

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie
Mémoire de magister

Présenté par : **MERNACHE Fatah**
Ingénieur d'Etat en métallurgie

Thème

**Etude de la frittabilité d'une poudre d'acier mi-dur
obtenue par broyage mécanique des copeaux
d'usinage**

Présenté devant le jury :

Mabrouk BOUABDALLAH, Professeur, ENP	Président
Mourad KEDDAM, maître de conférence, USTHB	Examinateur
Kamel ABADLI, chargé de cours, ENP	Examinateur
Said HADJI, chargé de recherche, CRND	Examinateur
Mohamed CHITROUB, maître de conférence, ENP	Promoteur
Abdelmadjid KASSER, chargé de cours, ENP	Co-promoteur

Année : 2006/2007

10, Avenue Hassen Badi, BP N° 83 El-Harrach, Alger, Agérie.

AGZUL

Asiley w'adyan w'anfud s'tuqda yesdan, yezmer ad yettwaxdem s watas n tyariwin. Iswi n umahil agi nney, ad azraw n wamek itteqqed w'adyan mara d yefruri seg igezman n w'anfud aqquran yebrin. Ttawil agi n tuqqa qqarenas "tuqqa yesdden"

Day netta, neered ad nwali amek i tderu dw'adyan w'anfud mara yeqqed s'ttawil n'tuqqa yesdden. Ihi, adyan agi id yekkan seg w'abray w'anfud, nwala tasegluyt n'wakud lauk tifesnit d' usiti yef t'nezzi-s akked tyessa taddayt n'taggara n'ufaris yeqqden.

Nessawed iwaken ad nessuffey ilugan n wamek t derru d w'adyan w'anfud si tazwara alama yuyal d'afaris yeqqden di taggara. Igemmad n'tezrawt mland d'akken adyan-agi itteqqed akken iwata.

Mara yettwaxdem w'adyan mebla ma yettwasiz'deg, tettalit rrrda n'uksid, ayagi ur t-yettaga ara ad yennezwi.

Tanezzi tafellayt tettawed armi d'93%. Maca, mara yili w'adyan yettwasizdeg di tazwara, tanezzi tettimyr, alama d 96%.

Amawal

Anfud : acier

Igezman : copeaux

Abray : broyage

Adyan : poudre

Asiley : mise en forme

Tusda : compactage

Tuqqa : frittage

Tazrawt : étude

Tasgluyt : effet

Tifesnit : température

Akud : temps

Afaris : produit

Tinezzi : densité

Taddayt : microstructure

Igemmad : résultats

Ilugan : lois

ملخص

إن هناك عدة طرق لتصنيع قطع أو سبائك انطلاقاً من مساحيق معدنية. هدف هذا البحث هو دراسة تلييد مساحيق حرة متحصل عليها من سحق برادة حديد. التلييد المستخدم هو التصليب الحراري أحادي المحور. من أجل هذا، حاولنا متابعة سلوك المادة أثناء عملية التلييد. المساحيق التي تحصلنا عليها بطريقة السحق الميكانيكي بالصدمات أجرينا عليها عدة تحاليل. بعد ذلك، قمنا بدراسة تأثيرات الحرارة، الضغط، مدة المعالجة الحرارية،... إلخ على الكثافة و الخواص المجهرية للسبيكة المتحصل عليها بالتلييد. استطعنا أن نتصل على نتائج متعددة، بالخصوص قوانين سلوك المادة تحت تأثير بعض خواص المسحوق و عوامل التلييد.

كلمات مفتاحية : تعدين المساحيق ، الطحن الميكانيكي ، تخصيص المسحوق ، التلييد.

Résumé

La mise en forme par frittage des poudres métalliques peut être réalisée par plusieurs procédés. L'objectif de notre travail est d'étudier le frittage des poudres libres issues de broyage de copeaux d'usinage d'un acier mi-dur, par le procédé de Compactage Uni-axial à Chaud « CUC ».

Pour cela, nous avons essayé de suivre le comportement de ce matériau au cours du frittage par ce procédé. La poudre que nous avons fabriquée par broyage à percussion a été d'abord caractérisée par diverses techniques. Ensuite, nous avons étudié l'effet du temps, de la température, de la pression, ...etc. sur la densité et la microstructure finales du produit fritté.

Nous avons pu établir des lois de comportement, liant les différents paramètres propres à la poudre de départ, aux caractéristiques finales du produit fritté. Les résultats de l'étude ont montré que cette poudre élaborée mécaniquement est parfaitement frittée aux conditions utilisées. Lorsque la poudre est utilisée dans les conditions brute d'élaboration sans décapage préalable, on constate qu'il existe un film d'oxyde sur les surfaces des particules, ce qui empêche la diffusion, et dans ces conditions la densité maximale atteinte est de 93 %. Cependant, si la poudre est préalablement décapée, on constate qu'il y a un gain substantiel en densité atteignant une valeur de plus de 96 %.

Du point de vue structural, la taille des grains observée dans toutes les conditions de frittage utilisées, varie dans l'intervalle 17 à 43 μm , alors que la taille moyenne des particules utilisées est de l'ordre de 190 μm . Autrement dit la taille du grain dans toutes les conditions du frittage est toujours inférieur à la taille des particules, ce qui veut dire que les caractéristiques de la poudre ne sont pas perdues durant le frittage et les avantages de la métallurgie des poudres aussi.

Mots clés : Métallurgie des poudres, broyage mécanique, broyeur, frittage, caractérisation des poudres, frittage sous pression.

Abstract

The consolidation of metal powders can be carried out by several methods. It can be sintered as a loose powder, or compacted then sintered or loose and pressure assisted sintering.

In this study, we have undertaken to consolidate a loose steel powder, manufactured by mechanical grinding of machining chips. The consolidation technique used here is uniaxial hot pressing. This investigation is looking at the influence of sintering variables such as time, temperature and pressure on the final density.

Prior to sintering, the powder was first characterized by various techniques (microhardness, optical and electronics microscopy) so that to understand the initial conditions of the material investigated. It can be said in conclusion, that this powder can easily be consolidated by hot pressing. Relative densities of up to 93 % can be reached if the powder is sintered in the as produced state. If however the powder is surface treated, then higher densities up to 96 % could be reached. The structure is homogeneous, and grain sizes no bigger than 47 μm are obtained. Knowing the mean particle size of the powder being about 190 μm , we can conclude then, that the advantages gained by the use of powder metallurgy are not lost.

Key words: Powder metallurgy, mechanical milling, mill, sintering, characterization of powder.

DEDICACES

A la mémoire de mes grands parents et
ma belle mère.

A ma mère, mon père et mon beau père.

A ma femme.

A Mon fils Mohamed amine.

A toute ma famille.

A tous ceux qui comptent pour moi.

Fatah

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été effectué conjointement au sein du centre de recherche nucléaire de Draria (Alger) et au département de métallurgie de l'école nationale polytechnique d'alger.

Je tiens à remercier mon promoteur monsieur M. Chitroub pour m'avoir dirigé.

Je tiens également à remercier vivement monsieur A. Kasser pour m'avoir assisté et dirigé tout au long de ce travail. Son expérience, sa disponibilité, les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble et la confiance qu'il m'a accordée, m'ont permis de mener ce travail à bon terme.

J'adresse ma profonde reconnaissance aux membres du jury qui ont bien voulu me faire l'honneur d'évaluer ce mémoire de magister.

Je tiens à remercier particulièrement Mr A. Schisseh qui, avec patience et gentillesse, m'a permis grâce à son aide généreuse et savante, à mettre au point un logiciel de mesure de la taille moyenne des grains, et surtout en m'encourageant inlassablement durant les moments difficiles de ce projet .

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Messieurs S. Hadji et N. Nait-ali pour les nombreuses discussions pertinentes, ainsi que leurs orientations qu'ils m'ont procurées.

J'exprime toute ma gratitude à messieurs : Dj. Mecheri et A. Magnouche pour m'avoir autorisé à effectuer une bonne partie de ce travail au sein de la DTC/ CRND.

L'immense reconnaissance est due à messieurs : M. Nehnah et M. Taouinet pour m'avoir autorisé à effectuer les essais de frittage sous charge au sein du département de métallurgie-CRND.

J'exprime toute ma reconnaissance à Mr N. Souami, maître de recherche au CRNA, pour sa disponibilité et son aide dans la caractérisation par microscopie électronique à balayage.

Je témoigne ici mes vifs remerciements à, Mr R. Ourahmoune pour sa précieuse aide dans la préparation des poudres.

J'aimerai aussi remercier Mesdames : A. Azzouz et S. Bali pour la caractérisation de la surface spécifique par B.E.T et Mr I. Hammouche pour la densité réelle par pycnométrie.

Je n'oublierai pas de remercier Mr S. Moula pour la caractérisation chimique.

Mes remerciements vont également à ceux qui, de près ou de loin, dans la division DTC/ CRND, ont contribué à la réalisation de ce travail, en particulier messieurs : O. Azouani, A. Hebache, E. Medjkoune et O. Menchi.

Un grand merci à M^{me} S. Azzouz et Mr S. Hamza pour leur aide matériel.

Enfin, je tiens à dire un grand merci à toutes les personnes qui ont cru en ce travail et qui m'ont encouragées pendant sa réalisation.

MERNACHE Fatah

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION GENERALE	1
 CHAPITRE I : LE BROYAGE MECANIQUE	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Principe de Broyage.....	3
I.2.1. Mécanique de la rupture : le modèle de Griffith.....	3
I.2.2. Cas des matériaux fragiles.....	5
I.2.3. Cas des alliages à particules.....	5
I.3. Processus de broyage.....	6
I.3.1. Micro-forgeage.....	7
I.3.2. Fracture.....	7
I.3.3. Agglomération.....	8
I.4. Mécanisme de broyage d'alliages et de composés.....	8
I.5. Conditions expérimentales du broyage.....	9
I.6. Le broyage à percussion.....	9
 CHAPITRE II : TECHNIQUE DE CARACTERISATION DES POUDRES	
II.1. Introduction.....	11
II.2. Méthodes d'échantillonnage des poudres.....	11
II.3. Caractérisation granulométrique.....	11
II.3.1. Analyse granulométrique par tamisage.....	12
II.3.1.1. Equipement de tamisage.....	12
II.3.1.2. Méthodes standard d'essai.....	13
II.3.1.3. Inconvénients du tamisage.....	13
II.3.2. Analyse granulométrique par examen microscopique.....	13
II.3.3. Analyse granulométrique par méthode de sédimentation.....	14
II.3.4. Analyse granulométrique par « compteur Coulter ».....	14
II.3.5. Diffraction de la lumière laser.....	14
II.3.6. Atténuation optique.....	15
II.3.7. La technique de diffraction des rayons-X.....	15
II.3.8. L'élutriation.....	15
II.3.9. La technique dite «Air Classification».....	15
II.4. Caractérisation de la morphologie des particules.....	15
II.5. Caractérisation de la surface spécifique.....	16
II.5.1. L'adsorption des gaz «B.E.T».....	16
II.5.2. La perméamétrie.....	16
II.5.3. La calorimétrie.....	16
II.5.4. Méthode de Blaine.....	16
II.5.5. Méthode de Fisher.....	17
II.6. Caractérisation de la coulabilité.....	17
II.6.1. Compressibilité.....	17
II.6.2. Mesure de l'angle de talus.....	18
II.6.3. Autres tests d'écoulement.....	18
II.7. Caractérisation de la densité réelle.....	19
II.8. Caractérisation de la densité libre.....	19
II.9. Caractérisation de la densité tassée.....	20
II.10. Caractérisation de la porosité.....	21
II.10.1. Analyse par B.E.T.....	21

II.10.2. Analyse par porosimétrie à mercure.....	21
II.11. Caractérisation chimique des poudres.....	22
II.11.1. Technique de fluorescence des rayons-X.....	22
II.11.2. Spectroscopie de masse.....	22
II.11.3. Analyse par activation neutronique.....	23
II.11.4. Microanalyse à sonde ionique.....	23
II.12. Caractérisation mécanique des poudres.....	23
II.12.1. Essai de dureté.....	23
II.12.1.1. Les essais classiques de dureté.....	23
II.12.1.2. Autre méthode.....	23

CHAPITRE III : LE COMPACTAGE A FROID

III.1 Compactage à froid des poudres métalliques.....	25
III.1.1. Phénoménologie du compactage.....	25
III.1.2. Relations fondamentales du compactage.....	25
III.1.3. Densité de l'aggloméré.....	26

CHAPITRE IV : LE FRITTAGE

IV.1 Introduction.....	27
IV.2 Théorie élémentaire du frittage libre en phase solide.....	27
IV.2.1. Energies motrices.....	27
IV.2.1.1. Energie de surface.....	27
IV.2.1.2. Energie due à la présence de défauts.....	28
IV.2.1.3. Energie de contraintes.....	28
IV.2.2. Différents stades de frittage.....	28
IV.2.2.1. Stade initial.....	28
IV.2.2.2. Stade intermédiaire.....	29
IV.2.2.3. Stade final.....	29
IV.3. Consolidation des poudres à chaud ou frittage assisté par une pression extérieure.....	30
IV.3.1. Cinétique de densification.....	30
IV.3.2. Contraintes de la densification sous pression.....	32
IV.3.3. Mécanismes de densification.....	32
IV.3.3.1. Ecoulement plastique.....	32
IV.3.3.2. Ecoulement par fluage.....	33
IV.3.4. Carte de densification.....	34
IV.3.5. Techniques de pressage sous pression à chaud.....	34
IV.3.5.1. Pressage uni-axial à chaud.....	34
IV.3.5.2. Pressage isostatique à chaud.....	36
IV.3.5.3. Consolidation par Pression Atmosphérique « CAP ».....	36
IV.3.5.4. Pressurisation triaxiale.....	36
IV.3.5.5. Le forgeage.....	36
III.3.5.6. Procédé d'extrusion des poudres.....	37
III.4. Comparaison entre le compactage à froid et le compactage à chaud.....	37
IV.5. Les mécanismes de densification et de consolidation.....	39
IV.6. Elimination de la porosité.....	40
IV.6.1. Rôle des joints de grains dans l'élimination de la porosité.....	40
IV.7. Loi de retrait.....	41
IV.8. Conditions pratiques du frittage.....	41
IV.9. Frittage d'un mélange de poudre.....	42

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE V : TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES

V.1. Introduction.....	43
V.2. Objectif de cette étude.....	43
V.3. Les techniques de préparation utilisées.....	43
V.3.1. Préparation des poudres métalliques d'acier.....	43
V.3.2. Frittage sous charge axiale des poudres.....	43
V.3.2.1. Description du four de frittage.....	43
V.3.2.2. Dispositif du compactage pneumatique.....	44
V.3.2.3. Etalonnage du four de frittage.....	47
V.3.2.4. Usinage de la matrice et des poinçons.....	47
V.3.2.5. Procédure et cycle du frittage suivi.....	49
V.3.2.6. Relation entre la pression du vérin et celle du gaz.....	49
V.3.2.7. Détermination de la température de fusion de l'acier.....	50
V.3.2.8. Déoxydation de la poudre utilisée.....	50
V.3.2.9. Détermination du temps effectif de frittage.....	51
V.3.2.10. Essai préliminaire du frittage sous charge uni axiale.....	52
V.4. Techniques de caractérisation utilisées.....	52
V.4.1. Caractérisation des poudres élaborées.....	52
V.4.1.1. Caractérisation chimique.....	52
V.4.1.2. Caractérisation métallographique.....	53
V.4.1.3. Caractérisation granulométrique.....	53
V.4.1.3.1. L'analyse par tamisage.....	53
V.4.1.3.2. Caractérisation par granulométrie à laser.....	54
V.4.1.4. Caractérisation par micro-dureté.....	54
V.4.1.5. Caractérisation de la surface spécifique.....	55
V.4.1.6. Caractérisation de la densité réelle.....	55
V.4.1.7. Caractérisation de la densité libre.....	55
V.4.1.8. Caractérisation de la densité tassée.....	56
V.4.1.9. Caractérisation de la coulabilité.....	56
V.4.2. Caractérisation physique et métallographique des pastilles frittées.....	57
V.4.2.1. Détermination de la densité fritté des pastilles.....	57
V.4.2.1.1. Méthode géométrique.....	57
V.4.2.1.2. Méthode d'immersion dans l'eau (Archimède).....	57
V.4.2.2. Caractérisation métallographique.....	58
V.4.2.3. Estimation du taux de porosité.....	60
V.4.2.4. Estimation de la taille moyenne des grains.....	60

CHAPITRE VI : PRESENTATION DES RESULTATS

VI.1. Introduction.....	62
VI.2. Production et caractérisation de la poudre d'acier fabriquée par broyage mécanique.....	62
VI.2.1. Introduction.....	62
VI.2.2. Caractérisation chimique.....	62
VI.2.3. Caractérisation des poudres par micro-dureté.....	63
VI.2.4. Caractérisation des poudres par tamisage.....	64
VI.2.5. Caractérisation granulométrique des poudres.....	64
VI.2.6. Caractérisation métallographiques des poudres.....	65
VI.2.6.1. Evolution morphologique des particules de poudre pendant le broyage.....	65
VI.2.7. Caractérisation de la surface spécifique.....	65

VI.2.8. Caractérisation de la densité réelle.....	66
VI.2.9. Caractérisation de la densité libre.....	66
VI.2.10. Caractérisation de la densité tassée.....	66
VI.2.11. Caractérisation de la coulabilité.....	67
VI.3. Frittage sous charge axiale des poudres d'acier.....	67
VI.3.1. Etude préliminaire.....	68
VI.3.2. La densité frittée.....	68
VI.3.2.1. Influence de la température de frittage.....	68
VI.3.2.2. Influence du temps de frittage.....	68
VI.3.2.3. Influence de la pression appliquée.....	69
VI.3.2.4. Influence de la réduction des oxydes sur la densité frittée.....	69
VI.3.3. La porosité.....	70
VI.3.3.1. Influence de la température de frittage.....	70
VI.3.3.2. Influence du temps de frittage.....	70
VI.3.3.3. Influence de la pression appliquée.....	70
VI.3.4. Taux de phase.....	70
VI.3.4.1. Influence de la température.....	71
VI.3.4.2. Influence du temps.....	71
VI.3.4.3. Influence de la pression appliquée.....	71
VI.3.5. Taille moyenne des grains.....	71
VI.3.5.1. Influence de la température de frittage.....	71
VI.3.5.2. Influence du temps de frittage.....	72
VI.3.5.3. Influence de la pression appliquée pendant le frittage.....	72

CHAPITRE VII : INTERPRETATION DES RESULTATS

VII.1 Introduction.....	73
VII.2 Elaboration et caractérisation de la poudre d'acier.....	73
VII.2.1. Caractérisation par micro-dureté.....	73
VII.2.2. Caractérisation granulométrique des poudres.....	74
VII.2.3. Caractérisation métallographique des poudres.....	74
VII.2.3.1. Evolution de la taille des particules de poudre pendant le broyage.....	74
VII.2.3.2. Evolution morphologique des particules de poudre pendant le broyage.....	75
VII.2.3.3. Taille et forme des particules de poudre dans les tamis.....	78
VII.2.3.3.1. Morphologie de la fraction fine.....	80
VII.2.4. La coulabilité.....	81
VII.2.5. La densité libre.....	83
VII.2.6. La densité tassée.....	84
VII.2.7. Le rapport de Hausner.....	86
VII.3. Densification de la poudre d'acier sous charge uni-axiale.....	90
VII.3.1. Densification pendant le frittage.....	90
VII.3.1.1. Etude préliminaire.....	90
VII.3.1.2. Influence de la température de frittage.....	90
VII.3.1.3. Influence du temps de frittage.....	93
VII.3.1.4. Influence de la pression appliquée.....	95
VII.3.2. Influence de la réduction des oxydes sur la densité frittée.....	99
VI.3.2.1. Influence du décapage chimique.....	99
VII.3.2.2. Influence de la pression appliquée (poudre réduite sous H ₂) sur la densité frittée.....	99
VII.3.3. Influence des paramètres de frittage sur la taille moyenne des grains.....	101
VII.3.3.1. Influence de la température de frittage.....	102
VII.3.3.2. Influence du temps de frittage.....	104

VII.3.3.3. Influence de la pression appliquée.....	106
VII.3.4. Mécanismes de transport de matière.....	107
VII.3.5. Comparaison entre les modèles théoriques et l'expérimentation lors du compactage à chaud.....	110
CHAPITRE VIII : APPLICATION INDUSTRIELLE DES PRODUITS FRITTES	
VIII-1. Intérêt des matériaux frittés sous charge et applications industrielles.....	112
VIII-1.1. Frittage libre et frittage activé sous charge.....	112
CONCLUSION GENERALE.....	115
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	117
ANNEXES	
ANNEXE A	120
ANNEXE B	121
ANNEXE C	122
ANNEXE D	123

Liste des figures

	Pages
Figure 1.1 : Illustration schématique du volume actif pendant le broyage à boulets	7
Figure 1.2 : Schéma du broyeur à percussion à lames	10
Figure 2.1 : Dispositif de mesure de l'angle de Talus de hauteur fixe par versement en chute libre	18
Figure 2.2 : Appareil de Hosokawa de mesure de la densité libre et tassée des poudres	20
Figure 4.1 : Comparaison entre les courbes expérimentales et théoriques (déterminées par élément finie) du compactage uni-axial à chaud des comprimés de poudre de cuivre: (a) 500°C et (b) 600°C	31
Figure 4.2 : Filières de la métallurgie des poudres	38
Figure 4.3 : Différents sources et chemins de diffusions aux cours du frittage	39
Figure 5.1 : Dispositif du four de frittage	45
Figure 5.2 : Dispositif du compactage pneumatique (porte échantillon)	46
Figure 5.3 : Ensemble matrice-poinçons (à gauche) et éjecte matrice-poinçon (à droite)	47
Figure 5.4 : Vue schématique de la matrice utilisée	48
Figure 5.5 : Les deux poinçons utilisés (supérieur et inférieur)	48
Figure 5.6 : Ejecte pastille avec poinçon	49
Figure 5.7 : Isolants en Mica utilisés	52
Figure 5.8 : Poinçon supérieur flambé	52
Figure 5.9 : Poinçon supérieur voilé	52
Figure 5.10 : Dispositif utilisé pour la densité libre	55
Figure 5.11 : Dispositif utilisé pour la densité tassée	56
Figure 5.12 : Le récipient gradué utilisé pour la densité tassée	56
Figure 5.13 : Le système : entonnoir-récipient utilisé	56
Figure 5.14 : Schéma de principe du densimètre	58
Figure 7.1 : Evolution de la micro-dureté des poudres avec le temps de broyage	74
Figure 7.2 : Influence du temps de broyage sur la taille de la poudre fabriquée (a: copeaux d'usinage, b=1h, c=4h, d=8h)	75
Figure 7.3 : Photomicrographie obtenues par MEB montrant la forme des particules après 1 h de broyage	75
Figure 7.4 : Photomicrographie obtenue par MEB d'une particule sphérique montrant un état de surface rugueux causé par un écrouissage intense. t=2h	76
Figure 7.5 : Photomicrographies obtenues par MEB après 2 h de broyage montrant la réduction de la taille et l'évolution de la forme depuis le grain à café vers une forme sphérique plus régulière.(a et b : deux grossissements différents)	77
Figure 7.6 : Photomicrographies obtenues par MEB après 4 h de broyage montrant la propagation des fissures sur le dos des particules grossières et le détachement des particules fines par écaillage	77
Figure 7.7 : Photomicrographie obtenues par MEB montrant (a) une forme quasi sphérique des particules (b) l'agglomération des particules fines (écailles).	78
Figure 7.8 : Morphologie des particules de poudre des différentes fractions retenues par les tamis.	79
Figure 7.9 : Photomicrographies optique des deux fractions de poudre: a) tamis 38 (38-53 µm) et b) l'assiette (< 38 µm).	80

Figure 7.10 : Photomicrographies (MEB) de la fraction de poudre fine (< 38 μm) (a, b : deux grossissements différents).	81
Figure 7.11 : Coulabilité des différentes fractions de poudre d'acier (la fraction de taille <38 μm est non coulable)	82
Figure 7.12 : Influence de la taille des particules de poudre sur la densité libre des différentes fractions.	84
Figure 7.13 : Influence de la taille des particules de poudre sur la densité tassée des différentes fractions	85
Figure 7.14 : Evolution du gain en densité (tassée par rapport à libre) avec les fractions de poudre	86
Figure 7.15 : Rapport de Hausner pour les fractions de poudre décroissantes	88
Figure 7.16 : Influence de la taille des particules sur la densité libre, tassée et le rapport de Hausner	88
Figure 7.17 : Aperçu général du cycle de frittage suivi	90
Figure 7.18 : Influence de la température de frittage sur la densité frittée. (P=5 MPa, t=80 min)	91
Figure 7.19 : Influence de la température de frittage sur la porosité à : (P=5 MPa, t= 80 min).	91
Figure 7.20 : Photomicrographies des échantillons frittées (5.02 MPa, 80min.). à différentes températures : (a) 900°C, (b) 950°C, (c) 1000°C, (d) 1050°C, (e) 1100°C.	92
Figure 7.21 : Influence du temps de frittage sur la densité frittée à: (T=1050°C, P=5 MPa)	93
Figure 7.22 : Photomicrographies des échantillons frittées à 1050°C, et 5 MPa à différents temps de frittage : (a) 20 min., (b) 50 min., (c) 80 min., (d) 110 min.	94
Figure 7.23 : Influence du temps de frittage sur la porosité à (T=1050°C, P=5 MPa)	95
Figure 7.24 : Influence de la pression appliquée sur la densité frittée pour (T=1050°C, t=80 min.)	96
Figure 7.25 : Influence de la pression appliquée sur la porosité pour (T=1050°C, t=80 min.)	96
Figure 7.26 : Photomicrographies des échantillons frittés à (1050°C et 80min.) sous différentes pressions (a) 0 MPa, (b) 5 MPa, (c) 10 MPa, (d) 12.91 MPa, (e) 15 MPa, (f) 20 MPa.	97
Figure 7.27 : Effet du temps de réduction sous H ₂ à 580°C sur la désoxydation de la poudre d'acier étudiée	99
Figure 7.28 : Influence de la réduction de la poudre sous H ₂ sur la densité frittée à (1050°C, 5 MPa, 20 min.) : (a) poudre oxydée volontairement, (b) poudre à l'état brut, (c) poudre réduite sous H ₂ .	100
Figure 7.29 : Influence de la pression appliquée sur la densité frittée (poudre à l'état brut et réduite sous H ₂) à 1050°C et 80 min.	101
Figure 7.30 : Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de la température de frittage pour (5 MPa et 80 min.)	102
Figure 7.31 : Photomicrographies montrant l'évolution de la taille des grains avec la température de frittage pour (5 MPa et 80 min.)	103
Figure 7.32 : Evolution de la taille moyenne des grains en fonction du temps de frittage pour (1050°C et 5 MPa)	104
Figure 7.33 : Photomicrographies montrant l'évolution de la taille des grains avec le temps de frittage pour (1050°C et 5 MPa)	105

Figure 7.34 : Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de la pression Appliquée pour (1050°C et 80 min.)	106
Figure 7.35 : Photomicrographies montrant l'évolution de la taille des grains avec la pression appliquée pour (1050°C et 80 min.)	107
Figure 7.36 : Les différents chemins de diffusion durant le frittage	109
Figure 7.37 : Densification d'un comprimé de poudre d'acier inoxydable par HIPing à 1125 °C sous (a) 50 MPa et (b) 100 MPa.	111
Figure 7.38 : Densification d'un comprimé de poudre d'acier à outils par HIPing à 1000°C sous 30 et 50 MPa.	111
Figure A.1 : Courbe d'étalonnage du four de frittage	120
Figure B.1 : Courbe de chauffage de l'échantillon à l'intérieure du four	121
Figure B.2 : Courbe de refroidissement de l'échantillon à l'intérieure du four	121

Liste des tableaux

	Pages
Tableau 2.1 : Tamis standards	12
Tableau 2.2 : Compressibilité d'une poudre, évaluée par le rapport d' Hausner	17
Tableau.2.3 : Compressibilité d'une poudre évaluée par l'indice de Carr	18
Tableau.2.4 : Interprétation de la mesure de l'angle de talus de hauteur fixe par versement en chute libre	18
Tableau.2.5 : Effet de la forme des particules des poudres de cuivre sur les densités, apparente et tassée	21
Tableau.4.1 : Equations du stade initial de frittage (cas des sphères)	29
Tableau.4.2 : Paramètres de consolidation à chaud et caractérisation du comprimé	35
Tableau 4.3 : Valeurs des exposants de la loi de frittage	40
Tableau 5.1 : Contrainte appliquée au niveau de l'échantillon en fonction de la pression réglée du gaz	50
Tableau 5.2: Liste des réactifs d'attaques chimiques utilisés pour révéler la microstructure	59
Tableau 6.1 : Composition chimique de la poudre d'acier utilisée par fluorescence-X	62
Tableau 6.2 : Composition chimique du lingot d'acier par fluorescence-X	63
Tableau 6.3 : Résultats de l'essai de micro dureté des poudres avec le temps de broyage (essai préliminaire)	63
Tableau 6.4 : Résultats de l'essai de micro dureté des poudres avec le temps de broyage (polissage fin)	63
Tableau 6.5 : Résultat de caractérisation de la poudre après 8h de broyage	64
Tableau 6.6 : Résultats d'analyse granulométrique du mélange de poudre d'acier et des différentes fractions obtenues	65
Tableau 6.7 : Résultats de mesure de la surface spécifique de la poudre étudiée	66
Tableau 6.8 : La densité réelle de la poudre utilisée par pycnométrie à hélium	66
Tableau 6.9 : Densité libre de l'acier	66
Tableau 6.10 : Densités libres des différentes fractions de la poudre d'acier	66
Tableau 6.11 : Densité tassée de l'acier	67
Tableau 6.12 : Densités tassées des différentes fractions de poudre d'acier	67
Tableau 6.13 : La coulabilité de l'acier	67
Tableau 6.14 : La coulabilité des fractions de la poudre d'acier	67
Tableau 6.15 : Influence de la température de frittage sur la densité frittée à 5 MPa et 80 min (essai préliminaire).	68
Tableau 6.16 : Influence de la température de frittage sur la densité frittée à 5 MPa et 80 min	68
Tableau 6.17 : Influence du temps de frittage sur la densité frittée à 1050°C et 5 MPa	69
Tableau 6.18 : Influence de la pression appliquée sur la densité frittée à 1050°C et 80 min	69
Tableau 6.19 : Influence du décapage chimique sur la densité frittée	69
Tableau 6.20 : Influence de la pression de frittage sur la densité frittée. La poudre d'acier est préalablement réduite sous H ₂	69
Tableau 6.21 : Influence de la température de frittage sur la porosité à 5 MPa et 80 min.	70
Tableau 6.22 : Influence du temps de frittage sur la porosité à 1050°C et 5 MPa	70
Tableau 6.23 : Influence de la pression appliquée sur la porosité à 1050°C et 80 min	70
Tableau 6.24 : Taux de ferrite à différentes températures de frittage	71
Tableau 6.25 : Taux de ferrite à différents temps de frittage	71
Tableau 6.26 : Taux de ferrite comme fonction de la pression de frittage	71

Tableau 6.27 : Influence de la température de frittage sur la taille des grains à 5 MPa et 80 min	71
Tableau 6.28 : Influence du temps de frittage sur la taille des grains à 1050°C et 5 MPa	72
Tableau 6.29 : Influence de la pression appliquée sur la microstructure à 1050°C et 80min	72
Tableau 8.1 : Exemples d'amélioration des propriétés avec le frittage sous pression	113

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le travail des métaux sous forme de granules, a toujours été une technique de fabrication utilisée par l'homme depuis l'antiquité. En effet durant ces temps lointains, l'impossibilité d'atteindre les hautes températures de fusion, a plaidé pour la décarburation des oxydes métalliques au feu de charbon, suivi d'un forgeage du métal spongieux pour la mise en forme finale. La métallurgie des poudres (MDP) que nous pratiquons aujourd'hui, n'est donc pas une nouvelle technologie de fabrication, mais une ancienne technologie à laquelle des touches modernistes ont été apportées notamment dans les domaines des tailles des particules (plus fines) des formes (plus variées) et surtout de la pureté du métal travaillé. Les avancées de la (MDP) n'ont été possibles que grâce au développement dans les autres domaines technologiques qui ont permis d'utiliser de nouvelles techniques d'élaboration des poudres, et la possibilité de fritter sous atmosphère contrôlée (gaz inerte) ou sous vide (pompe d'évacuation).

Le frittage des métaux que nous pratiquons aujourd'hui, est une technique apparue au milieu du XX^{ème} siècle. Sa pratique est liée aux progrès combinés des traitements sous atmosphère inerte, des machines à comprimer sous très haute pression, des fours à hautes températures ainsi qu'un appareillage de contrôle et de pilotage de tous ces équipements.

Comparée aux méthodes de fabrication traditionnelles comme le forgeage et le moulage, la technologie moderne du métal fritté est relativement récente. Toutefois, depuis les années 1940, la fabrication en grandes quantités de pièces mécaniques à l'échelle industrielle par le procédé MDP, semble être de plus en plus maîtrisée. En effet, durant ces années, le procédé développé par Tormyn [1] chez la compagnie Chevrolet pour la fabrication d'anneaux de fermeture pour roulements à billes par frittage à chaud, a été très remarqué en Amérique. Ce procédé utilise une poudre d'acier à faible teneur en carbone obtenue par broyage des copeaux d'usinage.

Depuis, des progrès importants ont été réalisés, en particulier dans les domaines de la pression que l'on est capable d'appliquer, la température à laquelle on peut presser et la neutralité de l'atmosphère sous laquelle le travail est effectué.

La technique du frittage des poudres métalliques est aujourd'hui la plus moderne et la plus avancée des différentes techniques de transformation des métaux. Cette technique non polluante permet d'obtenir de grandes séries de pièces métalliques, aux géométries complexes, aux tolérances serrées et à un prix extrêmement compétitif, face à d'autres technologies.

Sur les plans politiques et écologiques, certaines mesures réglementaires sont actuellement entrain d'être prises pour encourager le recyclage des matériaux. Ces mesures sont imposées dans le but de conserver les ressources naturelles pour les générations futures dans des perspectives de développement durable d'une part, et d'autre part dans un souci de préservation de l'environnement de plus en plus menacé. D'où la nécessité de trouver des techniques non polluantes de recyclage de ces matériaux.

C'est dans ce contexte de transition difficile d'une ère industrielle capitaliste et polluante vers une ère plus propre et humaine, que nous avons choisi de fabriquer une poudre d'acier de caractéristiques désirées à partir de la récupération et du recyclage des copeaux d'usinage. Cette poudre est par la suite comprimée à chaud dans le but d'obtenir un matériau dense, et de comprendre par la suite les différents phénomènes liés à sa consolidation.

Le présent travail comporte huit chapitres :

- une partie bibliographique constituée de quatre chapitres comprend :
 - le premier chapitre traite du broyage mécanique des matériaux.
 - le deuxième chapitre s'étale sur les techniques de caractérisation des poudres.
 - le troisième chapitre donne un bref aperçu sur le compactage à froid des poudres métalliques.

- le quatrième chapitre résume la théorie élémentaire du frittage libre et contraint.
- Une partie expérimentale également constituée de quatre chapitres comprend :
 - Un cinquième chapitre consacré à une description détaillée des techniques expérimentales utilisées dans cette étude.
 - Un sixième chapitre englobant les résultats bruts obtenus.
 - Un septième chapitre donne une interprétation détaillée des résultats obtenus.
 - Le chapitre huit est réservé aux applications industrielles des produits frittés.

Enfin, une conclusion générale relatant les différents résultats obtenus est donnée à la fin du mémoire.

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I

LE BROYAGE MECANIQUE

CHAPITRE I : LE BROYAGE MECANIQUE

I. 1. Introduction

Deux termes sont couramment utilisés dans la littérature pour désigner le processus de broyage :

La mécano-synthèse proprement dite est un puissant outil permettant la production d'alliages en poudres métastables à partir d'un mélange de poudres élémentaires.

Parallèlement à la mécano-synthèse directe, le broyage mécanique simple consiste à pulvériser des matériaux (de métal pur, intermétallique, alliages) de composition stœchiométrique donnée pour obtenir un nouveau matériau en poudre qui n'est pas nécessairement homogène [2].

Initialement limité aux matériaux métalliques, le broyage s'est depuis étendu aux matériaux ioniques, semi-conducteurs, céramiques et plus récemment aux matériaux organiques [3].

Plusieurs types de broyeurs peuvent être utilisés. Ces broyeurs diffèrent par leur capacité, leur vitesse et leur habilité à réduire la contamination [2].

Le broyage à boulets a été directement orienté aux applications industrielles. En 1966, Benjamin [4] a essayé d'améliorer les propriétés mécaniques des superalliages à base de nickel par le broyage mécanique à haute énergie. Cette technique permet une amélioration des propriétés à hautes températures dans l'intervalle (1000–1300°C) par la dispersion homogène des particules fines d'oxydes dans l'alliage, et dans l'intervalle de température moyenne (800 –1000°C) par la précipitation d'une phase inter-métallique γ de type $Ni_3(Al, Ti)$ [4].

Les broyeurs de type attriteur sont utilisés généralement en industrie pour produire de larges quantités de poudres (0.5 à 40 kg). Leur vitesse est beaucoup plus faible que les broyeurs planétaires et vibrants. Ces broyeurs, efficaces à l'échelle industrielle, sont nettement moins utilisés pour les études de recherche et développement. Par contre les broyeurs planétaires d'une capacité de 10 à 250 cm³ sont largement utilisés.

Les broyeurs à vibrations verticales de capacité plus faible (10 cm³) présentent l'avantage d'être relativement simples et limités par les performances en termes d'énergie de chocs. Pouvant contenir environ 10 à 20 grammes de poudre, ce broyeur est couramment utilisé en laboratoire pour produire des alliages en poudres nano-structurées.

Les broyeurs planétaires et les broyeurs vibrants verticaux sont des broyeurs ayant connu, au cours des dernières années, les développements les plus importants.

Le broyage mécanique des copeaux d'usinage durs, ou ductiles, a une grande importance industrielle et économique dans l'industrie de la métallurgie des poudres. La pulvérisation mécanique est la méthode la plus employée dans la production des poudres à partir des métaux durs et des oxydes, ainsi que les agglomérés d'origine électrolytique. Dans ce but, des broyeurs divers sont employés pour transformer des particules grossières en particules fines.

L'opération de broyage implique, souvent, le déroulement simultané des opérations suivantes: la déformation plastique, la fracture et l'agglomération par soudage à froid des particules. Le broyage peut produire aussi des transformations polymorphes [5], comme c'est le cas pour les oxydes de plomb et les aciers inoxydables [6].

Durant le broyage, quatre types d'efforts agissent sur le matériau : la percussion, le cisaillement, la compression et l'attrition.

I.2. Principe de Broyage

I.2.1. Mécanique de la rupture : le modèle de Griffith

Le modèle de Griffith [7, 8] proposé en 1920, est la plus ancienne tentative pour relier la contrainte à la rupture d'un matériau avec ses autres caractéristiques mécaniques et microstructurales. S'intéressant à la rupture du verre, Griffith a pu justement négliger les aspects de

plasticité qui entrent en jeu dans le cas des matériaux ductiles. La seule énergie à fournir pour produire une fissure est la création de deux nouvelles surfaces d'énergie γ par unité d'aire. Les solides fragiles cassent avant la limite théorique de rupture, à cause des défauts préexistants. Et que c'est la croissance de ces défauts qui gouverne la rupture, et non leur apparition. Dans le cas du verre, Griffith fit l'hypothèse de l'existence de fissures de section elliptique et de diamètre $2c$, et il déduit la contrainte à la rupture qui s'exprime comme suit [7, 8] :

$$\sigma_R = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi c}} \quad (1.1)$$

La sollicitation macroscopique dans la mécanique de la rupture peut être imposée suivant différentes directions par rapport au plan de la fissure sollicitée : ces différentes sollicitations sont appelées mode I (ouverture de la fissure), mode II (cisaillement perpendiculaire au fond de la fissure) et mode III (cisaillement parallèle au fond de la fissure). Dans le cas d'un matériau se comportant élastiquement, le terme dominant du tenseur des contraintes au voisinage de la fissure, par exemple pour un chargement en mode I, peut s'écrire par [7] :

$$\sigma_{ij} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) \quad (1.2)$$

Où :

f_{ij} est une fonction uniquement de l'angle θ et le fait important est la décroissance des composantes de la contrainte en $r^{-1/2}$ quand on s'éloigne de la tête de la fissure. K_I s'appelle le facteur d'intensité de contrainte et peut être évalué pour un certain nombre de géométries simples. Par exemple pour une fissure de longueur $2a$ dans un solide infini, K_I est donné par

:

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a} \quad (1.3)$$

Si la fissure a la forme d'un disque de rayon a , K_I est alors donné par :

$$K_I = \frac{2}{\pi} \sigma \sqrt{\pi a} \quad (1.4)$$

La contrainte à une distance ' r ' d'une fissure de taille caractéristique ' a ' est :

$$\sigma(r) = \bar{\sigma} \left(1 + K \sqrt{\frac{a}{r}}\right) \quad (1.5)$$

Où :

$\bar{\sigma}$ représente la contrainte nominale; c'est à dire la contrainte appliquée macroscopiquement à l'échantillon. Le facteur sans dimension K traduit le détail des modes de chargement et de la géométrie du défaut.

La plasticité intervient dès que la limite d'élasticité R_e est atteinte quand on a un solide présentant de la déformation plastique. Dans ce cas, en tête de la fissure se trouve une zone plastique de taille r_p donnée par [7]:

$$r_p = K^2 \left(\frac{\bar{\sigma}}{R_e}\right)^2 \cdot a \quad (1.6)$$

I.2.2. Cas des matériaux fragiles

La théorie de Griffith [7, 8] suppose que tout matériau fragile, contient des fissures bien dispersées qui engendrent sa fracture. La contrainte σ_c à laquelle la fissure se propage, dépend de sa taille. La forme générale de l'équation de la fracture pour les modes de chargement qui mènent à des fissures catastrophiques est [8]:

$$\sigma_c = A \sqrt{\frac{\gamma \cdot E}{c(1 - \mu^2)}} \quad (1.7)$$

Où :

A : est une constante numérique dépendant de la géométrie de la fissure, de sa position, du mode de chargement et des dimensions des particules

c : la taille de la fissure

E : le module d'élasticité

μ : le coefficient de Poisson

γ : l'énergie de surface du matériau utilisé

Ainsi, la contrainte mesurée dépend de la taille de la fissure, des propriétés élastiques et de l'énergie de surface. Pour les matériaux fragiles, γ varie entre 10^3 et 10^4 erg/cm².

La contrainte σ , pour la fracture d'une particule peut être exprimée par [8]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E \cdot r}{L}} \quad (1.8)$$

Où :

L : la longueur de la fissure

R : le rayon de la fissure au point d'inflexion

Quand l'effort au bout de la fissure est égal à la force de cohésion entre les atomes, toute nouvelle énergie de surface est fournie par l'effort lui-même à partir de l'énergie de déformation élastique et correspond rudement au modèle de Griffith.

Trois types de défauts (faciaux en volume ou en arête) ont été découverts par Gilvary [9] en respectant la position dans la surface ou à l'intérieur des particules. La fracture initiale en surface sur une particule, commence dans les défauts de surface de la particule originale. Cependant, l'insuffisance des défauts en surface explique le grand nombre de fragments formés dans les fractures fragiles. Lorsque les défauts internes sont activés, deux surfaces en opposition sont créées. Chacune d'elles contient des défauts inter-coupés par la propagation des fractures à partir des défauts en volume. De même, les arêtes formées par l'intersection des fractures en surface contiennent des défauts linéairement distribués le long de cette arête.

La conjugaison totale de ces défauts en activation, génère de nouvelles fractures et donc des subdivisions à l'infini.

I.2.3. Cas des alliages sous forme de particules

Pour les alliages contenant des particules indéformables, l'endommagement a lieu au niveau des particules. La germination du dommage peut se produire soit par fracture des particules, soit par décohésion de l'interface, selon la résistance de l'interface entre la particule et la matrice environnante. Les conditions mécaniques de l'endommagement doivent porter sur les contraintes locales, mais il faut les traduire en terme de grandeurs macroscopiques. On a coutume de considérer la déformation macroscopique comme la quantité qui doit atteindre un seuil de valeur pour amorcer le dommage. L'idée sous-tendant les modèles, est toujours de calculer les contraintes

d'incompatibilité associées à cette déformation macroscopique et de les évaluer à des valeurs seuils correspondants; soit au clivage des particules, soit à la décohésion de l'interface. Un modèle dû à Brown et Stobbs, supposant que la contrainte locale critique est indépendante de la taille des particules, prédit que la déformation critique pour amorcer le dommage, est d'autant plus élevée que les particules sont plus grosses. La déformation au niveau des particules, c'est-à-dire la grandeur qui gouverne la croissance des cavités, est égale à la déformation macroscopique amplifiée par un facteur $1/K$ (un modèle simple donne $1/3$) [2].

Pour des particules de taille r et en fraction volumique f , les cavités apparaissent à une taille r et croissent jusqu'à atteindre une taille $l-2r$ où, l étant l'espacement entre particules. Quand cette taille de cavité est atteinte, la rupture se produit suivant une forme de « striction interne localisée ». Ce scénario très simple conduit à estimer la déformation nécessaire pour atteindre la rupture finale, après que la germination de la fissure ait eu lieu à une déformation critique ε_n .

On obtient donc l'expression suivante pour la ductilité ε_f du matériau, qui apparaît comme la somme de la déformation pour amorcer le dommage et de la déformation nécessaire pour que les cavités atteignent leur dimension critique [2] :

$$\varepsilon_f = \varepsilon_n + \int_{2r}^{l-2r} \frac{dl}{l} = \varepsilon_n + K \ln\left(\sqrt{\frac{\pi}{6f}} - 1\right) \quad (1.9)$$

I.3. Processus de broyage

Du fait du mouvement des éléments broyant dans un broyeur à billes avec agitateur à disques, trois phénomènes de broyage peuvent être identifiés. Les particules peuvent être soumises à contraintes par des billes, qui sont soit accélérées depuis l'agitateur vers la paroi de la chambre de broyage (A), soit comprimées contre la paroi du fait de l'accélération centrifuge (B) ou par des billes à grande vitesse en mouvement tangentiel heurtant des billes de vitesse plus faible (C). L'importance de ces trois phénomènes peut être déterminée en évaluant l'intensité respective des contraintes ainsi que la fréquence respective des efforts. Les études théoriques [10] montrent que les particules cassent essentiellement du fait des contraintes résultant du cas (C). Ces résultats furent confirmés expérimentalement dans le cas du broyage de calcaire dans un broyeur agité à billes [10]. Pour le broyage des matériaux cristallins, on peut supposer que les forces de cisaillement du matériau sont trop basses pour casser les particules. Par conséquent, ces particules cristallines peuvent seulement être cassées quand elles sont soumises à contraintes entre deux billes ou entre le milieu et les parois de la chambre de broyage.

Selon le nombre de particules capturées entre deux boulets, trois cas peuvent être envisagés :

- (1) Une Seule particule est capturée, et est soumise à contrainte avec la totalité de l'énergie ou de la force (particule unique soumise à contrainte).
- (2) Plus d'une particule sont capturées entre deux billes et toutes ces particules ont un contact avec les deux billes pendant la mise à l'effort et elles sont soumises à des contraintes indépendamment l'une à l'autre. Dans ce cas, la particule ayant la plus grande taille et/ou, qui a la plus petite distance à la ligne de raccordement du centre des deux billes est capturée. Cette particule est soumise à contrainte avec une énergie ou une force maximale. Les particules qui sont capturées entre les deux billes après la première particule, sont soumises à contraintes avec une énergie ou une force considérablement réduite. À la fin de la mise à l'effort, diverses particules individuelles sont soumises à contraintes avec différentes intensités.
- (3) Un lit de particules est capturé et soumis à une contrainte entre les deux billes. Le nombre de particules capturées dépend entre autres de la concentration des solides en suspension et de la taille des particules et peut être évalué par le rapport entre le diamètre du volume actif entre deux billes, ' d_{act} ' et la distance moyenne entre deux particules en suspension (figure 1.1).

Le volume actif entre deux billes est défini comme le volume dans lequel une particule de taille X est capturée entre deux billes avec un diamètre ' d_{GM} '. Le diamètre du volume actif, d_{act} est

montré sur la figure 1.1. C'est la distance maximale entre deux particules capturées à la distance minimale des billes 'a'. La distance moyenne 'y' entre le centre des deux particules est une fonction de la concentration en volume des solides en suspension 'c_v' et de la taille de la particule 'x'.

