

Etude des propriétés mécaniques d'alliages à base de Ti_3SiC_2 élaborés par frittage flash

Faten Turki ^a, Frédéric Schoenstein ^b, Mohieddine Abdellaoui ^a,
Noureddine Jouini ^b et Houyem Abderrazak ^{a*}

^a Université de la Manouba, Laboratoire des Matériaux Utiles,

Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-chimique, Pôle Technologique de Sidi Thabet 2020, Tunisie.

^b Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire de Sciences des Procédés et Matériaux, CNRS, UPR 3407, 99 Avenue J.B. Clément, 93430 Villetaneuse, France.

(Received: 18 November 2015, accepted : 26 December 2015)

Résumé : Ce travail présente l'élaboration d'un composite à base du carbure Ti_3SiC_2 par frittage flash à partir d'un mélange de poudres de Ti et de SiC. Au cours du frittage, la température a été variée de 1300 °C à 1400 °C avec différentes durées de maintien (10, 15 et 20 min). Les paramètres des mailles des différentes phases obtenues après frittage ainsi que les volumes de mailles, les teneurs massiques et les tailles de cristallites ont été déterminés par un affinement des diffractogrammes des rayons X basé sur la méthode de Rietveld. Les résultats ont montré qu'en optimisant les conditions de frittage flash, un alliage à base de Ti_3SiC_2 avec un pourcentage massique de l'ordre de 62% peut être obtenu. Le matériau fritté à 1400 °C pendant 20 min présente une densité voisine de la théorique (>99%) et des propriétés mécaniques attrayantes.

Mots clés: Ti_3SiC_2 , frittage flash, densité relative, propriétés mécaniques

Abstract: Ti_3SiC_2 -based materials were elaborated by spark plasma sintering from a powder mixture of Ti/SiC by varying the temperature from 1300 °C to 1400 °C during three different durations (10, 15 and 20 min). The phases' lattice parameters of the obtained bulk materials as well as the lattice volumes, the weight contents and the crystallite sizes were determined by XRD patterns refinement based on the Rietveld method. The results showed that by optimizing the sintering conditions, a Ti_3SiC_2 based material with a weight content of about 62% can be obtained. The powder sample sintered at 1400 °C during 20 minutes is a nearly a fully dense material (> 99%) and has advanced mechanical properties.

Keywords: Ti_3SiC_2 carbide, spark plasma sintering, relative density, mechanical properties

INTRODUCTION

Les carbures ternaires sont des composés hexagonaux appartenant à la famille des phases dites MAX découvertes par Jeitschko et Nowotny dans les années 60 [1]. Les phases MAX tiennent leur nom de leur composition chimique : $M_{n+1}AX_n$ où n varie de 1 à 3, M est un métal de transition, A un élément des groupes 13-15 du tableau périodique et X est C ou N ou les deux à la fois [2]. Le carbure ternaire Ti_3SiC_2 représente la phase la plus intéressante et la plus étudiée des phases MAX. En effet, l'une des propriétés la plus

surprenante du carbure ternaire Ti_3SiC_2 est sa dualité céramique-métal. Ainsi, il présente, comme les métaux, une bonne ductilité et donc une bonne usinabilité, une excellente conductivité thermique (37 W/m K) et électrique ($4,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} m^{-1}$), une haute résistance à la propagation de la fissure et une excellente résistance aux chocs thermiques [2-5]. Il possède également, semblablement aux céramiques, une remarquable résistance à haute température, un point de fusion élevé (3000 °C), une bonne stabilité thermique, un module de Young élevé (325 GPa) et une

* Correspondant: Houyem Abderrazak, email : houyem.snani@yahoo.fr ; Tel.: (+216) 24 70 32 12



bonne résistance à l'oxydation [2, 6]. Ce carbure, de par sa structure particulière, il est isotrope thermiquement et anisotrope mécaniquement [2].

La composition, la stœchiométrie et en particulier la microstructure de la poudre de départ, sont considérées comme étant des facteurs principaux dans la détermination de la microstructure finale des produits et de leurs propriétés mécaniques. A ce jour, différentes compositions de mélanges de départ, comprenant le carbure de silicium comme précurseur, ont été utilisées pour préparer le carbure ternaire Ti_3SiC_2 telles que Ti/C/SiC [7, 8], Ti/SiC/TiC [9] et Ti/SiC [10-13]. Parmi ces travaux nombreux sont ceux qui ont utilisé des poudres de SiC de taille micrométrique [11, 14]. D'autre part, plusieurs travaux ont étudié la réaction entre Ti/SiC en utilisant diverses méthodes et procédés. Nous citons les traitements par recuit [10, 15], le pressage à chaud (HP) [11], le traitement laser [14, 16, 17] et la synthèse par auto-propagation à haute température (SHS) [12]. Cependant, à notre connaissance, le procédé de frittage flash (Spark plasma Sintering, SPS) n'a jamais été adopté pour l'élaboration de Ti_3SiC_2 à partir du mélange Ti/SiC.

Le frittage flash (SPS) est un procédé qui n'a pas cessé de capter un intérêt croissant cette dernière décennie. Ce procédé ultramoderne de frittage permet une densification presque totale de fines poudres céramiques ou métalliques pour des durées de maintien très courtes et des températures inférieures quelques centaines de degrés à celles nécessaires pour d'autres procédés de frittage. Il repose sur l'utilisation simultanée d'un courant continu pulsé et d'une pression uniaxiale.[18]

La nouveauté de ce travail réside dans l'élaboration de Ti_3SiC_2 par SPS à partir d'un mélange composé de SiC, de taille nanométrique et de Ti. L'objectif du présent travail est, tout d'abord, d'étudier la formation de Ti_3SiC_2 à partir du mélange Ti/SiC en fonction des différents paramètres de frittage flash (température et durée de frittage) et d'étudier ensuite l'effet des paramètres SPS

ainsi que de la microstructure des poudres de départ sur la microstructure des massifs élaborés ainsi que leurs propriétés mécaniques.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1) Elaboration

Les alliages à base de Ti_3SiC_2 ont été élaborés par frittage flash (SPS) à partir d'un mélange de Ti/SiC. Le mélange de départ est constitué de Ti (< 40 μm , 98%, Prolabo) et de SiC (~ 5 nm, 96%, obtenu par mécano-synthèse). Ainsi, pour obtenir une phase Ti_3SiC_2 pure, des proportions non stœchiométriques en SiC ont été utilisées afin d'avoir un excès de Si. En effet, étant donné que le silicium présente une température de fusion relativement basse (1414°C [19]) par rapport au titane, il présente le risque de perte par sublimation à la température de frittage. Ainsi, les proportions utilisées pour Ti/SiC sont respectivement 3:2. Ces poudres ont été mélangées pendant 48 h dans un agitateur rotatif modèle 3040 GFL afin d'assurer une meilleure homogénéisation.

