

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

KOUASMIA Slimane

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: Génie des Procédés
Spécialité : Génie d'environnement

Etude du frittage par dilatomètre d'aluminium pur

Soutenu le ... /... / 2021

Devant le jury:

		Prof	UMBB	Président
		MCA	UMBB	Examineur
		MCB	USTHB	Examineur
Halem	Zohra	MAA	USTHB	Encadrant

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciement

Avant tout je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a permis de mener à terme ce travail.

*Nous tenons à remercier chaleureusement notre encadreur Mme **Halem Zahra**, d'avoir accepté diriger ce travail, pour ces conseils judicieux, sa patience et surtout pour sa conscience, son sérieux et pour le fait qu'elle n'a ménagé aucun effort pour mettre à notre disposition tous les moyens nécessaires à l'accomplissement de ce travail.*

*Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Mr **Halem Nacer**, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude et de s'être investi dans le suivi scientifique de mon travail, pour ses orientations et ses remarques fructueuses.*

J'adresse mes remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail.

Je suis certaine de pouvoir compter sur leurs vastes commentaires et leurs discussions, à mieux comprendre certains problèmes rencontrés au cours de ce travail de recherche.

Et enfin, je suis spécialement reconnaissante envers ma famille qui a toujours été présente surtout mon père.

Merci à tous.



DÉDICACE

Je dédie ce mémoire à mes parents spécialement

Et mes frères, et ma sœur

*Qui m'ont toujours poussé et motivé dans mes études, Sans eux je
n'aurai certainement pas fait cela.*

Ce mémoire représente donc l'aboutissement de soutien

*Et des encouragements qu'ils m'ont prodigués tout au long de ma
scolarité.*

Qu'ils en soient remerciés par ce modeste travail.

A mes amis



Sommaire

Chapitre I synthèse bibliographique

I.1 Généralités sur l'aluminium et ses alliages.....	2
I.1.1 Introduction.....	2
• Laminage.....	2
• Sensibilité des alliages d'aluminium.....	3
I.1.2 Propriétés de l'aluminium et ses alliages.....	4
I.1.2.1. Structure atomique.....	4
I.1.2.2. Isotopes de l'aluminium.....	4
I.1.2.3. Structure cristalline.....	4
I.1.2.4. Température de fusion de l'aluminium.....	5
I.1.2.5. Point d'ébullition.....	5
I.1.2.6. Masse volumique.....	5
I.1.2.7. L'enthalpie de vaporisation.....	5
I.1.2.8. Propriétés optiques.....	6
I.1.2.9. Propriétés mécaniques.....	6
➤ Coefficient de poisson.....	6
➤ Aptitude à la compression de l'aluminium.....	6
I.1.2.10. Propriétés chimiques.....	6
I.2. Atouts de l'aluminium et ses alliages.....	7
I.2.1 Légèreté.....	7
I.2.2. Conductivité thermique.....	7
I.2.3. Conductivité électrique.....	8
I.2.4. Tenue à la corrosion.....	8
I.2.5. Aptitude aux traitements de surface.....	8
I.2.6. Diversité des alliages d'aluminium.....	9
I.2.7. Recyclage.....	9
I.2.8. Facilité de mise en œuvre.....	10
I.3. Les domaines d'applications de l'aluminium et ses alliages.....	10

I.4. Corrosion de l'aluminium et ses alliages.....	12
I.5. Processus de la corrosion.....	13
I.5.1. Corrosion chimique.....	13
I.5.2. Corrosion électrochimique.....	13
I.5.4. Corrosion érosion.....	13
I.5.5. Passivité d'aluminium et ses alliages.....	14
➤ Corrosion générale.....	14
➤ Corrosion par piqûres.....	14
➤ Initiation et propagation de la piqûre.....	15
➤ Phase d'amorçage.....	15
➤ Phase de propagation.....	16
➤ Corrosion caverneuse.....	17
➤ Corrosion sous tension.....	17
➤ Corrosion exfoliante (ou feuilletant ou stratifiée).....	17
I.6. Rôle des éléments d'alliages.....	18

Chapitre II métallurgie de poudres

II.1. Histoire.....	19
Définition.....	19
II.2. Fabrication et caractérisation des poudres.....	19
II.2.1. Procédé de fabrication.....	20
✓ Atomisation.....	20
✓ Procédés mécaniques.....	20
✓ Voie chimique	20
II.2.2. Morphologie de particules.....	20
II.3. Distribution de taille de particules.....	22
II.3.1. Densité	22
II.3.2. Surface spécifique.....	23
II.3.3. Coulabilité.....	23
II.3.4. Mise en forme.....	24
II.3.5. La compression en matrice fermée.....	24
II.3.6. La compression isostatique.....	25

Chapitre III frittage

III.1 Histoire du frittage.....	27
III.2 Définitions du frittage.....	27
III.3 types du frittage.....	30
III.3.1 Frittage en phase liquide.....	30
III.3.2 Frittage en phase solide.....	30
III.3.3 Frittage-réaction.....	30
III.3.4 Frittage sous charge.....	30
III.3.5 Frittage-infiltration.....	30
III.3.6 Frittage –Eclair.....	31
III.4 Elimination de la porosité.....	31
III.4.1 Elimination de la porosité ouverte.....	31
III.4.2 Elimination de la porosité fermée.....	31
III.4.3 Grossissement de grains.....	31
III.5 Frittage en phase solide.....	32
III.5.1 Energie de surface.....	32
III.6 Les stades du frittage.....	33
1er stade du frittage.....	34
2ème stade du frittage.....	34
3ème stade du frittage.....	35
III.7 Mécanismes de frittage en phase solide.....	35
III.7.1 Cas sans retrait.....	36
III.7.2 Cas avec retrait.....	37
III.8 Paramètres influençant le frittage.....	39
III.9. Cinétiques de frittage.....	40

Chapitre IV matières premières et technique expérimentales

Partie I matières premières.....	42
IV.1.1 Aluminium.....	42
Base des données.....	42

IV.1.2	Propriétés de l'aluminium pur.....	42
IV.1.3	Toxicité.....	43
IV.1.4	caractéristiques de poudre d'aluminium.....	43
	Partie II technique experimentales.....	45
IV.2.1	préparation des échantillons.....	45
IV.2.2	Dilatometrie.....	45
IV.2.3	Analyse thermique différentielle (ATD).....	46
IV.2.4	Diffraction des rayon-X (DRX).....	46
IV.2.5	V - Microscopie optique (Mo).....	46
IV.2.6	Microscopie optique à balayage (MEB).....	47
IV.2.7	Surface spécifique (BET).....	47
IV.2.8	Mesure de densité apparente (ρ_a).....	47
IV.2.9	Microdureté Vickers (HV).....	47

Résumé

Dans ce travail, nous proposons de nous concentrer sur cet élément chimique. Nous commencerons par une brève description de l'aluminium et de ses propriétés physiques et chimiques avant et après le frittage, nous montrerons comment l'aluminium métal est produit à partir de minerais. Nous évoquerons également les différentes applications de l'aluminium, de ses alliages et composés.

ملخص

في هذا العمل، نركز على العنصر الكيميائي الألومنيوم. سنبدأ بوصف موجز له ولخصائصه الفيزيائية والكيميائية قبل وبعد التلييد. سوف نوضح كيف يتم إنتاج معدن الألومنيوم من الخامات. ايضاً سوف نشير إلى التطبيقات المختلفة للألمنيوم وسبائكه ومركباته

Summary

In this work, we propose to focus on this chemical element. We will start with a brief description of aluminum and its physical and chemical properties before and after sintering, we will show how aluminum metal is produced from ores. We will also refer to the various applications of aluminum, its alloys and compounds.

Figure I.1 : (a)procédé de laminage des matériaux métalliques, (b) évolution des propriétés des métaux avec le taux du laminage [4].....	3
Figure I.2: Aspect micrographique d'un alliage d'aluminium(a) après laminage à froid.....	4
Figure I.3: Structure cristalline de l'aluminium.....	5
Figure II.1.Morphologie de particules [German_R.M.1997).....	21
Figure II.2.Photos obtenues par Microscopie Electronique à Balayage de différentes poudres, a)Ni, b) Fe, c) Cu et d) Astroloy	22
Figure II.3.Entonnoir pour mesurer l'écoulement de la poudre (d'accord à DIN ISO 4490) [Schatt_W.1977]	23
Figure II.4.Cycle de compaction de poudres [Schatt_W.1977).....	25
Figure II.5.Schéma d'un système de compaction isostatique [Schatt_W.1977].....	26
Figure III.1: Photos des colonnes de Delhi (a) de loin, (b) de près.....	27
Figure III.2: Évolution de la croissance des ponts durant le frittage.....	29
Figure III.3: Les différents stades de densification.....	32
Figure III.4: Évolution de la forme du pore durant le frittage et schématisation des 3 stades de frittage.....	34
Figure III.5: Séquence de la séparation du pore et de joint de grain, durant le stade final ...	35
Figure III.6: schématisation de deux particules lors du frittage sans retrait.....	36
Figure III.7: schématisation de deux particules lors du frittage avec retrait.....	37
Figure III.8: schématisation du procède de frittage -réarrangement des grains.....	38
Figure IV.1: Diffractomètre de la poudre d'aluminium pur.....	44
Figure IV.2: aspect des grains de la poudre d'aluminium pur.....	45

Table I.1 : propriétés mécaniques de l'aluminium pur à température ambiante.....	6
Tableau IV.1 : propriétés physico-chimiques de l'aluminium.....	42
Tableau IV.2: caractéristique de la poudre d'aluminium pur donné par Cerac.....	44

Mdp : Métallurgie des poudres

Al : aluminium

T: température

dw : travail réversible

ds : la surface total

L_0 : longueur initiale de l'échantillon

Ds : coefficient de diffusion en surface

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

CFC : Cubique a Faces Centrées

TGF : Train à Grande Vitesse

P : porosité

ρ : Densité relative

ρ_0 : Densité relative initial

γ : l'énergie de surface

Ω : volume molaire

t : le temps

A : l'énergie interne du système par unité de volume

C° : degré Celsius

BET : Brunauer-Emmet-Teller

JCPDS : Joint Committee on Powder diffraction standards

Introduction générale

Vue d'ensemble Dans l'histoire du développement industriel et technologique, des dommages et la détérioration de certains composants utilisés dans les systèmes mécaniques ont souvent été rencontrés. Il est avantageux de prévoir la durée de vie du matériau utilisé pour éviter les dommages. Les fabricants recherchent généralement les matériaux les moins susceptibles de se déformer dans les conditions considérées. Parmi les procédés connus de fabrication de pièces, la métallurgie des poudres s'est développée au cours des dernières décennies. Elle apporte des solutions techniques compétitives ou innovantes pour différents secteurs industriels. La métallurgie des poudres comprend trois opérations de base : a) la production de poudre métallique, qui peut être un métal pur ou un alliage, b) la compression : cette opération permet d'obtenir des pièces de forme et de taille précises, qui peuvent être froides ou chaudes. c) Le frittage consiste à chauffer le comprimé à une température élevée mais nettement inférieure au point de fusion du métal pur ou de l'alliage résultant.

La métallurgie des poudres permet de fabriquer des pièces à porosité contrôlée, fine et uniforme. Certaines pièces ont un volume de pores pouvant atteindre 30 % du volume de pores total. En raison de ses avantages économiques et de ses bonnes propriétés mécaniques, les pièces en alliage poreux fabriquées par la technologie de la métallurgie des poudres ont attiré de plus en plus d'attention. L'objectif principal de ce travail est de préparer des alliages d'aluminium à partir de matières premières; poudre d'aluminium (Al) sans additifs chimiques et de bien l'analyser pour le caractériser afin de mener à bien ce travail. Il est divisé en trois chapitres : informations sur l'aluminium et ses alliages. Le deuxième chapitre sur la métallurgie des poudres et le troisième chapitre sont les recherches sur le frittage.

Chapitre I

I.1 Généralités sur l'aluminium et ses alliages

I.1.1 Introduction

L'aluminium est un métal très répandu sur la terre, le troisième élément après l'oxygène et le silicium. Les bauxites qui sont des roches riches en aluminium (45 à 60%) constituent actuellement la source quasi exclusive de ce métal.

L'alumine est extraite de la bauxite par le procédé Bayer : la bauxite est broyée puis attaquée à chaud par de la soude. On obtient un liquide qui après séparation des oxydes de fer et de silicium est envoyée dans des décomposeurs pour précipitation de l'alumine.

L'aluminium est obtenu à partir de l'alumine par électrolyse dans une cuve comportant un garnissage en carbone (cathode). L'aluminium formé par électrolyse se dépose au fond de la cuve. Et Pour obtenir un tonne d'aluminium, il faut :

- ✓ 1900 kg d'alumine
- ✓ 380 kg de coke
- ✓ 100 kg de brai
- ✓ 15 kg de produits cryolithiques
- ✓ 13000 kWh sous forme électrique. [1]

- **Le laminage**

Les produits laminés sont des produits d'aluminium les plus courants. Ce sont des produits minces que l'on appelle lames, feuilles ou plaques, en fonction de leur épaisseur (Figure I-1). Les lames ont une épaisseur inférieure à 0.15 mm, alors que les plaques ont une épaisseur ou égale à 6.35 mm. Entre ces deux limites, on produit des feuilles. Pour l'ingénieur en construction, les lames ont peu d'intérêt. La première étape du laminage consiste à nettoyer le lingot pour le débarrasser de sa couche d'oxyde et à le chauffer dans un four jusqu'à une température se situant entre 350 et 550 °C, en fonction des alliages. Le lingot est ensuite placé entre des rouleaux compresseurs, dans un mouvement de va-et-vient, il est aminci en diminuant progressivement la distance entre les rouleaux. Les lames et les feuilles, qui sont amenées à une épaisseur de 6mm pour le moment, sont enroulées à cette étape et sont refroidies pendant 24 heures avant d'être laminées à froid, à une température inférieure à 60°C pour en réduire d'avantage l'épaisseur. Le laminage à froid permet d'atteindre une épaisseur minimale de 0.1mm. Des laminoirs spécialisés peuvent enfin réduire l'épaisseur des lames jusqu'à 0,007 mm.

Des étapes de recuit sont aussi nécessaires durant cette opération pour adoucir le métal.
[4]

Le laminage à froid induit une structure et une texture sensible à la corrosion (figure I-1).

