash selon les conditions suivantes : gamme de température comprise entre $900^{\circ}C$ et $1300^{\circ}C$, durées de palier de 2 à 10 minutes, pression uniaxiale variant de 50 à 100 MPa. Afin de déterminer les paramètres optimaux de densification, un plan d'expériences de type $L_9(3^{3-1})$ a été réalisé (Table II.4). Pour toutes les expériences, les rampes de montée et de descente en température ont été respectivement de $100^{\circ}C/min$ et de $50^{\circ}C/min$.

Table II.4 : Plan d'expériences utilisé pour étudier la densification par frittage flash

Essai n°	Température de palier (°C)	Pression appliquée (MPa)	Durée de palier (min)
1	1100	50	2
2	1100	75	5
3	1100	100	10
4	1200	50	5
5	1200	75	10
6	1200	100	2
7	1300	50	10
8	1300	75	2
9	1300	100	5

II. Oxydation à haute température de la phase MAX Ti_2AlC

La résistance à l'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres :

- la microstructure des échantillons,
- l'orientation cristalline des grains par rapport à la surface en regard du gaz oxydant,
- les défauts de surface,
- les impuretés.

II.1. Appareillage d'analyse thermogravimétrique

L'oxydation de la phase Ti_2AlC est réalisée au moyen d'un appareillage d'analyse thermogravimétrique (ATG) SETSYS EVOLUTION Setaram (France) (Figure II.6.a). Cette technique d'analyse permet la mesure en continu de la variation de masse de l'échantillon en fonction du temps, sous différentes atmosphères, et à différentes températures comprises entre la température ambiante et 2400°C. La gamme de mesure est telle que la masse maximale de l'échantillon est de 40 g, la résolution de l'appareil est de 0,023 μ g et la variation maximale de masse est de ± 200 mg. Les échantillons sont maintenus dans le four à l'aide d'une griffe en platine dopé au Rhodium (Pt-Rh10%) suspendue à la microbalance (Figure II.6.b et II.6.c).



Figure II.6 : (a) Photographie de l'appareil ATG Setsys Evolution de chez SETARAM, (b) Photographie du montage de l'échantillon de Ti_2AlC sur la griffe Pt-Rh10%, (c) Photographie de la microbalance.

II.2. Conditions d'oxydation

Pour la voie CIC, les échantillons étudiés, de géométrie cylindrique, ont un diamètre de 8 mm et une épaisseur de 1 mm à 2 mm. Pour la voie par frittage flash, les échantillons ont également une forme cylindrique avec un diamètre de 10 mm et une épaisseur de 1 ou 2 mm.

Les études d'oxydation peuvent être classées selon deux types : oxydation de courte durée (2h), oxydation de longue durée (100h). Dans les deux cas, la température de palier est de $1000^{\circ}C$ et la mise sous air est appliquée une fois la température de palier atteinte. La montée en température est réalisée sous atmosphère neutre d'argon afin de s'affranchir d'une oxydation précoce de la phase MAX Ti_2AlC avant la température d'étude (Table II.5).

Table II.5 : Conditions expérimentales d'oxydation en ATG selon les deux types d'études.

Oxydation	Rampe	Durée palier	Température palier	Atmosphère palier
Court terme	$40^{\circ}C/min$ sous Ar	2 h	$1000^{\circ}C$	Air reconstitué
Long terme	$40^{\circ}C/min$ sous Ar	100 h	$1000^{\circ}C$	Air reconstitué

II.3. Analyse des cinétiques d'oxydation

Le phénomène d'oxydation est considéré ici comme un phénomène de surface. Ce dernier peut être relié à la variation de masse normalisée à la surface d'échange ($\frac{\Delta m}{s}$) ou à l'épaisseur de la couche d'oxyde formée (Δx). Si un seul oxyde est formé lors de l'oxydation, il existe alors une équivalence entre $\frac{\Delta m}{s}$ et Δx à une constante près.

Les cinétiques d'oxydation peuvent alors s'écrire telles que :

$$\Delta x = k \cdot t^{\frac{1}{n}} = \frac{\Delta m}{s} \quad (\text{Eq II.3})$$

Avec k une constante, Δx l'épaisseur de la couche d'oxyde en μm , t le temps en seconde, n la puissance de croissance de la couche d'oxyde, Δm la variation de masse et s la surface d'échange de l'échantillon en mm^2 . Lorsque n prend la valeur de 2, la loi de comportement associée sera dite parabolique, cubique pour n égal à 3 et sur-cubique pour $n > 3$. Différents mécanismes d'oxydation sont associés aux différentes valeurs de n (2, 3 ou supérieure). D'après la théorie de Wagner, le processus d'oxydation suivra une loi parabolique dans le cas où celui-ci est piloté par les mécanismes de diffusion de l'oxygène. Dans le cas où la cinétique d'oxydation obéit à une loi cubique ou sub-cubique, la croissance de la couche d'oxyde est contrôlée par le transport de l'oxygène aux niveaux joints de grains [10].

La détermination de la puissance de croissance « n » est déterminée par l'étude des courbes log-log telle que (Figure II.7.a) [11], [12]) :

$$\text{Ln}\left(\frac{\Delta m}{s}\right) = \text{Ln}(k) + \frac{1}{n} \text{Ln}\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (\text{Eq II.4})$$

Lorsque le régime est stationnaire il est alors possible de déterminer par régression linéaire le coefficient directeur correspondant à $\frac{1}{n}$, permettant de remonter à la valeur de la puissance de croissance « n ». L'ordonnée à l'origine donne la valeur de $\text{Ln}(k)$. Pour déterminer la valeur de k , il suffit de tracer la variation de masse normalisée à la surface élevée à la puissance n en fonction du temps. Le coefficient directeur de la courbe ainsi obtenue correspond à la constante k [12] (figure II.7.b) tel que :

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^n = k \cdot t' \quad \text{avec } t' = t/t_0 \quad (\text{Eq II.5})$$

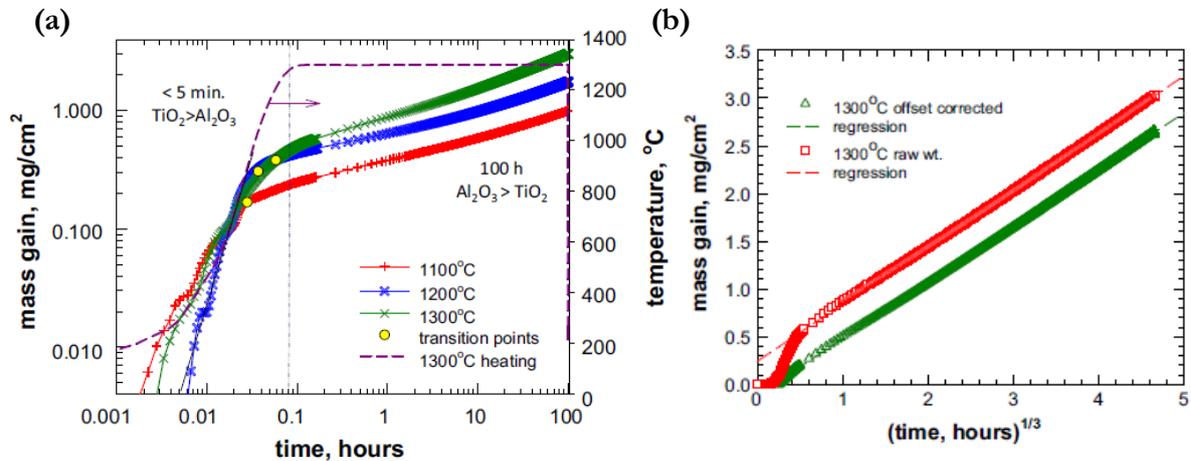


Figure II.7 : (a) Représentation graphique logarithmique de la variation de masse normalisée à la surface en fonction du temps lors de l'oxydation de Ti_2AlC ; (b) Tracé des courbes cubiques $t^{1/3}$ dans le cas de l'oxydation de Ti_2AlC . [12]

III. Caractérisation microstructurale

Deux voies de synthèses (CIC et SPS) ont été utilisées afin d'obtenir deux tailles de grains différentes. La distribution en taille des grains a été déterminée par microscopie optique et traitement par un logiciel d'analyse d'images (ImageJ) et par analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) traitée à partir du logiciel OIM. Ce paramètre a permis d'observer l'influence de la taille des grains sur la résistance à l'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC .

Des essais à différentes rugosités de surface sont assurés par un polissage mécanique suivant différentes procédures. La rugosité de surface des échantillons a été mesurée par interférométrie optique en infrarouge. L'effet de l'état de surface sur le comportement en oxydation de Ti_2AlC a été étudié par le biais de ce paramètre.

La porosité relative des échantillons est estimée par pycnométrie Hélium et par calcul du volume apparent. Le taux d'impuretés des échantillons de Ti_2AlC est estimé par diffraction des rayons X avec affinement de Rietveld lorsque les impuretés sont détectables et non confondues avec le bruit de fond des différents diffractogrammes. Une deuxième méthode semi-quantitative par analyse d'image est proposée après observation en microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés. L'impact du taux d'impuretés et de la porosité sur l'oxydation de la phase MAX a aussi fait l'objet d'une estimation par comparaison avec les phases en présence avant et après oxydation.

III.1. Microscopie optique et interférométrie optique

III.1.1. Intérêt

La microscopie optique en lumière polarisée permet, lors de l'observation de matériaux polycristallins anisotropes, de déterminer la distribution en taille de grains. En effet, le coefficient d'absorption du rayon incident par la matière est relié à l'orientation du cristal concerné. Ainsi, l'image obtenue en microscopie optique polarisée permet de différencier les cristaux d'orientations cristallines différentes, ceux-ci apparaissant de différentes couleurs [13]. Il est aussi important de noter que, dans le cas de grains anisotropes, la réflexion d'une lumière polarisée (rectilignement ou circulairement) engendre une polarisation elliptique spécifique de laquelle résultent des contrastes différents pour chaque grain suivant le degré d'ellipticité [14], [15]. Il est connu que les phases MAX présentent une structure cristallographique très anisotrope. Cette technique est donc adaptée à l'étude de la distribution en taille de grains de cette famille de matériaux. La microscopie optique permet aussi de distinguer et de quantifier, via des techniques d'analyse d'images, les différentes phases secondaires.

L'interférométrie optique en lumière blanche a par ailleurs été utilisée pour mesurer la rugosité de surface des échantillons. La méthode de mesure est basée sur le principe de l'interféromètre de Michelson (Figure II.8.a) et des phénomènes d'interférences. Le montage optique comporte une source de lumière avec une longueur de cohérence de l'ordre du μm , une lame séparatrice, un miroir (M1) et l'objet à analyser (M2 sur la figure). Le faisceau lumineux issu de la source est divisé par la lame semi-réfléchissante en un faisceau de mesure (vers l'objet, M2) et de référence (vers M1). Les lumières réfléchies par le miroir et par l'objet mesuré sont recombinaées en un seul faisceau lumineux qui est ensuite focalisé sur le détecteur. La différence de distance parcourue par le signal lumineux réfléchi par l'objet et la référence traduit le relief de la surface.

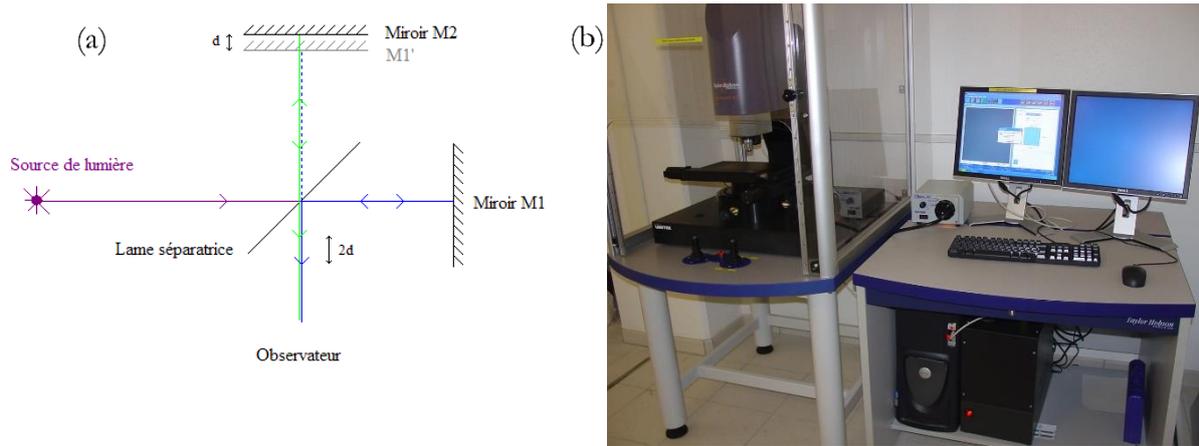


Figure II.8 : (a) Schéma d'un interféromètre de Michelson, (b) Microscope interférométrique Talysurf CCI 6000.

III.1.2. Préparation de la surface

Les échantillons de phase MAX Ti_2AlC sont polis suivant deux procédures différentes couplant un polissage mécanique et un polissage mécano-chimique (Table II.6). La première procédure, dite procédure standard, est adaptée à l'étude de la taille des grains des matériaux à gros grains produits par CIC. La deuxième procédure, nommée procédure SPS, convient pour l'observation en microscopie optique polarisée des échantillons à microstructure fine obtenus par densification par frittage flash.

Pour l'étude de la rugosité de surface, différents polissages mécaniques ont été réalisés afin de déterminer, par la suite, l'impact de la rugosité de surface sur le comportement en oxydation de la phase Ti_2AlC .

Table II.6 : Procédures de polissage de la phase MAX Ti_2AlC .

Procédures	Vitesse rotation plateau	Vitesse de rotation échantillon	Sens de rotation plateau-échantillon		
Standard + SPS	150 tr/min	150 tr/min	Contraire		
Standard	Durée polissage P1200	Durée polissage P2400	Durée polissage P4000	Durée polissage 1 μm diamanté	Durée polissage OPAN ¹
	5 min – 1 N	5 min – 1 N	5 min – 1 N	10 min – 1 N	10 min – 1 N
SPS	Durée polissage P1200	Durée polissage P2400	Durée polissage P4000	Durée polissage 1 μm diamanté	Durée polissage OPAN
	5 min – 1 N	5 min – 1 N	5 min – 1 N	1h – 1 N	30 min – 1 N

III.1.3. Interférométrie optique

Le microscope interférométrique à lumière blanche permet de réaliser des mesures topographiques de surface avec une résolution verticale de mesure inférieure à 1 nm ; la résolution latérale minimale est inférieure au μm .

¹ OPAN : solution neutre avec des nanoparticules (20 nm) d'alumine.

La méthode de mesure de la rugosité surfacique réalisée sur l'interféromètre TALYSURF CCI 6000 (Figure II.8.b) comprend quatre étapes (Figure II.9) :

- La capture des images de la surface après réglage de la distance focale qui correspond à la distance où le nombre de franges d'interférence est minimal. L'intensité lumineuse de la source est ensuite ajustée afin d'éliminer les franges (saturation lumineuse) (Figures II.9.a et II.9.b),
- la superposition de trois images avec différentes intensités lumineuses de la source pour récupérer le maximum d'informations topographiques et interférométriques pour avoir une meilleure statistique lors de la mesure de la rugosité surfacique (Figure II.9.c),
- la remise à niveau de la surface afin de s'affranchir des effets de forme induits par le polissage dit effet coupole,
- et la mesure de la rugosité suivant la norme ISO 25178.

Le logiciel de mesure permet aussi la représentation en 3D de la surface (Figure II.9.d). Lors de la mesure de rugosité, seul le paramètre Sa (Equation II.6.), correspondant à la hauteur moyenne arithmétique de la surface, sera pris en compte.

$$Sa = \frac{1}{A} \iint |Z(x,y)| dx dy \text{ (eq II.6.)}$$

Avec A l'aire de la surface analysée et Z la hauteur.

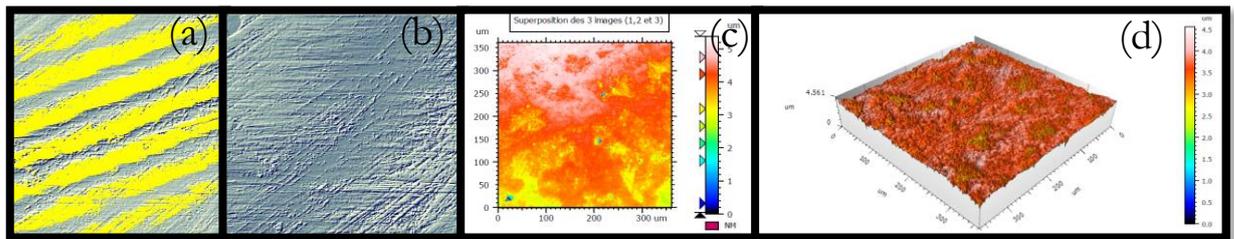


Figure II.9: Mesure de la rugosité de surface par interférométrie ; (a) Ajustement de l'objectif, (b) Ajustement de la luminosité de mesure, (c) superposition des images, (d) représentation graphique en 3D de la rugosité de surface.

III.1.4. Microscopie optique et analyse d'images

III.1.4.a. Distribution en taille de grains

Le traitement numérique de l'image afin d'obtenir la distribution en taille de grains comporte quatre étapes majeures (Figure II.10).

La première étape consiste à acquérir l'image en microscopie optique (MO). Cette image met en évidence les grains à la surface du matériau poli. La distinction des grains peut être rendue difficile du fait des différences de contraste et de luminosité de chaque grain. La seconde étape sert à homogénéiser ces paramètres au sein de chaque grain. La troisième étape se caractérise par l'identification et la segmentation des joints de grains. La quatrième étape est la squelettisation de la microstructure permettant de reconstruire celle-ci afin d'accéder à la distribution en taille de grains sur la surface analysée.

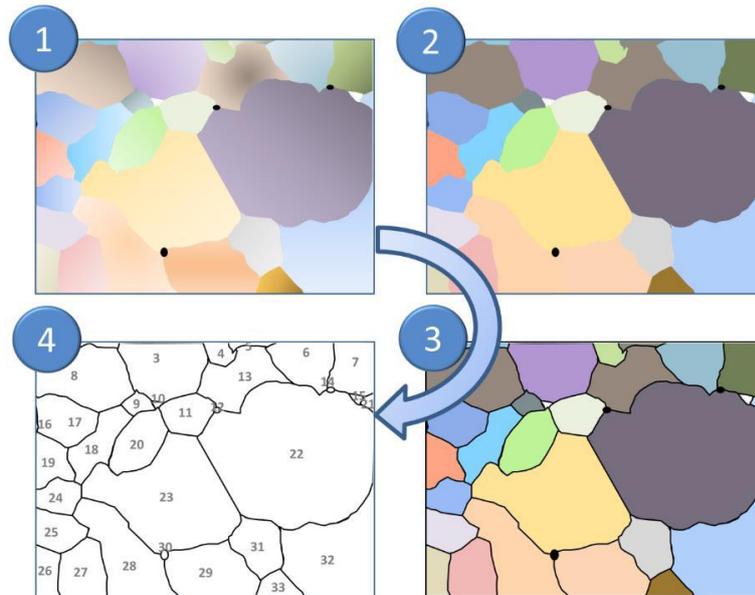


Figure II.10 : Protocole de l'analyse d'image selon quatre étapes, (1) Acquisition de l'image de MO, (2) recalibration des contrastes, (3) Segmentation des joints de grains, (4) Squelettisation de la microstructure [3]

Le protocole utilisé et présenté ci-après détaille les étapes 2 à 4 (figure II.11).

L'homogénéisation des contrastes et de la luminosité relative à chaque grain a été effectuée en utilisant un algorithme robuste permettant d'assimiler les pixels voisins ayant une même intensité et/ou une même coloration sur une même région, on parle de segmentation. Cet algorithme est appelé « Statistical Region Merging » [16]. L'utilisation de cet algorithme nécessite une image en niveau de gris (8-bit). Il faut donc convertir les images obtenues au format couleur RVB en MO, à une image en niveaux de gris. Le logiciel ImageJ permet d'utiliser une commande séparatrice de canaux rouge, vert et bleu. Cette commande donne trois images en niveau de gris 8-bit comportant les contributions de chaque couleur de l'image d'origine (Figure II.11.a et II.11.b). Généralement, l'image associée à la contribution verte est la mieux contrastée et donc choisie pour procéder à l'homogénéisation de contraste pour chaque grain (Figure II.11.c). L'algorithme « Statistical Region Merging » est conditionné par un critère Q représentant le nombre de régions estimé dans l'image. Ce critère doit être suffisamment important pour différencier des grains adjacents avec des intensités proches mais aussi suffisamment petit pour ne pas considérer les artefacts d'observation (résolution caméra, éclairage ...) comme des grains. Dans les travaux de thèse d'Elodie Drouelle sur le Ti_3AlC_2 , le critère Q était égal à 40. Ici pour le cas du Ti_2AlC , ce critère doit être ajusté pour chaque image et est plus important $Q > 100$ dans la majorité des cas. Le traitement numérique appliqué laisse un bruit « type sel et poivre ». Celui-ci est éliminé à l'aide d'un filtre médian.

La segmentation des joints de grains est réalisée à l'aide d'un deuxième outil : le détecteur de Canny (« Canny Edge Detector » [17]. Ce filtre est constitué de trois paramètres :

- Un paramètre de taille de filtre gaussien permettant la réduction du bruit de l'image étudiée,
- un seuillage haut,
- un seuillage bas pour éliminer les maxima locaux n'appartenant pas à des contours.

D'une manière générale le paramètre associé au filtre gaussien est relativement faible (inférieur à 1), les contours étant nets. Les seuillages haut et bas seront ajustés en fonction de l'image.

Après traitement numérique de cet algorithme, un premier squelette de la microstructure est obtenu (Figure II.11.d). Après cette étape, les joints de grains ont une épaisseur non négligeable liée à la résolution de l'image en MO. La segmentation crée des canaux de pixels au niveau des joints de

grains. Ces canaux se retrouvent parfois sous la forme de joints de grains distants qu'il est nécessaire de réunir. Cette étape est réalisée avec l'outil dilatation (outil utilisé deux fois de suite).

Le squelette de la microstructure de l'image acquise est ensuite obtenu après lissage des contours aux joints de grains avec l'outil « skeletonize » (Figure II.11.e). Une dilatation est appliquée afin de s'affranchir des possibles discontinuités entre deux pixels d'un grain. Ce type de discontinuité est nuisible pour l'analyse de la taille de grain car le grain ne sera pas considéré comme fermé et donc ne sera pas comptabilisé comme un grain unique.

Un seuillage est ensuite appliqué pour considérer les grains et non plus les joints de grains (Figure II.11.e). La fonction analyse des particules est la dernière étape du traitement d'images dans le cas d'une distribution en taille de grains (Figure II.11.f). Cette fonction permet d'obtenir le nombre de grains présents et la surface de chaque grain.

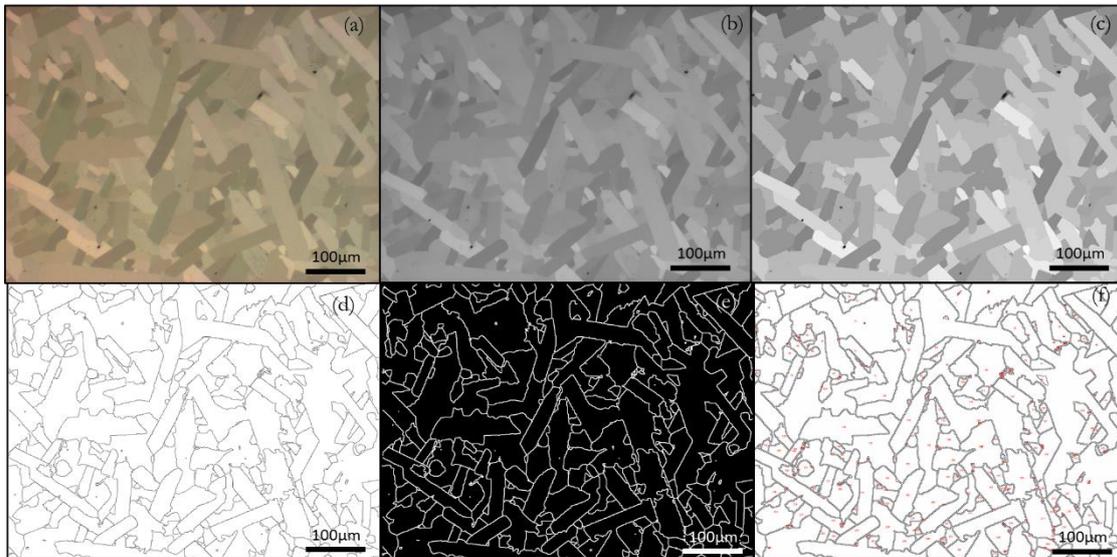


Figure II.11 : Traitement numérique d'une image prise en microscopie optique lumière polarisée, (a) Image en MO, lumière polarisée (RVB), (b) Image en niveau de gris 8-bits, (c) Image après algorithme Statistical Region Merging, (d) Image après traitement Canny Edge Detector, (e) Image après squelettisation et seuillage des grains (threshold), (f) Image finale avec analyse des particules.

L'analyse d'images obtenues par microscopie optique en lumière polarisée décrite ci-dessus présente un défaut majeur. Les grains et notamment les joints de grains doivent être bien définis et continus. Pour pallier ce problème, une solution consiste à dilater suffisamment les contours des grains qui deviennent non négligeables. Une correction sera donc apportée aux résultats surfaciques de chaque grain. Les grains seront considérés comme des disques de rayon R . La correction apportée sera donc telle que :

$$S_{gc} = S_g + \pi \cdot (c)^2 + 2 \cdot \pi \cdot c \cdot R \text{ (eq II.7.)}$$

Avec S_{gc} et S_g respectivement la surface du grain corrigé et la surface du grain avant correction. Le terme c représente la moitié de l'épaisseur moyenne d'un joint de grains.

Les autres facteurs d'incertitude, sur l'existence ou non d'un joint de grains détecté, proviennent du passage en niveau de gris et des limites de résolution au voisinage des joints de grains. Il est important de noter qu'un grain peut être visualisé avec des dimensions importantes ou faibles selon son orientation. Le rapport des paramètres de maille c/a étant élevé (>4), l'anisotropie des grains est très grande suivant si les grains sont orientés selon le plan de base (0001) ou selon l'axe c de la maille cristalline [18]. Il est donc judicieux de ne pas parler d'une distribution en taille de grains s'appuyant sur le principe des diamètres équivalents (grains équiaxes) d'après la norme ASTM E112-12 [19].

La microstructure sera donc par la suite caractérisée par la distribution surfacique des grains de phase MAX.

III.1.4.b. Détermination quantitative des phases secondaires et de la porosité

L'observation des échantillons de Ti_2AlC en microscopie optique polarisée a été réalisée au moyen d'un microscope NIKON OPTIPHOT-2 en lumière polarisée circulairement.

Les observations en microscopie optique (MO) en lumière polarisée montrent des contrastes et des couleurs représentatifs des différentes phases secondaires.

La relation entre la nature chimique et la coloration des phases secondaires a pu être déterminée à l'aide des observations MEB couplées à des analyses et cartographie EDXS. L'identification des phases secondaires peut donc être établie sur les images de MO. Il est important de remarquer que l'alumine Al_2O_3 et les pores ne sont pas discernables (l'alumine et les pores apparaissent en noir sur l'image de MO). Les impuretés intermétalliques Ti_xAl_y difficilement observables sont repérées par leur coloration plus claire que la phase MAX au niveau des joints de grains (Figure II.12).

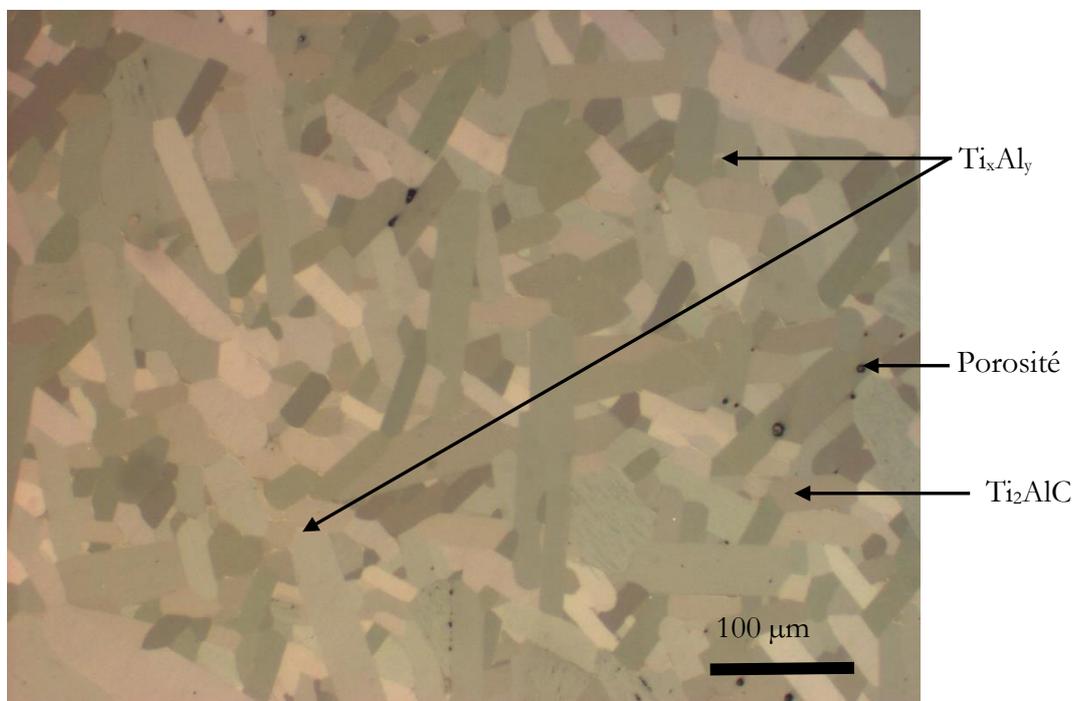


Figure II.12 : Identification des phases en présence par réflexion d'une lumière polarisée sur un échantillon de Ti_2AlC obtenu après CIC et polissage standard.

L'analyse qualitative ou semi-quantitative des paramètres microstructuraux (taux de phase secondaire, distribution en taille de grains) a été effectuée en utilisant le logiciel FIJI (ImageJ).

Les phases secondaires que nous avons pu identifier au sein de la phase MAX sont les alliages intermétalliques de type Ti_xAl_y et l'alumine (Al_2O_3). Deux méthodes peuvent être envisagées pour déterminer le taux de phases secondaires et la porosité. La première consiste à utiliser un plugin de segmentation Weka du logiciel FIJI (ImageJ) permettant d'obtenir différentes classes adaptables [20] (Figure II.13.b).

Lors de l'utilisation de ce plugin, il est nécessaire de renseigner les zones caractéristiques des phases secondaires sous la forme de classe (phase MAX, Ti_xAl_y , Al_2O_3 , pores...). Ce traitement numérique consiste à réaliser un certain nombre d'étapes. Tout d'abord, un flou gaussien est appliqué à l'image pour adoucir les contours et homogénéiser la brillance et le contraste. Puis, un filtre de Sobel est appliqué, il permet de calculer le gradient d'intensité de chaque pixel. Ce filtre permet la détection

des contours des différentes classes. Ensuite, les grains et les joints de grains sont identifiés respectivement par un calcul de matrice hessienne et par une différence de filtres gaussiens. La dernière étape est une projection de membranes pour laquelle six valeurs caractéristiques d'un pixel ont été déterminées (moyenne pixels, somme, maximum, minimum, valeurs médianes et déviation standard).

Après traitement, l'image finale obtenue comporte plusieurs zones de différentes couleurs selon la classe de la phase. Après avoir transformé l'image RVB en niveau de gris 8-bit, un seuillage est nécessaire pour l'utilisation du plugin « analyse des particules » (Figure II.13.c). Ce plugin permet de déterminer la surface des grains identifiés lors du seuillage. Les résultats liés à l'analyse peuvent ensuite être exploités pour obtenir une distribution surfacique des grains, des phases secondaires et/ou de la porosité (Figure II.13.d)

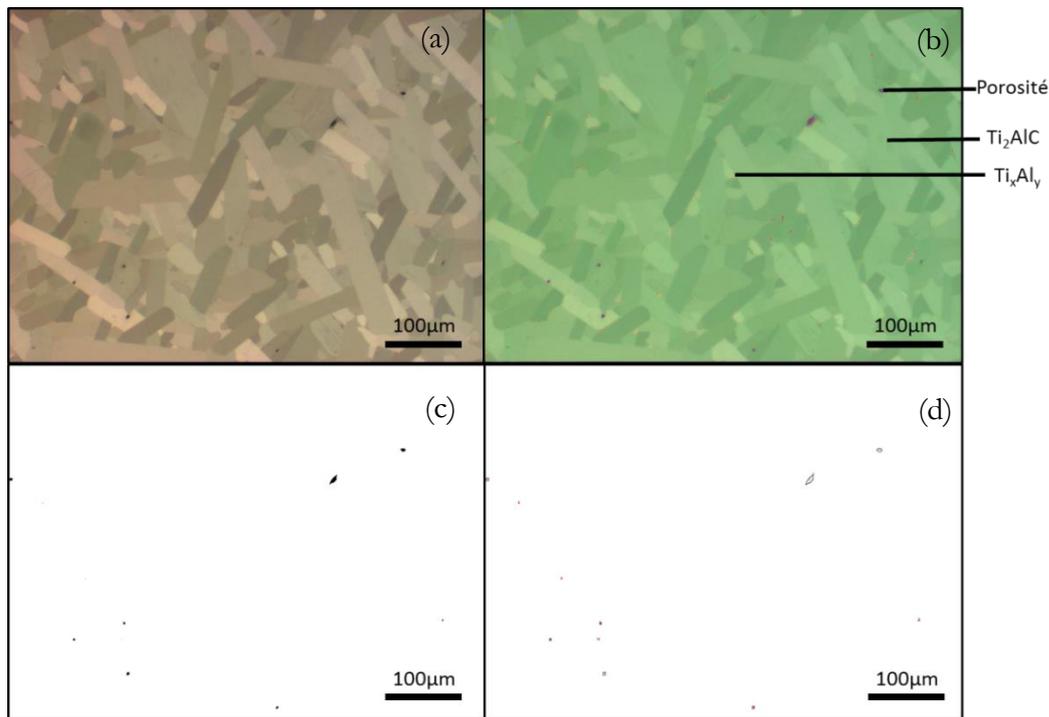


Figure II.13 : Analyse des phases secondaires, (a) Image RVB obtenue par MO en lumière polarisée, (b) Image après utilisation du plugin WEKA, (c) Seuillage de l'image, (d) Utilisation du plugin analyse des particules.

La deuxième méthode consiste à effectuer directement un seuillage sur l'image de microscopie optique en lumière blanche. L'application d'un filtre passe-bande et d'une saturation permet de lisser l'image et d'optimiser les contrastes. Une image en niveau de gris 8-bit est impérative. L'ajustement du seuillage permet visuellement de séparer les différentes phases secondaires. Il est important de noter que, dans le cas des deux méthodes, il est très difficile de différencier l' Al_2O_3 et la porosité en microscopie optique en lumière blanche. On parlera alors d'une estimation globale des taux d' Al_2O_3 et de porosité.

III.2. Microanalyse en microscopie électronique à balayage : EDS et WDS

III.2.1. Intérêts et principes des microanalyses EDS et WDS

La spectroscopie par dispersion d'énergie (EDS) et la spectroscopie par dispersion en longueur d'ondes (WDS) sont deux techniques de microanalyse élémentaire. Des cartographies élémentaires en EDS sont généralement disponibles permettant de visualiser les zones avec des phases différentes et leurs natures chimiques. Les analyses WDS permettent de doser les éléments chimiques contenus dans la zone sondée. Cette analyse est complémentaire à celle de l'EDS notamment sur les matériaux légers ou dans le cas d'éléments ayant des pics d'énergie proches au sein du spectre de diffraction (carbone, azote). Les analyses EDS et WDS peuvent mettre en évidence l'apparition de phases secondaires ou impuretés non désirées. Le principe de chaque analyse est décrit ci-après.

Les méthodes spectroscopiques exploitent les informations apportées par les transferts d'énergie caractéristiques entre le rayonnement et la matière. L'analyse EDS est basée sur l'excitation et la désexcitation de niveaux d'énergie atomiques profonds produisant des émissions secondaires caractéristiques. L'émission de photons X caractéristiques de la nature chimique d'un atome ("raies" X) provient du retour à l'état fondamental de celui-ci après qu'il a été ionisé par un rayonnement. En microscopie électronique, les électrons du faisceau incident qui possèdent une énergie supérieure à l'énergie (seuil) de liaison d'un électron sur l'orbite n ($n=K, L, M, \dots$) autour du noyau sont notamment susceptibles d'ioniser l'atome (Figure II.14).

Les photons X sont captés par un détecteur solide semi-conducteur refroidi à l'azote liquide ou par effet Peltier. Les photons X provoquent des ionisations dans le semi-conducteur, les paires électrons-trous migrent sous l'effet du champ électrique de polarisation et provoquent des impulsions de courant dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie du photon. On peut discriminer les impulsions selon leur hauteur, et donc compter les photons incidents selon leur énergie. La principale limitation de ce système d'analyse chimique provient de la largeur des raies. En effet, les pics correspondant à la raie $K_{\alpha 1}$ de l'oxygène et l'azote, respectivement 0,53 eV et 0,40 eV, ne sont pas totalement séparés dû à la largeur respective des raies. Mais la complexité des spectres augmente surtout lorsque des raies d'une autre transition se superposent. En revanche, l'analyse est très rapide, le signal est collecté sur plusieurs canaux à la fois (typiquement 1024 ou 2048 canaux, un canal correspondant à une division de l'échelle d'énergie, par exemple 10 ou 20 eV) : on analyse toutes les énergies en même temps. Le temps d'acquisition va de quelques secondes à plusieurs minutes pour une meilleure précision de mesure (cartographie). Le nombre d'impulsions pour chaque canal est appelé « nombre de coups », on utilise aussi fréquemment le taux de comptage exprimé en « coups par seconde » (cps). Le nombre de coups est proportionnel au nombre de photons passant par le détecteur.

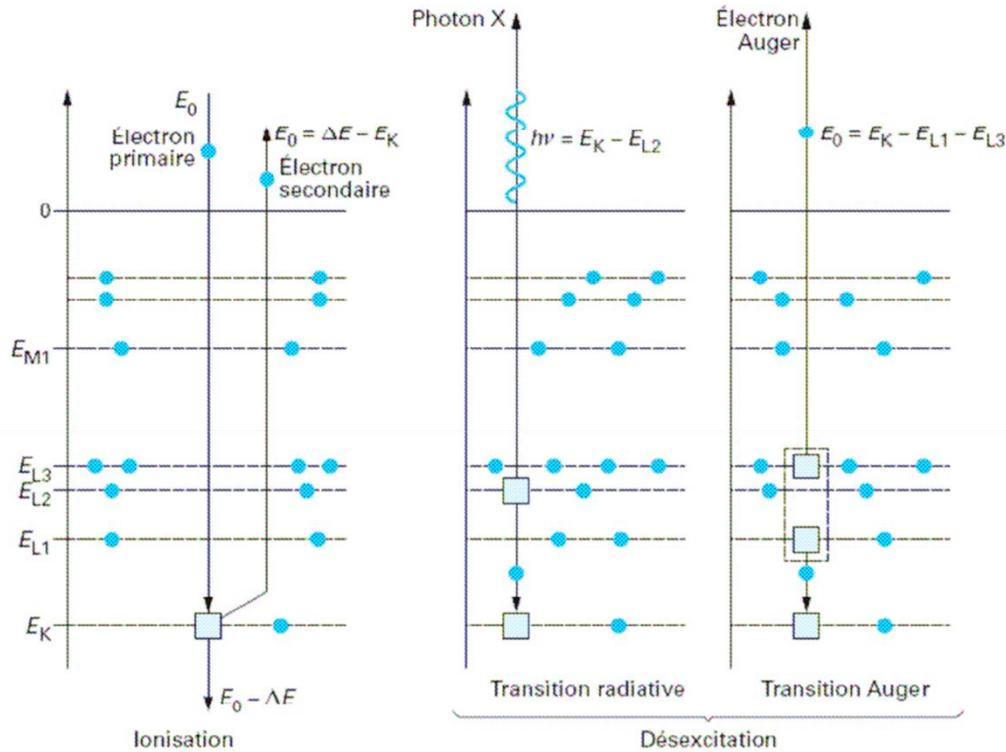


Figure II.14 : Interaction inélastique d'un électron primaire avec un électron d'une orbitale atomique.

La spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (WDS), comme l'EDS, utilise le rayonnement X émis par les atomes de l'échantillon lorsque ceux-ci retournent à leur état fondamental suite à leur excitation par le faisceau d'électrons primaires ou par fluorescence secondaire. La détection en WDS est plus complexe, séquentielle et basée sur la dispersion en longueur d'ondes. L'utilisation d'un cristal monochromateur permet donc de séparer les différentes longueurs d'ondes des rayonnements X émis par les atomes de l'échantillon. Il s'agit d'une exploitation de la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin(\theta) \quad (\text{eq II.8})$$

Avec $d_{(hkl)}$ la distance inter-réticulaire du cristal, θ l'angle entre le faisceau X incident et les plans cristallins, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde du rayonnement X incident.

L'analyse quantitative consiste à compter dans un premier temps le nombre de photons en fixant la position du monochromateur à la condition de Bragg correspondante au pic de l'élément que l'on souhaite doser. Dans un second temps, les intensités à gauche et à droite du pic doivent être mesurées afin de soustraire la contribution du fond continu. L'utilisation d'échantillon standard permet une analyse juste et de haute précision. L'intensité du pic de l'élément est comparée à celle du standard de composition connue. Suite à une procédure itérative qui tient compte des effets de matrice ZAF (Z numéro atomique, A absorption et F fluorescence secondaire), ou $\phi(\rho z)$ (à partir d'un modèle physique de la distribution en profondeur de l'ionisation), la composition chimique de l'échantillon est déterminée.

Dans le cas de la phase MAX Ti_2AlC , la technique WDS permettra d'avoir une réponse précise de la teneur en carbone.

III.2.2. Systèmes et conditions opératoires

Les microanalyses élémentaires telles que la spectroscopie par dispersion d'énergie et par dispersion en longueur d'ondes sont associées à des observations en microscopie électronique à balayage (MEB). Ici, le microscope électronique à balayage utilisé (Jeol 7001F-TTSL) est équipé d'un canon

à électrons de type Schottky à pointe en tungstène revêtue d'un film d'oxyde de zirconium ZrO_2 . Le spectromètre EDS utilisé est du type Oxford Xmax50 (Figure II.15). Il permet la détection rapide et simultanée des éléments entre le béryllium ($Z=4$) et l'uranium ($Z=92$). Les études quantitatives élémentaires sont réalisables à partir du Bore ($Z=5$) jusqu'à l'uranium. Le dosage des éléments de numéro atomique $Z \geq 11$ se fait avec une précision de 0,1 % en masse. L'analyse élémentaire en EDS est menée sur le MEB-FEG (Field Emission Gun) avec une tension d'accélération des électrons de 15 kV et un courant de sonde de 1,5 nA. Les acquisitions des cartographies et des analyses se font à partir du logiciel AZTEC. Les observations en MEB-FEG et l'acquisition sont réalisées avec le plus petit diaphragme de l'instrument. Le spectromètre WDS utilisé (Figure II.15) est le modèle Oxford Wave ; il permet le dosage de tous les éléments à partir du béryllium avec une précision de 0,1 % en masse. L'analyse par WDS nécessite des observations à plus fort grandissement (minimum $\times 10000$). L'analyse WDS demande, pour être précise, un courant de sonde nettement plus élevé que pour l'analyse EDS (généralement 20 nA) et un diaphragme plus grand sera utilisé. Dans le cas d'une mesure en WDS, les références choisies sont le LSM-060 (cristal de type siliciure de tungstène W-Si) pour doser le carbone, le PET (pentaerythritol) pour le titane et pour l'oxygène et le TAP (cristal de phtalate de thallium) pour l'aluminium. L'analyse WDS est aussi réalisée sur MEB-FEG Jeol 7001F-TTLS.

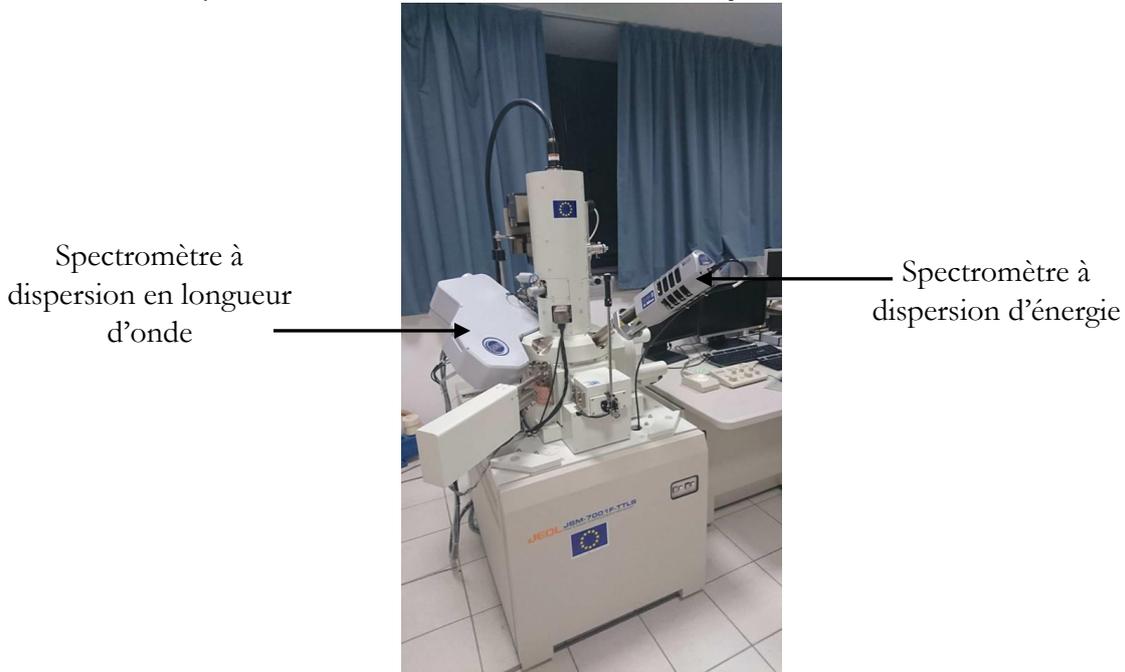


Figure II.15 : Appareillage MEB-FEG Jeol 7001F-TTLS couplé avec un spectromètre WDS Oxford Wave et spectromètre EDS Oxford Xmax50

III.3. Microscopie électronique en transmission

III.3.1. Intérêt

Actuellement, peu d'articles et d'études portent sur l'influence de la microstructure sur le comportement en oxydation de la phase MAX Ti_2AlC [21], [22]. Ainsi, l'étude de l'interphase entre Al_2O_3 et la phase MAX Ti_2AlC permettrait de comprendre le/les mécanisme(s) de croissance d'une couche homogène protectrice d'alumine. Notre étude a pour but de caractériser chimiquement l'interphase et de déterminer l'orientation de celle-ci en fonction de l'orientation du grain de phase MAX sous-jacent. La compréhension des mécanismes de croissance peut conduire à déterminer une orientation préférentielle favorisant d'un point de vue thermodynamique l'apparition d'une couche d'alumine protectrice et homogène [23].

III.3.2. Préparation des lames minces

Les lames ont été préparées sur le banc de recherche NanoLab composé d'un Dual-Beam FIB (Focused Ion Beam). Il est constitué de 2 colonnes, une colonne électronique (FEG) et une colonne ionique Ga^+ . L'instrumentation FIB a servi à la réalisation de lames minces sur des zones spécifiques de l'interface entre la phase MAX Ti_2AlC et l'oxyde formé. La tension d'accélération utilisée pour l'observation des lames est de 30 kV avec un courant maximal de 22 nA. La colonne électronique FEG ELSTAR utilise un canon de type Schottky permettant une ultra haute résolution inférieure à 0,8 nm à 30kV. Un plasma cleaner est intégré à la colonne pour nettoyer la surface des échantillons. La colonne ionique TOMAHAWK utilise, pour la gravure, une source d'ions Ga^+ . Le courant de sonde est supérieur à 65 nA pour permettre l'abrasion rapide des échantillons. La résolution est, ici, de 2,5 nm. Un injecteur de platine (Pt) gazeux est monté sur la colonne permettant ainsi le dépôt de fines couches de platine afin de protéger les zones non gravées par le faisceau d'ions (Figure II.16). Un micromanipulateur EasyLift (FEI) va permettre d'extraire la lame de l'échantillon de phase MAX pour ensuite l'amincir jusqu'à une épaisseur d'environ 60nm. La préparation des lames de microscopie électronique en transmission (MET) suit la méthodologie décrite ci-après. Dans un premier temps, le repérage des zones à étudier est réalisé pour ensuite déposer une couche de platine protectrice (Figure II.16.a et b). Ce dépôt de platine délimite la longueur maximale de la future lame MET (Figure II.16.b et c). La gravure est assurée par le faisceau d'ion Ga^+ . Une fois la profondeur de gravure atteinte (Figure II.16c), la lame est extraite à l'aide du micromanipulateur pour être « collée » sur une grille en cuivre. Un amincissement de la lame est ensuite réalisé pas à pas jusqu'à obtention d'une épaisseur moyenne de la lame d'environ 60 nm (Figure II.16.d) à l'aide de l'instrumentation FIB. Les lames MET obtenues présentent une longueur d'un à quelques dizaines de micromètres et une hauteur de quelques micromètres (2 à 4 μm).

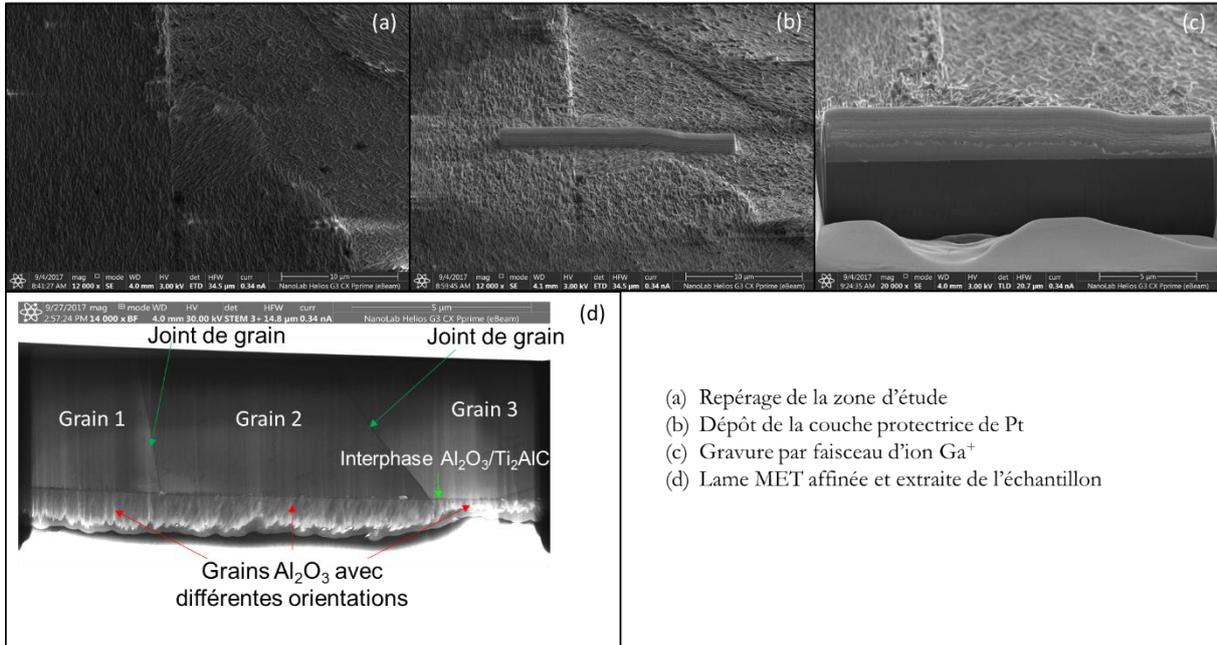


Figure II.16 : Etapes de la préparation des lames MET à l'aide d'un dispositif FIB.

III.3.3. Equipements et conditions opératoires

Le microscope électronique en transmission utilisé pour l'observation des lames minces réalisées au FIB est un MET 2200 FS (Jeol) (Figure II.17). Cet équipement possède une source FEG avec une tension d'accélération des électrons pouvant atteindre 200 kV. Un filtre en énergie est intégré à la colonne de type Omega permettant ainsi des observations en EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), imagerie et diffraction filtrées. La résolution point-point de cet équipement est de 0,23 nm avec une résolution en énergie (EELS) de 0,7 eV. Le microscope est aussi équipé d'un module de microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) couplé à un détecteur HAADF (High-Angle Annular Dark-Field) sensible à la composition et plus précisément au numéro atomique (sonde d'environ 1 nm). Ainsi, des analyses EDXS en STEM sont possibles sur cet appareillage.

Dans notre étude, les observations ont été réalisées en haute résolution (Figure II.18.(a)) sous haute tension (200 kV) et couplées à une analyse EDXS en STEM pour déterminer les gradients de concentration à l'interphase $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_2\text{AlC}$ et l'orientation cristalline des grains de phases MAX et des aiguilles d'alumine si cela est possible [24], [25] (Figure II.18.d).

L'étude des gradients de concentration ainsi que la visualisation des plans atomiques de la phase MAX, de l'interphase et parfois des aiguilles d' Al_2O_3 en surface, permettra d'identifier la nature de l'interface et les relations d'orientations cristallographiques entre l' Al_2O_3 et le Ti_2AlC . La figure II.18 montre les différentes observations et analyses possibles pour cette étude. Les clichés de diffraction sur les phases cristallines permettent de remonter à l'orientation cristalline de la phase en question (Figure II.18.b). L'indexation de ces clichés nécessite de connaître la nature et la composition de la phase cristalline analysée. L'observation de micrographies en mode champ sombre (ADF) (Figure II.18.c) donne une première information sur l'orientation cristalline des phases en présence. Les contrastes des micrographies en mode HAADF sont liés à l'épaisseur de la lame MET et à la composition chimique des phases (Figure II.18.d). Dans notre cas la lame MET étant préparée par amincissement au FIB, les contrastes des micrographies en mode HAADF sont supposées être uniquement dus à la composition chimique des différentes phases.



Figure II.17 : MET Jeol 2200 FS.

Ici, seul l'intérêt de chaque analyse ou observation a été présenté, les résultats associés aux micrographies de la figure II.18 seront discutés dans le chapitre IV.

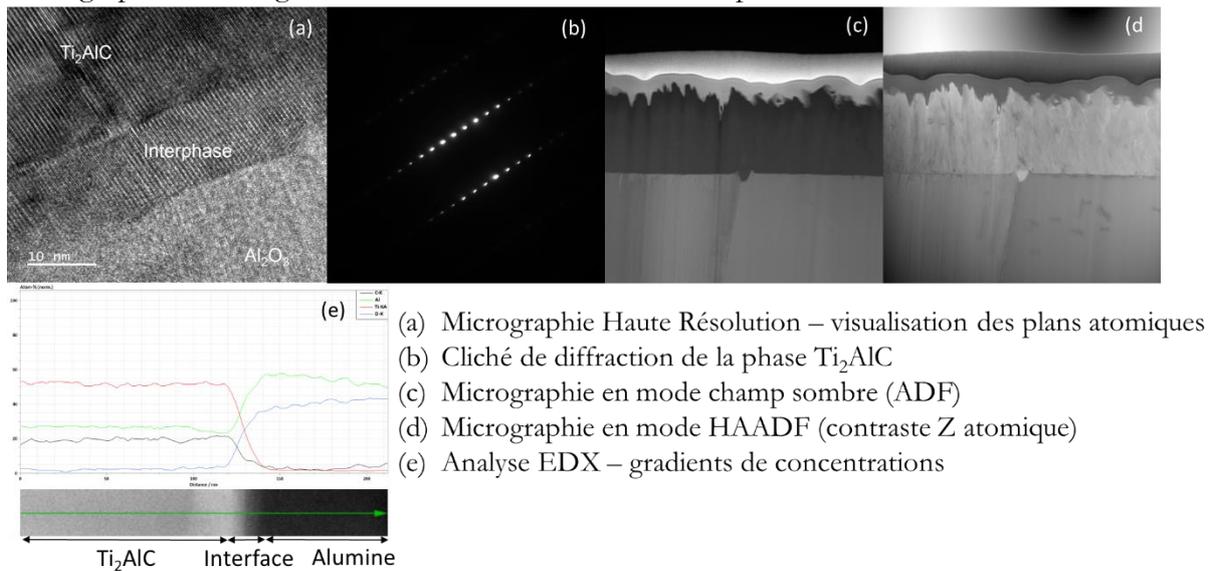


Figure II.18 : Différentes observations et analyses possibles au MET Jeol 2200 FS.

III.4. Diffraction des électrons rétrodiffusés : EBSD

III.4.1. Intérêt et principe de la technique

Les échantillons massifs de Ti_2AlC sont des matériaux polycristallins constitués de grains présentant des orientations cristallographiques différentes. Comme présenté dans la section précédente dédiée à la microscopie électronique en transmission, l'étude de la relation cristallographique entre la phase MAX Ti_2AlC et l' Al_2O_3 et notamment l'interphase MAX- Al_2O_3 a été peu étudiée. L'analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés (ou EBSD pour Electron Back-Scatter Diffraction en anglais) est une technique d'analyse permettant d'obtenir une cartographie

des orientations cristallines à la surface d'un matériau. Ainsi cette technique peut mettre en évidence la relation d'orientation, si elle existe, entre la phase Ti_2AlC et l'oxyde formé.

L'analyse EBSD repose sur l'acquisition et l'analyse des clichés de diffraction de Kikuchi obtenus à partir de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon cristallin. L'analyse de ces clichés, et leur indexation, permet de déterminer l'orientation des grains constitutifs du matériau. Un faisceau d'électrons est focalisé sur une zone précise à la surface de l'échantillon afin de déterminer l'orientation des cristaux présents. Les électrons rétrodiffusés répondant à la loi de Bragg vont diffracter selon deux cônes de diffraction appelés cônes de Kossel. L'intersection de ces cônes avec un dispositif de détection tel qu'un écran phosphorescent forme ce que l'on appelle communément un diagramme de Kikuchi. Les angles de diffraction étant petits pour un faisceau d'électrons très énergétiques, les deux hyperboles apparaissent comme deux lignes parallèles formant une bande de Kikuchi (Figure II.19). L'indexation de l'ensemble des bandes de Kikuchi, permet de déterminer l'orientation du grain dans l'espace par rapport à un repère lié à l'échantillon.

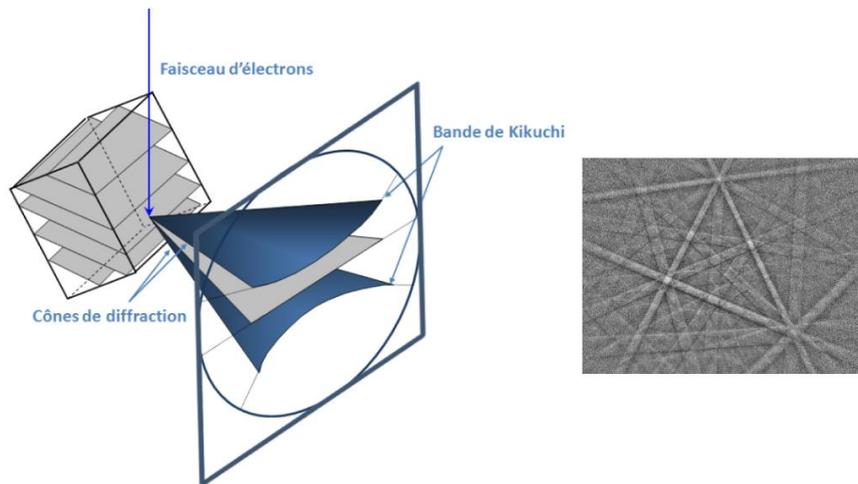


Figure II.19 : Principe de l'analyse EBSD et exemple d'un cliché de diffraction.

III.4.2. Dispositifs et conditions expérimentales

Pour obtenir un signal de qualité suffisante pour assurer une bonne diffraction puis indexation des diagrammes, les échantillons doivent être polis soigneusement. Il s'agit que le défaut de parallélisme soit inférieur à 1° , que la rugosité de surface soit très faible (plus l'échantillon sera exempt de défauts de surface meilleure sera l'analyse) et surtout que l'érouissage induit par la préparation soit le plus faible possible. Cet érouissage se traduit en effet par des défauts type dislocations qui altèrent fortement les diagrammes de Kikuchi.

Les analyses EBSD ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage JEOL JSM 6100 équipé de détecteurs pour les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le système EBSD de la société EDAX qui lui est associé intègre une caméra rapide Hikari. Le logiciel d'indexation automatique OIM (de chez EDAX) récupère les données en temps réel de la caméra et calcule l'orientation cristallographique correspondante. Une cartographie de l'orientation cristallographique de l'échantillon peut ainsi être établie (Figure II.20). Les conditions expérimentales utilisées lors des analyses de la phase MAX Ti_2AlC sont une tension de 25 kV, un courant d'environ 1 nA et avec un pas compris entre 0,1 et 0,5 μm . L'échantillon poli est mis en place de telle sorte que l'angle formé entre sa surface et le faisceau d'électrons soit exactement de 70° .



Figure II.20 : Exemple de cartographie obtenue par analyse EBSD : Microstructure bimodale de Ti_6Al_4V - Cartographie EBSD selon la normale à la surface et couplé avec l'indice de Qualité des diagrammes de diffraction

III.4.3. Traitement des cartographies EBSD

Le traitement des données brutes récoltées a été effectué à l'aide du logiciel OIM. Ce logiciel permet de déterminer, à travers différents outils, plusieurs caractéristiques de l'échantillon analysé telles que notamment l'orientation de chaque grain (hkil), la représentation graphique de la trace du plan de base (0001) de la phase MAX et les relations cristallographiques entre les différentes phases s'il y en a. La préparation des échantillons de phase MAX étant particulièrement délicate, la qualité de diffraction n'est pas suffisante pour atteindre un taux d'indexation proche de 100%. Afin d'exploiter au mieux les cartographies EBSD réalisées, un premier traitement de « nettoyage » est alors nécessaire (Figure II.21.a). Ce traitement est primordial et il constitue aussi une étape critique du traitement des données EBSD.

Un grain dans OIM est constitué d'un ensemble de pixels voisins d'orientations similaires et espacés régulièrement sur une grille de mesure dont le pas est déterminé à l'acquisition.

Dans la phase de nettoyage des données, pour chaque point d'une cartographie OIM, tous les points voisins sont étudiés. Si les critères de regroupement sont vérifiés alors ils sont considérés comme formant un même grain. Les critères de regroupement sont principalement la désorientation angulaire entre pixels, la taille minimum du grain et l'indice de confiance. Ces critères sont fixés par l'utilisateur.

Si deux points voisins de la cartographie ont une différence d'orientation comprise dans un intervalle donné et fixé par l'utilisateur (angle de tolérance) alors ces deux points sont considérés comme appartenant à un même grain.

La taille d'un grain dans OIM se définit par le nombre de points formant un grain. La taille minimale d'un grain est un critère d'exclusion. Si le nombre de points formant un grain, après application de l'algorithme, est inférieur à la valeur fixée alors celui-ci ne sera pas considéré.

La qualité des données mesurées et de l'indexation qui suit est exprimée par l'indice de confiance (CI pour confidence index). Ce paramètre qui varie de 1 à 0 est calculé automatiquement lors de l'acquisition.

Dans le cas de la phase MAX, la procédure de « nettoyage » des données qui a été appliquée consiste en un traitement de corrélation des voisins suivant l'indice de confiance (Neighbor CI correlation) suivi d'un traitement de suppression de grains trop petits pour être réalistes (Grain Dilation – clusters de quelques pixels).

Pour faciliter l'exploitation des données, un dernier traitement sera appliqué où l'orientation moyenne au sein de chaque grain sera déterminée. Chaque grain présentera alors une seule et unique orientation.

La cartographie est ainsi exploitable pour la détermination de différents paramètres tels que la taille de grains, la texturation, les relations d'orientation si existantes, etc... (Figure II.21.b).

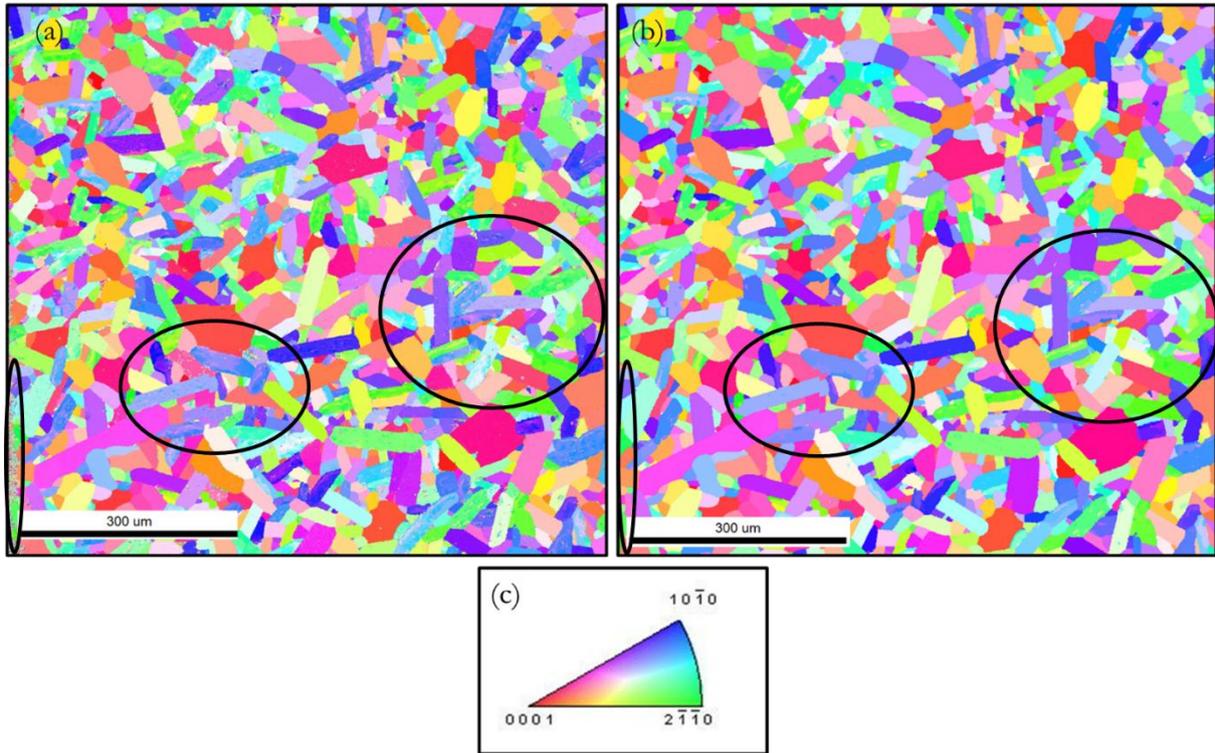


Figure II.21 : Cartographie d'analyse EBSD de la phase MAX Ti_2AlC coloriée selon la figure de pole inverse (a) cartographie brute de la phase Ti_2AlC ; (b) Cartographie EBSD nettoyée (Corrélation CI + dilatation + orientation moyenne) ; (c) figure de pole inverse de la phase Ti_2AlC (Cercles noirs : effets notables du nettoyage sous OIM)

III.5. Diffraction des rayons X : Affinement de Rietveld

III.5.1. Intérêt

La méthode d'affinement de Rietveld consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon et à ajuster les paramètres (paramètres de maille, microdéformations, appareillage, etc.) de ce modèle afin d'obtenir un diffractogramme simulé le plus proche possible du diffractogramme mesuré.

