

Racelma Ghania¹, Saidani Kamal²



**3^{ème} CONFÉRENCE INTERNATIONALE SUR L'ÉNERGIE, LES MATERIAUX, L'ÉNERGÉTIQUE
APPLIQUÉE ET LA POLLUTION (CIEMEAP'2016)**

CONSTANTINE, ALGERIE,

30-31 Octobre 2016

**3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENERGY, MATERIALS, APPLIED ENERGETICS AND POLLUTION
(ICEMAEP'2016)**

CONSTANTINE, ALGERIA,

Racelma Ghania¹, Saidani Kamal²

Synthèse d'un composite Ti_3AlC_2 à partir d'un mélange TiC /Al par compression à chaud (HP).

Racelma Ghania¹, Saidani Kamal²

¹ Département de chimie, Faculté des sciences, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou E mail : ghaniaracelma@yahoo.fr

² Laboratoire LSGM, USTHB, BAB-EZZOUAR ALGER E mail : kamalsaidani@yahoo.fr

RÉSUMÉ

Ce travail à porte sur la synthèse d'un polycristallin Ti_3AlC_2 par un pressage à chaud du mélange de TiC et de d'Al à une plage de température de 800-1600°C avec une pression de 25 MPa. Relativement le Ti_3AlC_2 pure a été synthétisé avec succès au-dessus de 900°C, l'augmentation de temps de pressage à chaud à 1250°C, le carbure de titane TiC a réagi donc a progressivement diminué, tandis que Ti_3AlC_2 a semblé être une phase dominante. La densification du Ti_3AlC_2 a été examiné en fonction de la température de pressage à chaud jusqu'à 1600°C. Le Ti_3AlC_2 complètement dense a été synthétisé à 1250°C.

Mots clefs: le pressage à chaud PH, le pressage isostatique à chaud HPI, le carbure de titane TiC.

1. INTRODUCTION

Le principe de HP : Hot Pressing consiste à appliquer aux pièces un cycle de pression et de température élevée (jusqu'à 2000 bars et 2000°C) à l'aide d'un gaz confiné dans une enceinte comprenant un résistor [1]. Cette méthode a été utilisée pour l'élaboration du carbure mixte à partir d'un mélange de poudres Ti-Al-C.

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

Le matériau élaboré a fait l'objet d'une analyse microstructurales dans la zone de rupture, par l'observation microstructurales microscopie optique et électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X. Le carbure mixte Ti_3AlC_2 a été synthétisé avec succès par pressage à chaud de TiC et le mélange de poudre d'aluminium, et que l'importance du temps dans la formation de Ti_3AlC_2 a été également étudiée. Le Ti_3AlC_2 résultant a montré une structure typique feuilleté de carbures ternaires.

Racelma Ghania¹, Saidani Kamal²

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les poudres de carbure de titane et les poudres d'aluminium sont mélangées en proportion stœchiométrique pendant 30 minutes dans un turbulat dans le but d'obtenir un mélange relativement uniforme. Cette opération consiste d'abord à broyer le carbure de titane seul sous atmosphère d'argon. Un broyeur de type vibrant (SPEX8000) est utilisé pour des durées de 2 heures à une vitesse de rotation de l'ordre 1725 tr/mn. Le broyage et le co-broyage des poudres sont absolument nécessaires afin d'avoir un mélange suffisamment réactif. De plus, il serait relativement intéressant de donner au mélange une bonne homogénéité, de réduire les tailles des grains des poudres synthétisées afin d'augmenter leur surface spécifique et ainsi améliorer le frittage des compacts. L'opération est réalisée dans une jarre métallique fermée sous vide afin d'éviter l'oxydation du titane par l'oxygène de l'air. Le rapport masse de billes sur la masse de la poudre est égale à 10. Le but du broyage consiste à une activation mécanique du mélange TiC /Al pour faciliter l'obtention du carbure mixte Ti₃AlC₂ pur sans les phases secondaires comme le TiC, le Ti₂AlC et les intermétalliques (TiAl).

La microstructure des échantillons a été caractérisée par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage (MEB).

2 .RESULTATS ET DISCUSIONS

Cette figure montre les diffractions des rayons X (DRX) du Ti₃AlC₂ synthétisée par un procédé de passage à chaud en utilisant TiC_x et de poudre d'Al mélangée comme matières première dans une plage de température de 800-1600°C pendant 60 min sous une pression de 25MPa.

