

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -
Tasdawit Akli Muḥend Ulḥağ - Tubirett -



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة أكلي محمد أولحاج
- البويرة -

FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES APPLIQUEES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE MASTER 2 EN CHIMIE

SPECIALITE : *Chimie*

OPTION : *Chimie des matériaux*

THEME :

Etude du Frittage de l'Alliage (Cu-X%Al)

Avec X = 0 et 6% en masse

Réalisé par : SILEM Hadjila

GUENNOUR Mounira

Soutenu le **15 /10/2019**

devant le **JURY :**

M ^f	K. SBARGOUD	MCB	Président
M ^{elle}	Z. HALEM	MCB	Promotrice
M ^{me}	S. MANSOURI	MCB	Examinatrice
M ^{me}	K. LANASRI	MAA	Examinatrice

ANNEE UNIVERSITAIRE 2018 - 2019

REMERCIEMENTS

Au début de ce mémoire, nous remercions ALLAH, le tout puissant qui nous a aidé, nous a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude pour parvenir notre objectif et que notre travail voit le jour...

Il nous a été impossible de réaliser ce travail sans le laboratoire de Génie Mécanique de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.

Toute notre gratitude et remerciements aux professeurs HALEM Nacer et AZZEM Saïd qui nous ont beaucoup aidé au sein du laboratoire pour la réalisation de notre travail sans oublier la technicienne qui nous a apporté à son tour de son aide.

Nous tenons à exprimer nos profonds remerciements à notre dirigeante de travail, M^{elle} HALEM Zohra (MCB), enseignante au niveau de l'Université AMO de Bouira, pour ses précieux conseils, ses orientations et sa patience aussi.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury: M^r K. SBARGOUD (MCB) d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire, ainsi que M^{me} S. MANSOURI (MCB) et M^{me} K. LANASRI (MAA), pour les intérêts qu'ils vont apporter à notre travail en acceptant de l'examiner, qu'ils vont l'enrichir et l'améliorer par leurs critiques et leurs propositions.

Nos respects et sincères remerciements vont également à tous les enseignant(e)s du département de chimie à l'Université AMO de Bouira.

Nos familles, en particulier nos parents et nos ami(e)s, avec leurs prières et encouragements qui nous ont aidé à surmonter et dépasser tous les obstacles... Merci à vous.

Merci à toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

DÉDICACE

C'est avec une grande joie que je dédie ce modeste mémoire, à tous mes proches particulièrement :

À mes parents :

Je ne pourrais jamais exprimer le respect que j'ai pour vous. Vos prières, vos encouragements et votre soutien m'ont toujours été d'un grand secours. Puisse Dieu, le tout puissant vous préserve du mal, vous combler de santé, de bonheur et vous procurer une longue vie.

À mes très chers frères :

HOUSSAM, ADEL et FAROUK.

À mes très chères sœurs :

LAMIA et RANIA.

NASSIMA, son mari OMAR, leurs enfants RAHAF, RITAGE et WAEL.

À la mémoire de mon grand -père et ma grande -mère.

À mes très chères amies :

HADJILA, AMIRA, FATIMA, AIDA, WISSAM, SOUAD et KATIA.

MOUNIRA.

DÉDICACE

Je dédie ce mémoire

À mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières
tout au long de mes études,

À mes frères :

Ali, Nabil, et leurs épouses : Siham et Fatima.

À mes très chères sœurs :

Samia et son mari Brahim.

Kahina et son fiancé Brahim.

Amel et son mari Toufik.

À la mémoire de ma grande –mère “yaya” BEN DJEDOU Fatima.

À toute ma famille.

À Mes amies .

Merci d'être toujours là pour moi.

Hadjila

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Al : Aluminium

BET : Brunauer-Emmet-Teller.

C : constante relative à l'énergie de liquéfaction et à l'énergie d'adsorption du gaz

CFC : Cubique à faces centrées

Cu : Cuivre

C₀ : Concentration initiale

d : Valeur moyenne de la diagonale

d_{hkl} : Distance réticulaire

D_j : Coefficient de diffusion aux joints de grains

DRX : Diffraction des Rayons X

D_s : Coefficient de diffusion en surface

D_v : Coefficient de diffusion en volume

dW : Travail réversible

D_s : Surface totale

e : épaisseur de pastille

l₀ : Longueur initiale de l'échantillon

JCPDS : Joint Commette on Powder Diffraction Standards

MDP : Métallurgie des poudres

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MO : Microscopie optique

m_s : Masse sèche

N : Nombre d'Avogadro

n : Exposant fonction du mécanisme de frittage

P : Pression d'équilibre

P_s : Pression saturante

R : Constante des gaz parfaits

r : Rayon des particules de la poudre

RX : Rayon X

S : Surface spécifique

T : Température

t : Temps

V : Le volume de la pastille

V_m : Volume de la monocouche

V_p : Le volume de pore

V_{th} : Volume théorique

x : Rayon du pont

Δc : Concentration de lacunes entre la surface des particules

λ : Longueur d'onde

d : Densité relative

d_a : Densité apparente

d_o : Densité relative initial

σ_s : Surface couverte par une molécule de gaz

\emptyset : diamètre de la pastille

Ω_m : Volume molaire

γ :Energie superficielle

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I-1 : Une pièce de métal fritté.

Figure I-2 : Mécanisme sans retrait (sphères tangentes).

Figure I-3 : Mécanisme avec retrait (sphères sécantes).

Figure I-4 : Différents chemins de frittage.

Figure I-5 : Evolution de la densité relative au cours des étapes de densification lors d'un frittage isotherme.

Figure I-6 : Structure CFC de Cuivre.

<https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Cubique-%C3%A0-face-centr%C3%A9es>

Figure I-7 : Les pièces de monnaie en bronze.

<https://fr.dreamstime.com/photo-stock-pi%C3%A8ces-monnaie-en-bronze-antiques-XiX-Si%C3%A8cle-image>

Figure I-8 : Ancien poids en laiton

<https://www.ebay.fr/itm/Ancien-poids-en-laiton-de-5-kg-/302678276565>

Figure I-9 : Accessoires en cupro-aluminium.

<https://www.amazon.fr/Accessoires-cupro-aluminium>

Chapitre II

Figure II-1 : Dispositif de compression uni-axiale.

Figure II-2 : Pastille en cru.

Figure II-3 : Schéma de principe de diffraction des rayons X (DRX).

<https://labsms.univ-rouen.fr/fr/content/diffraction-rx>

Figure II-4 : Principe de fonctionnement de microscope électronique à balayage (MEB).

Figure II-5 : Schéma de principe de fonctionnement de la microscopie optique (MO).

<http://fr.wikipedia.org/wiki/Microscope-optique>

Chapitre III

Figure III-1 : Diffractogramme de DRX de la poudre de cuivre pur.

Figure III-2 : Diffractogramme de DRX de la poudre de l'aluminium pur.

Figure III-3 : Aspect de la poudre de cuivre pur (MEB).

Figure III-4 : Aspect de la poudre de l'aluminium pur (MEB).

Chapitre IV

Figure VI-1 : Courbe de retrait à température variable du cuivre pur.

Figure IV-2 : Courbe de retrait à température variable de l'alliage (Cu-6%Al).

Figure IV-3 : Courbe ATD de mélange de poudres (Cu-6%Al).

Figure IV-4 : Diffractogramme de l'alliage (Cu-6%Al).

Figure IV-5 : Morphologie de l'alliage (Cu-6%Al) fritté à 950°C (MO).

Figure IV-6 : Microstructure du cuivre pur fritté (M.O).

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II

Tableau II-1. Caractéristiques physico-chimiques du Cu et Al.

Tableau II-2. Caractéristiques de la poudre de cuivre pur donnée par Merck.

Tableau II-3. Composition chimique de la poudre de l'aluminium donnée par le fabricant.

Chapitre III

Tableau III-1. Surface spécifique et diamètre moyen des grains des poudres utilisées.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I Bibliographie et théorie du frittage

I. Définition.....	2
II. Différents types du frittage.....	3
II. 1. Frittage réaction.....	3
II. 2. Frittage sous charge.....	3
II. 3. Frittage éclair.....	3
II. 4. Frittage infiltration.....	3
II. 5. Frittage en phase solide.....	4
II. 6. Frittage en phase liquide.....	4
III. Frittage en phase solide	4
a. Energie motrice de surface	5
b. Force motrice liée au gradient de tension de vapeur.....	5
c. Force motrice liée à l'existence d'un excès de défauts (courbes des surfaces)	6
IV. Mécanismes de frittage en phase solide.....	7
IV. 1. Mécanisme de frittage sans retrait.....	8
IV. 2. Mécanisme de frittage avec retrait.....	9
V. Etapes de densification du frittage en phase solide.....	11
VI. Effets de certaines variables sur le frittage.....	12
a) Densité en cru.....	12
b) Température.....	13
c) Durée de frittage.....	13
d) Vitesse de chauffage.....	13
e) Atmosphère de frittage.....	13

SOMMAIRE

f) Pureté de la poudre.....	13
g) Taille des grains.....	14
h) Grosseur des grains.....	14
VII. Cinétique de frittage.....	14
VIII. Cuivre et ses alliages.....	15

CHAPITRE II Matières premières et techniques expérimentales

I. Poudres métalliques.....	18
I. 1. Le Cuivre.....	19
I. 2. L'Aluminium.....	19
II. Préparation des échantillons.....	20
III. Techniques expérimentales.....	21
III. 1. Dilatométrie	21
III. 2. Analyse Thermique Différentielle (ATD).....	22
III. 3. Diffraction des Rayons X (DRX)	23
III. 4. Techniques microscopiques.....	24
III. 4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	24
III. 4. 2. Microscopie optique (MO)	25
III. 5. Méthode (BET).....	25
III. 6. Mesure de la densité apparente	26
III. 7. Microdureté Vickers ($H_{V0,3}$)	26

SOMMAIRE

CHAPITRE III Caractérisation des poudres

I. Diffraction des rayons X (DRX).....	27
II. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	28
III. Mesure de la surface spécifique (BET)	30
IV. Conclusion.....	31

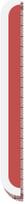
CHAPITRE IV Elaboration de l'alliage (Cu-6%Al)

I. Dilatométrie anisotherme du l'alliage (Cu-6%Al).....	32
1. Cuivre pur.....	32
2. Alliage (Cu-6%Al).....	33
II. Analyse thermique différentielle (ATD) de l'alliage (Cu-6%Al).....	34
III. Caractérisation de l'alliage (Cu-6%Al).....	35
IV. Discussions	37
Conclusion générale.....	39

Annexes

Références bibliographiques

Résumés



Introduction générale

Introduction générale

La métallurgie des poudres (MDP) est une technique de plus en plus utilisée pour la fabrication des pièces métalliques obtenues par frittage des poudres. Tout à fait originale ; elle est totalement différente des autres techniques classiques de mise en forme d'objet métallique et elle est irremplaçable.

Beaucoup de travaux ont été effectués sur le Cuivre et ses alliages afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques tels que (ductilité – fluage).

L'objet de ce travail est l'étude du frittage d'un alliage à base de Cuivre avec des ajouts de 6 % en masse d'Aluminium sans additifs chimiques, afin d'élaborer un superalliage qui a des propriétés importantes et essentiellement la résistance à la corrosion à haute température.

Notre travail contient quatre chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est une étude bibliographique où nous avons représenté quelques rappels théoriques sur le frittage en phase solide en indiquant les principaux mécanismes qui peuvent être mis en jeu et qui interviennent d'une manière prépondérante.
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré à une description physico-chimique des matières premières : (Cu) et (Al) utilisés tout au long de notre étude, suivie par les méthodes expérimentales effectuées.
- ✓ Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des poudres de départ par : diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et des mesures du diamètre moyen des grains par la méthode BET.
- ✓ Les parties principales de notre travail est l'élaboration et l'étude du frittage de l'alliage (Cu-X%Al) par dilatométrie anisotherme suivie d'une Analyse Thermique Différentielle (ATD) qui feront l'objet du chapitre quatre.

Et enfin nous terminerons par une conclusion générale.

CHAPITRE I

Bibliographie et théorie du frittage

I. Définition

Le terme frittage est utilisé dans divers contextes avec des significations qui peuvent différer d'une application à une autre.

Selon Hirschhorn [1], le frittage est un processus par lequel un ensemble de particules de poudre, comprimé ou non, se transforme en un matériau cohérent sous l'influence d'une augmentation de température inférieure à la température de fusion de constituant principale (Figure I-1).

Selon Kuczynski [2], le terme frittage désigne tous les changements qui ont lieu dans une masse de poudre pendant son chauffage en dessous de son point de fusion.

