

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOAND OULHADJE-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de chimie

Mémoire de fin d'étude
Présenté par :
Hadj-kaddour Chahinaz

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :

Filière : CHIMIE
Spécialité : Chimie des matériaux

Thème

Elaboration et caractérisation des matériaux oxydation de cuivre pur

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

M.IGGU Kahina (MCA)	UNIV Bouira	Présidente
M.HALEM Zohra (MCA)	UNIV Bouira	Encadreur
M.ZAABAR Aida (MCA)	UNIV Bouira	Examinatrice

Année Universitaire 2023/2024

Remerciements

Avant tout, je remerce « Dieu », le tout puissant et miséricordieux pour la volonté et la patience qu'il m'a attribuée.

Qu'il soit loué pour l'aide qu'il m'a fournie à fin d'achever mes études et pour m'avoir guidé dans le droit chemin dans ma vie

Je tiens à exprimer mes vifs

Remerciements à :

Mon encadreur « **HALEM ZOHRA** », de m'avoir aidé à réaliser le travail demandé dans ce projet de fin d'étude

Tous les membres du jury d'avoir participé à la commission des examinateurs en vue d'une évaluation prompte à sa juste valeur

Tous ceux qui ont contribué de loin ou près à la réalisation de ce travail

Dédicace

Louange à Dieu, avec amour et merci pour le début et la fin, je dédie ce succès d'abord à moi-même, puis à tous ceux qui ont travaillé avec moi pour mener à bien ce voyage.

À celui dont je porte le nom avec fierté et qui éclaire mon chemin pour réaliser mon rêve, à mon soutien, ma force et mon refuge après Dieu, à ma joie éternelle

« **Mon père** », que Dieu te bénisse pour nous.

À ceux dont les prières incluent toujours mon nom, le grand être humain et mon modèle de vie,

« **Ma chère mère** », que Dieu prolonge sa vie.

À qui y a-t-il aide et soutien, à mon ombre ferme qui ne tend pas vers la prunelle de mes yeux, mes frères et sœurs,

« **Chaima. Fatoum, Yaakoub. Zakaria. Rayan** »

Aux petits anges, mes très chers,

« **Anaïs et Yacin** », que Dieu prolonge leur vie

A mon âme sœur, ma compagne, et ma joie, ma deuxième sœur, « **Khouloud** »

À la bien-aimée de mon cœur et à la joie de mon cœur, une sœur que Dieu m'a donnée **Houda**

À tous ceux qui m'ont encouragé à persévérer et à achever le voyage et qui m'ont soutenu, que ce soit en paroles ou en actes, mes amies

« **Lamia .Yassmine. Wardia. Khadija. Aicha. Fareial .Rehab. Amira .Nadia** »

Je dédie le fruit de ma réussite à toute la famille de « **Hadj- Kaddour** » et « **Boucceta** », chacun en son nom et chacun à sa place, et à tous ceux qui ont été une aide et un soutien sur ce chemin. Le chemin n'a pas été court, mais avec ma volonté. et par la grâce de Dieu je l'ai fait.

Liste des figures

➤ Figure 1. Mécanisme de croissance de la couche d'oxyde	8
➤ Figure 2. Les lois cinétiques d'oxydation.....	10
➤ Figure3 : Structure cristallographique du CuO	12
➤ Figure 4 : Structure cristallographique du Cu ₂ O.	13
➤ Figure 5 : Schéma de principe de diffraction des rayons X.....	24
➤ Figure 6 : Spectre de DRX de la poudre de cuivre pur.	25
➤ Figure 7 : Schéma de principe de fonctionnement de la microscopie optique	26
➤ Figure 8 : Micrographie optique du cuivre pur fritté à 800°C	27
➤ Figure 9 : Schéma du four de traitement thermique	28
➤ Figure 10 : Microscopie optique de cuivre pur à 900°C.....	29
➤ Figure 11 : Microscopie optique de cuivre pur à 900°C.....	29
➤ Figure 12: Microscopie optique de cuivre pur à 800°C	30
➤ Figure 13 : Diagramme de D.R X du cuivre pur fritté à 800 et 900 °C.	30
➤ Figure 14. Courbe cinétique de frittage du cuivre pur à T = 900°C.....	32
➤ Figure 15. Diagramme de D.R.X du cuivre pur fritté à T = 900°C.	33
➤ Figure 16. Microstructure du cuivre pur fritté à T = 900°C.....	34
➤ Figure 17 : Courbe d'oxydation isotherme du cuivre pur à T=800°C	41
➤ Figure 18 : Courbe d'oxydation isotherme du cuivre pur à T=900°C	42
➤ Figure 19 : Transformée relative du cuivre pur oxydé à (T=900°C)	43
➤ Figure 20 : Transformée relative du cuivre pur oxydé à (T=800°C.....	43

List des tableau

- **Tableau.1** Données cristallographiques du cuivre métallique..... 11
- **Tableau2:** quelques propriétés optiques de Cu_2O 13
- **Tableau 3:** quelques propriétés électriques de Cu_2O 14
- **Tableau 4:** Les propriétés électrique de CuO 15
- **Tableau 5:**Propriétés physiques de CuO 16
- **Tableau 6 :** Caractéristiques de la poudre de cuivre pur données par Merck
.....19
- **Tableau7:** Caractéristiques physico-chimiques du Cu pur..... 22
- **Tableau 8 :** Caractéristiques de la poudre de cuivre pur donnée par Merck
.....23
- **Tableau 9 :** Mécanismes de frittage du cuivre pur à $T = 900^\circ\text{C}$32
- **Tableau 10:** Gain de masse par unité de surface à $T=800^\circ\text{C}$ et après 24 heures..
.....36
- **Tableau11 :.** Gain de masse par unité de surface à $T=900^\circ\text{C}$ et après
24heures.....37
- **Tableau 12 :**Constantes des vitesses d u Metal oxydés..... 40

List des abréviations

- **BET**: Brunauer , Emmet et Taller
- **CFC** : Cubique à faces centrées
- **CuO** : Ténorite
- **Cu₄O₃** : Paramélaconite
- **CuO₂** : Cuprite
- **DRX**: Diffraction des rayons x
- **E_a**: énergie d'activation
- ΔG^0 : Enthalpie libre
- ΔS^0 : Entropie
- Δ : Coefficient de recouvrement
- λ : longueur d'onde du faisceau incident
- **M_{ox}** : masse de l'oxyde formé par unité de surface en un temps t
- **MO**: Microscopie Optique
- **n** : nombre entier appelé ordre de la réflexion
- **θ** : angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire.
- **R** : constante des gaz parfaits

Sommaire

CHAPITRE I :	1
INTRODUCTION	1
Partie Bibliographie	3
I- OXYDATION	4
II-4-Les propriétés	13
II-5-Application de CuO :	17
II-6- Frittage	18
I-Matériaux :	19
I-1- Le cuivre	19
<i>II-TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES</i>	20
<i>II-1- PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS</i>	20
<i>α- Mise en forme des échantillons</i>	20
III-Techniques de caractérisation	20
III- 1 -Diffraction des rayons X (DRX)	20
III-2-. Mesure de densité	20
III- 3 Mesure de la taille des grains	21
III-4- Observations microscopiques	21
III-4-1- Microscope optique (MO)	21
CHAPITRE III :	22
CARACTERISATION DE LA POUDRE DE CUIVER PUR	22
5- Discussion et conclusion	31
7- Mécanismes de frittage	31

II- CARACTERISATION DES FRITTES	33
III- DISCUSSION ET CONCLUSION	34
I-RESULTATS	36
ChapitreIV	36
OXYDATION DE CUIVRE PUR	36
II-Characterisation de Cu oxydés	37
III-Characterisation des produits formés	38
III-EXPOITATION CINETIQUE	40
IV-Calcul des énergies d'activation	44
V-DISCUSSION et conclusion	45
ANNEXES	49
<i>Annexe 1</i>	49
Organigramme d'élaboration des frittés de cuivre pur.....	49
M É T H O D E BET	50
Référence Bibliographie	47

CHAPITRE I : INTRODUCTION

L'élaboration et la caractérisation des matériaux sont des domaines fondamentaux de la science des matériaux, qui visent à développer, comprendre et améliorer les matériaux pour diverse application technologique et industrielle.

Cette dernière implique la conception et la production des matériaux avec des propriétés spécifiques, qu'on peut utiliser dans diverses techniques de synthèse et de traitement. Cela rentre dans la fusion, le moulage et la solidification.

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 pour différents secteurs industriels, permet de fabriquer des pièces à porosité contrôlée, fine et uniforme et 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.

Dans notre travail nous avons, élaborer, caractériser et oxyder notre échantillon de Cuivre pur a plusieurs températures qui sont regroupés dans 05 chapitres :

- Chapitre I : Introduction
- Chapitre II : Matière Première et Techniques Expérimentales
- Chapitre III : Caractérisation de la poudre de cuivre pur par :
 - ✓ Diffraction des rayons X (DRX)
 - ✓ Mesure de la Microscopie- Optique(MO)
 - ✓ Mesure de la surface spécifique (S) - (BET)
- Chapitre IV-Oxydation du cuivre pur

- ✓ Courbes d'oxydation isotherme ($T=900^{\circ}\text{C}$)
- ✓ DRX des frittés de cuivre pur oxydé
- ✓ Observation en surface (Microscopie- Optique)
- ✓ Observation des coupes transversales (Microscopie-Optique)
- ✓ Energie d'activation
- ✓ Etude cinétique
- Chapitre V-Interprétation et discussion des résultats
- ✓ Conclusion générale
- ✓ Références bibliographiques

Partie Bibliographie

I- OXYDATION

I-1-L'oxydation du métal :

Les métaux réagissent à l'air et l'eau. Ainsi le fer rouille. Le cuivre se recouvre de vert. Cette réaction chimique s'appelle l'oxydation du métal. Selon la nature chimique du métal, la manifestation de la corrosion n'est pas la même. En effet, le fer se recouvre de rouille, qui met en péril son intégrité. Alors que le cuivre, le zinc et l'aluminium se recouvrent d'une couche protectrice d'oxydes de couleur différente selon le métal. Quant à l'or et au platine, ils subissent peu l'oxydation. Pour protéger vos objets métalliques de la corrosion, il existe différentes solutions, notamment l'application d'une peinture spécifique.

I-2-Qu'est-ce que le métal?

En chimie, le métal est un corps simple ou un alliage dur, opaque, brillant, conducteur électrique et thermique. C'est un élément malléable que l'on peut étirer, étendre sans qu'il se brise.

Il existe plusieurs types de métaux :

- ✓ les métaux précieux et non précieux.
- ✓ Les seconds sont classés en métaux ferreux (fer, acier...)
- ✓ métaux non ferreux (zinc, aluminium, plomb...).

Une des propriétés du métal est qu'il réagit à l'oxygène de l'air et de l'eau. Selon la nature du métal, il subit cette oxydation de manière différente.

I-3-Qu'est-ce que l'oxydation du métal?

Au contact de l'air ou de l'eau, les métaux ont différentes réactions. De la rouille apparaît sur les matériaux en fer. Les objets en cuivre deviennent verts. Pour comprendre ce processus d'oxydation du métal, il faut rappeler la composition de l'air. Celui-ci est composé principalement de di azote, de dioxygène (oxygène), de dioxyde de carbone ainsi que de l'eau sous forme de vapeur, dont la teneur dépend de la région.

L'eau comme l'air contiennent de l'oxygène. Une réaction chimique dont le réactif est le dioxygène s'appelle une oxydation. Lorsqu'il y a contact entre l'oxygène et le métal, il s'agit d'oxydes métalliques. Selon la nature du métal, la réaction chimique diffère. Ainsi, au contact de l'oxygène, le fer ne réagira pas de la même façon que le zinc ou le cuivre. Une des conséquences est l'apparition de la corrosion et de la rouille. Par ailleurs, les métaux précieux tels que l'or et le platine sont peu réactifs à l'oxydation. L'or pur est un métal non oxydable qui ne rouille pas au fil des années. Ce n'est pas le cas de l'argent qui s'oxyde au contact du dioxygène de l'air. Le métal noircit en se recouvrant d'une couche d'oxyde d'argent, ce qui stoppe la corrosion.

I-4-L'oxydation de cuivre :

Le cuivre est recouvert d'une couche d'oxyde de cuivre de couleur verdâtre qu'on nomme vert-de-gris. Cette couche verte est imperméable et protège le métal de l'air. La corrosion reste à la surface, seul l'aspect extérieur du cuivre change.

I-5-Le cuivre et ses alliages

Le cuivre (symbole Cu) est l'élément chimique de numéro atomique 29. Ce métal lourd et très malléable, de couleur rouge dorée, est l'un des seuls métaux non-ferreux à exister à l'état natif. Le cuivre appartient à la même famille que l'or et l'argent, et constitue, comme ces derniers, un excellent conducteur de chaleur et d'électricité. Il est principalement utilisé pour la fabrication de fils et câbles électriques. Le cuivre entre également dans la composition de nombreux alliages :

- Le **bronze** : alliage cuivre-étain contenant au moins 60 % de cuivre.
- Le **laiton** : alliage composé majoritairement de cuivre (entre 60 et 90 %) et de zinc.
- Le **cupronickel** : alliage à base de cuivre avec 10 à 30 % de nickel.

Le cuivre et ses alliages possèdent une bonne résistance à la corrosion. Contrairement au fer, ces matériaux ne rouillent pas, mais se couvrent d'une couche d'oxyde protectrice appelée vert-de-gris. Ce dépôt est responsable de la couleur verte des statues en bronze ou des toitures en cuivre.

I-6- Introduction à la corrosion sèche

La corrosion sèche correspond à la mise en contact d'un métal avec une atmosphère agressive (présence de substance oxydante rendue réactive par la température). La dégradation du matériau se traduit par la formation d'un produit de réaction adhérent au métal ou non. Cela aboutit inmanquablement à la perte d'intégrité du système. En d'autres termes, les propriétés du métal sont affectées et la fonctionnalité première de la structure peut se trouver altérée. Ce phénomène prendra d'autant plus d'importance que la température est élevée. Pour cette raison ce domaine de la corrosion est appelé généralement corrosion à haute température.