Le principal intérêt de cette méthode est la possibilité de simuler un diffractogramme constitué de plusieurs phases et d'en tirer la proportion de chaque phase. La quantification lors d'un affinement de Rietveld est dite « sans étalon » c'est-à-dire qu'aucun étalon n'est requis pour étalonner l'appareil avec des phases de composition connue.

Cette méthode est propice à l'étude de diffractogrammes présentant des phases qui ont des pics proches et/ou avec de nombreuses superpositions. L'affinement de Rietveld nécessite une mesure sur une grande plage angulaire (ici de 7 à 140° environ), avec un bon rapport signal sur bruit requérant un temps d'acquisition relativement long (dans notre cas 12h).

III.5.2. Protocole d'affinement de Rietveld : utilisation du logiciel MAUD

Afin d'étudier les différents diffractogrammes, le logiciel MAUD sera choisi. La fonction d'appareil du diffractomètre utilisé (Brücker D8) est renseignée au sein du logiciel afin de prendre en compte l'effet de l'appareil sur le diffractogramme lors de la quantification. Si le diffractogramme présente plusieurs phases alors l'affinement sera d'abord effectué sur la phase majoritaire puis sur la(es) phase(s) minoritaire(s).

Le protocole d'affinement Rietveld suivra différentes étapes :

- L'établissement du fond continu du diffractogramme est choisi comme une interpolation linéaire selon un intervalle de points donné fixé à 100. Une dizaine d'itérations sera effectué pour chaque interpolation linéaire,
- l'intégration de la phase cristalline à affiner par importation des données cristallographiques de la phase (positions de Wickoff...),
- le réajustement de la position en hauteur Z de l'échantillon,
- la prise en compte des microdéformations et de la morphologie (taille) des cristallites
- la prise en compte d'une potentielle texture.

L'affinement Rietveld par le logiciel MAUD permet de réajuster manuellement et/ou de forcer les paramètres de maille de la phase considérée, la position en Z de l'échantillon lors de l'analyse, la taille de grains et leurs morphologies, les microdéformations et s'il y a une texture au sein de l'échantillon. L'affinement de ces différents paramètres permet de proposer une quantification des différentes phases en présence dans le matériau massif ou pulvérulent.

Il convient d'être vigilant lors des affinements pour éviter tout non-sens physique ou une quantification de phases aberrantes.

Références

- [1] S. Li, G. Song, K. Kwakernaak, S. van der Zwaag, and W. G. Sloof, "Multiple crack healing of a Ti_2AlC ceramic," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 8, pp. 1813–1820, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.017.
- [2] G. M. Song, Y. T. Pei, W. G. Sloof, S. B. Li, J. T. M. De Hosson, and S. van der Zwaag, "Oxidation-induced crack healing in Ti_3AlC_2 ceramics," *Scr. Mater.*, vol. 58, no. 1, pp. 13–16, 2008, doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.09.006.
- [3] E. Drouelle, "Relations microstructure, propriétés mécaniques et résistance à l'oxydation de la phase MAX Ti_3AlC_2 ," Thèse Université de Poitiers, 2017.
- [4] M. Yoshida, Y. Hoshiyama, J. Ommyoji, and A. Yamaguchi, "Reaction mechanism for the synthesis of Ti_3AlC_2 through an intermediate carbide of Ti_3AlC from elemental Ti, Al, and C powder mixture," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 118, no. 1373, pp. 37–42, 2010, doi: 10.2109/jcersj2.118.37.
- [5] W. B. Yu, "Synthesis, microstructural characterization, mechanical and transport properties of $Ti_2Al(C_xN_y)$ solid solutions and their relative end-members," Thèse Université de Poitiers, 2014.
- [6] T. Klassen, M. Oehring, and R. Bormann, "Microscopic mechanisms of metastable phase formation during ball milling of intermetallic TiAl phases," *Acta Mater.*, vol. 45, no. 9, pp. 3935–3948, 1997, doi: 10.1016/S1359-6454(97)00051-7.
- [7] M. Yan, B. Mei, J. Zhu, C. Tian, and P. Wang, "Synthesis of high-purity bulk Ti_2AlN by spark plasma sintering (SPS)," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 6, pp. 1439–1442, 2008, doi: 10.1016/j.ceramint.2007.04.009.
- [8] D. S. Perera, M. Tokita, and S. Moricca, "Comparative Study of Fabrication of Si_3N_4/SiC Composites by Spark Plasma Sintering and Hot Isostatic Pressing," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, no. 4, pp. 401–404, 1998, doi: 10.1016/S0955-2219(97)00139-8.
- [9] D. M. Hulbert et al., "The absence of plasma in spark plasma sintering," vol. 033305, no. 2008, pp. 1–29, 2015, doi: 10.1063/1.2963701.
- [10] X. H. Wang and Y. C. Zhou, "Intermediate-temperature oxidation behavior of Ti_2AlC in air," no. May, pp. 2974–2981, 2002.
- [11] J. L. Smialek, "Oxygen diffusivity in alumina scales grown on Al-MAX phases," *Corros. Sci.*, vol. 91, pp. 281–286, 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2014.11.030.
- [12] J. L. Smialek, "Kinetic Aspects of Ti_2AlC MAX Phase Oxidation," *Oxid. Met.*, vol. 83, no. 3–4, pp. 351–366, 2015, doi:

- 10.1007/s11085-015-9526-7.
- [13] S. Degallaix, *Traité des Matériaux: Tome 2, Caractérisation expérimentale des matériaux: propriétés physiques, thermiques et mécaniques*, vol. 1. PPUR presses polytechniques, 1998.
 - [14] G. F. Vander Voort, *Metallography, principles and practice*. ASM international, 1999.
 - [15] W. Jeitschko, “Die kristallstruktur von Ti_3SiC_2 - ein neuer komplexcarbidgebilde,” vol. 171, no. 1965, 1966.
 - [16] R. Nock and F. Nielsen, “Statistical region merging,” *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.*, vol. 26, no. 11, pp. 1452–1458, 2004.
 - [17] J. F. Canny, “A computational approach to edge detection, Readings in computer vision: issues, problems, principles, and paradigms,” *IEEE Trans. Pattern*, 1987.
 - [18] G. P. Bei, V. Gauthier-Brunet, C. Tromas, and S. Dubois, “Synthesis, characterization, and intrinsic hardness of layered nanolaminate Ti_3AlC_2 and $Ti_3Al_{0.8}Sn_{0.2}C_2$ solid solution,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 1, pp. 102–107, 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04846.x.
 - [19] A. Standard and others, “Standard test methods for determining average grain size,” *ASTM Int E*, p. 112, 2012.
 - [20] I. Arganda-Carreras, V. Kaynig, J. Schindelin, A. Cardona, and H. S. Seung, “Trainable Weka segmentation: a machine learning tool for microscopy image segmentation,” *Neuroscience*, vol. 2014, pp. 73–80, 2014.
 - [21] W. Yu, M. Vallet, B. Levraut, V. Gauthier-Brunet, and S. Dubois, “Oxidation mechanisms in bulk Ti_2AlC : Influence of the grain size,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 5, pp. 1820–1828, 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.042.
 - [22] Z. Lin, M. Zhuo, Y. Zhou, M. Li, and J. Wang, “Microstructures and adhesion of the oxide scale formed on titanium aluminum carbide substrates,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 9, pp. 2964–2966, 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01141.x.
 - [23] L. Xu et al., “Effect of texture on oxidation resistance of Ti_3AlC_2 ,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 10, pp. 3417–3423, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.009.
 - [24] D. B. Williams and C. B. Carter, “The transmission electron microscope,” in *Transmission electron microscopy*, Springer, 1996, pp. 3–17.
 - [25] S. J. Pennycook, “Z-contrast STEM for materials science,” *Ultramicroscopy*, vol. 30, no. 1–2, pp. 58–69, 1989.

Chapitre III : Elaboration et
caractérisation microstructurale de la
phase MAX Ti_2AlC

La microstructure d'un matériau est dépendante de son mode d'élaboration. La notion de microstructure prend en compte plusieurs paramètres tels que la taille des grains, la porosité, les phases secondaires en présence et leur localisation. L'objectif ici est de réaliser des matériaux de Ti_2AlC à pureté et densité optimisées avec deux microstructures différentes en termes de taille de grains. L'une s'appuiera sur une voie d'élaboration et de densification simultanée propice à la croissance des grains : la compression isostatique à chaud (CIC). L'autre voie de synthèse s'attachera à obtenir une taille de grain fine en comparaison de celle obtenue par CIC. Le frittage flash sera retenu dans cette étude pour densifier en un temps court les poudres de Ti_2AlC préalablement obtenues par frittage naturel puis broyage.

La phase MAX Ti_2AlC obtenue, quelle que soit la voie d'élaboration utilisée, sera caractérisée par diffraction des rayons X (nature des phases en présence), microscopie électronique à balayage couplée à une analyse élémentaire EDXS (composition et aspect microstructuraux), microscopie optique en lumière polarisée et EBSD (taille des grains), mesure du volume et de la masse de l'échantillon ou analyse d'images (densité).

L'objectif de ce chapitre est de pouvoir relier paramètres d'élaboration et microstructure, et ceci pour chacun des procédés de métallurgie des poudres utilisés, afin d'étudier dans le chapitre IV l'impact de la microstructure (taille de grains, porosité, impuretés) sur la tenue à l'oxydation à haute température de la phase MAX Ti_2AlC .

La résistance à l'oxydation de Ti_2AlC est fortement dépendante des phases secondaires (dites impuretés) en présence. Il est donc primordial d'élaborer des échantillons purs ou le cas échéant un matériau contenant des impuretés favorables à la passivation de la surface lors de l'oxydation [1]. Les phases propices à une passivation du système sont ici les phases alumino-formeuses Ti_xAl_y riches en Al. Dans cette étude, le principal oxyde susceptible de se former et d'induire une oxydation critique est le dioxyde de titane TiO_2 . Les impuretés riches en titane telles que le carbure de titane [1], [2] et les intermétalliques de type Ti_xAl_y riches en Ti [3] sont donc à proscrire.

La porosité ou des défauts tels que les microfissures peuvent aussi influencer le comportement en oxydation du matériau. Bien que les phases MAX Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 soient dites auto-cicatrisantes lors de l'oxydation, la formation d'alumine passivante au sein des porosités et/ou des microfissures est en réalité dépendante de la taille des défauts. Ainsi, il conviendra de privilégier la synthèse de matériaux présentant des porosités de petite taille et/ou des fissures de faible ouverture (inférieure à 6 μm) afin de limiter la formation de TiO_2 [4]–[7].

La taille de grains semble aussi jouer un rôle sur les cinétiques d'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC [8]–[10]. La résistance à l'oxydation a tendance à être plus élevée pour une microstructure à petits grains (quelques micromètres) devant une microstructure à gros grains (plusieurs dizaines de μm). La distribution en taille de grains des échantillons obtenus selon les deux voies de synthèse devra donc être mesurée précisément afin d'étudier l'impact de ce paramètre sur la résistance à l'oxydation de Ti_2AlC .

Ce chapitre décrira les méthodes de synthèse utilisées et la microstructure des échantillons massifs de Ti_2AlC obtenus.

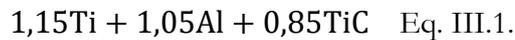
I. Synthèse d'échantillons massifs de Ti_2AlC à gros grains par Compression Isostatique à Chaud

La synthèse et la densification simultanées de la phase MAX par la technique de compression isostatique à chaud a nécessité d'optimiser à la fois le mélange de poudres réactives et les paramètres de frittage. Les échantillons massifs ont ensuite été caractérisés afin de déterminer la pureté de ces derniers ainsi que leurs caractéristiques microstructurales.

I.1. Optimisation de la synthèse des échantillons massifs de Ti_2AlC

I.1.1. Effet de la stœchiométrie en carbone

Comme annoncé dans le chapitre II, le mélange réactionnel de poudres a fait l'objet de travaux préalables (thèse de W. Yu et stage M2 de M. Leprêtre) à l'issue desquels la composition optimale du mélange a été déterminée [11] :



Plusieurs traitements thermiques ont été réalisés par CIC afin de vérifier dans un premier temps les résultats obtenus par M. Leprêtre. Un traitement de 4h à 1550°C sous 80MPa, appliqué au mélange de poudres 1,15Ti+1,05Al+0,85TiC a été réalisé ; il s'agit du traitement pour lequel seule la phase MAX Ti_2AlC a été détectée par DRX. Les observations au MEB-FEG couplées aux analyses EDXS avaient révélé la présence majoritaire de la phase MAX avec des grains de tailles disparates, la présence de petites quantités d' Al_2O_3 dans les porosités et de composés intermétalliques de type Ti_xAl_y (composition variable en x et y) aux joints de grains.

Dans notre cas, les analyses DRX réalisées à l'issue du traitement CIC 1550°C/80 MPa/4h ont conduit aux mêmes résultats que précédemment. Les observations en mode électrons rétrodiffusés au MEB-FEG couplées aux analyses EDXS ont permis de mettre en évidence la présence de Ti_2AlC sous-stœchiométrique en carbone conformément à la stœchiométrie de départ utilisée ($Ti_2AlC_{0,85\pm 0,03}$), de TiC et l'absence d'intermétalliques de type Ti_xAl_y aux joints de grains (Figure III.1.a). La présence de TiC peut indiquer un début de décomposition de la phase MAX ou une réaction incomplète. En l'absence de l'intermétallique Ti_xAl_y (phase intermédiaire se formant en amont de la phase Ti_2AlC), l'hypothèse privilégiée est celle de la décomposition de la phase MAX. Ainsi, une température trop élevée aurait été appliquée. Une étude rapide de la température réelle du four dans le dispositif CIC par évaluation des points de fusion du nickel et du silicium a été menée. Un écart de température de +50°C par rapport à celle utilisée dans l'étude précédente a été mis en évidence. Cette observation consolide l'hypothèse d'une décomposition. Un nouveau traitement thermique à 1500°C pendant 4h avec une pression de 80 MPa a donc été réalisé à partir du mélange 1,15Ti+1,05Al+0,85TiC.

Comme lors du traitement thermique à 1550°C, seule la phase MAX Ti_2AlC est détectée par DRX. Les observations au MEB-FEG et analyses EDXS associées montrent qu'une quantité non négligeable de Ti_xAl_y est détectée, à la fois aux joints de grains de la phase MAX et sous forme de grains individuels. Aucune trace d' Al_2O_3 ou de TiC n'a été observée (Figure III.1.b). Cette étude montre une différence notable au niveau de la quantité de phase intermétallique Ti_xAl_y observée, puisque dans le cas des travaux effectués en amont, on notait seulement la présence d'intermétalliques aux joints de grains et non sur des zones larges. La reproductibilité des expériences n'est donc pas satisfaisante. De plus, quel que soit l'échantillon testé, une quantité

anormalement importante d'intermétalliques Ti_xAl_y a été observée, et les grains de Ti_2AlC ont toujours des tailles très disparates.

Dans un second temps, la composition du mélange de poudres initial a été modifiée de manière à augmenter la teneur en C (de 0,85 à 0,95), afin que le carbone réagisse avec les phases intermétalliques Ti_xAl_y résiduelles et conduise à la formation d'une plus grande quantité de phase MAX. Un traitement thermique à 1500°C avec une pression d'argon de 80MPa pendant 4h a été réalisé sur les échantillons avec la nouvelle composition 1,05Ti+1,05Al+0,95TiC. Les diffractogrammes ne présentent que les pics de la phase Ti_2AlC (Figure III.2) excepté un pic non indexé vers 38°. Les observations au MEB-FEG ont mis en évidence la présence d'intermétalliques Ti_xAl_y à la fois dans des grains individuels et aux joints de grains de la phase Ti_2AlC . Ces observations permettent d'émettre l'hypothèse selon laquelle le pic inconnu correspondrait aux intermétalliques de type Ti_xAl_y . La quantité d'intermétalliques semble qualitativement moins importante qu'avec un mélange de composition 0,85TiC. Par ailleurs, l'alumine et le carbure de titane ne sont pas détectés. Enfin, une phase Ti_2AlC déficiente en carbone ($Ti_2AlC_{0,81\pm 0,03}$), par rapport à celle attendue, est analysée par EDXS. La présence d'une quantité importante d'intermétalliques et l'absence de TiC laissent supposer que la teneur en carbone n'est encore pas suffisante. Ces résultats permettent de formuler l'hypothèse selon laquelle le TiC commercial utilisé serait probablement sous-stœchiométrique en carbone.

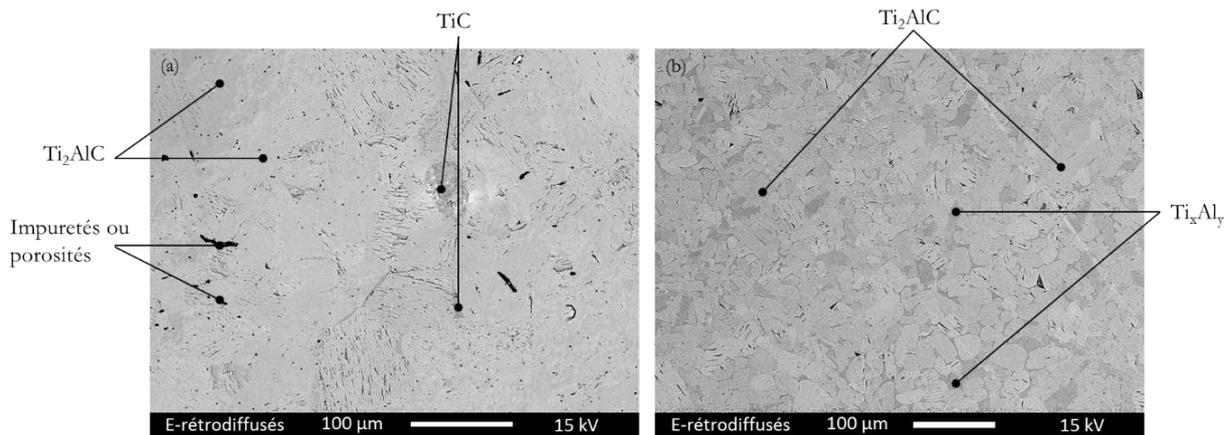


Figure III.1 : Micrographies MEB-FEG, en mode électrons rétrodiffusés, des échantillons obtenus par CIC à partir du mélange de poudres de composition 1,15Ti+1,05Al+0,85TiC ; (a) Traitement 1550°C/80 MPa/4 h ; (b) Traitement 1500°C/80 MPa/4 h

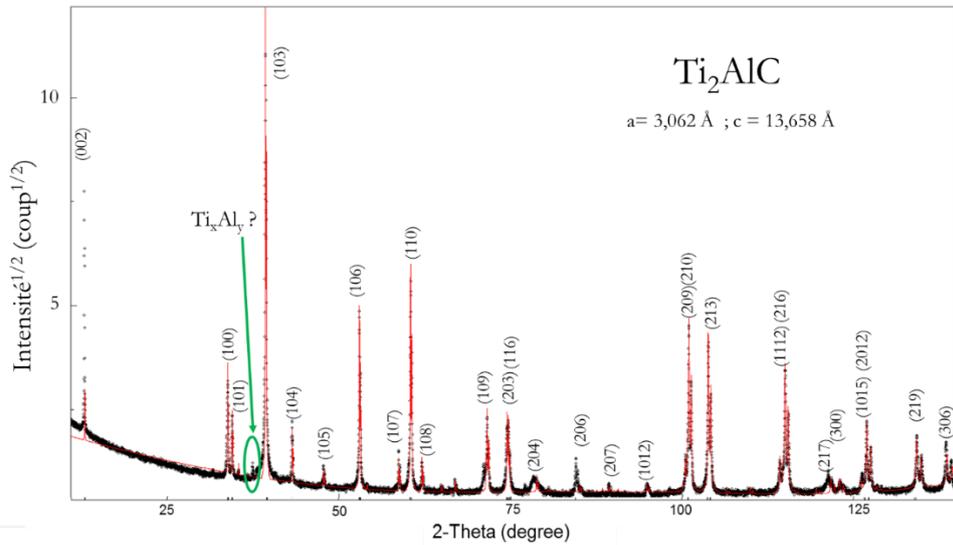


Figure III.2 : Diffractogramme obtenu à partir d'un mélange $1,15Ti+1,05Al+0,95TiC$ fritté par CIC à $1500^\circ C$ avec une pression de 80MPa pendant 4h. Tous les pics indexés correspondent à la phase MAX Ti_2AlC .

Le paramètre de maille de la phase cubique TiC_x dépend du taux de carbone (x) contenu dans le carbure (Figure III.3 et III.4) [12].

La stœchiométrie en carbone de la poudre de TiC utilisée (Alfa Aesar, 99%) ainsi que celle des différents lots de poudres de carbure à disposition ont donc été déterminées à partir de la mesure du paramètre de maille par affinement Rietveld des diffractogrammes, via l'utilisation du logiciel MAUD (Table III-1). Le logiciel MAUD permet de simuler un diffractogramme de la poudre testée et permet d'ajuster différents paramètres afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental. Parmi les différents paramètres que l'on peut ajuster, on retrouve le ou les paramètres de maille cristalline. En effet, le paramètre de maille influence la position des pics. Dans le cas du TiC , l'ajustement est relativement simple car ce dernier cristallise dans une maille cubique avec un seul paramètre de maille « a » à ajuster. Une fois le paramètre de maille ajusté, celui-ci est comparé au graphe de la figure III.4 afin d'obtenir la stœchiométrie en carbone du carbure de titane utilisé.

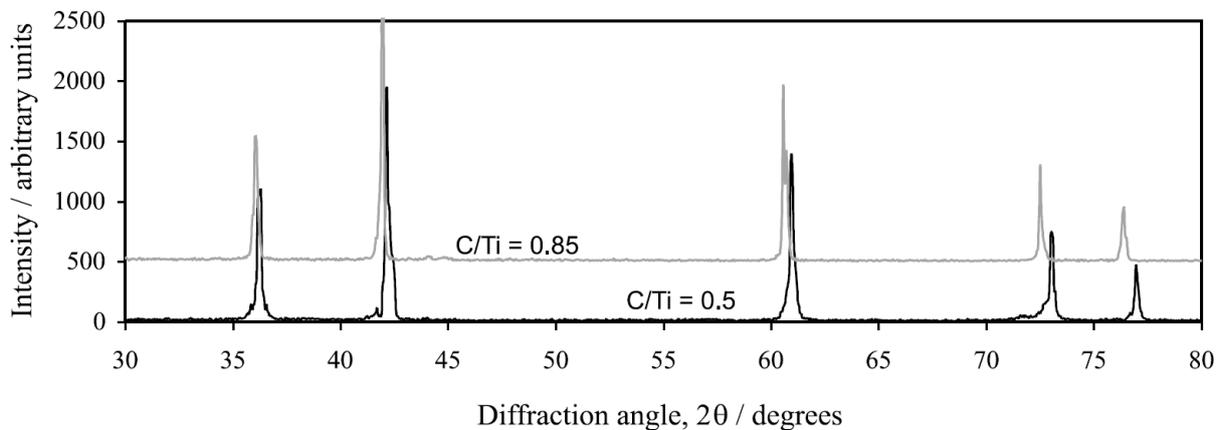


Figure III.3 : Influence du rapport C/Ti de la phase TiC_x sur la position angulaire des pics obtenus par DRX [12]

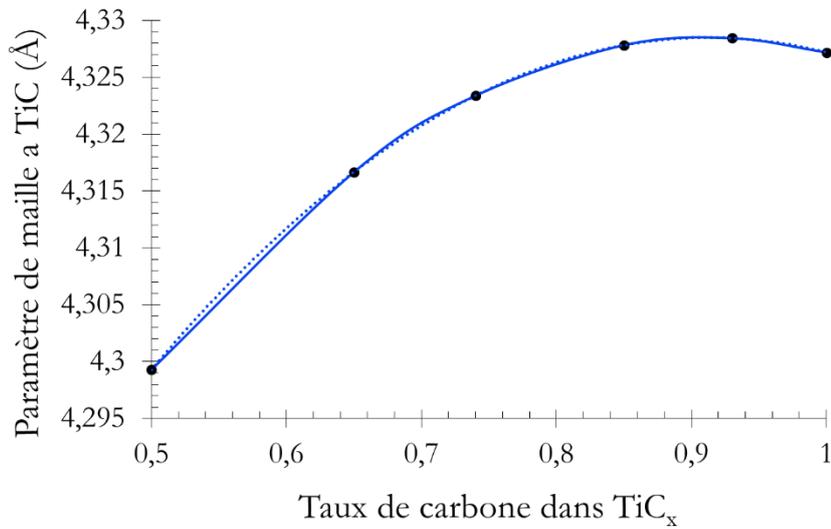


Figure III.4 : Variation du paramètre de maille « a » du carbure de titane en fonction de la stœchiométrie en carbone [12]

Table III.1 : Détermination par DRX de la stœchiométrie en carbone du carbure de titane de différents lots de TiC_x en fonction du fournisseur

	Fournisseurs			
	Alfa Aesar	GoodFellow	Sigma Aldrich	Inland Europe
x dans TiC_x	0,65	0,91	0,68	0,66
Formule déduite	$TiC_{0,65}$	$TiC_{0,91}$	$TiC_{0,68}$	$TiC_{0,66}$

Le carbure de titane s'est bien révélé être sous-stœchiométrique en carbone et ceci quel que soit le fournisseur. Les expériences précédemment décrites et réalisées à partir de la poudre Alfa Aesar (stœchiométrie en carbone égale à 0,65) sont telles que la composition en carbone est en effet très largement sous-estimée (0,55 et 0,62 pour une composition de $0,85TiC_{0,65}$ et $0,95TiC_{0,65}$ respectivement). D'après cette étude, le fournisseur ayant fourni un lot de poudre présentant la stœchiométrie en carbone la plus élevée est GoodFellow.

Ainsi, pour toutes les études futures, la stœchiométrie du carbure de titane utilisé devra être préalablement déterminée par la méthode décrite ci-dessus. La composition initiale du mélange réactionnel sera ensuite ajustée en fonction de ce résultat. W. Yu a montré que la phase MAX Ti_2AlC monophasée présente une stœchiométrie en carbone égale à 0,85 [11]. Ainsi, la composition retenue pour la suite de l'étude est la suivante : $2Ti : 1,05Al : 0,85C$.

En parallèle à cette étude, il a été mis en évidence des tailles de grains de Ti_2AlC disparates. L'effet de la granulométrie de TiC_x sur la microstructure de la phase MAX Ti_2AlC a donc été investigué.

I.1.2. Effet de la granulométrie de la poudre de carbure de titane

Les différentes poudres de carbure de titane utilisées pour évaluer l'effet de la granulométrie du carbure sur la microstructure de la phase MAX Ti_2AlC synthétisée sont détaillées dans la table III.2. Leur stœchiométrie en carbone figure dans la Table III.1.

Table III.2 : *Granulométrie des poudres de carbure de titane utilisées.*

	Fournisseurs	
	Alfa Aesar	GoodFellow
Granulométrie	< 2 μm	50-150 μm
Stœchiométrie en TiC_x	0,65	0,91

Dans le cas de la synthèse directe par voie CIC, le traitement thermique est réalisé à 1500°C sous 80 MPa pendant 4h. Les diffractogrammes obtenus après traitement CIC pour chaque lot de poudre de carbure de titane ne font apparaître que les pics caractéristiques de la phase MAX Ti_2AlC (Figure III.5). La granulométrie du carbure de titane n'a donc pas d'incidence notable sur la composition finale, à la précision des rayons X.

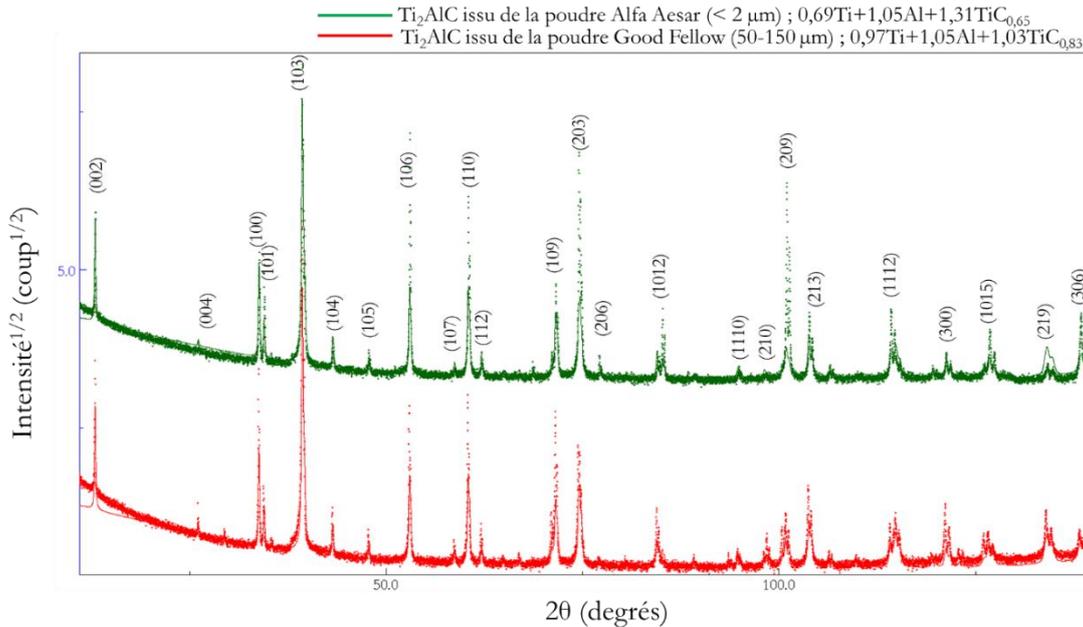


Figure III.5 : Diffractogrammes enregistrés sur des échantillons massifs obtenus par CIC à partir de poudres de TiC_x de différentes granulométries issues de différents fournisseurs – Traitement thermique 1500°C/80 MPa/4h.

Les échantillons de Ti_2AlC ont été observés par la suite au MEB-FEG. Les observations (Figures III.6.(a-d)) montrent que le traitement thermique à 1500°C pendant 4 heures sous 80 MPa induit la présence d'intermétalliques Ti_xAl_y aux joints de grains de la phase Ti_2AlC , et ce pour les différentes granulométries utilisées. Les vues d'ensemble reportées sur les figures III.6.a et III.6.c permettent de visualiser la microstructure représentative des échantillons. Pour l'échantillon réalisé avec une poudre de carbure de titane de granulométrie importante ($D_{50} = 100 \mu m$), les micrographies révèlent l'existence de deux zones distinctes (Figures III.6.a et b) : une zone très dense avec peu de joints de grains constituée de gros grains de l'ordre de la centaine de micromètre de longueur et une zone riche en joints de grains comportant des grains plus petits atteignant au mieux quelques dizaines de micromètres de longueur. Les mêmes observations ont été réalisées

pour l'échantillon synthétisé à partir d'une poudre de carbure de titane fine ($< 2 \mu\text{m}$). Conformément à nos attentes, les grains de phase MAX sont de taille plus importante dans le cas de l'utilisation d'une poudre de TiC avec une granulométrie plus importante (Figures III.6.a et III.7.c).

La poudre de carbure de titane du fournisseur GoodFellow sera donc préférée à celle de son concurrent Alfa Aesar. Pour étudier l'effet de la microstructure sur la résistance à l'oxydation, il est en effet préférable d'avoir une taille de grains la plus importante possible dans le cas de la voie de synthèse par compression isostatique à chaud. Ce choix est aussi justifié d'un point de vue technique : la granulométrie de cette poudre présente l'avantage de permettre des manipulations plus aisées et avec moins de pertes de matière du fait de la meilleure coulabilité de la poudre grossière.

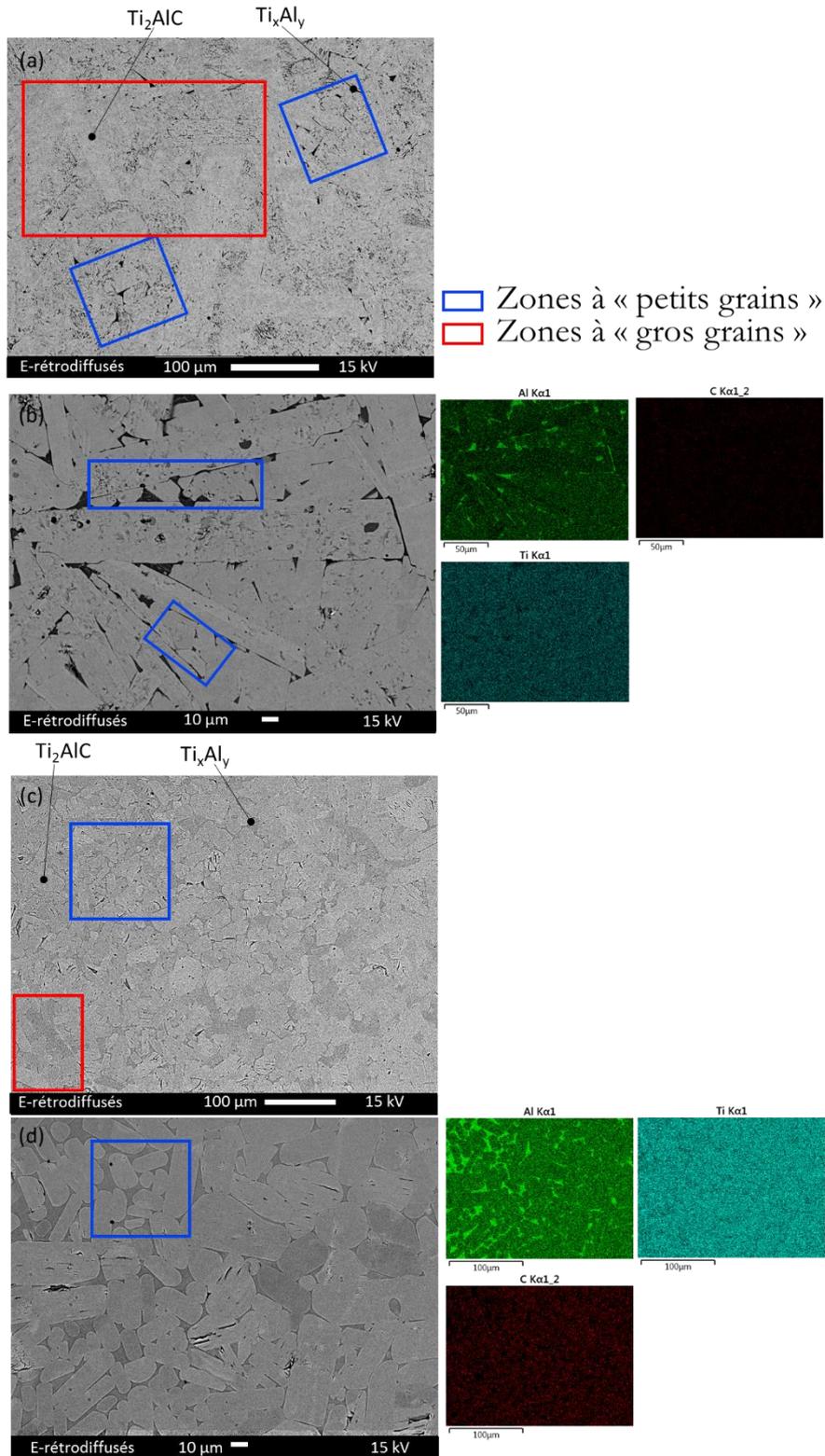


Figure III.6 : Micrographies MEB-FEG, en mode électrons rétrodiffusés, de la phase MAX Ti_2AlC obtenue après traitement CIC $1500^{\circ}C / 4 h / 80 MPa$; (a) à partir du mélange de poudres $0,97Ti+1,05Al+1,03TiC_{0,83}$ ($C=0,85$) pour une granulométrie TiC $50-150\mu m$ – vue d’ensemble ; (b) à partir du mélange de poudres $0,97Ti+1,05Al+1,03TiC_{0,83}$ pour une granulométrie TiC $50-150\mu m$ - observation à plus fort grandissement couplée à une cartographie X des éléments Ti , Al et C ; (c) à partir du mélange de poudres $0,69Ti+1,05Al+1,31TiC_{0,65}$ ($C=0,85$) pour une granulométrie TiC $< 2\mu m$ – vue d’ensemble ; (d) à partir du mélange de poudres $0,69Ti+1,05Al+1,31TiC_{0,65}$ pour une granulométrie TiC $< 2\mu m$ - observation à plus fort grandissement couplée à cartographie X des éléments Ti , Al et C .

I.1.3. Optimisation des paramètres de frittage réactif par compression isostatique à chaud et de la composition du mélange de poudres

Trois paramètres « procédé » ont été optimisés lors du frittage réactif par compression isostatique à chaud : la température (T), la pression (P) et la durée de palier (t).

Le paramètre température a été étudié en parallèle à l'étude de la stœchiométrie du carbure de titane. En effet, deux températures ont été testées, 1500°C et 1550°C. Il a été montré (voir I.1.1) que la température de 1500°C présente les meilleurs résultats à pression et durée de palier fixées respectivement à 80 MPa et 4 heures.

Une investigation sur la durée du traitement à 1500°C sous une pression de 80MPa avec un palier de 16h a été menée à partir du mélange $0,97Ti+1,05Al+1,03TiC_{0,83}$ pour étudier son impact sur la microstructure et, plus particulièrement, sur la taille des grains de Ti_2AlC . L'analyse par DRX a révélé la seule présence de Ti_2AlC . Les observations MEB (Figures III.6.b et III.7) ont montré que la quantité d'intermétalliques diminue lorsque la durée de traitement augmente, aucune trace de carbure de titane et d'alumine n'étant décelée. Les observations MEB montrent de plus que la longueur des grains a augmenté (Table III.3). Des traces de silicium ont été mises en évidence par analyse EDXS à l'interface Ti_xAl_y/Ti_2AlC (Figure III.7). Une durée de maintien plus longue permet d'obtenir des grains de plus grande taille (Figures III.1.b et III.7) et moins d'intermétalliques : elle semble donc favorable pour la suite de l'étude. Cependant, une durée de maintien longue (16h) n'a pas été retenue principalement du fait de la présence de silicium au cœur de l'échantillon (Figure III.7). Après analyse des différentes sections de l'échantillon, nous avons en effet constaté la présence des phases Ti_5Si_3 (composition évaluée par EDXS) dans tout le volume de l'échantillon et d' Al_2O_3 aux extrémités du matériau. Compte tenu du mélange réactif utilisé pour la synthèse de Ti_2AlC , le silicium ne peut provenir que du verre Pyrex® (verre borosilicaté) utilisé pour encapsuler le mélange de poudres réactives préalablement compacté à froid. Ce silicium provient *a priori* d'une diffusion volumique du verre du container au sein de l'échantillon. La synthèse s'effectuant sous pression isostatique à une température supérieure à la température de transition vitreuse du verre, le silicium contenu dans la silice (SiO_2) diffuse dans l'échantillon et réagit avec le titane pour former des siliciures de titane. L'alumine provient probablement de la réaction entre l'aluminium, présent dans le mélange réactif, et l'oxygène présent sous forme d'oxyde dans le verre. Le verre Pyrex® ne pouvant être remplacé, seules les conditions de synthèse dans l'enceinte réactionnelle peuvent être modifiées afin de limiter la présence de ces impuretés. Le temps de maintien à haute température devra donc être limité.

Table III.3 : Influence de la durée du traitement thermique dans la presse isostatique à chaud sur la taille des grains de Ti_2AlC

Traitement thermique	Longueur des grains (μm)	Largeur des grains (μm)
1500°C – 4h – 80 MPa	15-120	10-90
1500°C – 16h – 80 MPa	10-330	10-80

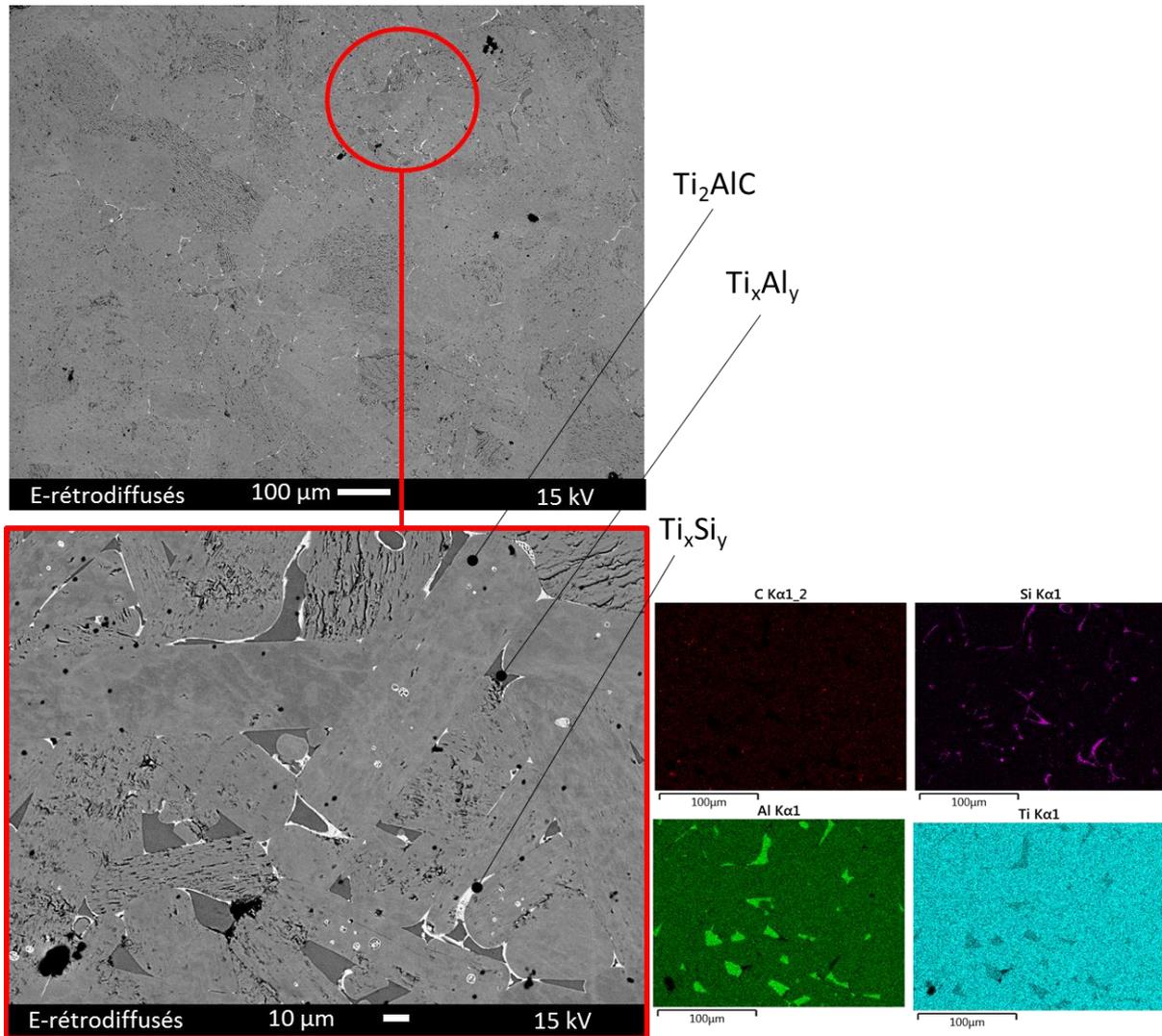
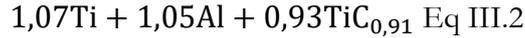


Figure III.7 : Micrographies MEB-FEG obtenues en mode électrons rétrodiffusés et cartographies X correspondantes. Echantillon obtenu par frittage CIC $1500^{\circ}C/16h/80MPa$ à partir d'un mélange de poudres de composition $0,97Ti+1,05Al+1,03TiC_{0,83}$.

L'effet de la pression n'a pas été investigué dans notre étude dans le cas du frittage réactif par compression isostatique à chaud. La pression choisie découle des travaux de thèse de W. Yu [11] portant en partie sur l'élaboration et l'optimisation de la synthèse de la phase MAX Ti_2AlC par CIC. La pression appliquée sera donc celle utilisée lors des études préliminaires précédemment décrites, soit 80 MPa, puisque d'après les observations MEB, cette pression conduit à des matériaux denses.

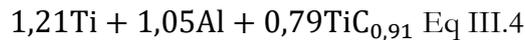
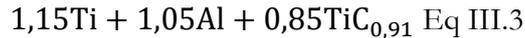
Le dernier paramètre optimisé est celui de la composition du mélange réactionnel. La difficulté de cette optimisation, malgré les travaux préalables de W. Yu et de M. Leprêtre, résulte du fait que la stœchiométrie des poudres de TiC_x utilisées lors de ces études préalables n'est pas connue.

Pour la suite de cette thèse, l'ensemble des synthèses par CIC sera réalisé à partir d'un lot de poudres de carbure de titane du fournisseur GoodFellow avec une stœchiométrie en carbone de 0,91 et une taille de grain comprise entre 50 et 150 μm (cf. I.1). La composition est donc ajustée de telle sorte que la teneur en carbone incorporée (C) dans le mélange réactionnel soit égale à celle introduite initialement par W. Yu soit $C = 0,85$, et pour laquelle seule la phase MAX est formée. La nouvelle composition du mélange est la suivante :



Les observations au MEB-FEG montrent la présence de grains appauvris en aluminium et plus riches en carbone comparativement à ceux de la phase Ti_2AlC après analyse EDXS (Figures III.8.a et III.8.b). La composition de cette nouvelle phase semble être proche de celle de la phase MAX Ti_3AlC_2 . En effet, les pourcentages atomiques du titane, de l'aluminium et du carbone sont respectivement 53 %, 19 % et 28% à comparer à 50% de titane, 17% d'aluminium et 33% de carbone dans la phase Ti_3AlC_2 .

Afin de limiter la formation de la phase MAX Ti_3AlC_2 , phase non souhaitée, deux autres compositions ont été mises en œuvre avec un taux de carbone introduit plus faible ($C=0,77$ et $C = 0,72$) telle que :



Pour les deux compositions, seule la phase MAX Ti_2AlC est détectée par DRX. Des observations complémentaires au MEB-FEG sont présentées figures III.8.c, d, e et f. Les micrographies représentatives de la composition avec un taux de carbone égal à 0,77 (Eq III.3) (Figure III.8.c et d) montrent la présence de gros grains (plusieurs dizaines de micromètres de longueur) et de grains de plus petite taille. Au niveau des joints de grains de la phase MAX, des intermétalliques Ti_xAl_y ont été identifiés. Des impuretés Ti_xSi_y sont aussi détectées au niveau des joints de grains. La présence d'une phase MAX appauvrie en Al et enrichie en C n'est pas détectée au sein des échantillons obtenus avec ce mélange.

Les observations MEB-FEG en figure III.8.e et f de l'échantillon avec un taux de carbone égal à 0,72 (Eq III.4) révèlent une microstructure plutôt hétérogène avec la présence de zones à petits et gros grains. Comme pour l'échantillon avec un taux de carbone de 0,77, des intermétalliques Ti_xAl_y sont détectés par analyse EDXS.

Avec un taux de carbone introduit de 0,77 et 0,72, la composition de la phase MAX déterminée par EDXS est respectivement $Ti_2Al_{0,96}C_{0,88}$ et $Ti_2Al_{0,97}C_{0,86}$. On note un enrichissement en carbone par rapport à la composition de départ. Cela pourrait être lié à la présence d'intermétalliques Ti_xAl_y et au fait que la technique EDXS soit peu adaptée pour doser les éléments légers.

Compte tenu des différentes observations réalisées au MEB-FEG, la composition optimale pour la suite de cette étude sera celle avec un taux de carbone égale à 0,77 (Eq III.3). Cette composition permet d'obtenir une microstructure relativement homogène avec peu d'impuretés. Il est important de noter que pour chaque composition testée, un minimum de 3 échantillons ont été réalisés et caractérisés afin de valider la reproductibilité des échantillons.

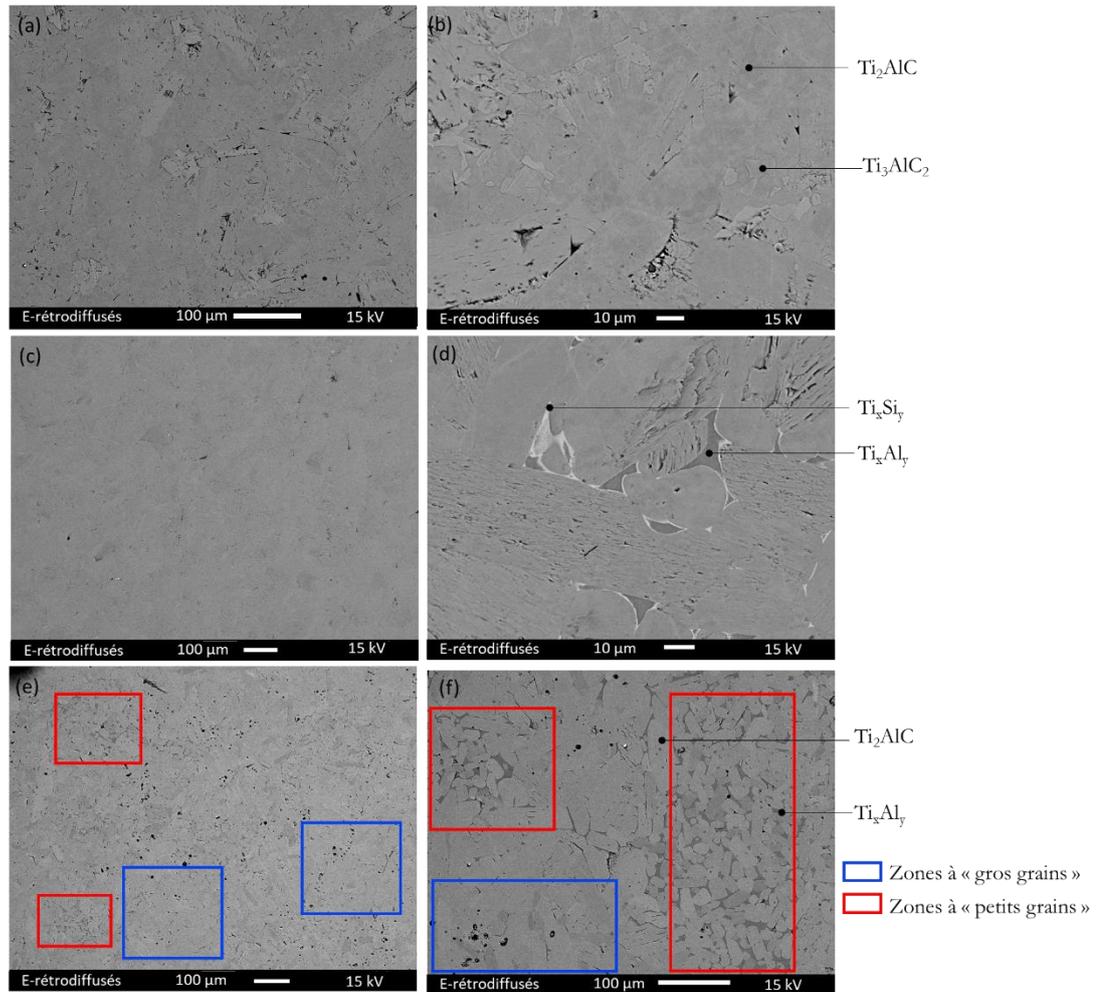


Figure III.8 : Micrographies MEB-FEG, en mode électrons rétrodiffusés, de la phase MAX Ti_2AlC obtenue par CIC à $1500^{\circ}C / 4 h / 80 MPa$; (a) Vue d'ensemble – composition $1,03Ti+1,05Al+0,93TiC_{0,91}$; (b) Vue grossie – composition $1,03Ti+1,05Al+0,93TiC_{0,91}$; (c) Vue d'ensemble – composition $1,15Ti+1,05Al+0,85TiC_{0,91}$; (d) Vue grossie – composition $1,15Ti+1,05Al+0,85TiC_{0,91}$; (e) Vue d'ensemble – composition $1,21Ti+1,05Al+0,79TiC_{0,91}$; (f) Vue grossie – composition $1,21Ti+1,05Al+0,79TiC_{0,91}$

I.1.4. Bilan optimisation de la synthèse des échantillons massifs de Ti_2AlC par CIC

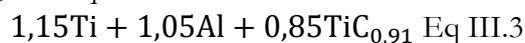
La synthèse des échantillons massifs de Ti_2AlC a nécessité de nombreuses optimisations à la fois en ce qui concerne le traitement thermique et le mélange réactionnel de poudres. Le but est d'obtenir une phase MAX à pureté optimisée [14], [15].

Le traitement thermique retenu et utilisé pour tous les échantillons synthétisés par compression isostatique à chaud est le suivant :

- La température est fixée à $1500^{\circ}C$
- La pression est fixée à $80 MPa$
- La durée du palier en température est de 4h.

Le cycle thermique est représenté sur la figure III.9.

Le mélange réactionnel retenu pour la synthèse de tous les échantillons réalisés par CIC comporte un taux de carbone égal à 0,77 tel que :



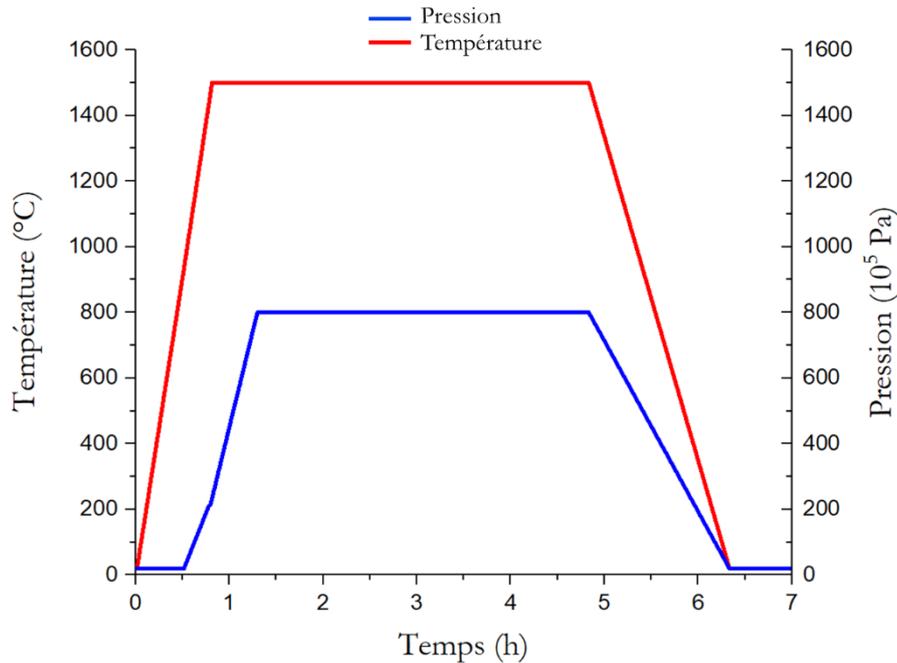


Figure III.9 : Cycle thermique optimisé pour la voie de synthèse par compression isostatique à chaud de Ti_2AlC

I.2. Caractérisation des échantillons massifs de Ti_2AlC

Les échantillons denses de Ti_2AlC obtenus à partir du mélange réactionnel $1,15Ti+1,05Al+0,85TiC_{0,91}$ ont été caractérisés dans un premier temps par analyse DRX puis observés au MEB-FEG et en microscopie optique. Leur densité relative a également été mesurée. Les massifs obtenus par CIC sont des cylindres d'environ 1 cm de hauteur et de diamètre 8 mm. Les échantillons prélevés pour les analyses MEB et DRX sont des disques de 8 mm de diamètre et de hauteur comprise entre 1 et 2 mm après rectification, découpe et polissage.

I.2.1. Analyse des diffractogrammes par affinement de Rietveld

Dans le diffractogramme présenté figure III.10, seule la phase MAX Ti_2AlC est détectée, l'échantillon est donc monophasé à la précision des rayons X. Les paramètres de maille a et c déterminés par affinement Rietveld sont $a = 30,59$ nm et $c = 136,66$ nm avec un rapport $c/a = 4,47$. Å. L'ajustement entre le diffractogramme simulé (en rouge) par le logiciel MAUD et le diffractogramme expérimental (en noir) n'est pas toujours satisfaisant. Cette différence peut s'expliquer en partie par la dimension importante des grains. En effet, les grains étant de taille relativement grande (de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres de longueur), le nombre de grains sondés est faible en regard d'un diffractogramme de poudre. Par ailleurs, la surface sondée aux petits angles est très grande et le pic 002 (autour de 10°) est exalté ce qui explique qu'il est difficile de le simuler correctement. L'analyse Rietveld, même si la diffraction des rayons X est peu sensible à la présence de carbone du fait de la faible amplitude de diffusion face à celles des éléments lourds, permet d'évaluer la stœchiométrie d'une phase comme présentée précédemment sur le TiC. Néanmoins pour la phase Ti_2AlC cela se révèle plus complexe, une autre méthode de dosage élémentaire sera à préférer. Cependant, deux fichiers d'indexation de la phase MAX Ti_2AlC avec deux stœchiométries (Ti_2AlC_1 et $Ti_2AlC_{0,85}$) ont été utilisés pour simuler le

diffractogramme expérimental. Il apparaît une meilleure résolution avec la phase $Ti_2AlC_{0,85}$. Ainsi par analyse DRX, la phase MAX apparaît comme une phase MAX de composition $Ti_2AlC_{0,85}$

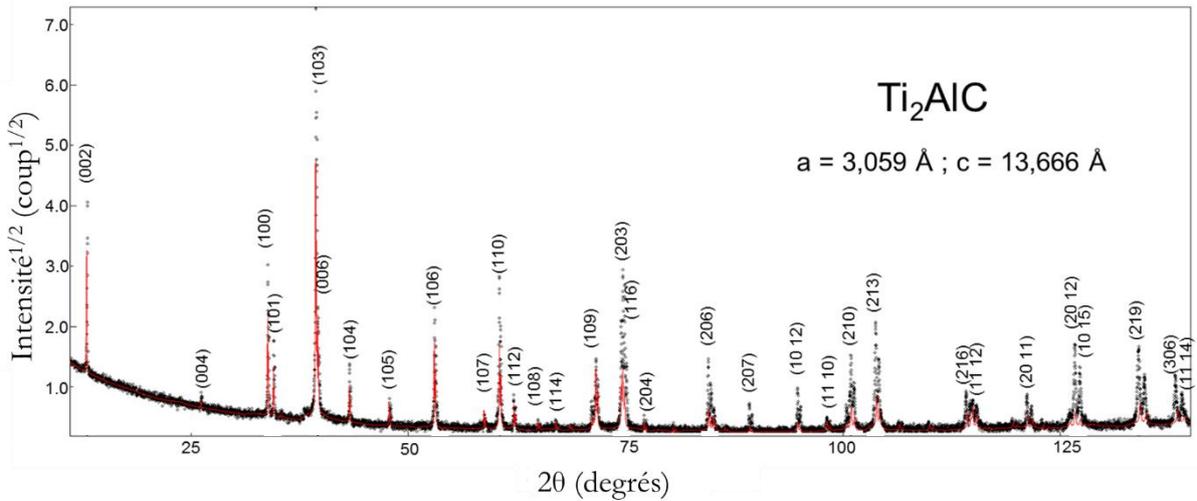


Figure III.10 : Diffractogramme et affinement Rietveld relatifs à un échantillon de Ti_2AlC obtenu par CIC à $1500^{\circ}C/4h/80 MPa$ à partir d'un mélange de poudres de composition $1,15Ti + 1,05Al + 0,85TiC_{0,91}$

I.2.2. Observations MEB et analyses EDXS

Les analyses EDXS ont permis d'identifier, au sein des échantillons massifs synthétisés par CIC (Figures III.11 et III.12), des intermétalliques de type Ti_xAl_y et Ti_xSi_y .

Les intermétalliques Ti_xAl_y sont situés uniquement aux joints de grains. Les analyses EDXS mettent en évidence deux compositions, $TiAl$ et $Ti_{0,4}Al_{0,6}$ (Table III.4, compositions résultant d'une moyenne réalisée sur une dizaine de points). Les intermétalliques riches en aluminium proche de la composition élémentaire $Ti_{0,4}Al_{0,6}$ semble majoritaire.

Les cartographies mettent aussi en évidence la présence de silicium, aux abords des joints de grains principalement. Les résultats des analyses ne permettent pas de déterminer la nature de l'impureté comportant du Si compte tenu de la taille de la poire d'interaction (environ $1 \mu m^3$). En effet, du titane, de l'aluminium et du carbone sont aussi détectés lors de l'analyse de ces zones qui contiendraient également de la phase MAX et des intermétalliques Ti_xAl_y . Ces impuretés comportant du silicium ne sont pas détectées par DRX car en trop faible quantité (figure III.10). Elles ont néanmoins été observées lors des travaux d'optimisation (CIC $1500^{\circ}C/16h/80MPa$, Figure III.6) et correspondraient à des intermétalliques de type Ti_xSi_y ; le silicium provenant du container en verre. Aucune autre impureté, alumine ou TiC , n'a été détectée.

Les résultats des analyses élémentaires EDXS ont montré que la phase MAX est, dans la majorité des cas, non stœchiométrique et de composition variable. La table III.5 montre les résultats obtenus sur différents grains de Ti_2AlC , la composition indiquée résultant d'une moyenne réalisée sur une vingtaine de points. Pour déterminer la composition de la phase MAX $Ti_2Al_xC_y$, le nombre d'atomes de Ti est fixé à 2, les stœchiométries en Al(x) et C(y) sont ensuite calculées (Table III.5).

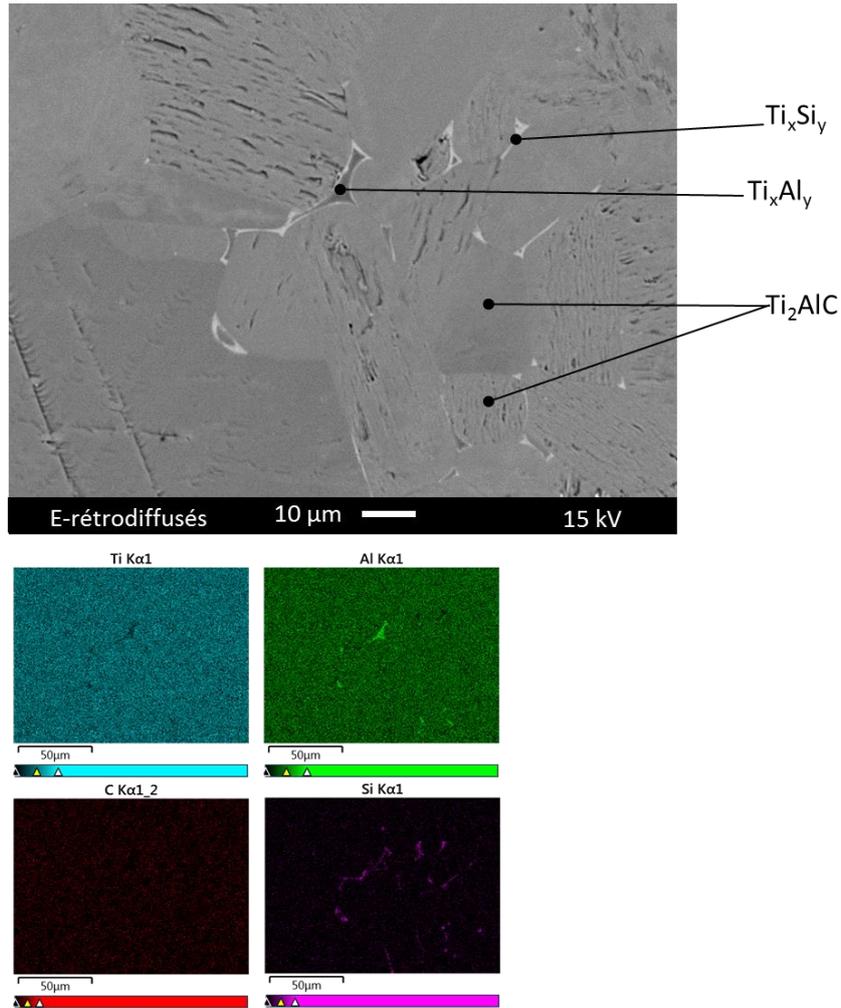


Figure III.11 : Micrographies MEB-FEG en mode électrons rétrodiffusés et cartographies X enregistrées sur un échantillon massif de Ti_2AlC synthétisé par CIC à $1500^{\circ}C/4h/80$ MPa à partir d'un mélange de poudres de composition $1,15Ti + 1,05Al + 0,85TiC_{0,91}$. Observation en périphérie de l'échantillon

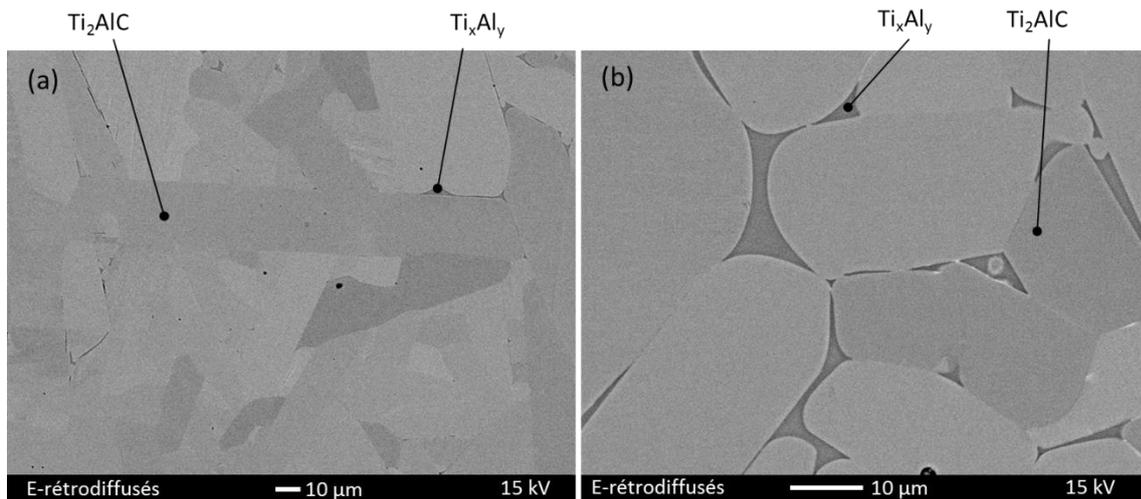


Figure III.12 : Micrographies MEB-FEG, en mode électrons rétrodiffusés, d'échantillons de Ti_2AlC synthétisés par CIC à $1500^{\circ}C/4h/80$ MPa à partir d'un mélange $1,15Ti + 1,05Al + 0,85TiC_{0,91}$. Observation en périphérie de l'échantillon.

