



HAL
open science

Mécanismes de déformation des phases MAX : une approche expérimentale multi-échelle

Antoine Guitton

► **To cite this version:**

Antoine Guitton. Mécanismes de déformation des phases MAX : une approche expérimentale multi-échelle. Matériaux. Université de Poitiers (France), 2013. Français. NNT : . tel-03041098

HAL Id: tel-03041098

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03041098v1>

Submitted on 4 Dec 2020

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.

THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Pôle poitevin de recherche pour l'ingénieur en mécanique, matériaux et énergétique -
PPRIMME
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences et ingénierie en matériaux, mécanique, énergétique et
aéronautique - SIMMEA (Poitiers)
Secteur de recherche : Milieux denses, matériaux et composants

Présentée par :
Antoine Guitton

Mécanismes de déformation des phases MAX : une approche expérimentale multi-échelle

Directeur(s) de Thèse :
Anne Joulain, Ludovic Thilly, Christophe Tromas

Soutenue le 04 octobre 2013 devant le jury

Jury :

Président	Patrick Cordier	Professeur des Universités, Université de Lille 1
Rapporteur	Michel W. Barsoum	Professor, Drexel University, États-Unis
Rapporteur	Florence Pettinari-Sturmel	Professeur des Universités, Université de Toulouse 3
Membre	Anne Joulain	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	Ludovic Thilly	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	Christophe Tromas	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	Véronique Gauthier-Brunet	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	Helena Van Swygenhoven	Professeur, Institut Paul Scherrer, Suisse

Pour citer cette thèse :

Antoine Guitton. *Mécanismes de déformation des phases MAX : une approche expérimentale multi-échelle* [En ligne]. Thèse Milieux denses, matériaux et composants . Poitiers : Université de Poitiers, 2013. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>



THÈSE

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Poitiers

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

Diplôme National - Arrêt du 7 août 2006

École Doctorale : Sciences et Ingénierie
en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique

Domaine de Recherche : Milieux Denses, Matériaux et Composants

présentée par

Antoine GUITTON

Mécanismes de déformation des phases MAX : une approche expérimentale multi-échelle

Directeurs de thèse : **Anne JOULAIN**, **Ludovic THILLY** et **Christophe TROMAS**

Soutenue publiquement le 4 octobre 2013

Composition du jury

M. W. BARSOUM	Professeur, Université de Drexel, États-Unis	<i>Rapporteur</i>
F. PETTINARI-STURMEL	Professeure, Université de Toulouse III	<i>Rapporteuse</i>
P. CORDIER	Professeur, Université de Lille I	<i>Examinateur</i>
V. GAUTHIER-BRUNET	Maître de conférences, Université de Poitiers	<i>Examinatrice</i>
A. JOULAIN	Professeure, Université de Poitiers	<i>Examinatrice</i>
L. THILLY	Professeur, Université de Poitiers	<i>Examinateur</i>
C. TROMAS	Maître de conférences, Université de Poitiers	<i>Examinateur</i>
H. VAN SWYGENHOVEN	Professeure, Institut Paul SCHERRER, Suisse	<i>Examinatrice</i>

« Réservez votre droit de penser, parce qu'il est préférable de penser incorrectement que de ne pas penser du tout. »

Hypatie d'Alexandrie (370–415)

Un grand merci !

Avant d'entrer dans le cœur du sujet, une petite digression s'impose pour remercier tout ceux qui ont apporté leur aide, savoir, soutien, technique... bref tout ceux qui ont fait de ces trois années de thèse une expérience enrichissante.

Ainsi je remercie mes directeurs de thèse, Anne JOULAIN, Ludovic THILLY et Christophe TROMAS, pour leur confiance lors des différentes manips que j'ai pu faire, merci pour leur disponibilité, leurs bons conseils et leur aide toujours précieuse, merci pour nos discussions, scientifiques ou non, merci aussi pour avoir largement contribué à ce que cette thèse se déroule bien.

Je tiens à remercier Florence PETTINARI-STURMEL et Michel BARSOU de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie également Patrick CORDIER, Véronique GAUTHIER-BRUNET et Helena VAN SWYGENHOVEN d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie une nouvelle fois Helena VAN SWYGENHOVEN ainsi que Steven VAN PETEGEM et leur équipe pour leur accueil et pour leur aide qu'ils m'ont donnée lors de mes séjours à l'Institut Paul SCHERRER en Suisse. Au passage je profite de ces quelques lignes pour remercier la chocolaterie *Läderach* qui m'a apporté une délicieuse source de magnésium permettant de réguler mon stress et mon anxiété lors des ces manips loin de chez moi.

Je remercie toutes les personnes du laboratoire qui ont participé, de près ou de loin, à ces travaux. En particulier je remercie Anne-Marie ARCHAMBAULT, Fa-

Remerciements

brice BERNEAU, Thierry CABIOC'H, Patrick CHARTIER, Sylvain DUBOIS, Dominique EYDI, Véronique GAUTHIER-BRUNET, Michel GERLAND, Xavier MILHET et Frédéric PAILLOUX.

J'ai également une pensée pour Joan Josep ROA-ROVIRA plus communément appelé JJ ou R2J2 pour nos discussions fructueuses scientifiques ou non ainsi que sa bonne humeur.

Comment ne pas saluer ici les illustres membres de la non moins célèbre AESM. En premier lieu, je salue :

- sa Présidente actuelle : Raphaëlle GUILLOU qui nous gouverne tous d'une main de fer recouverte d'un gant en acier forgé. Elle est un peu notre *Woman of steel*.
- son Oncle PICSOU : Maxime VALLET
- son Scribe : Mustapha NECHICHE
- sa Princesse : Alexia DREVIN-BAZIN
- son Fou : Wenbo YU ; grâce à lui, je possède un vocabulaire très fleuri en Chinois.
- son Président du Vice : Elliot VANDENHECKE
- son Doctorant Émérite : Julien GUÉNOLE
- son Poète *Bigardien* : Jonathan MICHEL
- son Diplomate : Jonathan COLIN

Sans oublier ses membres influents :

- Antoine RUFFINI (on m'a dit qu'il a été Président de l'AESM)
- William JOLLY
- Arnaud LE PRIOL
- Kévin ALIX
- Sébastien CHOLLET
- Firas ABED EL NABI
- Wajdi SAÏDI

Je profite de ces quelques lignes pour également saluer les anciens membres de l'association : Vivek ANTAD, Matthieu BUGNET, Éloi DION, Jean-Baptiste DUBOIS,

Guillaume LAPLANCHE, Alex MONTAGNE. . .

Je remercie également mais deux collocataires de bureau, Maxime VALLET et Wajdi SAÏDI pour les discussions passionnantes et passionnées. Toutefois, je ne sors pas indemne des ces années de thèse. Personne ne peut s’imaginer les séquelles psychologiques que peuvent par exemple laisser les tubes de Lady Gaga, SHY’M et autres *chanteurs* undergrounds meumeumés par Maxime VALLET pendant de longues heures dans notre bureau. Malgré tout, je dois rendre hommage à son courage ou à sa folie : il a réussi à me supporter pendant ces années. Merci à lui pour avoir contribué à ce que ces années de thèse soient mémorables. Je lui souhaite également bon courage pour sa dernière année de thèse (*Thesis is coming...*).

Pour finir, je remercie ma famille au grand complet qui m’a soutenue tout au long de mon cursus scolaire et universitaire.

Table des matières

Introduction générale	1
I Bibliographie	5
I.1 Présentation des phases MAX	5
I.1.1 Description cristallographique des phases MAX	6
I.1.2 Combinaison des propriétés des métaux et des céramiques	8
I.2 Synthèse des phases MAX	9
I.2.1 Synthèse de films minces	9
I.2.2 Synthèse d'échantillons massifs	10
I.3 Caractéristiques microstructurales des phases MAX	10
I.3.1 Grains	10
I.3.2 Phases secondaires, précipités et stoechiométrie	11
I.3.3 Défauts d'empilement	12
I.3.4 Dislocations	14
I.3.4.1 Dans les métaux à maille hexagonale	14
I.3.4.2 Cas des phases MAX	16
I.4 Comportement mécanique des phases MAX en température	18
I.5 Mécanismes de déformation des phases MAX	19
I.5.1 Anisotropie mécanique	19
I.5.2 Les <i>Kink Bands</i>	20

I.5.2.1	Description mécanique et modes de croissance	21
I.5.2.2	Description dislocationnelle	24
I.5.3	Comportement élastique non linéaire	27
I.5.3.1	Compression cyclée	27
I.5.3.2	Modèle de BARSOUM	28
I.6	Bibliographie sur le Ti_2AlN	34
I.6.1	Synthèse du Ti_2AlN	34
I.6.2	Essais de compressions	36
I.7	Bilan	36
II	Techniques expérimentales et élaboration des échantillons	39
II.1	Caractérisation des microstructures	39
II.1.1	Diffraction des rayons X	39
II.1.2	Microscopie électronique à balayage et analyse chimique par EDX	40
II.1.3	Microscopie à force atomique	41
II.1.4	Microscopie électronique en transmission	41
II.2	Essais de déformation	42
II.2.1	Compression à température et pression ambiantes	42
II.2.2	Compression sous pression de confinement	43
II.2.2.1	Description de la machine	43
II.2.2.2	Préparation et mise en place des échantillons	45
II.2.2.3	Obtention des résultats	46
II.2.3	Compression <i>in-situ</i> couplée à la diffraction neutronique	47
II.2.3.1	Diffraction de neutrons	48
II.2.3.2	Dispositif expérimental	50
II.2.3.3	Protocole expérimental	53
II.2.4	Essais de nanoindentation	54
II.3	Élaboration des échantillons	55
II.3.1	Synthèse du Ti_2AlN par métallurgie des poudres	55
II.3.1.1	Mélange de poudres	55

II.3.1.2	Réaction de synthèse	55
II.3.2	Préparation des échantillons	57
II.3.2.1	Découpe et polissage	57
II.3.2.2	Préparation des lames minces pour la MET	57
II.3.3	Caractérisation des échantillons	58
III	Mécanismes de déformation à l'échelle macroscopique	61
III.1	Étude des premiers stades de la plasticité	61
III.1.1	Compressions <i>ex-situ</i> à température et pression ambiantes	61
III.1.2	Compressions <i>in-situ</i> couplées à la diffraction neutronique à pression et température ambiantes	62
III.1.2.1	Conditions expérimentales	62
III.1.2.2	Courbes de déformation <i>in-situ</i>	63
III.1.2.3	Résultats de la diffraction	64
III.1.2.4	Discussion	70
III.2	Étude du régime plastique avancé par compressions sous pression de confinement	75
III.2.1	À température ambiante	75
III.2.2	À 900 °C	77
III.2.3	Autres températures	78
III.3	Conclusions	79
IV	Mécanismes de déformation à l'échelle mésoscopique	81
IV.1	Fissuration du Ti ₂ AlN	82
IV.2	Localisation de la plasticité	86
IV.3	Canalisation et transmission de la déformation dans le Ti ₂ AlN	90
IV.4	Discussion et conclusions	94
V	Mécanismes de déformation à l'échelle microscopique	97
V.1	Microstructures des échantillons non-déformés	97
V.2	Analyses des dislocations par MET du Ti ₂ AlN-SG déformé sous pres- sion de confinement à température ambiante [100]	98

V.2.1	Résultats	98
V.2.1.1	Configuration A : réactions entre dislocations	99
V.2.1.2	Configuration B : dipôle de dislocations	101
V.2.1.3	Configuration C : interactions entre dislocations	103
V.2.2	Discussion	104
V.3	Analyses des dislocations par MET du Ti_2AlN -SG déformé sous pression de confinement à 900 °C	106
V.3.1	Résultats	107
V.3.1.1	Zone 1	107
V.3.1.2	Zone 2	109
V.3.2	Discussion	116
V.4	Conclusion	117
	Conclusion	119
	Annexe 1 : cristallographie de la maille hexagonale	127
	Annexe 2 : coefficients d'élasticité de quelques phases MAX	131
	Références bibliographiques	133

Nomenclature

Notations générales

M	métal de transition
A	élément du groupe A
X	carbone et/ou azote
n	indice stœchiométrique des phases MAX
a et c	paramètres de maille
ρ	densité
ζ	écart à la stœchiométrie
T	température
P	pression
x, y et z	coordonnées cartésiennes
t	temps
$B = f(A)$	courbe de B en fonction de A
KB	<i>Kink Band</i>

IKB *Incipient Kink Band*

Propriétés mécaniques

σ	contrainte appliquée sur l'échantillon
ε	déformation
E	module d'YOUNG
G	module de cisaillement
ν	coefficient de POISSON
\vec{b}	vecteur de BURGERS
\vec{u}_j	ligne du segment j de dislocation
η_j	nature du segment de dislocation j , <i>i.e.</i> valeur absolue de l'angle entre \vec{b} et \vec{u}_j
$C_{i,j}$	coefficient d'élasticité
\vec{R}	vecteur de défaut d'empilement
\vec{R}_\perp et \vec{R}_\parallel	vecteurs de défaut d'empilement perpendiculaire et parallèle aux plans de base
δ	composante de \vec{R}_\perp perpendiculaire au plans de base
K_{1C}	ténacité
$\dot{\varepsilon}$	vitesse de déformation
$\sigma_{0,2} \%$	limite d'élasticité à 0,2 % de déformation
e	épaisseur d'une <i>Kink Band</i>
S	largeur d'une <i>Kink Band</i>

γ	angle de <i>kink</i>
φ	angle entre la portion inclinée et la frontière de <i>kink</i>
φ_k	angle entre la portion non-inclinée et la frontière de <i>kink</i>
L	longueur de la colonne dans le modèle de HESS et BARRETT
\mathcal{F}	force d'attraction entre deux murs de dislocations de vecteurs de BURGERS opposés
D	distance entre les dislocations dans un mur de dislocations
α	demi-grand axe de l'ellipsoïde des murs de dislocations
β	demi-petit axe de l'ellipsoïde des murs de dislocations
τ	contrainte de cisaillement appliquée sur le grain dans le plan de glissement
r	paramètre lié à l'énergie de cœur des dislocations
τ_c	contrainte critique de cisaillement appliquée sur le grain dans le plan de glissement
τ_{loc}	contrainte locale de cisaillement appliquée sur le grain nécessaire pour former des paires de dislocations dans le plan de glissement
γ_c	angle critique de <i>kink</i>
β_x	demi-petit axe de la partie coin d'une boucle de dislocations dans une IKB
β_y	demi-petit axe de la partie vis d'une boucle de dislocations dans une IKB
\mathcal{M}	facteur de TAYLOR
σ_c	contrainte axiale critique à l'échelle du polycristal

KNE	<i>Kinking Nonlinear Elastic</i>
ε_{tot}	déformation totale de l'échantillon
ε_{NL}	déformation non-linéaire de l'échantillon
ε_L	déformation linéaire de l'échantillon
ε_{IKB}	déformation due aux IKB
ε_{DP}	déformation due aux empilements de dislocations
W	énergie mécanique totale entrant dans le système
W_d	énergie dissipée dans un cycle charge-décharge
U_L	énergie stockée de la partie d'élasticité linéaire
U_{NL}	énergie non-linéaire stockée
U_{IKB}	énergie stockée due aux IKB
U_{DP}	énergie stockée due aux empilements de dislocations
σ_t	contrainte critique effectivement appliquée sur l'échantillon
ΔV	variation de volume d'une IKB
N_k	nombre des IKB
K	facteur reliant la déformation volumique due aux IKB avec la déformation axiale le long de l'axe de compression
p	nombre de dislocations dans un empilement de dislocations
ℓ	longueur d'un empilement de dislocations
N_{DP}	nombre des empilements de dislocations par unité de volume
Ω	énergie dissipée par une boucle de dislocation

Techniques expérimentales

CIC	Compression Isostatique à Chaud
HIP	<i>Hot Isostatic Pressing</i>
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i>
MET	Microscope électronique en transmission
SG	échantillon à petits grains
CG	échantillon à gros grains
m	ordre de diffraction
λ	longueur d'onde
$\theta_{\{hkl\}}$	angle de diffraction de la famille de plans $\{hkl\}$
\vec{g} et \vec{g}_i	vecteur de diffraction
MEB	Microscope Électronique à Balayage
EDX	spectromètre de dispersion d'énergie des rayons X
\mathcal{A}	aire des grains
\mathcal{R}	longueur des grains
ε_{MAX}	déformation de l'échantillon de phase MAX
ε_{jaq}	déformation de la jaquette
ε_{jaq}	contrainte subie par la phase MAX

σ_{jaq}	contrainte subie par la jaquette
$\sigma_{MAX+jaq}$	contrainte subie par le système {échantillon+jaquette}
χ_{MAX}	fraction volumique de l'échantillon de phase MAX dans le système {échantillon+jaquette}
χ_{jaq}	fraction volumique de la jaquette dans le système {échantillon+jaquette}
CP	pression de confinement
l	longueur de l'échantillon
S_0	section de l'échantillon
F	force appliquée sur l'échantillon
POLDI	<i>Pulse OverLap time-of-flight DIffractometer</i>
$d_{\{hkl\}}^0$	distance interréticulaire sans contrainte de la famille de plans $\{hkl\}$
$d_{\{hkl\}}$	distance interréticulaire de la famille de plans $\{hkl\}$
$w_{\{hkl\}}$	largeur à mi-hauteur du pic $\{hkl\}$
$w_{\{hkl\}}^0$	largeur à mi-hauteur du pic $\{hkl\}$ sans contrainte
$I_{\{hkl\}}$	intensité du pic $\{hkl\}$
$s_{\{hkl\}}$	écart à la position de BRAGG pour la famille $\{hkl\}$
t_{vol}	temps de vol
ψ	angle entre la normale aux plans de base et l'axe de compression
q	nombre de neutrons collectés, multiple de 230 000
χ	coefficient de corrélation

Introduction générale

L'un des principaux défis de l'ingénierie est la nécessité d'élaborer de nouveaux matériaux qui permettent de répondre à l'évolution rapide de la société, des besoins et des nouvelles technologies. Par exemple, dans un contexte de sobriété énergétique, l'amélioration des moteurs d'avions doit passer par l'augmentation de leur température de fonctionnement. Les matériaux ainsi utilisés doivent donc être à la fois toujours plus légers et plus résistants aux hautes températures. Depuis quelques décennies, les chercheurs ont montré que même les alliages métalliques les plus résistants deviennent mous à des températures supérieures à 1 000 °C. Une nouvelle classe de matériaux a donc été développée : les céramiques. Malgré des progrès indéniables dans le domaine, les céramiques souffrent d'un problème majeur qui limite leur utilisation : elles sont fragiles. Il est généralement admis que la dureté, la fragilité et la faible usinabilité sont inexorablement liées à la bonne résistance aux hautes températures.

Durant les années 90, BARSOU *et al.* de l'université Drexel à Philadelphie ont été amenés à étudier le Ti_3SiC_2 [1]. Ils ont montré que ce matériau est rigide, léger, facilement usinable, fabriqué à partir de matériaux peu coûteux, résistant à l'oxydation, aux chocs thermiques et capable de rester solide à des températures au-delà de 1 300 °C dans l'air. Ils ont ainsi élaboré une cinquantaine de composés possédant des propriétés similaires. Ils ont nommé ces matériaux les phases MAX, faisant référence à leur composition.

Les phases MAX sont des matériaux céramiques ternaires à base de nitrures ou de carbures qui constituent une nouvelle classe de matériaux nanolamellaires. Elles présentent une combinaison des propriétés des métaux et des céramiques. Du point de vue thermique, élastique, chimique et électrique, elles ont de nombreux points communs avec les carbures ou nitrures correspondants, en particulier un module d'YOUNG élevé. Elles sont de bons conducteurs électriques et thermiques. Cependant, mécaniquement, elles sont extrêmement différentes : elles sont usinables, ont des valeurs de dureté plus faibles, résistent aux chocs thermiques et ont une étonnante résistance à la propagation de défauts.

Avant toute exploitation industrielle des phases MAX, une meilleure compréhension de leurs mécanismes de déformation est essentielle. Ces derniers sont en général supposés consister en la nucléation de dislocations glissant uniquement dans le plan de base menant à la formation de bandes de cisaillement, de décrochements et de délamination due à la structure lamellaire du matériau. Cependant les mécanismes élémentaires de déformation et le rôle exact des différents défauts microstructuraux sont encore mal connus.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de thèse : étudier par diverses techniques expérimentales et à différentes échelles les mécanismes de déformation des phases MAX polycristallines en général, et de la phase Ti_2AlN en particulier. La structure de ce manuscrit reflète ainsi cette approche multi-échelle. Le chapitre I résume les connaissances actuelles concernant les phases MAX. L'accent est mis sur les modèles des mécanismes de déformation généralement rencontrés dans la littérature. Une description des principales méthodes expérimentales utilisées dans ce travail est ensuite abordée dans le chapitre II. Ces techniques originales et complémentaires offrent une approche multi-échelle des mécanismes de déformation des phases MAX. C'est la raison pour laquelle, les chapitres III, IV et V présentent et discutent les résultats obtenus à l'échelle macroscopique, mésoscopique et enfin microscopique. Le chapitre III étudie d'une part les premiers stades de la plasticité du polycristal au travers de compressions *in-situ* couplées à la diffraction de neutrons et d'autre part le régime plastique avancé par des compressions sous pression de confi-

nement. Le chapitre IV aborde la propagation de la déformation plastique intra- et inter-granulaire par l'étude des surfaces déformées observées par microscopie électronique à balayage et microscopie à force atomique. Des essais de nanoindentation viennent compléter les analyses. Finalement dans le chapitre V, une étude détaillée des microstructures de dislocations à l'échelle du grain est effectuée par microscopie électronique en transmission sur des échantillons déformés à l'ambiante et en température. En conclusion de ce manuscrit, un bilan synthétise les résultats essentiels et propose des perspectives à ce travail.

Chapitre I

Bibliographie

I.1 Présentation des phases MAX

Dans les années 1960–70, les travaux de NOWOTNY et son équipe sur les carbures et les nitrures ont permis la découverte de plus d’une centaine de nouveaux composés ternaires [2–8]. Parmi eux, leur attention s’est portée sur les phases H¹, le Ti₃SiC₂ et le Ti₃GeC₂. Ces nouvelles phases n’ont pas suscité de réel engouement de la communauté scientifique de l’époque. Il a ainsi fallu attendre les années 90, pour que ces composés connaissent un regain d’intérêt avec la publication des travaux de BARSOUM et EL-RAGHY sur la synthèse et les propriétés du Ti₃SiC₂ [1]. Ces auteurs ont en effet remarqué que les propriétés de ces matériaux sont une combinaison de celles des métaux et des céramiques. Après la découverte du Ti₄AlN₃ [10–12], il devenait évident que ces différentes phases, qui partageaient une même structure cristallographique de base, en tiraient des propriétés similaires. BARSOUM et son équipe ont donc regroupé ces matériaux sous le terme générique de « phases M_{n+1}AX_n » où [13, 14] :

- M est un métal de transition appartenant aux groupes 3 (Sc), 4 (Ti, Zr, Hf), 5 (V, Nb, Ta) ou 6 (Cr, Mo).
- A un élément des groupes 12 (Cd), 13 (Al, Ga, In, Tl), 14 (Si, Ge, Sn, Pb), 15 (P, As) ou 16 (S) (la lettre A provient d’une ancienne nomenclature américaine

1. Le terme « phase H » défini par NOWOTNY [8] fait référence uniquement aux phases de type M₂AX et non aux phases de HÄGG. Ces dernières sont des carbures, nitrures, borures ou hydrures assemblés avec un réseau *compact* ou hexagonal d’atomes métalliques dans lequel des atomes C, N, B, ou H viennent occuper les sites interstitiels octaédriques ou trigonaux. Les phases H, quant à elles, possèdent une sous-structure métallique *non compacte* [9].

Chapitre I. Bibliographie

de ces colonnes du tableau périodique).

- X du carbone C ou de l'azote N.

L'indice n varie de 1 à 3 par valeurs entières et les structures M_2AX , M_3AX_2 et M_4AX_3 sont nommées respectivement 211, 312 et 413. Plus récemment, une étude mentionne l'existence de la famille 615 par l'analyse du Ta_6AlC_5 [15].

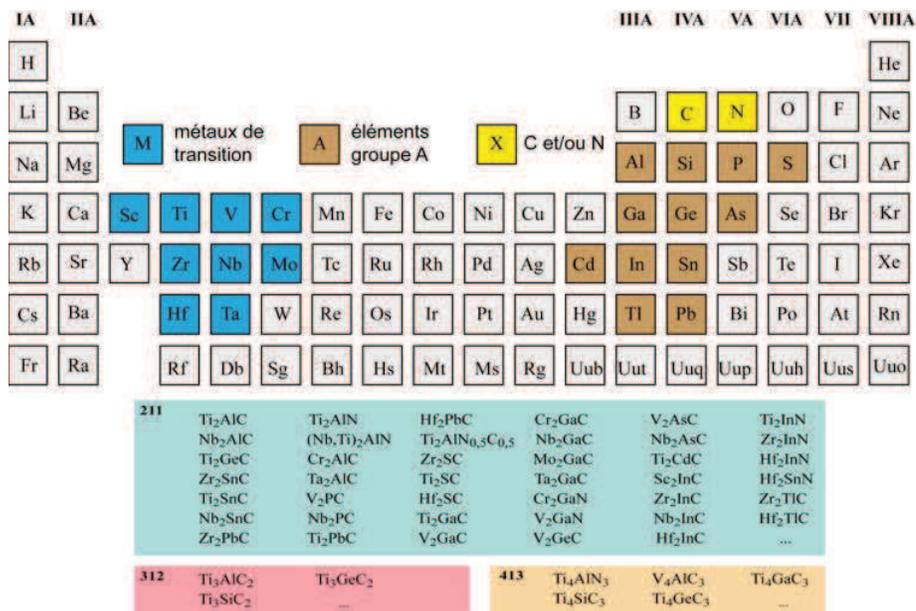


Figure I.1 – Les principales phases MAX stables. D'après [14].

La figure I.1 montre les différents éléments utilisés et donne la liste des principales phases thermodynamiquement stables. Toutes n'ont pas été synthétisées à ce jour. En revanche, un grand nombre de solutions solides sur les sites M, A et X ont été réalisées. Ces dernières ont l'avantage de modifier voire d'ajuster les propriétés de ces matériaux [16–20].

I.1.1 Description cristallographique des phases MAX

Les phases MAX présentent une structure lamellaire à maille hexagonale dont le groupe d'espace est $P6_3/mmc$. Leur maille élémentaire est schématisée sur la figure I.2. La notation cristallographique utilisée est celle de BRAVAIS-MILLER résumée dans l'annexe 1 à la page 127. La maille élémentaire peut être simplement décrite par des empilements successifs de n couches d'octaèdres M_6X et d'une couche d'élément

A (cf. figure I.3). Les trois structures se différencient par leur nombre de couches d'octaèdres séparant les couches A : on compte 1 octaèdre (*i.e.* 2 couches de M) pour la 211, 2 octaèdres (*i.e.* 3 couches de M) pour la 312 et 3 octaèdres (*i.e.* 4 couches de M) pour la 413.

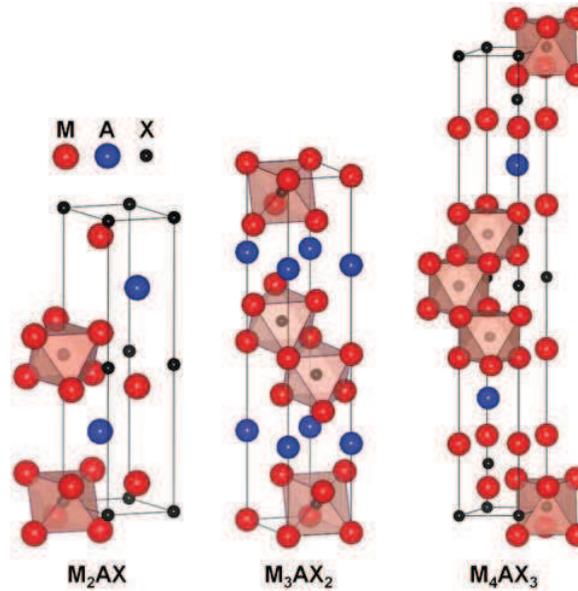


Figure I.2 – Les trois mailles élémentaires (211, 312 et 413) des phases MAX.

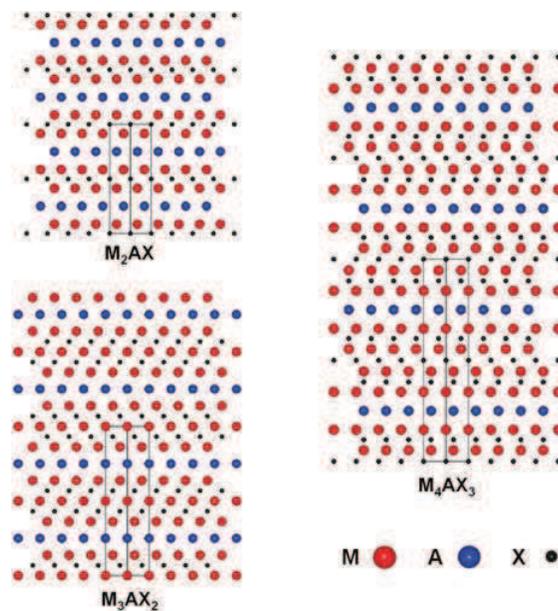


Figure I.3 – Enchainements des plans pour les structures 211, 312 et 413 orientés suivant l'axe $[11\bar{2}0]$. Une maille élémentaire est dessinée dans chaque schéma.

Les paramètres de maille mesurés par différentes méthodes montrent une anisotropie cristalline très importante ($c/a > 3$, cf. tableau I.1). La combinaison de cette dernière avec l'aspect lamellaire lié aux différents types de liaisons inter-planaires, suggère que les mécanismes de déformation des phases MAX sont proches de ceux des matériaux lamellaires comme le graphite [21]. Ces mécanismes sont détaillés plus loin.

	a (Å)	c (Å)	c/a
Ti ₂ AlN	2,99	13,61	4,55
Ti ₂ AlC	3,04	13,60	4,47
Cr ₂ AlC	2,86	12,80	4,48
Ti ₂ SC	3,22	11,22	3,48
Ti ₃ SiC ₂	3,07	17,67	5,76
Ti ₃ AlC ₂	3,08	18,58	6,03
Ti ₄ AlN ₃	2,99	23,37	7,81

Tableau I.1 – Paramètres de mailles pour quelques phases MAX [22].

I.1.2 Combinaison des propriétés des métaux et des céramiques

L'une des facettes les plus surprenante des phases MAX est leur dualité céramique-métal [23]. Les cartes d'ASHBY (cf. figure I.4) montrent effectivement qu'elles sont situées entre ces deux domaines. Comme les métaux, elles sont usinables, thermiquement et électriquement conductrices, résistantes aux chocs thermiques. Comme les céramiques elles sont réfractaires (par exemple, la température de décomposition du Ti₃SiC₂ s'élève à plus de 2000 °C [24]), résistantes à l'oxydation, rigides mais relativement légères (seulement 4,5 g·cm⁻³ pour le Ti₃SiC₂ [14]).

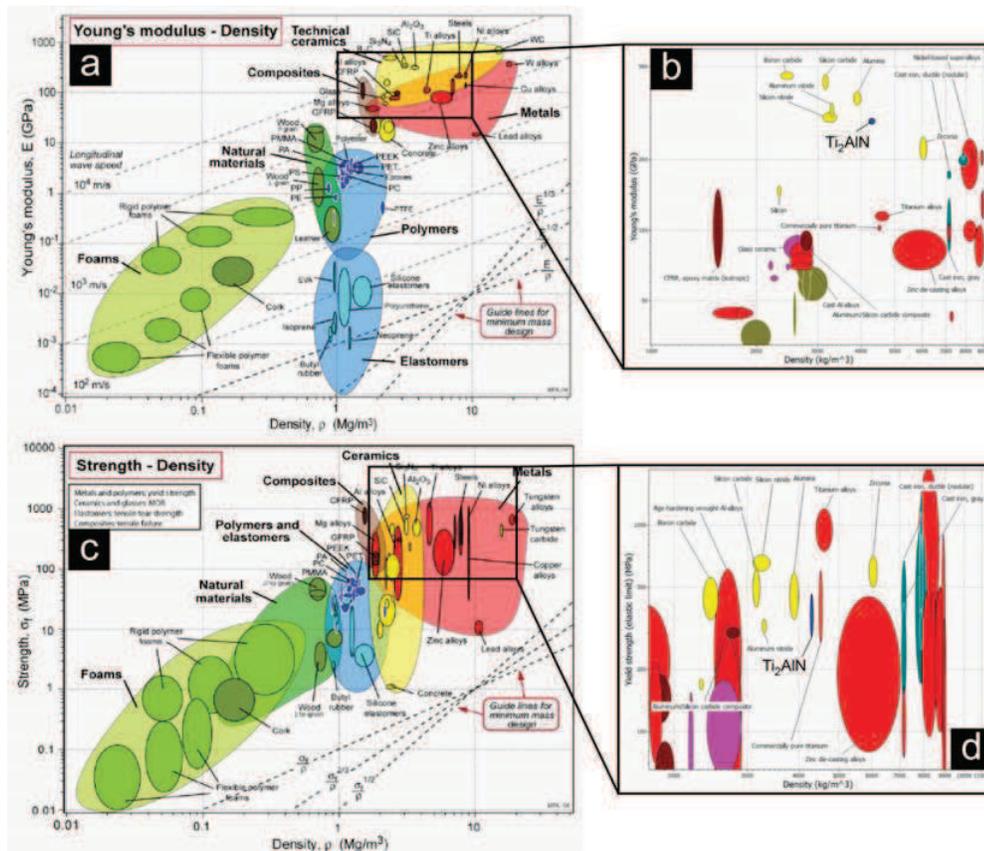


Figure I.4 – Diagrammes d’ASHBY situant le Ti_2AlN [25]. a. Module d’YOUNG E en fonction de densité ρ ; b. (zoom) module d’YOUNG E en fonction de densité ρ ; c. limite d’élasticité σ_f en fonction de densité ρ ; d. (zoom) limite d’élasticité σ_f en fonction de densité ρ .

I.2 Synthèse des phases MAX

Cette partie est une description non exhaustive des différentes méthodes de synthèse des phases MAX. La fabrication de films minces est tout d’abord abordée succinctement puisqu’elle ne fait pas l’objet de ce travail. En revanche, l’accent est mis sur les méthodes de production d’échantillons massifs.

I.2.1 Synthèse de films minces

Trois techniques de synthèse des films minces de phases MAX sont généralement utilisées : dépôts physiques par phase vapeur (PVD : *Physical Vapor Deposition*), dépôts chimiques en phases vapeur (CVD : *Chemical Vapor Deposition*) et réactions de synthèse à l’état solide. Un inventaire détaillé de ces méthodes est présenté dans

la référence [9].

I.2.2 Synthèse d'échantillons massifs

Les échantillons massifs de phases MAX sont obtenus à partir de la métallurgie des poudres. Deux techniques sont couramment employées : la *Spark Plasma Sintering* (SPS) [26, 27] et la Compression Isostatique à Chaud (CIC) — ou *Hot Isostatic Pressing* (HIP) — [1, 10, 27–29]. Seule cette dernière a été utilisée lors de cette thèse.

La CIC est un procédé de synthèse qui possède l'avantage de réduire la porosité et d'accroître la densité de nombreux matériaux. Le mélange initial de poudres est placé dans une enceinte. L'action simultanée d'une pression gazeuse (Ar) isostatique et de la température proche de la température de fusion du matériau permet la réaction de synthèse. La modification des conditions expérimentales (température, pression, durée) donne accès à des échantillons de microstructures différentes.

I.3 Caractéristiques microstructurales des phases MAX

Une bonne connaissance des caractéristiques microstructurales des phases MAX est essentielle dans l'étude de leurs propriétés. Elle est également impérative pour comprendre leurs mécanismes de déformation.

I.3.1 Grains

Les phases MAX synthétisées par métallurgie des poudres sont des échantillons massifs polycristallins avec des grains orientés aléatoirement. Il est généralement observé que, durant la synthèse par CIC, les grains de phases MAX croissent en forme de lattes. Grâce à la forte anisotropie de la maille cristalline, les surfaces de ces dernières sont parallèles aux plans de base (cf. figure I.5). C'est la raison pour laquelle les projections des grains sur les surfaces observées présentent majoritairement une

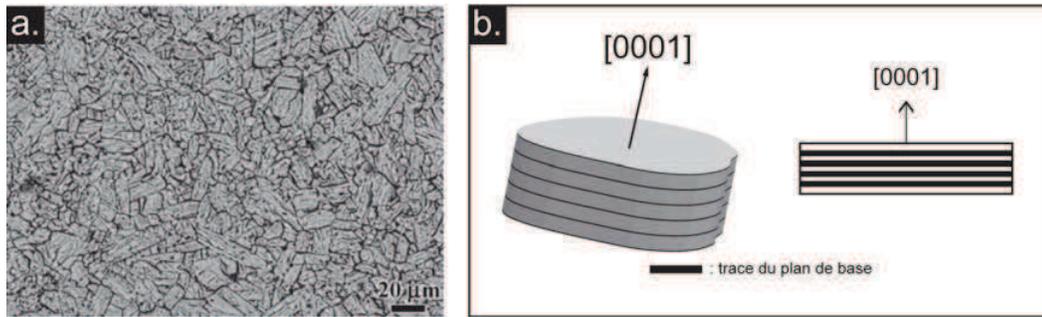


Figure I.5 – Forme des grains dans les phases MAX ; **a.** micrographie de la surface du Ti_2AlN réalisée avec un microscope électronique à balayage [28] ; **b.** vue schématique de la forme en latte d’un grain.

forme rectangulaire avec un fort rapport de forme.

Concernant leur taille, la littérature fait état d’une grande gamme de valeurs allant de quelques μm à quelques centaines de μm , en fonction des conditions de synthèse utilisées.

I.3.2 Phases secondaires, précipités et stœchiométrie

La CIC permet d’obtenir des échantillons purs à plus de 95 % [1]. Des précipités ou phases secondaires sont habituellement rencontrés dans des proportions généralement en trop faibles quantités pour être détectables aux rayons X.

Par exemple, prenons le cas du Ti_2AlN . La figure I.6 présente le diagramme ternaire de phases pour le système Ti–Al–N à 1325 °C.

Hormis le Ti_2AlN , on peut noter la présence :

- de la phase MAX $\text{Ti}_4\text{AlN}_{3-\zeta}$
- du composé ternaire Ti_3AlN
- des phases binaires : $\text{TiN}_{1-\zeta}$, AlN, TiAl et TiAl_3

Quelques bémols doivent être toutefois apportés sur ce diagramme à 1325 °C. Premièrement, cette représentation illustre une situation pour un équilibre thermodynamique bien précis et ne donne ainsi aucun mécanisme de synthèse. De fait, les paramètres expérimentaux influant sur la proportion du Ti_2AlN sont encore mal compris. Deuxièmement, les diagrammes de stabilité des phases MAX sont encore mal connus et doivent être interprétés avec prudence. En plus des phases secondaires

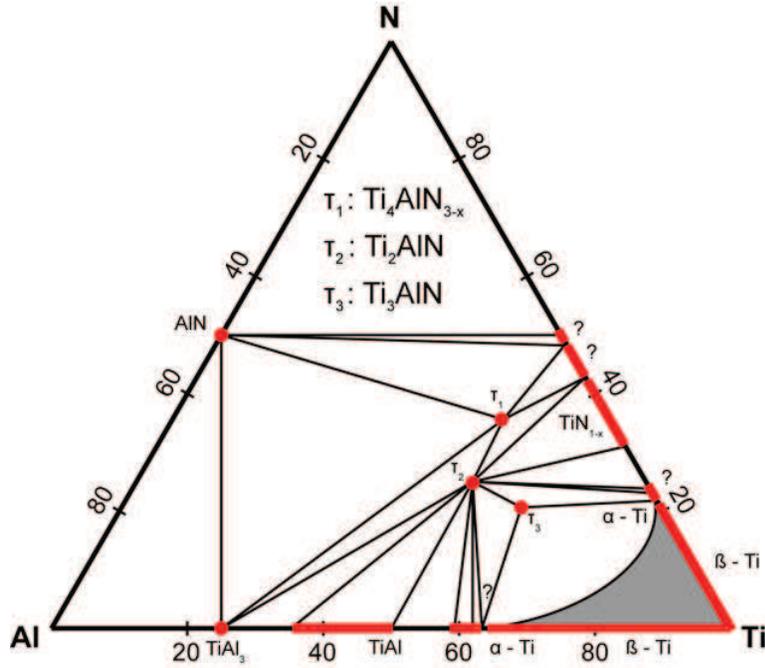


Figure I.6 – Diagramme de phases du système Ti–Al–N à 1325 °C [10]. Les zones de stabilité des phases connues sont surlignées en rouge. Les compositions sont en pourcentage atomique.

prévues par la thermodynamique, il faut aussi prendre en compte celles introduites par l’environnement de synthèse. Il n’est pas rare effectivement de rencontrer des précipités d’alumine (Al_2O_3) dans les phases MAX à base d’aluminium.

Concernant la stœchiométrie des phases MAX, cette dernière est également mal connue. Quelques articles mentionnent par exemple l’existence d’un déficit et/ou d’un excédent en azote voire même en aluminium pour le Ti_2AlN [3, 30].

I.3.3 Défauts d’empilement

Les défauts d’empilements ont été observés dans de nombreux systèmes de phases MAX, tels que Ti–Si–C [31–33], Ti–Al–C [34], Ti–Al–N [35] et Zr–Al–C [36]. Lors de la synthèse, un plan d’élément A [33] ou une insertion d’une ou plusieurs couches de MX [32, 35] peuvent apparaître (cf. figure I.7.a-b). Dans le cas de l’insertion d’une couche d’élément A, FARBER *et al.* ont proposé que le vecteur \vec{R}_\perp associé au défaut soit perpendiculaire au plan de base, *i.e.* $\vec{R}_\perp = [0\ 0\ 0\ \delta]$ [31]. Dans ce cas, ils supposent également que les défauts d’empilement n’interviennent pas dans les mécanismes de

I.1.3 Caractéristiques microstructurales des phases MAX

déformation, puisque ces derniers sont basés sur des mouvements de dislocations parfaites confinées dans les plans de base. Toutefois, certains articles [32, 35] ont montré que dans le cas d'insertion de couches de MX, les erreurs dans l'empilement des couches impliquaient nécessairement une composante $\vec{R}_{//}$ du vecteur de défaut dans le plan de base *i.e.* $\vec{R}_{//} = \frac{1}{3}\langle 01\bar{1}0 \rangle$ (cf. figure I.7.c-d).

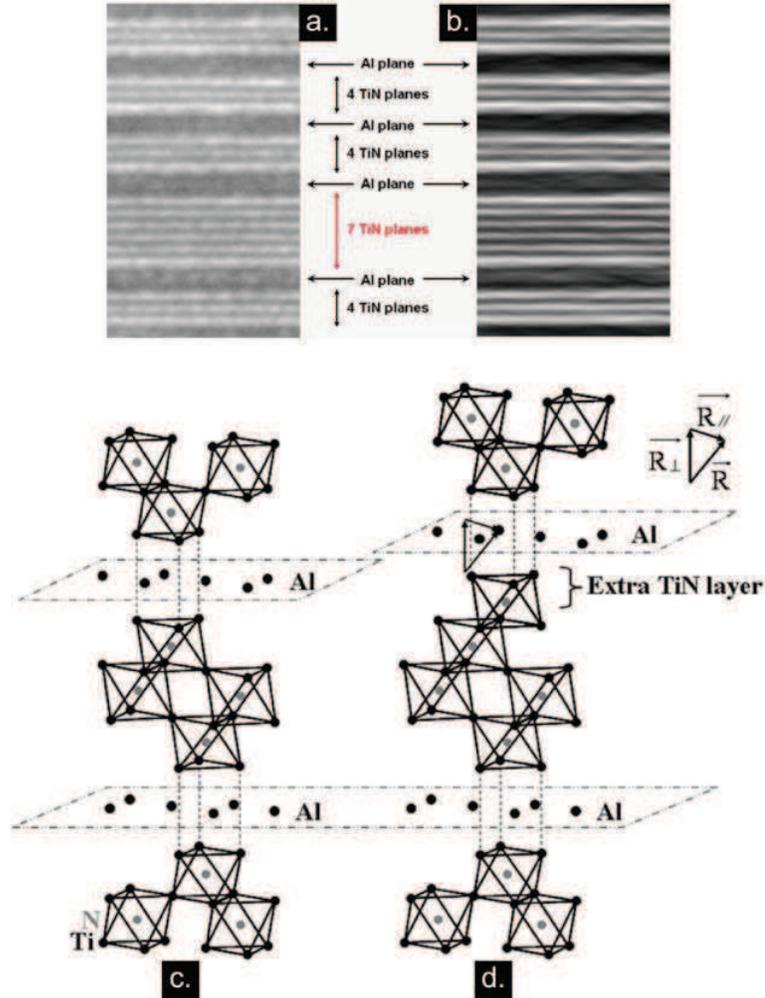


Figure I.7 – Images de microscopie électronique en transmission haute résolution de la séquence d'empilement du Ti_4AlN_3 faisant apparaître des ajouts de couches TiN; **a.** obtenue avec le faisceau d'électrons parallèle à la direction $[\bar{1}010]$ **b.** Image filtrée (FOURIER) correspondant. **c.** Structure cristallographique du Ti_4AlN_3 où les octaèdres sont visibles; **d.** insertion d'une couche de TiN : cette dernière conduit à la formation d'un défaut d'empilement \vec{R} [35].

I.3.4 Dislocations

Comme les phases MAX sont des matériaux à maille hexagonale, il paraît opportun de commencer cette partie par une revue non exhaustive des différents systèmes de glissement rencontrés dans ces matériaux.