I-7- Thermodynamique de la corrosion sèche

Dans le cadre de la corrosion à haute température, on cherche à connaître les caractéristiques de l'équilibre mettant en jeu un métal, un corps pur élémentaire gazeux et un solide formé. Cependant, la stabilité thermodynamique des oxydes peut être déterminée à partir de l'enthalpie libre standard de la réaction d'oxydation. Cette énergie rend compte de l'affinité chimique du métal considéré avec l'oxygène à température constante et pression constante. Quand un métal s'oxyde l'enthalpie libre G de la réaction change et sa variation correspond au travail fourni ou absorbé. La variation de cette énergie constitue la force motrice de la réaction. Pour que la réaction d'oxydation se produise, il faut une diminution de l'enthalpie libre (ΔG^0). Dans les conditions standard et presque pour tous les métaux cette variation d'enthalpie libre (ΔG^0) est donc négative. Elle est liée à l'enthalpie de la réaction (ΔH^0) ainsi qu'à la variation d'entropie (ΔS^0) et la température (T) par : $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$. Cette variation d'enthalpie libre montre que l'oxydation est une réaction activée thermodynamiquement. Quant à l'enthalpie de formation de l'oxyde (ΔH^0), étant très proche de l'énergie libre de la réaction, elle est conventionnellement utilisée pour caractériser l'affinité des métaux avec l'oxygène. Cette affinité est d'autant plus importante que (ΔH^0) est plus négative ($A_{Ni} = - 479,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A_{Al} = - 1080 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Parmi les diagrammes couramment utilisés dans la corrosion sèche est le diagramme d'Ellingham qui permet de comparer la stabilité thermodynamique des oxydes grâce à leur position dans ce diagramme. Les données thermodynamiques permettent de prévoir la possibilité d'apparition des multicouches chacune correspondant à une phase existant à la

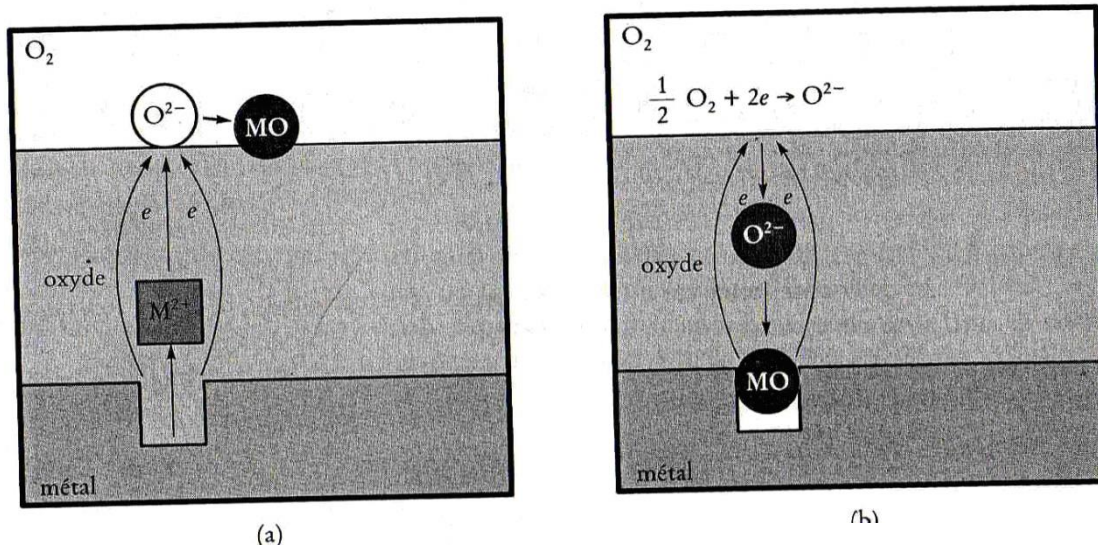
température considérée, bien que, la formation de ces couches puisse être thermodynamique stable mais leur existence dépend des vitesses de transfert atomiques aux travers de ces couches et aux interfaces

I-8- La croissance des couches d'oxydes

L'oxydation d'un métal est produite par une réaction chimique d'interface pouvant se dérouler à l'interface externe ou interne. Cette réaction chimique nécessite l'apport de réactifs par transport de matière à travers la couche formée. L'ensemble des phénomènes d'oxydation est décrit selon les modes suivants :

- apport de l'oxygène à la surface du métal
- adsorption de l'oxygène et formation des îlots d'oxydes
- croissance latérale des îlots d'oxyde : les atomes d'oxygènes adsorbés possèdent une grande affinité pour les électrons de valence du métal et forment des liaisons partiellement ioniques avec celui-ci. Ils acquièrent ainsi une charge négative et se repoussent mutuellement. Ce phénomène conduit à la formation d'un germe d'oxyde épais d'une seule couche moléculaire. La formation d'un germe stable nécessite donc plusieurs échanges de places. La croissance latérale des germes, puis leur coalescence, aboutit à la formation d'une couche d'oxyde (recouvrement complet de la surface du métal par un film d'oxyde)
- croissance du film d'oxyde en épaisseur : lorsque la couche est adhérente et compacte, l'oxyde isole maintenant le métal de l'atmosphère. Les atomes d'oxygène s'adsorbent donc sur l'oxyde, on peut envisager deux mécanismes de croissance :
 - a) l'oxygène adsorbé sur l'oxyde se dissocie, passe en solution dans l'oxyde, diffuse vers l'interface métal/oxyde, et se combine à cette interface avec les atomes de métal. La création d'oxyde se fait donc à l'interface métal/oxyde, on parle de «croissance vers l'intérieur» ou croissance anionique
 - b)- le métal à l'interface métal/oxyde passe en solution dans l'oxyde, diffuse vers l'interface oxyde/gaz, et se combine à cette interface avec l'oxygène adsorbé. La création d'oxyde se fait donc à l'interface oxyde/gaz, on parle de «croissance vers l'extérieur» ou croissance cationique
 - c)- on peut aussi avoir une combinaison des deux, avec l'oxyde qui se forme au milieu de la couche d'oxyde.

Le transport de matière entre l'interface oxyde/gaz (interface externe) ou se réduit l'oxygène et l'interface métal/oxyde (interface interne ou se produit l'oxydation de métal) nécessite alors le mouvement coopératif de défauts ponctuels(lacune ou interstitiels et les défaut électronique (électron et trous). Les réactions d'interfaces constituent les étapes élémentaires de la création et de consommation de ces défauts (Figure 1).



a)- diffusion des ions métalliques (cation) et des électrons vers l'interface oxyde/gaz

b)- diffusion des ions oxygène (anion) vers l'interface métal/oxyde.

Figure 1. Mécanisme de croissance de la couche d'oxyde

Le processus d'absorption et le processus de germination sont tous les deux compliqués. Les atomes qui se créent lorsque les molécules d'oxygène qui atteignent la surface du métal se dissocient, peuvent devenir fortement chimisorbés. Les atomes prennent souvent des positions où ils peuvent réagir avec le plus grand nombre de voisins proches. C'est pourquoi certaines faces cristallographiques absorbent plus que d'autres, se sont des plans d'indice faibles et les surfaces adoptent des configurations qui favorisent le processus. Ces faces sont alors stries ou à facettes.

I-9- Lois cinétiques

La détermination de la cinétique d'oxydation d'un matériau revient à définir la loi réagissant sa variation de masse ou bien l'épaisseur d'oxyde formée lors de l'oxydation et donc la croissance de la couche d'oxyde formée à sa surface réactive. La connaissance de cette loi permet de visualiser l'avancement dans le temps de la corrosion et de quantifier cette évolution. La cinétique de l'oxydation est régie par une loi générale de la forme :

$$m_{ox} = f(t) \text{ ou } Y = f(t) \dots\dots\dots 1$$

Avec : m_{ox} = masse de l'oxyde formé par unité de surface en un temps t

Y = représente l'épaisseur de la couche d'oxyde formée

Ces diverses lois sont les suivantes :

a)- *Couche épaisse* : deux types de lois fondamentales sont observés :

* loi linéaire : $Y = KT \dots\dots\dots 2$

* loi parabolique : $Y^2 = KT \dots\dots\dots 3$

Elles correspondent en gros aux cas où la couche de corrosion est poreuse ou compacte.

b)- *Couche mince* : on retrouve dans ce cas les régimes linéaires et paraboliques, mais il apparaît aussi des d'autres régimes :

* régime cubique : $Y^3 = KT$ (rare).....4

* régime logarithmique : $Y = a \cdot \ln(Kt + 1)$ (fréquent).....5

* régime antilogarithmique : $Y = \frac{1}{a - b \ln t}$ (assez fréquent).....6

Les courbes cinétiques correspondant à ces différents régimes sont représentées sur la figure 2.

La couche d'oxyde formée peut être compacte et poreuse. Le critère de Pilling et Bedworth permet de prévoir la compacité et la porosité de la couche d'oxyde selon la valeur du coefficient d'expansion ou de recouvrement (Δ).

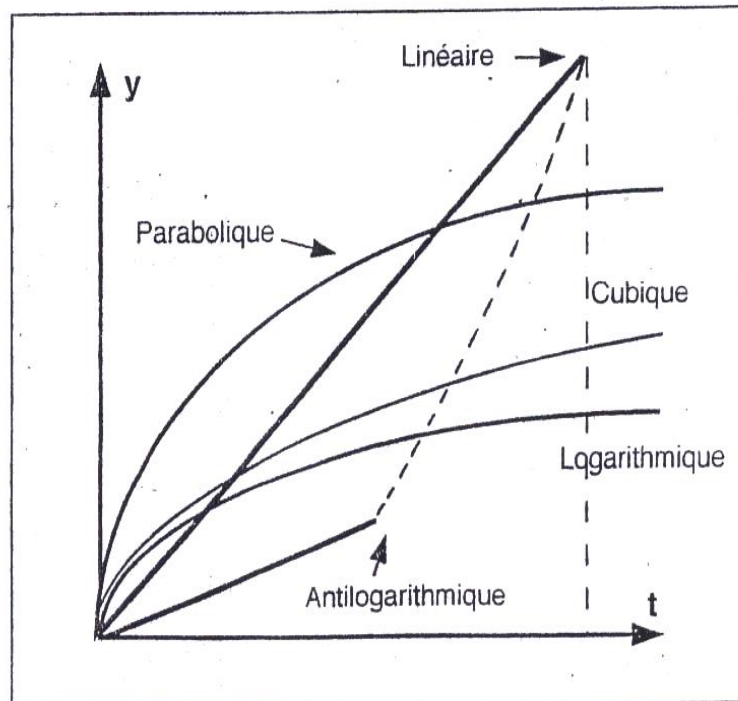


Figure 2. Les lois cinétiques d'oxydation.

$$\Delta = \frac{\text{Volume molaire équivalent du solide produit } V_{m2}}{\text{Volume molaire équivalent du solide initial } V_{m1}} = \dots$$

- si $\Delta \geq 1$: la couche formée est recouvrant et compacte, citons le cas des métaux appartenant à la triade VIII (Fe, Ni)
- si $\Delta \leq 1$: la couche formée est sous tension et aura tendance à se fissurer (couche poreuse). C'est ce qui se produit pour les métaux alcalins et alcalino-terreux.

Les valeurs des coefficients d'expansion volumique des oxydes NiO ET Al_2O_3 sont respectivement 1,65 et 1,28.

La cinétique de l'oxydation dépend en premier lieu de la température à laquelle celle-ci se produit; en effet, la constante de vitesse (k) varie en fonction de la température (T) selon

la loi d'Arrhénius :
$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

* avec : Q = énergie d'activation et R = constante des gaz parfaits

Plus la température est élevée, plus la vitesse d'oxydation est grande. Si l'on porte $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ à différentes températures on obtient une droite dont la pente permet de déterminer l'énergie d'activation Q .

II. Généralités sur le cuivre et ses oxydes

II-1- Le cuivre

Le cuivre est un élément métallique de couleur rouge brun, de symbole Cu et de numéro atomique 29. Le cuivre pur est très malléable et ductile, c'est un excellent conducteur d'électricité. Il présente également une bonne conductivité thermique; sa densité est de 8.9 et sa structure cristalline est cubique à face centrée (cfc). Le cuivre est un métal de transition du groupe IB c

Le cuivre cristallise dans une structure cubique à faces centrées appartenant au groupe d'espace Fm3m. (1)

Métal	Cu
Groupe d'espace	Fm3m
Paramètre de maille (Å)	a=3.615000
Volume (Å ³)	47.24
Masse volumique (g.cm ⁻³)	63.54
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	8.935
Z (coordination)	4

Tableau.1 Données cristallographiques du cuivre métallique

II-2- Les types de l'oxyde de cuivre

II-2-1- Ténorite 'CuO'

L'oxyde de cuivre (CuO) est un composé noir de couleur avec une légère transparence. C'est un candidat prometteur pour de nombreuses applications en raison de l'abondance de ses composants dans la nature, à faible coût Production, bonne stabilité thermique et propriétés électrochimiques (2) Cette propriété lui a permis d'être un excellent semi-conducteur de type 'p' utilisé dans de nombreuses applications telles que les catalyseurs, cellules solaires, capteurs, batteries, appareils de mesure de champ, .. (3)

II-2-2 -La paramélaconite Cu_4O_3

La paramélaconite présente une structure intermédiaire entre la cuprite Cu_2O et la ténorite CuO. Elle peut se décrire comme une structure d'oxyde de cuivre (II) déficitaire en oxygène. Les oxygènes déficitaires étant compensés par l'apparition d'ions cuivreux en lieu et place de certains ions cuivriques (4) .