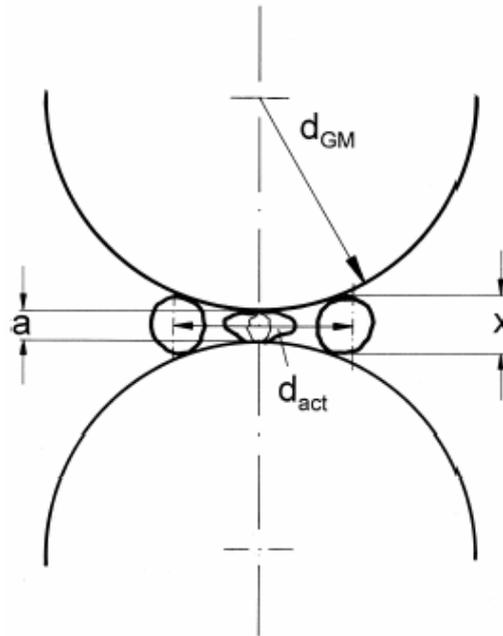


Figure.1.1 : Illustration schématique du volume actif pendant le broyage à boulets [10].

En se basant sur les définitions précédentes, l'équation suivante peut être donnée pour le rapport d_{act}/y [10]:

$$\frac{d_{act}}{y} = \sqrt[3]{\frac{6c_v}{\pi} \sqrt{2(1-a) \frac{d_{GM}}{x} + 1 - a^2}} \quad \text{avec} \quad d = \frac{a}{x} \quad (1.10)$$

Les changements morphologiques des particules de poudres survenant durant le broyage sont obtenus par les processus suivant [11]:

I.3.1. Micro-forgeage

Le processus initial prédominant durant le broyage est la compression des particules des métaux ductiles au moyen de l'impact par le milieu broyant. Les particules individuelles ou en groupe sont percutées à plusieurs reprises par le milieu broyant de telle sorte qu'elles se déforment avec un changement de masse, nul ou minimal.

I.3.2. Fracture

Après un temps de broyage, les particules individuelles se déforment à un point où commencent à s'initier des fissures qui se propagent pour finalement fracturer les particules. La présence de fissures, d'imperfections et d'inclusions dans les particules, facilite la fracture. Les particules de formes irrégulières ou spongieuses contiennent des fissures et des pores qui facilitent la compression, la rupture par fatigue et la fragmentation. Par comparaison, ces défauts ne sont pas présents en quantités suffisantes dans les particules sphéroïdales lisses et relativement non poreuses produites par atomisation à gaz. Par conséquent, ces derniers seront difficilement broyables mécaniquement.

I.3.3. Agglomération

L'agglomération des particules peut se faire par soudure à froid, par imbrication mécanique des surfaces spongieuses ou rugueuses ou par auto-cohésion. L'auto cohésion est l'interaction moléculaire des particules entre elles. Elle est caractérisée par les forces de Vander-Walls. La désagglomération est le processus qui casse les agglomérés formés par auto-cohésion, sans désintégrer les particules individuelles de poudre.

I.4. Mécanisme de broyage d'alliages et de composés

Lors du broyage, les particules de poudre sont respectivement aplaties, soudées, fracturées et ressoudées. A chaque collision, un certain nombre de particules de poudre, sont piégées entre les billes. La force de l'impact déforme les particules entraînant une fracture. La nouvelle surface ainsi créée est capable d'accepter le ressoudage. Dans ce cas, ceci conduit à la croissance de la taille des particules. En utilisant des matériaux malléables, ductiles, souples, cassants et fragiles, la tendance des particules à se souder et former de grosses particules devient importante. Une distribution de taille de particules est développée avec des particules pouvant atteindre la taille des particules initiales.

En régime stationnaire, on obtient sans difficulté des poudres constituées de grains orientés différemment et une forte proportion de joints de grains due à la taille finale des grains. Cette taille finale dépend plus des constantes mécaniques caractéristiques du matériau, que des conditions de broyage (énergie, rapport masse billes/poudre,...). Ces derniers paramètres influencent généralement la cinétique du système et éventuellement l'épaisseur des joints de grains qui est typiquement à quelques couches atomiques près.

Pendant le broyage, la déstructuration de la phase cristalline provient d'une accumulation de défauts structuraux tels que : les dislocations, les lacunes et les joints de grains. La diminution progressive de la taille des grains et par conséquent l'augmentation de la région inter-faciale et l'expansion du paramètre de maille pourrait accroître l'énergie libre du système. Eckert et al ont montré que l'énergie emmagasinée pendant le broyage peut atteindre 50% de l'enthalpie de montée. Ses défauts élèvent l'énergie libre du système à un niveau plus élevé que celle de la phase amorphe. Par conséquent la formation de la phase amorphe devient possible [2].

Outre la diminution de taille, le broyage permet également de modifier des cinétiques de transformations de phases ou de stabiliser des états métastables non prévus par les diagrammes d'équilibre thermodynamique. Quatre grands types de transformations de phases peuvent ainsi se produire dans un alliage sous broyage :

(i) l'amorphisation, (ii) la mise en désordre d'un alliage ordonné (par exemple structure B_2 vers A_2), (iii) la mise en solution solide d'éléments immiscibles, (iv) une réaction chimique entre phases ou entre une phase et son environnement [3].

Le stade initial dans le mécanisme de broyage est le micro-forgeage. Durant ce cas, les particules sont déformées en l'absence de l'agglomération par soudure et par fracture. Eventuellement les particules deviennent tellement déformées et écrouies puis fragilisées par le travail à froid, qu'elles entrent dans un second stade. Durant ce stade elles se fracturent par le mécanisme de rupture par fatigue et/ou par la fragmentation en flocons fragiles. Les fragments générés par ce mécanisme peuvent continuer à diminuer en taille en l'absence de grandes forces d'agglomération, par alternance du micro-forgeage et de la fracture. Lorsque la fracture domine et le rôle du micro-forgeage est négligeable en l'absence de l'agglomération par soudure, les flocons continuent à devenir plus petit tant que l'interaction moléculaire agit.

Comme les particules (particulièrement les flocons) deviennent encore plus fines, le couplage des forces tend à être plus important et les agglomérés deviennent plus gros.

Eventuellement, les forces de broyage qui désagglomèrent les particules, s'équilibrent avec les forces couplées présentes, ce qui donne un aggloméré de taille équilibrée. Lorsque la soudure à froid agit entre les particules, le processus de fracture (F) de micro-forgeage (M) et d'agglomération par soudure (A_w), agit en boucle fermée.

Après une période de temps, la soudure à froid et la fracture atteignent un état d'équilibre stable. La taille moyenne des particules obtenue dans ce stade, dépend de la facilité relative avec laquelle l'aggloméré peut être formé par soudure, par la fatigue et la force de rupture des particules composites, et par la résistance des particules à la déformation. La distribution de taille des particules est étroite, parce que les particules de tailles plus grosses que la moyenne sont réduites en taille avec un même rapport que les fragments plus petits que la moyenne. Les agglomérés se forment et s'agrandissent dans un tas de petites particules et de débris produits par attrition [11, 12].

I.5. Conditions expérimentales du broyage

Le broyage agit par chocs et/ou par frottement des billes sur la poudre, suivant le type de broyeur utilisé. Lors du contact des billes avec la poudre, la majeure partie de l'énergie cinétique des billes, transférée à la poudre se transforme aussitôt en chaleur. On assiste donc à une élévation locale de température à l'endroit des cisaillements. Ces cisaillements sont entretenus lorsque le broyage agit par frottement et sont ponctuels lorsque le broyage agit par chocs. Schwarz et al ont proposé une formulation pour estimer cette élévation locale de température [2] :

$$\Delta T = F \sqrt{\frac{\Delta t}{PK_0 \rho_p C_p}} \quad (1.11)$$

Où :

F : est l'énergie dissipée dans le plan de glissement au niveau des cisaillements, et vaut $\sigma_n V_b$.

σ_n : est la contrainte normale d'impact égale à $\rho_b V_1 V_b$.

ρ_b : est la densité de la bille.

V_1 : est la vitesse longitudinale du son dans la bille (en acier, ~ 5800 m/s)

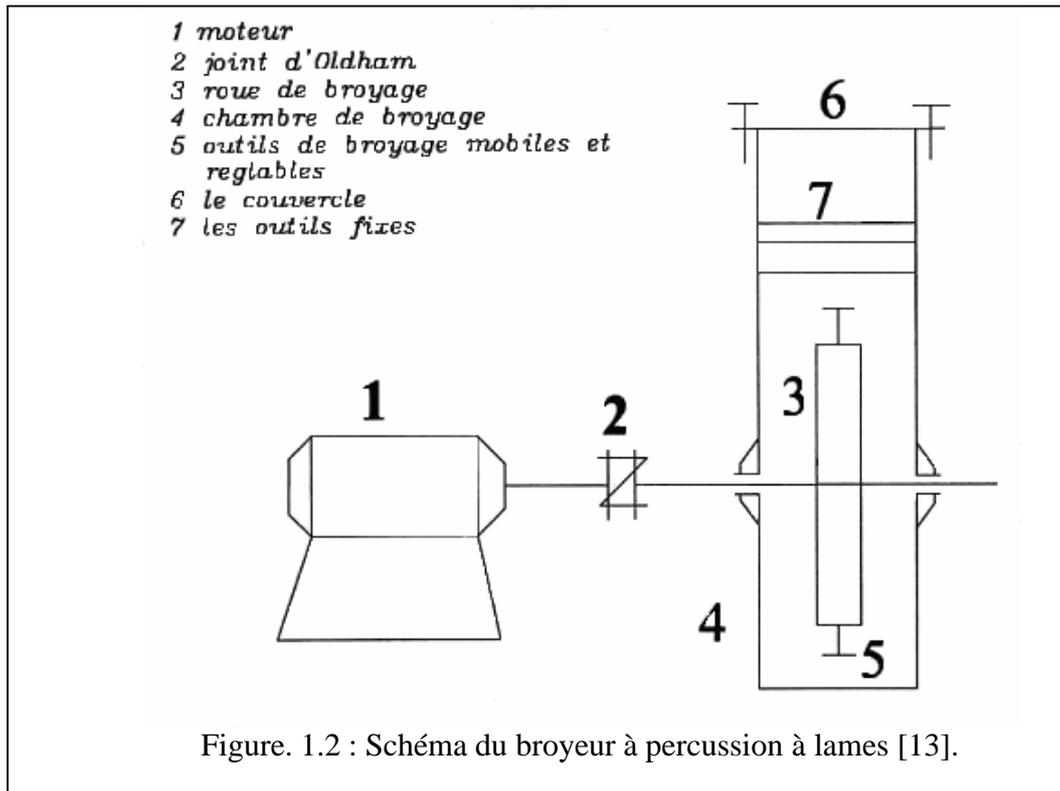
V_b : est la vitesse de la bille.

Δt : est le temps d'application de l'énergie F , et vaut $2D_b/V_1$, où D_b est le diamètre de la bille. k_0 , ρ_p , et C_p sont respectivement la conductivité thermique, la densité et la chaleur spécifique de la poudre.

Les interactions billes/chambres de broyage sont également à l'origine d'une élévation de température de ces dernières. Elles dépendent du mode d'action du broyeur, du nombre de billes présentes dans la chambre, ainsi que de l'intensité de broyage. Lors d'un broyage par frottements, l'énergie mise en jeu lors du broyage étant plus élevée, la température moyenne de la chambre est plus élevée que lors d'un broyage par chocs.

I.6. Le broyage à percussion

La poudre utilisée dans ce travail de recherche est fabriquée par un broyeur à percussion à lames [13]. Il est constitué d'une chambre de broyage de forme semi-circulaire. A l'intérieur de cette chambre, un disque est fixé sur un arbre à l'aide d'une goupille. L'arbre est couplé à un moteur électrique à vitesse variable, avec un joint d'Oldham pour corriger le manque de coaxialité éventuel entre les deux arbres. Sur la circonférence du disque, huit outils de broyage sont fixés par un système de vis écrou. La chambre de broyage est fermée par un couvercle sur lequel sont soudés des outils fixes sur une trajectoire circulaire. Le couvercle est monté sur la chambre grâce à deux tiges filetées dont l'action permet de régler l'écartement entre les outils fixes et les outils mobiles de broyage. L'ensemble est fixé sur un châssis de forme rectangulaire comme le montre la figure 1.2.



Le principe du broyage dans cette machine est basé sur trois mécanismes qui sont :

- Le cisaillement
- La percussion ou l'impaction
- L'attrition

La désintégration des matériaux par cisaillement a lieu au début du broyage. C'est le mécanisme dominant de broyage durant toute cette période. En effet, durant ce temps, la taille des particules est assez grossière. Elle est plus grande que l'écartement entre les outils fixes et les outils mobiles. Comme conséquence, le matériau broyé est rapidement réduit en taille par cisaillement entre les outils fixes et mobiles. Dans la phase suivante, les particules de poudres issues du cisaillement sont alors projetées à grande vitesse par les outils mobiles contre les outils fixes et les parois de la chambre. Ce micro-forgeage par percussion à froid subi par les particules, provoque leur écrasement puis une initiation et une propagation des fissures qui conduit par la suite à leur pulvérisation. L'attrition qui est également un mécanisme important qui participe à l'affinage des particules, a lieu pendant toute la durée du broyage. C'est un mécanisme qui résulte du frottement inter-particules. C'est le mécanisme principal responsable de l'écaillage [13].

Chapitre II

TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES

II.1. Introduction

Les propriétés des produits frittés sont étroitement liées aux propriétés physiques et chimiques de la poudre utilisée. Il est donc nécessaire de bien définir la poudre de départ et de connaître, au moins qualitativement l'influence de certains facteurs sur le comportement de la poudre lors des étapes ultérieures de la fabrication pour un matériau donné [14, 15].

Le comportement d'un produit pulvérisé est fréquemment déterminé par les propriétés physiques des particules qui le constituent. Parmi ces propriétés on peut citer : les densités libre et tassée, la forme, la taille, la distribution en taille, la porosité et la surface spécifique.

Le responsable d'une analyse a pour tâche essentielle de choisir une technique permettant de déterminer la caractéristique recherchée et d'effectuer l'analyse nécessaire. Le choix de cette technique est, en général, limité par les équipements dont on dispose [15].

II.2. Méthode d'échantillonnage des poudres

C'est dans le but de rendre l'échantillon représentatif du lot dont il est issu que le théoricien est amené à définir et l'utilisateur à suivre un certains nombres de règles qui résultent du développement de la théorie de l'échantillonnage. Avant de procéder à n'importe quelle caractérisation, il faut que l'échantillon de poudre soit représentatif de tout le volume, ce qui nous ramène à définir une méthode d'échantillonnage qui tient compte du phénomène de ségrégation et d'hétérogénéité.

La norme ASTM B215- 82 [16], met en évidence deux méthodes pour le choix des échantillons de poudres représentatifs :

- une première méthode pour les poudres obtenues directement après les procédures de fabrication
- une deuxième méthode pour les poudres qui étaient déjà stockées dans des conteneurs.

Dans le cas des poudres déjà stockées dans des fûts, la norme ASTM B215 [16], recommande l'utilisation d'un échantillonneur standard qui doit être inséré, un nombre de fois, dans le fût contenant la poudre. Les échantillons prélevés doivent être d'abord mélangés dans un mélangeur ensuite repartis grâce à un répartiteur d'échantillons standard en un nombre de petits échantillons uniformes. Le nombre de fûts échantillonnés dans un lot de poudre dépend du nombre total de fûts.

II.3. Caractérisation granulométrique

Certains chercheurs [17] proposent la désignation " granulométrie " ou l'analyse de la taille des particules pour la mesure de la distribution en taille des particules et de la forme de ces particules. Les distributions en nombres sont déterminées par examen microscopique, par des méthodes électriques ou par photométrie. Les distributions en surface sont établies par photo-sédimentométrie. Quant aux distributions en masse, elles sont obtenues par tamisage ou par sédimentométrie par rayon X.

Il existe une multitude de techniques [18, 19] permettant cette mesure où chacune se distingue par le principe et le paramètre à mesurer. Ce dernier peut être par exemple: la surface projetée, le diamètre moyen, le volume, la longueur maximale, ...etc.

La définition de la taille des particules est simple pour les particules ayant une forme sphérique. Dans ce cas le diamètre des particules est généralement employé pour caractériser la taille. Cependant La plupart des poudres métalliques sont de forme irrégulière. La détermination de la taille et la distribution en taille de telles poudres sont basées sur la mesure de certaines propriétés, ou une combinaison de plusieurs propriétés: longueur de particules de poudre, volume, masse, taux

d'arrangement, surface spécifique totale ou projetée, dispersion de la lumière et perturbation de champ électrique projetées, par exemple. A partir d'une telle mesure, les prétendus diamètres sphériques équivalents des particules peuvent être calculés.

La structure de l'équipement utilisé pour l'analyse de la taille des particules dépend des paramètres recherchés et les bases physiques employées à cette fin [20, 21].

II.3.1 Analyse granulométrique par tamisage

Cette méthode est l'une des plus anciennes méthodes d'analyse granulométrique et la plus utilisée pour déterminer rapidement la taille des particules et leur distribution en tailles.

Dans l'industrie de la métallurgie des poudres, la méthode traditionnelle de mesure de la taille des particules et la plus répandue est le tamisage. Des tamis sont utilisés non seulement pour la mesure de la taille des particules [20, 21], mais également pour la séparation des poudres en différentes fractions.

L'utilité du tamisage est d'autant plus grande, qu'il permet de séparer les particules en catégories d'après leur grosseur, sans tenir compte des autres propriétés (densité, propriétés de surface, etc...) [21].

L'opération consiste à placer un échantillon de poudres sur un tamis comportant des ouvertures de tailles déterminées. Les particules dont les dimensions sont inférieures aux dimensions des ouvertures traversent le tamis lorsqu'il est mis en vibration, alors que les particules plus grosses sont retenues. Cette opération pouvant être longue, on considère en général le tamisage comme terminé lorsque la masse d'échantillon qui passe en 5 minutes est inférieure ou égale à 0,2 % de la masse initiale [15].

II.3.1.1. Equipement de tamisage

a-Tamis : Les tamis composés de fils sont tissés dans un modèle de mailles carrées. Ces fils sont souvent en bronze ou en acier inoxydable. Le nombre de maille (nombre d'ouvertures par unité de longueur) et le diamètre des fils déterminent l'ouverture nominale réelle des tamis.

En 1970, la société américaine pour les essais sur les matériaux (ASTM), l'institut national américain de Standards et l'organisation internationale de Standards ont mis en place une série de tamis standards (voir le tableau.1).

Désignation de tamis en 'Mesh'	Ouvertures des tamis en ' μm '	Ouvertures des tamis en 'inch'
30	600	0.0232
40	425	0.0164
50	300	0.0116
60	250	0.0097
80	180	0.0069
100	150	0.0058
140	106	0.0041
200	75	0.0029
230	63	0.0024
325	45	0.0017

Tableau 2.1 : Tamis standards. [20].

b- Agitateur de tamis

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour faire passer les particules de poudre à travers les ouvertures de tamis. Ces méthodes se basent sur un ou plusieurs de ces mécanismes:

- Secousse à la main
- mouvement rotatoire
- mouvement rotatoire avec un tapement

- secousse mécanique
- vibration mécanique
- vibration électromagnétique
- colonne d'oscillation d'air
- le vide

La précision de mesure doit être déterminée pour chaque méthode d'essai et la reproductibilité des résultats doit être assurée. La durée de tamisage doit être aussi établie pour chaque méthode.

II.3.1.2. Méthodes standard d'essai

Des essais standard ont été établis pour l'analyse des poudres métalliques par tamisage. On trouve les normes standards: ASTM B214, MPIF 05 formulée par la fédération d'industries des poudres métalliques; et ISO 4497, développée par l'organisme de normalisation international. Toutes les normes sont très semblables et définissent les conditions suivantes:

- fil des tamis standard en tissu conformément à ASTM E11 ou à OIN 565
- dispositifs mécaniques de tamis combinant un mouvement rotatoire et une action tapante
- la taille des échantillons tests est de 100 g pour les poudres métalliques ayant une densité apparente supérieure à 1.50 g/cm^3 et 50 g pour les poudres métalliques ayant une densité apparente inférieure à 1.50 g/cm^3 .
- tamis mécanique vibrant pendant 15min ou pendant un autre temps spécifique.
- la pesée de la poudre retenue dans chaque tamis et dans le récipient inférieur avec une précision de $\pm 0.1\text{g}$, et la sommation de toutes les masses des refus.
- Calcul des pourcentages de chaque fraction de tamis à 0,1% près [20].

II.3.1.3 Inconvénients du tamisage

Le tamisage est une technique qui présente les inconvénients suivants [20, 21]:

- Surcharge des tamis
- Tamis colmatés
- Tamis endommagés
- Particules de forme irrégulière
- Agglomération.

Un problème commun est la surcharge, surtout avec les tamis fins. Cette surcharge empêche les particules ayant à peu près la même taille que l'ouverture de passer. Donc les résultats sont biaisés vers les particules larges.

Des défauts dans les tamis peuvent permettre à des particules plus grosses de passer à travers des mailles déformées. Un temps de tamisage très long peut conduire à la fragmentation des particules, et un temps court n'est pas suffisant pour permettre aux fines particules de passer à travers tous les tamis. A cause de tous ces problèmes, il est important d'utiliser des tests normalisés [15].

II.3.2 Analyse granulométrique par examen microscopique

L'examen microscopique est utilisé comme méthode absolue d'analyse granulométrique. C'est en effet la seule méthode qui permet l'observation et la mesure au même temps des particules isolées. La méthode s'applique aux examens morphologiques, avec une sensibilité largement supérieure à celle des autres méthodes.

La forme d'une particule peut être définie soit qualitativement soit quantitativement. On utilise des systèmes automatiques d'analyse d'image pour mesurer des quantités statistiquement significatives. L'image est générée par microscope optique ou par microscope électronique à balayage ou par microscope électronique à transmission.

Le choix dépend essentiellement de la grosseur du grain. L'obtention d'un échantillon dispersé pour l'analyse est un problème majeur des techniques microscopiques. Souvent, il y a agglomération

des particules, ce qui rend difficile la distinction de la taille réelle de la particule ainsi que sa forme. La distinction entre les particules individuelles et agglomérées est un problème commun à toutes les méthodes d'analyse de la taille des particules. Considérer deux petites particules comme une grande particule va biaiser la distribution vers les tailles grossières, ceci est significatif quand les propriétés finales sont sensibles à la taille des particules. Les mesures propres à cette dernière vont donner de fausses indications.

L'utilisation des microscopes optiques et électroniques à balayage couplés à l'analyse d'images permet de déterminer la distribution en tailles sur un échantillon représentatif. Cette technique peut être gênée par deux phénomènes: le phénomène de coïncidences et le phénomène d'agglomération. Le paramètre de mesure peut être: la surface projetée, le diamètre équivalent, la longueur maximale, ...etc [18].

II.3.3. Analyse granulométrique par méthode de sédimentation

La sédimentation est une méthode de classification des poudres métalliques basée sur la vitesse de sédimentation des particules dans un fluide. Dans cette technique, on part d'une hauteur connue et on place une poudre dispersée dans la partie supérieure du tube. En mesurant le volume de poudre déposée au fond du tube en fonction du temps de sédimentation, on calcule la distribution granulométrique.

Les grosses particules sont les plus rapides à se précipiter, tandis que les fines peuvent prendre un temps considérable pour se déposer. La relation entre la vitesse de chute et la taille des particules a été exprimée par l'équation de Stokes [18]:

$$V = \frac{g(\rho - \rho_f)}{18 \eta} \cdot x^2 \quad (2.1)$$

avec : V : vitesse de sédimentation
 g : accélération de la pesanteur
 ρ : densité des particules
 ρ_f : densité du fluide
 η : viscosité du fluide
 x : diamètre des particules.

Les différentes méthodes d'analyse par sédimentation sont [18]:

- 1- détermination gravimétrique (masse)
- 2- mesure d'absorption des radiations électromagnétiques
- 3- mesure de rediffusion de radiations-β;
- 4- mesure de la densité de suspension

II.3.4. Analyse granulométrique par « compteur Coulter »

Décrit pour la première fois en 1956 comme méthode de comptage et de mesure dimensionnelle des globules sanguins, cet appareil a été rapidement adapté pour l'analyse granulométrique d'une large gamme de matériaux. La conductivité électrique d'un fluide passant à travers une petite ouverture fournit une méthode de mesure du nombre et de la taille des particules en suspension dans un fluide. La mesure de la conductivité se fait en rendant le fluide conducteur et en appliquant un faible voltage à travers l'ouverture [18].

II.3.5. Diffraction de la lumière laser

Dans cette méthode d'analyse, des particules dans un fluide en écoulement, diffractent la lumière émanant d'un laser. La détermination de la taille est basée sur la détection des discontinuités dans les propriétés du fluide dues aux particules. Dans ce cas, la taille de la particule affecte l'intensité et l'angle de diffraction. Le fluide contenant les particules, passe devant un détecteur. Avec une lumière cohérente, l'angle de diffraction est inversement proportionnel au diamètre de la

particule et l'intensité du signal diffracté est proportionnel au carré du diamètre de la particule. L'analyse par ordinateur des intensités en fonction des angles de diffraction permet une détermination rapide de la granulométrie de la poudre utilisée [20].

II.3.6 Atténuation optique

L'analyse de la taille des particules basée sur l'atténuation optique est similaire à la technique d'analyse par conductivité électrique. Le faisceau de lumière est interrompu par les particules dispersées. En supposant une forme sphérique, la quantité de cette lumière interrompue est convertie en une surface circulaire équivalente.

La taille la plus faible est déterminée par la résolution optique, qui est généralement de 2 μm . Cette méthode d'analyse a les mêmes limites, et donc des résultats similaires à celle du "compteur Coulter" [20].

II.3.7. La technique de diffraction des rayons-X

La diffraction des rayons-x peut être appliquée à l'analyse des poudres très fines. La technique est basée sur la mesure de la largeur du pic de diffraction à la mi-hauteur. Cette largeur est due à la taille du cristal et aussi à la déformation subie par la poudre. Elle est inversement proportionnelle à la taille du cristal [20].

II.3.8. L'élutriation

Cette technique est une variante de la technique de sédimentation, où le fluide coule de bas vers le haut. Plus la vitesse du fluide augmente, plus la taille des particules entraînées est grande. Le paramètre de mesure est le volume [18].

II.3.9. La technique dite «Air Classification»

Sous l'effet d'un jet d'air, la poudre heurte un disque tournant à 12 trs/mn, ce qui permet la dispersion des particules de la poudre à des portées qui dépendent de leurs tailles. Les fractions de la poudre les plus fines sont récupérées près du disque, alors que les plus grosses sont récupérées plus loin. Le paramètre de mesure est le volume [18].

II.4. Caractérisation de la morphologie des particules

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour déterminer la taille et la distribution en taille des particules. Ces méthodes ne donnent pas des mesures équivalentes, car les paramètres sur lesquels sont basés ces techniques sont différents. La raison principale de cette différence est la forme des particules. Cette dernière exerce une influence sur certaines propriétés telles que : la coulabilité des poudres, leur compactage et leur interaction avec les fluides [18].

Le diamètre d'une particule ne suffit pas toujours pour caractériser celle-ci. La rhéologie des poudres, la mécanique des suspensions et la compacité d'un lit, dépendent aussi de sa forme. Faute de mieux, on se contente en général d'une appréciation qualitative comme: particule sphéroïdale, anguleuse, lamellaire, etc. Pour aller plus loin, on introduit parfois la notion de facteur de forme tel que le facteur de sphéricité ϕ_v égal au rapport de la surface de la sphère de même volume à la surface de la particule [22].

Suivant le procédé de fabrication choisi, les particules de poudres obtenues ont évidemment des formes différentes. Par exemple, l'atomisation à l'eau donne des particules de forme irrégulières, alors que l'atomisation à gaz peut produire des particules sphériques.

La forme des particules est d'une grande importance surtout lors de la mise en forme par compactage et par frittage. En effet, les particules de forme irrégulière, permettent une très bonne compressibilité. Cependant, la coulabilité et la densité libre sont réduites. A l'opposé, les particules de forme sphérique donnent une très faible compressibilité. L'identification de la forme peut être effectuée par un examen au microscopique optique ou électronique à balayage. Ce dernier possède

une grande profondeur de champ, permettant ainsi de mettre en évidence les particules de faibles tailles [18].

II.5. Caractérisation de la surface spécifique

La surface spécifique représente la surface externe totale de toutes les particules d'une quantité de poudre par unité de masse (m^2/g). Cependant, elle ne fournit pas d'informations sur la structure interne de la poudre. C'est une donnée essentielle dans la caractérisation des solides finement divisés et les matériaux poreux. Elle est très utile dans la compréhension du comportement de la poudre durant le frittage.

Il existe un grand nombre de méthodes permettant de mesurer directement ou indirectement cette surface spécifique. Une classe importante de méthodes fait appel à l'adsorption des gaz (B.E.T), et de nombreux appareillages développés à partir des phénomènes d'adsorption sont spécifiquement conçus pour la mesure de la surface spécifique. Dans cette classe, on peut également inclure les appareillages qui exploitent les phénomènes de perméamétrie gazeuse.

Le choix du mode de mesure de la surface spécifique dépend de certaines caractéristiques de l'échantillon telles que:

- l'aspect (poudre ou corps consolidé);
- la géométrie;
- la valeur de la surface (faible $< 10m^2/g$), ou élevée ($> 100m^2/g$) [23].

II.5.1. L'adsorption des gaz «B.E.T»

Cette technique est basée sur l'enregistrement de la quantité d'azote adsorbée (Q_{ads}) en fonction de la pression imposée (P). La surface totale (S) est déterminée, en utilisant la loi de BET (relation 2.3) et en déterminant la pente (A) et l'intercepte (B) par la méthode de la régression linéaire à partir des résultats (Q_{ads}) et (P): [18, 23, 24]

$$\left(\frac{P/P_0}{1-P/P_0}\right) \frac{1}{Q_{ads}} = A \cdot (P/P_0) + B \quad (2.2)$$

Avec : P_0 : pression de saturation de vapeur de l'adsorbât.

La surface totale est donc exprimée en fonction de A et de B selon:

$$S = \frac{1}{(A+B)} \quad (2.3)$$

Cette loi n'est valable que pour des pressions telles que: $0.005 \leq P/P_0 \leq 0.3$.

II.5.2. La perméamétrie

La surface spécifique peut être déterminée en fonction du taux de porosité et du coefficient de perméabilité, en mesurant la vitesse d'écoulement d'un gaz à travers l'amas de poudre en fonction de la dépression [18].

II.5.3. La calorimétrie

Cette technique est basée sur la mesure de la quantité d'énergie, libérée au cours de l'adsorption sur un échantillon de poudre [18].

II.5.4. Méthode de Blaine

Cette mesure se résume à contrôler le temps t mis par un niveau de liquide pour aller du niveau X_2 au niveau X_1 (X_1 et X_2) étant des repères placés au dessus des niveaux du manomètre au

repos. Il suffit de créer une légère dépression du côté des repères ou une légère surpression de l'autre côté de la branche manométrique pour faire monter le niveau du liquide au dessus du niveau X_2 . L'air traverse le lit de poudres de volume apparent et de masse connus [18, 24].

II.5.5. Méthode de Fisher

Une quantité de poudre est exposée à un gaz avec une vitesse connue. La chute de pression est mesurée pour calculer la perméabilité (α). En connaissant la porosité de la poudre et la densité théorique du matériau, on peut calculer la surface spécifique [18, 24].

II.6. Caractérisation de la coulabilité

La caractéristique qui préoccupe tous les utilisateurs de poudres et d'agglomérats, est leur coulabilité. Formulée pour maîtriser la stabilité des fondations et remblais (Terzaghi, 1925) puis les écoulements en trémie (Jenike, 1964) la mécanique des poudres, sert maintenant à caractériser la coulabilité des poudres [22].

L'écoulement est l'une des propriétés les plus importantes caractérisant la poudre. Elle permet de caractériser la quantité de friction dans la poudre.

La friction dans une poudre est fonction de la taille des particules, de la rugosité de la surface, du coefficient de frottement, du poids de cette poudre, de la morphologie des particules, ...etc.

L'écoulement peut être défini par le temps que met une masse de poudre pour passer à travers un entonnoir de section normalisée. On utilise l'appareil de Hall qui est recommandé par la norme ASTM B213 [25] pour le cas des poudres métalliques coulables avec une masse de 50 g. La poudre est préalablement étuvée entre 102° et 107°C, pendant une heure [25].

II.6.1. Compressibilité

La compressibilité est déterminée par une mesure simple à partir de perte de volume apparent de 100g de poudre placés dans une éprouvette soumise à 500 chocs normalisés (NF T 51-042) [26]. Deux indices équivalents permettent d'apprécier la compressibilité :

- le rapport de Hausner (voir tableau 2.2) ci-dessous:

$$HR = \rho_{lt} / \rho_{lA} \quad (2.4)$$

Rapport Hausner	Diagnostic pour la poudre
$HR \leq 1.25$ $1.25 < HR < 1.4$ $HR \geq 1.4$	Sableuse ou granuleuse Fusante Cohésive

Tableau 2.2 : Compressibilité d'une poudre, évaluée par le rapport de Hausner. [26]

- le facteur de compressibilité ou indice de Carr (voir tableau.2.3) ci-dessous:

$$FC = (\rho_{lt} - \rho_{lA}) / \rho_{lt} \quad (2.5)$$

Où :

- ρ_{lA} : la masse volumique apparente du lit aéré.
- ρ_{lt} : la masse volumique apparente du lit tassé.

Indice de Carr	Coulabilité	Diagnostique concernant la poudre
0.05 à 0.15 0.15 à 0.18	Excellente } Bonne }	Granulés, sable, Poudre sans fines ni fibres
0.18 à 0.22	Médiocre	Poudre avec peu de fines et densité élevée des particules
0.22 à 0.35 0.35 à 0.40 FC >0.40	Mauvaise Très mauvaise Exécrable	Poudre avec fines, fusante Poudre cohésive Poudre très cohésive

Tableau.2.3 : Compressibilité d'une poudre évaluée par l'indice de Carr. [26]

II.6.2. Mesure de l'angle de talus

D'un emploi général, c'est une méthode empirique mais simple, rapide et concrète, dont il existe malheureusement une multitude de variantes donnant des valeurs différentes : angle mesuré par versement < angle mesuré par écoulement < angle mesuré par glissement. La méthode la plus répandue, est celle dans laquelle la poudre est versée à hauteur de cône fixe, avec chute libre, tant que le cône n'atteint pas l'entonnoir (voir figure 2.1).

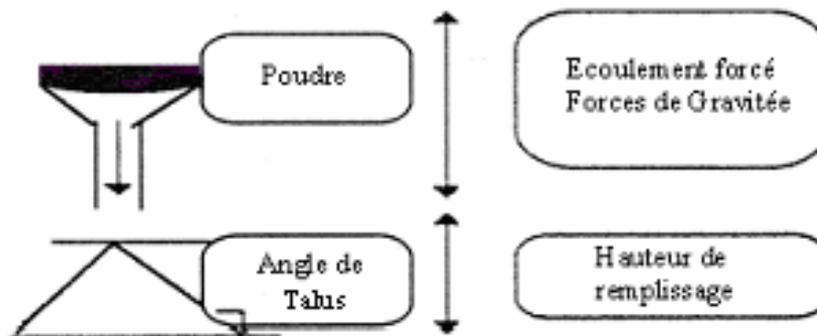


Figure. 2.1 : Dispositif de mesure de l'angle de Talus de hauteur fixe par versement en chute libre. [26]

Le tableau (2.4) ci-dessous, donne l'interprétation des valeurs de l'angle de talus.

Angle de talus	Coulabilité	Écoulement
< 30°	Excellente	Facile
30 à 50°	Passable	Difficile
> 50°	Exécrable	Impossible

Tableau.2.4 : Interprétation de la mesure de l'angle de talus de hauteur fixe par versement en chute Libre. [26].

II.6.3. Autres tests d'écoulement

Parmi tant d'autres tests d'écoulement, on citera [26] :

- La méthode du sablier qui est un test d'écoulement total ou bien de non écoulement à travers une série de sabliers de diamètres d'orifices croissants,
- La méthode de Carr (Hosokawa powder tester), qui est une combinaison, selon un barème fondé sur l'expérience, de mesures traditionnelles, simples, imagées, individuellement peu significatives :
 - angle de talus (mesure par versement)

- angle de spatule (mesure par écoulement),
- facteur de compressibilité (FC),
- indice de cohésion (combinaison des refus sur un empilement de trois tamis [(420 μm , 250 μm et 149 μm) vibrés].

II.7. Caractérisation de la densité réelle

La densité réelle des poudres peut être déterminée par la technique pycnométrique. La densité déterminée par pycnomètre est quelque fois donnée pour évaluer la densité théorique d'une poudre inconnue ou d'une quantité de porosité fermée interne. Cette méthode est basée sur le principe de détermination de la différence entre un volume spécifique et un volume dense. Elle sert à la détermination du volume occupé par un solide de forme complexe, comme par exemple un échantillon en poudre [27].

L'auto pycnomètre à hélium permet de mesurer la densité réelle des poudres ou des fragments solides, et cela en mesurant le volume d'hélium déplacé par l'échantillon. Le processus de mesure consiste à déterminer le volume de l'échantillon par incréments successifs. La somme de ces volumes donne le volume de l'échantillon qui est automatiquement divisé par son poids pour obtenir finalement sa densité réelle.

Le principe de mesure de cette méthode se résume en la détermination du volume de la poudre par comparaison entre deux états d'équilibre hydrostatiques. Le premier état correspond à la lecture de la pression (P_1) d'hélium introduit dans une chambre de volume connu (V_s). Le deuxième état correspond à la connexion vers une deuxième chambre de volume (V_c) à l'aide d'une valve. Après connexion, une nouvelle pression d'équilibre (P_2) s'établit. En utilisant l'équation des gaz parfaits, on obtient le volume réel de la poudre (V_p) par l'équation ci-dessous [14, 27, 28].

$$V_p = V_s + \frac{P_2}{P_2 - P_1} V_c \quad (2.6)$$

II.8. Caractérisation de la densité libre

Cette technique détermine la vitesse d'écoulement des poudres et par conséquent, la densité apparente des différentes poudres en écoulements libres. On définit la densité apparente comme étant la densité de la poudre à l'état libre sans aucune agitation, et la densité tassée comme la densité la plus élevée obtenue par tassement par chocs. Selon la norme ASTM B212 [29], la densité libre peut être déterminée par l'utilisation de l'appareil de Hall. Cette technique repose sur la détermination du poids d'une poudre qui remplit un récipient de volume calibré ($25 \pm 0.05 \text{ cm}^3$). Le récipient est rempli par la poudre qui passe par l'orifice de l'entonnoir de Hall. L'utilisation de cet entonnoir standard assure la reproductibilité de cette caractérisation. Selon la norme ASTM B213-83, l'appareil de Hall a une ouverture calibrée de 2,54 mm de diamètre, et la précision souhaitée pour la balance est d'environ 0,01g. Une autre technique utilisant le volumètre Scott nous permet de calculer la densité apparente des poudres. Ces deux appareils (Hall et Scott) mesurent tous les deux la densité apparente. L'appareil de Hall est utilisé pour les particules grossières et mesurant la vitesse d'écoulement avec la densité apparente, alors que l'appareil de Scott est appliqué pour les poudres fines qui ne sont pas coulables à cause de leur friction inter particules [27].

En ce qui concerne les poudres non coulables, une deuxième méthode est décrite dans la norme ASTM B 417. Elle est semblable au procédé de l'appareil de Hall, sauf que l'entonnoir utilisé est différent (l'entonnoir de Carney), celui-ci possède un diamètre d'orifice deux fois plus grand que l'entonnoir de Hall. Cette plus grande ouverture permet à une plus grande variété de poudres de couler. Cette deuxième méthode est rapide et se corrèle bien avec l'évaluation des poudres métalliques coulables avec l'appareil de Hall.

L'entonnoir de Carney est souvent employé pour mesurer la densité apparente des poudres lubrifiées, parce que le lubrifiant affecte temporairement le calibrage de l'entonnoir de Hall de diamètre plus petit.

Un autre instrument fréquemment utilisé pour la détermination de la densité apparente est le volumètre de Scott, décrit dans l'ASTM B 329, qui a été développé à l'origine par Scott, Schaeffer, et White [27] pour la détermination de la densité du colorant sec des peintures. La densité apparente peut être améliorée par un mélange de variété de tailles des particules. L'augmentation de cette densité peut résulter d'un remplissage des vides inter-particules par de petites particules [30].

Parmi les appareils qui ont été développés dans les travaux de recherche sur le contrôle des poudres, on trouve l'appareil de Hosokawa (figure 2.2) [31]. Ce dernier mesure la densité apparente et tassée.

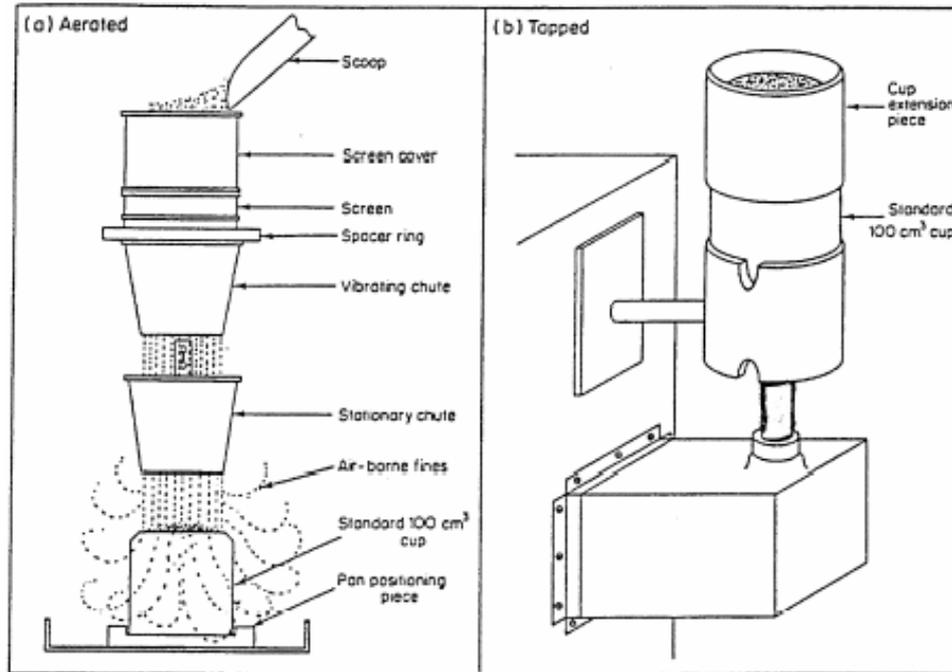


Figure.2.2 : Appareil de Hosokawa de mesure de la densité libre et tassée des Poudres. [31]

II.9. Caractérisation de la densité tassée

La densité tassée est définie comme la densité d'une poudre quand celle-ci est vibrée dans des conditions bien définies. Le tassage ou la vibration d'une poudre libre induit un mouvement et une séparation et abaisse le frottement entre les particules de poudre. C'est une grandeur qui caractérise la friction de la poudre et elle est une fonction de la forme, de la porosité et de la distribution en taille des particules. La densité tassée est généralement définie comme un moyen de contrôle des paramètres d'une poudre métallique, mais aussi, employée dans d'autres applications industrielles comme mesure pratique du degré d'emballage des poudres dans des conteneurs.

La technique utilisée pour sa détermination consiste à peser une quantité standard de poudre (généralement 50g) à $\pm 0.01g$. Ensuite, la poudre est versée dans un cylindre propre, sec et gradué et une attention doit être prise pour avoir une surface de poudre à la partie supérieure horizontale et de même niveau. Une fois la poudre introduite dans le cylindre gradué, des vibrations (284 cycles/mn) sont produites pendant 1000 à 3000 cycles.

En général, le volume de la poudre décroît rapidement au cours des premiers cycles, ensuite il atteint son minimum asymptotiquement en conduisant à la densité tassée [18, 27].

Pour les poudres métalliques réfractaires ayant des densités apparentes élevées (au-dessus de 4 g/cm^3) il est préférable d'utiliser un cylindre de volume réduit (25ml) pour améliorer la précision des résultats.

Le taux d'élévation de la densité apparente à la densité tassée dépend en grande partie de la forme des particules. Le tableau.2.5 compare les augmentations de densité pour trois types de poudres de cuivre. La distribution en taille des particules est la même pour des valeurs de densité apparentes et tassées. Plus la densité apparente est basse, plus l'augmentation du pourcentage de la densité tassée est élevée.

Forme des particules	Densité apparente g/cm ³	Densité tassée g/cm ³	Augmentation, %
Sphérique	4.5	5.3	18
Irrégulière	2.3	3.14	35
Flocon	0.4	0.7	75

Tableau.2.5: Effet de la forme des particules des poudres de cuivre sur les densités, apparente et Tassée. [27].

II.10. Caractérisation de la porosité

La porosité est le volume relatif des vides d'une particule (porosité intra particulaire) ou d'un lit de poudre (porosité inter- particulaire).

La porosité intra particulaire se subdivise en porosité ouverte (accessible aux fluides) et en porosité fermée (inaccessible aux fluides). Deux méthodes permettent de caractériser la porosité :

- la pycnométrie au mercure qui concerne les cavités de diamètre supérieur à 4 nm,
- la pycnométrie à gaz qui s'applique à tous les pores ouverts.

Pour caractériser la répartition de cette porosité en fonction du diamètre des pores, on a recours à :

- la porosimétrie à mercure qui explore les macro-pores (15 μm à 100 nm) et les méso pores (100 nm à 4 nm).
- la porosimétrie à l'azote qui explore les méso pores de 50 à 4 nm et les micropores jusqu'à 2 nm [26].

La forme des pores est très variable. Seule la microscopie électronique à balayage permet l'examen de la surface de la structure poreuse. Les isothermes d'adsorption et de désorption sont toutes les deux utilisées pour calculer les distributions en taille des pores de matériaux poreux et ne peuvent être déterminées que si la forme de ces pores est connues [24].

II.10.1. Analyse par B.E.T

La mesure de la porosité et de la distribution en taille des pores, données par la technique B.E.T se fait comme suite :

En augmentant progressivement la pression relative du gaz jusqu'à la pression de vapeur saturante, une couche épaisse de quelques molécules se forme sur la surface. Il y a d'abord adsorption sur la surface poreuse puis condensation capillaire d'abord dans les pores les plus fins puis dans des pores de plus en plus grands.

Si l'on enregistre les quantités adsorbées et condensées en fonction de la pression relative à une température constante, on obtient l'isotherme d'adsorption. Il en est de même pour l'isotherme de désorption, où l'on soumet l'échantillon à des réductions successives de pressions [24].

II.10.2. Analyse par porosimétrie à mercure

La porosimétrie à mercure est très utile dans la mesure et la comparaison des structures poreuses. Elle permet des comparaisons des structures poreuses et donne la distribution de taille, la forme et la surface des pores qui sont difficiles à obtenir par d'autres techniques.

La pénétration d'un liquide non mouillant et non réactif dans un matériaux poreux se fait en immergeant celui-ci dans le liquide et en augmentant la pression de manière isostatique. La taille du pore pénétré est inversement proportionnelle à la pression.

Le mercure est un liquide idéal parce qu'il ne mouille pas la plupart des matériaux. Son angle de contact se situe entre 110° et 160° . Il n'a pas de réaction avec la plupart des matériaux. Le diamètre et le volume du pore sont obtenus à partir des pressions d'équilibre, pressions nécessaires à la pénétration des pores d'une taille donnée et du volume de mercure pénétré. L'équation de Washburn [28], sur laquelle est basée l'enregistrement des données, suppose que la forme du pore ou du capillaire est cylindrique, et l'ouverture est à travers une section circulaire. Une force a tendance à résister à la pénétration du mercure dans le pore et cette force est appliquée le long de la ligne de contact du mercure, solide, et (mercure) vapeur. Cette méthode de mesure permet de déterminer la force nécessaire pour faire pénétrer un liquide non mouillant dans un pore de dimensions données.

Il y a pénétration du mercure dans le pore lorsque la force due à la pression appliquée sur le mercure qui s'exerce sur sa surface est en équilibre avec la force antagoniste. Le diamètre du pore à l'équilibre est donné par [28]:

$$d = \frac{-4\gamma \cos\theta}{P} \quad (2.7)$$

Avec : γ : tension superficielle

θ : Angle de contact inter-facial

Les paramètres γ et θ du mercure sont supposés ne pas changer pendant l'analyse faisant une constante du numérateur de l'équation de Washburn.

Bien que l'angle de contact du mercure puisse varier de 110° à 160° pour une grande variété de matériaux, on utilise en routine une valeur fixe de 130° ou 140° pour le calcul de la taille des pores.

II.11. Caractérisation chimique des poudres

Les poudres peuvent être classées en deux groupes:

Les poudres élémentaires qui sont des matériaux de haute pureté où l'analyse chimique consiste en la détermination de la concentration des impuretés.

Les poudres pré alliées où l'attention est portée sur la composition de l'alliage ainsi que la concentration des impuretés.

II.11.1. Technique de fluorescence des rayons-X

Cette technique est simple et rapide lorsque les interférences sont stabilisées.