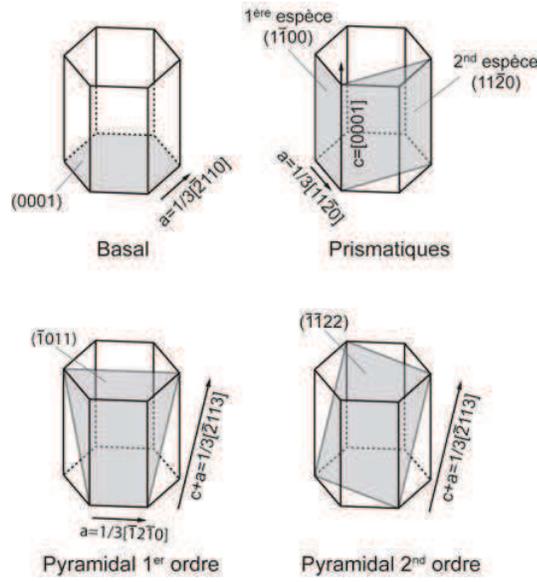
I.3.4.1 Dans les métaux à maille hexagonale

Dans les matériaux à maille hexagonale, les plans les plus denses sont les plans de base (0001) et les directions les plus denses sont $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ [37]. Les vecteurs du réseau les plus courts sont alors parallèles aux directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ générées par les trois axes \vec{a} des plans de base. Par conséquent il n'est pas surprenant que le système de glissement le plus rencontré soit $(0001)\langle 11\bar{2}0 \rangle$, où des dislocations de vecteurs de BURGERS de type a ($\vec{b} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$) glissent dans les plans (0001) . Il est intéressant de noter également que ces trois vecteurs de BURGERS de type a peuvent réagir entre eux pour former des nœuds de réaction [37].

Dans le cas des métaux avec des rapports c/a faibles — Ti ($c/a = 1,59$), Zr ($c/a = 1,59$) et Be ($c/a = 1,57$) — d'autres systèmes de glissement sont observés. Ils sont listés dans le tableau de la figure I.8. Des observations faites par ANDERSON *et al.* sur le Ti [40] et par RAPPERPORT *et al.* sur le Zr [41] ont montré que la contrainte critique de cisaillement dans les plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}$ est inférieure à celle projetée dans les plans de base (0001) . Le Be, quant à lui, se déforme tout aussi bien par l'activation des plans (0001) , mais également des plans $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}4\}$, $\{10\bar{1}3\}$ et $\{10\bar{1}2\}$ [42, 43]. Tous ces glissement se font dans une direction dense $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Les raisons expliquant la préférence du Zr et du Ti dans l'activation de systèmes hors plans de base ne sont pas encore bien comprises. En dépit de cela, il apparaît que les métaux à c/a faible (Ti, Zr et Be) ont tendance à sélectionner les directions de glissement selon lesquelles les vecteurs de BURGERS sont les plus courts *i.e.* suivant $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

En ce qui concerne les métaux à c/a élevé — Cd ($c/a = 1,89$), Mg ($c/a = 1,62$) et Zn ($c/a = 1,86$) — l'activation du système $\{10\bar{1}1\}\langle 1\bar{2}10 \rangle$ a été rapportée dans des échantillons déformés à haute température [44]. D'autres expériences ont

I.I.3 Caractéristiques microstructurales des phases MAX



Direction	Plan	Élément cristallographique	Nombres de modes indépendants
a	Plan de base	$(0001)\langle 11\bar{2}0 \rangle$	2
	Prismatique	$\{1\bar{1}00\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$	2
	Pyramidal	$\{\bar{1}01l\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$	4
$a + c$	Pyramidal	$\{hkil\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$	5
c	Prismatique	$\{1\bar{1}00\}[0001]^\dagger$	2
c	Prismatique	$\{11\bar{2}0\}[0001]^\dagger$	2

Figure I.8 – Systèmes de glissement dans les hexagonaux ; \dagger : systèmes de glissement théoriques obtenus à partir du critère de la contrainte de cisaillement projetée [38, 39].

également montré que l'activation de systèmes hors plans de base était possible quand ces métaux étaient contraints de telle sorte que la contrainte de cisaillement dans les plans de base soit très faible [45]. En appliquant une contrainte (tension ou compression) parallèle aux plans de base du Mg ou du Zn, le glissement dans les plans $\{10\bar{1}0\}$ et $\{10\bar{1}1\}$ a été observé [46]. Là encore, il se produit suivant une direction dense de type a . À des températures élevées, le Zn est connu pour se déformer via l'activation du système $\{10\bar{1}1\}\langle 1\bar{2}10 \rangle$ [47], mais en revanche à faible température, le système $\{11\bar{2}2\}\langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$ est activé [48, 49]. Il est à noter que cette direction de glissement n'est pas dense et est du type $a + c$. Le Cd est également

observé se déformer via $\{11\bar{2}2\}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$ [50]. Il est intéressant de remarquer que dans ce système de glissement, la norme du vecteur de BURGERS est au moins deux fois supérieure à celle d'un vecteur de BURGERS du type a [48]. Le système $\{11\bar{2}2\}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$ possède également une contrainte critique projetée de cisaillement plus faible que celles des autres plans de glissement hors plans de base à faible température [49–51]. D'autres exemples de systèmes de glissement hors plans de base pour les métaux hexagonaux sont présentés dans la référence [39].

I.3.4.2 Cas des phases MAX

Malgré le peu d'observations expérimentales dans la bibliographie, il est admis que les phases MAX se déforment via le mouvement de dislocations. Ces dernières sont observées et semblent glisser uniquement dans les plans de base [52]. En se basant sur le critère de FRANK, faisant appel à la minimisation de l'énergie d'une dislocation dans une structure hexagonale à c/a très élevé ($c/a > 3$), BARSOU *et al.* proposent alors que seules les dislocations situées dans les plans de base existent et participent à la déformation [52]. Ces « dislocations basales » sont mobiles, même à des températures inférieures à 77 K. Des analyses en microscopie électronique en transmission [31, 53] et en haute résolution [31] sur le Ti_3SiC_2 ont montré qu'elles étaient parfaites et mixtes avec un vecteur de BURGERS du type $\vec{b} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Les observations montrent également qu'elles s'arrangent en empilement (dans le même plan de base, cf. figure I.9) ou en mur (perpendiculairement sur des plans de bases successifs cf. figure I.9).

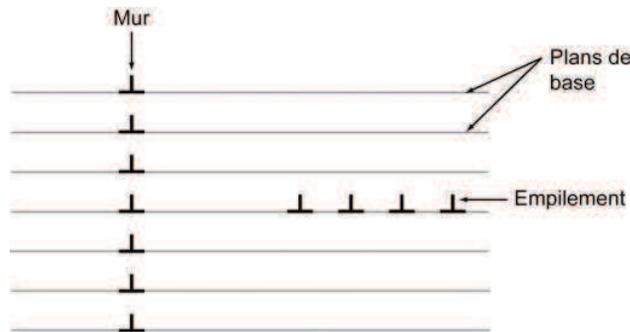


Figure I.9 – Schéma 2D d'un mur de dislocations et d'un empilement.

I.1.3 Caractéristiques microstructurales des phases MAX

Un mur de dislocations possède une composante d'inclinaison (*tilt*) et une autre de torsion (*twist*)² [54]. Pour les prendre en compte, il peut être vu comme un assemblage parallèle de dislocations parfaites mixtes s'empilant alternativement avec d'autres dislocations de vecteur de BURGERS différent (cf. figure I.10). Ces derniers sont orientés d'un angle de 120 ° les uns par rapport aux autres. L'excès d'un type de dislocations est responsable de la composante de torsion.



Figure I.10 – Micrographie d'un mur de dislocations dans le Ti_4AlN_3 . L'observation de deux contrastes différents suggère que ce mur est constitué de deux types de dislocations avec deux vecteurs de BURGERS différents. Ces derniers n'ont pas été déterminés [35].

À l'heure actuelle et contrairement à ce qui est observé dans les autres matériaux, aucune réaction entre dislocations n'a été rapportée dans les phases MAX. Forts de ce constat, BARSOUM *et al.* postulent que les dislocations basales glissent sur de grandes distances sans interaction, ne produisant ainsi aucun durcissement [22, 52].

Néanmoins, la connaissance des dislocations dans les phases MAX est encore imparfaite, puisque certaines études [31, 35, 55] mentionnent l'existence de disloca-

2. Ces composantes ne sont pas visibles sur le schéma I.9 simplifié en deux dimensions.

tions hors plan de base et indiquent que le rôle d'autres défauts, comme les défauts d'empilement, peut être considéré. Par ailleurs, à notre connaissance, aucune étude détaillée des dislocations dans des échantillons de phases MAX déformés en température n'a été rapportée.

I.4 Comportement mécanique des phases MAX en température

Les phases MAX présentent une transition fragile-ductile [56]. Cette dernière dépend bien évidemment de la nature des composés, mais elle est généralement observée entre 800 et 1100 °C [52] (cf. figure I.11).

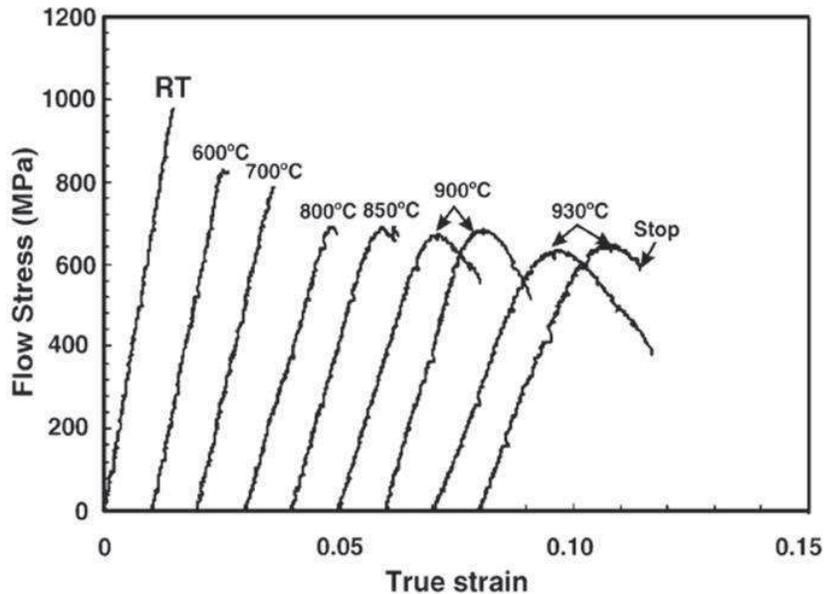


Figure I.11 – Courbes de déformation à différentes températures du Ti_3SiC_2 . La transition fragile-ductile est observée à environ 850 °C [56]. Vitesse de déformation : $6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Alors que les phases MAX présentent un comportement ductile en température, il est surprenant que leur ténacité K_{1C} chute au-delà la transition fragile-ductile. [22, 52, 57, 58]. Les variations de K_{1C} en fonction de la température sont visibles sur la figure I.12. Elles ont été mesurées par la méthode de flexion à quatre points d'appui [59]. Ces résultats étonnants indiquent donc que le matériau résiste moins

I.1.5 Mécanismes de déformation des phases MAX

bien à la propagation de fissures à hautes températures. BARSOU *et al.* proposent que l'activation d'autres systèmes de glissement (autres que dans les plans de base) est exclue [22, 52, 56]. Par conséquent le seul mécanisme envisagé par la littérature pour expliquer la transition fragile-ductile est la dépendance en température de la contrainte de décohésion des joints de grains et celle de la délamination [22, 52].

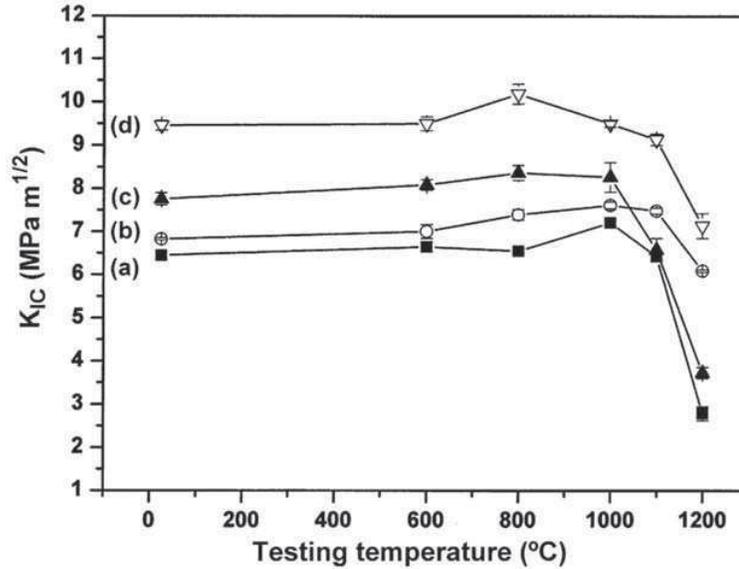


Figure I.12 – Évolution de la ténacité en fonction de la température du **a.** $Ti_3Si(Al)C_2$ petits grains (longueur 15 μm) ; du **b.** $Ti_3Si(Al)C_2$ gros grains (longueur 49 μm) ; **c.** Ti_3AlC_2 petits grains (longueur 28 μm) ; **d.** Ti_3AlC_2 gros grains (longueur 75 μm). K_{IC} a été mesurée par la méthode de flexion à quatre points d'appui [58].

I.5 Mécanismes de déformation des phases MAX

I.5.1 Anisotropie mécanique

À température ambiante, BARSOU *et al.* ont montré que la réponse à la compression d'un polycristal fortement texturé de Ti_3SiC_2 est très anisotrope [52]. Lorsque les plans de base sont orientés de telle sorte que le glissement soit permis (compression selon z dans la figure I.13), l'échantillon atteint son régime plastique dès une contrainte appliquée de l'ordre de 200 MPa (cf. figure I.13). La déformation se fait ainsi par l'apparition de bandes de cisaillement.

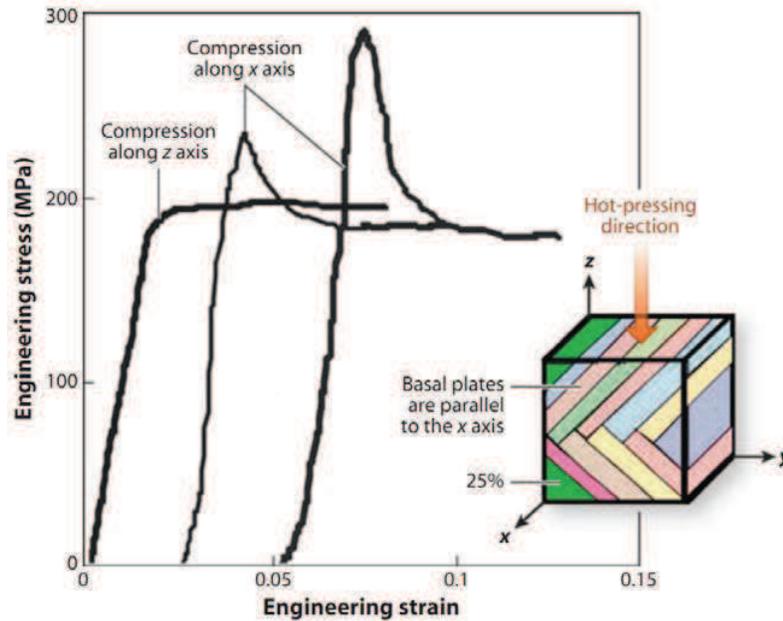


Figure I.13 – Courbes de déformation à température ambiante d’un polycristal fortement texturé de Ti_3SiC_2 orienté suivant le schéma de l’inséré [22].
Vitesse de déformation : $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Mais au contraire, quand la compression se fait suivant l’axe x (parallèle aux plans de base), un maximum sur les courbes de déformation est clairement visible à respectivement 230 et 290 MPa. Il est ensuite suivi par un adoucissement. Dans ce cas la déformation se fait par la combinaison de pliures en genoux (ou *Kink Bands* détaillés dans le paragraphe suivant), délaminations, et par bandes de cisaillement.

I.5.2 Les *Kink Bands*

BARSOUM interprète la déformation des phases MAX par la délamination de grains et la formation de *Kink Bands* (KB), caractéristiques des matériaux lamellaires [14].

Les KB sont observés dans de nombreux domaines : en géologie, dans la déformation du bois et des composites fibreux par exemple [60–62]. Malgré une littérature conséquente sur leur théorie, leurs mécanismes de formation restent encore mal compris.

Dans la plupart des cas, la formation de KB dans un matériau résulte d’une

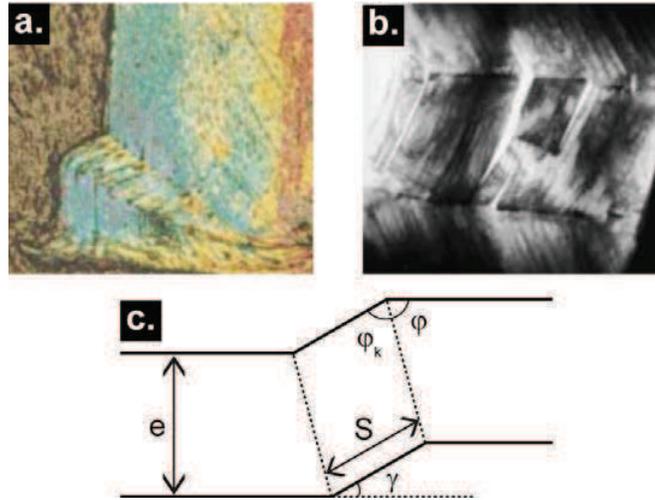


Figure I.14 – a. et b. KB dans Ti_3SiC_2 [14]; c. géométrie de la KB idéale.

chute de l'intégrité mécanique. Cependant dans les phases MAX, les KB peuvent encore supporter des chargements supplémentaires, même après l'initiation de l'endommagement. Cette étonnante résistance à l'endommagement proviendrait du fort coût énergétique du déplacement des frontières de *kink*. Ce point est éclairci plus loin.

I.5.2.1 Description mécanique et modes de croissance

La description mécanique d'une KB peut se faire à partir d'un modèle de KB idéale [63]. Cette dernière permet en effet de se restreindre à une étude en deux dimensions. La figure I.14 présente les définitions des angles utilisés.

On appelle γ , l'angle entre le matériau non-déformé et la portion inclinée. γ est généralement appelé « angle de *kink* ». φ , correspond à l'angle entre la partie non inclinée et la frontière du *kink*. Son analogue φ_k , quant à lui, correspond à l'angle entre la portion inclinée et la frontière du *kink*. Comme la cohésion du matériau doit être maintenue de part et d'autre d'une frontière de *kink*, on a, pour une KB idéale, la relation [63, 64] :

$$\varphi_k = \varphi \quad (\text{I.1})$$

À l'aide la figure I.14, on peut relier ces différents angles par la relation [63] :

$$\varphi = \varphi_k = 90^\circ - \gamma/2 \quad (\text{I.2})$$

Suivant les variations des angles $\varphi_k = \varphi$, deux modes de croissance peuvent être envisagés (il est à noter que ces modes peuvent aussi bien se combiner) [63, 64] :

1. $\varphi_k = \varphi \searrow$: le premier mode consiste à faire varier les angles $\varphi = \varphi_k$, entraînant ainsi une rotation des frontières de KB. Une description schématisée de ce mode est présentée dans la figure I.15. L'élargissement de la zone inclinée se fait ainsi progressivement avec l'augmentation de l'angle γ . Pour une KB idéale, la relation $\varphi = \varphi_k$ doit être toujours respectée, si bien que la frontière de *kink* pivote tout en migrant latéralement dans le matériau non déformé.

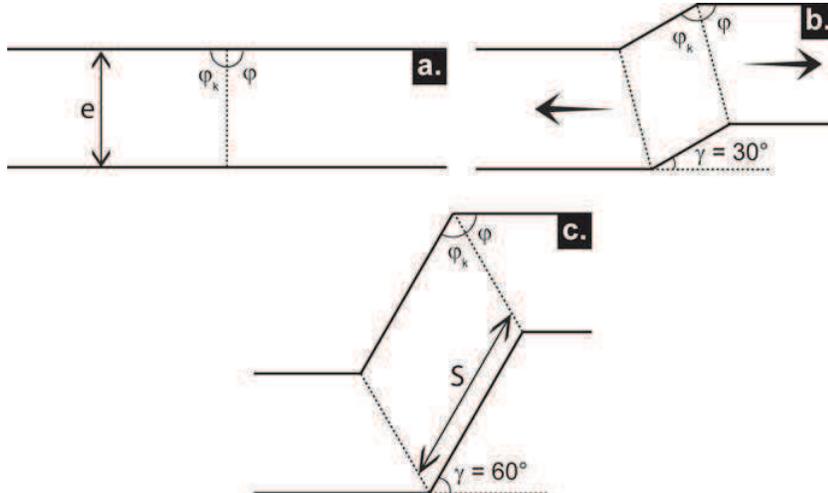


Figure I.15 – Premier mode de croissance.

À l'aide de la figure I.15 on peut aussi exprimer aisément la longueur S de la zone inclinée en fonction de e (épaisseur de la bande) et de γ [63] :

$$S = e \tan \gamma/2 \quad (\text{I.3})$$

2. $\varphi_k = \varphi = cste$: le deuxième mode commence par une bande déjà inclinée à un angle $\varphi_k = \varphi = 90^\circ - \gamma/2$ constant. La KB croît par addition de couches

successives tout en accompagnant la migration des frontières dans le matériau non-déformé à γ constant. Ce mode est résumé dans la figure I.16.

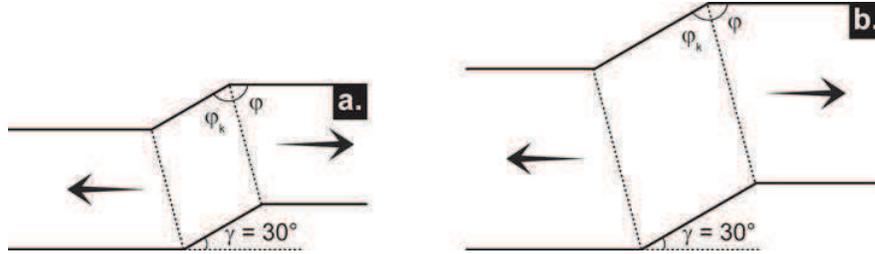


Figure I.16 – Deuxième mode de croissance.

À l'aide de ces différents modes de croissance, on peut envisager un scénario d'évolution d'une KB [63] :

1. *Nucléation* (cf. figure I.17.a) : une KB apparaît à partir d'un nucléus et commence sa croissance en augmentant son épaisseur et sa largeur. Nous reviendrons sur l'origine de ce nucléus dans la partie suivante. Si la croissance se fait par le mode 1, l'angle de *kink* augmentera au fur et à mesure que le nucléus s'étendra. Si la croissance se fait par le mode 2, l'orientation initiale de ce nucléus sera préservée.
2. *Propagation longitudinale* : l'augmentation de l'épaisseur du nucléus continue jusqu'à ce que les déformations élastiques en bout de nucléus atteignent une valeur critique (supérieure à la limite d'élasticité du matériau). À partir de cette valeur, sa propagation longitudinale quasi-instantanée se produit dans le matériau non-déformé jusqu'à l'un de ces cas :
 - Si la bande atteint un surface libre, elle s'échappera laissant derrière elle une KB (cf. figure I.17.b).
 - Si la bande rencontre un obstacle non déformable, la propagation se réfléchira pour revenir en arrière (cf. figure I.17.c).
 - Si la déformation élastique n'est plus suffisante pour le mouvement de la bande, la propagation sera stoppée dans le matériau et reprendra pour une valeur plus élevée de la contrainte appliquée.

3. *Propagation latérale* : une fois que la KB a atteint une surface, la migration des frontières de *kink* peut commencer suivant le mode 1 ou 2. La nucléation de nouvelles KB peut aussi être envisagée.

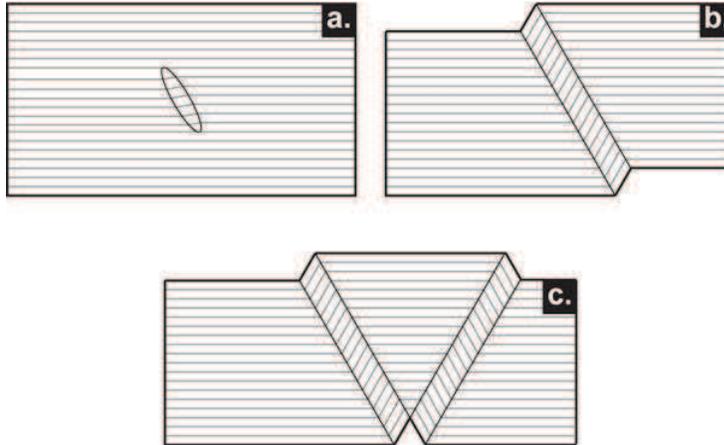


Figure I.17 – Croissance d'une KB; **a.** croissance d'un nucléus; **b.** après propagation longitudinale; **c.** après réflexion sur un bord.

I.5.2.2 Description dislocationnelle

Modèle d'OROWAN :

Le tout premier à décrire le principe des KB à partir des dislocations est OROWAN en 1942 [65]. Il a remarqué ce phénomène dans des métaux à maille hexagonale tels que le zinc et le cadmium. Dans le même article, il a supposé que les KB se développent via un mécanisme spécifique dans lequel des lamelles d'épaisseur uniforme e glissent abruptement vers une position inclinée (γ sur la figure I.14.c), tout en gardant une continuité cristallographique. Il a conclu qu'une frontière de *kink* est contenue dans le plan (non cristallographique) bissecteur de l'angle entre les plans de glissement de part et d'autre de celle-ci ($\varphi_k = \varphi$ sur la figure I.14.c). Le long de cette frontière, la pliure et des dislocations s'y concentrent. Néanmoins, le manque de données expérimentales, ne lui a pas permis de donner plus de détails sur ce mécanisme.

Modèle de HESS et BARRETT :

Quelques années plus tard en étudiant le zinc, HESS et BARRETT [66] ont proposé

I.I.5 Mécanismes de déformation des phases MAX

un modèle de formation basé uniquement sur le glissement de paires de dislocations coins confinées dans des plans de base. La figure I.18 illustre ce modèle. La nucléation de telles dislocations peut s'expliquer à partir de considérations élastiques : la déformation élastique d'une colonne de longueur L sollicitée parallèlement à cette longueur induit l'apparition de deux points de cisaillement maximum situés en $L/4$ et $3L/4$ (en considérant le problème parfaitement élastique). Lorsque ce cisaillement atteint une certaine valeur, il permet l'apparition de paires de dislocations coin de vecteurs de BURGERS opposés. Ces dernières se déplacent dans des directions inverses, pour créer une région d'orientation cristallographique différente. Elles séparent ainsi le cristal en deux plans de *kink* BC et DE. L'excès d'un signe par rapport à l'autre des dislocations coin accumulées aux frontières de *kink* (ou sous-joint de flexion) est responsable de la rotation d'une partie du cristal.

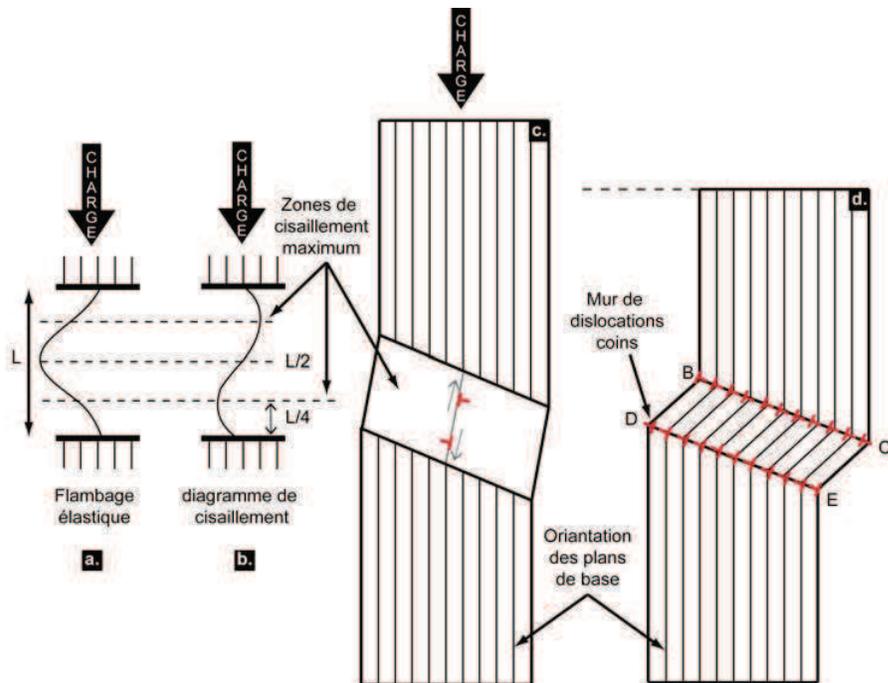


Figure I.18 – Étapes de formation d'une KB, d'après le modèle de HESS et BARRETT. D'après [66].

Modèle de FRANK et STROH :

Le modèle de HESS et BARRETT souffre néanmoins d'une lacune : il ne détaille pas la formation des murs de dislocations coin, entités primordiales de leur modèle.

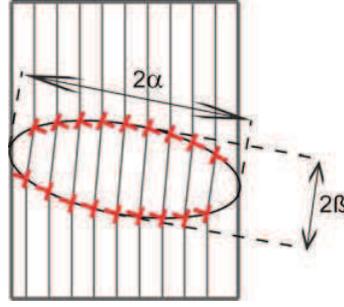


Figure I.19 – KB sous-critique : paires de dislocations assemblées suivant un contour elliptique. D'après [67].

Il a fallu attendre les années 50, pour que ce modèle soit affiné par FRANK et STROH [67].

Dans le cas d'un cristal simple, FRANK et STROH calculent la force \mathcal{F} d'attraction entre les deux murs de dislocations. Elle se met sous la forme, par unité de longueur le long des lignes de dislocations [67] :

$$\mathcal{F} = \frac{Gb^2(2\beta) \ln(\alpha/\beta)}{\pi(1-\nu)D^2} \quad (\text{I.4})$$

où D : distance entre les dislocations suivant 2α ; $\alpha \gg \beta$; ν : coefficient de POISSON ; G : module de cisaillement ; b : vecteur de BURGERS.

À l'équilibre sous contrainte, l'attraction entre ces murs devient très élevée au niveau de leurs extrémités. FRANK et STROH supposent que les paires de dislocations coin de signes opposés s'arrangent en ellipse de grand axe 2α et de petit axe 2β (cf. figure I.19), tels que [67] :

$$2\beta = \frac{2\alpha(1-\nu)}{G\gamma} \tau \quad (\text{I.5})$$

Avec τ , la contrainte de cisaillement appliquée, et γ l'angle du *kink*.

Cette structure métastable peut soit croître par la production de paires de dislocations de vecteurs de BURGERS opposés au niveau de ses extrémités (mode 2), soit rétrécir par l'annihilation des dislocations. FRANK et STROH traduisent cette

condition, par une valeur critique τ_c de la contrainte de cisaillement [67] :

$$\tau_c = \sqrt{\frac{4bG^2\gamma_c}{(2\alpha)\pi^2(1-\nu)^2} \ln\left(\frac{b}{\gamma_c r}\right)} \quad (\text{I.6})$$

Où r est lié à l'énergie de cœur des dislocations et est du même ordre de grandeur que le vecteur de BURGERS b . γ_c , quant à lui, est l'angle critique de *kink* et il se met sous la forme [67] :

$$\gamma_c = \frac{b}{D} \approx \frac{3\sqrt{3}(1-\nu)}{2G} \tau_{loc} \quad (\text{I.7})$$

Où τ_{loc} est la contrainte locale de cisaillement nécessaire pour former les paires de dislocations. En prenant $\tau_{loc} \sim G/30$ et $\nu = 0,2$, on obtient $\gamma_c \approx 2,6^\circ$.

L'arrangement des dislocations en mur est une configuration de basse énergie. STROH a également montré [68] que si un mur est forcé à se diviser (cf. figure I.20), la contrainte entre ses deux nouvelles extrémités sera suffisante pour ouvrir une fissure astreinte à se propager perpendiculairement à ce mur.

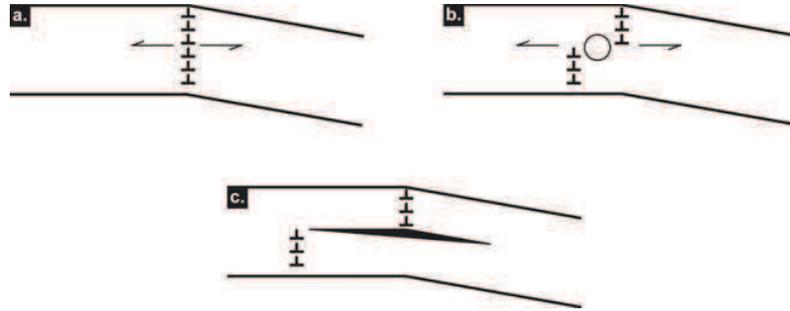


Figure I.20 – Nucléation d'une fissure perpendiculaire à un mur de dislocations soumis à une contrainte de cisaillement [68].

I.5.3 Comportement élastique non linéaire

I.5.3.1 Compression cyclée

Lorsque que certains matériaux (tels que les phases MAX, graphite, mica...) sont soumis à des essais de compression cyclés, leur courbe de déformation présente des cycles ouverts et réversibles (cf. figure I.21). BARSOU *et al.* ont mis en évidence [69] deux types de comportements. Dans le type I, les cycles ouverts et réversibles

se superposent dès la première charge-décharge (cf. figure I.21.a), alors que dans le type II les cycles deviennent réversibles après une étape de déformation permanente (cf. figure I.21.b). La réponse des phases MAX est du type I, alors que celle du graphite est du type II. Pour le moment les raisons de ces différences ne sont pas encore connues, mais BARSOU *et al.* [69] supposent qu'elles proviendraient d'une facilité à la délamination et/ou d'une faiblesse plus importante des joints de grains pour les matériaux du type II. Quoiqu'il en soit, ces hystérèses sont dépendantes de la taille des grains (elles sont plus ouvertes pour des échantillons à gros grains) et sont généralement attribuées à une dissipation d'énergie provenant d'un mouvement de dislocations. Elles sont également observées à l'échelle du grain lors d'essais de nanoindentation [21, 55, 70–75].

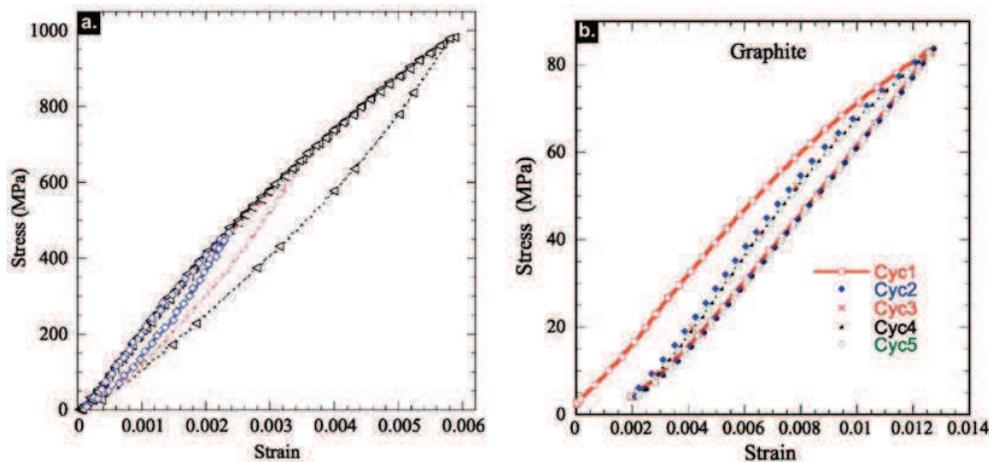


Figure I.21 – Courbes de déformation de matériaux KNE a) type I : Ti_3SiC_2 ; b) type II : graphite [69].

I.5.3.2 Modèle de BARSOU

Incipient Kink Band :

En adaptant les travaux de FRANK et STROH [67] dans le cas d'un échantillon polycristallin, BARSOU *et al.* expliquent ces hystérèses par le mécanisme d'*Incipient Kink Band* (IKB) [76]. Une IKB se compose de multiples boucles de dislocations dans des plans de base parallèles et s'arrangeant en ellipsoïde (cf. figure I.22). Une IKB est alors une KB dont les frontières ne sont pas dissociées en murs mobiles.

En première approximation, chaque boucle de dislocation est carrée et possède deux côtés purement coin de longueur $2\beta_x$ et deux autres purement vis de longueur $2\beta_y$ (cf. figure I.22). Ces boucles de dislocations restent « ouvertes » quand la charge est appliquée, mais elles s’annihilent si cette dernière est enlevée. Les IKB peuvent alors être qualifiées de mécanismes « plastiques réversibles » [77].

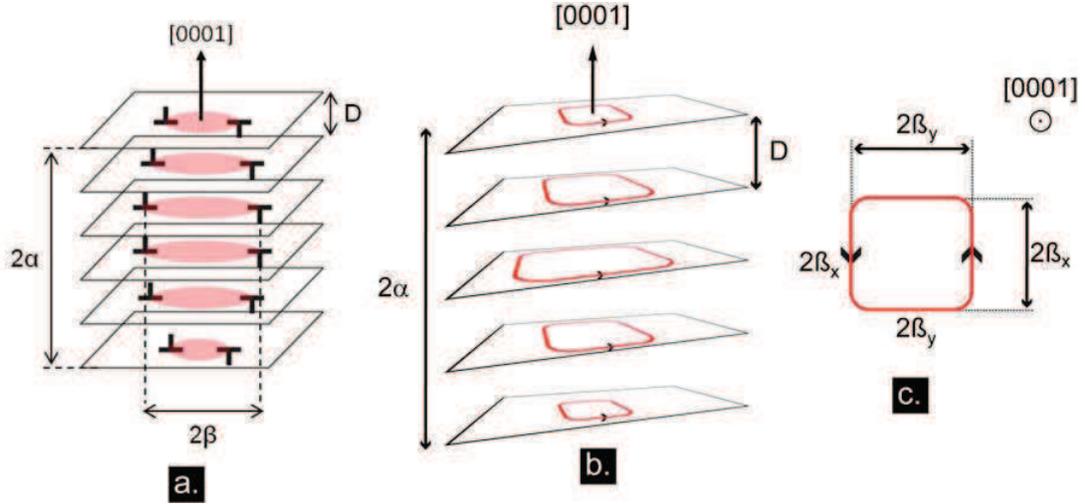


Figure I.22 – Schémas d’une IKB de forme ellipsoïde et des boucles carrées de dislocation. D’après [22].

Le processus d’IKB suppose deux étapes : une première étape de nucléation, et une seconde de croissance. L’état initial du modèle de BARSOU *et al.* comprend, ainsi, un nucléus d’IKB de dimensions 2α , $2\beta_{x,c}$ et $2\beta_{y,c}$ telles que [77] :

$$2\beta_{x,c} \approx \frac{2\alpha(1-\nu)\sigma_c}{G\gamma_c \mathcal{M}} \quad ; \quad 2\beta_{y,c} \approx \frac{2\alpha\sigma_c}{G\gamma_c \mathcal{M}} \quad (\text{I.8})$$

Où le paramètre \mathcal{M} est le facteur de TAYLOR reliant τ_c avec la contrainte axiale critique σ_c à l’échelle du polycristal.

Famille *Kinking Nonlinear Elastic* :

Selon BARSOU *et al.*, de nombreux matériaux autres que les phases MAX (graphite [21], saphir [74], glace [78], mica [71], magnésium [79]...) adopteraient ce mécanisme. Ils sont regroupés sous le terme de matériaux *Kinking Nonlinear Elastic* (KNE). Dans ces matériaux, aucune déformation plastique permanente n’est obser-

vée à faible charge, et leur courbe de déformation présente des cycles ouverts qui proviennent d'une dissipation d'énergie, qui aurait pour origine la formation d'IKB et de KB. Selon BARSOU *et al.*, pour qu'un matériau appartienne au groupe des KNE, il doit *seulement* présenter un comportement plastique anisotrope [76]. En ce qui concerne les matériaux à maille hexagonale, le critère le plus commode est d'évaluer le rapport c/a : ceux qui ont un rapport $c/a > 1,4$ sont généralement des KNE [77].

Description des cycles d'hystérésis :

La déformation des matériaux KNE produit des cycles d'hystérésis que BARSOU *et al.* schématisent dans la figure I.23.

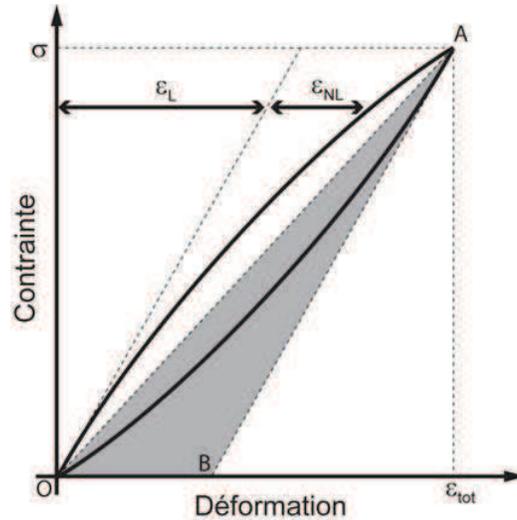


Figure I.23 – Modélisation d'une courbe de déformation d'un KNE. D'après [69].

Si l'échantillon est chargé jusqu'à une contrainte σ , il subira une déformation totale ε_{tot} . BARSOU *et al.* décomposent ε_{tot} en deux parties : une première déformation non-linéaire (ε_{NL}) et une seconde linéaire (ε_L). Cette dernière est calculée à partir de la loi de HOOKE ($\varepsilon_L = \sigma/E$ avec E , le module d'YOUNG). La déformation non-linéaire ε_{NL} prend alors la forme [77] :

$$\varepsilon_{NL} = \varepsilon_{tot} - \frac{\sigma}{E} = \varepsilon_{IKB} + \varepsilon_{DP} \tag{I.9}$$

I.I.5 Mécanismes de déformation des phases MAX

BARSOUM *et al.* séparent également la déformation non-linéaire ε_{NL} en deux parties : une provenant de la formation des IKB (ε_{IKB}) et une autre provenant des empilements de dislocations (ε_{DP}). Puisque les dislocations sont observées confinées dans les plans de base, ils supposent aussi que ε_{IKB} et ε_{DP} sont totalement réversibles [69, 77].

L'énergie totale de déformation emmagasinée U_{tot} est définie comme l'énergie mécanique totale entrant dans le système durant la charge moins celle dissipée par les frottements internes provenant du mouvement des dislocations. Elle s'écrit sous la forme [77] :

$$U_{tot} = W - \frac{W_d}{2} = U_L + U_{NL} = U_L + U_{IKB} + U_{DP} \quad (\text{I.10})$$

Où

- W : énergie mécanique totale entrant dans le système (aire totale sous la courbe de déformation, cf. figure I.23)
- W_d : énergie dissipée dans un cycle charge-décharge (aire dans le cycle OAO)
- U_L : énergie stockée de la partie d'élasticité linéaire (aire dans le triangle $BA\varepsilon_{tot}$)
- U_{NL} : énergie non-linéaire stockée (aire du triangle OAB)
- U_{IKB} : énergie stockée provenant des IKB
- U_{DP} : énergie stockée provenant des empilements de dislocations

Par conséquent, la connaissance de seulement quatre paramètres (σ , ε_{NL} , W_d et U_{NL}) permet à BARSOUM *et al.* de décrire complètement les hystérèses des KNE.

Déformation non-linéaire des IKB :

En s'appuyant sur l'article de FRANK et STROH [67] et sur leurs résultats expérimentaux [80], BARSOUM *et al.* supposent que les KNE accommodent la déformation non-linéaire par l'augmentation du rayon β des IKBs telle que [77] : si $\sigma > \sigma_t$

$$\beta_x - \beta_{x,c} = \frac{\alpha(1-\nu)}{G\gamma_c} \frac{\sigma - \sigma_t}{\mathcal{M}} \quad ; \quad \beta_y - \beta_{y,c} = \frac{\alpha}{G\gamma_c} \frac{\sigma - \sigma_t}{\mathcal{M}} \quad (\text{I.11})$$

Chapitre I. Bibliographie

Avec σ_t contrainte critique effectivement appliquée sur l'échantillon polycristallin. Elle est supposée être égale à σ_c [77].

La croissance d'une IKB provoque l'apparition d'une déformation non-linéaire (ε_{IKB}) supposée être de la forme [77] :

$$\varepsilon_{IKB} = \frac{\Delta V N_k \gamma_c}{K} \quad (\text{I.12})$$

Où ΔV représente la variation de volume d'une IKB et N_k le nombre de ces IKB par unité de volume ; K est le facteur reliant la déformation volumique due aux IKB avec la déformation axiale le long de l'axe de compression.