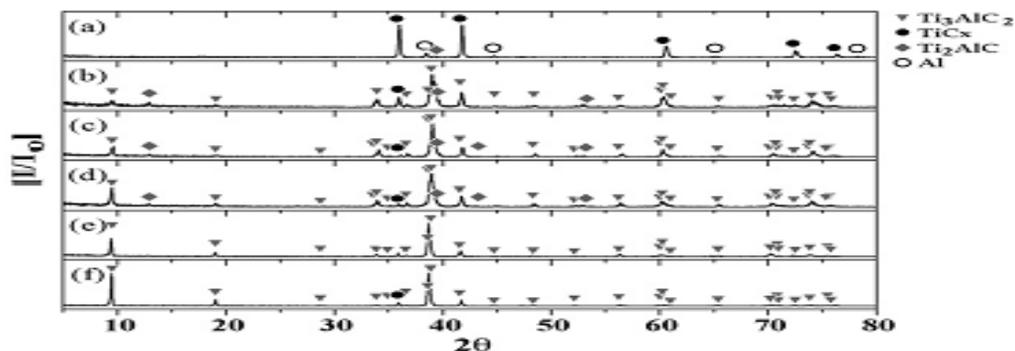


FIGURE 1. Diffraction des rayons X des échantillons pressés à chaud en utilisant TiC et le mélange de poudre de Al à des températures différentes (a) 800°C, (b) 1000°C, (c) 1250°C, (d) 1300°C, (e) 1500°C, et (f) 1600°C pendant 60 min sous 25Mpa

Racelma Ghania¹, Saidani Kamal²

L'échantillon synthétisé à 800°C (diff. (a)), montre que les poudres de TiC et Al est comme phases cristallines principales, de plus le carbure ternaire Ti₂AlC a été présentée comme une phase mineure. En augmentant la température de pressage à chaud jusqu'à 1000°C (diff. (b)), on remarque l'apparition du carbure mixte Ti₃AlC₂ avec une petite quantité de Ti₂AlC et TiC comme une phase mineur. Avec l'augmentation de la température de pressage à chaud, le TiC et la phase Ti₂AlC ont été progressivement diminués, tandis que l'intensité des pics Ti₃AlC₂ se renforce avec la température de pressage à chaud, le diff. (d) et (e) à 1400°C et 1500°C on remarque que toutes les phases ont été identifiées comme Ti₃AlC₂. Toutefois, comme le montre le diff. (f), une petite quantité de TiC était apparu dans l'échantillon synthétisé à 1600°C, ce qui pourrait être due à la décomposition partielle de Ti₃AlC₂ synthétisé à 1600°C.

Les microstructures de système Ti₃AlC₂ synthétisé par la méthode de pressage à chaud dans une plage de température de 800-1600°C pendant 60 min sous 25 MPa.

La figure (a) montre la microstructure du faciès de rupture de l'échantillon synthétisé à 800°C, les particules de carbure de titane TiC sont recouvertes d'aluminium ce qui veut dire que Al est resté à la surface de TiC à cette température. La microstructure du Ti₃AlC₂ synthétisé à 1000°C est indiquée sur la fig. (b) avec des formes des particules de Ti₃AlC₂ identique à celles des particules de TiC.

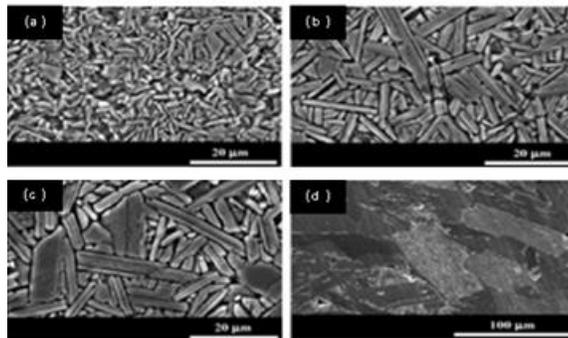


FIGURE 2 . Micrographies SEM des échantillons pressés à chaud en utilisant TiC et le mélange de poudre de Al à des températures différentes (a) 1300°C, (b) 1400°C, (c) 1500°C, et (d) 1600°C pendant 60 min sous 25MPa

Les structures de forme plaquettes sont visibles ainsi que la densification du Ti₃AlC₂ en vrac, en augmentant la température jusqu'à 1400°C la forme plaquettes du carbure mixte Ti₃AlC₂ à un aspect développés fig. (b).