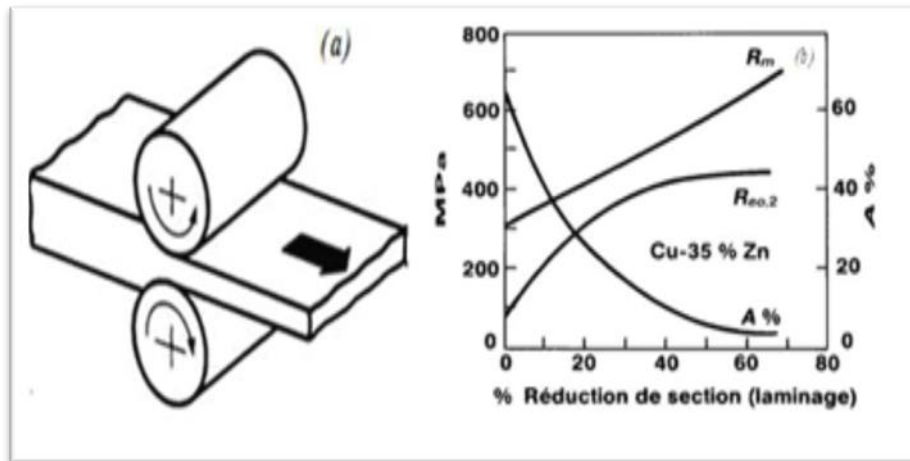


Figure I.1 : (a)procédé de laminage des matériaux métalliques, (b) évolution des propriétés des métaux avec le taux du laminage [4]

- **Sensibilité des alliages d'aluminium**

Le laminage et le filage orientent les grains dans le sens de la transformation, la corrosion sous contrainte ayant une propagation inter cristalline, la sensibilité à ce type de corrosion n'est donc pas la même dans les trois directions par rapport au sens du laminage ou de filage :

- sens long
- sens travers long
- sens travers court

La résistance à la corrosion sous contrainte des produits épais laminés ou filés dépend du sens prélèvement des éprouvettes. Elle est toujours plus faible dans le sens travers court que dans les deux autres directions.

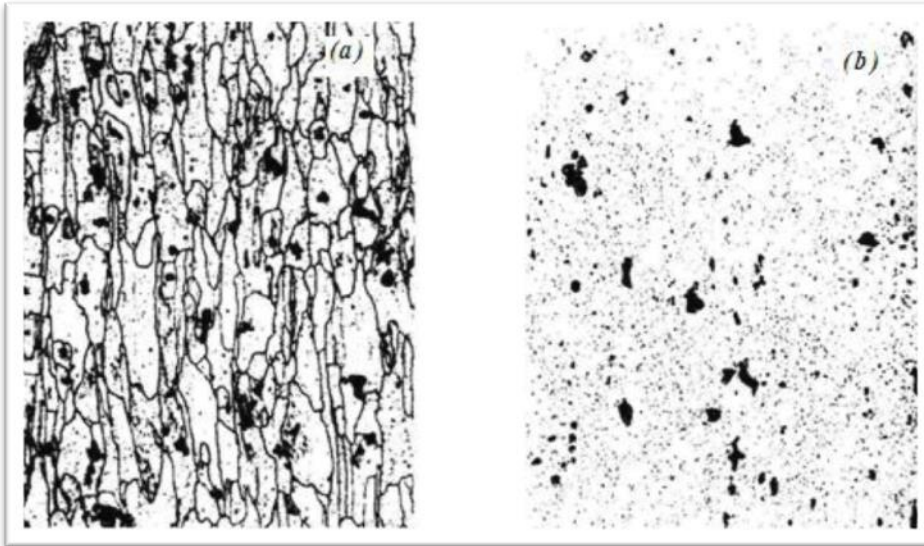


Figure I.2: Aspect micrographique d'un alliage d'aluminium(a) après laminage à froid

I.1.2 Propriétés de l'aluminium et ses alliages

Les propriétés indiquées sont généralement celles de l'aluminium non allié dont le degré de pureté est de 99.99%.

I.1.2.1. Structure atomique

L'aluminium pur possède un symbole chimique **Al**, a pour numéro atomique $Z=13$ lequel correspondant à 13 électrons répartis sur les couches orbitales s et p de la manière suivante : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^1$

L'aluminium appartient au groupe (IIIA) du « tableau de la classification périodique des éléments ». Il a une valence de +3.

La masse atomique de l'aluminium est : 26,98154 g/Mole

I.1.2.2. Isotopes de l'aluminium

La plupart des isotopes de l'aluminium ont une demi-durée de vie très courte. Il existe dans la nature à l'état de traces (concentration $< 10^{-4}\%$).

I.1.2.3. Structure cristalline

L'aluminium est un métal dont la structure cristalline est cubique à face centrée (CFC), figure I-3, a un paramètre de maille $a = 0,4049596$ nm à 298 K. son rayon atomique est de 0,182 nm.

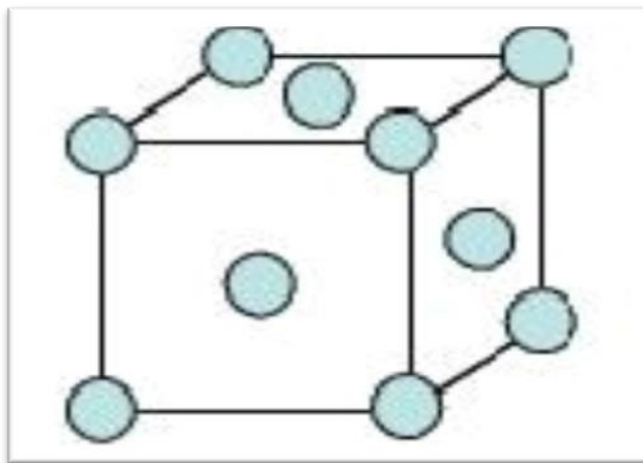


Figure I.3: Structure cristalline de l'aluminium

La plupart des éléments d'addition ne modifient que très faiblement les paramètres cristallographiques de l'aluminium. Contrairement à d'autres métaux usuels, l'aluminium a toujours à l'état solide, la même structure cristalline CFC quelle que soit la température.

I.1.2.4. Température de fusion de l'aluminium

Comme pour tous les métaux, le point de fusion dépend de la pureté de l'aluminium. Il varie suivant les mesures de 657 à 660°C.

- ✓ 657 °C pour un aluminium « commercial »
- ✓ De 559 à 660°C pour l'aluminium de pureté de 99,99%.

I.1.2.5. Point d'ébullition :

L'aluminium est peu volatil. Le point d'ébullition n'est pas connu avec précision.

Il se situe entre 2700 et 2800 K (2477°C) étant la valeur admise.

I.1.2.6. Masse volumique

Parmi les métaux usuels, c'est l'aluminium qui est le plus léger. La masse volumique mesurée à partir des paramètres cristallins, et à 20 °C : 2.7g/cm³.

I.1.2.7. L'enthalpie de vaporisation

(Encore couramment appelée chaleur latente de vaporisation) au point d'ébullition 2767 K (2494°C) est de : 290,93 kJ.mol⁻¹ (69,5 kcal.mol⁻¹), soit 10,76kJ.g⁻¹

I.1.2.8. Propriétés optiques

Le pouvoir réflecteur de l'aluminium est élevé, de l'ordre de 80% dans le spectre visible. Il dépend de l'état de la surface du métal. L'aluminium déposé sous vide en couche mince qui présente la réflectivité la plus élevée, supérieure à 90% dans le spectre du visible.

Une surface rugueuse possède un faible pouvoir réflecteur.

Le pouvoir réflecteur dépend du titre de l'aluminium en éléments d'alliages.

I.1.2.9. Propriétés mécaniques

L'aluminium est trois fois moins rigide que les aciers, son module de Young est de 70000 MPa contre 210 000 MPa pour les aciers de construction. Les caractéristiques de traction dépendent de la nature de l'alliage et de son état métallurgique.

Table I.1 : propriétés mécaniques de l'aluminium pur à température ambiante

Module d'élasticité (MPa)	Charge de rupture (MPa)	Limité d'élasticité 0,2% (MPa)	Ar (%)
68000	80 à 100	30 à 40	25 à 30

➤ Coefficient de poisson

Ce coefficient donne une idée de l'aptitude d'un métal à la compression et est fonction du rapport entre les allongements relatifs transversaux et longitudinaux. Pour l'aluminium, la valeur de ce coefficient varie de 0,32 à 0,40, avec une valeur probable de 0,35.

➤ Aptitude à la compression de l'aluminium

L'aluminium nécessite d'énorme pression pour que son volume subisse une rétraction de quelques pour-cent.

I.1.2.10. Propriétés chimiques

L'aluminium résiste bien à l'air et l'eau de mer (en particulier les alliages Al-Mg). Mais il a un mauvais comportement en présence de certains acides minéraux (chlorhydriques, sulfurique) ou organiques (trichloracétique). [5]

I.2. Atouts de l'aluminium et ses alliages

I.2.1 Légèreté

La légèreté est l'un des avantages de l'aluminium auquel on ne peut s'empêcher de penser, de sorte que le terme "alliage léger" a longtemps été utilisé pour désigner ce qu'on appelle l'alliage d'aluminium. L'aluminium est le plus léger des métaux communs, avec une densité de 2 700 kg/m³, soit près de trois fois celle de l'acier. Par conséquent, il représente 80 % du poids des avions existants. Il est largement utilisé dans les transports terrestres et maritimes TGV à grande vitesse, et est de plus en plus utilisé dans les automobiles. Bien que calculée en tonnage, la production d'aluminium ne représente que plus de 2 % de la production d'acier. Ce métal et ses alliages occupent la seconde position en ce qui concerne la production et l'utilisation des matériaux métalliques. L'expérience montre que l'allègement obtenu avec une structure en alliage d'aluminium peut atteindre 50% par rapport à une structure équivalente en acier ordinaire ou en acier inoxydable.

La portabilité n'est pas seulement un avantage de l'application, elle a également un impact sur le fonctionnement et les conditions de travail de l'atelier. Cela facilite la manipulation des produits semi-finis et des objets en alliage d'aluminium. Cela peut se traduire par des coûts d'investissement inférieurs pour les équipements de manutention. [2]

I.2.2. Conductivité thermique

L'aluminium offre une excellente conductivité thermique, de l'ordre de 60% de celle du cuivre, le plus performant des matériaux usuels. La conductivité thermique des alliages l'aluminium dépend de leur composition et de leur état métallurgique.

Cette caractéristique a été à l'origine du remplacement dès la fin du XIX^{ème} siècle du cuivre entamé dans la fabrication des ustensiles de cuisine domestiques et collectifs en alliage d'aluminium.

Dès qu'il est question d'échange thermique, l'utilisation de l'aluminium est toujours envisagée, pourvu bien sûr que le milieu s'y prête quand il s'agit d'échange liquide-liquide ou liquide-gaz. Les applications des échangeurs en aluminium sont très nombreuses : automobiles, véhicules industriels, aéroréfrigérants, climatisation, dessalement de l'eau de mer, énergie solaire, refroidisseurs dans l'électronique. [2]

I.2.3. Conductivité électrique

La conductivité électrique de l'aluminium est de l'ordre des deux tiers de celle du cuivre qu'il a remplacé dans beaucoup d'applications électriques.

L'aluminium, sous forme de barres, de tubes, est également très utilisé dans les postes de connexion des réseaux aériens haute et moyenne tension.

L'aluminium est utilisé dans les câbles téléphoniques, sous terrains et sous-marins, dans la réalisation des postes blindés isolés sous hexafluorure de soufre (SF6), pour la protection contre les champs électriques ou magnétiques. [2]

I.2.4. Tenue à la corrosion

L'aluminium et ses alliages ont en général une bonne tenue à la corrosion atmosphérique, en milieu marin, urbain, industriel. L'aluminium est utilisé de façon courante par les architectes, aussi bien dans les édifices publics (grande arche de la défense, pyramide de Louvre) que pour les habitations individuelles. Toute en offrant de nombreuses possibilités de formes et de traitements de surface, les structures de bâtiments en aluminium traité demandent peu d'entretien et résistent bien au cours du temps.

Cette bonne tenue à la corrosion alliée à sa faible densité a permis un développement des applications de l'aluminium dans le bâtiment. Les utilisateurs disposent ainsi :

✓ d'une durée de vie des équipements accrue. Il n'est pas rare de trouver intacts des toitures, des bardages, des équipements de portes, des bateaux..., vieux de plusieurs décennies.

✓ d'un entretien facile, même sans protection ad hoc (peintures et anodisation).

✓ d'une esthétique pérenne. Les produits de corrosion de l'aluminium sont blancs et propices à des traitements de coloration. [6]

I.2.5. Aptitude aux traitements de surface

Les traitements de surfaces sur l'aluminium ont plusieurs objectifs parmi lesquels :

✓ la protection de certains alliages, quand leur résistance à la corrosion

« naturelle » est jugée insuffisante,

- ✓ la pérennité de l'aspect en évitant la corrosion par piqûre ou le noircissement,
- ✓ la modification des propriétés de surface comme la dureté superficielle,
- ✓ la décoration du métal par anodisation puis colmatage pigmentaire.

[6]

I.2.6. Diversité des alliages d'aluminium

Les progrès permanents de la métallurgie de l'aluminium ont abouti à proposer une gamme étendue de nuances, bien adaptée aux utilisateurs envisagées. Tellement nombreux, les alliages d'aluminium sont regroupés conformément à une nomenclature rigoureuse et complexe. Ainsi, le métal pur non allié constitue la série 1000 et les autres séries dépendent de la nature de l'élément d'alliage principal 2000 pour le Cuivre, 3000 pour le Manganèse, 4000 pour le Silicium, 5000 pour le Mg, 6000 pour le Mg et le Si et 7000 pour le Zinc.

D'une famille à une autre les propriétés sont très variables : les alliages de la famille 5000 sont soudables et résistants à la corrosion tandis, que ceux de la famille 2000 ont des caractéristiques mécaniques plus élevées, mais sans possibilité de soudage par les procédés classiques, et avec une sensibilité marquée à la corrosion atmosphérique. Les alliages de la série 3000 (composants radiateur du chauffage automobile) se caractérisent par :

- Une résistance mécanique faible mais qui peut être augmentée par écrouissage, ou addition de magnésium.
- Une bonne aptitude à la mise en forme, au soudage et au brasage.
- Une excellente résistance à la corrosion dans les conditions normales d'utilisation. [2]

I.2.7. Recyclage

L'aluminium est un des métaux dont le recyclage est le plus attractif tant sur le plan énergétique que sur le plan économique. La refusion de l'aluminium ne représente que 5% de l'énergie nécessaire à l'élaboration du métal à partir d'un minerai.

L'expérience montre que les déchets d'aluminium ont une valeur marchande supérieure à celle des ferrailles car une tonne d'aluminium recyclé permet d'économiser quatre tonnes de bauxite, En évitant l'étape de l'électrolyse qui réclame beaucoup d'énergie, on évite les rejets polluants qui lui sont associés. L'aluminium est quasiment recyclable à l'infini sans perdre ses qualités. [6]

I.2.8. Facilité de mise en œuvre

La mise en oeuvre de l'aluminium et de ses alliages s'inscrit dans les pratiques habituelles de mise en forme, de pliage, de chaudronnage, emboutissage et emballage. Pour travailler les alliages d'aluminium, il n'est pas nécessaire, dans la plus part des cas, de disposer d'équipements ou de machine et outils spécifiques. [7]

En revanche, il est recommandé d'affecter un atelier au travail des alliages d'aluminium, séparé de celui des aciers et surtout de celui des alliages cuivreux.

Tout comme les autres métaux usuels, les alliages d'aluminium se prêtent bien aux techniques d'assemblage telles que :

- ✓ Le soudage,
- ✓ Le boulonnage,
- ✓ Le rivetage,
- ✓ Le clipage,
- ✓ Le collage,
- ✓ Le brasage. [2]

I.3. Les domaines d'applications de l'aluminium et ses alliages

I.3.1. Dans le domaine d'automobile

Sa légèreté permet de réduire la consommation et les émissions de carburant. Son utilisation réduit le bruit et les vibrations. Son absorption de l'énergie cinétique fait que, dans un accident, une grande partie du choc est absorbé par la structure en aluminium, et non par les occupants du véhicule. L'aluminium ne rouille pas comme l'acier. La longévité d'une pièce en aluminium est trois à quatre fois supérieure à celle de l'acier. Sur de petits véhicules, le poids de la structure en aluminium peut être jusqu'à 45% moins important qu'une structure en acier.