La variation ΔV de volume d'une IKB de dimensions 2α , $2\beta_x$ et $2\beta_y$ peut, quant à elle, se mettre sous la forme [77] :

$$\Delta V = \frac{4}{3}\pi\alpha(\beta_x\beta_y - \beta_{x,c}\beta_{y,c}) \quad (\text{I.13})$$

En combinant les équations I.11, I.12 et I.13, ε_{IKB} s'écrit [77] :

$$\varepsilon_{IKB} = \frac{4\pi(1-\nu)N_k\alpha^3}{3KG^2\gamma_c\mathcal{M}^2} (\sigma^2 - \sigma_t^2) = m_1 (\sigma^2 - \sigma_t^2) \quad (\text{I.14})$$

Cette dernière équation permet de déduire que l'énergie emmagasinée U_{IKB} par la formation des IKB s'écrit [77] :

$$\begin{aligned} U_{IKB} &= \frac{1}{2}\sigma\varepsilon_{IKB} = \sqrt{\frac{3KG^2\gamma_c\mathcal{M}^2}{16\pi(1-\nu)N_k\alpha^3}\varepsilon_{IKB}^3 + \frac{1}{4}\sigma_t^2\varepsilon_{IKB}^2} \\ &= \sqrt{m_2^2\varepsilon_{IKB}^3 + \frac{1}{4}\sigma_t^2\varepsilon_{IKB}^2} \\ &\sim m_2\varepsilon_{IKB}^{3/2} \end{aligned} \quad (\text{I.15})$$

Déformation non-linéaire des empilements de dislocations :

Le nombre p de dislocations dans un empilement de longueur ℓ est donné par [37] :

$$p \approx \frac{\pi\ell\tau}{Gb} \quad (\text{I.16})$$

I.I.5 Mécanismes de déformation des phases MAX

La présence de N_{DP} empilements par unité de volume crée une déformation de [69] :

$$\varepsilon_{DP} = pN_{DP}\ell^2b \quad (\text{I.17})$$

En supposant que l'énergie pour produire une boucle de dislocation par unité de longueur de ligne est $\approx Gb^2/2$, il s'ensuit que [69] :

$$U_{DP} = \frac{\pi Gb}{2\ell}\varepsilon_{DP} \quad (\text{I.18})$$

À partir de leurs résultats expérimentaux [69, 77], BARSOU *et al.* font l'hypothèse que la contribution des empilements de dislocations à la déformation non-linéaire ε_{NL} et à la l'énergie stockée non-linéaire U_{NL} peuvent être négligées devant celle des IKB.

Énergie dissipée :

L'énergie dissipée W_d par unité de volume, par cycle provient essentiellement des frottements de dislocations lors de la croissance des IKB. Si on suppose que $N_k 2\alpha/D$ boucles de dislocations balaient chacune une aire de $2\pi(\beta_x\beta_y - \beta_{x,c}\beta_{y,c})$ et dissipent chacune une énergie Ω par unité d'aire, alors W_d s'écrit [77] : (avec $D = b/\gamma_c$)

$$\begin{aligned} W_d &= N_k \frac{2\alpha}{D} 2\pi(\beta_x\beta_y - \beta_{x,c}\beta_{y,c})\Omega \\ &= \frac{4\pi(1-\nu)N_k\alpha^3}{G^2\gamma_c\mathcal{M}^2} \frac{\Omega}{b} (\sigma^2 - \sigma_t^2) \\ &= m_3 (\sigma^2 - \sigma_t^2) \end{aligned} \quad (\text{I.19})$$

Action de la température :

L'action de la température (au-delà de la transition fragile-ductile) modifie l'allure des cycles ouverts et réversibles décrits dans la partie précédente [22, 52]. La réponse est en effet fortement dépendante de la vitesse de déformation, et les cycles sont moins ouverts au fur et à mesure que leur nombre augmente. Il est aussi remarqué que les pentes initiales des courbes de déformation se rapprochent de plus en plus

vers celle donnée par l'élasticité linéaire [22]. BARSOU *et al.* expliquent ainsi ce durcissement cyclé par la réduction du domaine offert aux IKB (réduction de α dans l'équation I.6). Lors du premier cycle, des murs mobiles de dislocations sont produits. Grâce à la température (voire aussi à une contrainte appliquée forte), les nouvelles IKB produites ne peuvent s'étendre que dans un domaine réduit et délimité par les deux premiers murs. En d'autres termes, la principale raison invoquée à l'origine de ce durcissement cyclé est la transformation des IKB en KB réduisant ainsi le volume alloué à la formation de nouvelles IKB [22, 52].

Confrontation du modèle d'IKB avec les résultats expérimentaux :

À partir des courbes de déformation cyclée, comme celle de la figure I.23, quatre paramètres peuvent être extraits : σ , ε_{NL} , W_d et U_{NL} .

Comme $N_k \alpha^3$ ne dépend pas de la contrainte σ [69, 77], le modèle d'IKB proposé par BARSOU *et al.* est alors en accord avec l'expérience, lorsque les courbes $\varepsilon_{NL} \approx \varepsilon_{IKB} = f(\sigma^2)$, $U_{NL} \approx U_{IKB} = f(\varepsilon_{IKB}^{3/2})$ et $W_d = f(\sigma^2)$ sont des droites (cf figure I.24).

I.6 Bibliographie sur le Ti_2AlN

Dans cette thèse, nous nous sommes essentiellement concentrés sur la phase MAX Ti_2AlN . C'est la raison pour laquelle cette partie résume la bibliographie sur ce matériau.

I.6.1 Synthèse du Ti_2AlN

JEITSCHKO *et al.* ont été les premiers à synthétiser par compression à chaud et à caractériser le Ti_2AlN dans le début des années soixante [3]. Les paramètres de maille qu'ils ont trouvés sont $a = 2,99 \text{ \AA}$ et $c = 13,61 \text{ \AA}$ ($c/a = 4,54$). Ils se sont également questionnés sur un déficit possible en azote donnant plutôt la phase $\text{Ti}_2\text{AlN}_{1-\zeta}$. Quelques années plus tard IVCHENKO *et al.* [82–84] ont réussi à synthétiser par compression à chaud des échantillons de Ti_2AlN , Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 denses à

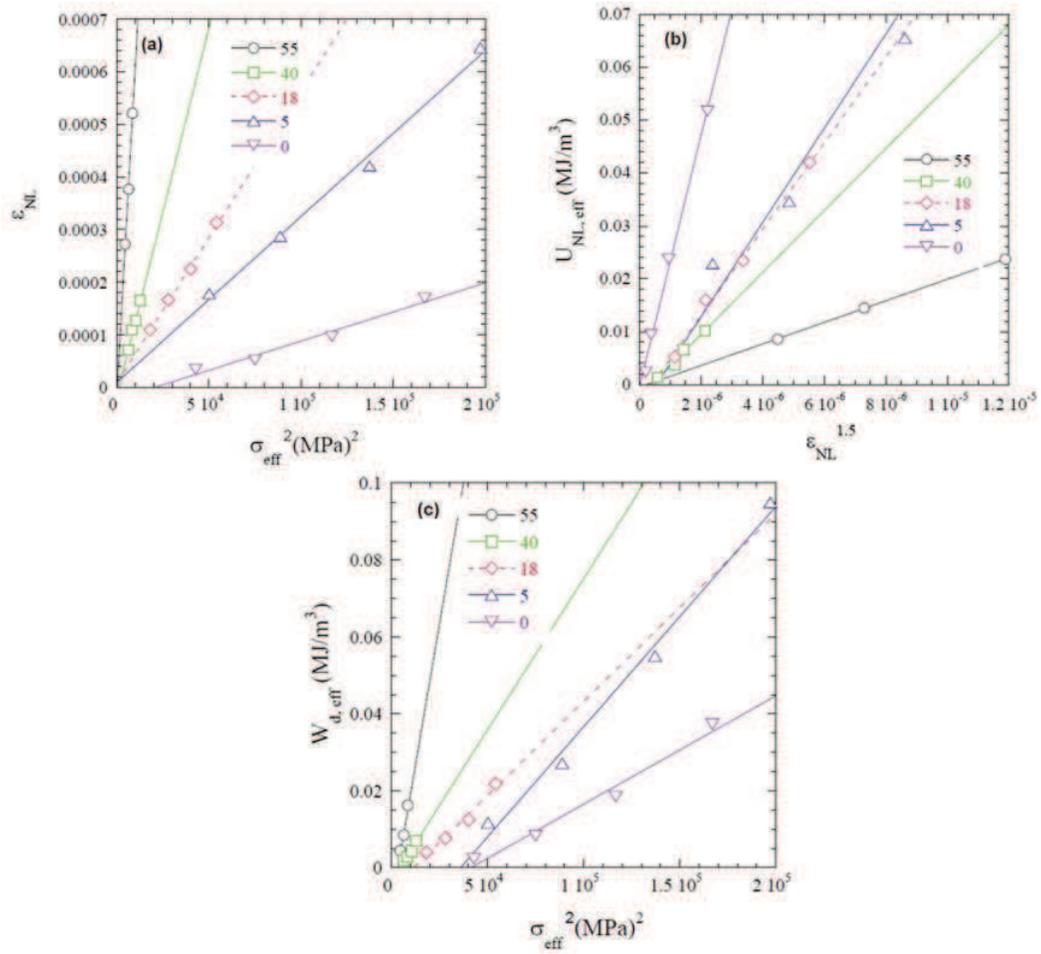


Figure I.24 – Courbes **a.** $\epsilon_{NL} = f(\sigma^2)$; **b.** $U_{NL} = f(\epsilon_{IKB}^{3/2})$; **c.** $W_d = f(\sigma^2)$ pour des échantillons de Ti_3SiC_2 de porosités différentes (0, 5, 18, 40 et 55 %) [81].

environ 92 %. Ils ont donc étudié quelques unes de leurs propriétés. Cependant leurs résultats doivent être pris avec précautions, puisque leurs échantillons n'étaient pas purs. Ils contenaient en effet du TiC, TiN et du Al_4C_3 . Ils ont mesuré par exemple des microduretés de l'ordre de 20 GPa, qui sont nettement supérieures aux valeurs couramment obtenues (3,5 GPa pour le Ti_2AlN [85]). Enfin plus récemment, des échantillons purs et denses de Ti_2AlN ont été synthétisés par BARSOU *et al.* [85] par CIC à 1 600 °C pendant 4 heures. Il est important de noter également qu'aucune vérification de la stœchiométrie de l'azote n'a été réalisée.

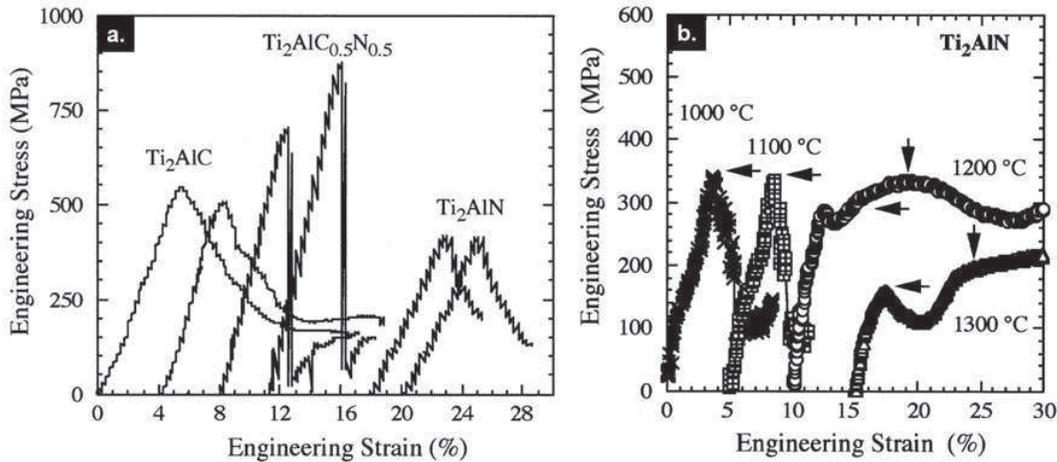


Figure I.25 – Courbes de déformation du Ti_2AlN ; **a.** à température ambiante; **b.** à différentes températures [86]. Les courbes ont été décalées pour une meilleure lisibilité. Vitesse de déformation : $5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$.

I.6.2 Essais de compressions

BARSOU *et al.* ont réalisé des essais de compression sur le Ti_2AlN (synthétisé par CIC, pureté : 96 %) [86]. La courbe de déformation à température ambiante est visible dans la figure I.25.a. Celle-ci présente une partie élastique suivie par le début d'une partie plastique avec une contrainte à la rupture de 381 ± 26 MPa [86].

La déformation aux hautes températures est nettement plus ductile. Les courbes sont représentées dans la figure I.25.b. Ces dernières présentent typiquement quatre régimes [86] : un régime linéaire suivi par un durcissement apparent, ensuite un adoucissement et finalement un nouveau régime de durcissement. Ce dernier a été tronqué sur quelques courbes pour une meilleure lisibilité. Les flèches horizontales montrent la décroissance avec la température de la contrainte maximale atteinte au niveau du premier durcissement. Pour le moment, l'origine de ces caractéristiques reste encore inconnue [86].

I.7 Bilan

Cette revue bibliographique permet de se rendre compte que les mécanismes de déformation des phases MAX sont loin d'être entièrement compris.

Les dislocations y sont en effet encore mal connues. Malgré l'absence d'analyses détaillées, la littérature suggère qu'elles seraient toutes situées dans les plans de base et qu'elles formeraient uniquement des murs ou des empilements. Elles seraient également libres de se déplacer sans interaction entre elles. Bien évidemment l'influence des autres défauts microstructuraux ne doit être négligée.

Bien que le mécanisme d'IKB explique certains aspects de la déformation des phases MAX, il soulève également de nombreuses interrogations comme par exemple le fort coût énergétique de leur nucléation ou le mouvement totalement réversible des boucles de dislocations. À l'heure actuelle, aucune observation directe des IKB n'a été obtenue, laissant ainsi la porte ouverte à d'autres mécanismes moins gourmands en hypothèses.

Par ailleurs, une meilleure compréhension de la déformation des phases MAX doit passer par une prise en compte du caractère polycristallin de ces matériaux. La forme très particulière des grains par exemple peut influencer sur la réponse de ces matériaux. C'est pour ces raisons qu'une approche multi-échelle (macro-, méso-, micro-scopique) a été envisagée lors de cette thèse.

Les questions auxquelles nous tenterons de répondre dans cette thèse sont donc :

- Comment se déforme le polycristal de phase MAX ?
- Quelle est l'origine de la fragilité macroscopique des phases MAX ?
- Quel rôle jouent les joints de grains dans les mécanismes de déformation des phases MAX ?
- Quels sont les mécanismes élémentaires de la plasticité à l'échelle du grain ?
- Quelle est la nature des dislocations à l'origine de la plasticité dans le Ti_2AlN ? Évolue-t-elle en température ?

Chapitre II

Techniques expérimentales et élaboration des échantillons

Ce chapitre présente un résumé des différentes méthodes expérimentales utilisées pour caractériser les microstructures de nos échantillons déformés ou non. L'approche multi-échelle développée pendant ce travail se retrouve au travers des différentes techniques mises en œuvre : les essais de compression (sous pression de confinement ou *in-situ* couplés à la diffraction de neutrons) permettent d'étudier la déformation à l'échelle macroscopique. À une échelle intermédiaire ou mésoscopique, des essais de nanoindentation conventionnelle et des études par microscopies électronique à balayage et à force atomique ont été réalisés. Les échantillons déformés sont aussi étudiés à l'échelle microscopique par microscopie électronique en transmission.

II.1 Caractérisation des microstructures

II.1.1 Diffraction des rayons X

L'aspect polycristallin des matériaux se traduit par la présence d'une multitude de petits volumes monocristallins cohérents orientés de façon aléatoire. Pour une longueur d'onde λ , des ondes diffractées constructives sont attendues dans la direction $\theta_{\{hkl\}}$ pour les pics $\{hkl\}$ selon la loi de BRAGG :

$$m\lambda = 2d_{\{hkl\}} \sin \theta_{\{hkl\}} \quad (\text{II.1})$$

où

- $d_{\{hkl\}}$: distance interréticulaire des plans $\{hkl\}$
- λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X
- $2\theta_{\{hkl\}}$: angle de diffraction
- m : ordre de diffraction

La configuration de BRAGG-BRENTANO est utilisée avec un diffractomètre D8 Bruker utilisant une source de cuivre ($K_{\alpha 1} = 0,15406$ nm, $K_{\alpha 2} = 0,15444$ nm), ce qui permet d'obtenir un diffractogramme donnant l'intensité en fonction de 2θ .

La méthode d'ajustement des pics de diffraction la plus simple consiste à obtenir les paramètres optimaux des fonctions Gaussiennes (ou Lorentziennes...) permettant de reproduire l'allure de chaque pic. Par son traitement indépendant de chaque pic, cette méthode ne tient pas compte du diffractogramme dans sa globalité : les différences entre les intensités sont écartées par exemple. C'est pourquoi, un ajustement par la méthode de RIETVELD [87, 88] peut être parfois préférable. Le point essentiel de cette technique peut se résumer par l'utilisation simultanée de tous les paramètres (paramètres instrumentaux, phases secondaires...) pouvant influencer sur l'allure du diffractogramme. La procédure d'affinement, assez complexe, se fait automatiquement avec le logiciel MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) [89].

II.1.2 Microscopie électronique à balayage et analyse chimique par EDX

Le principe du microscope électronique à balayage (MEB) consiste à scanner une surface à l'aide d'un faisceau d'électrons focalisé. Les signaux recueillis (électrons secondaires et rétro-diffusés, rayons X) formant les images, proviennent des interactions entre les électrons incidents et les atomes de la sous-surface situés dans la « poire » d'interaction. Le microscope utilisé est un Jeol 5600LV et les images ont été analysées avec le logiciel *ImageJ* [90]. Ce microscope est également muni d'un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) permettant d'analyser quantitativement la composition des sous-surfaces. Cependant, cette technique ne permet pas d'obtenir une quantification des éléments légers tels que l'azote.

II.1.3 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est basée sur la mesure des forces entre la surface étudiée et une pointe à l'extrémité d'un bras de levier.

Les forces d'interaction entre la surface et le cantilever modifient la déflexion du bras de levier que l'on peut mesurer via la déviation d'un faisceau laser réfléchi sur son extrémité.

Les images AFM ont été réalisées en mode dynamique. Ce mode consiste à faire osciller la pointe à une fréquence proche de celle de résonance, au voisinage de la surface. L'excitation est créée par une petite céramique piézoélectrique à l'extrémité du bras de levier opposée à la pointe. La pointe vient donc au contact de la surface par intermittence. L'asservissement ne se fait pas sur la déflexion du cantilever, mais sur l'amplitude des oscillations, modifiée par la topographie de la surface. On fixe donc une valeur de consigne que l'asservissement retrouve en ajustant l'altitude du piézoélectrique z . La qualité des images obtenues dépend de celle de l'asservissement, si bien qu'un bon réglage des gains (intégral et proportionnel) est essentiel. En ce qui concerne les modes d'acquisition, deux images en simultané sont visualisées. La première, de topographie donne simplement la tension du piézoélectrique (dépendant de son altitude z) en fonction de sa position xy . Une seconde image, appelée image d'erreur, donne les variations instantanées de l'amplitude au cours de l'asservissement, mais ne donne aucune information en z . Son intérêt est d'accentuer les contrastes sur les brusques variations de relief (similaires à la dérivée de l'image topographique). Les images sont par la suite analysées à l'aide du logiciel de traitement d'images WSxM [91].

II.1.4 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est l'une des principales techniques d'étude des mécanismes de déformation des matériaux par l'analyse des différents défauts microstructuraux. Le microscope utilisé est un Philips CM20 fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV. Les échantillons sont placés dans un porte-objet dit « *double tilt* » offrant une large gamme d'inclinaisons ($X = \pm 45^\circ$;

$Y = \pm 30^\circ$).

Le contraste en faisceau faible en deux ondes permet l'observation fine des dislocations. La détermination du vecteur de BURGERS des dislocations est obtenue par la condition d'extinction. Considérons une dislocation mixte ; son vecteur de BURGERS est noté \vec{b} et \vec{u} un vecteur unitaire de sa ligne. La condition d'extinction de cette dislocation est alors : (\vec{g} , un vecteur de diffraction)

$$\vec{g} \cdot \vec{b} = 0 \quad ; \quad \vec{g} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{u}) = 0 \quad (\text{II.2})$$

Grâce au porte-objet *double tilt*, l'échantillon est orienté afin d'obtenir deux vecteurs de diffraction \vec{g} (condition nécessaire et suffisante) qui éteignent la dislocation observée. L'équation II.2 permet alors d'en déduire son vecteur de BURGERS \vec{b} .

La direction \vec{u} de la ligne de dislocation est définie comme l'intersection des plans non parallèles qui la contiennent. Ces derniers peuvent être déterminés à partir de l'observation de la dislocation dans différentes orientations de la lame mince.

II.2 Essais de déformation

II.2.1 Compression à température et pression ambiantes

Des essais de compression à température et pression ambiantes ont été réalisés à l'aide du dispositif Instron schématisé dans la figure II.1. Le montage présente deux tiges coaxiales cylindriques. La première est fixée sur la cellule de force alors que la deuxième est assujettie à la traverse mobile assurant la compression. L'échantillon est, quant à lui, placé verticalement entre deux plaquettes d'alumine ou de titane-aluminium-vanadium (TA6V), matériaux possédant une limite d'élasticité très élevée. Ces dernières évitent toute indentation du montage. La déformation de l'éprouvette est mesurée à l'aide de deux capteurs inductifs via deux tiges en alumine positionnées au-dessus et au-dessous des extrémités de l'échantillon. La résolution en déplacement de ce dispositif est de 1 μm et la limite de la cellule de force est de 5 000 N. Les essais de déformation ont été réalisés à des vitesses de l'ordre

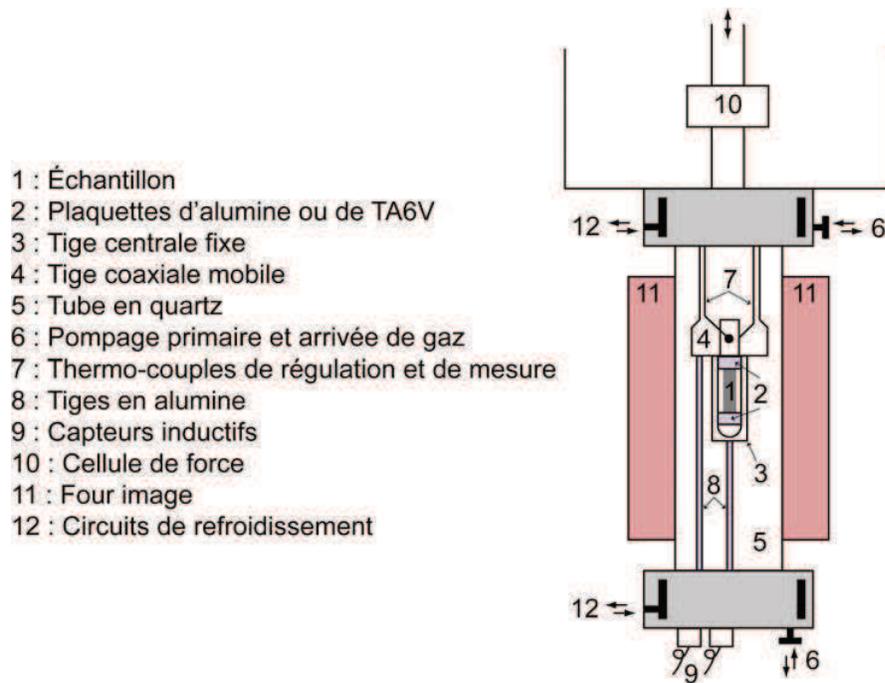


Figure II.1 – Schéma du montage de compression.

de $7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, et le dispositif informatique donne accès aux courbes contrainte-déformation $\sigma = f(\varepsilon)$. Il est à noter que le montage possède également un four image sous atmosphère contrôlée pouvant atteindre des températures de 1 200 K.

II.2.2 Compression sous pression de confinement

Initialement conçue pour reproduire les conditions extrêmes (pression et température) de déformation des roches dans le manteau terrestre, la machine de PATERSON permet de réaliser la déformation uniaxiale d'un échantillon sous confinement gazeux à différentes températures [92].

II.2.2.1 Description de la machine

La photo II.2 présente la machine de PATERSON utilisée. L'agencement des différentes parties de la presse est illustré dans la figure II.3. Cette dernière est constituée d'une enceinte haute pression monobloc pressurisée à l'argon pouvant atteindre une pression maximale de 600 MPa. Le four est capable, quant à lui, de fournir une tem-

Chapitre II. Techniques expérimentales et élaboration des échantillons

température de 1400 K. L'échantillon est monté dans une colonne porte-échantillon, constituée d'un assemblage de pistons en alumine et zirconne enfermés dans une jaquette (cf. figure II.3). En dessous du four, sous pression, se situent le capteur de déplacement ainsi que la cellule de mesure interne qui donne accès à la force axiale appliquée sur l'échantillon pouvant atteindre 100 kN. Les vitesses de déformation sont comprises entre $5 \cdot 10^{-2}$ et $500 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.



Figure II.2 – Machine de PATERSON : allure générale et enceinte de confinement.

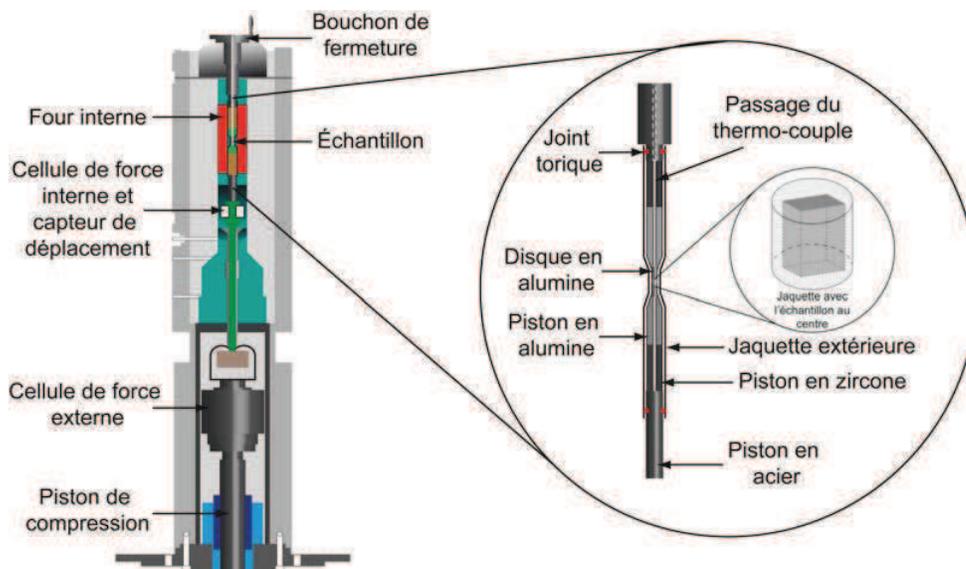


Figure II.3 – Schéma de coupe de l'enceinte de confinement et colonne de l'échantillon.

II.2.2.2 Préparation et mise en place des échantillons

Les échantillons sont taillés en forme parallélépipédique pour des raisons de facilité d'usinage ; si bien que pour respecter la symétrie cylindrique du montage, ils ont été insérés dans des jaquettes cylindriques d'aluminium ou de fer recristallisées par recuit (cf. figure II.3). Toutes les faces des échantillons ont été polies mécaniquement. Néanmoins pour l'une d'entre elles, il a été poussé jusqu'au polissage mécano-chimique afin de permettre une observation en AFM et en MEB de la surface déformée. De part et d'autre de l'échantillon, on trouve deux pistons en alumine et deux en zircone. L'assemblage final est inséré dans une jaquette extérieure en fer recuit. À chaque extrémité de la jaquette s'emboîte un autre piston qui ferme hermétiquement l'assemblage. Outre le transfert de la charge appliquée, les pistons en alumine qui sont au contact de l'échantillon par l'intermédiaire de deux disques en alumine, servent aussi à garantir une bonne homogénéité de la température ; quant aux pistons en zircone, leur rôle consiste aussi à limiter la conduction de la chaleur aux extrémités. Dans la partie supérieure de l'assemblage un isolant thermique est placé autour de la jaquette de fer. Dans cette même partie, les pistons sont percés d'un trou axial, ce qui permet de placer le capteur de température près de l'échantillon. Une fois cet assemblage terminé, on peut le placer dans l'enceinte. Cette dernière doit être hermétiquement fermée et la mise sous pression peut commencer. Cette opération se déroule en deux étapes :

1. remplissage de l'enceinte par transfert de gaz depuis une bouteille d'argon jusqu'à une pression de 110–120 MPa
2. pressurisation du gaz par l'intermédiaire d'un piston interne (*intensifier*) jusqu'à la pression de l'essai (< 600 MPa)

De nombreux capteurs de fuites sont disposés le long de la colonne et de nombreuses sécurités (blocage des portes, blindage de l'installation) sont présentes de façon à détecter toute fuite.

II.2.2.3 Obtention des résultats

Le système d'enregistrement numérique de la machine PATERSON nous permet d'accéder à la courbe $\sigma = f(\varepsilon)$, où σ est la contrainte appliquée sur l'assemblage et ε sa déformation. Les courbes brutes force appliquée en fonction du temps $F(t)$ sont converties en courbes contrainte-déformation $\sigma(\varepsilon)$ où $\sigma = F/S_0$ (σ : contrainte en MPa; F : force en N; S_0 : section initiale en mm²) et $\varepsilon = 100(l_0 - l)/l_0$ (ε : déformation en %; l_0 : longueur de l'échantillon avant déformation; l : longueur de l'échantillon au cours de la déformation).

L'assemblage placé dans l'enceinte est constitué de l'échantillon et d'une jaquette d'aluminium ou de fer. Par conséquent le signal recueilli correspond à la déformation de l'ensemble {échantillon + jaquette}. De ce fait une déconvolution des données doit être envisagée afin d'extraire le signal de notre éprouvette.

Loi des mélanges :

Pour extraire le signal de l'éprouvette, une loi des mélanges doit être envisagée, puisqu'il s'agit d'une iso-déformation (deux phases en parallèle) entre la jaquette et l'éprouvette ($\varepsilon_{MAX} = \varepsilon_{jaq}$) [93] :

$$\sigma_{MAX+jaq} = \chi_{jaq}\sigma_{jaq} + \chi_{MAX}\sigma_{MAX} \quad (\text{II.3})$$

où $\sigma_{MAX+jaq}$ est la contrainte subie par le système {échantillon + jaquette} et mesurée expérimentalement; χ_{jaq} : fraction volumique de la jaquette dans le système {échantillon + jaquette}; σ_{jaq} : contrainte subie par la jaquette; χ_{MAX} : fraction volumique de l'échantillon dans le système {échantillon + jaquette}; σ_{MAX} : contrainte subie par l'échantillon.

Les deux inconnues dans l'équation II.3 sont σ_{jaq} , qui est déterminée en déformant un cylindre du même matériau que la jaquette dans les mêmes conditions (température, pression), et σ_{MAX} . L'équation II.3 permet ainsi d'extraire le signal de l'échantillon σ_{MAX} :

$$\sigma_{MAX} = \frac{\sigma_{MAX+jaq} - \chi_{jaq}\sigma_{jaq}}{\chi_{MAX}} \quad (\text{II.4})$$

Déformation de la jaquette :

Pour déterminer complètement le signal de l'éprouvette, il faut déformer un cylindre du même matériau que la jaquette dans les mêmes conditions. Un exemple d'une courbe de déformation $\sigma_{jaq} = f(\varepsilon_{jaq})$ est présentée sur la figure II.4 dans le cas d'une jaquette en aluminium. Un ajustement est effectué sur cette courbe pour obtenir la valeur de σ_{jaq} pour tout ε , donnant ainsi uniquement accès à la courbe de $\sigma_{MAX} = f(\varepsilon_{MAX})$ d'après la formule II.4. Les valeurs de χ_{MAX} et χ_{jaq} sont calculées au vu des dimensions de l'échantillon et de la jaquette.

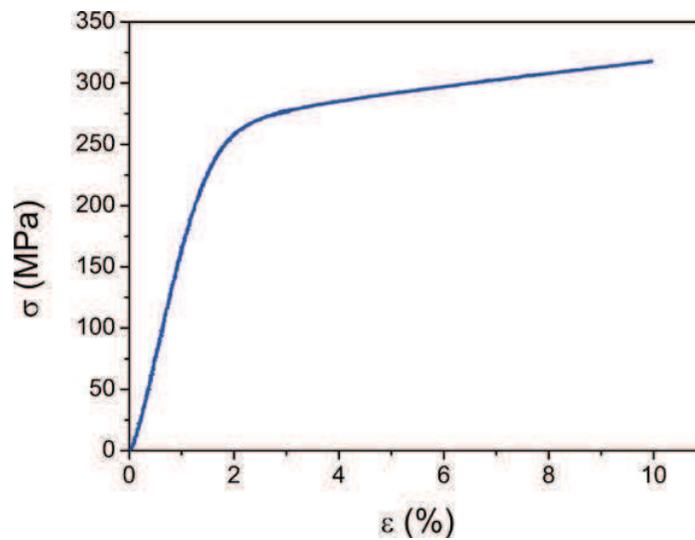


Figure II.4 – Courbe de déformation à température ambiante du cylindre d'aluminium non recuit ($CP = 330$ MPa)

II.2.3 Compression *in-situ* couplée à la diffraction neutronique

Le dispositif expérimental utilisé est le diffractomètre à temps de vol de neutrons POLDI (*Pulse OverLap time-of-flight Diffractometer* [94, 95]) de la source à spallation SINQ à l'Institut Paul SCHERRER (PSI-Villigen, Suisse). Le fort pouvoir pénétrant des neutrons (de l'ordre de 10 mm) en fait un instrument de choix dans l'étude des mécanismes de déformation des matériaux massifs.

II.2.3.1 Diffraction de neutrons

Suivi de la déformation grâce à la diffraction :

Dans un matériau contraint, les variations des distances interréticulaires rendent compte des déformations élastiques au sein du matériau. En considérant $d_{\{hkl\}}^0$ et $d_{\{hkl\}}$ comme les distances interréticulaires respectivement sans contrainte et avec contrainte pour une famille de grains $\{hkl\}$, sa déformation élastique $\varepsilon_{\{hkl\}}$ est donnée par :

$$\varepsilon_{\{hkl\}} = \frac{d_{\{hkl\}} - d_{\{hkl\}}^0}{d_{\{hkl\}}^0} = \frac{\Delta d_{\{hkl\}}}{d_{\{hkl\}}^0} \quad (\text{II.5})$$

De plus, cette famille $\{hkl\}$ entraîne des interférences constructives dans la direction $\theta_{\{hkl\}}$ entre les ondes diffractées selon la loi de BRAGG II.1 :

$$2d_{\{hkl\}} \sin \theta_{\{hkl\}} = m\lambda$$

Dans une expérience de diffraction, un pic $\{hkl\}$ est caractérisé par sa position $d_{\{hkl\}}$, sa largeur à mi-hauteur $w_{\{hkl\}}$ et son intensité $I_{\{hkl\}}$. La position du pic permet donc de suivre la déformation élastique de la famille $\{hkl\}$. Les écarts à la loi de BRAGG ($s_{\{hkl\}}$) sont visibles au travers de sa largeur à mi-hauteur. Ils proviennent soit d'une variation de la taille des grains soit de l'apparition de déformations hétérogènes du réseau cristallin. Lorsque la taille des grains reste constante durant les essais, seules les déformations hétérogènes participent aux écarts à la loi de BRAGG, et leur composante principale est généralement considérée comme associée à la présence des dislocations. Par conséquent une augmentation de $w_{\{hkl\}}$ correspond à une augmentation de la densité de dislocations. L'intensité $I_{\{hkl\}}$ peut être utilisée pour analyser la texture de l'échantillon.

Grâce à la sélectivité de la diffraction, les mécanismes de déformation de l'échantillon peuvent être étudiés au moyen des variations de la déformation élastique $\varepsilon_{\{hkl\}}$ (d'après l'équation II.5) en fonction de la contrainte appliquée σ pour chaque famille de grains $\{hkl\}$ diffractante (cf. figure II.5). Dans un échantillon polycristallin soumis à une déformation, les grains n'atteignent pas leur régime plastique pour la même contrainte appliquée. Suivant leur orientation vis à vis de l'axe de

déformation, ils sont qualifiés de « mous » (plastifient en premier) ou de « durs ». Leur déformation élastique $\varepsilon_{\{hki l\}}$ (obtenue par diffraction) va varier suivant plusieurs stades en fonction de la contrainte appliquée σ (sur l'échantillon). Les deux premiers sont illustrés dans la figure II.5 :

- Premier stade : les grains mou et dur se déforment élastiquement si bien que la variation de $\varepsilon_{\{hki l\}} = f(\sigma)$ est linéaire pour tous les grains.
- Deuxième stade : à partir d'une certaine valeur de σ , le grain mou commence à entrer dans son régime plastique, ce qui se traduit par une diminution de la valeur absolue de la pente $|\frac{d\varepsilon_{\{hki l\}}}{d\sigma}|$. En parallèle, une augmentation de la valeur absolue de la pente est observée pour le grain le plus dur. Ce comportement est le signe d'un transfert de la charge entre le grain le plus mou (qui est dans son régime plastique) vers le grain le plus dur qui continue à se déformer élastiquement.

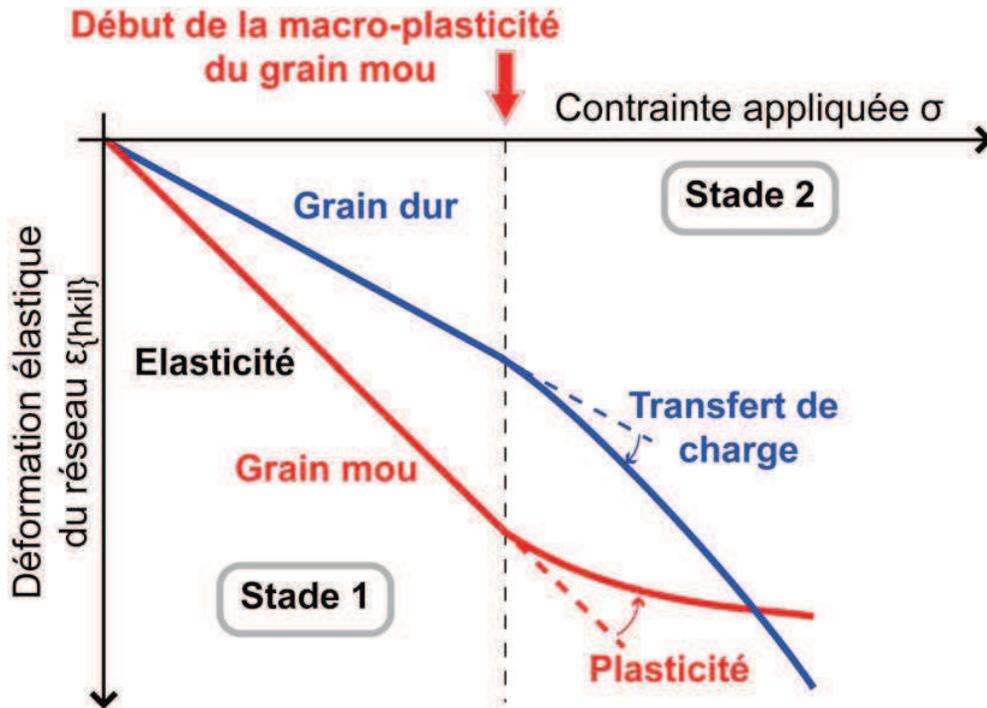


Figure II.5 – Évolution de la déformation élastique $\varepsilon_{\{hki l\}}$ de la famille $\{hki l\}$ en fonction de la contrainte appliquée σ dans le cas d'un polycristal.

Diffraction à temps de vol :

Le diffractomètre POLDI est un instrument de diffraction à temps de vol utilisant un faisceau polychromatique ($\lambda \in [0, 1 ; 0, 5]$ nm). Les neutrons thermiques utilisés possèdent une vitesse assez faible permettant de déduire leur longueur d'onde λ à partir d'une mesure précise du temps nécessaire pour franchir une distance donnée (ou temps de vol t_{vol}). Le détecteur est alors placé à un angle de diffraction 2θ fixe autorisant ainsi l'utilisation du spectre des longueurs d'onde des neutrons dans sa totalité. Par conséquent, pour un angle θ fixe, l'équation II.5 se met sous la forme :

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta t_{vol}}{t_{vol}} \quad (\text{II.6})$$

Puisque la source de neutrons est continue (spallation), un réseau de fentes ou hacheur (*chopper*) doit être utilisé pour créer un faisceau pulsé. Les hacheurs des diffractomètres conventionnels sont construits de telle sorte que le temps de cohérence ne permet pas aux neutrons les plus rapides de rattraper les plus lents. Toute superposition de trains d'onde est donc exclue. L'originalité de POLDI réside dans le fait que les pulses peuvent se superposer (*pulse overlap diffractometer*) et que la dépendance angulaire du temps de vol est utilisée comme paramètre supplémentaire dans l'analyse des données. Cette particularité entraîne une plus grande intensité incidente et une meilleure résolution. Comme les instants auxquels le hacheur laisse passer un pulse et ceux d'arrivée au détecteur sont connus, il est possible de déterminer le temps de vol des neutrons et par conséquent les distances interréticulaires des plans diffractants (cf. équation II.6). Un diffractogramme *intensité = f(distance interréticulaire)* est alors obtenu par l'application d'un algorithme sur les données brutes [94, 95].

II.2.3.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental POLDI est schématisé dans la figure II.6. Le faisceau polychromatique de neutrons continu est converti en faisceau pulsé à l'aide du hacheur. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon grâce à un miroir. La distance entre le hacheur et l'échantillon vaut approximativement 11,8 m. Placés en amont

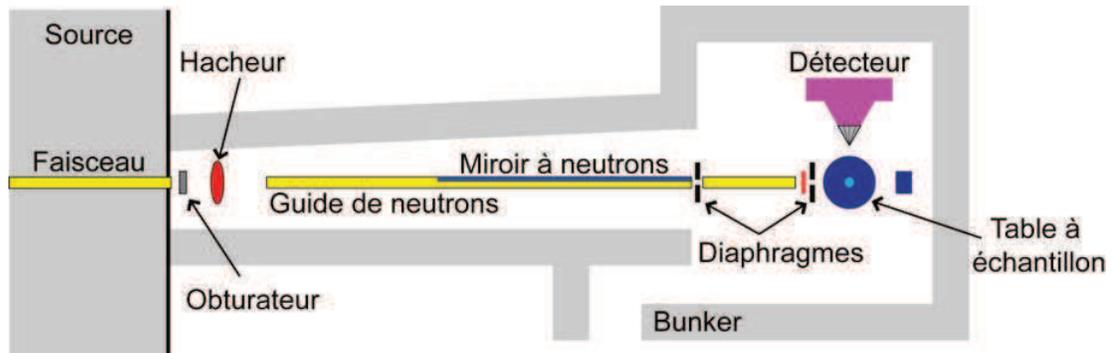


Figure II.6 – Schéma de POLDI. D'après [95].

de l'échantillon, deux diaphragmes viennent corriger la divergence et la taille du faisceau incident.

Le hacheur est la partie la plus importante dans la détermination de l'énergie des neutrons. Il est constitué d'un disque tournant à grande vitesse (de l'ordre de 10 000 tours par minute) percé de 32 fentes au travers desquelles les neutrons peuvent passer. Ces dernières sont réparties pseudo-aléatoirement autour du hacheur. Les neutrons diffractés sont recueillis par un détecteur unidimensionnel à ^3He situé à une distance d'environ 3 m de l'échantillon.

Le dispositif de compression (cellule de force : 20 kN) est schématisé dans la figure II.7.a.

Un échantillon poli mécano-chimiquement à $4 \times 4 \times 10 \text{ mm}^3$ (limité par le volume jaugé) est placé entre deux mors de compression. La vitesse de déformation est de l'ordre de $1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Le détecteur d'angle solide 15° est centré autour d'un angle 2θ avec la source égal à 90° . Ainsi seuls les plans perpendiculaires à l'axe de compression diffractent (cf. loi de BRAGG II.7.b). Par conséquent, une fois que les familles diffractantes ont été indexées grâce à leur distance interréticulaire (cf. figure II.7.c), il est alors possible de connaître, pour les familles de grains concernées, l'orientation de leurs plans de base avec la direction de déformation (cf. figure II.7.d). Ceux-ci sont situés sur un cône de révolution d'angle $90^\circ - \psi$ autour de l'axe de compression (cf. figure II.7.e). La convention utilisée pour la valeur de l'angle ψ est celle décrite dans la figure II.7.f.

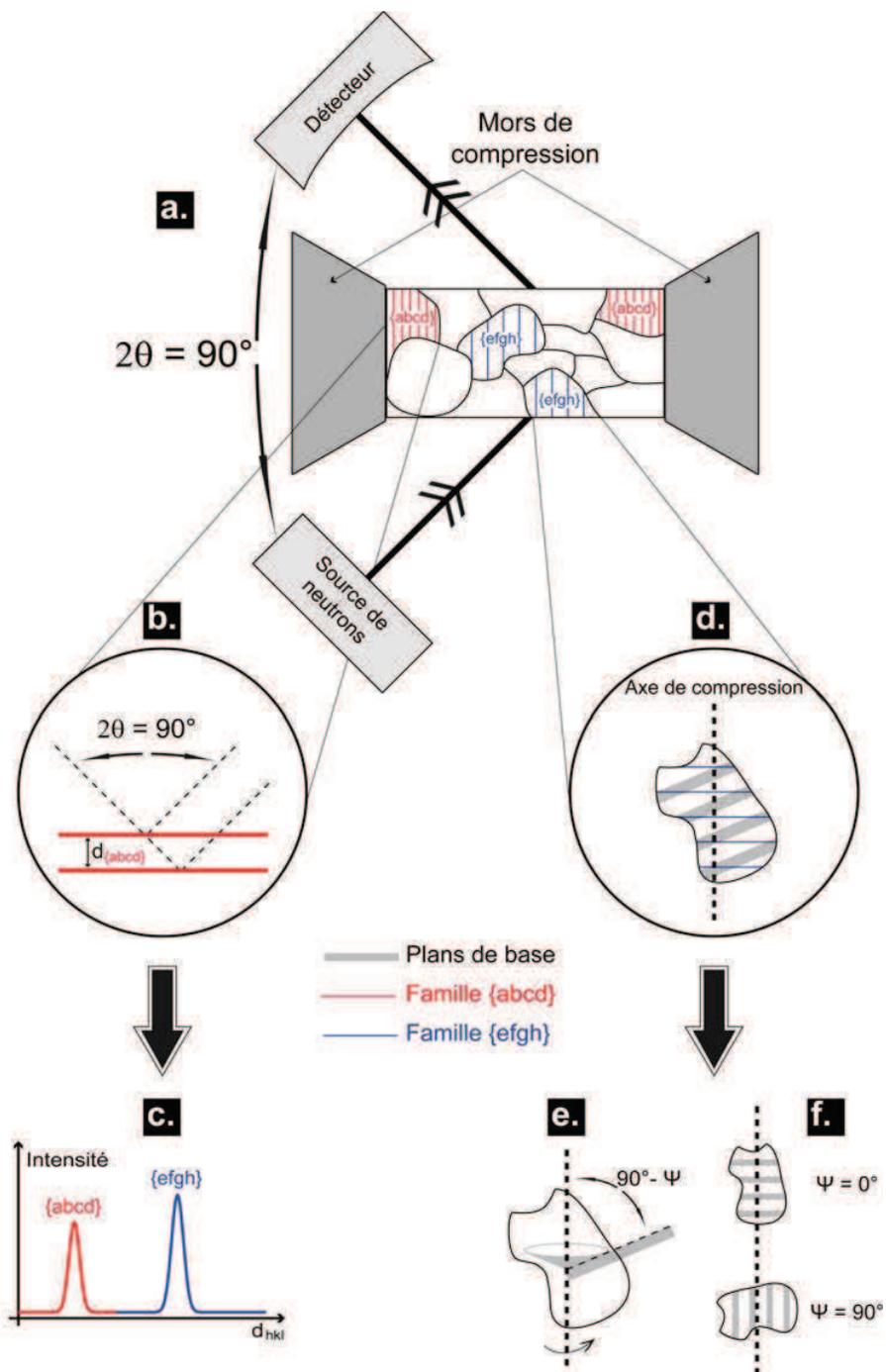


Figure II.7 – a. Schéma du dispositif de compression ; b. schéma de la loi de BRAGG dans le cas où $2\theta = 90^\circ$; c. diffractogramme intensité en fonction des distances interréticulaires ; d. schéma d'un grain permettant de situer les plans diffractants et les plans de base ; e. définition de $90^\circ - \psi$, l'angle entre l'axe de compression et les plans de base ; f. convention utilisée pour ψ .