Selon Cizeron[3], le frittage s'accompagne de façon simultanée d'une augmentation de cohésion entre les particules de la poudre et souvent, d'une densification qui procède par élimination progressive de la porosité. D'une manière succincte, le phénomène de frittage provoque la formation de soudures entre les différentes particules d'une poudre chauffée à température élevée. Des liaisons se créent par l'intermédiaire du phénomène de diffusion, à une température inférieure à la température de fusion d'au moins un des constituants de la poudre. Ce qui engendre une diminution de l'énergie superficielle de la poudre, causée par la réduction de la surface spécifique des particules, au fur et à mesure de la formation des ponts de soudure entre les différents grains.



Figure I-1 : Une pièce d'un métal fritté [4].

II. Différents types de frittage

On distingue plusieurs types de frittage :

- Frittage réaction
- Frittage sous charge
- Frittage éclair
- Frittage infiltration
- Frittage en phase solide
- Frittage en phase liquide

II. 1. Frittage réaction

On peut réaliser le frittage tout en provoquant une réaction chimique. C'est ce que l'on appelle le frittage réaction. Ce type de frittage consiste à obtenir, après traitement thermique un produit fritté de structure ou de composition chimique différente des produits initiaux grâce au déroulement d'une réaction chimique entre les éléments du mélange [5].

II. 2. Frittage sous charge

Pour fabriquer des matériaux très denses, il est possible de fritter la poudre à la température choisie tout en appliquant une pression. Cette technique est utilisée dans le cas des matériaux réfractaires et des matériaux à faible déformation plastique à froid [6]. Lors de l'augmentation de la température, les particules se déforment plastiquement sous l'effet de la pression et les dislocations ainsi créées accélèrent la diffusion.

II. 3. Frittage éclair

Lorsque l'on a une poudre conductrice, il est possible, lorsqu'elle est comprimée, de la soumettre à une décharge électrique qui s'amorce à travers les films d'oxydes isolant les particules les unes des autres. On a alors un échauffement très rapide et l'on peut appliquer une pression [7]. Malgré ses avantages, ce procédé n'est guère utilisé actuellement.

II. 4. Frittage infiltration

Dans quelques cas particuliers, on réalise des pièces par infiltration d'un comprimé par un métal porté à sa température de fusion : on superpose au comprimé, qui est le plus souvent un matériau réfractaire, une pastille d'un métal qui joue le rôle de solvant métallique (cobalt, nickel, molybdène, etc...).

II. 5. Frittage en phase solide

Au cours de ce type de frittage, tous les constituants restent à l'état solide et la densification résulte alors de la soudure et du changement de la forme des grains. La densification, lorsqu'elle a lieu au cours du frittage en phase solide, se produit en trois étapes.

II. 6. Frittage en phase liquide

C'est un procédé dans lequel l'élaboration des matériaux se fait à partir de deux éléments. L'un d'eux doit être susceptible de fondre à la température de frittage d'où une phase liquide apparaît dont l'écoulement par capillarité favorise le réarrangement des particules en formant des ponts entre les grains. Le contact se fait entre les particules les unes aux autres pour former un matériau dense.

Le type de frittage intervenant essentiellement dans notre étude est le frittage en phase solide

III. Frittage en phase solide

Ce type de frittage peut être observé dans le cas d'un métal pur ou d'un mélange de deux ou de plusieurs métaux (les points de fusion des différents éléments ne sont pas très éloignés). A signaler que la température de frittage reste toujours inférieure à la température de fusion du métal le plus fusible.

La thermodynamique montre que ce processus étant irréversible, l'enthalpie libre du système doit diminuer au cours de son évolution. Cette diminution résulte essentiellement d'une réduction de l'énergie de surface (surface libre des particules puis surface des pores).

On peut citer trois principaux types d'énergie ou de forces motrices sous l'influence des paramètres temps et température.

a) Energie motrice de surface

La principale force motrice qui intervient pendant le frittage est liée à l'énergie de surface, appelée tension superficielle du matériau. Au début de frittage et en fin du processus la somme des énergies inter-faciales des différents grains adjacents. L'énergie superficielle spécifique est donnée par l'expression :

$$\gamma = \frac{dW}{dS} \dots \dots \dots I . 1$$

Où :

dW: travail réversible nécessaire à un accroissement **dS** de la surface totale.

Par conséquent, on peut dire qu'une poudre métallique possède un excès d'énergie par rapport aux gros grains soudés. Cet excès bien que faible, s'ajoutera à l'énergie thermique apportée par chauffage pour faire évoluer de façon à minimiser son énergie superficielle selon deux manières différentes :

- Soudure des grains entre eux (densification).
- Grossissement des grains, leur nombre tendant à diminuer.

b) Force motrice liée au gradient de tension de vapeur

L'existence de surfaces courbes entre la phase solide et la phase gazeuse modifie les pressions d'équilibre entre ces deux phases.

L'équation de Gibbs permet de calculer les variations de pressions respectivement Δp_v dans la phase vapeur et Δp_s dans la phase solide, en fonction des rayons de courbures principaux, r_1 et r_2 , de l'interface :

$$\frac{\Delta P_v}{p_0} = \frac{\gamma \Omega_m}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{\gamma \Omega_m}{rRT} \dots \dots \dots I . 2$$

Où :

P_0 : pression de vapeur en équilibre avec le solide.

r : rayon des particules de la poudre.

r_1 : rayon de la particule.

r_2 : rayon de la courbure principale du pont.

γ : tension superficielle du matériau.

R : constante des gaz parfait.

T : température de frittage.

Ω_m : volume molaire du matériau.

Cette dernière équation permet d'évaluer les contraintes provoquées dans le solide par la courbure de la surface. En effet, si l'on applique au voisinage du cou, de rayons de courbure principaux x et a .

On obtient :

$$\Delta p_s = \gamma \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{a} \right) \cong -\frac{\gamma}{a} \dots \dots \dots I . 3$$

Cette pression est équivalente à une contrainte superficielle de tension. Lorsque sa valeur est suffisamment grande, elle pourra conduire à un écoulement de matière qui accroîtra la surface du cou, tendant donc à la développer.

c) Force motrice liée à l'existence d'un excès de défauts (courbes des surfaces)

L'existence des différentes contraintes superficielles de tension sur les surfaces courbées provoque sous cette surface une augmentation de la concentration des lacunes, qui interviendront également lorsque les mécanismes mis en jeu se feront dans le volume ou aux joints des grains et non de façon superficielle.

La variation de concentration de lacunes ΔC entre la surface des cous et la surface des particules peut s'écrire [8] :

$$\frac{\Delta C}{C_0} \cong \frac{\gamma \Omega}{RT\rho} \dots \dots \dots I . 4$$

Avec

C_0 : représente la concentration de lacunes sous une surface plane en équilibre.

ρ : densité relative.

ΔC : concentration de lacunes entre la surface des particules.

Ω : volume molaire.

La force motrice dans ce cas sera l'excès de potentiel chimique dû à l'excès de lacunes au voisinage du cou. Ce gradient de lacunes permet donc un transport de matière lors du frittage.

IV. Mécanismes de frittage en phase solide

Deux mécanismes ont été proposés à partir d'un modèle qui suppose que les particules de poudres sont de forme sphérique de rayon (r) uniforme, et tangentes entre elles :

- L'un considère que les centres des sphères ne se rapprochent pas (évaporation-condensation ou diffusion superficielle) (Figure I-2).

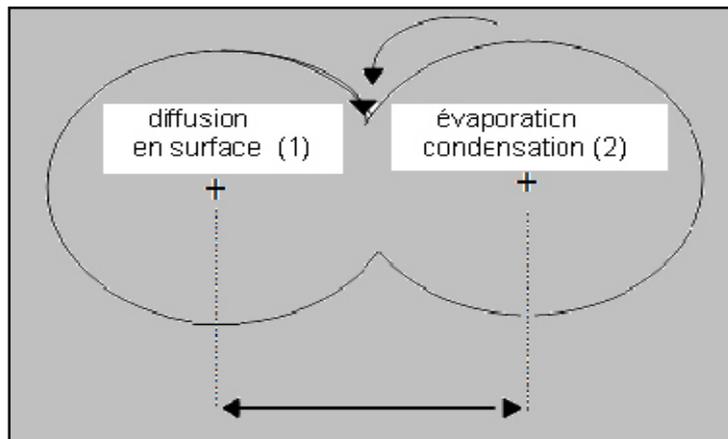


Figure I-2 : Mécanisme sans retrait (sphères tangentes) [9].

- L'autre considère que les sphères se rapprochent (écoulement visqueux, diffusion en volume ou diffusion inter-granulaire) (Figure I-3).

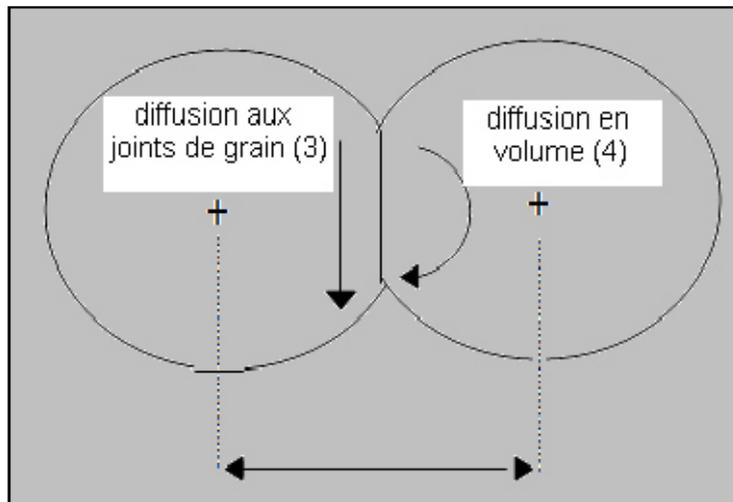


Figure I- 3 : Mécanisme avec retrait (sphères sécantes) [9].

IV. 1. Mécanisme de frittage sans retrait

Les mécanismes de frittage permettent d'expliquer le transport de matière pour obtenir un matériau dur.

a) Mécanisme d'évaporation-condensation

Mis en évidence par W.D. Kingery [10], lors de son étude de frittage de petites billes de chlorure de sodium. La variation de volume de pont par unité du temps est égale à la quantité de matière qui se condense à la surface de la zone de raccordement. Il a établi une relation sous la forme :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^3 = \left(\frac{\pi}{2M(RT)^3}\right) \gamma_{sv} \Omega^2 P_0 \left(\frac{t}{r^2}\right) \dots \dots \dots \text{I. 5}$$

Avec

x : rayon du pont.

r : rayon des particules de poudre.

P₀ : pression de vapeur au voisinage d'une surface plane de ce matériau.

T : température absolue.

M : masse molaire.

R : constante des gaz parfaits.

t : temps.

Ω : volume molaire.

γ_{SV} : tension superficielle solide-vapeur.

b) Mécanisme de diffusion superficielle

En supposant que les lacunes excédentaires au voisinage des cous diffusent superficiellement vers les surfaces courbes des particules avec un flux équivalent d'atomes en sens inverse, ce qui crée un accroissement des ponts. Cette diffusion s'opère dans une couche d'épaisseur (δ_s) de l'ordre du diamètre des atomes constituant les sphères [10].

La relation générale qui régit s'écrit :

$$\left(\frac{x^7}{r^2}\right) = \left(\frac{56\delta_s D_s \gamma_{SV} \Omega t}{RT}\right) \dots \dots \dots I . 6$$

D_s : le coefficient de diffusion en surface.

Dans le cas d'un transport de matière au départ de la surface des grains, le matériau se consolide sans se densifier. Aucun retrait n'est observé.

En effet, dans le cas d'un mécanisme de frittage faisant appel à une diffusion en surface (mécanisme 1), le transport de la matière s'effectue de la surface des particules vers le pont, sans que les centres des grains ne se rapprochent. Il en est de même lorsque la matière s'évapore à la surface des grains pour se condenser ensuite au niveau des ponts (mécanisme 2).

IV. 2. Mécanisme de frittage avec retrait

Si la matière diffusée pour l'élargissement du pont de raccordement provient de la zone de contact entre les deux particules et de la surface globale des particules, celles-ci se rapprochent et on distingue un retrait volumique et une élimination de la porosité.