II-2-3-La Cuprite Cu_2O

La cuprite (ou l'oxyde cuivreux) est le matériau le plus ancien de l'électronique des semi-conducteurs. Il a été l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales, jusqu'à présent ses structures électroniques et atomiques continuent à surprendre les chercheurs (5)

Structure cristallographique

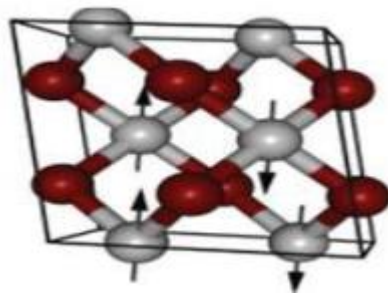


Figure3 : Structure cristallographique du CuO. en gris atomes cuivre .en rouge atomes d'oxygène (6)

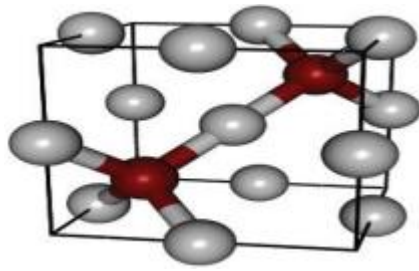


Figure 4 :Structure cristallographique du Cu₂O. en gris atomes cuivre .en rouge atomes d'oxygène (6)

II-4-Les propriétés

II-4-1-Propriétés optiques de Cu₂O

CuO est un semi-conducteur à gap direct, naturellement de type p. Ses propriétés (tableau v6) de conversion photoélectrique sont suffisamment élevées pour permettre son utilisation dans la fabrication de cellules solaires avec une efficacité maximale théorique possible de 13% (7), le Tableau regroupe quelques propriétés optiques de Cu₂O

Transmittance dans le visible (%)	42% - 51%
Indice de réfraction	2.41 -2.62
Coefficient d'absorption (cm ⁻¹)	102-106
Gap optique (eV)	2.1-2

Tableau2: quelques propriétés optiques de Cu₂O (8,9, 10, 11, 12,13)

II-4-2- Propriétés électriques de Cu₂O

A cause de l'importance d'oxyde cuivreux, ses propriétés électriques ont fait l'objet de nombreuses enquêtes. La conductivité a mesurée dans la plage de température de conductivité externe. Brattain résume les barres de données, ils ont montre que la conductivité augmente en fonction de la température, due à l'augmentation de la concentration des trous dans le Cu₂O (14). en utilisant l'effet Hall, et l'étude a révélé une augmentation significative de la

conductivité et de la mobilité des nano cristaux de cet oxyde après recuit (15). Le tableau 3 résume quelques propriétés électriques de Cu₂O.

Propriétés	Cu ₂ O
Nature de la bande interdite	direct
Constante diélectrique relative	7.5
Masse effective d'électron	0.98m _e
Masse effective du trou	P
Type de conductivité	0.58m _e
Conductivité électrique ((Lem))	10 ⁻³ a 10 ⁻²

Tableau 3: quelques propriétés électriques de Cu₂O (16.17)

II-4-3- Propriétés physiques

L'oxyde cuivreux Cu₂O est un solide rougeâtre avec une densité de 6,10 g/cm³. Il a un point de fusion de 1235° C et ne se dissout pas dans l'eau. Cu₂O est un semi-conducteur de type p. Ce mode de conduction a été attribué à la présence, à température ambiante, de lacunes de cuivre. Il a une bande d'énergie interdite directe de ~ 2,1 eV. Il présente des propriétés intéressantes comme une riche structure excitoniques, qui permet l'observation d'une série bien définie de caractéristiques excitoniques dans le spectre d'absorption et de photoluminescence de Cu₂O (18).

II-4-4- Propriétés optiques CuO

La région d'absorption est dominée par le seuil d'absorption, qui est défini par la bande interdite des matériaux. Par rapport au CuO massif, la bande interdite de nanostructures de CuO est déplacé vers le bleu, avec des valeurs rapportées allant de 1,2 à 2,1 eV (19). D'autre part, les chercheurs ont également rapporté une bande interdite plus grande allant jusqu'à 4,13

eV pour des points quantiques de 10 nm (20). 3,02 eV pour des réseaux bien alignés de nano plaquettes de CuO (21)

II-4-5- Propriétés électriques

L'oxyde de cuivre CuO est également un semi-conducteur de type p avec un band- gap E_{gph} Compris entre 1.2 et 1.4 eV. CuO montre généralement un faible Conductivité. De grandes variations dans les valeurs de résistivité ont été reportées ainsi qu'une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration de 1 à 10^7 W.cm. Les films préparés par pulvérisation ou PECVD montrent de faibles résistivités, 10W.cm et 0.5" W.cm respectivement, qui ont été attribuées soit à une non-stœchiométrie, soit à une conduction aux joints de grains. L'évolution de la conductivité avec la température montre cependant un comportement original pouvant être utilisé en tant que composant clé pour les verres semi-conducteurs ou bien encore les capteurs de gaz à base de semi-conducteurs Les possibles raisons de ce comportement sont : la faible quantité d'impureté dans le composé et sa stabilité en température dans une atmosphère à faible pression partielle d'oxygène. (22)

Méthode de préparation	Cristallinité	Type de conduction	Résistivité (ohm.cm)	Concentration de porteur (cm ³)
Frittage	Poly cristalline	Type p	16	4×10^8
Pulvérisation	Poly cristalline	Type p	10^{-2} _10	
Frittage	Poly cristalline	Type p	2400 à 300k	
CVT	Monocristal	Type p	2×10^3	
CVT	Monocristal	Type p	10^3	

Tableau 4: Les propriétés électrique de CuO (22).

II-4-6- Propriétés Physique:

L'Oxyde de cuivre pur CuO est un solide noir. Il est insoluble dans l'eau et est non dangereux, la vacance du CuO rend le semi-conducteur de type p (23)

Masse volumique	6,32 g cm ³
Masse molaire	79.55g mol
Paramètre maille a la température ambiante	Monoclinique a=4.68 Å, b = 3,42 Å. c = 5,12 Å, B =99,54°
Point de fusion	1599 K
Constante diélectrique relative	12.0
Masse d'un électron de la bande de conduction	0.16-0.46 m
Masse d'un trou de la bande de valence	0.54-3.7m
Longueur de la liaison Cu-O	1.95 Å
Longueur de la liaison O-O	2.62 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	12.5 × 10 Å
Capacité de chaleur spécifique (Cp)	17 J K ⁻¹ mol ⁻¹
Coefficient thermique d'expansion	2.90 Å
Conductivité thermique (k)	460+10 J kg ⁻¹ K ⁻¹

Tableau 5:Propriétés physiques de CuO (24)

II-5-Application de CuO :

II-5-1- Applications médical

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre ont attiré l'intention particulière en raison de leurs propriétés et applications multiples dans divers domaines, notamment en nano médecine et en sciences biomédicales (25) , et pourrait offrir des applications potentielles dans de nombreux autres domaines, par exemple, dans la détection de virus dans le corps humain (26) .

II-5-2- Application en catalyse:

Les nano catalyseurs à base de cuivre ont connu un grand intérêt pour une utilisation dans des applications synthétiques, le cuivre est un métal abondant sur terre avec une faible toxicité, conduisant à des matériaux catalytiques peu coûteux et respectueux de l'environnement (27) . Le CuO est l'un des catalyseurs les plus importants et les plus largement utilisé dans la catalyse. Les nanostructures CuO ont généralement une activité catalytique supérieure à celle de CuO massif à cause à sa surface spécifique (28) .

II-5-3-Matériaux de conversion pour les micros batteries au lithium:

Parmi ces matériaux de conversion on trouve l'oxyde de cuivre CuO, ce dernier possède une capacité volumique supérieure à $(100 \mu\text{Ah.cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1})$, qui est à égale $(QV_{\text{théo}}(\text{CuO}) = 426 \mu\text{Ah.cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1})$ et un potentiel de réduction voisin de 1,4V vs Lit/Li. Le CuO peut être employé tant qu'électrode positive au sein d'une micro batterie au Lithium et peut être envisagé pour une utilisation tant qu'électrode négative dans une micro batterie lithium-ion (Li-ion) (29) .

II-5-4- Cellules solaires

En tant que le CuO, est un semi-conducteur de type p dont l'énergie dans la bande interdite se situe dans la plage de 1,2-2,1 eV (30.31), il est largement étudiés pour les applications photovoltaïques en raison de son faible coût, absorbance solaire élevée, faible émissivité thermique, non toxicité et de simple procédé de fabrication. De plus, le CuO est un très prometteur solaire photovoltaïque en raison de son excellente stabilité, de ses bonnes propriétés électriques et la concentration de porteurs élevée en CuO (32.33)

II-6- Frittage

Cette opération a pour but d'obtenir à partir de poudres un solide plus ou moins dense sans passer par l'état liquide. Elle consiste à soumettre à un traitement thermique les particules, en général comprimées au préalable à température ambiante. Le frittage est une technique très utilisée pour la préparation de composés à point de fusion très élevé comme les oxydes réfractaires. Le frittage peut être effectué à partir de particules d'une seule espèce ou d'espèces différentes; l'une des espèces au moins est maintenue à l'état solide. (34)

CHAPITRE II :

MATIERES PREMIERES

ET

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous présentons dans ce chapitre la poudre métallique utilisée dans notre travail, les différentes techniques de caractérisation, ainsi que les techniques d'analyse thermique que nous avons été amenés à utiliser.

I-Matériaux :

La poudre métallique utilisée tout au long de notre étude est : le cuivre (Cu) qui est le matériau de base de ce travail

I-1- Le cuivre

La poudre de cuivre est commercialisée par la société Merck. La structure cristallographique du cuivre est cubique à faces centrées de paramètre de maille $a = 3,6150 \text{ \AA}$ et de densité théorique $8,950 \text{ g/cm}^3$ (Fiche JCPDS n°.04-0836) donnée en annexe 2. Les caractéristiques de la poudre données par le fournisseur sont regroupées dans le tableau 6.

Pureté (% massique)	99,70
Impuretés (% massique)	Ag = 0,002
	Pb = 0,005
	Sn = 0,001
	Sb = 0,001
	Fe = 0,005
	As = 0,0001

Tableau 6 : Caractéristiques de la poudre de cuivre pur données par Merck

II-TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II-1- PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons de cuivre pur (Cu) ont été élaborés selon l'organigramme décrit en annexe 3.

a- Mise en forme des échantillons

Le cuivre pur est mis en forme par compression uniaxiale dans une matrice en acier allié de forme cylindrique de 13 millimètres de diamètre. La presse utilisée est de marque Beckman pouvant atteindre 16 tonnes. La poudre a été comprimée sous une pression de 150 MPa.

III-Techniques de caractérisation

Pour caractériser la poudre de départ, plusieurs techniques ont été employées au cours de notre travail

III- 1 -Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet l'analyse des phases en présence dans la poudre. Les spectres sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre (Siemens D5000) à compteur linéaire, à anticathode de cuivre couplé à un monochromateur arrière filtrant la fluorescence et est assisté par un ordinateur. La recherche des phases présentes dans le composé s'effectue sur disque optique (CD-ROM) par micro informatique. A partir des distances inter réticulaires des indices (h k l) des différents plans de diffraction, le paramètre de maille cristalline est déterminé par un logiciel U- fit.

III-2-. Mesure de densité

Deux techniques de mesure ont été utilisées :

La densité apparente des pastilles en crue a été déterminée géométriquement à l'aide d'un palmer (annexe 4).

III- 3 Mesure de la taille des grains

La taille moyenne des grains des poudres a été déterminée par la méthode de la perméabilité, à l'aide d'un appareil Fischer Sub-Sieve-Sizer qui effectue des mesures de 0,2 à 50 micromètres. L'appareillage et la méthode sont décrits en annexe 5.

III-4- Observations microscopiques

La morphologie des poudres de départ a été observée respectivement à l'aide, d'un microscope optique (MO).

III-4-1- Microscope optique (MO)

Avant l'observation, le fritté est enrobé à froid dans une résine époxy. Le polissage est effectué à l'aide d'une polisseuse de type Struers-pedemax-2, équipée d'un disque tournant à deux vitesses (150 et 300 tours/minute). Le papier abrasif utilisé est à base de carbure de silicium (SiC) de numéros successifs (800, 1000, 1200 et 2400). L'étape finale de polissage est effectuée à l'aide d'un feutre imbibé par une suspension d'alumine de granulométrie 0.7 micromètre.

Afin de révéler les joints de grains, les faciès sont attaqués pendant quelques secondes à l'aide d'une solution chimique de composition suivante : (20 ml HCl à 37% + 10 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 100 ml H_2O distillée), puis observés au microscope optique de type Zeiss axioplan. Il est équipé également d'un dispositif de traitement d'images. Les grossissements sont compris entre 50 et 1000.

CHAPITRE III :

CARACTERISATION DE LA POUDRE DE CUIVER PUR

Ce chapitre a pour objet la caractérisation des poudres métalliques pures décuivre par diffraction des rayons X (DRX) pour la détermination des phases et par microscopie électronique à balayage (MEB) pour illustrer la forme des grains.

I- POUDRE METALLIQUE

La poudre métallique utilisée au cours de notre est le cuivre pur (Cu) qui est le matériau de base de ce travail. Ses propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau 1 suivant :

Matériau	Cuivre(Cu)
Numéroatomique (Z)	29
Masseatomique(g)	63,546
Structurecristalline(20°C)	cubique à faces centrées (CFC)
Massevolumiqueà20°C(g/cm ³)	8,96
diffusion(°C)	1083
Coefficient linéaire dilatation(10 ⁻⁶ .°C ⁻¹)	16,6
Rayon atomique(Å)	1,28

Tableau7: Caractéristiques physico-chimiques du Cu pur

1- Le cuivre

Le cuivre est un métal de couleur rouge-orangé avec une masse volumique de $8,96\text{g/cm}^3$. Il possède un point de fusion relativement bas, environ 1083°C . Le cuivre est un élément de transition qui fait partie du groupe (I-B) de la classification périodique des éléments. Il possède d'excellentes propriétés mécaniques telles que :

- une bonne ductilité,
- une haute conductivité thermique et électrique,
- et une résistance à la corrosion.

Le cuivre est également connu pour sa malléabilité, ce qui signifie qu'il peut être facilement façonné en différentes formes sans se rompre. Il cristallise dans une structure cristalline cubique à faces centrées (CFC), ce qui contribue à ses propriétés mécaniques remarquables. Le cuivre est largement utilisé dans divers domaines, notamment l'électronique, l'industrie électrique, la plomberie, et la fabrication de pièces métalliques.

Poudre Caractéristiques	Cu
Pureté (%massique)	99,70
Impuretés (%massique)	HNO ₃ = 0,02 Ag = 0,002 Pb = 0,005 Sn = 0,001 Fe = 0,005 Mn = 0,001 As = 0,0001 P = 0,001

Tableau 8 : Caractéristiques de la poudre de cuivre pur donnée par Merck

2-Diffraction des rayons X(DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X de nos échantillons est réalisée sur un diffractomètre. Cette analyse nous a permis d'identifier les phases formées après traitements thermiques et de suivre leur évolution.

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

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

1. La distance inter réticulaire d_{hkl} , est donnée par la relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Avec :

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

n : nombre entier appelé ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau incident.