II.2.3.3 Protocole expérimental

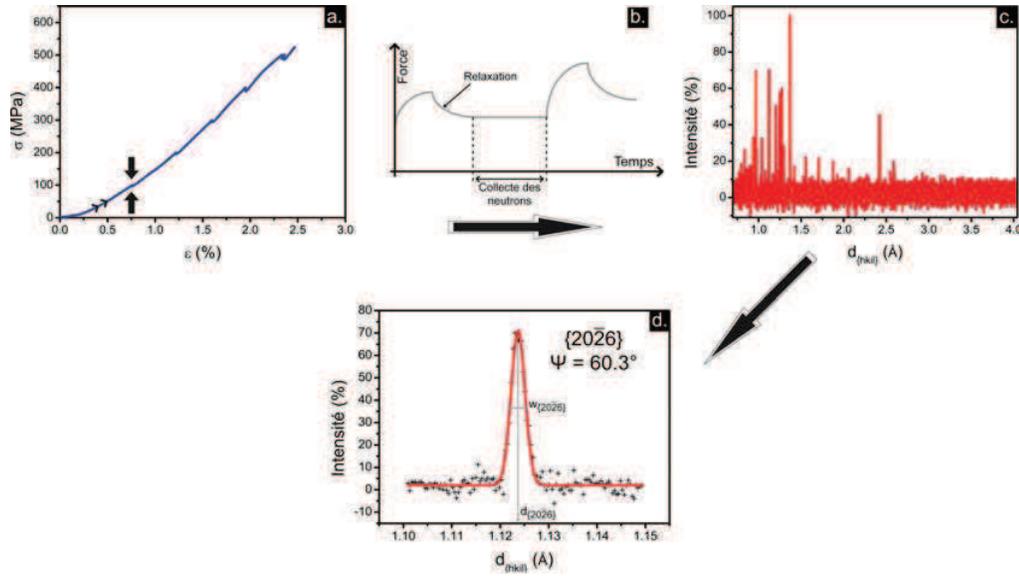


Figure II.8 – **a.** Courbe de déformation *in-situ* du Ti_2AlN ; **b.** déroulement d'une mesure $F(t)$; **c.** diffractogramme intensité = $f(\text{distances interréticulaires})$; **d.** pic de diffraction $\{20\bar{2}6\}$ ajusté avec une gaussienne pour extraire les paramètres $d_{\{20\bar{2}6\}}$ et $w_{\{20\bar{2}6\}}$.

La figure II.8 décrit la marche à suivre expérimentale pour une mesure. L'échantillon est placé entre les deux mors de compression et est maintenu grâce à l'application d'une contrainte faible ($\sigma \approx 1$ MPa). Après l'alignement du faisceau, une première collecte de neutrons est réalisée pendant plusieurs heures. Cette dernière sert de référence pour les distances interréticulaires. Une fois cette première étape terminée, l'échantillon est chargé jusqu'à la première valeur de consigne (100 MPa dans la figure II.8.a). Après que cette valeur a été atteinte, le dispositif s'arrête. Un temps de relaxation de 15 minutes (cf. figure II.8.b) est alors observé, puis la collecte de neutrons peut commencer. À la fin de celle-ci, le dispositif informatique nous donne accès au diffractogramme $I = f(d_{\{hkl\}})$ (cf. figure II.8.c) où les pics sont indexés. L'échantillon peut alors être chargé de nouveau à la deuxième valeur de consigne, etc.

II.2.4 Essais de nanoindentation

L'essai de nanoindentation conventionnelle consiste, comme dans le cas de la mesure de dureté, à faire pénétrer une pointe dans un matériau pour en déduire ses propriétés mécaniques. L'évolution de la force appliquée sur la pointe d'indentation et son enfoncement dans le matériau sont mesurés en continu, sur un cycle charge-décharge. Les charges appliquées restent faibles, allant de la centaine de micronewtons à la centaine de millinewtons. La nanoindentation offre une large gamme d'applications pour la caractérisation mécanique des matériaux : dureté, module d'élasticité, transformation de phase, fluage, adhésion etc. Les empreintes ainsi formées peuvent aussi être visualisées au moyen d'un AFM.

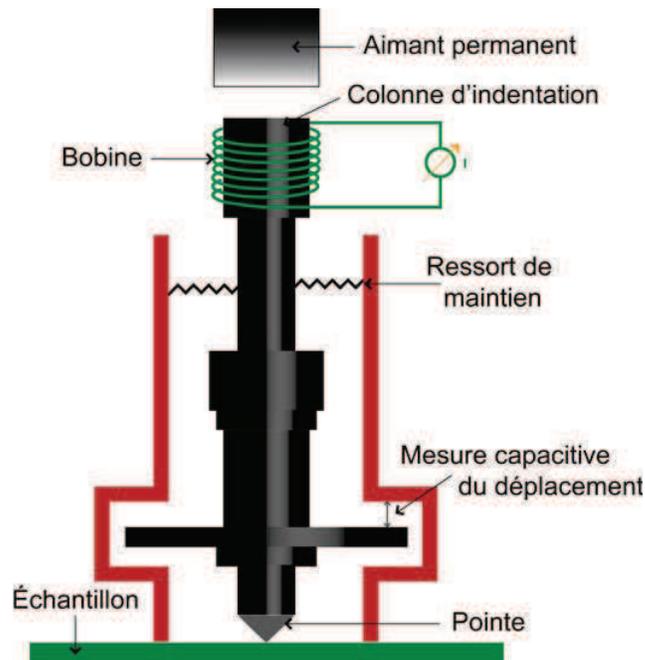


Figure II.9 – Dispositif expérimental de nanoindentation.

La figure II.9 schématise le dispositif de nanoindentation NHT (*Nano-Hardness Tester*, CSM Instruments, Peseux, Suisse). Une force est appliquée par induction, ce qui permet de suivre sa valeur en mesurant le courant circulant dans la bobine. Un capteur capacitif permet d'accéder à la mesure du déplacement de la tête d'indentation au bout de laquelle se situe la pointe d'indentation. Des ressorts permettent de maintenir le système.

II.3 Élaboration des échantillons

Lors de cette thèse nous nous sommes essentiellement concentrés sur le Ti_2AlN , dont la synthèse est l'objet de cette partie. Les protocoles expérimentaux sont similaires pour les autres phases MAX, c'est pourquoi ils ne sont pas mentionnés. Néanmoins un résumé peut être trouvé dans la référence [96] pour le Ti_3AlC_2 .

II.3.1 Synthèse du Ti_2AlN par métallurgie des poudres

Une bonne maîtrise des protocoles de synthèse est essentielle pour assurer la reproductibilité des observations faites sur les différents échantillons.

II.3.1.1 Mélange de poudres

Pour synthétiser environ 3 grammes de Ti_2AlN dense, 2,060 g de poudre de Ti et 0,882 g de poudre de AlN ont été mélangés en proportions molaires (2Ti : 1AlN). Cependant, l'expérience a montré que durant la synthèse par CIC, environ 10 % d'aluminium disparaissent. Pour résoudre ce problème, 0,058 g de poudre d'aluminium en excès a été ajouté au mélange. Les caractéristiques de ces dernières sont données dans le tableau II.1. Une homogénéisation microstructurale et de composition est ensuite réalisée (Turbula, WAB, Basel, Suisse) pendant une heure dans un container en plastique avec une bille en agate.

Poudres	Granulométrie (μm)	Pureté (%)	Fabricant
Ti	< 44	99,5	Alfa Aesar
AlN	< 10	98	Aldrich
Al	< 44* ou < 63 [†]	99	Alfa Aesar* ou Prolabo [†]

Tableau II.1 – Caractéristiques des poudres utilisées pour la synthèse du Ti_2AlN (* : pour le Ti_2AlN -CG ; [†] : pour le Ti_2AlN -SG).

II.3.1.2 Réaction de synthèse

Une fois l'homogénéisation terminée, les poudres sont déposées dans une matrice en acier puis compactées uniaxialement à froid en forme de petit cylindre avec

Chapitre II. Techniques expérimentales et élaboration des échantillons

un diamètre d'environ 12 mm. Les principaux avantages de cette étape sont d'une part diminuer les chemins de diffusion entre les réactifs accélérant ainsi la cinétique réactionnelle et d'autre part donner une cohésion au mélange pour qu'il soit aisément manipulable. Ensuite le compact de poudres est entouré par des paillettes de verre et est placé dans une capsule de verre où un vide primaire sera fait a posteriori (cf. figure II.10). L'utilisation d'un récipient en verre permet, pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse, de transmettre la pression de gaz (Ar) isostatique au mélange de poudres. La capsule est ensuite entourée par une feuille de graphite puis insérée dans un container en graphite où du nitrure de bore a été déposé préalablement. Puis enfin, chaque assemblage est placé dans la presse isostatique à chaud pour permettre à la réaction de se produire suivant l'équation bilan :

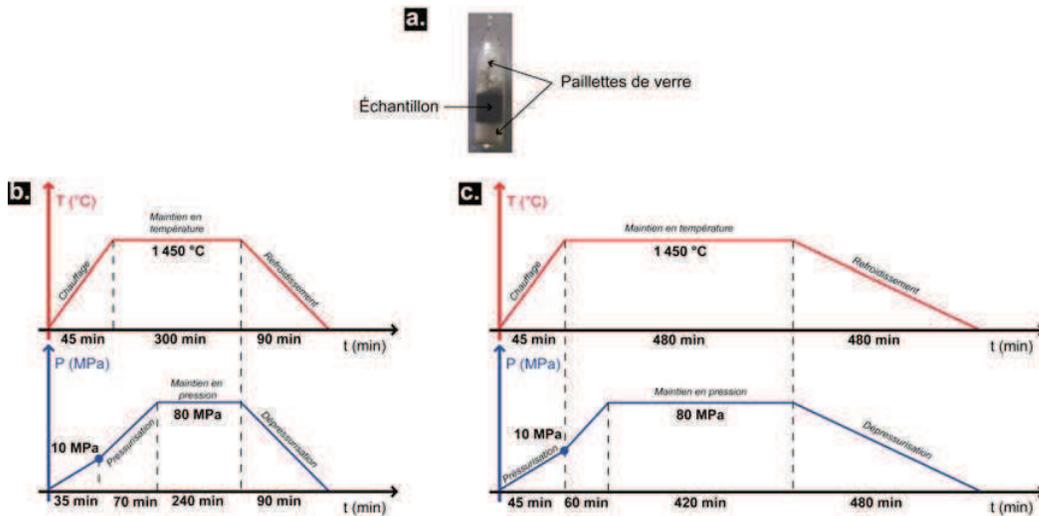


Figure II.10 – a. capsule CIC ; cycles CIC de température et pression permettant la synthèse du b. $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ et du c. $\text{Ti}_2\text{AlN-CG}$

Les différents cycles pression-température sont illustrés dans la figure II.10.

- L'échantillon est chauffé jusqu'à la température de consigne pendant 45 min.
- La pression gazeuse (Ar) isostatique augmente pendant ce temps par palier évitant ainsi la fissuration de la capsule de verre avant le franchissement de sa température de transition vitreuse.

- Une fois les température et pression de consigne atteintes, l'échantillon est maintenu sous ces conditions pendant plusieurs heures.
- En fin de cycle, l'échantillon retourne à température et pression ambiante pour être sorti de l'enceinte CIC.

Après la densification, les échantillons sont extraits mécaniquement de la capsule de verre.

II.3.2 Préparation des échantillons

II.3.2.1 Découpe et polissage

Une fois que les échantillons sont retirés de leur capsule de verre, ils sont dimensionnés par découpe à la scie à fil. Concernant les surfaces à observer, elles sont polies mécano-chimiquement. La première étape consiste en une succession de polissages sur papiers SiC de granulométrie décroissante lubrifiés à l'eau. Ensuite des disques feutrés sont utilisés avec tout d'abord une solution aqueuse diamantée puis enfin une solution aqueuse d'alumine colloïdale neutre. Ces étapes permettent d'atteindre des rugosités surfaciques faibles (de l'ordre de l'angström), mais aussi de révéler les grains sous le faisceau d'électrons (*electron channeling contrast*) par la microscopie électronique à balayage.

II.3.2.2 Préparation des lames minces pour la MET

Une lame mince de 250–300 μm d'épaisseur est découpée à l'aide d'une scie à fil (à 45 ° de l'axe de compression dans le cas d'un échantillon déformé). Elle est par la suite amincie par polissage mécanique au moyen d'un tripode sur des disques diamantés de granulométrie décroissante lubrifiés à l'eau désionisée. Cette technique très répandue n'est pas suffisante pour nos échantillons. À partir d'une épaisseur de l'ordre de 30–50 μm , la lame mince commence en effet à se fissurer et les grains à se déchausser.

Pour remédier à ce problème, nous avons choisi d'utiliser une cuvetteuse [97]. L'échantillon est préalablement aminci par polissage tripode jusqu'à une épaisseur de l'ordre de 50 μm . Il est ensuite collé sur une table tournante (≈ 10 tours par

Chapitre II. Techniques expérimentales et élaboration des échantillons

minute). Un disque (de cuivre tout d'abord puis de feutrine) vertical tourne à une vitesse réglable et vient ainsi former une cuvette au milieu de l'échantillon. L'abrasif utilisé est une pâte diamant et le lubrifiant est de l'éthanol. Le fond de cette cuvette est alors assez mince (quelques μm) pour être amincie par bombardement ionique au moyen d'un PIPS (*Precision Ion Polishing System*, Gatan). Le principal avantage de cette technique est la relative solidité de la lame mince : seul le centre de l'échantillon est mince.

II.3.3 Caractérisation des échantillons

Des ajustements RIETVELD ont été réalisés sur chaque diffractogramme de nos échantillons de Ti_2AlN (cf. figure II.11.a). Ces derniers accompagnés par des analyses statistiques d'images ont révélé que nos échantillons étaient purs à plus de 95 %. Néanmoins, on peut aussi noter la présence d'inclusions de TiN et de Al_2O_3 révélée par MEB et EDX, dans des proportions négligeables ($< 5\%$). Les paramètres de maille déduits de la diffraction des rayons X sont $a = 2,98846 \pm 7 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$ et $c = 13,5917 \pm 5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$, en accord avec la littérature [3]. Des mesures de porosité par la méthode d'ARCHIMÈDE ont également indiqué que cette dernière était inférieure à 1 %.

L'aire \mathcal{A} des grains a été déterminée de manière statistique (logiciel ImageJ) au moyen des images de MEB comme celles présentées dans la figure II.11. À partir de ces valeurs d'aire, la taille des grains \mathcal{R} peut être estimée en considérant que ces derniers adoptent soit une forme circulaire ($\mathcal{R} = \sqrt{\mathcal{A}/\pi}$) ou soit une forme carrée ($\mathcal{R} = \sqrt{\mathcal{A}}$). Bien que les grains de phases MAX soient rectangulaires, la forme la mieux adaptée avec un seul paramètre libre est la carrée.

Grâce à la modification des conditions expérimentales de la CIC (cf. figure II.10) et à cette procédure, nous avons obtenu et caractérisé deux types d'échantillons de taille de grains différente :

- petits grains (SG) avec une taille moyenne de $17 \mu\text{m}$ (écart type de $9 \mu\text{m}$) ; cf. figure II.11.b. ; cycle température/pression II.10.b.
- gros grains (CG) avec une répartition bimodale, de tailles moyennes $20 \mu\text{m}$

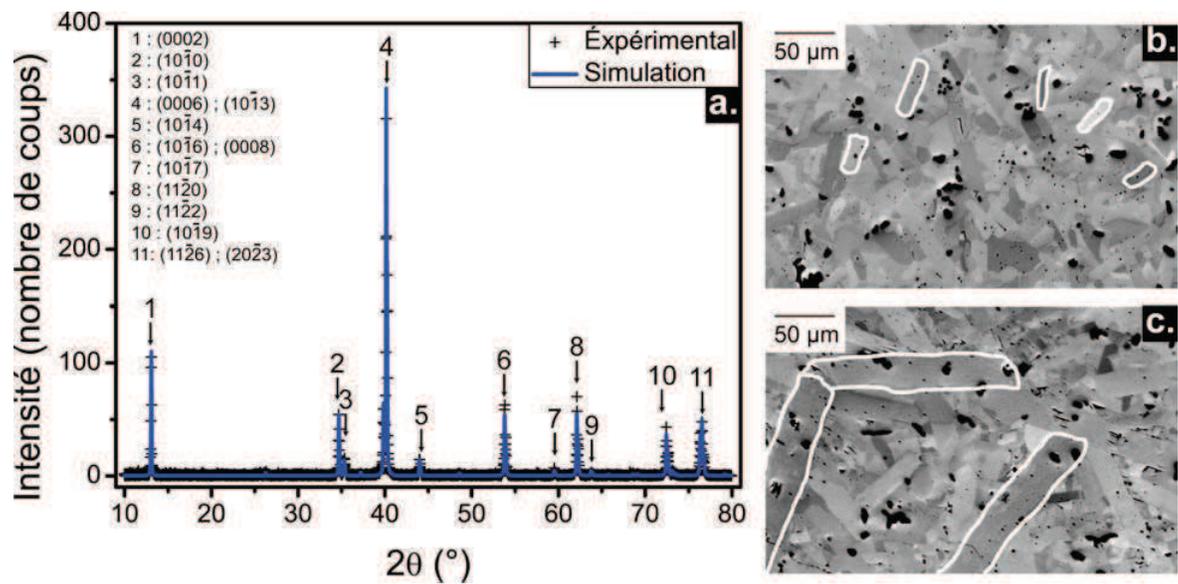


Figure II.11 – a. Diffractogramme (θ ; 2θ) avec sa simulation MAUD du Ti₂AlN-SG ; b. image MEB du Ti₂AlN-SG ; c. image MEB du Ti₂AlN-CG.

et 88 μm (écarts types 12 μm) ; cf. figure II.11.c. ; cycle température/pression II.10.c.

Des analyses en MET sur nos deux types d'échantillons (SG et CG) ont également été réalisées. Elles ont montré la présence de dislocations basales dans certains grains alors que d'autres en sont exempts. Ces aspects seront approfondis dans le chapitre V.

Chapitre II. Techniques expérimentales et élaboration des échantillons

Chapitre III

Mécanismes de déformation à l'échelle macroscopique

Ce troisième chapitre aborde l'étude des mécanismes de déformation des phases MAX d'abord à l'échelle macroscopique. En particulier le cas du Ti_2AlN est étudié. La première partie présente une analyse des premiers stades de la plasticité au moyen de compressions *in-situ* couplées à la diffraction de neutrons.

La poursuite du régime plastique est quant à elle traitée dans la deuxième partie. Puisque les phases MAX ont un comportement de type fragile, des compressions sous pression de confinement ont été réalisées. Cette technique limite en effet l'ouverture des fissures au profit de la plasticité permettant ainsi d'atteindre des déformations plastiques élevées en évitant la ruine complète de l'échantillon.

III.1 Étude des premiers stades de la plasticité

III.1.1 Compressions *ex-situ* à température et pression ambiantes

La figure III.1 présente les courbes de compression *ex-situ* pour les deux microstructures du Ti_2AlN utilisées : SG et CG.

De façon générale, ces courbes présentent la même allure : un régime linéaire associé à la déformation élastique, puis une déviation de la linéarité synonyme du début du régime plastique. Il est clairement visible également que la contrainte

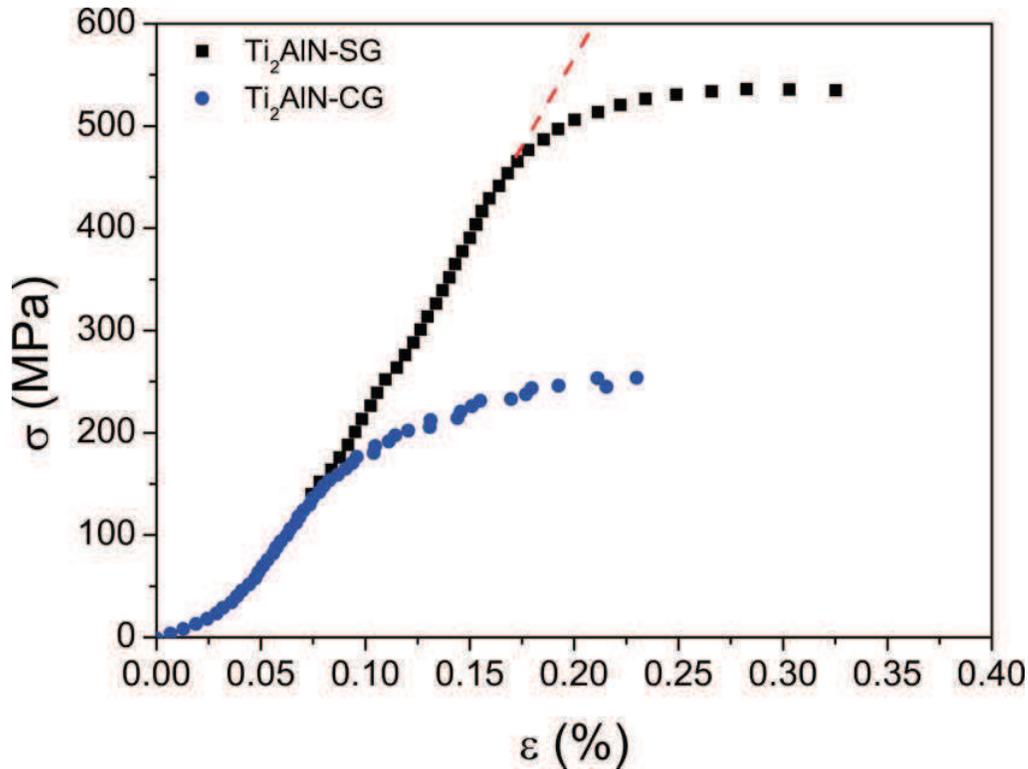


Figure III.1 – Courbes de déformation *ex-situ* du $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ et CG à température et pression ambiantes. Les vitesses de déformation sont toutes égales à $\dot{\epsilon} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

maximale atteinte pour $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ ($\approx 550 \text{ MPa}$) est nettement supérieure à celle du $\text{Ti}_2\text{AlN-CG}$ ($\approx 250 \text{ MPa}$).

Ces courbes ont permis de prédire de façon reproductible la contrainte à la rupture des échantillons : donnée très utile lors des essais *in-situ* pour choisir les états de contrainte où une collecte de neutrons sera réalisée.

III.1.2 Compressions *in-situ* couplées à la diffraction neutronique à pression et température ambiantes

III.1.2.1 Conditions expérimentales

Quatre échantillons de Ti_2AlN sont étudiés ici. Ils ont été dimensionnés à $4 \times 4 \times 10 \text{ mm}^3$. Une attention toute particulière a été apportée au parallélisme des faces d'appui. Là encore, une face latérale a été polie mécano-chimiquement pour des observations MEB avant et après déformation. Les différentes conditions expé-

III.III.1 Étude des premiers stades de la plasticité

Microstructure	Nom	Type de compression	Vitesse du hacheur (tours/min)	$\dot{\varepsilon}$ (s ⁻¹)	Neutrons collectés ($\times 230000$)
Ti ₂ AlN-SG	SGA	monotone	12 500	$1,2 \cdot 10^{-4}$	4
Ti ₂ AlN-SG	SGB	cyclée	12 500	$1,2 \cdot 10^{-4}$	6 ou 8
Ti ₂ AlN-CG	CGA	monotone	10 000	$1,2 \cdot 10^{-4}$	4
Ti ₂ AlN-CG	CGB	cyclée	10 000	$1,2 \cdot 10^{-4}$	4

Tableau III.1 – Conditions expérimentales des compressions *in-situ* couplées à la diffraction neutronique. Le nombre de neutrons collectés à chaque état de contrainte est donné comme un multiple de 230 000. Ce dernier équivaut approximativement à 1 heure de collecte.

riméntales sont résumées dans le tableau III.1.

Différentes vitesses du hacheur ont été utilisées (10 000 et 12 500). L'augmentation de cette dernière permet en effet d'avoir une meilleure résolution des pics de diffraction [95]. Néanmoins cette hausse s'accompagne également d'une élévation du bruit de fond et d'une diminution de l'intensité entraînant ainsi des temps de collecte plus longs. Un compromis doit donc être trouvé. À chaque état de contrainte, $q \times 230\,000$ ($q = 4, 6$ ou 8) neutrons ont été recueillis, équivalant approximativement à q heure(s) de collecte.

Pour les essais monotones, les neutrons ont été collectés à différentes charges, y compris aux états déchargés initial et final (si la rupture de l'échantillon n'a pas été atteinte). Dans le cas des compressions cyclées, ils ont également été recueillis aux états déchargés intermédiaires entre deux charges successives (cf. figure III.2).

III.1.2.2 Courbes de déformation *in-situ*

La figure III.2 présente les courbes de déformation *in-situ* des échantillons SGA, SGB, CGA et CGB. Comme dans les essais *ex-situ* (cf. figure III.1), la contrainte maximale atteinte est plus élevée pour les échantillons SG que pour les CG. De l'ordre de 600 MPa contre 350 MPa. Le début du régime plastique est atteint pour toutes les compressions, puisque les courbes $\sigma = f(\varepsilon)$ s'écartent de la linéarité (cf. figure III.2). Les décrochements visibles sur les courbes de charge correspondent à la relaxation se produisant pendant la collecte de neutrons. Il est à noter qu'ils sont

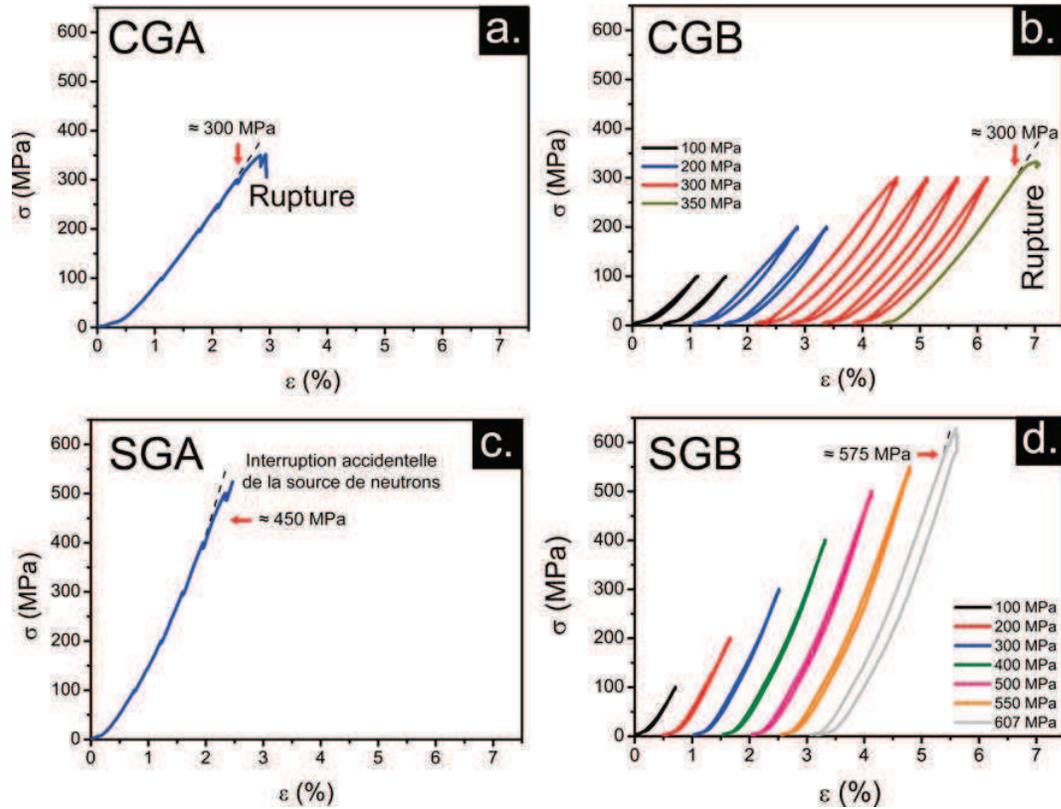


Figure III.2 – Courbes de déformation *in-situ* des échantillons CGA, CGB, SGA et SGB; monotones **a.** et **c.**; cyclées **b.** et **d.** Pour faciliter la lecture, les cycles ont été artificiellement décalés. Ils sont en fait tous superposés. Les vitesses de déformation sont toutes égales à $\dot{\epsilon} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Les flèches rouges indiquent les limites d'élasticité des échantillons.

plus marqués pour les échantillons CG. Concernant les compressions cyclées, les courbes de déformation présentent des cycles ouverts et réversibles, qui sont moins ouverts aux faibles charges pour l'échantillon SGB que pour CGB.

III.1.2.3 Résultats de la diffraction

Après chaque collecte de neutrons et chaque traitement des données, on obtient le diffractogramme $I = f(d_{\{hki\}})$. Un exemple est présenté dans la figure III.3 pour l'échantillon CGA à l'état initial (déchargé). Des pics sont sélectionnés, indexés puis ajustés avec des fonctions Gaussiennes pour en extraire les paramètres $d_{\{hki\}}$ et $w_{\{hki\}}$.

La figure III.4 présente quelques exemples de pics avec leur ajustement Gaussien pour l'échantillon SGB. La qualité des ajustements est essentielle pour notre étude,

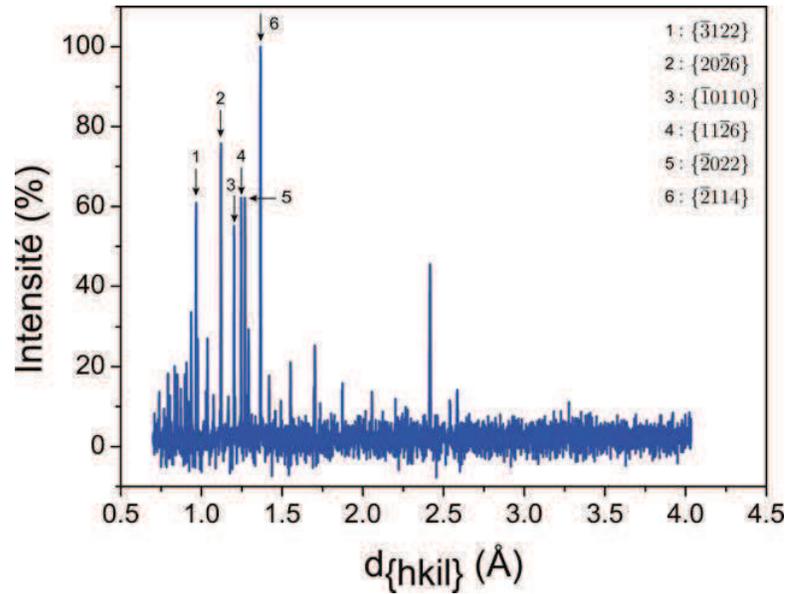


Figure III.3 – Diffractogramme à temps de vol de CGA à l'état déchargé. Les pics correspondants aux familles $\{3122\}$, $\{2026\}$, $\{10110\}$, $\{1126\}$, $\{2022\}$ et $\{2114\}$ sont localisés sur la figure.

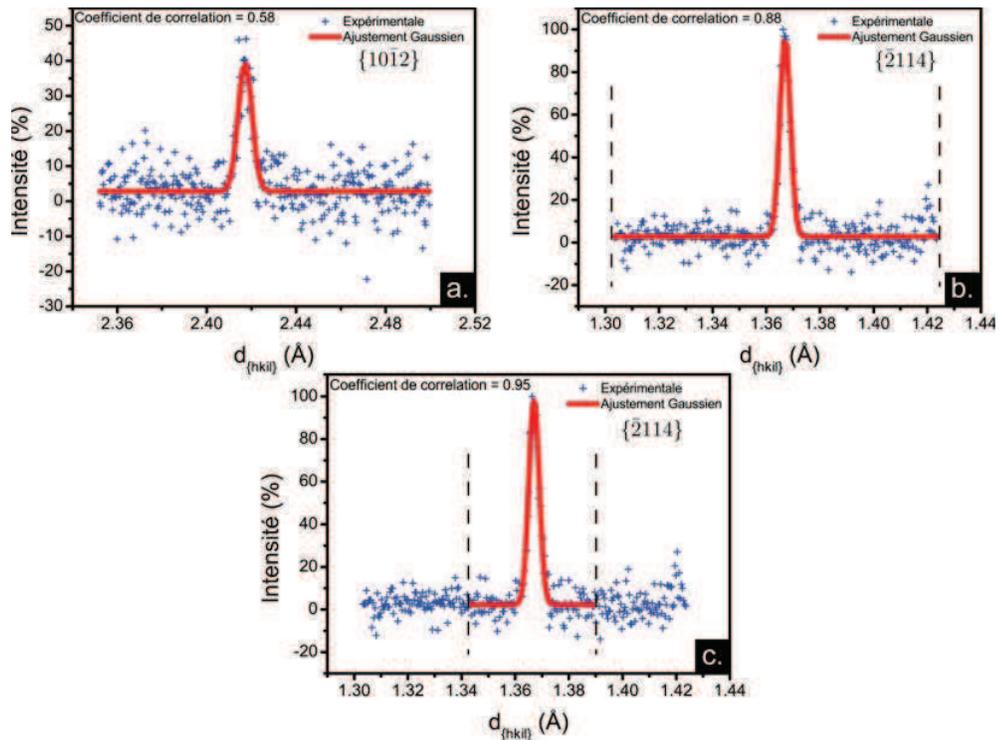


Figure III.4 – Pics de BRAGG de SGB chargé à 607 MPa avec différentes qualités d'ajustement Gaussien **a.** $\{10\bar{1}2\}$; **b.** et **c.** $\{\bar{2}114\}$. La différence entre les diffractogrammes **b.** et **c.** est la sélection de la plage de données lors de l'ajustement Gaussien.

Chapitre III. Mécanismes de déformation à l'échelle macroscopique

si bien que tous les pics n'ont pas été sélectionnés. Seuls ceux dont l'ajustement présente un coefficient de corrélation χ supérieur à 0,8 ont été choisis. Par exemple, la famille $\{10\bar{1}2\}$ n'a pas été retenue puisque $\chi_{\{10\bar{1}2\}} = 0,58$ (cf. figure III.4.a). Au final, seuls les 6 pics les plus intenses sont utilisés ($\{\bar{3}122\}$, $\{20\bar{2}6\}$, $\{\bar{1}0110\}$, $\{11\bar{2}6\}$, $\{\bar{2}022\}$ et $\{\bar{2}114\}$). Par la suite, une optimisation de χ pour chaque pic a été réalisée en sélectionnant la plage de données qui maximise ce coefficient (cf. figure III.4.b-c). Les erreurs dans la détermination de $d_{\{hki\}}$ et $w_{\{hki\}}$ sont alors respectivement de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5}$ Å et $2 \cdot 10^{-4}$ Å.

En prenant comme référence des $d_{\{hki\}}$ et des $w_{\{hki\}}$ leur valeur à l'état initial déchargé ($d_{\{hki\}}^0$ et $w_{\{hki\}}^0$), les déformations élastiques $\Delta d_{\{hki\}}/d_{\{hki\}}^0$ pour la famille $\{hki\}$ obtenues par diffraction sont calculées et représentées en fonction de la contrainte σ appliquée sur l'échantillon. La même démarche est réalisée pour calculer le taux de variation des largeurs à mi-hauteur des pics $\{hki\}$, $\Delta w_{\{hki\}}/w_{\{hki\}}^0$. La représentation utilisée est celle en fonction de la contrainte σ appliquée sur l'échantillon. Pour des raisons de facilité de lecture, uniquement deux familles de grains sont utilisées dans le cas des compressions cyclées. Ces différentes courbes sont représentées dans les figures III.5, III.6, III.7 et III.8.

Compressions monotones :

Les courbes III.5 et III.6 présentent les mêmes caractéristiques. En ce qui concerne les déformations élastiques en fonction de la contrainte appliquée (III.5.a et III.6.a), deux régimes se distinguent. Comme il a déjà été vu dans la figure II.5, le premier correspond à une variation linéaire et indique le régime élastique. Le deuxième, quant à lui, se caractérise :

- soit par une diminution de la valeur absolue de la pente $|\frac{d\varepsilon_{\{hki\}}}{d\sigma}|$, synonyme du régime plastique (cf. flèches noires croissantes sur III.5 et III.6) ;
- soit par une augmentation de cette valeur, traduisant un transfert de charge des familles de grains ayant plastifié vers les familles de grains encore dans le régime élastique (cf. flèches noires décroissantes sur III.5 et III.6).

Deux types de familles de grains peuvent être distingués. La diminution se produit pour les familles dont les plans de base sont situés à moins de $\psi \approx 65-70^\circ$ de

III.III.1 Étude des premiers stades de la plasticité

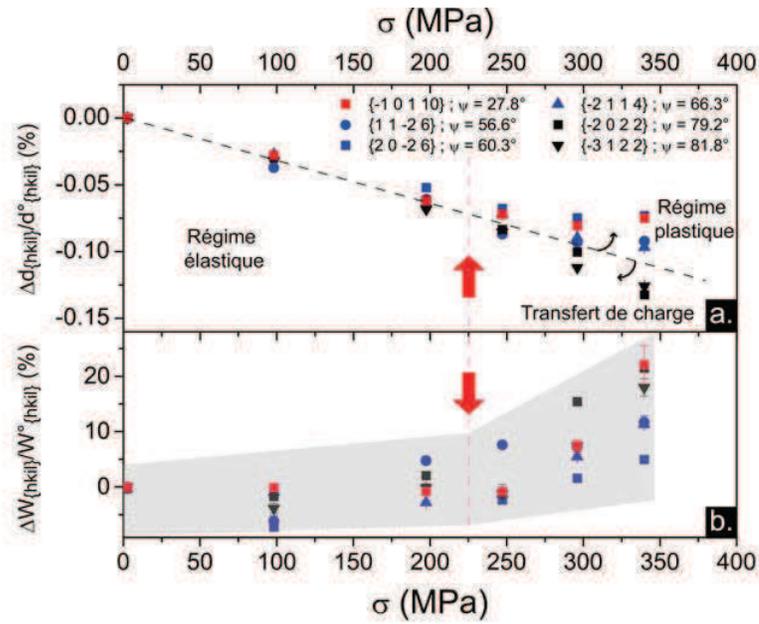


Figure III.5 – Échantillon CGA. **a.** Déformation élastique $\Delta d_{\{hkl\}}/d^0_{\{hkl\}}$ obtenue par diffraction de neutrons en fonction de la contrainte appliquée σ pour différentes familles de grains. **b.** Taux de variation des largeurs à mi-hauteur $\Delta w_{\{hkl\}}/w^0_{\{hkl\}}$ des pics de diffraction en fonction de la contrainte appliquée σ pour différentes familles de grains. Les flèches rouges délimitent le régime élastique du régime plastique ou du transfert de charge. La zone grisée situe le domaine d'incertitude sur les mesures de $\Delta w_{\{hkl\}}/w^0_{\{hkl\}}$.

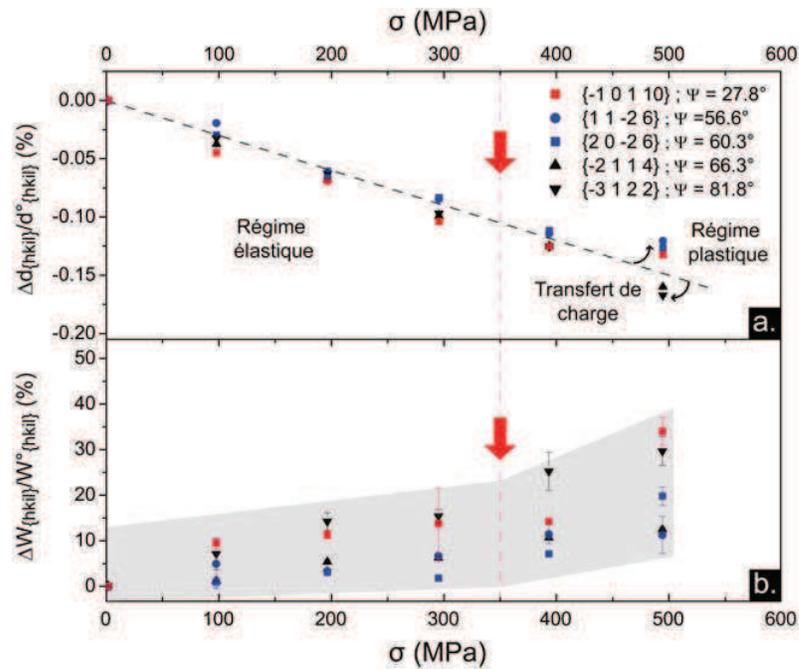


Figure III.6 – Échantillon SGA. Même légende que celle de la figure III.5.

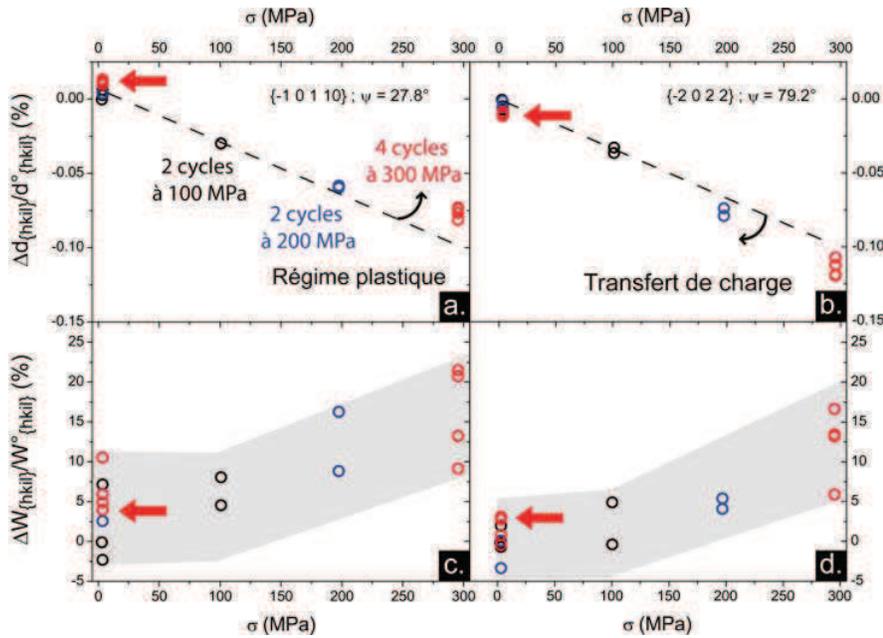


Figure III.7 – Échantillon CGB. Déformation élastique $\Delta d_{\{hkil\}}/d_{\{hkil\}}^0$ en fonction de la contrainte appliquée pour les familles **a.** $\{\bar{1}0110\}$ et **b.** $\{\bar{2}022\}$. Taux de variation des largeurs à mi-hauteur $\Delta w_{\{hkil\}}/w_{\{hkil\}}^0$ en fonction de la contrainte appliquée pour les familles **c.** $\{\bar{1}0110\}$ et **d.** $\{\bar{2}022\}$. Le cadre grisé situe les incertitudes sur les mesures de $\Delta w_{\{hkil\}}/w_{\{hkil\}}^0$. Les flèches rouges localisent les valeurs finales de $\Delta d_{\{hkil\}}/d_{\{hkil\}}^0$ et de $\Delta w_{\{hkil\}}/w_{\{hkil\}}^0$.