I.3.2. Dans le domaine de l'aérospatiale

L'aluminium est très présent du fait surtout de sa légèreté. Il permet d'économiser le carburant, de réduire les émissions et d'augmenter la charge utile d'un avion.

I.3.3. Dans le domaine du transport ferroviaire

Il est utilisé pour les mêmes raisons que précédemment : son poids (sur un wagon, on économise 10 tonnes) et sa tenue à la corrosion (permet de transporter du soufre, et tout autre produit corrosif).

I.3.4. Dans le domaine marin

Des alliages d'aluminium ont été développés, et aujourd'hui, 50% des moteurs hors bords sont fait d'aluminium. Une coque en aluminium peut tenir plus de 30 ans sans donner de signe de fatigue. Le peu d'entretien que demande ce matériau est une raison de son utilisation dans ce domaine.

I.3.5. Dans le domaine d'alimentation

Boîtes de conserves, papier aluminium, canettes, barquettes, ustensiles de cuisine.

Cependant, l'aluminium en cas d'ingestion importante peut parfois avoir des effets néfastes pour le système nerveux. Il a été reporté que des personnes exposées à des taux élevés d'aluminium (comme celles qui reçoivent des traitements de dialyse) aient développé une encéphalopathie (forme de démence).

I.3.6. Dans le domaine de la construction

Le poids et la polyvalence de l'aluminium font de lui un matériau idéal pour les bâtiments et les revêtements. Sa résistance à la corrosion l'exempt pratiquement d'entretien.

I.3.7. Dans le domaine de l'électricité

Lignes aériennes, câbles électriques de distribution et de transport d'énergie électrique, câbles d'énergie pour usage industriel. L'aluminium est en particulier adapté à cette utilisation en raison de sa conductivité électrique élevée, de sa basse densité et sa bonne résistance à la corrosion. [6]

I.3.8. Différents types d'aluminium dans le domaine alimentaire

➤ Aluminium ou alliage revêtu d'un revêtement organique sont utilisés dans le cas du contact de longue durée, et un usage unique, nous pouvons citer comme exemple la feuille mince utilisée pour fromage fondu, le papier aluminium utilisé pour l'emballage des médicaments.

➤ Aluminium ou alliage revêtu d'un revêtement organique sont utilisés dans le cas du contact de courte durée, et un usage répétitif, nous pouvons citer comme exemple ustensiles ménagers tels que casseroles, poêles, plats, gourdes. Appareils électroménagers de cuisson autocuiseurs.

➤ Aluminium ou alliage non revêtu dans le cas du contact de durée variable et pour un usage unique nous pouvons citer comme exemple le papier chocolat.

Aluminium ou alliage non revêtu éventuellement anodisé dans le cas du contact de durée variable, et à usage répétitif, nous pouvons citer les ustensiles ménagers tels que casseroles, plats, ustensiles, équipements de l'industrie agro-alimentaire : fûts, citernes, tuyaux, surfaces de travail, machines. [12]

I.4. Corrosion de l'aluminium et ses alliages

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ces propriétés fonctionnelles (propriété mécanique, esthétique, électrique, optique, etc. endommagement du matériau se traduit par des réactions d'oxydoréduction:

Réaction d'oxydation : Est une réaction qui se produit à l'anode, c'est une dissolution du métal. $M \rightarrow M^{+n} + ne^{-}$

Réaction de réduction : Est une réaction qui se produit à la cathode, c'est la réaction de réduction des moteur de la corrosion (l'oxygène et/ou l'hydrogène).

Moteur de corrosion (solution riche en O_2 et/ou H_2) + ne^{-} → dégagement d'oxygène ou d'hydrogène

Les deux réactions se produisent simultanément de sorte que le courant électriquetotal est en apparence nul.

Phénomène de corrosion est important lorsque le métal est placé au contact d'une solution aqueuse riche en oxygène dissous ou en cation d'hydrogène). La corrosion est souvent de nature électrochimique. La corrosion se manifeste lorsqu'un métal et un électrolyte sont en contact. Les réactions électrochimiques sont des

réactions d'oxydoréduction avec transfert d'électrons. [2]

Parfois la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaitée. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique. [13]

I.5. Processus de la corrosion :

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun type de corrosion [10]

I.5.1. Corrosion chimique

Cette corrosion se traduit par une réaction hétérogène entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si le réactif est gazeux, la corrosion est appelée corrosion sèche ou oxydation ; par contre, si le réactif est liquide, la corrosion aura lieu avec formation d'un produit de corrosion à la surface de métal. De ce type de corrosion il n'ya de passage de courant électrique. On rencontre rarement ce type de corrosion. Elle représente 3% du total des cas.

I.5.2. Corrosion électrochimique

Lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal soit dans le réactif, il y'aura par conséquent formation d'un pile électrochimique. Un courant circule entre l'anode et la cathode, et les zones qui constituent l'anode seront attaquées. Ce type de corrosion représente 97% du total des cas.

I.5.3. Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des métaux, elle est rencontrée particulièrement dans les canalisations enterrées.

I.5.4. Corrosion érosion

Lorsque les produits de corrosion forment un dépôt adhérents et continu à la surface du métal, ils ralentissent en général la vitesse de corrosion, la couche formée peut être éliminé en certain point par abrasion de métal, due au mouvement du liquide lui-même ou bien à celui des particules solides qu'il contient il y alors accélération de la corrosion. Il est de même lorsque deux pièces se déplacent l'une par rapport à l'autre.

I.5.5. Passivité d'aluminium et ses alliages

Le potentiel d'aluminium et ses alliages dans la plupart des milieux à 25°C est de l'ordre de -0,5V par rapport à l'électrode à hydrogène, alors que le potentiel standard est de -1,66V, cette différence très importante entre les deux potentiels est due à la surface du métal d'un film d'oxyde qui se forme spontanément dès que l'aluminium entre en contact avec un oxydant (eau, oxygène). La présence de ce film continu d'alumine (Al₂O₃) rend le métal passif et l'isole du milieu corrosif. Ce film d'oxyde forme un écran ou une barrière entre le métal et le milieu dans lequel placé [11]. Des travaux récents montrent que ce film n'est pas à l'état stable, mais à l'état stationnaire : il est en équilibre avec son environnement, mais en constante destruction [13].

➤ Corrosion générale

Pour les alliages d'aluminium, les problèmes de corrosion générale sont intimement liés au pH du milieu. Lorsque le pH s'écarte en effet du voisinage immédiat de la neutralité ($4 < \text{pH} < 9$), la corrosion générale se traduit très rapidement par une attaque extrêmement violente. Il existe, naturellement, un certain nombre d'exceptions à cette règle. L'aluminium peut ainsi se passiver en milieu acide si le pouvoir oxydant du milieu est très élevé (par exemple, l'acide nitrique fumant). De même, l'aluminium et ses alliages peuvent résister en milieux alcalins grâce à certains effets d'inhibition (par exemple, l'ammoniaque concentrée, les bases organiques faibles, les silicates, le béton). Dans les milieux neutres, la vitesse de corrosion générale des alliages d'aluminium passifs est certes très réduite, mais elle n'est néanmoins jamais totalement nulle. Elle garde ainsi une valeur de l'ordre de 5 µm par an, ce qui peut entraîner à la longue une évolution progressive de l'état de surface avec les conséquences associées sur l'aspect esthétique et la rugosité (peau d'orange).

➤ Corrosion par piqûres

Le potentiel de piqûre des alliages d'aluminium est en règle générale extrêmement bas. Il est ainsi très rare de pouvoir empêcher toute apparition de piqûre sur un alliage

d'aluminium. En revanche, par le choix des éléments d'alliage, il est très souvent possible de maîtriser la croissance de ces piqûres, en réalisant des distributions de piqûres suffisamment denses et homogènes, de manière à limiter à des valeurs

acceptables les vitesses maximales de pénétration de ces piqûres. Les critères de résistance à la corrosion par piqûres sont alors les caractéristiques de ces distributions de piqûres pour chaque alliage (densité, homogénéité, vitesses de pénétration moyenne et maximale). Pour les alliages d'aluminium, l'intensité de la corrosion par piqûres décroît en général avec le temps. En immersion, par exemple, la vitesse de pénétration des piqûres suit une cinétique parabolique en $t^{1/3}$ (par exemple : les alliages de la série 5 000 dans la mer). En exposition atmosphérique, la corrosion par piqûres cesse même en pratique au bout d'un à trois ans, après que la surface du métal ait acquis la patine grise typique des alliages d'aluminium. Dans les alliages d'aluminium, la corrosion par piqûres apparaît ainsi très souvent comme un phénomène temporaire et sans gravité. Néanmoins, certaines utilisations en immersion nécessitent parfois un contrôle absolu de la pénétration de la corrosion. Un tel contrôle peut être assuré grâce à l'utilisation de tôles plaquées.

➤ **Initiation et propagation de la piqûre**

Comme tous les métaux passifs, l'aluminium est sensible à la corrosion localisée qui résulte d'une rupture locale du film passif. Elle se traduit par une piqûre qui peut se propager.

La corrosion par piqûres se développe suivant des mécanismes électrochimiques très complexes qui ne sont pas toujours élucidés et dont la portée pratique est encore limitée. Il y a deux phases dans la corrosion par piqûres : l'amorçage et la propagation.

✓ **Phase d'amorçage**

Il est bien connu depuis longtemps que la corrosion par piqûres se développe en milieu chloruré. Il y a adsorption des ions Cl^- dans le film d'oxyde naturel suivie d'une rupture de celui-ci aux points faibles avec formation de microfissures de quelques nanomètres de large. Beaucoup de piqûres sont rapidement initiées, jusqu'à $10^7/\text{cm}^2$. Leur densité varie suivant les alliages : de $10^4/\text{cm}^2$ sur le 1199 à $10^{10}/\text{cm}^2$ sur un alliage à 4% de cuivre.

Mais la plupart s'arrêtent au bout de quelques jours. Des essais de polarisation montrent que si les piqûres s'arrêtent, elle se repassivent. Quand on polarise de nouveau le métal, les piqûres déjà passivées ne sont pas réinitiales, et la piqûration redémarre sur d'autres sites.

Il y a réduction lente de l'oxygène sur les zones cathodiques. Celles-ci seraient constituées par les intermétalliques qui affleurent au –dessous du film d'oxyde qui le recouvre plus au moins bien. À l'endroit des ruptures du film, il y a oxydation rapide de l'aluminium et formation d'un complexe chloruré intermédiaire AlCl_4^- .

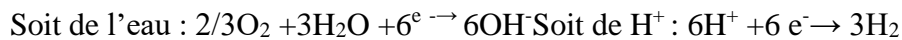
✓ **Phase de propagation**

Parmi les nombreuses piqûres initiées, seule une minorité va continuer à se propager suivant les deux réactions électrochimiques:

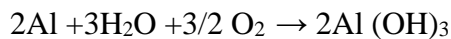
-d'oxydation à l'anode qui est le fond de la piqûre



-de réduction à la cathode, qui est à l'extérieur de la piqûre :



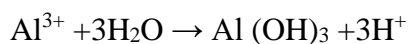
Si l'anode est stable et localisée, la corrosion va creuser une cavité, c'est-à-dire une piqûre. La formation d'ions OH^- ou la consommation d'ions H^+ aboutissent à créer localement un excès d'ions OH^- , donc un PH alcalin. La réaction globale de la corrosion par piqûres de l'aluminium est :



En fond de la piqûre , la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al^{3+} crée un champ électrique qui déplace vers le fond de piqûre des ions Cl^- pour neutraliser chimiquement la solution et former des chlorures d'aluminium. Les ions Cl^- sont les plus mobiles de tous les ions en jeu dans ces réactions.

L'hydrolyse des chlorures d'aluminium (ou de complexe hydrochloruré intermédiaire

AlCl_4^- et suivant la réaction suivante



Provoque une acidification du fond de la piqûre à $\text{PH} < 3$. Le milieu devient très agressif et cause l'auto propagation de la piqûre.

Les ions Al^{3+} très concentrés en fond de la piqûre diffusent vers l'ouverture de celle-ci. Ils rencontrent un milieu dont le PH est de plus en plus alcalin, surtout sur les parois latérales, où il y a alcalinisation du fait de la réaction cathodique

Il y a précipitation d'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$. Les microbulles d'hydrogène provenant de la réduction des ions H^+ , poussent l'hydroxyde de l'aluminium vers l'ouverture de la piqûre ou il se dépose sous forme de postules blanches.

Il y a gradient de concentration des réactants depuis le fond jusqu' au bord de la piqûre. L'accumulation de produits de corrosion au sommet de la piqûre en forme de « dôme devolcan » obstrue progressivement l'entrée de la piqûre gênant ainsi les échanges ioniques, en particulier ceux dans les quels les ions Cl^- sont impliqués. Cela explique le ralentissement.

➤ **Corrosion caverneuse**

Pour les alliages d'aluminium, la corrosion caverneuse est essentiellement une manifestation particulière de la corrosion par piqûres. L'acidification du milieu corrosif emprisonné dans une caverne interdit en effet, dans ce cas, la répartition homogène des piqûres, et concentre ainsi en un seul point la pénétration de la corrosion. Les alliages sans cuivre sont en pratique relativement peu sensibles à cette forme de corrosion.

➤ **Corrosion sous tension**

La corrosion sous tension des alliages d'aluminium est toujours de nature intergranulaire. Elle est souvent liée à la corrosion intergranulaire elle-même, mais cela n'est cependant pas une condition nécessaire. Elle est également liée à la répartition globale des joints de grains, et donc à l'orientation de la contrainte appliquée par rapport aux axes de corroyage du métal. En pratique, la corrosion sous tension concerne essentiellement le sens travers court des produits épais, et les alliages à haute résistance des séries 2 000 et 7000. Comme pour la corrosion intergranulaire, la sensibilité à la corrosion sous tension peut être éliminée par des traitements thermiques particuliers (sur-revenu), propres à chaque alliage. Comme pour les aciers inoxydables, la résistance à la corrosion sous tension des alliages d'aluminium est caractérisée par le niveau des seuils de contraintes de non-rupture.

➤ **Corrosion exfoliante (ou feuilletant ou stratifiée)**

Ce type de corrosion, spécifique des alliages d'aluminium, ne concerne en pratique que certains alliages à haute résistance des séries 2000 et 7 000, certains produits très écrouis (structure fibreuse), et certains états métallurgiques (état sous-revenus, zones par les soudures). Il se traduit par une pénétration de la corrosion

parallèlement aux fibres du métal, et par un feuilletage de la structure sous l'effet du gonflement des produits de corrosion. Comme les précédents phénomènes de corrosion structurale, la corrosion exfoliante peut être éliminée par des traitements thermiques particuliers (sur-revenu).