Pour le frittage du mélange homogénéisé, un appareil SPS (modèle 515S de la société Syntex) installé à l'Institut de Chimie et Matériaux de Paris Est (ICMPE), a été utilisé. Les mélanges ont été remplis dans un moule en graphite. Un film en graphite a été placé préalablement dans le moule afin d'éviter un contact direct entre la poudre et le moule et par conséquent tout risque d'adhérence du matériau avec les parois de ce dernier. Le frittage des poudres par SPS a été réalisé selon le protocole suivant : après établissement d'un vide secondaire dans l'appareil, une pression uniaxiale est appliquée sur le moule en graphite contenant la poudre. La pression a été fixée à 60 MPa et a été maintenue constante durant tout le frittage. La vitesse de chauffe est de l'ordre de 60 °C/min. Seules la température et la durée de maintien ont été variées au cours du frittage. La température de frittage a été variée de 1300 à 1400 °C avec un pas de 50 °C. Trois durées de maintien ont été expérimentées à savoir : 10, 15 et 20 min. Les matériaux massifs obtenus après frittage se présentent

sous la forme de pastilles avec un diamètre de 8 mm. Comme l'épaisseur finale du matériau est fonction de la densité, la quantité de poudre a été la même (environ 1 g) pour tous les matériaux afin de mener une étude comparative.

Les grandeurs enregistrées lors du frittage sont la tension, le courant, la température, la force et le déplacement du piston du moule.

Le carbure de silicium SiC, utilisé comme précurseur dans la synthèse du carbure Ti_3SiC_2 , a été élaboré par mécanosynthèse à partir d'un mélange équiatomique de Si (75-250 μm , 99,5%, Prolabo) et de C (99%, Fisher Scientific). Ce carbure a été synthétisé selon les conditions opératoires réalisées préalablement par Abderrazak et al. [20]. La mécanosynthèse des poudres de départ a été effectuée à l'aide d'un broyeur planétaire type Fritsch Pulverisette 7. Un mélange de poudres de départ de 1 g de masse a été introduit dans une jarre étanche en acier inoxydable chargée de 5 billes en acier inoxydable de 15 mm de diamètre et de 13,4 g de masse. Le rapport de la masse des billes par rapport à celle de la poudre est de 67:1. La vitesse de rotation du plateau est fixée à 350 $tr.min^{-1}$ et la puissance de choc injectée est de 5,19 W/g. La durée de mécanosynthèse est fixée à 15,5 h.

2) Caractérisation

Les diffractogrammes de RX ont été réalisés moyennant un diffractomètre de type «Panalytical X'Pert PRO MPD» qui fonctionne en mode θ -2 θ et qui est équipé d'un tube à rayons X doté d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu-K\alpha}$ 1,5406 \AA). L'identification des phases présentes a été réalisée à l'aide du logiciel « HighScore Plus » associé à une base de données PDF.2. L'affinement des diffractogrammes a été réalisé par le programme Fullprof [21], basé sur la méthode de Rietveld [22].

L'analyse morphologique des surfaces polies des matériaux obtenus après frittage a été réalisée par un microscope électronique à balayage à haute résolution de type Zeiss Supra 40 VP.

La micro-analyse chimique des matériaux massifs a été réalisée sur des surfaces polies à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB S440 couplé à une microsonde EDS.

Les densités des matériaux consolidés ont été déterminées par la méthode de poussée d'Archimède en utilisant l'o-xylène en tant que liquide de mesure (densité de 0,88 à 25 °C).

Les mesures de microdureté Vickers ont été effectuées à l'aide d'un microduremètre Struers (Duramin 20), à température ambiante et par l'application d'une charge de 4,9 N pendant 7 s.

Les mesures de nanoindentation ont été réalisées à l'aide d'un nanoindenteur XP MTS équipé d'une pointe en diamant de type Berkovich. Les paramètres fixés pour les mesures sont : une profondeur imposée de 2000 nm, une vitesse de déformation de 0,05 s^{-1} et une fréquence de 45 Hz.

RESULTATS ET DISCUSSION

1) Consolidation par SPS

Les profils du déplacement du piston, enregistrés en fonction du temps sous une pression et une température données pendant le processus SPS de tous les matériaux élaborés à partir des poudres Ti/SiC, sont analogues. Un exemple de déplacement du piston pour le matériau fritté à 1400 °C durant 20 min de maintien sous une pression de 60 MPa est représenté sur la figure 1.

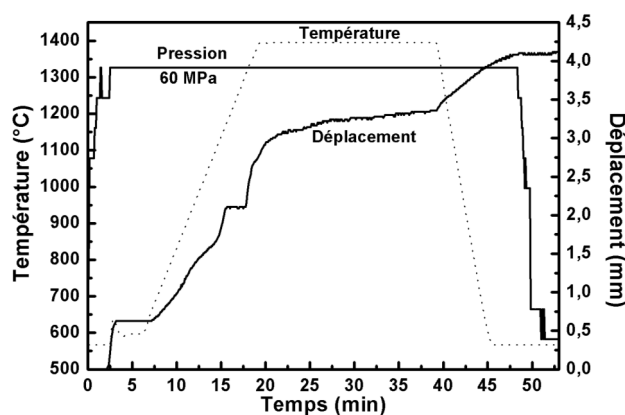


Figure 1 : Variation en fonction de temps, de la température, de la pression appliquée et du déplacement conséquent du piston relative au mélange Ti/SiC.

Le procédé de frittage SPS s'est déroulé comme suit: la pression a été augmentée jusqu'à 60 MPa dès le départ puis a été maintenue constante durant le cycle de compaction. Quant à la température, elle a été maintenue à une valeur voisine de 600 °C pendant les 7 premières min puis. Après 20 min, elle a été élevée à 1400 °C avec une vitesse de 60 °C/min et a été maintenue constante pendant 25 min.

Le cycle opératoire de compaction est constitué de 4 étapes : la compression à froid, la montée en température, le palier de frittage et enfin le refroidissement. Ainsi, lors des 7 premières minutes, le piston s'est déplacé légèrement (0,6 mm) sous l'effet de la pression uniquement. Ce déplacement est probablement dû au réarrangement des particules puisque la température (600 °C) est encore assez basse pour induire un effet sur le mélange des poudres. Ensuite, après 10 min, le déplacement a augmenté jusqu'à 2,2 mm sous l'effet conjugué de la température et de la pression. Ce dernier déplacement est attribué à la formation des phases, telles que les siliciures : TiSi_2 et Ti_5Si_3 et le carbure TiC . Après 17 min 30 sec, le déplacement a augmenté brusquement à une valeur de 2,8 mm. Ceci est probablement dû à la formation d'un mélange eutectique de composition Si-TiSi_2 ou $\text{Ti-Ti}_5\text{Si}_3$ susceptible de se former vers 1330 °C [23] induisant une diffusion plus rapide ce qui augmente la réactivité du mélange. Le Ti_3SiC_2 est obtenu suite à la formation de ce mélange eutectique. Ensuite, le déplacement a augmenté progressivement jusqu'à 3,3 mm. Ce déplacement peut être dû à la densification progressive des phases obtenues. Pendant la phase de refroidissement allant de 1400 °C à 600 °C, l'augmentation du déplacement observée est due au retrait thermique de l'ensemble échantillon-chemise-piston suite à la coupure du courant et la chute brusque de la température.