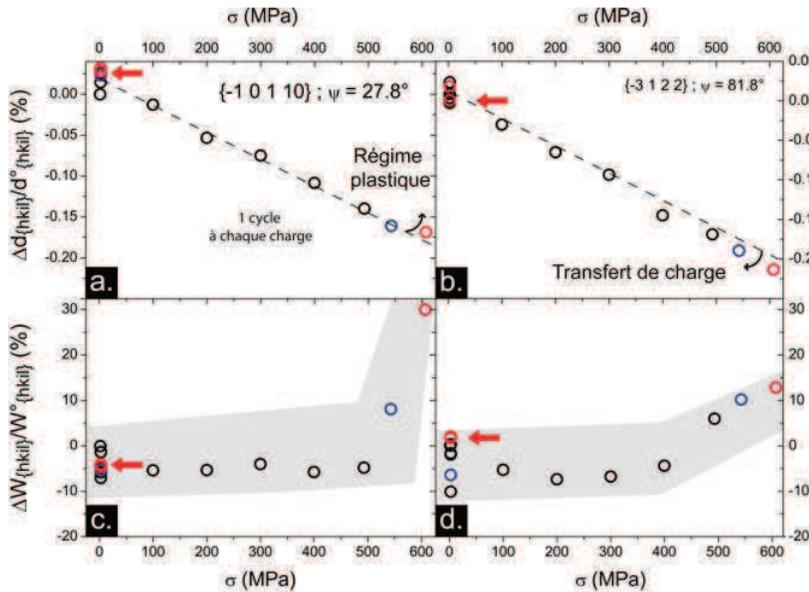


Figure III.8 – Échantillon SGB. Même légende que celle de la figure III.7, mais pour les familles **a.** $\{\bar{1}0110\}$ et **b.** $\{\bar{3}122\}$.

III.III.1 Étude des premiers stades de la plasticité

l'axe de compression ($\{\bar{1}0110\}$, $\{11\bar{2}6\}$, $\{20\bar{2}6\}$ et $\{\bar{2}114\}$ pour CGA ; $\{\bar{1}0110\}$, $\{11\bar{2}6\}$, $\{20\bar{2}6\}$ pour SGA). A contrario, l'augmentation de $|\frac{d\varepsilon_{\{hki\}}}{d\sigma}|$ est observée pour les familles ayant leurs plans de base à plus de $\psi \approx 65-70^\circ$ de l'axe de compression ($\{\bar{2}022\}$ et $\{\bar{3}122\}$ pour CGA ; $\{\bar{2}114\}$ et $\{\bar{3}122\}$ pour SGA). Les valeurs de contrainte appliquée délimitant les deux régimes sont respectivement $\approx 200-250$ MPa pour CGA et $\approx 300-400$ MPa pour SGA.

Les taux de variation des largeurs à mi-hauteur $\Delta w_{\{hki\}}/w_{\{hki\}}^0$ sont représentés dans les figures III.5.b et III.6.b. Sur ces courbes, il est intéressant de remarquer que quel que soit le type de famille (« élastique » ou « plastique »), une augmentation de $\Delta w_{\{hki\}}/w_{\{hki\}}^0$ est clairement observée à partir des mêmes valeurs de contraintes appliquées que celles délimitant les deux régimes ($\approx 200-250$ MPa pour CGA et $\approx 300-400$ MPa pour SGA).

Compressions cyclées :

Pour être plus lisibles, les courbes $\Delta d_{\{hki\}}/d_{\{hki\}}^0 = f(\sigma)$ et $\Delta w_{\{hki\}}/w_{\{hki\}}^0 = f(\sigma)$ ont été représentées avec uniquement deux familles de grains dont les plans de base sont différemment orientés par rapport à l'axe de compression ($\psi < 65-70^\circ$ et $\psi > 65-70^\circ$). Les familles $\{\bar{1}0110\}$ et $\{\bar{2}022\}$ pour CGB (cf. figure III.7) et $\{\bar{1}0110\}$ et $\{\bar{3}122\}$ pour SGB (cf. figure III.8).

Là encore, après le régime élastique, deux comportements sont clairement visibles sur les courbes $\Delta d_{\{hki\}}/d_{\{hki\}}^0 = f(\sigma)$: pour $\psi < 65-70^\circ$ (famille $\{\bar{1}0110\}$), une diminution de la pente $|\frac{d\varepsilon_{\{hki\}}}{d\sigma}|$ est observée et peut être attribuée au régime plastique (cf. flèches noires croissantes sur III.7 et III.8), alors qu'une augmentation (cf. flèches noires décroissantes sur III.7 et III.8) est observée pour $\psi > 65-70^\circ$ (familles $\{\bar{2}022\}$ et $\{\bar{3}122\}$). Cette dernière est due au transfert de la charge des grains plastiques vers les grains élastiques. Il est à noter également que dans chaque état déchargé intermédiaire, la déformation élastique revient quasiment à sa valeur initiale en particulier dans le cas de l'état déchargé final, même pour les familles « plastiques » (flèche rouge sur III.7.a et III.8.a). Ceci met donc en évidence un caractère réversible apparent de la déformation du réseau sans modification importante des déformations résiduelles. Néanmoins, de façon plus rigoureuse, des légères

Chapitre III. Mécanismes de déformation à l'échelle macroscopique

traction et compression résiduelles peuvent être observées respectivement sur les familles $\{\bar{1}0110\}$ et $\{\bar{2}022\}/\{\bar{3}122\}$ (cf. figures III.7.a et III.8.a).

Concernant les courbes $\Delta w_{\{hki\}}/w_{\{hki\}}^0 = f(\sigma)$, les mêmes observations que dans le cas monotone peuvent être faites. Une augmentation est observée pour les deux types de familles « élastique » ou « plastique ». En outre, un caractère quasi-réversible est aussi observé puisque chaque valeur de $\Delta w_{\{hki\}}/w_{\{hki\}}^0$ des états déchargés revient quasiment à sa valeur initiale (dans l'intervalle d'incertitude) notamment pour l'état déchargé final (flèche rouge sur III.7.b et III.8.b).

III.1.2.4 Discussion

Comportement général :

Les différents résultats présentés dans la partie précédente (courbes de déformation $\sigma = f(\varepsilon)$ de la figure III.2 et données de diffraction) confirment tout d'abord que le régime plastique a été atteint pour tous les échantillons malgré le comportement fragile macroscopique des phases MAX. Par conséquent, ces matériaux ne présentent pas, dans les conditions de déformation utilisées (vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ faible), une fragilité abrupte sans plasticité comme classiquement observée dans les céramiques.

Les différentes courbes $\sigma = f(\varepsilon)$ de la figure III.2 sont également en accord avec celles de la littérature présentées dans le chapitre I (cf. figure I.21). Des cycles ouverts et réversibles sont effectivement observés dans le cas des essais cyclés. Ils sont également plus ouverts pour les échantillons CG que les SG. Dans leurs propres travaux, BARSOU *et al.* attribuent ces observations à la création et l'annihilation des IKB. Ils calculent en outre que l'énergie dissipée pour un cycle est plus élevée pour un échantillon à gros grains (ici CG) qu'un échantillon à petits grains (ici SG), ceci s'appuyant sur l'augmentation des paramètres α et β dans l'équation I.19 *i.e.* l'augmentation des dimensions offertes au développement des IKB. Selon BARSOU *et al.*, les gros grains offrent alors plus de place aux IKB pour se nucléer et s'étendre.

Aspect polycristallin :

Puisque nos échantillons sont polycristallins, il n'est guère surprenant que certaines familles de grains entrent dans le régime plastique pour des valeurs de contrainte plus faibles que d'autres. Les expériences de diffraction semblent indiquer que cette observation dépend de l'orientation des plans de base (supposés être les seuls plans de glissement des phases MAX) par rapport à l'axe de compression. La loi de SCHMID est supposée rendre compte de ce phénomène : elle indique en effet que les familles qui plastifient en premier seraient celles possédant un ψ statistiquement proche de 45° (facteur de SCHMID maximal dans ces conditions). Néanmoins dans notre cas, les expériences de diffraction montrent clairement que les grains qui se déforment plastiquement les premiers sont tels que leurs plans de base sont proches de la perpendiculaire à l'axe de compression dans un domaine angulaire très large $\psi \in [0^\circ - 70^\circ]$. L'étude par MEB sur les échantillons déformés illustre ce point. Il est en effet clairement visible sur la figure III.9 que les grains présentant des lignes de glissement sont majoritairement orientés tels que ψ soit faible.

Ce constat tend à laisser supposer que la contrainte locale au niveau des grains n'est pas uniaxiale traduisant ainsi des effets polycristallins et de rapport de forme des grains. La figure III.9.a et sa schématisation III.9.b met en effet en évidence un arrangement typique des grains avec une interconnexion de grands grains allongés pris dans une matrice polycristalline. Ces caractéristiques ont été observées dans le Ti_2AlN et dans de nombreuses autres phases MAX. Dans une telle structure les grains longitudinaux (ψ proche de 90°) concentrent les contraintes aux points d'appui avec les grains transversaux (ψ faible).

Déformations hétérogènes – une alternative au modèle d'IKB :

Les variations des $\Delta w_{\{hki\}}$ traduisent celles des déformations hétérogènes du réseau puisque la taille des grains reste constante durant les essais. Les figures III.5.b et III.6.b montrent une augmentation de ces dernières pour les familles à comportement plastique, mais également pour celles à comportement élastique ; cette augmentation se révèle réversible dans les essais cyclés (cf. figures III.7 et III.8). Dans les familles plastiques, il n'est guère surprenant d'observer une augmentation

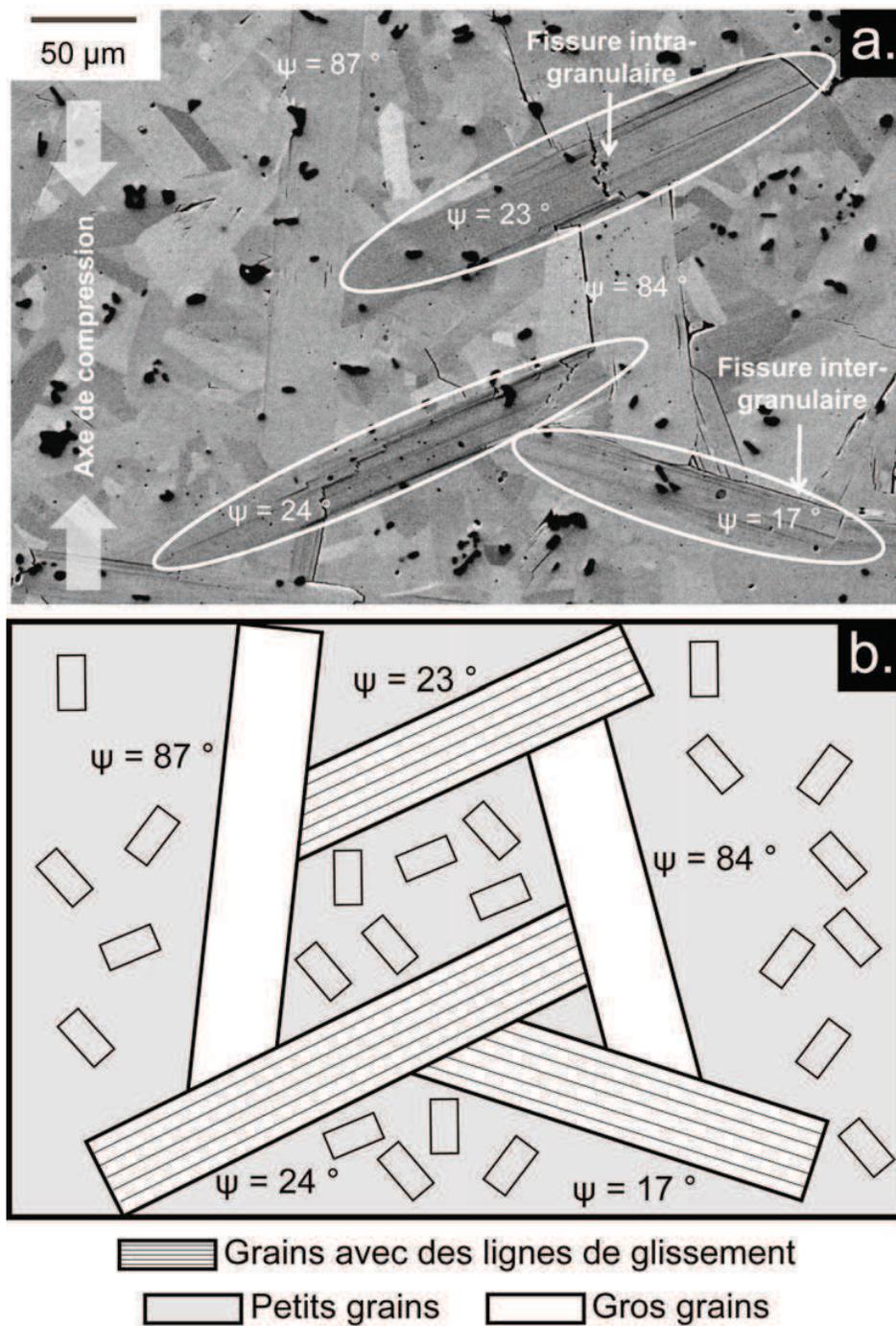


Figure III.9 – a. Observation par MEB d'un échantillon Ti_2AlN -CG après déformation. La direction de l'axe de compression est verticale. Des valeurs de l'angle ψ ont été calculées pour quelques grains. Les ellipses situent les grains ayant des lignes de glissement ; b. schéma de la zone observée.

III.III.1 Étude des premiers stades de la plasticité

de $\Delta w_{\{hki\}}/w_{\{hki\}}^0$. Elle provient en effet d'un accroissement de la densité de dislocations. En revanche son caractère réversible conduit à considérer l'existence d'un mécanisme réversible non-élastique. Concernant les familles élastiques, la croissance de $\Delta w_{\{hki\}}/w_{\{hki\}}^0 = f(\sigma)$ est inattendue sauf dans le cas où les déformations hétérogènes du réseau augmentent fortement. Ces résultats ne sont pas intrinsèquement en contradiction avec le mécanisme d'IKB.

Cependant l'observation simultanée de lignes de glissement dans certains grains et l'absence de déformation plastique dans d'autres grains, ainsi que les résultats de diffraction laissent entrevoir de nouvelles possibilités pour l'explication de ces résultats. Il est important de noter également que les niveaux de contraintes (quelques centaines de MPa), atteints lors de ces essais, sont nettement inférieurs à ceux envisagés pour la nucléation homogène de dislocations.

En particulier, de nombreux systèmes présentent des propriétés mécaniques macroscopiques fortement influencées par la nature et la distribution du champ de contraintes internes. Par exemple, dans le domaine élastique, les courbes de déformation en compression des métaux sont semblables à celles en tension. Cependant, au-delà de la partie élastique, cette similarité n'existe plus. En 1881, BAUSCHINGER [98] a découvert que cette symétrie entre la compression et la tension était brisée par la déformation plastique. Lorsqu'un métal est déformé en compression, sa limite d'élasticité est plus faible s'il a déjà été auparavant déformé en tension. Cette diminution de la limite d'élasticité est appelée effet BAUSCHINGER.

L'un des mécanismes possibles de l'effet BAUSCHINGER est basé sur le comportement anisotrope des grains individuels sous la charge [99] (cf. figure III.10). Lorsque l'échantillon est soumis à une force de compression, les grains favorablement orientés entrent dans le régime plastique en premier, les autres restant élastiques. Quand la charge est retirée, les grains qui ont plastifié se trouvent ainsi en tension résiduelle (à cause de la relaxation de l'énergie emmagasinée lors de la plasticité), tandis que les grains restés élastiques se trouvent en compression résiduelle. La contrainte macroscopique est alors nulle.

Dans le cas qui nous intéresse ici, la présence de grains à rapport de forme élevé

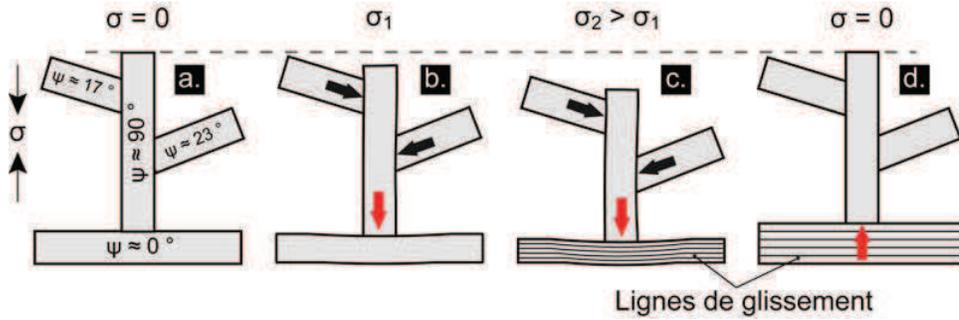


Figure III.10 – Association entre un effet BAUSCHINGER et de la microplasticité. La configuration initiale comprend un grain longitudinal ($\psi > 65-70^\circ$) et un autre transversal ($\psi < 65-70^\circ$); la flèche rouge correspond à la déformation localisée induite par le grain longitudinal sur le grain transversal; les autres grains entourant le grain longitudinal produisent également une déformation hétérogène au niveau des flèches noires.

ainsi que leur interconnexion induit des phénomènes « de voisinage » caractérisés par des points de contact grain à grain générant des contraintes locales élevées (cf. figure III.10). La compression élastique d'un grain longitudinal (ψ proche de 90°) entraîne de la déformation localisée au niveau de la flèche rouge de la figure III.10.b dans le grain transversal (ψ faible); les autres grains entourant le grain longitudinal produisent également une déformation hétérogène dans celui-ci au niveau des flèches noires de la figure III.10.b. Sous une contrainte localisée plus importante, le grain transversal entre dans son régime plastique engendrant ainsi des lignes de glissement visibles en surface. Lorsque la charge est enlevée, le grain transversal se trouvera alors en tension, tandis que le grain longitudinal sera en compression (flèche rouge de la figure III.10.d).

Bilan :

Par conséquent cette microstructure particulière génère de fortes hétérogénéités dans le champ de déformation vu par les différents grains. De telles hétérogénéités entraînent des écarts à la loi de BRAGG se traduisant par une augmentation de $\Delta w_{\{hkil\}}/w_{\{hkil\}}^0$ lorsqu'une charge macroscopique est appliquée, que les grains soient élastiques ou plastiques. Quand la charge est retirée, les déformations hétérogènes dans les grains disparaissent expliquant ainsi le comportement réversible des $\Delta w_{\{hkil\}}/w_{\{hkil\}}^0$.

Un tel mécanisme lié à l'enchevêtrement spécifique des grains au sein du po-

III.III.2 Étude du régime plastique avancé par compressions sous pression de confinement

lycristal de phase MAX (situation quasiment toujours observée) rend compte des résultats de la diffraction *in-situ* en invoquant des mécanismes conventionnels de plasticité dans les polycristaux.

III.2 Étude du régime plastique avancé par compressions sous pression de confinement

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les phases MAX présentent une fragilité macroscopique à température et pression ambiantes. Cependant, l'étude des stades avancés de la plasticité peut se faire par l'utilisation d'une pression de confinement. Dans cette partie, sont présentées des compressions sous pression de confinement dans l'enceinte PATERSON. Les essais présentés ici ont été réalisés depuis la température ambiante jusqu'à 900 °C.

III.2.1 À température ambiante

La figure III.11 montre les courbes de déformation du $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ et du Ti_3AlC_2 réalisées à température ambiante sous pression de confinement. Celle du Ti_3AlC_2 n'a pas fait l'objet de cette thèse. Cependant elle permet d'établir une comparaison entre deux phases MAX. Sur ces courbes, trois commentaires généraux peuvent être faits :

- Des déformations plastiques très importantes (plus de 5 %) ont été atteintes sans aboutir à la ruine des deux échantillons. Ces valeurs élevées proviennent de la pression de confinement qui limite l'ouverture des fissures au profit de la plasticité.
- Quelle que soit la phase MAX, les courbes de déformation présentent la même allure (cf. figure III.11). Le régime élastique linéaire est suivi par un durcissement atteignant une contrainte maximale σ_p . Ensuite, ce dernier est suivi par un adoucissement tendant vers un durcissement nul.
- La comparaison de ces courbes avec celles à pression ambiante (cf. figure III.1) indique que σ_p atteinte sous pression de confinement est nettement supérieure

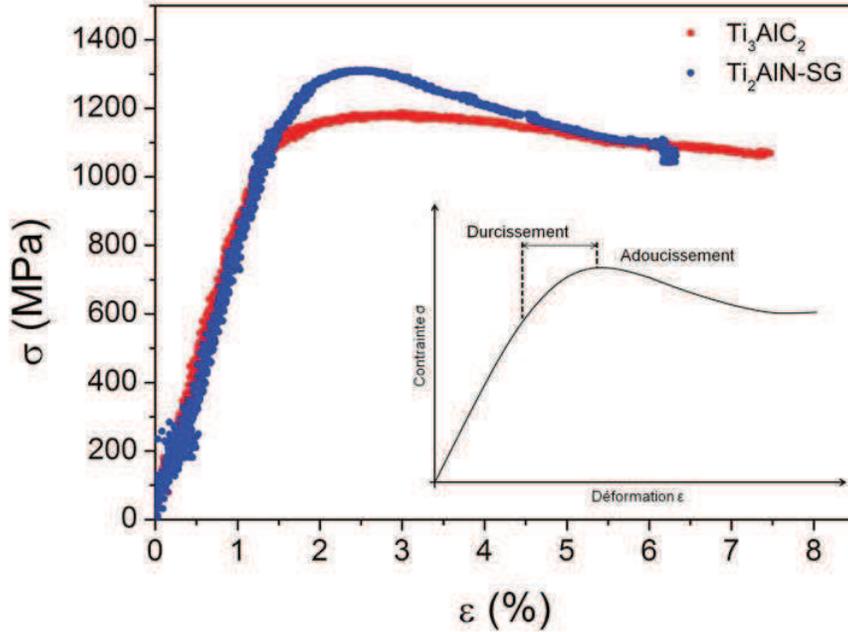


Figure III.11 – Courbes de déformation à température ambiante sous pression de confinement du $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ ($CP = 320$ MPa) [100] et du Ti_3AlC_2 ($CP = 350$ MPa) [96]. Les vitesses de déformation sont égales à $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. L'insert schématise la courbe de déformation sous pression de confinement typique d'une phase MAX. Les régimes de durcissement et d'adoucissement y sont localisés.

à celle mesurée à pression ambiante. De plus la pression de confinement nous permet d'étudier le régime plastique lointain sans aboutir à la rupture complète des échantillons.

Les principales différences entre les deux échantillons sont d'une part la valeur absolue de σ_p , puis d'autre part sa valeur relative par rapport au durcissement nul. Ce dernier paramètre est plus élevé pour le $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ que pour le Ti_3AlC_2 . Concernant la valeur de σ_p , elle est également plus élevée pour le $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ (1 300 MPa) que pour le Ti_3AlC_2 (1 180 MPa).

Des analyses MEB et AFM des microstructures de déformation du Ti_3AlC_2 sont abordées dans le chapitre IV et dans la référence [96]. Par ailleurs, des études par MET de ces deux échantillons ont également été réalisées. Seule celle du $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ a fait l'objet de cette thèse. Elle est abordée et détaillée dans le chapitre V.

III.2.2 À 900 °C

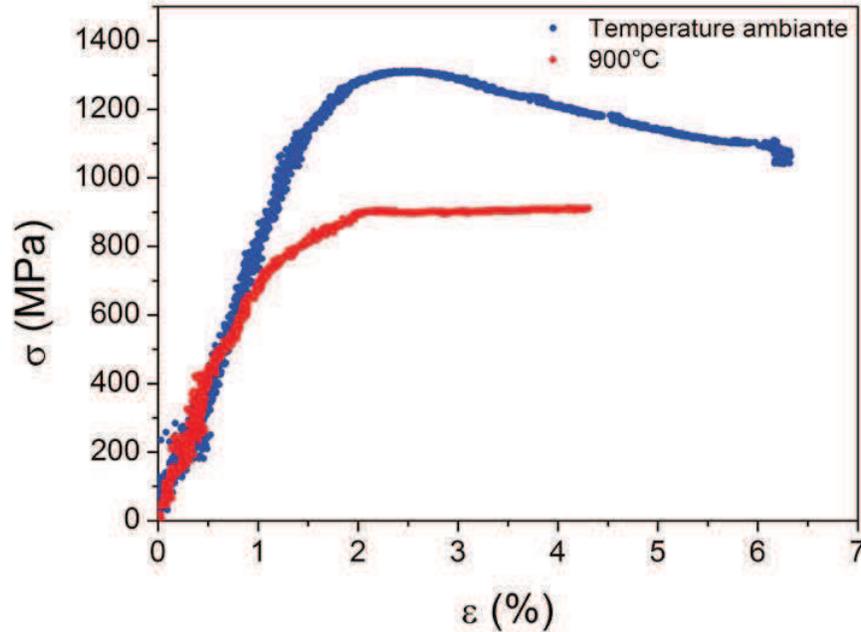


Figure III.12 – Courbes de déformation du Ti₂AlN sous pression de confinement à température ambiante [100] et à 900 °C ($CP = 350$ MPa). Les vitesses de déformation sont égales à $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

La figure III.12 compare la courbe de déformation du Ti₂AlN-SG à température ambiante avec celle réalisée à 900 °C. Cette température a été choisie pour être la plus proche possible de la température de transition fragile-ductile du Ti₂AlN (≈ 1000 °C), tout en étant restreint par les conditions expérimentales de l'enceinte PATERSON.

Sur la figure III.12, on remarque tout d'abord que la courbe de déformation à 900 °C présente la même allure que celle obtenue à température ambiante. Néanmoins, plusieurs différences peuvent être remarquées :

- La contrainte maximale σ_p est inférieure à 900 °C. Elle prend la valeur de 900 MPa contre 1300 MPa à l'ambiante.
- La limite d'élasticité à 0,2 % à 900 °C apparaît pour une contrainte beaucoup plus faible que dans le cas à température ambiante : ≈ 750 MPa contre ≈ 1100 MPa.

Comme pour l'échantillon déformé à température ambiante, une étude MET détaillée des microstructures de déformation de l'échantillon déformé à 900 °C est abordée dans le chapitre V.

III.2.3 Autres températures

Des essais supplémentaires de compression du Ti_2AlN -SG sous pression de confinement ont également été réalisés pour des températures intermédiaires (300 et 600 °C). Bien que ces essais ne fassent pas l'objet d'analyses précises, notamment en MET, il est intéressant néanmoins d'aborder l'évolution de la limite d'élasticité à 0,2 % ($\sigma_{0,2}$ %) en fonction de la température T . Elle est représentée dans la figure III.13. $\sigma_{0,2}$ % a été calculée selon la loi des mélanges II.4 à partir des limites d'élasticité de la jaquette de Fe ainsi que celle de l'assemblage $\{\text{Ti}_2\text{AlN} + \text{Fe}\}$. Il est important noter également que pour les deux températures centrales (300 et 600 °C), les valeurs de $\sigma_{0,2}$ % ont été extrapolées à partir de celles des assemblages. Les caractéristiques des jaquettes de Fe à ces températures sont en cours de détermination.

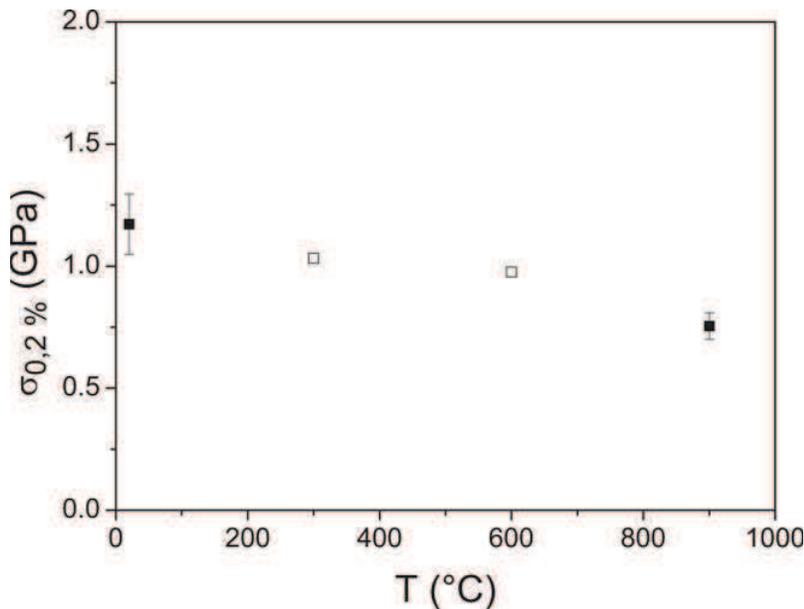


Figure III.13 – Variation de la limite d'élasticité à 0,2 % du Ti_2AlN en fonction de la température. Les valeurs de $\sigma_{0,2}$ % pour les températures 300 et 600 °C sont des extrapolations.

De façon très générale, on remarque que $\sigma_{0,2}$ % décroît avec la température sans transition brutale. Par conséquent, il semblerait qu'aucun changement abrupte de mécanisme de déformation n'intervienne avec l'augmentation de la température.

III.3 Conclusions

Les différentes techniques expérimentales abordées dans ce chapitre ont permis des analyses à l'échelle macroscopique des premiers stades de la plasticité d'une part puis du régime plastique avancé d'autre part.

Les premiers stades de la plasticité des phases MAX ont été étudiés au moyen de compressions *in-situ* à température et pression ambiantes du Ti_2AlN couplées à la diffraction de neutrons. Ces dernières ont révélé la présence de familles de grains élastiques et plastiques dont les plans de base ne sont pas orientés aléatoirement : les familles plastiques ont plutôt leurs plans de base proches de la perpendiculaire à l'axe de compression, au contraire des familles élastiques. Par ailleurs, de fortes variations réversibles des déformations hétérogènes du réseau cristallin ont été observées dans les grains élastiques et plastiques. Ces résultats suggèrent d'une part une forte localisation de la contrainte au niveau des grains traduisant des effets polycristallins et d'anisotropie microstructurale, mais également d'autre part, l'existence d'un mécanisme réversible non élastique. Ce mécanisme semble être lié à l'ossature interne particulière des phases MAX entraînant ainsi l'apparition d'un effet BAUSCHINGER.

L'utilisation de la machine de PATERSON permet, quant à elle, l'analyse de la plasticité avancée des phases MAX aux températures où elles présentent normalement un comportement plutôt fragile. Le régime plastique lointain peut alors être étudié depuis la pression ambiante jusqu'à 900 °C. Les différentes microstructures de déformation présentées dans les chapitres IV et V seront alors représentatives des mécanismes de déformation d'un ensemble de grains de phases MAX contraints à se déformer plastiquement ensemble sans aucune possibilité de relaxation de leur énergie par fissuration.

Chapitre III. Mécanismes de déformation à l'échelle macroscopique

Chapitre IV

Mécanismes de déformation à l'échelle mésoscopique

Malgré la fragilité apparente des phases MAX à température et pression ambiantes, les expériences de diffraction du chapitre III ont révélé la présence d'un régime plastique. Les familles de grains qui plastifient en premier sont principalement celles ayant leurs plans de base perpendiculaires à l'axe de compression ($\psi < 65\text{--}70^\circ$). Ces constats laissent supposer que la contrainte locale au niveau des grains n'est pas uniaxiale et fait apparaître des concentrations locales de contraintes. Par conséquent des analyses portant sur les effets inter-granulaires et sur la transmission de la déformation entre les grains doivent être menées. Ce chapitre propose ainsi d'étudier les mécanismes de déformation à l'échelle mésoscopique. Deux phases MAX sont étudiées : le Ti_2AlN et le Ti_3AlC_2 . La première partie aborde l'étude de la fissuration grâce à des observations MEB des surfaces déformées après compression à température et pression ambiantes. Ensuite la localisation de la plasticité est discutée au moyen d'observations MEB et AFM des surfaces déformées sous pression de confinement. Cette dernière limite en effet l'ouverture des fissures au profit de la plasticité. Ce chapitre se termine par l'analyse de la transmission de la déformation d'un grain à l'autre à l'aide d'essais de nanoindentation, dont les empreintes ont été observées par AFM.

IV.1 Fissuration du Ti_2AlN

Une des limites à l'utilisation des phases MAX est leur fragilité apparente à pression et température ambiantes. Elle entraîne en effet de la fissuration sous l'action d'une contrainte. Dans ces conditions, la valeur de la contrainte macroscopique à la rupture pour les deux microstructures petits grains (SG) et gros grains (CG) s'élève respectivement ≈ 550 MPa et ≈ 250 MPa (cf. figure III.1).

Cette partie propose ainsi une étude de la fissuration du Ti_2AlN polycristallin pour mieux connaître ses mécanismes de formation et de propagation. Nous utiliserons ici les mêmes notations qu'au chapitre III. Elles sont résumées dans la figure IV.1.

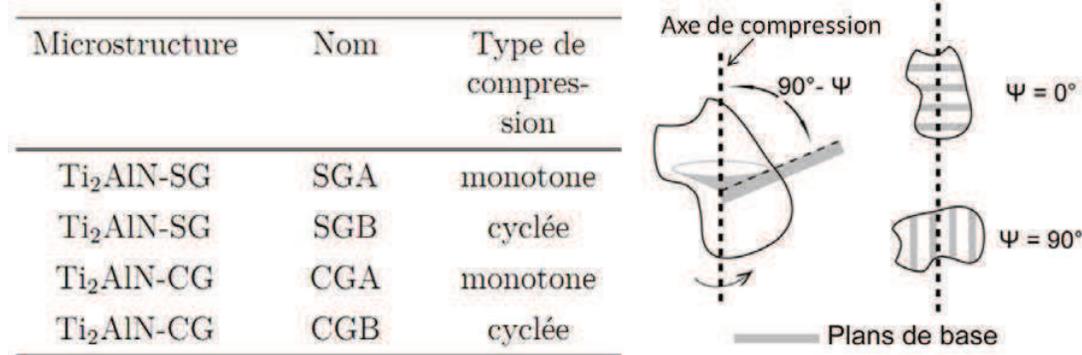


Figure IV.1 – Rappels des notations utilisées dans le chapitre III. $90^\circ - \psi$ correspond à l'angle entre l'axe de compression et les plans de base du grain.

Les différents échantillons étudiés dans le chapitre III (CGA, CGB, SGA et SGB) ont été observés par MEB après déformation. Leur courbe de déformation est présentée dans la figure III.2. Puisque les observations et les conclusions sont analogues pour tous les échantillons, on s'appuie dans cette partie uniquement sur celles de CGA.

La figure IV.2 est une observation MEB de la surface déformée de CGA. Comme il a déjà été vu dans le chapitre I, les grains de phases MAX sont en forme de lattes. Lors de la croissance, les surfaces de ces dernières sont parallèles aux plans de base. C'est la raison pour laquelle les projections des grains sur les surfaces observées présentent une forme rectangulaire avec un fort rapport d'aspect (cf. figure IV.3).

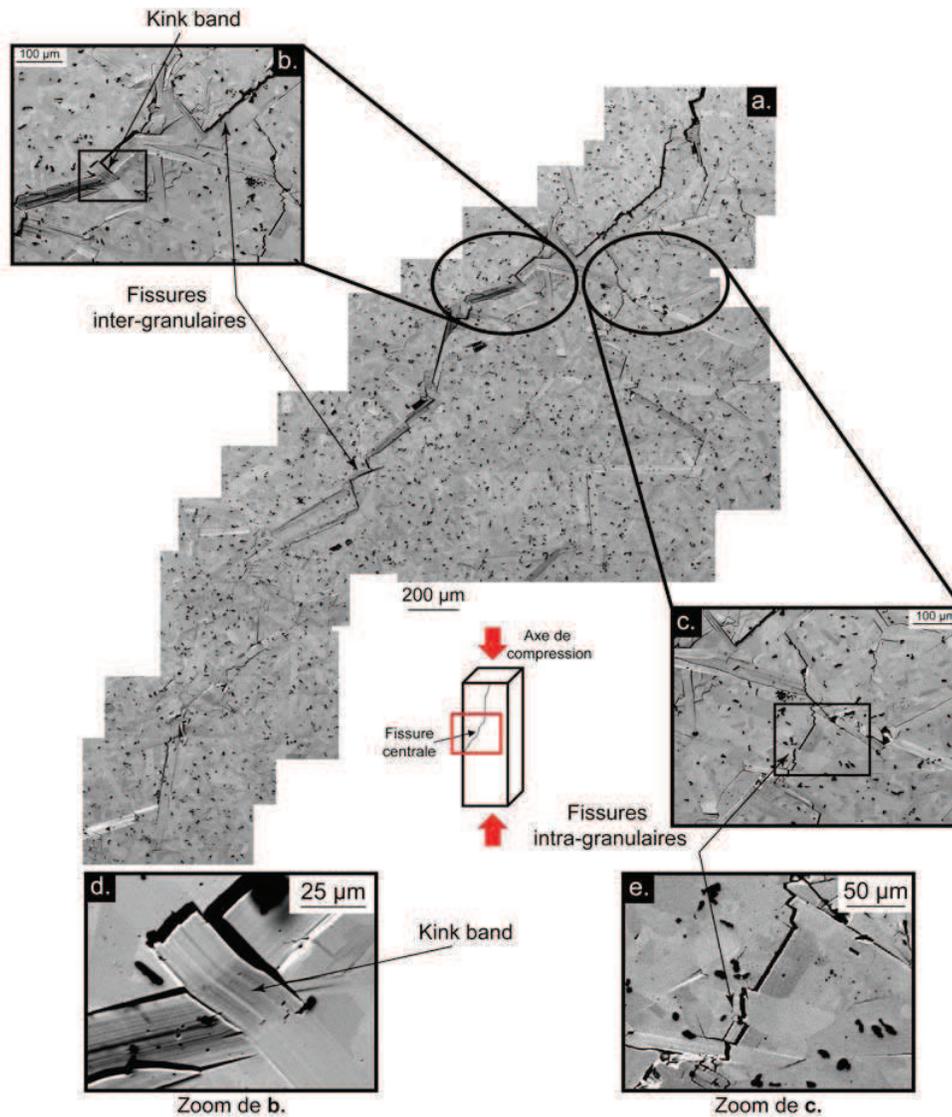


Figure IV.2 – Images MEB autour de la fissure centrale dans CGA. Deux niveaux de zoom sont également présentés. Le rectangle sur le schéma localise la zone observée par MEB.

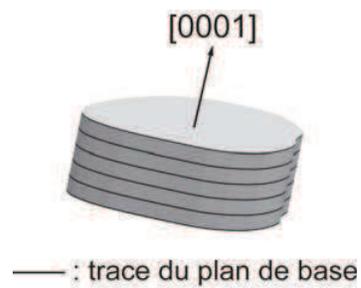


Figure IV.3 – Forme des grains de phases MAX.

Chapitre IV. Mécanismes de déformation à l'échelle mésoscopique

Par conséquent l'angle $90^\circ - \psi$ (cf. figure IV.1) décrit également l'orientation de la longueur des lattes avec l'axe de compression. Par exemple une latte avec $\psi = 70^\circ$ sera très allongée dans la direction de compression.

Dans la figure IV.2, la zone de déformation maximale se trouve autour d'une fissure centrale s'étant développée d'un bord à l'autre l'échantillon. Le chemin préférentiel suivi par cette dernière peut aisément se retrouver en remarquant qu'elle est bordée par :

- des KB. L'encart supérieur de la figure IV.2 en donne un exemple.
- de nombreuses fissures localisées au niveau des joints des grains généralement à 45° de l'axe de compression (ou longitudinaux, $\psi > 65-70^\circ$). Elles seront par la suite qualifiées de « fissures inter-granulaires ».
- des fissures à l'intérieur des grains généralement perpendiculaires à l'axe de compression (ou transversaux, $\psi < 65-70^\circ$). Elles se propagent en escalier dans l'épaisseur du grain, perpendiculairement aux plans de base. Elles seront par la suite qualifiées de « fissures intra-granulaires ».

Comme il a déjà été vu dans le chapitre III, les grains présentant des lignes de glissement sont majoritairement ceux transversaux par rapport à l'axe de compression. Ces observations tendent à indiquer des effets de contrainte localisée. Cette dernière peut en effet provenir du fort rapport d'aspect des grains. En d'autres termes, grâce à leur forme, leur orientation par rapport à l'axe de compression et à leur arrangement local, les grains peuvent agir comme un obstacle dur ou mou pour la transmission de la déformation.

La figure IV.4 présente trois configurations généralement rencontrées dans les échantillons déformés. Ces observations témoignent des effets de la nature polycristalline des échantillons, mais également des champs de contraintes complexes entre grains voisins. Le rapport d'aspect très élevé des grains conduit à une concentration de la contrainte intervenant également dans les mécanismes de plasticité des phases MAX.

La figure IV.4 montre différentes configurations où un grain longitudinal vient s'appuyer sur un grain transversal. Quand la déformation devient trop importante,

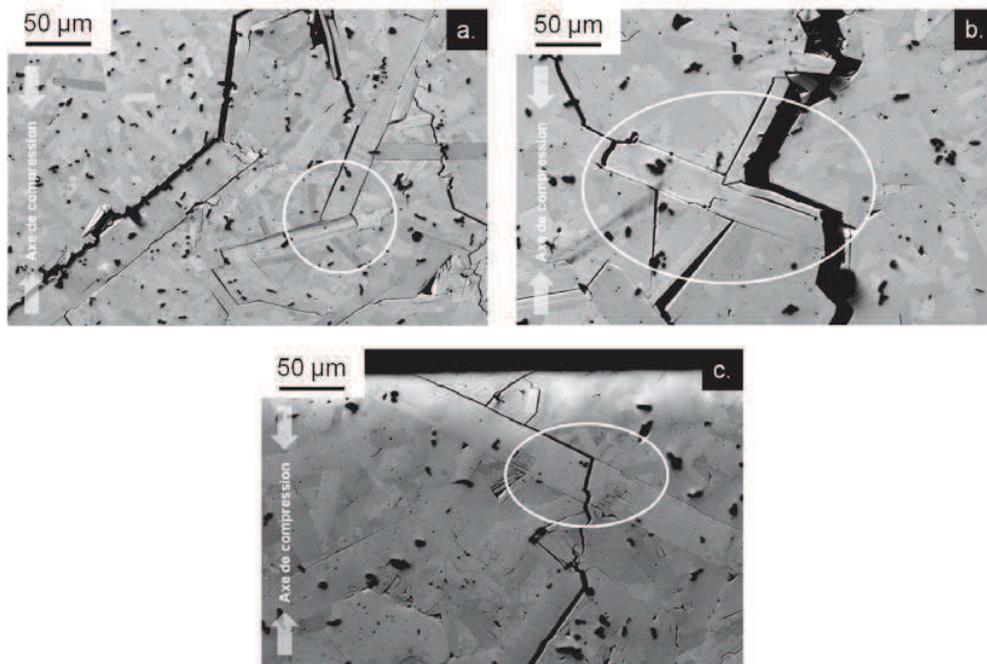


Figure IV.4 – Images MEB de CGA. **a.** Transmission de la déformation au grain voisin ; **b.** contournement d'un grain par une fissure inter-granulaire ; **c.** fissure intra-granulaire dans un grain. Les ellipses blanches localisent les configurations étudiées.

des fissures inter-granulaires apparaissent principalement autour des grains longitudinaux et commencent à se propager en suivant des chemins préférentiels le long de ces derniers (cf. figure IV.5.a). Lorsqu'elles arrivent sur un grain transversal, elles peuvent soit rester bloquées sur ce dernier soit le contourner (cf. figures IV.4.a.b. et IV.5.b). Finalement dans le cas des fortes déformations, la flexion entraînée par l'appui du grain longitudinal sur le grain transversal entraîne l'apparition des fissures intra-granulaires traversant ce dernier (cf. figure IV.4.b.c. et IV.5.c). La figure IV.5 schématise ces différents cas.

Ces observations par MEB sur des échantillons déformés à pression et température ambiantes ont montré que la fragilité macroscopique apparente des phases MAX tire essentiellement son origine dans la création et la propagation de fissures inter-granulaires. Ces dernières en suivant des chemins préférentiels formés par les grains longitudinaux conduisent à la rupture de l'échantillon. Cette fragilité n'est donc pas due à l'aspect nanolamellaire et la cristallographie des phases MAX, mais à la microstructure du polycristal.

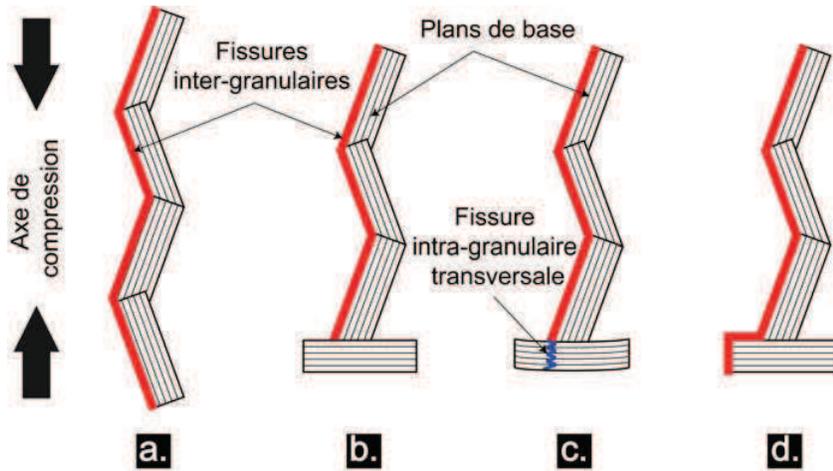


Figure IV.5 – Schémas des différents types de transmission de la déformation entre grains ; **a.** chemin suivi par la fissure inter-granulaire ; **b.** blocage de la fissure inter-granulaire à cause d'un grain transversal ; **c.** fissure intra-granulaire dans le grain transversal au niveau de l'appui ; **d.** contournement d'un grain transversal.

Pour affiner ces interprétations, la nature des joints de grains et leur caractérisation chimique devront être étudiées. Une meilleure compréhension des mécanismes de déformation des phases MAX devra également passer par des études sur des échantillons monocristallins. À l'heure actuelle, aucun protocole ne permet de les synthétiser. C'est la raison pour laquelle des compressions *in-situ* de micro-piliers de Ti_2AlN couplées à la micro-diffraction de LAUE par rayonnement synchrotron ont été initiées parallèlement à cette thèse. Cette technique permet d'une part de déformer un monocristal de phase MAX, mais également de détecter les faibles rotations du réseau cristallin. Ces travaux étant en cours d'analyse et n'étant pas au cœur de cette thèse, ils ne seront pas présentés ici.