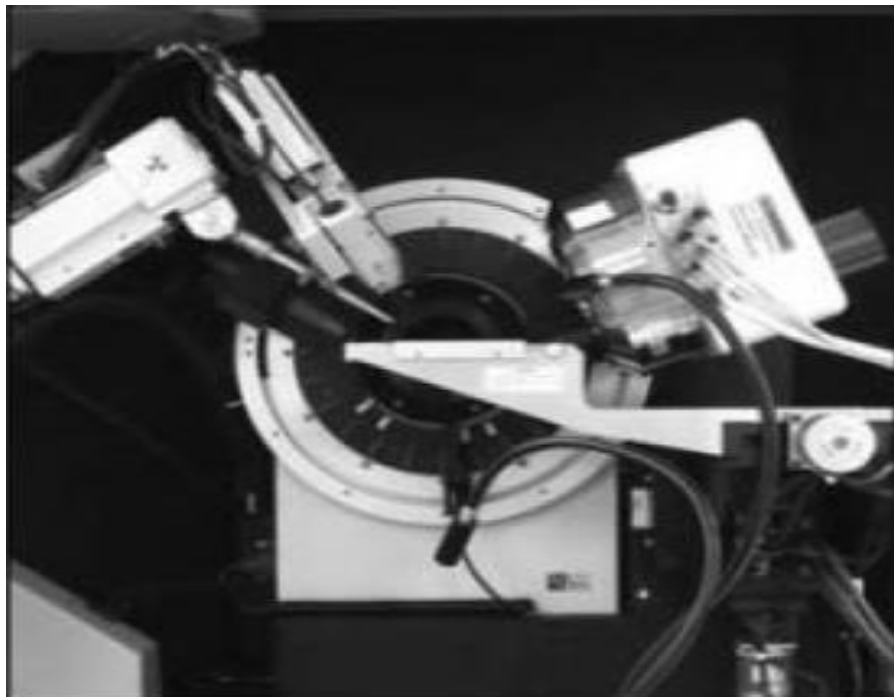


Figure 5 : Schéma de principe de diffraction des rayons X.

En effectuant la diffraction des rayons X sur cet échantillon, nous avons obtenu un spectre représentatif, comme illustré dans la (figure 1). Ce spectre révèle uniquement les raies caractéristiques du cuivre, ce qui confirme la présence exclusive de cette phase cristalline dans l'échantillon étudié. La structure cristallographique du cuivre dans cet échantillon est de type cubique, avec un paramètre de maille $a=3,615\text{\AA}$. Cette information a été obtenue en comparant les raies de diffraction observées dans le spectre avec la référence JCPDS n°04-0850 (annexe1), qui est une base de données de référence largement utilisée pour l'identification des phases cristallines.

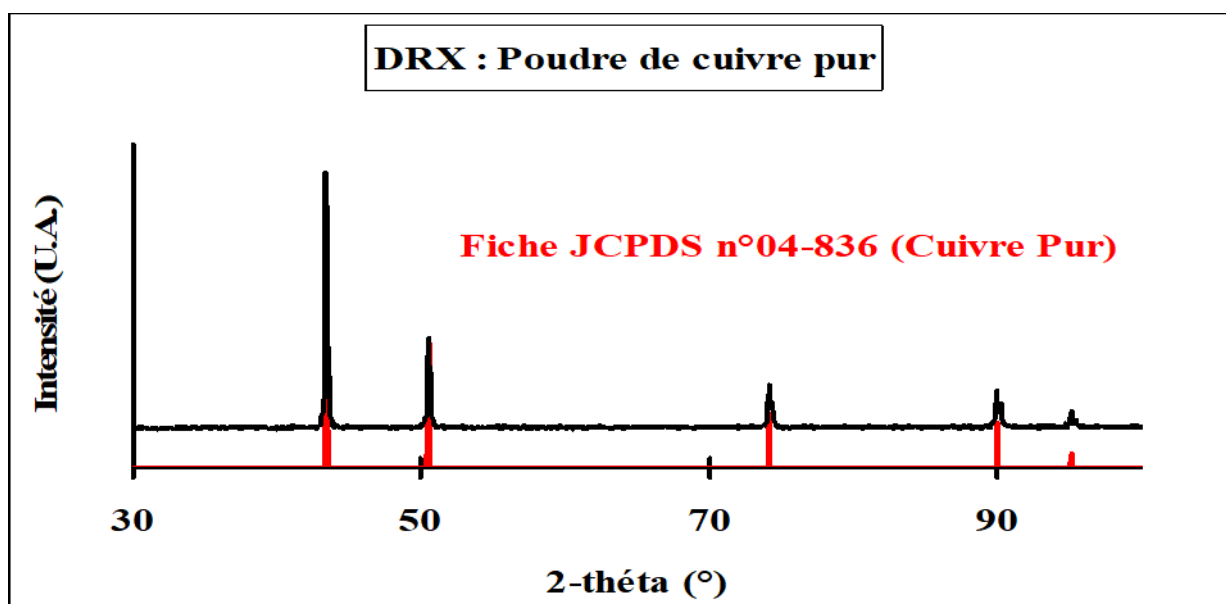


Figure 6 : Spectre de DRX de la poudre de cuivre pur.

3-Microscopie Optique (MO)

Pour la caractérisation microstructurale de nos échantillons, nous avons utilisé un microscope optique de type Carl-Zeiss équipé d'un dispositif de prises de vues permettant d'acquérir et enregistrer la micrographie observée. Ce microscope est équipé de quatre objectifs de grossissements compris entre 10 et 100.

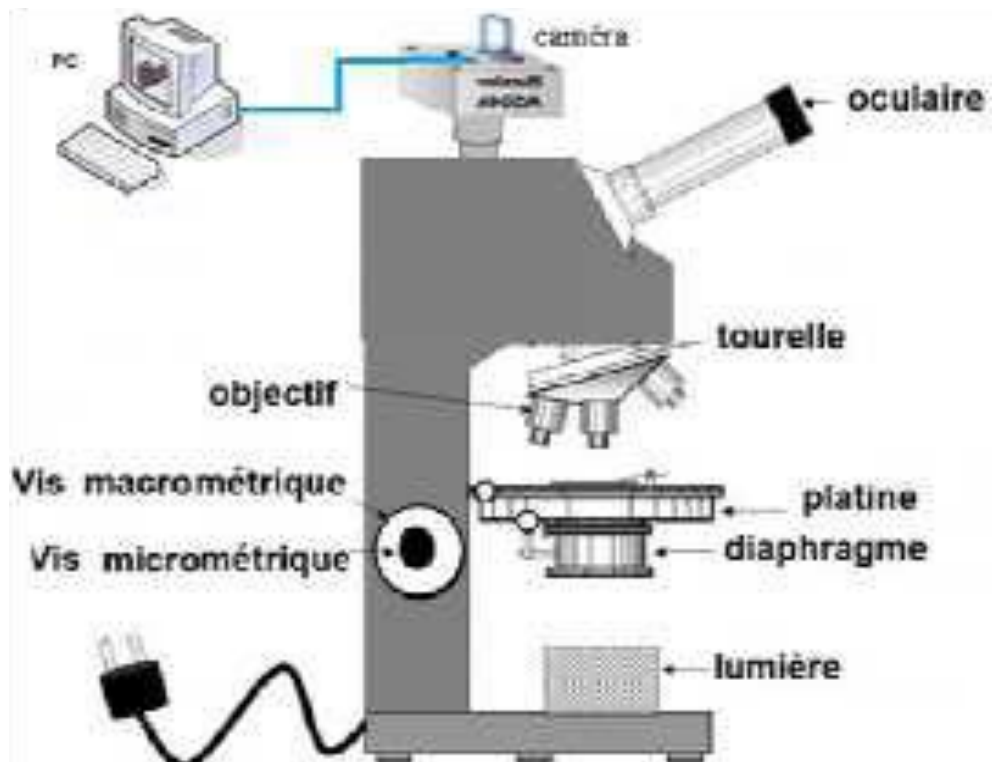


Figure 7 : Schéma de principe de fonctionnement de la microscopie optique.

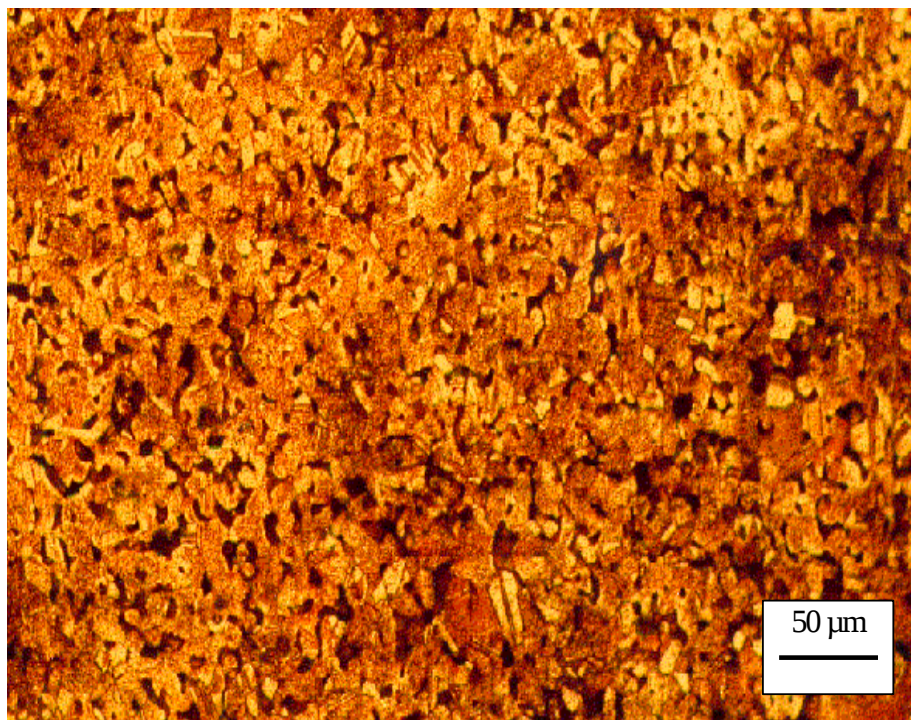


Figure 8 : Micrographie optique du cuivre pur fritté à 800°C

4-Surface spécifique (BET)

La méthode utilisée pour déterminer la surface spécifique des poudres de cuivre et de l'aluminium est celle de Brunauer, Emmet et Teller (BET) décrite en annexe [KHEDRA]

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

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

L'analyse par diffraction des rayons X (figure 13) des frittés de cuivre pur, révèle uniquement la présence des raies caractéristiques du cuivre pur de structure cristalline cubique. Le paramètre de maille mesuré est de $a = 3,61205 \pm 0,00125 \text{ \AA}$, qui semble en bon accord avec la littérature $a = 3,6150 \text{ \AA}$ (fiche JCPDS n°04-836) (annexe 2).

La densité relative des frittés de cuivre pur déterminée par la méthode hydrostatique est de l'ordre de 92%.

Les mesures de la microdureté Vickers faites sur la surface polie du fritté de cuivre pur est d'environ 39 ± 1 . Cette valeur est une moyenne statistique de dix valeurs.

L'examen par microscopie optique après polissage et attaque chimique de la surface du fritté de cuivre pur est donné sur la figure 9. L'observation a révélé l'existence de nombreux pores inter et intragranulaires de formes géométriques irrégulières. La microstructure semble en corrélation avec la valeur de la densité.