2) Etudes des propriétés physico-chimiques

La caractérisation structurale des matériaux élaborés par SPS à partir du

mélange Ti/SiC a été réalisée par DRX. Les diffractogrammes des matériaux massifs élaborés à différentes températures de frittage (1300 - 1400 °C) et durées de maintien (10, 15 et 20 min) sont similaires et ne diffèrent que par les intensités des pics. A titre d'exemple, la figure 2 donne les diffractogrammes du mélange des poudres de départ et des matériaux massifs élaborés à différentes températures de frittage étudiées (1300 - 1350 et 1400 °C) pendant une durée de 20 min. La figure 2 montre qu'après frittage du mélange Ti/SiC de départ, toutes les pics de Ti disparaissent alors que ceux de SiC subsistent toujours avec une faible intensité. A 1300 °C, la formation des nouvelles phases Ti_3SiC_2 , Ti_5Si_3 , TiSi_2 et TiC , a été notée. On note par ailleurs que la phase principale formée correspond à Ti_3SiC_2 . Ses pics sont nettement intenses pour la température de frittage égale à 1400 °C. Par ailleurs, lorsque la température de frittage augmente de 1300 à 1400 °C, une diminution considérable des intensités des pics des siliciures Ti_5Si_3 et TiSi_2 est observée. Une légère diminution au niveau des intensités des pics de la phase TiC , peut être aussi notée. Comme il a été cité dans l'article de synthèse de Zhang et al. [24], la pureté de Ti_3SiC_2 ainsi que ses propriétés mécaniques sont fortement

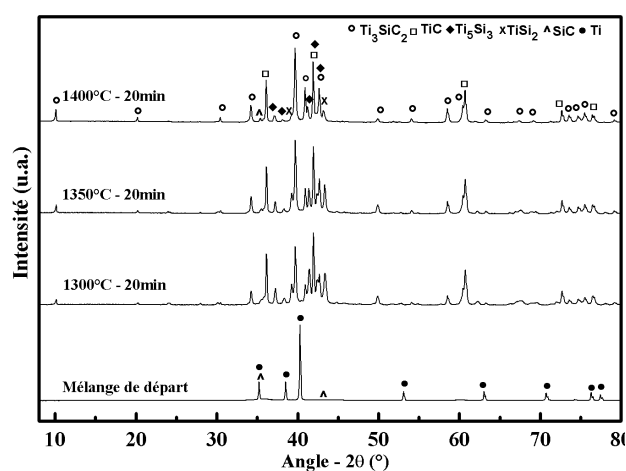


Figure 2: Diffractogrammes de RX du mélange de départ et des matériaux massifs frittés par SPS à partir de Ti/SiC à des températures de frittage différentes durant 20 min.

influencées aussi bien par le procédé d'élaboration que par la composition du mélange de départ.

Une étude récente menée par Istomin et al. [12] a montré que le matériau synthétisé à partir d'un mélange de Ti/SiC, via une réaction de synthèse auto-propagée à haute température (SHS : Self-propagating High-temperature Synthesis), présente les mêmes phases secondaires. Ils ont trouvé qu'à une température de 1340 °C et sous une pression de 200 kPa, le matériau élaboré par SHS est composé de 65%vol. de Ti_3SiC_2 , 18%vol. de SiC et 14%vol. de $TiSi_2$, avec des traces de TiC et $Ti_5Si_3C_x$. Cette teneur volumique en Ti_3SiC_2 est très proche de celle trouvée pour le matériau élaboré, au cours de ce travail (~64%), pour une température de frittage de 1400°C pendant une durée de maintien de 20 min. Toutefois, contrairement à ce qu'a trouvé Istomin, les phases secondaires de l'alliage fritté à 1400 °C durant 20 min sont formées par 18%vol. de TiC, 11%vol. de Ti_5Si_3 , 5% vol. de $TiSi_2$ avec des traces de SiC. Ceci est probablement dû, en premier lieu, aux conditions et procédé de synthèse de Ti_3SiC_2 différentes et, en second lieu, à la microstructure du mélange de départ utilisé par Istomin et al. [12] (feuillet de Ti (épaisseur 55 μm) / SiC (grains de taille moyenne : 20 μm)). Pour la formation de Ti_3SiC_2 à partir du mélange Ti/SiC, le mécanisme réactionnel suivant peut être proposé : la phase TiC serait, probablement, formée, en premier lieu, à partir de Ti et SiC car cette réaction est la plus favorable thermodynamiquement parmi toutes les autres réactions possibles. Ensuite, une partie du Si libéré réagit, vraisemblablement, avec le Ti pour former un liquide eutectique vers 1330 °C. Les deux phases $TiSi_2$ et Ti_5Si_3 seront formées à partir des deux compositions eutectiques Si- $TiSi_2$ et Ti- Ti_5Si_3 [23]. Enfin, ces siliciures réagiront avec le TiC formé pour donner le carbure ternaire Ti_3SiC_2 .

Un exemple d'un affinement Rietveld du diffractogramme de RX du matériau fritté à 1300 °C durant 20 min est représenté par la figure 3.

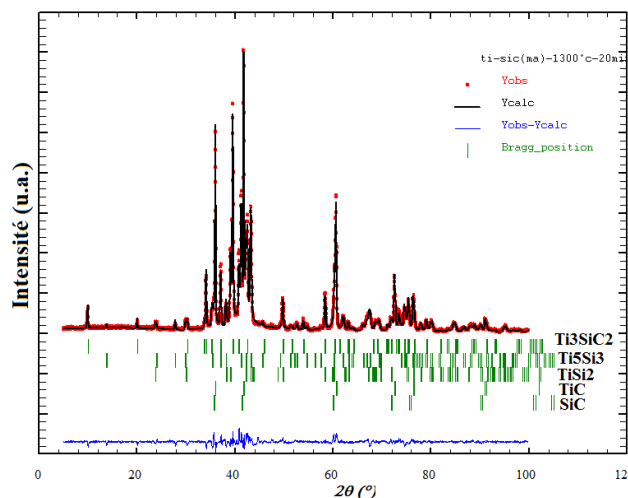


Figure 3: Exemple d'affinement Rietveld par le programme Fullprof du diffractogramme de RX du matériau massif élaboré par SPS à 1300 °C durant 20 min à partir de Ti/SiC.

Les paramètres des mailles des phases présentes dans les matériaux massifs, ainsi que les volumes de maille, les proportions massiques, les tailles des cristallites et les facteurs de qualité de l'affinement Rietveld sont regroupés dans le tableau I. D'après ce tableau, les facteurs de reliabilité (χ^2 , R_B et R_F) sont satisfaisants. L'étude structurale, réalisée sur les échantillons massifs, confirme que la phase principale Ti_3SiC_2 cristallise dans le système hexagonal de groupe d'espace $P6_3/mmc$. L'affinement des paramètres de maille de Ti_3SiC_2 du matériau fritté à 1400 °C durant 20 min conduit aux valeurs suivantes : $a = b = 3,06610(5)$ Å et $c = 17,67593(6)$ Å. Ces valeurs calculées sont très proches de celles données dans la littérature par Barsoum ($a = 3,0665$ Å, $c = 17,671$ Å [2]).