Dans ce cas, on distingue trois chemins de diffusion :

a) L'écoulement visqueux

Le déplacement des atomes s'effectue sous l'effet d'un cisaillement proportionnel au gradient de vitesse, la constante de proportionnalité étant égale à la viscosité du matériau considéré (écoulement Newtonien). La croissance d'un pont est donnée par la loi :

$$\left(\frac{x^2}{r}\right) = \left(\frac{3\gamma}{\eta t}\right) \dots \dots \dots I . 7$$

η : le coefficient de viscosité.

b) Mécanisme de diffusion en volume

Contrairement à la diffusion en surface, la diffusion s'effectue dans le volume. Le chemin de diffusion est situé à l'intérieur des grains. Le flux de matière ne pénètre plus par la surface du disque mais par la surface totale du pont de raccordement

Dans ce cas $x/r = f(t)$ s'écrit :

$$\left(\frac{x^4}{r}\right) = \left(\frac{16\Omega\pi D\gamma_{sv}}{RT}\right)t \dots \dots \dots I . 8$$

c) Mécanisme de diffusion aux joints des grains

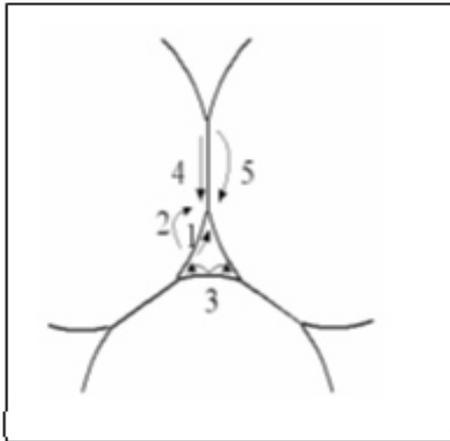
Les lacunes vont diffuser en volume et en sens inverse et cela en présence d'un gradient de lacunes entre les ponts et les joints de grains. Le coefficient de diffusion dans le joint de grains (D_j) est plus élevé que le coefficient de diffusion en volume (D_v). La source de la matière est le centre du joint de grains et la diffusion s'effectue à travers un disque d'épaisseur (δ_j) et de rayon (x). La loi de croissance du pont s'écrit :

$$\left(\frac{x^2}{r^2}\right) = \left(\frac{48\pi D_j \delta_j \Omega \gamma_{sv}}{RT}\right)t \dots \dots \dots I . 9$$

La surface (A), par laquelle le flux de matière pénètre est égale :

$$A = 2 \pi x \delta_j \dots \dots \dots I . 10$$

La figure suivante résume les différents mécanismes qui peuvent intervenir au cours du frittage :



1. Diffusion en surface à partir de la surface
2. Diffusion en volume à partir de la surface
3. Transport en phase vapeur depuis la surface
4. Diffusion par les joints de grains depuis les joints de grains
5. Diffusion en volume depuis les joints de grains

Figure I-4 : Différents chemins de frittage [11].

V. Etapes de densification du frittage en phase solide

Le frittage se déroule en trois étapes : le stade initial, le stade intermédiaire et le stade final. La densité relative (d) évolue au cours de ces étapes (Figure I-5).

- **Stade initial : $0,5 < d < 0,65$**

Il y a d'abord formation rapide des ponts entre les particules par transport de matière diffusion en surface, en volume, aux joints de grains ou en phase vapeur. La courbure convexe des surfaces des grains et la courbure concave des cous se rapprochent. On considère le stade initial terminé lorsque le rayon des ponts ou des cous atteint 40 à 50 % du rayon des particules.

- **Stade intermédiaire : $0,65 < d < 0,9$**

La densification se poursuit et devient de plus en plus importante. Les pores ouverts deviennent des pores fermés, donc y a élimination de la porosité ouverte entraînant une modification importante de la topologie de la porosité du fritté et un changement de la microstructure. Les pores situés aux joints de grains rétrécissent et s'éliminent facilement que ceux situés à l'intérieur des grains.

- **Stade final : $d > 0,92$**

Le stade final conduit à l'élimination de la porosité fermée. La microstructure peut évoluer avec des phénomènes plus ou moins marqués de croissance granulaire. Si toute la porosité disparaît, on atteint la densité théorique du matériau. Cette densité est difficile à atteindre.

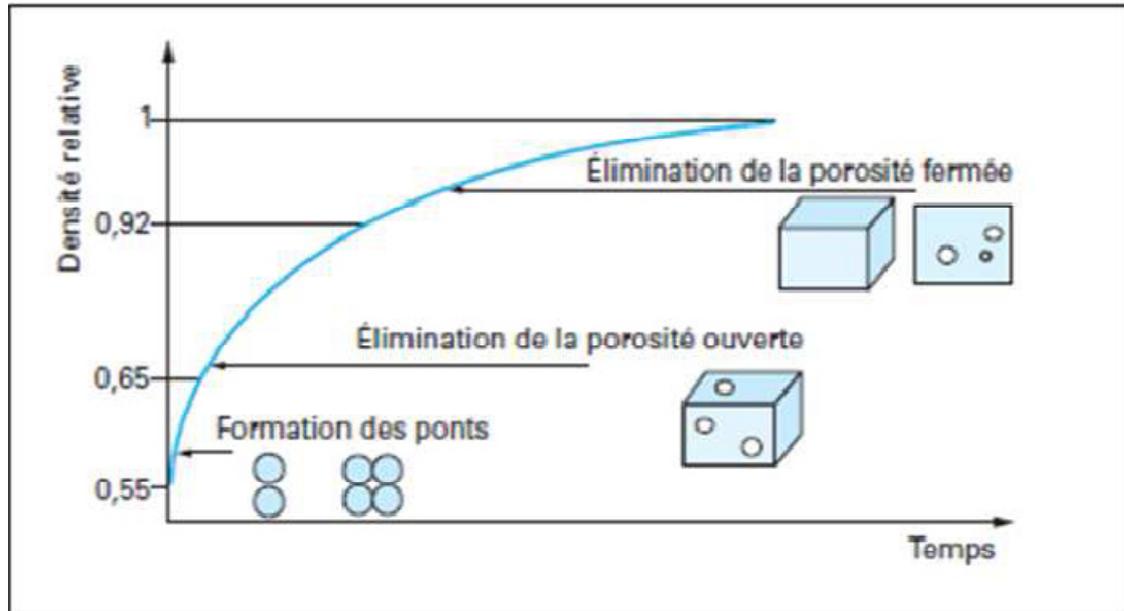


Figure I-5 : Evolution de la densité relative au cours des étapes de densification lors d'un frittage isotherme [5].

VI. Effets de certaines variables sur le frittage

a) Densité en cru

D'après plusieurs auteurs, la densification du matériau est améliorée par une densité à cru plus faible. Une grande densité en cru entraîne la formation au départ d'une structure rigide et diminue ainsi l'effet de réarrangement du premier stade.

b) Température

Les températures sont choisies en principe dans un intervalle limité par les deux tiers (2/3) et les trois quarts (3/4) de la température de fusion du matériau principal avec des durées

assez courte (de 15 min à 2h) afin d'éviter le grossissement exagéré des grains. Le frittage d'une poudre contenant plusieurs constituants peut s'effectuer, soit à une température telle que l'ensemble des constituants reste en phase solide, soit à une température telle qu'un des constituants soit en phase liquide [12].

c) Durée de frittage

Les durées de frittage peuvent être plus courtes que la température de frittage s'approche de la température de fusion du matériau utilisé. L'opération de frittage comprend la montée et le maintien en température ainsi que le refroidissement [12].

d) Vitesse de chauffage

La structure finale d'un fritté dépend de la vitesse de chauffage lors du processus de frittage une vitesse de chauffage très faible, peut favoriser un grossissement de grains [13].

e) Atmosphère de frittage

Le frittage peut être effectué sous différentes atmosphères et chacune d'elles influence sur la qualité du produit final.

- ✓ Dans la métallurgie des poudres, les atmosphères sont de trois types : sous atmosphère neutre, sous vide et sous atmosphère réductrice. Durant le frittage, on peut se protéger de la corrosion à haute température sous atmosphère neutre (azote, argon).
- ✓ Sous vide de 0.5 à 1mm de mercure nous permet l'élimination des gaz contenus dans la poudre.
- ✓ Atmosphère réductrice : (hydrogène, monoxyde de carbone) permet l'élimination des oxydes et empêche l'oxydation.

f) Pureté de la poudre

L'impureté d'une poudre métallique peut modifier l'influence des forces motrice ainsi que la nature des joints de grains. L'oxydation de la surface des grains entraîne une diminution de l'énergie superficielle en empêchant le contact entre grains.

Parfois, l'ajout volontaire d'un faible pourcentage d'impureté d'un métal convenablement peut activer le processus de frittage et permet d'obtenir un retrait nettement plus important. Par exemple, le frittage du tungstène à l'état pur donne des résultats

médiocres, mais la présence d'une faible quantité de métaux tel que : (Pd, Ni, B), permet d'obtenir une meilleure densification [14, 15].

g) La taille des grains

C'est un paramètre qui influe sur la densification et la diffusion. Plus la taille des grains est petite, plus le retrait est rapide.

h) Grosseur des grains

La nature et la grosseur des grains influent sur les propriétés mécaniques des pièces obtenues par frittage, telles que la déformation, la dureté Brinell et les propriétés physiques telles que la densité, la porosité, ...etc.

VII. Cinétique de frittage

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour interpréter la cinétique d'évolution d'un agglomérat au cours du frittage. Il suffit de choisir une variable physique caractérisant l'échantillon, et à suivre son évolution en fonction du temps à température déterminée. Il est possible de mesurer des variations isothermes de longueur, de volume, de résistivité, ou de propriétés mécaniques.

La loi trouvée par de nombreux auteurs s'écrit :

$$\frac{x^n}{r^m} = f(T) \cdot t \quad \dots \dots \dots I . 11$$

Où x est le rayon du pont et r le rayon de la particule.

Cette expression doit permettre de déduire le mécanisme de frittage mis en jeu.

La détermination des mécanismes de frittage est beaucoup plus difficile qu'il n'y paraît du fait que plusieurs mécanismes peuvent contribuer simultanément à la densification du matériau. Par ailleurs toute loi théorique proposée pour décrire les cinétiques repose sur des hypothèses simplificatrices comme par exemple celle considérant toutes les particules sphériques et iso-dimensionnelles.

Dans le cas des mécanismes conduisant à un retrait isotrope, on peut facilement déduire à partir des relations :

$$x = f(T) \dots \dots \dots I . 12$$

$$y = f(T) \dots \dots \dots I . 13$$

y : le rapprochement des centres et plus généralement, le retrait de l'échantillon

x : le rayon de pont

L'expression trouvée est du type [16] :

$$y = \frac{\Delta l}{l_0} = k.t^n \dots \dots \dots I . 14$$

K : constante intégrant divers paramètres

t : temps.

n : exposant fonction du mécanisme de frittage

l_0 : longueur initiale de l'échantillon

La détermination de « n » à partir des isothermes de frittage permet de remonter aux mécanismes de densification [16,17].

VIII. Cuivre et ses alliages

Le cuivre est le deuxième métal non-ferreux employé industriellement derrière l'aluminium, à point de fusion relativement élevé, sa résistance à la corrosion est bonne grâce à une couche de corrosion constituée principalement d'oxydes et de sulfates de cuivre. L'oxydation à l'air commence vers 500° C en plus de ses bonnes propriétés de soudage et sa bonne flexibilité. La moitié des applications du cuivre sont liées à son excellente conductibilité thermique et surtout électrique. La structure est de type CFC (Figure I-9) ce qui le rend très ductile et très malléable [18].

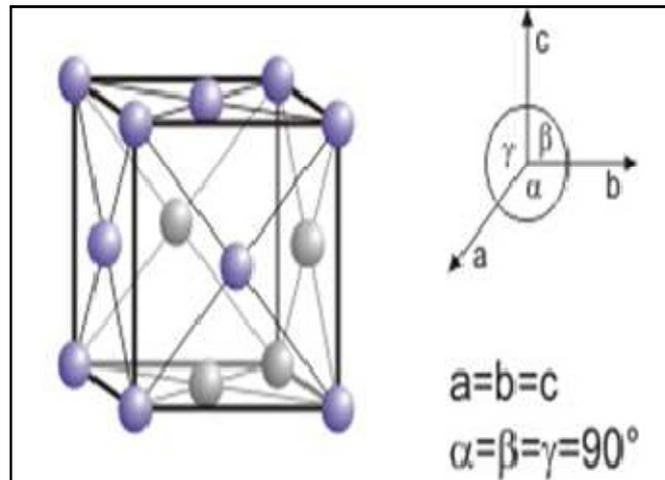


Figure I-6 : Structure CFC de cuivre.

Il existe de nombreux alliages: Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Sn, Pb, As, Sb, Bi et d'autres... dans des proportions diverses, binaires ou ternaires. Mais le cuivre fait aussi des alliages avec les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares .

L'alliage est une solution solide obtenue par la combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs métaux par fusion. Les caractéristiques mécaniques des métaux purs sont la plupart du temps relativement faibles. Le fait d'ajouter d'autres éléments permet de « durcir » le métal en augmentant ses caractéristiques mécaniques.

Les alliages de cuivre possèdent des propriétés mécaniques intéressantes car ils résistent bien à l'usure et à la corrosion. Il existe trois groupes d'alliages :

- **Bronze : cuivre + étain ; « airain » est l'ancien nom du bronze**

Les bronzes sont, pour la plupart, composés de plus de 54 % de cuivre et d'une proportion variable, non seulement d'étain, mais aussi d'aluminium, de plomb, de béryllium de manganèse et de tungstène, ainsi qu'accessoirement de silicium et de phosphore, mais pas de zinc en quantité notable (Figure I-7).

Leurs caractéristiques principales sont une bonne résistance à l'usure, une résistance moyenne à la corrosion et une bonne conductivité électrique.