Racelma Ghania¹, Saidani Kamal²

Avec la nouvelle augmentation de la température de pressage à chaud, la taille des grains de Ti_3AlC_2 a été augmentée, mais le rapport de grains de Ti_3AlC_2 a été conservé comme le montre la fig (c). On a également observé que chaque grains de forme plaquettes de Ti_3AlC_2 est constitués de couches.

Lorsque la température de pressage à chaud atteint les $1600^{\circ}C$, la destruction des grains du Ti_3AlC_2 était inattendue comme le montre la figure (d) et la forme des grains de Ti_3AlC_2 a été profondément modifiée et la structure plaquettes des grains Ti_3AlC_2 a diminué d'environ 1,5 à 2.

Ces changements soudains dans les microstructures de Ti_3AlC_2 à $1600^{\circ}C$ pourraient être dû, soit à la fusion partielle de Ti_3AlC_2 ou à la décomposition partielle de Ti_3AlC_2 . La fusion partielle des Ti_3AlC_2 serait la raison principale du changement radical de la microstructure de Ti_3AlC_2 . Car on assiste à une migration rapide des joints de grains de carbure mixte Ti_3AlC_2 comme le montre la figure (d) et leurs croissance.

3.1. Influence du temps sur la synthèse du Ti_3AlC_2

a) à $1000^{\circ}C$

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage de l'échantillon synthétisé par pressage à chaud à $1000^{\circ}C$ sous 25 MPa, en fonction du temps sous Argon sont présentés dans les figures suivantes. La première figure montre les DRX de l'échantillon synthétisé à $1000^{\circ}C$ en fonction du temps. Ces échantillons ont été instantanément refroidi dans le four, le non-réagi (TiC et Al) est apparu comme des grandes phases avec Ti_3AlC_2 et Al_3Ti . Après 10 min à $1000^{\circ}C$, l'intensité des pics de TiC, Ti_3AlC_2 et Al_3Ti n'ont pas changé, notamment, les pics de l'Al ont diminués en raison de sa réaction avec TiC comme le montre la diff (b).

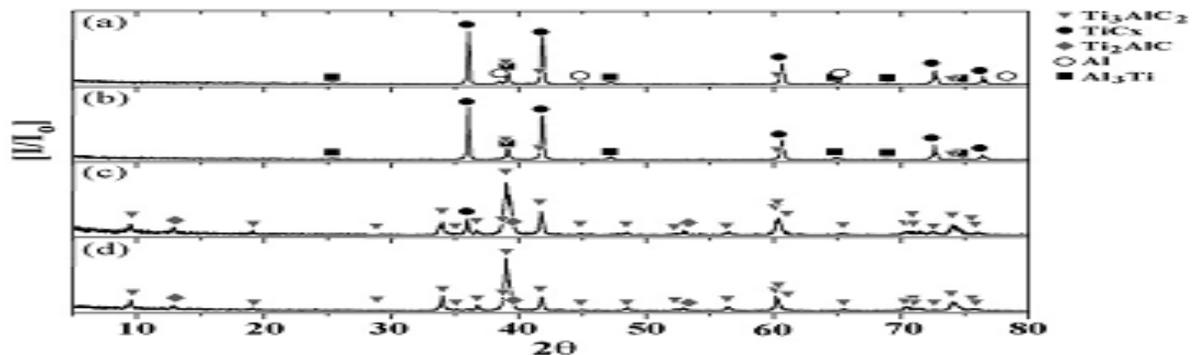


FIGURE 3. Diffraction des rayons X des échantillons pressés à chaud en utilisant TiC et le mélange de poudre de Al à $1000^{\circ}C$ pendant (a) 0 min, (b) 10min, (c) 60 min, et (d) 240 min sous 25MPa