La teneur massique de la phase augmente avec la durée de maintien et de la température de frittage. Elle atteint une valeur de l'ordre de 62% pour le matériau fritté à 1400 °C durant 20 min. De façon concomitante, les pourcentages massiques des siliciures Ti_5Si_3 et $TiSi_2$ diminuent considérablement. En revanche, une faible diminution a été observée au niveau de la teneur massique de TiC. En effet, il est important de noter, que la dissociation de TiC est difficile une fois formé à partir de Ti et de SiC de taille nanométrique.

**Tableau I:** Résultats d'affinement Rietveld des matériaux élaborés par SPS à partir de mélange Ti/SiC.

Résultats		Ti ₃ SiC ₂ (P 6 ₃ /m m c)	SiC (F -4 3 m)	TiC (F m -3 m)	Ti ₅ Si ₃ (P 6 ₃ /m c m)	TiSi ₂ (F d d d)	χ^2
1300°C -10min	Paramètres de maille (Å)	a = 3,06681(5) c = 17,67526(6)	a = 4,35343(5)	a = 4,31988(7)	a = 7,44682(6) c = 5,14212(5)	a = 8,26761(4) b = 4,80483(6) c = 8,55153(3)	5,88
	Volume de maille (Å ³)	143,965	82,508	80,615	246,946	339,705	
	Teneur massique (%)	30,64 (0,18)	7,44 (0,09)	26,83 (0,19)	25,14 (0,20)	9,95 (0,11)	
	<D> (nm)	62,8(3)	54,2(3)	81,4(3)	76,7(3)	65,8(6)	
	R _B	4,26	4,96	2,56	4,88	4,72	
	R _F	3,59	5,95	2,91	5,93	5,89	
1300°C -15min	Paramètres de maille (Å)	a = 3,06673(5) c = 17,67541(6)	a = 4,35339(4)	a = 4,31976(6)	a = 7,44675(6) c = 5,14221(3)	a = 8,26755(7) b = 4,80476(3) c = 8,55159(4)	3,65
	Volume de maille (Å ³)	143,959	82,505	80,608	246,946	339,700	
	Teneur massique (%)	33,89 (0,21)	6,56 (0,07)	25,53 (0,17)	24,41 (0,18)	9,61 (0,11)	
	<D> (nm)	64,7(2)	55,1(4)	83,5(6)	77,8(3)	67,2(6)	
	R _B	2,64	4,12	2,84	4,52	3,22	
	R _F	3,11	3,78	2,96	3,86	3,31	
1300°C -20min	Paramètres de maille (Å)	a = 3,06657(5) c = 17,67552(6)	a = 4,35331(5)	a = 4,31967(3)	a = 7,44668(4) c = 5,14234(7)	a = 8,26749(6) b = 4,80466(6) c = 8,55167(5)	4,42
	Volume de maille (Å ³)	143,948	82,501	80,603	246,947	339,694	
	Teneur massique (%)	40,08 (0,23)	4,75 (0,07)	24,16 (0,16)	21,67 (0,18)	9,34 (0,11)	
	<D> (nm)	66,3(3)	56,8(3)	87,1(4)	79,2(5)	70,4(3)	
	R _B	4,11	4,63	2,89	4,25	3,23	
	R _F	3,54	3,62	2,34	4,71	3,51	
1350°C -10min	Paramètres de maille (Å)	a = 3,06643(5) c = 17,67561(5)	a = 4,35324(4)	a = 4,31951(4)	a = 7,44659(3) c = 5,14241(7)	a = 8,26740(6) b = 4,80452(4) c = 8,55178(4)	4,09
	Volume de maille (Å ³)	143,932	82,497	80,594	246,945	339,684	
	Teneur massique (%)	46,54 (0,25)	3,72 (0,06)	23,22 (0,16)	17,65 (0,17)	8,87 (0,09)	
	<D> (nm)	63,8(2)	55,3(2)	83,9(3)	78,4(6)	69,4(3)	
	R _B	3,15	3,46	2,81	4,59	3,86	
	R _F	2,97	3,29	3,27	4,34	4,49	

Suite du Tableau I: Résultats d'affinement Rietveld des matériaux élaborés par SPS à partir de mélange Ti/SiC.

Résultats	Ti ₃ SiC ₂ (P 6 ₃ /m m c)	SiC (F -4 3 m)	TiC (F m -3 m)	Ti ₅ Si ₃ (P 6 ₃ /m c m)	TiSi ₂ (F d d d)	χ^2
1350°C -15min	Paramètres de maille (Å) a = 3,06638(5) c = 17,67569(5)	a = 4,35316(5)	a = 4,31943(3)	a = 7,44647(6) c = 5,14247(2)	a = 8,26732(5) b = 4,80446(4) c = 8,55183(5)	4,42
	Volume de maille (Å ³)	143,928	82,492	80,590	246,939	339,679
	Teneur massique (%)	48,86 (0,25)	3,46 (0,06)	22,39 (0,17)	16,66 (0,15)	8,63 (0,09)
	<D> (nm)	66,1(3)	56,2(6)	85,7(7)	79,8(4)	70,8(3)
	R _B	3,52	3,85	2,95	5,41	4,81
	R _F	3,29	3,10	3,08	4,76	3,93
1350°C -20min	Paramètres de maille (Å) a = 3,06627(5) c = 17,67577(6)	a = 4,35310(4)	a = 4,31938(6)	a = 7,44635(5) c = 5,14255(7)	a = 8,26726(4) b = 4,80433(5) c = 8,55191(4)	4,16
	Volume de maille (Å ³)	143,919	82,489	80,587	246,935	339,670
	Teneur massique (%)	50,50 (0,27)	3,29 (0,06)	21,84 (0,16)	15,85 (0,15)	8,52 (0,09)
	<D> (nm)	67,8(4)	57,7(3)	86,8(5)	82,2(6)	72,7(6)
	R _B	3,29	3,86	2,99	5,02	4,28
	R _F	3,45	3,91	3,37	4,74	3,81
1400°C -10min	Paramètres de maille (Å) a = 3,06618(5) c = 17,67581(6)	a = 4,35302(3)	a = 4,31922(8)	a = 7,44620(7) c = 5,14267(6)	a = 8,26714(5) b = 4,80421(7) c = 8,55202(4)	3,91
	Volume de maille (Å ³)	143,911	82,484	80,578	246,931	339,661
	Teneur massique (%)	52,73 (0,29)	2,88 (0,05)	21,19 (0,18)	14,79 (0,13)	8,41 (0,08)
	<D> (nm)	64,7(3)	55,4(7)	84,6(2)	80,6(6)	72,8(5)
	R _B	3,25	3,55	3,01	4,87	4,38
	R _F	3,39	3,84	3,12	4,59	4,49
1400°C -15min	Paramètres de maille (Å) a = 3,06615(5) c = 17,67589(5)	a = 4,35294(9)	a = 4,31913(6)	a = 7,44611(4) c = 5,14273(3)	a = 8,26702(8) b = 4,80413(5) c = 8,55218(5)	4,76
	Volume de maille (Å ³)	143,908	82,480	80,573	246,928	339,657
	Teneur massique (%)	55,79 (0,31)	2,49 (0,06)	21,06 (0,17)	12,93 (0,11)	7,73 (0,07)
	<D> (nm)	68,3(3)	56,9(6)	88,1(3)	83,2(4)	74,6(6)
	R _B	3,51	4,81	3,70	4,86	5,22
	R _F	3,36	3,92	3,15	4,73	5,07



Suite du Tableau I: Résultats d'affinement Rietveld des matériaux élaborés par SPS à partir de mélange Ti/SiC.