Basée sur l'excitation et la détection des raies-x caractéristiques des atomes, elles sont sélectives et permettent le dosage de plusieurs éléments dans un même échantillon. Elles concernent tous les éléments de numéro atomique supérieur à 11. On peut prévoir à partir d'une excitation au moyen de la fluorescence-X des atomes, la variation d'intensité de la raie-X choisie de l'élément à doser en fonction de la teneur de cet élément. La sensibilité de cette technique est de 10 à 200 ppm. La principale limite de cette méthode d'analyse provient de la faible intensité des sources radioactives, qui impose la sélection des énergies [14].

II.11.2. Spectroscopie de masse

Cette méthode consiste en l'analyse quantitative résultant de tous les éléments existant dans un échantillon. La sensibilité est au dessous de 1ppm et elle est souvent utilisée pour détecter les faibles teneurs d'impuretés. La technique est non seulement précise mais aussi rapide et elle convient pour les analyses de la composition chimique des poudres [14].

II.11.3. Analyse par activation neutronique

Souvent, cette technique est utilisée pour la détection quantitative de plusieurs éléments. L'échantillon est exposé à une source de neutrons et les éléments sont convertis en isotopes radioactifs. C'est une méthode relative, c'est à dire que l'on compare après irradiation, l'activité de l'élément à doser dans la matrice à celle d'un étalon. A partir des mesures de la radioactivité, le type et la totalité des éléments peuvent être déterminés.

L'avantage majeur de cette méthode est le fait qu'elle est non destructive, et son inconvénient est lié à la réaction qui produit l'isotope. Elle n'est pas définitivement stabilisée [14].

II.11.4. Microanalyse à sonde ionique

Durant cette technique, les atomes sont ionisés avec une énergie cinétique suffisante quand le gaz ionique frappe la surface de l'échantillon. Le nombre d'ions issus de ces éléments décroît avec l'augmentation du nombre atomique et de l'énergie de cohésion. Elle peut être utilisée pour tous les éléments, et sa résolution est de $(1\mu\text{m})^3$ [14].

II.12. Caractérisation mécanique des poudres

II.12.1. Essai de dureté

La dureté est une mesure de la résistance à la déformation d'un matériau. Cette résistance à l'enfoncement n'est pas une propriété simple mais elle est fonction de la limite élastique du matériau et de la consolidation au cours de la déformation. La mesure de dureté est donc assimilable à une détermination de loi de comportement plastique dont on note un point correspondant à une charge donnée.

On distingue quatre (4) groupes de méthodes de mesure suivant le principe utilisé [32]:

- 1) les essais sclérométriques ou par rayure (échelle de Mohs).
- 2) les essais de pénétration.
- 3) les essais par rebondissement
- 4) les méthodes indirectes ou non destructives (méthodes magnétiques, par ultrasons, ... etc.).

Les essais de pénétration sont les plus usités. Les essais par rebondissement ne sont utilisés que dans les cas particuliers de pièces massives, en particulier les cylindres de laminoirs. Parmi les essais de pénétration, les distinctions se font sur la nature du pénétrateur, la charge appliquée et la grandeur mesurée pour l'empreinte. Les principaux essais sont codifiés et normalisés, mais il existe des essais particuliers comme la dureté à chaud et la micro-dureté.

II.12.1.1. Les essais classiques de dureté

Se sont de loin les plus utilisés et ils font appel à des machines d'essais de plus en plus automatisées. Le principe de l'essai consiste à appliquer un pénétrateur de forme appropriée avec une force connue et de mesurer la dimension de l'empreinte (diamètre, profondeur ou côté). Les billes sont en carbure, les pénétrateurs en forme de cône ou de pyramide en diamant.

Il y a trois (3) types d'essais principaux :

- l'essai Brinell (bille de 10, 5 ou de 2.5 mm de diamètre),
- l'essai Rockwell (bille ou cône),
- l'essai Vickers (pyramide).

Les charges sont choisies en fonction de la taille des pénétrateurs en tenant compte des lois de similitude qui sont exprimées par la loi de Meyer [32].

II.12.1.2. Autres méthodes

En dehors des essais usuels de dureté, il existe des essais de dureté sous charge réduite (essentiellement Rockwell et Vickers), des essais particuliers avec des pénétrateurs originaux (essai Knoop), les essais de dureté par rebondissement, la dureté à chaud, ainsi que les méthodes non destructives [32].

Les deux sortes de dureté sous charge réduite sont:

- les essais pour produits minces
- la dureté Vickers sous charge réduite (micro-dureté).
- Essai de micro-dureté

Le pénétrateur est en général un outil pyramidal de type Vickers. La mesure de la dimension de l'empreinte est réalisée à l'aide d'un microscope optique (X200 ou X500). Les mesures de micro-dureté [12], pour donner des résultats satisfaisants, doivent être faites en précisant:

- La vitesse de mise en charge
- La charge appliquée
- Le mode de polissage de la surface

Des mesures intéressantes sont effectuées sur :

- De petits échantillons
- Des matières dures et fragiles
- Des phases d'un alliage
- Des couches superficielles

L'essai Vickers utilisant un très petit pénétrateur peut servir à faire des empreintes sous charge faible ou très faible, ce qui donne de petites empreintes dont on lit les dimensions à un grossissement suffisant : Cela permet des tailles d'empreintes adaptées à des gradients de structure et de faire des filiations de dureté rapprochées.

La dureté sous faible charge ou la micro-dureté, demandent des précautions accrues sur la préparation de surface et la précision de mesure, mais donnent des résultats comparables à la dureté Vickers classique.

Chapitre III

LE COMPACTAGE A FROID

CHAPITRE III : LE COMPACTAGE A FROID

III.1 Compactage à froid des poudres métalliques

Durant le compactage, le but principal est d'arriver à produire des comprimés ayant des propriétés optimales. Cela ne peut s'obtenir qu'avec l'utilisation d'une poudre qui a une friction minimale avec les parois de la matrice ainsi qu'entre les particules elles mêmes. Le rapport H/D d'un comprimé cylindrique de diamètre D et de hauteur H est très important pour obtenir des propriétés uniformes. Des densités élevées doivent être obtenues durant l'opération de compression pour atteindre les propriétés désirées [18]. Dans la pratique du compactage, plusieurs caractéristiques relatives à la qualité de la compression et du comprimé, doivent être réunies [33]:

- la compressibilité de la poudre;
- la répartition des pressions;
- la cohésion du comprimé;
- les déformations élastiques.

III.1.1. Phénoménologie du compactage

Au début du cycle de compactage, la poudre possède une densité comprise entre la densité apparente et la densité tassée. Des densités plus élevées nécessitent une pression externe. Un cycle de compactage peut comprendre trois stades: le stade de réarrangement, le stade de la déformation plastique accompagné de l'augmentation de la surface et du nombre de contacts et le stade de fragmentation.

Le stade initial de compactage est un stade où l'on observe un réarrangement des particules. Les points de contacts se déforment au fur et mesure que la pression augmente. Finalement, les particules subissent une très grande déformation plastique. Durant la déformation, le soudage à froid des contacts entre particules contribue à la cohésion du comprimé. La vitesse initiale de densification sous l'effet de la pression est élevée.

Les gros pores sont d'abord éliminés et le nombre de coordination des particules, augmente pour uniformiser la répartition des contraintes sur la particule. Initialement, le nombre de coordination est de 6 à 7 à l'état libre.

Une densification peut apparaître par fragmentation, si on a un écrouissage considérable ou dans le cas des matériaux fragiles. La surface spécifique du comprimé augmente sous l'effet de la fragmentation à cause de l'apparition de nouvelles interfaces. Durant le compactage, les stades de densification se chevauchent. Généralement, le réarrangement des particules a lieu pour les pressions inférieures à 0.03 MPa. Le changement de densité par réarrangement dépend des caractéristiques de la poudre. Pour des pressions supérieures, la déformation plastique est la force majeure de la densification des poudres [18].

III.1.2. Relations fondamentales du compactage

Lors d'un compactage d'une colonne de poudre (d'une hauteur (H) et d'un diamètre (D)) dans une matrice rigide par compression uni-axiale à simple action, la friction gêne la transmission de la pression au volume de la poudre. Ceci produit une distribution hétérogène de la pression lors du compactage, provoquant un gradient de densité dans le comprimé vert. En écrivant l'équation d'équilibre entre la pression appliquée et les forces de frottement sur une tranche transversale de la colonne de poudre, on remonte à l'équation suivante [18]:

$$P(x) = P \exp\left(-\frac{4\mu \cdot Z}{D} \cdot x\right) \quad (3.1)$$

Où

- μ est le coefficient de friction.
- Z le rapport de la contrainte radiale sur la contrainte axiale.

La relation (3.1) montre que pour une tranche se trouvant à une hauteur (x), la pression est transmise lorsque la quantité ($\mu.Z.x/D$) tend vers zéro. C'est à dire un coefficient de friction (μ) très faible, ou une hauteur de la colonne faible. En pratique, le coefficient (μ) peut être réduit d'une façon sensible par la lubrification qui permet sur un autre plan de réduire le rapport (Z).

III.1.3. Densité de l'aggloméré

Avec l'augmentation de la pression appliquée, la densité d'une colonne de poudre augmente. La relation la plus utilisée liant la pression et la densité est donnée comme suit [34]:

$$P = \frac{1}{K} \left(\ln \frac{1}{(1-D) + B} \right) \quad (3.2)$$

Où :

- D: la densité du comprimé.
- P: la pression appliquée.
- K et B des constantes.

En général, l'effet du lubrifiant sur la densité de l'aggloméré est double. De faibles additions en lubrifiant aident la densification en réduisant les forces de frottement. Cependant, en augmentant la pression de compactage, la quantité optimale du lubrifiant diminue, car les pores sont remplis par le lubrifiant et donc on obtient de plus faibles densités. Dans la pratique, on doit équilibrer la réduction des frottements et l'optimisation des propriétés de l'aggloméré.

Parmi les techniques qui ont été mises en évidence pour produire des comprimés de grandes densités et de contraintes les plus uniformes possibles, on peut citer [28]:

- matrice rotative;
- compression triaxiale;
- compactage énergétique;
- compression isostatique par explosion;
- compactage vibratoire des poudres;
- compactage avec de hautes pressions des matrices rigides;
- extrusion des poudres métalliques avec des plastifiants.

Chapitre IV

LE FRITTAGE

CHAPITRE IV : LE FRITTAGE

IV.1 Introduction

On désigne par frittage l'ensemble des processus qui conduisent par simple traitement thermique à une température assez élevée, au « soudage » de deux (ou plusieurs) éléments de matière mis en contact. Dans la pratique, on utilise le frittage pour fabriquer des pièces avec une forme définitive (à quelques retouches près) et avec des dimensions voulues (au retrait près) sans passer par la fusion totale des constituants des poudres métalliques ou céramiques. On part généralement de poudres que l'on presse à froid pour obtenir un comprimé dit « vert » ou « cru ». Celui-ci, qui possède une porosité de 25 à 60% en volume, est ensuite *cuit* à haute température : les grains se soudent, les vides s'arrondissent pour former des « pores » qui ensuite s'éliminent progressivement. Cette élimination se traduit par une « densification » du produit. C'est cet ensemble de processus qui est recouvert par l'expression « frittage » [35].

La force motrice derrière ces processus, est la diminution de l'énergie libre de surface de l'agrégat. Avant le frittage, cette énergie est maximale et le système est dit instable. Pendant toute la durée du frittage, cette énergie va en diminuant grâce à la réduction de la surface libre et le système évoluera vers un état stable lorsque la majorité des pores sont fermés. Lors du frittage, on distingue deux stades principaux :

- (1) le soudage des particules par formation de « ponts » ou « cols ».
- (2) la réduction des pores, conduisent à diminuer l'aire de surface libre solide/gaz.

En réalité, Il se forme de nouvelles surfaces qui sont en fait des interfaces solide/solide d'énergie superficielle beaucoup plus faible.

IV.2 Théorie élémentaire du frittage libre en phase solide

IV.2.1. Energies motrices

En thermodynamique pour qu'un système évolue vers un état stable, il faut que son énergie libre globale soit minimale. Trois types d'énergies motrices principales peuvent être retenues [36]:

IV.2.1.1. Energie de surface

L'énergie motrice qui alimente et dirige les processus de frittage et de densification, est la diminution de l'énergie superficielle des particules de poudre. Elle est d'autant plus grande que la poudre de départ est plus fine, ce qui explique la tendance vers l'élaboration de poudres ultra-fines et même, plus récemment, nanocristallines. La disparition par frittage de la surface libre des particules de diamètre égal à un micron, correspond à une diminution d'énergie libre de quelques joules par gramme, une valeur somme toute assez faible (de l'ordre de 100 J/mol pour le fer) [18, 36].

Par définition l'énergie superficielle spécifique s'exprime par [36]:

$$\gamma = \frac{dW}{dS} \quad (4.1)$$

Où :

- dW : est l'énergie infinitésimale de surface.
- dS : est la surface infinitésimale des particules.

L'énergie totale de surface est donc égale à :

$$W = \gamma \int dS \quad (4.2)$$

Si on considère que le processus de frittage conduit à une augmentation de la cohésion entre les particules de poudres du fait qu'elles se soudent entre elles, il y a nécessairement une réduction de la surface totale des particules, et par conséquent de l'énergie de surface.

IV.2.1.2. Energie due à la présence de défauts

Nous considérons l'existence d'excès de lacunes au voisinage des surfaces courbées. Au voisinage de ces dernières, la concentration des lacunes n'est pas uniforme. On observe soit un excès, soit un défaut de lacunes par rapport à la concentration d'équilibre. Cet écart est fonction des rayons de courbure de la surface. Généralement, grâce à la contrainte de Laplace qui agit au niveau du cou, il y a formation de lacunes. Le cou (donc le pore) est considéré comme une source à lacunes. De ce fait il se crée un gradient de concentration en lacunes entre le pore et le volume interne des particules. Pour rétablir l'équilibre, il y aura un mouvement de lacunes depuis le pore vers l'intérieur des particules, suivi d'un mouvement inverse d'atomes (donc de matière) depuis ces particules vers le pore. C'est ainsi que ce pore se remplit progressivement en matière jusqu'à sa fermeture totale [36].

IV.2.1.3. Energie de contraintes

Généralement, les poudres de base présentent des surfaces où les contraintes mécaniques s'accumulent. Durant la compression de mise en forme, la surface de contact commune à deux grains est terriblement mise en désordre. Le système ainsi considéré, comprend une phase solide et une phase vapeur. La pression de vapeur change en fonction de la courbure de la surface. Ce changement de pression s'exprime alors par [36]:

$$\Delta P = \sigma = -\frac{\gamma}{\rho} \quad (4.3)$$

Où

- γ : est l'énergie superficielle.
- ρ : est le rayon de raccordement inter particules (rayon de courbure principal)

Ces trois énergies à elles seules sont généralement insuffisantes pour faire évoluer le système vers un état d'équilibre plus stable. Il faut donc un apport énergétique externe important pour faire évoluer le système vers l'équilibre. Cette énergie thermique est généralement apportée durant le frittage par les fours électriques. Donc les forces motrices citées ci-dessus ne font qu'orienter le système pour diminuer son énergie libre et acquérir l'état stable.

IV.2.2. Différents stades de frittage

Durant le frittage, un changement de géométrie et des propriétés physiques, ont lieu. Ce processus est ainsi divisé en différents stades de frittage. On distingue trois stades [37]:

IV.2.2.1. Stade initial

Durant ce stade, la cinétique est dominée par des gradients de courbures situés près du cou. La structure des pores est ouverte et ils sont totalement interconnectés, quoique la forme des pores ne soit pas assez régulière. La force motrice durant ce stade est le gradient de concentration en lacunes au niveau du cou qui guide le transport de matière. Le rapport de la taille du cou X/D en fonction du temps t du premier stade de frittage dans des conditions isothermes est [37]:

$$\left(\frac{X}{D}\right)^n = \frac{B.t}{D^m} \quad (4.4)$$

Où :

- X : est le diamètre du cou.
- D : est le diamètre de la particule.
- t : est le temps isotherme de frittage.
- B: un terme qui rassemble des constantes matérielles et géométriques qui sont indiquées dans le tableau. 4.1.

Les valeurs de n, m, et B varient avec le temps et le degré de frittage. Mais elles ont été supposées constantes pour plusieurs analyses, et s'identifient souvent avec le mécanisme de transport de matière.

Mécanisme	n	m	B ^a
Écoulement visqueux	2	1	$3\gamma/\eta$
Écoulement plastique	2	1	$9\pi\gamma b D_v/kT$
Évaporation –condensation	3	2	$(3P\gamma/\rho^2)(\pi/2)^{1/2}(M/kT)^{3/2}$
Diffusion en volume	5	3	$80D_v\gamma\Omega/kT$
Diffusion en joint du grain	6	4	$20\delta D_b\gamma\Omega/kT$
Diffusion en surface	7	4	$56D_s\gamma\Omega^{4/3}/kT$

Tableau.4.1 Equations du stade initial de frittage (cas des sphères). [37].

Par ailleurs les symboles et les constantes physiques de B sont donnés dans le tableau ci-dessous :

γ : énergie de surface	D_v : coefficient de diffusion en volume
η : viscosité	D_s : coefficient de diffusion en surface
b : vecteur de burgers	D_b : coefficient de diffusion aux joints de grains
k : constante de Boltzmann	P : pression de vapeur
T : température absolue	M : masse moléculaire
ρ : densité théorique	Ω : volume atomique
δ : largeur du joint du grain	

IV.2.2.2. Stade intermédiaire

Le stade intermédiaire est le plus important en ce qui concerne la détermination des propriétés de la pièce frittée. Il est caractérisé simultanément par l'arrondissement du pore, la densification, et la croissance du grain. La structure des pores devient plus régulière mais reste interconnectée (densité < 95 %) jusqu'au stade final [18, 37]. La géométrie du joint de grain et du pore durant ce stade contrôle la vitesse du frittage. Initialement les pores sont localisés à l'intersection des joints de grains, avec une géométrie très irrégulière, et avec le temps elle s'approche de la forme cylindrique.

Durant le frittage l'intersection entre les pores et les joints de grains peut prendre deux formes :

- les pores peuvent être entraînés par les joints de grains durant le grossissement du grain; ou alors
- les joints de grains peuvent se séparer des pores les laissant isolés à l'intérieure du grain.

IV.2.2.3. Stade final

L'apparition des pores sphériques isolés annonce le début du stade final. On a élimination de la porosité résiduelle isolée, inter- granulaire ou intra- granulaire.

Ce dernier est un processus lent où les pores isolés rétrécissent par un mécanisme de transport en volume. Après séparation, le pore doit diffuser des lacunes vers les joints de grains pour continuer à rétrécir, ce qui est un processus lent. Avec un temps de chauffage prolongé, on a coalescence des pores, ce qui mène à une taille des pores, plus grande, alors que leur nombre diminue. Des différences dans la courbure des pores vont mener à la croissance des pores larges au détriment des pores plus petits qui sont moins stables. Normalement, les pores commencent à se fermer à environ 15% de porosité et sont fermés à 5%. Si l'énergie de joints de grains est ignorée, les pores résultants vont prendre la forme sphéroïdale par les processus de transport en surface. Comparé aux stades initial et intermédiaire, le stade final de frittage est un processus lent. Durant le frittage, Il y a grossissements simultanés des grains qui ralentissent la densification.

Dans son modèle de base du stade finale de frittage, Coble a considéré que les pores sont sphériques et a noté que : la porosité (V_p), le diamètre du pore (D_p) (assumé à une sphère) et le diamètre du grain (l), sont reliés si tous les pores sont dans des positions idéales donnant l'équation: [37]

$$V_p = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \left(\frac{d_p}{2l} \right)^3 \quad (4.5)$$

Souvent, les pores se déplacent par diffusion en surface et le mouvement de joint de grain dépend de la température, de la taille du grain et de l'énergie de ce joint.

IV.3. Consolidation des poudres à chaud ou frittage assisté par une pression extérieure

Dans la consolidation assistée à chaud, les trois paramètres principaux sont: la température, la contrainte et la déformation. Au cours de son développement, cette technique de compression à chaud a été utilisée de diverses manières, qui se différencient par le fait que la pression s'applique à chaud, soit sur la poudre, soit sur une pièce comprimée à froid, soit finalement sur une pièce déjà frittée [39].

Nous citons un ensemble de procédés de frittage sous pression tels que [38]:

- Le compactage uni- axial à chaud
- L'extrusion à chaud
- La compression isostatique à chaud
- Le forgeage à chaud.

Ces méthodes permettent d'atteindre des densités très élevées tout en conservant l'avantage de la structure fine caractéristique des poudres métalliques. Dans un premier stade, la densification a lieu par réarrangement des particules et effondrement des ponts. Les mécanismes de transport de matière prédominants sont la fragmentation, le glissement des joints de grains et la déformation plastique. Ils ont pour force motrice l'action combinée de la tension superficielle et la pression extérieure.

Cependant, durant le stade final où prédominent la diffusion inter-granulaire et la diffusion en volume, la pression extérieure cesse d'avoir toute influence [37].

IV.3.1. Cinétique de densification

La vitesse de densification dV_s/dt (changement instantané de la densité relative d'un agrégat avec le temps) pour un comprimé de poudre, peut être liée à l'énergie de surface solide-vapeur et à la grandeur x de la microstructure par la relation suivante [37]:

$$\frac{dV_s}{dt} = \frac{(1 - V_s) \cdot B \cdot g \cdot \gamma_{SV}}{x} \quad (4.6)$$

Dans l'équation.4.6, V_s est la densité relative de l'agrégat, et $(1-V_s)$ est la porosité relative restante. B représente un ensemble de paramètres comme la diffusivité, la température, et la taille des particules, alors que g représente un terme géométrique qui dépend du stade de frittage et de la manière dans laquelle x est mesuré.

Il existe une contrainte générée par les surfaces courbées durant le frittage. Le terme de la cinétique B est couplé à cette contrainte pour déterminer la vitesse de densification de frittage. Une pression externe est amplifiée dans la microstructure pour compléter directement la contrainte inhérente au frittage. Cette pression amplifiée, qui peut être plusieurs fois plus élevée que l'effort appliqué, est appelée la pression effective P_E , et elle dépend de la microstructure. Par conséquent, la vitesse de densification est complétée par la pression effective appliquée :

$$\frac{dV_s}{dt} = (1 - V_s) \cdot B \cdot \left(g \cdot \frac{\gamma_{SV}}{x} + P_E \right) \quad (4.7)$$

La figure 4.1 illustre le rôle important de la pression dans la densification en utilisant le pressage à chaud avec une pression constante dans le cas du cuivre [39]. La densité à l'instant zéro augmente avec l'élévation de la pression appliquée. Elle reflète le rôle initial important de l'écoulement plastique. Il y a un effet supplémentaire du gaz emprisonné dans les pores. Lorsque les pores se ferment, la pression interne du gaz augmente continuellement avec le rétrécissement des pores. Si le gaz demeure dans ces pores (un gaz insoluble), la pression croissante gêne la densification, donnant une autre modification à l'équation de la vitesse de densification [37]:

$$\frac{dV_s}{dt} = (1 - V_s) \cdot B \cdot \left(g \cdot \frac{\gamma_{SV}}{x} + P_E - P_p \right) \quad (4.8)$$

Où : P_p est la pression du gaz dans le pore.

Ainsi, comme modèle de départ pour le frittage sous charge, la vitesse de densification dépend d'une limite B du matériau qui rassemble :

- 1- la température, les aspects géométriques, et cinétiques de l'écoulement de masse
- 2- la réalisation que la densification cesse quand tous les pores sont éliminés
- 3- une contrainte de frittage due aux paramètres de la microstructure et de l'énergie de surface
- 4- La pression appliquée amplifiée servant à activer la contrainte de frittage.
- 5- Un effet ralentisseur dû à la pression de gaz dans les pores. Le comportement réel dépend également de l'état de la contrainte et des effets de cette contrainte sur les mécanismes de transport.

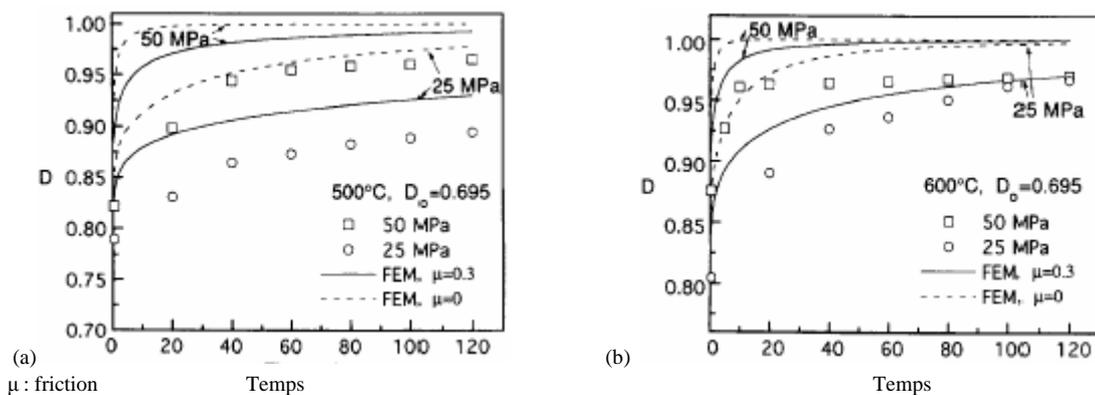


Figure.4.1 : Comparaison entre les courbes expérimentales et théoriques (déterminées par élément finie) du compactage uni-axial à chaud des comprimés de poudre de cuivre:

(a) 500°C et (b) 600°C. [39].

C'est la pression effective qui détermine le mécanisme et la vitesse d'activation du frittage. La coordination dépend de l'état de la contrainte pendant la mise sous pression. Pour le compactage isostatique à chaud, il y a 12 contacts par particule, alors que pour le compactage uni-axial à chaud il existe 14 contacts.

IV.3.2. Contraintes de la densification sous pression

Bien que la pression accélère le frittage, il y a des conditions qui limitent la densité finale. Les contraintes principales viennent de la structure du pore et de tous les gaz contenus dans les pores. La fermeture du pore dans le frittage sous pression dépend de la taille relative du pore par rapport à la taille de grain. Comme le frittage conventionnel, la croissance du grain a lieu à des températures élevées, qui est une caractéristique exigée pour la densification. De même, il y a un problème de séparation du pore avec les joints de grain. Cette séparation du pore dépend principalement de sa mobilité durant la densification finale.

La plupart des processus de densification sous pression impliquent une émission diffusive de lacunes à partir des pores. La séparation des pores des joints de grain, empêche la fermeture de ces derniers, ce qui ralentit la densification finale, puisque le mouvement des lacunes du pore vers les joints de grain favorise la densification.

IV.3.3. Mécanismes de densification

Pour la plupart des poudres, le frittage sous pression est inefficace aux températures au-dessous approximativement de la moitié de la température absolue de fusion. La température caractéristique est celle comprise entre 70 et 85 % de la température absolue de fusion. L'écoulement et la déformation aux contacts inter-particules, déterminent la qualité des ponts inter-particules. Initialement, le réarrangement des particules, contribue à la densification, alors qu'aux fortes densités les processus diffusionnels sont dominants. De plus grandes contraintes de cisaillement perturbent les films se trouvant sur les particules, mais contribuent à un changement dimensionnel non uniforme, et créent des fissures. Le taux de déformation pendant le frittage sous charge est également un souci. Un taux élevé de déformation permet moins de recouvrement et réduit la ductilité; ainsi la rupture est plus probable. Par conséquent, plusieurs variantes existent dans le pressage sous pression, mais elles ont des dispositifs communs en termes de procédés de déformation.

IV.3.3.1. Ecoulement plastique

La densification sous l'effet d'une contrainte extérieure a lieu par écoulement visqueux pour le verre et d'autres matériaux amorphes. Un liquide ne peut pas supporter l'effort de cisaillement; ainsi, un matériau visqueux se densifie proportionnellement à l'effort appliqué. La variation de la densité pour ce mécanisme est exprimée par [37] :

$$\frac{dV_s}{dt} = \frac{3P_E V_p}{4\eta} \quad (4.9)$$

Où ;

- V_s est la densité relative.
- P_E est la pression effective.
- η est la viscosité et
- V_p est la fraction volumique de la porosité ($V_p = 1 - V_s$).

Si la pression effective est basse, le taux inhérent de densification en frittage est significatif et doit être ajouté à dV_s/dt dans l'équation 4.9. Lors de la densification, le volume du pore diminue. Pour le stade final de densification par écoulement visqueux, il y'a formation de pores

sphériques isolés. La pression augmente et le taux de retrait $d(\Delta L/L_0)/dt$ s'écrit alors comme suit [37]:

$$\frac{d(\Delta L / L_0)}{dt} = \frac{B.P_E^n \cdot \exp(-Q / KT)}{G^3} \quad (4.10)$$

Où :

- B est une constante de collection du matériau
- Q est l'énergie d'activation par diffusion
- G est la taille du grain.

L'exposant n est uniquement important lors de la densification par écoulement visqueux. Ainsi, la connaissance de la densité initiale et la densité finale recherchée, permet un calcul du temps, de la température, ou d'autres paramètres requis pour consolider une poudre par écoulement visqueux sous pression.

IV.3.3.2. Ecoulement par fluage

Le pressage sous pression d'un matériau cristallin comporte typiquement le mouvement combiné des défauts de points et des dislocations. Une densification rapide par des processus de fluage exige des températures et des contraintes élevées. Ainsi une température élevée améliore la densification quand l'écoulement de la matière est contrôlé par fluage. En effet, sachant que la viscosité et la diffusivité sont inversement proportionnelles, quelques modèles pour la densification contrôlée par fluage utilisent un concept de viscosité effective qui combine la diffusivité au joint de grain et la diffusivité en volume.

L'écoulement plastique se produit initialement quand la contrainte effective excède la limite élastique à la température de compactage à chaud. Comme il a été constaté auparavant, on enregistre une coupure transitoire pendant que les zones de contact s'agrandissent et la contrainte effective diminue à une valeur proche de la limite élastique. Aux basses contraintes, l'écoulement diffusional se fait le long des joints de grain ou par les chemins du réseau de maille avec la contrainte pour donner une densification dans un processus de fluage.

Le fluage contrôlé par la diffusion en volume (dit fluage de Nabarro-Herring) se produit quand un écoulement de lacune est engendré par le gradient de contrainte entre les joints de grain en tension et ceux en compression. La vitesse de retrait contrôlée par la diffusion en volume $d(\Delta L/L_0)/dt$ s'exprime alors par [37]:

$$\frac{d(\Delta L / L_0)}{dt} = \frac{13,3D_v \cdot \Omega \cdot P_E}{KTG^2} \quad (4.11)$$

Où :

- T est la température absolue.
- k est la constante de Boltzmann.
- Ω est le volume atomique.
- D_v est la diffusivité de maille.
- G est la taille de grain
- P_E est la pression effective.

La cinétique de densification augmente avec la contrainte de fluage. La diffusivité est extrêmement sensible à la température. En conséquence, la vitesse de fluage change rapidement avec la température, en la rendant un facteur important dans le frittage.

Un procédé alternatif implique la diffusion le long des joints de grain (dit fluage de Coble).

Dans ce cas, le retrait dépend du déplacement d'atome à partir du joint de grain vers le cou et il est estimé par: [37]

$$\frac{d(\Delta L / L_0)}{dt} = \frac{47,5 \cdot \delta \cdot D_B \cdot \Omega \cdot P_E}{KTG^3} \quad (4.12)$$

Où :

- δ est la largeur du joint de grain
- D_B est la diffusivité du joint de grain.

Quand la contrainte et la température sont élevées, la vitesse de densification dépend du taux d'augmentation de dislocation. La forme correspondante de fluage est [37]:

$$\frac{d(\Delta L / L_0)}{dt} = \frac{C b U \cdot D_V}{KT} \cdot \left(\frac{P_E}{U}\right)^n \quad (4.13)$$

Où :

- b est le vecteur de Burgers
- C est une constante du matériau
- U est le module de cisaillement
- n est un exposant exprimant la sensibilité de contrainte.

au stade final de la consolidation à chaud, la vitesse de fermeture des pores par la diffusion combinée avec le fluage, donnent les équations généralisées de densification suivantes:

$$\frac{d(\Delta L / L_0)}{dt} = A \cdot \frac{d(\Delta L / L_0)}{dt} \cdot V_S \frac{(1 - V_S)}{(1 - (1 - V_S)^{1/M})^M} \quad (4.14)$$

Où :

- V_S est la densité relative.
- A est une constante géométrique qui est proche de l'unité
- M reflète le travail de durcissement et l'amplification de la contrainte aux alentours des pores.

IV.3.4. Carte de densification

Les dispositifs de base du frittage sous charge peuvent être combinés dans des cartes de densification. Ces cartes sont des combinaisons graphiques de plusieurs dispositifs, incluant l'écoulement plastique et le fluage, avec la visualisation de la pression, de la température, du temps, ou des effets de la taille des particules sur la densité frittée [37].

On considère que l'écoulement total de la matière est la somme des contributions des différents mécanismes. Les cartes sont produites par calcul numérique en utilisant les variables externes de frittage (temps, température, pression...etc) et les données du matériau telles que les énergies de surface, la diffusivités, la limite élastique, et ainsi de suite.

IV.3.5. Techniques de pressage sous pression à chaud

IV.3.5.1. Pressage uni- axial à chaud

Le pressage à chaud est effectué dans une matrice rigide en utilisant une pression uni-axiale. Le poinçon supérieur est souvent actionné à partir d'un système hydraulique externe, alors que le poinçon inférieur peut être fixe ou mobile. Bien que la pression soit appliquée d'une façon uni-axiale, il y a une pression radiale due à la contrainte de la paroi de la matrice. Par conséquent, la

contrainte différentielle entre les directions axiales et radiales génère un état de cisaillement qui est effectif dans la perturbation de la contamination extérieure sur les poudres. Cette contrainte de cisaillement est à peu près proportionnelle à l'effort appliqué (concept du rapport de Poisson effectif).

A une contrainte et une vitesse d'application de contrainte, au-dessous de la limite élastique, il est possible d'induire l'écoulement superplastique dans un comprimé de poudre. La superplasticité peut se produire quand la vitesse de densification est basse. La formation d'une phase liquide permet aussi une densification rapide durant le pressage à chaud.

La consolidation à chaud est souvent utilisée dans la fabrication des composites en utilisant des mélanges de poudres [37].

La densité et la dureté des comprimés de poudre nanométrique pour les alliages Fe-C et Fe-Al augmentent avec : la température, le temps, et la pression selon les relations suivantes [40]:

$$\begin{aligned} - \text{Densité (g/cm}^3\text{)} &= \alpha. \text{ Pression (MPa)} + \beta. \text{ Température (}^\circ\text{C)} + \gamma. \text{ Temps (Min.)} & (4.15) \\ - \text{Fe-C: } &\alpha = 0.027, \beta = 0.0075, \gamma = 0.0072 \\ - \text{Fe-Al: } &\alpha = 0.390, \beta = 0.058, \gamma = 0.016 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - \text{Dureté (HRC)} &= \alpha. \text{ Pression (MPa)} + \beta. \text{ Température (}^\circ\text{C)} + \gamma. \text{ Temps (Min.)} & (4.16) \\ - \text{Fe-C: } &\alpha = 0.62, \beta = 0.014, \gamma = 0.11 \\ - \text{Fe-Al: } &\alpha = 0.70, \beta = 0.0018, \gamma = 0.17 \end{aligned}$$

La dureté macroscopique est fortement liée à la densité du comprimé :

$$\begin{aligned} - \text{Dureté (HRC)} &= \alpha. \text{ Pression (MPa)} & (4.17) \\ - \text{Fe-C: } &\alpha = 5.0 \\ - \text{Fe-Al: } &\alpha = 4.1 \end{aligned}$$

Le tableau 4.2 ci-dessous récapitule quelques résultats donnés par la littérature [40] dans le cas de poudres en aciers au carbone de taille nanométrique.

T (°C)	Temps, (min)	Pression, (MPa)	Densité (g/cm ³)	Taille du grain, (nm)	Résistance, (MPa)	Dureté (HRC)
700	1	28	6.54	43	—	22
800			7.23	93	399	35
900			7.49	143	734	24
1050			7.47	129	469	27
800	1	28	7.23	92	399	35
	10		7.47	114	867	38
	25		7.42	130	625	39
	50		7.46	236	435	38
800	10	14	6.58	109	248	22
		28	7.40	113	867	38
		42	7.47	128	646	37
		56	7.49	95	423	40
				94	430	41
800	1	50	7.28	51	432	45
	10		7.19	54	290	47
	25		7.23	75	551	44
	50		7.23	191	474	42

Tableau.4.2: Paramètres de consolidation à chaud et caractérisation du comprimé [40].

IV.3.5.2. Pressage isostatique à chaud

Des cannettes (matrices) métalliques à paroi mince, sont utilisées lors du pressage isostatique à chaud (PIC ou HIP). Les chambres de pression isostatique sont usinées à partir de l'acier forgé, et refroidies à l'eau pour éviter la fissuration et l'explosion pendant l'application de la pression à chaud. La poudre est scellée sous vide dans les cannettes, puis introduite dans la chambre. Une fois l'air oxydant évacué, les cannettes sont chauffées par induction à la température voulue pendant qu'un gaz inerte à haute pression, est appliqué. La pression est contrôlée par la quantité de gaz introduit dans la chambre et du cycle de chauffage après que le gaz soit introduit. Dans le cas idéal, il n'y a aucune contrainte de cisaillement dans le pressage isostatique à chaud. Cependant, le cisaillement existe à partir des hétérogénéités liées aux récipients ou du mauvais remplissage de la poudre. Les paramètres primaires de contrôle sont la pression, la température et le temps.

IV.3.5.3. Consolidation par Pression Atmosphérique « CAP »

C'est un procédé qui a été développé dans le but de réduire les coûts de production. Il a été breveté par Black et al. en 1980 [41]. C'est un procédé qui a été proposé comme alternative au procédé HIP qui est caractérisé par son coût élevé.

La poudre traitée est mélangée, dans des mélangeurs, avec des ajouts activants en faibles quantités dans le méthanol. Elle est ensuite transférée dans un moule en verre se terminant avec une extrémité longue. La composition du verre doit être soigneusement choisie en fonction des propriétés de coulabilité aux hautes températures. En général, on utilise un verre de type borosilicaté communément appelé pyrex [38, 42].

La poudre est dégazée en connectant l'extrémité du moule avec une pompe à vide et en portant la poudre à une température donnée (> 100 °C). Après une durée suffisante de dégazage, le tube en verre est soudé sur le coude en le portant à la température de ramollissement et en détachant la partie (capsule) qui contient la poudre du tube. La capsule obtenue est placée dans un creuset réfractaire et se trouve entourée par du sable [38] ou par une poudre de graphite [43]. Le sable ou le graphite utilisés permettent de maintenir les capsules dans leurs formes et positions initiales, même après un retrait significatif.

Les creusets sont placés dans des fours à moufle, standards sous atmosphère d'air ambiant à la température du traitement. Pendant le traitement de frittage, le verre se ramollit et se déforme plastiquement sous l'effet combiné de la température et de la pression atmosphérique. La poudre se consolide et se densifie sous l'effet de la pression atmosphérique et sous l'effet des processus diffusionnels induits. Les ajouts activants permettent d'accélérer la vitesse de densification. Les pièces obtenues sont transférées pour le travail à chaud afin d'atteindre la densité complète, par forgeage, par extrusion ou par laminage à chaud. Une réduction de 30 à 40%, lors de la déformation à chaud, est généralement suffisante pour atteindre la densité complète.

IV.3.5.4. Pressurisation triaxiale

Cette méthode utilise une presse isostatique à chaud, équipée d'un piston de compression secondaire uni-axiale. Le comprimé est porté à la température et à la pression du traitement avec le procédé HIP et au même temps soumis à une force supplémentaire de compression le long d'une direction. Le cisaillement résultant est prétendu à faciliter la densification au frittage au delà de celle du pressage isostatique à chaud [37].

IV.3.5.5. Le forgeage

Le forgeage est une des plus anciennes méthodes de mise en forme des matériaux métalliques. Il consiste à donner une forme en frappant violemment sur une pièce métallique. La force appliquée au métal peut être fournie sous forme de choc par un marteau pilon. Dans ce cas, il est effectué en général à chaud et met en œuvre des vitesses de frappe de 3 à 10 m/s. On peut aussi forger grâce à une pression qui met en jeu des vitesses de déformation beaucoup moins élevées. Le

procédé de forge est en général effectué à chaud. On distingue deux grandes classes de forgeage suivant que les deux parties de l'outil de frappe, forment une cavité ouverte ou non.

En général, la première passe de forge est en matrice ouverte pour dégrossir la forme et la forme finale est donnée par une passe de forge en matrice fermée dans laquelle l'écoulement du matériau est confiné dans un espace clos à forme bien déterminée [7].

IV.3.5.6. Procédé d'extrusion des poudres

Ce procédé utilise au choix des poudres produites par des atomiseurs à gaz ou par des atomiseurs à l'eau [44].

Dans le cas des poudres de forme régulière issues des atomiseurs à gaz verticaux, la poudre est transférée dans des canettes qui sont évacuées dans des fours de préchauffage ensuite extrudées. Lorsque les canettes sont forcées à travers une filière, elles sont déformées mécaniquement et par conséquent il y a consolidation et densification de la poudre. En général, on utilise le verre comme lubrifiant dans l'opération d'extrusion.

IV.4. Comparaison entre le compactage à froid et le compactage à chaud

Pour atteindre des propriétés élevées, beaucoup de composés et d'alliages durs exigent souvent l'application d'une pression durant le frittage. C'est particulièrement le cas des poudres grossières, les poudres à basse température de frittage, et les matériaux composites qui résistent à la densification. Les poudres fines se densifient bien sans application de pression extérieure durant le frittage. Cependant, dans la plupart des exemples de frittage en phase solide, l'élimination de la porosité résiduelle pose un problème. Avec un frittage prolongé, les pores se stabilisent et sont difficiles à éliminer par diffusion, particulièrement si les pores sont remplis de gaz.

La pression compense diverses difficultés de frittage, permettant l'utilisation des particules de tailles élevées, les plus basses températures, ou les plus courts temps tout en atteignant de fortes densités et de meilleures propriétés. Ceci est associé au frittage sous pression en raison de l'élimination de la porosité résiduelle [37].

La figure 4.2 ci-dessous montre un certain nombre de filières de production utilisées industriellement, et compare entre la compression à froid et la compression à chaud suivi d'un frittage.

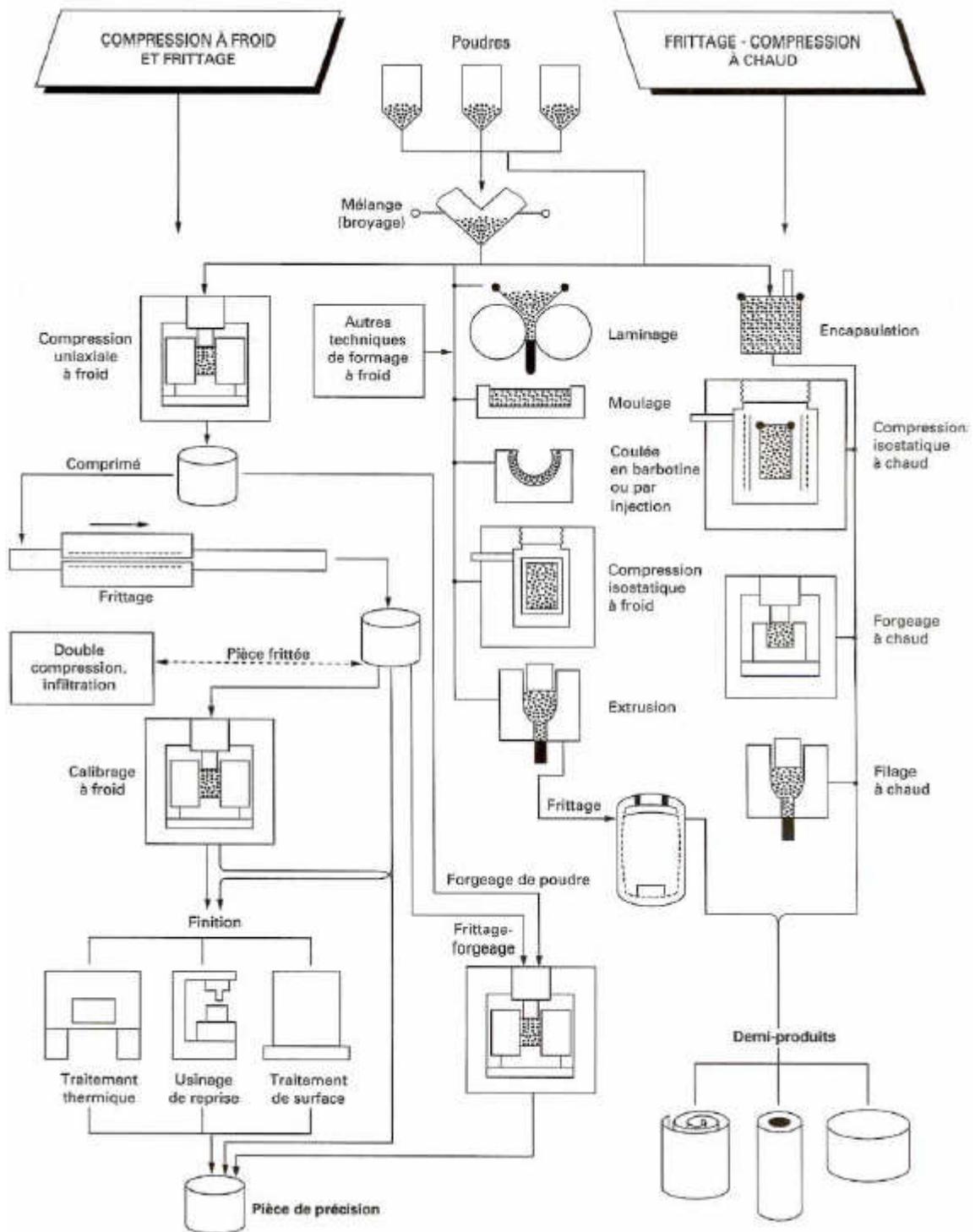


Figure 4.2 : Filières de la métallurgie des poudres [33].

IV.5. Les mécanismes de densification et de consolidation

Sous l'action des gradients de contraintes et de concentration en lacunes, la matière aura tendance à converger vers la surface du cou qui, elle est source à lacunes. La source de matière peut être soit le joint inter-particules soit la surface des particules loin de la surface des ponts ou alors les mailles cristallines. Les mécanismes de frittage se distinguent par les sources et les chemins de transfert de la matière. Ces derniers sont dus à des processus diffusionnels et sont donc thermiquement activés.

Pour une même source de matière, différents chemins pourront être établis [45]:

1. A partir de la surface des grains, la matière peut diffuser par la voie gazeuse. Ce processus correspond au mécanisme d'évaporation-condensation (chemin 1 de la Figure 4.3). L'énergie motrice est due au fait qu'il y a un excès de pression loin de la zone de raccordement et un défaut de pression au voisinage de cette zone.

Un transfert de matière s'établira alors par la phase gazeuse depuis la surface libre des particules vers la surface externe du cou afin de diminuer l'énergie libre du système.

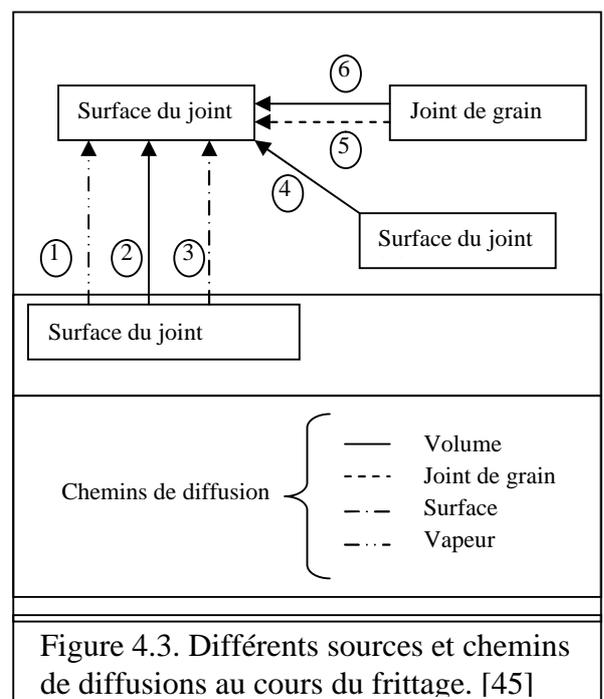
2. La matière peut également passer de la couche superficielle du matériau vers la surface latérale du cou. Ce processus correspond au mécanisme de diffusion superficielle (chemin 2). L'énergie motrice provient de fait qu'il y a un excès de lacunes au niveau du pont, alors qu'il y a un défaut au niveau de la surface des particules. Afin de diminuer l'énergie libre du système, un transfert de lacunes excédentaires s'établira depuis le pont de raccordement vers la surface voisine des particules, suivie d'un mouvement inverse d'atomes depuis ces surfaces vers le cou. Ici le chemin de diffusion est la surface des particules.