- **Laitons : cuivre + zinc**

Les laitons sont des alliages jaunes, très ductiles et malléables, aux proportions variables, dont la fabrication directe à partir de minerais appropriés était déjà maîtrisée par les métallurgistes avant l'antiquité (Figure I-8).

- **Cupro-aluminiums**

Le cupro-aluminium est un alliage de cuivre et d'aluminium. Il possède une très bonne résistance à la corrosion, l'eau de mer, à l'érosion et bon comportement à haute température (Figure I-9).



Figure I-7 : Les pièces de monnaie en bronze.



Figure I-9 : Accessoires en cupro-aluminium.



Figure I-8 : Ancien poids en laiton

CHAPITRE II

Matières premières et techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à l'étude des techniques expérimentales qui ont été utilisées tout au long de notre travail.

I. Poudres métalliques

Les poudres métalliques utilisées au cours de notre étude sont : le Cuivre (Cu) qui est le matériau de base de ce travail et l'Aluminium (Al) qui joue le rôle d'additif.

➤ **Le Cuivre** : est un élément appartenant au groupe I_B et un élément de transition du (bloc d) du tableau périodique. C'est un métal de couleur rouge dorée, ductile et malléable. Il est très utilisé en électricité et en électronique pour son excellente conductivité électrique et dans la construction pour sa résistance à la corrosion.

➤ **L'Aluminium** : est un élément appartenant au groupe III_A (bloc p). C'est un métal malléable, de couleur argentée et il est faiblement paramagnétique.

Leurs principales caractéristiques physico-chimiques et leurs analyses type données par le fournisseur sont consignées dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Caractéristiques physico-chimiques du Cu et Al [19,20] .

Matériau	Cuivre (Cu)	Aluminium (Al)
Numéro atomique (Z)	29	13
Masse atomique (g/mol)	63,54	26,97
Structure cristalline (20°C)	CFC	CFC
Masse volumique : 20°C (g/cm ³)	8,9	2,7
Température de fusion (°C)	1085	660
Coefficient dilatation (10 ⁻⁶ . °C ⁻¹)	17	23,8
Rayon atomique (Å)	1,28	1,43

I. 1. Cuivre

La poudre de Cuivre est commercialisée par la société Merck. Le Cuivre se cristallise dans la structure cubique à faces centrées (CFC) de paramètre de maille $a = 3,615\text{\AA}$ et de densité théorique de $8,96\text{g/cm}^3$ [19] (fiche JCPDS n°04-0836) décrit en annexe 1. Son analyse chimique donnée par le fournisseur est représentée dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Caractéristiques de la poudre de cuivre pur donnée par Merck.

Poudre	Cu
Caractéristiques	
Pureté (% massique)	99,70
Impuretés (% massique)	HNO₃ = 0,02 Ag = 0,002 Pb = 0,005 Sn = 0,001 Fe = 0,005 Mn = 0,001 As = 0,0001 P = 0,001

I. 2. Aluminium

La poudre d'aluminium est commercialisée par la société Cerac. Sa composition chimique et son analyse type données par le fournisseur sont consignées dans le tableau II-3.

Tableau II-3 : Composition chimique de la poudre de l'aluminium donnée par le fabricant

Poudre	Al	
Composition chimique		
Pureté (% massique)	99,50	
Diamètre moyen (μm)	15,60	
Impuretés (% massique)	Ca < 0,01 Cr < 0,01 Cu = 0,01 Fe = 0,01 Ga = 0,01 Mg < 0,01	Mn = 0,01 Ni = 0,01 Si = 0,1 Ti = 0,05 V = 0,02 Zn = 0,02

II . Préparation des échantillons

Les frittés de cuivre pur et ses alliages (Cu-X%Al) avec X = 6% en masse ont été élaborés suivant l'organigramme décrit en annexe 2.

✓ Compression uni-axiale

Après avoir pesé, les mélanges de poudres sont homogénéisés dans un turbula pendant 3 heures.

Ensuite, nos mélanges ont subi une compression uni-axiale sous une pression de 200 MPa pendant 2 minutes dans une matrice en acier allié de forme cylindrique de 13 mm de diamètre dans lequel coulisent deux pistons (figure II-1). Le jeu entre les pistons et le corps est très faible, de sorte que les particules de poudres ne puissent quitter la cavité de la pastilleuse lors de la compression.

La poudre a été comprimée et mise entre les deux pistons de la pastilleuse et une force de pression de 20 KN est appliquée sur un poinçon par le biais d'une presse hydraulique. Une fois la pression désirée est atteinte, la compression est relâchée et le comprimé obtenu est éjecté de la pastilleuse (figure II-2) .



Figure II-1 : Dispositif de compression uni-axiale.



Figure II-2 : Pastille en cru.

III. Techniques expérimentales

III. 1. Dilatométrie

La dilatométrie est l'une des techniques dans notre travail qui nous a permis d'étudier les variations dimensionnelles des échantillons en fonction de la température (anisotherme). L'appareil utilisé est un dilatomètre absolu de type Setaram TMA92 comprenant :

- Un four vertical pouvant atteindre 1600°C refroidi par l'eau.
- Un circuit de gaz inerte (Argon), permettant la protection du four et de l'échantillon.
- Un capteur de températures placé dans la chambre d'analyse du four.
- Un contrôleur CS92, couplé à un micro-ordinateur pour le traitement des données.

La variation de longueur de l'échantillon est suivie par un palpeur relié à un capteur inductif. Le signal électrique est transmis au micro-ordinateur qui enregistre également la température du thermocouple de mesure. A partir de cet enregistrement on trace la courbe de retrait :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = f(T) \quad \dots \dots \dots \text{II. 1}$$

Avec

Δl : La variation de longueur proportionnelle à la température.

l_0 : La longueur initiale de l'échantillon.

T : La température.

La variation de longueur des pastilles en cru est effectuée sous argon (Ar) de pureté 99.995% dynamique à raison de 3.5l/h, afin d'éviter l'oxydation des échantillons. Après avoir placé l'échantillon et le palpeur dans le four, on fait un vide primaire et un balayage d'argon, ensuite on porte l'ensemble à la température de consigne.

La dilatométrie à température variable a été réalisée avec la même vitesse de chauffage et de refroidissement et égale à 5°C/min.

III. 2. Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Son principe est basé sur la mesure de la quantité de chaleur dégagée (Exothermique) ou absorbée (Endothermique) par la matière quand elle subit des transformations chimiques ou physiques.

L'appareil utilisé est de type Setaram Labsys TM, piloté par un ordinateur. Il mesure la différence de température (ΔT) entre l'échantillon et celle du témoin. En pratique la différence de flux de chaleur entre l'échantillon à analyser et le témoin.

Les mesures ont été réalisées sous argon (Ar) dynamique à raison de 3.5l/h sur des mélanges de poudres (Cu-6%Al) en masse.

Le cycle thermique comporte une montée jusqu'à la température de consigne de 950°C et une descente jusqu'à la température ambiante à raison de 10°C/mn.

III. 3. Diffraction des Rayons X (DRX)

L'Analyse par Diffraction des Rayons X de nos échantillons est réalisée sur un diffractomètre de la marque Bruker-AXS, type D8 . Cette analyse nous a permis d'identifier les phases formées après traitements thermiques et de suivre leur évolution.

La technique d'Analyse par Diffraction des Rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La source des rayons X est constituée d'un tube scellé à anticathode en cuivre couplé à un filtre en nickel.

Le diffractomètre est géré par un ordinateur permettant une acquisition automatique des spectres de diffraction. Un logiciel adapté permet l'identification des phases, par comparaison des distances inter réticulaire tirées à partir des angles de Bragg et les intensités mesurées à partir du spectre, avec les valeurs réunies dans un fichier JCPDS donné en annexe1. La distance inter réticulaire d_{hkl} , est donnée par la relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \dots \dots \dots II . 2$$

Avec

θ : L'angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire.

n : Le nombre entier appelé ordre de la réflexion.

λ : La longueur d'onde du faisceau incident.

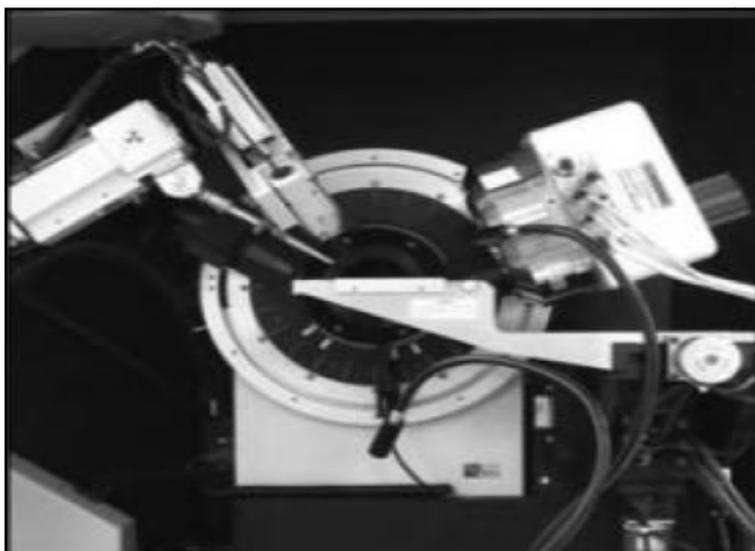


Figure II-3 : Schéma de principe de Diffraction des Rayons X.

III. 4. Techniques microscopiques

III. 4. 1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB), occupe une position privilégiée dans le domaine de la caractérisation microstructurale des matériaux. Elle permet d'obtenir des renseignements relatifs à la morphologie et aussi des informations cristallographiques.

Le principe de fonctionnement de cet appareil repose sur le fait que, sous le faisceau d'électrons incidents, l'échantillon émet divers signaux électroniques suite à l'interaction électron-matière. Le traitement de ces signaux permet la reconstitution d'une image de la microstructure sur un écran cathodique.

La morphologie des poudres de cuivre et d'aluminium a été observée en microscope électronique à balayage sur un appareil de type JEOL JSM6100 associé à un traitement d'image. La tension d'accélération est fixée en général à 25 KV (figure II-4).

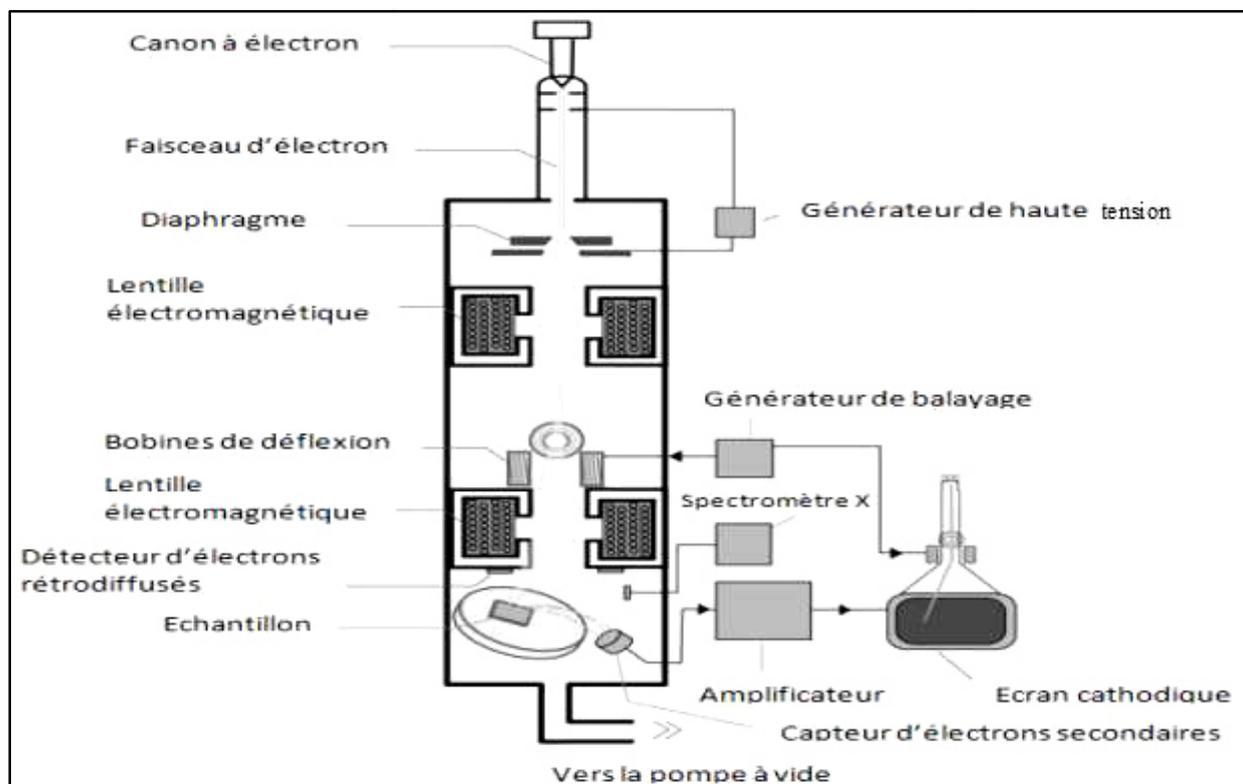


Figure II-4 : Principe de fonctionnement de microscope électronique à balayage (MEB) [21].