Résultats	Ti ₃ SiC ₂ (P 6 ₃ /m m c)	SiC (F -4 3 m)	TiC (F m -3 m)	Ti ₅ Si ₃ (P 6 ₃ /m c m)	TiSi ₂ (F d d d)	χ^2
1400°C -20min Paramètres de maille (Å)	a = 3,06610(5) c = 17,67593(6)	a = 4,35288(7)	a = 4,31904(2)	a = 7,44597(4) c = 5,14279(7)	a = 8,26694(6) b = 4,80406(8) c = 8,55223(6)	5,91
Volume de maille (Å ³)	143,904	82,476	80,568	246,922	339,651	
Teneur massique (%)	61,44 (0,34)	1,88 (0,04)	20,66 (0,16)	10,63 (0,08)	5,39 (0,05)	
<D> (nm)	69,1(2)	57,4(4)	90,2(4)	84,8(5)	76,1(5)	
R _B	3,46	4,76	4,02	6,27	5,66	
R _F	3,51	4,81	3,85	5,97	6,31	

Ceci peut être expliqué par le fait que la réaction de formation de TiC est la plus favorable parmi toutes les autres réactions possibles et c'est la phase la plus stable thermodynamiquement. En conclusion, une augmentation au-delà de la température du liquide eutectique (1330 °C), favorise la formation de Ti₃SiC₂ à partir du mélange Ti/SiC.

Les tailles des cristallites de la phase Ti₃SiC₂ ont été aussi déterminées par le programme Fullprof. Un léger grossissement a été observé au niveau de la taille des cristallites lorsque la température ou la durée de frittage ont été prolongées. Il est à noter que pour les trois durées de frittage, la taille des cristallites de Ti₃SiC₂ augmente linéairement en fonction de la température.

La figure 4 représente trois micrographies MEB décrivant l'état de surface des matériaux élaborés à partir du mélange Ti/SiC. Ces micrographies, réalisées en mode électrons rétrodiffusés, correspondent aux matériaux obtenus après 20 minutes de frittage à 1300 °C, 1350 °C et 1400 °C, respectivement. L'observation des surfaces de ces échantillons montre la présence de trois nuances de gris indiquant trois contrastes chimiques différents pour ces échantillons. En effet, ces nuances reflètent la composition chimique des différentes phases formées au cours du

frittage. Contrairement aux deux premiers échantillons (figure 4a et 4b), le troisième (figure 4c) présente plutôt une surface formée majoritairement d'une couleur grise claire correspondant à la formation d'une phase majoritaire ayant la masse molaire la plus importante et composée par les éléments les plus lourds. Celle-ci correspond à la phase Ti₃SiC₂. Cependant, on note une faible distribution de zones de couleurs plus foncées correspondant à des phases moins denses. Ceci est en bon accord avec les résultats du tableau I qui montrent qu'au fur et à mesure que la température augmente, le pourcentage massique de Ti₃SiC₂ augmente alors que celui des phases secondaires diminue.

Pour identifier les différentes phases obtenues, caractérisées par les trois nuances de gris observées à la surface du matériau fritté à 1300°C durant 20 min, une analyse chimique a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage couplé à un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). La figure 5 présente la micrographie de la surface du matériau, les spectres EDX des trois différentes zones ainsi que les teneurs expérimentales des différents éléments présents. La zone (A), celle qui est la plus brillante, correspond à la phase la plus lourde. Sa composition chimique concorde avec l'ensemble des deux phases de Ti₃SiC₂ et

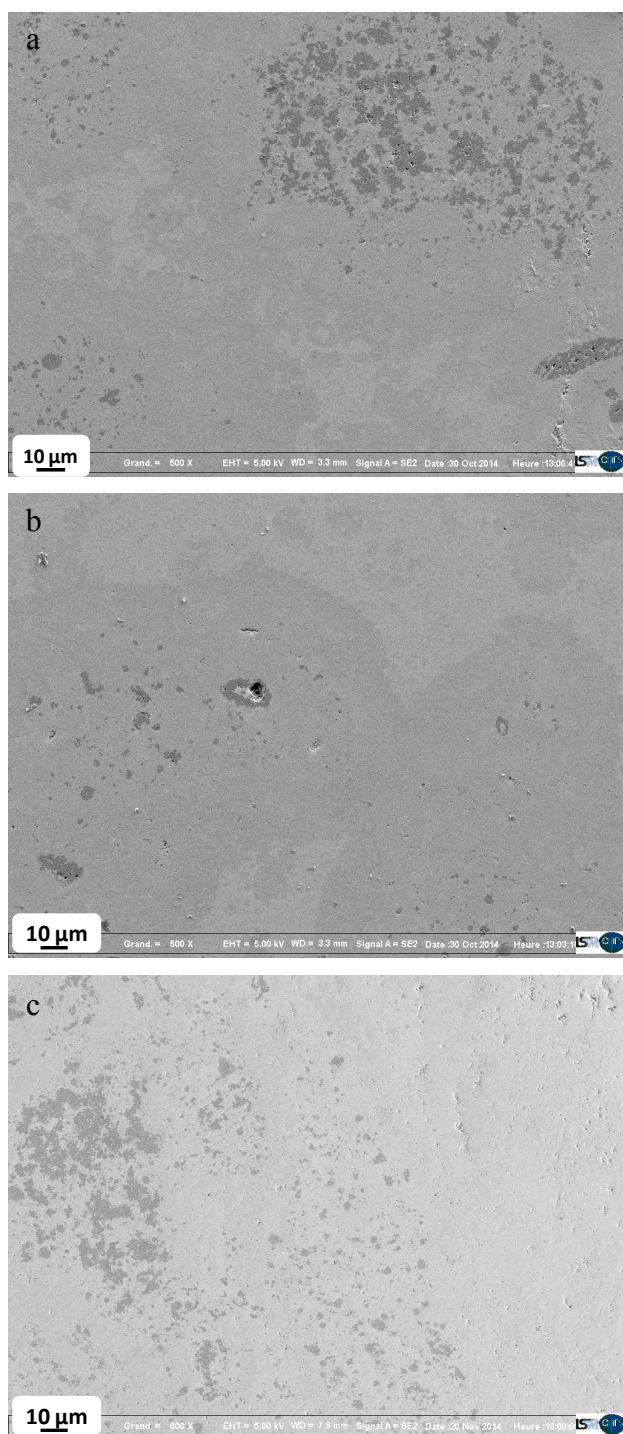


Figure 4 : Micrographies MEB-FEG en mode électrons rétrodiffusés des surfaces des matériaux massifs obtenus après 20 min de frittage à (a) 1300 °C, (b) 1350 °C et (c) 1400 °C.