3. La matière peut encore passer, depuis la surface des particules loin des cous, par l'intérieur des grains: Ce processus correspond au mécanisme de diffusion en volume (chemin 3). L'énergie motrice provient du fait qu'il y a un excès de lacunes au voisinage de la surface des ponts de raccordement et un déficit au voisinage de la surface des particules loin de ces ponts. La source de matière est la surface externe des particules loin des ponts.

4. A partir du centre de joint inter-particules (l'interface établie entre les particules), la matière peut passer à travers ce joint vers la surface externe du pont de raccordement. On parle donc de mécanisme de diffusion inter-granulaire (chemin 4). L'énergie motrice est due à l'écart dans la concentration en lacunes des surfaces voisines au pont de raccordement par rapport au joint inter-particules. Par conséquent un flux de lacunes s'établira entre les joints inter-particules et les surfaces externes des ponts, suivi toujours d'un mouvement opposé d'atomes vers les ponts.

5. Sous l'effet des mêmes forces motrices responsables du mécanisme de diffusion inter-granulaire, la matière passe depuis l'intérieur du joint inter-particules vers la surface externe du pont, mais cette fois le chemin est le volume des particules. On parle donc de mécanisme de diffusion en volume de type Nabarro-Herring (chemin 5).

6. Il est possible également que la matière diffuse depuis les dislocations contenues dans les grains vers la surface du pont, mettant en jeu des déformations plastiques du matériau. Le chemin de diffusion est le volume des particules (chemin 6).



Ces différents processus de transport de matières n'auront pas les mêmes effets sur la densification. En effet :

- Lorsque la matière vient de la surface des particules, le comprimé se consolide sans qu'il observe ni densification ni retrait. Ce type de processus correspond aux mécanismes suivants : évaporation-condensation et diffusion superficielle.
- Lorsque la matière vient du centre des joints et des centres des particules, la cohésion des particules impose que peu à peu leurs centres se rapprochent et par conséquent une densification et un retrait se produisent. Ces processus correspondent aux mécanismes de type : diffusion inter granulaire, diffusion en volume type Nabarro-Herring, écoulement visqueux et le mécanisme de micro-fluage.

Presque tous les mécanismes qui ont été évoqués conduisent à exprimer la loi de croissance du pont en fonction du temps sous la forme: [35, 7]

$$\left(\frac{X}{a}\right)^p = F(T).a^{q-p}.t \quad (4.18)$$

Le tableau 4.3 donne les valeurs des exposants p, q, et m = (p-q) pour les six mécanismes évoqués.

Mécanisme	p	q	m
1	3	1	2
2	7	3	4
3	5	2	3
4	5	2	3
5	4	1	3
6	6	2	4

Tableau 4.3 : Valeurs des exposants de la loi de frittage. [7, 35]

Soit deux séries de particules de rayons a_1 et a_2 et soit t_1 et t_2 les temps au bout desquels les cous se sont développés de manière semblable : $x_1/a_1 = x_2/a_2$. Ces temps sont dans le rapport : $t_2/t_1 = (a_2/a_1)^m$. Cette expression est connue sous le nom de loi de similitude de Herring. L'exposant m prend des valeurs entières caractéristiques du mécanisme. Malheureusement à une même valeur de m peuvent correspondre des mécanismes différents.

Remarquons que la diffusion superficielle ne peut être importante que pour des particules très fines, et qu'elle seule ne peut pas donner lieu à une densification importante [7].

IV.6. Elimination de la porosité

Une fois que les ponts de raccordement entre granulés se sont suffisamment développés, il existe entre eux des cavités résiduelles. Pour se rapprocher du matériau dense, il faut que la porosité restante s'élimine progressivement. Toutes les théories visant à établir des lois de décroissance de la porosité, sont également basées sur des modèles simples : pores individuels supposés sphériques ou cylindriques [36].

IV.6.1. Rôle des joints de grains dans l'élimination de la porosité

On peut a priori supposer différents modes d'élimination des lacunes émises par les pores qui sont repartis au sein des comprimés. Ces lacunes peuvent soit :

- migrer par diffusion en volume vers les surfaces externes des comprimés.
- se dissoudre " in situ " dans le réseau cristallin constituant les grains.
- être absorbées par les dislocations présentes ou,
- diffuser vers les joints de grains et demeurer ou s'acheminer vers les surfaces externes auxquelles sont connectés ces joints.

La première hypothèse est peu probable du fait qu'elle impliquerait l'existence des gradients de lacunes sur de trop grandes distances. Elle peut toute fois, être valable pour certaines zones des compacts très proches de leur périphérie. La seconde hypothèse est également improbable car il existe à toute température une concentration d'équilibre des lacunes, par suite, le réseau cristallin ne s'aurait s'accommoder de façon permanente.

Le troisième mécanisme joue certainement un rôle non négligeable, mais toute fois non prépondérant. En effet, certains auteurs [36, 37] ont montrés qu'un pore isolé au sein d'un réseau diminuait progressivement de dimension.

La cinétique de réduction de taille du pore est certes lente mais mesurable, cependant une fois atteinte une certaine taille minimale, tel pore cesse d'évoluer; ceci résulte du faite que plus le pore devient petit, plus il émet des lacunes, et qu'il n'y a plus alors suffisamment de dislocations voisines pour absorber ce flux excessif de lacunes.

L'analyse précédente conduit donc à penser que le mécanisme le plus probable d'élimination des lacunes est leur migration vers les joints de grains puis leur annihilation [37].

IV.7. Loi du retrait

Le retrait correspond à un rapprochement des centres de deux sphères au cours du frittage. En considérant les mécanismes diffusionnels, ce retrait dans le cas des particules de tailles hétérogènes est [36]:

$$\frac{\Delta L}{L} = \left(\frac{A \cdot D \cdot \gamma \cdot \Omega}{KT \cdot r^p} \right)^m \cdot t^m \quad (4.19)$$

Où:

- $\Delta L/L_0$: est le retrait linéaire de l'échantillon.
- γ : la tension de surface.
- Ω : le volume atomique.
- D : le coefficient de diffusion.
- r : le rayon de la particule.
- A, m, p : des constantes
- t : le temps de maintien isotherme à la température T .

- pour un mécanisme de diffusion en volume: $p=3, m=0,46; D=D_v$ (coefficient de diffusion volumique) ;

- pour un mécanisme de diffusion aux joints : $p=4, m=0,31 ; D=D_j$ (coefficient de diffusion aux joints de grains).

IV.8. Conditions pratiques du frittage

Les conditions réelles répondent rarement à ces modèles théoriques : non seulement les particules ont des tailles différentes, mais généralement elles ne sont pas sphériques.

Malgré ces restrictions, les cartes de frittage d'Ashby sont d'une certaine utilité pour prévoir le mécanisme dominant suivant la température de frittage et le diamètre moyen des particules [37]. L'application des modèles aux cas pratiques ne peut se faire qu'à titre indicatif. Outre les restrictions déjà mentionnées, d'autres complications proviennent de diverses sources :

- Les hétérogénéités de densité à la suite du compactage (formation d'arceaux ou de voûtes par suite des frottements des particules entre elles et avec le moule ou les poinçons) ;
- La contamination ou l'oxydation des particules de poudre.

IV.9. Frittage d'un mélange de poudre

On utilise cette méthode pour la fabrication des alliages, à partir des poudres métalliques élémentaires pures.

Lorsque des granules de poudre d'espèces différentes sont mis en contact, le comportement du frittage devient plus complexe. En effet, en plus de l'autodiffusion que l'on observe dans le cas du frittage d'une poudre élémentaire homogène, on observe d'autres phénomènes liés à l'interaction d'atomes d'espèces différentes. Ainsi, lorsque deux particules de poudre d'espèces différentes sont mises en contact, la diffusion d'atomes met en jeu des coefficients d'inter-diffusion. Parfois, lorsque la vitesse de diffusion d'une espèce d'atome est différente de l'autre, il se produit d'autres phénomènes reliés à l'effet Kirkendall [46] où l'on assiste à l'accumulation de lacunes du côté de l'élément qui a le plus grand coefficient de diffusion. Il en résulte une germination des pores pour résorber cet excès de lacunes, ce qui se traduit par un gonflement.

Un autre phénomène non moins important se manifeste, lorsque les substances intermétalliques prévues par le diagramme d'équilibre se forment lors du frittage. Ces dernières peuvent modifier la cinétique de croissance des cous. La vitesse d'homogénéisation dépend de la taille des particules, du temps et de la température de frittage.

Les traitements de frittage activé peuvent être classés comme méthodes de changement soit de cinétique ou de force motrice liée à l'écoulement de la matière. La plupart des techniques lient la cinétique de frittage avec l'énergie d'activation du mouvement atomique. L'objectif est de réduire le temps, la température, ou améliorer le degré de frittage [18].

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre V

TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES

CHAPITRE V : TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES

V.1. Introduction

La consolidation des poudres métalliques peut être réalisée par plusieurs méthodes. Généralement, la poudre est frittée à l'état libre ou préalablement compactée suivant l'utilisation ultérieure. La poudre doit être frittée sous vide ou sous une atmosphère contrôlée pour éviter l'oxydation. Ainsi, nous distinguons entre:

- le frittage conventionnel (libre) sans application d'une pression extérieure
- et le frittage activé par application d'une pression extérieure.

Dans notre étude, nous avons consolidé une poudre libre d'acier fabriquée par broyage en utilisant la technique de compactage uni-axial à chaud. La poudre est d'abord caractérisée avant de subir un compactage à chaud. Le produit résultant a fait l'objet d'une caractérisation.

V.2. Objectif de cette étude

L'objectif principal de cette étude est d'obtenir un comprimé de poudre d'acier de densité élevée en utilisant une des techniques de la métallurgie des poudres. A cet effet, une étude d'optimisation des paramètres de frittage sous charge de cette poudre d'acier a été menée suivie d'une étude micro-structurale.

V.3. Les techniques de préparation utilisées

V.3.1. Préparation des poudres métalliques d'acier

Dans un souci de récupération et de recyclage des copeaux d'usinage, nous avons procédé à la fabrication des poudres métalliques d'acier, à partir de ces copeaux. Ces derniers ont été fabriqués à partir d'un lingot cylindrique d'acier mi-dur par usinage au tour.

La machine utilisée dans ce travail de recherche, est un broyeur à percussion à lames, conçu et réalisé au laboratoire de métallurgie de l'école nationale polytechnique d'Alger [13]. Cette machine est montrée dans la figure 1.2.

Après avoir produit une grande quantité de copeaux d'acier, on a procédé à leur broyage. Pour ce faire, une quantité fixe de 250 g de ces copeaux est utilisée dans chaque manipulation qui dure 8 heures. Par ailleurs, le choix de tous les paramètres du procédé de fabrication des poudres d'acier qui inclue : la fabrication des copeaux, et les variables de broyage, sont inspiré d'une étude faite sur le même matériau dans le cadre d'un projet de fin d'étude d'ingénieur [47]. Après broyage, la poudre est caractérisée par tamisage et par microscopie optique et électronique à balayage.

V.3.2. Frittage sous charge axiale des poudres

En métallurgie des poudres, il est possible de réaliser le frittage de plusieurs façons comme:

- le frittage en phase solide avec ou sans pression extérieure
- le frittage en phase liquide

Dans notre étude, nous avons choisi le frittage sous charge en phase solide pour fabriquer des pastilles d'aciers de densités élevées. Pour ce faire, nous avons utilisé un four de frittage équipé d'un dispositif de compactage par pression pneumatique réglable.

V.3.2.1. Description du four de frittage

Le four de frittage utilisé dans ce projet se trouve au laboratoire de métallurgie du Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND). Il est montré dans la figure 5.1. Il est de marque Adamel-Lhomargy, type TRC 50 à éléments chauffants en carbure de silicium. Il est monté dans une

carcasse à double paroi permettant une circulation d'eau de refroidissement. Le pilotage est assuré par un régulateur à programme dont l'alimentation est contrôlée en permanence à partir d'un circuit thyristors protégé par des sécurités. Ce four est équipé d'un tube en alumine frittée de diamètre égale à 45 mm. Une sécurité placée en amont coupe le circuit électrique en cas de coupure d'eau de refroidissement. Son utilisation permet le travail sous air, sous atmosphère contrôlée ou sous vide (primaire), à des températures allant jusqu'à 1500°C.

Le dispositif comprend les parties suivantes:

- 1- une table métallique avec pied armoire contenant les équipements d'alimentation.
- 2- le four
- 3- le régulateur de température numérique
- 4- programmateur de température numérique
- 5- lecteur de vide (jauges Penning et Pirani)
- 6- un cube à vide prévu pour le raccordement du four, du vase de trempe et du groupe de pompage
- 7- un vase de trempe
- 8- une pompe primaire
- 9- une pompe secondaire à diffusion d'huile (non fonctionnelle).

V.3.2.2. Dispositif du compactage pneumatique

Le dispositif du porte échantillon montré en figure 5.2, est un ensemble formé de cinq (05) pièces assemblées et soudées dans l'ordre suivant :

- 1- cylindre loge vérin
- 2- bride de fixation
- 3- tige coulissante
- 4- porte échantillon
- 5- tablier

Le porte échantillon est une pièce en acier inoxydable creuse sur toute sa longueur afin de permettre à la tige de coulisser. Cette pièce possède à son extrémité inférieure une lumière usinée de part et d'autre, afin de permettre l'introduction de la matrice et ses deux poinçons.

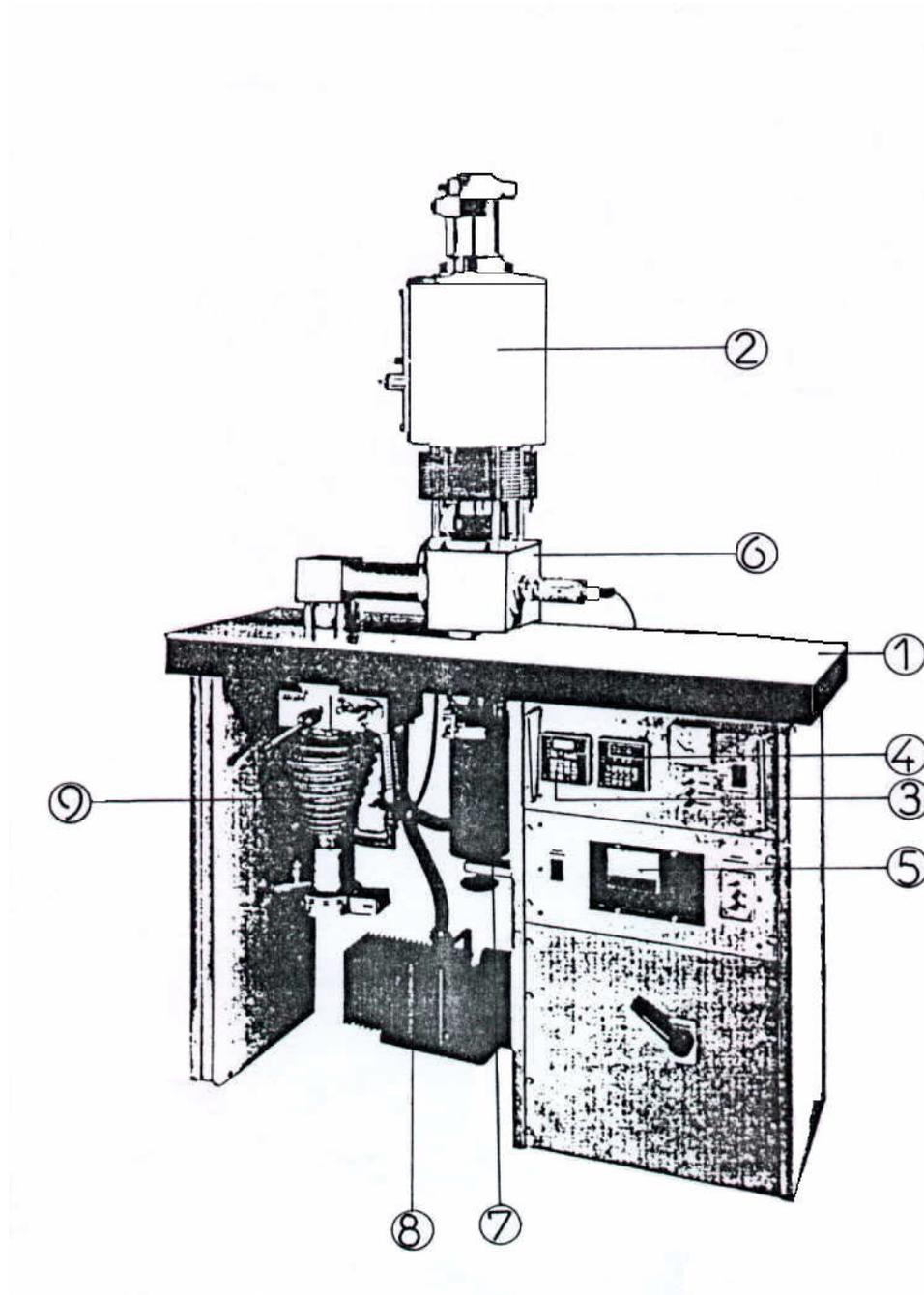


Figure 5.1: Dispositif du four de frittage

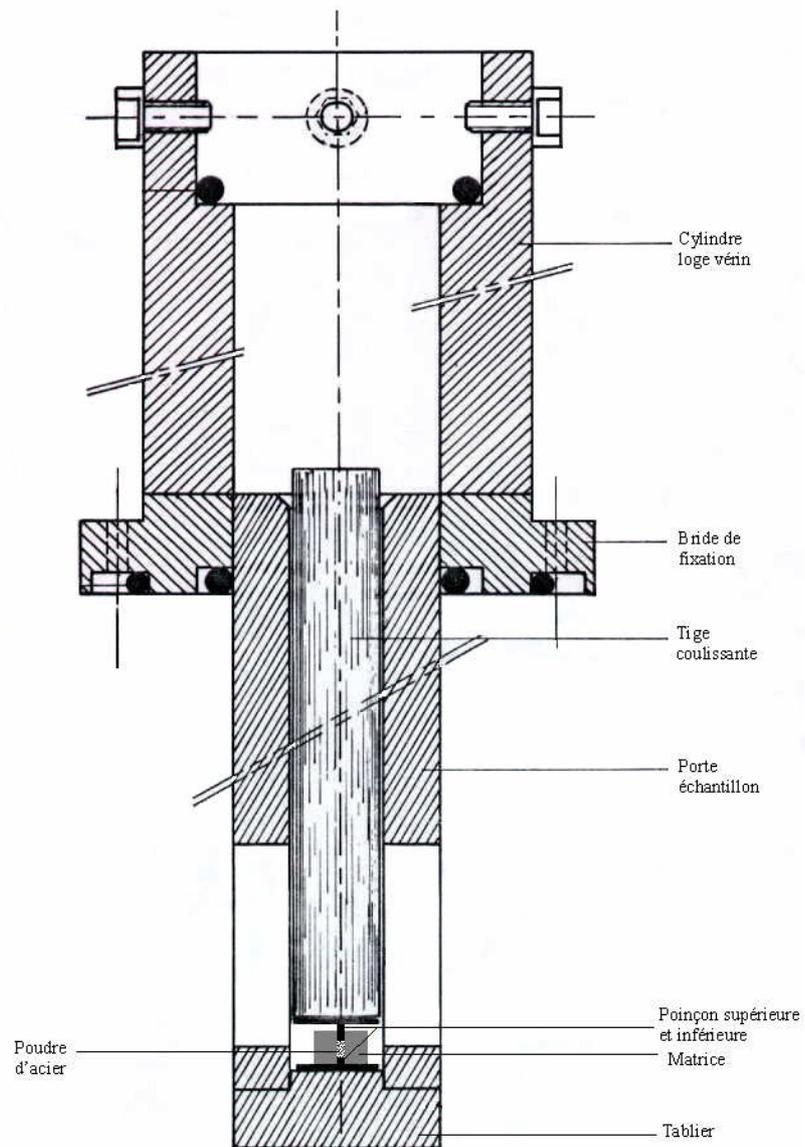


Figure 5.2: Dispositif du compactage pneumatique (porte échantillon)

V.3.2.3. Etalonnage du four de frittage

Pour tester la fidélité du four de frittage, nous avons comparé les valeurs des températures données par l'afficheur du four à celles mesurées à l'intérieur de la chambre de ce four à l'aide d'un thermocouple extérieur.

L'étalonnage est réalisé en introduisant au niveau de la matrice (à la même position que l'échantillon à fritter), un thermocouple de type K (chromel-alumel). Celui-ci est relié à un afficheur pour la lecture des températures réelles prise à l'intérieure de la chambre.

Le temps d'homogénéisation à chaque température (réglée) est de 20 à 30 minutes.

La courbe d'étalonnage du four est donnée dans l'annexe A.

V.3.2.4. Usinage de la matrice et des poinçons

Le compactage à chaud d'une poudre à haut point de fusion doit se faire dans une matrice résistante aux hautes températures. C'est pour cette raison que le choix du matériau de cette matrice a été porté sur l'acier inoxydable et les deux poinçons sur l'acier à outils. Le graphite a été aussi utilisé dans la fabrication de la matrice interne, à cause de sa bonne propriété de résistance à la friction aux hautes températures.

La figure 5.3 illustre la vue générale de la matrice utilisée ainsi que l'éjecte pastille pour l'extraction des pastilles, après frittage.

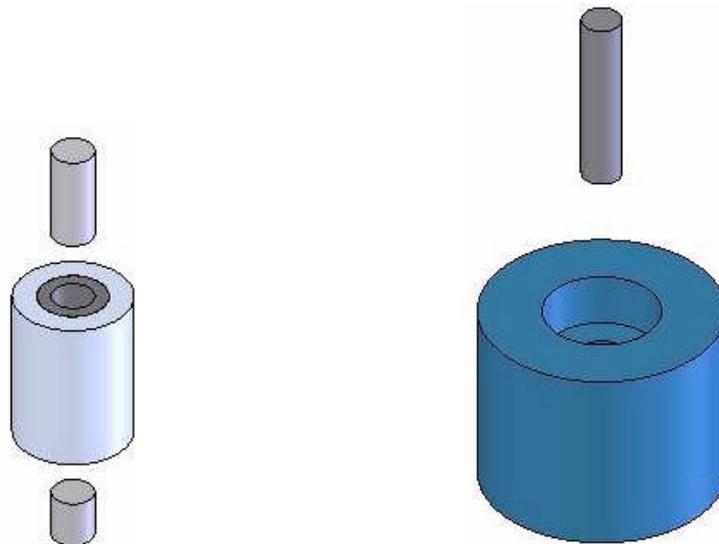


Figure 5.3: Ensemble matrice-poinçons (à gauche) et éjecte matrice-poinçon (à droite)

La matrice qui se compose de deux pièces cylindriques est montrée dans la figure 5.4 ci-dessous. Son usinage a été réalisé au tour. La pièce cylindrique extérieure de 32.3 mm de hauteur est en acier inoxydable. Son diamètre extérieure est de 23.6 mm, alors que le diamètre intérieure est de 14 mm. A l'intérieure de cette pièce en acier inoxydable se trouve une autre pièce en graphite de même hauteur. Celle-ci possède un diamètre extérieur égale à 14 mm et un diamètre intérieur de 8.5 mm.

Les poinçons utilisés montrés dans la figure 5.5, sont en acier à outils. Ils ont été découpés à l'aide d'une machine à électroérosion. Les deux poinçons inférieur et supérieur ont respectivement une longueur de 10 et de 20 mm.

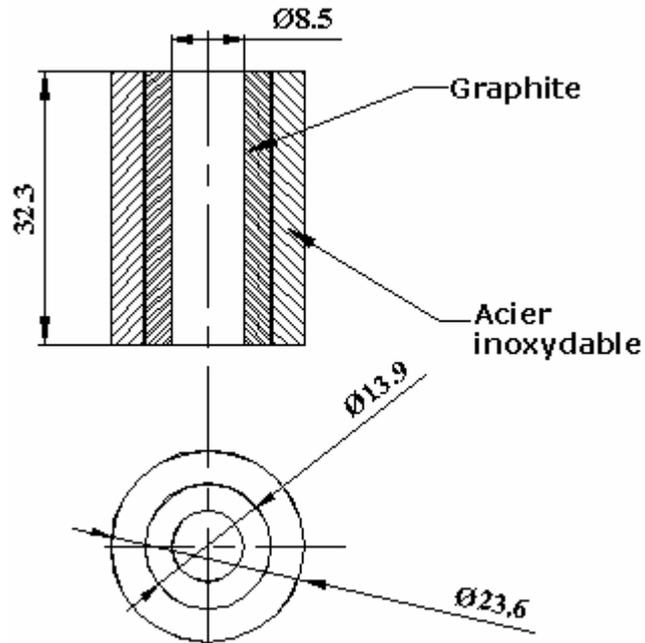


Figure 5.4: Vue schématique de la matrice utilisée

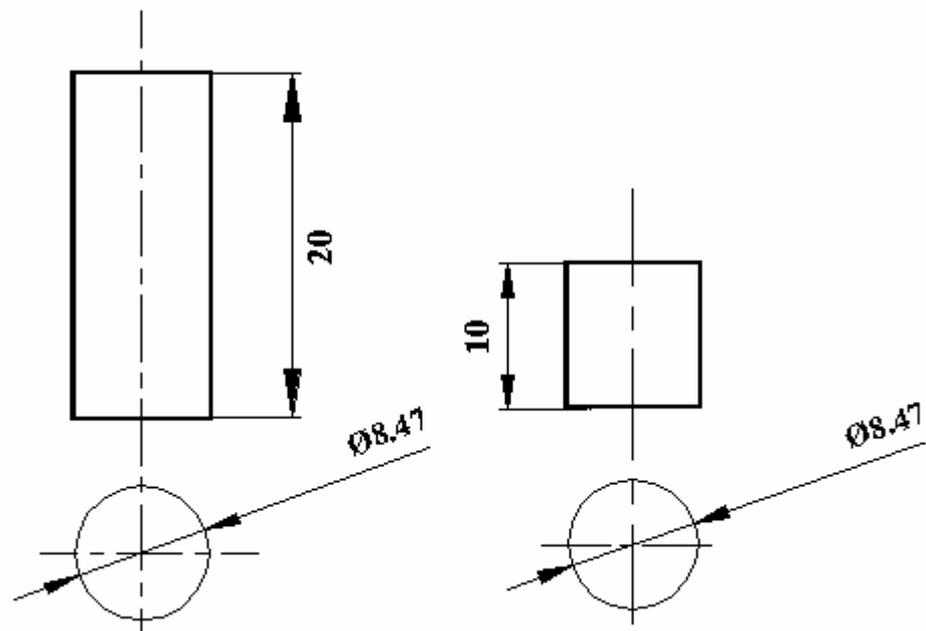


Figure 5.5: Les deux poinçons utilisés (supérieur et inférieur)

Une autre pièce en acier inoxydable de 50 mm de diamètre extérieur a été utilisée pour l'éjection de la pastille à partir de la matrice. Cette pièce montrée dans la figure 5.6, loge une partie de cette matrice, permet d'éjecter la pastille sans affecter la partie intérieure de la matrice en graphite. Cette éjection est réalisée, grâce à un poinçon en acier à outil de 38 mm de longueur et de 8.3 mm de diamètre.

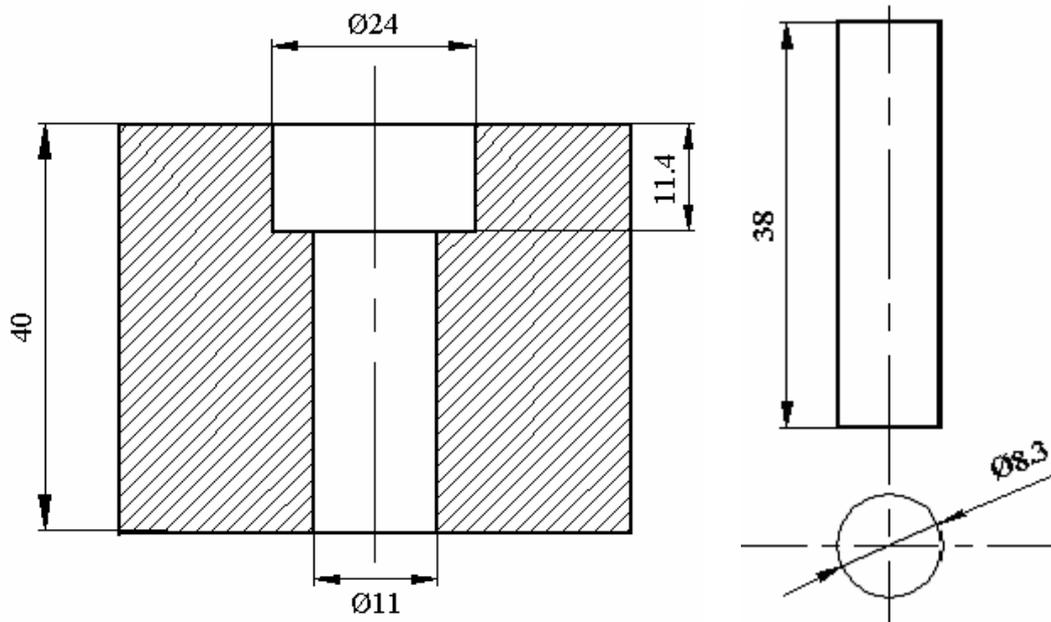


Figure 5.6: Ejecteur pastille avec poinçon

V.3.2.5. Procédure et cycle du frittage suivis

Pour fritter la poudre d'acier sous une pression uni-axiale, plusieurs opérations de préparation ont été suivies :

- 1- pesage de 2gs de poudre d'acier dans une balance analytique de précision 0.0001g.
- 2- mise en place du poinçon inférieure dans la matrice avec un isolant (Mica) qui est placé sur ce poinçon afin d'éviter le soudage de la pastille sur les poinçons,
- 3- versement de la poudre d'acier dans la matrice suivi d'un tassement,
- 4- mise en place du poinçon supérieur avec l'isolant en Mica,
- 5- Introduction de la matrice avec la poudre et les deux poinçons dans le système porte échantillon et l'ensemble est introduit dans le four,
- 6- Evacuation de la chambre de frittage, suivie de plusieurs purges avec de l'argon pour éliminer les dernières molécules d'oxygène. La chambre est finalement sous un vide primaire.
- 7- Réglage de la pression de compactage en agissant sur le manomètre qui est relié à la bouteille d'azote
- 8- Mise en marche du refroidisseur, et lancement du chauffage après avoir programmé la température de frittage.

La pression transmise par le gaz (azote) est alors appliquée par l'intermédiaire de la tige coulissante sur le poinçon supérieur, suivant un cycle de frittage établi.

L'opération de frittage s'achève par le refroidissement de l'échantillon dans le four éteint avec maintien de la pression de compactage.

V.3.2.6. Relation entre la pression du vérin et celle du gaz (Azote)

Le frittage sous charge axiale nécessite une connaissance des pressions réelles appliquées sur l'échantillon par l'intermédiaire du poinçon supérieur. Ces pressions sont fournies et contrôlées par un manomètre de pression graduée, installé entre la bouteille d'azote et le vérin pneumatique.

A partir de la pression de gaz réglée au niveau du manomètre, on peut déduire la pression réelle appliquée sur la poudre à l'intérieure de la matrice (voir tableau 5.1).

La formule qui relie la pression appliquée sur le poinçon supérieur ainsi que sur l'échantillon en fonction de la pression du gaz affichée par le manomètre, est donnée ci dessous :

La contrainte au niveau du vérin pneumatique est égale à :

$$\sigma_{SG} = \sigma_v = \sigma_T = P / S_v \quad (5.1)$$

D'où on a

$$P = \sigma_v \cdot S_v \quad (5.2)$$

De même, la contrainte au niveau du poinçon supérieur est égale à :

$$\sigma_p = P / S_p \quad (5.3)$$

En remplaçant la relation 5.2 dans la relation 5.3, on obtient :

$$\sigma_p = \sigma_v \cdot (S_v / S_p) \quad (5.4)$$

Où :

- S_v : est la section du vérin égale à $28,27 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$
- S_p : est la section du poinçon supérieur égale à $56,34 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$
- σ_v : est la contrainte appliquée au niveau du vérin
- σ_{SG} : est la pression de sortie du gaz variant entre 1 et 4 bars
- σ_T : est la contrainte appliquée au niveau de la tige coulissante
- σ_p : est la contrainte appliquée au niveau du poinçon supérieur.

Tous calculs faits, ont obtenu les résultats suivants :

Pression du vérin (bars)	1	2	3	4
Pression (échantillon) MPa	5	10	15	20

Tableau 5.1 : Contrainte appliquée au niveau de l'échantillon en fonction de la pression réglée du gaz.

V.3.2.7. Détermination de la température de fusion de l'acier

La température de frittage dépend de la température de fusion du matériau étudié.

Dans les études de frittage sous charge, elle est en générale comprise entre les températures : $0.5T_f$ et $0.75 T_f$ où T_f est la température de fusion du matériau étudié.

Nous avons utilisé l'appareil d'analyse thermique différentielle (ATD) pour la détermination de la température de fusion de l'acier étudié. Une quantité de 75.5 mg de cet acier, a été chauffée à l'intérieure d'un creuset en alumine de 100 μl jusqu'à 1550 °C sous une atmosphère d'argon.

La température de fusion de l'acier étudié a été trouvée égale à 1517°C.

V.3.2.8. Désoxydation de la poudre utilisée

La poudre de l'acier étudié se trouve dans un état oxydé. Cette oxydation est survenue soit durant l'étape de broyage de la poudre, ou après, suite à son exposition prolongée à l'air ambiant.

Durant cette étude, on a pensé à désoxyder la poudre utilisée soit en utilisant un procédé de décapage chimique ou alors une réduction par hydrogène.

a- Décapage chimique des poudres

Une solution chimique a été préparée dans le but d'éliminer les oxydes se trouvant sur la surface des particules. Celle-ci est composé de :

30 ml HNO_3 – 70 ml HF – 300 ml d'eau distillée.

Le décapage chimique de la poudre a duré six (06) secondes et il a été suivi par un rinçage à l'éthanol et d'un séchage.

b- Réduction des oxydes par l'hydrogène

Les poudres métalliques s'oxydent suite à leurs expositions à l'air ambiant. Une alternative du procédé de décapage chimique est la réduction sous hydrogène.

La réduction des oxydes des échantillons de poudre d'acier, a été faite dans un appareil d'analyse thermo-gravimétrique (TG) sous un mélange de gaz composé de 90 % d'argon et de 10 % d'hydrogène. Le travail a été réalisé au niveau du CRND/ COMENA.

Cet appareil est de type TG 96 Version TG 1750°C de marque SETARAM. Il est équipé d'une microbalance électrique (thermogravimétrie) de type B 96. L'échantillon est analysé dans une nacelle (porte échantillon) de 20 ml suspendue à la balance.

La relation proportionnelle qui lie l'intensité du courant à la force d'équilibrage électromagnétique permet de corrélérer la mesure des variations de courant à la mesure des variations de masse.

Afin de vérifier que les poudres traitées n'ont pas subi un début de frittage, une nouvelle caractérisation de la surface spécifique a été faite.

V.3.2.9. Détermination du temps effectif de frittage

Le temps effectif est calculé en tenant compte de l'évolution de la température à travers la section de l'échantillon. Il est généralement établi que, pendant l'élévation de la température du comprimé, il se produit un frittage à des températures variables. Cependant, nous avons besoin de déterminer le temps effectif de frittage pour chaque température. Celui-ci est calculé en utilisant l'équation de Whittaker [48]. Ce dernier a montré qu'à partir des courbes de chauffage (ou refroidissement), un temps effectif « W » est déterminé en divisant la courbe de chauffage en une série de températures T_i , séparées par des temps infiniment petits Δt . Le temps effectif compensé par la température est calculé expérimentalement par l'expression suivante [48] :

$$W_{eff} = \sum_{i=1}^n \frac{\exp(-Q/RT_i)}{\exp(-Q/RT)} \cdot \Delta t \quad (5.5)$$

Où :

- T : est la température de frittage exprimée en degré Kelvin
- T_i : est la température variable exprimée en degré Kelvin
- Q : est l'énergie d'activation du frittage exprimée en KJ.mole^{-1}
- R : est la constante des gaz parfaits égale à $8.324 \text{ KJ. Mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Δt : est la constante de temps séparant deux températures consécutives sur la courbe de chauffage.

Pour faire ce calcul, un thermocouple de type K relié à une table traçante est installé à l'intérieur de la matrice. Celle-ci se trouve à l'intérieur du porte échantillon qui lui, est relié à un vérin pneumatique. L'ensemble (porte échantillon, matrice et thermocouple) mis dans le four, nous permet de tracer la courbe de chauffage ou de refroidissement (annexe B) grâce à la table traçante. La courbe ainsi obtenue permet de calculer le temps effectif (W_{eff}) en fonction des températures T_i relevés sur cette courbe et de l'intervalle Δt .

V.3.2.10. Essai préliminaire du frittage sous charge uni axiale

Les essais préliminaires de frittage, nous ont permis de tester la résistance à chaud du porte échantillon et les différentes pièces usinées à savoir la matrice et les deux poinçons.

Au départ, nous avons été confronté à un problème de soudage de la matrice avec le porte échantillon d'une part, et le soudage des deux poinçons avec la pastille d'acier frittée d'autre part. Ce problème a été résolu en utilisant un isolant en Mica (figure 5.7), pour empêcher le phénomène de diffusion entre la matrice et le porte échantillon et les deux poinçons avec la pastille.

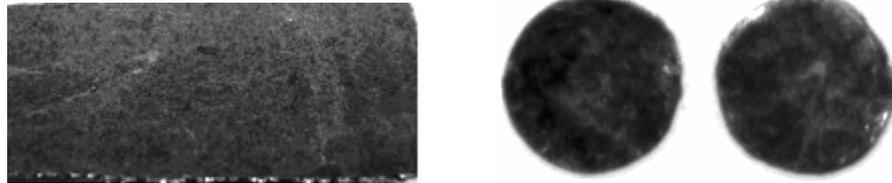


Figure 5.7 Isolants en Mica utilisés

Le poinçon supérieur utilisé au départ avait une longueur de 27mm. Sous l'action combinée de la température et de la pression, ce poinçon relativement long a subi un flambage montré dans la figure 5.8. Pour éliminer ce problème, nous avons réduit cette longueur à 20 mm.



Figure 5.8 : Poinçon supérieur flambé

En réduisant la longueur du poinçon supérieur à 20mm, un autre problème a surgi. Il s'agit d'un voilement exprimé par un changement brutal de la forme, notamment une augmentation de la section du poinçon. Cette déformation est montrée dans la figure 5.9 ci-dessous.



Figure 5.9 : poinçon supérieur voilé

V.4. Techniques de caractérisation utilisées

V.4.1. Caractérisation des poudres élaborées

V.4.1.1. Caractérisation chimique

La caractérisation chimique de la poudre étudiée, a été effectuée par la technique d'analyse par fluorescence-X. Le spectromètre utilisé est de type XRF (X Unique II) PW1480 qui se trouve au niveau du CRND/ COMENA.

Cette technique nous a permis d'avoir une analyse quantitative des différents éléments présents dans la poudre. Les résultats donnés par deux différents équipements de fluorescence-X, a révélé une forte présence imprévisible de cuivre dans la poudre (environ 5%), ce qui nous a poussé

à caractériser le lingot d'acier à partir duquel la poudre a été fabriquée. On a confirmé à partir de cette caractérisation du lingot l'hypothèse d'une contamination par le bronze de la poudre analysée.

Vu que les éléments légers ne peuvent pas être analysés par fluorescence-X, une autre méthode d'analyse a été utilisée pour caractériser le carbone. L'équipement utilisé est un analyseur de carbone-soufre type CS 200 de marque LECO; qui utilise un four à induction pour mesurer le carbone et le soufre par la méthode d'absorption infrarouge.

V.4.1.2. Caractérisation métallographique

Après avoir prélever de petites quantités de poudre durant les temps de broyage suivant : 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 480 minutes, et aussi après avoir fabriqué une quantité suffisante de poudre, on a procédé à sa séparation par tamisage et à une étude métallographique du mélange de poudre et des différentes fractions retenues par chaque tamis.

Pour ce faire, tout les échantillons de poudre ont été enrobés à froid à l'aide d'une résine, suivi d'un polissage grossier, fin et miroir en utilisant les méthodes usuelles de polissage au papier émeri et deux suspension de poudre d'alumine de 1 et 0.3 μm .

a- Examen par microscopie optique

Les photographies des enrobés de poudres ont été prises, à partir d'un microscope optique, de marque Carl Zeiss, type Axiotech Hall 100 équipé d'une caméra de haute résolution noir et blanc (HRB) et d'une carte de numérisation (image grabber). Le logiciel utilisé de type Axio-vision permet de stocker les images numériques acquises depuis la caméra.

b- Examen par microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage est un appareil d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables sur des échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ font de lui (MEB) un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique.

Dans cette étude, le microscope électronique à balayage a été utilisé dans le but d'examiner la forme des particules extra fines de la poudre ($< 38 \mu\text{m}$), ainsi que l'état de surface des particules grossières.

Le MEB utilisé dans cette étude est de type PHILIPS XL30 FEG du laboratoire spectroscopie et Analyses du CRNA/ COMENA.

V.4.1.3. Caractérisation granulométrique

L'analyse granulométrique a été effectuée par deux méthodes d'analyse en l'occurrence : l'analyse par tamisage et l'analyse par granulométrie à laser.

V.4.1.3.1. L'analyse par tamisage

Une quantité normalisée de poudre est passée à travers une série de tamis placés, selon leurs tailles d'ouvertures, en ordre décroissant. La série de tamis est placée sur un équipement générateur de vibrations (en rotation et en vibration) pour aider la poudre à passer à travers les ouvertures des tamis. Les différentes fractions de la poudre récupérées dans chaque tamis, sont pesées séparément dans une balance à $\pm 0.01 \text{ g}$ et reportées en terme de pourcentages en poids pour tracer la courbe de distribution de tailles [49].

a- les tamis :

Ce sont des récipients cylindriques sur lesquels sont tendus des filtres à mailles carrées plus au moins serrés. Ces mailles sont constituées de fil d'acier inoxydable, pour cribler des matières en granules, liquides, ou pulvérulentes. Les particules qui passent l'ouverture de ces tamis sont celles

qui ont des tailles inférieures à celles de l'ouverture, alors que celles qui sont de tailles supérieures ou égales sont retenues et sont de ce fait appelées : refus.

b- La tamiseuse :

C'est un appareil assurant l'agitation du groupe de tamis placés en série dans l'ordre décroissant. La série de tamis, l'assiette qui sert à récupérer les particules fines, ainsi que le couvercle refermant le dernier tamis, sont coincés entre les anneaux supérieurs et inférieurs de la tamiseuse. L'ensemble ainsi scellé par un système de fixation reçoit les vibrations de hautes fréquences générées par un moteur électrique. Cela conduit à un mouvement aléatoire des particules et par conséquent leur séparation.

Les tamis utilisés dans cette étude pour la séparation des poudres sont dans l'ordre: 425, 315, 212, 150, 106, 53, et 38 μm . Les particules plus fines que 38 μm sont récupérée par l'assiette.

V.4.1.3.2. Caractérisation par granulométrie à laser

La taille moyenne des particules du mélange de poudre a été également mesurée par granulométrie à laser. De même, les différentes fractions de poudre obtenues par tamisage, ont été aussi caractérisées par la même méthode.

Deux équipements d'analyse par granulométrie à laser ont été utilisées au niveau du CRND/COMENA après avoir constaté les limites d'utilisation du premier équipement.

Ce dernier est de type Mastersizer-Micro de « Malvern instruments ». Sa plage granulométrique varie de 0.31 à 301 μm .

Le deuxième équipement est aussi de type Mastersizer 2000 de « Malvern instruments » mais sa plage granulométrique est plus étendue. Elle s'étale de 0.3 à 1500 μm selon la forme et la densité des particules.

V.4.1.4. Caractérisation par micro-dureté

L'influence du temps de broyage sur le taux d'écrouissage des poudres fabriquées, a été réalisée par micro-dureté des particules de poudre. Pour cela, nous avons prélevé deux séries d'échantillons de poudre après les temps de broyage suivants : 30min, 1h, 2hs, 4hs, et 8 hs. Ces échantillons sont ensuite enrobés dans une résine à froid puis polis usuellement.

Par crainte que le polissage ait une influence sur l'écrouissage des particules de poudre, on a effectué le polissage des deux séries de poudre avec deux manières différentes.

Le polissage de la première série de poudre a été effectué avec les papiers abrasifs : 120, 320, 400, 600 et 1000 μm ; et enfin au feutre contenant une poudre d'alumine (1 et 0.3 μm).

La deuxième série d'échantillons a subi seulement un polissage fin (papier 1000 μm) suivi des finitions à l'alumine (1 et 0.3 μm). Il est évidemment attendu que l'élimination du polissage grossier, montrera une baisse sensible du degré d'écrouissage si celui-ci s'est réellement produit pendant le polissage.

L'appareil de mesure de la micro-dureté utilisé (dans ce travail de recherche) est de type : MHT – 10 de marque "Paar Physica". La charge dans cet équipement peut varier de 0.05 à 0.4 Newtons.

L'équipement est relié à un microscope optique de marque Carl Zeiss type Axiotech Hall 100 pour l'observation des empreintes de microstructures sélectionnées avec un grossissement adéquat.

Après avoir préparé les échantillons à analyser, on doit choisir la charge d'indentation qui convient pour que l'empreinte effectuée sur la particule choisie ne dépasse pas 50% de son volume.

Ainsi, La force qui a été retenue après une optimisation de ce paramètre est de 0.4 Newtons. La vitesse d'application de la contrainte est de 0.99 N/S, et le temps de maintien de la force est de 10 s.

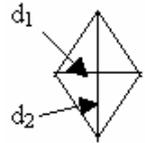
Les mesures des distances diagonales d_1 et d_2 du losange de l'empreinte sont obtenues grâce à un système micrométrique installé sur l'oculaire du microscope optique Une fois mesurées, ces distances d_1 et d_2 exprimées en microns, sont introduites dans l'appareil de mesure de micro-dureté

et le résultat est calculé automatiquement. Le principe de mesure de la dureté Vickers de cet appareil est basé sur la formule suivante en accord avec la norme ASTM E384 [50]:

$$HV = 1.8544 \cdot 0.102 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (5.6)$$

Où :

- $d(\mu\text{m}) = (d_1 + d_2) / 2$
- F est la force appliquée en Newton.



L'étalonnage de la machine a été réalisé avec un étalon en acier. Plusieurs empreintes ont été effectuées sur cet étalon et le résultat final est une moyenne de ces différents essais.

V.4.1.5. Caractérisation de la surface spécifique

Les mesures de la surface spécifique ont été effectuées avec deux différents appareils de marques Micromeritics types ASAP 2100 au CRND/ COMENA.

Le principe de mesure consiste à déterminer le volume d'azote nécessaire pour former une monocouche de molécules de ce gaz à la surface de l'échantillon. Cette technique se base sur la théorie d'adsorption en multicouche de gaz qui a été développé par Braunauer, Emmett et Teller (B.E.T.). L'utilisation de l'azote comme gaz d'adsorption est valable pour des mesures de surface spécifique supérieures à $5 \text{ m}^2/\text{g}$. Pour des mesures dont les valeurs sont inférieures, l'usage du krypton au lieu de l'azote est recommandé. Plusieurs essais de mesure de cette surface spécifique ont été effectués avec différentes masses de poudres à savoir : 4.00, 8.51 et 11.77 g.

V.4.1.6. Caractérisation de la densité réelle

L'autopycnomètre ou le pycnomètre à hélium, permet de mesurer la densité réelle d'un solide ou d'un matériau en poudre, ou poreux, et cela en mesurant le volume d'hélium déplacé par l'échantillon. Le principe de la mesure consiste à déterminer le volume de l'échantillon par des incréments successifs. La somme de ces volumes donne le volume de l'échantillon qui est automatiquement divisé par sa masse pour obtenir finalement sa densité réelle.

La mesure de la densité réelle dans notre étude a été effectuée avec un pycnomètre à hélium de marque Micromeritics, modèle 1302.

V.4.1.7. Caractérisation de la densité libre

On définit la densité libre d'une poudre comme étant sa densité à l'état libre non comprimé et sans aucune agitation [27].

L'appareil montré dans la figure 5.10 a été utilisé pour mesurer la densité apparente de la poudre étudiée, ainsi que les densités des différentes fractions obtenues après tamisage.