IV.2 Localisation de la plasticité

La figure IV.4 étudiée dans la partie précédente a montré des exemples de configurations où un grain longitudinal s'appuie sur un grain transversal. Comme le facteur de SCHMID du grain longitudinal est plutôt faible, il peut être considéré comme un obstacle dur. Son régime plastique est alors difficile à activer. Néanmoins, il peut transmettre la contrainte au grain transversal au niveau du point d'appui. En sup-

posant ce contact comme ponctuel, la contrainte ainsi générée n'est plus uniaxiale et est localisée au niveau du point d'appui [101]. La plasticité peut alors être activée dans le grain transversal (cf. figure IV.6). L'émergence en surface des dislocations ainsi produites entraîne des lignes de glissement parallèles à la longueur des lattes. Ces dernières sont visibles sur les figures III.9 et IV.4.a.

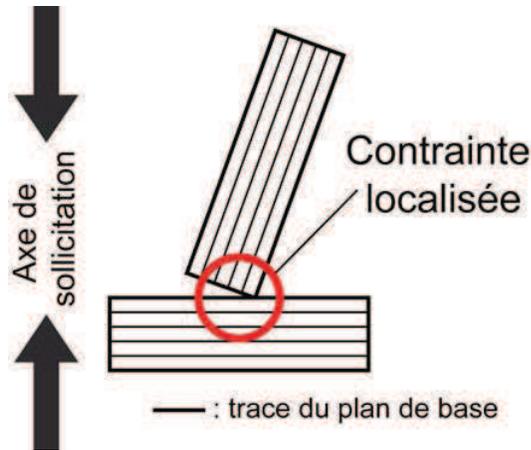


Figure IV.6 – Schéma montrant la localisation de la contrainte au niveau du point d'appui d'un grain longitudinal avec un grain transversal.

Bien que cette thèse soit essentiellement consacrée à l'étude du Ti_2AlN , une analyse plus poussée de la localisation de la plasticité a été réalisée sur des échantillons de Ti_3AlC_2 déformés à température ambiante sous pression de confinement. Des observations et des interprétations similaires ont été obtenues pour ces deux phases MAX.

La suite de cette partie est extraite de la référence [96], où les surfaces déformées sous pression de confinement ont été observées par MEB et AFM. La pression de confinement en fermant artificiellement les fissures (notamment celles intergranulaires) permet d'analyser un stade avancé de la plasticité. Les conditions expérimentales des essais de déformation sont abordés au chapitre III. Les courbes de déformation sont présentées dans la figure III.11.

La figure IV.7 présente des images MEB de la surface déformée sous pression de confinement du Ti_3AlC_2 . À la différence des déformations à température et pression ambiantes, la fissuration macroscopique est stoppée par la pression de confinement et laisse alors place à une zone fortement endommagée suivant une direction faisant

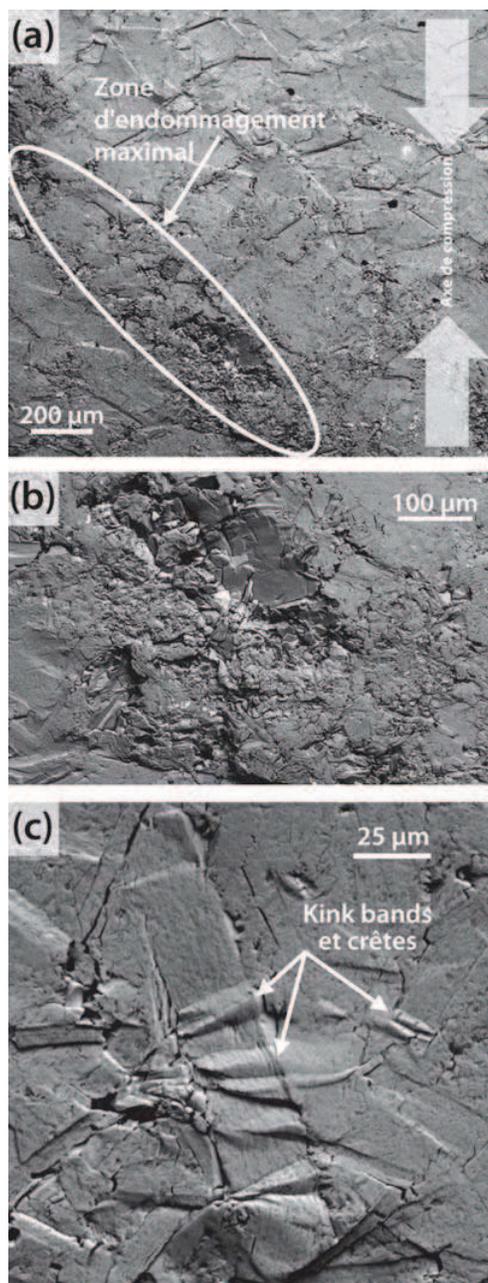


Figure IV.7 – Images MEB de la surface déformée du Ti_3AlC_2 ; **a.** vue générale; la zone d'endommagement maximal est marquée avec l'ellipse; **b.** zoom sur la zone d'endommagement maximal; **c.** série de KB et de crêtes dans un grain lamellaire. D'après [96].

un angle de 45° avec l'axe de compression. Cette observation est directement liée à la pression de confinement qui limite l'ouverture des fissures notamment intergranulaires et empêche leur propagation. Dans cette région, de nombreuses KB, fissures inter- et intra- granulaires (de longueur réduite) sont observées.

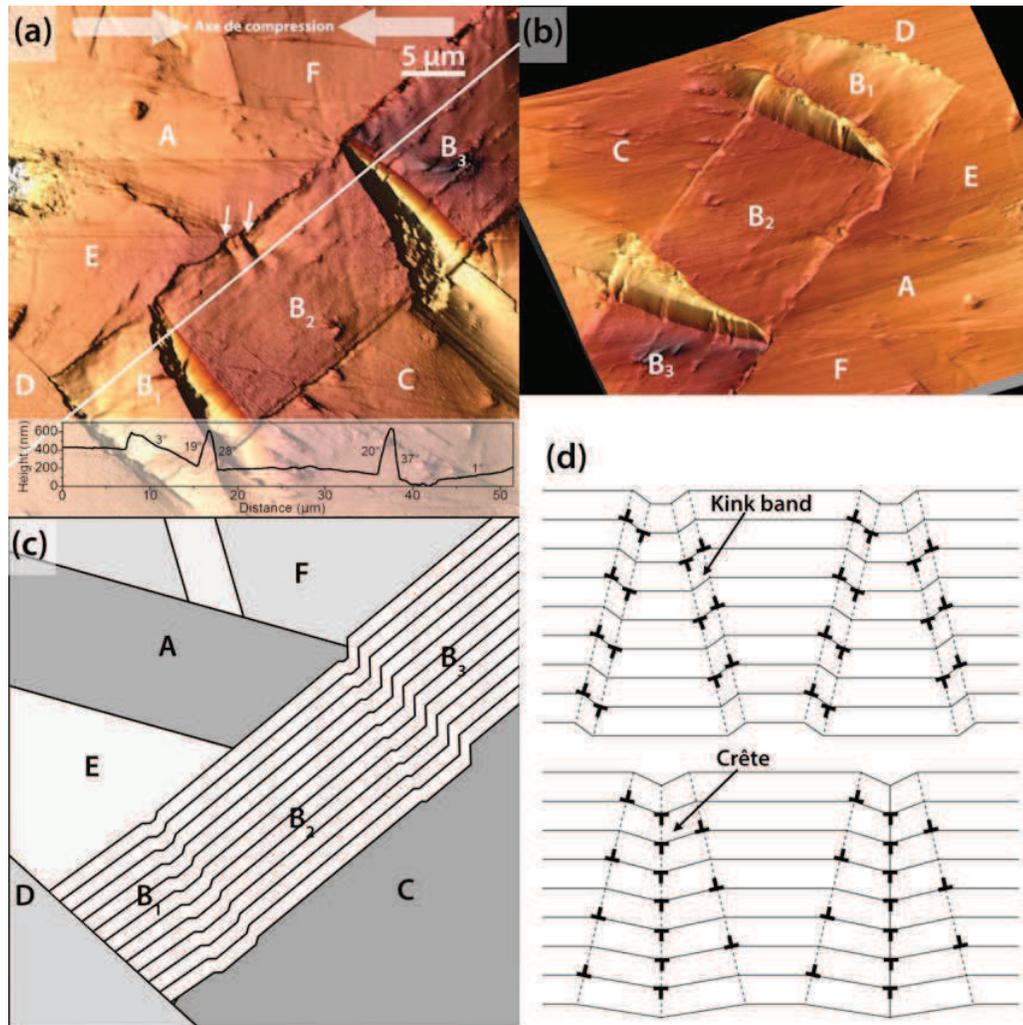


Figure IV.8 – a. et b. Images AFM topographiques 3D de la surface déformée du Ti_3AlC_2 : plusieurs crêtes sont observées dans le grain B ; c. schéma de l'arrangement des grains ; d. schéma de la formation d'une crête à partir du glissement de murs de dislocations. D'après [96].

La figure IV.8 présente des observations AFM de la déformation surfacique locale dans Ti_3AlC_2 . La configuration ainsi étudiée permet de mieux comprendre comment l'agencement des grains peut conduire à une localisation de la plasticité. Deux larges crêtes d'environ 400 nm de haut, divisent le grain B en trois régions. Ces deux crêtes se propagent au travers du grain B et génèrent de la déformation surfacique dans le grain voisin C. Ce type de déformation tire son origine dans la formation de deux KB. Comme il a déjà été vu dans le chapitre I, les KB sont composées de paires de dislocations de vecteurs de BURGERS opposés organisées en murs perpendicu-

lares aux plans de base (cf. figure IV.8.d). Sous contrainte, les deux murs centraux composés de dislocations du même signe s'associent pour former un mur unique. Ce sous-joint de flexion émerge alors en surface et donne une crête. Puisque la contrainte de cisaillement dans les plans de base est maximale au niveau des points de contact, il n'est pas étonnant que la crête entre B_2 et B_3 apparaisse au point d'appui entre les grains A et B. De la même façon, deux petites crêtes sont visibles au niveau du second point de contact entre A et B (cf. flèches blanches sur IV.8.a).

Ces résultats enrichissent les interprétations faites dans la première partie sur le rôle prépondérant de l'arrangement des grains dans des polycristaux dont les grains possèdent un fort rapport d'aspect. La transmission de la déformation et la localisation de la contrainte ont également été observées.

Comme nous l'avons vu précédemment, des essais de déformation uniaxiale sur un polycristal de phase MAX, n'entraîne pas nécessairement une contrainte uniaxiale au niveau de ses grains. C'est pourquoi des essais de nanoindentation à forte charge ont été envisagés. Le but de cette technique est d'étudier la propagation inter-granulaire dans le cas d'un chargement localisé.

IV.3 Canalisation et transmission de la déformation dans le Ti_2AlN

Précédemment, nous avons vu que malgré un essai de compression uniaxial, les déformations ont indiqué que la contrainte ressentie par les grains était très complexe. Leur rapport de forme est en effet très élevé et entraîne une localisation de la plasticité au niveau des zones de contact inter-granulaire. La technique de la nanoindentation à forte charge présentée ici, nous permet d'analyser d'une part les déformations associées à l'application d'une contrainte localisée, et d'autre part la transmission de la déformation d'un grain à l'autre. Les empreintes laissées par l'indenteur sont par la suite observées par AFM.

Le polissage mécano-chimique réalisé sur la surface du $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ a permis d'atteindre des rugosités RMS (*Root Mean Square*) locales inférieures à 5 nm, permettant

IV.IV.3 Canalisation et transmission de la déformation dans le Ti_2AlN

une observation fine des lignes de glissement.

L'indenteur utilisé est de type BERKOVICH, soit une pyramide à base triangulaire. Le réseau programmé comporte 150 empreintes de 150 mN réparties tous les 40 μm (≈ 1 empreinte par grain) en 15 lignes et 10 colonnes. Les vitesses d'approche sont égales à 4 000 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ avec des temps de pose de 5 s. Les empreintes ont ensuite été observées par microscopie optique et par AFM. Quelques unes d'entre elles sont présentées dans les figures IV.9 et IV.11.

L'empreinte IV.9.A ne présente aucune ligne de glissement autour d'elle. On distingue seulement trois bourrelets sur ses bords. Grâce à la forme du grain (non lamellaire) observée par microscopie optique, on peut supposer que ses plans de base sont presque parallèles à la surface. MOLINA-ALDAREGUIA *et al.* ont déjà observé et expliqué l'origine de ces contrastes [55, 70]. Ils proposent ainsi un mécanisme, résumé dans le schéma de la figure IV.10, basé sur la formation de KB suivie par de la délamination.

Les empreintes IV.9.B-D, quant à elles, sont toutes situées dans des grains émergeant en surface sous forme de latte. Ces empreintes présentent un même ensemble de caractéristiques. Au niveau de ces dernières, de nombreuses lignes de glissement parallèles sont observées. Elles sont également localisées dans une zone elliptique engendrant un bourrelet. Ce dernier se propage assez loin dans le grain à partir de l'empreinte.

En dehors de ce bourrelet, aucune autre ligne de glissement n'est observée. Cette canalisation de la déformation, caractéristique des phases MAX, prend son origine dans la formation des KB (cf. figure IV.11) selon un mécanisme proposé dans le chapitre I par FRANK et STROH [67]. Les contraintes appliquées lors de la charge créent des boucles de dislocations qui s'arrangent en forme d'ellipse (cf. chapitre I) engendrant en surface des lignes de glissement confinées à l'intérieur d'un bourrelet (cf. figure IV.11). La forme elliptique croît alors par addition successive de dislocations à son extrémité.

La figure IV.12 explique la transmission de la déformation entre grains en prenant l'exemple de l'empreinte IV.9.B. Lorsque l'extrémité du bourrelet arrive au niveau

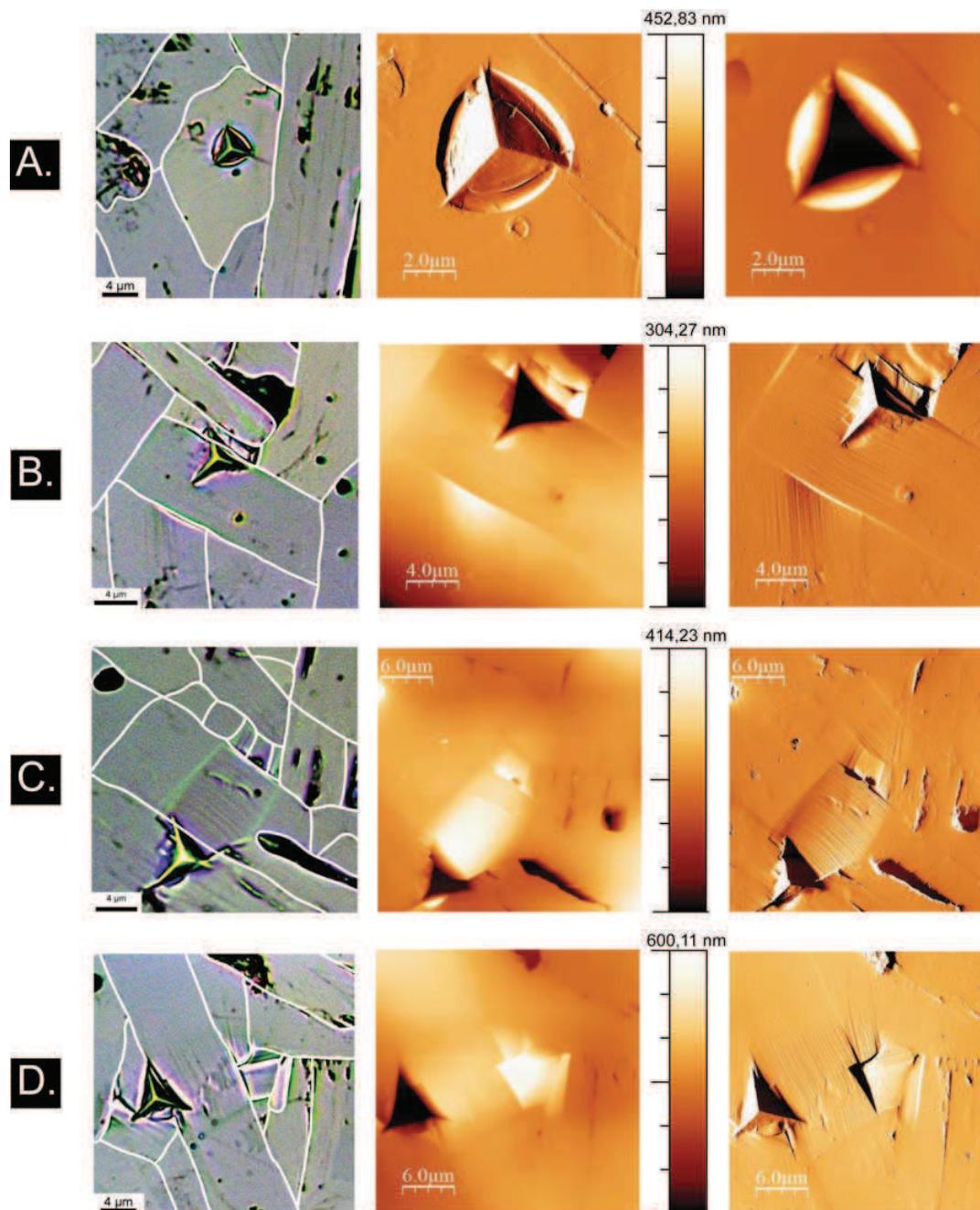


Figure IV.9 – A., B., C. et D. : images de quatre empreintes de nanoindentation avec pour chacune d'elle une observation par microscopie optique (les joints de grains ont été surlignés en blanc), et par AFM (images en mode topographie et en mode signal erreur).

IV.IV.3 Canalisation et transmission de la déformation dans le Ti_2AlN

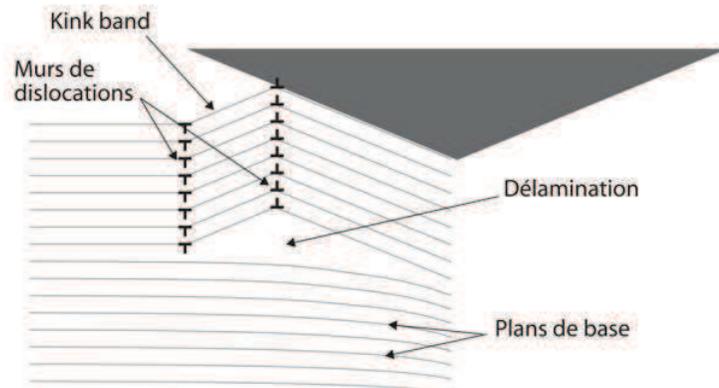


Figure IV.10 – Schéma de formation de l’empreinte de la figure IV.9.A. D’après [55, 70].

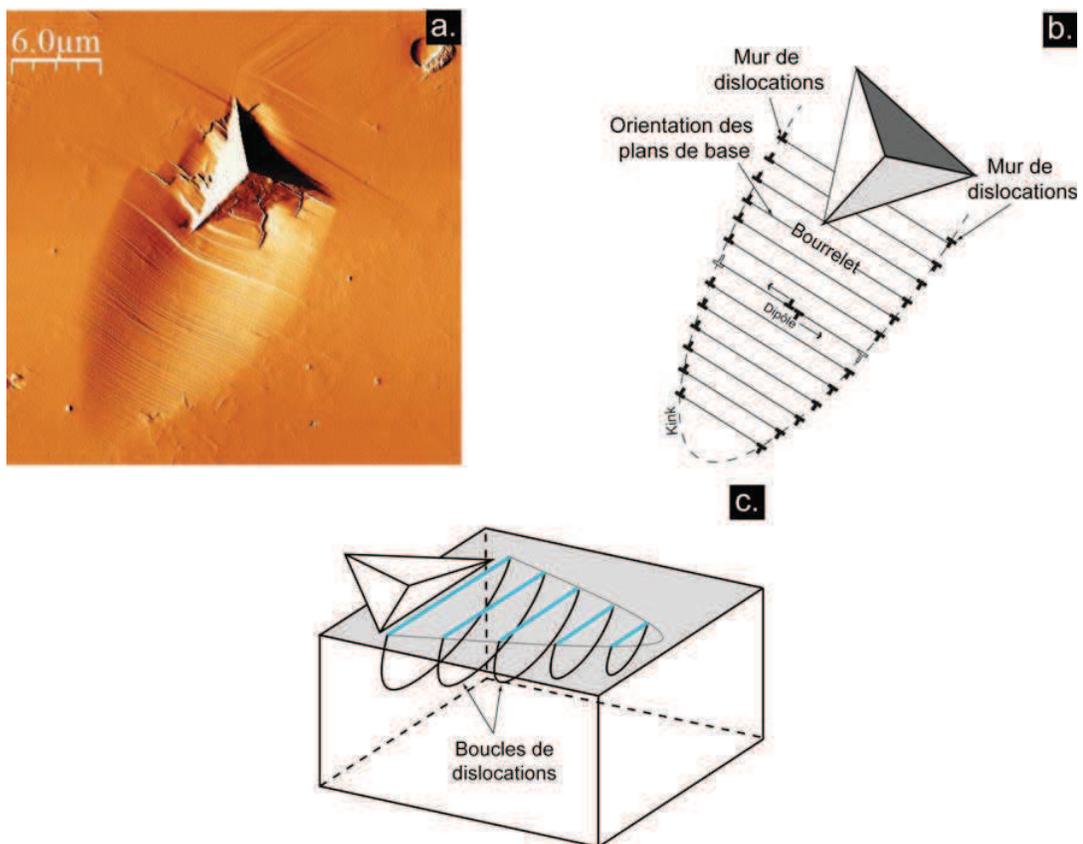


Figure IV.11 – a. Image signal erreur d’une empreinte montrant un bourrelet ; schéma du bourrelet en 2D b. et en 3D c..

d'un joint de grain (entre C et B sur IV.12.b), des lignes de glissement sont observées dans le grain adjacent B, loin de l'empreinte initiale (cf. figure IV.12). Leur direction est de telle sorte qu'elles sont parallèles à la longueur de la latte, si bien qu'il est raisonnable de penser qu'elles sont également situées dans les plans de base du grain B. L'extrémité du bourrelet comprime le grain B entraînant l'activation de son système de glissement basal. Ces observations témoignent alors d'une propagation de la déformation plastique d'un grain à l'autre sans transmission des dislocations. Aucune continuité des lignes de glissement est en effet observée.

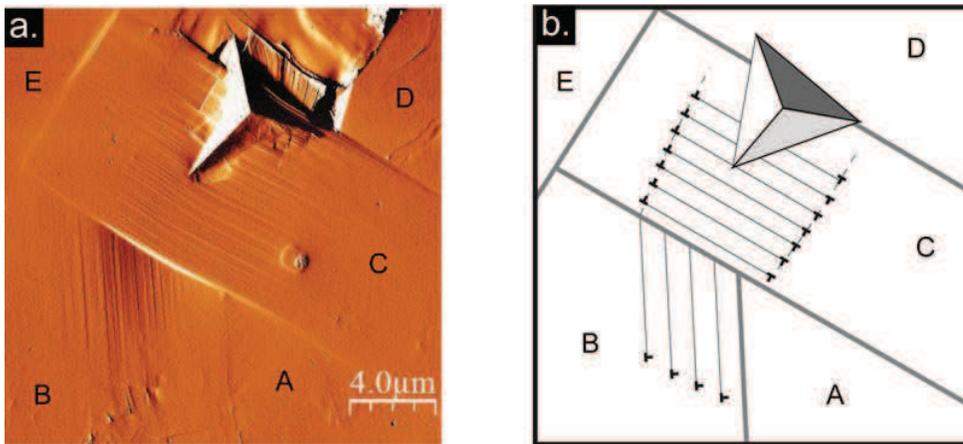


Figure IV.12 – Transmission de la déformation au grain voisin ; a. signal erreur de l'empreinte de la figure IV.9.B ; b. schéma de l'empreinte.

Par conséquent, ces aspects indiquent que la déformation plastique est à la fois très localisée et est susceptible de se propager sur de grandes distances au grain voisin.

IV.4 Discussion et conclusions

La combinaison originale de techniques expérimentales abordées dans ce chapitre fournit une meilleure compréhension des mécanismes de déformation des phases MAX à l'échelle mésoscopique. Les différents points abordés dans ce chapitre sont :

- la fissuration
- la localisation et la canalisation de la déformation
- la transmission de la déformation d'un grain à l'autre

Les études MEB indiquent que le fort rapport d'aspect des grains implique l'apparition de champs de contrainte complexes causés par la concentration de cette dernière au niveau des joints. Les essais réalisés sans pression de confinement permettent de supposer que la fragilité des phases MAX à température et pression ambiantes tire, en partie, son origine dans la création et la propagation de fissures inter-granulaires. Les différentes observations des surfaces déformées semblent également suggérer que le régime d'adoucissement observé sur les courbes $\sigma = f(\varepsilon)$ obtenues dans l'enceinte PATERSON est associé à la production d'endommagement pendant que l'intégrité de l'échantillon est conservée grâce à la pression de confinement. En d'autres termes, ce régime est rarement observé à pression ambiante puisque la fissuration inter-granulaire conduit à la rupture prématurée des échantillons.

Après une déformation élevée et l'apparition de nombreuses fissures inter-granulaires maintenues par la pression de confinement, les fissures intra-granulaires se forment et entraînent la localisation de l'endommagement conduisant au durcissement nul. Ces effets de contraintes localisées sont essentiellement dus à l'arrangement spécifique des grains dans le polycristal et à leur rapport de forme élevé.

Les différentes empreintes de nanoindentation présentées dans la partie précédente montrent une forte canalisation de la déformation plastique. Cette dernière est très directionnelle et peut être observée loin de l'empreinte initiale voire dans un grain voisin. Ceci tend à montrer que la déformation plastique est hétérogène et est canalisée le long de l'axe $[0001]$.

En conclusion, ce chapitre permet de souligner l'importance de l'arrangement des grains dans la plasticité d'un polycristal de phase MAX. Malgré leurs propriétés mécaniques prometteuses au niveau local, la fragilité de ces matériaux provient en effet de la forme et de l'organisation des grains dans le polycristal. C'est pourquoi des études détaillées devront être menées d'une part sur la nature des grains et d'autre part sur la synthèse de ces matériaux pour tirer partie de leurs caractéristiques prometteuses en vue d'applications industrielles.

Chapitre V

Mécanismes de déformation à l'échelle microscopique

Ce chapitre présente une étude des mécanismes de déformation des phases MAX à l'échelle microscopique. Des échantillons de $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ déformés sous pression de confinement à température ambiante et à 900 °C (cf. chapitre III) ont été observés par MET afin de réaliser une analyse fine des configurations de dislocations. La technique du faisceau faible donne accès à une étude détaillée des configurations des dislocations. Leur vecteur de BURGERS est déterminé, au signe près, par la méthode des extinctions et leur ligne à partir de différentes orientations de l'échantillon. Notre objectif premier est l'étude de la nature des dislocations et de leurs interactions.

V.1 Microstructures des échantillons non-déformés

Des observations préliminaires par MET sur les échantillons de $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ (synthétisé par métallurgie des poudres) non-déformés ont révélé que la majorité des grains présentaient peu de dislocations. Ces dernières sont observées confinées dans les plans de base et sont arrangées en murs ou en empilements. Ces configurations sont bien connues dans les phases MAX et ont déjà été abordées dans le chapitre I. Aucun défaut d'empilement n'a par ailleurs été observé.

V.2 Analyses des dislocations par MET du $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ déformé sous pression de confinement à température ambiante [100]

Dans cette partie, nous présentons une analyse en MET du $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ déformé sous pression de confinement à température ambiante. La courbe de déformation est présentée dans la figure III.12 du chapitre III.

V.2.1 Résultats

La figure V.1 montre la zone étudiée, ici, typique des microstructures de l'échantillon $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ déformé sous pression de confinement.

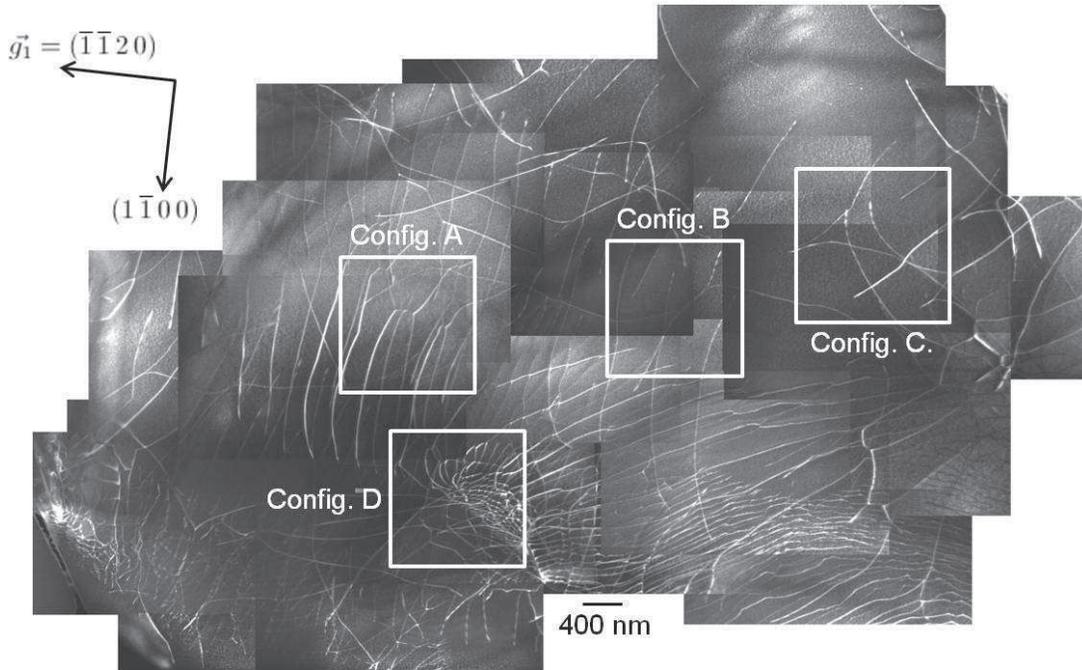


Figure V.1 – Micrographies de MET montrant la zone observée dans le $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ déformé à température ambiante. Le vecteur de diffraction utilisé est $\vec{g}_1 = (\bar{1}\bar{1}20)$. Les plans de base sont perpendiculaires au faisceau d'électrons. Les carrés blancs localisent les configurations étudiées A, B, C et D.

Sur la figure V.1, la lame mince est orientée de telle sorte que les électrons soient perpendiculaires aux plans de base. Le vecteur de diffraction est $\vec{g}_1 = (\bar{1}\bar{1}20)$. Dans

V.V.2 Analyses des dislocations par MET du Ti_2AlN -SG déformé sous pression de confinement à température ambiante [100]

de telles conditions, toutes les dislocations et les défauts d'empilement généralement rencontrés dans les phases MAX sont visibles (cf. chapitre I). La zone observée (cf. figure V.1) présente une grande variété de directions et de configurations des dislocations, mais ces dernières restent confinées dans les plans de base. Il est à noter également qu'aucun défaut d'empilement n'a été observé ici et plus généralement dans toutes nos observations du Ti_2AlN . Les différents carrés blancs dans la figure V.1 localisent les quatre configurations (A, B, C, et D) analysées ci-après et présentées dans les figures V.2, V.3, V.4 et V.5. Elles ont toutes été observées avec les mêmes vecteurs de diffraction \vec{g}_i : $\vec{g}_1 = (\bar{1}\bar{1}20)$, $\vec{g}_2 = (10\bar{1}\bar{3})$, $\vec{g}_3 = (1\bar{1}0\bar{3})$, $\vec{g}_4 = (\bar{1}01\bar{3})$ et $\vec{g}_5 = (0\bar{1}1\bar{3})$.

V.2.1.1 Configuration A : réactions entre dislocations

La figure V.2 montre les dislocations mises en jeu dans la configuration A, observées avec différentes conditions de diffraction. Les figures V.2.a-d présentent différentes micrographies obtenues avec \vec{g}_1 , \vec{g}_2 , \vec{g}_3 et \vec{g}_5 . La comparaison de ces différentes orientations permet de mettre en évidence cinq segments de dislocations. Ils peuvent être distingués grâce à leur différente condition d'extinction qui traduit plusieurs vecteurs de BURGERS. Par exemple dans la figure V.2.d, le segment **5** est clairement hors contraste avec le vecteur de diffraction $\vec{g}_5 = (0\bar{1}1\bar{3})$. Par conséquent, son vecteur de BURGERS est cohérent avec la direction $\vec{b}_3 = \pm\frac{1}{3}[\bar{2}110]$ ¹. Cette analyse des extinctions a été répétée pour toutes les dislocations constituant la configuration A. Elles sont présentées dans le tableau V.1.

Grâce à cette analyse, il apparaît clairement que les segments **6** et **7** de la configuration A font partie de la même dislocation. Mais surtout, on note la présence de deux nœuds de réaction entre deux dislocations : de type $\vec{b}_a + \vec{b}_b = \vec{b}_c$ (**2** + **3** = **5** et **1** + **4** = **5**) avec $\vec{b}_a = \pm\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0]$, $\vec{b}_b = \pm\frac{1}{3}[\bar{1}\bar{1}20]$ et $\vec{b}_c = \pm\frac{1}{3}[\bar{2}110]$.

Les directions des lignes de dislocations \vec{u}_j ont également été déterminées. Elles

1. Comme il a déjà été abordé dans le chapitre II, deux extinctions sont nécessaires et suffisantes pour déterminer le vecteur de BURGERS d'une dislocation. Néanmoins, dans le cas des phases MAX, l'obtention de ces dernières s'avère assez difficile. La forte anisotropie de la maille cristalline nous contraint en effet à utiliser le porte-échantillon dans les limites de ses possibilités. Puisque les dislocations sont généralement observées dans les plans de base, il est raisonnable de supposer que ces dernières sont du type *a* c'est à dire que leur vecteur de BURGERS est de la forme $\vec{b} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

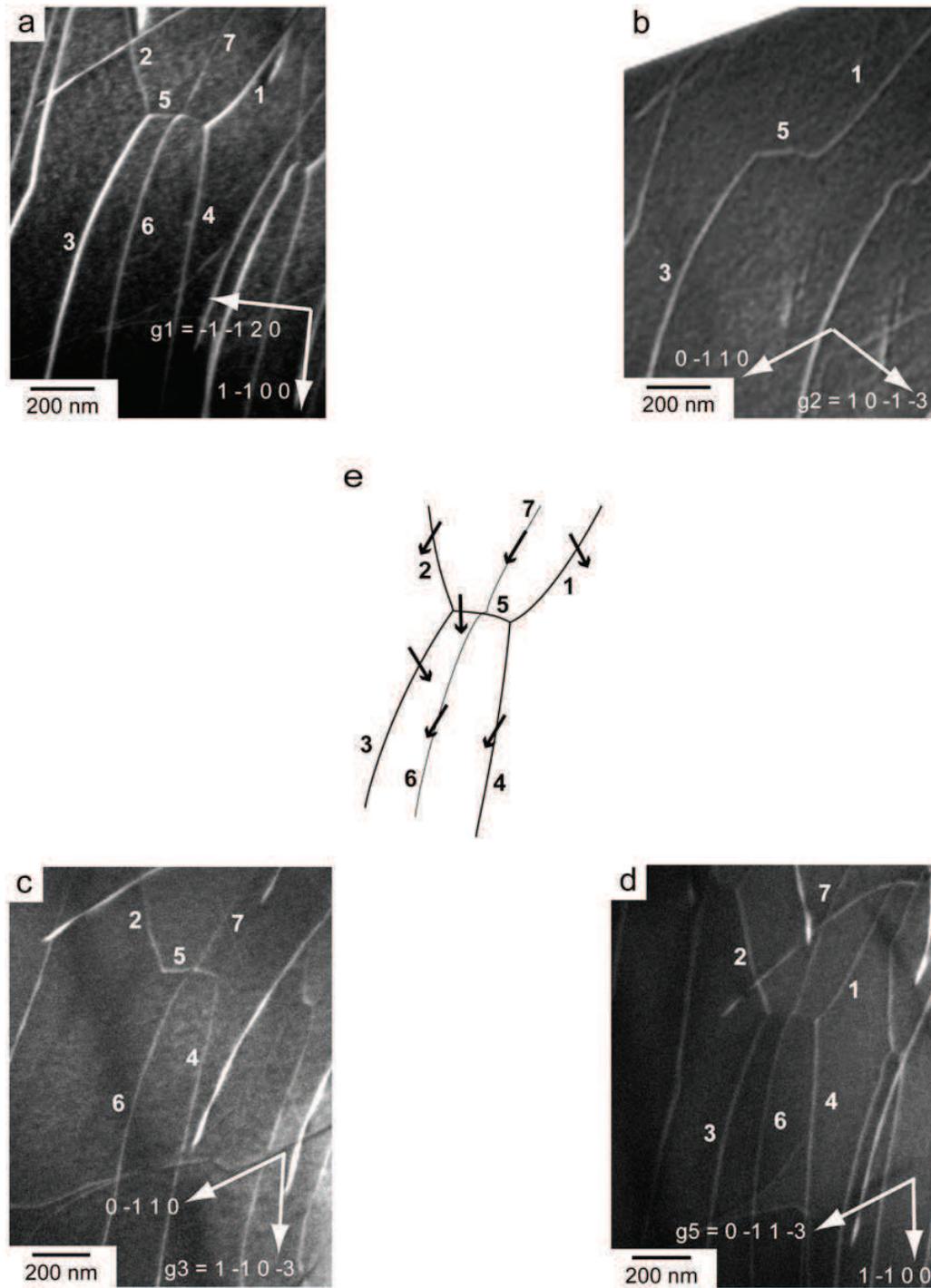


Figure V.2 – Micrographies de MET de la configuration A montrant des réactions entre deux dislocations observées avec **a.** $\vec{g}_1 = (\bar{1}\bar{1}20)$; **b.** $\vec{g}_2 = (10\bar{1}\bar{3})$; **c.** $\vec{g}_3 = (1\bar{1}0\bar{3})$; **d.** $\vec{g}_5 = (0\bar{1}1\bar{3})$; **e.** schéma de la configuration A, où les directions des vecteurs de BURGERS sont symbolisées par les flèches.

V.V.2 Analyses des dislocations par MET du $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ déformé sous pression de confinement à température ambiante [100]

j	\vec{g}_1	\vec{g}_2	\vec{g}_3	\vec{g}_4	\vec{g}_5	\vec{b}_j	\vec{u}_j	η_j (°)
1	✓	✓	–	✓	✓	$\pm\frac{1}{3}[\bar{1}\bar{1}20][1\bar{2}10]$		60
2	✓	–	✓	–	✓	$\pm\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0][2\bar{1}\bar{1}0]$		60
3	✓	✓	–	✓	✓	$\pm\frac{1}{3}[\bar{1}\bar{1}20][1\bar{2}10]$		60
4	✓	–	✓	–	✓	$\pm\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0][1\bar{1}00]$		30
5	✓	✓	✓	✓	–	$\pm\frac{1}{3}[\bar{2}110][\bar{1}\bar{1}20]$		60
6	✓	–	✓	–	✓	$\pm\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0][1\bar{2}10]$		0
7	✓	–	✓	–	✓	$\pm\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0][1\bar{2}10]$		0

Tableau V.1 – Contrastes des dislocations avec différents conditions de diffraction \vec{g}_i (Configuration A, figure V.2) : $\vec{g}_1 = (\bar{1}\bar{1}20)$, $\vec{g}_2 = (10\bar{1}\bar{3})$, $\vec{g}_3 = (1\bar{1}0\bar{3})$, $\vec{g}_4 = (\bar{1}01\bar{3})$ et $\vec{g}_5 = (0\bar{1}1\bar{3})$; \vec{b}_j et \vec{u}_j sont respectivement le vecteur de BURGERS et la ligne du segment j . η_j correspond à la nature du segment j , c'est à dire la valeur absolue de l'angle entre \vec{b}_j et \vec{u}_j . ✓ : dislocation visible; – : dislocation éteinte.

sont reportées dans le tableau V.1. La nature des dislocations peut alors être caractérisée par le calcul de l'angle $\eta_j = (\vec{b}_j, \vec{u}_j)$. Ce dernier n'est pas répartie de façon aléatoire. Seules les natures vis ($\eta_j = 0^\circ$) ou mixte à 30° et 60° sont observées.

V.2.1.2 Configuration B : dipôle de dislocations

j	\vec{g}_1	\vec{g}_2	\vec{g}_3	\vec{g}_4	\vec{g}_5	\vec{b}_j	\vec{u}_j	η_j (°)
1	✓	✓	✓	–	✓	$\pm\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0][\bar{1}\bar{1}20]$		60
2	✓	✓	✓	–	✓	$\pm\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0][0\bar{1}10]$		30
3	✓	✓	✓	–	✓	$\pm\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0][1\bar{2}10]$		0
4	✓	✓	✓	–	✓	$\pm\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0][1\bar{1}00]$		30
5	✓	✓	✓	–	✓	$\pm\frac{1}{3}[1\bar{2}10][\bar{1}\bar{1}20]$		60
6	✓	✓	✓	–	✓	$\pm\frac{1}{3}[1\bar{2}10][1\bar{2}10]$		0
7	✓	✓	✓	–	✓	$\pm\frac{1}{3}[1\bar{2}10][1\bar{1}00]$		30

Tableau V.2 – Contrastes des dislocations avec différents conditions de diffraction \vec{g}_i (Configuration B, figure V.3) : $\vec{g}_1 = (\bar{1}\bar{1}20)$, $\vec{g}_2 = (10\bar{1}\bar{3})$, $\vec{g}_3 = (1\bar{1}0\bar{3})$, $\vec{g}_4 = (\bar{1}01\bar{3})$ et $\vec{g}_5 = (0\bar{1}1\bar{3})$; \vec{b}_j et \vec{u}_j sont respectivement le vecteur de BURGERS et la ligne du segment j . η_j correspond à la nature du segment j , c'est à dire la valeur absolue de l'angle entre \vec{b}_j et \vec{u}_j . ✓ : dislocation visible; – : dislocation éteinte.

La figure V.3 présente la configuration B. Les micrographies sont observées avec

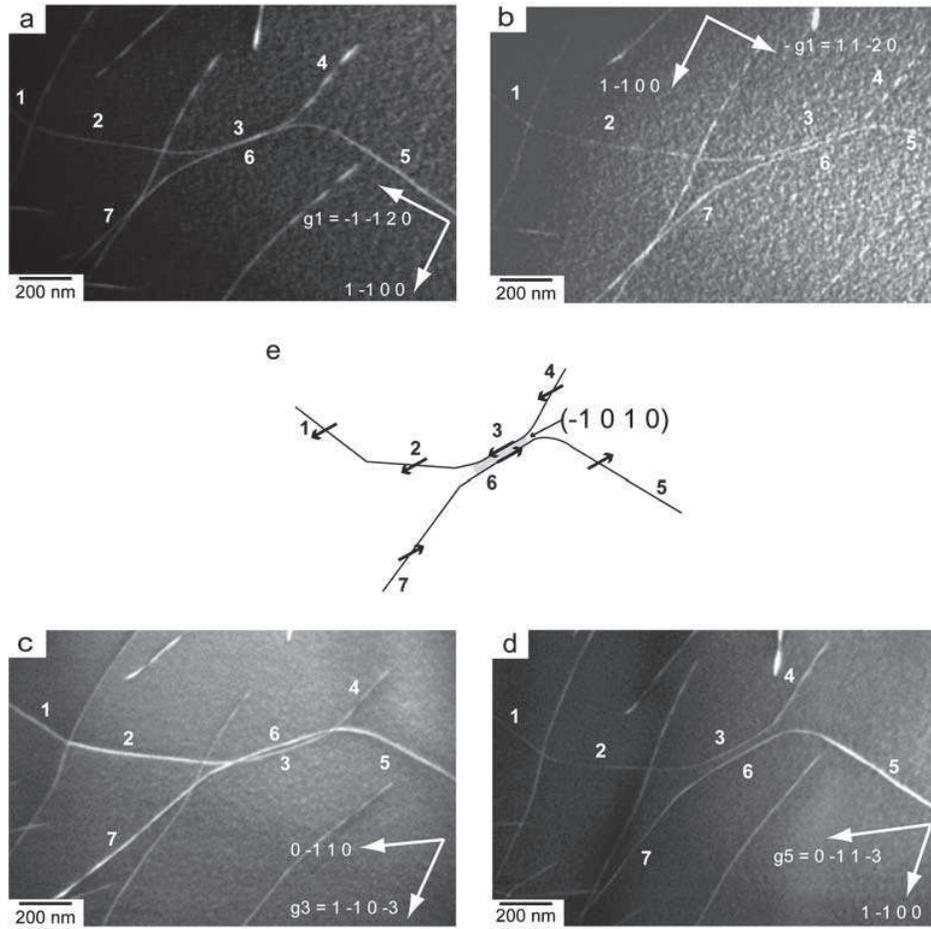


Figure V.3 – Micrographies de MET de la configuration B montrant un dipôle de dislocations observé avec **a.** $\vec{g}_1 = (\bar{1}\bar{1}20)$; **b.** $-\vec{g}_1 = (11\bar{2}0)$; **c.** $\vec{g}_3 = (1\bar{1}0\bar{3})$; **d.** $\vec{g}_5 = (0\bar{1}1\bar{3})$; **e.** schéma de la configuration B. Les directions des vecteurs de BURGERS sont symbolisées par les flèches. Le plan du dipôle est $(\bar{1}010)$.

$\vec{g}_1 = (\bar{1}\bar{1}20)$, $-\vec{g}_1 = (11\bar{2}0)$, $\vec{g}_3 = (1\bar{1}0\bar{3})$ et $\vec{g}_5 = (0\bar{1}1\bar{3})$. L'analyse des différents contrastes des segments de dislocations ainsi que la détermination de leur direction de ligne sont résumés dans le tableau V.2.