III. 4. 2. Microscopie optique (MO)

Pour la caractérisation microstructurale de nos échantillons, nous avons utilisé un microscope optique de type Carl-Zeiss équipé d'un dispositif de prises de vues permettant d'acquérir et enregistrer la micrographie observée.

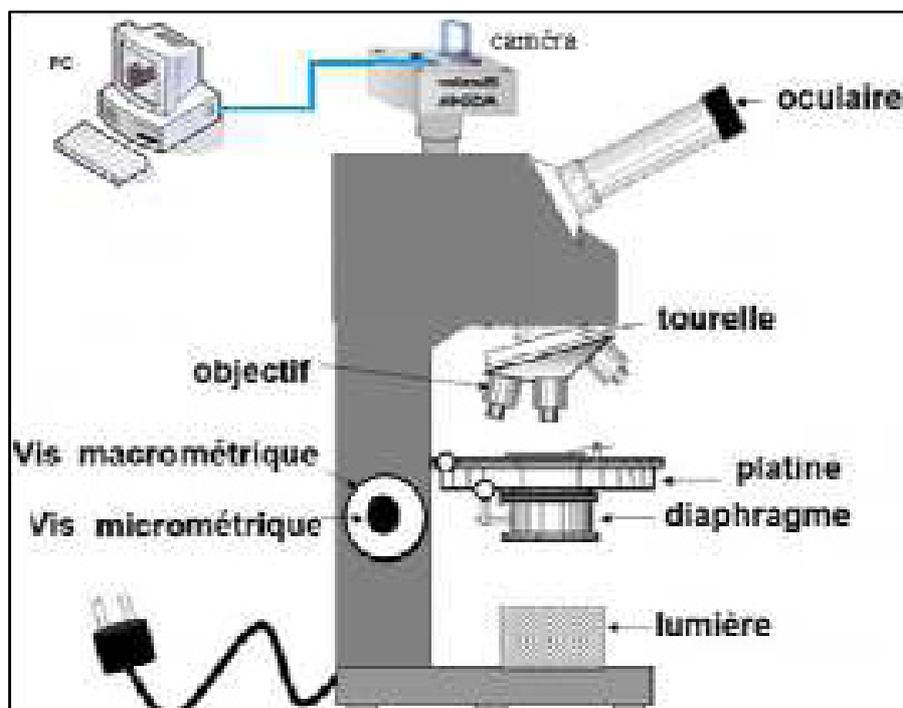


Figure II-5 : Schéma de principe de fonctionnement de la microscopie optique.

III. 5. Méthode (BET)

BET (Bruauer, Emmet et Teller) est la méthode utilisée pour déterminer la surface spécifique des poudres de cuivre et d'aluminium décrite en annexe 3.

L'appareil utilisé est de marque Micrometrics de modèle 2205. Le principe est le calcul de la surface spécifique (S) qui est basée sur la détermination de la quantité de gaz adsorbée nécessaire pour former une couche monomoléculaire sur un échantillon de poudre.

Après avoir dégazé l'échantillon par chauffage sous balayage d'argon, la mesure de l'adsorption est effectuée à la température de l'azote liquide. Le principe est de maintenir une basse pression constante dans la cellule de mesure au moyen d'un piston mobile qui permet de réduire le volume. Le déplacement du piston est proportionnel au volume de gaz adsorbé et

donc à la surface spécifique de la poudre, qui est directement indiquée par un compteur digital.

III. 6. Mesure de la densité apparente

La densité apparente des pastilles en cru, des frittés purs et des alliages (Cu-X%Al) avec X = 0 et 6% en masse d'Aluminium, a été déterminée par la méthode géométrique vu la forme géométrique simple de nos échantillons (pastilles cylindriques de diamètre $\varnothing = 13$ mm). La méthode et les calculs sont décrits en annexe 4.

Après avoir déterminé toutes les densités apparentes, théoriques et relatives, il est possible de déduire le volume de porosité totale sachant que celui-ci est la différence entre le volume apparent et le volume théorique.

III. 7. Microdureté Vickers ($H_{V0,3}$)

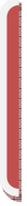
La microdureté des échantillons frittés, de cuivre pur et des alliages (Cu X%Al) avec X=0 et 6 % en masse, a été mesurée par indentation Vickers (H_v) à l'aide d'un microduromètre de type Zwick, équipé d'un pénétrateur en diamant à base carrée. Il est équipé d'une camera CCD reliée à un ordinateur qui permet le traitement des images et les mesures des empreintes de microdureté à l'aide du logiciel TEXTEXPERT.

$$H_V = 1,8544 \frac{m}{d^2} \dots\dots\dots II. 3$$

Où

m : La charge appliquée (kg).

d : La valeur moyenne de la diagonale (mm).



CHAPITRE III

Caractérisation des poudres



Ce chapitre est consacré essentiellement à la caractérisation des poudres de Cuivre et d'Aluminium utilisées tout au long de notre étude, à savoir : la Diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la mesure de la surface spécifique par la méthode (BET).

I. Diffraction des rayons X (DRX)

L'identification des phases par diffraction des rayons X a été effectuée sur des poudres de cuivre et d'aluminium, qui sont représentées respectivement sur les figures III-1 et III-2.

Les spectres obtenus ne décèlent respectivement, que les raies propres.

- **Le Cuivre :** se cristallise dans la structure cubique à faces centrées (CFC) de paramètre de maille $a = 3,615\text{\AA}$ et de densité théorique de $8,95\text{g/cm}^3$ [22].

Le diamètre moyen des grains de la poudre pur est d'environ $43,60\mu\text{m}$ (Fiche JCPDS n°04-0836) décrit en annexe 1.

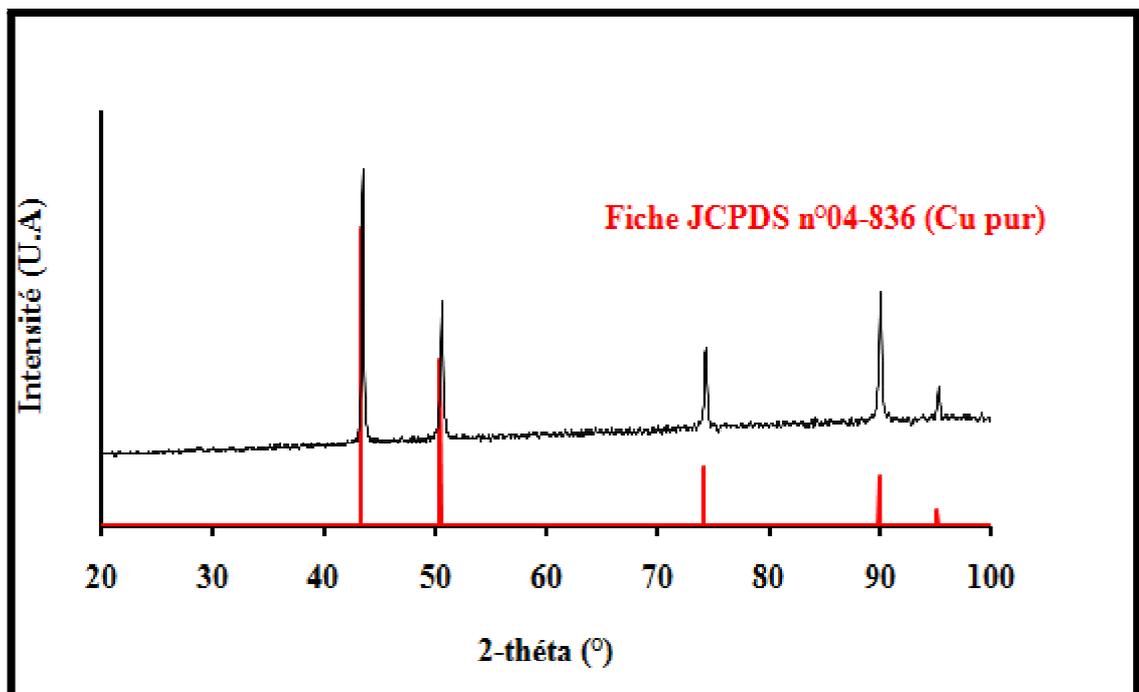


Figure III-1 : Diffractogramme de DRX de la poudre de Cuivre pur.

- **L'Aluminium** : se cristallise dans la structure cubique à faces centrées (CFC) de paramètre de maille $a = 4,0494\text{\AA}$ (fiche JCPDS n°04-787).

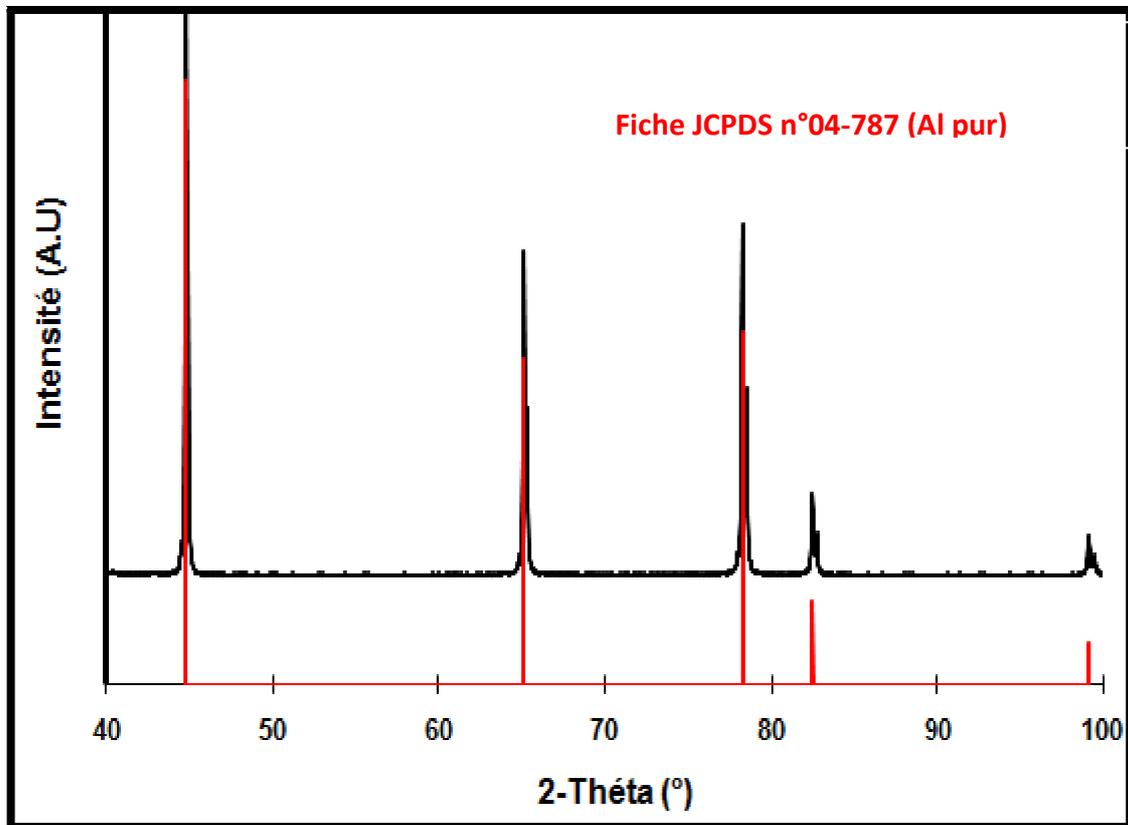


Figure III-2 : Diffractogramme de DRX de la poudre de l'Aluminium pur.

II. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie et l'observation à réaliser par MEB en mode électron secondaire sur les différentes poudres sont illustrées dans les figures suivantes :

- Pour le Cuivre pur, on n'observe que les grains ayant une forme dendritique (figure III-3).