Table III.4 : Analyses EDXS des impuretés détectées au sein des échantillons massifs de Ti_2AlC synthétisés par CIC à $1500^\circ C/4h/80 MPa$ à partir d'un mélange de poudres de composition $1,15Ti + 1,05Al + 0,85TiC_{0,91}$ (moyenne sur trois échantillons)

Ti (% at.)	Al (% at.)	C (% at.)	Si (% at.)	Nature de la phase
52 ± 3	25 ± 2	23 ± 2		Ti_2AlC
50 ± 2	50 ± 2			TiAl
40 ± 2	60 ± 2			Ti_xAl_y riche en Al
59 ± 3	15 ± 2	$5 \pm 1,5$	18 ± 2	$Ti_xSi_y + Ti_2AlC + Ti_xAl_y$

Table III.5 : Analyses EDXS (moyenne réalisée sur une vingtaine de points) de la phase MAX synthétisée par CIC à $1500^\circ C/4h/80 MPa$ à partir d'un mélange $1,15Ti + 1,05Al + 0,85TiC_{0,91}$

Eléments	Composition moyenne (% at.)
C	23 ± 2
Al	25 ± 1
Ti	52 ± 2

$Ti_2Al_{0,96 \pm 0,07}C_{0,88 \pm 0,11}$

Les résultats EDXS sont en accord avec les résultats de l'analyse DRX après affinement Rietveld. En effet, les deux techniques conduisent à une phase MAX sous stoechiométrique en carbone avec une composition en carbone du même ordre de grandeur (DRX : 0,85 et EDXS : $0,88 \pm 0,11$). La teneur en carbone ainsi déterminée est plus élevée que la quantité de carbone introduite dans le mélange réactif (0,77). La présence d'intermétalliques exempts de carbone permet d'expliquer l'augmentation du taux de C et l'appauvrissement en Al au sein de la phase MAX

Les observations MEB-FEG montrent que les échantillons massifs optimisés présentent des grains lamellaires (Figure III.11) de taille variable. Des zones avec des grains plus petits (de quelques μm à quelques dizaines de μm , Figure III.13) présentant des intermétalliques Ti_xAl_y aux joints de grains, sont entourées de grains de taille plus importante (de quelques dizaines à plusieurs centaines de μm , Figure III.12) présentant une quantité plus faible d'intermétalliques aux joints de grains (Figures III.12 et III.13). Les observations ont aussi montré que les petits grains sont davantage présents au cœur de l'échantillon (Figure III.13). En périphérie, très peu d'intermétalliques sont observés comme le montre la figure III.12 et les échantillons sont donc plus purs. Cet effet est visible sur une couronne d'environ 1 à 1,5 mm. La présence de petits grains au cœur et d'intermétalliques Ti_xAl_y (intermédiaire de réaction) pourrait résulter d'un gradient de température au sein de l'échantillon lors du traitement thermique.

Les impuretés de type Ti_xSi_y sont localisées quant à elles en périphérie de l'échantillon et majoritairement sur le pourtour des intermétalliques Ti_xAl_y (Figure III.11). Au cœur de l'échantillon, ces impuretés n'ont pas été observées. La diffusion en volume du silicium est donc limitée de par la durée du traitement thermique (voir I.1.3). Pour s'affranchir des intermétalliques Ti_xSi_y lors des essais ultérieurs d'oxydation, le pourtour des échantillons est usiné pour obtenir au final des échantillons de diamètre 8 mm.

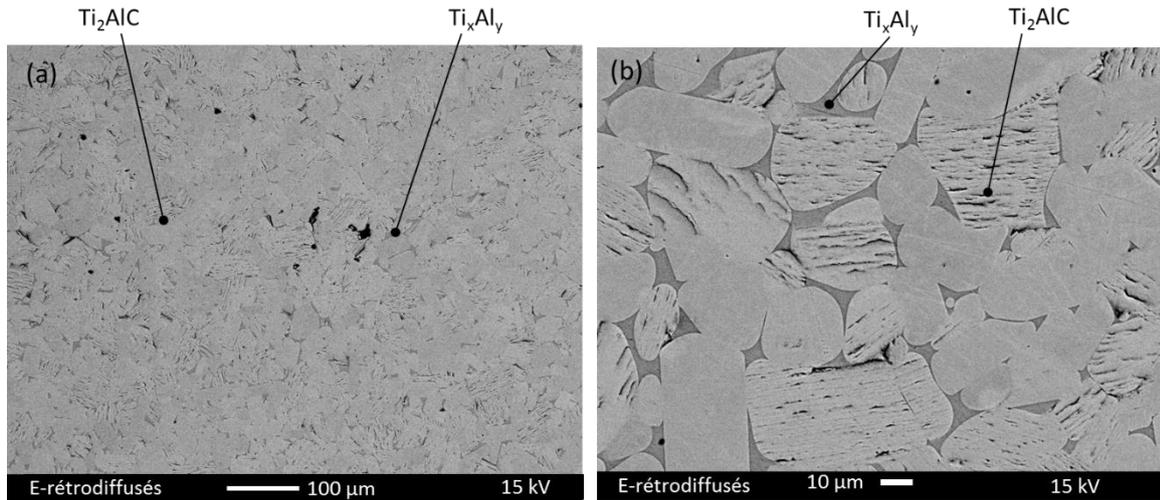


Figure III.13 : Micrographies MEB-FEG, en mode électrons rétrodiffusés, d'échantillons de Ti_2AlC synthétisés par CIC à $1500^{\circ}C/4h/80 MPa$ à partir d'un mélange de poudres de composition $1,15Ti + 1,05Al + 0,85TiC_{0,91}$ - Observation vers le centre de l'échantillon

I.2.3. Mesure de la taille des grains par analyse d'images

Dans cette partie, la distribution en taille des grains (μm) ou la distribution surfacique des grains (μm^2) est investiguée selon deux méthodes :

- par microscopie optique en lumière polarisée puis traitement des clichés par analyse d'images à l'aide du logiciel ImageJ selon la méthode décrite dans la partie III du chapitre II,
- par analyse EBSD puis traitement des données à l'aide du logiciel OIM afin d'obtenir les informations de taille et potentiellement de texture de la phase MAX Ti_2AlC .

Les résultats des deux méthodes seront ensuite comparés et discutés.

I.2.3.a. Microscopie optique en lumière polarisée et analyse d'images

Les clichés représentatifs de la microstructure observée par microscopie optique en lumière polarisée (MOP) sont présentés Figure III.14 selon deux grossissements (X50 et X100). Au vu de la morphologie non équiaxe des grains (Figures III.14 et III.15), une approche par la méthode des diamètres équivalents ne peut convenir. L'analyse d'images à l'aide du logiciel ImageJ permet de déterminer une distribution surfacique des grains (Figures III.15 et III.16). Afin de faciliter la description de la microstructure, l'histogramme représentant la distribution surfacique des grains en nombre est représenté figure III.16. Pour chaque grossissement X100 (Figures III.14.a et b) et X50 (Figures III.14.c et d), deux clichés seront analysés et comparés.

La quantité d'impuretés Ti_xAl_y est faible ($< 1\%$ massique) et difficilement identifiable en microscopie optique. Il est supposé ici que la surface associée aux impuretés et aux porosités est négligeable. De plus le traitement de l'image utilisé ici ne permet pas de différencier ces dernières et la phase MAX en microscopie optique en lumière polarisée.

Les résultats obtenus pour les deux grossissements étudiés sont synthétisés dans la table III.6. Dans cette table, D_{90} et D_{50} représentent respectivement la surface minimale des grains permettant de décrire 90 % et 50% de la surface de l'image étudiée.

La surface cumulée des grains représentée en figure III.16 est établie de manière décroissante. Ainsi, concernant l'image de la figure III.14.b, 169 grains (représentant 90% de la surface de l'image) ont une surface supérieure à $287 \mu m^2$.

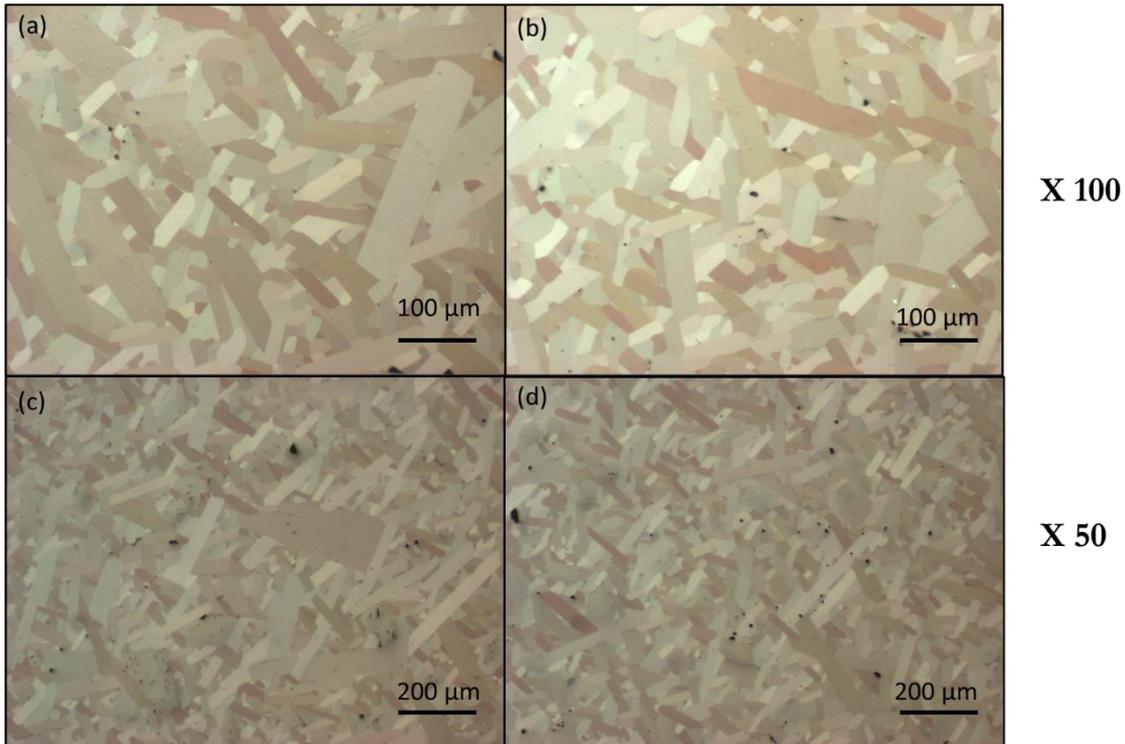


Figure III.14 : Micrographies optiques en lumière polarisée d'échantillons massifs de Ti_2AlC synthétisés par CIC à $1500^\circ/4h/80\text{ MPa}$ à partir d'un mélange de poudres de composition $1,15Ti + 1,05Al + 0,85TiC_{0,91}$. (a), (b) grossissement X100 ; (c), (d) grossissement X50

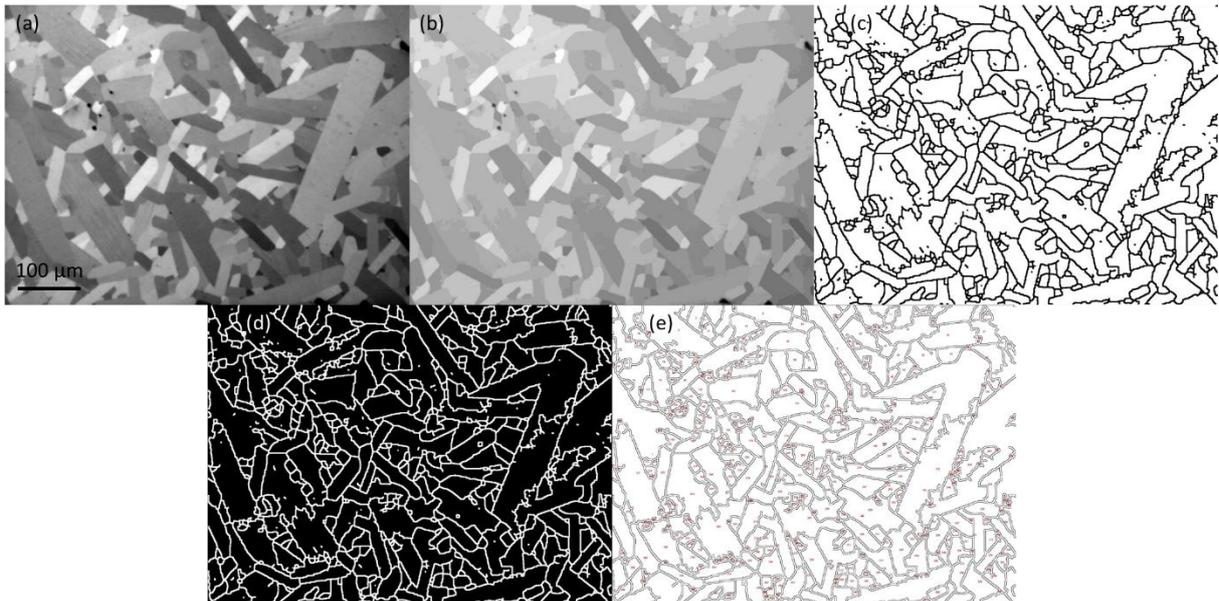


Figure III.15 : Traitement des micrographies obtenues par microscopie optique en lumière polarisée ; (a) Image en niveau de gris ; (b) Segmentation des contrastes de l'image en niveau de gris ; (c) Squelettisation de la microstructure ; (d) Seuillage de l'image analysée ; (e) Mesures du nombre et de la surface des grains. Grossissement X100.

Pour les images à fort grossissement (X100), 178 et 169 grains – présentant respectivement une surface supérieure à $341\ \mu\text{m}^2$ dans le cas de la figure III.14.a. et supérieure à $287\ \mu\text{m}^2$ dans le cas de la figure III.14.b sont nécessaires pour décrire 90% de la surface des images. D'après les résultats de l'analyse d'images, les images correspondant aux figures III.14.a et III.14.b contiennent respectivement 530 et 515 grains. Ainsi, un tiers des grains permet de décrire 90% de la surface.

Ce ratio couplé à l'analyse d'images (Figure III.17) permet de déduire que :

- La zone analysée comprend une proportion importante (2/3) de grains représentant une surface cumulée de 10%.
- Cette proportion de grains correspond aux grains de Ti_2AlC de petites dimensions (surface inférieure à $287 \mu m^2$ pour les figures III.14.b et III.16), à la porosité de la phase MAX et aux impuretés aux joints de grains ou en surface (poussière) que l'on ne peut différencier.

Table III.6 : Résultats de l'analyse d'images obtenus sur les échantillons de Ti_2AlC synthétisés par CIC à $1500^\circ C/4h/80 MPa$ à partir d'un mélange de poudres de composition $1,15Ti + 1,05Al + 0,85TiC_{0,91}$

	D₅₀ (μm^2)	Nbr de grains D₅₀	Nbr grains D₅₀/N_T (%)	D₉₀ (μm^2)	Nbr de grains D₉₀	Nbr grains D₉₀/N_T (%)	Moyenne (μm^2)	Nbr total de grains
Figure III.14.a	1508	41	7,7	341	178	33,6	449	530
Figure III.14.b	1645	42	8,2	287	169	32,8	473	515
Figure III.14.c	3701	57	6,7	651	254	29,8	1085	851
Figure III.14.d	3864	56	6,5	666	277	32,3	948	857

Des observations à plus faible grossissement (X50) ont été réalisées (Figure III.14.c et III.14.d) afin de comptabiliser un nombre total de grains plus important et d'avoir une meilleure statistique (Table III.6). L'analyse de ces micrographies a mis en évidence que la proportion de grains nécessaire pour décrire 50 % ou 90 % de la surface totale de l'image, est similaire quel que soit le grossissement utilisé (Table III.6). Ce résultat permet de vérifier qu'un cliché à un grossissement X100 est suffisamment représentatif de la microstructure. Par contre, les D_{50} et D_{90} diffèrent de l'analyse précédente. On remarque que les valeurs sont deux fois plus importantes que celles obtenues avec des images réalisées à un grossissement deux fois plus important.

L'analyse d'image réalisée sur les images à faible grossissement a nécessité une phase d'optimisation plus compliquée et peu satisfaisante entre la microstructure de départ et la microstructure reconstruite. Les observations de la distribution surfacique des grains avant (Figure III.15.a) et après traitement des images (Figure III.15.e) montrent des différences non négligeables de la microstructure et mettent en évidence la difficulté à reproduire le squelette, comme évoqué dans le chapitre II partie III. Cela est particulièrement vrai pour les faibles grossissements. En effet, certains grains ne sont pas complètement définis et sont considérés comme deux grains distincts, tandis que d'autres sont artificiellement fusionnés. Les D_{50} et D_{90} sont deux fois plus élevés à faible grossissement ce qui corrobore la difficulté à distinguer des grains aux faibles grossissements (fusion majoritaire en ce cas). De plus, certains contrastes (Orientation de la lumière (ombre), défaut de parallélisme de l'échantillon, enchevêtrement/superposition des grains) au sein des grains de phase MAX (Figures III.15.a et III.15.b) sont fictifs et ne peuvent être assimilés à des grains. Ainsi, bien que la statistique en terme de nombre de grains soit meilleure, il a été choisi de travailler avec des images à plus fort grossissement (X100). Ce choix est justifié par le besoin de minimiser l'erreur induite lors du traitement de l'image.

L'analyse d'images proposée ici ne permet pas la différenciation entre la porosité de la phase MAX, l'endommagement du matériau au cours du polissage et les grains/impuretés de faibles dimensions. La porosité sera donc évaluée en utilisant d'autres méthodes dans la suite de ce chapitre. Les

impuretés intermétalliques Ti_xAl_y sont quant à elles difficilement observables à faible grossissement et en quantité négligeable.

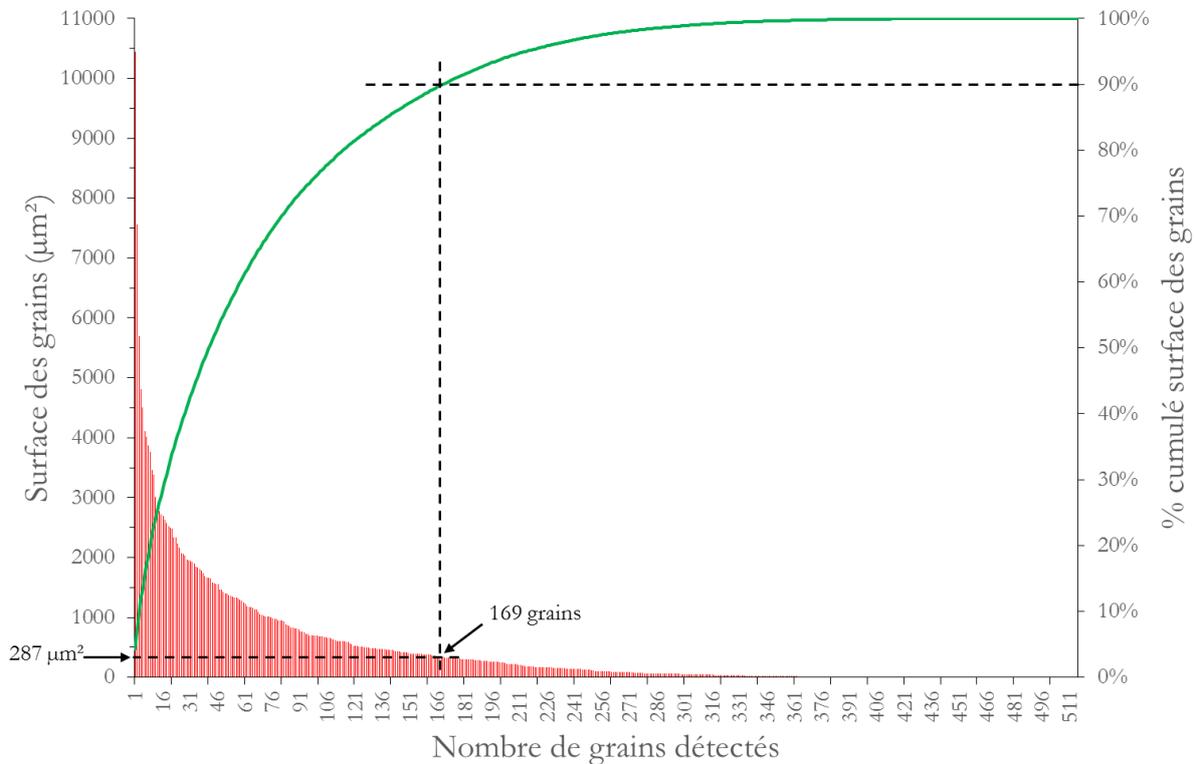


Figure III.16 : Distribution de la surface des grains et représentation de la surface cumulée des grains en fonction du nombre de grains de Ti_2AlC de la figure III.14.b, la phase MAX étant synthétisée par CIC à $1500^{\circ}C/4h/80$ MPa à partir d'un mélange de composition $1,15Ti + 1,05Al + 0,85TiC_{0,91}$.

Les résultats obtenus par la méthode d'analyse d'images mettent en évidence l'existence de grains présentant des surfaces très différentes variant de quelques dizaines de μm^2 à $6000 \mu m^2$. Un tiers des grains, qualifiés de « gros grains », permet de décrire 90% de la surface, tandis que les deux tiers des grains restants, qualifiés de « petits grains », permettent de décrire 10% de la surface (Table III.6).

Il apparait aussi une certaine difficulté à valider cette distribution surfacique. En effet, la limite inférieure de cette distribution surfacique comprend des éléments extérieurs à la phase MAX (porosité, impuretés et défauts de surfaces). La limite haute est biaisée par la méthode d'analyse d'image lorsque deux grains ne sont pas dissociés après traitement. Il est important de noter que la surface réelle des grains est, après traitement, probablement sur ou sous-estimée. Une autre approche est donc nécessaire afin de valider la méthode par analyse d'images d'un point de vue quantitatif.

I.2.3.b. Analyse par EBSD

La procédure standard de polissage (cf chapitre II – III.1.2) ne permet pas d’avoir un état de surface non écroui, c’est-à-dire une surface exempte de défauts tels que les dislocations et les microfissures. L’analyse EBSD s’appuyant sur la diffraction des électrons rétrodiffusés et les lignes de Kikuchi pour l’identification de l’orientation des grains, un défaut en surface ou proche surface influencera ce phénomène de diffraction et par conséquent faussera l’indexation des clichés obtenus. Ainsi la nouvelle procédure de polissage utilisée est décrite dans la table III.7.

Table III.7 : Procédure de polissage de la phase MAX Ti_2AlC pour analyse EBSD – Taux d’érouissage faible après polissage.

Procédure	Vitesse rotation		Sens de rotation plateau-		
	plateau	échantillon	échantillon		
EBSD	150 tr/min	150 tr/min	1x Contraire + 1x même sens		
	polissage P320	polissage P600	polissage P800	polissage P1200	polissage P2400
	10 s – 1 N	30 s – 1 N	60 s – 1 N	150 s – 1 N	300 s – 1 N
	polissage P4000	polissage 1 μm solution diamantée	polissage OPAN		
	600 s – 1 N	600 s – 1 N	900 s – 1 N		

La préparation de l’échantillon achevée, celui-ci est ensuite analysé en EBSD au moyen d’un microscope électronique à balayage JEOL JSM 6100 EDSD avec l’aide de Patrick Villechaise du DPMM de l’Institut Pprime. L’analyse est effectuée sous une tension de 25 kV, un courant d’environ 1 nA et avec un pas de 0,5 μ m. La cartographie obtenue par analyse EBSD et présentée figure III.17.a comprend 2920 grains. Cette cartographie est traitée avec le logiciel OIM permettant d’évaluer la distribution en taille des grains (Figure III.17.b). Comme pour les clichés en MOP, les grains sont non équiaxes, la méthode des diamètres équivalents n’est donc pas applicable. Le logiciel OIM permet de déterminer l’axe majeur et l’axe mineur d’un grain, plus communément appelés longueur et largeur. On aura donc deux distributions en taille de grains, l’une correspondant à la longueur et l’autre à la largeur (Figure III.17.b).

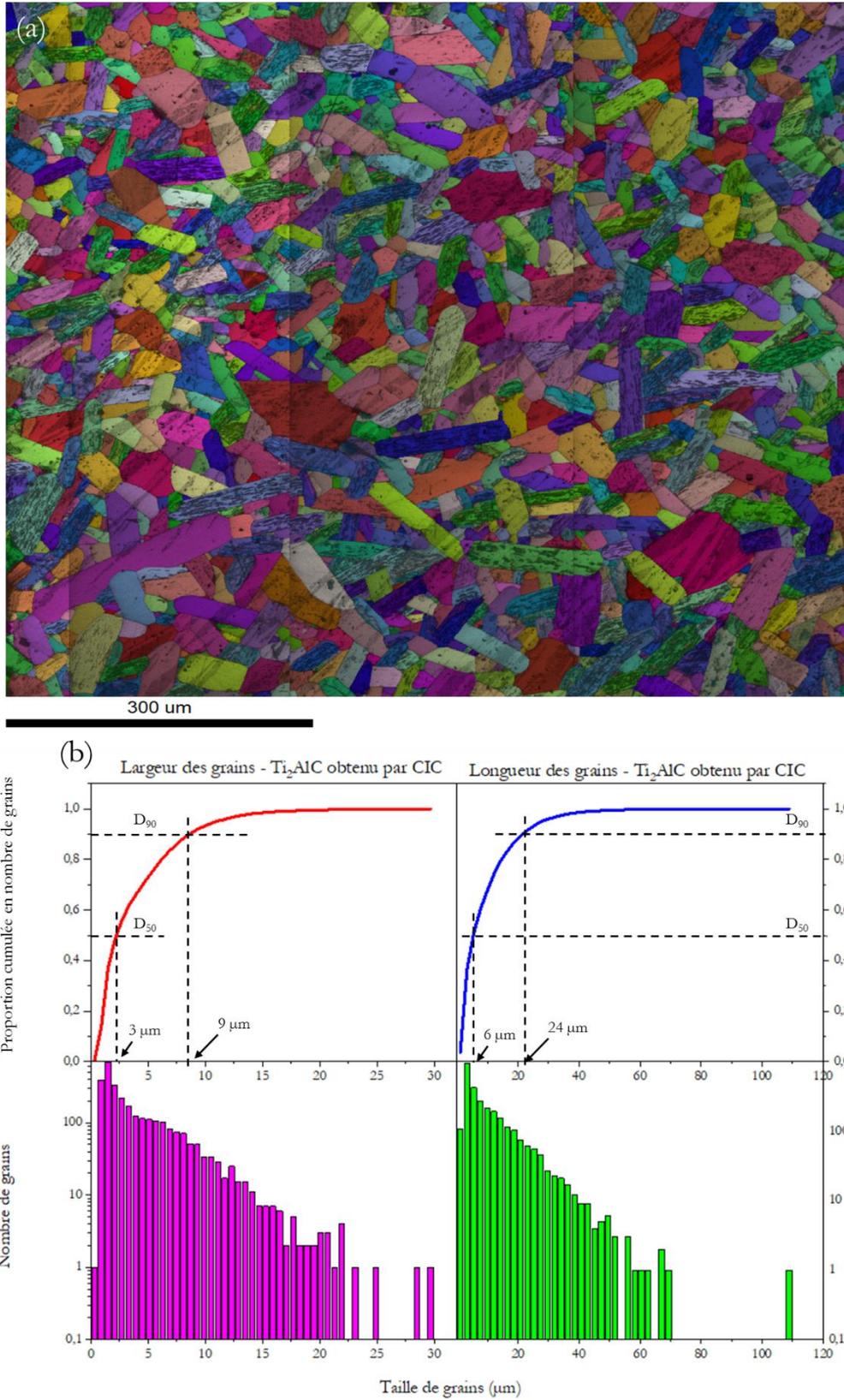


Figure III.17 : (a) Cartographie EBSD de la microstructure de la phase MAX Ti_2AlC synthétisée par CIC (1500°C/80MPa/4h) ; (b) Graphes représentant la distribution granulométrique (largeur et longueur des grains) en nombres selon la taille de grains et les proportions cumulées, en nombre, en fonction de la taille des grains.

Les résultats mettent en évidence une distribution en longueur de grains comprise entre 1 et 110 μm . La distribution granulométrique relative à la largeur s'étend de 300 nm à 30 μm .

Les grains de longueur supérieure à 30 μm sont en nombre relativement peu important devant le nombre de « grains » dont la longueur est de l'ordre de quelques microns. Ces « grains » de très petites dimensions correspondent néanmoins à des porosités, des impuretés aux joints de grains et/ou à des grains de Ti_2AlC de très petites dimensions. Des grains de grandes dimensions, de l'ordre de 100 μm , sont visibles sur la cartographie (figure III.17.a).

Par ailleurs, 50 % des grains ont une longueur inférieure à 6 μm et 90% des grains ont une longueur inférieure à 24 μm . En ce qui concerne la largeur, 50% des grains ont une largeur inférieure à 3 μm et 90 % des grains ont une largeur inférieure à 9 μm . Parmi les 2920 grains détectés et analysés par EBSD, sont intégrés les défauts structuraux observés sur la cartographie EBSD en figure III.17.a qui ne peuvent être décorrélés. Ces hétérogénéités microstructurales sont assimilées majoritairement à des grains de petite dimension (typiquement inférieure à 3 μm de longueur et 1 μm en largeur). En tenant compte de cette estimation, la distribution en longueur de grains varie de 3 à 110 μm et celle de la largeur s'étend de 1 à 30 μm .

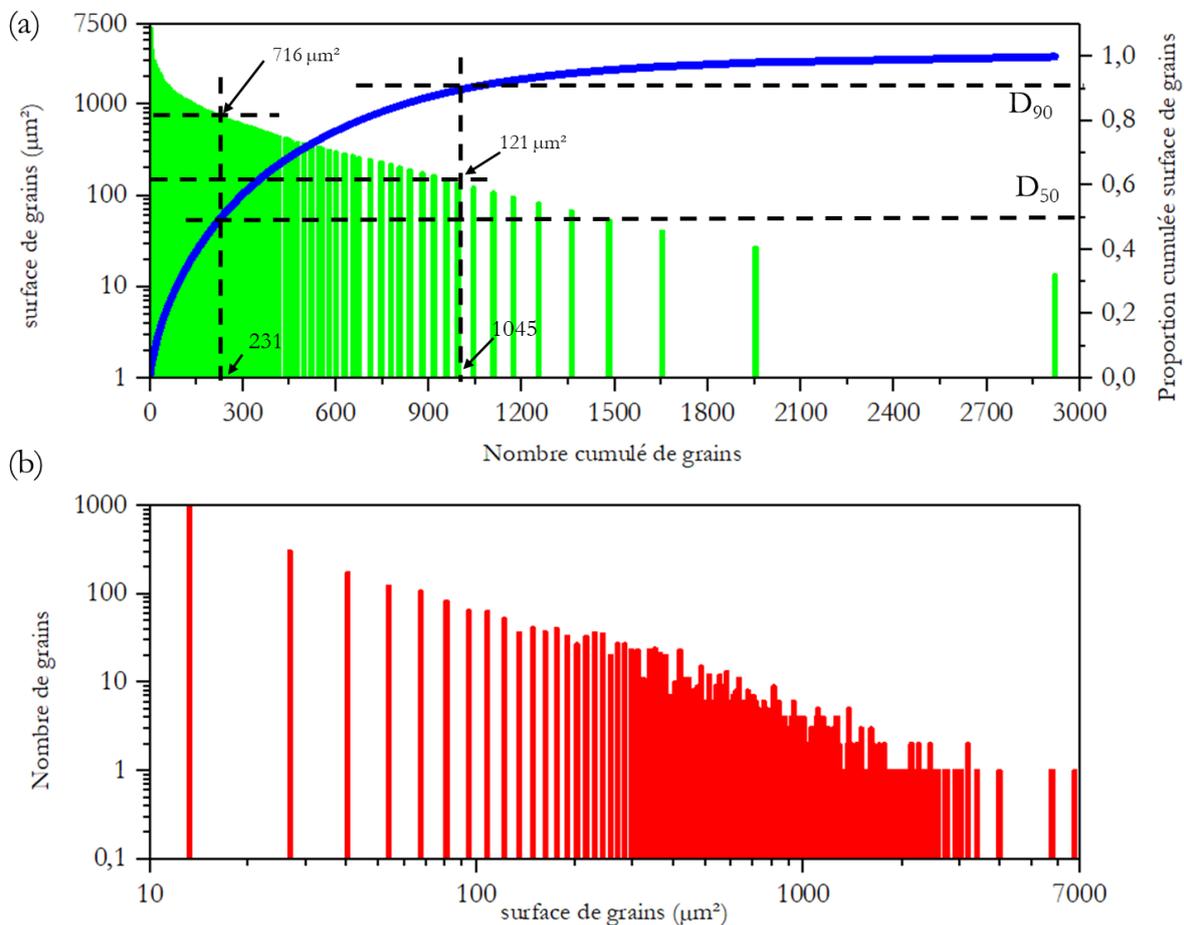


Figure III.18 : (a) Distribution de la surface des grains et représentation de la surface cumulée des grains en fonction du nombre de grains de Ti_2AlC après analyse EBSD ; (b) Représentation graphique du nombre de grains en fonction de la surface des grains.

Afin de pouvoir comparer les méthodes d'analyse EBSD et MOP, la distribution surfacique des grains a été investiguée. Elle est représentée sur la figure III.18. La surface totale analysée par EBSD est de 629 837 μm^2 . Parmi les 2920 grains de la figure III.17.a, 966 grains, soit environ 1/3 du nombre total de grains, ont une surface inférieure à 13 μm^2 . Le plus gros grain a une surface de

l'ordre de 6760 μm². Le graphe III.19 met en évidence un nombre limité de grains (18 grains) ayant une surface supérieure à 2500 μm². La surface cumulée de ces grains représente 10% de la surface totale analysée.

Les résultats de la distribution surfacique des grains sont décrits dans la table III.8. 50 % de la surface de la cartographie analysée est constituée de grains de taille supérieure à 716 μm². 90 % de la surface de l'image, correspondant à environ 1/3 du nombre total de grains, est composée de grains ayant une surface supérieure à 121 μm². La moyenne surfacique est de 326 μm² et le ratio N₉₀/N_T est d'environ 1/3. La différence notable entre la moyenne surfacique et le D₅₀ ainsi que le ratio N₉₀/N_T relativement faible met en évidence l'existence d'une microstructure avec une taille de grains relativement importante.

Table III.8. Récapitulatif des résultats de l'analyse EBSD traitée par le logiciel OIM obtenus sur les échantillons de Ti₂AlC synthétisés par CIC à 1500°C/4h/80 MPa à partir d'un mélange de poudres de composition 1,15Ti + 1,05Al + 0,85TiC_{0,91}

D ₅₀ (μm ²)	Nbr de grains D ₅₀	D ₉₀ (μm ²)	Nbr de grains D ₉₀	Moyenne (μm ²)	Nbr total de grains
716	231	121	1045	215	2920

En comparant les résultats d'analyse d'images par MOP et les résultats d'analyse EBSD, on s'aperçoit que, quelle que soit la méthode employée, un tiers des grains permet de décrire 90% de la surface. Par contre, une différence notable est notée concernant les D₅₀ et les D₉₀ : le D₅₀ relevé par MOP est deux fois plus élevé que celui mesuré par EBSD, tandis que le D₉₀ évalué par MOP est environ trois fois plus important que celui mesuré par EBSD. Il est important de noter que, dans le cas de la méthode EBSD, les grains présentant une surface faible, inférieure à 14 μm², sont principalement aux endommagements liés au polissage. En éliminant les grains ayant une surface inférieure à 14 μm², le ratio N₉₀/N_T devient 1/2. Par contre, les D₅₀ et D₉₀ restent pratiquement inchangés. Cette observation met en évidence une présence négligeable de la porosité, des impuretés et de grains de très petites tailles lors de la description de la microstructure générale de la phase MAX Ti₂AlC synthétisée par CIC.

En conclusion, il semble que la méthode MOP ait tendance à surestimer la mesure de la surface des grains. Les erreurs possibles lors du traitement des cartographies EBSD peuvent intervenir lors de l'étape de nettoyage de l'image. En effet, avec le logiciel OIM, un grain est un regroupement de pixels pour lesquels l'orientation cristalline est la même ou comprise dans l'indice de confiance. Il est donc possible, si le nettoyage est trop sévère, de surestimer la surface des grains et au contraire, si celui-ci est peu sévère, de la sous-estimer. Il semble tout de même notable ici que les erreurs possibles liées au nettoyage effectué par l'analyse EBSD sont négligeables devant les erreurs obtenues par la méthode en MOP. Les principales erreurs liées à la méthode MOP sont l'apparition de grains correspondant aux défauts d'arrachement liés au polissage et à l'incapacité de dissocier des grains de contrastes similaires. Ce dernier artefact conduit alors à une surestimation de la surface des grains.

La méthode par EBSD sera la méthode retenue pour évaluer la distribution en taille de grains car elle permet de déterminer à la fois la longueur et la largeur des grains au sein d'une microstructure présentant des grains non équiaxes.

De plus, le traitement des données EBSD permet de déterminer différents paramètres morphologiques ou cristallographiques tels que :

- le ratio largeur/longueur permettant d'évaluer l'anisotropie de la microstructure (Figure III.19),
- l'orientation des grains permettant de vérifier qu'aucune orientation n'est privilégiée (Figure III.20),
- l'existence ou non d'une texture obtenue après synthèse par CIC. La texturation a pu être évaluée de manière quantitative (Figure III.21).

L'étude du ratio largeur/longueur montre que 98% des grains présentent un ratio inférieur à 0,7. Ainsi la quasi-totalité des grains ont une largeur équivalente à moins de 70% de la longueur des grains. Les graphes représentés en figure III.20 mettent en évidence que 80 % des grains ont un ratio compris entre 0,25 et 0,60. Ces résultats confirment la morphologie non équiaxe des grains de phase MAX obtenus par voie CIC.

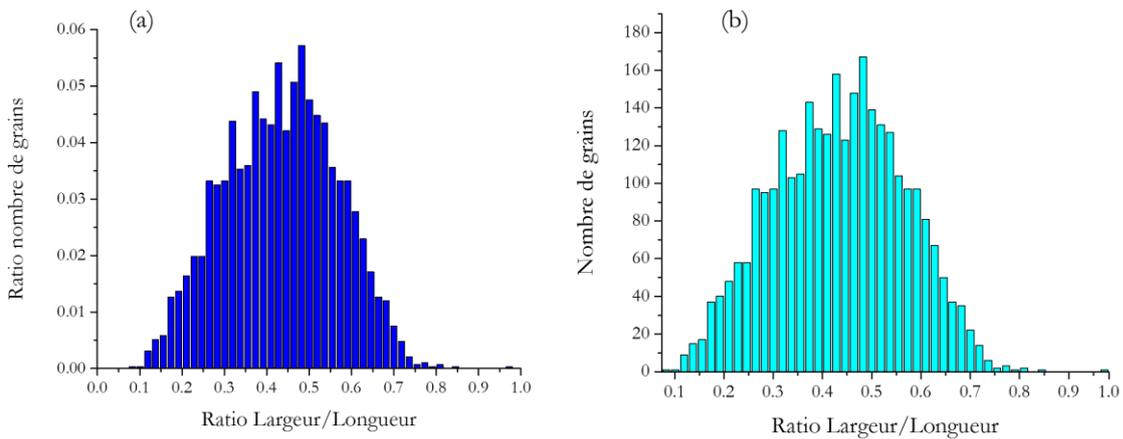


Figure III.19 : Représentation graphique (a) du ratio nombre de grains sur nombre total de grains et (b) du nombre de grains en fonction du ratio largeur/longueur

Comme énoncé précédemment, l'orientation des grains peut être évaluée afin de déterminer si lors de la synthèse par voie CIC, une orientation préférentielle se développe. La figure III.20 décrit la proportion surfacique occupée en fonction de l'orientation des grains autour d'un axe choisi ici comme étant normal au détecteur EBSD. Il apparaît qu'aucune orientation morphologique préférentielle n'est privilégiée lors de la synthèse par voie CIC.

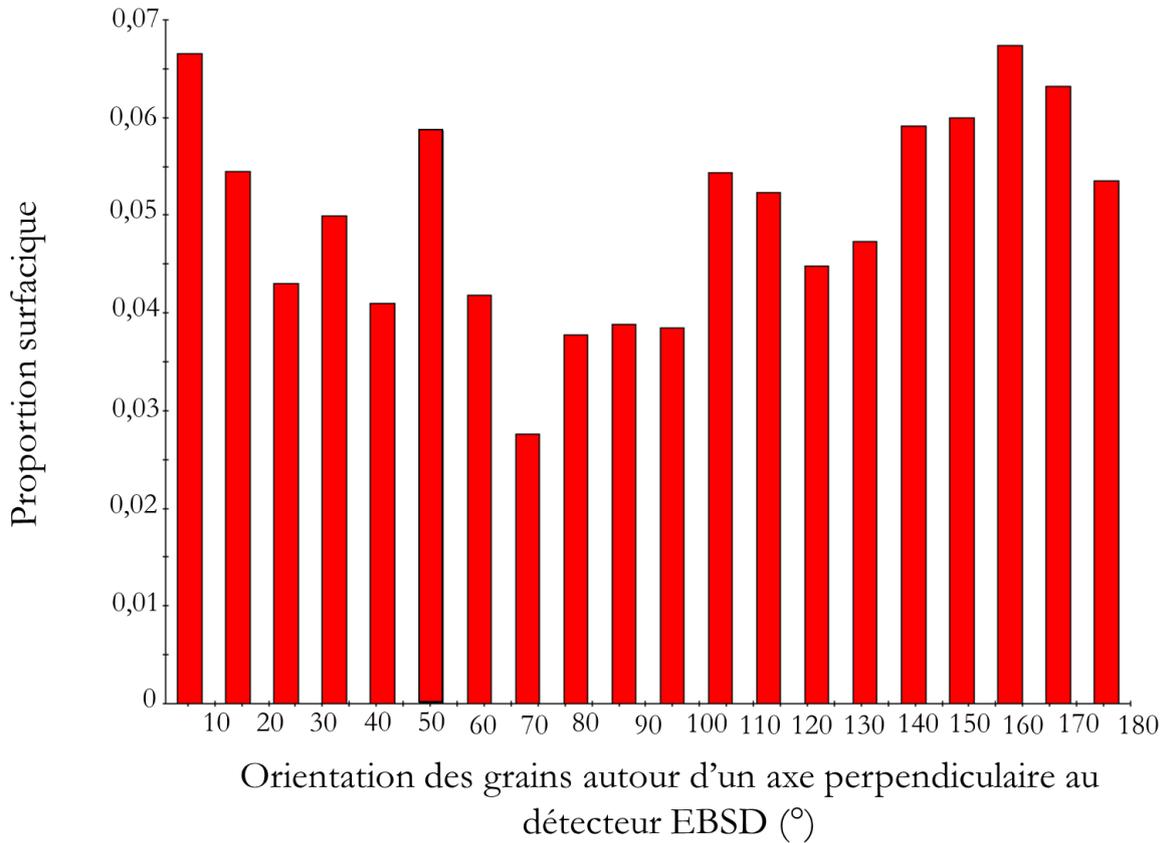


Figure III.20 : Proportion surfacique des grains en fonction de l'orientation des grains de phase MAX autour d'un axe perpendiculaire au détecteur EBSD.

Un autre paramètre important à analyser est l'existence ou non d'une orientation cristallographique préférentielle (texture). En effet, L. Xu et *al.* ont mis en évidence l'effet de la texturation de la phase Ti_3AlC_2 sur sa résistance à l'oxydation [16]. Il est donc important de connaître l'orientation cristalline du matériau synthétisé pour comprendre son comportement en oxydation. Les figures de pôles représentées selon l'orientation (0001) (Figure III.21) ne révèlent pas de texturation particulière de la phase MAX.

Pour conclure, les échantillons de Ti_2AlC synthétisés par CIC ont une distribution en taille de grains s'exprimant selon deux dimensions, la largeur et la longueur. Les grains sont caractérisés par :

- une largeur comprise entre 1 et 30 μm ,
- une longueur comprise entre 3 et 110 μm .

La distribution en taille de grains est préférée à une distribution surfacique car elle donne des informations plus précises sur la microstructure.

Le traitement des cartographies obtenues lors des analyses EBSD permet aussi de montrer que la phase MAX présente des orientations morphologique et cristalline aléatoires.

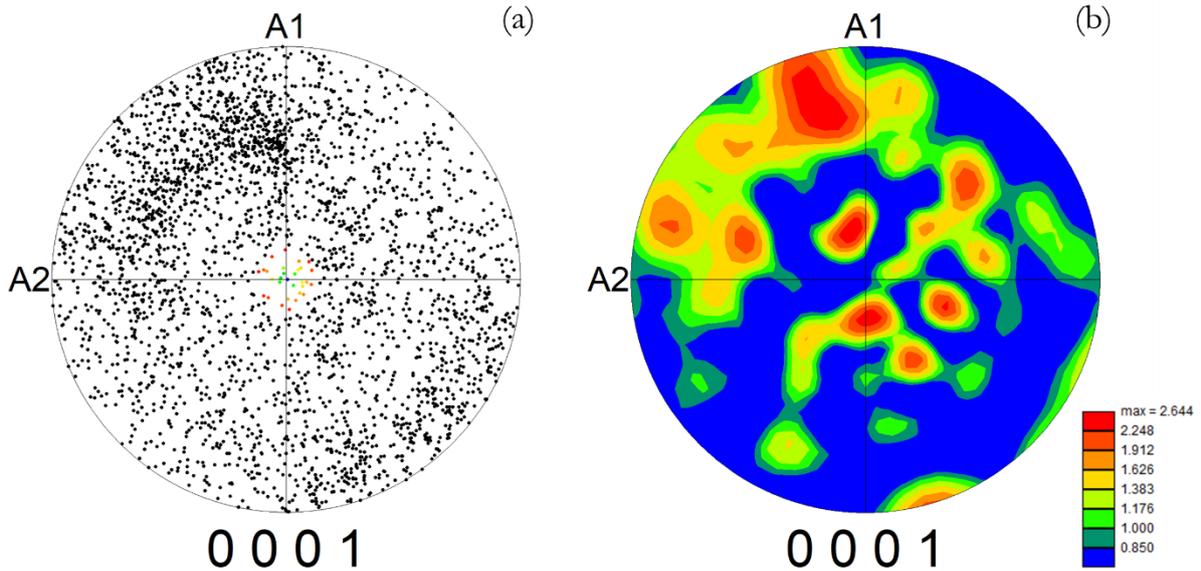


Figure III.21 : (a) Figure de pôle selon l'orientation (0001) de la microstructure de l'échantillon Ti_2AlC synthétisé par CIC (1500°C/80MPa/4h) analysé par EBSD ; (b) Figure de pôle représentant la texturation de l'échantillon Ti_2AlC synthétisé par CIC analysé par EBSD selon l'orientation (0001) [échelle logarithmique]

I.2.4. Mesure de la densité des échantillons massifs

La densité relative après frittage réactif CIC a été calculée directement par mesure du volume de l'échantillon et de sa masse, rapportée à la masse volumique théorique Ti_2AlC (4,11 g.cm⁻³ [17]), en considérant que nos échantillons sont monophasés.

Les mesures de densité et le calcul de la densité relative du matériau sont reportés dans la table III.9. Le calcul de la densité relative par mesure directe est considéré comme suffisant de par la présence d'une quantité très faible d'impuretés (monophasé en DRX). La rectification par usinage des échantillons permet par ailleurs une mesure précise du volume. La synthèse par compression isostatique à chaud permet d'obtenir des matériaux très denses avec une densité relative moyenne supérieure à 98 %.

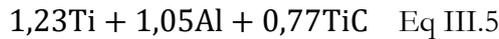
Table III.9 : Mesures de la densité et calcul de la densité relative des échantillons massifs de Ti_2AlC synthétisés par CIC à 1500°C/4h/80 MPa à partir d'un mélange de poudres de composition 1,15Ti + 1,05Al + 0,85TiC_{0,91}. 5 mesures réalisées par échantillon.

	Echantillon n°1	Echantillon n°2	Echantillon n°3
Densité Ti_2AlC produit par CIC (ρ_{app})	4,06 ± 0,03	4,04 ± 0,03	4,05 ± 0,01
Densité relative (%)	98,8 ± 0,8	98,3 ± 0,8	98,6 ± 0,4

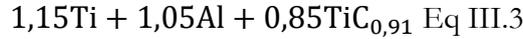
I.3. Conclusion

L'élaboration de la phase MAX Ti_2AlC à gros grains par compression isostatique à chaud a nécessité de nombreux ajustements et optimisations. Il est apparu que la connaissance de la stœchiométrie en carbone du carbure de titane, et donc intrinsèquement du taux de carbone introduit dans le mélange réactionnel, est nécessaire pour obtenir un matériau monophasé. De légères variations du taux de carbone peuvent entraîner la formation de phases secondaires indésirables. La synthèse de la phase MAX Ti_2AlC est aussi affectée par les paramètres du traitement thermique notamment la température, puisqu'un écart de 50°C entraîne la formation de phases secondaires comme le TiC

et une phase proche de la composition Ti_3AlC_2 . La composition du mélange réactionnel retenue pour cette voie de synthèse est la suivante :



Cette composition, en tenant compte de la stœchiométrie en carbone du lot de poudre de carbure de titane utilisé, devient (Eq III.5) :



Le traitement thermique retenu se caractérise par une montée en température jusqu'à 1500°C puis un palier de quatre heures pendant lequel une pression isostatique d'argon de 80 MPa est appliquée. A la précision de la DRX, les matériaux ainsi élaborés sont monophasés : seule la phase MAX $Ti_2AlC_{0,85}$ est détectée. Les observations réalisées au MEB-FEG couplées aux analyses EDXS ont révélé une microstructure hétérogène et la présence de plusieurs phases secondaires situées dans des zones caractéristiques. La microstructure de l'échantillon massif obtenu peut être décrite comme la combinaison de zones à gros grains (plusieurs dizaines à quelques centaines de micromètres en longueur) et de zones à petits grains (quelques dizaines de micromètres en longueur). Les impuretés détectées sont soit des intermétalliques de type Ti_xAl_y (majoritairement $TiAl$ et proche composition élémentaire $Ti_{0,4}Al_{0,6}$), soit des intermétalliques de type Ti_xSi_y généralement situés en périphérie de l'échantillon et éliminés par usinage de l'échantillon avant l'étape d'oxydation (Table III.10). Les impuretés Ti_xAl_y sont situées au niveau des joints de grains et leur proportion est plus importante dans les zones riches en grains plus petits où le taux de joints de grains est plus élevé. La microscopie optique et les analyses EBSD ont pu mettre en évidence une distribution en taille de grains étendue à la fois en longueur et largeur en bonne adéquation avec les observations MEB. Cette distribution large traduit bien l'hétérogénéité de la microstructure obtenue par compression isostatique à chaud (Table III.10). Les analyses EBSD ont par ailleurs montré que la phase MAX présente des orientations morphologiques et cristallines aléatoires. Les échantillons massifs présentent de plus une densité relative très élevée, supérieure à 98% (Table III.10).

Table III.10 : Récapitulatif des paramètres d'élaboration et des caractéristiques microstructurales de la phase MAX Ti_2AlC synthétisée par compression isostatique à chaud

Composition	Traitement thermique	Impuretés	Distribution taille de grains	Densité relative moyenne
$1,15Ti+1,05Al+0,85TiC_{0,91}$	1500°C/4h/80MPa	$TiAl$, $Ti_{0,4}Al_{0,6}$, Ti_xSi_y	Largeur : $1 \mu m \leq x < 30 \mu m$ Longueur : $3 \mu m \leq x < 110 \mu m$	Supérieure à 98 %

II. Synthèse indirecte d'échantillons massifs de Ti_2AlC à petits grains

Pour obtenir des échantillons denses présentant une microstructure fine, la synthèse a lieu en trois étapes successives :

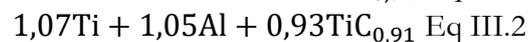
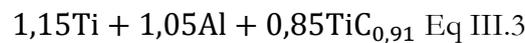
- un traitement de frittage réactif conventionnel pour la synthèse de la poudre de Ti_2AlC ,
- le broyage pour la réduction en poudre fine des frittés poreux,
- la densification par frittage SPS des poudres de Ti_2AlC .

La partie suivante présentera l'élaboration et la caractérisation microstructurale des échantillons obtenus à chaque étape.

II.1. Synthèse et caractérisation microstructurale des poudres de Ti_2AlC élaborées par frittage naturel

II.1.1. Etude de la composition du mélange réactionnel de poudres et de la granulométrie du carbure de titane

Les études sur la composition du mélange réactionnel de poudres réalisées sur les échantillons à gros grains ont été réitérées dans le cadre de l'élaboration des échantillons massifs de Ti_2AlC à petits grains. Lors de cette étude, deux paramètres ont été étudiés : la granulométrie de la poudre de carbure de titane et le taux de carbone introduit. L'impact du taux de carbone introduit a été investigué selon deux compositions différentes en carbone, respectivement 0,77 (Eq III.3) et 0,85 mol (Eq III.2) :



Pour les deux compositions, le mélange de poudres encapsulé dans une capsule en verre sous vide primaire [18] a été traité à 1500°C pendant 4 heures. Ces conditions de traitement thermique résultent de travaux antérieurs [11]. Les échantillons massifs friables ont été caractérisés par DRX et observés au MEB-FEG. Les analyses DRX, pour les deux compositions, ont mis en évidence la présence de la phase MAX Ti_2AlC et d'autres phases telles que Ti_xAl_y ($TiAl$ et Ti_3Al), TiC et Ti_5Si_3 (Figure III.22) quelle que soit la composition du mélange initial [19]. Les proportions des différentes impuretés évaluées par affinement de Rietveld restent relativement faibles (< 2 %). Il est compliqué de comparer, par DRX, les proportions de chaque phase d'autant plus que certains pics caractéristiques sont relativement proches voire confondus comme indiqué sur le diffractogramme de la figure III.22.

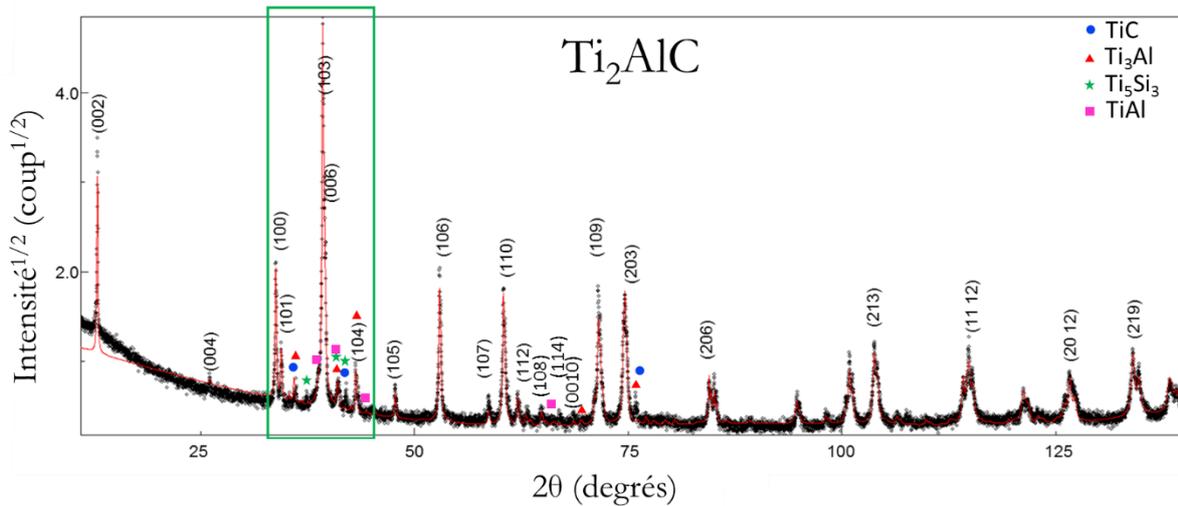


Figure III.22 : Diffractogramme et affinement Rietveld correspondant enregistrés sur des échantillons massifs synthétisés par frittage naturel à 1500°C pendant 4h à partir du mélange de poudres $1,07Ti + 1,05Al + 0,93TiC_{0,91}$ encapsulé dans une capsule en verre sous vide primaire

Les analyses DRX ne permettent pas de déterminer quelle est la composition du mélange initial qui conduit au produit le plus pur. Des observations au MEB-FEG couplées à des analyses EDXS sont réalisées afin d'évaluer et de comparer l'impact de la composition du mélange de poudres sur la pureté du produit synthétisé (Figure III.23). Les observations MEB-FEG (Figures III.23.a et b) montrent que le mélange réactionnel comportant 0,77 moles de carbone présente majoritairement la phase MAX Ti_2AlC et une quantité non négligeable de Ti_xAl_y (majoritairement proche d'une composition élémentaire $Ti_{0,6}Al_{0,4}$) comparativement à la composition comportant 0,85 moles de carbone (Figures III.23.c et d) ; les intermétalliques de type Ti_xAl_y étant en quantité plus importante au cœur de l'échantillon. Les observations au MEB-FEG n'ont permis de révéler la présence de TiC pour aucune des deux compositions. Cela est contraire aux analyses DRX. La microscopie étant une technique d'analyse locale, le volume sondé est beaucoup plus faible que celui sondé en DRX. De ce fait, les observations réalisées au MEB peuvent ne pas mettre en évidence les phases présentes en faible quantité dans l'échantillon. Par ailleurs, compte tenu de la microstructure très poreuse du matériau, le carbure de titane pourrait être piégé dans les pores du massif et par conséquent ne pas être détecté.

Ainsi, la composition la plus satisfaisante sélectionnée par la suite pour l'élaboration de matériaux massifs à petits grains est celle comportant 0,85 moles de carbone (Equation III.2) permettant d'obtenir un échantillon plus homogène (Figure III.23.c et d).

L'effet de la granulométrie de la poudre de carbure de titane a été étudié en utilisant une poudre du fournisseur Alfa Aesar (diamètre inférieur à 2 μm) ainsi qu'une poudre du fournisseur GoodFellow (diamètre compris entre 50 et 150 μm) (Table III.2). La granulométrie de la poudre n'a pas d'impact sur la nature des phases formées. La granulométrie de la poudre de carbure de titane affecte cependant les propriétés d'usinage du massif obtenu après frittage naturel. Dans le cas d'une granulométrie élevée, l'échantillon est nettement plus friable qu'avec une poudre de carbure de titane fine. Afin de faciliter l'usinage et donc d'éviter l'incorporation possible d'impuretés lors de la réduction en poudre des échantillons, le carbure de titane avec une granulométrie comprise entre 50 et 150 μm a été choisi pour la voie de synthèse indirecte.

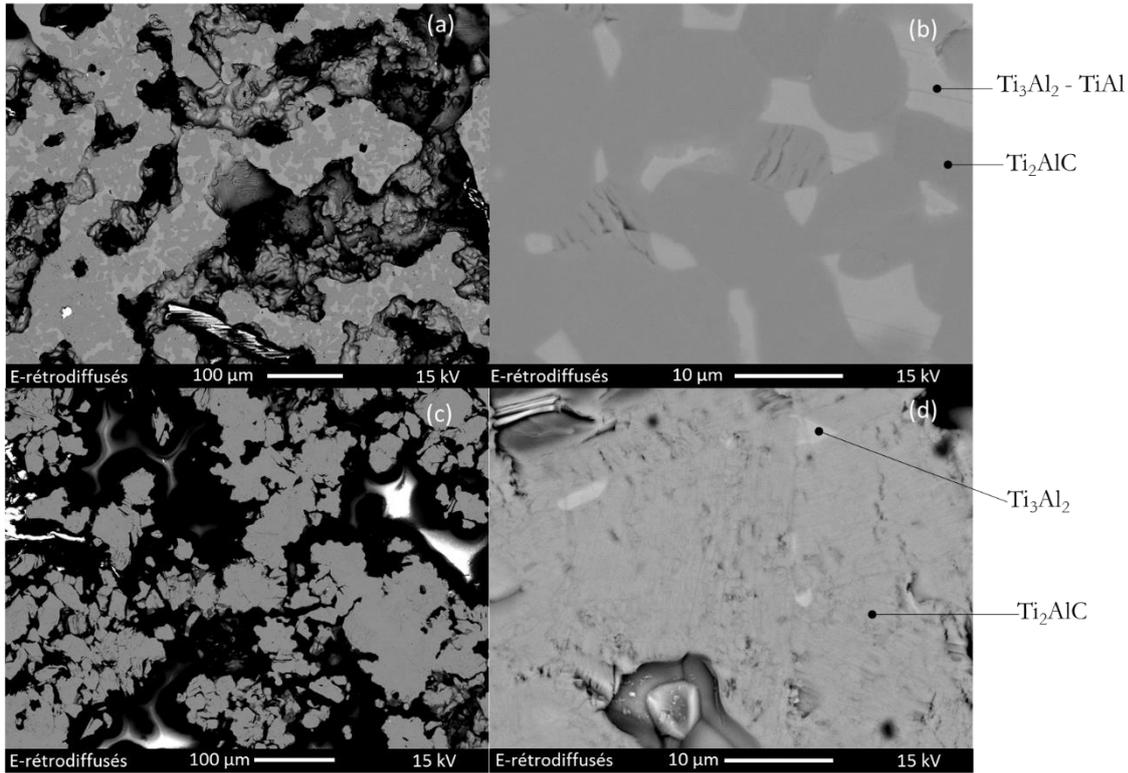


Figure III.23 : Micrographies MEB-FEG en mode électrons rétrodiffusés après frittage naturel à 1500°C pendant 4h ; (a) Composition 1,15Ti + 1,05Al + 0,85TiC_{0,91} – Vue d’ensemble ; (b) Composition 1,15Ti + 1,05Al + 0,85TiC_{0,91} – Observation à plus fort grandissement ; (c) Composition 1,07Ti + 1,05Al + 0,93TiC_{0,91} – Vue d’ensemble ; (d) Composition 1,07Ti + 1,05Al + 0,93TiC_{0,91} – à plus fort grandissement.

II.1.2. Optimisation des paramètres de frittage naturel

Les conditions expérimentales des traitements thermiques de frittage naturel ont été choisies en fonction des résultats des travaux antérieurs menés par M. Leprêtre (Table III.11).

Table III.11 : Différentes conditions expérimentales de frittage naturel utilisées pour produire la phase MAX Ti_2AlC

Matériaux	Rampe	Durée Palier	Température	Atmosphère
1,07Ti + 1,05Al + 0,93TiC _{0,91}	10°C/min	4 h	1550°C	Argon
1,07Ti + 1,05Al + 0,93TiC _{0,91}	10°C/min	2 h	1550°C	Argon
1,07Ti + 1,05Al + 0,93TiC _{0,91}	10°C/min	4 h	1500°C	Argon

L’analyse des diffractogrammes (non présentés ici) révèle la présence de Ti_2AlC , TiC et Ti_3AlC pour les traitements de 2h et 4h à 1550°C. Les observations au MEB-FEG couplées aux analyses EDXS (Figure III.24) des échantillons traités à 1550°C pendant 4h mettent en évidence la présence de Ti_3Al aux joints de grains de la phase MAX (non détecté en DRX), des grains de Ti_2AlC stœchiométriques et d’autres appauvris en Al. Le Ti_3AlC bien que peu présent est aussi observé. Par contre, aucune trace d’alumine et de TiC n’a été observée. A nouveau, l’aspect non statistique de la microscopie électronique peut expliquer ce résultat. Par ailleurs, compte tenu de la microstructure très poreuse du matériau, le TiC pourrait être piégé dans les pores du massif et par conséquent ne pas être détecté. Pour le traitement à 1550°C, TiC et Ti_3AlC proviennent probablement de la décomposition d’une partie de la phase MAX.

Pour le traitement de 4h à $1500^{\circ}C$, les phases détectées en DRX sont Ti_2AlC , $TiAl$, Ti_3Al et TiC (Figure III.25.a). On note par ailleurs la présence de Ti_5Si_3 qui s'explique par une possible réaction entre le titane et la silice provenant du conteneur (déjà discuté pour la voie de synthèse par CIC). L'observation au MEB-FEG des échantillons ayant subi un traitement à $1500^{\circ}C$ pendant 4h (non présenté ici) met en évidence des impuretés de type Ti_xAl_y , l'absence d' Al_2O_3 et de TiC . Des traces de Si sont également détectées. Pour le traitement à $1500^{\circ}C$, la présence de $TiAl$, Ti_3Al et de TiC après analyse DRX semble montrer que la réaction est incomplète. Un essai avec une durée de traitement de 8h a été réalisé afin de le vérifier. Les résultats d'analyse DRX ont mis en évidence la présence de Ti_xAl_y et de TiC . Les analyses MEB et EDXS n'ont pas permis l'observation de ces impuretés. L'augmentation de la durée de traitement n'a pas été concluante ainsi le traitement thermique retenu sera $1500^{\circ}C$ pendant 4 heures.