La poudre versée dans l'entonnoir, coule à travers un trou de 10mm de diamètre pour remplir un récipient de $25 \pm 0.2 \text{ cm}^3$ de volume, jusqu'au débordement. L'entonnoir est fixé sur un bâti générateur de vibration afin d'assurer un bon écoulement des poudres non coulables. L'excès de poudre est dégagé à l'aide d'une réglette, afin que la quantité de poudre retenue pour la mesure ait le volume exact du récipient. Une pesée avec tarage dans une balance analytique de tolérance $\pm 0.0001 \text{ g}$ permet de déterminer la masse nette de la poudre (m). La densité libre (en %) est donc estimée en

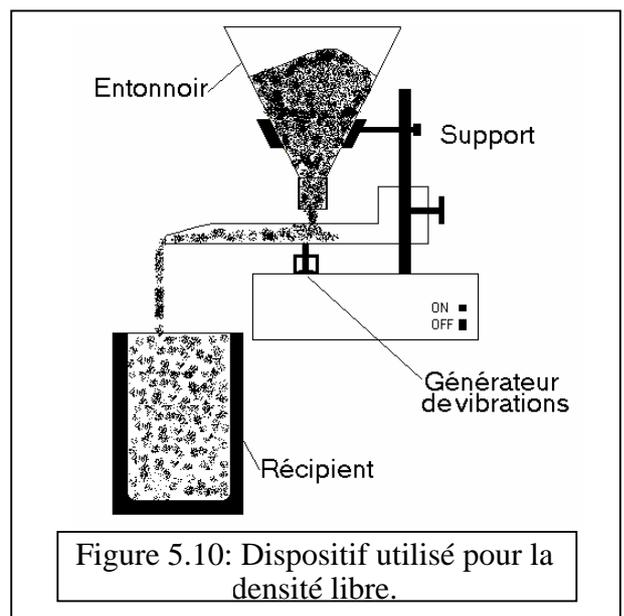


Figure 5.10: Dispositif utilisé pour la densité libre.

divisant la masse de la poudre par le volume du récipient (25ml), puis par 7.81 qui est la densité théorique de l'acier [32]:

$$D_{app}(\%) = \frac{m}{(10) \times (7.81)} \times 100 \quad (5.7)$$

V.4.1.8. Caractérisation de la densité tassée

Pour cette caractérisation, nous avons utilisé l'appareil de mesure de la densité vibrée de type Carl Kolb.

Cette fois, la poudre est versée à travers un entonnoir dans un tube en verre gradué de 25 cm³ de volume. Une fois le tube est rempli avec la poudre à caractériser, il est placé sur l'appareil montré dans la figure 5.11. Celui-ci est équipé d'un générateur de vibrations dont le nombre de cycles est programmable. L'action de tassement ou de tapement, est fournie par une came tournante, solidaire d'un arbre couplé à un moteur de 40W tournant à une vitesse de 250 t/min. La came soulève et abaisse le tube en verre d'une hauteur de 3mm, produisant donc un mouvement de vibration alternatif vertical.

La nouvelle densité est déterminée en divisant la masse de la poudre par le nouveau volume après tassement, lu sur le tube gradué montré en figure 5.12 [27].

La densité tassée correspond à la densité maximale que la poudre peut atteindre sous l'effet de vibrations.

Cette propriété n'est déterminée qu'après un certain nombre de cycles qui provoquent une stabilité durable du niveau de la poudre dans le tube. Dans toutes les manipulations effectuées nous avons utilisé 3000 cycles de tassement pour chaque échantillon de poudre.

Trois essais ont été effectués pour chaque échantillon et le résultat final est une moyenne de ces trois mesures.

V.4.1.9. Caractérisation de la coulabilité

L'écoulement d'un produit peut être défini par le temps que met une masse de ce produit pour passer à travers un entonnoir de section normalisée. L'appareil utilisé pour la détermination de la coulabilité des poudres coulables et non coulables, est de Marque Erweka, type GDT. Il est équipé d'un compteur d'impulsion de 1/10 s de précision et d'un entonnoir de 100 ml de volume et de 10mm de diamètre d'ouverture comme le montre la figure 5.13.

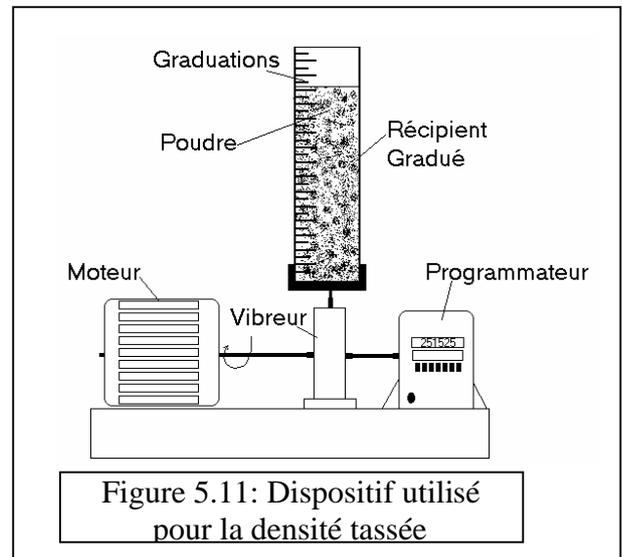


Figure 5.11: Dispositif utilisé pour la densité tassée

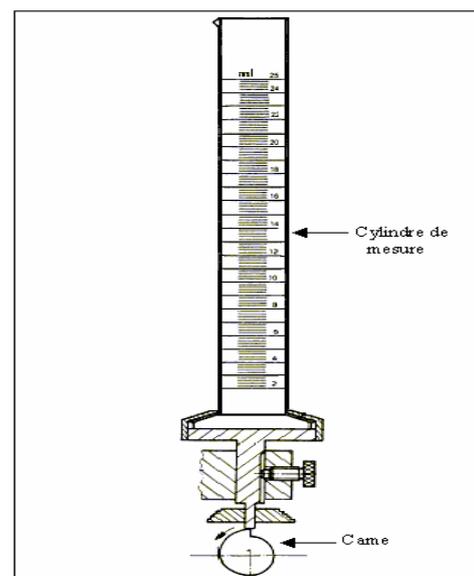


Figure 5.12: Le récipient gradué utilisé pour la densité tassée

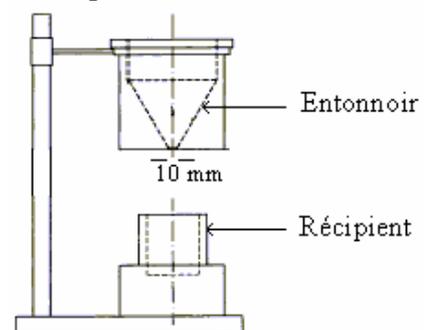


Figure 5.13: Le système : entonnoir-récipient utilisé

Une quantité normalisée de 50g de poudre, est systématiquement utilisée pour toutes les mesures comme préconisé par la norme ASTM B213 [25].

Nous avons procédé d'abord au pesage de la poudre dans une balance analytique de précision ± 0.0001 g. La poudre est ensuite versée dans l'entonnoir de l'appareil de mesure, tout en s'assurant que l'ouverture inférieure de cet entonnoir est fermée. Celle-ci s'ouvre automatiquement dès que l'appareil est mis sous tension. Une cellule photoélectrique détecte ainsi les premières particules passant et actionne automatiquement le compteur. Ce dernier est arrêté automatiquement par la cellule photoélectrique une fois que la poudre soit totalement passée à travers cette cellule. La poudre est par la suite récupérée dans le récipient placé en bas. La coulabilité exprimée en secondes par grammes de poudre ($s.g^{-1}$) est déterminée en divisant le temps affiché à l'appareil par la masse de la poudre utilisée.

V.4.2. Caractérisation physique et métallographique des pastilles frittées

Les pastilles frittées ont été caractérisées principalement en termes de densité, de taille moyenne des grains et de taux de porosité.

V.4.2.1. Détermination de la densité frittée des pastilles

L'estimation de la densité après frittage, est la plus importante du point de vue de l'efficacité du procédé. Pour cela, nous avons utilisé deux méthodes de caractérisation de la densité, en l'occurrence la méthode géométrique et la méthode d'immersion dans l'eau (Archimède). L'estimation de la densité frittée par la méthode géométrique est précise pour des géométries simples, mais elle présente de grandes erreurs pour des géométries complexes.

Cette méthode géométrique a été utilisée dans l'étude préliminaire du frittage à titre comparatif afin de cerner les différents paramètres sur lesquels on peut jouer pour mener notre étude.

V.4.2.1.1. Méthode géométrique

Durant les études préliminaires, l'utilisation de cette méthode assez rapide, nous a permis de nous situer dans notre étude. Nous avons estimé la densité pour chaque pastille en mesurant d'abord sa masse (m) à l'aide d'une balance de précision de ± 0.0001 g. Le volume (V) de l'échantillon est calculé en mesurant sa hauteur (H) et son diamètre (d), à l'aide d'un micromètre de précision ± 5 μ m. Finalement, la densité frittée est calculée par la formule suivante :

$$D = \frac{m}{V} = \frac{4.m}{\pi d^2 .H} \quad (5.8)$$

V.4.2.1.2. Méthode d'immersion dans l'eau (Archimède)

La détermination de la densité frittée par la méthode géométrique n'est pas précise, notamment à cause de la forme des pastilles, qui s'éloigne plus ou moins de la forme cylindrique. C'est pour cette raison que nous avons utilisé la méthode d'immersion dans l'eau [51]. La densité par immersion, est déterminée grâce aux pesées de trois masses différentes effectuées en trois étapes. D'abord la pesée (A) de la pastille dans l'air juste après étuvage. Ensuite la pesée (B) de la pastille dans l'air juste après imprégnation par un scellant qui est en général, un solvant organique, tels que le xylène, le toluène, l'huile de silicone, ...etc. Finalement la pesée (C) dans l'eau. L'équipement utilisé est montré dans la figure 5.14.

Le but de l'étuvage est de déterminer la masse nette de la pastille sans l'humidité absorbée. L'imprégnation permet d'empêcher la pénétration de l'eau dans la pastille à travers la porosité, pendant la pesée dans l'eau. L'eau peut être remplacée par n'importe quel autre liquide qui ne réagit ni avec la pastille ni avec le scellant et dont la masse volumique est connue avec précision en fonction de la température (généralement avec une précision de $\pm 10^{-4}$ g/cm^3).

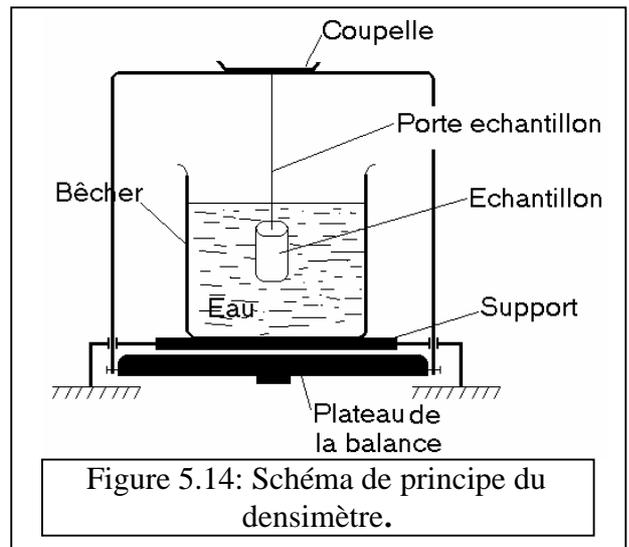
La densité est calculée alors par la formule suivante [51] (voir sa démonstration dans l'annexe C):

$$D = \frac{A}{B - C} \frac{\rho_e}{D_{th}} \quad (5.9)$$

Où :

- ρ_e est la densité de l'eau qui est sensible aux variations de la température.
- D_{th} est la densité théorique du matériau de la pastille, soit 7.81 g/cm^3 pour l'acier [32].

Pour le cas des pastilles étudiées, nous avons d'abord fait un étuvage à 150°C , pendant 3 heures. A la sortie de l'étuve, les pastilles sont introduites dans un cristalliseur contenant un silica-gel, afin d'éviter l'absorption de l'humidité pendant leur refroidissement. Toutes les pesées sont effectuées dans une balance d'une précision de $\pm 0.0001 \text{ g}$. Cette dernière est munie d'un système (densimètre) prévu pour la technique de pesée dans l'eau comme le montre la figure 5.14. L'imprégnation est effectuée par le xylène, en immergeant les pastilles dans un bêcher contenant une quantité suffisante de ce dernier, et le tout est introduit dans une chambre (une étuve) où l'on produit un vide primaire. Nous avons réalisé que le vide accélère et améliore la qualité d'imprégnation. La durée d'imprégnation est déterminée en fonction de l'arrêt du dégagement des bulles d'air observées à la surface du xylène. Pendant la pesée dans l'eau et à chaque mesure on prélève la température du liquide à l'aide d'un thermomètre d'une précision de 0.5°C .



Pour tenir compte des effets de la tension superficielle, de la profondeur d'immersion, de la longueur du fil, ...etc., nous rajoutons à la densité D estimée par la formule (5.9) une correction globale (C_g) de 0.00135 g/cm^3 . L'erreur globale δD est ensuite calculée en tenant compte de la variation de la température et de la précision de la pesée. Nous avons trouvé une erreur globale de 0.0025 g/cm^3 .

La densité corrigée (D_c en %) dans ce cas est donnée par la formule suivante : (voir annexe D).

$$D_c = (D + C_g) \pm \delta D \quad (5.10)$$

V.4.2.2. Caractérisation métallographique

Les différentes pastilles frittées obtenues, sont d'abord découpées dans la direction longitudinale à l'aide d'une micro-trançonneuse lubrifiée à l'huile. Une moitié de la pastille est enrobée à chaud pour permettre un polissage simple et les observations métallographiques. Cet enrobage a été effectué avec une presse d'enrobage à chaud de marque « Auromatest sintco » en utilisant de la bakélite.

Afin de rendre la surface plane, brillante et ne présentant aucune rayure susceptible de gêner l'observation microscopique, un polissage a été effectué avec du papier abrasif dans l'ordre suivant :

- Polissage grossier avec papier émeri : 120 - 320 - 400- 600
- Polissage fin avec papier émeri : 1000
- Finition sur feutre à l'aide d'une suspension d'alumine de 1 et $0.3 \mu\text{m}$.

L'attaque chimique a fait l'objet d'une étude d'optimisation. En effet, pour révéler la microstructure, nous avons utilisé les réactifs cités dans le Tableau.5.2 ci-dessous [52]. Pratiquement, tous les réactifs révèlent la même chose : la ferrite et la perlite sont clairement révélées alors que le joints de grains ne l'est pas.

Réactifs	Compositions	Utilisations
Réactif 1	<ul style="list-style-type: none"> • 2 à 4 ml HNO₃ • 98 à 96 ml • éthanol 	<ul style="list-style-type: none"> • (Nital) : C'est le réactif le plus répandu pour le fer, les aciers et la fonte. Il révèle les joints de grains ferritiques.
Réactif 2	<ul style="list-style-type: none"> • 4g acide picrique • 100 ml Ethanol 	<ul style="list-style-type: none"> • (Picral) : Recommandé pour les structures ferritiques contenant des carbures.
Réactif 3	<ul style="list-style-type: none"> • Nital + Picral 	<ul style="list-style-type: none"> • Utilisé pour différencie entre l'austénite et la martensite.
Réactif 4	<ul style="list-style-type: none"> • 5 ml HCl • 1 g acide picrique • 100 ml Ethanol 	<ul style="list-style-type: none"> • (Réactifs de Vilella) : Produit un contraste pour l'estimation de la taille de grain austénitique mère.
Réactif 5	<ul style="list-style-type: none"> • 10 g Persulfate d'ammonium • 100 mL eau 	<ul style="list-style-type: none"> • Révèle les joints de grains ferritiques. Il amplifie le contraste de grains.
Réactif 6	<p>Une part de :</p> <ul style="list-style-type: none"> • 5 ml H₂SO₄ • 8 g acide picrique • 100 ml eau <p>Une autre part de :</p> <ul style="list-style-type: none"> • H₂O₂ à 30% 	<ul style="list-style-type: none"> • (solution de Marshall) : Utilisé pour l'attaque du joint de grain ferritique uniforme, colore la cémentite, et attaque les inclusions.

Tableau 5.2: Liste des réactifs d'attaques chimiques utilisés pour révéler la microstructure [52]

A partir de toute les solution testées, les deux phases présentes : ferrite et perlite ont été bien réveillées alors que ce n'était pas le cas des joints de gains de la ferrite.

La solution retenue à la fin est le Nital à 2 %. Plusieurs opérations d'attaque chimique suivi d'un polissage au feutre ont été faites jusqu'à la révélation nette des joints de grains de la ferrite.

Les observations métallographiques et les prises de photos des pastilles frittées ont été faites au microscope optique de marque Carl-Zeiss type Axiotech Hall 100, équipé d'une caméra de haute résolution noir et blanc (HRB) et d'une carte de numérisation. Le logiciel utilisé de type Axio-vision permet de stocker les images acquises depuis la caméra. Les grossissements utilisés varient de 100X à 500X. La calibration de ce microscope est effectuée avec une réglette micrométrique graduée. Le grossissement global produit sur les micrographies est déterminé après calibration à l'aide de cette réglette micrométrique.

V.4.2.3. Estimation du taux de porosité

Les photographies prises sur le microscope optique sans attaque chimique, ont permis la mesure des différents taux de porosité présents sur chacun des échantillons étudiés. Le logiciel utilisé (au niveau du CRND/ COMENA) est le KS-Phase Carl Zeiss.

V.4.2.4. Estimation de la taille moyenne des grains

La taille moyenne des grains, constitue une propriété importante qui influe sur les propriétés mécaniques et physiques du produit fritté. Sa détermination peut se faire en se basant sur la mesure de l'un des paramètres [52] :

- le diamètre moyen des grains
- la surface moyenne des grains
- le nombre de grains par unité de surface
- l'interception linéaire moyenne
- le nombre de grains par unité de volume
- le diamètre moyen basé sur le volume moyen des grains

La méthode d'interception linéaire qui est largement utilisée en métallographie, est basée sur les concepts de la probabilité géométrique. Cette méthode consiste à compter le nombre de grains interceptés par un ou plusieurs segments-test, superposés sur la micrographie agrandie. La longueur du segment-test et le grossissement utilisés, doivent être combinés de sorte à avoir au minimum une cinquantaine (50) d'interceptions par plage. Les interceptions sont comptées de la manière suivante:

- Le chiffre (un) pour une interception directe de la ligne avec un joint de grains liant deux grains de même phase; "dite interception simple". De même pour une interception tangente avec un joint de grain; "dite interception tangente",
- Le chiffre (un demi) pour une interception des extrémités de la ligne avec un joint de grain; "dite interception extrémité", de même, (un demi) pour une interception de la ligne avec un joint de grains liant deux grains de phases différentes "dite aussi interception simple",
- Le chiffre (trois quart) pour une interception de la ligne avec un joint triple; "dite interception triple".

Si une seconde phase de fraction volumique (X_f) se trouve distribuée aléatoirement dans la matrice, la taille moyenne des grains de la phase d'intérêt peut être déterminée simplement par l'équation (5.11) suivante :

$$d_f = \frac{L \cdot 1000}{N \cdot G} \cdot X_f \quad (5.11)$$

Où :

- d_f est le diamètre moyen du grain de la phase choisie (en μm).
- N est le nombre de joints de grains de la phase d'intérêt, interceptés par le segment-test.
- L est la longueur du segment-test (en mm)
- X_f est la fraction décimale de la phase choisie.
- G est le grossissement utilisé pendant le comptage si la structure est projetée sur un écran contenant un segment-test fixe.

En revanche, si la longueur du segment-test change proportionnellement avec le grossissement, dans ce cas, le grossissement (G) n'intervient pas dans la formule.

A la fin des mesures, la taille moyenne des grains est estimée à partir de la moyenne arithmétique de plusieurs mesures effectuées sur différentes plages [53, 54]. La méthode est décrite en détails par la norme ASTM-E112 [54].

L'erreur commise dans la détermination de la taille moyenne des grains d'après la norme ASTM E 112 [54] est :

$$\mathbf{d_f} = \mathbf{d_{moy}} \pm \Delta \mathbf{d} \quad 5.12$$

Avec : $\Delta d/d = CV = S_0/\bar{N}$ où CV est l'intervalle de confiance à 95%. S_0 est la déviation standard apparente et \bar{N} est la valeur moyenne du nombre d'interception par unité de longueur.

$S_0 = (V_0)^{1/2} = \sqrt{\sum_{i=1}^N (\Delta N_i)^2}$ où V_0 est la variance, N est le nombre d'interception par plage et 'i' est la taille de la population (nombre de plage par échantillon).

Dans notre étude, nous avons utilisé d'abord le même microscope optique utilisé auparavant (Microscope Axiotech Hall 100 de Carl Zeiss) pour l'observation et la prise de photos métallographiques. La fraction volumique de la phase à caractériser a été déterminée par analyse d'image avec le logiciel KS-phase de Carl Zeiss. Par la suite, un logiciel d'analyse semi-quantitative a été élaboré puis utilisé pour l'estimation de la taille moyenne des grains. Ce dernier permet de déterminer la taille moyenne des grains en traçant un segment test sur les images numériques acquises à l'aide d'une caméra Axio Cam. L'opérateur click sur deux points différents de l'image afin de tracer le segment-test et les choisit de manière à contenir plus de joints de grains que possible en jouant sur le zoom de l'image numérique. En suite, par click successifs sur tous les joints de grains coupés par le segment, l'opérateur peut combiner le click de la souris avec des touches du clavier afin de déterminer, pour chaque interception, si elle est de type : simple, tangente, extrémité ou triple. A la fin de la mesure, l'opérateur peut refaire la mesure sur une autre plage, en traçant d'autres segments tests. Le résultat final des mesures, est affiché puis reporté dans un fichier qui permet de déterminer la taille moyenne des grains par interception linéaire.

Chapitre VI

PRESENTATION DES RESULTATS

CHAPITRE VI : PRESENTATION DES RESULTATS

VI.1. Introduction

Dans cette étude, une partie du travail a été consacrée au broyage des copeaux d'acier ainsi qu'à la caractérisation des poudres élaborées par broyage de ces copeaux. Le frittage des poudres fabriquées et la caractérisation du produit obtenu, font l'objet de la deuxième partie.

VI.2 Production et caractérisation de la poudre d'acier fabriquée par broyage mécanique

VI.2.1. Introduction

Pour produire une poudre d'acier, nous avons d'abord procédé à la fabrication de copeaux d'acier par tournage. Ainsi, en choisissant des paramètres convenables de tournage comme la vitesse de rotation du mandrin, la vitesse d'avance et la profondeur de la passe, nous avons obtenu des copeaux à la taille et à la forme optimisées [57].

L'opération de broyage des copeaux fabriqués, d'une charge fixe de 250g a été réalisée dans un broyeur à lame à percussion qui est décrit dans le chapitre IV. Dans un premier temps, nous avons prélevé des échantillons de poudre après les temps de broyages suivants : 0.5, 1, 2, 4 et 8 heures. Ceci a pour objectif d'étudier l'effet du temps de broyage sur les caractéristiques de la poudre métallique fabriquée.

La deuxième étape a concerné une série de manipulations de 8 heures de broyage. Les poudres récupérées ont été, par la suite, homogénéisées puis caractérisées par tamisage et par granulométrie à laser pour la détermination de la taille moyenne des particules de poudres en question. Le produit est finalement caractérisé chimiquement pour déterminer la composition des éléments qui le constituent.

VI.2.2. Caractérisation chimique

La caractérisation chimique de la poudre utilisée a été faite par deux différents équipements de fluorescence X. Le carbone n'a pas été analysé par cette méthode à cause de son faible numéro atomique Z. Il a donc été analysé par l'équipement CS (carbone-soufre) de marque « LECO » plus approprié à cet élément. Les résultats de caractérisation ont donné la composition suivante :

Eléments	Fluorescence X (% massique)	Analyseur CS (% massique)
Carbone	–	0.46
Silicium	0.17	–
Manganèse	0.51	–
Soufre	0.053	–
Molybdène	0.048	–
Cuivre	5.10	–
Etain	2.11	–

Tableau 6.1 : Composition chimique de la poudre d'acier utilisée par fluorescence-X

La balance de nuance est constituée de 92 % de fer.

Les différentes analyses ont confirmé l'existence des éléments chimiques constituant les aciers aux carbones mi-durs, à l'exception de la teneur en cuivre et d'étain qui dépassent les limites indiquées par la norme. Cette écart est du à notre sens à une éventuelle contamination de la poudre pendant sa

fabrication, sachant que le broyeur utilisé a déjà servi auparavant pour la fabrication d'une poudre de bronze à haute teneur en cuivre.

Pour confirmer l'hypothèse d'une contamination, une autre analyse a été faite sur le lingot d'acier à partir duquel nous avons fabriqué les copeaux qui ont servi à la fabrication de la poudre. Les résultats d'analyse sont donnés dans le tableau 6.2 suivant :

Eléments	Fluorescence X (% massique)	Analyseur CS (% massique)
Carbone	–	0.465
Silicium	0.20	–
Manganèse	0.48	–
Soufre	0.059	–
Molybdène	0.043	–
Cuivre	0.16	–

Tableau 6.2 : Composition chimique du lingot d'acier par fluorescence-X

La balance de nuance est constituée de 98.2 % de fer. Comme on peut le constater, le pourcentage en cuivre du lingot n'est que de 0,16 % ce qui confirme donc l'hypothèse de la contamination de la poudre pendant son élaboration. En revanche, on a enregistré un taux relativement élevé en molybdène dans cette deuxième analyse. Cela peut être également le résultat d'une probable contamination venant de l'équipement d'analyse.

VI.2.3. Caractérisation des poudres par micro-dureté

Deux séries d'échantillons de poudres d'acier enrobés à froid, ont été préparées pour la caractérisation par micro dureté.

Essai préliminaire

Dans l'étude préliminaire, un polissage grossier et fin a été utilisé pour la préparation des différents échantillons pour l'essai de micro dureté.

Le tableau 6.3 illustre les différents résultats des essais préliminaires de micro dureté, effectués sur cette première série d'échantillons de poudre enrobés dans une résine à froid.

Temps de broyage (h)	0	1	2	4	8
Micro-dureté HV, 0.4N	235	250.5	271.9	320.6	348.2

Tableau 6.3: Résultats de l'essai de micro dureté des poudres avec le temps de broyage (essai préliminaire)

Les échantillons de poudre de la deuxième série ont été polis différemment de la première série. Dans ce cas le polissage grossier a été éliminé pour éviter un écrouissage éventuel qui pourrait influencer la dureté du matériau. Seul un polissage fin a été effectué. Les résultats sont donnés dans le tableau 6.4 ci-dessous :

Temps de broyage (h)	0	0.5	1	2	4	8
Micro-dureté HV, 0.4N	223.5	245.2	259.3	281.1	315.2	346.5

Tableau 6.4: Résultats de l'essai de micro dureté des poudres avec le temps de broyage (polissage fin)

VI.2.4. Caractérisation des poudres par tamisage

La quantité de poudre d'acier fabriquée après 8 h de broyage est d'environ 1.5 kg. Celle-ci a été séparée en plusieurs fractions par tamisage. Les résultats de la caractérisation sont illustrés dans le tableau 6.5 suivant :

Tamis (μm)	Refus (gr)	Fraction (%)
425	77.93	5.29
315	269.74	18.31
212	522.25	35.45
150	208.31	14.14
106	58.78	3.99
75	68.10	4.62
53	55.54	3.77
38	41.10	2.79
Assiette	171.48	11.64

Tableau 6.5 : Résultat de caractérisation de la poudre après 8h de broyage

Les pertes sous forme d'aérosols ont été estimées à environ 2 %.

Après séparation par tamisage, nous avons calculé la taille moyenne de la poudre en utilisant la formule 6.1. Celle-ci a été trouvée égale à 191 μm .

$$D_m = O_1 X_1 + \frac{O_1 + O_2}{2} X_2 + \frac{O_2 + O_3}{2} X_3 + \dots + \frac{O_n + O_{n+1}}{2} X_{n+1} \quad 6.1$$

Où :

- 1 D_m : est le diamètre moyen des particules en μm ;
- 2 O_1, O_2, \dots, O_n : sont les ouvertures des tamis en μm ;
- 3 X_1, X_2, \dots, X_{n+1} : sont les fractions de poudre retenues par les tamis (les refus).

VI.2.5. Caractérisation granulométrique des poudres

Pour des raisons de comparaison et de précision, nous avons déterminé par granulométrie à laser, la taille moyenne des particules du mélange de poudre d'acier obtenue après 8 h de broyage ainsi que les différentes fractions de ce mélange. Le tableau 6.6 ci dessous rassemble les résultats des différentes granulométries obtenues pour chaque fraction:

Les désignations : **D(v,0.5)**, **D(v, 0.1)** et **(v,0.9)** du tableau 6.6 sont définies ci dessous:

D(v,0.5), **D(v, 0.1)** et **(v,0.9)** sont des mesures des « percentiles » de l'analyse.

D(v,0.5) : est la taille des particules pour laquelle 50% (en nombre) de l'échantillon a une taille inférieure et 50% de l'échantillon a une taille supérieure à cette taille. Cette valeur est également connue sous le nom de MDD (Mass Médian Diameter).

D(v,0.1) : est la taille des particules pour laquelle 10% (en nombre) de l'échantillon se trouve en dessous de cette taille.

D(v,0.9) : est la taille des particules pour laquelle 90% (en nombre) de l'échantillon se trouve en dessous de cette taille.

Identification de la poudre	D(v, 0.5)	D(v, 0.1)	D(v, 0.9)	D _{moy}
Mélange de poudre (µm)	200.48	35.90	551.93.	289.04
Fraction (315 à 425) (µm)	380.01	320.88	419.10	395.20
Fraction (212 à 315) (µm)	251.99	233.97	302.25	281.38
Fraction (150 à 212) (µm)	177.67	163.88	210.5	197.73
Fraction (106 à 150) (µm)	135.87	110.39	147.87	141.92
Fraction (75 à 106) (µm)	125.2	77.14	139.54	93.05
Fraction (53 à 75) (µm)	79.61	55.03	92.78	60.89
Fraction (38 à 53) (µm)	17.036	40.08	36.459	37.55
Fraction fine < 38 µm	10.03	6.05	36.45	19.28

Tableau 6.6: Résultats d'analyse granulométrique du mélange de poudre d'acier et des différentes fractions obtenues

VI.2.6. Caractérisation métallographiques des poudres

L'étude métallographique a porté sur l'évolution de la taille et de la forme des particules après chaque temps de broyage variant de : 30, 60, 120, 180, 240 et 480 minutes.

Les différentes fractions de poudre obtenues par tamisage ont aussi fait l'objet d'une étude métallographique et un intérêt particulier a été porté à la fraction fine (poudre dont la taille est inférieure à 38 µm).

Les photomicrographies ont été prises à l'aide d'un microscope optique et d'un microscope électronique à balayage type Philips XL30 FEG.

VI.2.6.1. Evolution morphologique des particules de poudre pendant le broyage

Pour apprécier qualitativement la forme des particules au cours du broyage, des photomicrographies du copeau et après différentes périodes de broyage, ont été prises pour les temps suivants : 0.5, 1, 2, 4 et 8 h à l'aide du microscope optique. D'autres photomicrographies ont été prises à l'aide du microscope électronique à balayage pour les temps suivants : 2, 4 et 8 h. Un intérêt particulier a été porté à la poudre fine dont la forme des particules n'est pas bien révélée au microscope optique.

Nous nous sommes intéressés aussi aux différentes fractions de tamis en étudiant l'évolution de la taille moyenne et de la forme des particules en fonction de la répartition des poudres à travers ces tamis.

VI.2.7. Caractérisation de la surface spécifique

La mesure de la surface spécifique de la poudre est déterminée en utilisant la technique de l'adsorption. Pour sa disponibilité, l'azote comme gaz adsorbant a été employé au lieu du krypton. Pour plus de précision, trois essais ont été effectués. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 6.7 avec une erreur de mesure d'environ 10 % suite à l'utilisation de l'azote comme gaz adsorbant.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Masse de poudre utilisée (g)	3.990	8.511	11.773
Surface spécifique (m^2/g)	0.44 ± 0.04	0.38 ± 0.03	0.45 ± 0.04

Tableau 6.7 : Résultats de mesure de la surface spécifique de la poudre étudiée.

VI.2.8 Caractérisation de la densité réelle

La densité réelle de la poudre d'acier utilisée a été déterminée par pycnomètre à hélium. Les résultats sont donnés dans le tableau 6.8 suivant :

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Moyenne
Quantité de poudre utilisée (g)	28.484	28.484	64.343	-
Densité réelle (g/cm^3)	7.81 ± 0.07	7.80 ± 0.09	7.81 ± 0.09	7.81 ± 0.08

Tableau 6.8 : La densité réelle de la poudre utilisée par pycnométrie à hélium

VI.2.9. Caractérisation de la densité libre

Les densités libres de la poudre brute d'acier, pour un volume fixe égal à 25 cm^3 , sont données dans le tableau 6.9. Ce dernier regroupe le résultat des densités libres de la poudre d'acier.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Moyenne
Densité libre (g/cm^3)	4.28	4.22	4.32	4.19	4.21	4.24

Tableau 6.9: Densité libre de l'acier.

Les résultats de mesure de la densité libre des fractions de poudre obtenues par tamisage sont donnés dans le tableau 6.10 ci-dessous. Cinq (05) essais ont été effectués pour chaque fraction de poudre et les résultats figurant dans le tableau sont la moyenne de ces cinq (05) essais.

	Fraction +315 -425 μm	Fraction +212 -315 μm	Fraction +150 -212 μm	Fraction +106 -150 μm	Fraction +75 -106 μm	Fraction +53 -75 μm	Fraction +38 -53 μm	Fraction -38 μm
Densité libre (g/cm^3)	4.09	4.34	4.30	3.74	2.99	2.33	1.76	1.42

Tableau 6.10: Densités libres des différentes fractions de la poudre d'acier

VI.2.10. Caractérisation de la densité tassée

Les densités tassées de la poudre brute d'acier sont déterminées après 3000 cycles de mouvement vertical alternatif. Les résultats sont donnés dans le tableau 6.11 ci dessous. La quantité de poudre des différents essais a été fixée à 50 g.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Moyenne
Densité tassée (g/cm ³)	4.94	4.94	4.95	4.97	4.95	4.95

Tableau 6.11: Densité tassée de l'acier

Les différentes densités tassées des fractions de poudre obtenues par tamisage sont illustrées dans le tableau 6.12 ci-dessous. Trois (03) essais ont été effectués, pour chaque fraction de poudre et le résultat figurant dans le tableau est une moyenne de ces trois essais.

Refus de poudre	Fraction +315 -425 μm	Fraction +212 -315μm	Fraction +150 -212μm	Fraction +106 -150μm	Fraction +75 -106μm	Fraction +53 -75μm	Fraction +38 -53μm	Fraction -38μm
Densité tassée (g/ cm ³)	4.48	4.50	4.44	4.10	3.52	2.94	2.46	2.13

Tableau 6.12: Densités tassées des différentes fractions de poudre d'acier.

VI.2.11. Caractérisation de la coulabilité

La quantité fixe de poudre utilisée pour la détermination de la coulabilité est de 50 g. Les résultats de caractérisation de la coulabilité sont donnés dans le tableau 6.13 ci dessous :

Essais	Essai N°1	Essai N°2	Essai N°3	Essai N°4	Essai N°5	Moyenne
Coulabilité Acier (s 50g ⁻¹)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8

Tableau 6.13: La coulabilité de l'acier

La coulabilité des différentes fractions de poudre d'acier est illustrée dans le tableau 6.14 ci dessous :

Refus de Poudre	Fraction +315 -425 μm	Fraction +212 -315μm	Fraction +150 -212μm	Fraction +106 -150μm	Fraction +75 -106μm	Fraction +53 -75μm	Fraction +38 -53μm	Fraction -38μm
Coulabilité (s 50g ⁻¹)	0.6	0.5	0.5	1	0.96	7.38	21.9	Non coulable

Tableau 6.14: La coulabilité des fractions de la poudre d'acier.

VI.3. Frittage sous charge axiale des poudres d'acier

Nous avons essayé, à travers cette étude de frittage, de mettre en évidence l'influence de plusieurs paramètres à savoir la température, le temps et la pression de frittage sur le processus de densification ainsi que sur la microstructure résultante.

Nous avons ainsi effectué trois groupes d'essais :

- 1 dans le premier groupe, nous avons fait varier la température de frittage de 900°C à 1100°C, pour une pression et un temps de maintien constants.
- 2 Pour le deuxième groupe, nous avons fritté la poudre sous une pression de 5 MPa à 1050°C avec des temps de maintien à cette température allant de 0 à 90 minutes.
- 3 Le dernier groupe a été réalisé sous une pression allant de 0 à 20 MPa à une température de 1050°C et un temps de maintien d'une heure.

L'effet du décapage chimique et de la réduction chimique de la poudre traitée sur la densité frittée a été aussi étudié

Notons par ailleurs que, nous avons négligé dans les valeurs relatives des pressions, le poids de la tige coulissante du porte échantillon.

VI.3.1. Etude préliminaire

L'estimation de la densité des pastilles frittées a été faite en mesurant la masse (m), la hauteur (H) ainsi que le diamètre (d) des pastilles. Les différents résultats obtenus sont donnés dans le tableau 6.15 ci dessous. La pression de frittage a été fixée à 5 MPa et le temps de frittage est de 80 minutes.

La densité relative a été déterminée par rapport à la densité théorique (7.81 g/cm³).

Température (°C) (5 MPa, 80 min)	800	850	900	950	1000	1050	1100
Densité (g/cm ³)	5.05	5.41	5.62	5.89	6.10	6.30	6.41
Densité relative (%)	64.66	69.27	71.96	75.42	78.1	80.66	82.07

Tableau 6.15 : Influence de la température de frittage sur la densité frittée à 5 MPa et 80 min (essai préliminaire).

VI.3.2. La densité frittée

La densité frittée donnée dans les différents tableaux ci-dessous a été déterminée par la technique d'immersion :

VI.3.2.1. Influence de la température de frittage

Le tableau 6.16 regroupe les résultats de densités obtenues en utilisant la technique d'Archimède. La pression de frittage est de 5 MPa et le temps de frittage est de 80 minutes:

Température (°C) (5 MPa, 80 min)	900	950	1000	1050	1100
Densité (g/ cm ³)	5.64 ± 0.01	5.90 ± 0.01	6.18 ± 0.01	6.34 ± 0.01	6.44 ± 0.01
Densité (%)	72.21	75.54	79.13	81.18	82.46

Tableau 6.16 : Influence de la température de frittage sur la densité frittée à 5 MPa et 80 min.

VI.3.2.2. Influence du temps de frittage

Le tableau 6.17 rassemble les résultats des densités obtenues en utilisant la technique d'immersion. La température de frittage est de 1050°C, et la pression est de 5 MPa.

Temps de frittage (min) (1050°C, 5 MPa)	0	20	50	80	110
Densité (g/ cm ³)	4.95± 0.01	6.13 ± 0.01	6.28 ± 0.01	6.37 ± 0.01	6.41 ± 0.01
Densité (%)	63.38	78.49	80.41	81.18	82.07

Tableau 6.17: Influence du temps de frittage sur la densité frittée à 1050°C et 5 MPa.

VI.3.2.3. Influence de la pression appliquée

L'influence de la pression appliquée sur la densité frittée, déterminée par la technique d'Archimède, est donnée dans le tableau 6.18 ci-dessous. La température de frittage est de 1050 °C tandis que le temps de frittage est de 80 min.

Pression (MPa) (1050°C, 80min)	0	5	10	12.91	15	20
Densité (g/ cm ³)	5.57 ± 0.01	6.34 ± 0.02	6.87 ± 0.02	7.01 ± 0.02	7.18 ± 0.02	7.30 ± 0.02
Densité (%)	71.31	81.18	87.96	89.75	91.93	93.46

Tableau 6.18: Influence de la pression appliquée sur la densité frittée à 1050°C et 80 min

VI.3.2.4. Influence de la réduction des oxydes sur la densité frittée

a- Influence du décapage chimique

Le tableau 6.19 ci dessous illustre l'influence du décapage chimique sur la densité frittée, pour trois types de poudres frittées dans les mêmes conditions (1050°C ; 5 MPa ; 80 min):

Etat de la poudre	Densité (g/ cm ³)	Densité relative (%)
Poudre oxydée volontairement	5.90 ± 0.01	75.54
Poudre non traitée	6.14 ± 0.02	81.18
Poudre décapée chimiquement	7.12 ± 0.02	91.16

Tableau 6.19 : Influence du décapage chimique sur la densité frittée à (1050°C ; 5 MPa ; 80 min).

b- Influence de la pression sur la poudre réduite sous hydrogène

Le tableau 6.20 illustre l'influence de la pression de frittage sur la densité. La poudre ayant subi un traitement de réduction à l'hydrogène est frittée à une température de 1050°C pendant un temps de frittage de 80 minutes:

Pression (MPa) (1050°C-80min)	Densité (g/cm ³)	Densité (%)
5	6.47 ± 0.02	82.90
10	7.26 ± 0.02	92.95
15	7.51 ± 0.02	96.15

Tableau 6.20 : Influence de la pression de frittage sur la densité frittée. La poudre d'acier est préalablement réduite sous H₂.

VI.3.3. La porosité

Les résultats de mesure de la porosité des pastilles issues du frittage de la poudre à l'état brut (non traité), sont présentés dans les tableaux 6.21, 6.22 et 6.23. La porosité est mesurée par le logiciel d'analyse d'images de type KS Phase. Ces taux de porosités représentent des mesures à deux dimensions.

VI.3.3.1. Influence de la température de frittage

Le tableau 6.21 regroupe les résultats obtenus par l'analyseur d'image (KS Phase) pour une pression de frittage de 5 MPa et un temps de frittage de 80 min :

Température (°C) (5 MPa, 80 min)	900	950	1000	1050	1100
Taux de porosité (%)	25.99	21.15	19.01	17.77	16.82

Tableau 6.21 : Influence de la température de frittage sur la porosité à 5 MPa et 80 min.

VI.3.3.2. Influence du temps de frittage

Le tableau 6.22 rassemble les résultats obtenus par le logiciel d'analyse d'images (KS Phase) à une température de 1050°C et une pression de 5 MPa :

Temps de frittage (min) (1050°C, 5 MPa)	20	50	80	110
Taux de porosité (%)	21.02	18.53	17.77	17.28

Tableau 6.22 : Influence du temps de frittage sur la porosité à 1050°C et 5 MPa.

VI.3.3.3. Influence de la pression appliquée

Le tableau 6.23 montre les résultats obtenus par le logiciel d'analyse d'images (KS Phase) à une température de 1050°C et un temps de frittage de 80 minutes:

Pression (MPa) (1050°C, 80 min)	0	5	10	12.91	15	20
Taux de porosité (%)	24.09	17.77	11.99	9.79	7.74	5.62

Tableau 6.23 : Influence de la pression appliquée sur la porosité à 1050°C et 80 min.

VI.3.4. Taux de phase ferritique

Le taux de la phase ferritique a été estimé pour pouvoir calculer la taille moyenne des grains, selon la norme ASTM E112 [49]. Les résultats donnés dans les tableaux 6.24, 6.25 et 6.26 représentent une moyenne des estimations effectuées sur dix plages de chaque échantillon.

VI.3.4.1. Influence de la température

Le tableau 6.24 regroupe les résultats du taux de la phase ferritique obtenus par le logiciel d'analyse d'images de type KS Phase. Les échantillons sont frittés à une pression de 5 MPa pendant 80 minutes.

Température (°C) (5 MPa, 80 min)	950	1000	1050	1100
Taux de ferrite (%)	72	73.13	77.82	63.38

Tableau 6.24 : Taux de ferrite à différentes températures de frittage.

VI.3.4.2. Influence du temps

Le tableau 6.25 rassemble les résultats du taux de ferrite obtenus par le logiciel d'analyse d'images de type KS Phase, pour les échantillons frittés à une température de 1050°C et une pression de 5 MPa.

Temps (min) (1050°C, 5 MPa)	20	50	80	110
Taux de ferrite (%)	77.97	78.43	77.82	90.97

Tableau 6.25 : Taux de ferrite à différents temps de frittage.

VI.3.4.3. Influence de la pression appliquée

Les résultats du taux de la phase ferritique du tableau 6.26 sont obtenus en utilisant le logiciel d'analyse d'images de type KS Phase. La poudre est frittée à une température de 1050°C pendant 80 minutes.

Pression (MPa) (1050°C, 80 min)	0	5	10	15	20
Taux de ferrite (%)	82.77	77.82	59.77	74.16	61.17

Tableau 6.26 : Taux de ferrite comme fonction de la pression de frittage.

VI.3.5. Taille moyenne des grains

Après avoir estimé le taux de la phase ferritique, nous avons déterminé la taille moyenne des grains pour les différents échantillons frittés. A cet effet, un logiciel a été conçu et utilisé pour le calcul de cette taille moyenne des grains.

VI.3.5.1. Influence de la température de frittage

Les résultats des calculs de la taille moyenne des grains pour les différents échantillons frittés pendant 80 minutes à une pression de 5 MPa sont indiqués dans le tableau 6.27 suivant :

Température (°C) (5MPa, 80 min)	950	1000	1050	1100
Taille des grains (μm)	17 ± 1	25 ± 2	32 ± 3	42 ± 4

Tableau 6.27 : Influence de la température de frittage sur la taille des grains à 5 MPa et 80 min.

VI.3.5.2. Influence du temps de frittage

Le tableau 6.28 regroupe les résultats obtenus pour les échantillons frittés à 1050°C sous une pression de 5 MPa :

Temps de frittage (min) (1050°C, 5MPa)	0	20	50	80	110
Taille des grains (μ^*m)	12 ± 5	24 ± 2	27 ± 3	32 ± 3	38 ± 4

Tableau 6.28 : Influence du temps de frittage sur la taille des grains à 1050°C et 5 MPa.

VI.3.5.3. Influence de la pression appliquée

Les valeurs de la taille moyenne des grains, obtenues pour les différents échantillons frittés à 1050°C pendant 80 minutes, sont regroupées dans le tableau 6.29 ci-dessous :

Pression (MPa) (1050°C, 80 min)	0	5	10	15	20
Taille des grains (μm)	26 ± 3	32 ± 3	39 ± 1	43 ± 2	47 ± 3

Tableau 6.29 : Influence de la pression appliquée sur la microstructure à 1050°C et 80min.

Chapitre VII

INTERPRETATION DES RESULTATS

CHAPITRE VII : INTERPRETATION DES RESULTATS

VII.1. Introduction

Le but de ce travail se résume en l'étude des effets des différents paramètres du procédé de frittage sous charge uni-axiale sur la structure et les propriétés de l'acier fritté, en particulier : la densité, la porosité, la taille des grains et la dureté. A cet effet, nous avons d'abord étudié l'effet des propriétés de la poudre de départ sur son aptitude à la densification. Par la suite, nous avons élaboré par frittage activé, plusieurs séries d'échantillons en variant à chaque fois un paramètre du procédé tels que la température, le temps et la pression.

VII.2. Elaboration et caractérisation de la poudre d'acier

La poudre d'acier de départ a été fabriquée par broyage des copeaux d'usinage. Il a été montré par des études antérieures sur le bronze [13] et sur l'acier [47], que la taille moyenne finale des particules de poudre est indépendante de la taille initiale des copeaux. En se basant sur cette hypothèse qui reflète une réalité pratique de la récupération des copeaux d'usinage, nous avons utilisé différentes tailles de copeaux sans passer par leurs caractérisations. Les poudres produites ont été caractérisées par une multitude de techniques.

VII.2.1. Caractérisation par micro-dureté

La mesure de la micro-dureté des poudres est très utile pour comprendre les processus de broyage, car elle reflète les différents changements structuraux qui prennent place dans le métal broyé. La caractérisation par micro-dureté de la poudre d'acier fabriqué durant différents temps de broyage a pour objectif d'étudier l'effet de ce broyage sur les propriétés d'écrouissage de la poudre métallique. A cet effet, deux séries d'échantillons ont été préparées.

Le résultat de l'évolution de la micro-dureté de ces poudres avec le temps de broyage est illustré sur la figure 7.1 ci dessous. Les échantillons de poudre de la deuxième série qui ont été polis différemment de la première série, ont donné des résultats semblables.

La micro-dureté est le résultat du travail à froid et du cumul des défauts internes produits par le broyage. Comme le montre la figure 7.1, le changement dans les micro-duretés est significatif surtout durant les premières heures de broyage. La pente diminue au fur et à mesure qu'on avance dans le temps, notamment après 4 h de broyage. Ceci peut être expliqué par le fait que l'écrouissage des particules de poudres, diminue, car elles sont de moins en moins heurtées par les outils fixes ou les parois du broyeur à cause de la diminution de leur taille qui devient inférieure à l'écartement entre les outils fixes et mobiles. Le taux d'écrouissage que subissent les particules sous l'effet de la déformation plastique est saturable: c'est à dire, qu'après un certain seuil, la densité de dislocation dans les particules déformées ne peut plus augmenter, car devenues très dures, les particules ne peuvent plus être déformées d'avantage.

Par crainte d'une éventuelle modification des caractéristiques des particules de poudre suite au polissage, deux séries d'échantillons de poudre ont été préparées. Ainsi, bien que le polissage n'a pas été effectué de la même façon entre la première et la deuxième série de poudre, nous avons observé presque la même allure pour les courbes de dureté montrées dans la figure 7.1.