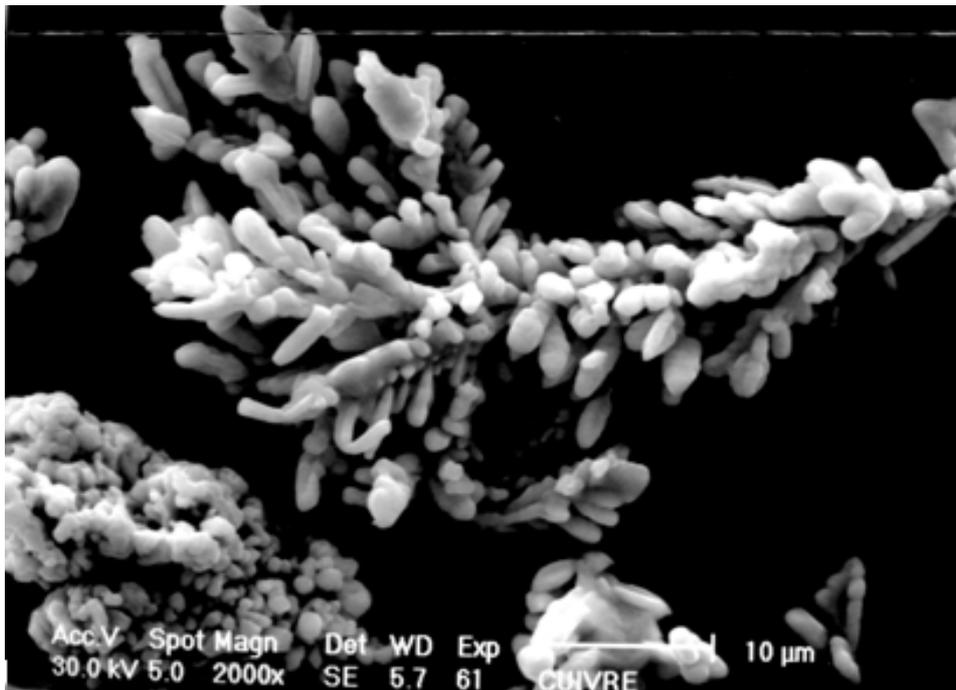


Figure III-3 : Aspect de la poudre de Cuivre pur (MEB).

- Pour l'Aluminium pur, les grains sont grossièrement de forme irrégulière (figure III-4).

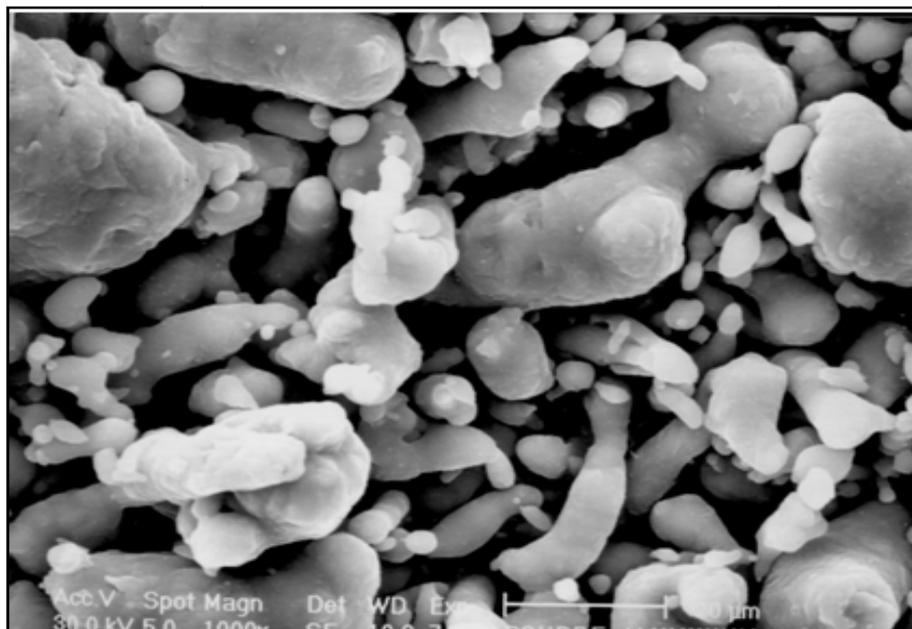


Figure III-4 : Aspect de la poudre de l'Aluminium pur (MEB).

III. Mesure de la surface spécifique (BET)

Les surfaces spécifiques mesurées sont obtenues par la méthode BET ainsi que les calculs des diamètres moyens de nos poudres : Cuivre et Aluminium à partir de la relation :

$$S_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot d} \dots \dots \dots III . 1$$

Où

ρ : La masse volumique de la poudre pure.

d : Le diamètre moyen des grains.

Les résultats sont représentés dans le tableau III-1 suivant :

Tableau III-1 : Surface spécifique et diamètre moyen des grains des poudres utilisées.

Poudre	Cuivre	Aluminium
Surface spécifique (m²/g)	11	15
Diamètre moyen calculé (μm)	43,60	15
Diamètre moyen fournisseur	42	15,60
Masse volumique (ρ)(g/cm³)	8,96	2,7

IV. Conclusion

- Les poudres de Cuivre et d'Aluminium utilisées dans ce travail sont pratiquement pures dans les limites de détection du diffractomètre.

- Les diamètres moyens des grains de nos deux poudres calculés par la méthode BET se rapprochent beaucoup des diamètres moyens présentés par le fournisseur.

CHAPITRE IV

Elaboration de l'alliage (Cu-6%Al)

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux processus physico-chimiques de frittage du Cuivre 6% en masse d'Aluminium ainsi que l'influence de la courbe de retrait anisotherme du Cuivre pur.

L'Aluminium a une température de fusion relativement basse avec une solubilité limitée avec le Cuivre. L'élévation de la température au cours du frittage de l'alliage binaire (Cu-6%Al) se traduit par une augmentation de :

- ✓ La mobilité des atomes superficiels de chaque grain de poudre
- ✓ La solubilité de l'ajout dans le Cuivre.

A cet effet plusieurs phénomènes peuvent se produire lors du frittage de l'alliage (Cu-Al) [22] qui sont :

- Inter-diffusion entre les constituants du mélange binaire
- Formation de différentes phases ainsi que leurs croissances
- Apparition de phases liquides.

I. Dilatométrie anisotherme de l'alliage (Cu-6%Al)

Afin de mieux cerner les phénomènes physico-chimiques qui peuvent apparaître lors du frittage par dilatométrie à température variable de l'alliage (Cu-6%Al), il est indispensable d'étudier le Cuivre pur qui est le matériau de base de cet alliage.

La variation relative ($\Delta l/l_0$) en fonction de la température du pré-compacte de Cuivre pur et de l'alliage (Cu-6%Al) montre l'influence de l'Aluminium sur le comportement dilatométrique par rapport au Cuivre pur.

1. Cuivre pur

Les variations linéaires des pastilles de diamètre 13mm ont été étudiées en fonction de la température (Figure IV-1). Elle présente d'abord une dilatation linéaire suivie d'un retrait qui débute vers 550°C et qui s'achève vers 1000°C. Dans le domaine de retrait, la courbe est monotone. Le retrait global est de l'ordre de 7,50%.

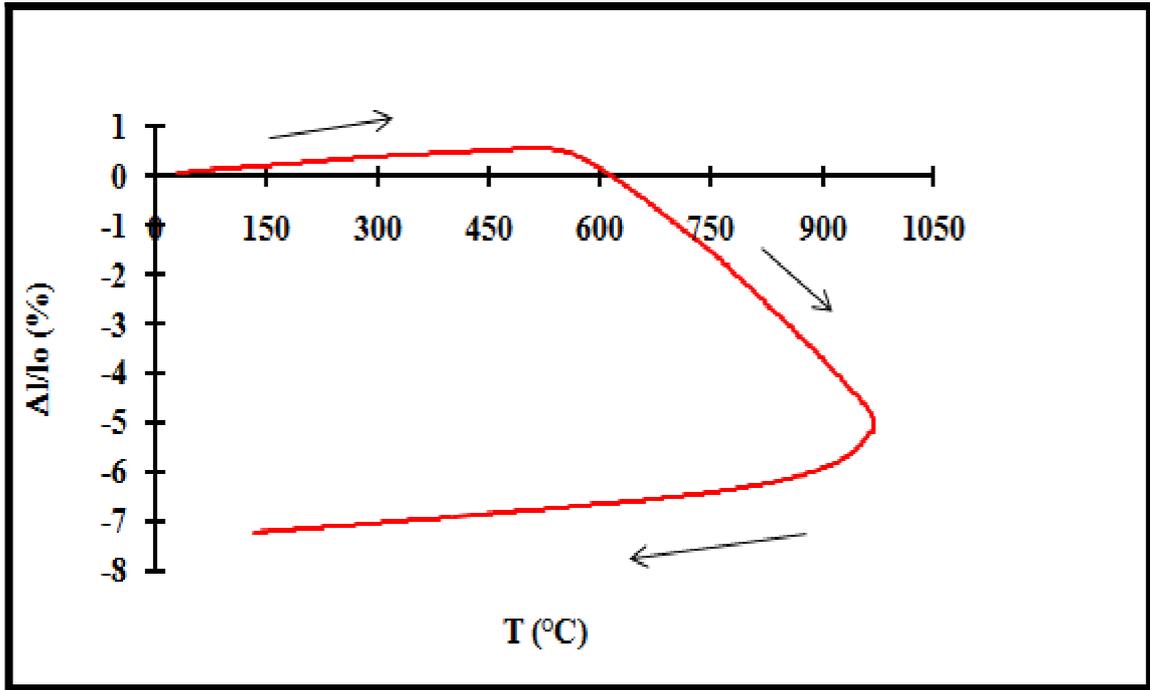


Figure IV-1 : Courbe de retrait à température variable du Cuivre pur.

2. Alliage (Cu-6%Al)

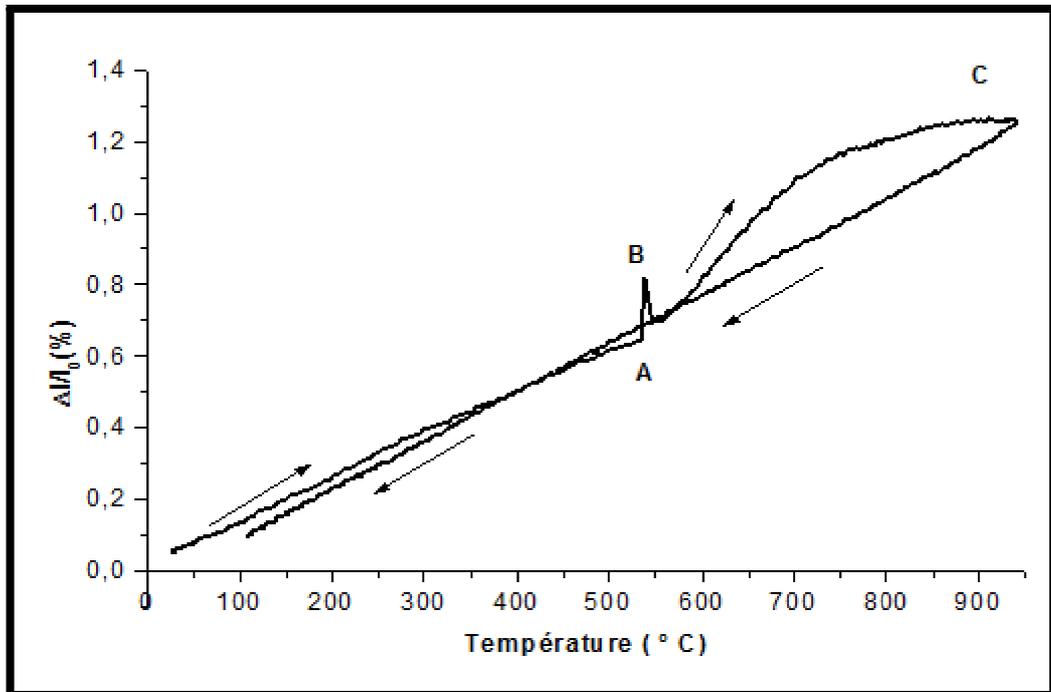


Figure IV-2 : Courbe de retrait à température variable de l'alliage (Cu-6%Al).

A température ambiante jusqu'à 950°C, on observe selon la Figure IV-2 :

- ✓ Une dilatation sensiblement linéaire jusqu'à 550°C qui atteint une valeur relative d'environ 0,65% (point A)
- ✓ Une expansion brutale de l'échantillon vers 550°C (point B)
- ✓ A partir de cette dernière température (T = 550°C) un affaissement toujours brutal de l'échantillon
- ✓ Enfin un gonflement s'étale dans un large domaine de température [550-950°C] et atteint une valeur relative ($\Delta l/l_0$) maximale de 1,20% à T = 950°C.

Au cours du refroidissement de l'alliage (Cu-6%Al) fritté de la température de consigne qui est de 950°C jusqu'à température ambiante on remarque que la courbe est linéaire et ne présente aucune anomalie .