I.6. Rôle des éléments d'alliages

Dans les alliages d'aluminium, on distingue fondamentalement deux grandes classes d'alliages : les alliages non trempants et les alliages trempants susceptibles d'un durcissement structural. Une telle classification souligne à l'évidence l'importance accordée aux caractéristiques mécaniques et aux propriétés métallurgiques dans le choix des alliages d'aluminium. Dans les alliages non trempants, mis à part l'aluminium non allié (série 1 000), dont les impuretés principales sont le fer et le silicium, les éléments d'alliage principaux sont le manganèse (série 3 000) et le magnésium (série 5 000). Dans les alliages trempants, les éléments d'alliage principaux sont cette fois le cuivre (série 2 000), le magnésium et le silicium (série 6 000) et le zinc (série 7 000). À l'intérieur de chaque série, l'élément d'alliage principal est combiné soit avec les éléments principaux des autres séries, soit avec des éléments secondaires tels que Cr, Zr, Ti, etc. De nombreux éléments d'alliages n'ont d'ailleurs en réalité que très peu d'effet sur la résistance à la corrosion (Si, Ti). Le manganèse n'a même aucune influence. Le chrome apparaît légèrement favorable. Au total, les éléments les plus marquants sont certainement le cuivre pour les effets défavorables et le magnésium pour les effets favorables.

En résumé, tous les alliages d'aluminium ont en principe une bonne résistance à la corrosion dans notre environnement naturel. La résistance à la corrosion apparaît ainsi bien souvent non pas comme un réel critère de sélection, mais plutôt comme un facteur d'élimination de certains alliages ou de certains états métallurgiques [16].

Chapitre II

II.1. Histoire

Depuis l'époque des Égyptiens, la métallurgie des poudres a été utilisée pour décorer des sculptures et fabriquer des instruments de musique en fer. Néanmoins, en raison de la difficulté de fabrication de la poudre, le développement de la métallurgie des poudres était très lent jusqu'à ce que Wollaston mette au point une méthode pour produire des briquettes de platine au 19^{ème} siècle.

Bien que les premiers produits métalliques fabriqués à la main aient été obtenus par forgeage à l'époque préhistorique grâce à une technique similaire à la métallurgie des poudres, l'industrie du mdp est véritablement née au 20^{ème} siècle pour fabriquer des filaments de tungstène pour lampes à incandescence. Peu de temps après, les premières bagues en carbure cémenté et en bronze autolubrifiant ont été produites dans les années 1950, ce qui a vraiment provoqué cette activité de formage des métaux.

Définition

La métallurgie de poudres (mdp) est une technique utilisée pour la fabrication de pièces en partant de poudres. Le processus classique comprend les étapes suivantes : fabrication de la poudre, mélange de cette poudre avec des adjuvants (lubrifiant, élément d'alliage, etc., qui vont améliorer son comportement lors d'une étape suivante ou les propriétés finales du matériau) , mise en forme, frittage, finition. La mise en forme de la pièce peut se faire à température ambiante ou à chaud. La mise en forme à température ambiante est généralement effectuée par compaction de la poudre dans une matrice, dont la forme est homothétique de la forme finale de la pièce souhaitée. Finalement la consolidation du matériau est obtenue par frittage, c'est-à-dire lors d'un traitement thermique à une température en dessous du point de fusion du composant principal du matériau. Durant la mise en forme à chaud, les étapes de pressage et frittage sont simultanées, ce qui peut se réaliser à une température plus basse mais l'équipement nécessaire est très coûteux.

II.2. Fabrication et caractérisation des poudres

Les caractéristiques de la poudre jouent un rôle important dans le processus de fabrication des pièces solide par métallurgie de poudres et déterminent en partie leurs propriétés finales. La forme, la taille, la coulabilité, la densité apparente, la surface spécifique, etc., sont des propriétés de la poudre à l'issue de son élaboration. Il y a de

nombreuses méthodes de fabrication de poudres qui peuvent être regroupées en 3 principales techniques : atomisation, procédés mécaniques, réaction chimique.

II.2.1. Procédé de fabrication

✓ Atomisation

L'atomisation consiste à pulvériser un filet de métal ou d'alliage fondu par un jet de gaz ou d'eau sous pression. Ce procédé est un des plus utilisés pour la fabrication de poudres car il permet d'obtenir des poudres avec une haute pureté et, dans le cas d'atomisation au gaz, les poudres sont sphériques. La centrifugation d'un jet de métal liquide sous vide permet de

✓ Procédés mécaniques

Le broyage est une méthode très utilisée pour fabriquer des poudres en partant de matériaux fragiles. Le matériau est placé dans un récipient en rotation contenant des billes dures, qui fragmentent les particules par impact et ainsi diminuent la taille moyenne de la poudre. La taille de la poudre dépend essentiellement du temps de broyage. Ce broyage peut être réalisé par voie sèche ou humide. Cette méthode permet aussi de fabriquer des alliages à partir de mélanges de poudres de différentes caractéristiques (mécano synthèse).

✓ Voie chimique

Une réduction chimique peut s'effectuer en phase solide ou liquide. Dans le premier cas, les oxydes, facilement mis en poudre par broyage, sont transformés en poudres métalliques par réduction à chaud. La moitié des poudres de fer utilisées dans le monde est fabriquée par cette méthode (réduction du minerai vers 1200°C en présence de coke et de chaux). On utilise aussi la réduction par l'hydrogène pour élaborer de poudres de cuivre, cobalt, tungstène, etc. Dans un procédé de réduction chimique en phase liquide, le traitement d'un minerai par hydrométallurgie met en solution des sels métalliques. Ces sels sont ensuite réduits en solution par un gaz, qui fait précipiter la poudre métallique. L'électrolyse est une méthode qui part d'une solution aqueuse d'un sel métallique et conduit à un dépôt de poudre spongieux ou dendritique sur la cathode. Cette méthode est utilisée pour la fabrication de poudres de cuivre pures.

II.2.2. Morphologie de particules

La forme de particules est normalement observée par microscopie. Selon la

taille des particules (micronique, submicronique, nanométrique, etc.) on utilise un microscope plus ou moins puissant; les plus utilisés sont le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique à transmission (MET). Actuellement, avec la microtomographie aux rayons X, il est possible de déterminer la morphologie d'une particule (de quelques microns) plus précisément et avec une information tridimensionnelle. Néanmoins la résolution spatiale du TEM est la meilleure pour des particules de taille nanométriques. Les formes schématiques de particule les plus fréquentes sont montrées dans la figure II.1

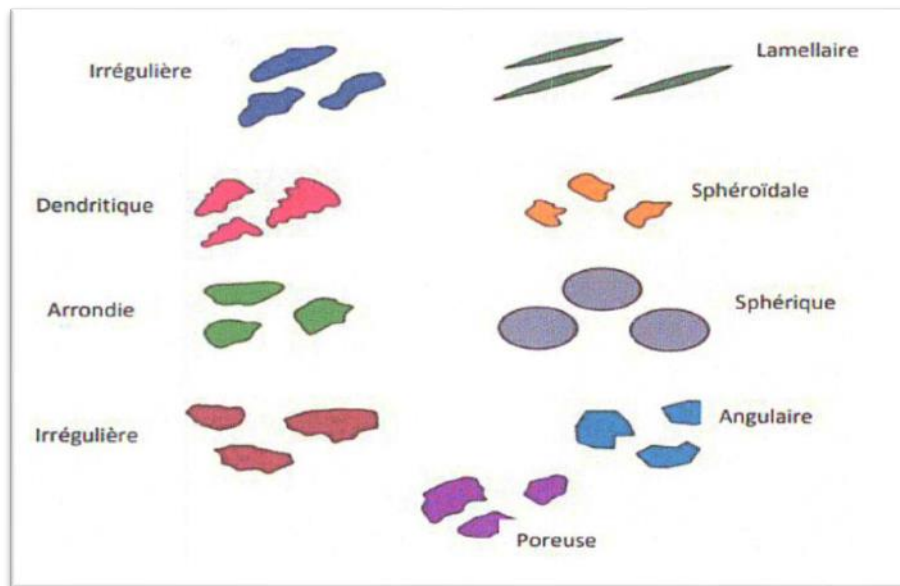


Figure 0.1.Morphologie de particules [German_R.M.1997)

Les particules en forme de fibres sont utilisées pour les fabrications de composites anisotropes. Celles avec une forme plus sphérique sont plus souhaitables pour la mise en forme et le frittage. Dans la figure II.2 on peut observer différentes micrographies de particules. Les particules de Cu et d'Australo (superalliage base Ni) sont sphériques. Les particules de Fe ont des formes irrégulières et des porosités internes et celles de Ni ont une surface granulaire.

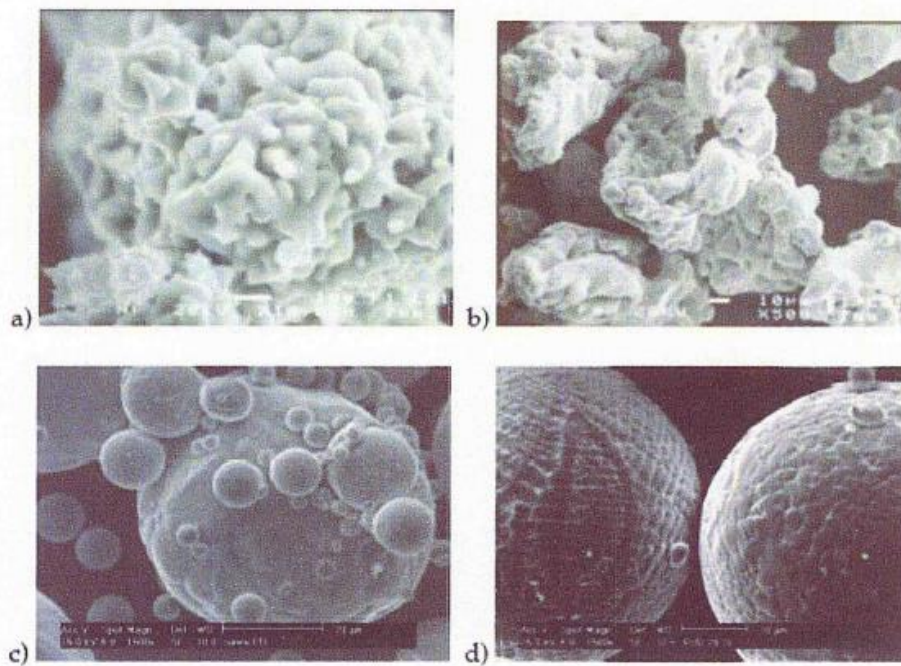


Figure 0.2.Photos obtenues par Microscopie Electronique à Balayage de différentes poudres, a)Ni, b) Fe, c) Cu et d) Astroloy

II.3. Distribution de taille de particules

La taille des particules est une caractéristique très importante, qui déterminera le comportement de frittage et les performances finales de la pièce ; par exemple, des particules plus petites avec une plus grande surface spécifique produiront une force motrice plus élevée pour le frittage, donc le temps de frittage et le temps de frittage requis pour une densification complète, la température est basse. La distribution granulométrique est mesurée par différentes méthodes, la plus utilisée est le tamisage, mais elle est réservée aux tailles supérieures à 40 μm . Il existe d'autres méthodes plus complexes, comme celles basées sur la sédimentation ou la diffraction laser. Les microscopes sont également utilisés pour déterminer la taille des particules, mais le problème avec cette technique est la représentativité de l'échantillon analysé. La méthode d'adsorption de gaz (BET) est généralement utilisée pour calculer la taille moyenne des poudres céramiques de quelques microns ou moins.

II.3.1. Densité

Cette propriété nous donne une information sur la porosité interne de la poudre, à ne pas confondre avec celle du compact. La densité de la poudre est calculée par pycnométrie, en utilisant un liquide ou un gaz inerte. La méthode de Beckman

consiste à faire passer du gaz à travers d'une masse de poudre pesée et versée dans un pycnomètre de volume connu. On mesure le volume du gaz nécessaire pour remplir le pycnomètre et par différence de volume (volume du pycnomètre, des poudres et du gaz) on obtient la densité avec une très bonne précision (environ 0,01)

II.3.2. Surface spécifique

La surface spécifique de la poudre (aire de la surface des particules par unité de masse de poudre) est une propriété très importante. Cette caractéristique a une grande influence sur l'énergie de surface d'un compact, qui détermine en grande partie son comportement durant le frittage. La surface spécifique est le plus souvent mesurée par la méthode d'adsorption de gaz sur la surface de la poudre. La méthode dite BET est la plus utilisée.

II.3.3. Coulabilité

Pour arriver à mieux connaître une poudre il n'est pas suffisant de connaître les caractéristiques des particules comme celles décrites plus haut, on doit aussi avoir des informations sur le comportement collectif des particules. En production industrielle il faut remplir la matrice le plus rapidement possible, ce qui nécessite une poudre qui s'écoule facilement. On parle de « coulabilité ». Cette propriété est mesurée par le temps d'écoulement d'une quantité de poudre donnée dans un entonnoir standard, qui est montré sur la figure II.3.

Le temps d'écoulement décroît quand le rayon r du trou en bas de l'entonnoir augmente, suivant l'équation $n : t^{-1}$ n étant de l'ordre de 2,5 pour la plupart des poudres métalliques. La coulabilité est réduite quand la taille des particules diminue.

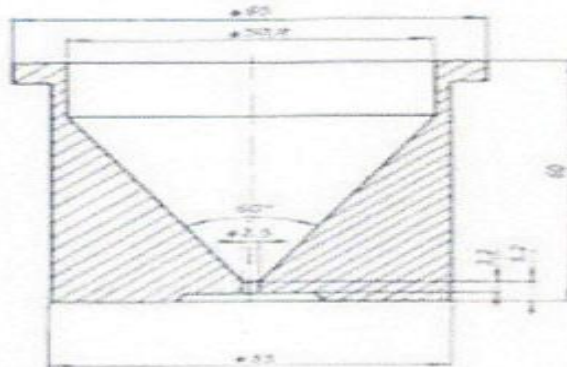


Figure 0.1.Entonnoir pour mesurer l'écoulement de la poudre (d'accord à DIN ISO 4490) [Schatt_W.1977]

II.3.4. Mise en forme

La mise en forme des poudres sert à créer un compact de résistance suffisante pour qu'il soit manipulable (on parle de résistance à vert), de forme proche de la forme finale (sachant que le frittage entraîne en général des variations dimensionnelles) et avec une porosité réduite par rapport à l'empilement de particules (permettant une diminution de temps de frittage pour parvenir à une densité proche de la densité théorique). La mise en forme est le plus souvent réalisée par compactage de la poudre dans une matrice, de géométrie homothétique de la pièce finale.

La densification durant le compactage est produite par différents phénomènes. A basse contrainte (inférieure à quelques dizaines de MPa, le réarrangement de particules est responsable de la densification. Les particules bougent, ce qui réduit les plus grosses porosités. Une distribution de taille de particules large et une forme sphérique permettent d'avoir un meilleur réarrangement.

Lorsque les contraintes appliquées deviennent suffisamment importantes, les particules qui sont bloquées les unes par les autres commencent à subir des déformations plastiques, si elles sont ductiles, ou se fragmentent si elles sont fragiles. La déformation plastique permet le rapprochement entre les particules, l'augmentation du nombre de contacts et des surfaces de contact et donc le remplissage des porosités interarticulaires. On peut théoriquement parvenir à une densité relative de 1. La fragmentation entraîne une nouvelle phase de réarrangement et donc un surcroît de densification, qui ne permet cependant pas en général d'atteindre des densités relatives supérieures à 0,7.