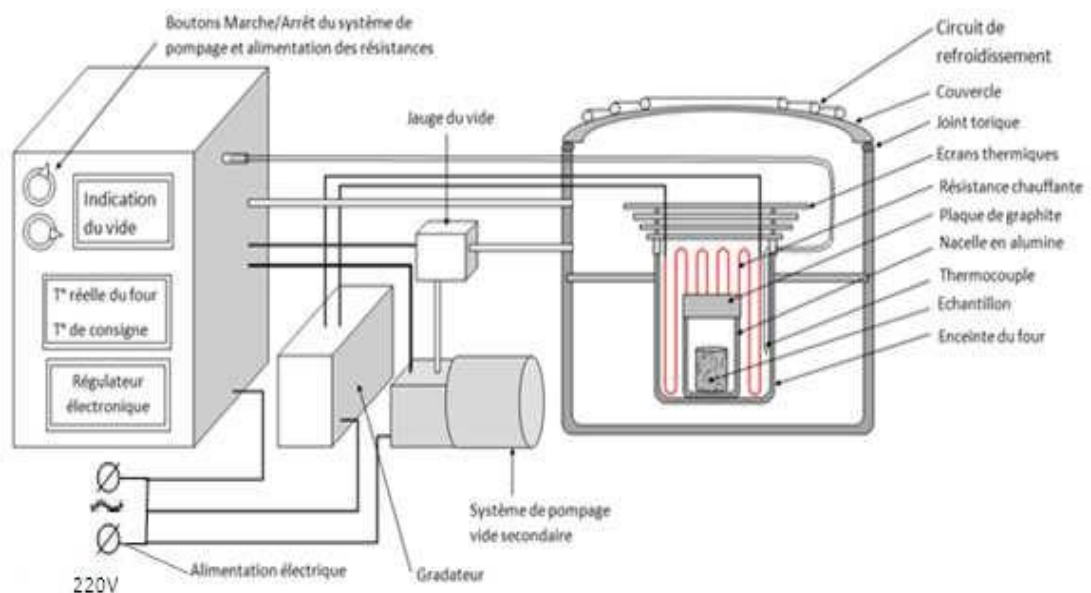


Figure 9 :Schéma du four de traitement thermique

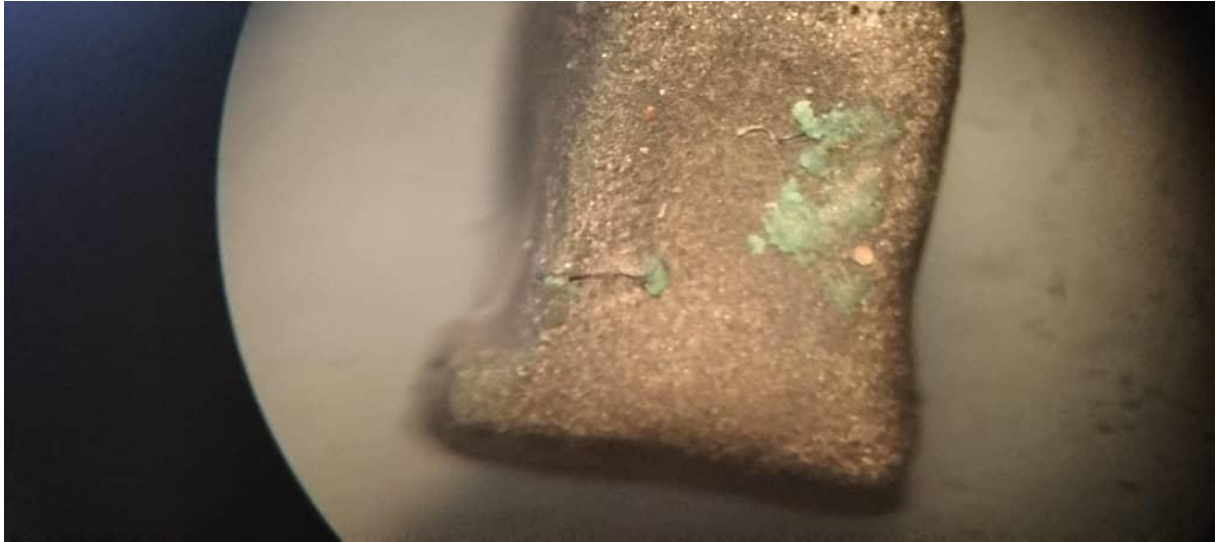


Figure 10 :Microscopie optique de cuivre pur à 900°C

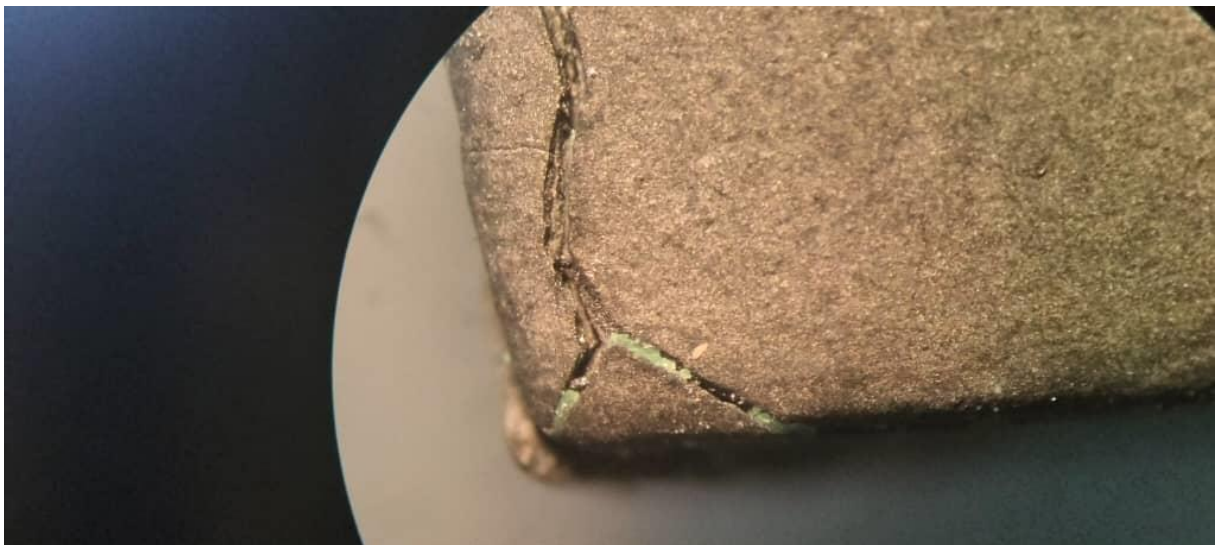


Figure 11 : Microscopie optique de cuivre pur à 900°C

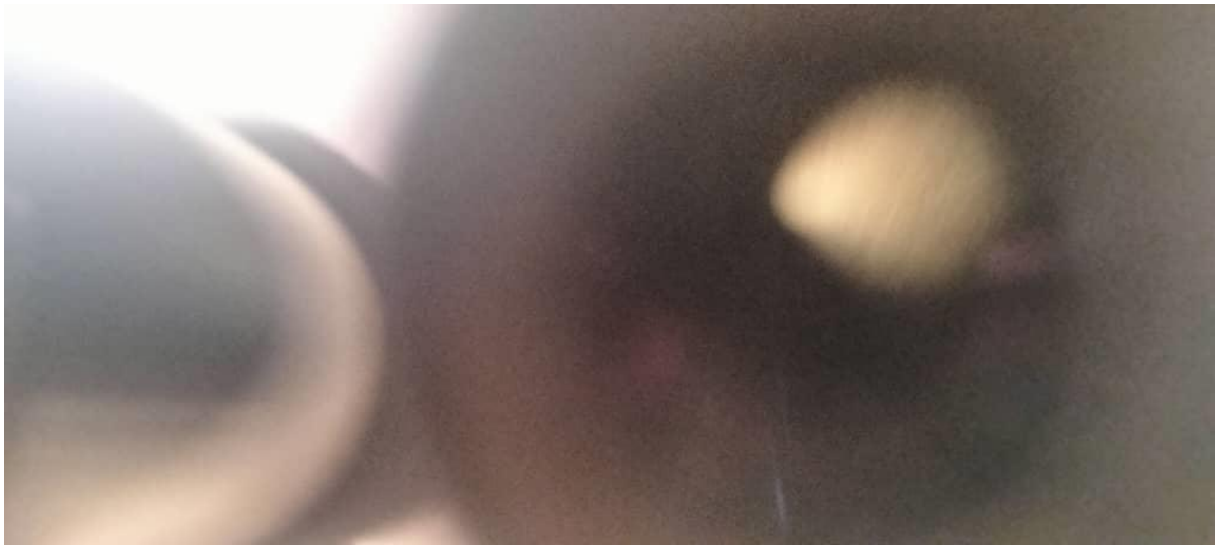


Figure 12: Microscopie optique de cuivre pur à 800°C

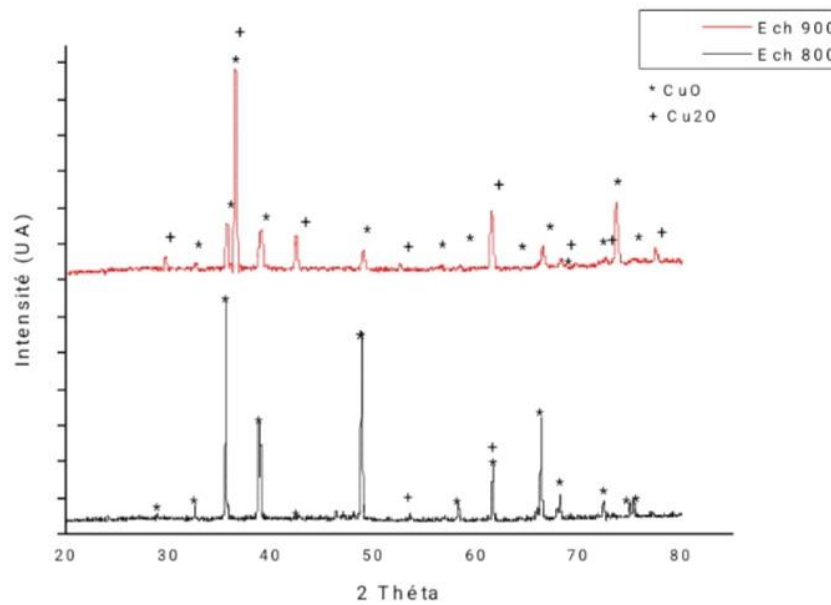


Figure 13 : Diagramme de D.R X du cuivre pur fritté à 800 et 900 °C.

5- Discussion et conclusion

Le taux de densification et la microdureté Vickers respectivement de l'ordre de 92% et de 39 ± 1 sont identiques à ceux trouvés par de nombreux auteurs. La courbe ATD révèle uniquement les phénomènes de changement physique à savoir la fusion et la cristallisation du cuivre pur.

L'observation métallographique nous a permis d'observer qualitativement la microstructure (taille des grains et porosité). On a constaté qu'il y a pratiquement une similitude entre la densité et la microstructure.

7- Mécanismes de frittage

Le modèle théorique retenu dans notre cas pour interpréter les cinétiques d'évolution au cours du temps est du type [18] :

$$\frac{\Delta L}{L_o} = y = kt^n$$

y = variation relative de la longueur (retrait)

L_o = longueur initiale de l'échantillon

n = exposant (fonction du mécanisme de frittage)

k = constante

t = temps

La détermination des valeurs de « n » et « k » obtenues en rapportant $\ln y = f(\ln t)$ permet d'identifier les mécanismes. Pour chaque valeur de « n » on définit les mécanismes correspondants :

n = 1	Réarrangement
n = 1/3	Diffusion aux joints de grains
n = 1/2	Diffusion en volume

Cette interprétation suppose que :

- * l'échantillon étudié est porté à la température de traitement en un temps très court
- * la température de traitement est atteinte sans qu'aucun processus de frittage ne soit encore intervenu.

Ces conditions n'étant pratiquement jamais réalisées, il convient donc, de corriger les valeurs expérimentales. De ce fait, nous avons admis que la fonction représentative d'une courbe dilatométrique isotherme est du type :

$$(y_1 - y_o) = Y = k(t_1 - t_o)^n$$

y_0 et t_0 : étant les coordonnées à l'origine de la courbe expérimentale.

Les valeurs de « n » rassemblées dans le tableau 2, ont été trouvées en traçant le diagramme $[\ln(\Delta L/L_0), \ln t]$ du cuivre pur (figure 14), témoignent que la cinétique globale de frittage, comporte deux étapes successives représentées par des droites presque linéaires successives.

Pente « n »	Coef. Correl. « R »	Mécanisme
0,98	0,999	Réarrangement
0,48	0,992	Diffusion en volume

Tableau 9 : Mécanismes de frittage du cuivre pur à $T = 900^\circ\text{C}$.

Pour l'étape initiale, la valeur de « $n = 0,98$ » est proche de 1 .Il est raisonnable de considérer qu'il s'agit d'un processus de réarrangement.

Dans l'étape suivante, la pente « $n = 0,48$ » avoisine la valeur 0,5 .A cette température, le mécanisme de diffusion en volume s'affirme par rapport au processus de réarrangement.

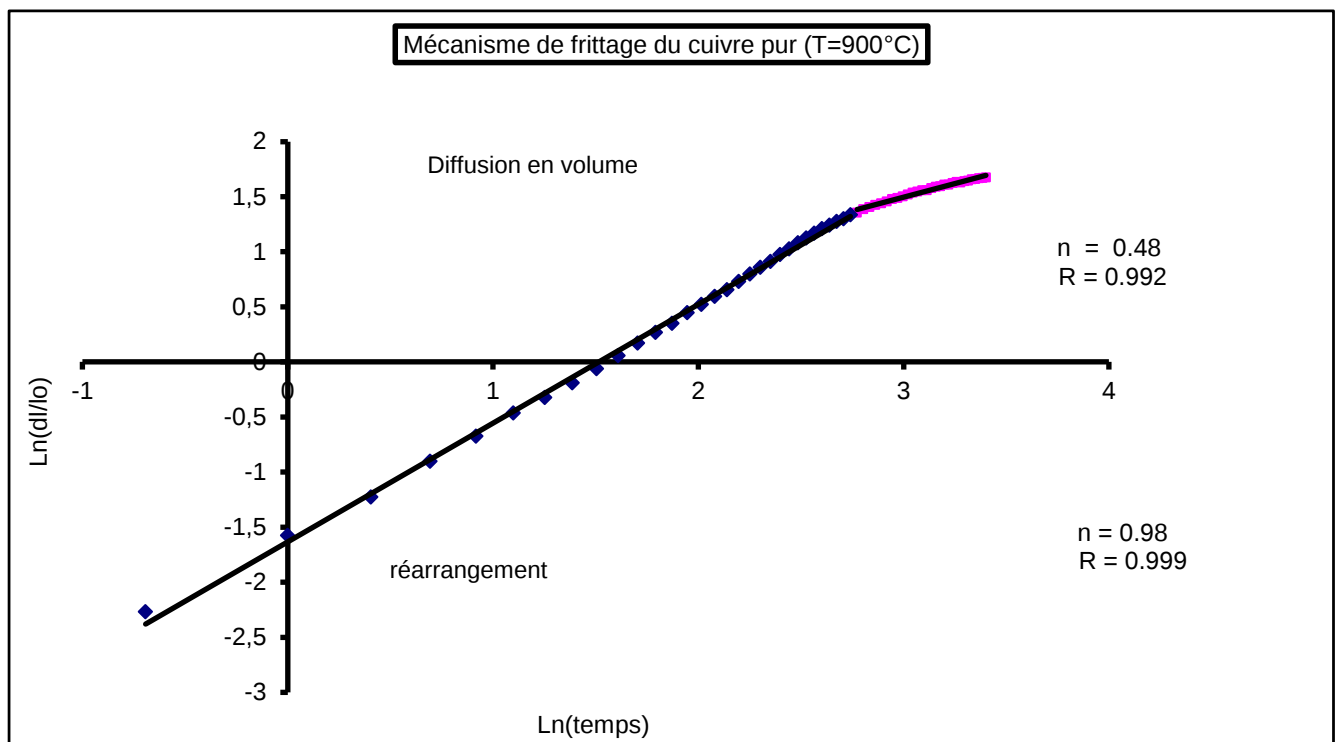


Figure 14. Courbe cinétique de frittage du cuivre pur à $T = 900^\circ\text{C}$..