Ti₅Si₃ (figure 5b). La zone (B), celle qui présente une nuance de gris plus sombre que la zone (A), est indicative d'une phase plus légère, dont la composition chimique

correspond à un mélange des deux phases Ti₃SiC₂ et TiSi₂ (figure 5c). La figure 5d représente le spectre EDX qui correspond à la nuance de gris la plus sombre (zone C). Cette zone sera attribuée à la phase la plus légère. L'analyse quantitative montre que c'est un mélange des deux carbures binaires SiC et TiC. Cette étude par EDX confirme les résultats trouvés par DRX (tableau I).

Le tableau II regroupe les valeurs des masses volumiques théoriques et expérimentales et de la densité relative des matériaux élaborés par SPS à partir du mélange Ti/SiC. Les masses volumiques théoriques des matériaux frittés ont été calculées en tenant compte des masses volumiques théoriques des phases présentes et de la composition globale déduites de l'affinement Rietveld (tableau I).

D'après le tableau II, on remarque que, quelle que soit la température, les densités relatives des matériaux massifs frittés pendant une durée de 10 min ne dépassent pas la valeur de 92%. En revanche, lorsque la durée de frittage est prolongée à 20 min, des matériaux massifs complètement denses (> 99%) sont obtenus. D'après l'étude d'Istomin et al. [12], la densité relative du matériau synthétisé à partir de Ti/SiC par un procédé SHS ne dépasse pas 80% étant donné que la pression appliquée est de

Tableau II: Les masses volumiques théorique et expérimentale et la densité relative des matériaux élaborés par SPS à partir de Ti/SiC.

Ti/SiC	ρ_{exp} (g.cm ⁻³)	ρ_{th} (g.cm ⁻³)	d_{relative} (%)
1300-10	3,92	4,38	89,49
1300-15	4,22	4,40	95,91
1300-20	4,41	4,43	99,54
1350-10	4,02	4,46	90,13
1350-15	4,34	4,46	97,31
1350-20	4,45	4,47	99,55
1400-10	4,12	4,48	91,96
1400-15	4,47	4,49	99,55
1400-20	4,63	4,64	99,78

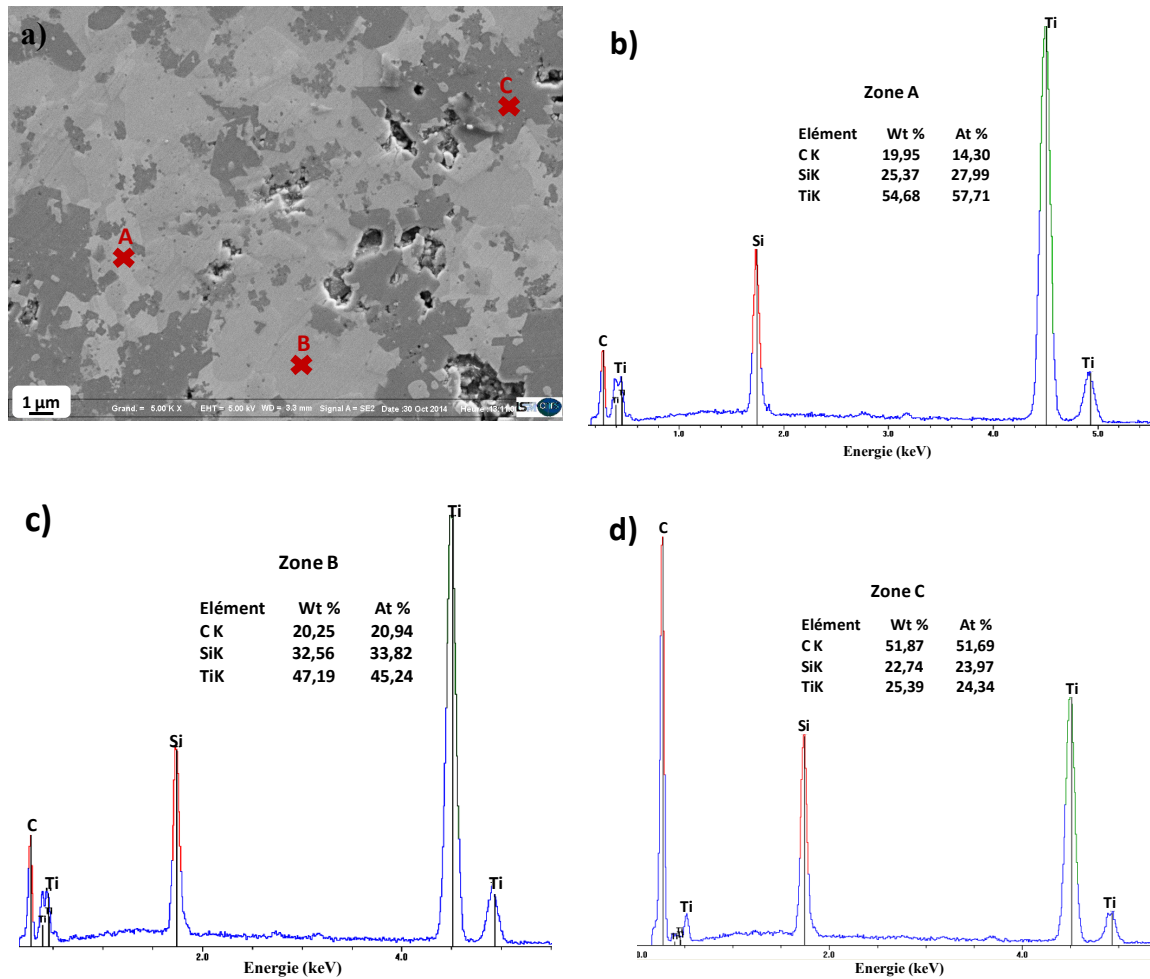


Figure 5: (a) Micrographie de surface du matériau élaboré par SPS à 1300 °C durant 20 min à partir de Ti/SiC, (b, c) Spectres de microanalyse EDX du matériau correspondant.

200 kPa. Dans le présent travail, des matériaux complètement denses ont été obtenus grâce au procédé SPS et ceci dans des conditions de synthèse plus douces (temps plus court et température plus basse) que celles utilisées pour d'autres procédés de frittage. Un tel procédé est de nature à limiter le grossissement des particules des poudres. Ainsi, le procédé de frittage flash semble être la méthode la plus prometteuse et attrayante pour la synthèse et la densification simultanées du carbure ternaire de Ti_3SiC_2 .