La compaction de poudres peut être effectuée en matrice fermée ou en condition isostatique. D'autres méthodes utilisées plus marginalement sont le moulage par injection et le laminage.

II.3.5. La compression en matrice fermée

La forme d'une pièce fabriquée par compression en matrice fermée est déterminée par les outils (parois de la matrice ou poinçons) et la densification s'obtient par application d'une force axiale, qui génère des contraintes radiales, assurant le moulage de la poudre contre les parois verticales des outils. Le procédé de compaction est constitué de plusieurs étapes : remplissage, fermeture de l'outil,

application de la force, décharge et finalement l'éjection de l'échantillon comme on montre dans la figure II.4.

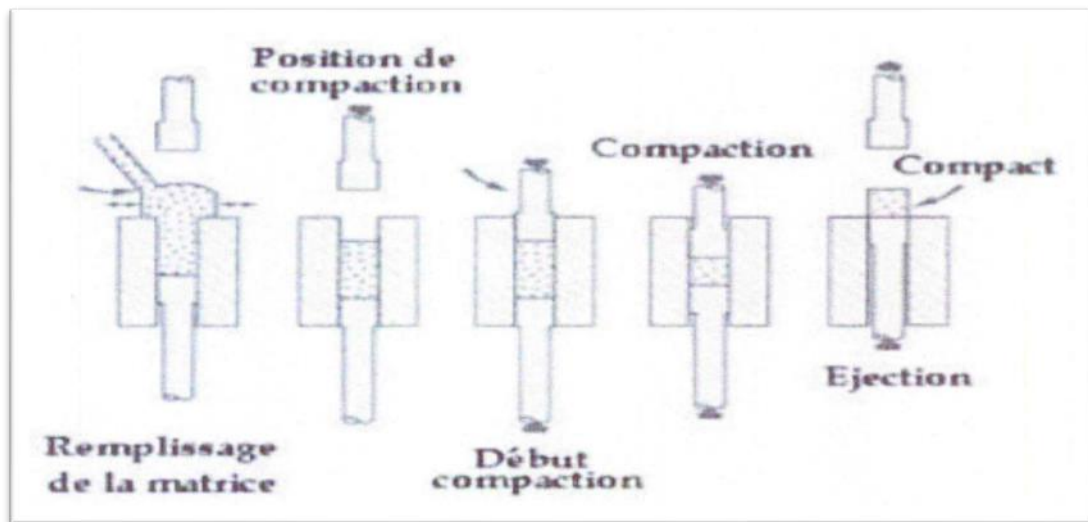


Figure 0.2 : Cycle de compaction de poudres [Schatt_W.1977)

Un des plus grands problèmes pour une compaction uniaxiale concerne la distribution de contraintes à l'intérieur du comprimé. Les contraintes générées par la compression deviennent plus faibles quand on s'éloigne du poinçon qui applique la charge, à cause du frottement entre la poudre et les parois de la matrice. Cette différence de contraintes produit une différence dans la densité à l'intérieur du compact : la densité est plus élevée près des outils et plus faible au centre de l'échantillon. Ceci crée des propriétés hétérogènes dans le compact. Finalement l'éjection du comprimé par déplacement du piston inférieur est une étape délicate à cause du relâchement localisé des contraintes et du frottement avec les parois de la matrice. Ces efforts peuvent causer la fissuration du comprimé

II.3.6. La compression isostatique

Comme on l'a mentionné précédemment, les principaux désavantages de la compaction en matrice fermée sont la distribution non-uniforme de densité et l'anisotropie des comprimés. La compression isostatique permet de pallier ces inconvénients. Le résultat est une résistance plus élevée et une densité à vert plus homogène et plus élevée en comparaison avec celle obtenue par compaction en matrice. Par exemple la résistance à vert pour une poudre d'acier pressée de façon isostatique peut être 50% plus élevée que celle obtenue en matrice à la même pression. Dans cette méthode, la poudre est introduite à l'intérieur d'un moule élastique (généralement du polyuréthane). Ensuite le moule avec la poudre est placé dans une

enceinte haute pression en acier et la pression est appliquée par l'intermédiaire d'un liquide, souvent de l'huile. Le schéma de l'installation est montré sur la figure II.5

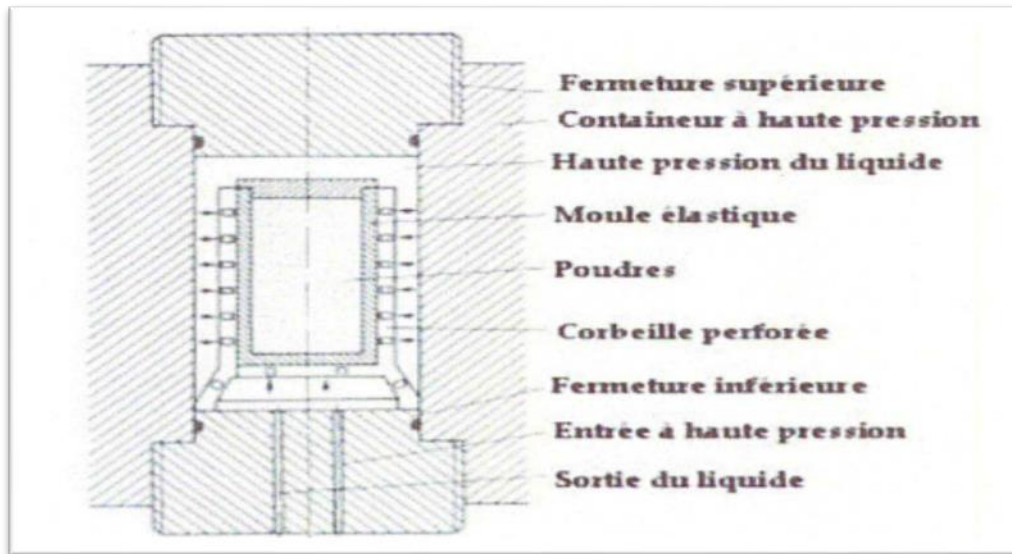


Figure 0.3 : Schéma d'un système de compaction isostatique [Schatt_W.1977]

Cette technique est souvent employée pour la fabrication de grandes pièces cylindriques. Ses désavantages sont les faibles cadences de production, la précision dimensionnelle et l'état de surface médiocres.

Chapitre III

III.1 Histoire du frittage

Les origines du frittage remontent à il y a bien longtemps. Plusieurs peuples l'ont utilisé sans vraiment le savoir. Vers 3000 B.C., les Incas fabriquaient des bijoux en or-platine frittés et il y a 1700 ans, les indiens construisaient les colonnes de Delhi qui sont encore aujourd'hui un attrait touristique important avec leurs 6,5 tonnes de fer fritté et forgé à partir de la poudre de magnétite réduite [11].

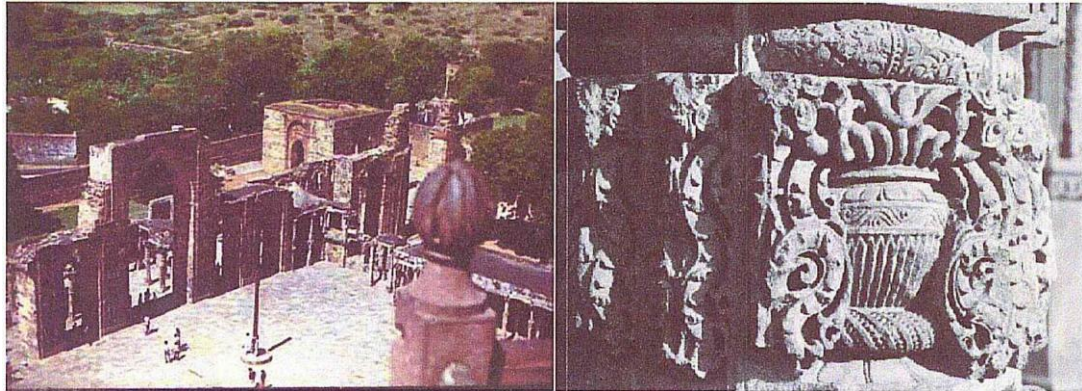


Figure III.1: Photos des colonnes de Delhi (a) de loin, (b) de près.

La première utilisation technologique du frittage a été la cuisson de la brique pour augmenter leur résistance. Ensuite, au début du 20^{ème} siècle, le frittage de filaments de tungstène durable a permis à l'ampoule électrique d'Edison d'être d'usage courant.

Dans les années 1940, la course à l'énergie nucléaire fait son entrée et devient possible grâce au frittage du dioxyde d'uranium. Ensuite, les percées technologiques du frittage ont été multiples et diversifiées. Aujourd'hui on les retrouve presque partout ; secteur biomédical, dentaire, militaire, transport, construction, etc.

III.2 Définitions du frittage

Une définition globale du frittage est celle de G.Cizeron [12] de l'Institut de céramique française:

« Le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique un système Constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de Pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins Certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens D'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale.

Enfin, le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment

pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré. »

Cette définition est complète, car elle introduit des termes importants pour décrire le procédé de frittage que nous reverrons dans cette section comme : traitement thermique, particules, pression, réduction de l'énergie libre, porosité, phase solide, dimension, etc. Pour reprendre cette définition dans d'autres mots, on peut dire que le frittage est un processus qui fait évoluer les propriétés mécaniques, chimiques et physiques ainsi que les dimensions d'un ensemble de particules de poudres avec l'aide de la température et de la pression qui activeront des mécanismes pour diminuer l'énergie libre globale du système.

La traduction d'une définition du frittage présentée dans la préface d'un livre écrit par Randall M.German [11] permet de visualiser le frittage : Le frittage est un traitement thermique pour souder des particules de poudres en un tout cohérent. Tout se passe au niveau atomique, c'est le mouvement des atomes par des mécanismes de diffusion qui permet d'augmenter la résistance et les autres propriétés d'ingénierie de l'agglomérat de poudre.

Essentiellement c'est un procédé de "microsoudage" pour les particules de poudres qui est applicable à tous les matériaux.

Les mécanismes en jeu et les stades importants dans le processus du frittage dépendent du type de frittage :

- Frittage en phase solide
- Frittage en phase liquide
- Frittage activé
- Frittage sous pression
- Frittage éclair
- Frittage infiltration

Par contre, peu importe le type, le frittage est toujours caractérisé par le changement dimensionnel et de densité de l'agglomérat de poudre. Pour une quantité de poudre donnée, En bilan de masse, il y a 100% en masse de poudre. Par contre, en termes de volume, la poudre peut occuper par exemple environ 70% du volume alors que le 30% restant correspond à des trous. Durant le frittage, des liaisons interarticulaires se forment et croissent aux contacts entre les poudres. Ces liaisons sont appelées soudures ou ponts métallurgiques (Figure 0.1).

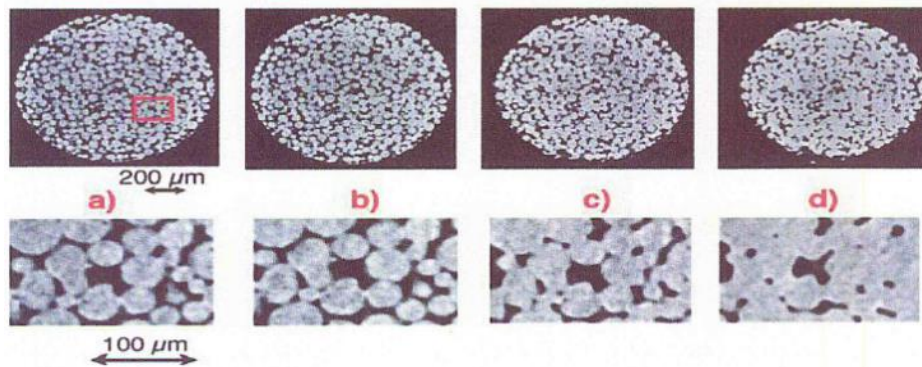


Figure 0.2: Évolution de la croissance des ponts durant le frittage [13].

Au cours du frittage, les particules de poudres se rapprochent les unes des autres et la quantité de trous diminue. Le volume et la masse de poudre ne changent pas, c'est le volume de trous qu'on appelle "pores" ou la porosité qui diminue. Par le fait même, la densité qui représente le rapport de la masse sur le volume apparent augmente durant le frittage.

Simultanément il se produit un retrait dimensionnel dû à l'élimination de la porosité dans l'agglomérat de poudres, dans ce cas le frittage est décrit grâce à la porosité P et la densité ρ (taux de densification) Selon la relation suivante :

$$\rho = 1 - P$$

Le retrait dimensionnel est défini comme la variation de la longueur : $\Delta l = L - L_0$ divisé par la longueur initiale, si le retrait dimensionnel est isotopique, c'est-à-dire le même dans toutes les directions, la relation entre la densité et le retrait dimensionnel est [8 14]

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3}$$

Où ρ_0 est la densité relative initiale.

L'énergie totale d'un agglomérat de poudre dépend beaucoup de l'énergie de la surface puisque les particules sont très fines.

$$E_{tot} = \gamma A + uV$$

Où :

E_{tot} : l'énergie totale du système

γ : l'énergie de surface

A : l'énergie interne du système par unité de volume

V : le volume

III.3 types du frittage

On distingue plusieurs types de frittage :

III.3.1 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 apparent dont l'écoulement par capillarité favorise le réarrangement des particules en formant des pontes entre les grains ainsi le contact se fait entre les particules les uns aux autres pour former un matériau dense.

III.3.2 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 d'après la courbe isotherme de l'évolution de la densité relative en fonction du temps

III.3.3 Frittage-réaction

On peut réaliser le frittage tout en provoquant une réaction chimique. C'est ce que l'on appelle le frittage-réaction consiste à obtenir, après traitement thermique, un produit fritté de structure ou de composition chimique différent du ou des produits initiaux grâce au déroulement d'une réaction chimique entre les éléments du mélange [14].

III.3.4 Frittage sous charge

Pour fabriquer des matériaux très denses, il est possible de fritté la poudre à la température choisie tout en appliquant une pression. Cette technique est utilisée dans le cas des matériaux réfractaires et les matériaux à faible déformation plastique à froid [15]. Lors de l'élévation de la température, les particules se déforment plastiquement sous l'effet de la pression et les dislocations ainsi créées accélèrent la diffusion.

III.3.5 Frittage-infiltration

Dans quelque cas particulier, on réalise des pièces par infiltration du 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....).

III.3.6 Frittage -Eclair

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 [16].

Signalons que ce sont les deux premières techniques (frittage en phase solide et frittage en phase liquide) qui sont couramment utilisées.

III.4 Elimination de la porosité

III.4.1 Elimination de la porosité ouverte

Après la croissance des ponts entre grains, le comprimé forme un squelette traversé par des pores interconnectés. Le compact est constitué par un empilement de cubooctaèdres dans lequel les pores ouverts sont assimilés à des cylindres situés sur des arêtes. Peu à peu, ces pores diminuent de volume et ils se ferment à certains endroits, l'élimination de la porosité ouverte se fait essentiellement par diffusion en volume et aux joints de grains durant l'étape intermédiaire [17 et 18].

III.4.2 Elimination de la porosité fermée

Les pores cylindriques se subdivisent en pores fermés sphériques de plus petites dimensions, sous la double action de la densification, qui réduit leurs diamètres et le grossissement, facilitant ainsi leur subdivision. Ces pores commencent à se fermer à partir d'une porosité de 15% et sont complètement fermés quand la porosité est inférieure à 5% [19 et 13].