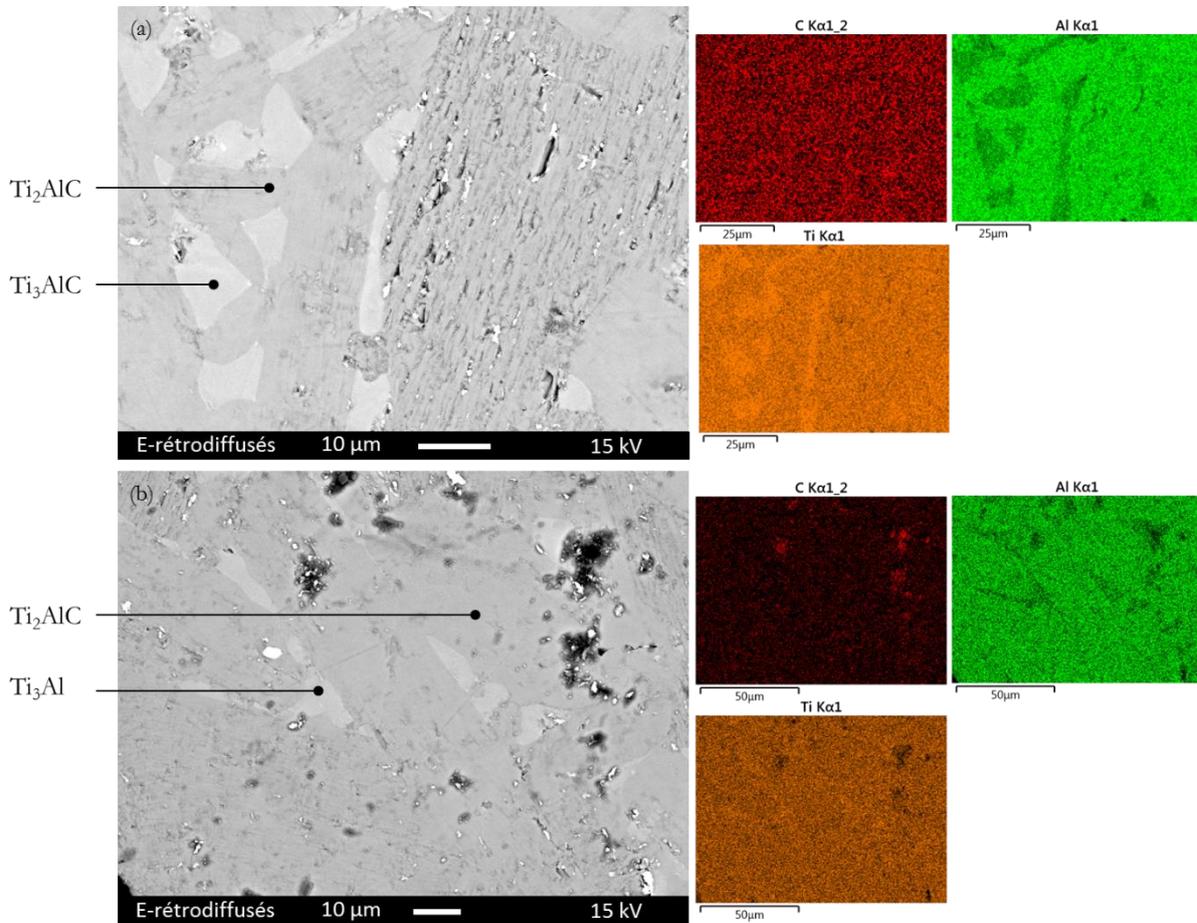


Figure III.24 : Micrographies MEB-FEG en mode électrons rétrodiffusés et cartographies X après frittage naturel à $1550^{\circ}C$ pendant 4h du mélange de poudres de composition $1,07Ti + 1,05Al + 0,93TiC_{0,91}$; (a) zone avec impuretés de Ti_3AlC ; (b) zone avec impuretés de Ti_3Al

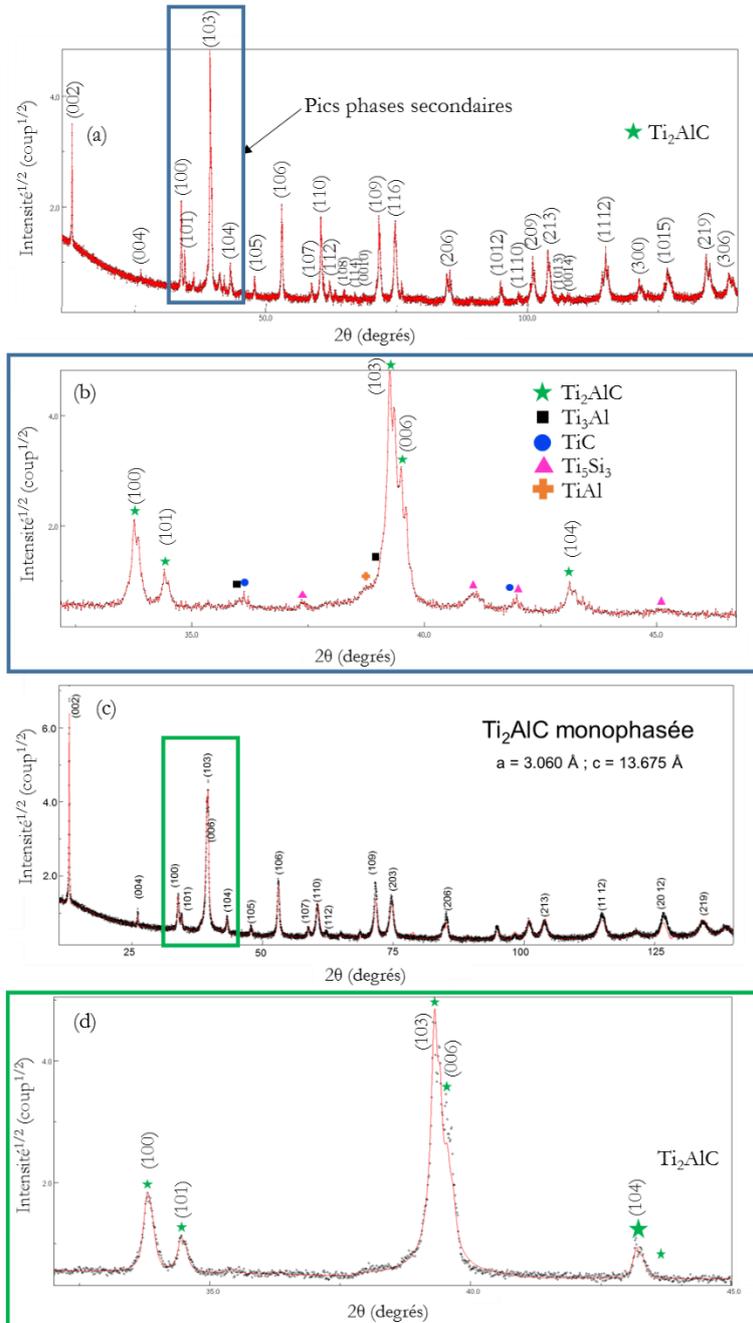


Figure III.25 : Diffractogrammes enregistrés sur les échantillons synthétisés par frittage naturel à 1500°C pendant 4h puis réduits en poudre par usinage – Composition $1,07Ti + 1,05Al + 0,93TiC_{0,91}$ (a) Analyse sur la plage angulaire 11° à 140° de la poudre issue des extrémités de l'échantillon ; (b) Zoom sur la plage angulaire 32°-45° de la poudre issue des extrémités de l'échantillon ; (c) Analyse sur la plage angulaire 11° à 140° de la poudre issue du cœur de l'échantillon ; (d) Zoom sur la plage angulaire 32°-45° de la poudre issue du cœur de l'échantillon

II.1.3. Obtention d'une poudre de phase MAX Ti_2AlC à pureté optimisée

Les analyses DRX et les observations MEB-FEG ont mis en évidence la présence des phases secondaires TiC et Ti_xAl_y après optimisation des paramètres de frittage et de la composition du mélange. Il est à noter que les analyses DRX ont été réalisées dans un premier temps sur des échantillons massifs poreux.

Après frittage naturel, le matériau poreux a été réduit en poudre par parties (en partant de ses deux extrémités et en direction du centre), puis les différentes fractions de poudres ont été analysées par DRX (Figures III.25) pour s'assurer que celles-ci contiennent peu d'impuretés avant broyage.

Une distribution non uniforme des phases secondaires TiC , Ti_xAl_y et Ti_5Si_3 sur la hauteur de l'échantillon cylindrique a été mise en évidence (Figures III.25.a et III.25.c). Les positions angulaires des pics les plus intenses caractéristiques de ces impuretés sont comprises entre 32° et 45° . Ainsi, afin de limiter le temps d'acquisition nécessaire pour vérifier ou infirmer la présence de telles impuretés, des analyses DRX ont été effectuées dans la plage angulaire $32^\circ - 45^\circ$ (Figures III.25.b et III.25.d). Aux extrémités de l'échantillon en contact avec le conteneur pyrex, les différentes phases en présence sont majoritairement la phase MAX Ti_2AlC puis les phases secondaires TiC , Ti_3Al , $TiAl$ et Ti_5Si_3 (Figure III.25.b.). La présence de TiC est considérée comme critique pour la tenue à l'oxydation du matériau, comme énoncé en début de chapitre. Le lot de poudre analysée incriminé est donc non utilisable pour la suite de l'étude. La poudre obtenue à partir du cœur de l'échantillon contient du Ti_2AlC et potentiellement quelques impuretés de Ti_xAl_y (d'après la figure III.25.c). En effet, les pics les plus intenses caractéristiques des impuretés Ti_xAl_y sont confondus avec les pics (103) et (006) de la phase MAX et par conséquent difficilement détectables. C'est cette partie de l'échantillon qui sera conservée pour être broyée.

II.1.4. Conclusion

La première étape de la synthèse indirecte de Ti_2AlC massif à petits grains se révèle être une étape critique du processus. En effet, malgré l'optimisation de la composition du mélange réactionnel et des paramètres de frittage (Table III.12), le massif friable ne peut pas être réduit en poudre dans son intégralité. Il faut extraire les parties de l'échantillon situées aux extrémités (ce qui représente les $2/3$ de l'échantillon) afin de s'affranchir d'impuretés de type TiC et Ti_xSi_y détectées par analyse DRX, avant de passer à la seconde étape du processus d'élaboration.

Table III.12 : Récapitulatif des paramètres d'élaboration de la phase MAX Ti_2AlC synthétisée par frittage naturel

Matériaux	Rampe	Durée Palier	Température
$1,07Ti + 1,05Al + 0,93TiC_{0,91}$	$10^\circ C/min$	4 h	$1500^\circ C$

II.2. Broyage de la poudre de Ti_2AlC

II.2.1. Choix du cycle de broyage

La seconde étape lors de la synthèse indirecte de Ti_2AlC massif à grains fins est le broyage de la poudre de Ti_2AlC à pureté optimisée sélectionnée par analyse DRX. A l'issue de cette seconde étape, il nous faut obtenir une poudre ayant les grains les plus petits possibles sans introduire d'impuretés.

Pour cela, dans un premier temps, il a été envisagé d'effectuer un broyage vibratoire continu. Trois conditions de broyage différentes ont été testées afin de réduire la taille des grains de phase MAX. Deux broyages ont été réalisés avec un R_{bp} égal à 7 et avec des durées de broyage de 20 et 30 minutes. Un broyage moins intense avec un R_{bp} égal à 5,5 et avec une durée de broyage de 10 minutes a aussi été réalisé. Pour rappel, R_{bp} représente le rapport de la masse des billes sur la masse de la poudre introduite.

Les poudres ainsi broyées ont été analysées au granulomètre laser en voie humide (Coulter LS100) afin de connaître la distribution en taille des particules (Table III.13). Pour ce faire, la poudre est dispersée au sein d'une solution triton x 100 diluée 100 fois à l'eau distillée. Le triton x 100 est un tensioactif qui joue le rôle de dispersant afin de limiter la formation d'agrégats et de favoriser une ségrégation lente de la poudre après introduction dans la solution.

De manière générale, l'utilisation d'un granulomètre laser est adaptée à l'étude de particules sphériques, or la phase MAX présente des grains très anisotropes. Ainsi, l'analyse de la distribution en taille nous permet simplement de comparer les échantillons en fonction des conditions de broyage utilisées.

Table III.13 : Résultats des analyses granulométriques réalisées sur les échantillons broyés issus du mélange $1,07Ti + 1,05Al + 0,93TiC_{0,91}$ fritté à $1500^{\circ}C$ pendant 4h

Conditions de broyage	Nombre de modes	Position des modes (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
$R_{bp} = 7 ; 30 \text{ min}$	2	2 et 30	3,6	11,8
$R_{bp} = 7 ; 20 \text{ min}$	1	6	6,3	18,5
$R_{bp} = 5,5 ; 10 \text{ min}$	2	6 et 20	8,6	31,2

Les poudres broyées avec une durée de broyage de 30 et 10 minutes présentent 2 modes. Les distributions bimodales obtenues pourraient être liées à :

- l'agglomération des grains au cours de l'analyse du fait de la mauvaise dispersion des grains de poudre au sein du liquide,
- l'existence de grains pour lesquels le broyage a été moins efficace.

Les résultats D_{50} et D_{90} pour la distribution monomodale du test avec un R_{bp} égal à 7 pour une durée de 20 minutes mettent en évidence une distribution granulométrique relativement large. Pour une durée de broyage de 30 minutes, D_{90} devient plus faible et la distribution granulométrique moins étendue. Ces observations permettent donc de favoriser l'hypothèse d'une mauvaise dispersion de la poudre dans la solution injectée dans le granulomètre.

Dans le cas d'un broyage peu intense R_{bp} égale à 5,5 pour une durée de 10 minutes, une distribution bimodale nettement plus large est observée. Le caractère bimodal peut dépendre des deux hypothèses formulées ci-dessus.

Il convient par la suite de caractériser les poudres broyées afin d'identifier les phases en présence par DRX et ainsi de vérifier l'impact du broyage sur la pureté de ces poudres. Le diffractogramme de l'échantillon broyé 10 minutes avec un R_{bp} égal à 5,5 indique la présence de Ti_2AlC , Ti_5Si_3 et TiC (Figure III.26). Les diffractogrammes enregistrés sur les poudres broyées *via* les deux autres conditions de broyage plus intenses ($R_{bp} = 7, 20$ et 30 min) révèlent quant à eux l'apparition d'une nouvelle phase, l'alumine Al_2O_3 (Figure III.27). La présence de TiC après broyage, absent dans la poudre non broyée analysée par DRX, laisse supposer que le broyage est trop énergétique et qu'une partie de la phase MAX pourrait s'être décomposée. De plus, la présence d'alumine après broyage laisse supposer que les échauffements engendrés lors du broyage réalisé sous air ambiant induisent une oxydation partielle de la phase MAX ou des impuretés Ti_xAl_y potentiellement présentes dans la poudre. Un broyage vibratoire séquentiel sera donc préféré afin d'optimiser la pureté des poudres broyées (Chapitre II I.2.2). La présence de Ti_5Si_3 après broyage semble montrer que les précautions prises lors du choix de la poudre avant broyage ne sont pas toujours suffisantes. Il semble donc nécessaire, quel que soit l'échantillon, de tester la poudre après broyage en utilisant la méthode utilisée avant broyage (plage angulaire d'analyse DRX $32-45^\circ$) afin de s'assurer d'une pureté satisfaisante avant densification.

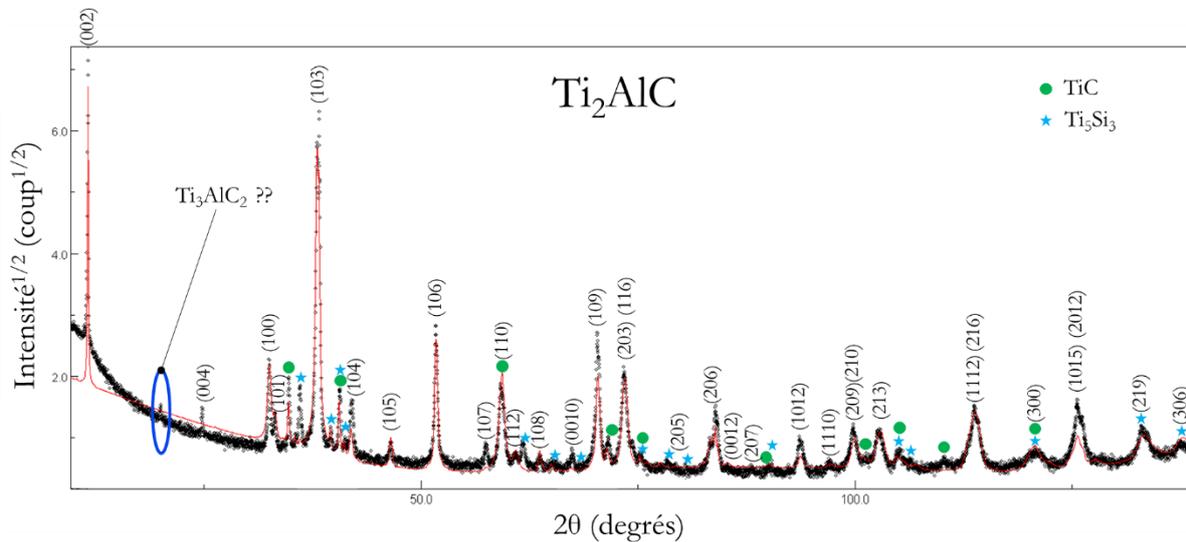


Figure III.26 : Diffractogramme et affinement Rietveld réalisé sur un échantillon de Ti_2AlC fritté à $1500^\circ C$ pendant 4h à partir d'un mélange de poudres de composition $1,07Ti + 1,05Al + 0,93TiC_{0,91}$ après broyage (Broyeur vibratoire, $R_{bp} = 5,5$ pendant 10 min).

Plusieurs broyages séquentiels ont été réalisés de manière à limiter les échauffements induisant la présence de phases secondaires. Le R_{bp} fixé à 5,5 correspond à l'introduction d'environ 1,5 grammes de poudre de Ti_2AlC pour trois billes en agate de diamètre 10 mm dans une jarre en carbure de tungstène. Seul l'impact de la durée de broyage effectif sera analysé. Les différentes conditions de broyage séquentiel étudiées sont reportées dans la table III.14. Les poudres broyées sont ensuite analysées par DRX afin de vérifier l'apparition éventuelle de phases secondaires.

Table III.14 : Conditions expérimentales du broyage vibratoire séquentiel. R_{bp} est fixé à 5,5.

Cycle de broyage	Nombre de cycle	Durée broyage effectif (min)	Durée totale (min)
2 min ON – 6min OFF	15	30	120
5 min ON – 5 min OFF	12	60	120
5 min ON – 5 min OFF	9	45	90

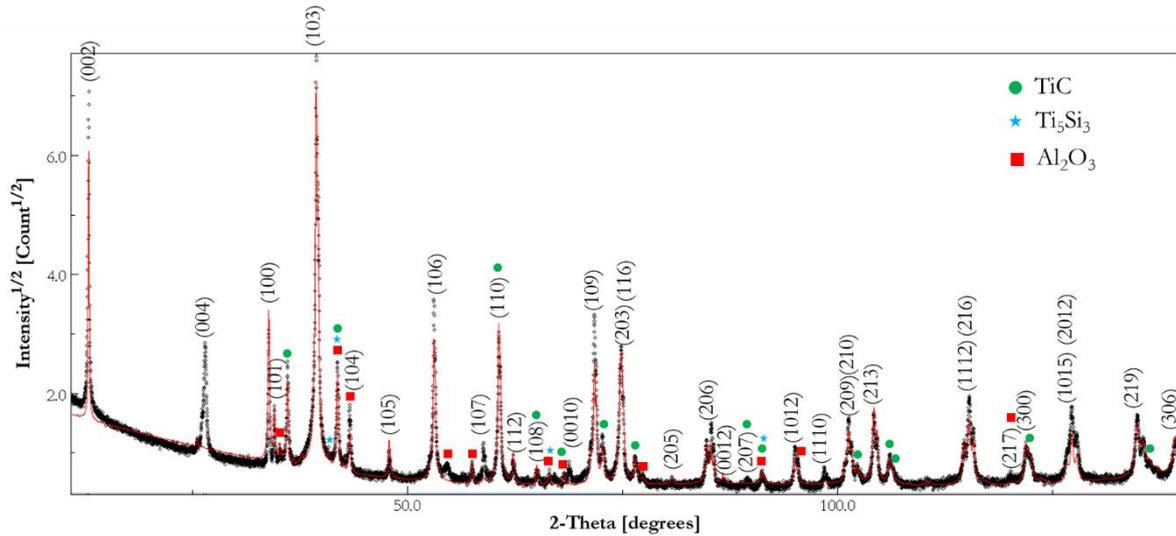


Figure III.27 : Diffractogramme et affinement Rietveld réalisé sur un échantillon de Ti_2AlC fritté à $1500^{\circ}C$ pendant 4h à partir d'un mélange de poudres de composition $1,07Ti + 1,05Al + 0,93TiC_{0,91}$ après broyage (Broyeur vibratoire, $R_{bp} = 7$ pendant 30 min)

Les analyses DRX montrent l'apparition de la phase TiC sur les diffractogrammes réalisés après 45 et 60 minutes de broyage effectif (Figure III.28). L'alumine n'est plus détectée après un broyage séquentiel quelle que soit la durée de broyage. Seul le broyage ayant une durée effective de 30 minutes semble être satisfaisant car il n'induit pas de phases secondaires à la précision de la DRX. Le cycle de broyage retenu est donc celui correspondant à un broyage de 30 minutes en séquentiel. Il apparait compliqué de vérifier la stœchiométrie en carbone de la phase MAX par affinement de Rietveld avant et après broyage. En effet, la variation de la position angulaire des pics de diffraction est relativement faible. Le paramètre de maille est donc légèrement impacté. Or, contrairement au TiC, la structure de la phase MAX est plus complexe. Il est donc bien plus complexe d'évaluer l'impact de la stœchiométrie en carbone sur le paramètre de maille. Il est donc préférable d'utiliser d'autres méthodes de dosage élémentaire plus précises et mieux adaptées afin de vérifier si le broyage induit une variation de stœchiométrie en carbone au sein de la phase MAX. La taille des cristallites et la pureté des poudres de Ti_2AlC broyées seront déterminées et discutées par la suite.

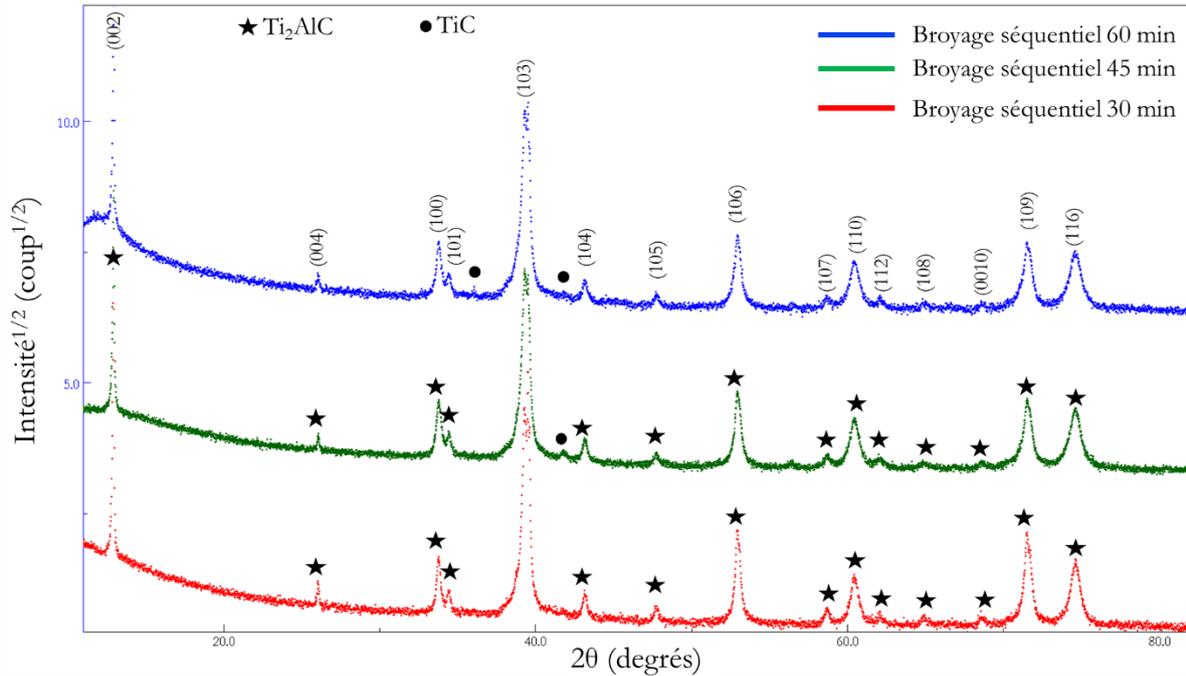


Figure III.28 : Diffractogrammes et affinements de Rietveld enregistrés sur les échantillons de Ti_2AlC frittés à $1500^{\circ}C$ pendant 4h à partir d'un mélange de composition $1,07Ti + 1,05Al + 0,93TiC_{0,91}$ puis broyées séquentiellement en utilisant différents cycles.

II.2.2. Taille des cristallites et pureté des poudres de Ti_2AlC broyées

La taille des cristallites a été déterminée par affinement de Rietveld des diffractogrammes. Celle-ci caractérise l'efficacité du broyage et tend à diminuer au cours d'un broyage (Table III.15).

Table III.15 : Résultats des affinements de Rietveld réalisés sur les diffractogrammes avant et après broyage séquentiel de 30 min.

Paramètres	Poudre Ti_2AlC non broyée	Poudre Ti_2AlC broyée 30 min séquentiel
a (Å)	3,061	3,062
c (Å)	13,675	13,673
Réajustement en z	0	0,511
Taille (Å)	1724 (± 50)	542 (± 3)
Taux microdéformation	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Le broyage a permis de diviser la taille des cristallites par trois environ. Nous pouvons aussi noter que la poudre broyée présente un taux de microdéformation beaucoup plus élevé (environ 3 ordres de grandeur). Cette augmentation du taux de microdéformations est un phénomène intrinsèque à la technique de broyage au cours de laquelle la poudre est soumise à différents types de contraintes mécaniques (chocs, compression, abrasion...) répétées.

Le broyage a été effectué sous air c'est-à-dire sous atmosphère oxydante. Une analyse élémentaire en collaboration avec l'IRCER de Limoges a été réalisée par spectroscopie des gaz de combustion afin de doser les éléments carbone, oxygène et hydrogène. Le dosage du carbone permet de s'assurer que le broyage n'a pas d'effet sur le taux de carbone contenu dans la phase MAX. Les analyses élémentaires de l'oxygène et de l'hydrogène permettent de mettre en évidence la formation ou non d'hydroxydes et/ou d'oxydes lors de l'étape de broyage. Les résultats obtenus et présentés dans la table III.16 sont la moyenne de 3 mesures concordantes pour chaque échantillon.

Le résultat relatif au dosage du carbone montre que le broyage n'a pas d'effet sur la concentration en carbone de la poudre. Celui-ci permet de remonter au taux de carbone contenu dans la phase

MAX avant et après broyage. Pour cela, on détermine le nombre de moles de carbone contenu dans 1 gramme de poudre de Ti_2AlC . Préalablement, on formule l'hypothèse selon laquelle la poudre est constituée uniquement de la phase Ti_2AlC . Le résultat obtenu sera alors divisé par le nombre de moles de Ti_2AlC contenues dans 1 gramme de poudre.

On obtient alors le calcul suivant :

Pour 1 g de poudre, n_C est égale à m_C/M_C soit $0,0867/12,01 = 7,225 \cdot 10^{-3}$ mol de carbone.

Pour 1 g de poudre, n_{Ti_2AlC} est égale à $1/M_{Ti_2AlC}$ soit $7,422 \cdot 10^{-3}$ mol de Ti_2AlC .

Ainsi, la stœchiométrie en carbone dans la phase MAX Ti_2AlC avant broyage est n_C/n_{Ti_2AlC} soit environ 0,97. Ce résultat est approximatif compte-tenu de la possible présence de TiC_x dans la poudre. Le même calcul réalisé après broyage conduit à une stœchiométrie égale à 0,96.

Table III.16 : Dosage des éléments O, H et C, par spectroscopie des gaz de combustion, avant et après broyage séquentiel

Essais	O	H	C	Ti_2AlC
	%m/m	%m/m	%m/m	Stœchiométrie
Ti_2AlC avant broyage	$0,58 \pm 0,03$	$0,0046 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$8,67 \pm 0,07$	$Ti_2AlC_{0,97}$
Ti_2AlC après broyage	$1,63 \pm 0,09$	$0,0293 \pm 7 \cdot 10^{-4}$	$8,56 \pm 0,04$	$Ti_2AlC_{0,96}$

Les taux d'oxygène et d'hydrogène augmentent de manière conséquente après le broyage : la fraction massique des éléments oxygène et hydrogène est multipliée respectivement par 3 et par 6 après broyage. L'augmentation de ces fractions massiques peut résulter de l'adsorption de molécules d'eau, de groupement hydroxyles et/ou d'une oxydation partielle. Le taux d'oxygène ayant drastiquement augmenté, des essais de réduction ont été réalisés afin d'obtenir une poudre exempte d'eau ou de groupements hydroxydes avant l'étape de densification. Les résultats des tests de réduction n'ont pas été concluants. La poudre après broyage ne sera donc pas réduite avant l'ultime étape de densification par frittage flash.

II.3. Densification par frittage flash de la poudre de Ti_2AlC

La densification par frittage flash de la poudre de Ti_2AlC est réalisée à l'IRCER de Limoges. Le dispositif utilisé est décrit dans le chapitre II, paragraphe I.2.3. La densification de la poudre de phase MAX obtenue a nécessité dans un premier temps une optimisation des paramètres de densification. Un plan d'expériences a permis de déterminer les paramètres optimaux tout en limitant le nombre d'essais à réaliser.

La caractérisation des matériaux massifs denses a porté sur l'analyse des phases en présence, de la microstructure (taille de grains et aspects morphologiques) et sur la mesure de la densité des échantillons. Ces analyses ont en partie été utilisées comme réponse pour le plan d'expériences.

II.3.1. Choix des paramètres étudiés et plan d'expériences

La densification par frittage flash de la poudre de Ti_2AlC obtenue après un broyage séquentiel de 30 min effectif nécessite une optimisation des paramètres de frittage, à savoir la température, la pression et la durée du palier en température. Les rampes de températures sont quant à elles fixées à $100^\circ C/min$ pour la montée en température et à $50^\circ C/min$ pour la descente en température.

Les paramètres prendront par la suite l'appellation de facteurs. Pour ces derniers, trois niveaux ont été choisis en s'appuyant sur la littérature et sur les études préliminaires réalisées à l'Institut Pprime en collaboration avec le CTTC (Centre de Transfert de Technologies Céramiques) de Limoges [20]–[22]. Les niveaux correspondent à une valeur fixe d'un facteur choisi par l'opérateur lors de la construction du plan d'expériences. Pour la température, les niveaux 1, 2 et 3 prennent les valeurs respectives de $1100^\circ C$, $1200^\circ C$ et $1300^\circ C$. Dans le cas de la pression et de la durée de palier, les conditions retenues sont 50 MPa, 75 MPa, 100 MPa et 2 min, 5 min et 10 minutes.

Le nombre d'essais nécessaires pour étudier l'influence de chaque facteur est de 3^3 soit 27 essais. Un essai de densification nécessite 2,75 g de poudre soit environ 75 g de poudre broyée pour les 27 essais. Au vu des précautions prises lors des deux étapes préliminaires à la densification, une quantité aussi importante de poudre (broyage 1,5 g / 2h) pour étudier l'ensemble des facteurs selon leur niveau n'est pas envisageable. Le plan d'expériences, décrit dans le chapitre II paragraphe I.2.3 et reporté dans la table III.17, est alors mis en place : il ne nécessite que 9 essais soit 25 g de poudre broyée de Ti_2AlC .

Le plan d'expériences a donc pour but de limiter le nombre d'essais tout en permettant de révéler l'impact des différents facteurs sur la densification de la poudre de Ti_2AlC broyée. Deux essais complémentaires ont été réalisés et ajoutés au plan d'expériences afin d'avoir une gamme de réponses plus large :

- Un essai préliminaire, appelée essai 0, a été effectué pour tester l'adéquation des paramètres de densification et donc la faisabilité du plan d'expériences (Table III.17). Cet essai constitue la réponse moyenne du plan d'expériences, c'est-à-dire la réponse pour un essai avec tous les facteurs au niveau 2 ($1200^\circ C$, 75 MPa et 5 min).
- Un essai a également été réalisé à une température plus basse, $900^\circ C$, afin d'évaluer de manière plus certaine l'impact de la température sur la microstructure (impuretés et densification). Les conditions de pression et de temps ont été choisies au niveau 2, niveau moyen du plan d'expériences, afin de favoriser l'influence de la température devant les deux autres facteurs. Il sera noté essai 10 ($900^\circ C$, 75 MPa, 5min) (Table III.17).

Table III.17 : Plan d'expériences relatif à la densification des échantillons de Ti_2AlC frittés à $1500^{\circ}C$ pendant 4h à partir d'un mélange de poudres de composition $1,07Ti + 1,05Al + 0,93TiC_{0,91}$ puis broyés séquentiellement (30 min avec 2 min ON-6 min OFF)

Essai n°	Température du palier (°C)	Pression appliquée (MPa)	Durée du palier (min)
0	1200	75	5
1	1100	50	2
2	1100	75	5
3	1100	100	10
4	1200	50	5
5	1200	75	10
6	1200	100	2
7	1300	50	10
8	1300	75	2
9	1300	100	5
10	900	75	5

II.3.2. Caractérisation des échantillons de Ti_2AlC massifs denses obtenus par frittage flash

II.3.2.a. Analyse des impuretés

Les échantillons densifiés sont caractérisés par DRX, observés au MEB-FEG couplé à l'analyse élémentaire EDXS.

Le diffractogramme des échantillons densifiés par frittage flash met en évidence la présence de deux phases MAX, Ti_3AlC_2 (en bleu) et $Ti_2AlC_{0,85}$ (en vert) (Figure III.29), quelles que soient les conditions de densification. L'analyse quantitative par affinement Rietveld révèle que la quantité de phase MAX 312 est variable d'un échantillon à l'autre du plan d'expériences, celle-ci augmentant avec la température. Il est néanmoins important de noter que l'analyse quantitative est compliquée car les deux phases MAX 211 et 312 ont des pics dont les positions angulaires sont très proches ou se superposent. Ainsi, la quantité de Ti_3AlC_2 sera estimée avec une incertitude non négligeable. D'après les analyses, le pourcentage massique de la phase Ti_3AlC_2 détectée est compris entre 1 et 5% avec une précision d'environ 1%.

Les échantillons issus du plan d'expériences ont ensuite été observés au MEB-FEG et les différentes phases en présence ont été analysées par EDXS (Figure III.30). Ces analyses mettent en évidence des variations de compositions importantes de plusieurs pourcents atomiques en aluminium, carbone et titane au sein de la phase MAX Ti_2AlC : $Ti=50\% \pm 5\%$, $C=18\% \pm 2\%$ et $Al=30\% \pm 3\%$.

Les micrographies révèlent la présence de plusieurs impuretés. Conformément aux analyses DRX (Figure III.29), une phase proche de la stœchiométrie Ti_3AlC_2 est observée au sein des différents échantillons (Figure III.30.a). Les grains équiaxes de Ti_3AlC_2 présentent des dimensions très réduites (typiquement de $1\ \mu m$ à quelques micromètres). La phase MAX 312 pourrait résulter de la réaction entre la phase MAX 211 et le TiC . Le TiC n'étant pas détecté par analyse DRX de la poudre co-broyée, celui-ci pourrait être amorphe et/ou en quantité trop faible.

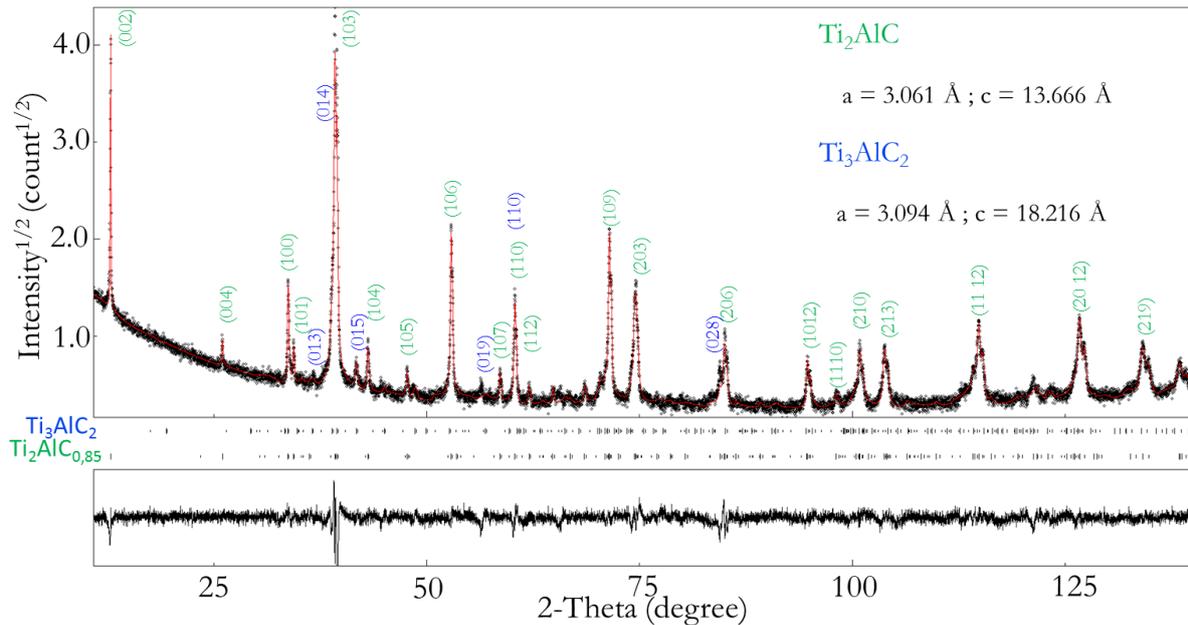


Figure III.29 : Diffractogramme et affinement Rietveld enregistrés sur un échantillon de Ti_2AlC densifié par frittage flash à $1100^{\circ}C/100\text{ MPa}/10\text{ min}$ à partir de poudre 211 broyée séquentiellement (30 min avec 2 min ON-6 min OFF). Diffractogramme représentatif de l'ensemble des échantillons densifiés par frittage flash quelles que soient les conditions de densification du plan d'expériences.

Des grains d'alumine disparates, de plusieurs centaines de nanomètres à quelques micromètres, sont observés dans tout le volume des différents échantillons issus du plan d'expériences (Figures III.30.a, b et c). Bien qu'une quantité accrue d'oxygène ait été mesurée par spectroscopie après broyage, l'alumine n'a pas été détectée par DRX dans les poudres broyées. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'elle est amorphe et/ou en trop faible quantité pour être détectée. Il nous est donc difficile de savoir si l'alumine se forme au cours de l'étape de broyage sous air ambiant et/ou au cours de la densification sous vide primaire de la poudre broyée.

Afin de statuer sur la possible oxydation au cours de l'étape de densification par frittage flash SPS, un traitement de densification sous atmosphère neutre d'argon a été réalisé à $1100^{\circ}C$ sous 50 MPa pendant 2 minutes. Les observations MEB montrent que l'alumine est présente dans l'ensemble de l'échantillon malgré un traitement sous atmosphère neutre. L'atmosphère de densification n'a donc pas une influence majeure sur la présence ou non d'alumine. Les analyses par spectroscopie des gaz de combustion ayant montré que le taux d'oxygène augmente de manière conséquente après le broyage, nous pouvons en conclure que la formation d'alumine a lieu principalement au cours de l'étape de broyage. Les tests de réduction menés sur la poudre broyée n'ayant pas été concluants, nous ne pourrions donc nous affranchir de la présence d'alumine dans les échantillons obtenus par synthèse indirecte.

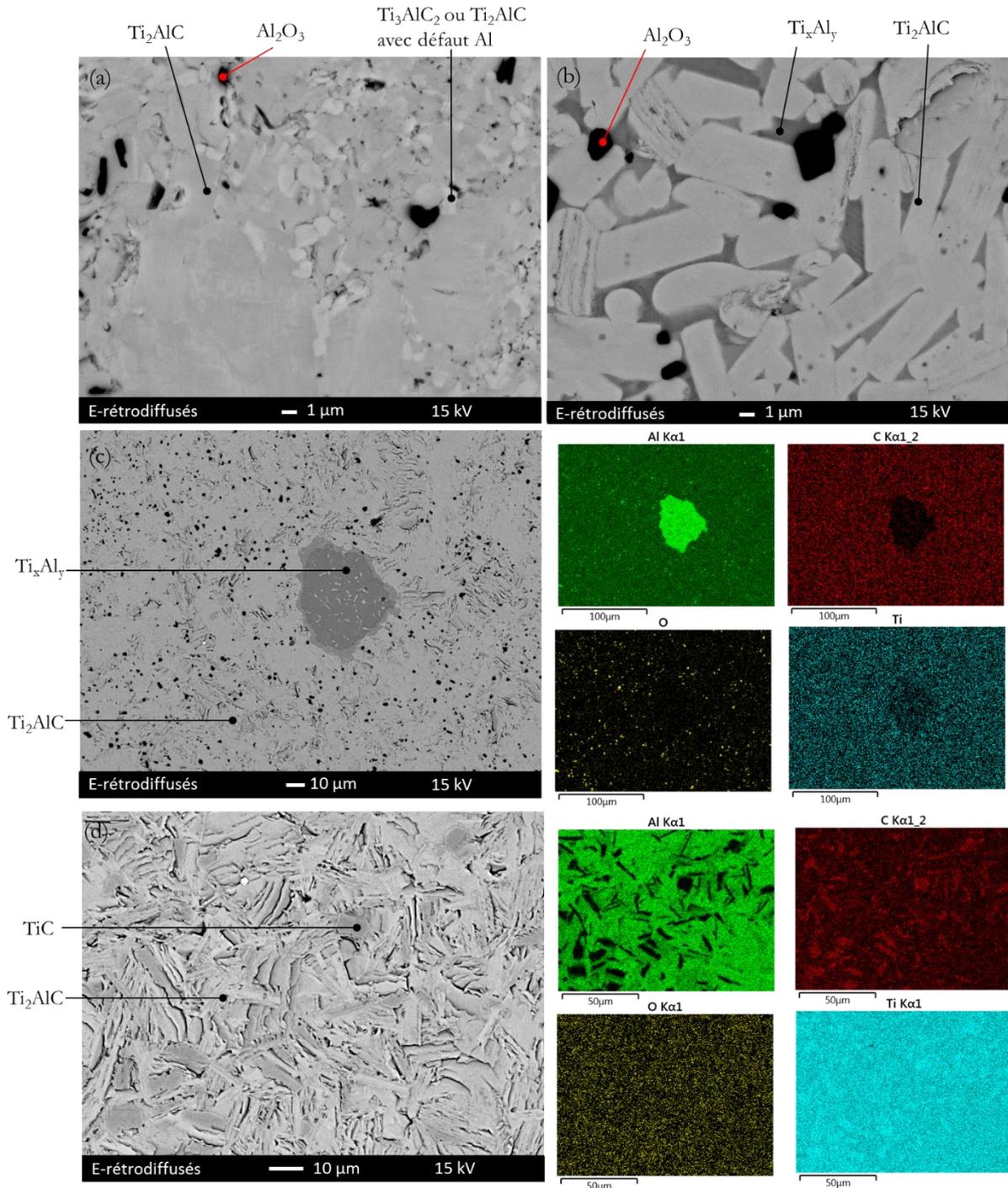


Figure III.30 : Micrographies MEB-FEG en mode électrons-rétrodiffusés et cartographies X d'échantillons de Ti_2AlC densifiés par frittage flash ; (a) Observation d'une zone dense contenant des impuretés [1100°C/75MPa/5 min] ; (b) Observation des joints de grains [1100°C/75MPa/5 min] ; (c) Observation et cartographies d'une zone étendue d'intermétallique [1100°C/75MPa/5 min] (d) Observation et cartographies de zones riches en carbure de titane [1300°C/75MPa/2 min].

Bien que non détectée par DRX (Figure III.29), la présence d'impuretés de type Ti_xAl_y a été mise en évidence dans la quasi-totalité des échantillons. Seules les observations relatives à l'essai 8 (1300°C/75 MPa/2 min) ne révèlent pas la présence d'intermétalliques (Figure III.30.d). Ces derniers sont détectés au sein de zones contenant majoritairement des petits grains de Ti_2AlC , et au niveau des joints de grains, comme dans le cas de la synthèse par compression isostatique à

chaud (Figure III.30.b). Les intermétalliques peuvent aussi former des zones de plus grande dimension (Figure III.30.c). Il est important de noter que les intermétalliques $Ti_{0,4}Al_{0,6}$ et $TiAl_2$ analysés par EDXS sont des phases riches en aluminium dites alumino-formeuses. Ces intermétalliques ne sont donc pas rédhibitoires pour la suite des travaux.

La non détection des intermétalliques en DRX peut s'expliquer par :

- une quantité insuffisante de Ti_xAl_y ,
- la présence d'intermétalliques Ti_xAl_y amorphes,
- le fait que les pics caractéristiques des intermétalliques soient confondus avec ceux des phases MAX Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 présentes en quantité majoritaire.

Ces impuretés de type Ti_xAl_y sont vraisemblablement issues de l'étape de synthèse par frittage naturel et/ou de l'étape de broyage bien que non détectées en DRX (Figure III.25.c et III.28). En effet, les observations réalisées sur les massifs poreux obtenus par frittage naturel ont révélé la présence de Ti_xAl_y (Figure III.23.d). Ces intermétalliques pourraient également constituer des intermédiaires de réaction. Il est donc raisonnable de penser que la poudre broyée contient des intermétalliques.

Des traces de fer ont aussi été mises en évidence. Ces impuretés, toujours localisées sur le pourtour des intermétalliques Ti_xAl_y , apparaissent lors de l'étape de réduction du fritté de Ti_2AlC poreux en poudre grossière (utilisation d'une lime en acier) en amont de l'étape de broyage.

La présence de TiC_x sous-stœchiométrique en carbone avec une teneur en carbone de l'ordre de 40% at. (40% at. par EDXS, 41,5% at. par analyse Rietveld) a été détectée par DRX (Figure III.31) et analysée par EDXS (Figure III.30.d) uniquement pour les essais 7 et 8 du plan d'expériences réalisés à 1300°C [23, 24]. D'après les observations MEB, les grains de TiC_x ont une microstructure lamellaire (figure III.30.d) proche de celle observée pour la phase MAX Ti_2AlC . TiC_x sous-stœchiométrique en carbone pourrait ainsi provenir de la décomposition de la phase MAX Ti_2AlC à haute température.

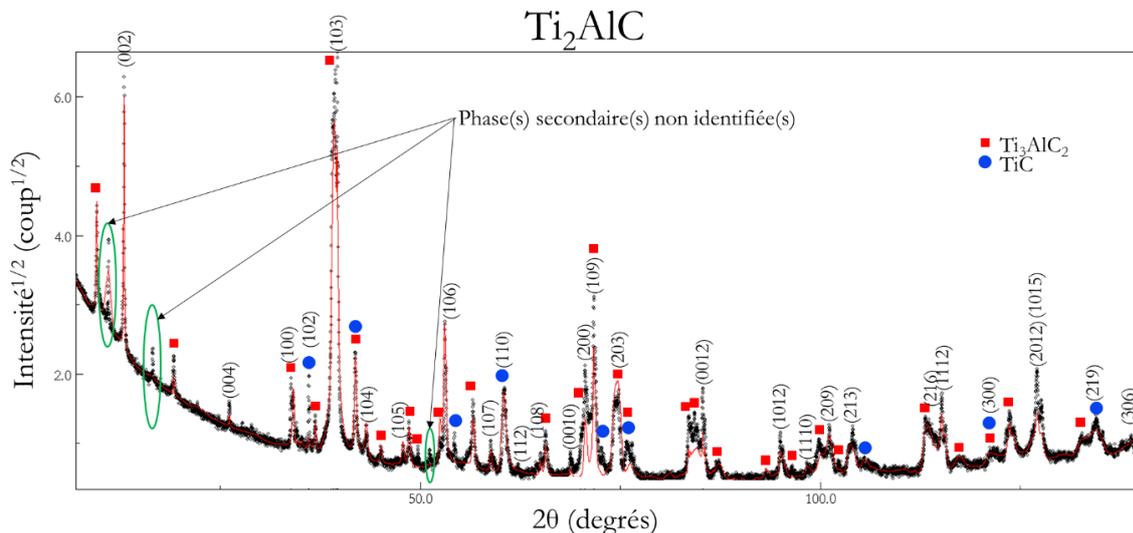


Figure III.31 : Diffractogramme et affinement Rietveld correspondant enregistrés sur un échantillon de Ti_2AlC densifié par frittage flash à 1300°C/50 MPa/10 minutes à partir de poudre 211 broyée séquentiellement (30 min avec 2 min ON-6 min OFF)

II.3.2.b. Densité relative

La caractérisation des échantillons de phase MAX densifiés par frittage flash a révélé la présence de nombreuses impuretés (cf II.3.2.a). De plus, les quantités des différentes impuretés ne sont pas connues. La densité relative des échantillons sera donc calculée en réalisant le rapport entre la densité après synthèse indirecte (masse de l'échantillon divisée par le volume apparent) et la densité réelle (densité mesurée par pycnométrie hélium dans l'hypothèse d'une porosité fermée nulle). Des écarts significatifs sont observés suivant les conditions expérimentales des traitements de densification (Table III.18). Ces variations mettent en évidence que l'essai 3 (1100°C/100 MPa /10 min) permet d'obtenir la densité relative la plus élevée (environ 98%). De manière générale, les traitements de densification réalisés à plus basse température (1100°C) permettent d'obtenir des taux de densification plus élevés que les traitements réalisés à plus haute température (1300°C). Compte tenu des écarts significatifs enregistrés en fonction des paramètres de densification, la densité relative sera considérée comme un des paramètres « réponses » pertinent du plan d'expériences à partir duquel l'impact de chaque facteur devra être évalué.

Table III.18 : Densités relatives mesurées pour les échantillons issus des différents essais de densification par frittage flash

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7	Essai 8	Essai 9
Conditions	1100°C	1100°C	1100°C	1200°C	1200°C	1200°C	1300°C	1300°C	1300°C
T, P, t	50 MPa 2 min	75 MPa 5 min	100 MPa 10 min	50 MPa 5 min	75 MPa 10 min	100 MPa 2 min	50 MPa 10 min	75 MPa 2 min	100 MPa 5 min
Densité relative (%)	96,1 (± 0,1)	95,4 (± 0,2)	97,9 (± 0,2)	96,9 (± 0,2)	94,5 (± 0,1)	94,2 (± 0,1)	91,4 (± 0,5)	93,1 (± 0,2)	94,5 (± 0,2)

II.3.3. Etude des effets des facteurs et de leur réponse

Afin d'étudier les effets des différents facteurs du plan d'expériences, le choix des réponses s'est porté sur la densité relative et sur la quantité d'intermétalliques Ti_xAl_y . Les Ti_xAl_y sont riches en Al et sont par conséquent favorables à la formation d'alumine passivante au cours de l'oxydation contrairement au TiC. Il serait donc plus pertinent d'évaluer la teneur en TiC des différents échantillons. Cette impureté n'étant détectée que pour les essais 7 et 8 réalisés à 1300°C, nous ne pourrions donc la prendre en considération pour évaluer l'impact des différents facteurs température, pression et durée de palier. Bien que la présence d'intermétallique Ti_xAl_y ne soit pas critique, le but est de synthétiser une phase MAX 211 à pureté optimisée. En ces termes, évaluer l'impact des différents paramètres selon la quantité de Ti_xAl_y devient pertinent. Dans le cas de la densité relative, la réponse attendue doit être la plus élevée possible. La quantité de Ti_xAl_y devra quant à elle être minimisée.

Dans un premier temps, l'effet de chaque facteur servant à maximiser la densité relative des échantillons sera étudié. Le niveau de chaque facteur qui donnera la meilleure réponse sera choisi pour la suite de l'étude. La table III.18 reporte la densité relative en fonction de l'essai du plan d'expériences. Les facteurs A, B et C définissent respectivement la température, la pression et la durée de palier au cours de la densification par frittage SPS. Les effets des facteurs seront étudiés par la moyenne des réponses des facteurs selon chaque niveau. La différence entre la moyenne des réponses du plan d'expériences $\frac{\sum R}{N_R}$ et la moyenne des réponses des facteurs pour un niveau donné

$\frac{\sum R_{Fn}}{N_{RFn}}$ renseigne sur l'impact des facteurs en fonction de leur niveau. L'effet moyen des facteurs s'écrit :

$$\overline{E}_F = \frac{\sum R_{Fn}}{N_{RFn}} - \frac{\sum R}{N_R}$$

Avec R_{Fn} la réponse du facteur au niveau n, N_{RFn} le nombre de réponses pour le facteur considéré au niveau n, R la réponse de l'essai et N_R le nombre de réponses (nombre d'essais du plan d'expériences).

La figure III.32 représente les effets moyens des différents facteurs sur la réponse densité relative. Le facteur température (A) tend à maximiser la densité relative pour les niveaux 1 et 2. Cet effet est le plus important dans le cas du niveau 1, donc à T=1100°C. L'effet du facteur pression (B) maximise la densité relative lorsque ce dernier est au niveau 3, soit à 100 MPa. Les autres niveaux tendent à minimiser la réponse. Il est important de noter que l'effet de la pression sur la densification de l'échantillon est nettement moins important que celui de la température. Pour le facteur correspondant à la durée de maintien, le niveau 2 soit 5 min a un effet positif sur la densification contrairement aux niveaux 1 et 3.

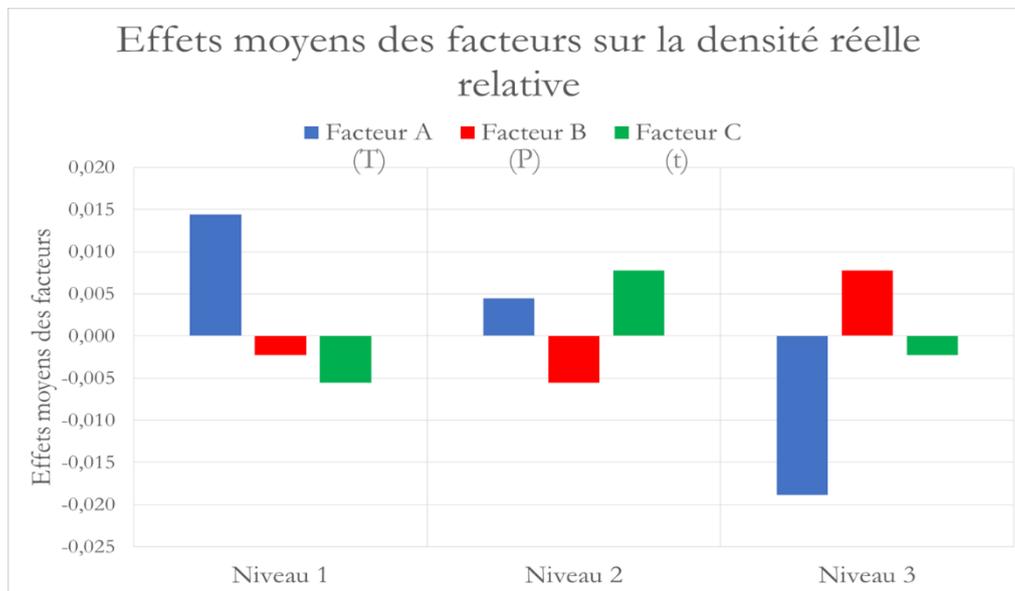


Figure III.32 : Représentation graphique des effets moyens des facteurs (A : T, B : P, C : t) sur la densité relative en fonction du niveau étudié.

En conclusion, la densité relative la plus élevée devrait être obtenue pour une densification par frittage flash réalisée à 1100°C sous 100 MPa et pour une durée du palier en température de 5 minutes. Cet essai ne correspond à aucun essai du plan d'expériences démontrant ainsi l'intérêt de ce dernier.

La même étude a été réalisée avec la réponse « teneur en Ti_xAl_y ». La réponse de chaque essai est reportée dans la table III.19. La quantité de Ti_xAl_y a été estimée par analyse d'images des micrographies obtenues pour chaque essai. Une vue d'ensemble des observations réalisées sur les différents échantillons montre des quantités de Ti_xAl_y très différentes d'un essai à l'autre (Figure III.33). L'essai 3 révèle que peu d'intermétalliques sont détectés au cœur de l'échantillon mais des zones larges de Ti_xAl_y apparaissent en périphérie de l'échantillon (Figure III.33 - Essai 3-image en insert). Ce résultat impose que la réponse indiquée dans la table III.19 résulte de la moyenne des analyses réalisées sur un minimum de 6 images à faible grandissement (x100). Ces images devront

être représentatives du cœur et de la périphérie de l'échantillon analysé. Un exemple de traitement par analyse d'images permettant de quantifier la teneur en intermétallique est présenté figure III.34.

Table III.19 : Fraction surfacique de Ti_xAl_y mesurée par analyse d'images à partir des micrographies MEB enregistrées sur les échantillons issus des différents essais de densification par frittage flash SPS (moyenne sur un minimum de 6 images à un grandissement X100)

Essai N°	A	B	C	Réponse : % surface Ti_xAl_y
0	1200°C	75 MPa	5 min	2,0
1	1100°C	50 MPa	2 min	2,1
2	1100°C	75 MPa	5 min	1,9
3	1100°C	100 MPa	10 min	0,8
4	1200°C	50 MPa	5 min	0,4
5	1200°C	75 MPa	10 min	0,8
6	1200°C	100 MPa	2 min	1,7
7	1300°C	50 MPa	10 min	0,3
8	1300°C	75 MPa	2 min	0,1
9	1300°C	100 MPa	5 min	0,5
10	900°C	75 MPa	5 min	3,7

Le même traitement sur l'effet moyen des facteurs décrit pour la réponse « densité relative » est appliqué aux réponses « % Ti_xAl_y » (Figure III.35). Le facteur A montre que la teneur en Ti_xAl_y est minimisée pour le niveau 3, soit à $T=1300^\circ C$. Par contre, une température de $1100^\circ C$ aura tendance à favoriser la formation de Ti_xAl_y . Le niveau 2 ($T=1200^\circ C$) n'a que peu d'effet sur la formation des intermétalliques. La pression a un impact peu important, quel que soit son niveau, devant les deux autres facteurs, température et temps. On note tout de même que lorsque la pression est importante (niveau 3, 100 MPa), la proportion en intermétalliques Ti_xAl_y tend à être augmentée. Les niveaux 1 et 2 (50 et 75 MPa) tendent à minimiser cette réponse. Cette minimisation semble plus importante avec la pression la plus faible, c'est-à-dire 50 MPa.

L'effet de la durée de palier (facteur C) sur la teneur en intermétalliques révèle qu'un temps de maintien en température court a tendance à augmenter la proportion de Ti_xAl_y . Au contraire, une durée longue de palier (10 minutes) tend à minimiser sa proportion. Un temps de maintien intermédiaire, niveau 2 (5 min) n'a pas d'effet sur la quantité d'intermétalliques formés.

En résumé, les effets moyens des facteurs permettant de minimiser la teneur en intermétalliques Ti_xAl_y devraient être obtenus pour un traitement de densification à $1300^\circ C$ avec une durée de palier de 10 min et une pression de 50 MPa.

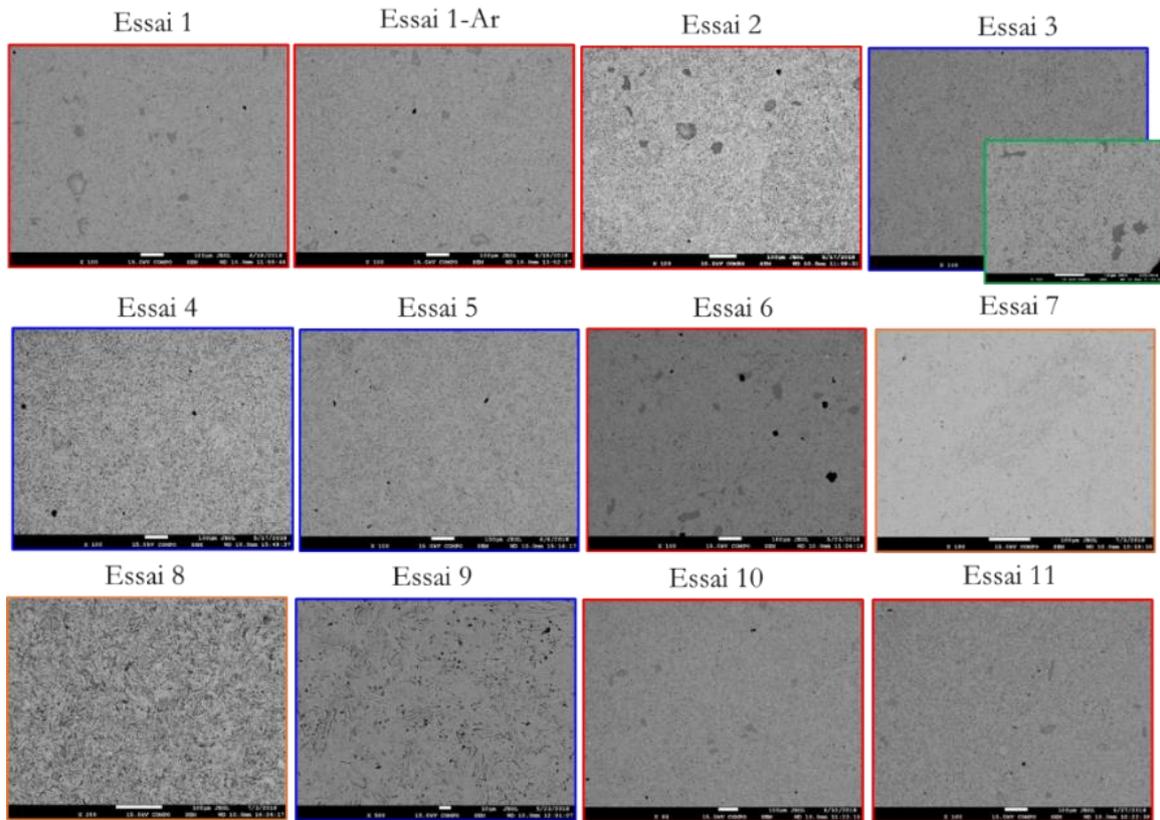


Figure III.33 : Micrographies MEB-FEG, en mode électrons-rétrodiffusés, des échantillons issus des différents essais de densification par frittage flash SPS. Image prise en périphérie de l'échantillon en vert. Images prises au cœur des échantillons ayant peu d'impuretés $Ti_{x-1}Al_y$ en bleu, quantité de $Ti_{x-1}Al_y$ importante en rouge, présence de TiC au sein des échantillons en orange.

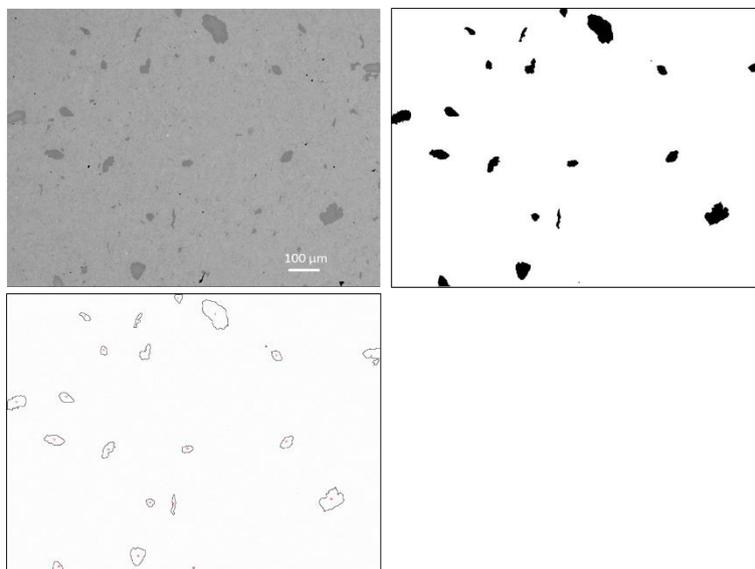


Figure III.34 : Exemple de traitement par analyse d'images permettant d'estimer la fraction surfacique de $Ti_{x-1}Al_y$

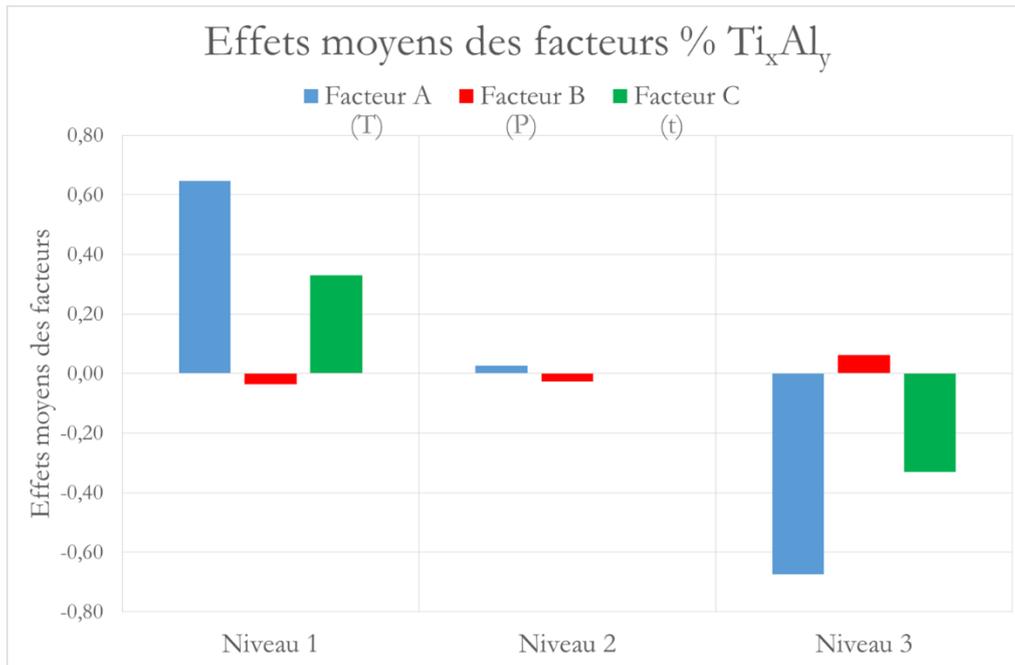


Figure III.35 : Représentation graphique des effets moyens des facteurs (A : T, B : P, C : t) sur la teneur en Ti_xAl_y en fonction du niveau étudié.

II.3.4. Conclusion sur l'élaboration des échantillons denses obtenus par frittage flash

Les échantillons densifiés obtenus par frittage flash présentent un certain nombre d'impuretés telles que de l'alumine, des intermétalliques Ti_xAl_y ($TiAl_2$), de la phase MAX Ti_3AlC_2 , et dans certains cas du carbure de titane TiC_x sous-stœchiométrique en carbone. La plupart de ces impuretés proviennent vraisemblablement de la poudre broyée utilisée pour la densification. L'alumine est présente dans tout le volume de l'échantillon sous forme de petits grains, et cela quelle que soit l'atmosphère de frittage. Cette observation traduit bien qu'un broyage vibratoire séquentiel sous air n'est pas adapté pour s'affranchir de l'introduction d'oxygène dans la poudre. Il apparaît donc qu'un broyage sous atmosphère inerte ou réductrice serait plus adéquat. Faute d'équipement, ce type de broyage ne sera pas envisagé pour la suite de l'étude. La présence de quelques impuretés d'alumine n'est pas un problème en soi car celle-ci est inerte lors de l'oxydation [8], [9], [25], [26]. Nous n'avons pas pu non plus nous affranchir de la présence d'intermétalliques Ti_xAl_y avant densification. Ces impuretés riches en aluminium tendent à former préférentiellement de l'alumine par oxydation, leur présence n'est donc pas considérée comme critique pour les études d'oxydation. Il est tout de même important de minimiser la formation de ces phases afin d'obtenir un matériau à pureté optimisée. Le TiC s'oxyde sous la forme de dioxyde de titane (Rutile TiO_2) à haute température ($T > 470^\circ C$) [2], [27]. Le TiO_2 est un oxyde non protecteur [1], TiC est donc une impureté critique à proscrire.