La micro-dureté évolue depuis une valeur égale à 223.5 HV correspondant à celle des copeaux d'usinage vers une valeur extrême égale à 348 HV pour les particules de poudre broyées pendant 8 h.

Les constatations précédentes nous permettent de conclure que l'évolution de la micro-dureté est le résultat du travail à froid des particules de poudre suite au broyage. Par ailleurs, d'après certains chercheurs [55], le broyage durcit les particules de poudre jusqu'à un degré de

saturation, au delà duquel, le matériau ne peut plus subir d'écroutissage supplémentaire car devenu très dur, il ne se déforme pas davantage.

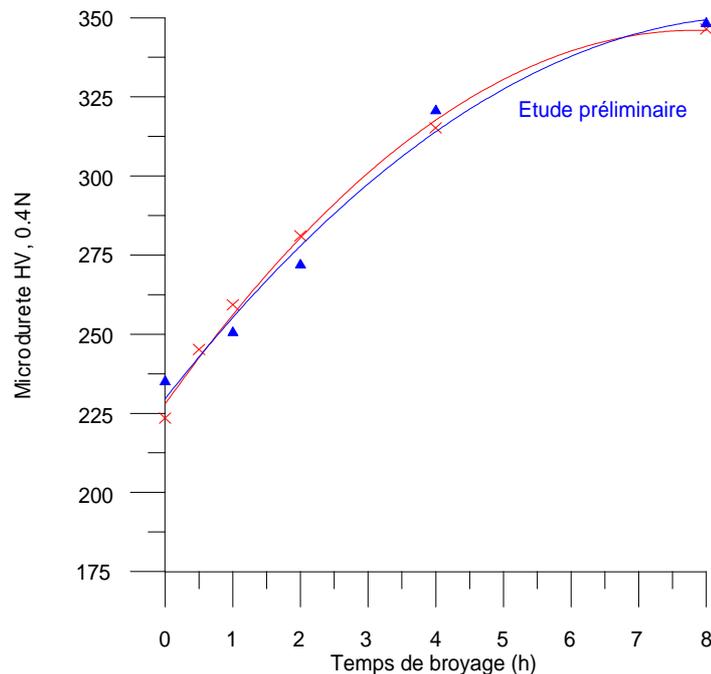


Figure 7.1: Evolution de la micro-dureté des poudres avec le temps de broyage.

VII.2.2. Caractérisation granulométrique des poudres

Le tamisage a été utilisé pour séparer les poudres en différentes fractions. A partir du tableau 6.5 (chapitre 6), nous remarquons que le résultat est biaisé vers les fractions grossières (supérieure à 150 μm) où, l'on enregistre un pourcentage élevé de poudre par rapport aux fractions inférieures. La taille moyenne de la poudre utilisée déterminée par calcul est de 191 μm alors que celle obtenue par granulométrie à laser est égale à 289.04 μm (voir chapitre VI).

Cette grande différence entre les deux valeurs, est due à notre sens aux ouvertures des tamis qui ont changé de dimensions avec le temps.

VII.2.3. Caractérisation métallographique des poudres

VII.2.3.1. Evolution de la taille des particules de poudre pendant le broyage

Le premier mécanisme de broyage qui opère dans le broyeur utilisé est le cisaillement ce qui explique la diminution très rapide de la taille pour des temps de broyage compris entre 0 et 1 heure (figure 7.2a, b). Ainsi, à grande vitesse les copeaux sont cisailés par les outils fixes et les outils mobiles, car au début du broyage, la taille des copeaux est plus grande que l'écartement entre les outils. Ce cisaillement des copeaux peut se produire individuellement ou collectivement. Ainsi, il est facile d'imaginer qu'un paquet de particules dans le nuage de copeaux soit pris en cisaillement par les outils, ce qui augmente la probabilité et l'efficacité du broyage.

Dans les conditions de temps prolongés, les copeaux se broient jusqu'à atteindre une certaine taille minimale qui s'affine lentement dans le temps (figure 7.2c, d). Ceci peut être expliqué par le fait que le mécanisme de cisaillement n'est plus dominant. Ici d'autres mécanismes de broyage plus dominants prennent le relais. Parmi ces mécanismes on cite la percussion, l'attrition et la déformation plastique. Pour qu'une particule se fragmente, elle doit subir une contrainte suffisante pour qu'une fissure s'amorce et se propage.

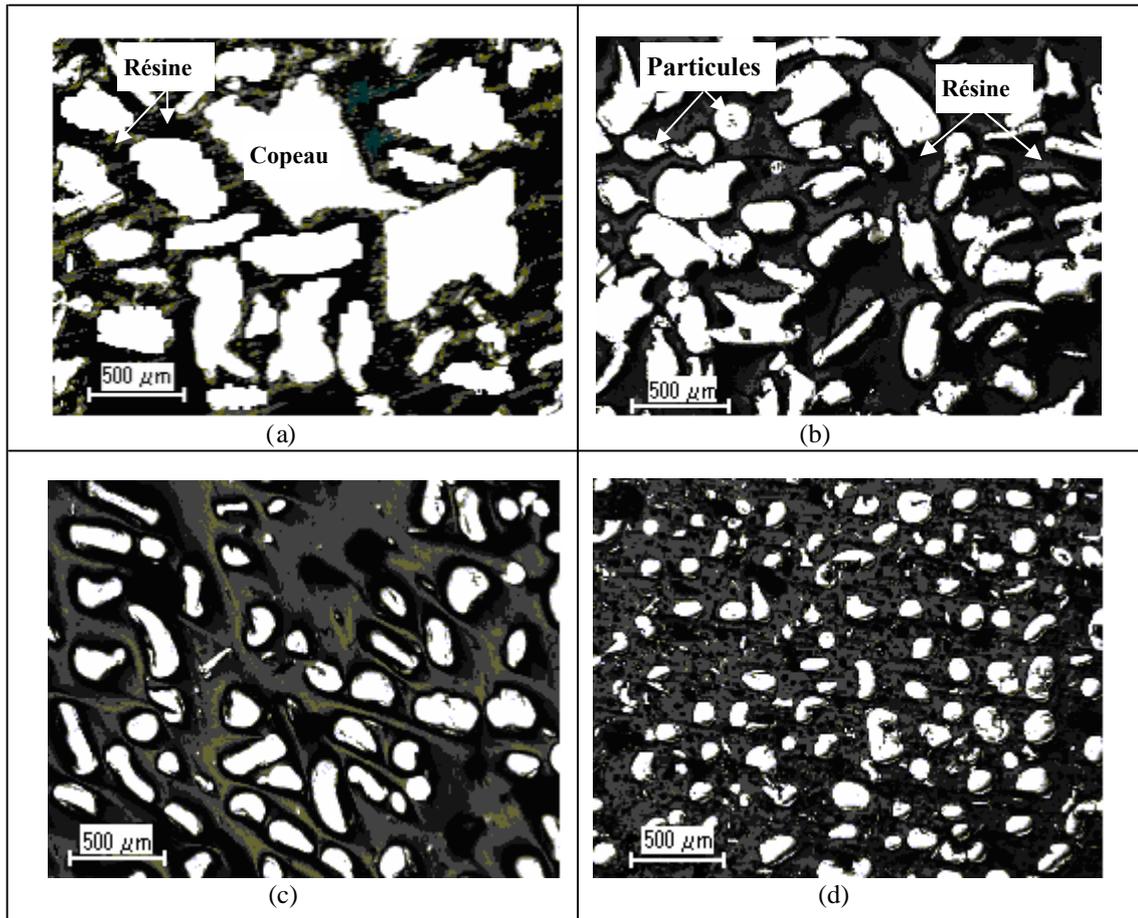


Figure 7.2 : Influence du temps de broyage sur la taille de la poudre fabriquée.
(a) : copeaux d'usinage, (b) : 1h, (c) : 4h, (d) : 8h.

VII.2.3.2. Evolution morphologique des particules de poudre pendant le broyage

a- Temps de broyage 1h

On enregistre après 1 heure de broyage une claire transformation des copeaux. Les figures 7.3a et b, montrent la forme des particules après 1h de broyage. D'après ces photos, on remarque que le copeau se transforme d'une forme irrégulière vers une forme transitoire de grain à café.

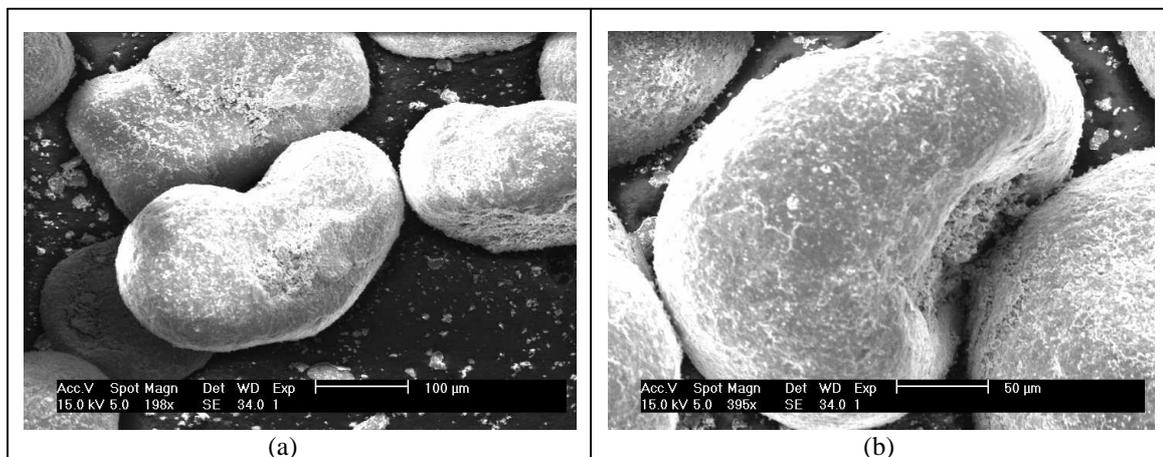


Figure 7.3 : Photomicrographies obtenues par MEB montrant la forme des particules après 1 h de broyage. Les photos montrent la transition de la forme depuis le copeau vers une forme de grain à café (a et b : deux grossissements différents).

Ce changement progressif de la forme des particules est causé par la déformation plastique des copeaux entre les outils et la paroi du broyeur. Durant cette étape, le cisaillement est suivi d'un roulement et d'un micro-forgeage continu et progressif des particules jusqu'à l'aboutissement de la forme obtenue.

b- Temps de broyage 2h

La figure 7.4 montre l'évolution de la forme des particules après 2 heures de broyage. Les particules s'affinent lentement dans le temps, et leurs formes deviennent plus arrondies. Ici d'autres mécanismes de broyage prennent le relais à la place du mécanisme de cisaillement. Ce sont la percussion et l'attrition. Le mécanisme de percussion est le premier mécanisme dominant. Ici, les copeaux sont percutés à grande vitesse plusieurs fois contre les outils fixes et la paroi de la chambre. C'est un travail mécanique permettant l'écroutissage des copeaux et leur fragilisation. Le travail de fatigue qui a lieu, permet l'initiation, la croissance puis la rupture des copeaux déformés. Il en résulte à la fin, après plusieurs cycles, une fragmentation de ces derniers en plusieurs fines particules. L'attrition est un autre mécanisme important à côté de la percussion. Elle se caractérise par la formation de fines particules dues à la fatigue, au frottement et à l'usure des copeaux les uns contre les autres et avec les parois de la chambre de broyage. Bien que l'énergie concernée soit relativement faible comparé à la percussion, cependant cette énergie est suffisante dans certains endroits pour causer une rupture locale. Pendant la durée de ce mécanisme, l'essentiel de l'écroutissage se produit sur la surface extérieure des particules. Lorsque l'énergie critique induite par frottement est atteinte, il y'a initiation et propagation de la fissure, conduisant à la formation puis le détachement d'une nouvelle particule ayant la forme d'une écaille ou d'un flocon. Le diamètre et l'épaisseur de cette écaille dépendent de la profondeur à laquelle l'énergie d'initiation des fissures est stoppée. L'arrêt de la propagation de l'énergie et de la fissure peut être causé par un défaut cristallin à l'intérieur des particules mères. Durant l'attrition l'énergie est suffisante pour provoquer une rupture locale créant ainsi de très fines particules. Les particules sont comprimées les une contre les autres et le frottement produit les particules fines. Ce mécanisme se produit également lors du frottement des particules contre les parois du broyeur. Le produit de ce mécanisme est l'écaillage (figure 7.4).

Ce phénomène engendre une diminution de la taille des particules de poudre dans le temps.

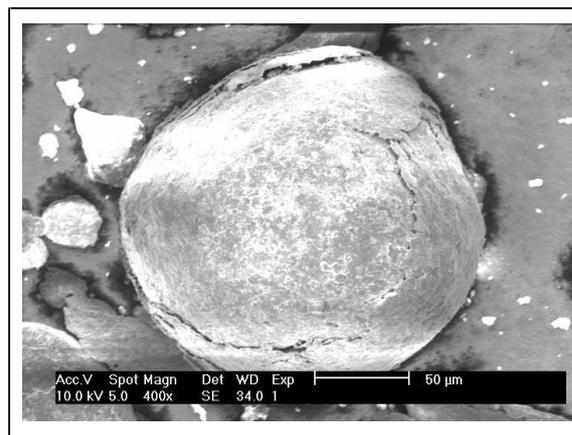


Figure 7.4. Photomicrographie obtenue par MEB d'une particule sphérique montrant un état de surface rugueux causé par un écroutissage intense. La fatigue qui en résulte donne naissance à la formation de nouvelles particules qui se détachent par écaillage. t = 2h.

La forme de grain à café commence à disparaître (figure 7.5), par la fermeture du ventre du grain par déformation plastique et roulement des particules sur la paroi inférieure circulaire du broyeur.

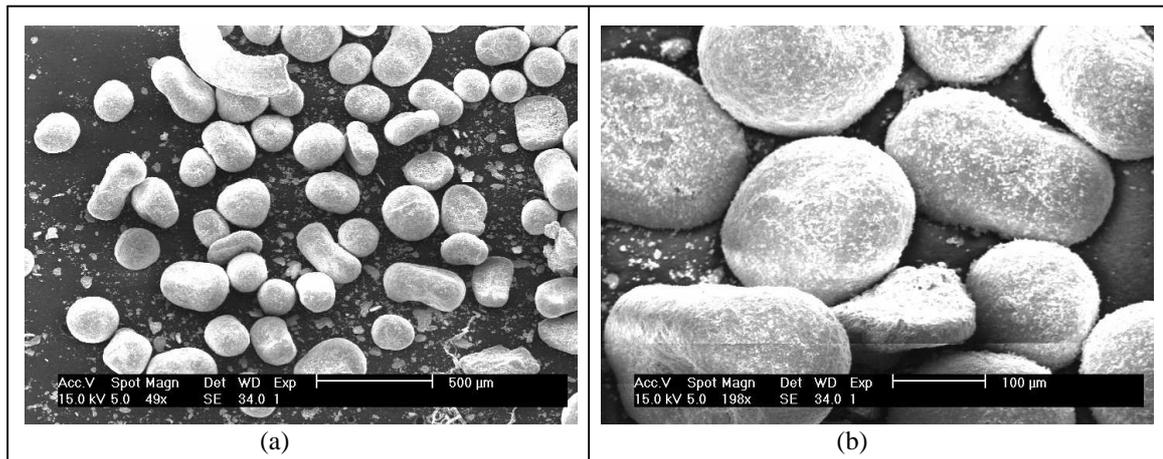


Figure 7.5 : Photomicrographies obtenues par MEB après 2 h de broyage montrant la réduction de la taille et l'évolution de la forme depuis le grain à café vers une forme sphérique plus régulière. (a et b : deux grossissements différents).

c- Temps de broyage 4h

La figure 7.6 montre l'état de surface externe des particules de poudre après 4 h de broyage. L'écroutissage sévère de la surface des particules suite à la percussion continue, est suivi d'une fragilisation puis de la formation des fissures et leur propagation, comme le montre les photomicrographies MEB présentées. Ici on remarque la fermeture presque totale du ventre du grain par micro-forgeage continu ainsi que par roulement contre la paroi de la chambre du broyeur (figure 7.6a). La poursuite du broyage accentue l'écroutissage et la propagation des fissures (figure 7.6b), ce qui conduit inévitablement vers une rupture catastrophique donnant naissance à une nouvelle particule par écaillage.

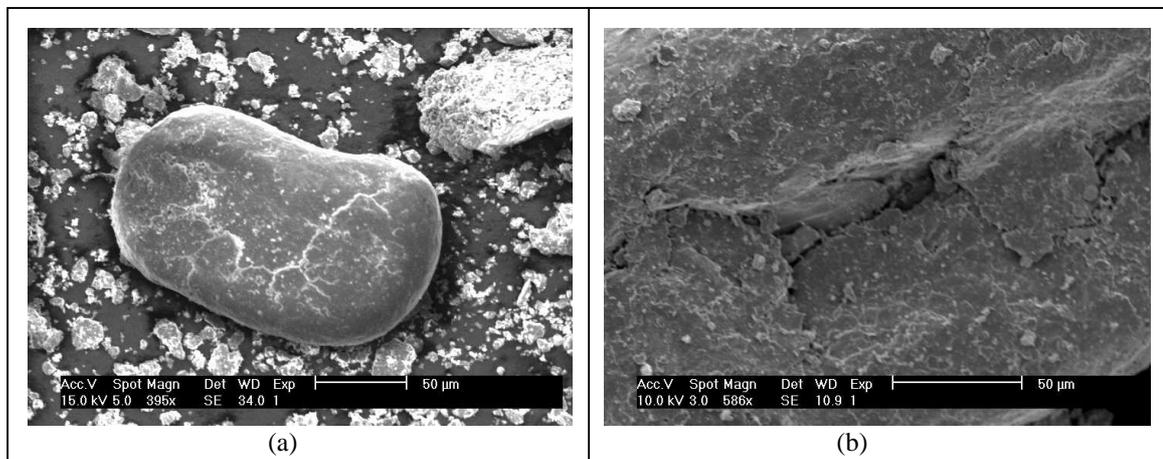


Figure 7.6 : Photomicrographies obtenues par MEB après 4 h de broyage montrant la propagation des fissures sur le dos des particules grossières et le détachement des particules fines par écaillage.

Temps de broyage 8h

Au fur et à mesure que le temps de broyage progresse au delà de 4 heures, les particules se broient sous l'effet de l'attrition jusqu'à atteindre une taille minimale qui reste constante même si on prolonge le temps de broyage. Cette constatation a été confirmée par les travaux effectués sur le broyage par certains chercheurs [56, 57]. Ils ont conclu que la limite de taille à laquelle on peut aller dans les broyeurs par voie sèche, est estimée à environ 1 μm , alors que dans les broyeurs à voie humide, on peut aller jusqu'à 0.1 μm . Au dessous de cette taille, il est nécessaire de recourir aux méthodes chimiques ou physico-chimiques des solides divisés.

Après 8 heures de broyage, on observe une évolution des particules vers une forme sphérique plus fine, comme on peut le voir sur la figure 7.7a. Aussi, sur la même figure on voit également l'apparition d'une grande fraction de particules en forme d'écailles ou de flocons. Ces dernières sont tellement fines qu'elles s'agglomèrent avec les plus grosses particules comme illustré par la figure 7.7b. Ceci peut être expliqué par le fait que, pendant le broyage, les particules subissent un frottement superficiel excessif. En conséquence, ces particules deviennent chargées électrostatiquement, conduisant à une attraction mutuelle entre elles. Cette attraction conduit à une agglomération de plusieurs particules entre elles formant un aggloméré individuel ou un réseau d'agglomérés.

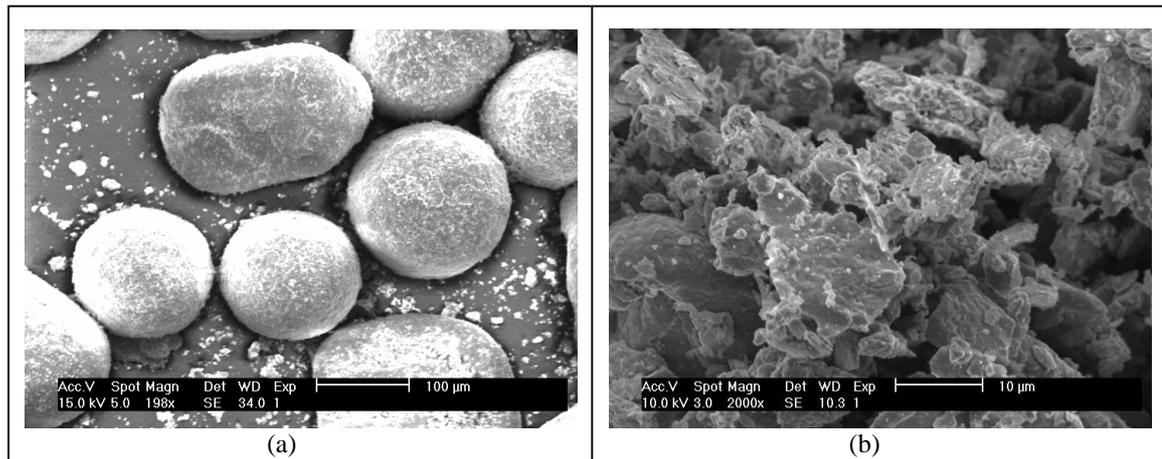


Figure 7.7 : Photomicrographie obtenues par MEB montrant (a) une forme quasi sphérique des particules (b) l'agglomération des particules fines (écailles).

VII.2.3.3. Taille et forme des particules de poudre dans les tamis

La poudre obtenue présente une certaine distribution à travers les tamis dont l'ouverture est inférieure à 425 µm. En ce qui concerne la fraction de poudre supérieure à 425 µm, elle contient les plus grosses particules ayant la forme irrégulière des copeaux. Ces particules n'ont probablement pas été percutées et roulées par les outils. Elles étaient peut être coincées dans certains endroits du broyeur non accessibles aux lames tranchantes des outils.

La figure 7.8 illustre la taille et la forme des particules de différentes fractions de poudre obtenues après tamisage.

Pendant la caractérisation par tamisage de la poudre, nous avons constaté que la majeure partie de la poudre est retenue par les tamis du haut de la série utilisée. Ceux-ci correspondent aux tamis d'ouvertures 325, 212 et 150 µm.

A partir de la morphologie des poudres des différentes fractions (figure 7.8), nous avons remarqué que la forme des particules de poudre est semblable à celle des grains à café, une forme sphérique et une morphologie d'écaille ou de flocon.

Dans le premier tamis d'ouverture 425 µm, la poudre retenue a la forme de copeaux. Mais la fraction est faible. Elle est de l'ordre de 5 % de la masse broyée.

La fraction de poudre à forme sphérique est répartie entre les tamis d'ouverture 315 et 75 µm. On trouve aussi dans cet intervalle une faible fraction de poudre ayant une forme cylindrique.

Les photomicrographies (a, b, c et d) de la figure 7.8 montrent la morphologie de la poudre retenue respectivement dans les tamis d'ouvertures 315 µm (+ 315 – 425 µm), 212 µm (+212 – 315 µm), 150 µm (+150 – 212 µm) et 106 µm (+106 – 150 µm). La forme sphérique acquise par les particules de poudre, est causée par le roulement de ces dernières contre la paroi circulaire du broyeur.

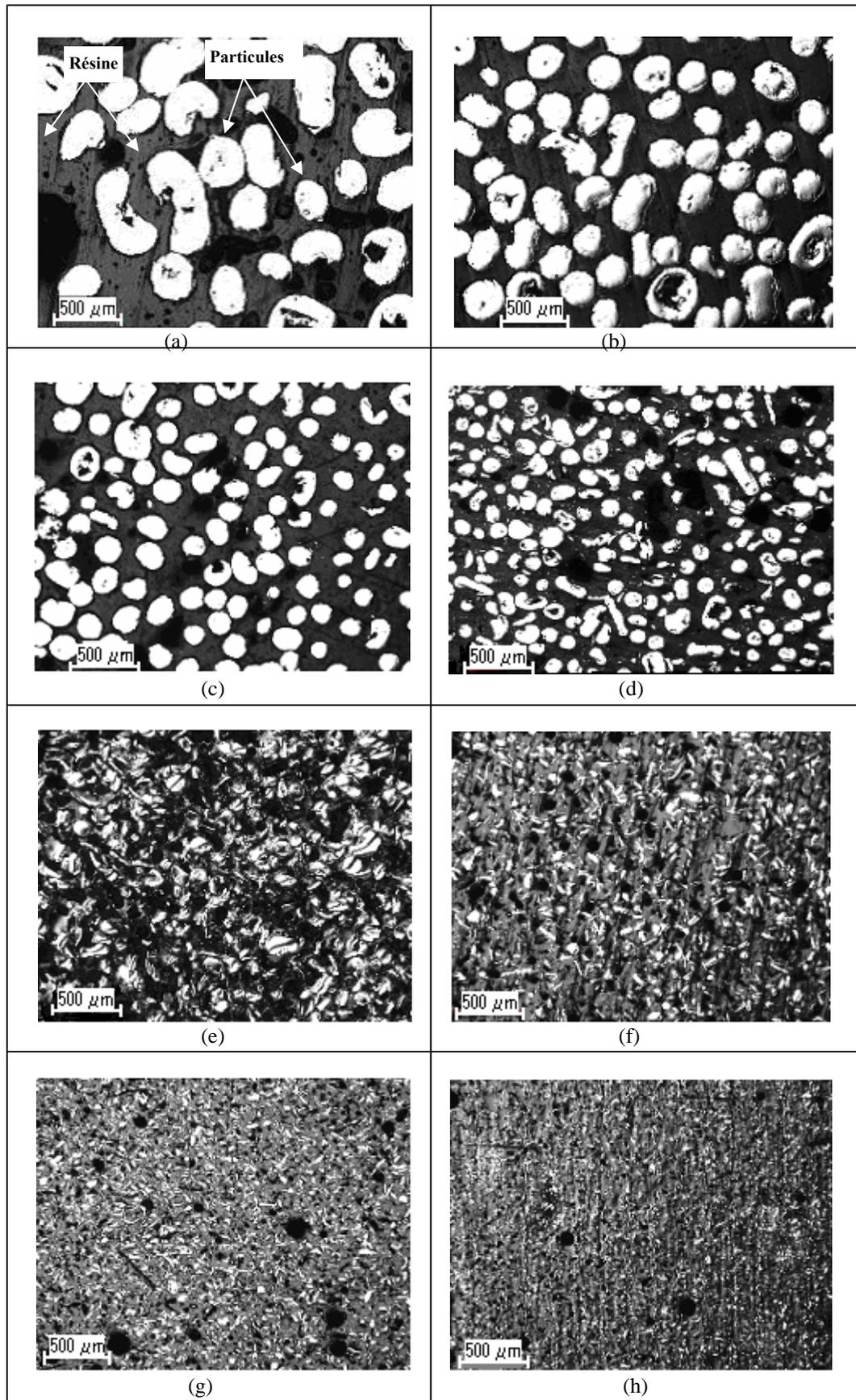


Figure 7.8: Morphologie des particules de poudre des différentes fractions retenues par les tamis. Tamis : a $\geq 425 \mu\text{m}$, b $\geq 315 \mu\text{m}$, c $\geq 150 \mu\text{m}$, d $\geq 106 \mu\text{m}$, e $\geq 75 \mu\text{m}$, f $\geq 53 \mu\text{m}$, g $\geq 38 \mu\text{m}$ et h $< 38 \mu\text{m}$ (assiette).

Au dessous du tamis d'ouverture $75\ \mu\text{m}$ (figure 7.8e, f, g, h), la forme des particules de poudre dans cette fourchette de taille, commence à s'éloigner de la forme sphérique. Notons que la fraction ($+75 - 106\ \mu\text{m}$) renferme des particules de poudre sphériques et irrégulières.

La fraction sous forme d'écaillés (figure 7.8, f, g, h) est retenue dans les tamis les plus fins. C'est à dire : $53\ \mu\text{m}$ ($+53 - 75\ \mu\text{m}$), $38\ \mu\text{m}$ ($+38 - 53\ \mu\text{m}$) et enfin dans l'assiette : $< 38\ \mu\text{m}$ ($-38\ \mu\text{m}$).

VII.2.3.3.1. Morphologie de la fraction fine

La fraction fine de la poudre est importante dans l'opération de broyage. Son étude est très importante, car elle détermine la capacité d'un broyeur à produire une poudre de taille très fine extrêmement recherchée dans certaines applications industrielles.

Cette fraction est considérée comme étant le rendement du broyeur. Généralement, elle est la conjugaison de plusieurs phénomènes se produisant individuellement ou simultanément. La percussion et l'attrition sont les deux mécanismes qui influent plus dans l'augmentation de la fraction fine. En effet, avec le prolongement du temps de broyage, le mécanisme de cisaillement cède sa place aux deux mécanismes cités auparavant. Cette augmentation du temps de broyage multiplie le nombre de chocs entre particules et les parois et entre particules elles mêmes, ce qui favorise l'augmentation de la fraction fine.

Nous avons remarqué à partir des photomicrographies de la figure 7.9, une certaine similitude entre la forme des particules de la fraction de l'assiette ($< 38\ \mu\text{m}$) (figure 7.9b) avec celle de la fraction ($38-53\ \mu\text{m}$) (figure 7.9a). Celles-ci ont une forme d'écaillés ou de flocons, avec des angles arrondis pour certaines et aiguës pour d'autres.

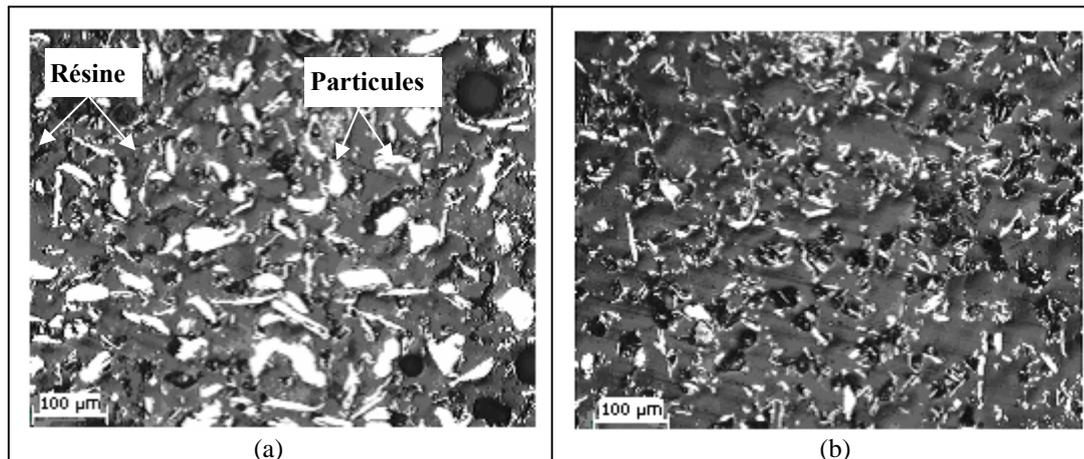


Figure 7.9 : Photomicrographies optique des deux fractions de poudre:

a) tamis 38 ($38-53\ \mu\text{m}$) et b) l'assiette ($< 38\ \mu\text{m}$).

Les figures 7.10a et b montrent la forme des particules de la fraction fine au MEB. Cette fraction fine est le produit de l'attrition et de la fragmentation par percussion. On constate d'après ces figures que les particules ont une forme classique de flocons ou d'écaillés qui est caractéristique des poudres obtenues par usure (attrition).

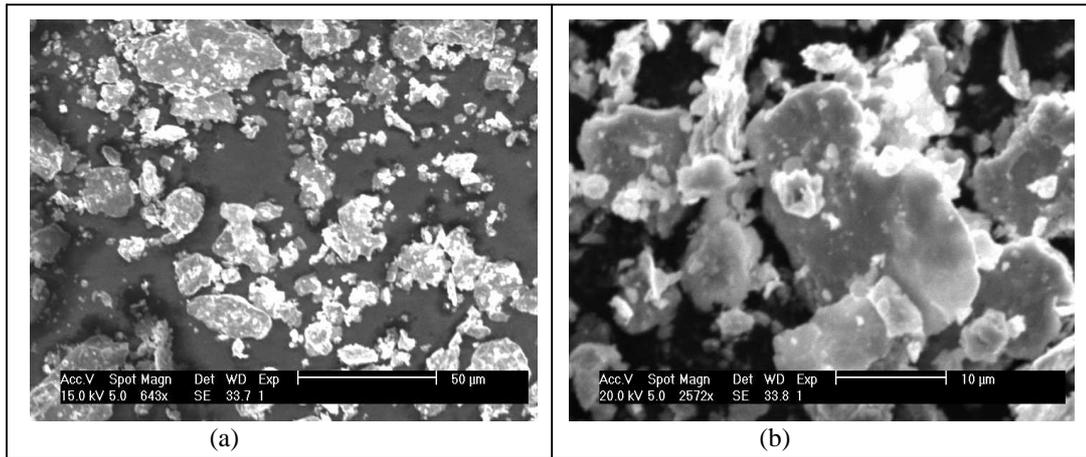


Figure 7.10 : Photomicrographies (MEB) de la fraction de poudre fine (< 38 μm)
(a, b : deux grossissements différents).

VII.2.4. La coulabilité

La coulabilité de la poudre est une caractéristique très importante. Les cadences de production des pièces en métallurgie des poudres exigent l'écoulement relativement rapide de la poudre à partir du récipient d'entreposage vers la matrice et à l'intérieur de la matrice elle-même. Une bonne coulabilité permet la reproductibilité des résultats de cette propriété.

Elle dépend de plusieurs paramètres caractéristiques de la poudre, comme le type du matériau, le poids des particules, la friction entre les particules, mais surtout la forme des particules.

La méthode standard de mesure de la vitesse d'écoulement des poudres métalliques (coulabilité), consiste à mesurer le temps nécessaire pour couler 50g de poudre à travers un petit orifice calibré. Cet essai offre seulement des moyens de comparaison et d'évaluation parce que dans certains cas, la poudre ne passe pas à travers un petit orifice. Il est courant de rapporter les résultats de cet essai en termes de temps (en secondes) pour une quantité de poudre traversant complètement l'orifice.

Le résultat des différents essais est une moyenne de trois essais qui ont été effectués dans les mêmes conditions à savoir la température, le taux d'humidité et la pression ambiante. A cet égard, S.YANG et J.R.G EVANS [58] à travers leurs travaux sur la coulabilité des poudres d'acier et du bronze ont conclu que les petites variations de la pression ambiante, n'ont pas d'effet sur la coulabilité de ces poudres.

La précision de mesure est estimée à 1/10 s. Celle-ci englobe les erreurs d'échantillonnage et celles de l'appareil de mesure.

La figure 7.11 illustre le temps que met une quantité de poudre fixe de 50 g de différentes fractions pour traverser un orifice de 10mm de diamètre. On voit bien que le temps de coulabilité augmente lorsque la taille des particules diminue. Il tend vers l'infini pour la taille des particules de poudre inférieure à 38 μm . En fait cette fraction de poudre n'est pas du tout coulable.

A partir de la figure 7.11, On distingue deux séries de fractions de poudre selon leurs valeurs coulabilité :

- La première série est celle des poudres grossières de taille supérieure à 75 μm où l'on enregistre des temps de coulabilité variants de 0.5 jusqu'à 1s pour une masse de 50 g. Cette série concerne les fractions (>315 <425) μm ; (>212 <315) μm ; (>150 <212) μm (>106 <150) μm et (>75 <106) μm .
- La deuxième série de poudre englobe les fractions de poudre de taille moyenne et fine. Celles-ci englobent les tailles suivantes: (>53 <75) μm ; (>38 <53) μm et (<38) μm .

Ce changement peu variable des valeurs de coulabilité de la première série reflète le maintien de la forme sphérique des particules de poudre pour toutes les fractions citées. Cette forme sphérique favorise la coulabilité. Ceci est en accord avec les travaux de Hausner [59] et de A.C.Y Wong [60] qui ont conclu que la poudre de forme sphérique fournit les meilleures caractéristiques d'écoulement qu'on peut obtenir. Les petites fluctuations des valeurs de coulabilité sont dues, d'un coté à la présence d'une quantité de poudre ayant une forme qui s'éloigne de la forme sphérique et qui diffère d'une fraction de poudre à l'autre et de l'autre coté à la variation de la taille des particules et de l'état de surface de ces dernières.

Les valeurs de coulabilité des différentes fractions de la deuxième série, varient avec un facteur multiplicatif qui peut aller jusqu'à environ 50 fois plus grand par rapport aux valeurs de la première série (sans tenir compte de la fraction de taille ($<38 \mu\text{m}$)). Cette élévation importante du temps de coulée pour la même quantité de poudre (50g) est due d'un coté au grand changement de la forme des particules et de l'autre coté à l'augmentation de la surface spécifique. En effet, la forme des particules passe de la forme sphérique pour les fractions de poudre grossière à la forme irrégulière et/ou de flocon pour les fractions fines. Cette forme irrégulière des particules de poudre augmente la friction entre elles et favorise leur accrochage, par conséquent elle influe négativement sur la coulabilité. Dans ce cas, on a deux facteurs importants qui influent sur la coulabilité des particules : La forme et l'état de surface des particules

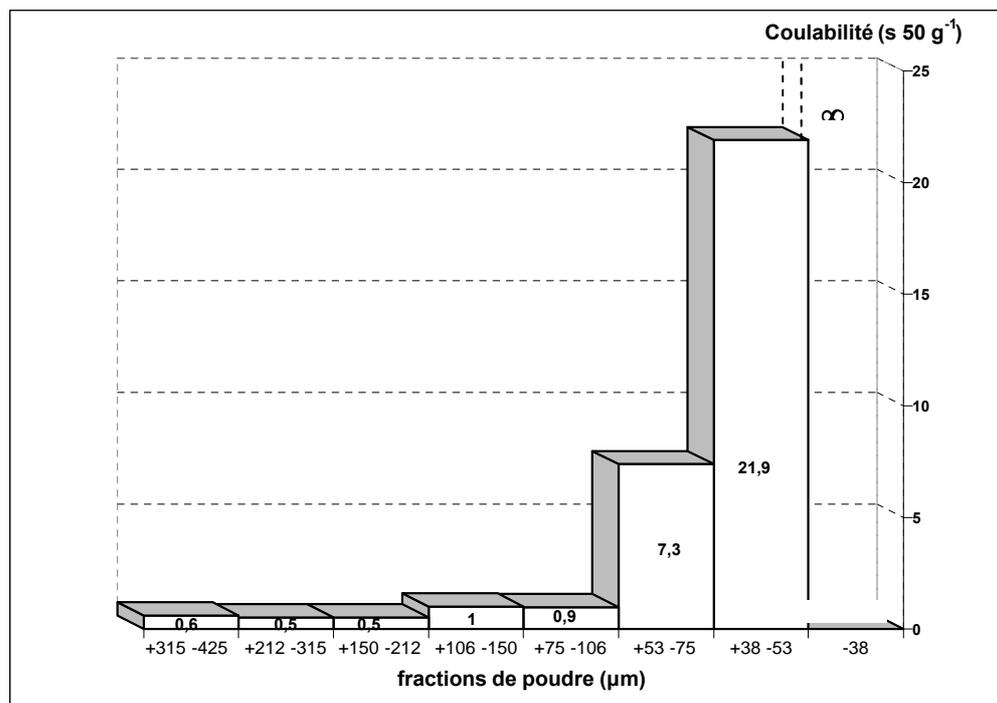


Figure 7.11: Coulabilité des différentes fractions de poudre d'acier (la fraction de taille $<38 \mu\text{m}$ est non coulable).

Généralement, les particules de taille fines ont une forme de flocon ou d'écaille. Cette morphologie peut être classée comme étant une forme irrégulière. Ici les particules sont rugueuses, minces et fourchues (figure 7.10 a,b). On peut donc facilement imaginer le degré de friction qui règne entre les particules, d'où la non coulabilité observée dans cette catégorie de taille (figure 7.11).

Aussi, le changement important de la taille des particules dans les fractions ($<425 >75 \mu\text{m}$) et ($<75 \mu\text{m}$) qui est inversement proportionnel à la surface spécifique influe négativement. Dans ce contexte, nos résultats sont en accord avec les expériences faites par D.F. BAGSTER [61] sur

des poudres de sable de tailles grossières. Il a montré que les poudres grossières sont coulables et ne développent aucune cohésion.

En ce qui concerne la fraction ($<38 \mu\text{m}$), Il est bien connu que les poudres très fines ne traversent pas un petit orifice. C'est le résultat de l'augmentation importante de la friction et de la cohésion entre les particules de poudre, qui sont liées directement à la surface spécifique importante associée à cette poudre.

La valeur de la coulabilité montrée par le symbole (∞) dans la figure 7.11 signifie que le temps d'écoulement devient infini, en d'autres termes, cette poudre est non coulable.

La coulabilité du mélange de poudre des différentes fractions est de $0.8 \pm 0.1 \text{ s}/50 \text{ g}$. Cette valeur de coulabilité est meilleure comparée à celles des fractions fines isolées. En effet, la présence de particules grossières dans une poudre fine, améliore sa coulabilité par la destruction des ponts. Durant l'écoulement d'un mélange de plusieurs tailles de particules, celles ayant une taille grossière se déplacent en bloc alors que les poudres fines subissent des cisaillements. Par conséquent, la résistance à l'écoulement de la masse dépend des propriétés des poudres fines. L'expérience a montré [61] que les solides à particules grossières coulent librement et ne développent aucune cohésion. Les particules grossières mélangées avec une poudre fine peuvent avoir une influence considérable sur la résistance au cisaillement de cette dernière. En général, la coulabilité est enclenchée mais sa poursuite dépend de la cohésion de la poudre fine, de la forme, de la taille et de la rugosité extérieure des poudres grossières. Dans cette optique, une quantité importante de poudre grossière ayant une forme sphérique (plus de 70 % de la masse totale) favorise la résistance au cisaillement de la poudre fine. Par conséquent, cela favorise la coulabilité de ce mélange de poudre.

VII.2.5. La densité libre

La figure 7.12 illustre l'effet de la forme et de la taille des particules de différentes fractions de poudre sur la densité apparente. Nous avons remarqué qu'à l'exception de la fraction ($>315<425 \mu\text{m}$), l'allure générale de cet histogramme est décroissante. Cette fraction a une valeur de densité de : $4.0 \text{ g}/\text{cm}^3$, qui est légèrement inférieure à celles des deux fractions précédentes. Ceci peut être expliqué par le fait que cette fraction de poudre contient un peu moins de particules sphériques (voir figure 7.8), comparée aux deux autres fractions. En effet, la densité libre ou apparente diminue quand la forme des particules s'éloigne de la sphéricité. C'est une conséquence de l'augmentation de la friction avec l'élévation de la surface spécifique. Cependant, cet effet n'a pas été bien décelé dans l'histogramme de la figure 7.11 rapportant l'effet de la taille des particules sur la coulabilité. Cela peut être expliqué par le fait que les valeurs de coulabilité se rapprochent tellement qu'elles sont comparables à l'erreur de mesure ($\pm 0.1 \text{ s}$).

De même, la décroissance du rapport surface spécifique-volume ainsi que la rugosité extérieure des particules de poudre, tendent à réduire les forces de friction entre ces particules en écoulement. En conséquence, la densité apparente augmente suite au remplissage plus efficace des espaces libres entre particules déjà arrangées. Par ailleurs, les particules ayant une forme sphérique ont une surface spécifique minimale relativement aux particules de forme irrégulière.

D'après les travaux de Hausner [59], les conditions de friction entre les particules de poudre peuvent être altérées par un changement de la surface de ces particules de poudre. Ceci peut être accompli par des additions de lubrifiants à la poudre par exemple.

Il a aussi confirmé à partir de différents résultats expérimentaux qu'une poudre contenant un film d'oxyde présente une densité libre élevée, reflétant une basse friction par rapport aux poudres décapées ou réduites. En effet, les films d'oxydes étant durs et moins adhérents, favorisent l'écoulement grâce à leur faible coefficient de frottement.

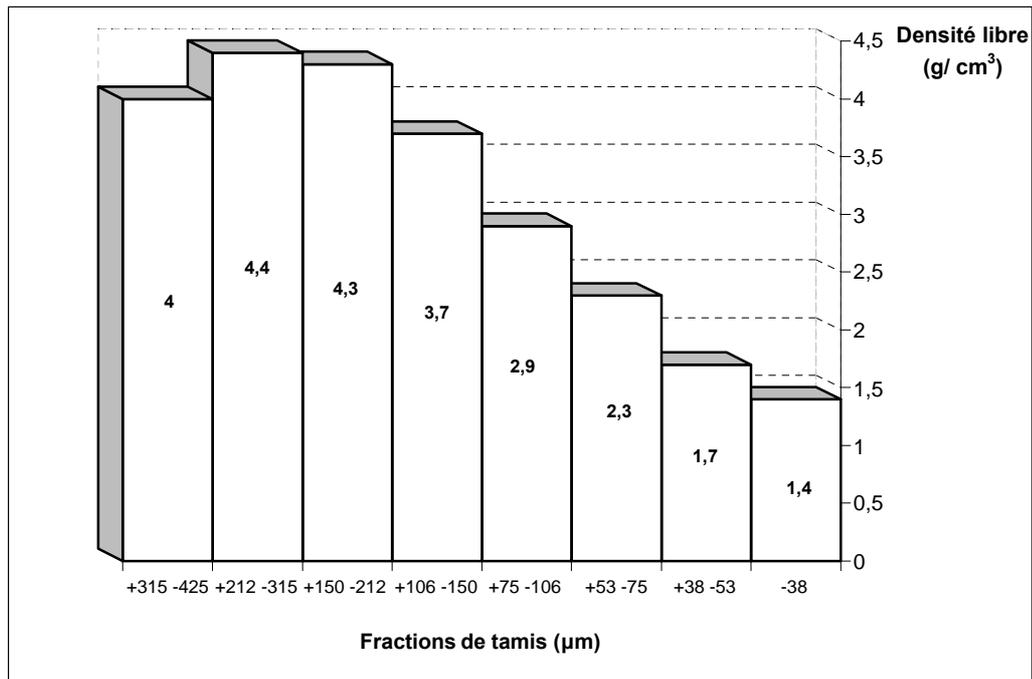


Figure 7.12: Influence de la taille des particules de poudre sur la densité libre des différentes fractions.

A partir de la fraction ($>212 <315$) μm , la densité apparente décroît avec la diminution de la taille des particules jusqu'à atteindre une valeur minimale de $1.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ correspondant à la fraction fine de taille $<38 \mu\text{m}$. Ici, on a évidemment non seulement la taille, des particules des différentes fractions qui change, mais aussi la forme de ces particules qui passent de la forme sphérique à une forme irrégulière de flocon.

La densité libre du mélange de poudre des différentes fractions est de $4.2 \text{ g}/\text{cm}^3$. Cette valeur assez élevée par rapport à la plus part des valeurs des différentes fractions, est due essentiellement aux mélanges de plusieurs tailles de particules de poudre. De même, on a la prédominance de l'effet du remplissage des vides entre particules grossières par rapport à l'effet de formation des ponts. En effet, l'augmentation de la densité apparente peut résulter de la prédominance de l'effet du remplissage des vides par de petites particules alors que la formation des ponts, est plutôt responsable du contraire. La poudre fine sphérique est très effective dans l'augmentation de la densité apparente.

VII.2.6. La densité tassée

Dans ce test, une masse de poudre libre est mécaniquement vibrée ou tapée. Les densités des poudres dues à ce traitement sont toujours plus élevées que la densité apparente. Ceci survient par le mouvement induit des particules qui engendre leur séparation et permet aux plus petites d'entre elles de se déplacer et d'occuper les espaces libres entre les grandes particules. De ce fait l'espace total est mieux occupé grâce à la destruction des ponts par les vibration donnant des densités élevées. La densité finale de la poudre est appelée : densité tassée. Dans notre cas, le nombre de tassement a été fixé à 3000 pour toutes les expériences; valeur qui est bien supérieure à celle nécessaire pour atteindre la valeur limite maximale de la densité tassée.

On trouve dans la littérature les expériences faites par certains chercheurs [31] pour prévoir la relation entre la densité tassée et le nombre de tassement.

La première relation donnée est [31] :

$$\rho_n = \rho_\infty - (\rho_\infty - \rho_{BA}) \cdot e^{(-n/T)} \quad (7.1)$$

Où : T : température
 n : nombre de tassement
 ρ_∞ : densité tassée maximale
 ρ_{BA} : densité libre.

La relation simplifiée donnée est [31]:

$$\rho_n = \frac{\rho_{BA}}{1 - [n \cdot b \cdot (\rho_\infty - \rho_{BA}) / (1 + n \cdot b) \cdot \rho_\infty]} \quad (7.2)$$

Où b : est une constante.

On remarque bien que l'allure générale de l'histogramme de la figure 7.13 est décroissante. A partir des constatations faites sur les expériences effectuées sur la densité tassée, on a remarqué que la plus grande élévation de densité s'est produite pendant la période initiale de tapement puis elle se stabilise par la suite.