III.4.3 Grossissement de grains

Durant le frittage, on peut observer simultanément un retrait et un grossissement qui proviennent de la deuxième recristallisation et de l'absorption des petits grains par les plus gros.

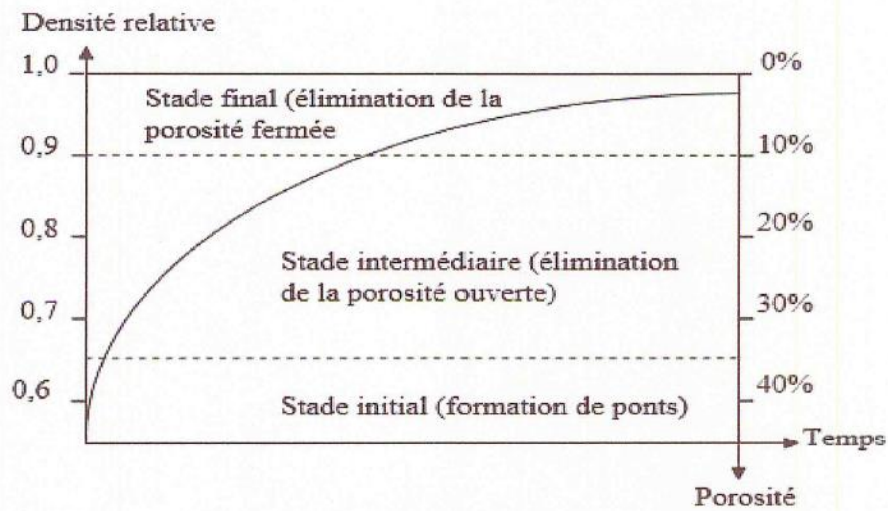


Figure 0.3: Les différents stades de densification [20].

Remarque: le frittage en phase solide c'est le frittage le plus utilisé dans l'industrie et qui intervient dans notre travail.

III.5 Frittage en phase solide

Le frittage en phase solide est celui le plus utilisé dans l'industrie. Il permet la densification et l'augmentation des propriétés mécaniques par la diffusion à l'état solide ainsi les poudres ne tournent jamais au-dessus de leur température de fusion. En plus le procédé permet de conserver une meilleure stabilité dimensionnelle [11].

La densification du matériau Pendant le frittage est régie par la diminution de l'énergie libre superficielle de l'ensemble des particules [21 et 22] qui se fait par la réduction de la surface des particules mettant enjeu trois forces motrices sous influence des paramètres temps température [22 et 23].

III.5.1 Energie de surface

Cette énergie est la principale force motrice qui intervient pendant le frittage. Au début du frittage elle est appelée tension superficielle du matériau et enfin du processus du frittage c'est la somme des énergies inter faciales des différents grains adjacents. L'énergie superficielle spécifique est donnée par l'expression :

$$y = \frac{dW}{dS}$$

Où:

dW est le travail réversible pour croître la surface totale dS .

Le système est en présence d'un excès d'énergie thermique pour évoluer le système de façon à minimiser son énergie superficielle.

III.5.2 Energie due à un excès de défauts (courbes des surfaces)

L'existence des différences entre les tensions superficielles sur les surfaces courbes, engendre une augmentation de concentration des défauts. Ces derniers sont essentiellement des lacunes.

Ce gradient de lacunes permet un transport de matière par diffusion lors du frittage depuis la surface concave riche en lacunes vers la surface convexe pauvre en lacunes. Ceci entraîne une diffusion en sens contraire de la matière (atomes ou ion).

La variation de concentration peut s'écrire [24] :

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{\gamma \Omega}{KT\rho}$$

III.5.3 L'énergie lie au gradient de tension de vapeur

La pression ($p+\Delta p$) d'une surface convexe est plus élevée que la pression (P) d'une surface concave ce qui provoque le transport de matière en phase vapeur par évaporation des bosses

$$\frac{\Delta P}{P^0} = \frac{\gamma \Omega}{RT} \left(\frac{1}{X} - \frac{1}{r} \right) \cong - \frac{\gamma \Omega}{KT\rho}$$

III.6 Les stades du frittage

La réduction de l'énergie interfaciale durant le frittage est liée à la croissance de cous interarticulaires conduisant ainsi vers l'équilibre thermodynamique.

Ceci entraîne une évolution microstructurale. Selon la forme de la porosité, le frittage a été divisé en trois stades par Coble [25] et Ashby [26]. Lorsque la poudre a subi une compaction avant le frittage, tous les stades de frittage n'apparaissent pas forcément. Dans les cas étudiés durant ce travail, à l'état initial les particules sont non déformées et les contacts sont ponctuels, donc les trois stades du frittage montrés sur la (figure 0.1). Sont présents.

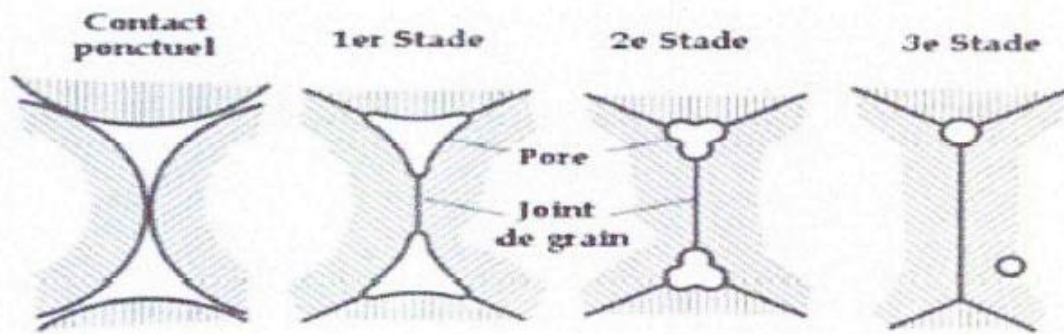


Figure 0.4: Évolution de la forme du pore durant le frittage et schématisation des 3 stades de frittage [11]

Le premier stade du frittage correspond à la formation et la croissance des cous entre les particules. Au cours du deuxième stade il existe un réseau de pores interconnectés de forme à peu près cylindrique dont le volume se réduit progressivement. Finalement, durant le troisième stade, les pores sphériques et isolés sont éliminés.

1er stade du frittage

Le premier stade du frittage est normalement achevé durant la période de chauffage, avant d'atteindre la température du palier de frittage. Pendant ce stade, se créent les premiers contacts entre les particules (à noter que quelques auteurs considèrent une étape d'adhésion préliminaire au premier stade) et les cous commencent à croître. La croissance des cous interparticulaires entraîne une réduction de l'énergie interfaciale de plus de 50 % et une faible densification. La fin du premier stade se produit quand le rapport du rayon de contact au rayon de particule vaut environ 0.3 pour des particules de même taille. Mais elle pourrait aussi être déterminée par d'autres paramètres comme le retrait, l'aire de la surface libre des particules ou la densité.

2ème stade du frittage

Le deuxième stade de frittage est particulièrement associé à la densification du compact et s'accompagne d'un grossissement de grains et de l'arrondissement de pores. Les pores quasi cylindriques forment un réseau interconnecté. À la fin du 2ème stade, les pores deviennent sphériques et sont principalement situés en périphérie des joints de grains, et l'élimination de petits grains entraîne une coalescence de pores attachés aux coins des joints de grains, au fur et à mesure que la densification du compact progresse. Les gros pores croissent aux dépens des plus petits, en utilisant les joints de grains

comme trajectoires de transport.

3ème stade du frittage

Le troisième stade du frittage commence quand les pores se ferment, approximativement à 8% de porosité. Les pores continuent à se combler par transport de matière, soit depuis les joints de grains, soit depuis le cœur des grains. Le troisième stade est relativement lent comparé aux stades précédents. Le grossissement de grains se déroule par migration de joints de grains. Durant ce stade du frittage il peut se produire un phénomène de séparation entre les pores et les joints de grains. Pendant la croissance de grains, un pore attaché à un joint de grain peut ralentir le déplacement du joint quand il est moins mobile que le joint. Ce joint se courbe alors, jusqu'à une situation critique où le pore se sépare du joint de grain, comme on le montre sur la figure 0.2 L'élimination ultérieure de ce pore au milieu d'un grain, qui peut se faire seulement par diffusion en volume, est généralement très difficile

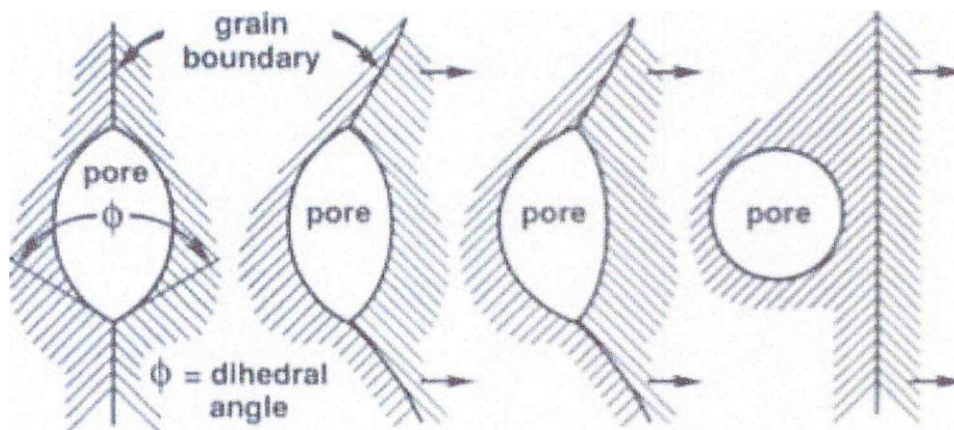


Figure 0.5: Séquence de la séparation du pore et de joint de grain, durant le stade final [11].

III.7 Mécanismes de frittage en phase solide

Il y a plusieurs mécanismes lors de frittage en phase solide qui ont une importance dépendant de la température et la taille des particules pour obtenir un matériau dense plus au moins poreux, sont :

- Ecoulement visqueux ou plastique
- Evaporation-condensation
- Diffusion

La description mathématique de ces mécanismes est basée sur des modèles idéaux (particule sphérique) qui n'est pas proche de la réalité à cause de la morphologie de l'agglomérat de poudre.

Ces processus sont observés selon deux cas :

- 1- sans retrait : cas de sphère sécante
- 2- avec retrait (shrinkage) cas de sphère tangente

III.7.1 Cas sans retrait

Le mécanisme observé n'implique pas de la densification, la distance entre les particules n'est pas diminuée.

Dans ce modèle on distingue deux mécanismes lors de frittage :

- Diffusion superficielle
- Evaporation-condensation

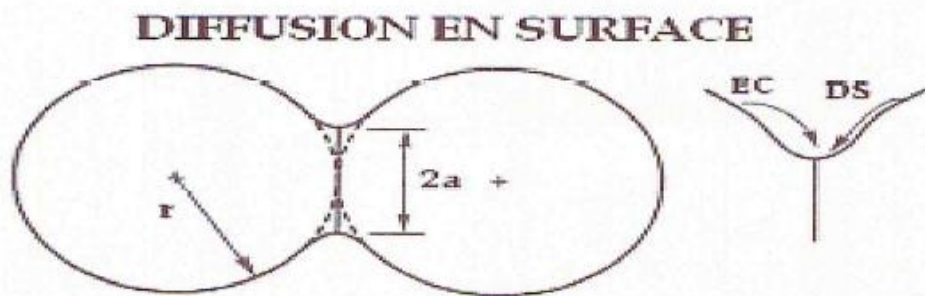


Figure 0.6: schématisation de deux particules lors du frittage sans retrait [11]

Dans ce cas on observe la croissance des cous superficielles et grossissement des ponts de raccorderions sans qu'il y est un rapprochement des grains c'est-à-dire la dimension du fritté ne change pas.

a) **Diffusion en surface (DS)**

Ce mécanisme est observé à basse température, il est dû à la surface irrégulière des poudres, ce qui signifie qu'elle possède plusieurs défauts cristallins ou les atomes sont moins retenus dans le cristal ainsi l'énergie d'activation de ce mécanisme est plus petite que les autres mécanismes, il est donc le plus important [11].

b) **Evaporation-condensation (ES)**

Elle est remarquée dans les frittages des matériaux peu stables thermiquement, s'effectue depuis la surface convexe des grains on la pression est supérieure ce qui provoque l'évaporation des atomes vers la surface concave des cous ou la pression est inférieure on la condensation des atomes se fait.

III.7.2 Cas avec retrait

Les mécanismes de transport qui coustent le rapprochement entre les centres des particules ainsi la densification du fritté sont :

- 1- Visqueux ou plastique
- 2- Diffusion en volume
- 3- Diffusion au joints de grains

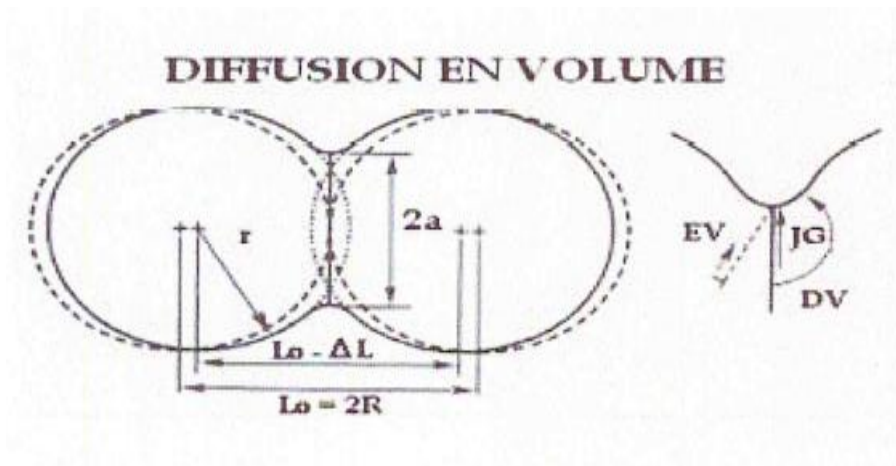


Figure 0.7: schématisation de deux particules lors du frittage avec retrait [11].

a) Mécanisme de diffusion au joint des grains :

On observe un réarrangement des grains et information des joints des grains, une importante densification jusqu'à 92 % de la densité théorique suite à la forma des joints des grains, des ponts entre les grains se créent ponts entre les grains se créent.

Cet échange de matière permet le grossissement des grains ce qui a pour effet de réduire la porosité ainsi le volume.