L'étude du plan d'expériences a mis en évidence un traitement de densification optimal différent selon la réponse prise en compte. La réponse « densité relative » met en évidence une densité relative optimale pour un traitement à $1100^\circ C$ pendant 5 minutes sous une pression de 100 MPa. La réponse « % Ti_xAl_y » est optimale pour un traitement à $1300^\circ C$ pendant 10 minutes avec une pression exercée de 50 MPa.

Un compromis doit donc être trouvé pour à la fois optimiser la densité relative et minimiser la teneur en intermétalliques. Les intermétalliques Ti_xAl_y riches en aluminium favorisent la formation

d'alumine lors de l'oxydation et leur présence, en faible quantité, n'est pas jugée critique [3]. On cherchera donc principalement à maximiser la densité relative puis à minimiser la présence de Ti_xAl_y . Afin de favoriser une densification optimale des matériaux, une température de 1100°C et une pression de 100 MPa seront choisies (Figure III.32). La durée de palier semble avoir un impact faible sur la densité mais un effet plus important sur le taux d'impuretés Ti_xAl_y . Le facteur C sera donc choisi de telle sorte à minimiser le taux d'intermétalliques. Ainsi, le choix se portera sur une durée de palier de 10 minutes.

Le cycle optimal choisi pour densifier par frittage flash, les lots d'échantillons à oxyder est le suivant : 1100°C – 100 MPa – 10 minutes.

Lors des densifications ultérieures réalisées selon les conditions mentionnées ci-dessus, la matrice s'est rompue au cours du palier en température. Par sécurité, la pression a été abaissée à 75 MPa. Ces problèmes ne se sont pas produits pendant la première campagne de densification. Après une étude menée par l'IRCER, il est apparu que certains supports en graphite (*cf* chapitre II) utilisés présentaient un léger défaut de parallélisme. La matrice carbone et les pistons sont alors contraints de manière anormale ce qui induit une rupture des pièces. Les échantillons réalisés pour les études d'oxydation seront donc densifiés par frittage flash à 1100°C avec une durée de palier et une pression respectivement de 10 minutes et 75 MPa. A noter que la phase Ti_3AlC_2 n'est pas détectée à partir des analyses DRX réalisées sur de tels échantillons. Les observations MEB-FEG ont au contraire montré l'existence d'une phase secondaire dont la composition est proche de Ti_3AlC_2 (similaire aux micrographies présentées en figure III.30.a). La quantité de cette phase secondaire n'a pas été évaluée. La caractérisation des échantillons issus de ces essais a montré des résultats similaires à l'essai 3. La densité relative des échantillons est comprise entre 97 et 98 % et le taux d'impuretés de type Ti_xAl_y est de l'ordre de 1 %. Les observations MEB-FEG couplées aux analyses EDXS mettent aussi en évidence la présence d'alumine. Le carbure de titane n'a pas été détecté par DRX, ni observé au MEB.

II.4. Caractérisation de la microstructure par analyse d'images

L'intérêt d'avoir choisi une deuxième voie de synthèse, la synthèse indirecte, est d'obtenir une microstructure plus homogène et plus fine que celle résultant de la synthèse directe par CIC.

L'analyse d'images sur les échantillons densifiés par frittage flash va nous permettre d'évaluer la distribution en taille des grains du matériau obtenu. Comme pour les échantillons élaborés par voie directe, la microstructure est analysée par MOP et par EBSD. La procédure de préparation de l'état de surface est identique à celle utilisée pour les analyses EBSD des échantillons synthétisés par CIC (Table III.7). Les clichés obtenus par MOP ne permettant pas de dissocier les différents grains par analyse d'images (Figure III.36), la caractérisation de la distribution en taille de grains des échantillons élaborés par synthèse indirecte sera uniquement assurée par analyse EBSD (Figure III.37).

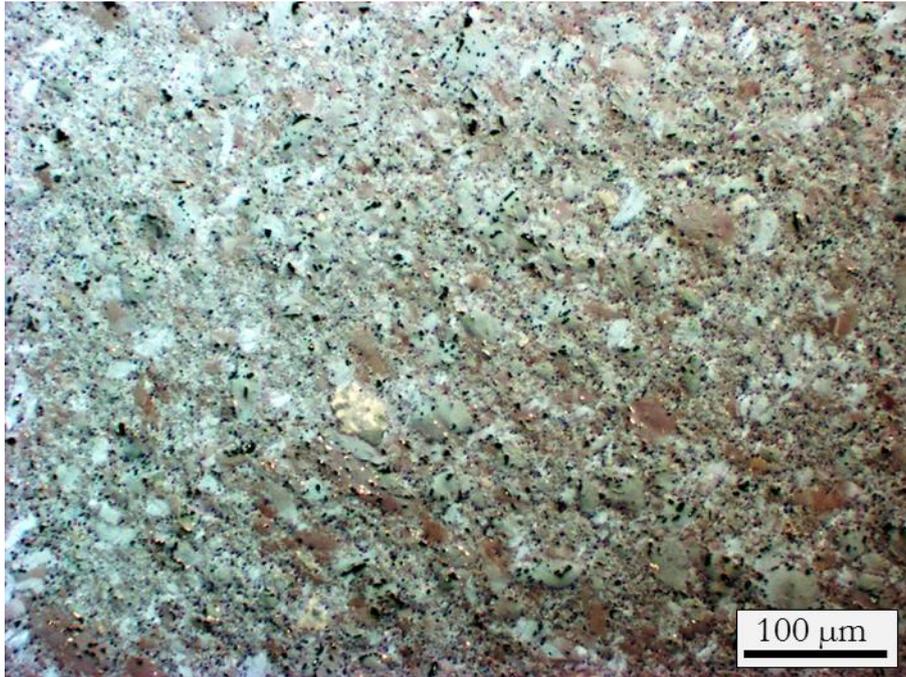


Figure III.36 : Exemple de micrographie optique en lumière polarisée de la microstructure des échantillons obtenus selon la voie indirecte (Ti_2AlC densifié par frittage flash à $1300^{\circ}C/50 MPa/10$ minutes à partir de poudre 211 broyée séquentiellement (30 min avec 2 min ON-6 min OFF)).

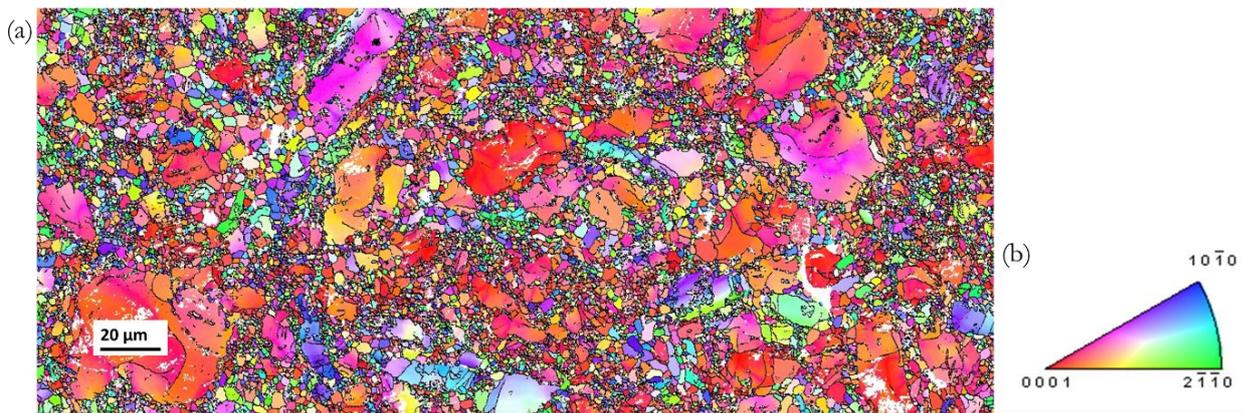


Figure III.37 : Analyse EBSD d'un échantillon de Ti_2AlC élaboré selon la voie indirecte (frittage SPS $1100^{\circ}C/75MPa/10$ min) ; (a) Cartographie d'orientation cristallographique de la phase Ti_2AlC ; (b) Figure de pôle inverse de la phase Ti_2AlC .

La micrographie présentée figure III.37 résulte du regroupement de cinq images ayant chacune un maillage hexagonal de $70 \mu m * 140 \mu m$. Ces micrographies ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL JSM 6100 EBSD par Patrick Villechaise. Les conditions opératoires utilisées sont une tension de 25 kV avec un courant de 1 nA et un pas de $0,1 \mu m$. La distribution en taille de grains est évaluée selon la méthode des diamètres équivalents. Cette méthode peut être utilisée ici car les grains présentent une morphologie quasi-équiaxe (Figure III.37). Il est important de noter que l'analyse a été effectuée dans une zone exempte d'impuretés de type Ti_xAl_y . Les résultats de la distribution en taille des grains sont représentés figure III.38. La cartographie EBSD est composée d'un total de 56 835 grains. Les traitements d'images montrent que 99,6 % des grains ont un diamètre équivalent inférieur à $4,5 \mu m$ tandis que 84,7 % des grains de la cartographie ont une taille inférieure à $0,5 \mu m$. La cartographie EBSD montre aussi l'existence de quelques grains présentant un diamètre équivalent plus important compris entre 10 et $47 \mu m$.

Deux hypothèses permettent d'expliquer la présence de grains de taille supérieure :

- Le broyage n'a pas été suffisamment efficace pour broyer tous les grains de manière homogène,
- Les grains de taille plus importante sont formés lors de la densification par frittage flash.

La première hypothèse semble la plus vraisemblable compte tenu de la courte durée de densification par frittage flash. Pour obtenir une microstructure plus homogène en termes de tailles de grains, il conviendrait de tamiser la poudre broyée avant l'étape de densification. Le tamisage n'a pas été effectué ici dans un souci de « rendement » (cf III.1 et III.2). La distribution surfacique des grains ne sera pas investiguée dans le cas des échantillons densifiés par frittage flash contrairement à ceux obtenus par synthèse directe CIC. En effet, la distribution surfacique était étudiée à partir de la méthode d'analyse d'image par MOP (non utilisée ici).

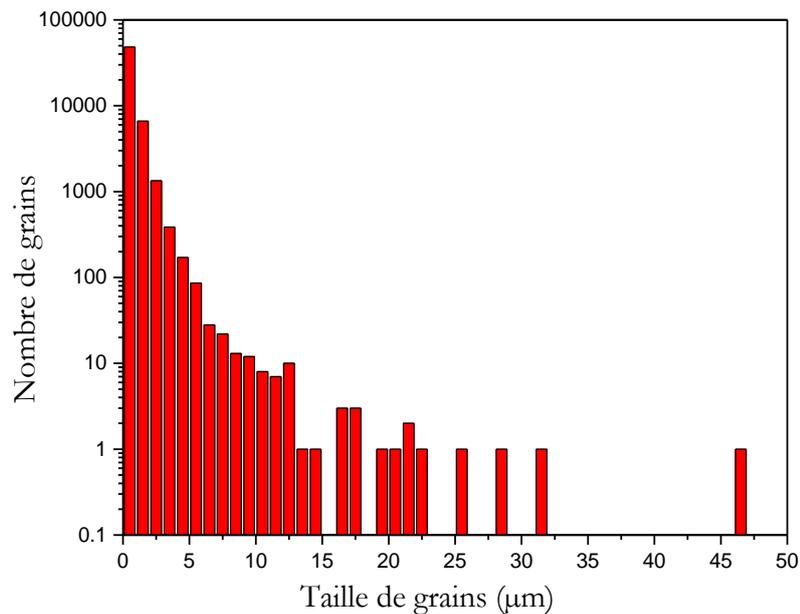


Figure III.38 : Analyse EBSD de la distribution granulométrique, en nombre, de la taille des grains d'un échantillon de Ti_2AlC synthétisé par voie indirecte (synthèse : $1500^{\circ}C/4h$, broyage : 2min ON-6 min OFF, densification par frittage flash $1100^{\circ}C/75MPa/10min$)

L'analyse EBSD permet aussi de vérifier les effets de texture illustrés par la figure de pôles et la figure de pôles inverse (Figure III.39). Ces figures montrent une forte texturation de la microstructure selon la famille de plans (0001). Cette texturation selon le plan (0001) devrait favoriser une bonne résistance à l'oxydation [16] (cf Chapitre I partie III.3).

La texturation selon le plan (0001) résulte probablement des actions de pressage uniaxial réalisées, dans un premier temps manuellement, lors de l'introduction de la poudre broyée au sein de la matrice graphite et, dans un second temps, lors de la densification par frittage flash proprement dite. Les travaux de X. Duan et *al.* [28] et de T. Lapauw et *al.* [29] viennent conforter ce résultat : ils montrent en effet une orientation préférentielle (0001) pour les échantillons de Cr_2AlC et Ti_2AlC

respectivement densifiés par frittage flash à 1250 °C/50 MPa/60 min et 1300 °C/30 MPa/5 min à partir de poudres de phase MAX.

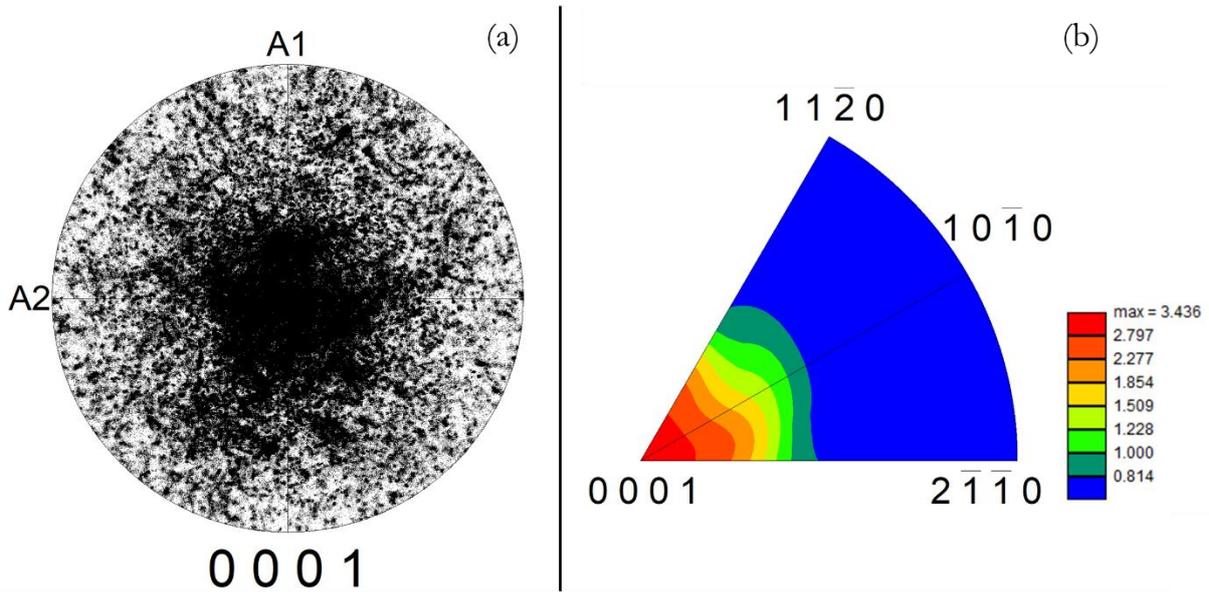


Figure III.39 : Analyse EBSD de la phase MAX Ti_2AlC densifiée par frittage flash (1100°C/75 MPa/10 min) (a) Figure de pôle de la phase MAX Ti_2AlC orientée selon la famille de plan (0001) ; (b) Figure de pôle inverse de la phase MAX Ti_2AlC .

II.5. Bilan de la synthèse indirecte d'échantillons massifs de Ti_2AlC à petits grains

La synthèse indirecte d'échantillons massifs de Ti_2AlC à petits grains a nécessité une optimisation de chacune des étapes du processus.

Lors de la première étape consistant à synthétiser la phase MAX Ti_2AlC par frittage naturel, les matériaux massifs friables ne sont pas purs à la précision des rayons X. Des impuretés de type Ti_xSi_y , Ti_xAl_y et TiC sont identifiées au sein des échantillons. Malgré l'optimisation des paramètres de frittage et de la composition du mélange (Eq III.2), ces impuretés demeurent. Les massifs poreux et friables sont ensuite réduits à l'état de poudre par usinage mécanique à l'aide d'une lime en acier. Une sélection minutieuse de la poudre a été réalisée, après analyse DRX, afin de s'assurer de la qualité de la poudre obtenue avant l'étape de broyage. En ne conservant que le cœur de l'échantillon, nous nous affranchissons des Ti_xSi_y et d'une partie du TiC . Toutefois, malgré les précautions prises lors de la sélection des poudres, des impuretés résiduelles en faibles quantités, non détectées par DRX, demeurent présentes telles que les intermétalliques Ti_xAl_y .

Le broyage vibratoire optimisé est séquentiel. Celui-ci permet de réduire les échauffements, et par conséquent, de limiter l'oxydation et/ou la décomposition de Ti_2AlC . La taille des cristallites diminue fortement lors de l'étape de broyage. Le broyage permet d'obtenir une poudre fine dont la taille de grain a été évaluée par granulométrie laser. Cette poudre fine permettra d'obtenir après l'étape de densification, un matériau massif présentant une microstructure fine. Nous avons démontré que les taux d'oxygène et d'hydrogène augmentent fortement lors du broyage. Ces éléments sont vraisemblablement présents sous forme d'hydroxydes et/ou d'oxydes (alumine). Ces impuretés ne peuvent être éliminées par un traitement de réduction successif au broyage et sont

inhérentes au broyage vibratoire sous air. Il est important de noter que les analyses DRX et les affinements Rietveld réalisés après broyage ne font apparaître qu'une diminution de la taille des cristallites et une augmentation du taux de microdéformation. En particulier, aucune décomposition ou apparition d'une nouvelle phase n'est visible, à la précision des rayons X, sur la poudre broyée.

La dernière étape est la densification par frittage flash de la poudre broyée de Ti₂AlC. L'optimisation des paramètres de frittage a été réalisée à l'aide d'un plan d'expériences. Le plan d'expériences a permis de choisir les conditions de densification optimales tout en minimisant la présence d'intermétalliques Ti_xAl_y. Après densification, le matériau obtenu présente une densité relative comprise entre 97 et 98%. Les impuretés observées après densification sont l'alumine et des zones étendues d'intermétalliques Ti_xAl_y. Ces impuretés n'étant pas rédhibitoires pour les études d'oxydation, l'optimisation des paramètres de frittage flash est validée. La microstructure de la phase MAX Ti₂AlC est constituée de 99,6 % de grains dont le diamètre est inférieur à 4,5 μm. On peut toutefois noter la présence de quelques grains de diamètre supérieur (allant jusqu'à 47 μm), ces grains provenant vraisemblablement de l'étape de broyage. Afin de s'affranchir de ces « gros » grains, un tamisage de la poudre aurait été nécessaire pour obtenir une microstructure plus homogène. Ce tamisage supplémentaire n'a pas été réalisé car le rendement associé à la production de poudre de Ti₂AlC à pureté optimisée est déjà bien faible (de l'ordre de 30 %). Par la suite, les échantillons densifiés par frittage flash seront dénommés « matériaux à petits grains ». La table III.20 reporte les différents traitements subis et les caractéristiques des échantillons denses obtenus par frittage flash après optimisation des trois étapes.

Table III.20 : Récapitulatif relatif à l'élaboration et à la caractérisation des échantillons massifs denses à petits grains obtenus par synthèse indirecte

Composition de départ	Frittage réactif/broyage/densification	Impuretés matériaux denses	Distribution en taille de grains	Densité relative réelle moyenne
1,07Ti+1,05Al+0,93TiC _{0,91}	1500°C 4h 2 min On-6 min OFF x15 1100°C 10 min 75 MPa	TiAl ₂ , Ti _{0,4} Al _{0,6} , Al ₂ O ₃ , Ti ₃ AlC ₂	0 < x ≤ 4,5 μm (99,6 %) 4,5 < x ≤ 47 μm (0,4 %)	97 - 98 %

III. Comparaison des microstructures obtenues pour les deux types d'échantillons massifs

Dans cette partie, les microstructures des échantillons massifs élaborés par les deux voies de synthèse seront comparées selon plusieurs critères. Ces critères sont la taille de grains, les impuretés présentes et la densité relative des échantillons.

III.1. Tailles de grains

L'obtention d'échantillons massifs de Ti_2AlC présentant deux microstructures très différentes en termes de tailles de grains permettra de relier ce paramètre microstructural à la résistance à l'oxydation.

Les cartographies EBSD présentées figure III.40 montrent deux microstructures nettement différentes. La microstructure obtenue lors de la synthèse directe (CIC) (Figure III.40.a) est majoritairement constituée, comme décrit dans la partie I.2.3 de ce chapitre, de grains de très grandes dimensions et de quelques grains plus petits. Les grains majoritairement non équiaxes sont décrits selon deux dimensions, la longueur et la largeur. Les grains ont une distribution en tailles relativement large : leur longueur est comprise entre 3 et 110 μm et leur largeur entre 1 et 30 μm (Table III.21). Cette hétérogénéité de la taille des grains peut s'expliquer de par la durée de la synthèse par CIC (plusieurs heures) qui implique la croissance des plus gros grains au détriment des petits [30], [31]. La microstructure est alors constituée de grains de grandes dimensions (> 100 μm en longueur) et de grains de plus petites dimensions.

Contrairement à la voie de synthèse directe, le matériau obtenu par synthèse indirecte est constitué majoritairement de petits grains équiaxes ($0 < x \leq 4,5 \mu m$ (99,6 % en nombre)) dont la taille est de l'ordre de quelques μm (Figure III.40.b et Table III.21). On remarquera aussi que la distribution en taille de grains est plus resserrée que celle résultant de la synthèse CIC. Cette observation peut s'expliquer par l'étape de broyage : celle-ci permet de réduire la taille des grains et ainsi d'homogénéiser la microstructure. Lors de l'étape de densification par frittage flash, la croissance des grains est par ailleurs très limitée car la durée du traitement thermique est courte (10 minutes).

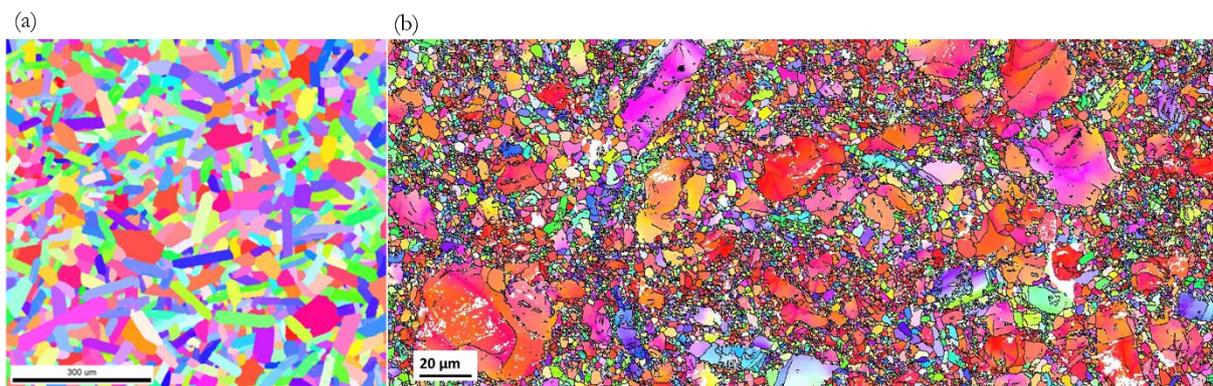


Figure III.40 : Cartographies EBSD de la microstructure des échantillons obtenus par les deux voies de synthèse ; (a) Ti_2AlC synthétisé par CIC à $1500^\circ C/4h/80 MPa$ à partir d'un mélange de poudres de composition $1,15Ti + 1,05Al + 0,85TiC_{0,91}$; (b) Ti_2AlC densifié par frittage flash à $1100^\circ C/75 MPa/10 minutes$ à partir de poudre 211 broyée séquentiellement (30 min avec 2 min ON-6 min OFF).

Les tailles de grains obtenues pour les deux voies de synthèse étant très différentes, l'influence de ce paramètre sur la résistance à l'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC pourra donc être évalué.

Table III.21 : Comparaison des distributions en tailles des grains de Ti_2AlC pour les deux voies de synthèse utilisées (CIC : $1500^\circ C/80$ MPa/4h ; frittage flash à $1100^\circ C/75$ MPa/10 minutes à partir de poudre 211 broyée séquentiellement (30 min avec 2 min ON-6 min OFF))

Distribution taille de grains CIC	Distribution taille de grains voie indirecte
Largeur : $1 \mu m \leq x < 30 \mu m$	$0 < \text{diamètre} \leq 4,5 \mu m$ (99,6 % en volume)
Longueur : $3 \mu m \leq x < 110 \mu m$	$4,5 < \text{diamètre} \leq 47 \mu m$ (0,4 % en volume)

III.2. Impuretés

Quelle que soit la voie de synthèse utilisée pour élaborer les matériaux massifs, et malgré différentes tentatives d'optimisation, des impuretés ont été identifiées.

Pour rappel, les impuretés présentes au sein des échantillons réalisés par compression isostatique à chaud sont majoritairement des intermétalliques Ti_xAl_y (proches de la stœchiométrie $TiAl$) et des traces de Ti_xSi_y (Figure III.41.b). Dans le cas de la synthèse indirecte, les impuretés sont l' Al_2O_3 , des intermétalliques Ti_xAl_y riche en aluminium (proche composition élémentaire $Ti_{0,4}Al_{0,6}$) et la phase MAX Ti_3AlC_2 (Figure III.29 et III.41.a).

Les impuretés présentes dans les échantillons diffèrent donc selon la voie de synthèse. Pour la voie indirecte, un plus grand nombre d'impuretés est à noter. Ceci peut s'expliquer par le processus d'élaboration des échantillons massifs intégrant plusieurs étapes critiques au cours desquelles des impuretés peuvent être introduites. On notera tout de même que les impuretés formées dans le cas de la synthèse indirecte ($TiAl_2$ et Ti_3AlC_2) favorisent la formation d'alumine pendant l'oxydation. La phase MAX Ti_3AlC_2 est jugée ici favorable car dite alumino-formeuse même si les travaux de thèse d'Elodie Drouelle ont montré que la phase 312 ne présente pas toujours un bon comportement en oxydation en fonction de sa microstructure [32]. Les intermétalliques $TiAl$ contenus dans les échantillons CIC ne sont pas favorables car ils conduisent, après oxydation, à la formation d'un mélange non protecteur de TiO_2 et d' Al_2O_3 [3].

Ainsi pour conclure, les impuretés contenues dans les échantillons densifiés par frittage flash semblent être plus propices à un comportement passivant en oxydation du fait d'une formation plus favorable d'alumine. Il apparaît ici une difficulté supplémentaire pour étudier l'influence de la microstructure sur la résistance à l'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC . En effet, les deux voies de synthèse conduisant à la formation d'impuretés de nature différente, il sera nécessaire de décorrélérer, si possible, l'effet des impuretés de l'effet de la microstructure.

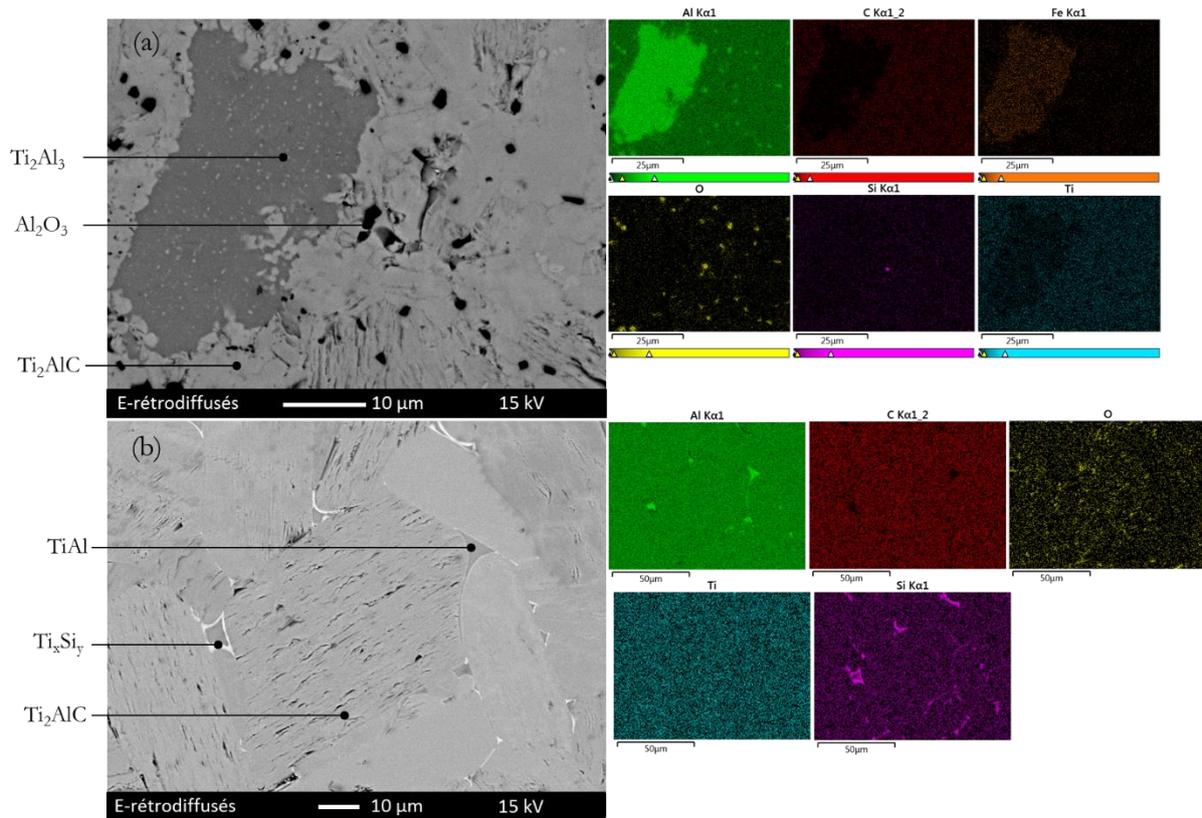


Figure III.41 : Micrographies MEB-FEG en mode électrons rétrodiffusés et cartographies X ; (a) Ti_2AlC densifié par frittage flash à $1300^\circ C/50$ MPa/10 minutes à partir de poudre 211 broyée séquentiellement (30 min avec 2 min ON-6 min OFF) ; (b) Ti_2AlC synthétisé par CIC à $1500^\circ C/4h/80$ MPa à partir d'un mélange de composition $1,15Ti + 1,05Al + 0,85TiC_{0,91}$.

III.3. Densité relative

Les densités relatives n'ont pas été calculées selon la même méthode (cf I.1.8 et II.3.2.b). Dans le cas des échantillons synthétisés par CIC, la densité relative a été calculée à partir de la densité du matériau obtenu par CIC rapportée à la densité théorique (valeur trouvée dans la littérature), alors que dans le cas des échantillons densifiés par frittage flash, la densité du matériau issu du frittage SPS est rapportée à la densité réelle mesurée par pycnométrie hélium.

Les densités relatives sont considérées comme comparables malgré la différence de méthode. En effet, les échantillons CIC sont très purs devant ceux obtenus par frittage flash ; il est donc raisonnable de considérer que la densité réelle est celle du Ti_2AlC . En supposant que les échantillons élaborés par SPS ont une porosité fermée nulle, l'erreur liée à la détermination de la densité relative est jugée acceptable.

La table III.22 récapitule les valeurs déterminées sur 3 échantillons différents pour chaque voie de synthèse. Il apparaît que l'erreur de mesure est relativement importante dans le cas des échantillons obtenus par voie directe CIC. Les échantillons densifiés par frittage flash semblent présenter une densité relative plus basse que celle obtenue par CIC. Les mesures de densité par pycnométrie hélium sur les échantillons densifiés par frittage flash lors de la campagne de production ont été réalisées à l'IRCER de Limoges. L'incertitude des mesures est plus faible en comparaison de ceux réalisés à l'institut Pprime lors du plan d'expérience ($\pm 0,1$ à $0,2$ %) (Table III.18). L'écart observé entre les deux voies de synthèse est tout de même faible, de l'ordre de 1 %. La différence de densité

relative entre les deux voies de synthèse est jugée comme non suffisante pour avoir un impact sur le comportement en oxydation de la phase MAX Ti_2AlC . L'impact du taux de porosité sur la résistance à l'oxydation ne sera donc pas étudié lors des travaux ultérieurs.

Table III.22 : Comparaison de la densité relative des échantillons synthétisés selon les deux voies (CIC : 1500°C/80 MPa/4h ; frittage flash à 1100°C/75 MPa/10 minutes à partir de poudre 211 broyée séquentiellement (30 min avec 2 min ON-6 min OFF)).

Paramètres	Densité relative Ti_2AlC CIC	Densité relative Ti_2AlC Frittage Flash
Essai 1	98,8 ± 0,8 %	97,3 ± 0,03 %
Essai 2	98,3 ± 0,8 %	97,1 ± 0,04 %
Essai 3	98,6 ± 0,4 %	97,6 ± 0,02%

Références

- [1] M. Haftani, M. Saeedi Heydari, H. R. Baharvandi, and N. Ehsani, "Studying the oxidation of Ti_2AlC MAX phase in atmosphere: A review," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 61, pp. 51–60, 2016, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2016.07.006.
- [2] S. Shimada, "A thermoanalytical study of oxidation of TiC by simultaneous TGA-DTA-MS analysis," *J. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 3, pp. 673–677, 1996, doi: 10.1007/BF00367884.
- [3] J. Dai, J. Zhu, C. Chen, and F. Weng, "High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review," *J. Alloys Compd.*, vol. 685, pp. 784–798, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.06.212.
- [4] H. J. Yang, Y. T. Pei, J. C. Rao, and J. T. M. De Hosson, "Self-healing performance of Ti_2AlC ceramic," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 17, pp. 8304–8313, 2012, doi: 10.1039/c2jm16123k.
- [5] G. M. Song, Y. T. Pei, W. G. Sloof, S. B. Li, J. T. M. De Hosson, and S. van der Zwaag, "Oxidation-induced crack healing in Ti_3AlC_2 ceramics," *Scr. Mater.*, vol. 58, no. 1, pp. 13–16, 2008, doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.09.006.
- [6] S. Li, G. Song, K. Kwakernaak, S. van der Zwaag, and W. G. Sloof, "Multiple crack healing of a Ti_2AlC ceramic," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 8, pp. 1813–1820, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.017.
- [7] H. J. Yang, Y. T. Pei, J. C. Rao, J. T. M. De Hosson, S. B. Li, and G. M. Song, "High temperature healing of Ti_2AlC : On the origin of inhomogeneous oxide scale," *Scr. Mater.*, vol. 65, no. 2, pp. 135–138, 2011, doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.03.031.
- [8] M. W. Barsoum, "Oxidation of $Ti_{n+1}AlX_n$ ($n = 1-3$ and $X = C, N$): I. Model," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 8, pp. 544–550, 2001, doi: 10.1149/1.1380255.
- [9] M. W. Barsoum, N. Tzenov, A. Procopio, T. El-Raghy, and M. Ali, "Oxidation of $Ti_{n+1}AlX_n$ ($n = 1-3$ and $X = C, N$) II. Experimental Results," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 8, 2001, doi: 10.1149/1.1380256.
- [10] S. Basu, N. Obando, A. Gowdy, I. Karaman, and M. Radovic, "Long-term oxidation of Ti_2AlC in air and water vapor at 1000-1300°C temperature range," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 2, pp. 90–96, 2012, doi: 10.1149/2.052202jes.
- [11] W. B. Yu, "Synthesis, microstructural characterization, mechanical and transport properties of $Ti_2Al(C_xN_y)$ solid solutions and their relative end-members," Thèse Université de Poitiers, 2014.
- [12] N. Zarrinfar, P. H. Shipway, A. R. Kennedy, and A. Saidi, "Carbide stoichiometry in TiC_x and $Cu-TiC_x$ produced by self-propagating high-temperature synthesis," *Scr. Mater.*, vol. 46, no. 2, pp. 121–126, 2002, doi: 10.1016/S1359-6462(01)01205-2.
- [13] B. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, ADDISON-W.E. United States of America, Massachusetts, 1957.
- [14] M. W. Barsoum, M. Ali, and T. El-Raghy, "Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN and $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$," vol. 31, no. July, pp. 1857–1865, 2000.
- [15] V. Gauthier-Brunet, T. Cabioch, P. Chartier, M. Jaouen, and S. Dubois, "Reaction synthesis of layered ternary Ti_2AlC ceramic," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 1, pp. 187–194, 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.039.
- [16] L. Xu *et al.*, "Effect of texture on oxidation resistance of Ti_3AlC_2 ," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 10, pp. 3417–3423, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.009.
- [17] S. R. Kulkarni and Amit V. Datye Kuang-His. Wu, "Synthesis of Ti_2AlC by spark plasma sintering of $TiAl$ -carbon nanotube powder mixture," *J. Alloys Compd.*, vol. 490, no. 1–2, pp. 155–159, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.10.085.
- [18] R. M. German and others, *Powder metallurgy science*, vol. 105. Metal Powder Industries Federation Princeton, NJ, 1984.
- [19] M. Li, H. Zhai, and Z. Huang, "Single phase Ti_2AlC powder synthesized from $Ti-Al-0.6\sim 0.9TiC-0.1Sn$ mixture," *Key Eng. Mater.*, vol. 512–515, no. recipe I, pp. 28–31, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.512-515.28.
- [20] W. B. Zhou, B. C. Mei, J. Q. Zhu, and X. L. Hong, "Rapid synthesis of Ti_2AlC by spark plasma sintering technique," *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 1, pp. 131–134, 2005, doi: 10.1016/j.matlet.2004.07.052.
- [21] A. Zhou, C. A. Wang, and Y. Hunag, "Synthesis and mechanical properties of Ti_3AlC_2 by spark plasma sintering," *J. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 14, pp. 3111–3115, 2003, doi: 10.1023/A:102477213910.
- [22] A. Zhou, C. an Wang, and Y. Huang, "A possible mechanism on synthesis of Ti_3AlC_2 ," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 352, no. 1–2, pp. 333–339, 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(02)00937-1.
- [23] B. Anasori, M. R. Lukatskaya, and Y. Gogotsi, "2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 2, no. 2, 2017, doi: 10.1038/natrevmats.2016.98.

- [24] A. I. Gusev, "Order – disorder transformations and phase equilibria in strongly nonstoichiometric compounds Order \pm disorder transformations and phase equilibria in strongly nonstoichiometric compounds," *Physica-Uspeski*, vol. 43, pp. 1–37, 2000, doi: 10.1070/PU2000v043n01ABEH000647.
- [25] B. Cui, D. D. Jayaseelan, and W. E. Lee, "Microstructural evolution during high-temperature oxidation of Ti_2AlC ceramics," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 10, pp. 4116–4125, 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2011.03.035.
- [26] D. J. Tallman, B. Anasori, and M. W. Barsoum, "A critical review of the oxidation of Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 and Cr_2AlC in Air," *Mater. Res. Lett.*, vol. 1, no. 3, pp. 115–125, 2013, doi: 10.1080/21663831.2013.806364.
- [27] S. Shimada and K. Mochizuki, "The oxidation of TiC in dry oxygen, wet oxygen, and water vapor," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 2, pp. 581–586, 2004, doi: 10.1023/B:JMSS.0000011514.46932.e2.
- [28] X. Duan, L. Shen, D. Jia, Y. Zhou, S. van der Zwaag, and W. G. Sloof, "Synthesis of high-purity, isotropic or textured Cr_2AlC bulk ceramics by spark plasma sintering of pressure-less sintered powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 5, pp. 1393–1400, 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.008.
- [29] T. Lapauw, K. Vanmeensel, K. Lambrinou, and J. Vleugels, "A new method to texture dense $Mn+1AX_n$ ceramics by spark plasma deformation," *Scr. Mater.*, vol. 111, pp. 98–101, 2016, doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.08.023.
- [30] D. Bernache-Assollant and J.-P. Bonnet, "Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide," *Tech. l'Ingénieur Fondam. en Chim.*, vol. 33, no. 0, p. 20, 2005.
- [31] D. Bernache-assollant, "Frittage : aspects physico-chimiques Partie 2 : frittage en phase liquide," *Tech. l'Ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2005.
- [32] E. Drouelle, "Relations microstructure, propriétés mécaniques et résistance à l'oxydation de la phase MAX Ti_3AlC_2 ," Thèse Université de Poitiers, 2017.

Chapitre IV : Etudes des mécanismes
d'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC

I. Influence de l'état de surface sur les premiers stades d'oxydation

Des essais préliminaires d'oxydation de courte durée - 2 h d'exposition à l'air à $1000^\circ C$ - ont été réalisés sur des échantillons produits par voie directe (CIC). Les observations au MEB-FEG en coupe transverse de la couche d'oxydes montrent que celle-ci diffère selon l'état de polissage de la surface de l'échantillon (Figure IV.1). En effet, aux extrémités non polies (simplement rectifiées par usinage), la couche d'oxydes épaisse (de l'ordre de la dizaine de μm) est constituée de strates de dioxyde de titane (TiO_2) et d'alumine (Al_2O_3). Les faces polies présentent majoritairement une couche d'alumine d'épaisseur de l'ordre du micron. La rugosité de surface étant très différente entre les faces polies et les bordures simplement rectifiées, il est donc primordial d'étudier l'impact de ce paramètre sur le comportement en oxydation de la phase MAX Ti_2AlC .

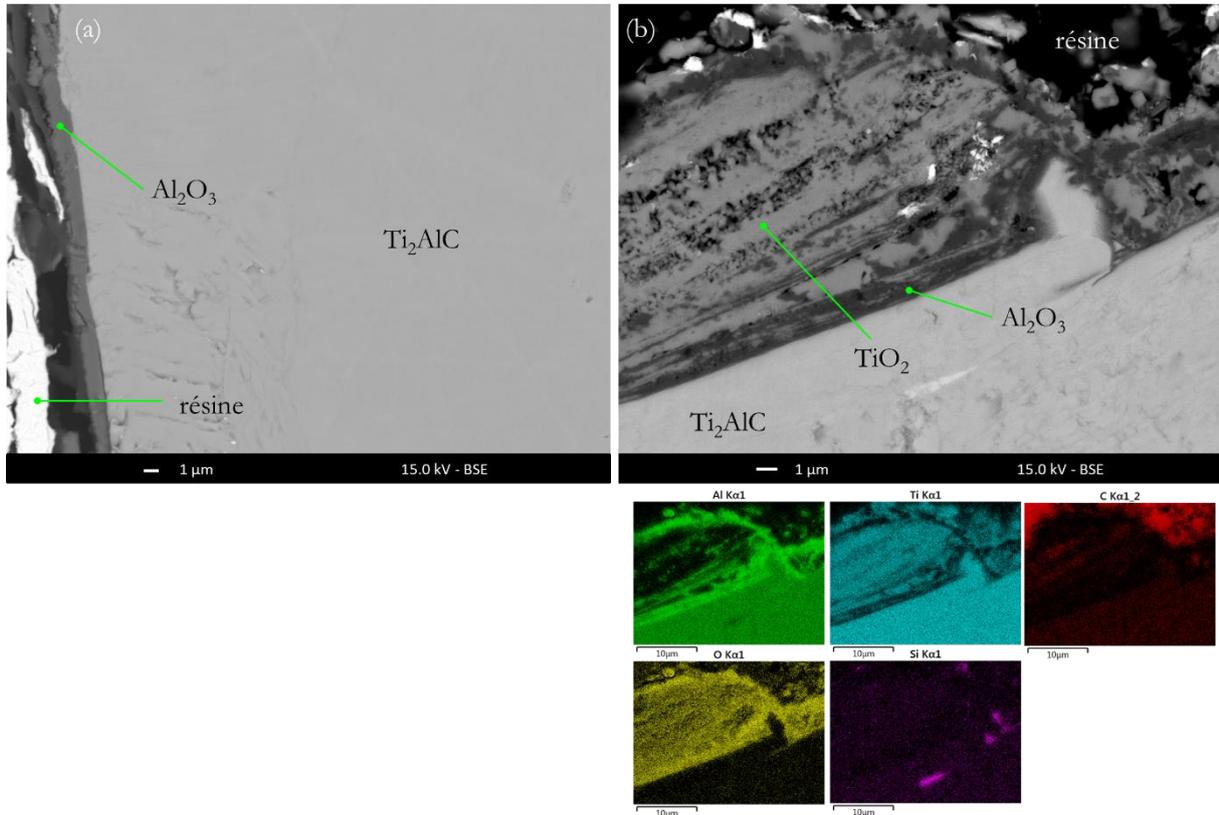


Figure IV.1 : Micrographies MEB-FEG en électrons rétrodiffusés de la coupe transverse d'échantillons de Ti_2AlC synthétisés par CIC puis oxydés sous air sec reconditionné à $1000^\circ C$ pendant 2h ; (a) Face polie ; (b) bordure rectifiée ; (c) Cartographies EDXS des éléments Al, Ti, O, Si et C de la figure IV.1.b.

I.1. Caractérisation de la rugosité de surface des échantillons selon le procédé de polissage

La rugosité de surface a été mesurée par interférométrie optique à l'aide d'un dispositif Talysurf CCI 6000. Le paramètre choisi pour estimer la rugosité de surface est la hauteur moyenne arithmétique de la surface (Sa), exprimée telle que :

$$Sa = \frac{1}{A} \iint |Z(x,y)| dx dy$$

Avec A l'aire de la surface analysée, Z la hauteur et x, y les coordonnées sur la surface.

Trois procédures de polissage différentes (table IV.1), conduisant à trois états de surface différents, ont été utilisées afin d'étudier l'effet de la rugosité sur la résistance à l'oxydation de Ti_2AlC :

- un polissage grossier avec un papier SiC P320 (grains SiC de 46 μm) dénommé pol-P320,
- un polissage intermédiaire avec un polissage jusqu'au papier SiC P1200 (grains SiC 15,3 μm) dénommé pol-P1200,
- et un polissage fin avec une finition à l'OPAN (solution neutre avec des particules d'alumine de 20 nm environ) dénommé pol-OPAN

Table IV.1 : Procédures de polissage de la phase MAX Ti_2AlC pour l'étude de l'influence de l'état de surface sur la résistance à l'oxydation.

Procédures	Vitesse rotation	Vitesse de rotation	Sens de rotation plateau-		
	plateau	échantillon	échantillon		
	150 tr/min	150 tr/min	Contraire		
Pol-P320	Durée polissage		Force appliquée		Papier SiC
	10 s		1 N		P320
Pol-P1200	Durée polissage		Force appliquée		Papier SiC
	5 min		1 N		P1200
Pol-OPAN	Durée /Force	Durée /Force	Durée / Force	Durée / Force	Durée / Force
	polissage	polissage	polissage	polissage 1 μm	polissage
	P1200	P2400	P4000	diamanté	OPAN
	5 min – 1 N	5 min – 1 N	5 min – 1 N	1h – 1 N	30 min – 1 N

Les procédures de polissage pol-P320, pol-P1200 et pol-OPAN sont les mêmes que soit la méthode de synthèse des échantillons de Ti_2AlC (voie directe ou indirecte). Il est ainsi possible de s'assurer d'un état de surface comparable indépendamment de la voie de synthèse choisie. Les mesures de rugosité surfacique des échantillons élaborés par voie directe (CIC) et indirecte (Frittage flash) sont reportées dans la table IV.2. et illustrées en figure IV.2 dans le cas d'un échantillon produit par CIC.

Table IV.2 : Rugosité de surface des échantillons de Ti_2AlC produits par synthèses directe (CIC) et indirecte (Frittage flash) - Réponse moyenne sur 3 échantillons par procédure de polissage

Etape polissage	P320	P1200	OPAN
Sa (μm) - CIC	0,51 \pm 0,03	0,14 \pm 0,02	0,04 \pm 0,01
Sa (μm) – Frittage flash	0,59 \pm 0,07	0,16 \pm 0,01	0,04 \pm 0,01

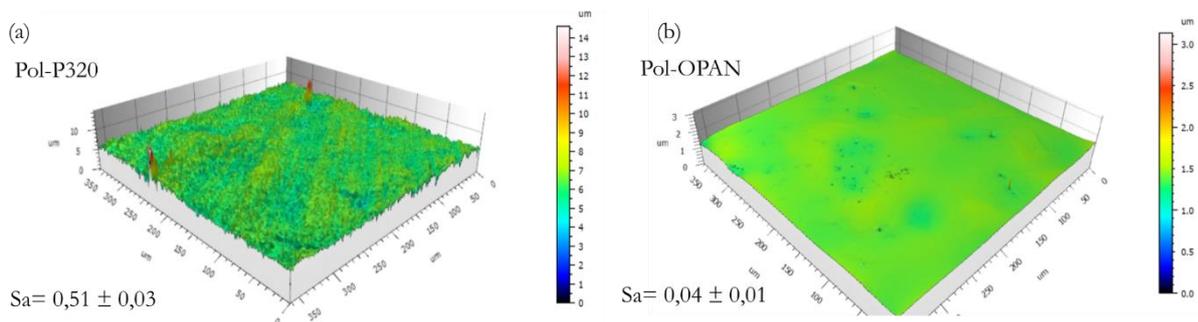


Figure IV.2 : Représentation 3D de l'état de surface d'un échantillon de Ti_2AlC produit par CIC ; (a) Échantillon poli selon la procédure pol-P320 ; (b) Échantillon poli selon la procédure pol-OPAN

Comme attendu, les résultats montrent une nette différence de rugosité surfacique selon la procédure utilisée. Il est aussi montré que la rugosité de surface obtenue est similaire quelle que soit la voie de synthèse envisagée.

I.2. Etat de surface et oxydation

Pour chaque voie d'élaboration, et en fonction de la procédure de polissage utilisée, la couche d'oxydes est caractérisée et les cinétiques d'oxydation sont analysées.

Afin d'évaluer l'impact de la rugosité, la procédure d'oxydation utilisée est la même quel que soit l'échantillon : $1000^{\circ}C/2h$ sous air sec reconstitué avec une rampe de montée en température de $40^{\circ}C/min$ sous argon.

I.2.1. Caractérisation des oxydes formés selon la rugosité de la surface

Les régions oxydées (en surface et en coupe transverse) sont observées au MEB et analysées localement par EDXS. La nature des produits d'oxydation est également déterminée par DRX.

I.2.1.a. Echantillons élaborés par CIC

Les observations MEB des surfaces oxydées pol-320 et pol-OPAN des échantillons élaborés par CIC sont présentées figure IV.3. Les observations de la surface oxydée des échantillons polis selon la procédure pol-P1200 sont similaires à celles détaillées pour les échantillons pol-OPAN. Il a donc été choisi de ne pas les présenter ici.

Sur la figure IV.3, l'alumine (Al_2O_3) est représentée par la phase en gris foncé, le dioxyde de titane (TiO_2) est la phase la plus claire et la porosité apparaît en noir. Après oxydation, tous les échantillons analysés montrent la présence d' Al_2O_3 et de TiO_2 . La figure IV.3.a révèle une quantité importante de TiO_2 (analyse EDXS) en surface des échantillons pol-P320 comparativement aux échantillons pol-OPAN. La microstructure en lamelles de la phase MAX est nettement reconnaissable sur les échantillons pol-OPAN (figure IV.3.b), signe d'une couche d'oxyde de faible épaisseur. Une étude en coupe transverse est donc nécessaire afin d'observer la microstructure et l'épaisseur de la couche d'oxyde formée selon l'état de surface avant oxydation (Figure IV.4).

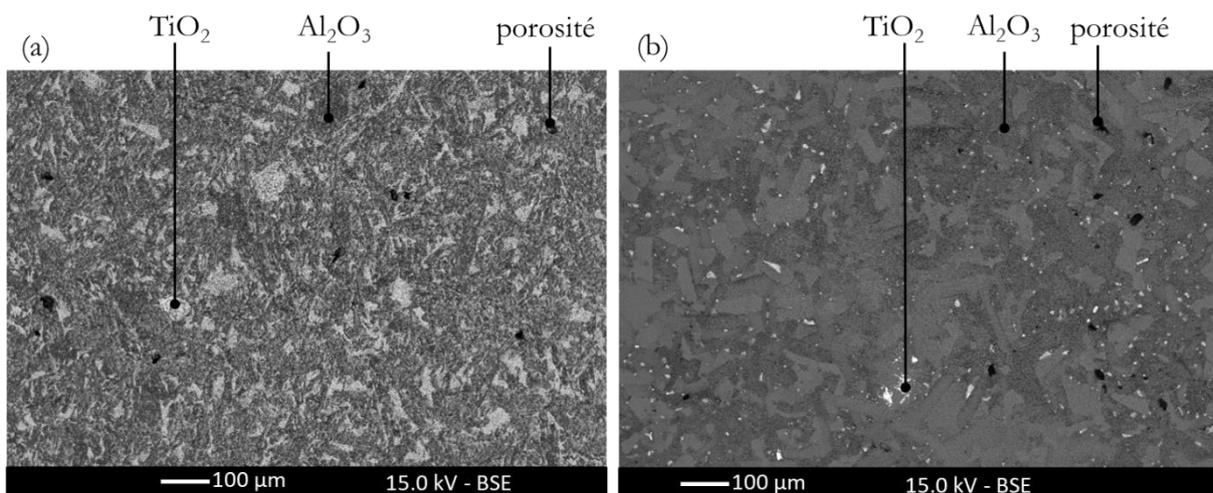


Figure IV.3 : Micrographies MEB-FEG en électrons rétrodiffusés d'échantillons de Ti_2AlC synthétisés par CIC puis oxydés sous air sec reconditionné à $1000^{\circ}C$ pendant 2h ; (a) Echantillons polis selon la procédure pol-P320 ; (b) Echantillons polis selon la procédure pol-OPAN

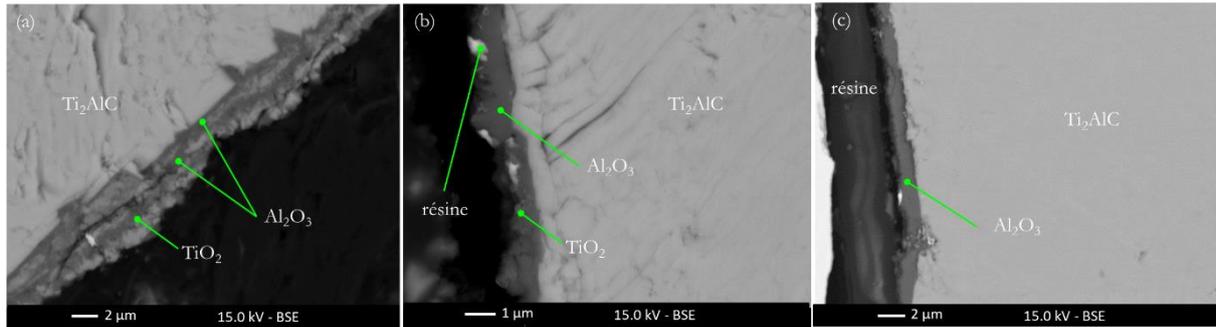


Figure IV.4 : Micrographies MEB-FEG en électrons rétrodiffusés de la coupe transverse d'échantillons de Ti_2AlC synthétisés par CIC et oxydés sous air sec reconditionné à $1000^{\circ}C$ pendant 2h ; (a) Echantillons polis selon la procédure pol-P320 ($Sa = 0,51$) ; (b) Echantillons polis selon la procédure pol-P1200 ($Sa = 0,14$) ; (c) Echantillons polis selon la procédure pol-OPAN ($Sa = 0,04$)

L'échantillon poli au papier SiC P320 présente une couche d'oxydes dont l'épaisseur est comprise entre 1,5 et 3,5 μm (Table IV.3). Elle est composée de strates d' Al_2O_3 et de TiO_2 (Figure IV.4.a). L'échantillon pol-P1200 présente une couche d'alumine avec quelques inclusions de TiO_2 (Figure IV.4.b). Comme pour l'échantillon pol-P320, la couche d'oxydes présente une épaisseur variable comprise entre 0,5 et 1,5 μm (Table IV.3). Ces couches d'oxydes « accidentées » peuvent provenir soit de l'état de surface avant oxydation, soit d'un arrachement au polissage avant observation au MEB-FEG dû à une mauvaise adhérence de la couche d'oxydes.

L'échantillon poli jusqu'à l'OPAN présente une monocouche d'alumine homogène, adhérente, d'épaisseur comprise entre 0,5 et 1,5 μm (Table IV.3). Bien que la variation d'épaisseur soit similaire à celle de l'échantillon pol-P1200, la couche d'oxyde est plus régulière pour l'échantillon pol-OPAN.

L'ensemble des observations montre que lorsque la rugosité de surface augmente de manière conséquente (échantillons pol-P320 et pol-P1200), l'épaisseur de la couche d'oxydes et la quantité de TiO_2 augmentent.

Table IV.3 : Epaisseur de la couche d'oxyde(s) formée sur Ti_2AlC produit par CIC en fonction de l'état de surface après oxydation à $1000^{\circ}C$ pendant 2h sous air sec

Epaisseur de la couche d'oxyde(s) (μm)		
P320	P1200	OPAN
1,5 à 3,5	0,5 à 1,5	0,5 à 1,5

La figure IV.5 présente les diffractogrammes des différents échantillons de Ti_2AlC polis (pol-P320, pol-P1200 et pol-OPAN) puis oxydés sous air sec à $1000^{\circ}C$ pendant 2h. Les produits d'oxydation sont l'alumine et le dioxyde de titane. La présence des pics de diffraction de la phase MAX met en évidence une couche d'oxyde relativement fine.

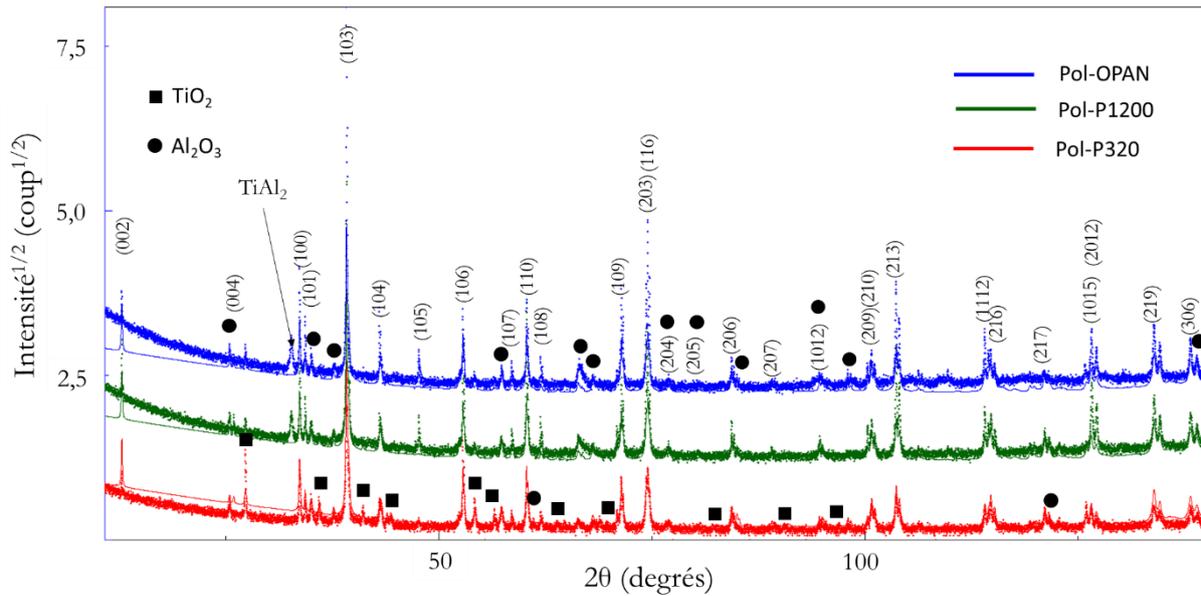


Figure IV.5 : Diffractogrammes expérimentaux et affinement Rietveld des échantillons Ti_2AlC synthétisés par CIC et oxydés à $1000^\circ C$ pendant 2h en fonction de la rugosité superficielle. Les indices de Miller correspondent à ceux de la phase MAX Ti_2AlC .

L'intensité des pics caractéristiques de la phase MAX Ti_2AlC est plus faible pour une rugosité superficielle correspondant à un polissage au papier SiC P320 que pour les échantillons polis au papier P1200 et ceux polis jusqu'à l'OPAN. Cette observation laisse supposer une couche d'oxyde plus épaisse dans le cas d'un polissage au papier P320, conformément aux observations MEB-FEG réalisées en coupe transverse (Figure IV.4).

L'augmentation de l'amplitude des pics de TiO_2 entre un échantillon poli jusqu'à l'OPAN et un échantillon poli au papier SiC P320 laisse supposer une augmentation de la quantité de TiO_2 (rutile) avec la rugosité de surface. La simulation Rietveld présente un écart avec les diffractogrammes expérimentaux influençant la mesure quantitative des différentes phases en présence. Cet écart peut être dû, notamment pour les échantillons pol-P320 et pol-P1200, à l'état de surface non plan influençant la détection des rayons X expérimentaux. La simulation Rietveld utilisée ne traduit pas avec efficacité l'effet possible de l'état de surface. Une approche qualitative est donc préférée. L'hypothèse d'une quantité de TiO_2 plus importante dans le cas d'une rugosité de surface plus élevée est conforme aux observations MEB-FEG.

La rugosité de surface influence donc la nature des oxydes formés et par conséquent l'épaisseur de la couche d'oxydes.

I.2.1.b. Echantillons densifiés par frittage flash

La même étude est réalisée pour les échantillons densifiés par frittage flash (voie indirecte). Les observations MEB-FEG des échantillons polis selon la procédure pol-P320, pol-P1200 et pol-OPAN sont reportées figure IV.6. La phase claire correspond à TiO_2 et la phase plus sombre à Al_2O_3 (figures IV.6.a à c). La figure IV.6.a montre la présence d' Al_2O_3 et de TiO_2 sous forme de petits îlots repartis sur l'ensemble de la surface. Les échantillons pol-P1200 et pol-OPAN présentent une microstructure semblable avec de l' Al_2O_3 en surface et quelques îlots de TiO_2 de l'ordre du micron. Les variations de contraste des figures IV.6.b et IV.6.c ne sont pas dues à une variation de composition mais plutôt liées à une variation de morphologie de la couche d' Al_2O_3 . Cette variation de contraste a aussi été observée sur les échantillons CIC (Figure IV.3.b) et pourrait être en relation avec l'orientation cristalline des grains de Ti_2AlC .

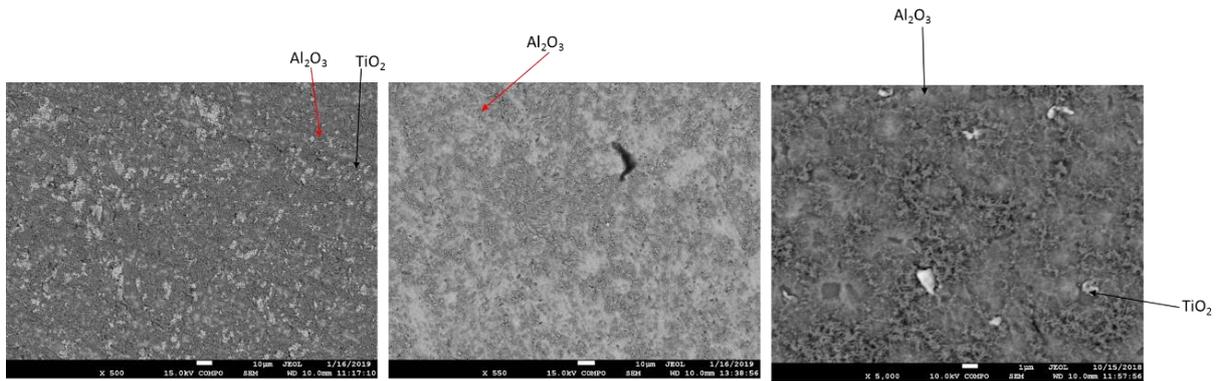


Figure IV. 6: Micrographies MEB-FEG en électrons rétrodiffusés d'échantillons de Ti_2AlC densifiés par frittage flash et oxydés sous air sec reconditionné à $1000^{\circ}C$ pendant 2h ; (a) Echantillons polis selon la procédure pol-P320 ; (b) Echantillons polis selon la procédure pol-P1200 ; (c) Echantillons polis selon la procédure pol-OPAN.

Les coupes transverses des différents échantillons sont présentées figure IV.7. L'échantillon pol-P320 (Figure IV.7.a) montre une couche d'oxydes de faible épaisseur, non conforme aux observations réalisées en surface révélant une quantité de TiO_2 significative (Figure IV.6.a) Cela pourrait être lié à un arrachement partiel de la couche d'oxydes lors du polissage de la coupe transverse. Ce constat permet de supposer une mauvaise adhérence de la couche d'oxydes due à une rugosité élevée du substrat sous-jacent. L'épaisseur de la couche d'oxydes de l'échantillon pol-P320 ne peut donc pas être évaluée avec précision. Au sein de la phase MAX Ti_2AlC , la présence d'inclusions d' Al_2O_3 est mise en évidence. Ces inclusions d'alumine ont été observées lors de la caractérisation des échantillons densifiés par frittage flash (cf chapitre III). Les inclusions détectées ici ne sont donc pas le produit du traitement d'oxydation appliqué.

Après oxydation, l'échantillon poli au papier SiC P1200 présente majoritairement une couche d' Al_2O_3 homogène et adhérente d'une épaisseur comprise entre 200 et 500 nm (Figure IV.7.b). Toutefois, dans certaines zones particulières (Figure IV.7.d), la couche d'oxydes de l'échantillon pol-P1200 est constituée de strates d' Al_2O_3 et de TiO_2 , comme observé pour l'échantillon pol-P320 synthétisé par CIC (figure IV.4.a). Ces zones particulières peuvent conduire à une couche d'oxydes dont l'épaisseur atteint 3 μm . La coupe transverse de l'échantillon pol-OPAN met en évidence une couche fine et adhérente d' Al_2O_3 d'une épaisseur variable comprise entre 200 et 700 nm (Figure IV.7.c). D'une manière globale, il est difficile de statuer sur l'effet de la rugosité sur l'épaisseur de la couche d'oxydes formée (arrachement, zones particulières). On peut tout de même, au vu des différentes observations microscopiques, distinguer un comportement plus homogène (épaisseur et composition) de la couche d'oxyde lors d'un polissage fin (pol-OPAN).