ETUDES DES PROPRIETES MECANIQUES

La figure 6 montre la variation de la microdureté Vickers des matériaux frittés par

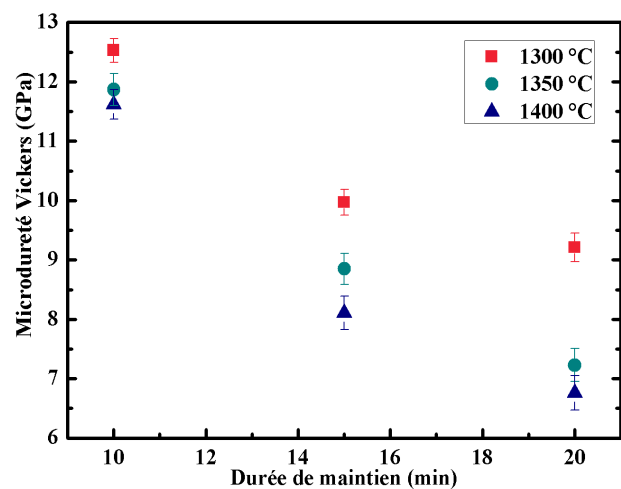


Figure 6 : Variation de la microdureté Vickers des matériaux élaborés par SPS à partir de Ti/SiC en fonction de la durée de maintien pour les trois

SPS à 1300, 1350 et 1400 °C pendant 10, 15 et 20 min. On constate que la microdureté diminue en augmentant la température de frittage et/ou en prolongeant la durée de maintien. Etant donné que les propriétés mécaniques dans le travail réalisé par Istomin et al. [25] n'ont pas été étudiées, aucune comparaison directe ne peut être faite. D'après la bibliographie [5], le carbure ternaire Ti_3SiC_2 est connu comme un carbure mou qui présente une structure lamellaire (figure 7) et dont la dureté est égale à 4 GPa. Cependant, les valeurs de microdureté Vickers relevées pour les massifs élaborés, varient entre $12,53 \pm 0,20$ GPa et $6,76 \pm 0,29$ GPa. Ces valeurs élevées par rapport à celle trouvée par Barsoum (4 GPa, [5]), sont dues aux pourcentages massiques élevés des phases secondaires. En effet, les carbures binaires SiC et TiC et les siliciures Ti_5Si_3 et $TiSi_2$ possèdent des valeurs de microdureté qui sont respectivement de l'ordre de 25 GPa [26], 28-35 GPa [27], 9,7 GPa [28] et 8-10 GPa [25]. Ainsi il paraît évident que, la microdureté Vickers diminue lorsque la teneur massique de Ti_3SiC_2 augmente. En effet, la valeur minimale de microdureté Vickers trouvée ($6,76 \pm 0,29$ GPa) correspond au matériau fritté à 1400 °C pendant 20 min dont le pourcentage massique en Ti_3SiC_2 est le plus élevé (62% environ).

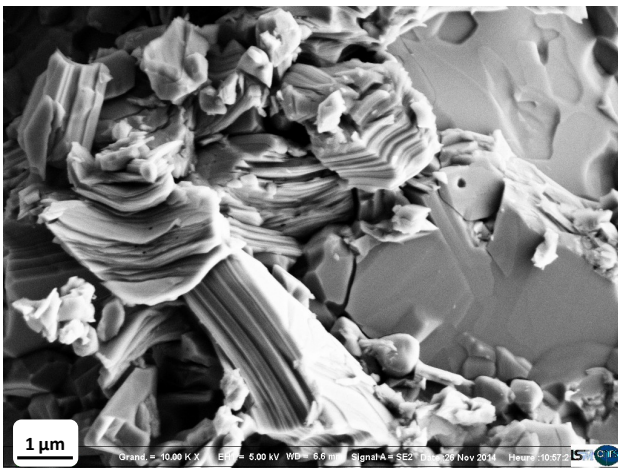


Figure 7 : Micrographie illustrant la structure lamellaire de Ti_3SiC_2 correspondant à l'alliage fritté par SPS durant 20 min à 1400 °C à partir de Ti/SiC.

Les mesures de nanoindentation ont été réalisées à l'aide d'un nanoindenteur équipé d'une pointe en diamant de type Berkovich. Ces mesures permettent à la fois de déterminer la dureté Berkovich (H_b) et le module de

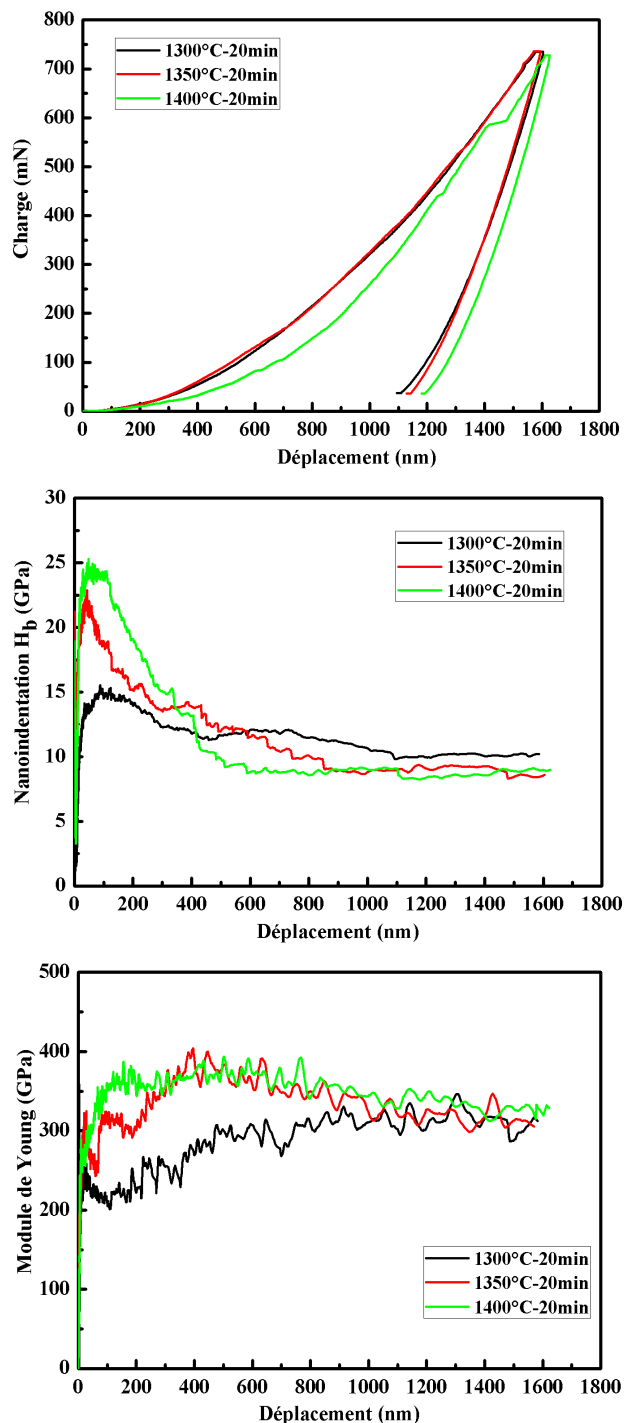


Figure 8 : Représentation des courbes a) charge-pénétration, b) dureté-pénétration et c) module de Young-pénétration relatives aux matériaux frittés pendant 20 min à 1300, 1350 et 1400 °C.