La loi de croissance des parts d'écrit

$$\left(\frac{x^2}{r^2}\right) = \left(\frac{48\pi D j \delta j \Omega \square sv}{RT}\right) t$$

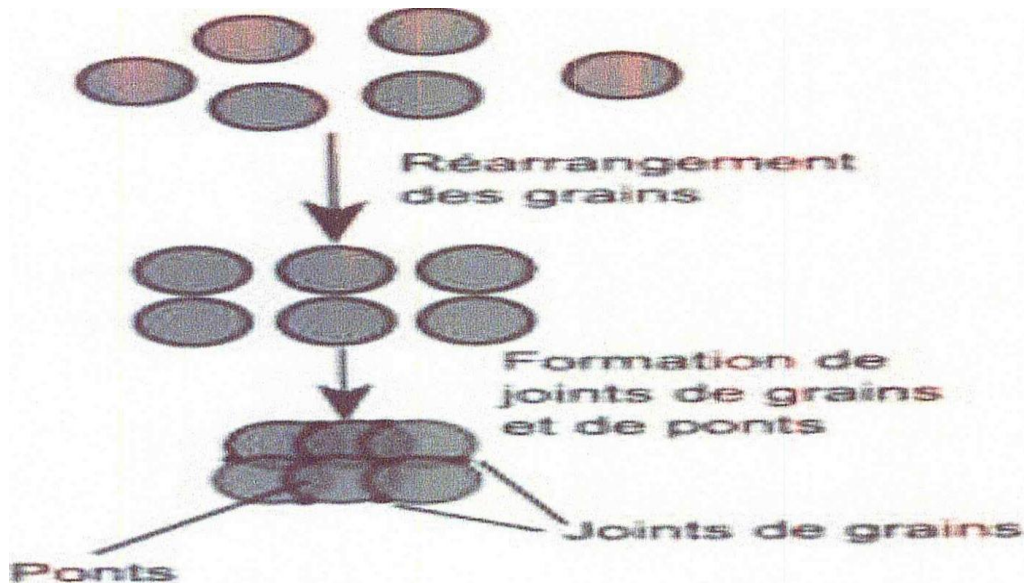


Figure 0.8: schématisation du procédé de frittage -réarrangement des grains

b) Diffusion en volume

La diffusion se fait dans le volume ce qui implique la diffusion des lacunes et des atomes à trouver le solide mais dans le sens inverse, ces diffusions jumelées jouent le rôle dans la croissance et le rapprochement des centres des particules.

Cela est exprimé par la relation :

$$\left(\frac{x^4}{r}\right) = \left(\frac{16\pi\Omega D^2 sv}{RT}\right) t$$

c) Ecoulement visqueux

Ce mécanisme est actif pour les matériaux amorphes. Dans ce cas le frittage s'effectue par fluage visqueux des zones en compression (surface de contact des grains) vers les zones en tension (surface du cou). L'équation d'évolution du contact en fonction du temps se calcule en écrivant l'égalité entre l'énergie libérée par diminution de la surface et celle dissipée dans l'écoulement de la matière, comme décrit par Frenkel [27]. On aboutit à l'expression suivante

$$\left(\frac{a}{r}\right)^2 = \frac{3\eta}{2\eta r}$$

Où η est la viscosité du matériau à la température de frittage. L'exposant entre air

Et r trouvé dans ce mécanisme est de $\frac{1}{2}$.

III.8 Paramètres influençant le frittage

Le frittage est un procédé de fabrication des pièces consistant chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce. Le frittage est un phénomène très complexe car les facteurs qui interviennent sont nombreux :

- Facteurs dépendant des conditions de l'opération : température, durée ; compression
- Facteurs dépendant de la nature de l'atmosphère dans laquelle est effectué le frittage : vide, atmosphère réductrice, oxydante, ...etc.
- Facteurs dépendant du matériau : morphologie , granulométrie, pureté.

a) Température

Les températures sont choisies en principe dans un intervalle limité par les deux tiers ($\frac{2}{3}$) et les trois quart ($\frac{3}{4}$) 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 [28].

b) Durée de fritt age

Les durées peuvent être plus courtes que la température de frittage s'approche de la température de fusion du matériau utilisé de l'opération de frittage comprend la montée et le maintien en température ainsi que le refroidissement [28].

c) Compression

La densité et la dureté du produit finis sont fonction de la pression de compression. Alors, il ne faut pas oublier qu'il y a une pression optimale pour chaque mélange et que le fait de dépasser cette pression n'améliore pas notablement les qualités du produit fini [29].

d) Atmosphère de frittage

L'atmosphère doit être neutre ou réductrice et parfaitement sèche, pour éviter toute oxydation qui propagerait dans la masse du comprimé l'atmosphère réductrice favorise en supprimant la pellicule d'oxyde qui recouvre les grains de poudre [28].

e) 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.

f) vitesse de chauffage

La vitesse de chauffage joue un rôle important dans la structure du matériau fritté. Un frittage à faible vitesse peut favoriser le grossissement des grains [et 30].

III.9. Cinétiques de frittage

Pour interpréter les cinétiques d'évolution d'un aggloméré 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 ainsi possible de mesurer des variations isothermes de longueur, de volume, de densité, de résistivité, ou de propriétés mécaniques. Cela conduit à des lois reliant la dimension des ponts au temps, pour chaque température considérée.

Généralement le type de loi trouvée par nombreux auteurs est de la forme

$$\frac{x^n}{r^m} = f(T).t$$

Où :

x=rayon du pont.

r =rayon de la particule.

Suivant les valeurs de « n » et « m », on déduit le mécanisme de frittage mis en jeu. En fait, pour déterminer les mécanismes de frittage est plus difficile qu'il n'y paraît car plusieurs mécanismes contribuent simultanément à la densification du matériau. Par exemple, dans le cas des mécanismes conduisant à un retrait isotrope, on peut facilement déduire à partir des relations : $x=f(T)$

Des expressions du type : $y=f(T)$

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

Donc l'expression trouvée est [31] :

$$Y = \frac{\Delta l}{l_0} = K. nt$$

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 [31 et 32].

Il ressort de la bibliographie, que peu d'études sur l'élaboration par frittage des alliages à base de cobalt avaient été réalisées.

Aussi paraît-il intéressant d'étudier l'influence de l'aluminium (0 et 4% en masse) sur le comportement dilatométrique à température variable du cobalt.

Remarque :

L'expression précédente n'est autre que celle mentionnée dans le cas des modèles théoriques du type sphères sécantes.

Chapitre IV

Partie I matières premières**IV.1.1 Aluminium****Base des données**

L'aluminium est un élément chimique de numéro atomique 13, de symbole Al, il appartient au groupe III du tableau périodique ainsi que la famille des métaux pauvres.

Il occupe 13 positions dans le tableau périodique de configuration électronique $[\text{Ne}]_{10} 3s^2 3p^1$ et bloc P et troisième période ($n=3$).

C'est un métal malléable de couleur argent remarquable pour son inaltérabilité ainsi que pour sa faible densité et il est très oxydable

IV.1.2 Propriétés de l'aluminium pur

- Propriétés physico – chimiques

L'Aluminium est un métal mou et léger, il est moins résistant avec aspect mat celui-ci provient d'une mince couche d'oxydation $5 \times 10 \text{ nm}$ qui se forme spontanément quand il est exposé à l'air. Cette couche empêche la progression de la corrosion dans les conditions normales

Tableau IV.1 propriétés physico-chimiques de l'aluminium

Métal	Al
Nombre atomique	13
Masse atomique (g/mol)	26.981
Masse volumique à 20°C(g/cm ³)	2.6989
Configuration électronique	$[\text{Ne}]3s^2 3p^1$
Densité	2.698
Rayon atomique (Å)	1.43
Rayon ionique (Å)	0.5
Point de fusion (°C)	660.32
Electronégative(v)	1.5
Coefficient linéaire de dilatation $10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	22.38

- Propriétés thermiques

Conductivité thermique : $238 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

- Propriétés thermodynamiques

Caractéristiques thermodynamiques de l'aluminium pur à 20°C [33][34]

Energie de fusion : 10.79 KJ/mole

Energie de vaporisation 294 KJ/mole

Chaleur latente de fusion 335 KJ/mole

Capacité calorifique a pression constante 929 j.kg – 1.k - 1

- Propriétés électriques

Résistivité électrique de l'aluminium à 20°C est $26.9 \cdot 10^{-9} \Omega.m$

- Propriétés magnétiques

L'aluminium est un très bon conducteur.

La densité de l'aluminium est trois fois plus faible que celle de l'acier ou du cuivre, il est le deuxième métal le plus malléable et le sixième le plus ductile

Conductivité électrique $37.7 \cdot 10^6 S.m^{-1}$

Perméabilité magnétique relative 1.000022

Et la susceptibilité magnétique : $2.2 \cdot 10^{-5}$

IV.1.3 Toxicité

C'est en 1976 que les premières découvertes ont été faites sur la toxicité de l'Aluminium, lorsque des troubles neurologiques ont été diagnostiqués chez des patients dialysés. Ces patients ne possédant pas la fonction rénale nécessaire à l'élimination de l'Aluminium, celui-ci s'accumulait dans les cerveaux, provoquant trouble du langage, trouble moteur et encéphalopathies. Une accumulation a également été montrée dans les os, conduisant à une ostéomalacie, c'est à dire une décalcification osseuse [35]. Depuis en utilisant des solutions de dialyse à très faible teneur en aluminium, ces intoxications ont disparu et les scientifiques se sont intéressés d'autre voie d'exposition à l'aluminium.

IV.1.4 caractéristiques de poudre d'aluminium

La poudre de l'aluminium fournie par la société Cerac a pour diamètre de Fisher $15.60 \mu m$.

Elle présente une pureté de 99.50%. L'analyse type donnée par le fournisseur est présentée dans le tableau IV.2

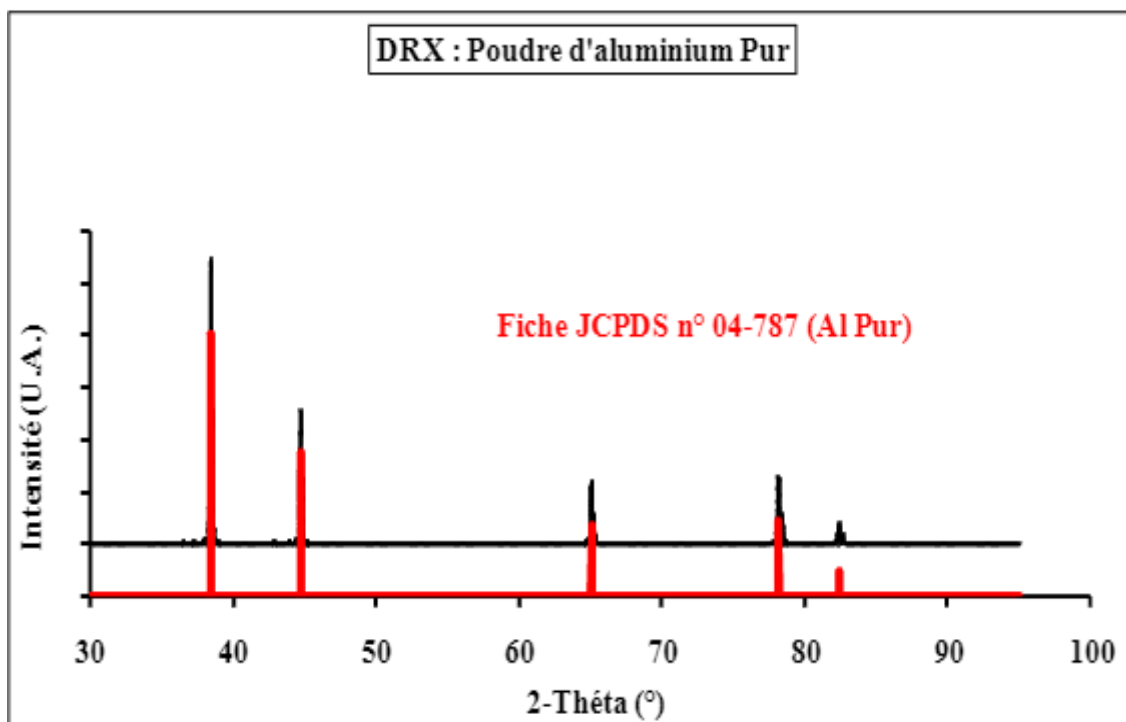
Tableau IV.2: caractéristique de la poudre d'aluminium pur donné par Cerac

Pureté (%massique)	99.50	
Diamètre Fisher (μm)	15.60	
Impureté (massique)	Ca<0.01	mn=0.01
	Cr<0.01	Ni=0.01
	Cu=0.01	Si=0.1
	Ga=0.01	Ti=0.05
	Mg<0.01	V=0.02
		Zn=0.02

La Diffraction des Rayons X(DRX) POUR LES POUDRE DALUMINIUM PUR

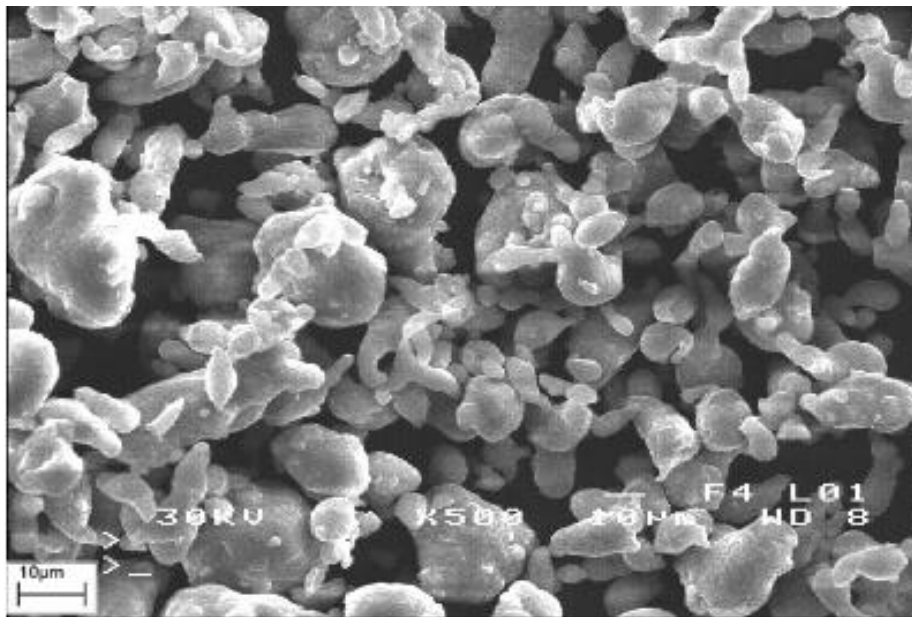
Le diffractogramme obtenue décèle uniquement les raies correspondant à l'aluminium pur Figure IV.1.

Sa structure cristallographique est cubique à faces centrées (CFC) de paramètre de maille $a = 4.0494 \text{ \AA}$ (Fiche JCPDS n°04-0787).

**Figure IV.1 :** Diffractomètre de la poudre d'aluminium pur

Microscopie Optique à Balayage (MEB) de la poudre d'aluminium pur

L'examen morphologique de la poudre réalisée par Microscopie Optique à Balayage (MEB) révèle des grains de formes irrégulières Figure IV.2.



: aspect des grains de la poudre d'aluminium pur

Remarque

Après ces différentes techniques de caractérisation par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage, on peut conclure que les deux poudres utilisées sont pratiquement pures.