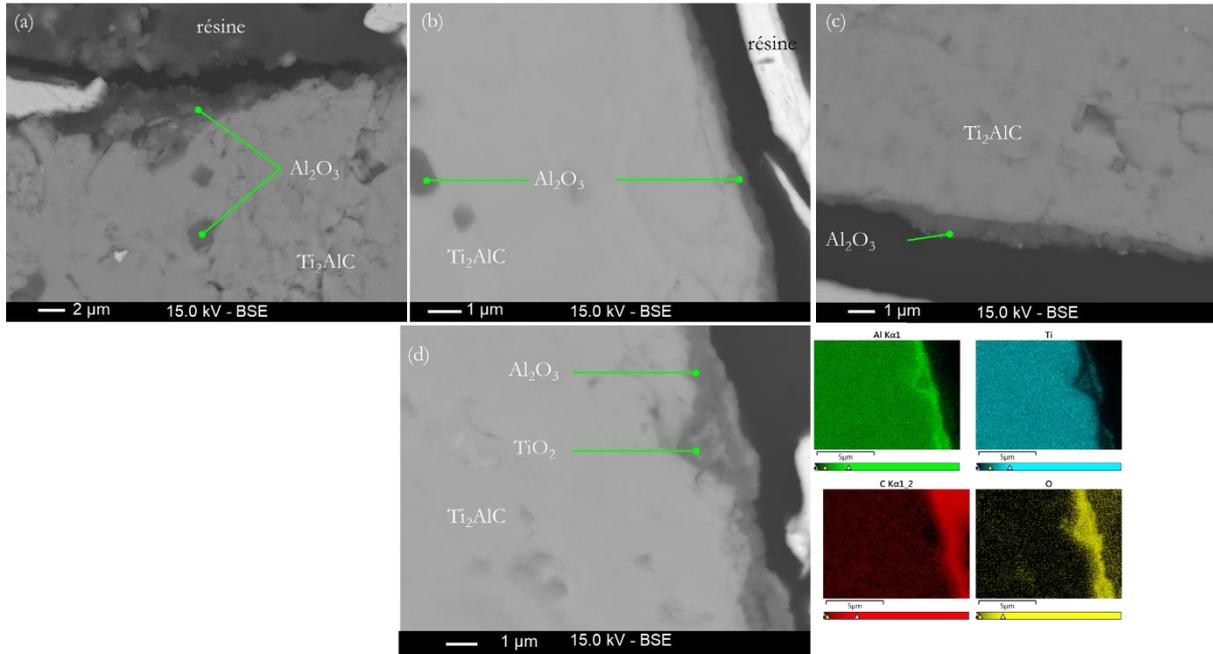


Figure IV.7 : Micrographies MEB-FEG en électrons rétrodiffusés en coupe transverse d'échantillons Ti_2AlC densifiés par frittage flash et oxydés sous air sec reconditionné à $1000^{\circ}C$ pendant 2h ; (a) Echantillons polis selon la procédure pol-P320 ; (b) Echantillons polis selon la procédure pol-P1200 ; (c) Echantillons polis selon la procédure pol-OPAN ; (d) Cartographies EDXS et micrographie d'une zone particulière de l'échantillon pol-P1200.

Comme pour les échantillons produits par CIC, les observations microscopiques des échantillons densifiés par SPS montrent qu'une rugosité de surface élevée ($Sa=0,59 \mu m$ pour les échantillons polis selon pol-P320) tend à former une quantité plus importante de TiO_2 (figure IV.6.a).

Les diffractogrammes permettent de montrer que le pic caractéristique de la phase TiO_2 rutile vers $27,4^{\circ}$ est plus intense pour la rugosité de surface la plus élevée que pour les deux autres rugosités étudiées (Figure IV.8), conformément aux observations MEB. Ce pic caractéristique semble d'amplitude comparable pour les deux autres polissages (pol-P1200 et pol-OPAN).

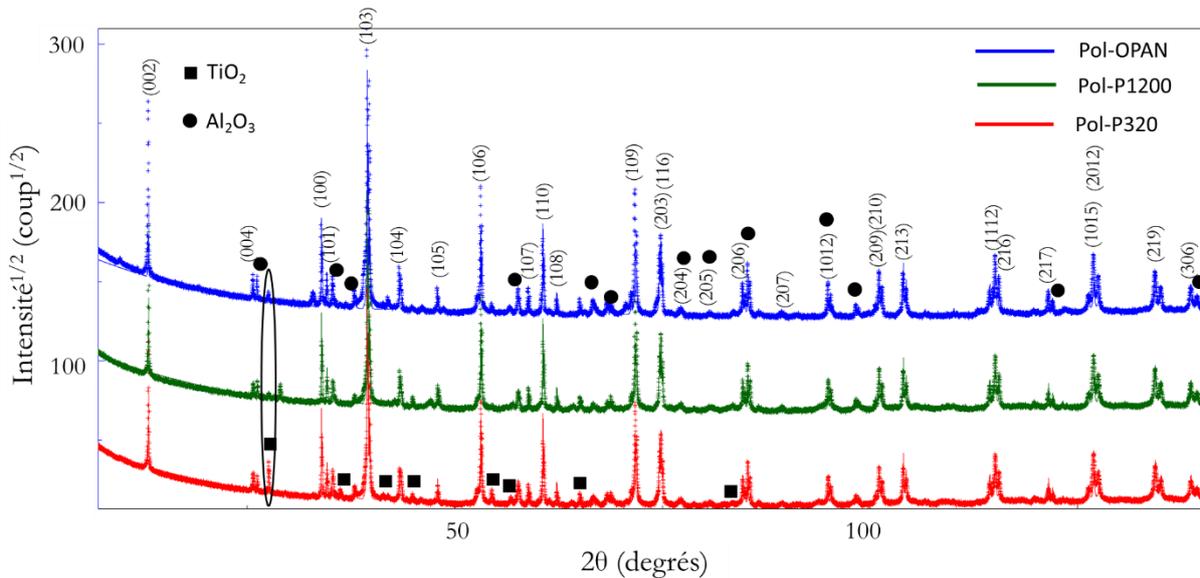


Figure IV.8 : Diffractogrammes expérimentaux et affinements Rietveld enregistrés sur des échantillons de Ti_2AlC synthétisés par voie indirecte et oxydés sous air sec à $1000^{\circ}C$ pendant 2h en fonction de la rugosité. Les indices de Miller correspondent à ceux de la phase MAX Ti_2AlC .

La rugosité de surface influence donc la nature des oxydes formés et ce, quelle que soit la voie de synthèse utilisée pour élaborer les échantillons. Il est donc nécessaire de corréler les caractérisations

microstructurales à l'étude des cinétiques d'oxydation afin de conclure sur l'influence de la rugosité sur le comportement en oxydation de la phase Ti_2AlC .

I.2.2. Etude des cinétiques d'oxydation

I.2.2.a. Cinétique d'oxydation des échantillons synthétisés par CIC (voie directe)

Afin de vérifier la reproductibilité des mesures, deux essais d'oxydation à $1000^\circ C$ sous air sec reconstitué pendant 2h ont été réalisés pour chaque état de surface. Les cinétiques d'oxydation associées à ces différents essais sont reportées figure IV.9.

Il est observé sur le graphe en début d'oxydation, lors des quatre premières minutes, une variation de masse nulle ou quasi-nulle puis un changement de cinétique important. Cette observation correspond à l'introduction progressive d'oxygène dans l'enceinte de réaction. En effet, la montée en température est réalisée sous argon puis de l'oxygène est introduit lors de la mise sous air de l'enceinte. La durée de ce phénomène correspond donc au temps nécessaire pour avoir une quantité d'oxygène suffisante pour un début d'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC à la température étudiée. Ici, celle-ci a été déterminé à 23 mg de dioxygène.

Les échantillons pol-P320 en rouge sur la figure IV.9 présentent une reproductibilité satisfaisante. Les cinétiques d'oxydation des échantillons pol-P1200 (en vert) et pol-OPAN (en bleu) ne sont pas reproductibles.

Par ailleurs, pour des durées d'oxydation inférieures à 20 min, deux comportements peuvent être mis en évidence. Pour les échantillons avec la rugosité de surface la plus élevée ($0,51 \mu m$: pol-P320), les premiers stades d'oxydation correspondent à une cinétique d'oxydation « rapide ». Pour les échantillons avec une rugosité intermédiaire (pol-P1200) ou faible (pol-OPAN), l'oxydation peut être « lente » ou « rapide » lors des premiers stades d'oxydation.

Ce caractère non reproductible pour les échantillons présentant une rugosité intermédiaire ou faible montre une certaine difficulté à relier les cinétiques d'oxydation aux caractérisations microstructurales des produits d'oxydation pour les échantillons de Ti_2AlC produits par CIC.

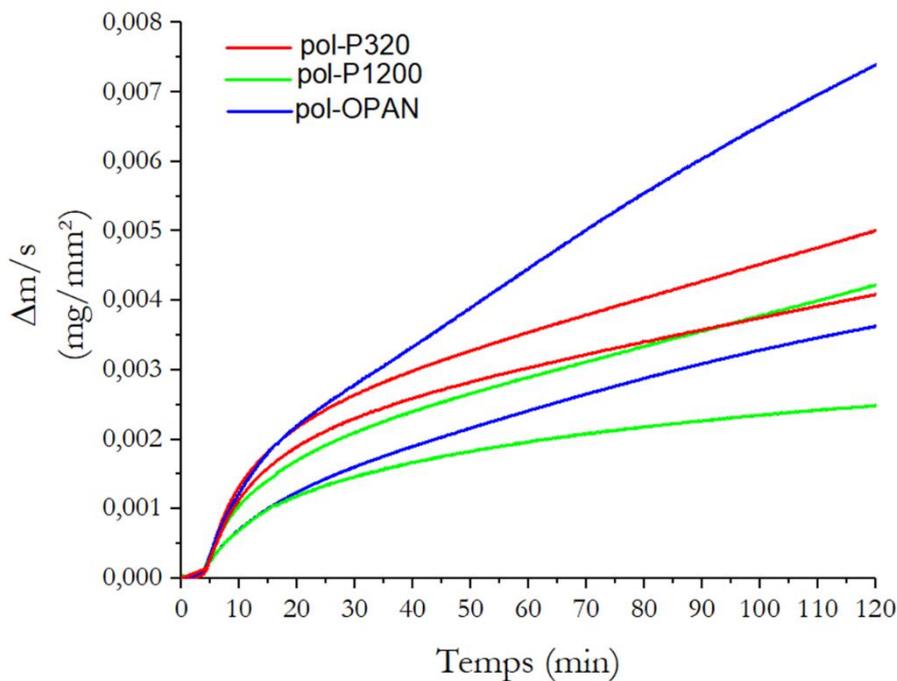


Figure IV. 9: Variation de la prise de masse normalisée à la surface des échantillons de Ti_2AlC en fonction du temps au cours de l'oxydation à $1000^\circ C$ pendant 2h sous air sec reconstitué – Echantillons synthétisés par CIC et présentant différentes rugosités de surface.

I.2.2.b. Cinétique d'oxydation des échantillons densifiés par frittage flash (voie indirecte)

Deux essais d'oxydation par état de surface ont également été réalisés à 1000°C pendant 2h sous air sec reconstitué. Contrairement aux essais menés sur les échantillons synthétisés par voie directe, ces essais sont reproductibles. Il a donc été choisi de représenter figure IV.10 uniquement un essai d'oxydation par état de surface.

Les échantillons polis via les procédures pol-P1200 et pol-OPAN montrent un comportement en oxydation quasi-identique. Les cinétiques d'oxydation sont en accord avec les observations MEB-FEG (figures IV.6.b et IV.6.c.) pour lesquelles la couche d'oxyde est comparable en termes de nature et d'épaisseur.

La cinétique d'oxydation des échantillons polis avec le papier SiC P320 est accrue pour les durées d'oxydation inférieures à 30 min. Pour des durées supérieures, les échantillons, quel que soit leur état de surface initial, présentent une cinétique d'oxydation quasi-identique.

La principale différence observée entre les échantillons à rugosité élevée et les autres états de surface est liée à la quantité de TiO_2 en surface (Figure IV.6) : celle-ci étant accrue dans le cas des échantillons présentant une rugosité élevée ($0,59\ \mu\text{m}$). Pour les échantillons avec une microstructure à grains fins équiaxes élaborés par voie indirecte, les essais d'oxydation semblent montrer que la rugosité de surface a une influence sur les premiers stades d'oxydation. Cela traduit l'existence d'une valeur limite de rugosité surfacique en deçà de laquelle l'état de surface initial n'a plus d'influence sur la cinétique d'oxydation (ici déterminée à $0,16\ \mu\text{m}$ pour les échantillons polis selon la procédure pol-P1200).

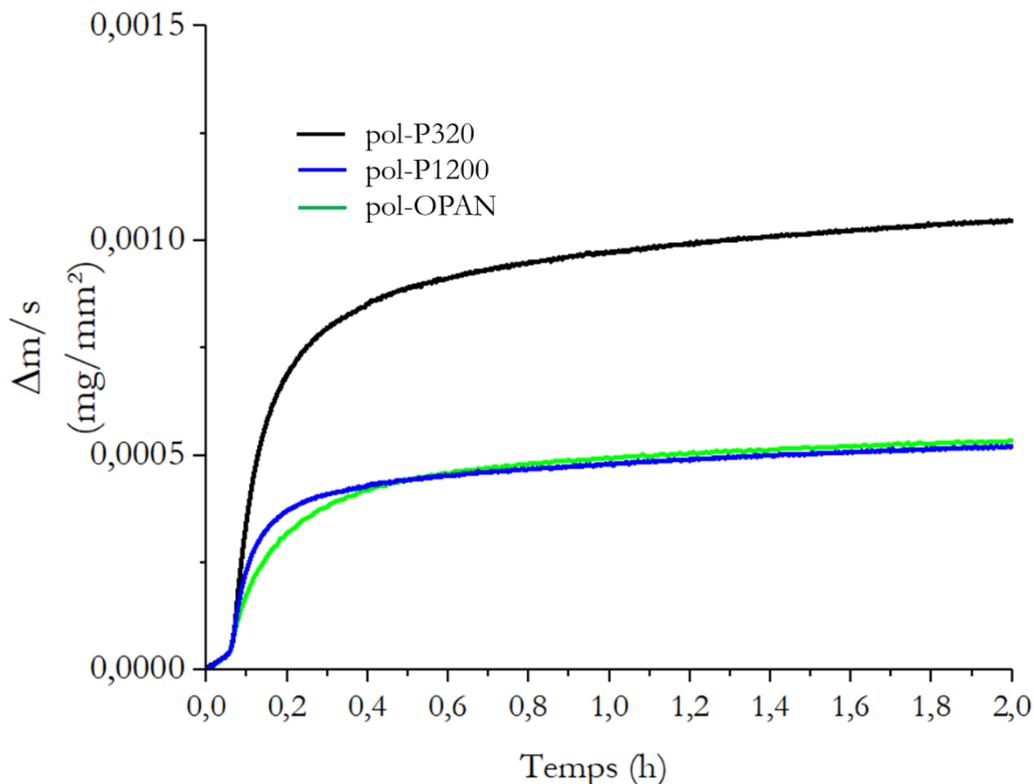


Figure IV.10 : Variation de la prise de masse normalisée à la surface des échantillons de Ti_2AlC en fonction du temps au cours de l'oxydation à 1000°C pendant 2h sous air sec reconstitué – Échantillons synthétisés par voie indirecte et présentant différentes rugosités de surface.

I.2.3. Bilan

Pour les échantillons oxydés synthétisés par voies directe et indirecte, et plus particulièrement dans le cas des échantillons avec une microstructure à gros grains (longueur comprise entre 3 et 110 µm et largeur entre 1 et 30 µm), les observations MEB-FEG des produits d'oxydation ne sont pas toujours cohérentes avec les cinétiques d'oxydation.

Deux comportements cinétiques sont mis en évidence pour les différents états de surface testés lors des 20 premières minutes d'oxydation pour les échantillons CIC : une cinétique « rapide » caractéristique des échantillons pol-P320 et une cinétique « lente » ou « rapide » observée pour les échantillons pol-P1200 et pol-OPAN. Bien que, dans le cas des échantillons densifiés par frittage flash, le comportement cinétique « rapide » puisse être relié à la présence accrue de TiO₂, ce n'est pas le cas pour les échantillons synthétisés par CIC pour lesquels les rugosités intermédiaires ou faibles peuvent présenter un tel comportement (Figure IV.9).

L'hypothèse d'une valeur limite de rugosité de surface ayant une influence sur la cinétique d'oxydation n'est valable que pour les échantillons densifiés par frittage flash. L'effet de la rugosité sur la cinétique d'oxydation est donc remis en cause. Toutes ces considérations et observations, sachant que les rugosités de surface quelle que soit la voie de synthèse sont similaires, laissent penser que le paramètre rugosité surfacique n'a que peu ou pas d'effet sur la cinétique d'oxydation. Le taux d'érouissage semble constituer un paramètre plus pertinent. En effet, pour une même rugosité, le taux d'érouissage relatif aux défauts volumiques en proche surface (dislocations) peut être complètement différent selon la procédure de polissage utilisée. Afin de vérifier cette hypothèse, une étude sur les échantillons produits par CIC sera réalisée afin de déterminer l'impact du taux d'érouissage sur le comportement en oxydation de Ti₂AlC.

I.3. Etude de l'impact du taux d'érouissage sur la résistance à l'oxydation

Le paramètre taux d'érouissage a été investigué suite à la détermination de deux comportements cinétiques différents pour un état de surface initial identique pour les échantillons synthétisés par CIC et polis selon les procédures pol-OPAN et pol-P1200. La procédure de polissage « grossière » pol-P320 induit un taux d'érouissage important. L'hypothèse formulée ici tend à décrire les « mauvais » comportements de certains échantillons pol-P1200 et pol-OPAN comme étant dus à un taux d'érouissage similaire. La procédure standard de polissage présentée en table IV.1 est remise en cause. Les différents polissages effectués ne suffisent pas à s'affranchir des défauts volumiques induits lors de la découpe ou des polissages successifs. L'étude de l'impact en oxydation du taux d'érouissage nécessite une préparation différente des échantillons.

I.3.1. Préparation des échantillons

Différents protocoles de polissage ont été utilisés pour induire un taux d'érouissage variable :

- un polissage au papier SiC P320 (5 secondes) suivi d'un polissage à l'OPAN de plusieurs heures (environ 6h) jusqu'à l'obtention d'un échantillon avec une rugosité de surface proche de celle obtenue par la procédure pol-OPAN (0,04 µm) afin d'obtenir un échantillon avec un taux d'érouissage élevé et une rugosité surfacique faible,
- un polissage selon la procédure standard pol-OPAN (Table IV.1) suivi d'un polissage d'1h à l'OPAN afin d'obtenir un taux d'érouissage jugé comme intermédiaire,
- un polissage selon la procédure de polissage utilisée lors des analyses EBSD (*cf* chapitre III : I.2.3.b, Table III.7) permettant d'obtenir un taux d'érouissage faible.

Les différents essais portent les noms respectifs pol-P320/OPAN, pol-1h_OPAN et pol-EBSD. Les essais d'oxydation sont identiques à ceux réalisés lors de l'étude de l'influence de la rugosité

(1000°C pendant 2h sous air sec reconstitué). La quantification du taux d'écroûissage est relativement difficile. En effet, celui-ci est lié à la quantité de dislocations présentes en proche surface. Pour l'évaluer, une des techniques consisterait à réaliser des lames minces et quantifier au MET les dislocations présentes dans celle-ci. Cette technique étant destructive et limitée à une zone très restreinte (quelque μm^2 à quelques dizaines de μm^2) non représentative de l'ensemble de l'échantillon, elle ne sera pas retenue. Une autre méthode non destructive, basée sur des analyses EBSD, permettrait de sonder une surface plus grande. Cette méthode ne permet pas d'avoir une quantification rigoureuse du taux de dislocations mais permettrait de comparer les échantillons présentant des taux d'écroûissage différents sous réserve de la qualité des cartographies obtenues. Cette dernière méthode est longue et n'a pas pu être mise en place dans le cadre de ce travail. Ici, le taux d'écroûissage sera jugé comme faible, moyen, ou élevé en fonction du polissage effectué et des hypothèses formulées.

I.3.2. Etude des cinétiques d'oxydation

Les cinétiques d'oxydation relatives aux échantillons pol-P320/OPAN, pol-1h_OPAN et pol-EBSD sont reportées figure IV.11. L'essai correspondant à l'échantillon pol-P320 a été représenté sur le même graphe pour vérifier ou infirmer l'hypothèse stipulant un impact faible de la rugosité de surface. L'échantillon pol-P320 est supposé avoir un taux d'écroûissage similaire à l'échantillon pol-P320/OPAN mais une rugosité de surface différente ($S_a = 0,51 \mu m$ pour pol-P320 et $S_a = 0,04 \mu m$ pour pol-P320/OPAN).

Dans un premier temps, les observations et interprétations des résultats d'oxydation portent sur une durée d'oxydation inférieure à 20 min. Les échantillons pol-P320/OPAN (en rouge) et pol-P320 (en noir) ont une cinétique d'oxydation quasi-identique mais plus rapide que celle des échantillons pol-1h_OPAN et pol-EBSD. Les échantillons pol-P320/OPAN et pol-P320 présentent donc un comportement identique lors des 20 premières minutes d'oxydation. La principale différence entre ces deux échantillons étant la rugosité de surface (taux d'écroûissage similaire), celle-ci a donc une influence négligeable sur le comportement en oxydation de la phase MAX lors des premiers stades d'oxydation. Ce résultat est en accord avec les hypothèses formulées à partir des résultats issus des échantillons produits par CIC (cf I.2.2.a et I.2.3).

L'échantillon pol-EBSD (en bleu) pour lequel le taux d'écroûissage est supposé le plus faible correspond à la courbe ayant la cinétique d'oxydation la plus lente à $t < 20$ min. L'échantillon pol-1h_OPAN, en vert, présente un comportement intermédiaire entre ceux des échantillons pol-P320/OPAN et pol-EBSD.

Les cinétiques d'oxydation obtenues à $t < 20$ min vérifient donc l'hypothèse selon laquelle le taux d'écroûissage constitue un paramètre pertinent, par rapport à la rugosité de surface, influençant la cinétique des premiers stades d'oxydation.

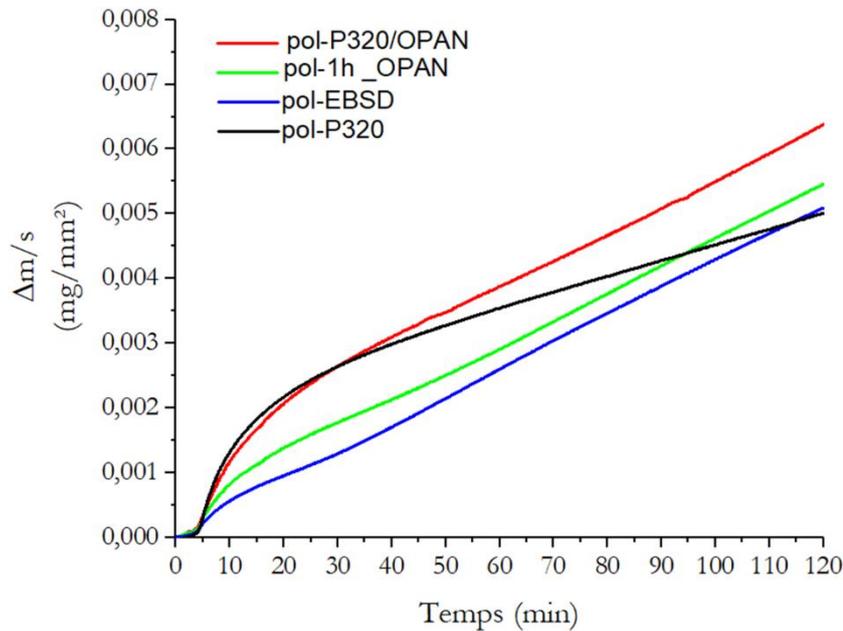


Figure IV.11 : Variation de la prise de masse normalisée à la surface des échantillons de Ti_2AlC en fonction du temps au cours de l'oxydation à $1000^\circ C$ pendant 2h sous air sec reconstitué – Echantillons synthétisés par voie directe et présentant différents taux d'écroissance.

Après les 20 premières minutes, les cinétiques d'oxydation des échantillons pol-P320/OPAN, pol-1h_OPAN et pol-EBSD présentent un comportement linéaire similaire (Table IV.4 et Figure IV.12.a, b et c) avec des constantes cinétiques linéaires respectivement de $4,17.10^{-5}$, $4,10.10^{-5}$ et $4,23.10^{-5}$ mg/mm²/min. Pour des durées d'oxydation supérieures à 20 min, le taux d'écroissance ne semble donc plus avoir d'effet sur la cinétique d'oxydation de ces échantillons. Un comportement différent est noté pour l'échantillon pol-P320 (Table IV.4 et Figure IV.12.d). Cet échantillon suit une loi de comportement parabolique avec une constante cinétique équivalente à $4,25.10^{-4}$ mg/mm²/min². Cette différence pourrait être liée à une modification de microstructure (taille de grains, impuretés...) entre les différents échantillons. En effet, l'échantillon pol-P320 et les échantillons pol-P320/OPAN, pol-1h_OPAN et pol-EBSD proviennent de deux campagnes de synthèse d'échantillons différentes. Une différence microstructurale non évaluée avant oxydation peut subsister entre les différents échantillons.

Table IV.4 : Constantes cinétiques et lois de comportement associées des échantillons de Ti_2AlC oxydés à $1000^\circ C$ pendant 2h sous air sec reconstitué. Constantes cinétiques déterminées entre 15 et 120 min d'oxydation en fonction du taux d'écroissance de l'échantillon.

Essais taux d'écroissance	Constante cinétique (k_c)	Loi de comportement
Pol-P320/OPAN	$4,17.10^{-5}$ (mg/mm ² /min)	linéaire
Pol-1h_OPAN	$4,10.10^{-5}$ (mg/mm ² /min)	linéaire
Pol-EBSD	$4,23.10^{-5}$ (mg/mm ² /min)	linéaire
Pol-P320	$4,25.10^{-4}$ (mg ² /mm ⁴ /min)	parabolique

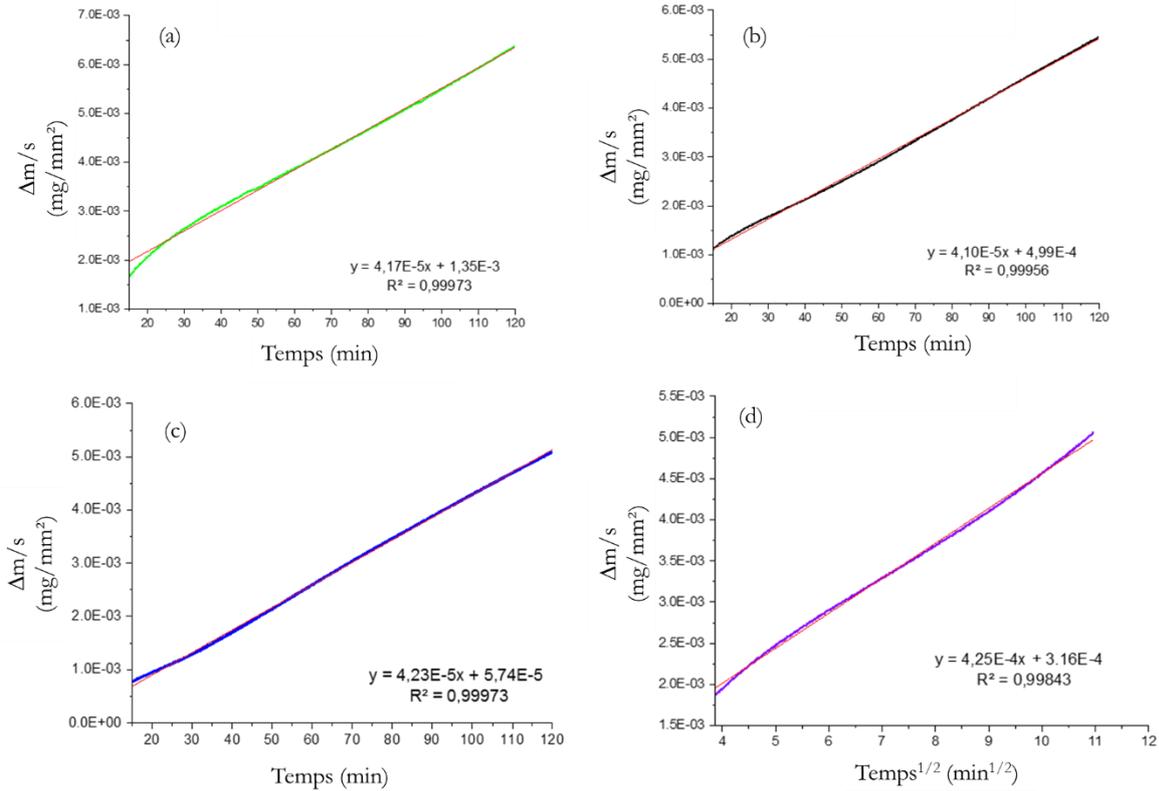


Figure IV.12 : Détermination de la constante cinétique k_c définie telle que $(\Delta m/s) = k_c.t^n$ (avec n un entier) entre 15 min et 120 min d'oxydation à $1000^\circ C$ sous air sec reconstitué ; (a) Echantillon pol-P320/OPAN ; (b) Echantillon pol-1h_OPAN ; (c) Echantillon pol-EBSD ; (d) Echantillon pol-P320.

I.3.3. Caractérisation des échantillons CIC

Les observations MEB-FEG réalisées sur les échantillons CIC oxydés pendant 2h à $1000^\circ C$ avec des taux d'écroissance supposés différents sont reportées figure IV.13. La micrographie (a), correspondant à un échantillon poli au papier SiC P320, présente de larges zones de TiO_2 (gris clair) et des zones d' Al_2O_3 (gris foncé) recouvrant les grains de phase MAX. Les micrographies (b) et (c) relatives aux échantillons pol-P320/OPAN et pol-1h_OPAN respectivement, montrent une quantité plus faible de TiO_2 sous forme d'îlots au niveau des joints de grains. La majorité des grains sont recouverts d'une couche d'alumine. Cependant, des grains constitués d'une couche mixte d'oxydes composée de TiO_2 et d' Al_2O_3 (gris intermédiaire) sont aussi identifiés. L'échantillon pol-EBSD de la micrographie (d) présente uniquement des grains recouverts d'alumine. Les joints de grains sont constitués de TiO_2 et d' Al_2O_3 .

L'analyse des clichés de microscopie montre que la quantité de TiO_2 a tendance à augmenter avec le taux d'écroissance. En revanche, on note une nette différence de la quantité de TiO_2 en surface entre les échantillons pol-P320 et pol-P320/OPAN, ayant un taux d'écroissance supposé similaire. Cette observation peut être expliquée soit par la différence de rugosité de surface entre les deux échantillons, soit par le fait que le taux d'écroissance des deux échantillons n'est en réalité pas similaire. La mise en place d'un protocole empirique afin de quantifier le taux d'écroissance n'a pas pu être réalisée au cours de cette thèse. Il n'est donc pas possible d'infirmer ou confirmer notre hypothèse sur un taux d'écroissance pol-P320 et pol-P320/OPAN similaire.

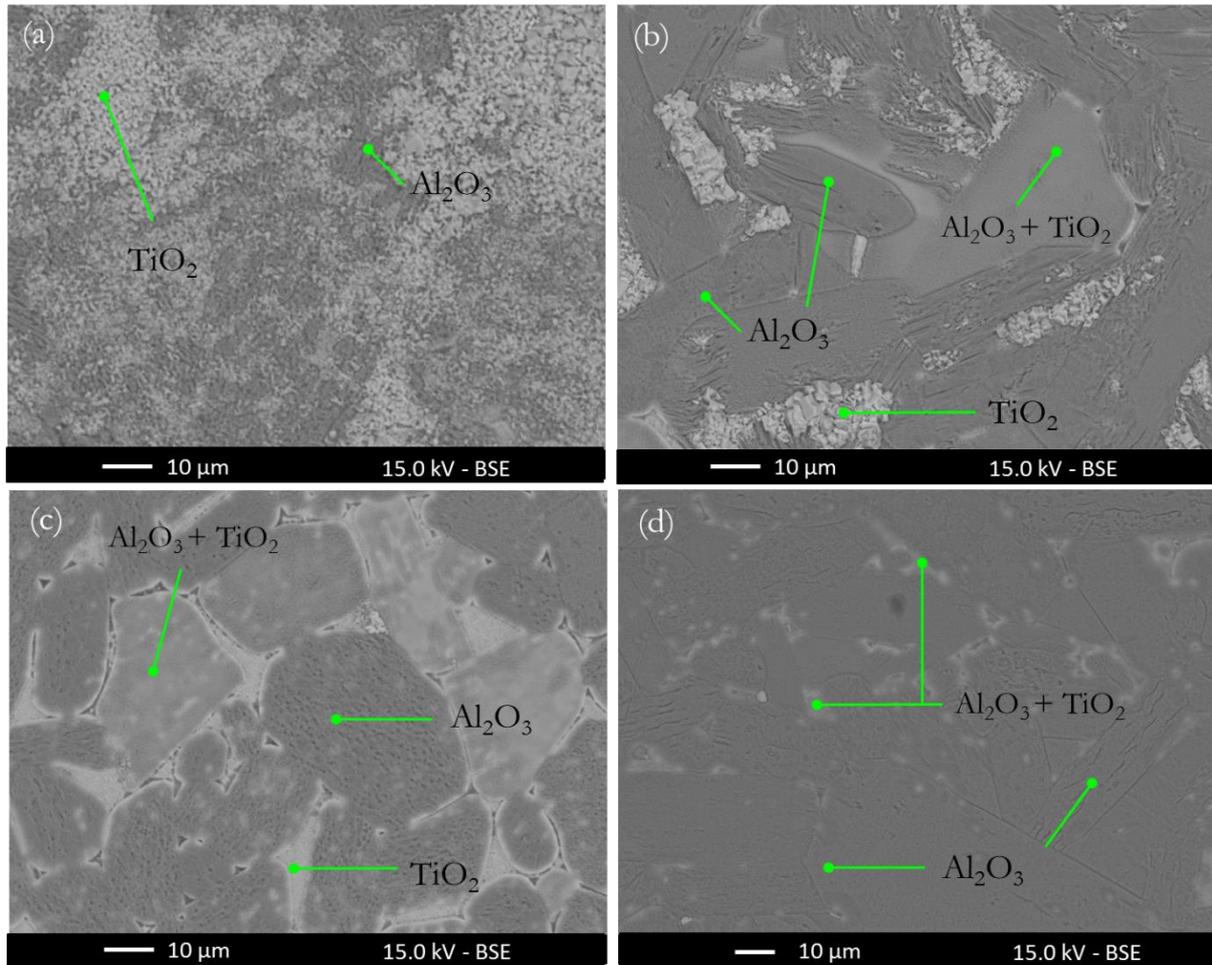


Figure IV. 13 : Micrographies MEB-FEG en électrons rétrodiffusés d'échantillons Ti_2AlC élaborés par CIC et oxydés 2h à $1000^{\circ}C$ avec un taux d'écroutissage initial différent ; (a) échantillon pol-P320 ; (b) échantillon pol-P320/OPAN ; (c) échantillon pol-1h_OPAN ; (d) échantillon pol-EBSD.

I.4. Conclusion

Les études sur l'effet de la rugosité de surface sur le comportement en oxydation de la phase MAX Ti_2AlC montrent des résultats différents selon la microstructure des échantillons. Pour les échantillons densifiés par frittage flash, il semble exister une rugosité limite influençant le comportement en oxydation de la phase MAX. Le couplage des observations MEB-FEG, des analyses DRX et des cinétiques d'oxydation (Figure IV.6, IV.8 et IV.10) semble mettre en avant, pour les échantillons avec une microstructure fine, que la rugosité a un impact sur la formation de TiO_2 : une rugosité de surface importante favorise la formation de TiO_2 et une cinétique d'oxydation plus rapide lors des premiers stades d'oxydation. Dans le cas des échantillons élaborés par CIC, les études sur la rugosité n'ont pas été concluantes. En effet, des échantillons de rugosité identique présentent des cinétiques d'oxydation différentes. De plus, les cinétiques d'oxydation enregistrées sur les échantillons produits par CIC ont montré une difficulté certaine à comprendre les observations MEB-FEG. Le comportement non reproductible de deux états de surface (pol-P1200 et pol-OPAN) lors des premiers stades d'oxydation, c'est-à-dire lors des 20 premières minutes d'oxydation, laisse supposer qu'un autre paramètre influence le comportement en oxydation de la phase MAX. Il convient donc de supposer que la rugosité de surface a peu d'influence sur le comportement en oxydation. Un paramètre, autre que la rugosité, et pouvant être dépendant du polissage, est envisagé : le taux d'écroutissage. Des essais nécessitant une préparation de surface spécifique (pol-P320/OPAN, pol-1h_OPAN et pol-EBSD) ont donc été menés sur les

échantillons produits par CIC afin de valider l'hypothèse selon laquelle le taux d'écroissance aurait un impact sur les premiers stades d'oxydation de la phase MAX Ti₂AlC.

Pour des états de surface très différents ($S_a = 0,14 \mu\text{m}$ et $S_a = 0,51 \mu\text{m}$) mais un taux d'écroissance estimé similaire, nos résultats démontrent que les cinétiques d'oxydation présentent un comportement quasi-identique lors des premiers stades d'oxydation. Ce résultat permet d'affirmer que l'état de surface (rugosité) n'est pas le paramètre pertinent. Les résultats montrent aussi que la cinétique d'oxydation augmente avec le taux d'écroissance lors des premiers stades d'oxydation. En revanche, après 20 minutes d'oxydation, les cinétiques d'oxydation sont relativement similaires. Ainsi, le taux d'écroissance aurait une influence sur le comportement en oxydation de la phase MAX Ti₂AlC uniquement lors des premiers stades d'oxydation. Les observations MEB-FEG de la figure IV.13 semblent montrer une augmentation de la quantité de TiO₂ en surface avec le taux d'écroissance. La micrographie IV.13.a laisse supposer néanmoins qu'une rugosité de surface élevée tend à former préférentiellement du TiO₂. Une étude avec un protocole permettant de quantifier empiriquement le taux d'écroissance est nécessaire pour affirmer cette dernière hypothèse. Au vu de l'allure des cinétiques d'oxydation quasi-parallèles après 20 minutes d'oxydation, il apparaît que le taux d'écroissance semble avoir un impact négligeable à long terme devant d'autres paramètres tels que la taille des grains, les impuretés ou l'orientation cristalline. En effet, la variation de masse enregistrée pour les échantillons densifiés par frittage flash et par CIC est très différente (Figure IV.9 et IV.10). L'étude de l'impact de la taille de grains et des impuretés sur le comportement en oxydation de Ti₂AlC sera décrite dans la partie suivante.

Le TiO₂ constitue un oxyde non protecteur, il est donc préférable d'éviter la formation de ce dernier. A cet effet, les études relatives à la rugosité de surface et au taux d'écroissance ont montré qu'il est préférable d'avoir une rugosité de surface et un taux d'écroissance le plus faible possible.

II. Influence de la microstructure sur la résistance à l'oxydation de Ti₂AlC

L'oxydation est un phénomène sensible à de nombreux paramètres. L'objectif de cette partie est de déterminer l'influence de la microstructure de la phase Ti₂AlC sur sa résistance à l'oxydation. La microstructure d'un matériau fait intervenir plusieurs paramètres comme la taille de grains, les impuretés, la porosité et les défauts structuraux comme les microfissures ou autres endommagements. Cette partie sera donc consacrée à l'étude de l'effet de ces différents paramètres microstructuraux sur le comportement en oxydation de la phase MAX Ti₂AlC.

II.1. Effet de la taille des grains sur la résistance à l'oxydation

L'impact de la taille des grains sur la résistance à l'oxydation sera évalué au moyen d'échantillons de Ti₂AlC synthétisés par voies directe et indirecte présentant des tailles de grains et une distribution en taille de grains suffisamment différentes (cf Chapitre III et Table IV.5). L'analyse des cinétiques d'oxydation et la caractérisation microstructurale par DRX et observations MEB-FEG permettront d'évaluer l'effet de la taille de grains. Les résultats d'oxydation sur les échantillons élaborés par CIC seront présentés dans un premier temps puis les résultats sur les échantillons densifiés par frittage flash seront reportés.

Table IV.5 Distribution en taille des grains de Ti_2AlC pour les deux voies de synthèse utilisées (CIC : 1500°C/80 MPa/4h ; Frittage flash : 1100°C/75 MPa/10 minutes)

Distribution taille de grains CIC	Distribution taille de grains frittage flash
Largeur : $1 \leq x < 30 \mu m$	$0 < x \leq 4,5 \mu m$ (99,6 %)
Longueur : $3 \leq x < 110 \mu m$	$4,5 < x \leq 47 \mu m$ (0,4 %)

II.1.1. Caractérisation des produits d'oxydation et cinétique d'oxydation des échantillons élaborés par CIC

II.1.1.a. Cinétique d'oxydation

La figure IV.14 présente les variations de la prise de masse normalisée, enregistrée en fonction de la durée d'oxydation pour les échantillons de phase MAX élaborés par CIC et oxydés entre 1000 et 1200°C pendant 100h. En régime stationnaire, la prise de masse semble varier linéairement avec le temps quelle que soit la température d'oxydation comprise entre 1000 et 1200°C. Les constantes cinétiques calculées sont reportées dans la table IV.6. Ce comportement linéaire est similaire à ceux observés sur la phase Ti_2AlC ou Ti_3AlC_2 mais pour des températures plus faibles (900°C) ou plus élevées (1300°C) synonymes d'une oxydation critique pour des phases MAX Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 avec une taille de grains d'environ 23 μm [1], [2]. Dans la littérature, un comportement cubique ou parabolique est généralement observé entre 1000°C et 1200°C [2]–[8]. Après 50 heures d'oxydation à 1200°C, l'échantillon est complètement oxydé ce qui se traduit sur la figure IV.14 par une prise de masse constante. La vitesse d'oxydation augmente de façon très significative entre 1000 et 1100°C (K_c à 1100°C environ 8,2 fois plus élevée que K_c à 1000°C) et de façon moins importante entre 1100 et 1200°C (K_c à 1200°C environ 2,4 fois plus élevée que K_c à 1100°C) (Table IV.6).

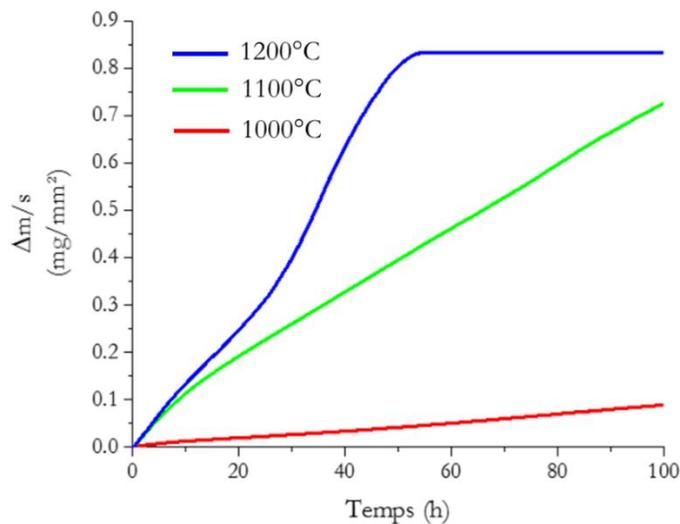


Figure IV.14 : Variation de la prise de masse normalisée à la surface en fonction de la durée d'oxydation des échantillons de Ti_2AlC élaborés par CIC et oxydés à 1000°C, 1100°C et 1200°C pendant 100h.

Dans le cas d'un échantillon massif de Ti_2AlC présentant des grains dont la taille est comprise entre $1 \leq x < 30 \mu m$ en largeur et $3 \leq x < 110 \mu m$ en longueur, les cinétiques d'oxydation traduisent une résistance à l'oxydation très faible voire critique pour des applications en environnement extrême.

Table IV. 6 : Constantes cinétiques linéaires déterminées lors des essais d'oxydation réalisés sur les échantillons élaborés par CIC.

Essai échantillon CIC	Kc (kg/m ² /s)	Loi de comportement
Oxydation 1000°C – 100h	$2,36 \cdot 10^{-7}$	Linéaire
Oxydation 1100°C – 100h	$1,93 \cdot 10^{-6}$	Linéaire
Oxydation 1200°C – 100h	$4,58 \cdot 10^{-6}$	Linéaire

II.1.1.b. Caractérisation des produits d'oxydation

La figure IV.15 montre les diffractogrammes enregistrés après oxydation à différentes températures, pour les échantillons élaborés par CIC. Après 100h d'oxydation à 1000°C, les phases Ti_2AlC , TiO_2 et Al_2O_3 sont détectées. Après 100h d'oxydation à 1100 et 1200°C, seules les phases TiO_2 et Al_2O_3 sont détectées. A ces températures et pour cette durée d'oxydation, l'épaisseur de la couche d'oxydes est telle que le faisceau de rayons X ne sonde plus la phase Ti_2AlC (A 1200°C, la phase Ti_2AlC est complètement oxydée). Les micrographies en coupes transverses des échantillons élaborés par CIC et oxydés pendant 100h à différentes températures sont reportées sur la figure IV.16.

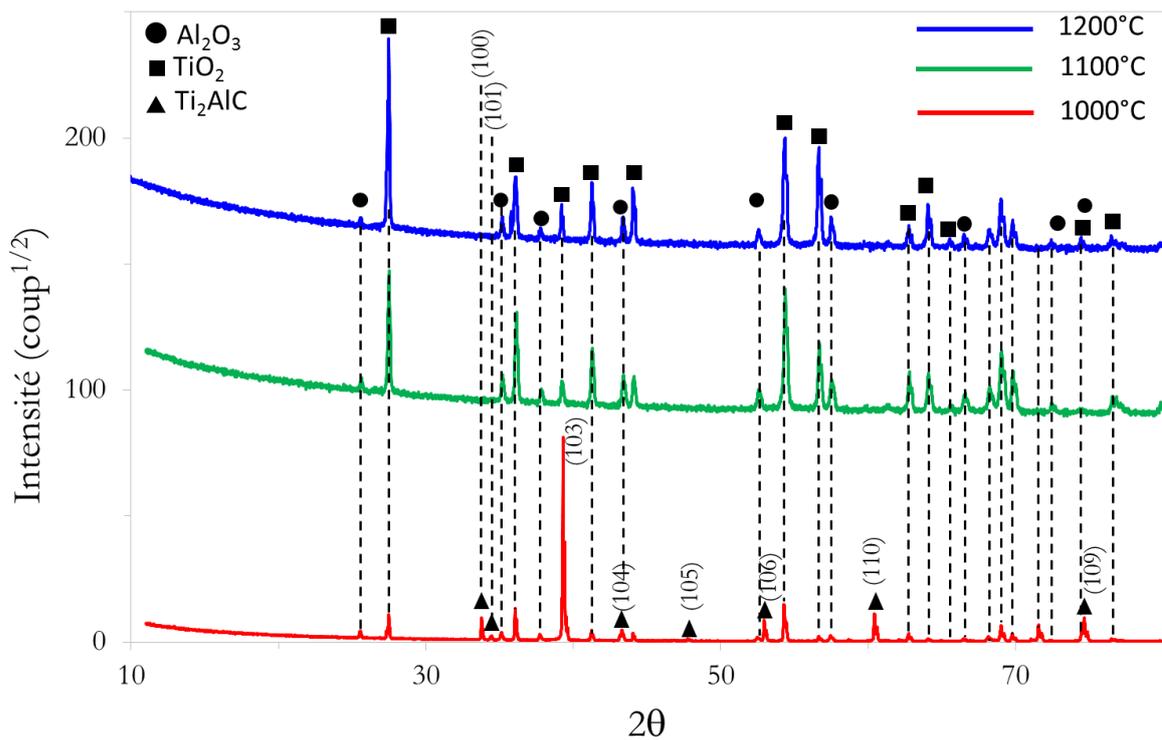


Figure IV.15 : Diffractogrammes enregistrés après 100h d'oxydation, à différentes températures, des échantillons de Ti_2AlC élaborés par CIC. Les indices de Miller correspondent à ceux de la phase MAX Ti_2AlC .

Les micrographies (a), (b) et (c) de la figure IV.16 montrent trois zones distinctes de l'échantillon oxydé à 1000°C pendant 100h. Sur l'image (a), on observe une couche protectrice d' Al_2O_3 qui semble plus ou moins adhérente ; il est possible qu'une partie de la couche ait été arrachée au cours du polissage (cf. zone entourée en rouge Figure IV.16.a). Sur l'image (b), la couche protectrice d' Al_2O_3 est recouverte de TiO_2 . Enfin, sur l'image (c), on observe une couche non uniforme d' Al_2O_3 recouverte de TiO_2 ainsi que des grains de Ti_2AlC oxydés au sein de l'échantillon. Le cœur

des grains de Ti_2AlC est oxydé en TiO_2 tandis que de l'alumine est présente au niveau des joints de grains.

La micrographie (d) de la figure IV.16 présente une coupe transverse de l'échantillon oxydé à $1100^\circ C$ pendant 100h. L'oxydation est importante puisqu'on observe sur cette image les 2 interfaces Ti_2AlC /oxydes. La couche est constituée des 2 oxydes : TiO_2 et Al_2O_3 . Les grains de Ti_2AlC s'oxydent avec préférentiellement aux joints de grains de l'alumine et au sein du grain du TiO_2 . On remarque aussi la présence d'un carbure de type $TiC_{0,5}$.

La micrographie (e) présente une coupe transverse de l'échantillon oxydé à $1200^\circ C$. Cet échantillon est complètement oxydé ; un mélange de TiO_2 et d' Al_2O_3 est observé. Le dioxyde de titane semble être majoritaire devant l'alumine.

A $1000^\circ C$, la phase Ti_2AlC élaborée par CIC semble montrer trois comportements distincts ayant lieu dans les différentes zones de l'échantillon. Deux comportements semblent passivants avec formation d'une couche d'alumine protectrice au-dessus de laquelle peuvent se former des nodules de TiO_2 (Figures IV.16.a et b). Par contre, la formation d'alumine et de piqûres d'oxydation au sein des grains de la phase Ti_2AlC induit un comportement critique et non passivant (Figure IV.16.c). L'observation de ces trois comportements explique la relative mauvaise résistance à l'oxydation du matériau.

A $1100^\circ C$, seul un comportement critique identique à celui observé lors de l'oxydation à $1000^\circ C$ (Figures IV.16.c et d) est observé. Ce constat est en bon accord avec la faible résistance à l'oxydation de Ti_2AlC gros gains à cette température.

Au sein des grains, l'oxydation semble avoir lieu en deux temps : formation d'alumine hétérogène et discontinue aux joints de grains (via la diffusion d'Al et d'oxygène dans les joints de grains) puis formation de TiO_2 au sein des grains de Ti_2AlC sous stœchiométrique en Al (diffusion intragranulaire de l'oxygène à travers les grains et l'alumine hétérogène et discontinue). Cette hypothèse permet d'expliquer la présence de la phase $TiC_{0,5}$ au sein de la phase MAX près des grains de Ti_2AlC oxydés [9].

A $1200^\circ C$, l'échantillon est complètement oxydé et les oxydes formés sont TiO_2 et Al_2O_3 (Figure IV.16.e).

En conclusion, une microstructure « gros grains » (taille des grains comprise entre $1 \mu m \leq x < 30 \mu m$ en largeur et $3 \mu m \leq x < 110 \mu m$ en longueur) conduit à une oxydation critique de l'échantillon dès $1100^\circ C$. A $1000^\circ C$, il semble possible d'obtenir une oxydation partiellement passivante pour une telle microstructure.

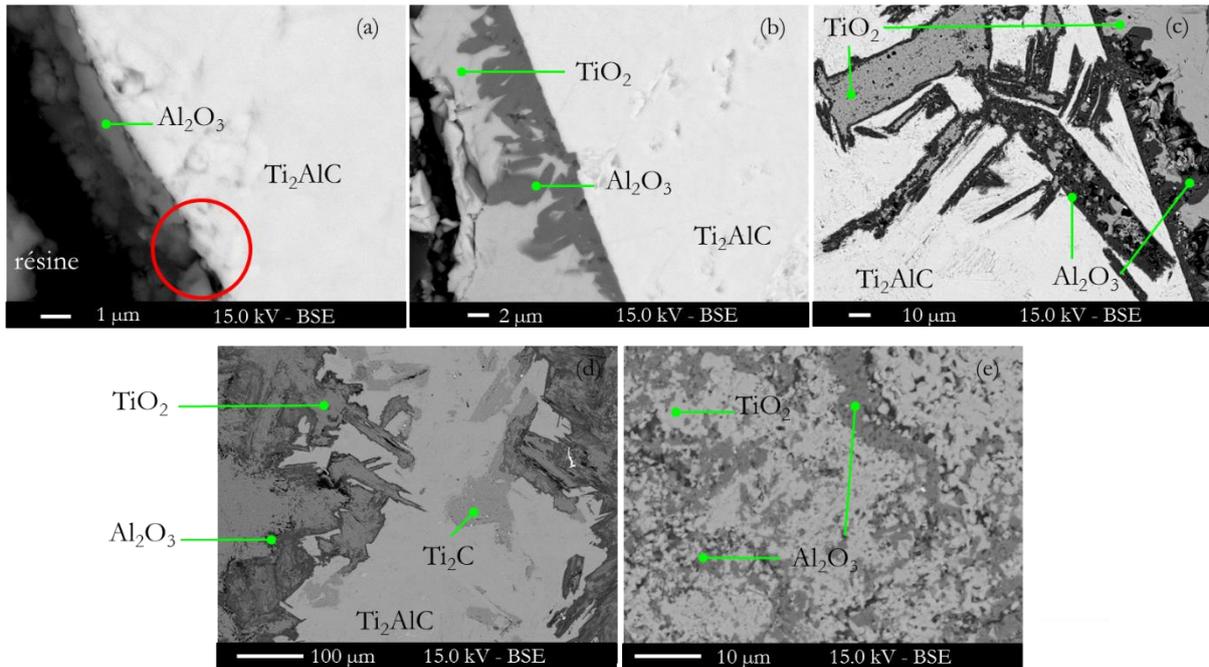


Figure IV.16 : Micrographies MEB-FEG en mode électrons rétrodiffusés de coupes transverses d'échantillons de Ti_2AlC élaborés par CIC et oxydés pendant 100h (a), (b) et (c) à 1000°C, (d) à 1100°C et (e) à 1200°C.

II.1.1.c. Aspect cinétique et comparaison des premiers stades d'oxydation avec la littérature

Une autre étude a été menée par W. Yu et *al.* [10] sur des échantillons de Ti_2AlC également obtenus par CIC et présentant des grains du même ordre de grandeur, mais toutefois légèrement supérieurs ($L = 50-150 \mu m$ et $l = 15-40 \mu m$) à ceux obtenus dans le cadre de ce travail ($L = 3-110 \mu m$ et $l = 1-30 \mu m$). Les échantillons réalisés par W. Yu présentent une masse volumique de $4,01 g.cm^{-3}$ et ils ne contiennent pas d'impuretés à la précision de la DRX. Nos échantillons ont une masse volumique moyenne d'environ $4,05 g.cm^{-3}$ (cf chapitre III). Les échantillons de W. Yu et *al.* ont été oxydés entre 800 et 1100°C pendant 25h sous air. Les cinétiques et les produits d'oxydation résultant des traitements à 1000°C et 1100°C sont comparés à ceux obtenus dans le cadre de la présente étude.

La figure IV.17.a représente la variation de la prise de masse normalisée à la surface, enregistrée à 1000°C et 1100°C en fonction du temps, lors de l'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC synthétisée par CIC. Les échantillons élaborés dans le cadre de ce travail de thèse s'oxydent moins rapidement que ceux produits par W. Yu lors des 25 premières heures d'oxydation à 1000°C et à 1100°C. Ce résultat peut être lié à la taille des grains des deux types d'échantillons. En effet, les échantillons élaborés lors de nos travaux présentent des grains de dimensions inférieures à ceux produits par W. Yu. De plus, les échantillons élaborés par W. Yu ont une densité proche de celle de nos échantillons et ils ne présentent pas d'impuretés. Les impuretés détectées au sein de nos échantillons sont majoritairement des intermétalliques $TiAl$ formant du TiO_2 non protecteur et de l' Al_2O_3 sous atmosphère oxydante (cf chapitre I et discuté en II.2 de ce chapitre). La taille des grains constitue donc un critère pertinent. La figure IV.17.b présente le carré de la variation de la prise de masse normalisée à la surface en fonction du temps. Nous pouvons constater qu'en régime stationnaire, le carré de la variation de la prise de masse normalisée à la surface varie linéairement en fonction du temps : les cinétiques d'oxydation suivent donc une loi parabolique.

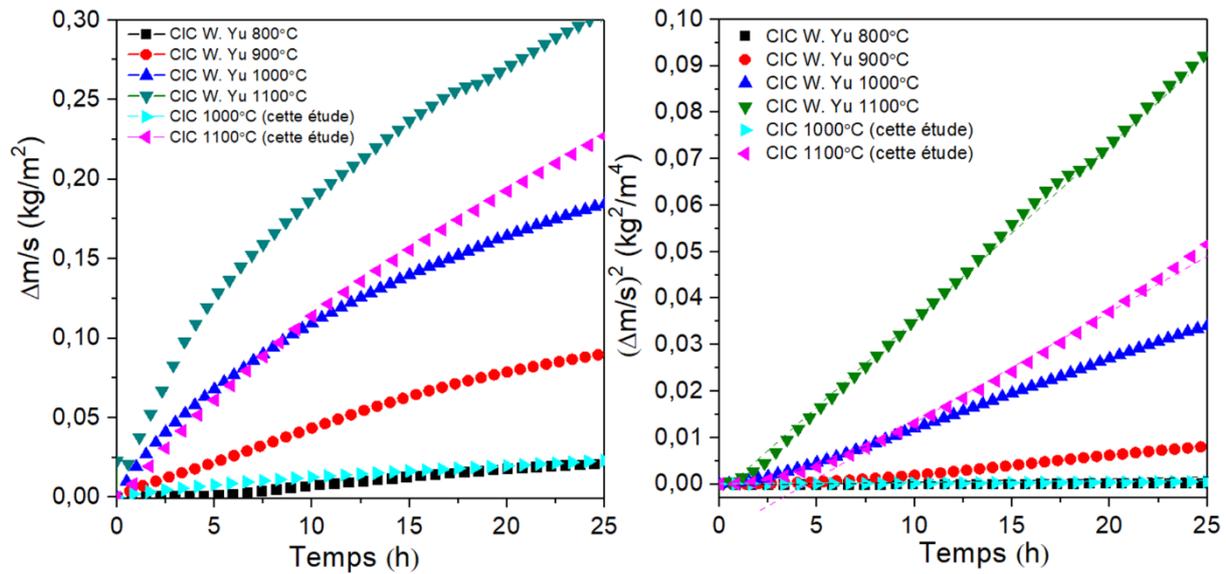


Figure IV.17 : Comparaison des cinétiques d'oxydation des travaux de W. Yu [10] et cette étude (a) Variation de la prise de masse normalisée à la surface enregistrée à différentes températures et en fonction du temps lors de l'oxydation de Ti_2AlC synthétisé par CIC ; (b) Carré de la variation de la prise de masse normalisée à la surface en fonction de la durée d'oxydation de Ti_2AlC synthétisé par CIC.

Les constantes cinétiques sont reportées dans la table IV.7. Cette table montre que, pour des tailles de grains supérieures à 20 μm , les cinétiques d'oxydation suivent généralement une loi parabolique [1]. Les constantes cinétiques déterminées par W. Yu sont supérieures à celles de nos échantillons et plus particulièrement à 1000°C. En effet, les échantillons oxydés à 1000 °C lors de ces travaux de thèse ont une cinétique d'oxydation comparable à celle obtenue à 800°C dans le cadre des travaux de W. Yu. Nos échantillons, avec une taille de grains légèrement inférieure, présentent donc un meilleur comportement en oxydation notamment à 1000°C lors des 25 premières heures.

Table IV.7 : Constantes cinétiques k_p (parabolique, $kg^2.m^4.s^{-1}$) obtenues après oxydation de la phase Ti_2AlC

Taille de grains (μm)	800°C	900°C	1000°C	1100°C	Comportement oxydation	Réf
l : 15-40 L : 50-150	$5,7 \times 10^{-9}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-6}$	Parabolique	[10]
≈ 23					Parabolique	[1], [2]
l : 1-30 L : 3-110			$6,1 \times 10^{-9}$	$6,1 \times 10^{-7}$	Parabolique	Cette étude

Les observations MEB-FEG et les cartographies EDXS associées relatives aux échantillons élaborés par CIC et oxydés pendant 100h à 1000°C en figure IV.18 mettent en évidence, à proximité des piqûres d'oxydation et/ou au voisinage de la couche d'oxydes, des grains de phase MAX appauvris en Al composés de strates parallèles riches en Ti et C dont la stœchiométrie est voisine d'un $TiC_{0,5}$ après analyse EDXS. Les grains de phases MAX semblent se vider en Al de manière non homogène avec des chemins de diffusion préférentiels à travers le grain non déterminés dans notre étude. Cette même observation a aussi été réalisée après oxydation des échantillons CIC à 1100°C pendant 100h (Figure IV.16(d)).

Les micrographies de la figure IV.19 montrent des similitudes au sein de la couche d'oxydes pour les échantillons produits par CIC – dans le cadre de la présente étude et dans le cadre des travaux de W. Yu [10]. La micrographie IV.19 (d) montre l'existence d'une couche d'oxydes non passivante constituée d'un mélange d' Al_2O_3 et de TiO_2 en contact avec la phase MAX, d'une couche intermédiaire d' Al_2O_3 et d'une couche externe de TiO_2 . Les micrographies IV.19 (a) et (c) mettent en évidence des zones d'oxydation intra-granulaires au sein des échantillons liées à l'absence d'une couche continue et protectrice d'alumine. L'ensemble des micrographies de la figure IV.19 montre que l'oxyde en contact avec la phase MAX est l'alumine. Aux abords de la couche d'oxydes (piqûres comprises), les micrographies MEB-FEG des figures IV.19 (b), (c) et (d) présentent des grains de Ti_2AlC très appauvris en Al en bonne adéquation avec nos observations (figure IV.18) ; la composition est même proche de celle d'un carbure de titane TiC (zone I figure IV.19.b) d'après les analyses EDXS. La micrographie IV.19 (b) semble montrer dans la zone II des joints de grains « vidés » puis ce phénomène disparaît dans la zone III. Les joints de grains sont des chemins de diffusion privilégiés. Dans le cas de nos échantillons, des intermétalliques de type Ti_xAl_y ont été identifiés au niveau des joints de grains et notamment aux abords de zones à grains de petites dimensions (*cf.* Chapitre III). Ce phénomène sera plus longuement discuté dans la partie II.2 de ce chapitre avec l'effet des impuretés.

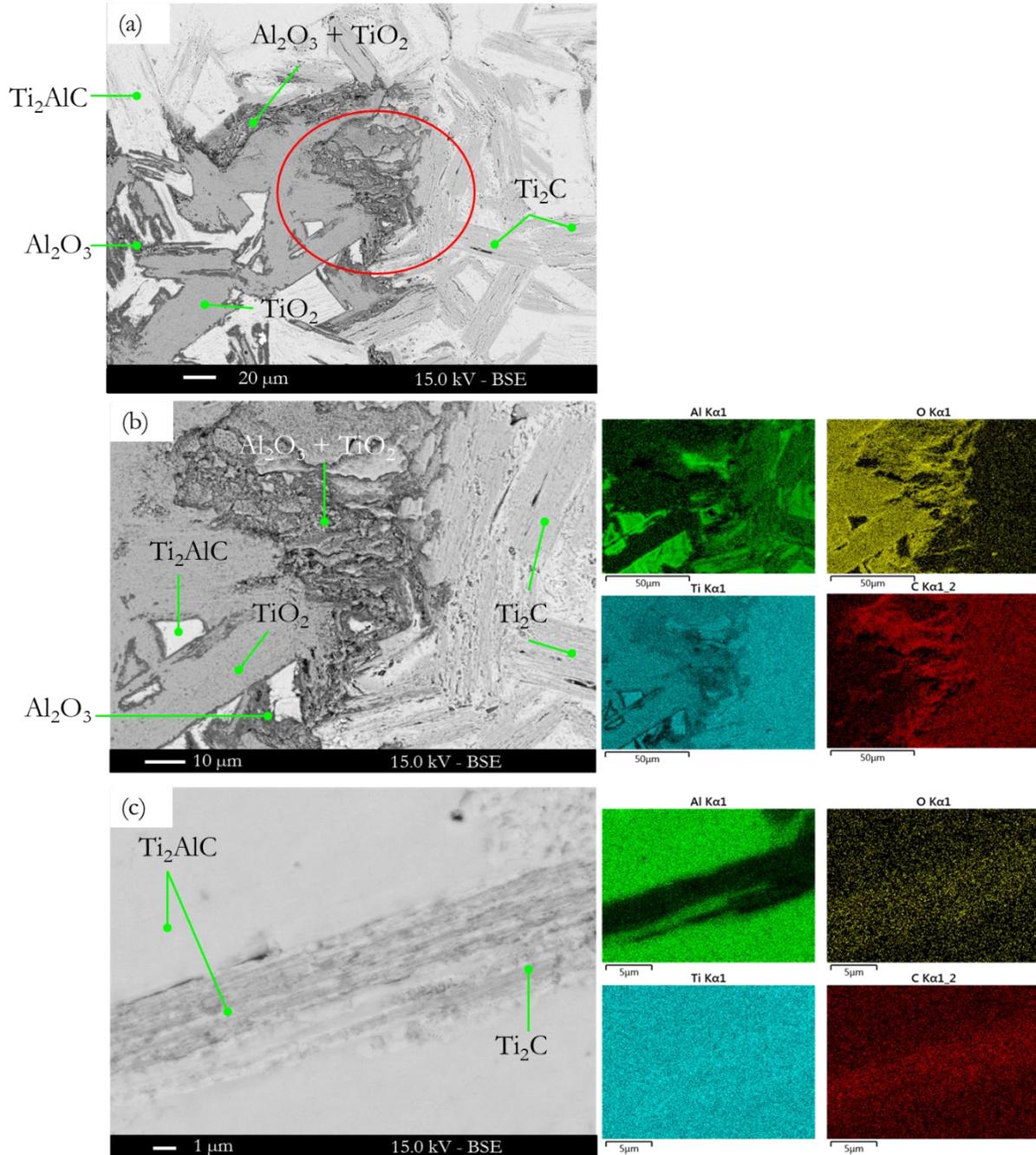


Figure IV.18 : Micrographies MEB-FEG en mode électrons rétrodiffusés et cartographies EDXS de coupes transverses d'échantillons de Ti_2AlC élaborés par CIC et oxydés à $1000^{\circ}C$ pendant 100h ; (a) et (b) piqûre d'oxydation en proche surface et cartographies EDXS des éléments Al, C, Ti et O ; (c) Zoom sur un grain appauvri en Al et cartographies EDXS des éléments Al, C, Ti et O.