Tous les segments de dislocations s'éteignent pour $\vec{g}_4 = (\bar{1}01\bar{3})$ (non montré dans la figure V.3), leur vecteur de BURGERS est donc cohérent avec la direction $\pm\frac{1}{3}[1\bar{2}10]$. Des changements abrupts dans leur direction sont également observés entre différents segments rectilignes. Comme dans la configuration A, la nature des dislocations est soit vis, 30° ou 60° .

De plus, lorsque les différentes orientations de la lame mince sont obtenues (cf. figure V.3.a-d), il est visible que la configuration est constituée de deux dislocations

V.V.2 Analyses des dislocations par MET du $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ déformé sous pression de confinement à température ambiante [100]

ne formant aucun nœud. De plus pour les orientations \vec{g}_1 et $-\vec{g}_1$ (cf. figure V.3.a-b), le contraste entre les segments vis **3** et **6** est modifié. La combinaison de toutes ces remarques indique que ces segments vis forment un dipôle de dislocations situé dans le plan prismatique ($\bar{1}010$). Ses vecteurs de BURGERS sont alors $\pm\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0]$ et $\pm\frac{1}{3}[1\bar{2}10]$. Le fait que le dipôle ne s'annihile pas laisse supposer que le glissement dévié des segments vis du plan de base vers le plan prismatique est difficile à température ambiante.

V.2.1.3 Configuration C : interactions entre dislocations

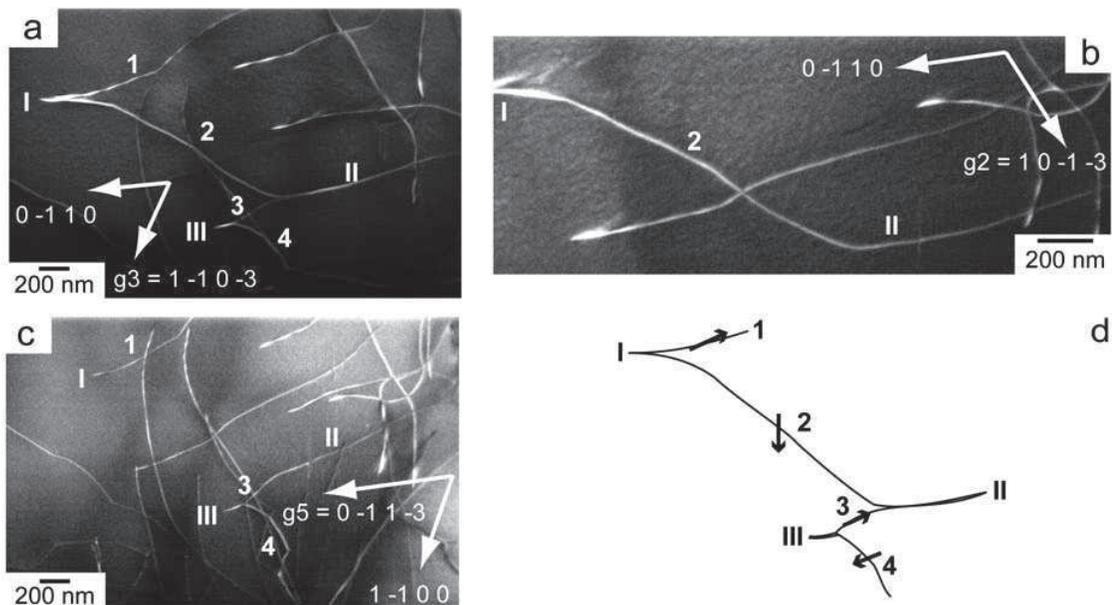


Figure V.4 – Micrographies de MET de la configuration C montrant des interactions entre dislocations observées avec **a.** $\vec{g}_3 = (1\bar{1}0\bar{3})$; **b.** $\vec{g}_2 = (10\bar{1}\bar{3})$; **c.** $\vec{g}_5 = (0\bar{1}1\bar{3})$; **d.** schéma de la configuration C. Les directions des vecteurs de BURGERS sont symbolisées par les flèches.

La configuration C (cf. figure V.4) illustre un autre type d'interactions entre dislocations observé de nombreuses fois dans la lame mince. Les extinctions des segments et leur ligne sont résumées dans le tableau V.3.

L'observation des différentes orientations de la lame mince fait apparaître que cette configuration est composée de quatre dislocations basales (**1**, **2**, **3** et **4**) faisant partie de plusieurs empilements de dislocations situés dans des plans de base parallèles (**1-3** et **2-4**). On nomme respectivement **I**, **II** et **III**, les régions où les

Chapitre V. Mécanismes de déformation à l'échelle microscopique

j	\vec{g}_1	\vec{g}_2	\vec{g}_3	\vec{g}_4	\vec{g}_5	\vec{b}_j	\vec{u}_j	η_j (°)
1	✓	–	✓	–	✓	$\pm\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0]$	$[0\bar{1}10]$	30
2	✓	✓	✓	✓	–	$\pm\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}\bar{1}20]$	60
3	✓	–	✓	–	✓	$\pm\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0]$	$[1\bar{2}10]$	0
4	✓	–	✓	–	✓	$\pm\frac{1}{3}[1\bar{2}10]$	$[\bar{1}\bar{1}20]$	60
I	✓	✓	✓	✓	✓	$\pm\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0]$	$[0\bar{1}10]$	90
						$\pm\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0]$		30
II	✓	✓	✓	✓	✓	$\pm\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0]$	$[0\bar{1}10]$	90
						$\pm\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0]$		30
III	✓	✓	✓	✓	✓	$\pm\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0]$	$[0\bar{1}10]$	30
						$\pm\frac{1}{3}[1\bar{2}10]$		30

Tableau V.3 – Contrastes des dislocations avec différents conditions de diffraction \vec{g}_i (Configuration C, figure V.4) : $\vec{g}_1 = (\bar{1}\bar{1}20)$, $\vec{g}_2 = (10\bar{1}\bar{3})$, $\vec{g}_3 = (1\bar{1}0\bar{3})$, $\vec{g}_4 = (\bar{1}01\bar{3})$ et $\vec{g}_5 = (0\bar{1}1\bar{3})$; \vec{b}_j et \vec{u}_j sont respectivement le vecteur de BURGERS et la ligne du segment j . η_j correspond à la nature du segment j , c'est à dire la valeur absolue de l'angle entre \vec{b}_j et \vec{u}_j . ✓ : dislocation visible; – : dislocation éteinte. **I**, **II** et **III** sont des configurations à deux dislocations.

dislocations **1–2** puis **2–3** et afin **3–4** s'alignent le long de la direction $[0\bar{1}10]$. Bien que ces dislocations interagissent fortement, elles ne réagissent pas pour former des nœuds. L'origine de ces fortes interactions est encore mal définie : la force tendant à la formation d'un nœud est compensée par la difficulté qu'elles ont de changer de plan de glissement ou par leur alignement le long de directions particulières (30 ° et coin, cf. tableau V.3). Il est intéressant de noter également que la région **III** correspond à un dipôle de dislocations similaire à celui analysé dans la configuration B.

V.2.2 Discussion

Tout d'abord, les différentes micrographies de la partie précédente montrent sans ambiguïté que le $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ a été déformé à température ambiante, grâce au mouvement des dislocations. Comme le rapporte la littérature, ces dernières sont toutes observées confinées dans les plans de base et possèdent un vecteur de BURGERS de la forme $\vec{b} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Elles forment également des empilements et

V.V.2 Analyses des dislocations par MET du Ti_2AlN -SG déformé sous pression de confinement à température ambiante [100]

des murs.

Néanmoins, notre étude révèle que d'autres interactions entre dislocations sont possibles suivant leur position respective dans les plans de base :

- si les dislocations sont situées dans des plans de base parallèles, des dipôles et des alignements seront alors observés. La présence de dipôles semble indiquer que le glissement dévié est difficile à température ambiante.
- si les dislocations sont situées dans le même plan de base, elles pourront alors réagir pour former des nœuds de réaction.

Ces types d'interactions n'ont jamais été observés dans les phases MAX.

Les dislocations s'alignent généralement suivant les directions associées à des caractères vis, 30° , 60° ou coin. Des simulations *ab-initio* [102, 103] ont permis le calcul des coefficients d'élasticité (C_{ij} cf. annexe 2 à la page 131) du Ti_2AlN . Ces derniers révèlent que l'anisotropie d'élasticité est très faible dans les plans de base. Par conséquent, à la lumière de ces résultats, il semblerait que l'alignement des segments de dislocations suivant des directions spécifiques soit dû à une friction du réseau cristallin plutôt qu'à l'anisotropie élastique.

Comme dans la plupart des matériaux hexagonaux déformés, de nombreuses réactions entre dislocations ont été observées. Ces dernières n'ont pour le moment jamais été rapportées dans les phases MAX.

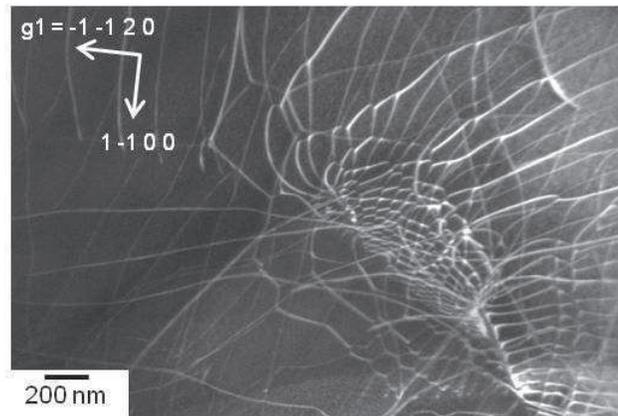


Figure V.5 – Micrographie de MET de la configuration D montrant des interactions complexes entre dislocations observées avec $\vec{g}_1 = (\bar{1}\bar{1}20)$.

La configuration D, présentée dans la figure V.5, montre une forte densité de dis-

locations basales, où un grand nombre de nœuds est présent. Ces derniers viennent former des cellules situées dans les plans de base, similaires à celles observées dans les métaux hautement déformés [37]. Les réactions entre dislocations peuvent ainsi jouer un rôle important dans les mécanismes de déformation. La formation de réseaux denses dans les plans de base peut en effet entraver le glissement des murs ou des empilements de dislocations contrairement à l'idée couramment admise dans la littérature. La combinaison de ces réactions avec l'alignement préférentiel pourrait être une explication au durcissement observé dans les courbes $\sigma = f(\varepsilon)$ des phases MAX.

V.3 Analyses des dislocations par MET du $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ déformé sous pression de confinement à 900 °C

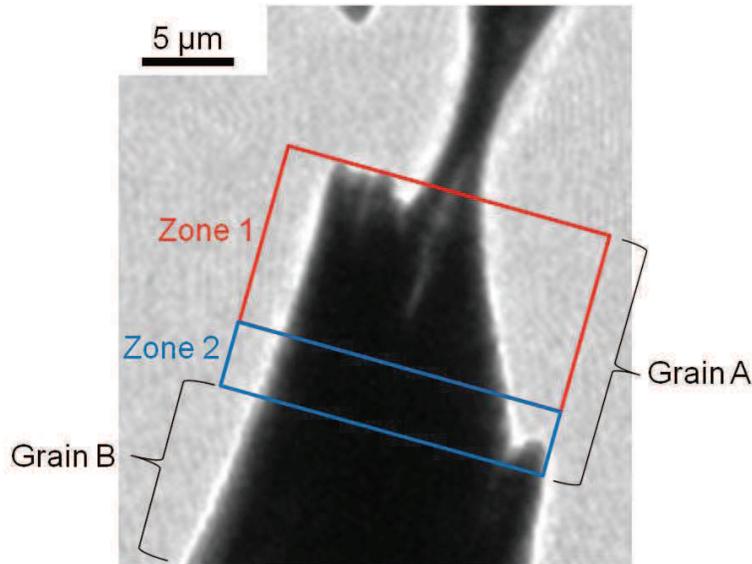


Figure V.6 – Micrographie à très faible grandissement. Seules les zones 1 et 2 situées dans le grain A sont observées et étudiées.

Dans cette partie, nous abordons une analyse en MET du $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ déformé sous pression de confinement à 900 °C, dont la courbe de déformation est présentée dans la figure III.12 du chapitre III.

V.V.3 Analyses des dislocations par MET du $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ déformé sous pression de confinement à 900 °C

La figure V.6 montre la région observée à très faible grandissement. Seules les zones 1 et 2 situées dans le grain A sont étudiées.

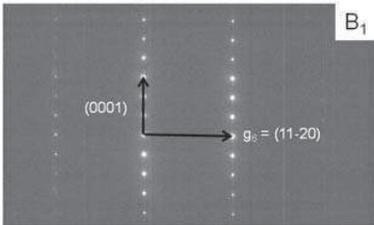
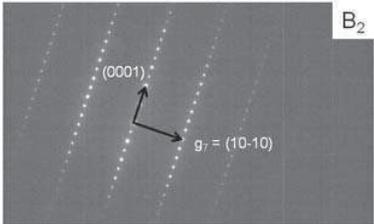
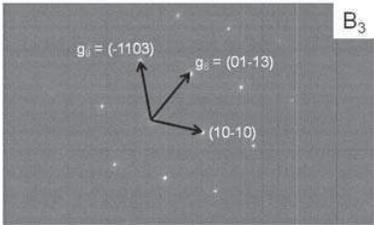
<i>Micrographies</i>	<i>Direction des électrons</i>	<i>Vecteurs de diffraction</i>
	$[\bar{1}100]$	$\vec{g}_6 = (11\bar{2}0)$
	$[\bar{1}2\bar{1}0]$	$\vec{g}_7 = (10\bar{1}0)$
	$[\bar{1}2\bar{1}\bar{1}]$	$\vec{g}_8 = (01\bar{1}3)$ et $\vec{g}_9 = (\bar{1}103)$

Tableau V.4 – Plans de diffraction B_i et vecteurs de diffraction \vec{g}_i utilisés.

La lame mince a été orientée suivant trois plans diffractants B_1 , B_2 et B_3 . Quatre vecteurs de diffraction ont été utilisés. Le tableau V.4 résume ces conditions expérimentales.

V.3.1 Résultats

V.3.1.1 Zone 1

La figure V.7 est une observation MET de la zone 1. La lame mince est orientée de telle sorte que le vecteur de diffraction soit $\vec{g}_8 = (01\bar{1}3)$.

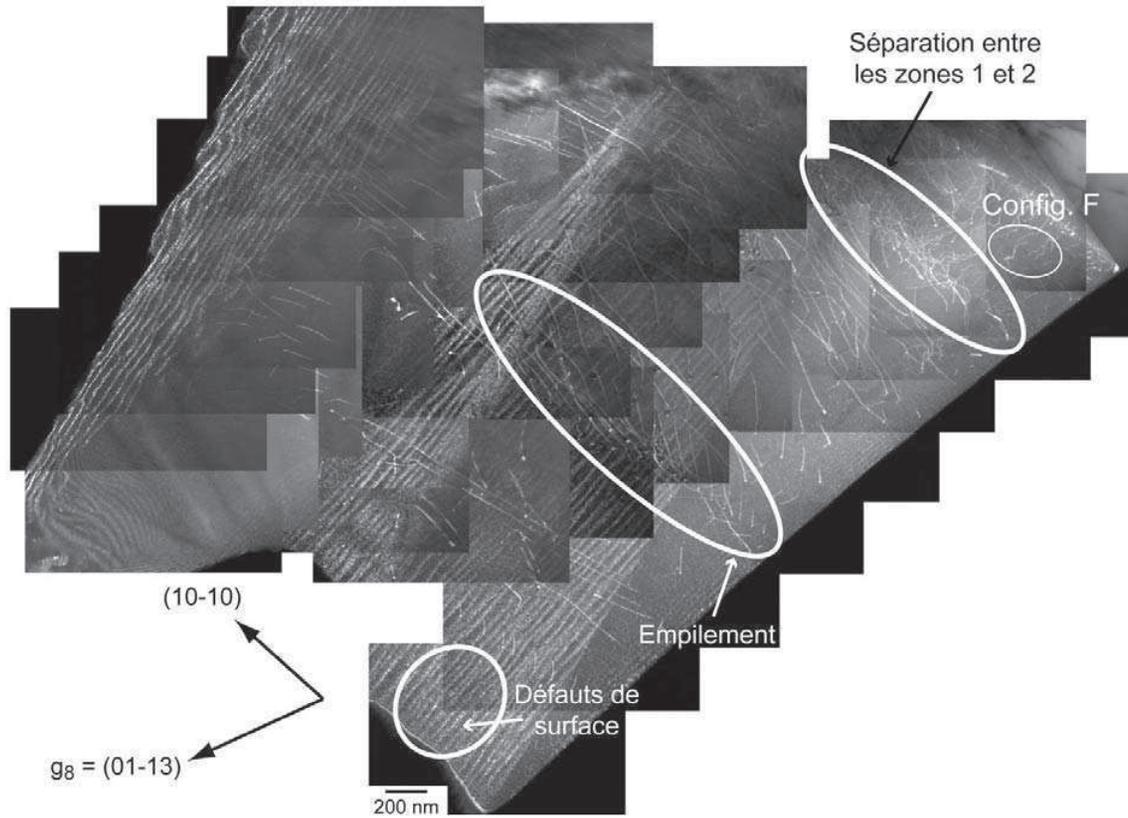


Figure V.7 – Micrographie MET de la zone 1 du $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ déformé sous pression de confinement à 900 °C observée avec $\vec{g}_8 = (01\bar{1}3)$. Les ellipses localisent un empilement de dislocations, la séparation entre les zones 1 et 2 et la configuration F. Les contrastes rectilignes parcourant toute la longueur de la zone observée correspondent aux défauts de surface. Quelques uns d'entre eux sont localisés dans une ellipse blanche.

V.V.3 Analyses des dislocations par MET du $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ déformé sous pression de confinement à 900 °C

Malgré les défauts de surface (cf. figure V.7), une analyse a été possible. Dans cette zone, seules des dislocations sont observées. Aucun défaut d'empilement n'est visible. On note la présence d'empilements de dislocations segmentées et confinées dans les plans de base. Ces configurations sont similaires à celles observées à température ambiante et sont classiquement rapportées dans la littérature. Les dislocations basales peuvent également former un réseau dense séparant les zones 1 et 2 (cf. figure V.8). Ce sous-joint de grain entraîne une désorientation entre les zones 1 et 2 d'environ 3 °.

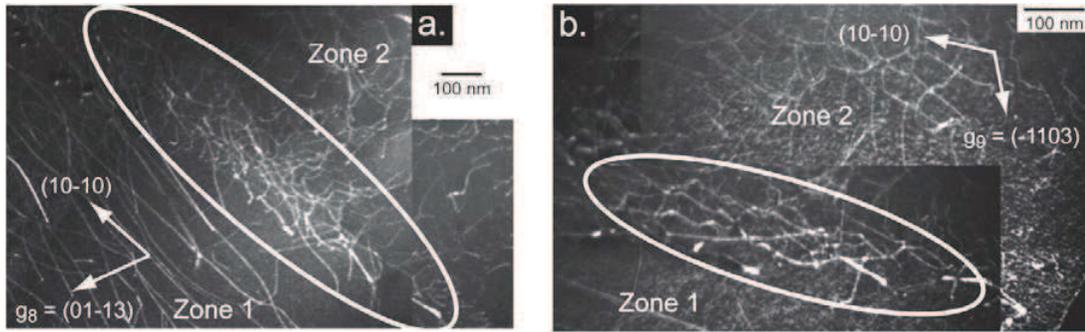


Figure V.8 – Micrographies MET des cellules hexagonales séparant les zones 1 et 2 ; **a.** avec $\vec{g}_8 = (01\bar{1}3)$ et **b.** avec $\vec{g}_9 = (\bar{1}103)$.

Dans cet enchevêtrement (cf. figure V.8), les dislocations forment un réseau de cellules comme celui déjà observé dans l'échantillon déformé à température ambiante dans la figure V.5. Ces cellules sont en fait composées de trois types de dislocations avec trois vecteurs de BURGERS différents. En supposant qu'elles sont toutes confinées dans les plans de base, l'examen des conditions d'extinction des dislocations n'a permis de déterminer que deux d'entre eux : $\pm\frac{1}{3}[\bar{2}110]$ et $\pm\frac{1}{3}[11\bar{2}0]$. Néanmoins, on peut logiquement supposer que le troisième vecteur de BURGERS coïncide avec la troisième direction de type *a*, *i.e.* $\pm\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0]$.

V.3.1.2 Zone 2

La figure V.9 montre des micrographies MET de la zone 2. Le vecteur de diffraction utilisé est $\vec{g}_6 = (11\bar{2}0)$ obtenu à partir de B_1 . Dans de telles conditions les plans de base sont parallèles au faisceau d'électrons.

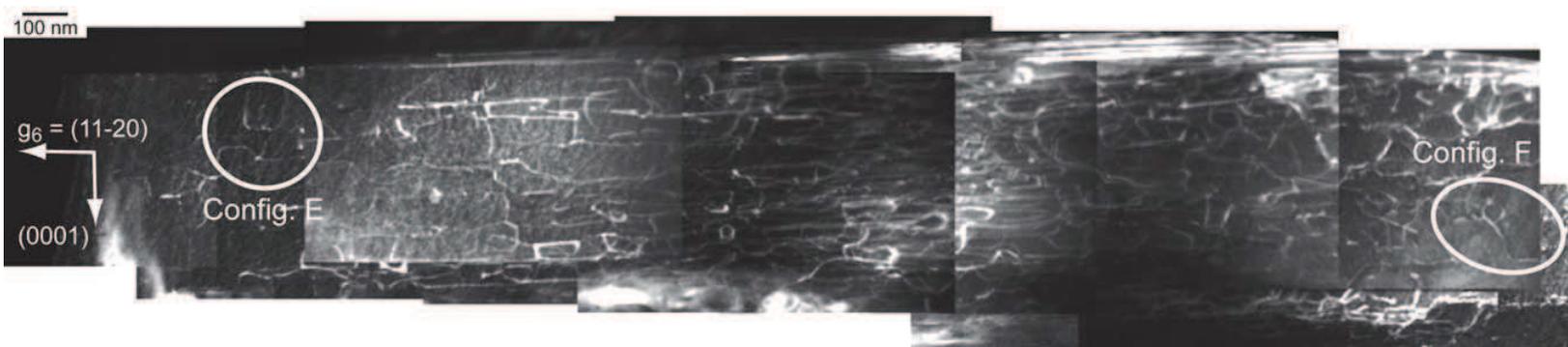


Figure V.9 – Micrographies MET de la zone $2 \vec{g}_6 = (11\bar{2}0)$. Les ellipses blanches localisent les configurations E et F étudiées en détail.

V.V.3 Analyses des dislocations par MET du $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ déformé sous pression de confinement à 900 °C

La zone observée (cf. figure V.9) présente des configurations très différentes de celles observées dans la zone 1. Il est clairement visible sur l'agrandissement de la figure V.10 que les dislocations sont courbées et que certaines portions sont hors plan de base. Dans la suite, on s'intéressera aux configurations E et F localisées par les ellipses blanches sur la figure V.9. Elles sont observées avec plusieurs vecteurs de diffraction dans les figures V.11, V.12 et V.13.

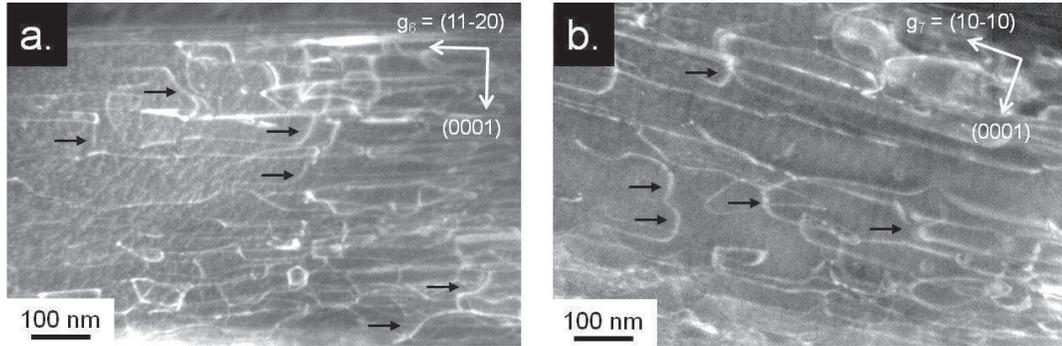


Figure V.10 – Quelques micrographies MET de la zone 2 observées avec **a.** avec $\vec{g}_6 = (11\bar{2}0)$ et **b.** avec $\vec{g}_7 = (10\bar{1}0)$. Les flèches situent quelques parties de dislocations hors plan de base.

Configuration E :

La configuration E a été observée selon les vecteurs de diffraction : $\vec{g}_6 = (11\bar{2}0)$, $\vec{g}_7 = (10\bar{1}0)$, $\vec{g}_8 = (01\bar{1}3)$ et $\vec{g}_9 = (\bar{1}103)$. La figure V.11.a-b montre la configuration E obtenue avec \vec{g}_6 et \vec{g}_7 . Bien que la configuration E contienne de nombreuses dislocations, on ne se restreindra ici qu'à l'étude des parties **1** et **2**. L'analyse de leurs contrastes ainsi que la détermination de leur direction de ligne sont résumées dans le tableau V.5.

L'examen des conditions d'extinction révèle que les portions **1** et **2** sont éteintes pour le même vecteur de diffraction \vec{g}_8 (non montré dans la figure V.11). Elles sont donc une seule même dislocation. La détermination de leur ligne fait également apparaître que la portion **1** est contenue dans le plan (0001) et alignée suivant la direction $[2\bar{1}\bar{1}0]$ alors que la portion **2** est parallèle à $[0001]$. La dislocation est donc contenue dans le plan prismatique $(0\bar{1}10)$ et les parties **1** et **2** sont respectivement vis et coin (cf. schéma de la figure V.11). De telles observations associées à

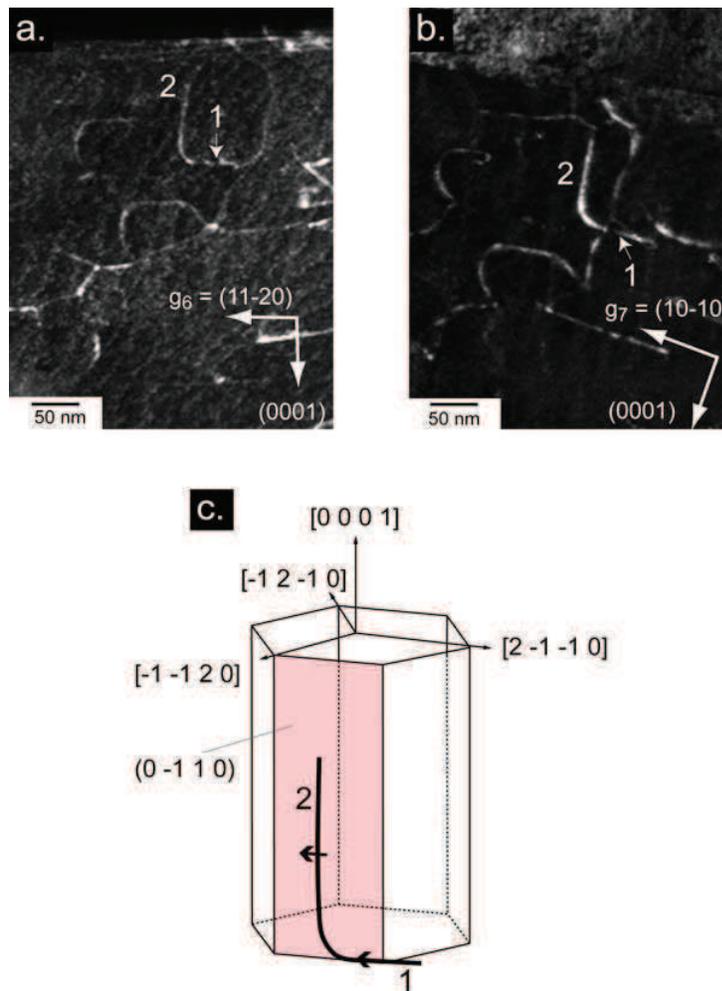


Figure V.11 – Micrographies MET de la configuration E ; **a.** avec $\vec{g}_6 = (11\bar{2}0)$; **b.** avec $\vec{g}_7 = (10\bar{1}0)$ et **c.** schéma de la configuration où la direction du vecteur de BURGERS est symbolisée par les flèches.

la condition d'extinction avec \vec{g}_8 indiquent que le vecteur de BURGERS est cohérent avec $\pm\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0]$. Cette configuration met en évidence le glissement dévié d'une dislocation $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ du plan de base vers un plan prismatique $\{0\bar{1}10\}$.

Les figures V.12 et V.13 représentent des micrographies de la configuration F observées avec différents vecteurs de diffraction. La complexité de cette configuration nous oblige une nouvelle fois à restreindre notre analyse aux parties **1**, **2**, **3** (cf. figure V.12) et **4** (cf. figure V.13).

V.V.3 Analyses des dislocations par MET du $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ déformé sous pression de confinement à 900 °C

j	\vec{g}_6	\vec{g}_7	\vec{g}_8	\vec{g}_9	\vec{b}_j	\vec{u}_j	η_j (°)
1	✓	✓	–	✓	$\pm\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0]$	$[2\bar{1}\bar{1}0]$	0
2	✓	✓	–	✓	$\pm\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0]$	$[0001]$	90

Tableau V.5 – Contrastes des dislocations avec différents conditions de diffraction \vec{g}_i (Configuration E parties **1** et **2**, figure V.11) : $\vec{g}_6 = (11\bar{2}0)$, $\vec{g}_7 = (10\bar{1}0)$, $\vec{g}_8 = (01\bar{1}3)$ et $\vec{g}_9 = (\bar{1}103)$; \vec{b}_j et \vec{u}_j sont respectivement le vecteur de BURGERS et la ligne de la partie j . η_j correspond à la nature de la partie j , c'est à dire la valeur absolue de l'angle entre \vec{b}_j et \vec{u}_j . ✓ : dislocation visible; – : dislocation éteinte.

Configuration F, portions 1, 2 et 3 :

De façon analogue à la configuration étudiée dans la figure V.11, on retrouve ici que les portions **1** et **2** font partie de la même dislocation puisqu'elles ont la même condition d'extinction \vec{g}_8 . La partie **1** est parallèle à $[11\bar{2}0]$ et contenue dans (0001) . Sa nature est non-vis, puisque l'angle entre \vec{b}_1 et \vec{u}_1 est proche de $\eta_1 = 60^\circ$. La partie **2** est quant à elle, hors plan de base. Malheureusement sa direction de ligne n'a pas pu être déterminée précisément. Il est cependant possible d'affirmer que les deux parties **2** et **3** sont contenues ni dans un plan prismatique ni dans un plan basal mais dans un plan pyramidal. Concernant le vecteur de BURGERS, la condition d'extinction avec \vec{g}_8 indique qu'il est cohérent avec $\pm\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0]$.

La portion **3** est aussi entièrement hors plan de base. Malheureusement, sa ligne reste indéterminée pour le moment. De plus, cette partie n'a également pas la même condition d'extinction (\vec{g}_9) que les portions **1** et **2** (\vec{g}_8). Cette observation indique que **3** n'appartient pas à la même dislocation formée par **1** et **2**. Cependant, elles interagissent entre elles. Cette interaction hors plan de base est localisée par les flèches sur les micrographies de la figure V.12.

La figure V.12 montre que la partie **3** est hors contraste pour $\vec{g}_9 = (\bar{1}103)$. Puisque **3** est entièrement hors plan de base, il est possible que cette dislocation ne soit pas uniquement du type a , c'est à dire son vecteur de BURGERS est $\pm\frac{1}{3}[11\bar{2}0]$. Un vecteur de BURGERS en $a + c$ est également une des possibilités (cf. chapitre I). Les vecteurs de diffraction utilisés ici ne permettent pas de trancher en faveur de l'un ou l'autre.

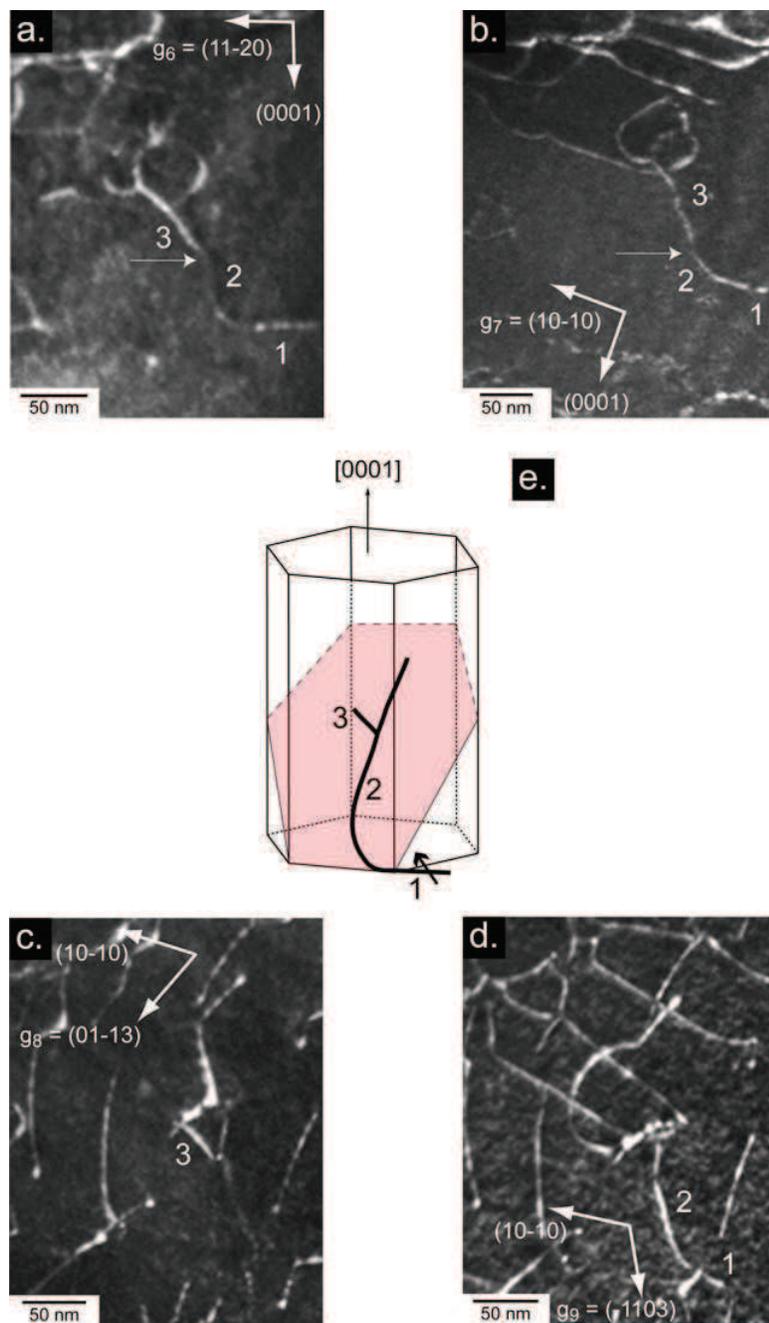


Figure V.12 – Micrographies MET de la configuration F ; **a.** avec $\vec{g}_6 = (11\bar{2}0)$; **b.** avec $\vec{g}_7 = (10\bar{1}0)$; **c.** avec $\vec{g}_8 = (01\bar{1}3)$; **d.** avec $\vec{g}_9 = (\bar{1}103)$ et **e.** schéma de la configuration où la direction du vecteur de BURGERS est symbolisée par la flèche. Les flèches sur les micrographies localisent la zone d'interaction entre 2 et 3.

V.V.3 Analyses des dislocations par MET du $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ déformé sous pression de confinement à 900 °C

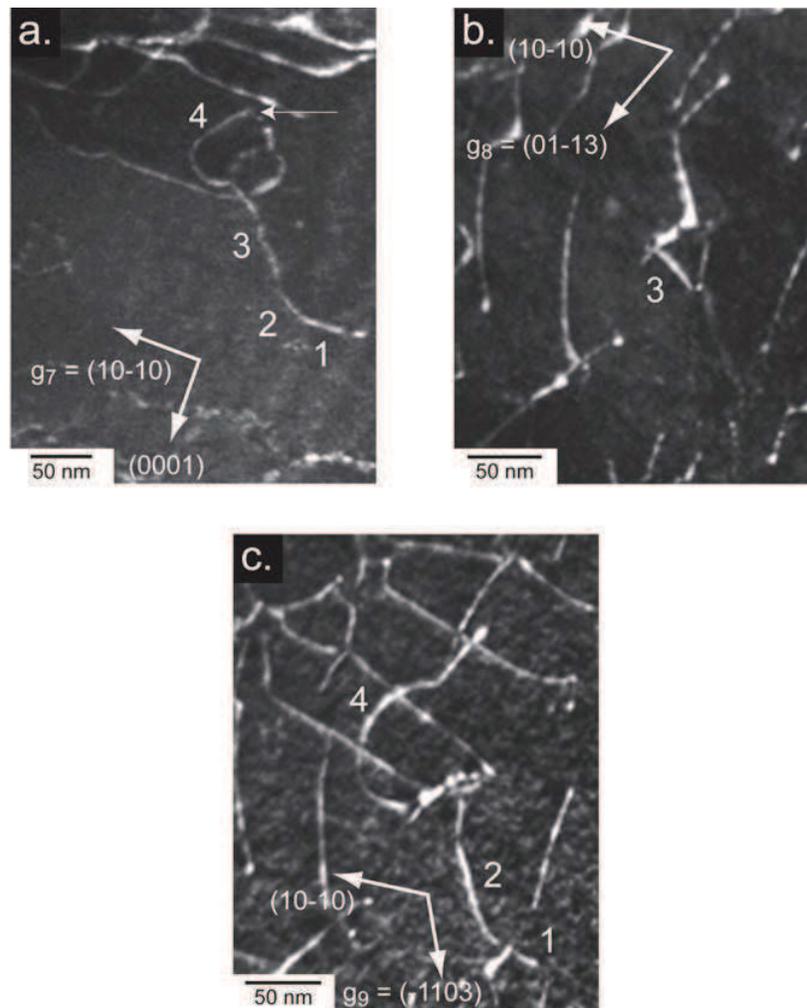


Figure V.13 – Micrographies MET de la configuration F ; **a.** avec $\vec{g}_7 = (10\bar{1}0)$; **b.** avec $\vec{g}_8 = (01\bar{1}3)$ et **c.** avec $\vec{g}_9 = (\bar{1}103)$. La flèche localise l'interaction avec la partie 4.

Configuration F, portions 4 :

La figure V.13 présente de nouveau des micrographies de la configuration F. Mais dans cette figure, on se limite à l'étude de la partie 4 schématisée dans V.13.b. Les différentes orientations de la lame mince font apparaître que cette portion est hors plan de base et est fortement courbée. Cette dislocation est observée interagir au niveau de l'épinglage localisé par la flèche dans la figure V.13. La nature de cette interaction n'a pas été identifiée et est toujours en cours d'analyse.

Comme pour la portion 3, 4 est hors contraste pour \vec{g}_8 . Par conséquent le vecteur de BURGERS de cette dislocation entièrement hors plan de base peut être $\pm\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0]$,

ou de type $a + c$.

V.3.2 Discussion

Comme dans le cas à température ambiante, les différentes micrographies montrent sans ambiguïté que le $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ a été déformé plastiquement à 900 °C grâce au mouvement de dislocations parfaites. Bien que certaines configurations de dislocations soient similaires à celles observées à température ambiante (segmentation, empilement, mur et réseau), d'autres sont néanmoins très différentes. Notre étude a en effet révélé la présence de :

- nombreuses dislocations hors plan de base non segmentées
- glissement dévié des plans de base vers les plans prismatiques de première espèce
- l'activation d'un système de glissement dans les plans pyramidaux
- d'interactions hors plan de base

Cette augmentation du nombre de systèmes de glissement pourrait être une explication de la transition fragile-ductile des phases MAX. Ces observations sont inédites dans les phases MAX, mais ces systèmes de glissement sont répandus dans les métaux hexagonaux (cf. chapitre I), dont les rapports c/a sont beaucoup plus faibles que ceux des phases MAX ($c/a > 3$).

Les dislocations entièrement hors plan de base observées ici, sont nombreuses et interagissent pour former des configurations très complexes (cf. configurations E et F). La nature de ces interactions n'a pas été identifiée et est en cours d'analyse. D'après la littérature sur les métaux hexagonaux, les vecteurs de BURGERS de ces dislocations peuvent être soit du type a ou du type $a + c$. Pour le moment, nos observations n'ont pas permis de trancher en faveur de l'un ou l'autre.

La combinaison de ces résultats peut expliquer la diminution de la limite d'élasticité $\sigma_{0,2}$ % autour de la transition fragile-ductile (cf. figure III.13 du chapitre III). Des analyses complémentaires doivent être menées, notamment sur la détermination des vecteurs de BURGERS des dislocations hors plan de base ainsi que de leur ligne.

V.4 Conclusion

Les déformations plastiques importantes obtenues dans l'enceinte de PATERSON donnent accès à des microstructures originales jamais observées dans les phases MAX. Celles-ci ont été étudiées grâce la MET, dans le cas de la déformation du $\text{Ti}_2\text{AlN-SG}$ déformé sous pression de confinement à température ambiante, d'une part, et à 900 °C, d'autre part.

Les observations de l'échantillon déformé à température ambiante ont permis de mettre en évidence des réactions entre dislocations basales et des interactions dipolaires. De plus, lorsque les dislocations interagissent, elles s'alignent le long de directions spécifiques conduisant à des caractères vis, 30 °, 60 ° et coin. La facilité qu'ont les dislocations à réagir et à s'aligner sur des directions cristallographiques spécifiques peut être à l'origine du durcissement observé sur la courbe de déformation de la figure III.11. Bien que ces observations semblent indiquer une friction du réseau élevée, des études complémentaires devront donc être menées dans ce sens.

Les observations MET préliminaires de l'échantillon déformé à 900 °C ont permis de mettre en évidence une évolution importante des configurations de dislocations. Certaines d'entre elles sont similaires à celles observées à température ambiante (segmentation, empilement, mur et réseau) alors que d'autres sont très différentes. Elles ne sont en effet plus segmentées et ont des parties hors plan de base. Elles forment également des configurations complexes. Nos analyses ont également montré que le glissement dévié vers les plans prismatiques, et l'activation de systèmes de glissement pyramidaux sont possibles en température dans les phases MAX. Ces observations permettent d'amorcer une explication sur l'apparition de la transition fragile-ductile de ces matériaux mais également la diminution de leur limite d'élasticité en fonction de la température. Ces interprétations devront être plus amplement argumentées grâce notamment à la détermination précise des vecteurs de BURGERS et des lignes des dislocations hors plan de base.

Conclusion générale et perspectives

Les différentes techniques expérimentales présentées dans ce travail ont permis une analyse à différentes échelles des mécanismes de déformation des phases MAX, via notamment l'étude du Ti_2AlN . À l'échelle macroscopique, des compressions *in-situ* couplées à la diffraction de neutrons, et des compressions sous pression de confinement ont été mises en œuvre afin d'analyser respectivement les premiers stades puis les stades avancés de la plasticité du polycristal (chapitre III). Les surfaces des échantillons ainsi déformés ont par la suite été observées par MEB et AFM. Avec l'enrichissement apporté par les essais de nanoindentation, la propagation de la déformation plastique intra- et inter- granulaire a été discutée (chapitre IV). Enfin la MET a permis d'apporter un éclairage nouveau sur les microstructures de dislocations observées dans les échantillons déformés à l'ambiante et en température (chapitre V). Nous revenons ci-dessous sur les principaux résultats de ce travail.

L'une des étapes initiales de ce travail a été la synthèse des échantillons de Ti_2AlN . Ces derniers ont été obtenus au moyen de la compression isostatique à chaud. L'ajustement des conditions expérimentales a permis d'obtenir deux types d'échantillons possédant des tailles de grains différentes, permettant d'étudier un possible effet microstructural sur les propriétés mécaniques. Cet effet a été principalement observé sur le niveau atteint par la limite d'élasticité, les autres caractéristiques mécaniques semblant similaires dans les échantillons à gros et petits grains.

L'analyse des premiers stades de la plasticité au travers des compressions uniaxiales *in-situ* couplées à la diffraction neutronique a permis tout d'abord de mettre en évidence que les phases MAX présentent un régime plastique, sans fragilité abrupte. En outre, les résultats de la diffraction permettent de mesurer le rôle prépondérant joué par l'orientation des plans de base (supposés être les seuls plans de glissement des phases MAX) dans la plasticité des grains : les familles qui plastifient en premier ont plutôt leurs plans de base proches de la perpendiculaire à l'axe de sollicitation. Ces résultats suggèrent ainsi que la contrainte au niveau des grains n'est pas uniaxiale et qu'elle est fortement localisée au niveau de certains joints de grains. Ces caractéristiques proviennent du fort rapport d'aspect des grains ainsi que de leur arrangement local au sein du polycristal. Parallèlement à ces observations, et quel que soit le comportement des grains (plastique ou élastique), de fortes variations réversibles des déformations hétérogènes du réseau cristallin ont été observées. Tous ces constats mettent en évidence la présence d'un mécanisme réversible non élastique lié à l'ossature interne particulière des polycristaux de phases MAX. Si ces résultats ne peuvent pas exclure catégoriquement le mécanisme d'*Incipient Kink Band*, classiquement invoqué par la littérature, ils peuvent être interprétés de façon cohérente et simple dans le cadre du modèle de l'effet BAUSCHINGER, basé sur des modèles conventionnels de plasticité dans les polycristaux.