II- CARACTERISATION DES FRITTES

L'analyse par diffraction des rayons X (figure 15), révèle uniquement des raies propres du cuivre pur (fiche JCPDS n°04-836) donnée en annexe 2. Le paramètre de maille (a), calculé à partir du spectre de diffraction des rayons X est de l'ordre de $3,6180 \pm 0,0011 \text{ \AA}$. La densité relative moyenne des échantillons frittés, a été déterminée par la méthode hydrostatique (poussée d'Archimède) est de $92 \pm 1\%$. Les mesures de microdureté Vickers (H_v), faites sur la surface polie des frittés est de l'ordre de 39 ± 1 . C'est une moyenne statistique de 20 valeurs environ. L'observation par microscopie optique (MO) du faciès des frittés de cuivre pur (figure 16), après polissage et attaque chimique, révèle que la microstructure est constituée de gros grains de formes géométriques quelconques et une grosse porosité. La taille des pores semble avoir été augmentée par l'attaque chimique. La microstructure de nos frittés est identique à celle donnée par plusieurs auteurs

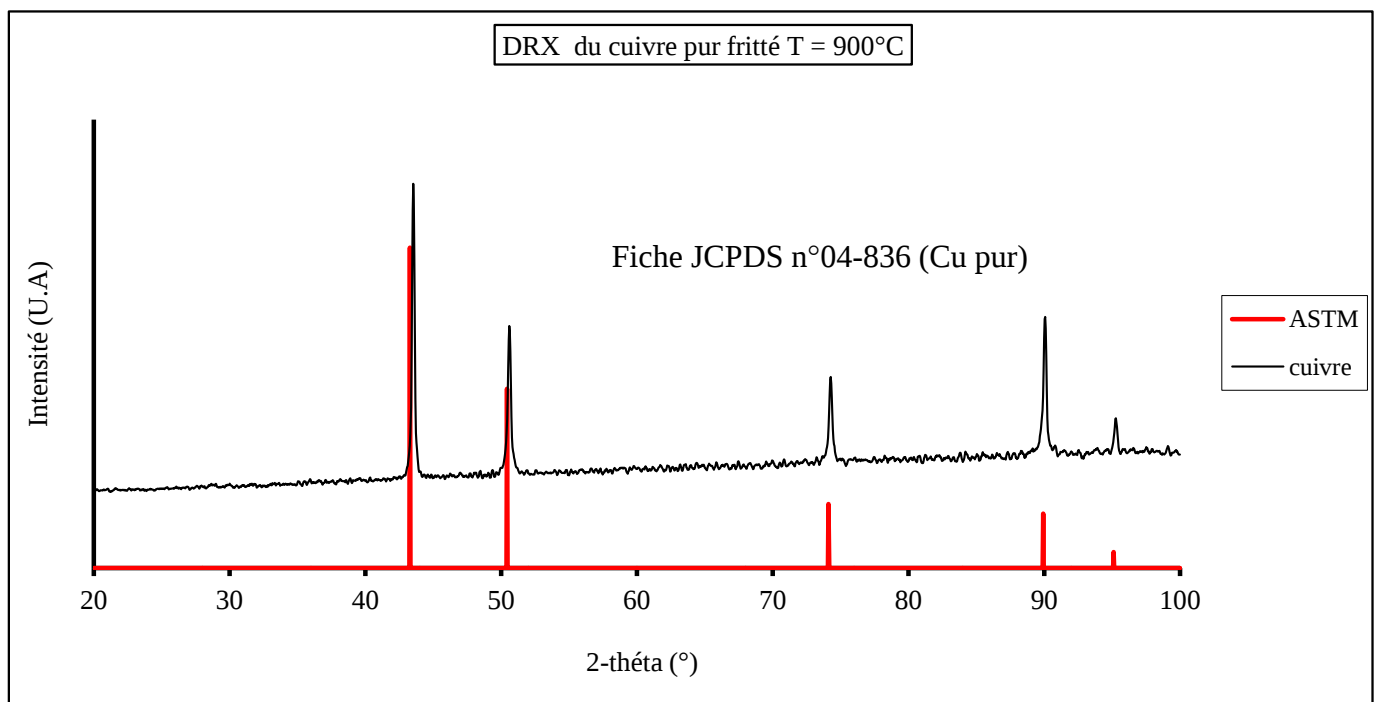


Figure 15. Diagramme de D.R.X du cuivre pur fritté à T = 900°C.

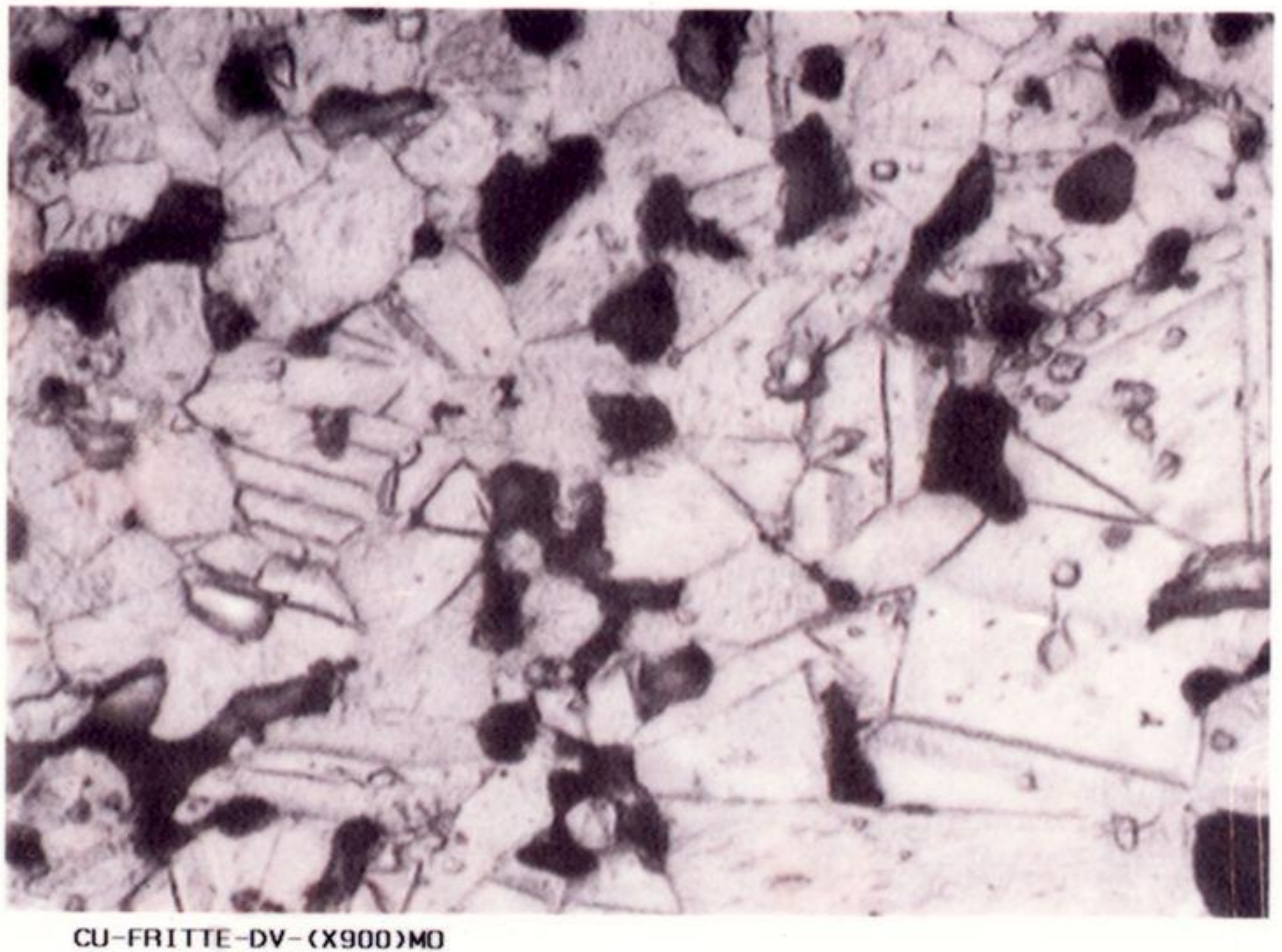


Figure 16. Microstructure du cuivre pur fritté à $T = 900^{\circ}\text{C}$.

III- DISCUSSION ET CONCLUSION

L'étude dilatométrique en fonction de la température montre que les étapes principales du frittage du cuivre pur sont les mêmes que celles décrites dans la littérature. La courbe de densification présente une pente monotone dans le domaine de retrait $[550 - 980^{\circ}\text{C}]$. La valeur du coefficient de dilatation thermique ($\alpha = 15,65 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) calculée entre 150 et 800°C au refroidissement, semble en bon accord avec la donnée de la littérature du cuivre pur ($\alpha = 16,60 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)

L'exploitation cinétique de l'isotherme de retrait ($T = 900^{\circ}\text{C}$), révèle l'existence de deux mécanismes de frittage. La période initiale d'une durée très courte (≈ 10 minutes) correspond au processus de réarrangement des particules « $n = 0,98$ » où l'essentiel du retrait est réalisé. Elle est suivie de la diffusion en volume « $n = 0,48$ » lors de l'étape finale,

processus dans lequel les cations diffusent le plus lentement et de ce fait, contrôle la vitesse du phénomène. D'après Schatt, seuls les mécanismes de diffusion en volume et aux joints de grains permettent la densification du matériau en phase solide. Sachant que le cuivre est de structure cubique à faces centrées (CFC), le type de défauts est lacunaire. D'après Levy, dans le cas du frittage de particules de même nature, le mécanisme possible est l'émission de lacunes au voisinage des pores et leur élimination vers les puits fixes par diffusion en volume. En effet, au voisinage immédiat de la région du cou, la concentration en lacunes est plus forte que dans tout le reste du volume. Ce mécanisme lacunaire est commun à la plupart des métaux, car la concentration des lacunes à haute température est assez élevée.

Le diagramme de DRX du fritté de cuivre pur est tout à fait analogue à celui du cuivre pur (fiche JCPDS n°04-836) donnée en annexe 2. Le paramètre de maille ($a = 3,6180 \pm 0,0011 \text{ \AA}$) du fritté de cuivre pur est voisin à celui donné par la littérature ($a = 3,6150 \text{ \AA}$). La microdureté Vickers (Hv) de 39 ± 1 du cuivre pur fritté est pratiquement la même que celle du matériau obtenu par coulée. Les observations microscopiques nous ont permis d'observer une microstructure (porosité, forme et taille des grains) semblable à celle donnée par plusieurs auteurs. De plus, elle semble confirmer la densité relative calculée qui est de l'ordre de $92 \pm 1\%$ correspondant au cuivre pur fritté à $T = 900^\circ\text{C}$.

Chapitre IV.

OXYDATION DE CUIVRE PUR

L'influence des éléments de Cuivre sur la tenue à la corrosion varie en fonction de la morphologie et du rôle de l'élément ou de la couche de protection. La présence de cuivre favorise la formation de CuO et CuO_2 , qui offre une protection en corrosion basique (vers $800-900^\circ\text{C}$) et à haute température (au dessus de 950°C) et est la base de la majorité des protections thermochimiques.

L'utilisation conjointe de différentes techniques expérimentales, diffraction des rayons X, permis de caractériser l'évolution de la couche d'oxyde formée.

I-RESULTATS

1)-Gain de masse

Au cours de l'oxydation à 800°C (figure 17), les gains de masse par unité de surface avant oxydation, obtenus après 24 heures de Cu sont rassemblés dans **le tableau 10**.

%en masse d'Cu	$\Delta m/s \text{ (mg/cm}^2\text{)}$
	6
0,5	12,25
1	12,75
3	12
5	5,20

Tableau 10: Gain de masse par unité de surface à $T=800^\circ\text{C}$ et après 24 heures.

On remarque que le gain de masse passe pratiquement du simple au double quand on passe du Cuivre. Avec une importante diminution de la vitesse de réaction est observée

%en masse d’Cu	$\Delta m/s$ (mg/cm ²)
	6
0,5	12,25
1	12,75
3	12
5	5,20

Tableau11 :. Gain de masse par unité de surface à T=900°C et après 24 heures

II-Caractérisation de Cu oxydés

II-1-Diffraction des rayons X

Ceci est confirmé par diffraction des rayons X (figure 8) :

*Aux faibles pourcentages d’Cu la couche d’oxyde est composée uniquement et majoritairement de CuO. Cette couche est suffisamment épaisse pour que l’on n’observe pas la phase Cu.

Il semble que l’accroissement de Cuivre se traduise globalement par une meilleure résistance à l’oxydation, due à la formation soit de CuO) ou du Cu₂O, qui n’ont pas été détectés par D.R.X à la température d’oxyde (900°C). Seul CuO a été détecté pour le faible pourcentage. Pour mieux exploiter ces résultats il est nécessaire de connaître les produits formés par une étude morphologique en surface et en coupes transversales ainsi que par microanalyse.

II-2-Aspect cinétique

L’influence de la température a été étudiée entre 800 et 900°C. La progression de l’oxydation est illustrée par (figure 17.18) qui représente l’évolution du gain de masse par unité de surface avant oxydation $\Delta m/s$ en fonction du temps t pour Cu

Métal Cu : L'oxydation débute vers 800°C et ne devient appréciable qu'aux environ de 900°C. La courbe présente une allure parabolique dans le domaine de température étudiée

II-3-Comparaison avec l'oxydation du Cu pur

Afin d'apprécier le comportement dans l'oxygène de CuO pur, nous avons comparé la réactivité avec celle du Cu pur fritté de densité 89%. La courbe 1 appelle les remarques suivantes.

a)-Cuivre pur (de 89% et 96% de densité), présentent jusqu'à 800°C, un gain de masse supérieur mais à partir de 900°C la réactivité est beaucoup plus importante. On peut expliquer cela par le fait que ce dernier garde pratiquement la même densité tout en long de l'oxydation). Au delà de 800°C un retrait, les premières couches d'oxydes formées pénètrent dans les pores du substrat et sont beaucoup plus adhérentes.

III-Caractérisation des produits formés

Pour chaque isotherme, nous avons d'abord identifié les produits de la réaction par diffraction des rayons X, puis observé les échantillons en surface et en coupe transversale.

III-1-Diffraction par les rayons X

L'examen des surfaces aux rayons X a permis d'identifier seulement deux phases : le Cuivre, l'oxyde de Cuivre CuO et le di oxyde de Cuivre Cu₂O.

A 900°C le diagramme de D.R.X (figure 18) montre la présence de deux phases CuO et Cu. Aux températures supérieures à 900°C, on observe l'absence totale de la phase Cu et la présence de l'oxyde CuO. On a remarqué aussi l'absence des pics de l'oxyde CuO suivant les plans (200) et (111) respectivement à 800 et 900°C. On peut attribuer cela à la recristallisation ou à un effet d'orientation préférentielle des cristaux d'oxyde.

Signalons qu'au fur et à mesure que la température d'oxydation s'élève, on constate une diminution de l'intensité des pics de Cuivre et résiste mieux à

l'oxydation que le Cuivre pur, la couche d'oxyde formée est moins épaisse et le rayonnement X peut traverser cette couche.

III-2-Morphologie externe

*L'échantillon oxydé à 800°C, observé au MEB présente une oxydation préférentielle qui se concentre aux joints de grains et par points dans les grains. D'après la D.R.X c'est l'oxyde CuO qui a été détecté.

La morphologie des couches évolue cependant avec la température d'oxydation. Aux températures inférieure à 800°C, la sous couche semble uniforme bien adhérente et formée des mêmes cristaux qui croissent tous de la même façon Les cristaux de la figure ont l'aspect des fleurs du chou fleur.