Racelma Ghania¹, Saidani Kamal²

Une nouvelle augmentation du temps de pressage à chaud à 60 min a entraîné une augmentation significative du contenu des phases Ti_3AlC_2 avec le carbure de titane TiC qui est apparu comme une phase mineure, mais sans l'existence de l'intermétallique Al_3Ti afin de former une nouvelle phase cristalline de Ti_2AlC comme l'indique la dif (c). En augmentant le temps de pressage à chaud jusqu'à 240 min, le carbure mixte Ti_3AlC_2 est devenue une phase dominante avec seulement une quantité de phase Ti_2AlC mineure montré dans la dif (d). Il a été constaté que le carbure de titane TiC était impliqué dans la formation de Al_3Ti pendant le processus de synthèse des Ti_3AlC_2 par pressage à chaud en utilisant TiC et mélange de poudres Al à $1000^\circ C$. Al_3Ti semble être formé par la fusion d' Al à la surface des particules TiC . Avec l'augmentation du temps de pressage à chaud, Al_3Ti réagiraient avec TiC pour former Ti_3AlC_2 . Dès que l'aluminium a diffusé dans les particules TiC , Ti_3AlC_2 semblait être principalement synthétisé sans la formation de l' Al_3Ti comme une étape intermédiaire. La formation de Ti_2AlC pourrait s'expliquer par la répartition inégale des offres de carbone dans les particules TiC . Lorsque le temps de réaction est suffisamment long pour former le carbure mixte Ti_3AlC_2 , le carbure Ti_2AlC aura encore réagi avec TiC avec une concentration relativement faible pour former le Ti_3AlC_2 suivant la réaction:



Les micrographies SEM des échantillons synthétisés à $1000^\circ C$ sont montées sur les figures (a) et (b), le carbure de titane TiC et l'aluminium sont des phases dominantes avec une petite quantité d' Al_3Ti et Ti_3AlC_2 .

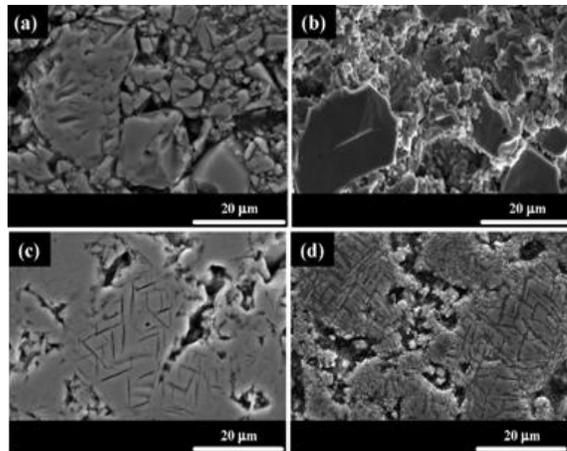


FIGURE 4. Micrographies SEM des échantillons pressés à chaud en utilisant TiC et le mélange de poudre de Al à $1000^\circ C$ pendant (a) 0 min, (b) 10min, (c) 60 min, et (d) 240 min sous 25MPa.

Racelma Ghania¹, Saidani Kamal²

Avec l'augmentation du temps de synthèse, les figures (c) et (d) montrent la forme aiguille (rayé) et que les modes de gravure ont été observées pour la synthèse du Ti_3AlC_2 .

b) à 1250°C

Les diffractions des rayons X de l'échantillon synthétisé en utilisant le TiC et le mélange de poudre d'aluminium par le pressage à chaud à 1250°C en fonction du temps de synthèse (de 0 à 240 min) sont montrés sur cette figure.

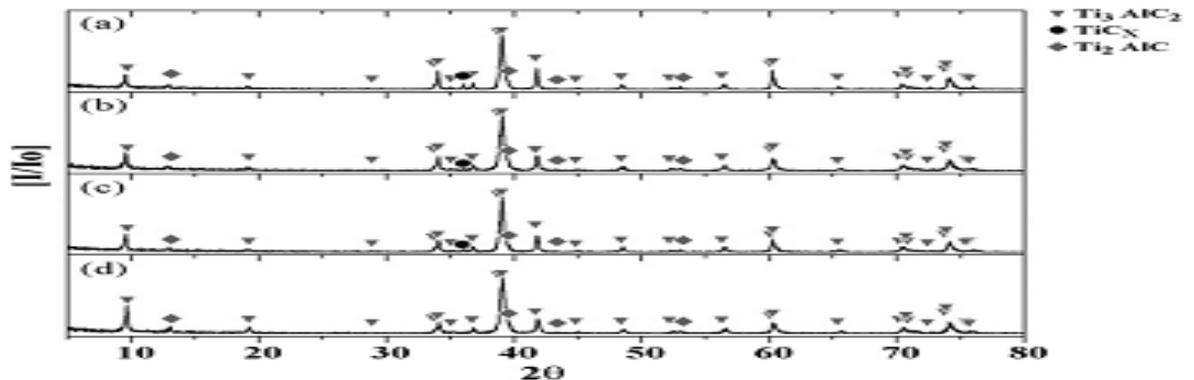


FIGURE 5. Diffraction des rayons X des échantillons pressés à chaud en utilisant TiC et le mélange de poudre de Al à 1250°C pendant (a) 0 min, (b) 15min, (c) 60 min, et (d) 240 min sous 25MPa.