À cause de la fragilité macroscopique des phases MAX, les stades avancés de leur domaine plastique n'ont pu être étudiés que grâce à des compressions sous pression de confinement. Elles ont permis d'atteindre des déformations plastiques très élevées (plus de 5 %), sans entraîner la ruine de l'échantillon. La pression de confinement limite effectivement l'ouverture des fissures au profit de la plasticité. Deux types d'essais ont été réalisés : l'un à température ambiante et l'autre à 900 °C. Les courbes de déformation présentent la même allure : le régime élastique est suivi par un durcissement (peu marqué à 900 °C) puis par un adoucissement tendant vers un durcissement nul.

Au moyen de la MEB et de l'AFM, l'origine de la fragilité des phases MAX à température et pression ambiantes a pu être essentiellement attribuée à la création

et à la propagation de fissures inter-granulaires. Ces dernières ont été observées se propager le long de chemins préférentiels qui suivent l'arrangement particulier des grains aux bords desquels la contrainte est localisée. À l'échelle du grain, les essais de nanoindentation ont révélé une forte canalisation de la déformation plastique le long de l'axe $[0001]$. Cette canalisation peut également entraîner la propagation du champ de déformation dans le grain voisin.

Dans le cas de la compression à température ambiante sous pression de confinement, les analyses MET des microstructures de dislocations ont révélé la présence inédite de nombreuses interactions (dipôles, alignements) et réactions entre dislocations basales. Ces observations pourraient expliquer le durcissement observé sur la courbe de déformation. Il a également été mis en évidence que les dislocations sont rectilignes et s'alignent suivant les directions associées à des caractères vis, 30° , 60° et coin. Cette répartition non-aléatoire de leur nature semble indiquer une friction élevée du réseau cristallin. Concernant les observations MET réalisées sur l'échantillon déformé à 900°C sous pression de confinement, elles ont révélé une évolution radicale des configurations de dislocations : ces dernières ne sont plus segmentées et ont des portions situés hors plan de base. Elles forment des configurations complexes. Les analyses ont également montré que le glissement dévié vers les plans prismatiques et l'activation de systèmes de glissement pyramidaux sont possibles en température dans les phases MAX. De nombreuses dislocations entièrement situées hors plan de base ont également été observées. L'examen de leurs conditions d'extinction n'a pas permis de déterminer précisément les vecteurs de BURGERS. Néanmoins deux possibilités peuvent être envisagées d'après la littérature sur les matériaux hexagonaux : des vecteurs de BURGERS de type a ou de type $a + c$. Quoiqu'il en soit, la combinaison de ces observations indique que le glissement dévié et/ou l'activation de systèmes de glissement hors plan de base est une explication possible de la transition fragile-ductile des phases MAX.

Pour mettre en relief les conséquences de ces résultats, nous tentons maintenant d'apporter quelques éléments de réponses aux questions posées au début de ce ma-

nuscrit (chapitre I) :

Comment se déforme le polycristal de phase MAX ?

Dans les polycristaux, il est généralement observé que certaines familles de grains plastifient avant les autres. La loi de SCHMID permet d'expliquer ce phénomène. Cependant dans notre cas, les grains « plastiques » sont majoritairement ceux dont les plans de base sont perpendiculaires à l'axe de compression. Ce constat amène à considérer que la réponse mécanique du polycristal de phase MAX dépend fortement de sa microstructure spécifique. La géométrie très particulière des grains — en forme de lattes avec un rapport d'aspect élevé — et leur arrangement complexe conduisent en effet à ce qu'un chargement macroscopique uniaxial se traduise par une contrainte non-uniaxiale au niveau des grains avec de fortes concentrations locales. La déformation est alors hétérogène entre les grains mais également à l'intérieur des grains. Ces aspects favorisent donc soit la localisation de la plasticité soit l'apparition de la fissuration.

Quelle est l'origine de la fragilité macroscopique des phases MAX ?

Malgré la fragilité apparente des phases MAX à température et pression ambiantes, il est possible d'atteindre les premiers stades de la plasticité dans de nombreux grains. Par conséquent la fragilité n'est pas abrupte et peut être qualifiée de « macroscopique ». À l'aide des différents résultats présentés ici, il est possible de proposer que cette fragilité provient, en première approche, de la création et la propagation de fissures inter-granulaires. Cette interprétation est corroborée par la valeur importante de la déformation plastique (plus de 5 %) obtenue lors des essais de compression sous pression de confinement. En raison de l'ossature granulaire particulière des phases MAX, les fissures inter-granulaires se propagent en suivant des chemins préférentiels. En d'autres termes, suivant l'orientation d'un grain vis-à-vis de l'axe de sollicitation, les fissures peuvent soit le contourner soit être stoppée par celui-ci.

Quel rôle jouent les joints de grains dans les mécanismes de déformation des phases MAX ?

Nous venons de proposer que la fragilité des phases MAX tire essentiellement son origine dans la création et la propagation de fissures inter-granulaires. Par conséquent il est logique de penser que les joints de grains constituent le « maillon faible » à l'origine de la rupture des échantillons. La relaxation d'une partie de l'énergie mécanique à leur niveau conduit alors à leur décohésion. Outre leur rôle important dans la fragilité des phases MAX, il a également été observé qu'ils contribuent à la plasticité par la transmission du champ de déformation au grain voisin. Cet aspect est notamment illustré par la valeur élevée des transferts de charge observés par diffraction. En résumé, puisque les grains sont en forme de latte avec les plans de base parallèles à leur surface, la réponse d'un joint de grain ne sera donc pas la même suivant l'orientation de sa sollicitation (cf. figure III.10) : un cisaillement entrainera la décohésion du joint de grain alors que la compression transversale suivant l'axe $[0001]$ conduira à la propagation de la déformation plastique au travers du joint de grain.

Quels sont les mécanismes élémentaires de la plasticité à l'échelle du grain ?

À l'échelle du grain, la déformation plastique se fait uniquement par le glissement de dislocations. Elle est également très hétérogène et très dépendante de la cristallographie, si bien qu'elle est canalisée suivant l'axe $[0001]$. En dehors de ce canal transversal au grain, peu de déformation est visible.

Quelle est la nature des dislocations à l'origine de la plasticité dans le Ti_2AlN ? Évolue-t-elle en température ?

À *température ambiante* : les dislocations sont observées dans les plans de base. Elles sont très segmentées et s'alignent le long de directions conduisant à des caractères vis, 30° , 60° ou coin. Ces observations sont le signe d'une friction du réseau élevée. Par ailleurs, de nombreuses interactions entre dislocations ont été mises en évidence. Ces dernières conduisent même à la formation de réseaux denses de cel-

lules. Ces constats remettent donc en cause le fait que les dislocations peuvent glisser sur de grandes distances sans interagir entre elles.

En température : les différentes observations ont révélé une évolution drastique des configurations de dislocations. Elles ne sont plus segmentées et ont des portions hors du plan de base. Du glissement dévié a par ailleurs été observé. Ces remarques donnent ainsi une première piste pour expliquer la transition fragile-ductile des phases MAX.

Les travaux présentés dans ce manuscrit constituent une étude multi-échelle des mécanismes de déformation des polycristaux de phase MAX. À l'issue de ce travail, il est néanmoins possible d'évoquer quelques perspectives.

Face à l'importance de la forme et de l'arrangement des grains dans la plasticité des phases MAX, des analyses plus poussées doivent être menées sur la nature des joints de grains d'une part, mais également sur l'amélioration des protocoles de synthèse pour s'affranchir de la fragilité macroscopique de ces matériaux. Une meilleure compréhension des mécanismes de déformation intrinsèques aux phases MAX devra également passer par des études sur des échantillons monocristallins. À l'heure actuelle, aucun protocole ne permet de les synthétiser sous forme massive. Néanmoins, il est possible de fabriquer des micro-piliers par faisceau d'ions focalisés (FIB : *Focused Ion Beam*). Les mécanismes élémentaires de déformation peuvent alors être analysés soit par micro-diffraction LAUE *in-situ* soit par des essais de nanoindentation. Ces travaux ont d'ailleurs déjà été amorcés au sein de l'Institut Pprime, en collaboration avec le groupe de H. VAN SWYGENHOVEN (PSI, Suisse).

Le comportement anisotrope des grains individuels sous la charge dans le polycristal n'est pas le seul mécanisme pouvant expliquer l'effet BAUSCHINGER observé. Son apparition dans des monocristaux (ou des monograins) suggère l'existence des mécanismes basés sur les dislocations natives et donc faisant intervenir de l'anélasticité et/ou de la microplasticité [104, 105]. Il a effectivement été envisagé que des contraintes « retour » créées par des empilements pré-existants aident le mouve-

ment des dislocations pendant la déformation inverse (et/ou la décharge). OROWAN a proposé une explication alternative centrée sur une résistance directionnelle du mouvement des dislocations [106]. Différentes expériences ont été menées et ont permis d'observer les deux mécanismes [105]. Malgré les nombreuses recherches sur le sujet, les mécanismes de formation de l'effet BAUSCHINGER sont toujours débattus plus de cent ans après sa découverte.

À partir des constats expérimentaux sur la friction du réseau, des calculs par simulations ont été initiés lors de cette thèse au travers d'une collaboration avec K. GOURIET, P. CARREZ et P. CORDIER de l'université de Lille. L'intérêt de ces simulations sera d'une part le calcul de l'énergie de défaut d'empilement généralisé (γ -surfaces) et d'autre part l'étude des configurations d'équilibre des dislocations. Pour le moment seul le calcul des γ -surfaces a été réalisé. Les premiers résultats ont montré la dissociation des dislocations sur des distances de l'ordre de quelques angströms, non observable expérimentalement.

L'analyse des configurations de dislocations hors plan de base observées dans l'échantillon déformé en température pourra également passer par des études de tomographie en MET. Cette technique d'imagerie permet en effet de donner une représentation tridimensionnelle d'une configuration de dislocations à partir d'observations sous différentes orientations. Il sera alors possible de discuter le rôle des dislocations hors plan de base ou des réseaux de dislocations comme obstacles au mouvement des dislocations basales.

Enfin, nous avons signalé que l'activation de système de glissement hors plan de base pourrait expliquer la transition fragile-ductile des phases MAX. Des études complémentaires doivent donc être menées dans ce sens, notamment en complétant l'analyse de l'échantillon déformé à 900 °C par celles des échantillons déformés à 600 °C et 300 °C.

Annexe 1 : cristallographie de la maille hexagonale

Le système hexagonal et notation de MILLER (3 indices)

L'enchaînement de plans suivant une séquence ABABABAB... forme le réseau hexagonal compact (hc). La maille élémentaire représentée dans la figure 14 comprend deux axes coplanaires égaux en norme, \vec{a}_1 et \vec{a}_2 séparés l'un de l'autre par un angle de $2\pi/3$ ($a_1 = a_2$, $\gamma = 2\pi/3$). Le troisième axe \vec{c} , généralement plus grand, se situe à $\alpha = \beta = \pi/2$ des deux premiers ($a_1 = a_2 \neq c$, $\alpha = \beta = \pi/2$). On compte dans ce système :

- 1 centre de symétrie
- 7 plans de symétrie
- 6 axes de symétrie d'ordre 2
- 1 axe de symétrie d'ordre 6

De façon identique aux systèmes cubiques, les indices de MILLER sont écrits dans la base $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{c})$: les plans sont notés $\{hkl\}$, et les directions $\langle uvw \rangle$.

Contrairement aux cubiques, la direction $[uvw]$ n'est pas perpendiculaire au plan $\{uvw\}$. Par exemple, la normale au plan (100) est la direction $[210]$ et non la $[100]$. Mais encore, les indices permutés circulairement ne sont pas équivalents : (001) n'est pas l'équivalent cristallographique de (100) .

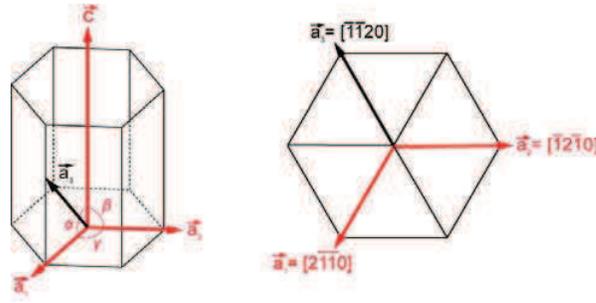


Figure 14 – Maille élémentaire du système hexagonal.

Dans le système de MILLER, les axes \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 et \vec{c} s'écrivent alors :

$$\vec{a}_1 = [100]; \vec{a}_2 = [010]; \vec{a}_3 = [\bar{1}\bar{1}0]; \vec{c} = [001]$$

Notation dans le système de BRAVAIS-MILLER (4 indices)

Grâce à l'axe de symétrie d'ordre 6 de l'axe \vec{c} , les directions \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{a}_3 (cf. figure 14) sont cristallographiquement équivalentes. Pour prendre en compte ce phénomène par la permutation des indices, on choisit la notation de BRAVAIS-MILLER constituée de 4 indices dans le système d'axes $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3, \vec{c})$. Puisque nous avons par construction $\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3 = \vec{0}$ on peut déduire qu'un plan se met sous la forme $\{hkil\}$ avec $i = -(h + k)$. Les formules de passage d'un système à l'autre sont présentées dans le tableau 6.

	uvw → UVTW
Directions	$U = (2u - v)/3; V = (2v - u)/3; T = -(u + v)/3; W = w$
Plans	$U = u; V = v; T = -(u + v); W = w$
	UVTW → uvw
Directions	$u = U - T; v = V - T; w = W$
Plans	$u = U; v = V; w = W$

Tableau 6 – Formules de passage entre les notations de MILLER uvw et de BRAVAIS-MILLER UVTW.

Dans le système de BRAVAIS-MILLER, les axes \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 et \vec{c} s'écrivent alors :

$$\vec{a}_1 = [2\bar{1}\bar{1}0]; \vec{a}_2 = [\bar{1}2\bar{1}0]; \vec{a}_3 = [\bar{1}\bar{1}20]; \vec{c} = [0001]$$

Formulaire cristallographique de la structure hexagonale [107]

- Distance interréticulaire des plans ($h k i l$) :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{1}{c^2} l^2$$

- Angle Γ entre les directions $[D E F G]$ et $[d e f g]$:

$$\cos \Gamma = \frac{Dd + Ee + \frac{1}{2}(De + Ed) + \frac{1}{3}Gg(c/a)^2}{\{D^2 + E^2 + DE + (G^2/3)(c/a)^2\}^{1/2}} \times \{d^2 + e^2 + de + (g^2/3)(c/a)^2\}^{1/2}$$

- Indices $[d e f g]$ de la direction normale au plan ($h k i l$) :

$$[d e f g] \equiv [h, k, i, \frac{3}{2}(a/c)^2 l]$$

- Direction $[w x y z]$ contenue dans le plan ($h k i l$) :

$$wh + xk + yi + zl = 0$$

- Angle κ entre les plans ($h k i l$) et ($d e f g$) :

$$\cos \kappa = \frac{hd + ke + \frac{1}{2}(he + kd) + \frac{3}{4}lg(a/c)^2}{\{h^2 + k^2 + hk + \frac{3}{4}l^2(a/c)^2\}^{1/2}} \times \{d^2 + e^2 + de + \frac{3}{4}g^2(a/c)^2\}^{1/2}$$

Annexe 2 : coefficients d'élasticité de quelques phases MAX

Phases	a (Å)	c (Å)	c/a	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)
Ti ₂ AlN	2,99	13,61	4,55	309–312	66–76	91–93	280–286
Ti ₂ AlC	3,04	13,60	4,47	302	62	61–68	268–269
Cr ₂ AlC	2,84	12,60	4,43	369–384	77–117	102–156	355–382
Ti ₃ AlC ₂	3,08	18,58	6,03	353	75	69	296
Ti ₄ AlN ₃	2,99	23,37	7,81	407	109	98	368

Phases	C_{44} (GPa)	A	E (GPa)	ν
Ti ₂ AlN	125	1,0	281	0,19–0,206
Ti ₂ AlC	107–109	1,1	264–277	0,19
Cr ₂ AlC	143–193	0,84–0,96	245–288	0,20
Ti ₃ AlC ₂	119	1,3	297–302	0,2
Ti ₄ AlN ₃	158	1,2	362	0,22

Tableau 7 – Coefficients d'élasticité pour quelques phases MAX [22, 102, 103, 108]

Coefficient d'anisotropie A :

$$A = \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{C_{33} - C_{13}}$$

Références bibliographiques

- [1] M. W. BARSOUM AND T. EL-RAGHY. *Synthesis and characterization of a remarkable ceramic : Ti_3SiC_2* . J. Am. Ceram. Soc. **79**(7), 1953–1956 (1996).
(Citée en pages 1, 5, 10 et 11).
- [2] W. JEITSCHKO AND H. NOWOTNY. *Kohlenstoffhaltige ternäre verbindungen (H-phase)*. Monatsh. Chem. **94**(4), 27–70 (1963).
(Citée en page 5).
- [3] W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY, AND F. BENESOVSKY. *Ti_2AlN , eine stickstoffhaltige H-phase*. Monatsh. Chem. **94**(6), 1198–1200 (1963).
(Citée en pages 12, 34 et 58).
- [4] W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY, AND F. BENESOVSKY. *Die H-Phasen Ti_2InC , Zr_2InC , Hf_2InC und Ti_2GeC* . Monatsh. Chem. **94**(6), 1201–1205 (1963).
- [5] W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY, AND F. BENESOVSKY. *Carbides of formula T_2MC* . J. Less. Common Met. **7**(2), 133–138 (1964).
- [6] W. JEITSCHKO AND H. NOWOTNY. *Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2 -ein neuer Komplexcarbide-Typ*. Monatsh. Chem. **98**(2), 329–337 (1967).
- [7] O. BECKMANN, H. BOLLER, AND H. NOWOTNY. *Neue H-Phasen*. Monatsh **99**(4), 1580–1583 (1968).
- [8] H. NOWOTNY. *Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn*. Prog. Solid State Chem. **5**, 27–70 (1971).
(Citée en page 5 et 5).
- [9] P. EKLUND, M. BECKERS, U. JANSSON, H. HÖGBERG, AND L. HULTMAN. *The $M_{n+1}AX_n$ phases : Materials science and thin-film processing*. Thin Solid Films **518**(8), 1851–1878 (2010).
(Citée en pages 5 et 10).

- [10] A. T. PROCOPIO, T. EL-RAGHY, AND M. W. BARSOUM. *Synthesis of Ti_4AlN_3 and phase equilibria in the Ti-Al-N system*. Metall. Mater. Trans. A **31**(2), 373–378 (2000).
(Citée en pages 5, 10 et 12).
- [11] A. T. PROCOPIO, M. W. BARSOUM, AND T. EL-RAGHY. *Characterization of Ti_4AlN_3* . Metall. Mater. Trans. A **31**(2), 333–337 (2000).
- [12] M. W. BARSOUM, L. FARBER, I. LEVIN, A. PROCOPIO, T. EL-RAGHY, AND A. BERNER. *High-resolution transmission electron microscopy of Ti_4AlN_3 , or $Ti_3Al_2N_2$ revisited*. J. Am. Ceram. Soc. **82**(9), 2545–2547 (1999).
(Citée en page 5).
- [13] M. W. BARSOUM. *$M_{n+1}AX_n$ phases : a new class of solids ; thermodynamically stable nanolaminates*. Prog. Solid State Chem. **28**(1-4), 201–281 (2000).
(Citée en page 5).
- [14] M. W. BARSOUM AND T. EL-RAGHY. *The MAX phases : Unique new carbide and nitride materials : Ternary ceramics are soft and machinable, yet heat-tolerant, strong and lightweight*. Amer. Sci. **89**(4), 334–343 (2001).
(Citée en pages 5, 6, 8, 20 et 21).
- [15] Z. LIN, M. ZHUO, Y. ZHOU, M. LI, AND J. WANG. *Microstructures and theoretical bulk modulus of layered ternary tantalum aluminum carbides*. J. Am. Ceram. Soc. **89**(12), 3765–3769 (2006).
(Citée en page 6).
- [16] P. FRINKEL, B. SEAMAN, K. HARRELL, J. PALMA, J.D. HETTINGER, S.E. LOFLAND, A. GANGULY, M.W. BARSOUM, Z. SUN, S. LI, AND R. AHUJA. *Electronic, thermal, and elastic properties of $Ti_3Si_{1-x}Ge_xC_2$ solid solutions*. Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics **70**(8), 085101–085106 (2004).
(Citée en page 6).
- [17] M. RADOVIC, M. W. BARSOUM, A. GANGULY, T. ZHEN, P. FINKEL, S. R. KALIDINDI, AND E. LARA-CURZIO. *On the elastic properties and mechanical damping of Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 , $Ti_3Si_{0.5}Al_{0.5}C_2$ and Ti_2AlC in the 300–1573 K temperature range*. Acta Mater. **54**(10), 2757–2767 (2006).
- [18] M. RADOVIC, A. GANGULY, AND M.W. BARSOUM. *Elastic properties and phonon conductivities of $Ti_3Al(C_{0.5},N_{0.5})_2$ and $Ti_2Al(C_{0.5},N_{0.5})$ solid solutions*. J. Mater. Res. **23**(6), 1517–1521 (2008).
- [19] S. DUBOIS, G. P. BEI, C. TROMAS, V. GAUTHIER-BRUNET, AND P. GADAUD. *Synthesis, microstructure, and mechanical mproperties of $Ti_3Sn_{(1-x)}Al_xC_2$ MAX phase solid solutions*. Int. J. Appl. Ceram. Technol. **7**(6), 719–729 (2010).

- [20] 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. **95**(1), 102–107 (2012).
(Citée en page 6).
- [21] M. W. BARSOUM, A. MURUGAIAH, S. R. KALIDINDI, T. ZHEN, AND Y. GOGOTSI. *Kink bands, nonlinear elasticity and nanoindentations in graphite*. Carbon **42**(8-9), 1435–1445 (2004).
(Citée en pages 8, 28 et 29).
- [22] M. W. BARSOUM AND M. RADOVIC. *Elastic and mechanical properties of the MAX phases*. Annu. Rev. Mater. Res. **41**, 9.1–9.33 (2011).
(Citée en pages 8, 17, 18, 19, 19, 20, 29, 33, 34, 34 et 131).
- [23] M. W. BARSOUM. *Physical properties of the MAX phases*. Elsevier, Oxford (2006).
(Citée en page 8).
- [24] M. RADOVIC AND M. W. BARSOUM. *MAX phases : bridging the gap between metals and ceramics*. Am. Ceram. Soc. Bull. **92**(3), 20–27 (2013).
(Citée en page 8).
- [25] M.F. ASHBY. *On the engineering properties of materials*. Acta Metall. **37**, 1273–93 (1989).
(Citée en page 9).
- [26] M.A. EL SAEED, F.A. DEORSOLA, AND R.M. RASHAD. *Influence of SPS Parameters on the Density and Mechanical Properties of Sintered Ti_3SiC_2 Powders*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials pages – (2013).
(Citée en page 10).
- [27] L. WANG, J. WAN, AND J. ZHANG. *Recent development in reactive synthesis of nanostructured bulk materials by spark plasma sintering*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials (0) (2013).
(Citée en page 10 et 10).
- [28] Z. J. LIN, M. J. ZHUO, M. S. LI, J. Y. WANG, AND Y. C. ZHOU. *Synthesis and microstructure of layered-ternary Ti_2AlN ceramic*. Scr. Mater. **56**(12), 1115–1118 (2007).
(Citée en page 11).
- [29] M. YAN, Y.L. CHEN, B.C. MEI, AND J.Q. ZHU. *Synthesis of high-purity Ti_2AlN ceramic by hot pressing*. Trans. Nonferr. Met. Soc. China **18**(1), 82–85 (2008).
(Citée en page 10).
- [30] T. SCABAROZI, A. GANGULY, J.D. HETTINGER, S.E. LOFLAND, S. AMINI, P. FINKEL, T. EL-RAGHY, AND M. W. BARSOUM. *Electronic and thermal*

- properties of $Ti_3Al(C_{0.5},N_{0.5})_2, Ti_2Al(C_{0.5},N_{0.5})$ and Ti_2AlN .* J. Appl. Phys. **104**, 073713–1–6 (2008).
(Citée en page 12).
- [31] L. FARBER, M. W. BARSOUM, A. ZAVALIANGOS, T. EL-RAGHY, AND I. LEVIN. *Dislocations and stacking faults in Ti_3SiC_2 .* J. Am. Ceram. Soc. **81**(6), 1677–1681 (1998).
(Citée en pages 12, 12, 16, 16 et 17).
- [32] R. YU, Q. ZHAN, L. L. HE, Y. C. ZHOU, AND H. Q. YE. *Stacking faults and grain boundaries of Ti_3SiC_2 .* Philos. Mag. Lett. **83**(5), 325–331 (2003).
(Citée en pages 12 et 13).
- [33] B. J. KOOL, R. J. POPPEN, N. J. M. CARVALHO, J. TH. M. DE HOSSON, AND M. W. BARSOUM. *Ti_3SiC_2 : A damage tolerant ceramic studied with nano-indentations and transmission electron microscopy.* Acta Mater. **51**(10), 2859–2872 (2003).
(Citée en page 12 et 12).
- [34] X. H. WANG AND Y. C. ZHOU. *Microstructure and properties of Ti_3AlC_2 prepared by the solid-liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process.* Acta Mater. **50**(12), 3141–3149 (2002).
(Citée en page 12).
- [35] A. JOULAIN, L. THILLY, AND J. RABIER. *Revisiting the defect structure of MAX phases : the case of Ti_4AlN_3 .* Philos. Mag. **88**(9), 1307–1320 (2008).
(Citée en pages 12, 12, 13, 13, 17 et 17).
- [36] Z. J. LIN, M. J. ZHUO, L. F. HE, Y. C. ZHOU, M. S. LI, AND J. Y. WANG. *Atomic-scale microstructures of $Zr_2Al_3C_4$ and Zr_3AlC_5 ceramics.* Acta Mater. **54**(14), 3843–3851 (2006).
(Citée en page 12).
- [37] D. HULL AND D.J. BACON. *Introduction to dislocations.* Butterworth-Heinemann (2001).
(Citée en pages 14, 14, 32 et 106).
- [38] P. G. PARTRIDGE. *The crystallography and deformation modes of hexagonal close-packed metals.* Metall. Rev. **118**, 169–194 (1967).
(Citée en page 15).
- [39] J.P. HIRTH AND J. LOTHE. *Theory of dislocations.* Krieger Pub Co (1982).
(Citée en pages 15 et 16).
- [40] E.A. ANDERSON, D.C. JILLSON, AND S.R. DUNBAR. *Deformation mechanisms in alpha-titanium.* Trans. AIME **197**(9), 1191–1197 (1953).
(Citée en page 14).

- [41] E. J. RAPPERPORT AND C.S. HARTLEY. *Deformation modes of zirconium at 77 K, 575 K and 1075 K*. Trans. AIME **218**(5), 869–876 (1960).
(Citée en page 14).
- [42] H.T. LEE AND R.M. BRICK. *Slip and twinning in single crystals of beryllium*. Trans. A.S.M. **4**(2), 147–148 (1952).
(Citée en page 14).
- [43] P.I. GARBER, I.A. GINDIN, A.I. KOVALEV, AND Y.V. SHUBIN. *Investigation of plastic properties of single crystals of beryllium*. Phys. Met. Metallog. **8**(1), 110–118 (1959).
(Citée en page 14).
- [44] P.W. BAKARIAN AND C.H. MATHEWSON. *Slip and twinning in magnesium single crystals at elevated temperatures*. Trans. AIME **152**, 226–253 (1943).
(Citée en page 14).
- [45] R.E. REED-HILL, J.P. HIRTH, AND H.C. ROGERS. *Deformation twinning*. Gordon and Breach Science Publishers (1963).
(Citée en page 15).
- [46] R. REED-HILL AND W.D. ROBERTSON. *Pyramidal slip in magnesium*. Trans. AIME **212**, 256–259 (1958).
(Citée en page 15).
- [47] J.J. GILMAN. *Plastic anisotropy of zinc monocrystals*. Trans. AIME **206**(10), 1326–1336 (1956).
(Citée en page 15).
- [48] R. BELL AND R.W. CAHN. *The dynamics of twinning and the interrelation of slip and twinning in zinc crystals*. Proc. Roy. Soc. **239**(1219), 494–521 (1957).
(Citée en pages 15 et 16).
- [49] P.B. PRICE. *Pyramidal glide and the formation and climb of dislocation loops in nearly perfect zinc crystals*. Philos. Mag. **5**(57), 873–886 (1960).
(Citée en pages 15 et 16).
- [50] P.B. PRICE. *Nonbasal glide in dislocation-free cadmium crystals. II. The $\{11\bar{2}2\}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$ system*. J. Appl. Ph **32**, 1750–1757 (1961).
(Citée en page 16).
- [51] P.B. PRICE. *Nonbasal glide in dislocation-free cadmium crystals. I. The $\{10\bar{1}1\}\langle1\bar{2}10\rangle$ system*. J. Appl. P **32**(9), 1746–1750 (1961).
(Citée en page 16).
- [52] M. W. BARSOUM AND M. RADOVIC. *Mechanical properties of the MAX phases*. Elsevier (2004).
(Citée en pages 16, 16, 17, 18, 18, 19, 19, 19, 33 et 34).

- [53] M. W. BARSOUM, L. FARBER, AND T. EL-RAGHY. *Dislocations, kink bands, and room-temperature plasticity of Ti_3SiC_2* . Metall. Mater. Trans. A **30**(7), 1727–1738 (1999).
(Citée en page 16).
- [54] L. FARBER, I. LEVIN, AND M. W. BARSOUM. *High-resolution transmission electron microscopy study of a low-angle boundary in plastically deformed Ti_3SiC_2* . Philos. Mag. Lett. **79**(4), 163–1700 (1998).
(Citée en page 17).
- [55] C. TROMAS, P. VILLECHAISE, V. GAUTHIER-BRUNET, AND S. DUBOIS. *Slip line analysis around nanoindentation imprints in Ti_3SnC_2 : A new insight into plasticity of MAX phase materials*. Philos. Mag. **91**(7-9), 1265–1275 (2010).
(Citée en pages 17, 28, 91 et 93).
- [56] Z. F. ZHANG AND Z. M. SUN. *Shear fracture behavior of Ti_3SiC_2 induced by compression at temperatures below 1 000 °C*. Mater. Sc. Eng. A **408**(1-2), 64–71 (2005).
(Citée en pages 18, 18 et 19).
- [57] J. F. LI, W. PAN, F. SATO, AND R. WATANABE. *Mechanical properties of polycrystalline Ti_3SiC_2 at ambient and elevated temperatures*. Acta Mater. **49**(6), 937–945 (2001).
(Citée en page 18).
- [58] D.T. WAN, F.L. MENG, Y.C. ZHOU, Y.W. BAO, AND J.X. CHEN. *Effect of grain size, notch width, and testing temperature on the fracture toughness of $Ti_3Si(Al)C_2$ and Ti_3AlC_2 using the chevron-notched beam (CNB) method*. Journal of the European Ceramic Society **28**(3), 663 – 669 (2008).
(Citée en pages 18 et 19).
- [59] D.G. MUNZ, J.L. SHANNON, AND R.T. BUBSEY. *Fracture toughness calculation from maximum load in four point bend tests of chevron notch specimens*. International Journal of Fracture **16**(3), R137–R141 (1980).
(Citée en page 18).
- [60] J. F. DEWEY. *Nature and origin of kink-bands*. Tectonophysics **1**(6), 459–494 (1965).
(Citée en page 20).
- [61] P. M. MORAN, X. H. LIU, AND C. F. SHIH. *Kink band formation and band broadening in fiber composites under compressive loading*. Acta Metall. Mater. **43**(8), 2943–2958 (1995).
- [62] J. S. POULSEN, P. M. MORAN, C. F. SHIH, AND E. BYSKOV. *Kink band initiation and band broadening in clear wood under compressive loading*. Mech. Mater. **25**(1), 67–77 (1997).
(Citée en page 20).

- [63] L. E. WEISS. *Nucleation and growth of kink bands*. Tectonophysics **65**(1-2), 1–38 (1980).
(Citée en pages 21, 21, 22, 22, 22 et 23).
- [64] D.C. SRIVASTAVA, R.J. LISLE, M. IMRAN, AND R. KANDPAL. *The kink-band triangle : a triangular plot for paleostress analysis from kink-bands*. J. Struct. Geol. **20**(11), 1579–1586 (1998).
(Citée en pages 21 et 22).
- [65] E. OROWAN. *A type of plastic deformation new in metals*. Nature **149**(3788), 643–644 (1942).
(Citée en page 24).
- [66] J. B. HESS AND C. S. BARRETT. *Structure and nature of kink bands in zinc*. Met. Trans. **185**, 599–606 (1949).
(Citée en pages 24 et 25).
- [67] F. C. FRANK AND A. N. STROH. *On the theory of kinking*. Proc. Phys. Soc. B **65**(10), 811–821 (1952).
(Citée en pages 26, 26, 26, 26, 27, 27, 28, 31 et 91).
- [68] A. N. STROH. *The formation of cracks as a result of plastic flow*. Proc. Roy. Soc. London **223**, 404–414 (1954).
(Citée en page 27 et 27).
- [69] M. W. BARSOUM, T. ZHEN, A. ZHOU, S. BASU, AND S. R. KALIDINDI. *Microscale modeling of kinking nonlinear elastic solids*. Phys. Rev. B **71**(13), 1–8 (2005).
(Citée en pages 27, 28, 28, 30, 31, 33, 33, 33 et 34).
- [70] J. M. MOLINA-ALDAREGUIA, J. EMMERLICH, J. P. PALMQUIST, U. JANSOON, AND L. HULTMAN. *Kink formation around indents in laminated Ti_3SiC_2 thin films studied in the nanoscale*. Scr. Mater. **49**(2), 155–160 (2003).
(Citée en pages 28, 91 et 93).
- [71] M. W. BARSOUM, A. MURUGAIAH, S. R. KALIDINDI, AND T. ZHEN. *Kinking nonlinear elastic solids, nanoindentations, and geology*. Phys. Rev. Lett. **92**(25), 255508–1–4 (2004).
(Citée en page 29).
- [72] A. MURUGAIAH, M. W. BARSOUM, S. R. KALIDINDI, AND T. ZHEN. *Spherical nanoindentations and kink bands in Ti_3SiC_2* . J. Mater. Res. **19**(7), 2194–2203 (2004).
- [73] Z. M. SUN, A. MURUGAIAH, T. ZHEN, A. ZHOU, AND M. W. BARSOUM. *Microstructure and mechanical properties of porous Ti_3SiC_2* . Acta Mater. **53**(16), 4359–4366 (2005).

- [74] S. BASU, M. W. BARSOUM, AND S. R. KALIDINDI. *Sapphire : A kinking nonlinear elastic solid*. J. Appl. Phys. **99**(6), 063501–1–7 (2006).
(Citée en page 29).
- [75] C. TROMAS, N. OUABADI, V. GAUTHIER-BRUNET, M. JAOUEN, AND S. DUBOIS. *Mechanical properties of nanolaminate Ti_3SnC_2 carbide determined by nanohardness cartography*. J. Am. Ceram. Soc. **93**(2), 330–333 (2010).
(Citée en page 28).
- [76] M. W. BARSOUM, T. ZHEN, S. R. KALIDINDI, M. RADOVIC, AND A. MURUGAIAH. *Fully reversible, dislocation-based compressive deformation of Ti_3SiC_2 to 1 GPa*. Nat. Mater. **2**(2), 107–111 (2003).
(Citée en pages 28 et 30).
- [77] M. W. BARSOUM AND S. BASU. *Kinking Nonlinear Elastic Solids*. Elsevier, Oxford (2010).
(Citée en pages 29, 29, 30, 30, 31, 31, 31, 32, 32, 32, 32, 32, 33, 33 et 34).
- [78] M. W. BARSOUM, M. RADOVIC, P. FINKEL, AND T. EL-RAGHY. *Ti_3SiC_2 and ice*. Appl. Phys. Lett. **79**(4), 479–481 (2001).
(Citée en page 29).
- [79] A. G. ZHOU AND M. W. BARSOUM. *Kinking nonlinear elasticity and the deformation of magnesium*. Metall. Mater. Trans. A **40**(7), 1741–1756 (2009).
(Citée en page 29).
- [80] A. G. ZHOU, S. BASU, AND M. W. BARSOUM. *Kinking nonlinear elasticity, damping and microyielding of hexagonal close-packed metals*. Acta Mater. **56**(1), 60–67 (2008).
(Citée en page 31).
- [81] A. ZHOU. *Kinking Nonlinear Elastic Solids : Theory and experiments*. Thèse de Doctorat, Drexel University, Philadelphia (2008).
(Citée en page 35).
- [82] V.I. IVCHENKO AND T.Y. KOSOLAPOVA. *Conditions of preparation of ternary Ti-C-Al alloy powders*. Powder Metall. Met. Ceram. **14**(6), 431–433 (1975).
(Citée en page 34).
- [83] V.I. IVCHENKO AND T.Y. KOSOLAPOVA. *Abrasive properties of the ternary compounds in the systems Ti-Al-C and Ti-Al-N*. Sov. Powder Metall. Met. Ceram. **15**(8), 626–628 (1976).
- [84] V.I. IVCHENKO, M.I. LESNAYA, V.F. NEMCHENKO, AND T.Y. KOSOLAPOVA. *Some physical properties of ternary compounds in the system Ti-Al-C*. Sov. Powder Metall. Met. Ceram. **15**(5), 367–369 (1976).
(Citée en page 34).

- [85] M. W. BARSOUM, D. BRODKIN, AND T. EL-RAGHY. *Layered machinable ceramics for high temperature applications*. *Scr. Mater.* **36**(5), 535–541 (1997). (Citée en page 35 et 35).
- [86] M. W. BARSOUM, M. ALI, AND T. EL-RAGHY. *Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , and $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$* . *Metall. Mater. Trans. A* **31**(7), 1857–1865 (2000). (Citée en page 36, 36, 36, 36 et 36).
- [87] H.M. RIETVELD. *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*. *Acta Crystallogr.* **22**, 151–152 (1967). (Citée en page 40).
- [88] H.M. RIETVELD. *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65–71 (1969). (Citée en page 40).
- [89] L. LUTTEROTTI. *Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction*. *Nucl. Instrum. Method. Phys. Res. B* **268**(3–4), 334 – 340 (2010). (Citée en page 40).
- [90] C.A. SCHNEIDER, W.S. RASBAND, AND K.W. ELICEIRI. *NIH Image to ImageJ : 25 years of image analysis*. *Nat. Methods* **9**, 671–675 (2012). (Citée en page 40).
- [91] I. HORCAS, R. FERNANDEZ, J.M. GOMEZ-RODRIGUEZ, J. COLCHERO, J. GOMEZ-HERRERO, AND A.M. BARO. *WSXM : A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. *Rev. Sci. Instrum.* **78**(1), 013705 (2007). (Citée en page 41).
- [92] M.S. PATERSON. *A high-pressure, high-temperature apparatus for rock deformation*. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts* **7**(5), 517 – 526 (1970). (Citée en page 43).
- [93] A. MUSSI, L. THILLY, J. RABIER, AND J. L. DEMENET. *Determination of mechanical properties of parallelepiped materials embedded in solid medium and deformed under confining pressure*. *Mater. Sc. Eng A* **478**(1-2), 140–146 (2008). (Citée en page 46).
- [94] U. STUHR. *Time-of-flight diffraction with multiple pulse overlap. Part I : The concept*. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **545**(1-2), 319–329 (2005). (Citée en pages 47 et 50).
- [95] U. STUHR, H. SPITZER, J. EGGER, A. HOFER, P. RASMUSSEN, D. GRAF, A. BOLLHALDER, M. SCHILD, G. BAUER, AND W. WAGNER. *Time-of-flight*

- diffraction with multiple frame overlap Part II : The strain scanner POLDI at PSI.* Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **545**(1-2), 330–338 (2005).
(Citée en pages 47, 50, 51 et 63).
- [96] G.P. BEI, A. GUITTON, A. JOULAIN, V. GAUTHIER-BRUNET, S. DUBOIS, L. THILLY, AND C. TROMAS. *Pressure-enforced plasticity in MAX phases : from single grain to polycrystal investigation.* Philos. Mag. **93**(15), 1784–1801 (2013).
(Citée en pages 55, 76, 76, 87, 88 et 89).
- [97] J. AYACHE, L. BEAUNIER, J. BOUMENDIL, G. EHRET, AND D. LAUB. *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy : Techniques.* Springer (2010).
(Citée en page 57).
- [98] J. BAUSCHINGER. *Ueber die veraenderung der elastizitaetsgrenze und des elastizitaetsmoduls verschiedener metalle.* Zivilingenieur **27**, 289–348 (1881).
(Citée en page 73).
- [99] E. HEYN. *Theory of the "cancelled elastic stresses".* Metall. Erz. **22**, 436–441 (1918).
(Citée en page 73).
- [100] A. GUITTON, A. JOULAIN, L. THILLY, AND C. TROMAS. *Dislocation analysis of Ti_2AlN deformed at room temperature under confining pressure.* Philos. Mag. **92**(36), 4536–4546 (2012).
(Citée en pages vii, 76, 77, 98, 99, 101, 103 et 105).
- [101] K.L. JOHNSON. *Contact mechanics.* The press syndicate of the university of Cambridge (1985).
(Citée en page 87).
- [102] M.F. COVER, O. WARSCHKOW, M.M.M. BILEK, AND D.R. MCKENZIE. *Elastic properties of $Ti_{n+1}AlC_n$ and $Ti_{n+1}AlN_n$ MAX phases.* Adv. Eng. Mater. **10**(10), 935–938 (2008).
(Citée en pages 105 et 131).
- [103] T. DUONG, S. GIBBONS, R. KINRA, AND R. ARRÓYAVE. *Ab-initio approach to the electronic, structural, elastic, and finite-temperature thermodynamic properties of Ti_2AX ($A=Al$ or Ga and $X=C$ or N).* J. Appl. Phys. **110**(093504), 093504–1–15 (2011).
(Citée en pages 105 et 131).
- [104] A.G. KOSTRYZHEV. *Bauschinger effect in Nb and V microalloyed line pipe steels.* Thèse de Doctorat, University of Birmingham (2009).
(Citée en page 124).

- [105] R.P. MULAY, B. CLAUSEN, AND S. R. AGNEW. *In-situ neutron diffraction study of the Bauschinger effect in B2 structured CoZr*. Metall. Mater. Trans. A **42A**, 60–70 (2011).
(Citée en pages [124](#) et [125](#)).
- [106] J.R. CANAL. *Investigation of the Bauschinger effect in copper*. Thèse de Doctorat, Massachusetts Institute of Technology (1961).
(Citée en page [125](#)).
- [107] J.W. EDINGTON. *Practical Electron Microscopy in Materials Science*. Techbooks (1991).
(Citée en page [129](#)).
- [108] S. CUI, D. WEI, H. HU, W. FENG, AND Z. GONG. *First-principles study of the structural and elastic properties of Cr₂AlX (X=N, C) compounds*. J. Solid State Chem. **191**, 147–152 (2012).
(Citée en page [131](#)).

Résumé : Il est couramment admis que la déformation plastique des phases MAX est due au glissement de dislocations dans les plans de base s'organisant en empilements et murs. Ces derniers peuvent former des zones de désorientation locale appelées *kink bands*. Cependant, les mécanismes élémentaires et le rôle exact des défauts microstructuraux sont encore mal connus. Ce manuscrit présente une étude expérimentale multi-échelle des mécanismes de déformation de la phase MAX Ti_2AlN . À l'échelle macroscopique, deux types d'expériences ont été menés. Des essais de compression *in-situ* à température et pression ambiantes couplés à la diffraction neutronique ont permis de mieux comprendre le comportement des différentes familles de grains dans le Ti_2AlN polycristallin. Des essais de compression sous pression de confinement ont également été réalisés de la température ambiante jusqu'à 900 °C. À l'échelle mésoscopique, les microstructures des surfaces déformées ont été observées par MEB et AFM. Ces observations complétées par des essais de nanoindentation ont montré que la forme des grains et leur orientation par rapport à la direction de sollicitation gouvernent l'apparition de déformations intra- et inter-granulaires ainsi que la localisation de la plasticité. Finalement à l'échelle microscopique, une étude détaillée par MET des échantillons déformés sous pression de confinement a révélé la présence de configurations de dislocations inédites dans les phases MAX, telles que des réactions entre dislocations, des dipôles et des dislocations hors plan de base. À la vue de ces résultats nouveaux, les propriétés mécaniques des phases MAX sont rediscutées.

Mots clés : Phase MAX, Ti_2AlN , plasticité, dislocations, *kink band*, diffraction *in-situ* de neutrons, MEB, AFM, MET, compression sous pression de confinement, nanoindentation

Abstract: It is commonly believed that plastic deformation mechanisms of MAX phases consist in basal dislocation glide, thus forming pile-ups and walls. The latter can form local disorientation areas, known as *kink bands*. Nevertheless, the elementary mechanisms and the exact role of microstructural defects are not fully understood yet. This thesis report presents a multi-scale experimental study of deformation mechanisms of the Ti_2AlN MAX phase. At the macroscopic scale, two kinds of experiments were performed. *In-situ* compression tests at room temperature coupled with neutron diffraction brought new insight into the deformation behavior of the different grain families in the polycrystalline Ti_2AlN . Compression tests from the room temperature to 900 °C under confining pressure were also performed. At the mesoscopic scale, deformed surface microstructures were observed by SEM and AFM. These observations associated with nanoindentation tests showed that grain shape and orientation relative to the stress direction control formation of intra- and inter- granular strains and plasticity localization. Finally, at the microscopic scale, a detailed dislocation study of samples deformed under confining pressure revealed the presence of dislocation configurations never observed before in MAX phases, such as dislocation reactions, dislocation dipoles and out-of-basal plane dislocations. In the light of these new results, mechanical properties of MAX phases are discussed.

Keywords: MAX phases, Ti_2AlN , plasticity, dislocations, *kink band*, *in-situ* neutron diffraction, SEM, AFM, TEM, compression under confining pressure, nanoindentation