Aux températures supérieures à 900, la couche d'oxyde paraît plus cohérente compacte, formée de gros cristaux maclés .Pratiquement elle a le même aspect que pour l'oxyde formé sur le Cuivre pur.

.

II-3-Observations en section transversale

Il nous a paru intéressant d'examiner les sections transversales des échantillons oxydés à partir de 800°C, pour voir s'il y' avait présence Oxyde ou dioxyde de cuivre au sein de la couche d'oxyde formée, sachant que la cristallisation de dioxyde de cuivre est immédiate aux environ de 900°C.

* La couche d'oxyde formée à 900°C, ne présente pas une bonne adhérence avec le substrat .A l'interface l'oxyde semble poreuse et friable, par contre elle est bien compacte du coté externe.

L'observation de la couche à 800 et 900 °C, conduit aux mêmes conclusions que précédemment. De plus une microanalyse des aiguilles au sein du substrat souligne la présence de concentration de cuivre que l'on peut attribuer probablement à la formation de CuO ou de spinelle Cu₂O. La présence de ces derniers ne peut résulter que d'une diffusion centripète de l'oxygène dans le réseau métallique.

Les résultats des analyses morphologiques des sections transversales faites sur les couches d'oxydes, montrent que dans chaque cas, il ya décollement de la couche

d'oxyde du substrat. Cependant, on peut relier cela aux contraintes principalement thermiques développées pendant l'oxydation et au cours du refroidissement qui doivent jouer un rôle très important dans l'adhérence de la couche au substrat.

III-EXPLOITATION CINETIQUE

En corrélant l'allure parabolique des couches cinétiques aux observations microscopiques, il paraît nature d'attribuer la croissance de la couche d'oxyde à un processus diffusionnel analogue dans le cas d'oxydation et dont rend compte l'équation :

Du point de vue cinétique, on vérifie effectivement que les transformées $((\Delta m/s), t^{1/2})$ conduisent à des représentations linéaires des thermogrammes

Les pentes des droites ainsi obtenues à différentes températures, conduisent aux constantes de vitesse K_i , qui sont rapportées dans le tableau 4.

T (°C)	; 700	800	900	1000	1100	1200
$K_p(e^2(\text{mg.cm}^{-2}.\text{s}^{-1/2}))$	0,06	0,27	1,07	2,58	5,08	9,25
T(°C)	1100	1200	1250	1300	1350	
$K_p(\text{Ni3Al})e^3(\text{mg.cm}^{-2}.\text{s}^{-1/2})$	1,08	3,57	5,50	7,53	8,77	

Tableau 12 : Constantes des vitesses d u Metal oxydés.

On a donc affaire à des processus diffusionnel .Les constantes de vitesse K_i , conduisent en coordonnées d'Arrhenius à l'énergie d'activation de l'ordre de (123 ± 6) KJ/mol, pour Cu. Cette énergie est du même ordre de grandeur que celui du Cuivre fritté, correspondante au processus diffusionnel (117 ± 13) KJ/molFA715.

La diffusion ne peut avoir lieu qu'à la faveur du défaut dans le composé constituant le revêtement.

Appliquons les notations de KROGER-VINK, au cas où la vitesse de croissance de la couche d'oxyde est limitée par la diffusion des ions.

Dans notre étude, nous allons considérer la réaction, le Cuivre et des solutions solides avec l'oxygène.

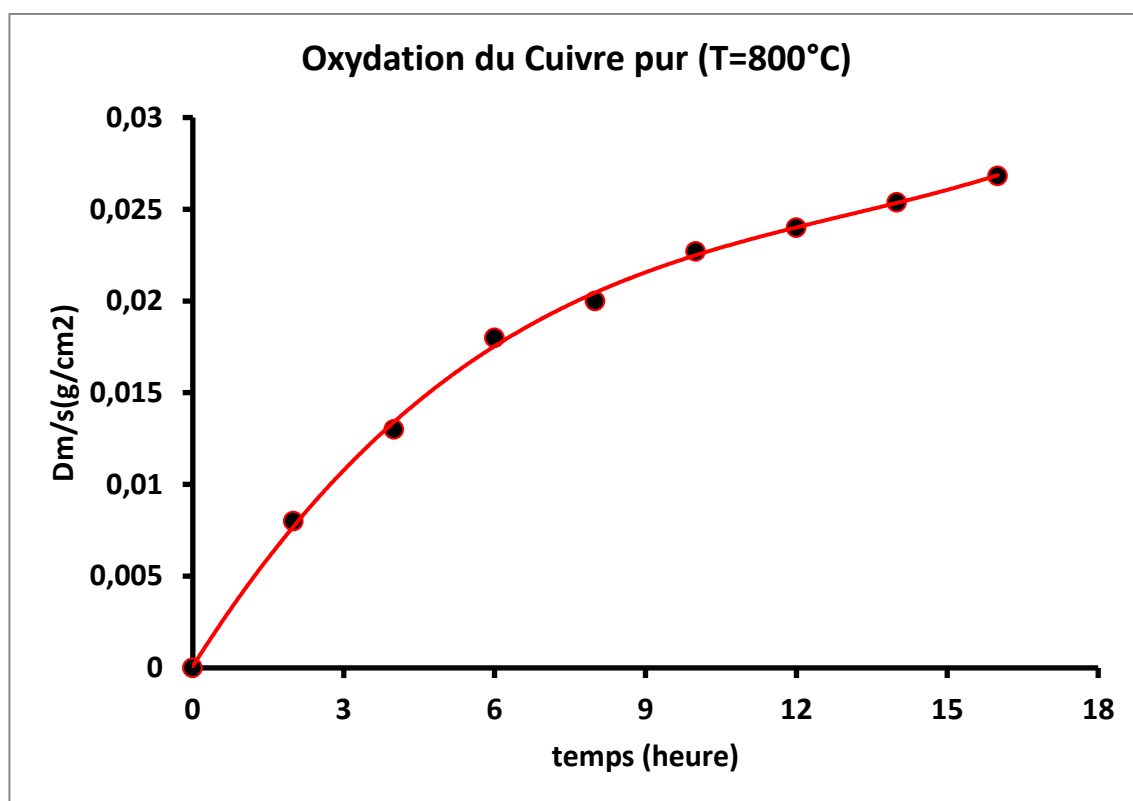


Figure 17 : Courbe d'oxydation isotherme du cuivre pur à T=800°C

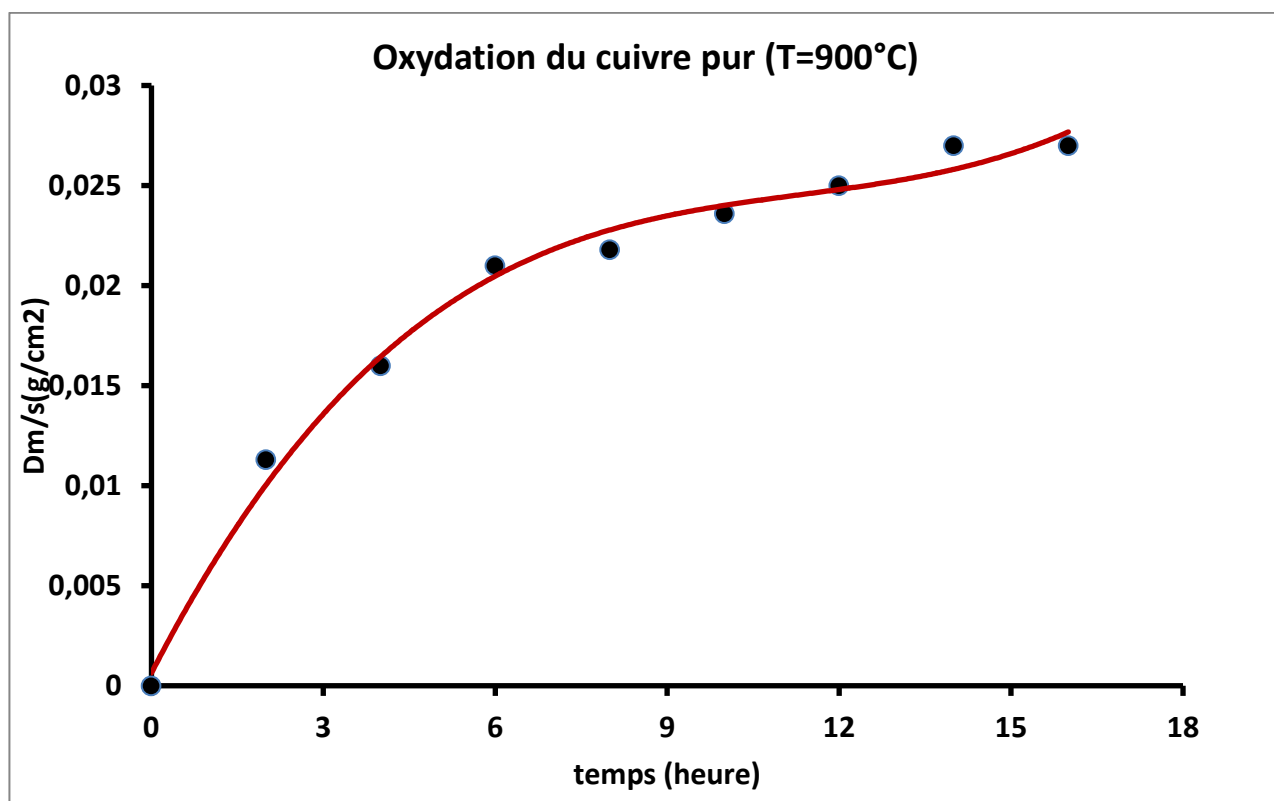


Figure 18 : Courbe d'oxydation isotherme du cuivre pur à T=900°C

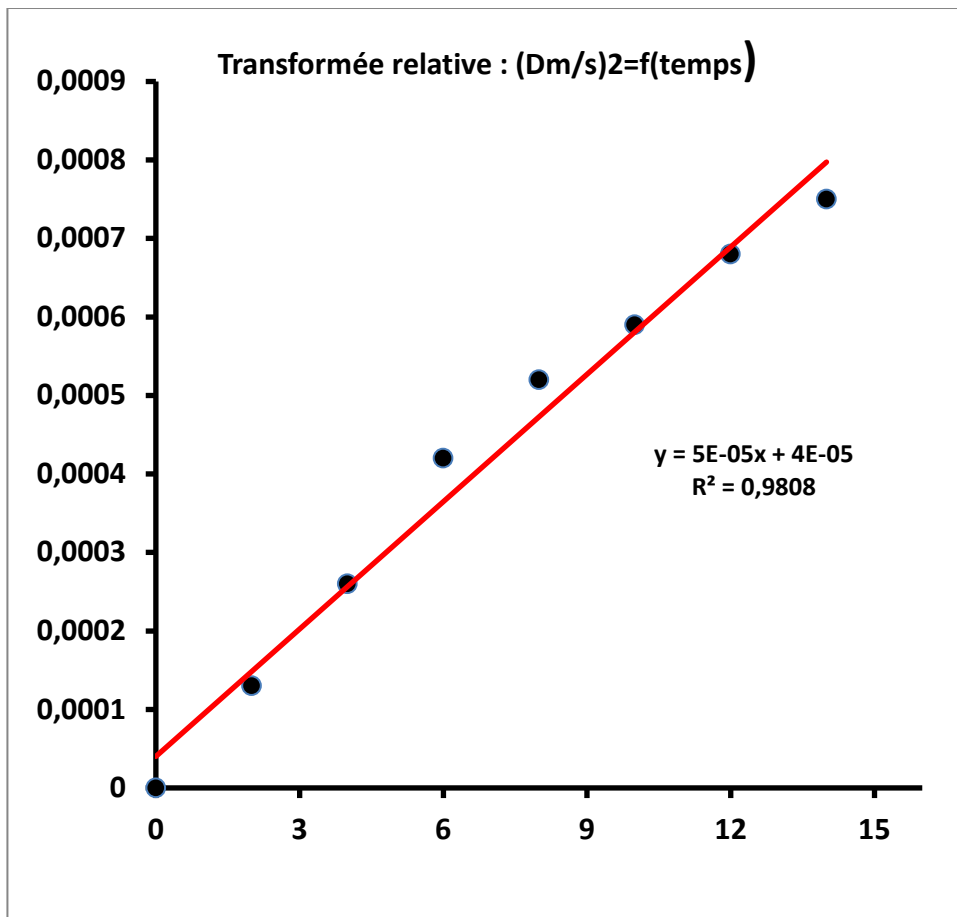


Figure 19 : Transformée relative du cuivre pur oxydé à $(T=900^\circ\text{C})$

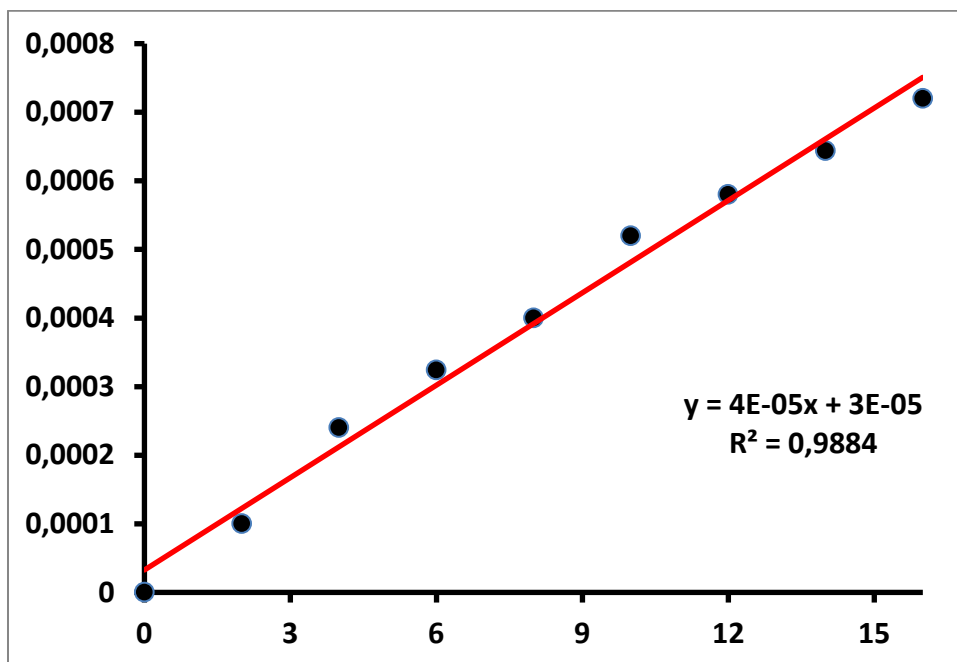


Figure 20 : Transformée relative du cuivre pur oxydé à $(T=800^\circ\text{C})$

IV-Calcul des énergies d'activation

La détermination des énergies d'action se fait à l'aide de l'équation d'Arrhenius :

$$\ln(K) = - \frac{\Delta E}{R} * \frac{1}{T}$$

On tire : (ΔE) à partir de la relation précédente : voir tableau suivant :

Sachant que : $R = 8,32 \frac{J}{mol.K}$ = constante des gaz parfaits

Et : $k = \text{constante des vitesses}$

$T(K)$	k	$\Delta E(\frac{kJ}{mol})$
800+273=1073	4.10^{-5}	97
900+273=1173	5.10^{-5}	91

Les valeurs des énergies d'activation montrent que le mécanisme qui gouverne la cinétique d'oxydation est un phénomène diffusionnel.