Le diff (a), montre le spécimen instantanément refroidi dans le four qui atteint les 1250°C, cet échantillon compose principalement de Ti_3AlC_2 avec une petite quantité de TiC et de Ti_2AlC . Avec l'augmentation du temps de pressage à chaud, les pics de TiC ont été réduits, mais les pics de Ti_2AlC étaient compatibles avec le temps. Pour l'échantillon pressé à chaud pendant 240 min à 1250°C, la phase de TiC n'a pas été observée, mais la phase de Ti_2AlC était demeuré comme une phase mineur. La réaction entre le Ti_2AlC et le carbure de titane résiduelle TiC est favorisée par le temps de pressage afin de former le Ti_3AlC_2 à 1250°C.

La figure suivante montre les microstructures de l'échantillon synthétisés par un pressage à chaud à 1250°C en fonction du temps de pressage à chaud de 0 à 240 min au moins de 25 MPa sous Ar.

Racelma Ghania¹, Saidani Kamal²

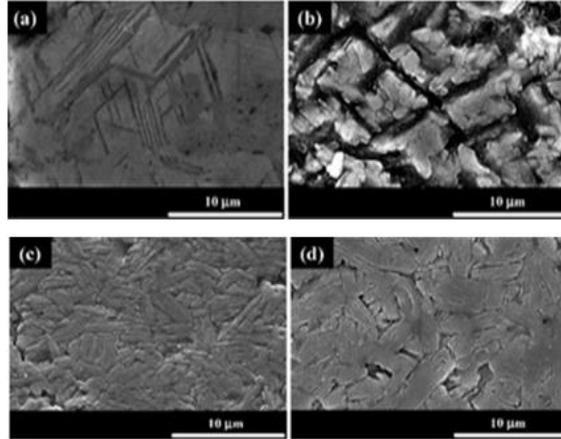


FIGURE 6. Micrographies SEM des échantillons pressés à chaud en utilisant TiC et le mélange de poudre de Al à 1250°C pendant (a) 0 min, (b) 15min, (c) 60 min, et (d) 240 min sous 25MPa.

Pour les spécimens instantanément refroidis dans le four à 1250°C les rayures gravées ont été observés sur la figure (a) qui semblaient être similaires à ceux observés dans l'échantillon pressé à chaud à 1000°C pendant 240 min. Avec l'augmentation du temps de pressage à chaud, les grains de Ti_3AlC_2 étaient clairement visibles comme le montre la figure (b). Les diffractions des rayons X dans les deux échantillons ne sont pas différents les uns des autres, le brusque changement dans la microstructure de Ti_3AlC_2 pourrait être due à la réorganisation des grains de Ti_3AlC_2 . Avec les progrès de pressage à chaud, la densification et la croissance des grains de Ti_3AlC_2 synthétisés ont été simultanément observés dans les figures (c) et (d).

La densité des échantillons synthétisés par un pressage à chaud en utilisant TiC / mélange de poudres Al a été fortement augmentée lorsque le temps de pressage à chaud a été porté à 60 min. Il a été connu que les impuretés telles que le Ti_2AlC et le $TiCx$ existant dans Ti_3AlC_2 sont bénéfiques pour la flexion [2, 3,4], il a été mentionné qu'à l'échelle nanométrique les phases Ti_2AlC et $TiCx$ ont été formés à l'intérieur de Ti_3AlC_2 , ce qui peut renforcer effectivement le Ti_3AlC_2 [5,6]. Il pourrait être un autre facteur important capable d'expliquer la résistance à la flexion du Ti_3AlC_2 . Avec l'augmentation de la température de 1300°C à 1500°C, le Ti_2AlC a encore réagi avec le TiC résiduelle pour former le carbure mixte Ti_3AlC_2 . La figure suivante montre les faciès de rupture du Ti_3AlC_2 synthétisés à 1300°C et 1500°C pendant 1 h.