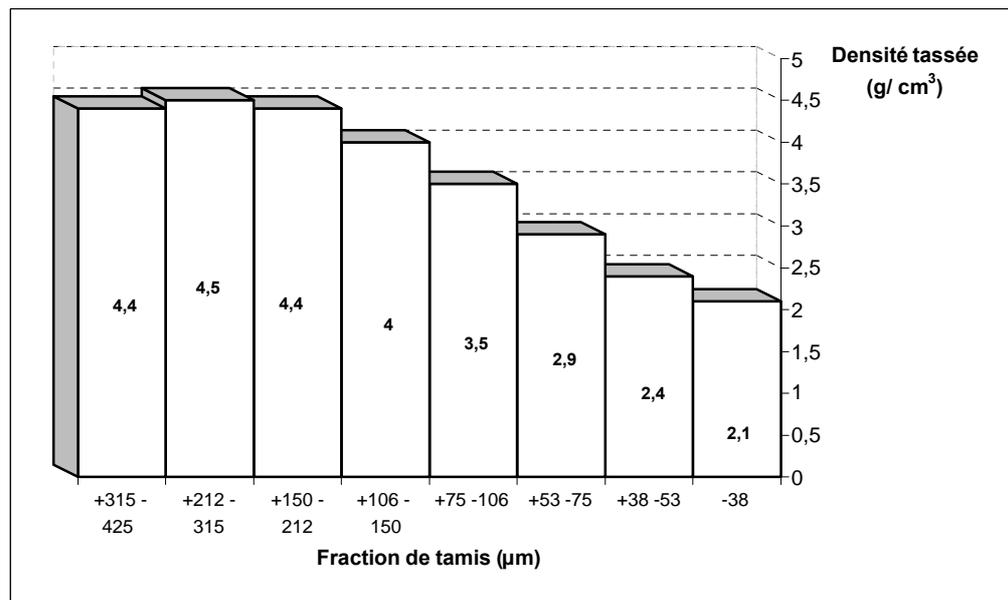


Figure 7.13: Influence de la taille des particules de poudre sur la densité tassée des différentes fractions.

Les valeurs de densités tassées des fractions grossières sont élevées : 4,4 ; 4,5 ; 4,4 ; 4,0 g/cm³ pour les fractions respectives de (>315 <425) µm ; (>212 <315) µm ; (>150 <212) µm et (>106 <150) µm par rapport à celles des fractions fines. Celles-ci sont : 3,5 ; 2,9 ; 2,4 ; 2,1 g/cm³ pour respectivement les fractions (>75 <106) µm ; (>53 <75) µm ; (>38 < 53) µm et (<38 µm).

En comparant les figures 7.13 et 7.12, nous remarquons une certaine relation entre les densités tassées avec celles des densités libres de départ. Plus la densité libre de départ est élevée moins l'écart entre les densités libres et tassés est grand, à l'exception de la fraction (>315 < 425) µm qui a une densité libre de départ relativement élevée.

L'allure générale de l'histogramme (figure 7.14), qui représente le gain en densité tassée par rapport à la densité libre, est en augmentation quand la taille des particules diminue. Ce gain est notable pour les poudres dont la taille est inférieure à 106 μm et en particulier pour les fractions fines où l'on enregistre une augmentation de densité de l'ordre de 50%. Ceci est dû à la faible densité libre de départ de ces poudres fines, à cause de la forme irrégulière de leurs particules, qui favorisent plutôt la formation des ponts (donc des pores), au lieu d'un remplissage de ces derniers par des particules fines et sphériques dont la quantité est faible dans cette fraction. Pendant la vibration, ces ponts sont détruits, ce qui permet aux petites particules de se glisser dans ces vides provoquant le gain en densité constaté.

Un gain relativement élevé est enregistré pour la fraction (>315 <425) μm qui peut être expliqué par l'existence d'une quantité non négligeable de poudres de forme cylindrique qui est responsable d'une faible densité libre de départ.

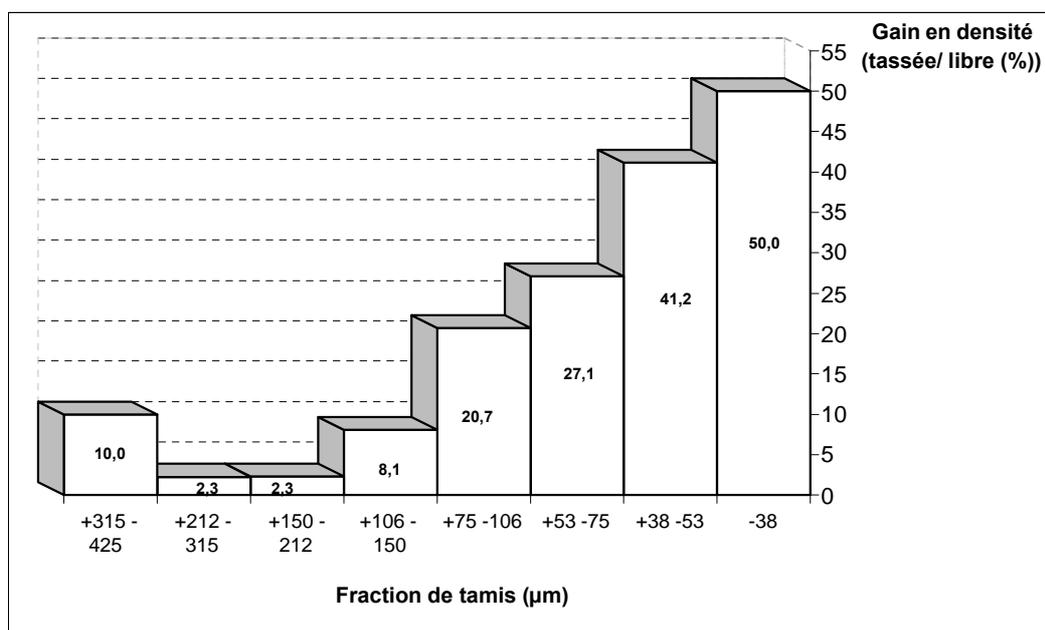


Figure 7.14 : Evolution du gain en densité (tassée par rapport à libre) avec les fractions de poudre.

Les fractions grossières ont une forme de particule sphérique, où la friction est minimale. En revanche, les particules de forme irrégulière et de flocon qui caractérisent les fractions fines, font que la poudre de ces fractions possède une plus grande surface spécifique et donc une plus grande friction interne. La combinaison de la forme qui favorise la formation des ponts, et de la taille qui favorise la friction, fait que cette poudre ait une mauvaise coulabilité et donc une faible densité. La densité tassée du mélange de poudre d'acier est de 4.9 g/cm^3 . Cette valeur élevée par rapport aux valeurs des différentes fractions, est essentiellement due à la large distribution en taille des particules dans le mélange. En effet, dans le mélange il est certain que les espaces vides entre particules grossières sont mieux et facilement occupés par les fines particules, donnant ainsi de hautes valeurs de densité à ces mélanges.

VII.2.7. Le rapport de Hausner

Le rapport de la densité tassée (ρ_t) sur la densité libre (ρ_l) est appelé : « Rapport de Hausner (HR) ». Ce rapport est largement utilisé dans l'industrie [62] comme un critère de caractérisation. Riley et Hausner étaient parmi les premiers chercheurs à identifier la signification de ce rapport [60]. C'est un terme proposé par R.O. GREY et J.K. BEDDOW [63], reflétant une mesure utile de cohésion. De même, A.C.Y. WONG [60] a noté que le rapport de la densité tassée (ρ_t) sur la

densité libre (ρ_l) est un indicateur utile servant à déterminer si une poudre est cohésifs ou non. Ses travaux ont montré que plus le rapport est élevé, plus cette cohésion de la poudre est aussi élevée. La même constatation a été faite par A. DUTTA et L.V. DULLEA et rapporté par E.C. ABDULLAH et D. GELDART [31] qui ont lié la baisse dans le rapport de Hausner avec la diminution de la cohésion de la poudre.

A.B. YU ET J.S. HALL [64], ont conclu, en faisant des recherches sur la densité libre et tassée des poudres, que le rapport de Hausner est un paramètre très utile reflétant la friction entre particules.

A.C.Y. WONG [60] a rapporté que le rapport de Hausner semble être indépendant de l'effet d'humidité, bien que les densités tassée (ρ_t) et libre (ρ_l) sont affectées. Il a constaté, en travaillant sur la densité libre du mélange de deux poudres coulables, l'existence d'un rapport critique du mélange de poudre, comme l'indique le rapport de Hausner, où la coulabilité du mélange de poudre est médiocre.

En évaluant les caractéristiques d'arrangement des particules grossières non sphériques, non cohésives et de mêmes tailles, R.P. ZOU ET A.B. YU [65] trouvent que le rapport de Hausner diminue avec l'augmentation de la sphéricité des particules, comme l'indique la formule 7.3 ci-dessous [65]:

$$HR = 1.478 \cdot 10^{-0.136 \psi} \quad (7.3)$$

Où HR : rapport de Hausner
 ψ : taux de sphéricité des particules

N. HARNBY et al [62] ont mentionné que la signification de la densité libre n'est pas directement liée à sa valeur absolue, mais beaucoup plus aux changements relatifs, qui se produisent comme réponse aux caractéristiques des petits changements constitutive du procédé.

A partir de la figure 7.15, on remarque que la tendance générale de l'histogramme est en augmentation. Ceci peut être attribué à la taille et la forme des particules. En ce qui concerne la forme des particules, le rapport de Hausner augmente quand la forme des particules s'éloigne de la forme sphérique. Cet effet a été bien révélé surtout avec les fractions fines où la forme des particules est soit irrégulière ou sous forme de flocon. Ceci est en accord avec les travaux de certains chercheurs [31, 59, 64].

On constate par ailleurs, qu'à partir des résultats précédents que plus la taille des particules diminue, la cohésion de la poudre augmente, par conséquence le rapport de Hausner augmente.

Quand la fraction ou le mélange de poudre se compose essentiellement de poudres fines, les forces inter-particules (force de Van der Waals) gouvernent l'arrangement après écoulement. En conséquence, de basses densités libres sont enregistrées pour ces poudres fines.

Inversement, L'augmentation de la taille des particules rend l'influence des forces de Vander Waals faible, ce qui implique une augmentation de la densité libre.

Le rapport de Hausner du mélange de poudre des différentes fractions est de 1.1 qui est comparable à celui des fractions : ($>315 < 425 \mu\text{m}$) et ($>106 < 150 \mu\text{m}$).

Ici on a deux effets antagonistes. D'une part, l'effet de l'augmentation de la taille des particules qui favorise leurs bons arrangements, et d'autre part, l'effet inverse dû à la forme des particules qui s'éloigne de plus en plus de la forme sphérique lorsque les poudres deviennent fines. L'arrangement maximal apparaît souvent quand on est en présence de petites fractions de poudre fine (30 % environ) dans un mélange de particules de poudre grossière [37].

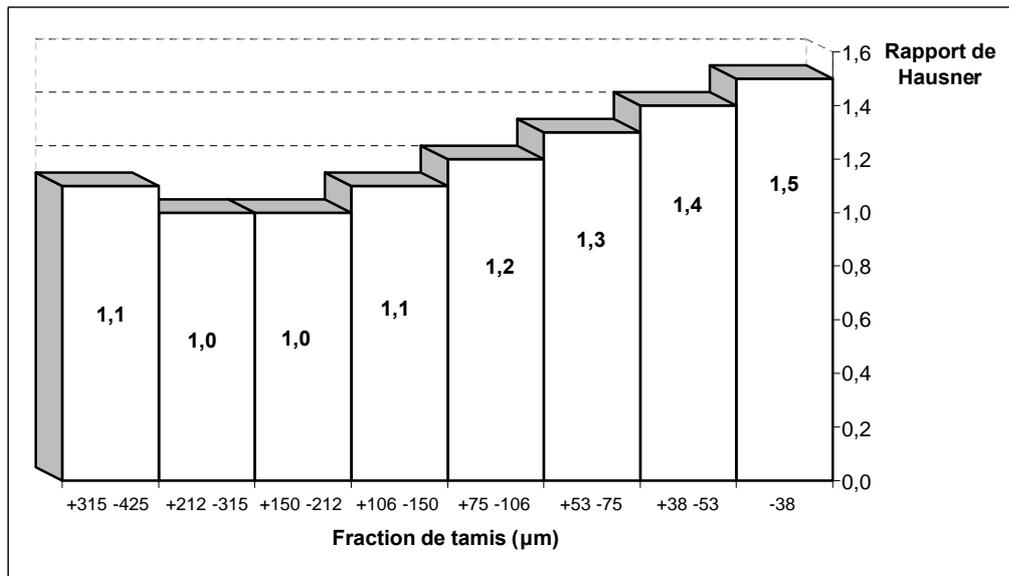


Figure 7.15 : Rapport de Hausner pour les fractions de poudre décroissantes.

La figure 7.16 résume l'influence de la taille moyenne des particules sur les différentes densités (libre et tassée) et sur le rapport de Hausner. On remarque bien que pour des tailles de particules supérieures à 200 µm, il semble avoir peu ou pas d'effet sur la densité libre. Ceci est dû au fait que la poudre grossière possède une fraction importante de particules plus sphérique et plus grande en taille, d'où une surface spécifique totale plus faible et par conséquent moins de friction. Ce qui peut être cohérent avec la courbe montrant l'évolution du rapport de Hausner dans la figure 7.16. L'écoulement des particules suite à la pesanteur est cependant faible dans le cas des poudres fines par rapport aux grossières. Par conséquent, ces poudres fines auront une valeur de densité libre basse. Le tapement du récipient de mesure engendre une perturbation des forces inter-particules causant par la suite un réarrangement des positions spatiales des particules de poudre. De même, la poudre est compactée suite au tapement.

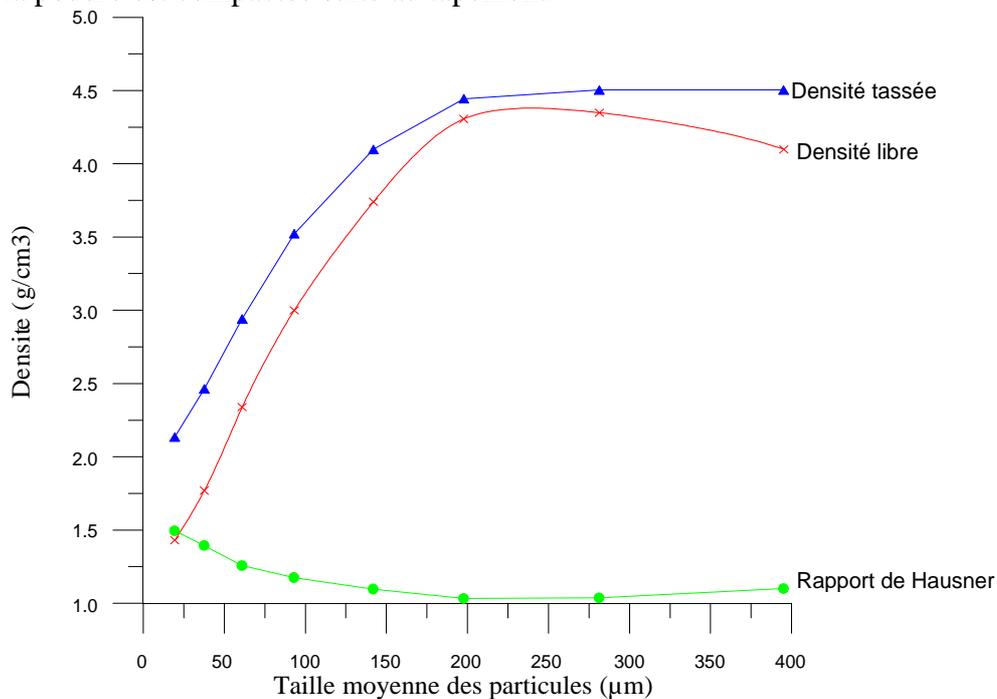


Figure 7.16 : Influence de la taille des particules sur la densité libre, tassée et le rapport de Hausner.

Puisque, à l'état libre les poudres, de forme sphérique, donnent une plus grande densité et un minimum de vides inter-particules, le tapement peut les compacter davantage, mais le gain de densité est faible (figure 7.14). En revanche, les poudres fines et de forme irrégulière, ont une densité libre faible, ce qui nécessite un grand nombre de tapement pour vaincre les forces inter-particules et la friction. Ceci est mis en évidence par la figure 7.16 pour la taille des particules inférieure aux environs de 200 μm . On remarque bien que l'intervalle séparant les courbes des densités libre et tassée, devient de plus en plus petit en allant des poudres fines vers les poudres grossières. En revanche, pour la taille des particules supérieure à 300 μm , la présence d'une fraction non négligeable des particules de forme irrégulière, altère beaucoup plus la densité libre que la densité tassée. Ceci peut être expliqué par le fait que les forces de frottement inter-particules sont vaincues par le tapement. C'est pour cette raison qu'on remarque une déviation entre les deux courbes citées auparavant.

A cet égard, le rapport de la densité tassée sur la densité libre (rapport de Hausner), peut donc agir en tant qu'indicateur du comportement d'une poudre, en particulier la coulabilité.

La figure 7.16 montre la courbe du rapport de Hausner (RH) en fonction de la taille moyenne des particules de poudre (d_m). Le résultat démontre clairement qu'il existe une loi qui lie le rapport de Hausner à la taille moyenne des particules de poudre (déterminée par granulométrie à laser) qui est :

$$RH = -0.155 \cdot [\log(d_m) + 1.916] \quad (7.4)$$

VII.3. Densification de la poudre d'acier sous charge uni-axiale

Les matériaux frittés sont caractérisés entre autre par une porosité résiduelle après frittage, qui est tout à fait nuisible aux propriétés mécaniques de ces matériaux. La porosité est contrôlée par plusieurs paramètres tels que la densité initiale de la poudre, la température, le temps de frittage, la pression appliquée, et la taille ainsi que la forme, des particules de la poudre. Elle dépend aussi des autres paramètres qui ont un grand impact sur le comportement mécanique, en particulier : la fraction totale, la taille, la distribution spatiale, et la morphologie des pores [66].

VII.3.1. Densification pendant le frittage

Dans cette étude du frittage sous charge uni-axiale, nous avons visé l'optimisation des différents paramètres à savoir : la température, le temps et la pression. Pour ce faire, un cycle unique de frittage sous vide a été suivi. Un exemple de ce dernier est montré sur la figure 7.17 ci-dessous :

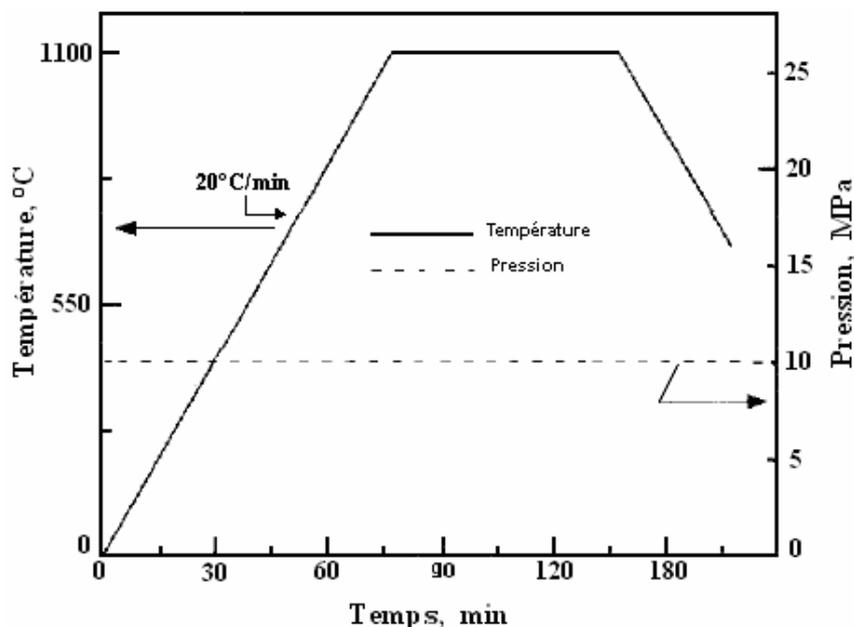


Figure 7.17 : Aperçu général du cycle de frittage suivi sous vide.

VII.3.1.1. Etude préliminaire

Nous avons d'abord effectué quelques essais préliminaires de frittage sous charge de la poudre d'acier. Ceci a pour objectif de tester tous les outils de travail préparés, en l'occurrence le four et ses accessoires, la matrice et les deux poinçons, l'éjecte matrice et son poinçon.

Les résultats préliminaires du frittage de sept (07) échantillons de poudre traités à différentes températures, sous une pression de 5 MPa et un temps de frittage de 80 minutes sont illustrés dans la figure 7.18.

VII.3.1.2. Influence de la température de frittage

Comme tout phénomène diffusionnel, le frittage des poudres est un processus thermiquement activé. En effet, la température influe sur la mobilité des atomes et active ainsi le mouvement des lacunes, des dislocations et des joints de grains. Elle joue un rôle important dans le pressage à chaud parce que beaucoup de propriétés des matériaux changent sensiblement avec la température. La figure 7.18 ci-dessous montre l'influence de la température sur la densification à une pression de 5 MPa et un temps de frittage de 80 minutes. Cette courbe, confirme que la densité frittée augmente avec l'augmentation de la température à une pression et pour un temps de frittage fixes. Les conditions de frittage sont : une pression de 5 MPa, un temps total de frittage de 80 min,

dont 60 min de maintien à température constante plus un temps de frittage équivalent de 20 min correspondant au frittage anisotherme qui a lieu pendant la montée en température.

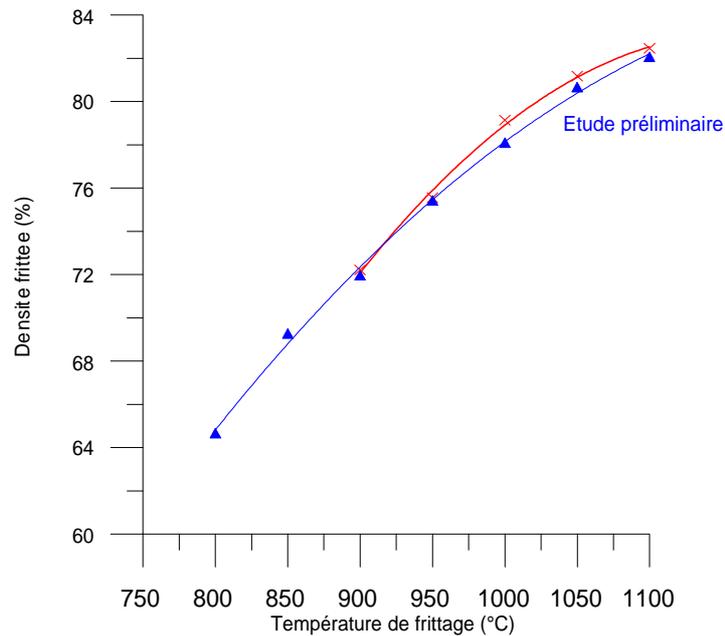


Figure 7.18 : Influence de la température de frittage sur la densité frittée.
(P=5 MPa, t=80 min)

Les résultats montrent qu'un frittage à 900°C ne produit qu'une densité de 72,2 %, alors qu'à 1100°C, elle atteint 82,4 % pour les mêmes conditions de pression et de temps de maintien.

La porosité résiduelle après un tel traitement, est mise en évidence sur la figure 7.19. Les résultats montrent que la porosité passe de 25,99% à 16,82 % pour les températures : 900 et 1100°C respectives.

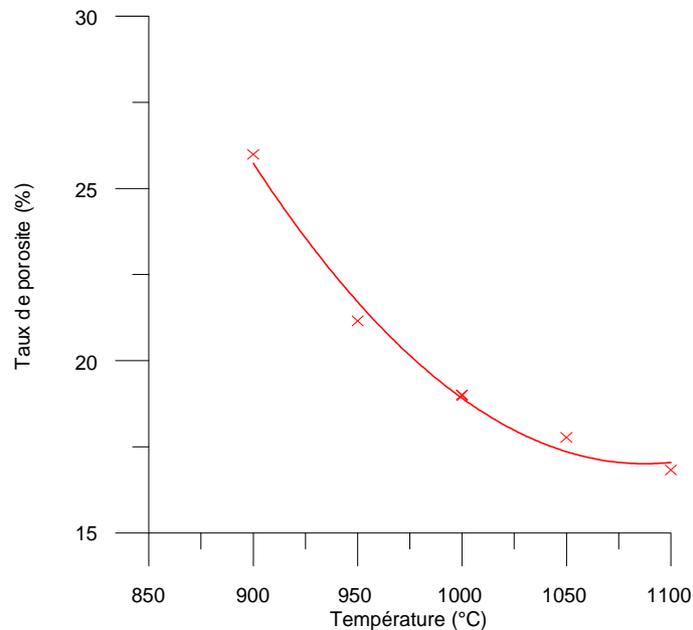


Figure 7.19 : Influence de la température de frittage sur la porosité à :
(P=5 MPa, t= 80 min).

La densification est gouvernée par la diffusion qui, elle est influencée par la température. Ainsi, les températures élevées permettent plus la mobilité atomique et provoquent une réaction plus rapide à

la pression appliquée. En conséquence, la cinétique de densification augmente avec l'augmentation de la température.

Pour compléter l'étude de l'influence des différents paramètres étudiés (température, temps et pression) sur la densité frittée, nous avons eu recours à l'étude de la porosité.

Les photomicrographies a, b, c, d et e relatives à ces conditions de frittage sont montrées sur la figure 7.20 pour les températures 900, 950, 1000, 1050 et 1100°C respectivement. D'après ces dernières, nous constatons des particules de poudres en claire dont certaines sont entourées de films d'oxydes en gris. Les pores en couleur noire sont interconnectés et de formes irrégulières. Nous pouvons aussi constater que les joints inter-particules sont clairement visibles ce qui dénote un manque de diffusion entre les particules adjacentes.

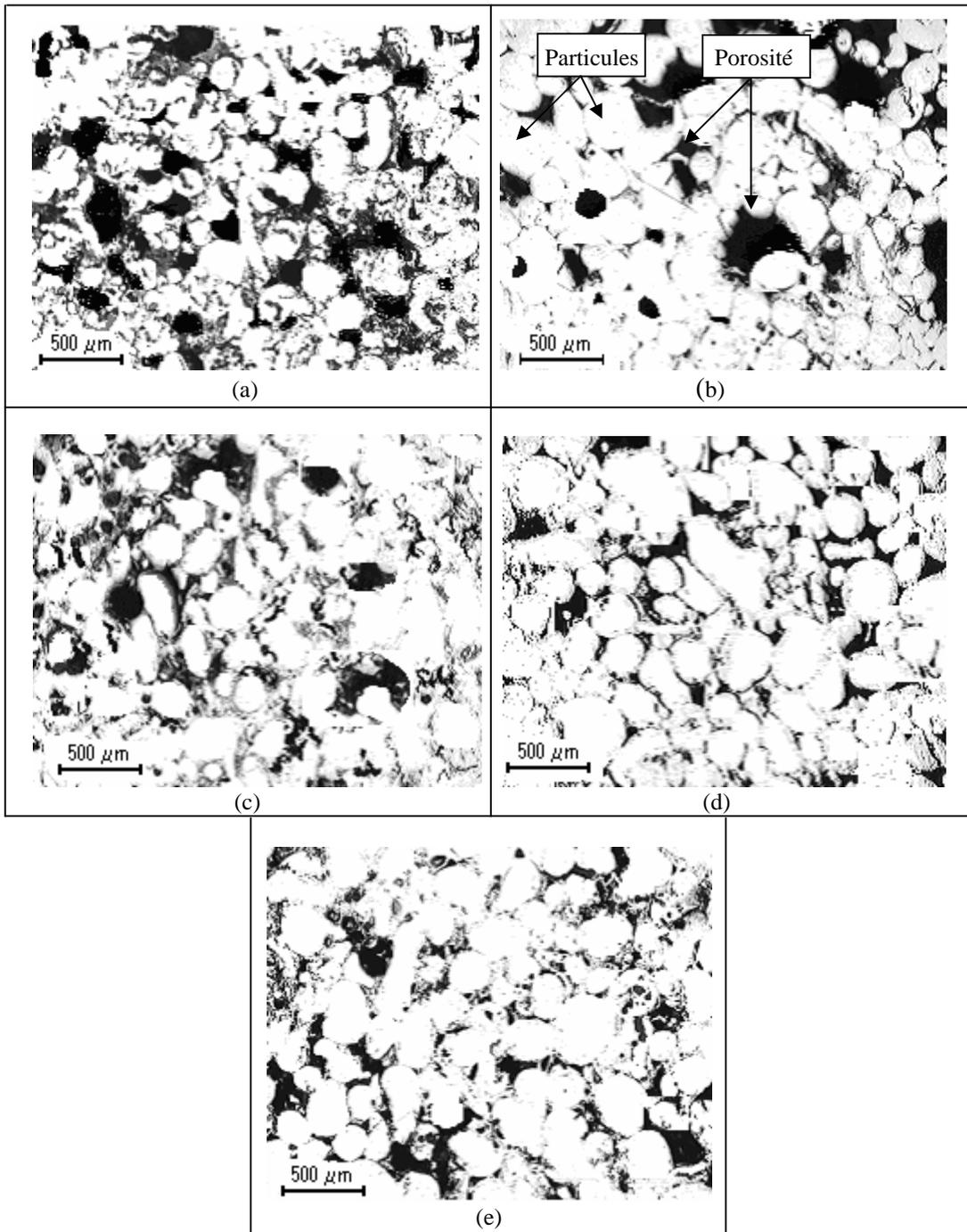


Figure 7.20 : Photomicrographies des échantillons frittés (5 MPa, 80min.) à différentes températures : (a) 900°C, (b) 950°C, (c) 1000°C, (d) 1050°C, (e) 1100°C.

Nous avons aussi observé une mauvaise distribution de la porosité le long des échantillons dans la direction du compactage. Dans la partie inférieure de la pastille, de gros pores sont présents alors que dans la partie supérieure, les pores sont plus fins. L'explication la plus plausible de ce phénomène est l'effet d'un gradient de pression entre le haut et le bas de l'échantillon. Ce gradient est causé par les forces de frottement entre les particules et la surface latérale interne de la matrice, ce qui empêche la transmission de la pression d'une façon uniforme à travers le volume du matériau fritté. Au bord supérieur de l'échantillon (au voisinage du poinçon supérieur) le pressage est plus efficace par rapport à la partie inférieure de celui-ci. Ce problème peut être résolu par un compactage uni axial à double action (les deux poinçons supérieur et inférieur mobiles) ou par pression isostatique à chaud.

VII.3.1.3. Influence du temps de frittage

Deux stades de frittage ont été considérés [67] au cours de la densification des poudres métalliques. Durant le stade initial ($D < 0.9$), les différentes particules de poudre se réorganisent avec la présence d'une porosité interconnectée. Pendant le stade final ($D > 0.9$), les pores restants sont isolés et tendent à devenir de plus en plus sphériques. La densification à ce stade est due au rétrécissement des pores isolés.

Puisque le frittage est un phénomène thermiquement activé, la prolongation du temps de maintien augmente la densité frittée comme le montre la figure 7.21. La densité passe de 63.4% à 82% après un temps de frittage de 110 minutes, sous une température et une pression de 1050°C et 5 MPa, respectivement.

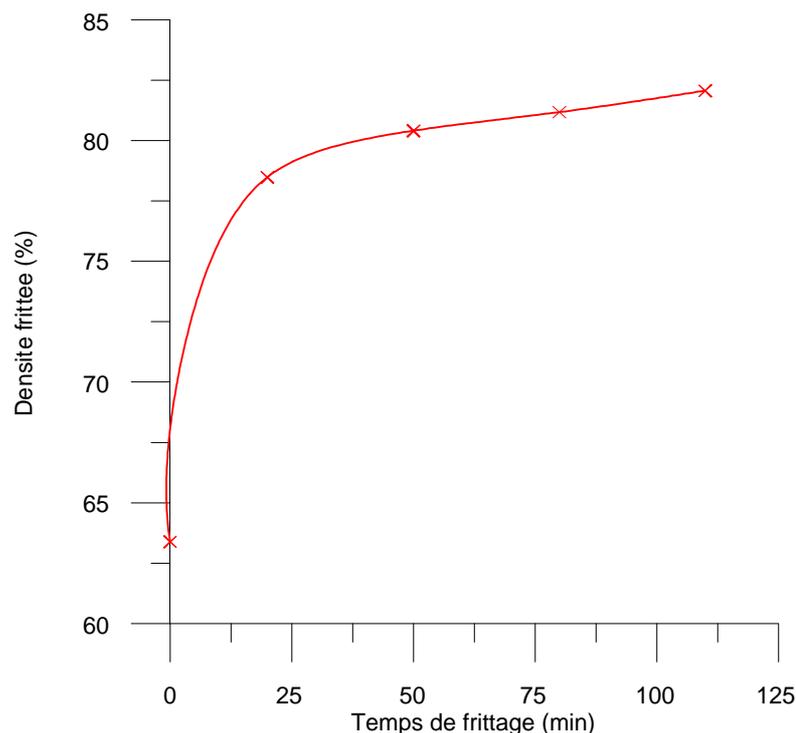


Figure 7.21 : Influence du temps de frittage sur la densité frittée à:
($T=1050^{\circ}\text{C}$, $P=5\text{ MPa}$)

On remarque bien qu'une augmentation importante du temps de frittage n'améliore pas assez la densification. Ceci est dû à notre sens aux films d'oxydes présents sur la surface des particules qui empêchent la diffusion entre elles. La vitesse de densification (qui peut être calculée à partir de la tangente de la courbe tracée sur la figure 7.21) diminue avec l'augmentation du temps de frittage. Cette décroissance est accentuée lorsque la densité est élevée. Ce changement brusque de la vitesse de densification peut être dû au fait que les mécanismes qui gouvernent et dominent la

densification jusqu'à ce que le matériau atteigne les 80% de densité sont des mécanismes qui ne sont pas principalement diffusionnels.

Les photomicrographies a, b, c, et d de la figure 7.22 montrent l'effet du temps de frittage à une température de 1050°C et une pression de 5 MPa. Ces figures correspondent respectivement aux temps de maintien de 20, 50, 80 et 110 min. De gros pores interconnectés apparaissent et tendent à diminuer en taille lorsque le temps de maintien est augmenté. Ces micrographies montrent clairement le film d'oxyde qui constitue une barrière à la diffusion. En effet, les particules gardent leur forme initiale même lorsque la porosité diminue. Par contre, la photomicrographie (d) présente des plages où la diffusion a eu lieu alors que d'autres plages restent insensibles à cause de l'oxydation, ce qui témoigne d'une destruction hétérogène du film d'oxyde entourant les particules de poudre de départ.

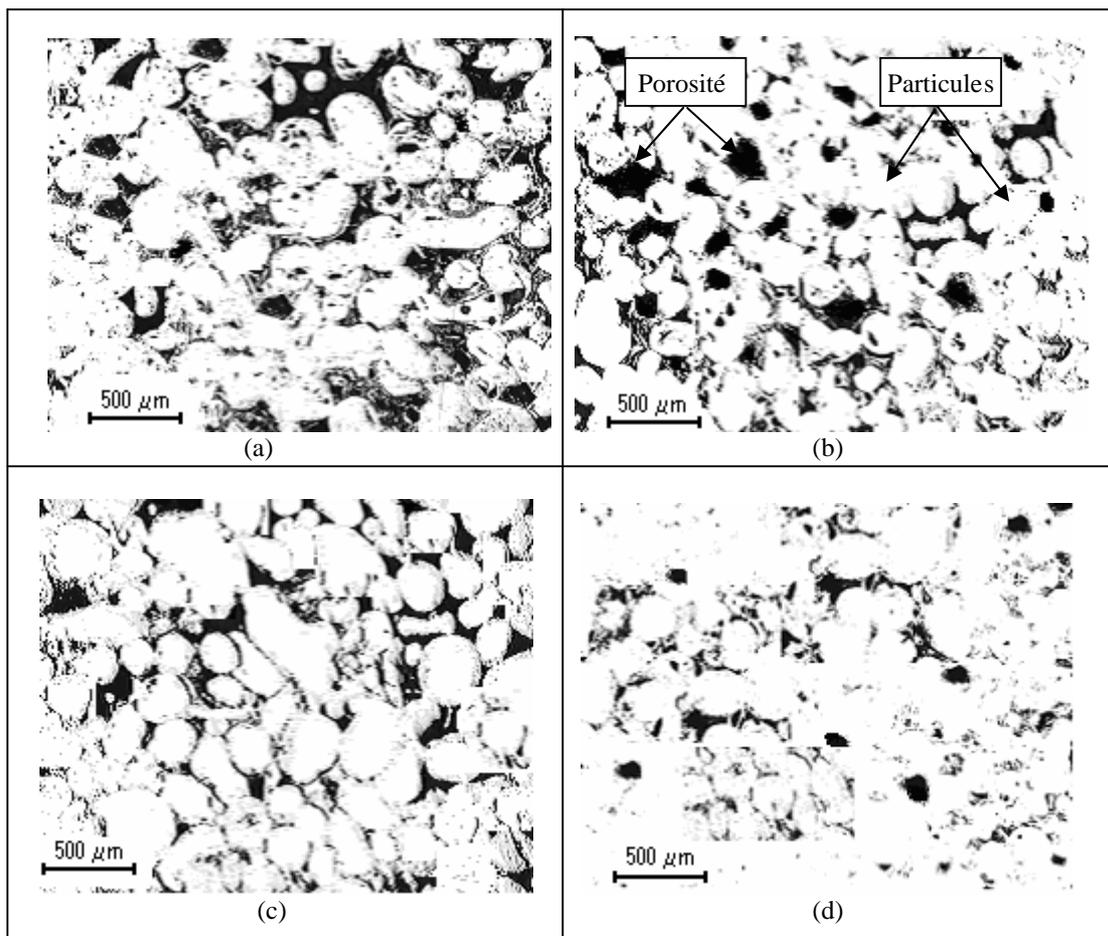


Figure 7.22 : Photomicrographies des échantillons frittés à 1050°C, et 5 MPa à différents temps de frittage : (a) 20 min, (b) 50 min, (c) 80 min, (d) 110 min.

La porosité elle aussi diminue avec l'augmentation du temps de maintien (figure 7.23). Elle est réduite à 17,28 % pendant 110 minutes de frittage à 1050°C et 5 MPa. Le changement instantané de la vitesse de densification du comprimé de poudre avec le temps peut être lié à la diminution de l'énergie de surface par la fermeture de la porosité. Il faut noter par ailleurs que ce comportement est caractéristique du stade final de frittage.

Pour améliorer la densité frittée, il faut soit augmenter la pression appliquée ou la température de frittage.

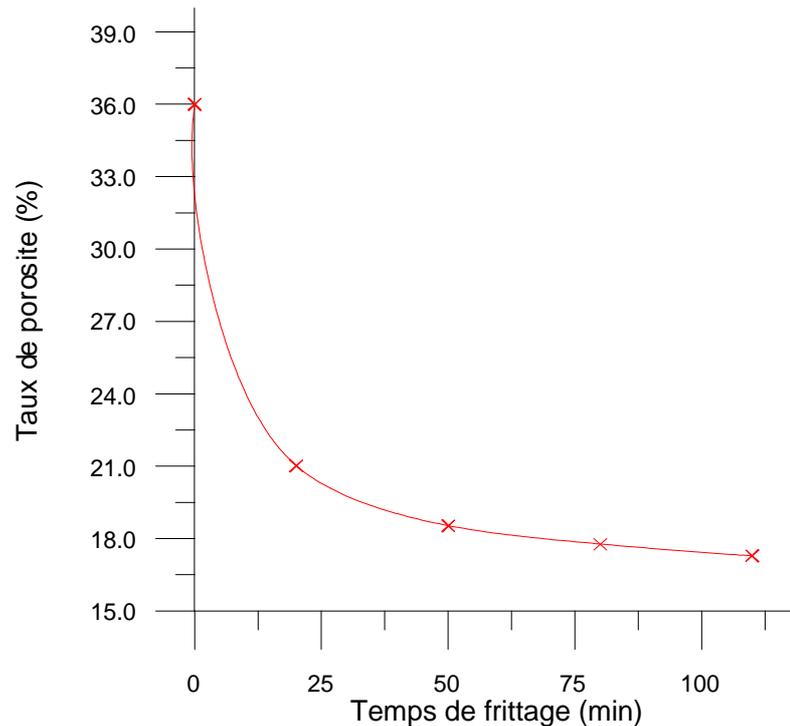


Figure 7.23 : Influence du temps de frittage sur la porosité à (T=1050°C, P=5 MPa)

VII.3.1.4. Influence de la pression appliquée

Afin d'étudier l'effet de la pression appliquée sur la densification du produit fritté, nous avons déterminé les densités en faisant varier cette pression de 0 à 20 MPa pour une température de 1050°C et un temps de frittage de 80 minutes.

L'allure générale (figure 7.24) montre que la densité frittée passe de 71.31 à 93.46% pour les pressions 0 et 20 MPa respectivement.

L'effet de la pression sur la densité frittée ne diffère pas de celui des effets de la température et du temps de frittage; plus la pression augmente, plus la densité frittée est grande. Cependant, cet effet est plus accentué dans le cas de la pression. Par exemple, en doublant la pression (de 5 à 10 MPa), on observe une augmentation de la densité de 6.8%. Nous constatons ainsi un effet très remarquable de la pression surtout si nous le comparons à l'effet du temps ou de la température. Ceci est dû au fait que :

- la densification par déformation plastique est plus grande
- la pression favorise le mécanisme de densification par fluage qui conduit à la cinétique la plus grande
- Une haute pression, provoque la cassure des films d'oxydes favorisant ainsi la diffusion.

Le taux de porosité a été aussi déterminé en fonction de la pression appliquée (figure 7.25). Les résultats montrent que la porosité diminue au fur et à mesure que l'on augmente la pression à température et temps de frittage fixes. En élevant la pression à 20 MPa, le taux de porosité est réduit à 5,6 %.

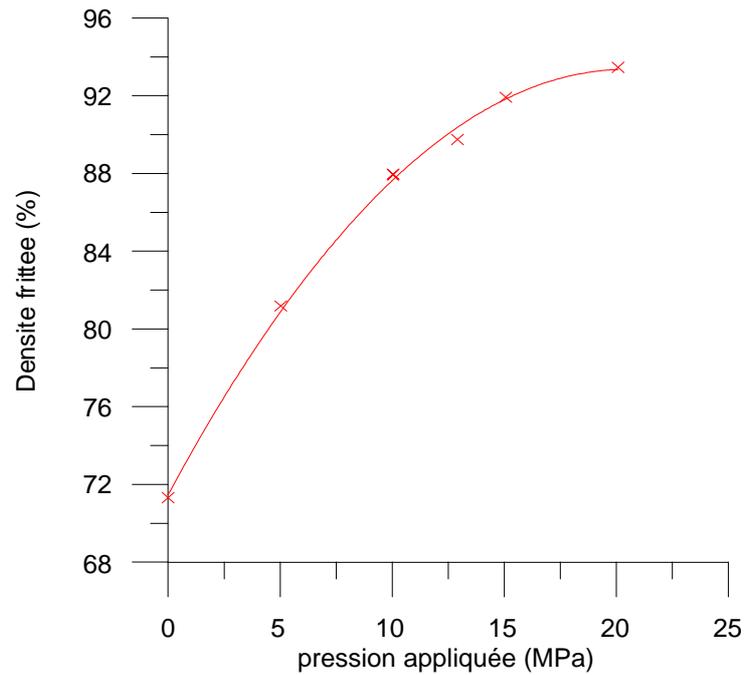


Figure 7.24 : Influence de la pression appliquée sur la densité frittée pour (T=1050°C, t=80 min.)

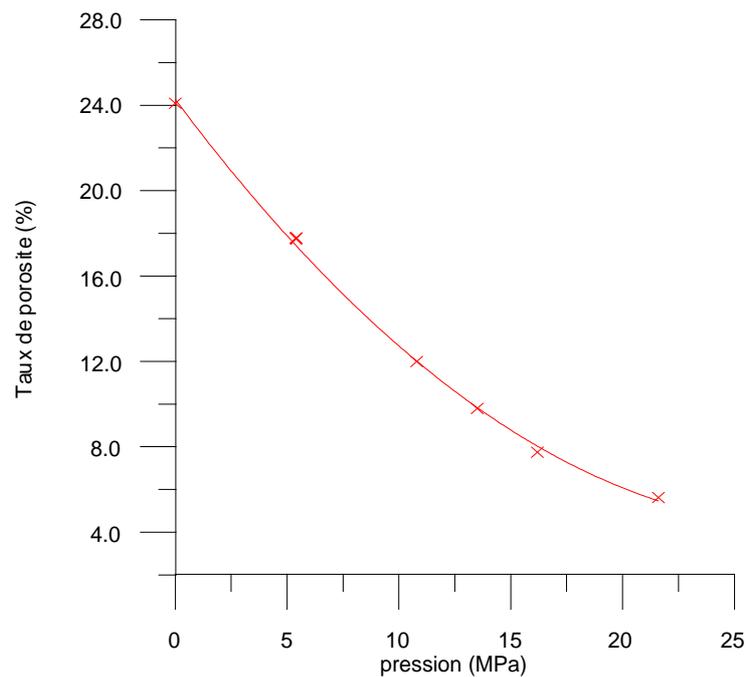


Figure 7.25 : Influence de la pression appliquée sur la porosité pour (T=1050°C, t=80 min.)

Les photomicrographies de la figure 7.26 illustrent l'influence de la pression sur la microstructure. Cette figure comprend les photomicrographies correspondant respectivement aux pressions de 0; 5; 10; 12,9; 15 et 20 MPa. A partir de toutes ces photomicrographies, nous remarquons bien l'évolution de la taille et de la forme des pores. En effet, au départ ils sont grands et interconnectés et de forme irrégulière (a). Au fur et à mesure qu'on augmente la pression, ces pores deviennent de plus en plus fins, isolés et arrondis reflétant le stade final du frittage (e) et (f).

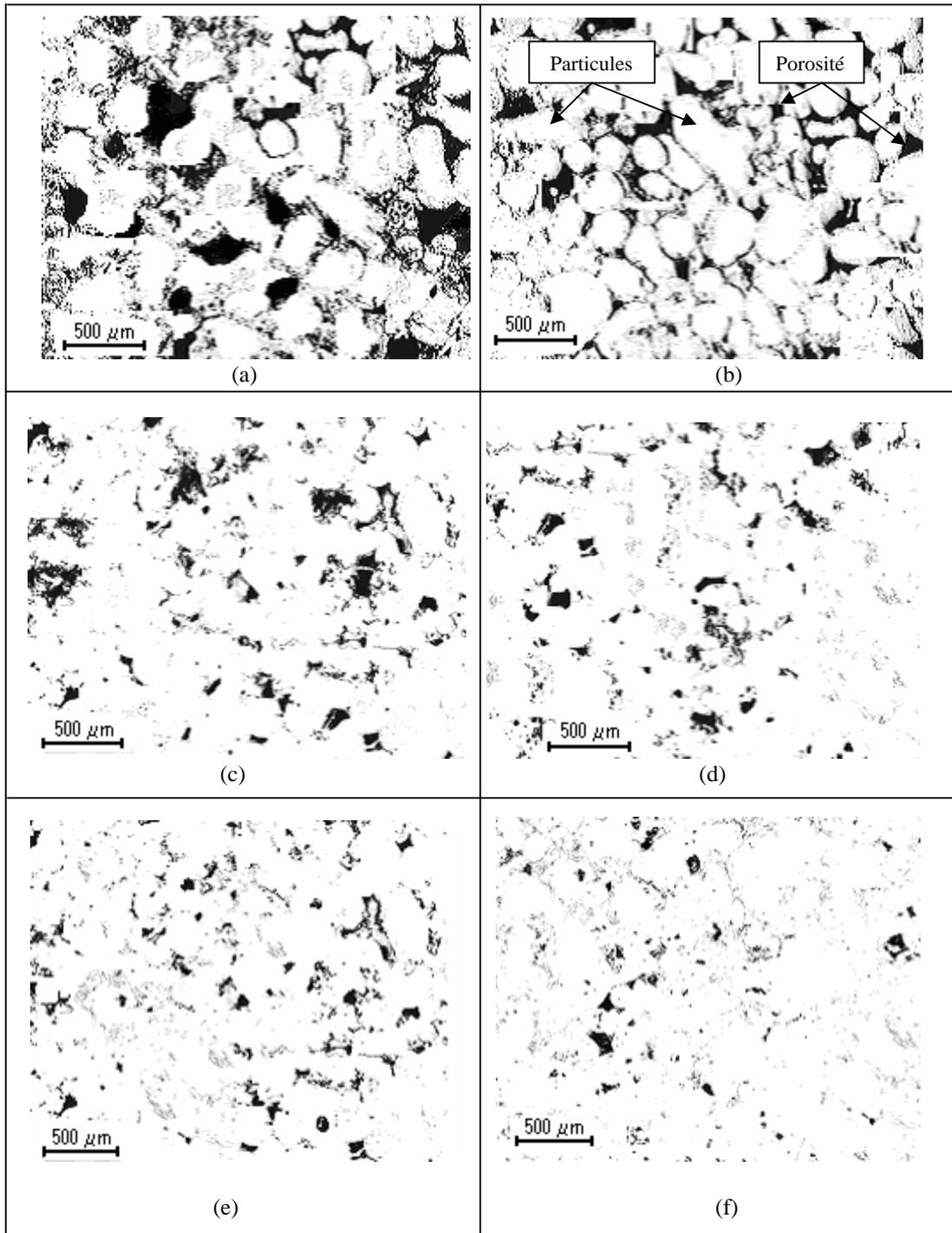


Figure 7.26: Photomicrographies des échantillons frittés à (1050°C et 80min.) sous différentes pressions (a) 0 MPa, (b) 5 MPa, (c) 10 MPa, (d) 12.9 MPa, (e) 15 MPa, (f) 20 MPa.