II. Analyse thermique différentielle (ATD) de l'alliage (Cu-6%Al)

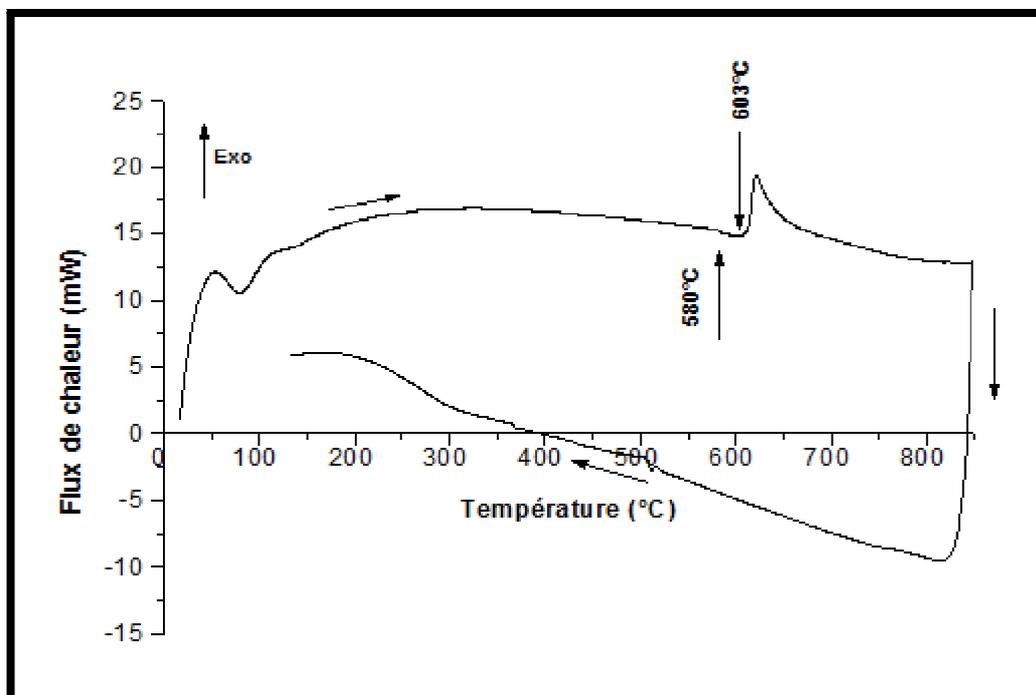


Figure IV-3 : Courbe ATD de l'alliage (Cu-6%Al).

La courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) enregistrée à partir d'un mélange de poudre (Cu-6%Al) de masse 42 mg environs est représentée sur la figure IV-3. Au cours du chauffage de la température ambiante à 850 °C, on constate apparemment l'existence de deux pics :

- ✓ Un pic endothermique de faible amplitude qui intervient aux environs de 580°C,
- ✓ Suivi d'un autre pic fortement exothermique initié à 610°C et qui s'étale jusqu'à 650°C.

Aucun effet thermique n'a été observé au cours du refroidissement

Afin de mieux expliquer le phénomène apparu à $T = 550^{\circ}\text{C}$ sur la courbe dilatométrique, nous avons jugé utile de procéder à un traitement thermique pendant six heures et à une analyse par diffraction des Rayons X du fritté obtenu .

III. Caractérisation de l'alliage (Cu-6%Al)

Le spectre de diffraction des rayons X des frittés à 950°C est illustré par la figure IV-4. Les raies de spectre de diffraction obtenu sont légèrement décalées par rapport aux raies principales du Cuivre pur (fiche JCPDS n°04-836) donnée en annexe 1. Le paramètre de maille (a) calculé est de l'ordre de $3,639143 \pm 0,004737 \text{ \AA}$.

La densité relative et la microdureté Vickers des frittés (Cu-6%Al) sont respectivement de l'ordre de 64 ± 1 et 73 ± 1 (%).

A l'œil nu, après polissage et attaque chimique, l'alliage élaboré a une couleur d'or. Examiné au microscope optique (Figure IV-5) le matériau présente une microstructure très poreuse et les grains au morphologie irrégulière de taille plus au moins petite par rapport à ceux du Cuivre pur (Figure IV-6).

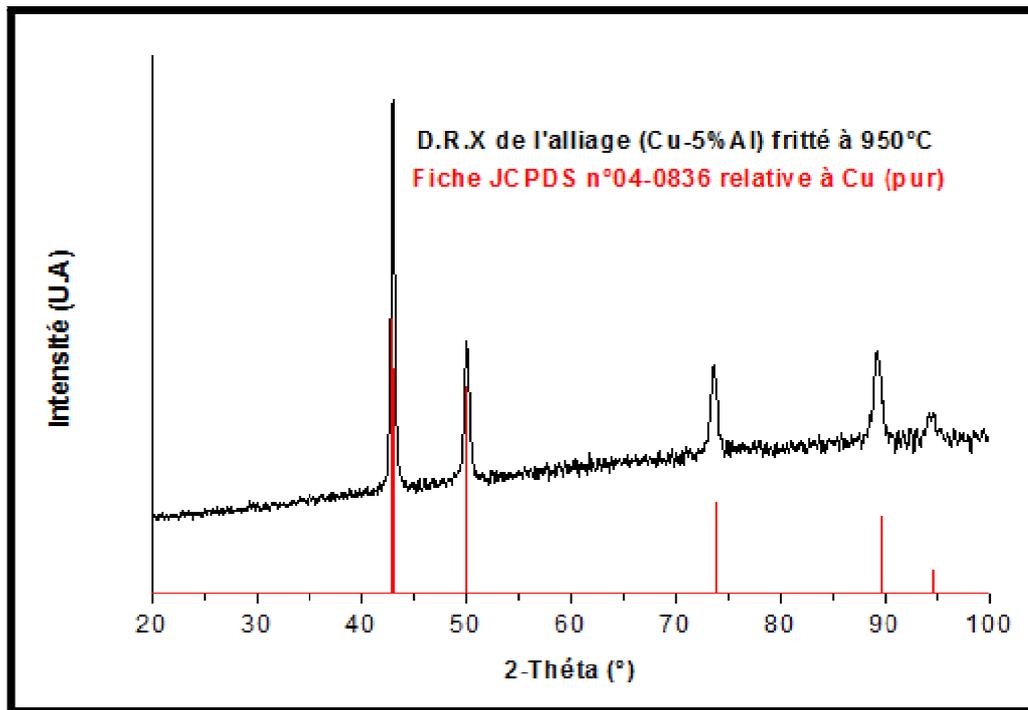


Figure IV-4 :Diffractogramme de l'alliage (Cu-6%Al).

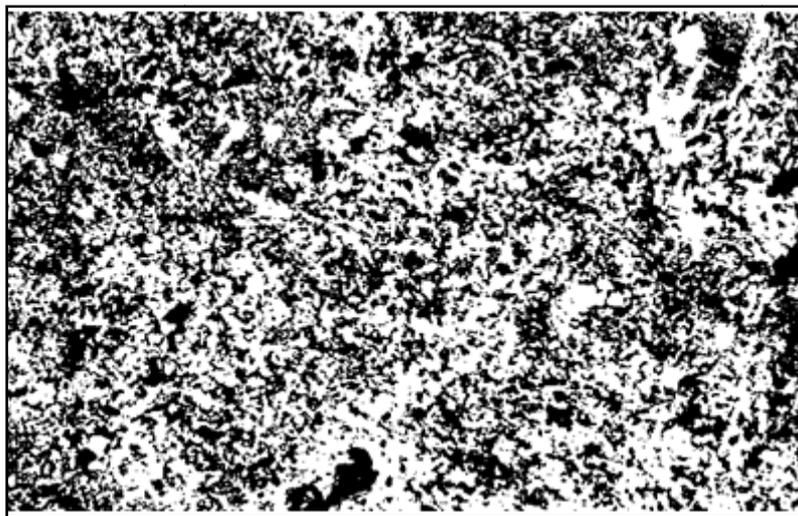


Figure IV-5 : Morphologie de l'alliage (Cu-6%Al) fritté à 950°C

(Après attaque chimique) MO.

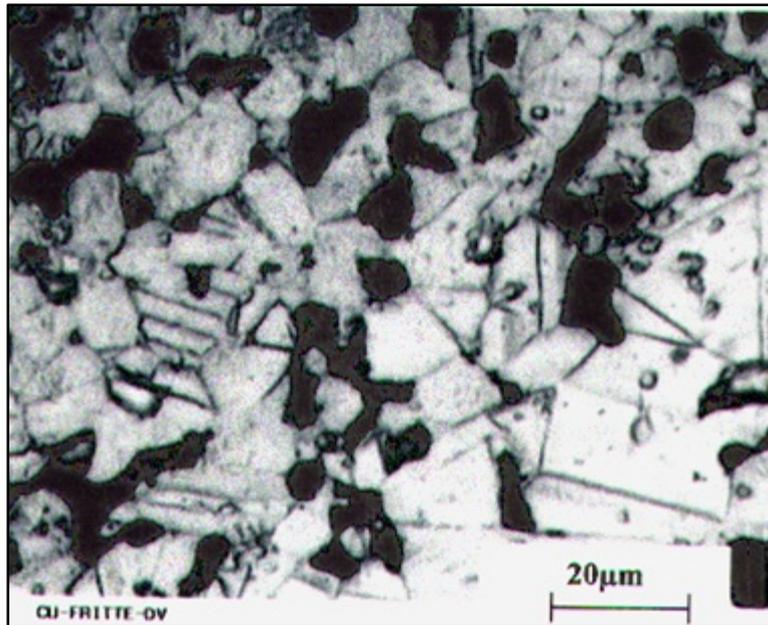


Figure IV-6 : Microstructure du cuivre pur fritté (M.O).

IV. Discussions

Les résultats de l'étude dilatométrique en fonction de la température montrent que les étapes principales du frittage du Cuivre pur sont les mêmes que celles décrites dans la littérature [5, 23-24]. Elle est caractéristique d'un frittage en phase solide. On a constaté que dans le domaine [500 – 1000°C] le retrait est linéaire. Au-delà de 900°C, le frittage du Cuivre pur est gouverné par la diffusion en volume.

La courbe dilatométrique de l'alliage (Cu-6%Al) montre une absence quasi-totale de retrait dans le domaine de température choisi. Nous sommes probablement en présence uniquement d'une consolidation du matériau.

Cependant la dilatation linéaire observée de la température ambiante jusqu'à 530°C peut être associée au stade préliminaire de réarrangement du compact granulaire. Durant cette étape, d'une part, les particules de poudres encore solides se réorganisent dans le compact et occupent une partie des pores, et d'autre part, une dilatation thermique des grains de Cuivre et d'Aluminium peut se manifester et s'ajouter au premier phénomène. Mais, vu les

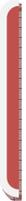
coefficients de dilatation thermique linéaire du Cuivre et de l'Aluminium ($\alpha_{\text{Cu}}=16,9 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ et $\alpha_{\text{Al}}= 23,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) donnés dans le tableau II-1 (Chapitre II).

Juste après cette même température ($T = 540 \text{ }^{\circ}\text{C}$), on constate que la courbe dilatométrique présente un retrait transitoire.

La réaction fortement exothermique, elle est initiée à $610 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et aucun pic correspondant à la fusion d'Aluminium pur n'est observé sur la courbe d'Analyse Thermique Différentielle. Ce qui nous permet de penser que l'Aluminium a été totalement transformé avant sa température de fusion qui est de 660°C .

Le spectre de Diffraction des Rayons X du fritté à 950°C a mis en évidence une seule phase semblable à celle du Cuivre pur.

Néanmoins, un faible ajout de 6% en masse d'Aluminium améliore la Microdureté du cuivre, qui est due probablement à la microstructure très fine des grains de l'alliage élaboré.



Conclusion générale



Conclusion générale

Malgré la faible quantité en masse d'ajout de l'Aluminium (Cu-6%Al), on a observé une très grande influence de l'Aluminium sur le comportement du Cuivre au cours du frittage.

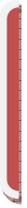
La courbe dilatométrique à température variable exclue pratiquement tout processus de densification. Le taux de densification du fritté obtenu est d'environ ($d= 64\%$), ceci est dû probablement à :

- La dilation très importante de l'alliage dès le début du frittage
- Le couplage des résultats obtenus par dilatométrie et par analyse thermique différentielle, montre que le frittage du système binaire (Cu-6%Al) est un frittage réaction en phase solide.

La Diffraction des Rayons X du fritté obtenu par dilatométrie a révélé qu'il s'agit d'une solution solide de structure cristalline cubique à faces centrées. Les observations métallographiques ont montré que le fritté est très poreux, ce qui justifie la valeur de la densité calculée.

En parallèle, les résultats de l'Analyse Thermique Différentielle ont permis de mettre en évidence :

- ✓ L'apparition d'un eutectique à la même température (540°C) que le phénomène observé sur la courbe dilatométrique à température variable.
- ✓ Une réaction fortement exothermique initiée aux environs de 610°C , qui se trouve dans le même domaine de température que la forte expansion constatée sur la courbe dilatométrique à température variable.