W. Yu *et al.* ont aussi réalisé une analyse MET en champ clair sur un grain de Ti_2AlC appauvri en Al à proximité de la surface, après 25h d'oxydation à $1000^{\circ}C$ [10] (Figure IV.20). La figure IV.20 présente les cartographies EDXS des éléments Ti, Al, O, et C ainsi qu'une cartographie combinée Ti-Al afin de déterminer les éléments constitutifs des différentes phases contrastées observées. La micrographie MET en champ clair montre des contrastes très différents reflétant des changements radicaux en composition. Les cartographies C et Ti semblent identiques. Les cartographies Al et O montrent d'importantes similitudes. La cartographie combinée Ti-Al peut être décrite selon trois régions distinctes de couleurs respectives verte, rouge et jaune. Les zones vertes correspondent à

des inclusions riches en Al et en O, et sont entourées d'une matrice riche en Ti et en C représentée en rouge. La zone jaune située sur le côté droit de la micrographie correspond à une zone riche en Al et Ti. D'après les cartographies associées, les inclusions (en vert) sont vraisemblablement des inclusions d' Al_2O_3 au sein d'une matrice TiC (en rouge). La zone jaune riche en Ti et Al montre un ratio variant de 2 à 2,5 au sein de l'échantillon. La présence de carbone au sein de ces zones laisse penser à la présence de phases MAX telles que Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 . La présence de TiO_2 n'a pas été détectée dans cet échantillon.

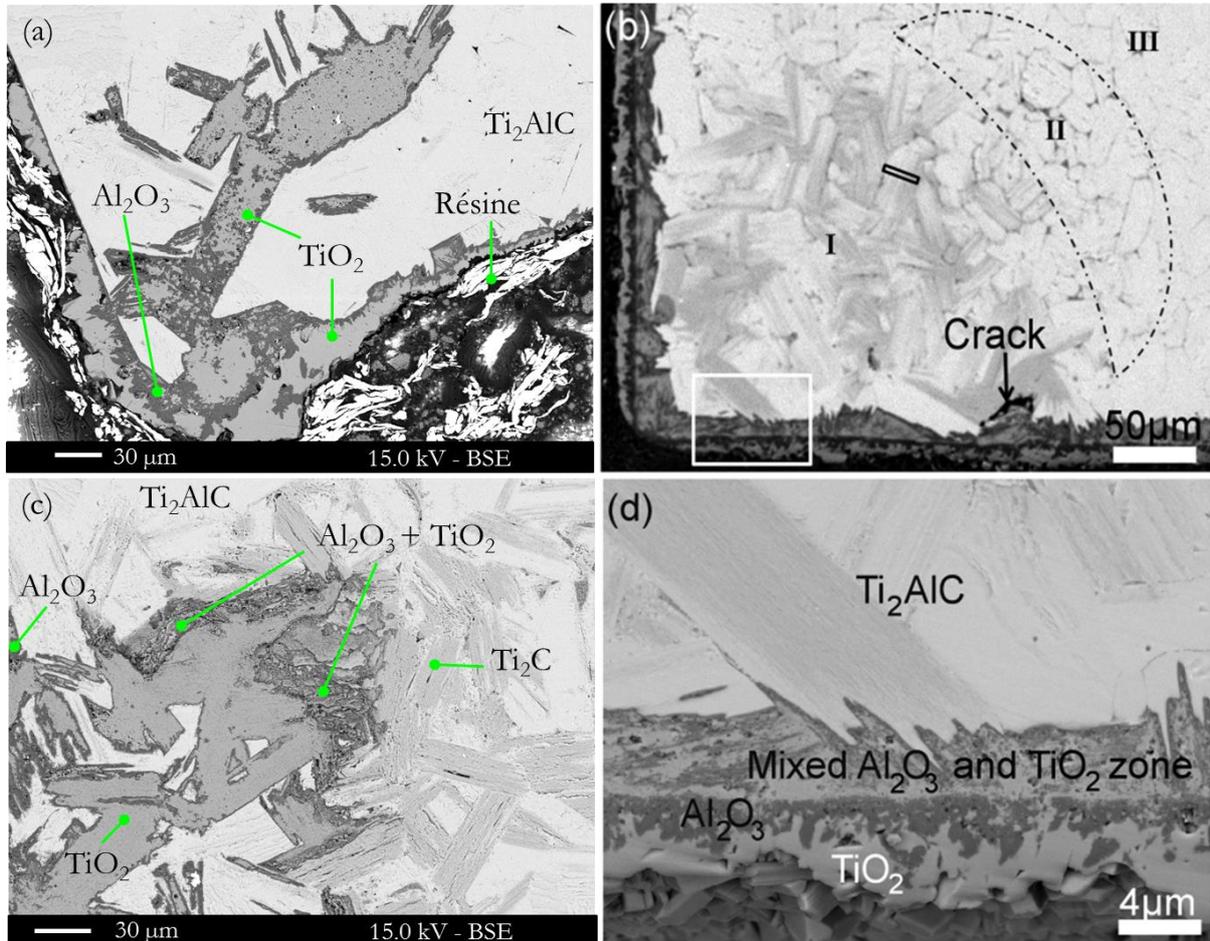


Figure IV. 19 : Micrographies MEB-FEG en mode électrons rétrodiffusés de coupes transverses d'échantillons de Ti_2AlC élaborés par CIC (a) Echantillon oxydé à $1000^\circ C$ pendant 100h – observation de l'extrémité basse de la coupe transverse ; (b) Echantillon oxydé à $1000^\circ C$ pendant 25h [10]; (c) Echantillon oxydé à $1000^\circ C$ pendant 100h – observation d'une zone critique d'oxydation ; (d) Echantillon oxydé à $1000^\circ C$ pendant 25h - Zoom de la zone repérée en (b) (rectangle blanc) [10].

W. Yu et *al.* ont par ailleurs investigué les différentes observations présentées ici en MET haute résolution (HRMET). Ils ont montré l'existence d'une séquence au niveau de la surface $Ti_2AlC // Ti_3AlC_2 // TiC$. Ces résultats suggèrent fortement qu'en présence d'oxygène, le Ti_2AlC s'appauvrit en Al pour former successivement du Ti_3AlC_2 (appauvrissement faible en Al) et du TiC (Al entièrement consommé). L'oxydation préférentielle de l'Al conduit à la formation d'inclusions d' Al_2O_3 et de grains de Ti_3AlC_2 et TiC .

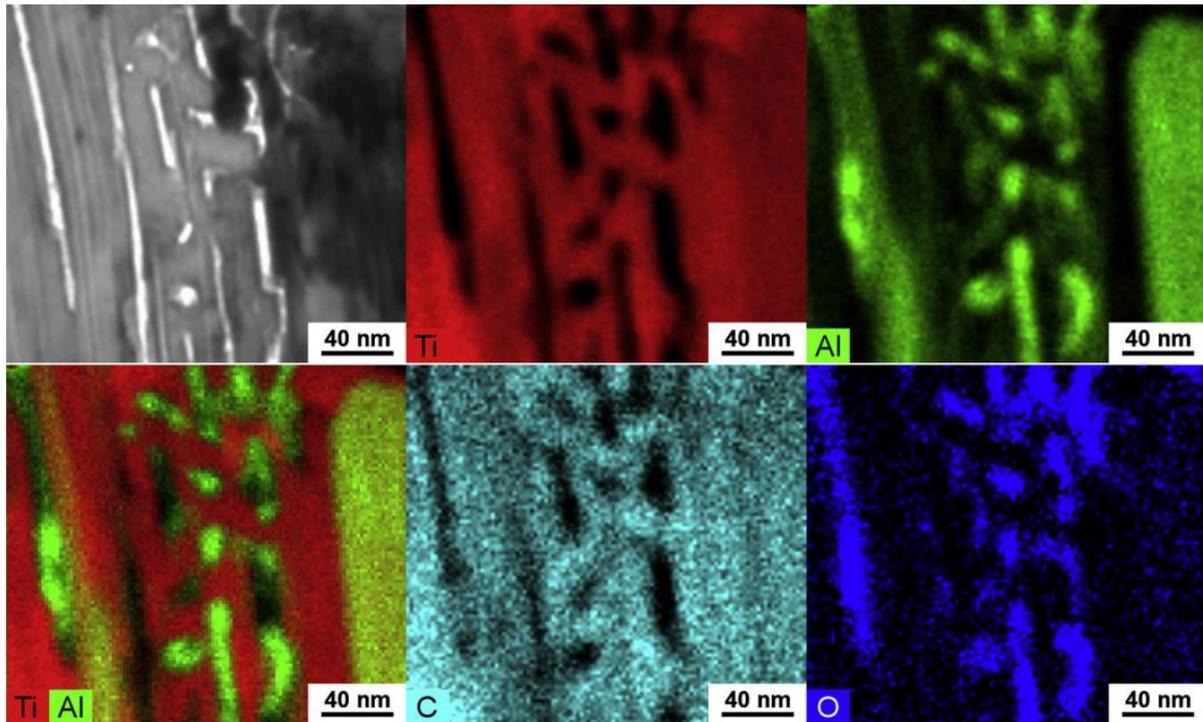


Figure IV.20 : Micrographie MET en champ clair d'un grain de Ti_2AlC situé à proximité de la surface de l'échantillon élaboré par CIC et oxydé à $1000^{\circ}C$ pendant 25h. Cartographies EDXS de Ti, Al, C et O associées à l'observation MET [10]

Ainsi pour les échantillons CIC oxydés à $1000^{\circ}C$ et à $1100^{\circ}C$, on supposera que l'oxydation a lieu en deux temps :

- dans un premier temps, la formation d'alumine α (oxyde le plus stable) via l'aluminium présent dans les grains de Ti_2AlC et les intermétalliques (Ti_xAl_y) présents aux joints de grains. L'appauvrissement en aluminium des grains de phase MAX conduit à la formation de grains de $TiC_{0,5}$,
- puis l'oxydation des grains de $TiC_{0,5}$ en TiO_2 entraînant l'apparition de strates d'oxydes $Al_2O_3-TiO_2$.

La présence de grains de $TiC_{0,5}$ indique alors que le système a été figé suite à l'arrêt du traitement oxydant. Le $TiC_{0,5}$ constitue donc une phase intermédiaire à la formation de TiO_2 .

II.1.1.d. Bilan

Les essais d'oxydation de longue durée (100 h) réalisés entre 1000 et $1200^{\circ}C$ sur les échantillons élaborés par CIC ont montré une cinétique globalement linéaire (Figure IV.14). Les observations MEB mettent en évidence une oxydation intra-granulaire non passivante respectivement sous forme de piqûres isolées à $1000^{\circ}C$ (Figure IV.16.c) ou majoritaires à $1100^{\circ}C$ (Figure IV.16.d). A $1200^{\circ}C$, la cinétique d'oxydation est catastrophique et l'échantillon d'environ 50 mm^3 est entièrement oxydé (Figure IV.16.e).

En comparant nos résultats à ceux de W. Yu et *al.* obtenus à partir d'échantillons produits par CIC (Table IV.7), il a été montré que les cinétiques d'oxydation suivent toutes une loi de comportement parabolique lors des 25 premières heures à $1000^{\circ}C$ et $1100^{\circ}C$. De plus, nos échantillons synthétisés par CIC montrent une cinétique d'oxydation plus lente que celle des échantillons produits par W. Yu. Cette différence est certainement imputable à la taille de grains légèrement plus petite dans le cas des échantillons produits au cours de cette thèse. Des observations MEB-FEG similaires entre les échantillons de cette étude et ceux de W. Yu ont été mises en évidence : des grains appauvris en Al proches de la stœchiométrie $TiC_{0,5}$ ont été identifiés. Cette observation semble valider

l'hypothèse d'une diffusion intragranulaire d'aluminium vers la surface afin de former de l' Al_2O_3 . Les grains de $TiC_{0,5}$ ou de phases MAX appauvris en Al vont avoir tendance à former du TiO_2 en présence d'oxygène favorisant une oxydation catastrophique du matériau.

Ainsi les échantillons massifs de Ti_2AlC présentant des grains dont la taille est comprise entre 1 et 30 μm en largeur, et entre 3 et 110 μm en longueur, ont une résistance à l'oxydation très faible voire critique pour des applications sous conditions extrêmes de longue durée. Cependant, une telle microstructure présente pour des temps relativement court (25 h) une résistance à l'oxydation bien meilleure. Il est alors possible d'utiliser ces matériaux pour des applications de courte durée à des températures inférieures à 1200°C.

II.1.2. Caractérisation des produits d'oxydation et des cinétiques d'oxydation des échantillons densifiés par frittage flash

II.1.2.a. Cinétiques d'oxydation

La figure IV.21 présente les variations de la prise de masse normalisée à la surface enregistrée en fonction de la durée d'oxydation pour les échantillons de Ti_2AlC densifiés par frittage flash (voie indirecte) et oxydés sous air sec reconstitué entre 1000 et 1300°C. Sur la figure IV.21.a, les cinétiques d'oxydation semblent avoir une allure similaire. Les figures IV.21.c et d montrent un comportement linéaire lorsque le cube de la variation de prise de masse normalisée à la surface est représenté en fonction de la durée d'oxydation à 1100, 1200 et 1300°C. Ceci traduit une cinétique cubique. La cinétique associée à l'essai d'oxydation réalisé à 1000°C (figure IV.21.b) montre un comportement plus erratique que les autres essais. On observe en figure IV.21.a deux comportements linéaires lorsque le cube de la variation de prise de masse normalisée à la surface est représenté en fonction de la durée d'oxydation avec un changement de pente vers 66h (droites en pointillées rouges en figure IV.21.b). Ceci traduit une cinétique cubique avec un changement de constante cinétique vers 66h. Ainsi pour la suite de l'étude, la cinétique d'oxydation globale liée à l'essai à 1000°C sera considéré comme cubique.

La figure IV.21.a met aussi en évidence une cinétique d'oxydation croissante avec l'augmentation de la température entre 1000°C et 1300°C. Les prises de masses à 1000°C, 1100°C, 1200°C et 1300°C après 100h d'oxydation sont respectivement de 0,0023 kg/m^3 , 0,007 kg/m^3 , 0,012 kg/m^3 et 0,022 kg/m^2 . Ces variations de masse normalisée à la surface sont nettement inférieures dans le cas d'une microstructure présentant une taille de grains réduite (Figures IV.14 et IV.21).

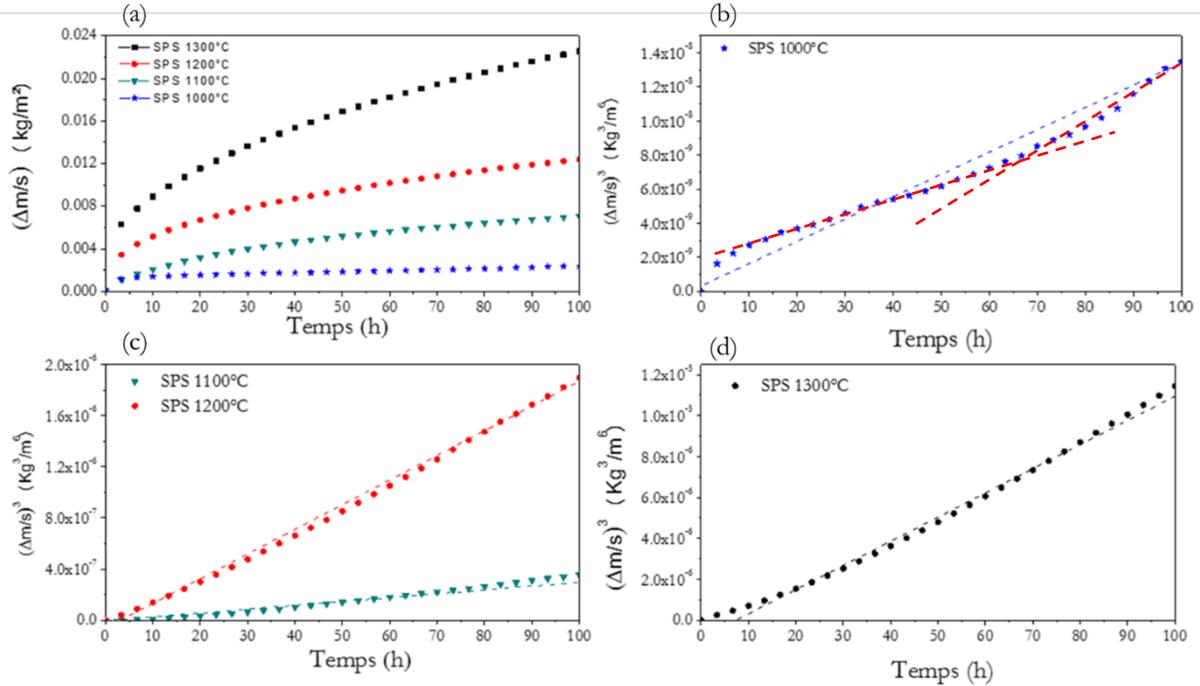


Figure IV. 21 : (a) Variation de la prise de masse normalisée à la surface enregistrée à différentes températures et en fonction du temps lors de l'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC densifiée par frittage flash – (b, c, d) Représentation de $(\Delta m/S)^3$ en fonction du temps.

Les constantes cinétiques k_c déterminées à partir des figures IV.21 b, c et d sont reportées dans la table IV.8. En comparant les constantes cinétiques avec celles de la littérature, les échantillons densifiés par frittage flash présentent, lors d'un traitement d'oxydation à 1000°C, une différence d'un ordre de grandeur avec les autres constantes cinétiques déterminées (Table IV.8). Cette différence peut être liée au comportement erratique observé en figure IV.21.b et décrit plus haut. La constante déterminée dans le cadre de ce travail est donc difficilement comparable aux autres cinétiques cubiques mentionnées dans la littérature. Cependant, la cinétique cubique déterminée pour cet essai traduit une très bonne résistance à l'oxydation. A 1100°C, 1200°C et 1300°C, les différents auteurs mettent en évidence un comportement en oxydation cubique lorsque la taille des grains (largeur et longueur) est inférieure à 10 μm . Les constantes cinétiques sont du même ordre que celles obtenues dans cette étude (Table IV.8).

La phase MAX Ti_2AlC densifiée par frittage flash, avec des grains de taille majoritairement inférieure à 4,5 μm , présente une très bonne résistance à l'oxydation. La taille des grains semble donc avoir un fort impact sur la résistance à l'oxydation du matériau (cf II.1.1). Les échantillons massifs de Ti_2AlC avec une microstructure fine peuvent donc être envisagés pour des applications à haute température sous atmosphère oxydante.

Table IV.8 : Constantes cinétiques k_c (cubique, $kg^3.m^{-6}.s^{-1}$) obtenues après oxydation de la phase Ti_2AlC

Taille de grains (μm)	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	Cinétique	Réf
-		$2,2 \times 10^{-12}$	$1,3 \times 10^{-11}$	$7,3 \times 10^{-11}$	Cubique	[6]
-	$3,2 \times 10^{-13}$	$1,1 \times 10^{-12}$	$3,0 \times 10^{-12}$	$1,5 \times 10^{-11}$	Cubique	[11]
l : 4-7 L : 5-10	$3,3 \times 10^{-13}$	$1,9 \times 10^{-12}$	1×10^{-11}	$5,1 \times 10^{-11}$	Cubique	[8]
l : 1-3 L : 2-5	$8,3 \times 10^{-13}$	$3,3 \times 10^{-12}$	-	-	Cubique	[10]
$\leq 4,5$ (99,6 %)	$3,1 \times 10^{-14}$	$1,1 \times 10^{-12}$	$5,4 \times 10^{-12}$	$3,3 \times 10^{-11}$	Cubique	Cette étude
$4,5 < x \leq 47$ (0,4 %)						

II.1.2.b. Caractérisation des produits d'oxydation

La figure IV.22 montre les diffractogrammes enregistrés après 100h d'oxydation, à différentes températures, des échantillons élaborés par voie indirecte (frittage flash). Après 100h d'oxydation à 1000°C, 1100°C et à 1200°C, les phases Ti_2AlC , TiO_2 et Al_2O_3 sont détectées. Après 100h d'oxydation à 1300°C, les phases Ti_2AlC , Al_2O_3 et Al_2TiO_5 sont détectées. La phase MAX Ti_2AlC est détectée à toutes les températures pour cette durée d'oxydation car l'épaisseur de la couche d'oxydes est suffisamment fine pour que le faisceau de rayons X la pénètre. La présence d' Al_2TiO_5 et l'absence de TiO_2 à 1300°C indiquent une réaction entre le TiO_2 et l' Al_2O_3 [12]–[14]. L'intensité relative des pics d'alumine semble augmenter avec la température. Les pics relatifs au TiO_2 ne semblent pas varier en amplitude entre 1000°C et 1200°C. Ainsi entre 1000°C et 1200°C, l'augmentation d'amplitude des pics d'alumine traduirait la formation d'une couche d'oxydes plus épaisse majoritairement composée d' Al_2O_3 comme attendu d'après les cinétiques d'oxydation (Figure IV.21). Les micrographies de surface et en coupe transverse des échantillons élaborés par voie indirecte et oxydés pendant 100h à différentes températures (1000°C, 1100°C, 1200°C et 1300°C) sont reportées sur les figures IV.23 et IV.24.

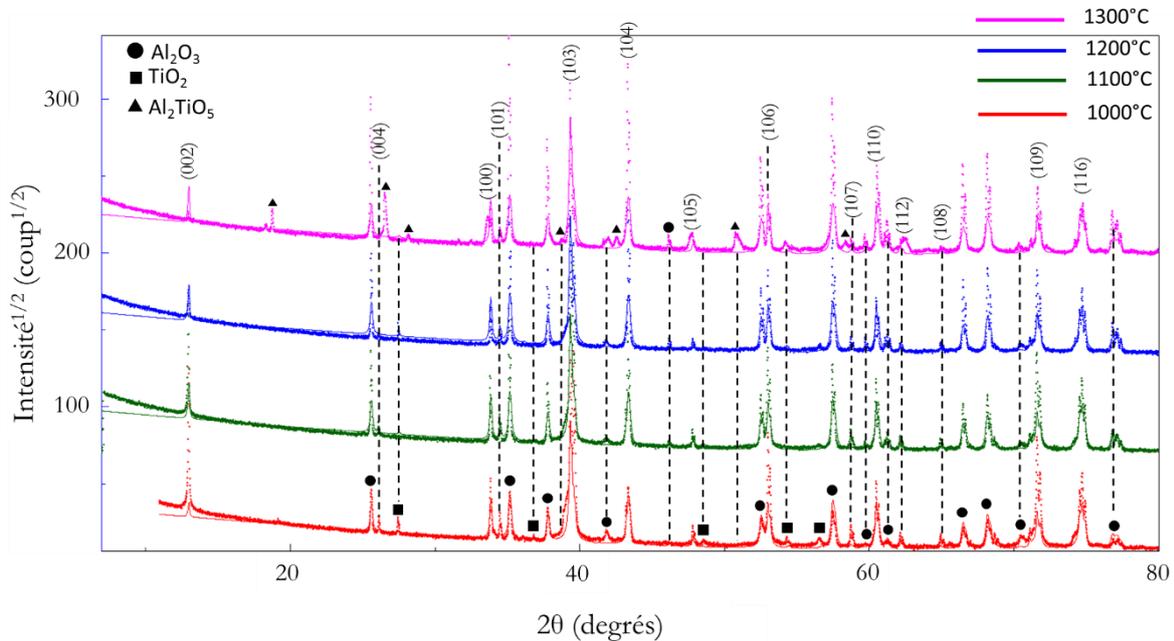


Figure IV.22 : Diffractogrammes enregistrés après 100h d'oxydation, à différentes températures des échantillons de Ti_2AlC densifiés par frittage flash. Les indices de Miller correspondent à ceux de la phase MAX Ti_2AlC .

La figure IV.23 montre les différentes morphologies de la couche d'oxydes après 100h d'oxydation en fonction de la température d'oxydation. Les échantillons issus d'un traitement d'oxydation à 1000°C, 1100°C et 1200°C présentent en surface une couche d'oxyde majoritairement constituée d' Al_2O_3 avec quelques îlots isolés de TiO_2 à 1100°C et à 1200°C (figures IV.23.b et c). Aucune microfissure liée à la présence d' Al_2TiO_5 sous forme de plaquettes, et souvent mentionnée dans la littérature, n'a été observée au sein de nos échantillons [1], [14], [15] (Figure IV.23.d). La taille des particules d'alumine augmente avec la température d'oxydation.

La figure IV.24 présente des micrographies, en coupe transverse, d'échantillons de Ti_2AlC densifiés par frittage flash et oxydés pendant 100 h à (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, (d) 1300°C. La table IV.9 donne l'épaisseur des couches d'oxydes obtenues aux différentes températures. La couche d'oxyde semble adhérente à la phase MAX Ti_2AlC et d'épaisseur relativement constante pour chacune des températures étudiées.

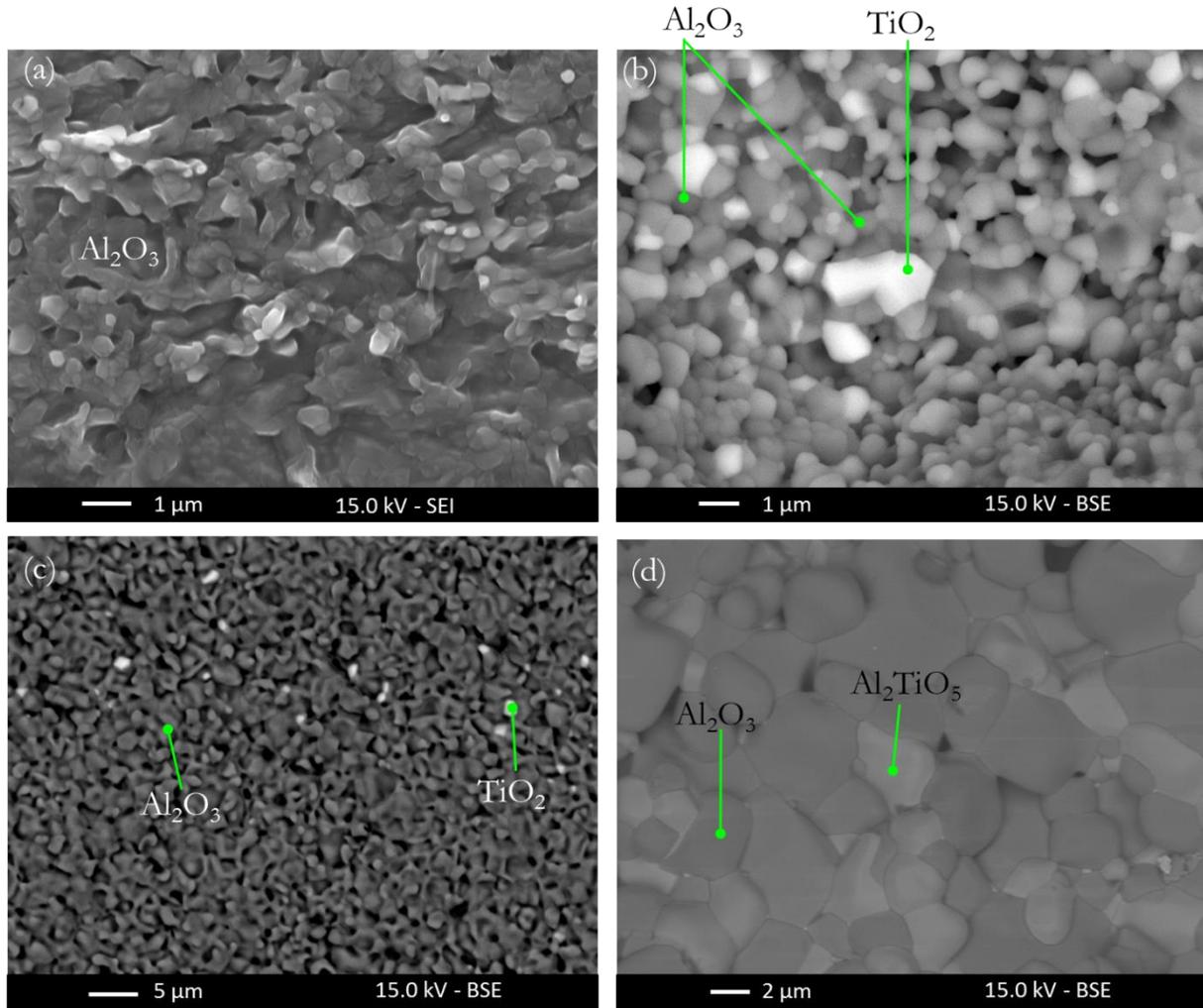


Figure IV.23 : Micrographies MEB-FEG de la phase MAX Ti_2AlC densifiée par frittage flash et oxydée pendant 100h sous air sec à différentes températures ; (a) Micrographie en électrons secondaires – traitement à 1000°C ; (b) Micrographie en électrons rétrodiffusés – Traitement à 1100°C ; (c) Micrographie en électrons rétrodiffusés – Traitement à 1200°C ; (d) Micrographie en électrons rétrodiffusés – Traitement à 1300°C

L'épaisseur de la couche d'oxyde formée principalement d' Al_2O_3 augmente avec la température d'oxydation : 600 nm à 1000°C, 2 μm à 1100°C, 4 μm à 1200°C et 8 μm à 1300°C (Table IV.9 et Figure IV.24).

La couche d'alumine formée à 1200°C et à 1300°C semble être constituée de grains colonnaires de grandes dimensions variant de 1 à 3 μm de large à 1200°C (Figure IV.24.c) et de 3 à 6 μm de large à 1300°C (Figure IV.24.d). Des micronodules d' Al_2O_3 sont identifiés au sein de la phase MAX sur les micrographies des figures IV.24 (a) et (b). Ces micronodules sont présents avant oxydation (cf Chapitre III) et proviennent de la voie de synthèse choisie (voie indirecte).

L'oxyde mixte Al_2TiO_5 n'est pas détecté en coupe transverse contrairement aux observations réalisées à la surface (Figure IV.24.d). En considérant, que la couche d'oxyde est composée uniquement d' Al_2O_3 il est possible par un calcul simple d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde telle que : $\Delta x = (\Delta m/s) / \rho_{Al_2O_3}$ avec Δx l'épaisseur, $\Delta m/s$ la variation de masse normalisée à la surface et $\rho_{Al_2O_3}$ la masse volumique de l'alumine (égale à 3,95 g/cm³). Les variations de masse normalisée à la surface pour les essais à 1000°C, 1100°C, 1200°C et 1300°C après 100h d'oxydation sont respectivement 0,0023 kg/m³, 0,007 kg/m³, 0,012 kg/m³ et 0,022 kg/m². Par le calcul, les épaisseurs de la couche d'alumine sont respectivement de 582 nm à 1000°C, 1,7 μm à 1100°C, 3 μm à 1200°C et 5,6 μm à 1300°C. Les variations d'épaisseurs de la couche d' Al_2O_3 selon la température d'oxydation sont compatibles avec les variations de prise de masse enregistrées par analyse

thermogravimétrique. Un écart est cependant noté à partir de 1200°C et plus important à 1300°C. Cet écart peut être expliqué, notamment à 1300°C, par la non prise en compte de la présence d' Al_2TiO_5 (3,61 g/cm³). (figure IV.21.a).

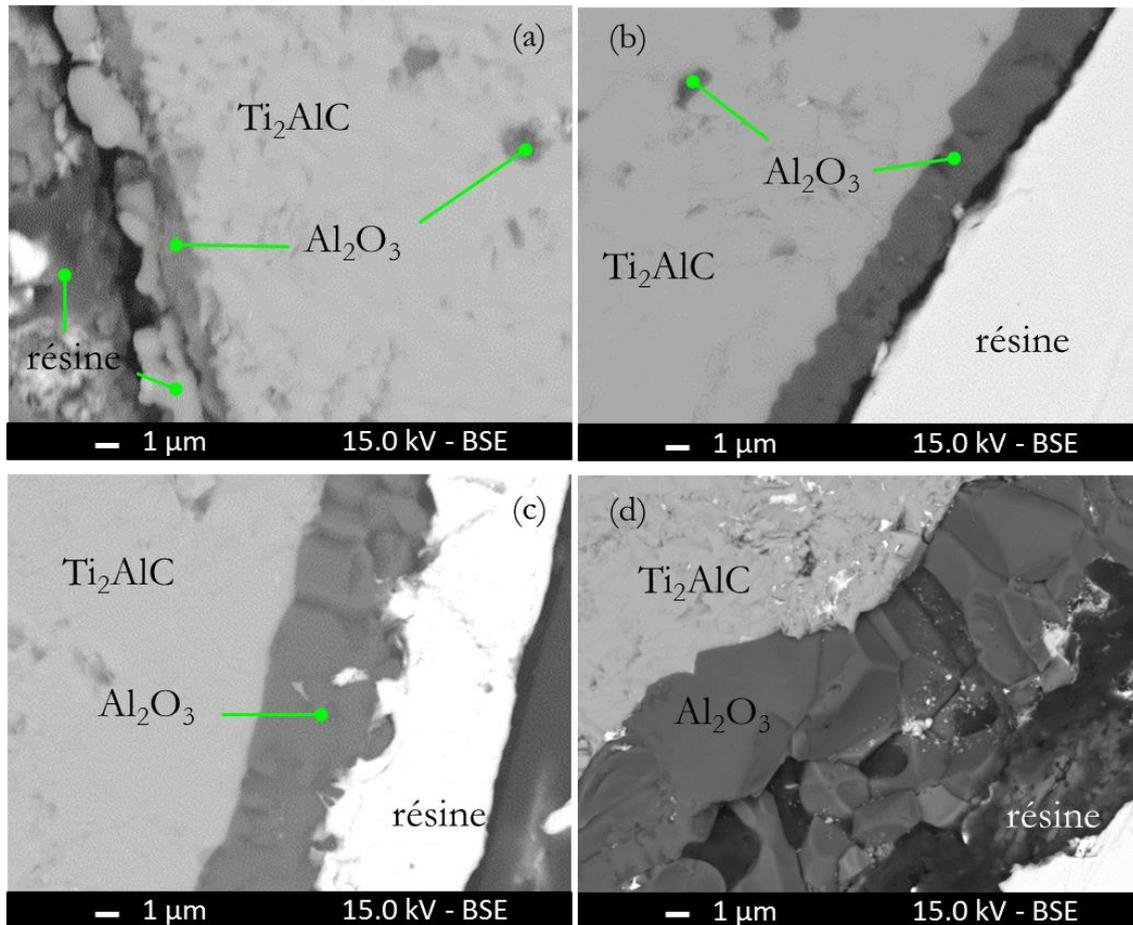


Figure IV.24 : Micrographies MEB-FEG en électrons rétrodiffusés, en coupe transverse, d'échantillons de Ti_2AlC densifiés par frittage flash et oxydés pendant 100 heures sous air sec à (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, (d) 1300°C.

Table IV.9 : Epaisseur de la couche d'oxyde formée sur les échantillons de Ti_2AlC densifiés par frittage flash et oxydés pendant 100 heures à différentes températures.

Micrographie – Température oxydation	Epaisseur de la couche d'oxyde
Fig IV.23.a -1000°C	600 nm
Fig IV.23.b -1100°C	2 μm
Fig IV.23.c -1200°C	4 μm
Fig IV.23.d -1300°C	8 μm

La présence de $TiC_{0,5}$ ou de grains de phase MAX déficitaires en Al n'est pas observée quelle que soit la température utilisée lors du traitement d'oxydation. Contrairement aux observations réalisées à partir des échantillons à gros grains oxydés produits par CIC, aucune zone correspondant à une oxydation critique (piqûres) n'a été observée au sein des échantillons à petits grains densifiés par frittage flash.

II.1.2.c. Aspect cinétique et comparaison avec la littérature

Les échantillons densifiés par frittage flash et oxydés présentent une couche d'oxyde majoritairement constituée d' Al_2O_3 . S. Basu et *al.* [8] et J. Smialek [6], [16] ont montré que lorsque l'on trace les variations du coefficient de diffusion de l'oxygène à travers les joints de grains d'alumine en fonction de l'inverse de la température, on obtient une courbe unique (cf chapitre I figure I.14) quelle que soit la phase alumino-formeuse considérée (Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Cr_2AlC et $FeCrAl(Zr)$). Ce résultat implique que la formation de l'alumine est contrôlée par la diffusion interne de l'oxygène à travers les joints de grains d'alumine lors de l'oxydation de ces phases alumino-formeuses. Les variations du coefficient de diffusion de l'oxygène à travers les joints de grains d'alumine sont reportées sur la figure IV.25. Sur cette même figure sont aussi reportées les constantes cinétiques cubiques que nous avons déterminées ainsi que celles déterminées après oxydation de Ti_2AlC et de Ti_3AlC_2 par d'autres auteurs [6]. Ces différents résultats sont tout à fait comparables quels que soient les auteurs.

A partir de la droite décrivant les variations des constantes cinétiques cubiques en fonction de l'inverse de la température, il est possible de déterminer l'énergie d'activation du mécanisme d'oxydation de Ti_2AlC . En effet, les constantes cinétiques peuvent être décrites par la relation :

$$k_c = A. \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Avec k_c la constante cinétique cubique, A le facteur pré-exponentiel, Q l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température. L'énergie d'activation du mécanisme d'oxydation de Ti_2AlC est égale à 378 kJ/mol. Ce résultat est en accord avec les données de la littérature et notamment avec les travaux de Smialek [6] (Table IV.10).

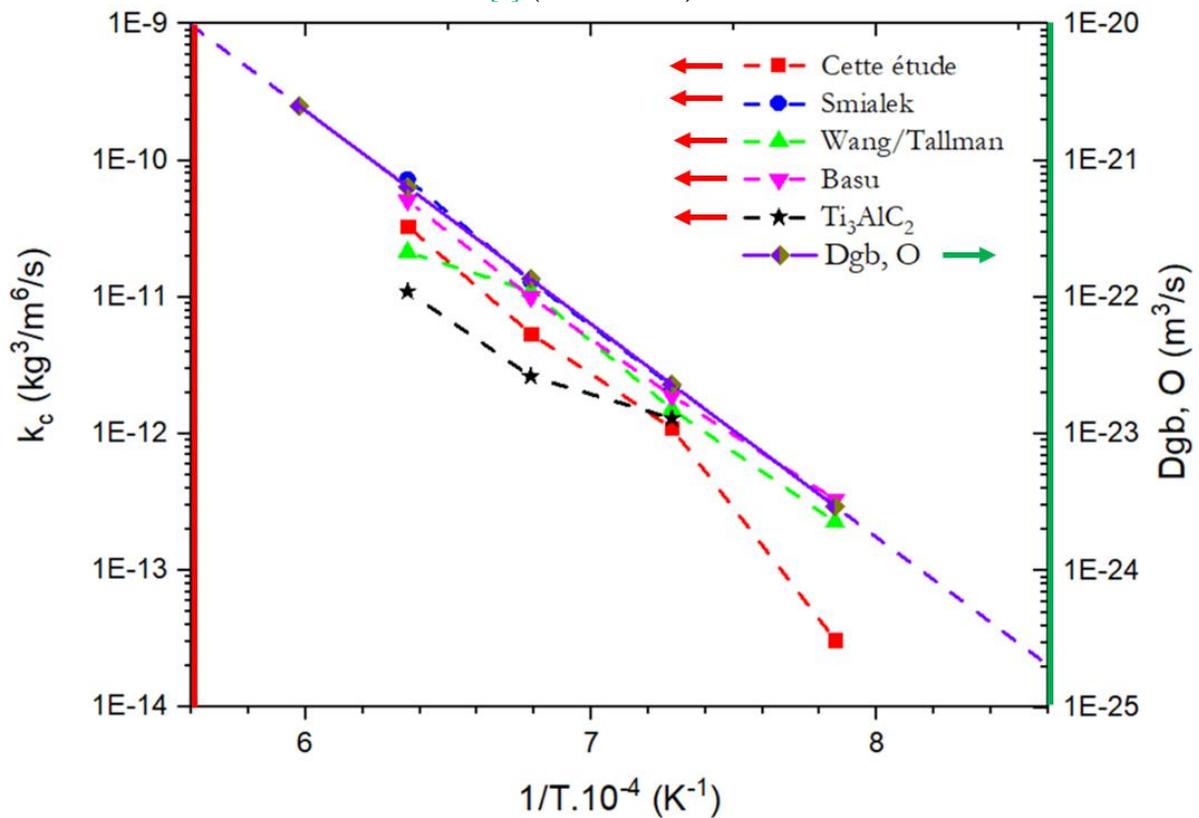


Figure IV.25 : Constantes cinétiques cubiques (échelle de gauche) et coefficient de diffusion de l'oxygène à travers les joints de grains d'alumine (échelle de droite) représentés en fonction de l'inverse de la température d'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC [6], [16]

Dans notre étude, le facteur pré-exponentiel est égal à environ 158 kg³.m⁻⁶.s⁻¹ (moyenne des résultats obtenus selon la température). L'équation de la constante cinétique cubique en fonction de la température peut donc s'écrire :

$$k_c = 158. \exp\left(-\frac{378\,000}{RT}\right)$$

Table IV.10 : Energies d'activation (Q) du mécanisme d'oxydation de différents matériaux alumino-formeurs déterminées à partir des constantes cinétiques cubiques pour Ti₂AlC et énergie d'activation relative à la diffusion interne de l'oxygène à travers les joints de grains d'alumine.

Composé	Références	Paramètre	Q (kJ/mol)	Ecart-type (kJ/mol)
Ti ₂ AlC	Cette étude	k _{cubique}	378	39
Ti ₂ AlC	[6]	k _{cubique}	338	21
Ti ₂ AlC	[16], [17]	k _p , polynomiale	220	2
Ti ₂ AlC	[8]	k _{cubique}	279	22
Ti ₂ AlC	[7], [11]	k _{cubique}	262	30
FeCrAl(Zr)	[18]	k _{p,i} · G _i	375	33
FeCrAl(Zr)	[18]	k _{p,i} , 2x dx/dt	355	18

Nous pouvons constater que l'énergie d'activation mesurée expérimentalement à partir de l'oxydation de Ti₂AlC (378 kJ/mol) est très voisine de l'énergie d'activation relative à la diffusion interne de l'oxygène à travers les joints de grains d'alumine (375 kJ/mol). Ainsi, l'oxydation de la phase Ti₂AlC est contrôlée par la diffusion interne de l'oxygène à travers les joints de grains de l'alumine.

II.1.2.d. Bilan

Les essais d'oxydation sur les échantillons densifiés par frittage flash avec une microstructure fine (taille de grains majoritairement inférieure à 4,5 μm) présentent des cinétiques d'oxydation suivant une loi de comportement cubique entre 1100°C et 1300°C. A 1000°C, la cinétique d'oxydation est plus complexe. Néanmoins, le comportement global de l'oxydation de la phase Ti₂AlC à 1000°C semble suivre une loi cubique. La phase MAX Ti₂AlC élaborée par synthèse indirecte présente une résistance à l'oxydation satisfaisante. Les cinétiques d'oxydation sont comparables à celles d'échantillons de Ti₂AlC élaborés par CUC (Table IV.8). Cependant, à 1000°C, une cinétique plus lente que celle reportée dans la littérature est observée. Cette différence peut provenir de la taille de grains plus fine pour nos échantillons mais elle peut être aussi liée à la présence d'impuretés Ti_xAl_y alumino-formeuses (cf. chapitre III). Il a aussi été montré que la croissance de la couche d'alumine résulte de la diffusion interne d'oxygène à travers les joints de grains de l'alumine.

Pour les traitements de 1000 à 1300°C, la couche d'oxydes analysée par DRX et observée au MEB-FEG contient majoritairement de l'alumine, à 1100 et 1200°C quelques îlots de dioxyde de titane (rutile) et à 1300°C l'oxyde mixte Al₂TiO₅. L'apparition de cette phase entraîne la disparition de la phase TiO₂ ; celle-ci réagissant avec l'Al₂O₃. En coupe transverse, seule la phase Al₂O₃ est identifiée au sein de la couche d'oxyde. Quelle que soit la température d'oxydation, cette couche d'alumine semble être homogène et adhérente à la phase MAX Ti₂AlC. Les coupes transverses permettent d'évaluer l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la température après un traitement d'oxydation d'une durée de 100h. L'augmentation de l'épaisseur de la couche d'alumine avec la température est en accord avec les variations de masse enregistrées par analyse thermogravimétrique permettant ainsi d'estimer l'épaisseur de la couche d'alumine en fonction de la durée d'oxydation.

Les échantillons présentant une microstructure fine peuvent être envisagés pour des applications en température entre 1000°C et 1200°C. A partir de 1300°C, la nature de la couche d'oxyde change (apparition d' Al_2TiO_5) pouvant entraîner une diminution de la résistance à l'oxydation.

II.2. Impact des impuretés et des défauts

D'autres paramètres, hormis la taille des grains, peuvent avoir un impact sur le comportement en oxydation de la phase MAX. Dans cette partie, nous allons étudier l'impact des impuretés et des défauts sur le comportement en oxydation de la phase MAX Ti_2AlC élaborée par CIC ou par voie indirecte.

Seront considérées comme impuretés les phases réactives en oxydation (Ti_xAl_y , TiC) différentes de la phase MAX Ti_2AlC . Les défauts correspondent à la porosité et aux microfissures/arrachements.

II.2.1. Caractérisation des impuretés au MEB-FEG avant et après oxydation

Afin de caractériser avec précision l'impact des impuretés, il est important de pouvoir cibler une zone identifiable avant et après oxydation. Pour cela, une procédure de repérage a été mise en place au sein des échantillons massifs de Ti_2AlC .

Un repère orthogonal d'indentation Vickers est réalisé au moyen d'un micro-indenteur HMV-2000 Shimadzu. L'indentation doit être suffisamment profonde pour être repérable après oxydation : les conditions d'indentation sont telles que la charge appliquée est de 1000 N et le temps d'application de 10 secondes.

Le repère d'indentations orthogonal est constitué de deux axes de longueurs différentes permettant d'orienter l'échantillon dans la bonne position après oxydation. Le repérage du repère indenté avant oxydation est effectué par observation microscopique au MEB-FEG en mode électrons secondaires (figure IV.26.a). Les coordonnées de l'origine du repère (figures IV.26.b et d) sont enregistrées ainsi que celles d'une autre indentation. Les micrographies sont enregistrées en format .tiff afin d'avoir accès aux coordonnées de chacune d'elles. Après oxydation, le repère de la zone indentée est observé au MEB-FEG en mode électrons secondaires (figure IV.26.c) pour visualiser l'aspect de la surface. La figure IV.26 est un exemple d'identification avant et après oxydation du repère.

Le repérage est possible pour des traitements de 2h et 100h d'oxydation pour les échantillons densifiés par SPS et uniquement pour des traitements de 2h dans le cas des échantillons CIC.

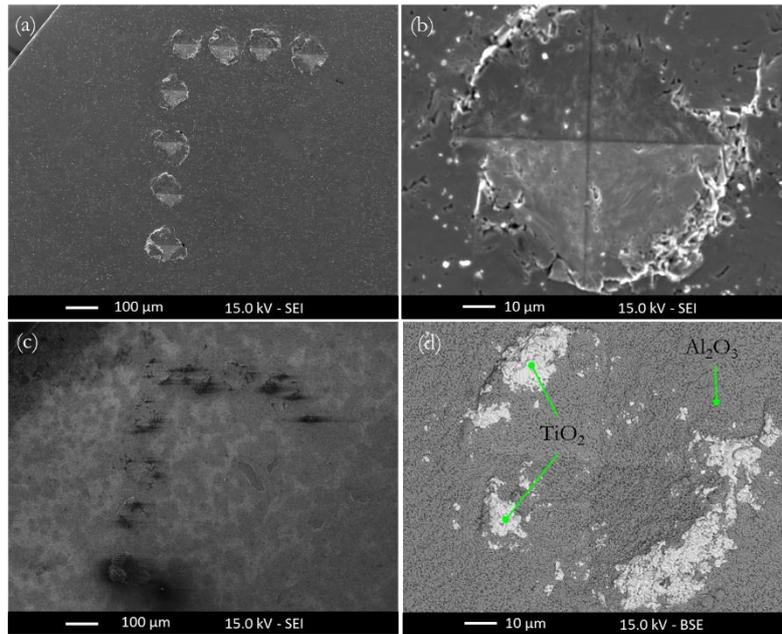


Figure IV.26 : Micrographies MEB-FEG d'un repère pseudo-orthonormé avant et après oxydation ($1000^{\circ}C$ pendant 100h) d'un échantillon de Ti_2AlC densifié par frittage flash ; (a) Repère avant oxydation observé en électrons secondaires ; (b) Origine du repère observée avant oxydation en électrons secondaires ; (c) Repère observé après oxydation en électrons secondaires ; (d) Origine du repère observée après oxydation en électrons rétrodiffusés.

II.2.1.a. Impuretés et oxydation au sein des échantillons élaborés par CIC

L'identification des impuretés par observations MEB-FEG couplées à des analyses EDXS a été réalisée précédemment (*cf.* chapitre III). Les impuretés détectées aux joints de grains sont des intermétalliques Ti_xAl_y de compositions $TiAl$ et $Ti_{0,4}Al_{0,6}$. Dans la littérature [19]–[23] (*cf.* chapitre I), il a été montré que l'oxydation à $850^{\circ}C$ pendant 100h des intermétalliques Ti_xAl_y avec une proportion de Ti dans Ti_xAl_y supérieure à 50 %, induit la formation d'une alternance de couches de TiO_2 et d' Al_2O_3 en contact avec l'intermétallique et d'une couche externe de TiO_2 . Pour $TiAl$, l'oxydation à $850^{\circ}C$ pendant 100h conduit à la formation de couches successives d' Al_2O_3 , d'une couche biphasée intermédiaire $TiO_2 + Al_2O_3$ riche en TiO_2 et d'une couche biphasée externe $TiO_2 + Al_2O_3$. Les phases riches en aluminium ($\% Al \geq 50\%$) conduisent à la formation préférentielle d' Al_2O_3 . Afin d'étudier l'impact des impuretés sur le comportement en oxydation, les échantillons CIC sont traités à une température de $1000^{\circ}C$ pendant 2h sous air sec. D'autres études de E. Waldman *et al.* et de Y. Umakoshi *et al.* ont montré un comportement similaire à celui présenté plus haut sur les phases $TiAl$, $TiAl_2$ et Ti_3Al à $1000^{\circ}C$ [24], [25].

Les figures IV.27, 28 et 29 présentent les observations au MEB-FEG avant et après oxydation d'un échantillon produit par CIC et les cartographies EDXS associées.

Les micrographies des figures IV.27 et IV.28 montrent que la présence de $TiAl$ aux joints de grains conduit, après oxydation, à la formation de TiO_2 ou à la formation d'un mélange $TiO_2+Al_2O_3$. Ces observations sont en accord avec la littérature [23], [25]. Les micrographies IV.27.a et IV.28.a montrent l'existence d'impuretés de type Ti_xSi_y . La micrographie IV.28.b met en évidence la formation de TiO_2 au niveau de ces impuretés. Sur la figure IV.28, la densité de joints de grains est plus élevée que sur la figure IV.27 et on remarque une quantité de TiO_2 plus importante sur la micrographie IV.28.b. Le TiO_2 a même tendance, dans certaines zones (notamment celle entourée de rouge), à recouvrir les grains de Ti_2AlC oxydés en alumine. Dans les zones où la population d'intermétalliques $TiAl$ augmente, la quantité de TiO_2 augmente donc.

La micrographie IV.29.a montre une zone large d'intermétalliques riches en titane avec du $Ti_{0,6}Al_{0,4}$ au sein d'une matrice majoritairement composée de $TiAl$. Après oxydation, cette zone est

recouverte de TiO_2 . Il est néanmoins difficile d'affirmer que les zones étroites de $Ti_{10,6}Al_{0,4}$ s'oxydent en TiO_2 à cause de la présence importante de $TiAl$ autour de ces impuretés. Avec l'appui de la littérature [24], [25], il sera supposé que les impuretés $Ti_{10,6}Al_{0,4}$ favorisent, au même titre que $TiAl$, la formation de TiO_2 .

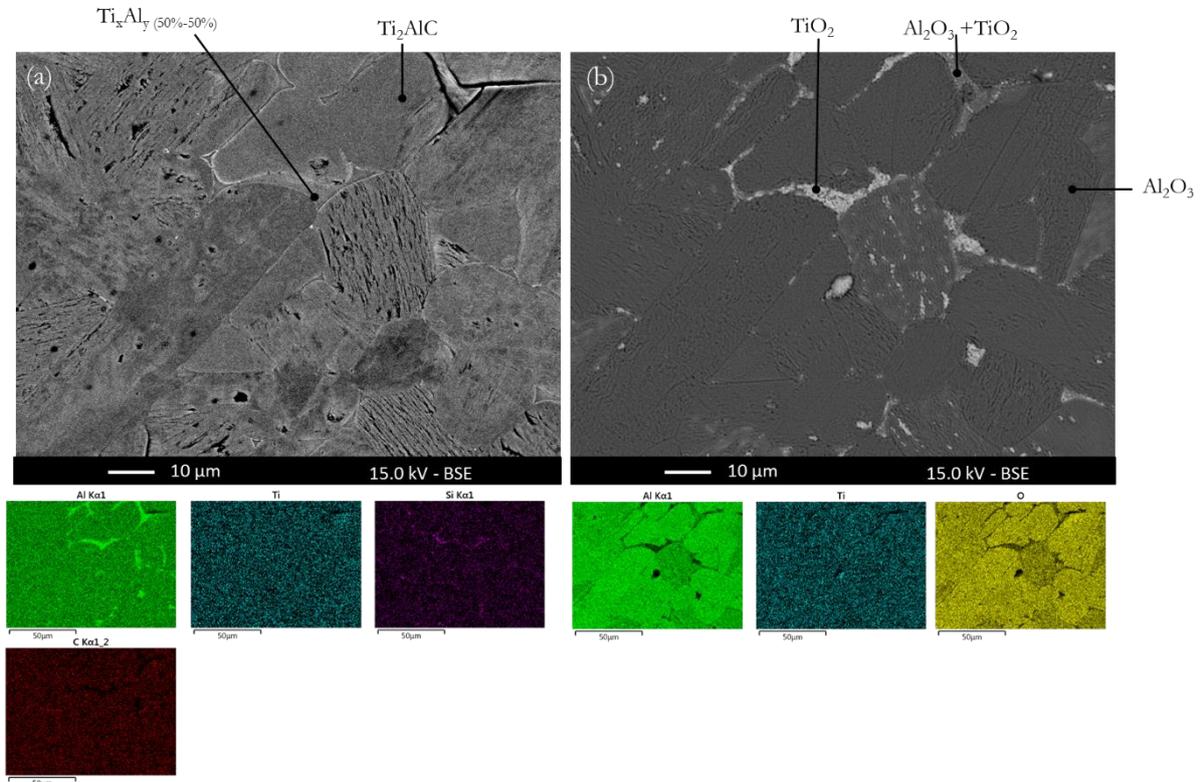


Figure IV. 27 : Micrographies MEB-FEG en électrons rétrodiffusés d'un échantillon produit par CIC et cartographies associés ; (a) avant oxydation et (b) après oxydation à $1000^{\circ}C$ pendant 2h sous air sec.

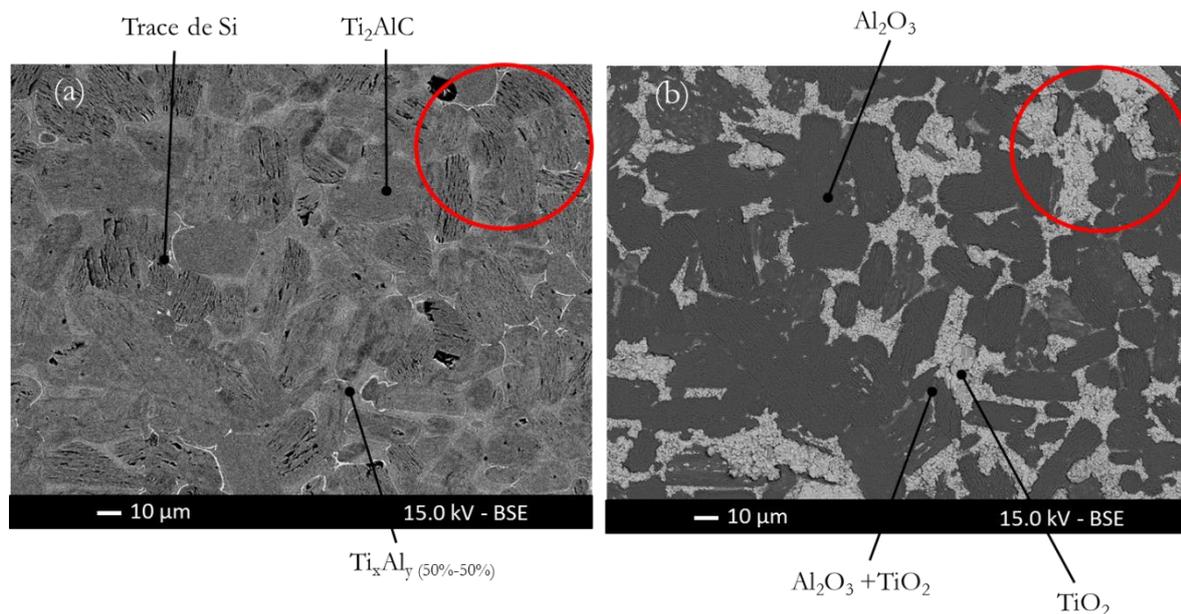


Figure IV. 28 : Micrographies MEB-FEG en électrons rétrodiffusés d'une zone riche en joints de grains d'un échantillon produit par CIC ; (a) avant oxydation ; (b) après oxydation à $1000^{\circ}C$ pendant 2h sous air sec.

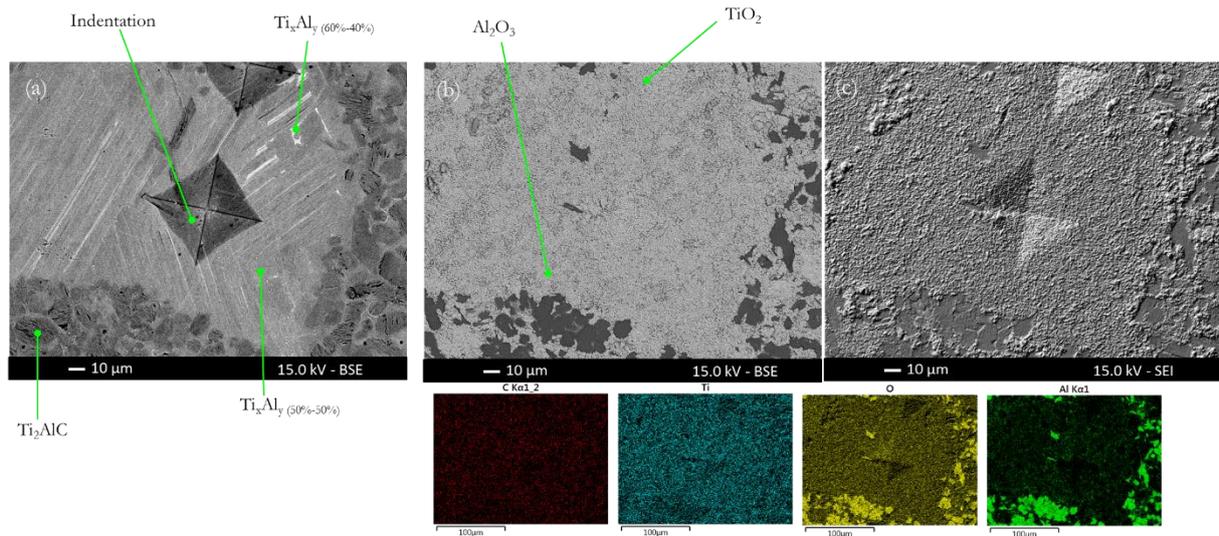


Figure IV. 29 : Micrographies MEB-FEG en mode électrons rétrodiffusés d'une zone Ti_xAl_y riche en Ti d'un échantillon produit par CIC ; (a) avant oxydation ; (b) après oxydation à $1000^{\circ}C$ pendant 2h sous air sec et cartographies associées ; (c) après oxydation en mode électrons secondaires.

La figure IV.30 présente les micrographies MEB-FEG et les cartographies EDXS associées d'une coupe transverse d'un échantillon élaboré par CIC oxydé pendant 2h à $1000^{\circ}C$ sous air sec reconstitué. Certains joints de grains, lieux propices à la présence d'intermétalliques, sont « vidés » après le traitement d'oxydation. Ce phénomène intervient jusqu'à $150\ \mu m$ environ de profondeur (Figure IV.30.a). La micrographie de la Figure IV.30.b et les cartographies élémentaires associées montrent la présence d'intermétallique Ti_xAl_y au niveau des joints de grains. Pour la suite de cette étude, on considèrera les joints de grains « vides » après oxydation comme des joints de grain contenant, avant oxydation, des intermétalliques Ti_xAl_y . Nous avons montré précédemment que les intermétalliques présents ont trois stœchiométries possibles : $Ti_{10,6}Al_{0,4}$, $TiAl$ et $Ti_{10,4}Al_{0,6}$. Les analyses EDXS réalisées sur les intermétalliques de la micrographie IV.30.b montrent que ceux-ci présentent une stœchiométrie proche de $Ti_{10,4}Al_{0,6}$. Par ailleurs, l'oxyde formé au voisinage des pores et observé sur la figure IV.30.b est uniquement constitué d'alumine. Il est donc raisonnable d'affirmer que ces pores étaient initialement constitués de $Ti_{10,4}Al_{0,6}$. En effet, les intermétalliques riches en Al ont tendance à former de l'alumine lors de l'oxydation [24].

Les joints de grains observés sur les figures IV.30.c et d semblent partiellement « vides ». Les cartographies associées à la figure IV.30.d montrent que ces joints de grains sont très appauvris en Al et qu'il en est de même pour les grains de Ti_2AlC voisins des joints. Un tel appauvrissement n'est pas observé pour l'élément Ti. La concentration de l'élément O augmente au niveau des joints de grains tandis que celle de l'élément C diminue. La micrographie IV.30.c montre que la couche d'oxydes est constituée d' Al_2O_3 et de TiO_2 . Compte tenu de toutes ces observations, les joints de grains associés à ce phénomène semblent être des intermétalliques riches en Ti soit $Ti_{10,6}Al_{0,4}$ et/ou $TiAl$.

La micrographie IV.30.f et les cartographies associées mettent en évidence la présence de TiC près du joint de grains (cercle rouge). La couche d'oxydes en contact avec le carbure de titane est constituée d' Al_2O_3 et de TiO_2 . Le joint de grains semble appauvri en Al et en Ti. Les atomes d'aluminium et de titane issus du joint de grains sont partiellement consommés. Par ailleurs, des atomes d'aluminium diffusent depuis les grains adjacents de Ti_2AlC pour former de l'alumine et des grains de $TiC_{0,5}$ [10]. Le joint de grains correspondant était très probablement constitué, avant oxydation, d'un intermétallique riche en titane ($Ti_{10,6}Al_{0,4}$ ou $TiAl$).

Ainsi, il apparait, au sein des échantillons élaborés par CIC, une possible diffusion des espèces via les joints de grains. Les joints de grains étant constitués d'intermétalliques Ti_xAl_y , différents

comportements, selon la stœchiométrie de ces impuretés, sont observables. Lorsque le joint de grains est constitué d'un intermétallique riche en Al (typiquement $Ti_{10,4}Al_{0,6}$), le joint est entièrement consommé et la couche d'oxyde formée est constituée uniquement d'alumine. Ce comportement semble traduire un phénomène de diffusion des atomes d'aluminium à travers le joint de grains et les grains de Ti_2AlC adjacents. Pour le titane, cela s'avère nettement plus complexe. Aucune variation significative du taux de titane au niveau des grains et des joints de grains n'est observée en EDXS lorsque les joints de grains sont partiellement vidés en Al. Au sein des joints de grains entièrement consommés, l'absence de Ti peut être liée soit à des mécanismes de diffusion non déterminés soit à de l'arrachement lors du polissage étant fragilisé par la perte d'Al. Les deux autres comportements observés tendent à la formation d'une couche d'oxydes constituée d' Al_2O_3 et de TiO_2 et à une consommation partielle du joint de grains. L'aluminium semble être consommé majoritairement devant le titane.

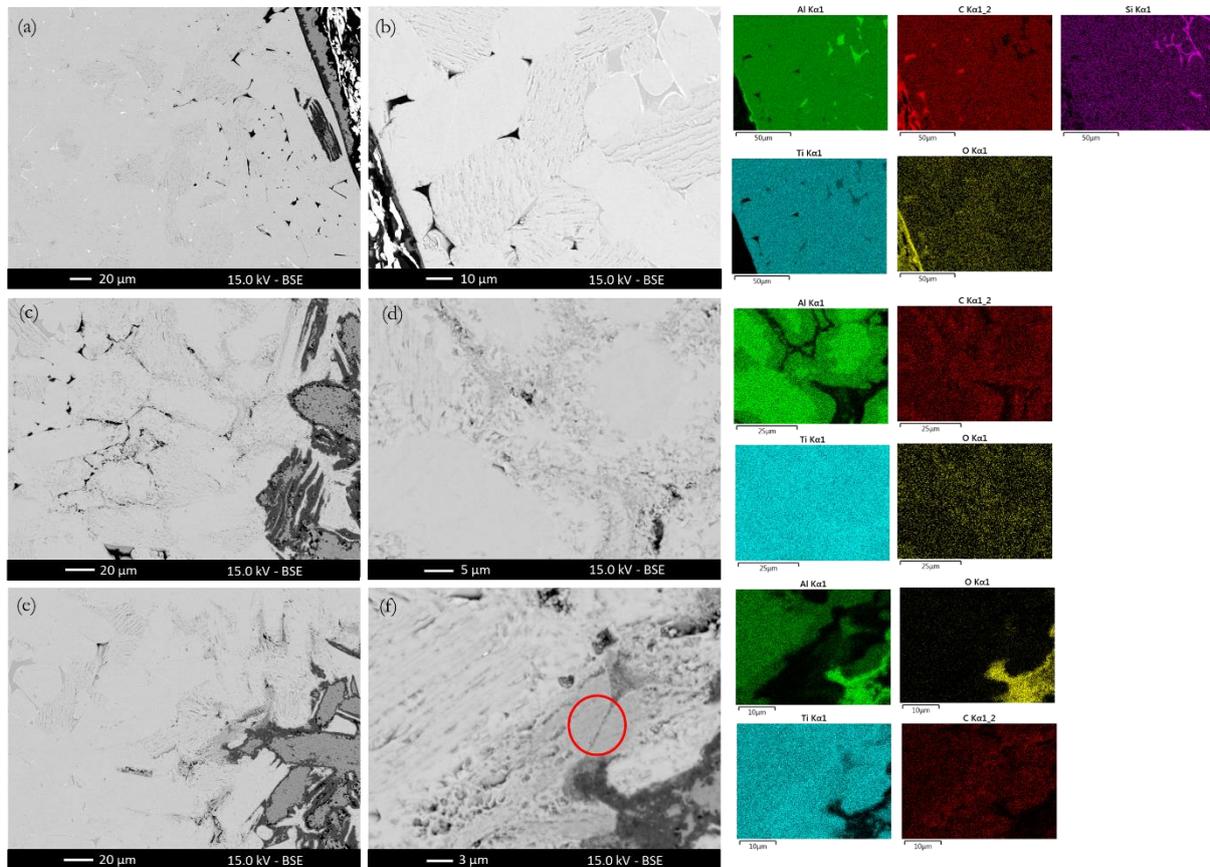


Figure IV. 30 : Micrographies MEB-FEG en mode électrons rétrodiffusés d'une coupe transverse d'un échantillon produit par CIC et oxydé à $1000^{\circ}C$ pendant 2h sous air sec ; (a) et (b) zones avec des joints de grains « vidés » et cartographies associées ; (c) et (d) zones avec des joints de grains partiellement « vidés » et cartographies associées ; (e) et (f) Zones avec des joints de grain appauvris en Al et Ti et cartographies associées.