Partie II : technique expérimentales

IV.2.1 préparation des échantillons

- La pesée de la poudre a été effectuée sur une balance analytique de marque Kern, ayant une précision de 10^{-4} g.
- compression uni axiale

La compression des échantillons de poudres a été effectuée à l'aide d'une pastilleuse de marque Pye-Unicam de 13 mm de diamètre supportant une charge maximale de 10 tonnes. La presse utilisée est de marque Beckinan pouvant atteindre une charge de 16 tonnes. Nos échantillons ont été comprimés sous une charge uni axiale de 2 tonnes pendant 2 minutes

IV.2.2 Dilatometrie

La dilatometrie est l'une des techniques principales de notre étude qui nous a permis d'étudier les variations dimensionnelles d'aluminium en masse. Le dilatomètre utilisé est un appareil Netzsch de type 4020. La variation de longueur de l'échantillon est suivie par une tige poussoir reliée à une capture inductive, le signal électrique est transmis au micro - ordinateur qui enregistre durablement la température du thermocouple de mesure. A partir de l'enregistrement, on trace les courbes du retrait relatif en fonction de la température selon la relation.

$$\frac{\Delta l}{l_0} = f(t)$$

Δl : dilatation ou retrait

l_0 longueur initiale de l'échantillon

T : température

Après avoir fait un vide primaire, les variations de longueur de nos échantillons de forme parallélépipédique à base carrée (2X2X6mm) ont été effectuées sous balayage d'argon U raison de 15 litres par heure. La vitesse de chauffage jusqu'à la température de consigne de 850°C est identique à la vitesse de refroidissement et égale à 5°C/mn.

IV.2.3 Analyse thermique différentielle (ATD)

Cette technique vient épauler la dilatométrie afin de mieux comprendre les phénomènes qui peuvent apparaître au cours du frittage telles que la recristallisation, les réactions chimiques, les changements de structure ou les transformations avec variation d'enthalpie des températures bien précise.

Son principe est basé sur les mesures de la quantité de chaleur (ΔH) dégagée (exothermique) ou absorbée (endothermique) par la matière quand elle subit des transformations physico – chimiques.

Le micro-analyseur que nous avons utilisé est de marque Setaram de type M5, piloté par un ordinateur travaillant dans l'intervalle de température compris entre 20 et 1600°C.

Nos échantillons ont été analysés sous un balayage d'argon U dynamique à raison de 1.5 litres par heure sur des poudres de masse d'environ 50mg. La vitesse de montée jusqu'à 850°C est égale à celle de la descente (10°C/mn).

IV.2.4 Diffraction des rayon-X (DRX)

L'identification des produits et des phases en présence dans le cas des poudres et des frites ainsi que pour les calculs des paramètres de mailles ont été faites avec un diffractomètre Siemens D5000 à anticathode de cuivre couplée à un monochromateur arrière afin de filtrer la raie $K\beta$ du cuivre et la fluorescence de l'échantillon. Le paramètre de la maille est par ailleurs affiné par le programme de calcul U-Fit.

IV.2.5 - Microscopie optique (Mo)

Un microscope métallographique de type Zeiss permet l'observation de la surface de l'échantillon. Celui-ci est enrobé au préalable sous vide dans une résine Epofix, polie jusqu'à la patte diamante $1\ \mu\text{m}$, ensuite nettoyé sous ultra-sons dans l'alcool puis séché.

Pour révéler les joints des grains des frites, la section de l'échantillon est attaquée par une solution acide de composition volumique ($1/3\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2/3\ \text{HNO}_3$), lavée à l'alcool dans une cuve à ultra-sons puis séchée avant d'être observée au microscope optique

IV.2.6 Microscopie optique à balayage (MEB)

La morphologie de poudre d'aluminium a été observée en microscopie électronique à balayage (MEB) sur un appareil de type JEOL JSM6100 associé à un traitement d'image. La tension d'accélération est fixée en général à 25 kV, les grossissements utiles sont compris entre 20 et 10000.

IV.2.7 Surface spécifique (BET)

La méthode utilisée pour déterminer la surface spécifique de notre poudre est celle de Brunauer, Emmet et Teller (BET) décrite en annexe 4. La surface spécifique (S) est calculée à partir du volume de gaz adsorbé nécessaire pour former une couche mono moléculaire sur un échantillon de poudre.

L'appareil utilisé de marque micrométries, modèle 2205 utilise la méthode un point. Après avoir dégagé 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

IV.2.8 Mesure de densité apparente (ρ_a)

Deux techniques de mesure ont été utilisées pour déterminer la densité apparente des pastilles en cru et des frites qui sont respectivement : la méthode géométrique et la méthode hydrostatique par immersion (poussée d'Archimède).

IV.2.9 Micro dureté Vickers (H_V)

Les échantillons frites en masse, ont subi des essais de micro dureté Vickers (H_V) à l'aide d'une micro dureté Zwick HV10, dont le pénétrateur est une pyramide en diamant à base carrée avec un angle au sommet de 136° il est équipé d'une caméra CCD relié à un ordinateur

qui permet le traitement des images et les mesures des empreintes de micro dureté à l'aide logiciel TEXT EXPERT.

Les essais ont été réalisés sous charge de 300 grammes maintenue pendant 10 secondes. Chaque valeur obtenue par échantillon constitue une moyenne statique de 10 mesures. La dureté est alors calculée à partir de la relation

$$Hv=1.85447\frac{m}{d^2}$$

Avec

m : charge appliquée (kg)

d : diamètre moyen de la diagonale (mm).

Conclusion générale

Le frittage est un procédé compliqué, et il doit être maîtrisé afin d'obtenir des pièces compactes avec la granulométrie la plus petite possible. Pour cela, différentes techniques peuvent être utilisées, dont la plupart font intervenir des contraintes mécaniques appliquées au matériau.

L'un des objectifs principaux est de réaliser des pièces avec une granulométrie la plus fine possible. Il est nécessaire d'étudier les paramètres de fonctionnement (température, vitesse d'augmentation du temps d'effacement, temps de maintien, etc.) et l'ajout éventuel d'éléments étrangers qui changent l'évolution de la microstructure du matériau. Ce sujet a également été largement étudié.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] Denis Beaulieu, « les caractéristiques de l'aluminium structural » ; Québec : les presses de l'université Laval, 2002.
- [2] Jean BARRALIS – Gérard MAEDER, « Précis de métallurgie » ; Ed. Nathan 1997.
- [3] C.VARGEL, « Corrosion de l'aluminium », Ed. Dunod, Paris 1999.
- [4] ZAZI NACER, Thèse doctorat «Influence du vieillissement et du laminage à froid sur la microstructure, associés aux propriétés mécaniques et chimiques des alliages Aluminium- Magnésium », Tizi-Ouzou, 2011.
- [5] Michel Colombié et coll. "Matériaux Métalliques", édition DUNOD 2003.
- [6] Rim KARBOUJ, thèse Doctorat « Transfert d'aluminium : Cas des matériaux pour contact alimentaire », École Française Papeterie et des Industries Graphiques.Institut Polytechnique de Grenoble, 2008.
- [7] Dieter Landolt, « corrosion et chimie de surfaces des métaux », Lausanne : presses Polytechniques et Université Romandes, 1997.
- [8] E.LUMINITA, Thèse Doctorat, « Comportement à la corrosion des alliages D'Aluminium », Institut national des sciences appliquées, 2005.
- [9] Max REBOUL, « Corrosion des alliages d'aluminium », Technique de l'ingénieur, COR 325.
- [10] Loïc LACROIX, Thèse Doctorat « mécanismes de corrosion localisée de l'alliage d'aluminium 2024 apport de la microscopie à force atomique (afm) couplée au mode kelvin (kfm) et des alliages modèles », Institut National Polytechnique de Toulouse 2008.
- [11] sintering theory and practice : A wiley-interscience publication.
- [12] G.cizeron, le frotage sous son spect physico-chimique. Extrait de l'industrie céramique, vol. 611 n° 10, 713-729.
- [13] M. Di Michel and D. Bouvard (2002). In situ Microtomography study of metallic powder sintering. European materials research society.
- [14] D. Bernache-Assolant, Chimie-physique du frotage, Edition hermés, page 178-306.
- [15] J.P. jernot, thèse de l'université Caen, France 1983.
- [16] R-Meyer, Les techniques de l'Ingenieur, M860, 1980.
- [17] R.M. German Sintering, Theory and practice, Ed. John Wiley & Sons Inc, N.Y1996,

- [18]: R. Gordon, Plastic flow versus diffusion in the sintering of solids. Sintering and related phenomena. Proceeding of international conference, Notre Dame, Ind., 1965.
- [19]: G.P. Petzow, H.E. Exner, Particulate rearrangement in solid state sintering, Z. Metallk., vol 67,
- [20]: M. Descamps, « Frittage et évolution microstructurale de céramiques de type oxyde. Application à l'alumine et à la zircone yttrée », thèse: Institut National "Polytechnique de Grenoble et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, France, 328 pages (1991).
- [21]: G.C. Kuczynski, Trans, AIME, vol. 185. Page 169. 1949
- [22]: G.C. Kuczynski, J. App. Phys., vol. 20, page 1160. 1949
- [23]: G. Cizeron. Ind. Ceram. n°610, page 25, 1968 [19]: J. P. Jernot, J.L. Chermant, R. Meyer. matériau et technique, 71.1983
- [24]: Coble R.L., "Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models", Journal of Applied Physics, Vol. 32, pp., 787-792, 1961
- [25]: M. Eudier « Métallurgie des poudres, fabrication des produits frittés », Technique de l'Ingénieur, M864, M866
- [26] Ashby M.F., "A first report on sintering diagrams", Acta Metallurgica, Vol. 22, pp. 275- 289, 1974.
- [27] Fresnel J, "Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension", Journal of Physics (Moscow), 1945.
- [28] M. Eudier « Métallurgie des poudres, fabrication des produits frittés », Technique de l'Ingénieur, M864, M866 [24]: J. Curé, a Métallurgie appliquée », 1970
- [29] G. Petzow, H.E. Exner, Particulate Rearrangement in Solid State Sintering, Z. Metallk., vol. 67, pp. 611-618, 1976
- [30] R.M. German, Powder metallurgy Science, 2nd Ed., Metal Powder Industries Federation Princeton, N.J., 1994.
- [31] W. Beere, The intermediate stage of sintering, Metal Sci. J., vol. 10, pp. 294-296, 1976

- [32] G.V. Gpmubkova, O.I. Lomovsky, Y.S. know, A.A vlasov and A.L. Chuvilin. Formation of nanocrystalline structures in CO-Al systeme by mechanical alloying and leaching, journal of alloys and coupounds, vol.351, pp. 101-105, 2003.
- [33] p. Dal Zotto, J.-M. Larra, A. Merlet, L. Picau, Mémotech genie énergétique, Casteilla, 1996(ISBN 2-7135-1644-7), p.13
- [34] J-L. Fanchon, Guide de mécanique-sciences et technologies industrielles, Nathan, 2001(ISBN 2-09-178965-8), p.538
- [35] Alfrey AC. Le Gendre GR, Kaehny WD. The dialysis encephalopathy syndrome, Possible aluminiumintoxication. NE-ngl J Med 1976. 294, page 11, 1953.

annexe

Fichier JCPDS 00-004-0787 de Al

Pattern : 00-004-0787		Radiation = 1.540600		Quality : High		
Al		2θ	i	h	k	l
Aluminum		38.473	100	1	1	1
Aluminum, syn		44.740	47	2	0	0
		65.135	22	2	2	0
		78.230	24	3	1	1
		82.438	7	2	2	2
		99.081	2	4	0	0
		112.046	8	3	3	1
		116.574	8	4	2	0
		137.463	8	4	2	2
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 26.98				
S.G. : Fm3m (225)		Volume [CD] = 66.40				
a = 4.04940		Dx = 2.699				
	Z = 4	l/ cor = 3.62				
<p>Color: Light gray metallic</p> <p>Sample preparation: The material used for the NBS sample was a melting point standard sample of aluminum prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA.</p> <p>Analysis: The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9+ (by difference).</p> <p>Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C.</p> <p>General comments: Mineral species of doubtful validity, <i>Am. Mineral.</i>, 65 205 (1980).</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>						
Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume I, page 11 (1953)						
CAS Number: 7429-90-5						
<p>Radiation : ⁶⁴CuKα1</p> <p>Lambda : 1.54056</p> <p>SS/FOM : F9= 93(0.0108,9)</p>		<p>Filter : Beta</p> <p>d-sp : Not given</p>				

Fichier JCPDS 00-011-0661 de Al₂O₃

Pattern : 00-011-0661		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted		
<p>α-Al₂O₃</p> <p>Aluminum Oxide</p>		<p>2θ</p> <p>25.502</p> <p>35.108</p> <p>37.719</p> <p>41.664</p> <p>43.298</p> <p>46.134</p> <p>52.520</p> <p>57.441</p> <p>59.664</p> <p>61.255</p> <p>66.468</p> <p>68.164</p> <p>70.365</p> <p>74.255</p> <p>76.638</p> <p>80.385</p> <p>80.670</p> <p>84.306</p> <p>86.283</p> <p>86.464</p> <p>88.939</p> <p>90.665</p> <p>91.150</p> <p>95.203</p> <p>98.345</p> <p>101.053</p> <p>103.260</p> <p>110.909</p> <p>114.034</p> <p>116.024</p> <p>116.533</p> <p>117.422</p> <p>117.801</p> <p>121.959</p>	<p>i</p> <p>75</p> <p>100</p> <p>45</p> <p>2</p> <p>100</p> <p>2</p> <p>50</p> <p>1</p> <p>2</p> <p>11</p> <p>38</p> <p>50</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>18</p> <p>1</p> <p>7</p> <p>5</p> <p>4</p> <p>2</p> <p>9</p> <p>2</p> <p>9</p> <p>16</p> <p>2</p> <p>13</p> <p>2</p> <p>4</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>12</p> <p>10</p> <p>2</p> <p>6</p> <p>5</p>	<p>h</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>2</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>2</p> <p>0</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>3</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>4</p> <p>0</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>3</p> <p>2</p> <p>0</p> <p>4</p> <p>1</p> <p>4</p>	<p>k</p> <p>1</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>0</p> <p>2</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>3</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>4</p> <p>0</p> <p>3</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>1</p> <p>4</p> <p>1</p> <p>1</p>	<p>l</p> <p>2</p> <p>4</p> <p>0</p> <p>6</p> <p>3</p> <p>2</p> <p>4</p> <p>6</p> <p>1</p> <p>8</p> <p>4</p> <p>0</p> <p>5</p> <p>8</p> <p>10</p> <p>7</p> <p>0</p> <p>3</p> <p>2</p> <p>1</p> <p>2</p> <p>10</p> <p>12</p> <p>4</p> <p>6</p> <p>2</p> <p>10</p> <p>4</p> <p>2</p> <p>9</p> <p>4</p> <p>14</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>3</p>
<p>Lattice : Rhombohedral</p> <p>S.G. : R-3c (167)</p> <p>a = 4.75900</p> <p>c = 12.99100</p> <p>Z = 6</p>		<p>Mol. weight = 101.96</p> <p>Volume [CD] = 254.80</p> <p>Dx = 3.987</p> <p>Dm = 3.850</p>				
<p>Deleted and rejected by: Deleted by Post Parcel of August 8, 1961.</p> <p>Analysis: Analysis (wt.%): Al₂O₃ 99.72, Na₂O 0.04, SiO₂ 0.05, Fe₂O₃ 0.04, TiO₂ 0.002, H₂O 0.15.</p> <p>General comments: Particle size 2-3 micron.</p> <p>General comments: Sample temperature 27-30 C.</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Langston, R., Private Communication</p>						
<p>Radiation : CuKα</p> <p>Lambda : 1.54180</p> <p>SS/FOM : F30= 15(0.0500,40)</p>		<p>Filter : Beta</p> <p>d-θp : Diffractometer</p>				