Young (E) des alliages élaborés au moyen des courbes : charge-pénétration, dureté-pénétration et module de Young-pénétration. Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau III. Comme le montrent les courbes charge-pénétration (figure 8a), en appliquant une charge de l'ordre de 740 mN, la profondeur maximale atteinte pour le matériau fritté à 1400 °C est plus importante que celles obtenues pour les deux autres matériaux. Ceci peut être expliqué par le fait que le matériau élaboré à 1400 °C est plus mou en raison de sa teneur massique élevée en Ti_3SiC_2 (~62%) en comparaison avec les autres matériaux. La dureté Berkovich suit la même loi d'évolution que la microdureté Vickers. Elle diminue quand la température de frittage augmente ou quand le temps de maintien augmente pour une température de frittage donnée (tableau III). Ainsi, on note à titre d'exemple, que la nanodureté passe de $10,25 \pm 0,72$ GPa à $8,65 \pm 0,78$ GPa lorsque la température s'élève de 1300°C à 1400°C. Par ailleurs, on remarque que le module de Young (E) de ces matériaux augmente en fonction de la température. En effet, (E) croît de 331 ± 25 GPa à 352 ± 17 GPa. Les valeurs trouvées au cours de ce travail sont, cependant, nettement supérieures à celles du carbure ternaire Ti_3SiC_2 pur. D'après Kooi et al. [29], Ti_3SiC_2 pur a une valeur de dureté Berkovich comprise entre 5 et 7,3 GPa et un module de Young variant de 302 à 346 GPa. L'écart de ces valeurs par rapport à celles mesurées pour les alliages à base de Ti_3SiC_2 élaborés au cours de ce travail est certainement attribué à la présence de phase secondaire dure telle que TiC. En effet, le

carbure de titane TiC possède une dureté et un module de Young élevés, qui varient respectivement, de 24 à 27 GPa et de 393 à 452 GPa [30].

CONCLUSION

Au cours de ce travail, la température de frittage ainsi que la durée de maintien ont été variées respectivement de 1300 à 1400 °C et durant 10, 15 et 20 min, afin de déterminer leur effet sur la formation de la phase Ti_3SiC_2 par le procédé de frittage flash. Les résultats ont montré que dans tous les matériaux élaborés par SPS à partir de Ti/SiC, le carbure ternaire Ti_3SiC_2 coexiste toujours avec d'autres phases secondaires. Un pourcentage massique de l'ordre de 62% a été atteint pour une température de frittage de 1400 °C et pendant une durée de 20 min. Le mécanisme réactionnel proposé, suggère que les carbures de TiC et SiC ainsi que les siliciures se dissolvent en faveur de Ti_3SiC_2 et TiC. Il serait important de noter, que la dissociation de TiC est difficile une fois que ce carbure est formé étant donné la grande stabilité de cette phase. Par ailleurs, le procédé SPS nous a permis d'élaborer un matériau complètement dense comparativement à d'autres procédés de synthèse. En effet, il a été prouvé que la température et la durée de frittage améliorent significativement la densité du matériau qui peut atteindre plus que 99%. Pour les conditions optimales de frittage (1400°C-20 min) un composite constitué majoritairement de Ti_3SiC_2 (64%vol.) complètement dense (>99%) possédant des propriétés mécaniques attrayantes (une microdureté Vickers de 6,7 GPa, une dureté Berkovich de 8,7 GPa et un module de Young de 352 GPa) a été obtenu. Un ajustement plus adéquat de la composition du mélange de départ pourrait contribuer à l'amélioration de la pureté de Ti_3SiC_2 élaboré par SPS à partir de Ti/SiC.

Tableau III : Dureté Berkovich et Module de Young des matériaux élaborés par SPS durant 20 min à 1300, 1350 et 1400 °C.

Matériaux	Dureté Berkovich (H_b en GPa)	Module de Young (E en GPa)
1300 °C – 20 min	$10,25 \pm 0,72$	331 ± 25
1350 °C – 20 min	$8,98 \pm 0,82$	340 ± 19
1400 °C – 20 min	$8,65 \pm 0,78$	352 ± 17

REFERENCES

- [1] W. Jeitschko, H. Nowotny, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, **1967**, 98, 329.

- [2] M. W. Barsoum, *Prog. Solid State Chem.*, **2000**, *28*, 201.
- [3] M. W. Barsoum, *Physical Properties of the MAX Phases*, pp. 1, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, Robert W. Cahn K. H. Jürgen Buschow, Merton C. Flemings, Bernhard Ilshner, Edward J. Kramer, Subhash Mahajan, Patrick Veysière, Elsevier, Oxford, **2006**.
- [4] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, C. J. Rawn, W. D. Porter, H. Wang, E. A. Payzant, C. R. Hubbard, *J. Phys. Chem. Solids*, **1999**, *60*, 429.
- [5] M. W. Barsoum, D. Brodtkin, T. El-Raghy, *Scripta Mater.*, **1997**, *36*, 535.
- [6] M. W. Barsoum, M. Radovic, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2011**, *41*, 195.
- [7] Y. Zou, Z. M. Sun, H. Hashimoto, L. Cheng, *Ceram. Int.*, **2010**, *36*, 1027.
- [8] M. A. El Saeed, F. A. Deorsola, R. M. Rashad, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **2012**, *35*, 127.
- [9] Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto, T. Abe, *Scripta Mater.*, **2001**, *45*, 1461.
- [10] B. Gottselig, E. Gyarmati, A. Naoumidis, H. Nickel, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1990**, *6*, 153.
- [11] Y. Kuang, T. L. Ngai, H. Luo, Y. Li, *J. Mater. Process. Technol.*, **2009**, *209*, 4607.
- [12] P. V. Istomin, A. V. Nadutkin, V. É. Grass, *Glass Ceram.*, **2012**, *68*, 366.
- [13] P. V. Istomin, A. V. Nadutkin, V. É. Grass, *Ceram. Int.*, **2013**, *39*, 3663.
- [14] B. J. Kooi, M. Kabel, A. B. Kloosterman, J. Th M. De Hosson, *Acta Mater.*, **1999**, *47*, 3105.
- [15] M. Naka, J. Feng, J. C. Schuster, *Vacuum*, **2008**, *83*, 223.
- [16] S. Mridha, T. N. Baker, *J. Mater. Process. Technol.*, **1997**, *63*, 432.
- [17] S. Mridha, T. N. Baker, *J. Mater. Process. Technol.*, **2007**, *185*, 38.
- [18] M. Nygren, *Journal of Iron and Steel Research, International*, **2007**, *14*, 99.
- [19] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, **1999**.
- [20] H. Abderrazak, M. Abdellaoui, *Mater. Lett.*, **2008**, *62*, 3839.
- [21] J. Rodríguez-Carvajal, *An Introduction to the Program FullProf 2000*, **2001**.
- [22] H. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **1969**, *2*, 65.
- [23] Y. Zou, Z. M. Sun, S. Tada, H. Hashimoto, *Ceram. Int.*, **2008**, *34*, 119.
- [24] H. B. Zhang, Y. W. Bao, Y. C. Zhou, *Journal of Materials Science and Technology*, **2009**, *25*, 1.
- [25] J. K. Sonber, T. S. R. Ch. Murthy, C. Subramanian, S. Kumar, R. K. Fotedar, A. K. Suri, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **2010**, *28*, 201.
- [26] I. Yonenaga, *Physica B: Condens. Matter*, **2001**, *308-310*, 1150.
- [27] H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps*, Elsevier Science, **1996**.
- [28] Y. Liu, J. Chen, Y. Zhou, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2009**, *29*, 3379.
- [29] B. J. Kooi, R. J. Poppen, N. J. M. Carvalho, J. Th M. De Hosson, M. W. Barsoum, *Acta Mater.*, **2003**, *51*, 2859.
- [30] A. Teber, F. Schoenstein, F. Têtard, M. Abdellaoui, N. Jouini, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **2012**, *31*, 132.