L'aptitude à la diffusion des espèces au niveau des joints de grains a été investiguée en microscopie électronique en transmission (MET) via l'observation d'une lame mince de Ti_2AlC oxydé à $1000^{\circ}C$ pendant 2h, réalisée par FIB (*cf* chapitre II). La micrographie IV.31.a en mode HAADF (High-Angle Annular Dark-Field imaging pour imagerie annulaire en champ sombre à grand angle), permet de visualiser les contrastes chimiques de la lame constituée de 3 grains de Ti_2AlC oxydés (*cf* chapitre II). Une monocouche d'alumine est observée à la surface de Ti_2AlC . La couche d'alumine semble avoir une orientation cristalline différente selon le grain de Ti_2AlC sur lequel elle croît. A l'aplomb du grain 1, les aiguilles d'alumine présentent des grains colonnaires perpendiculaires à la surface de la phase MAX. A l'aplomb du grain 2, des grains d'alumine colonnaires croissent environ

à 60° de la surface de Ti_2AlC . Au-dessus du grain 3, aucune orientation particulière n'est observable. La micrographie IV.31.b en mode champ sombre (sensible à l'orientation cristalline) montre le joint de grains entre les grains 1 et 2. Un nodule d'alumine, très distinct des couches d'alumine colonnaires formées à l'aplomb des grains 1 et 2, est observé à l'aplomb de ce joint de grains. La figure IV.31.c présente une observation en champ sombre de l'interface grain 1/joint de grain/grain 2. D'après les analyses EDXS réalisées sur cette zone, cette micrographie met en évidence un joint de grains appauvri en Al. Les observations MET sont en bon accord avec les observations MEB-FEG réalisées au niveau des joints de grains. En effet, les résultats obtenus démontrent que des atomes d'aluminium diffusent vers la surface via les joints de grains de Ti_2AlC . Un appauvrissement en Al est observé que ce soit en MEB-FEG ou en MET.

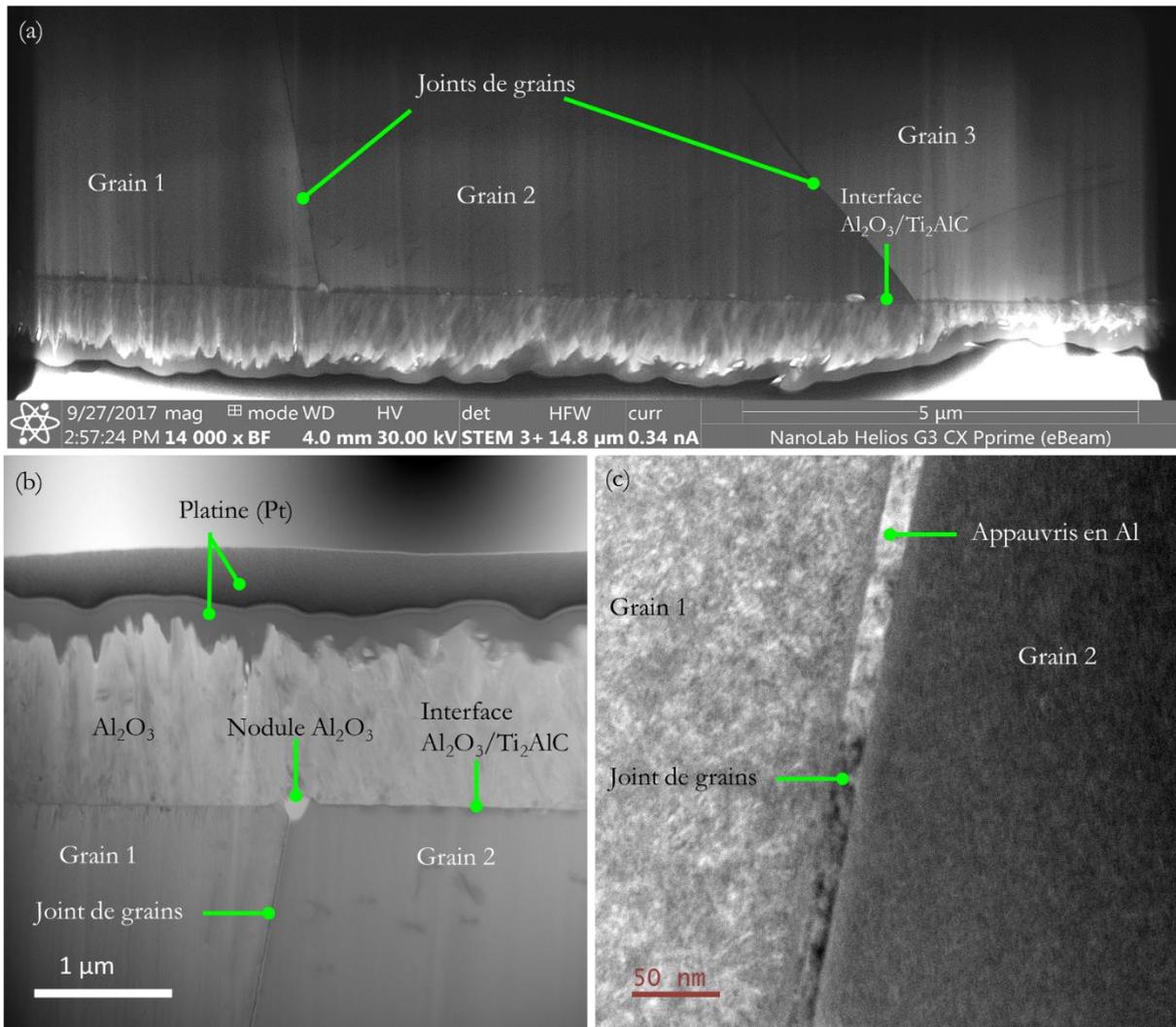


Figure IV. 31 : Micrographies MET d'une lame FIB constituée de 3 grains de Ti_2AlC oxydés à $1000^\circ C$ pendant 2h ; (a) Aspect général de la lame FIB à 3 grains en HAADF ; (b) observation de l'interface entre les grains 1 et 2 de la phase Ti_2AlC et la couche d'oxyde ; (c) observation du joint de grain à l'interface grain 1 et grain 2 de la phase Ti_2AlC .

II.2.1.b. Impuretés et oxydation au sein des échantillons densifiés par frittage flash

Les principales impuretés détectées lors de la caractérisation des échantillons massifs densifiés par frittage flash sont des intermétalliques du type $Ti_{0,4}Al_{0,6}$. Pour rappel, dans la littérature, les intermétalliques avec une proportion d'atomes d'Al supérieure à 50 % sont propices à la formation d'alumine. Les figures IV.32 et 33 présentent les micrographies MEB-FEG obtenues avant et après

oxydation (2h à 1000°C) de zones comportant des impuretés de type $Ti_{0,4}Al_{0,6}$ dans un échantillon de Ti_2AlC densifié par frittage flash.

La micrographie de la figure IV.32 montre avant oxydation un intermétallique de grande dimension (environ 50 μm de long et 10 à 20 μm de large). Après oxydation, seule l' Al_2O_3 est détectée, en EDXS, à l'aplomb de l'impureté. Les cartographies associées à la micrographie de la figure IV.32.b montrent la présence de Ti au sein de l'impureté sûrement liée à la détection de $Ti_{0,4}Al_{0,6}$. En effet, il a été montré que la couche d'oxyde a une épaisseur de l'ordre 600 nm. Or, la poire d'interaction est de l'ordre de 1 μm^3 . La zone sondée est donc plus profonde que la couche d' Al_2O_3 , le titane provenant de l'impureté $Ti_{0,4}Al_{0,6}$ est sondé aussi. Une autre hypothèse serait que l'intermétallique aurait été entièrement consommé lors de l'oxydation et le Ti proviendrait de la phase MAX Ti_2AlC sous-jacente. La cartographie du C montre une distribution quasi-homogène, il est donc difficile de s'appuyer sur cette dernière pour déterminer si le Ti détecté au sein de l'impureté oxydée provient d'un Ti_xAl_y ou de la phase MAX sous-jacente. Toutefois, les observations en coupe transverse au niveau de ces impuretés semblent indiquer la présence d'intermétalliques sous la couche d' Al_2O_3 (Figure IV.33). Le Ti détecté en figure IV.32.b proviendrait donc bien de l'intermétallique Ti_xAl_y .

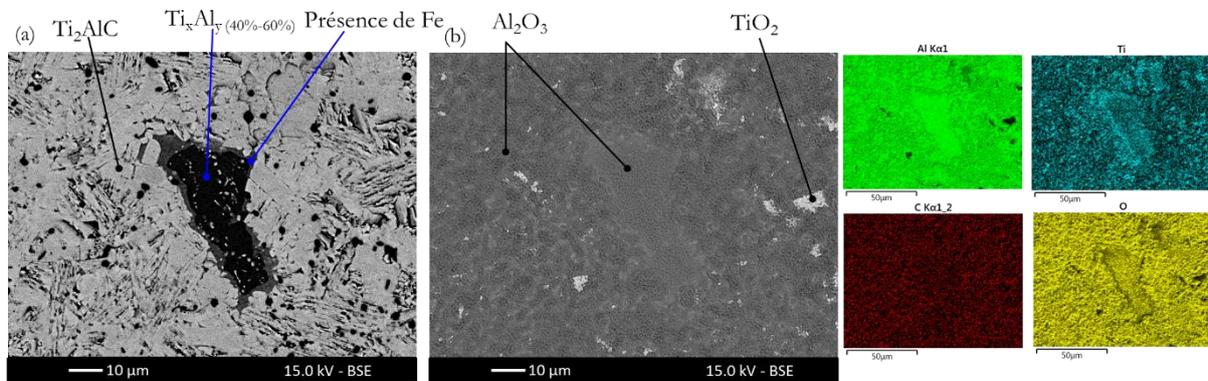


Figure IV.32 : Micrographie MEB-FEG en mode électrons rétrodiffusés, avant et après oxydation 2h à 1000°C, d'une zone présentant une impureté de type $Ti_{0,4}Al_{0,6}$ riche en Al dans un échantillon de Ti_2AlC densifié par frittage flash; (a) Avant oxydation; (b) après oxydation et cartographies associées.

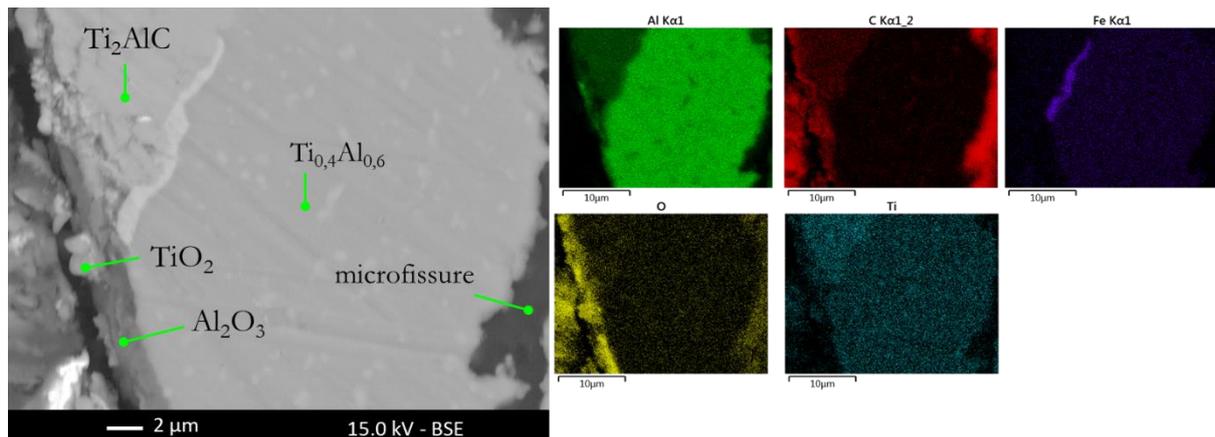


Figure IV.33 : Micrographies MEB-FEG en mode électrons rétrodiffusés d'une coupe transverse d'un échantillon densifié par frittage flash et oxydé à 1000°C pendant 2h - observation d'une impureté de type $Ti_{0,4}Al_{0,6}$, et cartographies EDXS associées des éléments Al, Ti, C, O et Fe.

La micrographie IV.34.a présente une zone d'un échantillon de Ti_2AlC densifié par SPS avec de nombreux intermétalliques $Ti_{0,4}Al_{0,6}$ aux joints de grains. La micrographie IV.34.b démontre que de l'alumine se forme au niveau des joints de grains. Néanmoins, l'identification des joints de grains après oxydation est relativement difficile en mode électrons rétrodiffusés. La micrographie IV.34.c

obtenue en mode électrons secondaires permet de vérifier l'identification de la zone après oxydation grâce à la différence de hauteur entre la phase MAX et les joints de grains. On notera la présence de nodules d'alumine au sein de la phase MAX avant oxydation (cf. chapitre III). Comme attendu, l'alumine présente avant oxydation reste inerte chimiquement.

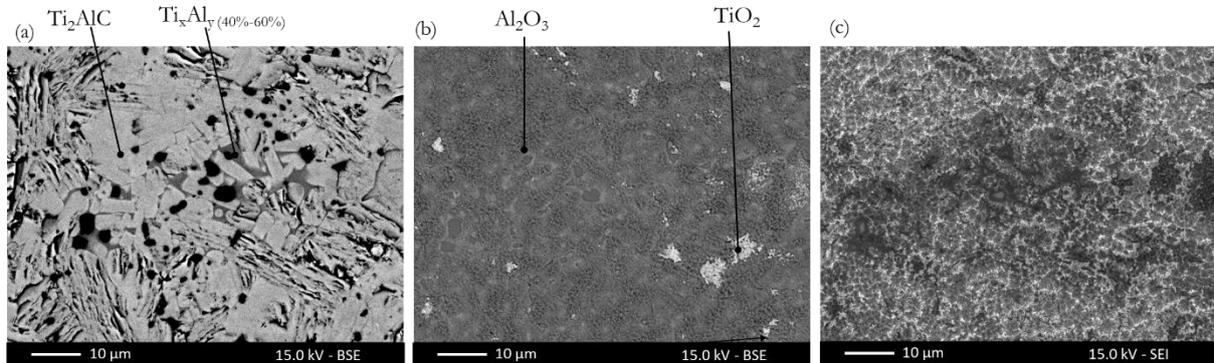


Figure IV.34 : Micrographies MEB-FEG d'une zone présentant des impuretés de type $Ti_{0,4}Al_{0,6}$ riches en Al aux joints de grains d'un échantillon de Ti_2AlC densifié par frittage flash ; (a) avant oxydation ; (b) après 100h d'oxydation à $1000^{\circ}C$ – observation en mode électrons rétrodiffusés ; (c) après 100h d'oxydation à $1000^{\circ}C$ – observation en mode électrons secondaires.

Les impuretés $Ti_{0,4}Al_{0,6}$ détectées au sein des échantillons élaborés selon la voie de synthèse indirecte conduisent à la formation d' Al_2O_3 . Les impuretés n'ont pas d'effet négatif sur le comportement en oxydation puisqu'elles conduisent à la formation d'alumine.

II.2.1.c. Bilan sur l'impact des impuretés en oxydation

Les principales impuretés sont des intermétalliques de type Ti_xAl_y , mais avec des compositions différentes selon la voie de synthèse. Des intermétalliques riches en titane (50% ou 60% atomique en Ti) sont présents dans les échantillons issus de la synthèse par CIC. Des intermétalliques riches en aluminium (60% atomique en Al) sont majoritairement présents dans les échantillons densifiés par frittage flash. Les résultats démontrent que les phases d'intermétalliques riches en titane favorisent la formation de TiO_2 et celles riches en aluminium la formation d' Al_2O_3 .

Le TiO_2 est un oxyde non passivant, la cinétique d'oxydation peut donc être impactée de manière néfaste. La présence d'impuretés riches en Ti peut conduire à un mauvais comportement lors de l'oxydation avec des zones propices à des piqûres d'oxydation comme observé sur la figure IV.18. La présence d'impuretés riches en aluminium favorise la formation d' Al_2O_3 . Il apparaît donc primordial d'éviter la présence d'impuretés Ti_xAl_y riches en Ti lors de la synthèse de la phase MAX.

Les différentes observations au niveau des impuretés laissent supposer, pour les échantillons avec une microstructure à gros grains ($L = 3-110 \mu m$ et $l = 1-30 \mu m$), deux mécanismes de diffusion :

- intra-granulaire : diffusion des espèces à travers le grain de Ti_2AlC avec un appauvrissement en aluminium entraînant la formation de carbure de titane $TiC_{0,5}$. En présence d'oxygène, Al s'oxyde en Al_2O_3 et $TiC_{0,5}$ en TiO_2 conduisant à une oxydation catastrophique.
- aux joints grains : diffusion des espèces le long des joints de grains notamment de l'aluminium vers la surface pour former de l' Al_2O_3 en présence d'oxygène. La formation d'une couche d' Al_2O_3 passivante contribuera à une bonne résistance à l'oxydation.

II.2.2. Influence des défauts sur les produits d'oxydation

L'étude de l'influence des défauts sur les produits d'oxydation est investiguée en suivant la même méthode que celle utilisée dans le cas des impuretés. On s'appuiera sur un repère pseudo-orthonormé afin d'identifier les défauts induits volontairement avant et après oxydation (Figure IV.35).

Dans cette étude, nous parlerons de défauts microscopiques tels que les microfissures, les arrachements au polissage et la porosité.

Les principaux défauts près des zones indentées sont des microfissures et des déformations plastiques dues à l'empreinte (figure IV.35.a). Les micrographies IV.35.b et IV.35.c représentent la même zone que celle de la micrographie IV.35.a mais après 2h d'oxydation à $1000^{\circ}C$ d'un échantillon de Ti_2AlC synthétisé par CIC. La micrographie IV.35.b est réalisée en mode électrons secondaires afin de s'assurer de la zone observable. La micrographie IV.35.c, obtenue en mode électrons rétrodiffusés, permet d'identifier les différents oxydes formés après oxydation. Les zones riches en TiO_2 (cercle bleu) coïncident avec les zones où des microfissures ont été observées. Aux joints de grains, on note la présence de deux oxydes $Al_2O_3+TiO_2$ (cf II.2.1). Des îlots de TiO_2 sont aussi détectés au sein d'un grain (cercle vert) qui présente selon la micrographie IV.35.a soit de l'arrachement dû au polissage soit de la porosité.

Ainsi les premiers résultats semblent montrer que les microfissures et les défauts de surface conduisent, après oxydation, à la formation de TiO_2 .

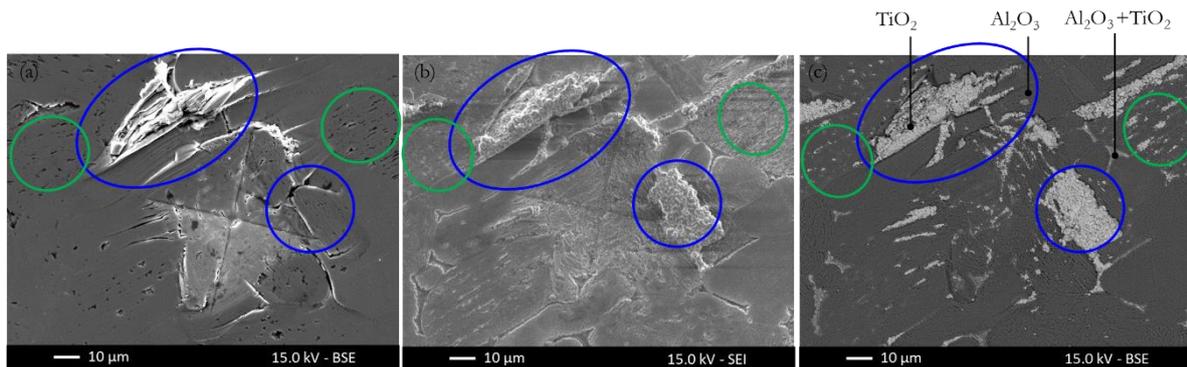


Figure IV. 35 : Micrographies MEB-FEG d'une zone indentée d'un échantillon de Ti_2AlC élaboré par CIC ; (a) avant oxydation ; (b) après 2h d'oxydation à $1000^{\circ}C$ – observation en mode électrons secondaires ; (c) après 2 h d'oxydation à $1000^{\circ}C$ – observation en mode électrons rétrodiffusés.

La micrographie IV.36.a relative à un échantillon de Ti_2AlC produit par CIC montre des grains exempts de défauts de surface (cadre rouge) et des grains avec des défauts de surface liés au polissage, défauts semblables à un arrachement particulier longitudinal par rapport aux grains (cadre bleu). Après oxydation pendant 2 h à $1000^{\circ}C$, l'observation de ces différentes zones sur la micrographie IV.36.b met en évidence la présence simultanée de TiO_2 et d' Al_2O_3 à la surface des grains présentant des défauts de surface. Seule une couche d' Al_2O_3 est observée à l'aplomb des grains exempts de défauts de surface.

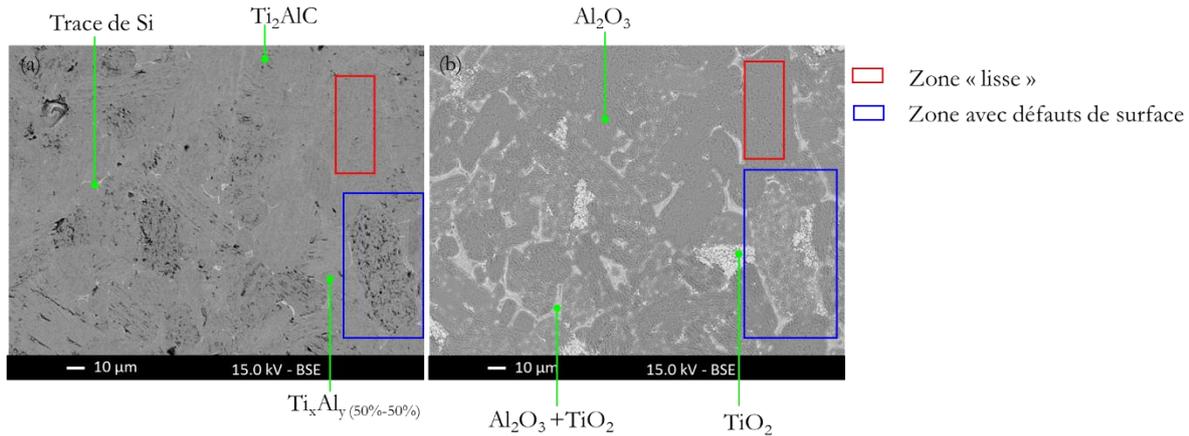


Figure IV.36 : Micrographies MEB-FEG, en mode électrons rétrodiffusés, d'une zone non indentée d'un échantillon CIC (a) avant oxydation ; (b) après oxydation pendant 2h à 1000°C.

Les zones entourées en bleu sur la micrographie IV.37.a correspondent à des régions de forte porosité présentes à la surface des échantillons de Ti_2AlC densifiés par frittage flash. La micrographie IV.37.b représente la même région que la micrographie IV.37.a mais après 100h d'oxydation à 1000°C. Au niveau des zones identifiées en bleu sur la figure IV.37.a, on remarque l'apparition de TiO_2 après oxydation sur la micrographie IV.37.b. Seule l'alumine est détectée en dehors de ces défauts.

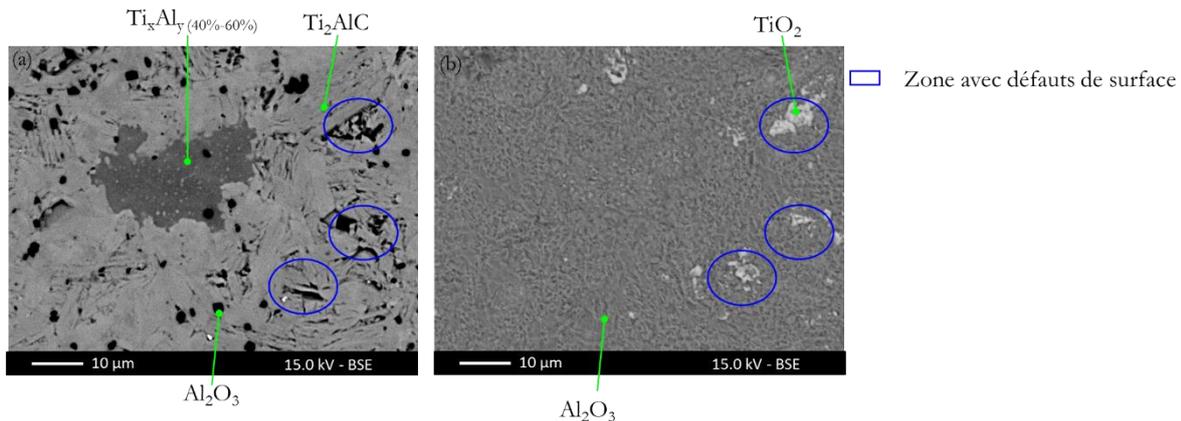


Figure IV.37 : Micrographies MEB-FEG, en mode électrons rétrodiffusés, d'une zone avec des porosités au sein d'un échantillon densifié par frittage flash ; (a) identification des défauts de surface avant oxydation ; (b) Observation des zones endommagées après 100h d'oxydation à 1000°C.

Pour récapituler, les défauts étendus tels que les microfissures, l'arrachement dû au polissage et la porosité de taille importante conduisent préférentiellement à la formation de TiO_2 en surface lors de l'oxydation.

D'après la littérature, la porosité, en fonction de sa taille et de sa forme, peut induire à la fois la formation d' Al_2O_3 et la formation d' Al_2O_3 surplombée par des nodules de TiO_2 [9], [26] (cf. Chapitre I). H.J. Yang et *al.* ont en effet montré que la morphologie de la cavité peut avoir une influence sur la nature des oxydes formés après oxydation [9]. Ces auteurs ont aussi mis en évidence la capacité d'auto-cicatrisation de la phase MAX au niveau des microfissures et autres cavités en formant de l'alumine au-dessus de laquelle se forme du TiO_2 [26]. La figure IV.38 présente une cavité en forme de V, dont l'ouverture est d'environ 5 µm, au sein d'un échantillon de Ti_2AlC densifié par frittage flash. On observe au sein de cette cavité, la présence d' Al_2O_3 (en contact avec les bords de la cavité) et de nodules de TiO_2 (au centre de la cavité). Ces observations réalisées au sein de la cavité en forme de V correspondent à celles de la littérature (cf. chapitre I) [9].

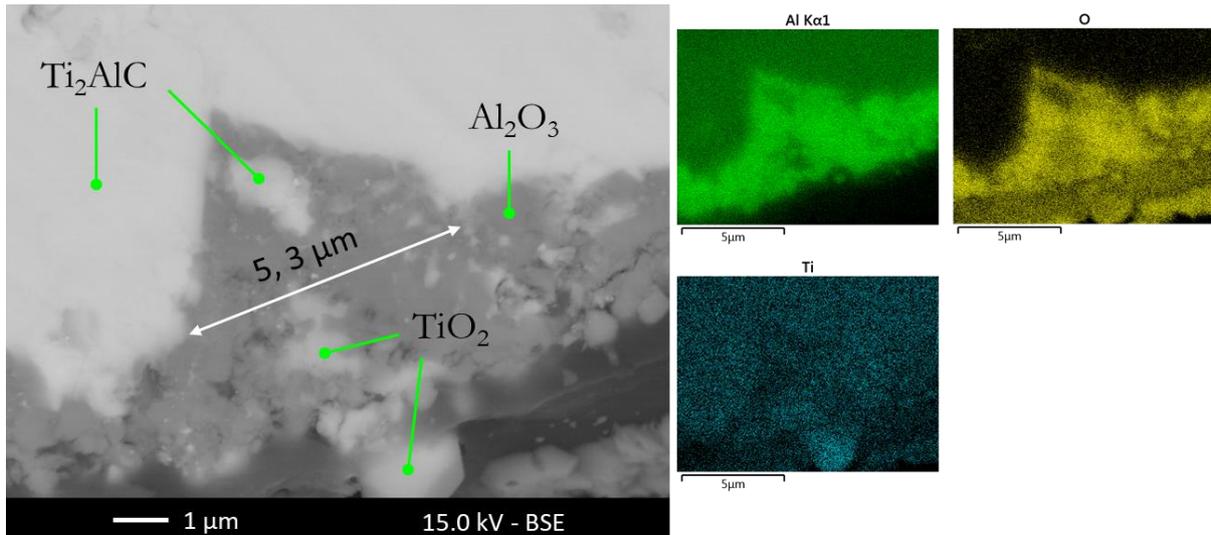


Figure IV. 38 : Micrographie MEB-FEG en électrons rétrodiffusés d'une cavité en coupe transverse d'un échantillon densifié par frittage flash et oxydé pendant 100h à 1000°C et cartographies EDXS associées des éléments Al, O et Ti.

Les défauts de surfaces, s'ils sont étendus, ont tendance à conduire à la formation de TiO_2 et d' Al_2O_3 au détriment d'une monocouche d'alumine ; ils limitent donc la résistance à l'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC . Il est important de noter que la contribution des défauts sur les cinétiques d'oxydation n'a pas pu être évaluée.

L'observation par MET d'une lame mince de Ti_2AlC réalisée par FIB (*cf.* chapitre II) et constituée de 3 grains a permis d'appréhender des défauts de plus petites dimensions tels que les dislocations. La figure IV.39 montre que la phase MAX oxydée présente des champs de déformation (Figure IV.39.b) importants et des dislocations (Figure IV.39.a) au niveau de l'interface couche d'oxyde/phase MAX ou au sein de la phase MAX. La micrographie (Figure IV.39.c) couplée aux clichés de diffraction électronique (Figure IV.39.d) et (Figure IV.39.e) montre que les grains 1 et 2 de Ti_2AlC n'ont pas la même orientation. Le grain 1 de Ti_2AlC est orienté selon l'axe de zone $[1\bar{1}0]$ (Figure IV.39.e) et le grain 2 est orienté selon un axe de zone $[\bar{4}01]$ (Figure IV.39.d). Une étude approfondie des dislocations (densité, taille...) n'a pas été menée ici. Les micrographies permettent de montrer que les grains de phase MAX sont fortement contraints au voisinage de la couche d'alumine. Ainsi, l'étude de l'interphase Ti_2AlC/Al_2O_3 pourrait s'avérer difficile. On remarquera que le champ de déformation est différent sur les grains 1 et 2 d'orientations cristallines différentes. Les aiguilles d'alumine semblent aussi avoir une orientation cristalline différente selon le grain. L'interphase Ti_2AlC/Al_2O_3 étant fortement contrainte, il paraît difficile de mettre en évidence une éventuelle relation entre l'orientation cristalline de la phase MAX et l'orientation cristalline de l'alumine.

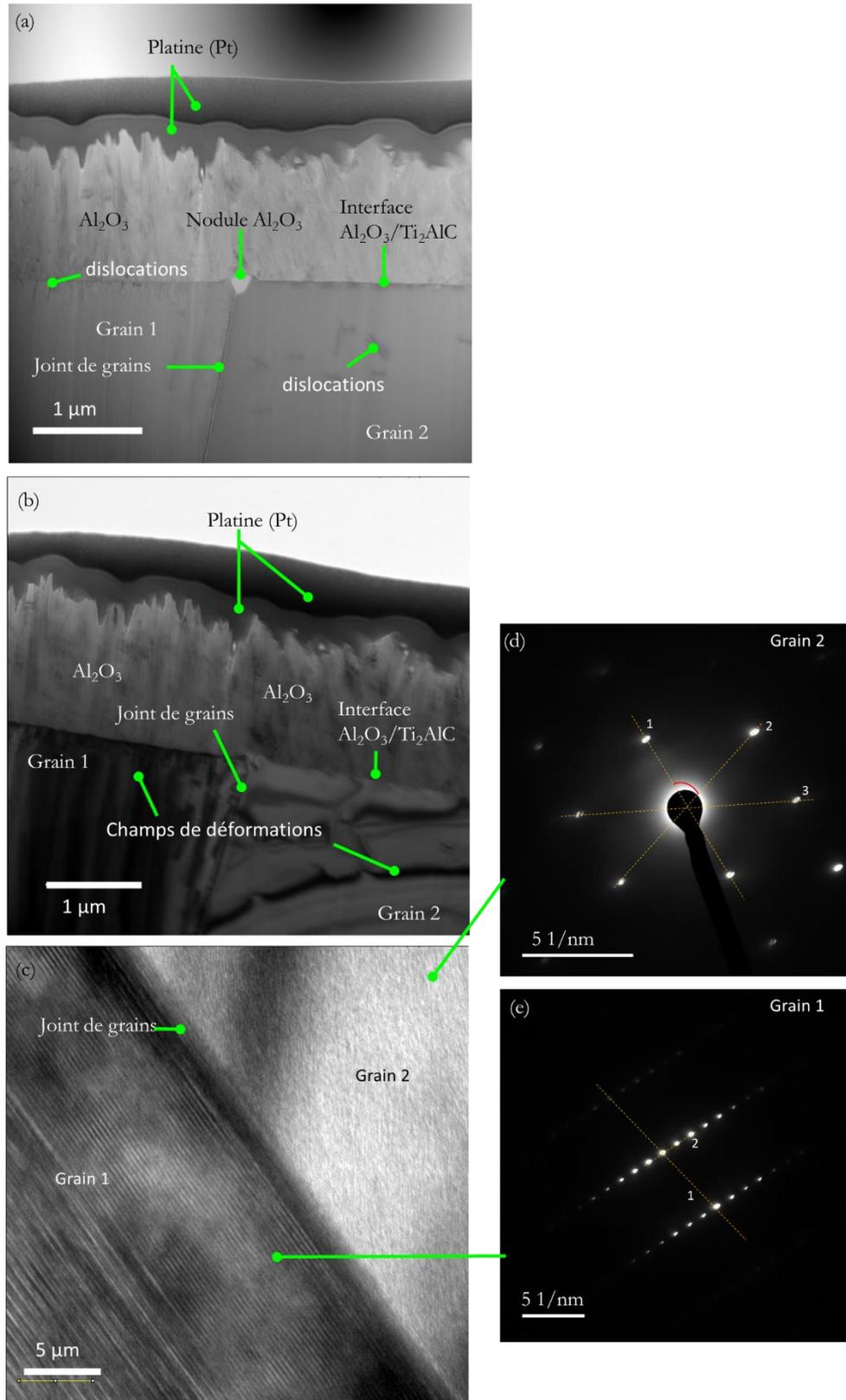


Figure IV.39 : Micrographies MET et clichés de diffraction de grains de phase MAX Ti_2AlC élaborés par CIC et oxydés à 1000°C pendant 2h sous air sec ; (a) Observation en champ sombre de deux grains de Ti_2AlC oxydés ; (b) observation en champ clair de deux grains de Ti_2AlC oxydés ; (c) observation en haute résolution de deux grains de Ti_2AlC ; (d) cliché de diffraction du grain 2 de la phase MAX Ti_2AlC avec un axe de zone $[\bar{4}01]$; (e) cliché de diffraction du grain 1 de la phase MAX Ti_2AlC avec un axe de zone $[\bar{1}\bar{1}0]$.

II.3. Conclusion : relation microstructure et résistance à l'oxydation de Ti_2AlC

II.3.1. Influence de la taille de grains

Les cinétiques d'oxydation des échantillons produits par CIC et par frittage flash sont complètement différentes. La principale différence entre les deux microstructures est la distribution en taille de grains de la phase MAX. Lorsque la phase Ti_2AlC présente des grains non équiaxes de longueur comprise entre 3 et 110 μm et de largeur comprise entre 1 et 30 μm , les cinétiques d'oxydation sont paraboliques entre 1000 et 1100°C lors des 25 premières heures. D'une manière globale, les essais de 100h sur une telle microstructure tendent à exhiber un comportement linéaire caractéristique d'une mauvaise résistance à l'oxydation. Lorsque la phase MAX Ti_2AlC présente des grains équiaxes dont la taille est inférieure à 5 μm , celle-ci s'oxyde en suivant une loi de comportement cubique entre 1000°C et 1300°C.

Les observations MEB-FEG et les analyses DRX mettent en évidence une couche d'oxyde d'épaisseur nettement supérieure pour les échantillons obtenus par CIC. Cette couche d'oxydes n'est pas protectrice et induit, à 1100°C et à 1200°C, une oxydation critique de nos échantillons.

La taille des grains a une forte influence sur la résistance à l'oxydation de la phase Ti_2AlC . En effet, une oxydation intra-granulaire est favorisée lorsque les grains sont de grande dimension alors qu'une diffusion de l'aluminium aux joints de grains de Ti_2AlC favorise la formation rapide d'alumine lors de l'oxydation de Ti_2AlC à petits grains. La multiplication des joints de grains au sein d'une microstructure fine augmente le nombre de chemins de diffusion entraînant une oxydation favorable à la passivation du système avec la formation d'une monocouche d' Al_2O_3 protectrice. L'oxydation se poursuit ensuite via la diffusion interne de l'oxygène à travers les joints de grains d'alumine. A l'inverse, la diffusion intra-granulaire semble peu favorable à un bon comportement en oxydation pour les températures supérieures à 1000°C.

II.3.2. Effet des impuretés et des défauts

Les impuretés riches en titane et les défauts de surface étendus ont pour effet de diminuer la résistance à l'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC du fait de la formation de TiO_2 . Il apparaît tout de même que l'effet des défauts de surface est négligeable devant l'effet des impuretés riches en titane. En effet, après 2h d'oxydation à 1000°C, les échantillons CIC présentent une quantité accrue de TiO_2 au niveau des joints de grains (présence d'impuretés) comparativement à la quantité présente à l'aplomb des défauts de surface. Cette observation n'est pas possible au niveau de zones indentées où le taux de défauts est anormalement élevé avec de larges microfissures artificielles (non issue de la synthèse).

Afin d'augmenter la résistance à l'oxydation, nos travaux ont mis en évidence la nécessité d'avoir une microstructure fine ($< 5 \mu m$ – cette étude) pure ou avec des impuretés riches en aluminium et exempte de défauts de surface.

Références :

- [1] M. W. Barsoum, "Oxidation of $Ti_{n+1}AlX_n$ ($n = 1-3$ and $X = C, N$): I. Model," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 8, pp. 544–550, 2001, doi: 10.1149/1.1380255.
- [2] M. W. Barsoum, N. Tzenov, A. Procopio, T. El-Raghy, and M. Ali, "Oxidation of $Ti_{n+1}AlX_n$ ($n = 1-3$ and $X = C, N$) II. Experimental Results," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 8, 2001, doi: 10.1149/1.1380256.
- [3] X. K. Qian, X. D. He, Y. B. Li, Y. Sun, H. Li, and D. L. Xu, "Cyclic oxidation of Ti_3AlC_2 at 1000-1300°C in air," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 290–295, 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2010.09.033.
- [4] M. Sundberg, G. Malmqvist, A. Magnusson, and T. El-Raghy, "Alumina forming high temperature silicides and carbides," *Ceram. Int.*, vol. 30, no. 7, pp. 1899–1904, 2004, doi: 10.1016/j.ceramint.2003.12.046.
- [5] J. W. Byeon *et al.*, "Microstructure and residual stress of alumina scale formed on Ti_2AlC at high temperature in air," *Oxid. Met.*, vol. 68, no. 1–2, pp. 97–111, 2007, doi: 10.1007/s11085-007-9063-0.
- [6] J. L. Smialek, "Kinetic Aspects of Ti_2AlC MAX Phase Oxidation," *Oxid. Met.*, vol. 83, no. 3–4, pp. 351–366, 2015, doi: 10.1007/s11085-015-9526-7.
- [7] X. H. Wang and Y. C. Zhou, "High-temperature oxidation behavior of Ti_2AlC in air," *Oxid. Met.*, vol. 59, no. 3–4, pp. 303–320, 2003, doi: 10.1023/A:1023092027697.
- [8] S. Basu, N. Obando, A. Gowdy, I. Karaman, and M. Radovic, "Long-term oxidation of Ti_2AlC in air and water vapor at 1000-1300°C temperature range," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 2, pp. 90–96, 2012, doi: 10.1149/2.052202jes.
- [9] H. J. Yang, Y. T. Pei, J. C. Rao, and J. T. M. De Hosson, "Self-healing performance of Ti_2AlC ceramic," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 17, pp. 8304–8313, 2012, doi: 10.1039/c2jm16123k.
- [10] W. Yu, M. Vallet, B. Levraut, V. Gauthier-Brunet, and S. Dubois, "Oxidation mechanisms in bulk Ti_2AlC : Influence of the grain size," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 5, pp. 1820–1828, 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.042.
- [11] D. J. Tallman, B. Anasori, and M. W. Barsoum, "A critical review of the oxidation of Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 and Cr_2AlC in Air," *Mater. Res. Lett.*, vol. 1, no. 3, pp. 115–125, 2013, doi: 10.1080/21663831.2013.806364.
- [12] V. Somani and S. J. Kalita, "Synthesis, densification, and phase evolution studies of Al_2O_3 - Al_2TiO_5 - TiO_2 nanocomposites and measurement of their electrical properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 8, pp. 2372–2378, 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01797.x.
- [13] T. Woignier, P. Lespade, J. Phalippou, and R. Rogier, " Al_2O_3 - TiO_2 and Al_2TiO_5 ceramic materials by the sol-gel process," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 100, no. 1–3, pp. 325–329, 1988, doi: 10.1016/0022-3093(88)90041-5.
- [14] B. Cui, D. D. Jayaseelan, and W. E. Lee, "Microstructural evolution during high-temperature oxidation of Ti_2AlC ceramics," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 10, pp. 4116–4125, 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2011.03.035.
- [15] N. Shahin, S. Kazemi, and A. Heidarpour, "Mechanochemical synthesis mechanism of Ti_3AlC_2 MAX phase from elemental powders of Ti, Al and C," *Adv. Powder Technol.*, vol. 27, no. 4, pp. 1775–1780, 2016, doi: 10.1016/j.apt.2016.06.008.
- [16] J. L. Smialek, "Oxygen diffusivity in alumina scales grown on Al-MAX phases," *Corros. Sci.*, vol. 91, pp. 281–286, 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2014.11.030.
- [17] D. Monceau and B. Pieraggi, "Determination of parabolic rate constants from a local analysis of mass-gain curves," *Oxid. Met.*, vol. 50, no. 5–6, pp. 477–493, 1998, doi: 10.1023/A:1018860909826.
- [18] J. L. Smialek, N. S. Jacobson, B. Gleeson, D. B. Hovis, and A. H. Heuer, "Oxygen Permeability and Grain-Boundary Diffusion Applied to Alumina Scales," *Nasa Tm 217855*, no. August, pp. 1–14, 2013.
- [19] K. L. Luthra, "Stability of protective oxide films on Ti-base alloys," *Oxid. Met.*, vol. 36, no. 5–6, pp. 475–490, 1991, doi: 10.1007/BF01151593.
- [20] J. L. Smialek and D. L. Humphrey, "Oxidation kinetics of cast $TiAl_3$," vol. 26, pp. 1763–1768, 1992.
- [21] Y. hai Qian, M. shuan Li, and B. Lu, "Isothermal oxidation behavior of Ti_3Al -based alloy at 700-1000°C in air," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 19, no. 3, pp. 525–529, 2009, doi: 10.1016/S1003-6326(08)60306-4.
- [22] J. Dai, J. Zhu, C. Chen, and F. Weng, "High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review," *J. Alloys Compd.*, vol. 685, pp. 784–798, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.06.212.
- [23] J. L. Smialek *et al.*, "SERVICE LIMITATIONS FOR OXIDATION RESISTANT Thickness (mm)," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 364, pp. 1273–1284, 1995.

- [24] E. U. L. A. J. Waldman, "Oxidation of two-phase (TiAl + Ti_3Al) alloy," *Scr. Metall.*, vol. 22, no. 6, pp. 1–4, 1988.
- [25] Y. Umakoshi, M. Yamaguchi, T. Sakagami, and T. Yamane, "Oxidation resistance of intermetallic compounds Al_3Ti and TiAl," *J. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 5, pp. 1599–1603, 1989, doi: 10.1007/BF01105677.
- [26] H. J. Yang, Y. T. Pei, J. C. Rao, J. T. M. De Hosson, S. B. Li, and G. M. Song, "High temperature healing of Ti_2AlC : On the origin of inhomogeneous oxide scale," *Scr. Mater.*, vol. 65, no. 2, pp. 135–138, 2011, doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.03.031.

Conclusions générales et perspectives

La diminution de l’empreinte environnementale des industries est un des grands enjeux du XXI^{ème} siècle. Le secteur aéronautique se doit de trouver des solutions viables respectueuses de l’environnement tout en maintenant les performances attendues. Ce défi est particulièrement vrai pour les matériaux de structure utilisés à haute température. Une des solutions est le développement de nouveaux matériaux avec des propriétés équivalentes voire meilleures. Parmi les nouveaux matériaux en développement, les phases MAX semblent être de bons candidats pour des applications de structure en conditions extrêmes. Les phases MAX découvertes dans les années 60 par Jeitschko et *al.* [1] sont des carbures ou nitrures ternaires de structure hexagonale. Ces matériaux combinent les propriétés des métaux, comme une bonne conductivité thermique et électrique et une bonne usinabilité, mais aussi certaines propriétés des céramiques à savoir une densité faible et généralement une bonne résistance à l’oxydation [2]. Plusieurs systèmes ont été étudiés dont le système Ti-Al-C. Bien que controversées, les phases Ti₂AlC et Ti₃AlC₂ issues de ce système, présentent généralement une résistance à l’oxydation satisfaisante liée à la formation d’alumine passivante [3]. De plus, ces phases ont une densité environ deux fois moins élevée que celles des super alliages à base nickel. Parmi ces deux phases, la phase Ti₂AlC semble la plus attractive vis-à-vis de la résistance à l’oxydation [4] de par sa concentration plus importante en Al, son coefficient d’expansion thermique voisin de celui de l’alumine, sa plus faible densité et son aptitude à la réparation des fissures (crack healing) [5]. Afin de mieux comprendre la capacité de la phase Ti₂AlC à exhiber une bonne ou une mauvaise résistance à l’oxydation, l’impact de la microstructure du matériau sur son comportement en oxydation a été étudié au cours de cette thèse.

Les échantillons massifs de Ti₂AlC ont été élaborés par métallurgie des poudres selon deux voies de synthèse distinctes. La première voie de synthèse, aussi appelée voie directe, consiste en un traitement de compression isostatique à chaud (CIC) à partir d’un mélange de poudres de titane, d’aluminium et de carbure de titane compacté et encapsulé dans un container pyrex. L’optimisation de cette voie de synthèse a permis d’ajuster :

- la composition du mélange réactif de poudres : $1,15\text{Ti} + 1,05\text{Al} + 0,85\text{TiC}_{0,91}$ soit avec un taux de carbone introduit de 0,77
- les conditions de synthèse : traitement CIC à 1500°C pendant 4h sous une pression isostatique de 80 MPa,

Les échantillons de Ti₂AlC obtenus sont monophasés à la précision de la DRX. Cependant, les observations MEB-FEG et les analyses EDXS associées ont révélé la présence d’impuretés localisées aux joints de grains sous forme d’intermétalliques majoritairement (TiAl et Ti_{0,4}Al_{0,6}) et de traces de Ti_xSi_y, le taux d’impuretés étant inférieur au pourcent. La distribution en tailles de grains des échantillons, déterminée par analyse EBSD, met en avant des grains de longueur comprise entre 3 et 110 µm et de largeur comprise entre 1 et 30 µm. La synthèse par compression isostatique à chaud permet d’obtenir des matériaux très denses avec une densité relative supérieure à 98 %.

L’autre méthode de synthèse dite indirecte, constituée de 3 étapes, a pour but d’élaborer des échantillons massifs de Ti₂AlC denses avec une microstructure plus fine en termes de taille de grains. La première étape consiste à synthétiser un échantillon poreux de Ti₂AlC par frittage naturel à partir d’un mélange réactif de poudre de titane, d’aluminium et de carbure de titane. Les paramètres de synthèse ainsi que la composition du mélange réactif de poudres ont été ajustés de manière à optimiser la pureté du fritté. La composition du mélange de poudres et les conditions de synthèse retenues sont respectivement $1,07\text{Ti} + 1,05\text{Al} + 0,93\text{TiC}_{0,91}$ et 1500°C pendant 4h. Les analyses DRX réalisées au niveau des extrémités des échantillons poreux montrent la présence quasi-systématique d’impuretés de type TiC et Ti_xSi_y. Seule la partie centrale de l’échantillon exempte d’impuretés étant conservée pour la suite des opérations, le rendement de cette première

étape est de l'ordre de 30 %. La deuxième étape consiste à broyer la partie centrale des frittés poreux au moyen d'un broyeur vibratoire via un cycle de broyage séquentiel afin de limiter les échauffements et les risques d'oxydation associés. Le broyage séquentiel optimal est constitué d'un cycle de 2 min de broyage effectif suivi d'une pause de 6 min répétée 15 fois pour une durée totale effective de broyage de 30 min. Les analyses élémentaires par spectroscopie des gaz de combustion ont révélé des taux d'oxygène et d'hydrogène accrus après broyage. Cette augmentation liée à la présence d'air au sein de la jarre de broyage implique la présence supposée d'hydroxydes et/ou d'oxydes (alumine) au sein des poudres broyées de Ti_2AlC . La densification des poudres de phase MAX est assurée par frittage flash. Le plan d'expériences, impératif au vu du rendement de la première étape, a permis de limiter les essais nécessaires à l'optimisation des paramètres de densification, à savoir la température, la durée de palier et la pression exercée lors du traitement SPS. L'analyse des effets de ces trois paramètres a permis de choisir les conditions de densification optimales selon deux critères : le taux d'impuretés Ti_xAl_y doit être le plus bas possible et la densité relative des échantillons doit être la plus élevée possible. Un compromis entre ces deux critères a dû être adopté avec un accent sur la densité relative. Les conditions de densification retenues sont une température de 1100°C avec un palier de 10 min sous une pression de 75 MPa. Les observations MEB-FEG couplées aux analyses EDXS mettent en évidence la présence d'intermétalliques Ti_xAl_y riches en aluminium ($Ti_{0,4}Al_{0,6}$ et/ou $TiAl_2$) de l'ordre de 1% et la présence de nodules d'alumine de l'ordre du micron. La densité relative des échantillons est comprise entre 97 et 98 %. La taille des grains équiaxes évaluée par analyse EBSD est majoritairement inférieure à 4,5 μm .

Lors de ces travaux de thèse, deux microstructures différentes en termes de tailles et de formes des grains ont donc été obtenues via deux procédés d'élaboration par métallurgie des poudres, permettant ainsi d'étudier les effets de ces paramètres sur la résistance à l'oxydation de la phase MAX. Malgré l'optimisation des process d'élaboration, des impuretés de type Ti_xAl_y sont présentes au sein des échantillons de Ti_2AlC : les intermétalliques formés lors de la synthèse par CIC sont riches ou stœchiométriques en titane alors que les intermétalliques formés par voie indirecte sont riches en aluminium.

Différentes études ont été menées sur les échantillons obtenus selon les deux voies de synthèse afin d'investiguer l'impact de l'état de surface, de la taille des grains, des impuretés et de la porosité sur la résistance à l'oxydation de la phase MAX. Les cinétiques d'oxydation ont été étudiées conjointement aux produits d'oxydation formés.

L'étude de l'effet de l'état de surface sur le comportement en oxydation de la phase MAX a révélé que la rugosité de surface n'a pas ou peu d'effet sur la cinétique d'oxydation du matériau. Les résultats d'oxydation ont toutefois mis en évidence l'impact du taux d'écrouissage au cours des 20 premières minutes d'oxydation à 1000°C, les cinétiques d'oxydation et le taux de TiO_2 augmentant avec le taux d'écrouissage.

L'effet de la taille de grains sur la résistance à l'oxydation a été évalué à différentes températures de 1000 à 1300 °C après un traitement d'oxydation sous air sec de 100h. Les échantillons à gros grains produits par CIC présentent une résistance à l'oxydation nettement plus faible que celle des échantillons à petits grains densifiés par frittage flash. Cependant, lors des 25 premières heures d'oxydation à 1000 et 1100°C, les cinétiques d'oxydation des échantillons à gros grains suivent une loi parabolique témoignant d'une résistance à l'oxydation acceptable. Au-delà de 25h d'oxydation, les cinétiques d'oxydation linéaires des échantillons CIC sont liées à la formation de piqûres composées de strates d' Al_2O_3 et TiO_2 . Les échantillons présentent deux mécanismes de diffusion des espèces :

- une diffusion intragranulaire de l'aluminium traduisant une oxydation critique (piqûres) et la formation de $TiC_{0,5}$ puis l'oxydation de ce composé en TiO_2 et CO_2 ,
- une diffusion externe de l'aluminium via les joints de grains de Ti_2AlC propice à une oxydation passivante.

Ces deux mécanismes co-existent pour des températures comprises entre 1000 et 1200°C. A 1000°C, le mécanisme prédominant semble être la diffusion aux joints de grains caractéristique d'une oxydation passivante avec la formation d'une couche d' Al_2O_3 homogène et adhérente dans l'ensemble. A partir de 1100°C, le mécanisme de diffusion intragranulaire semble être très majoritaire devant celui de la diffusion aux joints de grains menant à une oxydation catastrophique. Les impuretés des échantillons CIC majoritairement composées d'intermétalliques Ti_xAl_y riches en titane ($\geq 50\%$ Ti) s'oxydent sous forme de TiO_2 . Cependant, il a été aussi noté une consommation partielle voir totale des joints de grains initialement constitués d'intermétalliques. Les observations en MET couplées aux analyses EDXS ont montré l'existence d'un appauvrissement en aluminium au niveau du joint de grain et d'une augmentation de la concentration en titane. Nous avons montré que de l'alumine se forme à l'aplomb des joints de grains en surface. L'aluminium semble diffuser au sein des joints de grains afin d'alimenter la couche d'oxyde. L'ensemble des observations tend à décrire une consommation partielle voir totale de l'aluminium issu des joints de grains. La compréhension des mécanismes de diffusion du titane est plus complexe. Au sein des joints de grains partiellement vides, les analyses EDXS en MEB-FEG ont révélé la présence non systématique d'oxygène et la concentration en titane ne semble pas avoir augmenté dans les grains voisins. Ainsi, les analyses et les observations faites au cours de cette thèse ne permettent pas de déterminer le(s) mécanisme(s) responsable(s) de la diffusion du titane contenu dans les joints de grains.

Les échantillons densifiés par frittage flash présentent une cinétique d'oxydation cubique associée à la formation d'une couche d' Al_2O_3 passivante, homogène en épaisseur et adhérente, quelle que soit la température comprise entre 1000 et 1200°C. Les analyses DRX et les observations en surface au MEB-FEG mettent en évidence la présence d'îlots de TiO_2 de quelques microns isolés à la surface de la couche d' Al_2O_3 . A 1300°C, les analyses DRX et les observations MEB-FEG montrent l'existence d'un nouvel oxyde Al_2TiO_5 sous forme de plaquettes en surface et la disparition du TiO_2 . L'apparition de cet oxyde mixte, lors de ces travaux de thèse, n'impacte pas le caractère protecteur et adhérent de la couche d' Al_2O_3 . L'étude des mécanismes d'oxydation a montré que la croissance de la couche d'alumine est contrôlée par la diffusion interne de l'oxygène à travers les joints de grains d'alumine. La couche d'alumine est alimentée en aluminium via les joints de grains de la phase MAX selon la théorie de diffusion de Wagner [6]. La multiplication des joints de grains au sein du matériau à grains fins tend à favoriser la diffusion de l'aluminium menant à une oxydation passivante de la phase MAX. Les impuretés présentes au sein des échantillons à grains fins et composées d'intermétalliques Ti_xAl_y riches en aluminium, s'oxydent-elles aussi en formant de l' Al_2O_3 .

Quelle que soit la voie de synthèse envisagée, la formation de TiO_2 , oxyde non protecteur, est observée à l'aplomb des microfissures et des porosités.

Afin d'obtenir une phase MAX Ti_2AlC présentant une résistance à l'oxydation satisfaisante pour des applications en température sous atmosphère oxydante, il est donc nécessaire d'élaborer un matériau dense présentant une microstructure fine avec des grains de taille majoritairement inférieure à 5 μm d'après notre étude. Si impuretés il y a, celles-ci doivent être riches en aluminium afin d'induire la formation d'alumine passivante au cours de l'oxydation.

Les travaux menés au cours de cette thèse apportent des éléments de réponse et de compréhension sur les différents comportements en oxydation de la phase MAX Ti_2AlC en fonction de sa microstructure (taille de grains, impuretés et densité). De nombreux autres aspects microstructuraux sur la résistance à l'oxydation de Ti_2AlC pourraient être étudiés, comme par exemple l'orientation cristalline des grains de la phase MAX ou encore l'influence des dislocations. En ce qui concerne l'effet de l'orientation cristalline sur le comportement en oxydation de la phase MAX Ti_2AlC , des observations MET et des analyses ASTAR et EBSD ont été menées sur des lames MET réalisées par FIB à partir d'échantillons élaborés par CIC. Les premiers résultats ne sont pas concluants et ne permettent pas d'avancer avec certitude l'existence de relations d'orientation entre l'alumine et la phase Ti_2AlC . Malgré tout, une relation d'orientation cristalline semble exister lors des premiers stades d'oxydation. Suite aux essais d'oxydation menés pendant 2h à 1000°C, des contraintes importantes matérialisées par des champs de déformations importants et de nombreuses dislocations existent près de l'interface Al_2O_3/Ti_2AlC ; ces défauts rendent difficile la détermination de l'orientation cristalline des phases. De plus, la qualité des lames MET réalisées semble ne pas être suffisante pour une analyse ASTAR de précision. Il conviendrait donc de préparer des lames MET nettement plus fines avec un traitement d'oxydation plus court de l'ordre de 30 min afin d'observer les tout premiers stades d'oxydation. L'objectif de l'étude en lien avec l'orientation cristalline est de déterminer si une orientation cristalline particulière de Ti_2AlC pourrait favoriser la formation d'une couche d' Al_2O_3 passivante.

L'étude de l'influence des dislocations sur le comportement en oxydation peut être investiguée lors des premiers stades d'oxydation sur différents grains de Ti_2AlC oxydés. En effet, il serait intéressant de déterminer si la densité de dislocations a une incidence sur la formation de la couche d'oxyde. Il pourrait aussi être intéressant de savoir si les dislocations en proche surface au niveau de l'interface Ti_2AlC/Al_2O_3 sont présentes avant oxydation ou se forment lors de la formation de la couche d'oxyde. Pour cela, il est proposé de préparer des lames MET sur des échantillons avec des taux d'écroûissage différents et de les observer avant et après oxydation. Il conviendrait de prélever, pour chaque échantillon, une lame MET sur un grain non oxydé d'orientation cristalline connue et de prélever une autre lame MET après oxydation sur un autre grain de même orientation cristalline, pour s'affranchir d'une influence de la microstructure. L'analyse des prélèvements avant et après oxydation permettrait de déterminer si la quantité de dislocations varie en proche surface et si la densité initiale de dislocations a un impact sur le comportement en oxydation de la phase MAX.

Au cours de cette thèse, seuls des essais d'oxydation en atmosphère sèche ont été réalisés. Une étude complète en atmosphère humide pourrait être envisagée pour des applications de structure plus proches de la réalité industrielle. Les études menées par S. Basu et *al.* ont montré que la cinétique d'oxydation de la phase MAX Ti_2AlC , synthétisée par compression uniaxiale à chaud, est plus rapide lors d'une oxydation en atmosphère humide entre 1000°C et 1300°C pendant 120 heures avec une énergie d'activation liée à la croissance d' Al_2O_3 plus faible [7]. Leurs travaux ont mis en évidence une cinétique d'oxydation cubique. Cependant, la microstructure n'a pas été investiguée et son impact sur le comportement en oxydation n'a pas été évalué.

Une autre perspective serait d'étudier le comportement de la phase MAX Ti_2AlC par oxydation en voie sèche et en voie humide lors de cyclages thermique afin de déterminer l'effet de la microstructure sur la résistance à l'oxydation lors de cycles thermiques. H. Zhu et *al.* ont montré que la phase Ti_2AlC présente une bonne résistance à une oxydation cyclique en voie sèche avec la mise en évidence de cinétiques paraboliques aux températures comprises entre $700^{\circ}C$ et $1000^{\circ}C$. Cependant la caractérisation de la microstructure n'est pas reportée et son impact n'est donc pas investigué [8].

Références

- [1] W. Jeitschko, "Die kristallstruktur von Ti_3SiC_2 - ein neuer komplexcarbid-typ," vol. 171, no. 1965, 1966.
- [2] D. J. Tallman, B. Anasori, and M. W. Barsoum, "A critical review of the oxidation of Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 and Cr_2AlC in Air," *Mater. Res. Lett.*, vol. 1, no. 3, pp. 115–125, 2013.
- [3] B. Cui, "Microstructural Evolution and Oxidation Behaviour of Spark Plasma Sintered $M_{n+1}AX_n$ Ceramics," no. October, 2011.
- [4] J. L. Smialek, "Kinetic Aspects of Ti_2AlC MAX Phase Oxidation," *Oxid. Met.*, vol. 83, no. 3–4, pp. 351–366, 2015.
- [5] H. J. Yang, Y. T. Pei, J. C. Rao, and J. T. M. De Hosson, "Self-healing performance of Ti_2AlC ceramic," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 17, pp. 8304–8313, 2012.
- [6] C. Wagner, "Beitrag zur theorie des anlaufvorgangs," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 21, no. 1, pp. 25–41, 1933.
- [7] S. Basu, N. Obando, A. Gowdy, I. Karaman, and M. Radovic, "Long-term oxidation of Ti_2AlC in air and water vapor at 1000 - $1300^{\circ}C$ temperature range," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 2, pp. 90–96, 2012.
- [8] H. Zhu, X. Qian, H. Wu, J. Lei and Y. Song, "Cyclic oxydation of ternary layered Ti_2AlC at 600 - $1000^{\circ}C$ in air" *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 12, no. 2, pp. 403–410, 2015. doi : 10.1111/ijac.12182.

Etude des mécanismes d'oxydation à haute température de la phase MAX Ti_2AlC – relation microstructure et résistance à l'oxydation

De nos jours, de nouveaux matériaux structuraux présentant une bonne résistance à l'oxydation à haute température sont développés pour répondre aux défis techniques et environnementaux du secteur aéronautique. Les phases MAX de faible masse volumique, présentant de l'Al sur le site A, méritent d'être considérées. Bien que leur comportement en oxydation soit controversé, celles-ci sont en général décrites comme des phases alumino-formeuses conduisant à la formation d'une couche passivante et adhérente d' Al_2O_3 à haute température. Cette thèse porte sur l'étude du comportement en oxydation de la phase Ti_2AlC en relation avec sa microstructure. Pour cela, la phase MAX à pureté et densité optimisées est élaborée par métallurgie des poudres selon deux voies de synthèse distinctes. Des échantillons de Ti_2AlC avec de gros grains non équiaxes (*longueur comprise entre 3 et 110 μm et largeur comprise entre 1 et 30 μm*) sont synthétisés par compression isostatique à chaud. Les échantillons élaborés selon la voie indirecte - frittage naturel pour produire la phase 211, broyage séquentiel et densification par frittage flash - présentent des grains équiaxes de petite taille (*inférieure à 5 μm*). Les essais d'oxydation, réalisés sous air sec entre 1000°C et 1300°C pendant 100h, ont mis en évidence une mauvaise résistance à l'oxydation pour les échantillons à gros grains et une bonne résistance à l'oxydation pour les échantillons à grains fins. Dans le cas des échantillons à grains fins, la cinétique d'oxydation est cubique et l'oxydation est régie par la diffusion interne de l'oxygène à travers les joints de grains d'alumine. Les impuretés de Ti_xAl_y riches en aluminium sont favorables à une oxydation passivante associée à la formation d' Al_2O_3 . A l'aplomb des porosités se forme du TiO_2 non protecteur. Pour optimiser la résistance à l'oxydation, la phase MAX Ti_2AlC doit donc être dense et comporter des grains fins, et si impuretés il y a, celles-ci doivent être riches en aluminium.

Mots clés : Phase MAX, oxydation, microstructure, compression isostatique à chaud, frittage flash

High temperature oxidation study of Ti_2AlC MAX phase – microstructure and oxidation resistance relationship

Nowadays, new structural materials with high oxidation resistance at high temperature have been designed in order to cope with technical and environmental challenges in aeronautic sector. In this context, low density MAX phases that contain Al on A site deserve to be considered. Although oxidation behavior of these materials are contested, they are described as alumina-forming phases leading to form a passivating and adhesive Al_2O_3 layer at high temperature. This thesis deals on the study of the MAX phase Ti_2AlC oxidation behavior in relationship with its microstructure. MAX phases with optimized purity and density are produced by powder metallurgy under two different processes. Ti_2AlC samples with no-equiaxed grains (*length 3 to 110 μm and width 1 to 30 μm*) have been produced using HIP technique. Samples elaborate by indirect process - natural powder sintering to produced Ti_2AlC powder, sequential grinding and densification by SPS – exhibit fine equiaxed grains (*less than 5 μm*). Oxidation tests under dry air between 1000°C and 1300°C during 100 h have shown a bad oxidation resistance on coarse grained samples and a good oxidation resistance on fine grained samples. Oxidation kinetic for fine grained samples is cubic and oxidation occurs by internal oxygen diffusion through alumina grain boundaries. Aluminum rich Ti_xAl_y impurities lead the formation of Al_2O_3 . Porosity tends to form TiO_2 . Ti_2AlC MAX phase oxidation strength optimization needs to have a fine-grained pure microstructure or with aluminum rich impurities and as dense as possible.

Key words: MAX phase, oxidation, microstructure, hot isostatic pressure, spark plasma sintering