Racelma Ghania¹, Saidani Kamal²

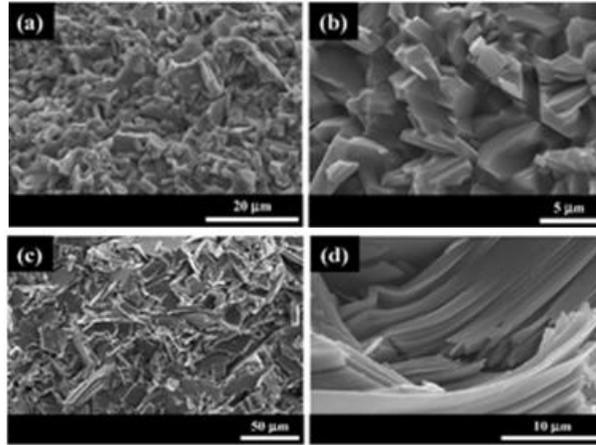


FIGURE 7. Synthèse de faciès de rupture de Ti_3AlC_2 : (a) et (b) à $1300^{\circ}C$, et (c) et (d) à $1500^{\circ}C$ pendant 1h sous 25MPa.

La figure (b) et (d) sont des micrographies agrandies des figures (a) et (c) respectivement, une fissure intergranulaire est principalement observée pour les Ti_3AlC_2 synthétisé à $1300^{\circ}C$ tandis que le Ti_3AlC_2 synthétisé à $1500^{\circ}C$ montre l'apparition d'une rupture transgranulaire puisque la surface de fissure montre clairement les couches laminées. La force des joints de grains de Ti_3AlC_2 poly-cristallin peut être plus forte que celle de Ti_3AlC_2 avec une structure en couches. Depuis, la résistance des grains Ti_3AlC_2 pourraient être améliorée par le renforcement des phases de taille nanométrique telles que TiC et Ti_2AlC qui est à l'intérieur de Ti_3AlC_2 , la force des grains de Ti_3AlC_2 est brisée par les joints de grains. Par conséquent, la rupture inter-granulaire de Ti_3AlC_2 synthétisé à $1300^{\circ}C$ est principalement produite. Les phases de taille nanométrique à l'intérieur du grain de Ti_3AlC_2 ont disparu par une réaction entre eux (réaction entre TiC et Ti_2AlC).

4. CONCLUSION

Le polycristallin Ti_3AlC_2 a été synthétisé avec succès par pressage à chaud de TiC et le mélange de poudre d'aluminium, à une température supérieure à $1000^{\circ}C$ avec une pression de 25MPa. L'importance du temps dans la formation de Ti_3AlC_2 a été également étudiée. Le carbure mixte Ti_3AlC_2 a été immédiatement synthétisé à $1000^{\circ}C$ avec une petite quantité de l'intermétallique Al_3Ti . Après environ 4h à $1000^{\circ}C$, le Ti_3AlC_2 est devenue une phase dominante avec une petite quantité de Ti_2AlC . Avec l'augmentation de temps de pressage à chaud à la température de $1000-1250^{\circ}C$, la cinétique de la synthèse de Ti_3AlC_2 était plus rapide et que le Ti_3AlC_2 est

Racelma Ghania¹, Saidani Kamal²

devenu une phase prépondérante dans un laps de temps. La densification du Ti_3AlC_2 a été examinée en fonction du temps de pressage à chaud et de la température. Le Ti_3AlC_2 complètement dense a été synthétisé à une température supérieure à 1250°C en 1h et le Ti_3AlC_2 obtenue est pur à 1250°C après 4h de temps. Le Ti_3AlC_2 résultant a montré la structure typique feuilleté de carbures ternaires.

5 . REFERENCES

- [1] F. Moret, L'innovation dans le domaine des moules et outils, CEA/CEREM - DEM/Service de Génie des Matériaux 38054 Grenoble cedex 9 – France
- [2] Nikolay, V., Tzenov and Barsoum, M.W., Synthesis and characterization of Ti_3AlC_2 . J. Am. Ceram. Soc., 2000, 83(4), 825–832.
- [3] Chen, J. X. and Zhou, Y. C., Strengthening of Ti_3AlC_2 by incorporation of Al_2O_3 . Scripta Mater., 2004, 50, 897–901.
- [4] Wang, X. H. and Zhou, Y. C., Microstructure and properties of Ti_3AlC_2 prepared by the solid–liquid reaction synthesis and simultaneous in situ hot pressing process. Acta Mater., 2002, 50, 3141–3149.
- [5] Hwang, H. J., Yasuoka, M., Sando, M. and Toriyama, M., Fabrication, sinterability, and mechanical properties of lead zirconate titanate/silver composites. J. Am. Soc., 1999, 82(9), 2417–2422.
- [6] Niihara, K. and Suzuki, Y., Strong monolithic and composite $MoSi_2$ materials by nanostructure design. Mater. Sci. Eng. A, 1999, 261, 6–15