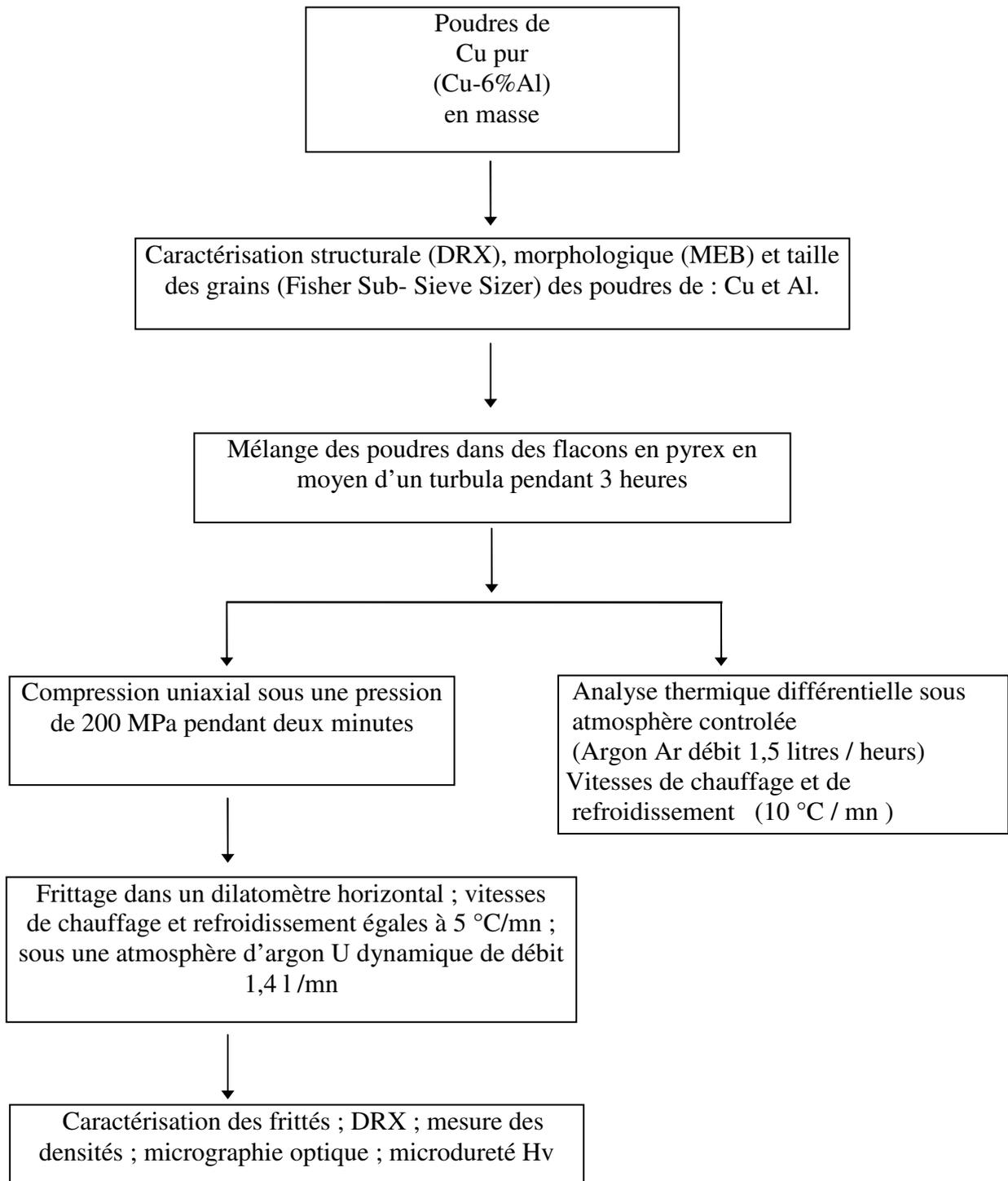
ANNEXES



Pattern : 00-004-0836		Radiation = 1.540600		Quality : High		
Cu		2 θ	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Copper		43.298	100	1	1	1
Copper, syn		50.434	46	2	0	0
		74.133	20	2	2	0
		89.934	17	3	1	1
		95.143	5	2	2	2
		116.923	3	4	0	0
		136.514	9	3	3	1
		144.723	8	4	2	0
Lattice : Face-centered cubic S.G. : Fm-3m (225)		Mol. weight = 63.55 Volume [CD] = 47.24				
a = 3.61500 Z = 4		Dx = 8.935 Dm = 8.950				
<p>Melting point: 1083° Sample preparation: It had been heated in an H2 atmosphere at 300 C. Sample source or locality: Sample from metallurgical laboratory of NBS, Gaithersburg, MD, USA. Temperature of data collection: Pattern taken at 26 C. General comments: Impurities from 0.001-0.01%, Ag, Al, Bi, Fe, Si, Zn. Reflectance: Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality. R_sR% = 50.05, Disp. = Std. Vickers hardness number: VHN₁₀₀ = 96-104. General comments: Measured density and color from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 199. Color: Red Additional pattern: See ICSD 64699 (PDF 85-1326). Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume I, page 15 (1953) CAS Number: 7440-50-8</p>						
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54050 SS/FOM : F8= 89(0.0112,8)		Filter : Beta d-sp : Not given				

ANNEXE II

Processus d'étude d'élaboration du cuivre pur et des alliages considérés



ANNEXE III

M É T H O D E B E T

L'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide peut être décrite par l'équation de Brunauer, Emmett et Teller (BET) :

$$\frac{P/P_S}{V[1 - (P/P_S)]} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_S}\right)$$

V : volume de gaz adsorbé par gramme de matière.

P : pression d'équilibre.

P_s : pression saturante.

V_m : volume de gaz nécessaire pour former une couche monomoléculaire sur la totalité de la surface.

C : constante relative à l'énergie de liquéfaction et à l'énergie d'adsorption du gaz.

On porte :

$$\frac{P/P_S}{V[1 - (P/P_S)]} = f\left(\frac{P}{P_S}\right)$$

Cas d'une couche monomoléculaire : $0,05 < \frac{P}{P_S} < 0,35$

On obtient une droite :

- D'ordonnée à l'origine (A) : $\frac{1}{V_m c}$
- De pente (B) : $\frac{c-1}{V_m c}$

La surface spécifique (S) est calculée à partir du volume de gaz adsorbé :

$$S = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma_S}{22400}$$

ANNEXE IV

Mesure des densités

1- Méthode géométrique

Après avoir compacté une quantité d'une poudre donnée, sous une pression de 200 MPa, on obtient une pastille cylindrique de 13 mm de diamètre et d'épaisseur (e). La masse sèche (m_s) est déterminée à l'aide d'une balance analytique et l'épaisseur à l'aide d'un palmer. La masse volumique apparente (ρ_a) est donnée par la relation :

$$\rho_a = \frac{m_s}{\Pi (\phi / 2)^2 \cdot e}$$

ϕ : Diamètre de la pastille égale à 13 ± 0.01 mm

Connaissant la densité théorique de l'élément chimique ρ_{th} ; on accède alors au taux de densification :

$$d\% = (\rho_a / \rho_{th}) * 100$$

2- Calcul de la masse volumique d'un mélange

Soit un mélange formé des constituants A et B respectivement de composition massique X% et Y%. La densité théorique du mélange se calcul par la formule suivante

$$\rho_{th}(\text{mélange}) = \frac{100}{\frac{X}{d_{th}(A)} + \frac{Y}{d_{th}(B)}}$$

$d_{th}(A)$ et $d_{th}(B)$: densités théoriques respectivement des constituants purs A et B.

Références bibliographiques

- [1] - J.S . Hirshorn, Introduction to powder Metallurgy, Edité par American powder Metallurgy Institute, 1969.
- [2] - G.C Kuczynski, study of the sintering of glass, Journal of Applied physics, 20 (12) page 1160, September 1968.
- [3] - G.Cizeron, Le frittage sous son aspect physico-chimique. Extrait de l'industrie Céramique, vol. 611 n°10, 713-729.
- [4] - Henri Godfroid, Les Métaux en poudre comprimée dits "frittés" : conférence prononcée, le 19 mars 1946 à la Société des ingénieurs de l'automobile, Paris, impr. de Lang, Blanchong et Cie, 1946.
- [5] - D. Bernache - Assolant, Chimie-physique du frittage, Edition Hermès, Page 178-306.
- [6] - J.P. Jernot, Thèse de l'université de Caen, France 1983.
- [7] - R-Meyer, Les techniques de l'Ingénieur, M860, 1980.
- [8] - J P. Jernot, J.L. Chermant, R.Meyer. Matériau et technique, 71.1983
- [9] - M.Ajdour. Développement d'un code de calcul pour la simulation du frittage en phase solide. PhD. thesis-science et génie des matériaux, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Decembre 2006.
- [10] - W. D. Kingry, Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Theory. II. Experimental, J. Appl, Phys., 30 (3), 1959.
- [11] - G. C. Kuczynski, Mechanism of densification during sintering of metallic particles, Trans. AIME, pages 812, 1949.
- [12] - M. Eudier « Métallurgie des poudres, fabrication des produits frittés », Technique de L'Ingénieur, M864, M866.
- [13] - E.H.Rabin, A.Bose and R.M. German, Reactive Nickel-Aluminide to Near Full Density, Powder metallurgy international, vol. 20, n03, 1988.
- [14] - R. M. German Sintering, theory and practice, Ed. John Wiley and Sons Inc, N.Y 1996.

Références bibliographiques

- [15] - R. Raj, R. K. Brodia, “Sintering behavior of bi-modal powder compacts”, *Acta Metallica*, vol. 32, pp. 1003 – 1019, 1984.
- [16] - G. Petzow, H.E. Exner, Particule Rearrangement in Solid State Sintering, *Z. Metalk*, vol. 67, pp. 611-618, 1976.
- [17] - W. Beere, The intermediate stage of sintering, *Metal Sci. J.*, vol.10, pp. 294-296, 1976.
- [18] - D. Arnaud, J. Barbery, R Biaï, B. Fargette, P. Naudot : Propriétés du cuivre et de ses alliages. M430. *Technique de l'ingénieur*.
- [19] - J. Barralis, *Métallurgie : élaboration, structures, propriétés*, 6ème Ed, Afnor, 1996.
- [20] - W. Shatt, M. Hinz, On the generalizabilty of defect activated sintering, *Powder Metallurgy International*, vol 20, n°6, 1988.
- [21] - N.Menguy “cours sur le microscope électronique à balayage (MEB)”, *Institut de Minéralogie et Physique des Milieux condensés*.
- [22] - Narendra N. Acharya and Pudukottah G. Mukkuda, ‘Sintering in Copper-Tin system part III: Influence of Variable’, *Int. J. Powder Met.*, 31(1), 81-90, 1995.
- [23] - F.V. Lenel, *powder Mettalogy Principals and Application*, (edited by MPIF, Priceton, NJ, 1980).
- [24] - W. Schatt and E. Freidrich, ‘Self- Activation of Sintering Process in One- Compent Systems’, *Powder Met. Int.*, 1993.

RÉSUMÉ

Le frittage est un processus de consolidation des particules permet de consolider par chauffage à une température qui reste toujours inférieure à celle du point de fusion.

L'intérêt de ce mémoire est d'étudier l'influence de l'Aluminium sur les processus physico-chimiques de frittage des alliages (Cu-X%Al) avec X = 0 et X=6% en masse d'aluminium par dilatométrie, qui consiste à suivre spontanément l'évolution des dimensions de l'échantillon avec le temps et avec la température. Au cours du cycle thermique, la forme de la pièce est conservée, son volume en général diminue (le retrait) et augmentation de la densité du système par élimination plus ou moins importante des pores.

Afin de caractériser les poudres pures utilisées tout au long de notre étude, une diffraction des rayons X (DRX) est faite pour mettre en évidence les phases cristallines, une microscopie électronique à balayage (MEB) pour montrer la morphologie des particules et la mesure de la surface spécifique par la méthode BET afin de déduire le diamètre moyen de notre poudre.

Diverses techniques de caractérisation des frittés par : la diffraction des rayons X (DRX) pour mettre en évidence les différentes phases présentes et la structure cristalline des phases, la densité par la méthode géométrique (d), la microdureté Vickers (Hv) et les observations microstructurales par microscopie optique (MO), viennent s'ajouter pour mieux cerner notre mémoire.

SUMMARY

Sintering is a process of consolidating the particles to consolidate by heating to a temperature that remains always lower than that of the melting point.

The interest of this dissertation is to study the influence of Aluminum on the physicochemical processes of alloy sintering (Cu-X% Al) in mass with X = 0 and X = 6% of aluminum by dilatometry which consists in spontaneously following the evolution of the dimensions of the sample with the time and with the temperature. During the thermal cycle, the shape of the part is preserved, its volume in general decreases (the shrinkage) and increase of the density of the system by more or less significant removal of the pores.

In order to characterize the pure powders used throughout our study, an X-ray diffraction (XRD) is made to highlight the crystalline phases, a scanning electron microscopy (SEM) to show the particle morphology and the measurement of the specific surface by the BET method in order to deduce the average diameter of our powder.

Various sinter characterization techniques using: X-ray diffraction (XRD) to highlight the different phases present and the crystalline structure of the phases, the density by the geometric method (d), the Vickers microhardness (HV) and the observations Microstructural microscopy (OM), are added to better understand our memory.