V-DISCUSSION et conclusion

La résistance à l'oxydation de Cu dépend principalement de leur composition et aussi de la structure des couches d'oxydes.

On observe une oxydation interne du substrat, de Cuivre sous forme CuO. ou de Cu₂O et une croissance continue de CuO sur le métal. L'oxydation interne est due probablement à la diffusion centripète de l'oxygène à travers les pores ou les joints de grains dans le substrat

On a remarqué que l'oxyde CuO est très compact, dense dans sa partie externe, poreux et friable dans sa partie interne. Il croît à l'interface oxyde-substrat.

Dans cette gamme de compositions, la vitesse d'oxydation est déterminée surtout par la croissance de l'oxyde CuO, qui est régie par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche externe ; celle-ci contrôle le régime d'oxydation de type parabolique

On a constaté que la présence Cu fait augmenter la concentration en lacunes cationiques. Mais au-delà de cette teneur la vitesse d'oxydation commence à diminuer.

Puis il y a réaction à l'état solide de CuO et Cu₂O pour former probablement une sous couche contenant des inclusions, dont la cinétique de croissance est contrôlée par la diffusion de Cu

C'est toujours la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche Cu₂O qui contrôle la cinétique, de type parabolique.

D'après BOBETH et COL. les constantes de diffusion de Cu et de l'O₂ à l'interface métal-oxyde sont très petites devant celle de Cu. Cette constatation est supportée par le fait que la constante de diffusion en surface de Cu₂O ($D_s = 2,1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$) est très faible par rapport à celle de Cu ($D_{\text{Ni}} = 2,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) à 1223K.

Les analyses de phases des couches d'oxyde obtenues, montrent que dans presque tous les domaines expérimentaux étudiés, les oxydes formés sont : soit CuO, soit Cu₂O, ou bien les deux à la fois.

Ces analyses n'excluent pas la présence, probablement que Dioxyde de cuivre Cu₂O comme phase intermédiaire dans la zone interracial, comme le montrent les, comme peut le laisser supposer la présence d'aluminium mise en évidence par microanalyse.

L'évolution de la couche d'oxyde dépend aussi de la température. Cela traduit le fait qu'aux basses températures entre 800 et 900°C, la couche est composée des oxydes CuO, Cu₂O amorphe. Tandis qu'à partir de 800°C, il y a cristallisation qui joue alors un rôle protecteur.

Les mêmes types de remarques sont faits dans la littérature dans le cas de l'oxydation de Cu à 900°C. Au début le film est constitué de phases métastables..

On retrouve la même structure de la couche d'oxyde que **KUENZLY** et **KOTULA**.

Les observations au MEB de la section transversale des échantillons oxydés, montrent que pour les alliages de teneurs en Cu inférieure à 10%, nous avons dans tous les cas, décollement de la couche externe CuO par rapport au substrat ou à la couche Cu₂O, du fait probablement de fortes contraintes, principalement thermiques.

Ces contraintes thermiques dépendent des valeurs des coefficients de dilatation thermique du métal et son oxyde. (Avec CuO=17 $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, Cu=17,6 $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et Cu₂O=8,2 $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et entre 800 et 900°C.

LIU rajoute que les contraintes thermiques dépendent aussi du gradient de température entre le métal et l'oxyde, donc de la différence de la conductivité thermique entre le métal ($\lambda_{\text{Ni}}=60 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ et l'oxyde (CuO=20 $\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$, valeur arbitraire choisie et égale à Cu₂O)

D'autres contraintes de compression peuvent se rajouter pour expliquer la décohésion ou la perte d'adhérence. En effet, le rapport de Pilling et Bedworth, supérieur à 1, traduit le fait que le volume de l'oxyde est plus grand)

Les valeurs des énergies d'activation montrent que le mécanisme qui gouverne la cinétique d'oxydation est un phénomène diffusionnel.

Référence Bibliographie

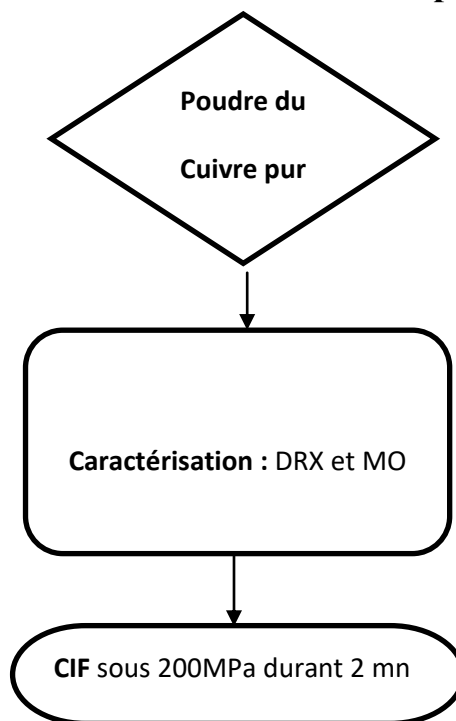
- 1: F. Abdo .these de doctorate Lyon mars 2007
- 2 :D.Bhowmik ,R.Ahmed ,A.N ,Gafur ,M.A.Miah ,M.Y.,et D.Islam ,Effect of Process variables on deposited cupric oxide thin Film by sol-Gel spin coating technique .In IOP conference series : Materials science and Engineering (2018)(vol .438, No.1p.012001)
- 3 : Bhattacharjee, Archita, et M. J .M .L Ahmaruzzaman. ‘’Facile synthesis of 2-dimentional CuO nanoleaves and their degradation behavior for Eosin y’’. Materials Letters 161(2015) : 20-25 .
- 4: J.F.Pierson, A.Thborkecka, ABillord, ‘’cuprite, paramelaconite and ténorite films deposited by reactive magnetron sputtering ‘’.Apple. Surf. Sci., 210(2003): 359-367
- 3: P.A.Korzhavyi, B Jahansson,(littérature review on the properties of copper oxyde Cu₂O and the process of copper oxidation),Institute royale de technologie de suede , Tehenical report SKBTR-11-08 (2011)
- 6: M.Heinemann, B. Eifert, and C. Heiliger , Band structure and phase stability of the copper oxides Cu₂O , CuO, and Cu₄O₃.Physical Reviw B , (2013),87(11) :p 115111
- 7:K. Suzuki, N.Tanaka, A. Ando, H. Takagi, (2011). Optical properties and fabrication of cuprous oxide nanoparticles by micro emulsion method. Journal of the American Ceramic Society, 94(8), 2379-2385.
- 8 :J.Ghijsen, L. H.Tjeng,, J.van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky, M. T. Czyzyk, (1988). Electronic structure of Cu₂O and CuO. Physical Review B, 38(16), 11322.
- 9:S.Kose, Atay, F. E. R. H. U. N. D. E., Bilgin, V. İ. L. D. A. N., & Akyuz, I. (2008). Some physical properties of copper oxide films: The effect of substrate temperature. Materials Chemistry and Physics, 111(2-3), 351-358.
- 10:A. S.Reddy, S. Uthanna, P. S. Reddy, (2007). Properties of de magnetron sputtered Cu₂O films prepared at different sputtering pressures. Applied surface science, 253(12), 5287-5292.
- 11:O. M. Abdulmunem, A. M. Jabbar, S. K. Muhammad, M. O. Dawood, S. S. Chiad, N. F. Habubi, (2020). Investigation of Co-doped Cu₂O thin films on the structural, optical and morphology by SPT. In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 1660, No. 1, p. 012055). IOP Publishing.
- 12 :J.Resende, C.Jiménez, N. D. Nguyen, J. L. Deschanvres, (2016). Magnesium- doped cuprous oxide (Mg Cu₂O) thin films as a transparent p-type semiconductor. Physica status solidi (a), 213(9), 2296-2302.
- 13 :LI, Mei, WU, Weibing, LIU, Kuanfei, et al. Three-dimensional assembly and electrical properties of Cu₂O/ZnO heterojunction via an electrochemical superfilling method. Electrochemical acta, 2012, vol. 71, p. 100-105.
- 14:A. P.Young, C. M. Schwartz, (1969). Electrical conductivity and thermoelectric power of Cu₂O. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 30(2), 249-252.

- 15:D. Gopalakrishna, K.Vijayalakshmi, C. Ravidhas, (2013). Effect of annealing on the properties of nanostructured CuO thin films for enhanced ethanol sensitivity. *Ceramics International*, 39(7), 7685-7691.
- 16:P.Sawicka-Chudy, M.Sibiński, G.Wisz, E.Rybak-Wilusz, M. Cholewa, (2018, May). Numerical analysis and optimization of Cu₂O/TiO₂, CuO/TiO₂, heterojunction solar cells using SCAPS. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1033, No. 1, p. 012002). IOP Publishing.
- 17 : Ayman Altaweel, Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post- décharge micro-ondes à pression atmosphérique. Autre [cond-mat.other], thèse de doctorat, Université de Lorraine(2014), Français.
- 18 : S.Mehadjebi. Mémoire de magister. Université de Mentouri-Constantine, 2015.
- 19 : A. Ogwu, T. Darma, E. Bouquerel, J. ACHIV. *Mater Manufact. Eng.* 24(2007): 172-179
- 20: K. Borgohain, S. Mahamuni, *J.Mater .Res.* 17 (2002): 1220-1223
- 21: M.Yang, J.He, X .Hu, C. Yan, Z. cheng, *Environ. Technol.* 45(2011) 6088-6182
- 22: Synthesis and caractérisation of CuO /Graphene oxide composite, National institute of technologies, page 3
- 23 : Samiya, M.A., Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base des nanoparticules du semi-conducteur CuO et de l'oxyde de terre rare Dy₂O₃ dispersées dans les matrices diélectriques KBr, KCl et NaCl. 2015.
- 24 : OUIS, D., Nano composites hybrides à base de nanoparticules inorganiques greffées de Polymère conducteur à base de l'aniline et de lap-benzoquinone: Élaboration, caractérisation et comportement électrochimique. 2020.
- 25: Waris, A., et al., A comprehensive review of green synthesis of copper oxide nanoparticles and their diverse biomedical applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021. 123: p. 108369.
- 26: Grigore, M.E., et al., Methods of synthesis, properties and biomedical applications of CuO nanoparticles. *Pharmaceuticals*, 2016. 9(4): p. 75.
- 27:Tian, H.-f., et al., Synthesis of hollow CuO/ZnO/Al₂O₃ composite microspheres for catalysing carbon dioxide hydrogenation. *Micro & Nano Letters*, 2019. 14(9): p. 932-936.
- 28 : Kerour, A. and S. Boudjadar, Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de Cuivre et application photocatalytique. 2018 جامعة الإخوة منتوري قسنطينة
- 29 :A.H. Jayatissa, K. Guo, A.C. Jayasuriya, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 9474-9483.
- 30:A. Ogwu, T. Darma, E.Bouquerel, J. Achiev. *Mater. Manufact. Eng.* 24 (2007) 172–179.
- 31:M. Vaseem, A. Umar, S.H. Kim, Y.B Hahn, *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 5729-5734.
- 32:D. Chauhan, V. Satsangi, S. Dass, R. Shrivastav, *Bull. Mater. Sci.* 29 (2006) 709-725.
- 33: D, Amel Bourbia, thèse doctorat, science des matériaux, Etude du Durcissement Mécanique des matériaux métallique Al-Al₂O₃. Université Badj Mokhtar –Annaba (2009-2010) p20

ANNEXES

Annexe 1

Organigramme d'élaboration des frittés de cuivre pur



Annexe 4

MÉTHODE BET

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

$$\frac{P/P_s}{V[1-(P/P_s)]} = \frac{1}{V_m.C} + \frac{C-1}{V_m.C} \left(\frac{P}{P_s} \right)$$

V : volume de gaz adsorbé par gramme de matière

P : pression d'équilibre et **P_s** : pression saturante

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

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

On porte : $\frac{P/P_s}{V[1-(P/P_s)]} = f\left(\frac{P}{P_s}\right)$

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

On obtient une droite :

↗
↘

D'ordonnée à l'origine (A) : $\frac{1}{V_m.C}$

De pente (B): $\frac{C-1}{V_m.C}$

$$\Rightarrow A + B = \frac{1}{V_m.}$$

Ce qui revient à considérer que la droite passe par l'origine. La surface spécifique (S) est calculée à partir du volume de gaz adsorbé : $S = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma_s}{22400}$

N : Nombre d'avogadro et σ_s : Surface couverte par une molécule de gaz = 13,8Å

Annexe 5

MÉTHODE DES DENSITÉS

- MÉTHODE GÉOMÉTRIQUE

Après compaction d'une quantité de poudres donnée, sous une pression de 150MPa, on obtient une pastille cylindrique de 13mm de diamètre et d'épaisseur ($e \pm 0,001\text{mm}$). La masse sèche (m_s) est déterminée à $\pm 10^{-5}\text{g}$ à l'aide d'une balance analytique de type KERN 770 et l'épaisseur à l'aide d'un micromètre électronique digital (. La masse volumique apparente est alors donnée par la relation suivante :

$$\rho_a = \frac{m_s}{\frac{\pi \cdot d^2 \cdot e}{4}}$$

d : diamètre de la pastille = $13 \pm 0.01\text{mm}$.

Connaissant la masse volumique théorique (ρ_{th}) de l'élément chimique, on détermine alors le taux de densification :

$$d(\%) = \frac{\rho_a}{\rho_{th}} \cdot 100$$