En général, la densification assistée par une pression est attractive car la limite élastique est basse aux hautes températures. En conséquence, la pression appliquée durant le cycle de frittage active la densification par effet d'écoulement plastique. A une température relativement élevée, avec de basses pressions, les mécanismes dominants de transport de matières sont ceux à caractères diffusionnels. Alternativement, de grandes pressions engendrent essentiellement une densification instantanée du compact par écoulement plastique.

Pour la plupart des matériaux, la limite élastique décroît avec l'augmentation de la température, favorisant ainsi une densification par écoulement plastique. Le cas extrême est celui d'une densification à 100% en utilisant une pression et une température élevées.

Aux pressions intermédiaires, la concentration de contraintes aux niveaux des contacts inter particules dépasse la limite élastique, menant à un mode de déformation mixte. Au départ, on a un écoulement plastique instantané à cause du contact ponctuel entre les particules (haute contrainte). Ensuite avec la formation des cols, la surface de contact inter particules augmente, ce qui provoque une baisse de la contrainte conduisant à un modèle diffusionnel de transport de matière appelé communément fluage. Par exemple, l'écoulement plastique dans le pressage isostatique à chaud est prévu dès que la pression effective est trois fois supérieure à la limite élastique du matériau à la température de frittage ($P_E \geq 3 \sigma_Y$) [37].

Lors du frittage sous pression, il y'a une concentration de contraintes dans la région du contact inter particules ce qui active le frittage. En effet l'augmentation de contrainte provoque une augmentation de la densité de dislocation et donc un mouvement de lacunes depuis le cou de frittage vers l'intérieur des particules, suivi d'un mouvement inverse d'atomes depuis ces particules vers le cou de frittage remplissant ainsi les pores jusqu'à leur fermeture totale.

Dans le frittage sous charge, l'accélération de la densification dépend de la pression appliquée, de la densité initiale du comprimé, de la température, et de la taille des particules. La densification est activée par l'application d'une pression extérieure qui est amplifiée par la présence des pores qui sont le siège d'une concentration de contrainte. La contrainte est le quotient d'une force sur une surface de contact. Ainsi pour un chargement fixe, la contrainte effective dépend de la taille des surfaces de contact entre particules. Quand les contacts inter- particules sont faibles, la contrainte effective au niveau de ces contacts est élevée, provoquant une densification accrue. Dans le cas contraire, on a une densification moindre.

Dans notre cas, la force appliquée est constante, par conséquent, la contrainte effective aux contacts des particules chute continuellement au cours de la densification. C'est la contrainte effective qui détermine le mécanisme et la vitesse d'activation de frittage. Celle-ci est liée à la densité relative. L'arrangement des particules à travers un certain nombre de coordination (nombre de contact qu'a une particule avec ses voisines) reflète la pression appliquée et la contrainte inter particules. Le nombre de coordination est lié à la configuration initiale du remplissage. Avec la densification, les contacts se développent et de nouveaux contacts se forment avec le rapprochement des centres des particules. Les nouveaux contacts supportent une partie de la pression appliquée et réduisent de ce fait la pression effective. De plus, les joints de grain contribuent à l'énergie de surface et le remplacement des pores par l'extension de la surface des joints de grain, réduit davantage la contrainte effective de frittage. La coordination dépend de l'état de la contrainte pendant la mise sous pression. Elle est égale à 14 contacts par particule pour le compactage uni axial à chaud [37]. Les contacts alignés avec la direction de la pression sont 2 fois plus grands par rapport aux contacts perpendiculaires. Ceci a comme conséquence une densification anisotrope.

L'application d'une pression extérieure accélère la densification. Au delà des effets simples de la pression, il y a des différences fondamentales dans les états de la contrainte pour divers types de frittage sous pression. Pour le pressage uni axial à chaud, les contraintes principales sont compressives en plus des contraintes latérales de différentes orientations comme les contraintes de cisaillement. Cette différence de l'état de contrainte à un impact important sur les changements dimensionnels, et influe sur la cinétique de densification. La contrainte de cisaillement est importante pour le réarrangement des particules et la fermeture des grands pores par déformation plastique. Aussi, la rupture des films d'oxydes sur la surface extérieure des particules, grâce aux forces de cisaillement, est un aspect important de la densification.

Des travaux récents entrepris par P. VIOT [68] ont permis pour la première fois de connaître les évolutions des contraintes radiales lors du compactage à chaud des poudres métalliques. A cet effet, un nouveau dispositif expérimental de compression oedométrique à haute température a été développé. Il a été trouvé que les contraintes axiales et radiales ne sont fonction que de la densité et

du taux de déformation. De plus, en sollicitation oedométrique, le rapport de ces contraintes radiales et axiales ne dépend que de la densité [68].

VII.3.2. Influence de la réduction des oxydes sur la densité frittée

Suite à leurs expositions à l'air et vu leur surface spécifique élevée, la majorité des poudres métalliques sont recouvertes par des couches d'oxydes. Comme les liaisons atomiques dans ces couches d'oxydes sont de nature covalente, la diffusion est freinée. Durant le frittage, ces couches peuvent être éliminées, d'une part, au chauffage lui-même et d'autre part grâce aux réactions chimiques avec les constituants de l'atmosphère. Elles peuvent être aussi détruites suite à la présence de contraintes de cisaillement.

VII.3.2.1. Influence du décapage chimique

A partir du tableau 6.19 (chapitre 6), on voit bien l'influence du décapage chimique à 1050°C, 80 min. et 5 MPa sur la densité frittée. Celle-ci passe d'une valeur de 5.9 g/cm³ (75.5%) pour la poudre oxydée volontairement (prolongement du temps de décapage chimique) à une valeur de 7.1 g/cm³ (91.1%) pour la poudre décapée chimiquement. En effet, la couche d'oxyde forme une barrière qui empêche le transport de matière et influe négativement sur les processus de diffusion.

VII.3.2.2. Influence de la pression appliquée (poudre réduite sous H₂) sur la densité frittée

Afin d'éliminer les films d'oxydes qui entourent les particules de poudre, nous avons fait subir à la poudre un traitement de réduction sous un mélange de gaz argon-hydrogène (90-10%) à une température de 580°C. Les résultats de cette réduction obtenus en utilisant un appareil d'analyse thermo-gravimétrique (TG) sont illustrés sur la figure 7.27 ci-dessous :

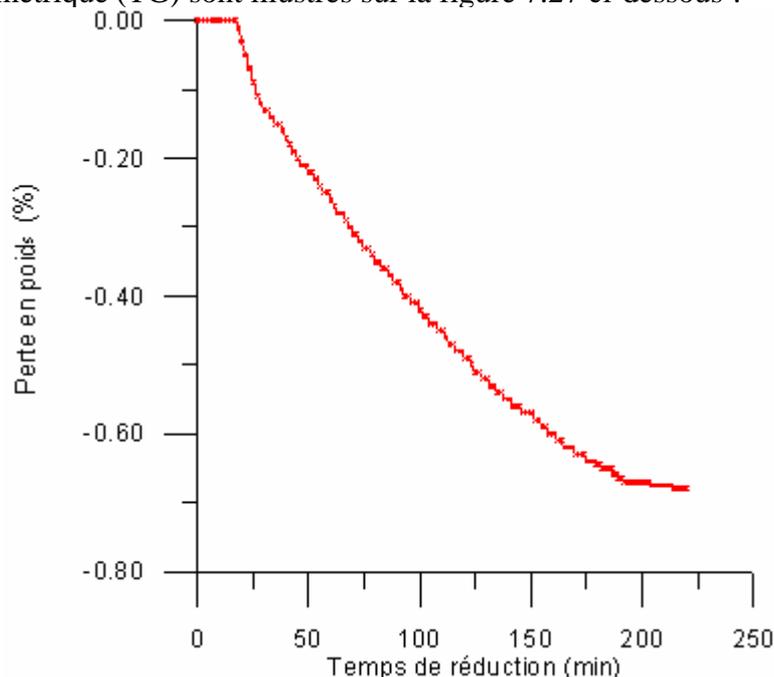


Figure 7.27 : Effet du temps de réduction sous H₂ à 580°C sur la désoxydation de la poudre d'acier étudiée

A partir de la figure 7.27, nous remarquons que la cinétique de désoxydation est rapide au départ puis elle ralentit après 200 min. Ceci est peut être dû à la réaction de l'hydrogène qui se fait facilement avec les éléments de la couche superficielle mais lentement avec les éléments des couches internes notamment si cette couche est épaisse. Selon la littérature [69], il y a apparition de plusieurs réactions à la surface des aciers au carbone qui affectent les cinétiques de frittage. A cet effet, plusieurs investigations avec l'ATD-TG couplées avec la spectrométrie de masse sur le

premier stade de frittage des aciers au carbone (en particulier Fe-1%C) sous une atmosphère d'azote ont été effectuées [69]. Elles ont montré qu'il existe trois intervalles de température dans lesquels on a formation de gaz associé à une perte de masse. Ces intervalles sont [69, 70]:

- 1- 50 - 400 °C : désorption de H₂O ou décomposition des hydroxydes
- 2- 680-750 °C : perte de N₂ et formation de CO
- 3- 900 –1100°C : Formation de CO (réduction totale des couches d'oxydes internes).

Les photomicrographies a, b et c, de la figure 7.28 montrent trois différents états de poudre d'acier frittées dans les mêmes conditions à 1050°C sous une pression de 5 MPa et un temps de frittage de 20 minutes. Elles correspondent respectivement à un état de poudre oxydée volontairement, un état de poudre brut (utilisée dans l'optimisation des différents paramètres de frittage) et un état de poudre réduite sous H₂. On constate bien à partir de ces microstructures l'apparition notable des interfaces entre particules dans la photomicrographie (a) correspondant à un état de poudre oxydée. Cependant cette interface diminue avec la photomicrographie (c) reflétant le rôle important de la réduction sous hydrogène.

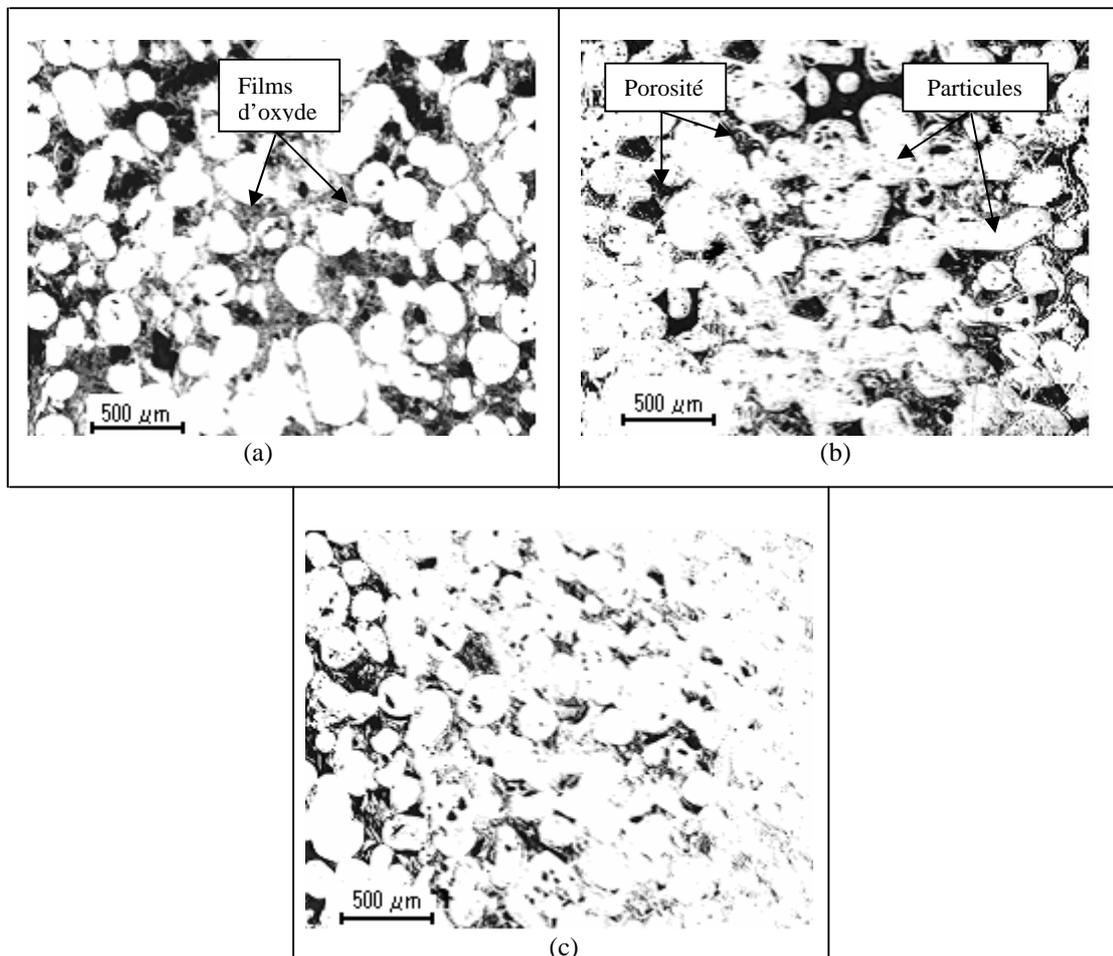


Figure 7.28: Influence de la réduction de la poudre sous H₂ sur la densité frittée à (1050°C, 5 MPa, 20 min.) : (a) poudre oxydée volontairement, (b) poudre à l'état brut, (c) poudre réduite sous H₂.

Par ailleurs, il est intéressant de savoir le comportement au frittage d'une poudre préalablement réduite sous hydrogène. La figure 7.29 met en évidence le rôle important de la pression sur la densification pendant le compactage à chaud à une température de 1050°C durant 80 minutes. La densité augmente avec l'élévation de la pression appliquée reflétant le rôle important de

l'écoulement plastique. On enregistre une diminution de la vitesse de densification lorsque la densité augmente. Ceci peut être expliqué par le fait que lorsque les ponts inter-particules se développent, la densité augmente et la contrainte effective diminue. C'est cette dernière qui détermine le mécanisme et la vitesse d'activation de frittage. Celle-ci est liée à la densité relative.

Il y a lieu de remarquer que l'effet du décapage est significatif dans l'élévation de la densité lorsque la pression est grande (gain d'environ 5%). Ceci est dû au fait que le mécanisme prépondérant dépend à la fois de la pression et de la diffusion. Et comme le décapage améliore la diffusion, on enregistre un écart dans les deux courbes de la figure 7.29 de plus en plus important en allant de 5 MPa. à 15 MPa. .

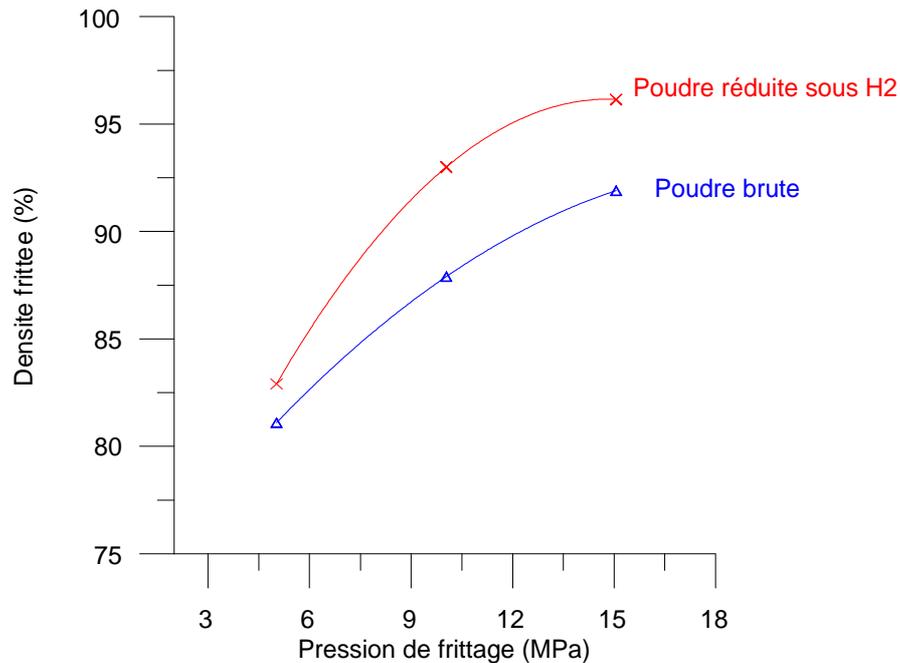


Figure 7.29: Influence de la pression appliquée sur la densité frittée (poudre à l'état brut et réduite sous H₂) à 1050°C et 80 min.

De plus, l'augmentation de la pression appliquée accélère d'une façon significative le phénomène de densification par recristallisation. En effet l'action de la pression sur les particules de poudre provoque une déformation plastique de celle-ci. Cette déformation qui se produit principalement par cisaillement, provoque un écrouissage des particules. Cet écrouissage s'exprime en terme de frittage par une énergie emmagasinée dans les défauts créés dans les particules de poudre. Celle-ci devient une force motrice additionnelle qui s'ajoutera aux autres forces motrices de frittage. La libération de cette énergie provoque la recristallisation (formation de nouveaux petits grains entre les particules déformées). Cela permet également aux dislocations de sauter d'un grain à un autre et à travers les joints inter-particules et par conséquent à véhiculer de la matière (atomes), ce qui provoque une densification accrue et continue du comprimé de poudre.

Finalement, nous pouvons dire que la tendance d'un matériau à acquérir une énergie minimale à travers la réduction de la surface totale des particules de poudre couplée avec l'écrouissage de celle-ci constitue la principale force motrice derrière le phénomène de consolidation des matériaux en poudre.

VII.3.3. Influence des paramètres de frittage sur la taille moyenne des grains

Dans une étude microstructurale, la taille moyenne des grains est le facteur le plus communément mesuré. Pour savoir l'effet des différents paramètres du procédé sur la taille moyenne des grains, nous avons estimé la taille moyenne de ceux-ci sur des échantillons déjà élaborés, en utilisant un programme informatique (logiciel) semi automatique qui a été conçu et

élaboré pour cette étude. Ce dernier est basé sur la méthode d'interception linéaire selon la norme ASTM E112 [54].

La détermination de la taille moyenne des grains est conditionnée par la connaissance du taux de la phase d'intérêt. Dans ce but, on a d'abord commencé par estimer le taux de la ferrite sur la base de plus d'une dizaine de plages prises au hasard pour chaque échantillon. Par la suite, on a effectué sur ces plages des mesures en utilisant le logiciel d'intercepte linéaire élaboré. Le résultat final est une moyenne des différentes mesures.

VII.3.3.1. Influence de la température de frittage

La température influe sur la mobilité des atomes et active ainsi le mouvement des lacunes, des dislocations et des joints de grains. Comme le montre la courbe de la figure 7.30, la taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation de la température comme résultat direct de la diffusion. L'élévation de la température de 950 à 1100°C provoque une augmentation significative de la taille des grains. Elle passe de 17 à 42 μm environ.

On remarque bien, à partir des résultats précédents que l'influence d'une petite variation de la température sur la taille des grains est visible. Ceci est dû au fait que la diffusion est un phénomène thermiquement activé. Les joints de grains se séparent des pores car ceux-ci sont plus lents à se mouvoir que les joints de grains.

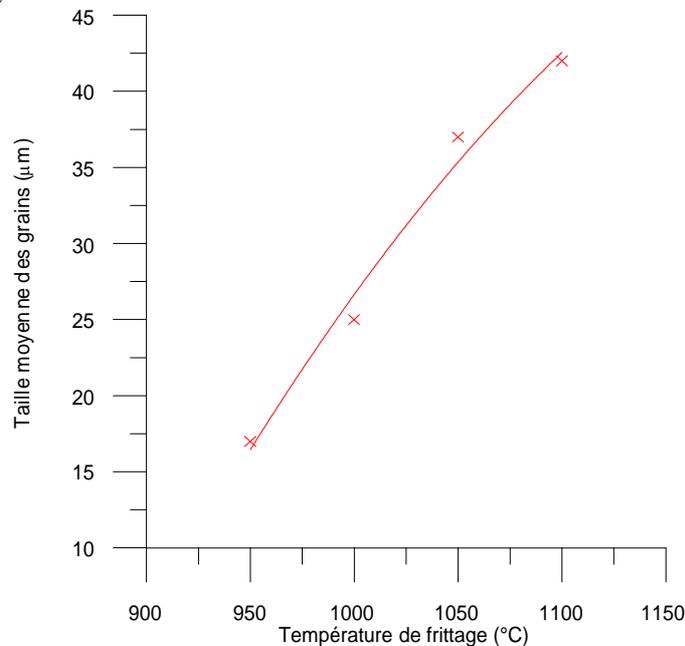


Figure 7.30: Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de la température de frittage pour (5 MPa et 80 min.)

Ces différentes constatations peuvent être confirmées en regardant les microstructures de la figure 7.31. Celle-ci montre l'évolution structurale en fonction de la température des échantillons frittés sous une pression de 5 MPa et un temps de frittage de 80 min. Les photomicrographies a, b, c et d de la figure 7.31 correspondent respectivement aux échantillons frittés aux températures de: 950, 1000, 1050 et 1100°C. Le phénomène de grossissement des grains, apparaît au fur et à mesure qu'on élève la température. Ce phénomène est accéléré plus particulièrement à 1100°C où l'on voit bien le phénomène de coalescence (figure 7.31 d).

La vitesse du grossissement du grain dépend de la mobilité du joint de grain et de la force qui s'exerce sur ce joint. La force sur le joint de grain est déterminée par le rayon de courbure, l'énergie du joint de grain et la taille du grain.

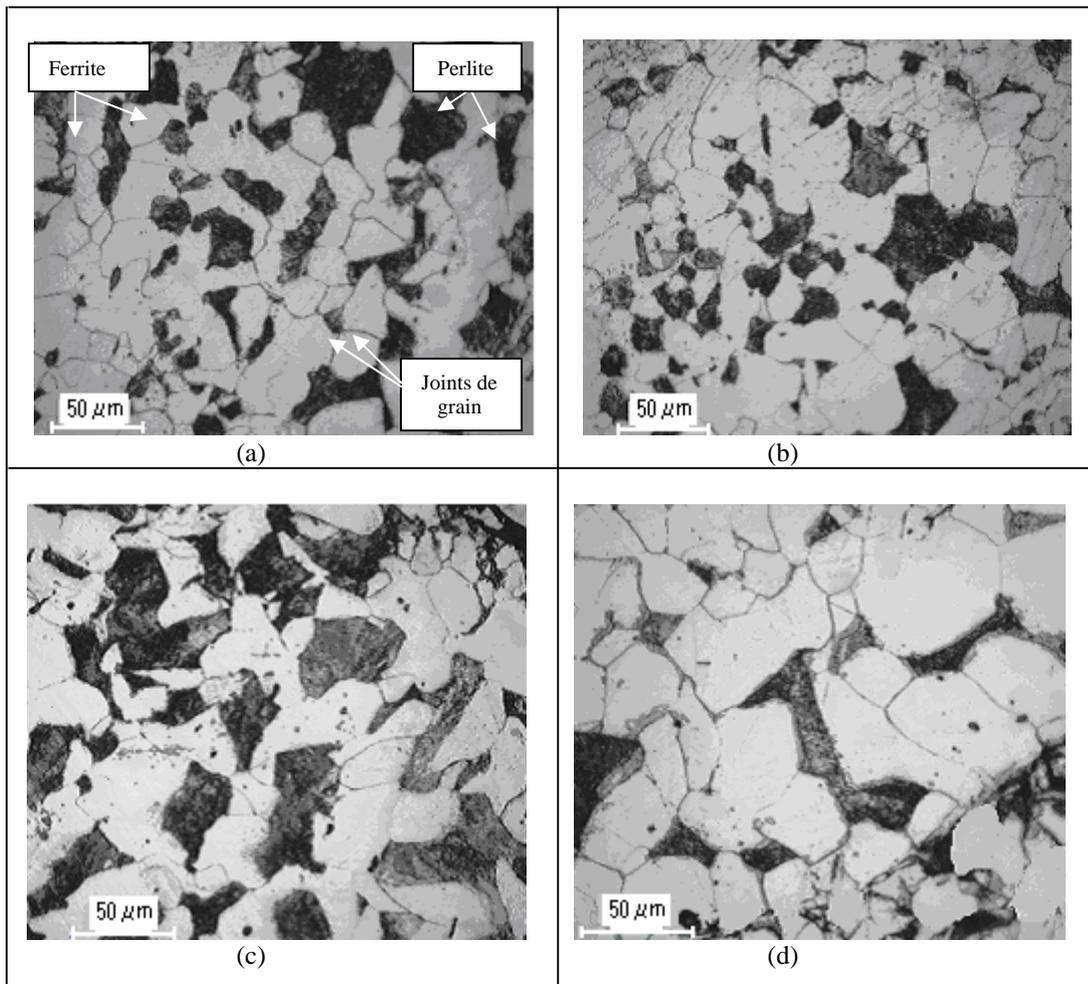


Figure 7.31: Photomicrographies montrant l'évolution de la taille des grains avec la température de frittage pour (5 MPa et 80 min.)

Durant le processus de densification, la cinétique de croissance des grains est très sensible à la température et à la pression appliquée. Ceci est confirmé par certains chercheurs [71,72] qui ont rapporté l'équation de la vitesse de croissance des grains, comme proposé par M. ABOUAF et al. Dans le cas d'une pression isostatique à chaud, la loi de croissance des grains est donnée par l'équation (7.5) ci-dessous [72]. Celle-ci est exprimée par un terme (\dot{G}_{pf}) lié au potentiel de frittage et un autre terme lié à la déformation sous la pression appliquée.

$$\dot{G} = \dot{G}_{pf} + K_3 P \cdot \exp(-K_2 \cdot t) \ln(1/D_i) \quad (7.5)$$

ou :

- K_2 et K_3 : des paramètres dépendant du matériau
- t : temps du traitement
- P : pression appliquée
- D_i : densité relative initiale

La vitesse de croissance des grains suite à un chargement extérieure, est donnée sous différentes formes [71]. Quant au frittage conventionnel, l'effet de la charge donnée dans la formule (7.5) sur la croissance du grain peut être négligé en l'absence d'un gradient thermique [72].

En comparant le frittage avec et sans charge extérieure, certains chercheurs [72] ont proposé une formule pour la vitesse de croissance des grains lors du frittage sans charge. Celle-ci est de la forme suivante : [72]

$$\dot{G} = \frac{K}{G^m} \quad (7.6)$$

où :

G : la taille du grain initial

m : constante lié au matériau

K : paramètre dépendant de la température (déterminée à partir de l'expérience)

VII.3.3.2. Influence du temps de frittage

Cette influence est montrée sur la figure 7.32. Les résultats obtenus montrent que la taille des grains augmente au fur et à mesure que l'on augmente le temps de frittage. Comme prévu, du fait que le grossissement du grain dépend de la diffusion; plus le temps est élevé, plus la taille des grains est élevée. L'augmentation de la taille moyenne des grains est due au mouvement des joints de grains. Ce mouvement est régi à son tour aux phénomènes diffusionnels qui sont gouvernés par un mouvement atomique. Une élévation du temps de frittage jusqu'à 110 minutes, a permis un grossissement du grain jusqu'à une valeur d'environ 38 μm .

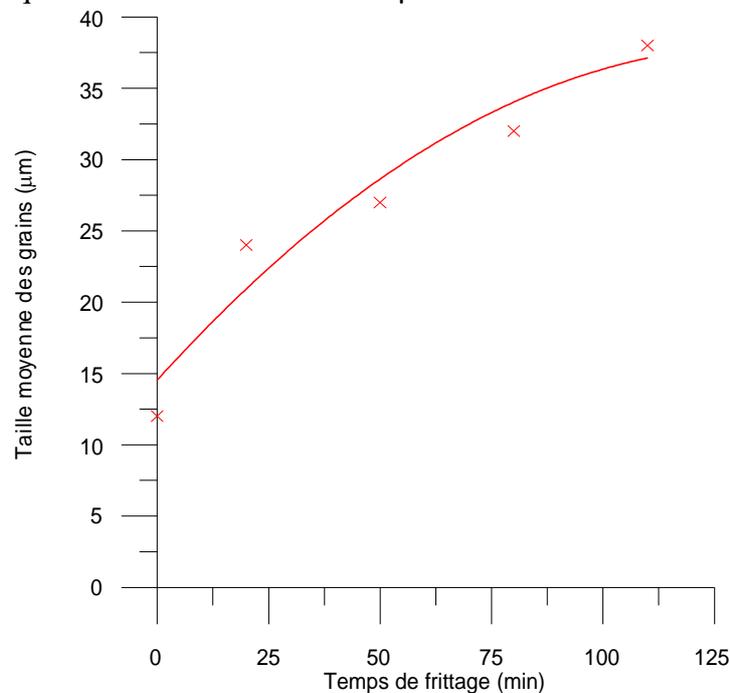


Figure 7.32: Evolution de la taille moyenne des grains en fonction du temps de frittage pour (1050°C et 5 MPa)

En comparant les états structuraux des comprimés à différents temps de frittage, on peut comprendre l'évolution de la microstructure lors de ce frittage. Ceci est illustré sur les photomicrographies de la figure 7.33. Elles mettent en évidence l'évolution de la taille des grains en fonction des différents temps de maintien à une température et une pression de frittage fixes. Les photomicrographies a, b, c, d correspondent respectivement aux temps de frittage de 20, 50, 80 et de 110 minutes.

Au départ, la présence d'une porosité importante constitue une barrière contre la migration des joints de grains. Cependant, avec l'avancement de la densification, la mobilité plus lente des pores par rapport aux joints des grains suite à une diminution de la force de liaison, engendre une rupture (séparation entre le pore et le joint de grain). Ainsi, le mouvement des joints de grains

devenu libre, va favoriser la coalescence des grains. Les gros grains croissent au détriment des plus petits et ce pour diminuer l'énergie totale d'interface.

La vitesse du grossissement du grain dépend de la mobilité du joint de grain et de la force qui s'exerce sur ce joint. Celle-ci est déterminée par le rayon de courbure, l'énergie du joint de grain et la taille de ce grain.

Selon la littérature [72], il a été prouvé expérimentalement que la croissance du grain dans le cas du frittage sous pression des métaux à une seule phase, suit une loi de la forme:

$$G=K_0.t^n.exp(-Q/RT) \quad (7.7)$$

Où :

G : est la taille moyenne des grains

t : le temps de maintien

T : la température de maintien

K_0 et n : des constantes

Q : l'énergie d'activation

R : la constante des gaz parfaits

(n) est beaucoup plus petit que 0.5; et s'approche de 0.5 dans le cas des métaux très purs ou à haute température.

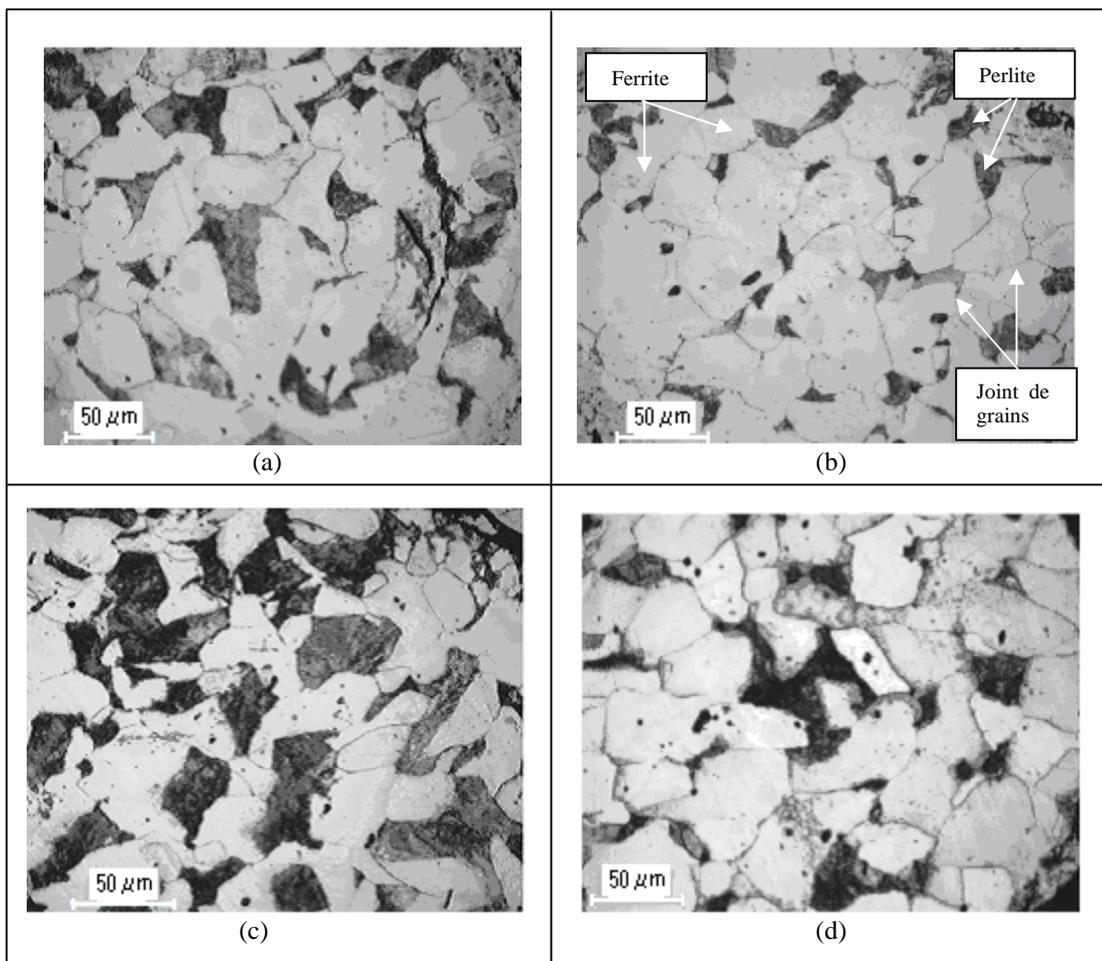


Figure 7.33: Photomicrographies montrant l'évolution de la taille des grains avec le temps de frittage pour (1050°C et 5 MPa)

VII.3.3.3. Influence de la pression appliquée

La figure 7.34 montre l'évolution de la taille moyenne des grains en fonction de la pression appliquée à une température de 1050°C et un temps de frittage de 80 min. Celle-ci varie de 0 à 20 MPa. La taille moyenne des grains passe de 26 à 47 μm dans l'intervalle de pression indiqué, et ce en accord avec la formule 7.5.

Au départ, dans le comprimé obtenu après un frittage à 1050°C pendant 80 minutes sans application d'une pression (0 MPa), on enregistre une taille de grain de 26 μm . Dans ces conditions, il y a peu de séparation des joints de grains avec les pores. Cela implique une motion faible des joints de grains car ceux-ci sont ligotés par les pores dont le mouvement est très faible. Cependant, tant que les pores sont liés aux joints de grains, ceux-ci (les joints) vont continuer à les alimenter en matière (atomes) jusqu'à leur fermeture totale libérant ainsi les joints pour migrer d'avantage en provoquant un grossissement important de la structure.

En augmentant la pression de frittage, le phénomène de densification par recristallisation est accéléré d'une façon significative.

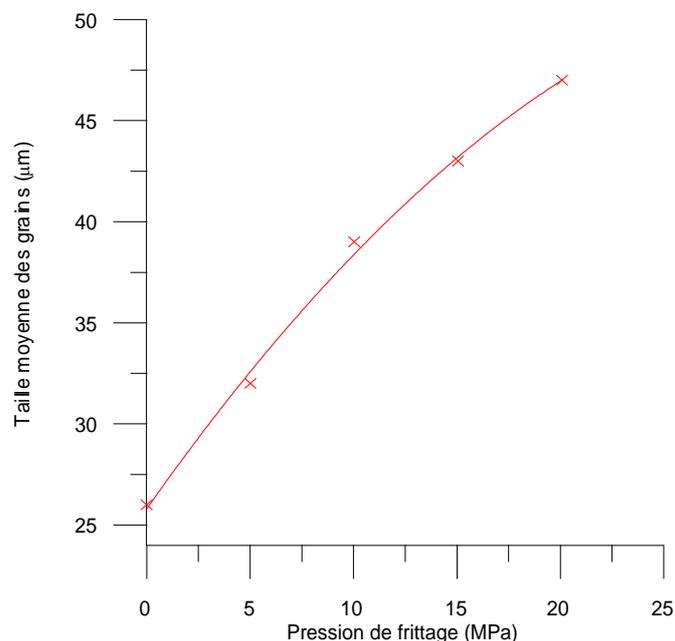


Figure 7.34: Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de la pression appliquée pour (1050°C et 80 min.)

L'effet de la pression sur le grossissement du grain est visible comme on le constate à partir de la figure 7.35. En effet, pour une température et un temps constants (1050°C et 80 min.), une élévation de la pression (de 0 à 20 MPa) fait augmenter la taille des grains de 26 à 47 μm . Ainsi, une augmentation de la pression provoque un écrouissage supplémentaire de la poudre. On assiste durant le maintien à la température de frittage à une libération de l'énergie emmagasinée par la déformation, ce qui provoque ainsi la recristallisation, donc la densification de la poudre grâce à un mouvement massif d'atomes à travers la formation, le mouvement et les sauts des dislocations dans les plans atomiques.

Finalement, nous pouvons dire que l'augmentation de la pression de compactage élimine un plus grand nombre de pores par effondrement des ponts inter-particules, ce qui facilite le mouvement des joints de grains.

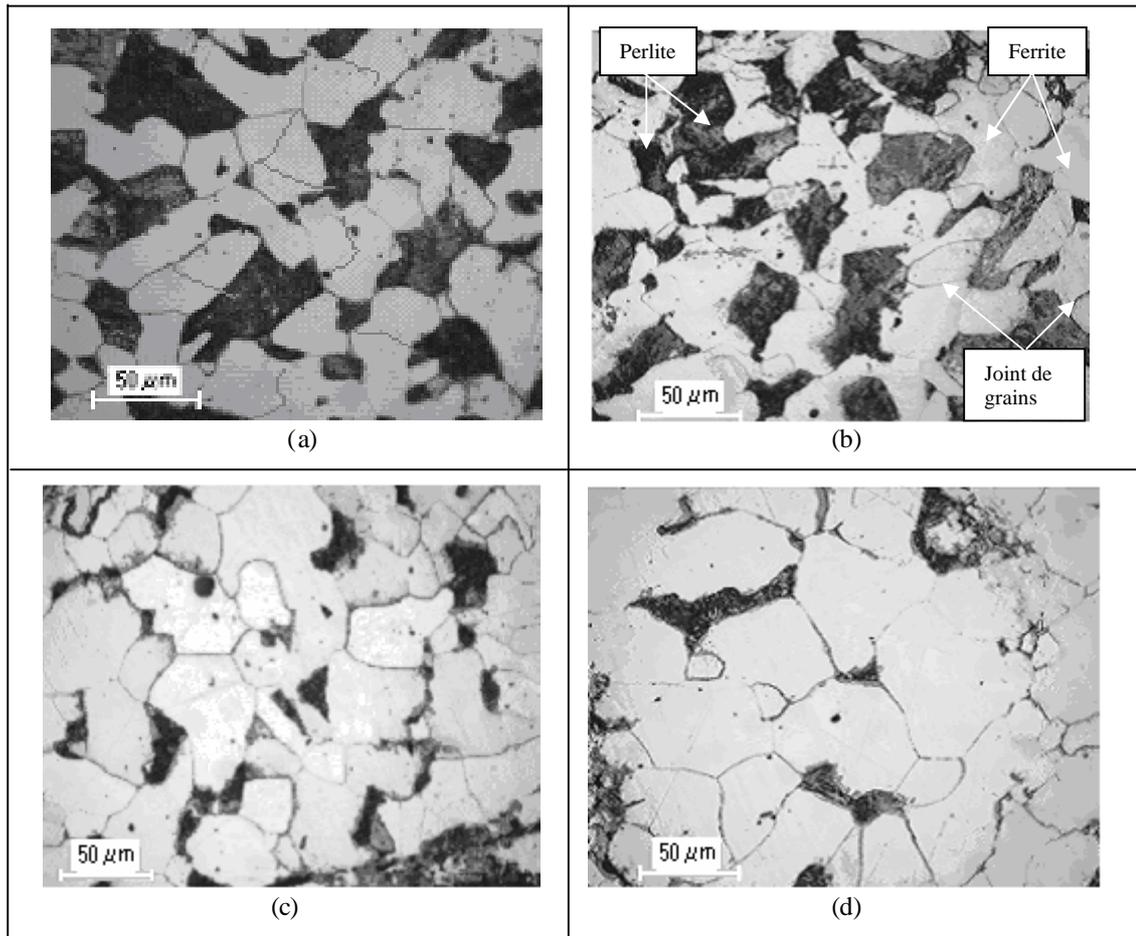


Figure 7.35: Photomicrographies montrant l'évolution de la taille des grains avec la pression appliquée pour (1050°C et 80 min.)

VII.3.4. Mécanismes de transport de matière

Selon les conditions de frittage, les différents mécanismes du transport de matières peuvent intervenir individuellement ou simultanément, mais il y a toujours un mécanisme qui prédomine sur les autres.

Plusieurs références bibliographiques [67, 73, 74] ont rapporté des modèles théoriques qui ont été développés pour la densification à chaud des poudres métalliques, et ce en accord avec l'expérimentation. Parmi ces modèles on trouve : le modèle d'Abouaf et al. Ainsi que le modèle de McMeeking et al.

Bien qu'il y ait beaucoup d'approches pour modéliser la densification à chaud d'une poudre [18, 73, 75, 76, 77, 78], les modèles de M.F. ASHBY [79, 80], récapitulés par A.S. HELLE [81] constituent la meilleure approche mathématique qui peut être utilisée pour identifier le mécanisme de densification prédominant. Ces modèles sont en accord avec les données expérimentales. En outre, alors que cette approche était formulée à l'origine pour le pressage isostatique à chaud des poudres à particules sphériques monomodales, il a été trouvé par la suite qu'il existe peu de déviation en ce qui concerne le pressage uni-axial à chaud des poudre [82].

Malgré que les poudres utilisées dans ce travail de recherche ne sont pas totalement sphériques, les expressions développées par A.S. HELLE et al [81] sont toujours valables, et nous fournissent les dépendances principales de la vitesse de densification avec : la densité relative, la pression appliquée et la température. En conséquence, ils permettent l'identification du mécanisme de densification prédominant. Le mécanisme prédominant de transport de matière est défini comme étant celui dont la vitesse de densification est la plus grande.

Sachant que la coordination est croissante entre les particules de poudre en contact pendant la densification, la pression effective entre ces particules de poudre donnée par A.S. HELLE et al. [81] et rapporté par d'autres chercheurs [83,84] s'écrit comme suit :

$$P_{eff} = B \cdot \frac{(1-D_0)}{D^2 \cdot (D-D_0)} \cdot P_{app} \quad (7.8)$$

où :

P_{app} est la pression externe appliquée.

D_0 est la densité relative initiale.

B est une constante géométrique (environ 1.1 dans le cas du compactage uni-axial à chaud et 1 pour le compactage isostatique à chaud [82, 84])

Selon l'importance de la pression effective P_{eff} et de la température d'essai, différents mécanismes de densification peuvent opérer, en l'occurrence : le transport diffusionnel, le fluage diffusionnel, le fluage selon une loi de puissance...etc.

Pour chacun de ces mécanismes, A.S. HELLE et al [81] ont développé des expressions (équations) approximatives de la vitesse de densification.

Les anciennes théories du frittage sous charge se sont basées sur l'écoulement newtonien visqueux, comme dans un liquide. Dans cette optique, la pression capillaire ($2\gamma_s/\rho$) a été remplacé par la pression appliquée P_e . Ce modèle convient pour les matériaux newtoniens visqueux tels que la silice fondue, mais il ne décrit pas correctement le pressage à chaud des métaux ou des céramiques.

F.B. SWINKELS et al. [80] ont rapporté que certains chercheurs ayant travaillé sur le pressage à chaud de plusieurs matériaux en l'occurrence : le cuivre, le fer, l'aluminium, le thorium, le zirconium, l'argent, le magnésium et le béryllium, n'ont pas trouvé une relation linéaire entre la vitesse de densification et la pression appliquée. Ces chercheurs ont observé par contre une relation en puissance qui est proportionnelle à P^n avec n supérieur à 1. Un comportement similaire a été observé pour le plomb [80].

D'après certains travaux récents effectués par C.A SCHUT et al. [83, 84] et M.C. SONG et al. [67], dont les conditions de frittage sont proches de celles utilisées dans le présent travail (températures entre $0.52T_f$ et $0.72 T_f$), la densification est dominée par le mécanisme de fluage selon une loi en puissance [82, 83, 84] dont l'expression est donnée comme suit :

$$\dot{\varepsilon} = K \cdot \sigma^n \quad (7.9)$$

Où : $\dot{\varepsilon}$ est la vitesse de fluage

K est une constante dépendant de la température

σ est la contrainte uni-axiale appliquée.

n est l'exposant de la contrainte de fluage.

L'équation précédente, une fois généralisée à trois dimensions et appliquée à deux particules nous donne la vitesse de densification [81, 83, 84] comme suit :

$$\dot{D} = 3,06 \cdot (D^2 \cdot D_0)^{1/3} \cdot \left(\frac{D-D_0}{1-D_0}\right)^{1/2} \cdot K \cdot \left(\frac{P_{eff}}{3}\right)^n \quad (7.10)$$

K.T. KIM et Y.C. JEON [74], ayant fritté avec et sans charge extérieure à 1125°C une poudre grossière d'acier inoxydable 316L ($115 \mu\text{m}$), ont remarqué qu'il n'y a pas de densification dans le deuxième cas. Ceci a été confirmé en regardant la carte de frittage de M.F. ASHBY du

pressage isostatique à chaud du même matériau où il a été trouvé que c'est le mécanisme de fluage selon une loi de puissance qui est prédominant.

Comme illustré dans la figure 7.36, plusieurs chemins de transport de matière contribuent à l'élimination de la porosité dans les solides cristallins. La densification contrôlée par fluage peut être séparée en deux stades. Un stade initial de croissance des contacts et un stade final d'élimination de la porosité. Sous l'effet d'une contrainte, le fluage diffusionnel est dominant dans l'élimination finale des pores [37]. La figure 7.36 ci-dessous montre les chemins possibles de transport de matière pendant le frittage.

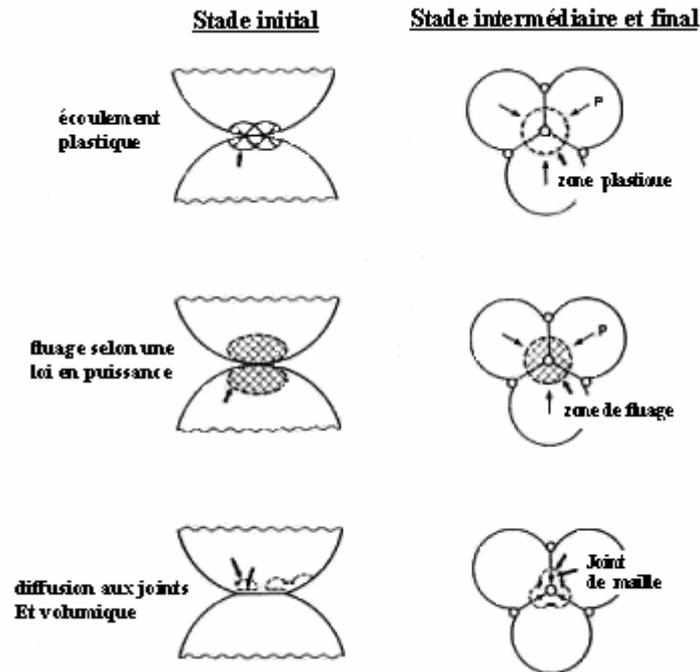


Figure 7.36: Les différents chemins de diffusion durant le frittage [37]

L'écoulement plastique se produit initialement quand la contrainte effective excède la limite élastique à la température du frittage. Cependant cette étape est transitoire à cause de l'augmentation de la surface de contact entre les particules au cours du frittage ce qui conduit à une diminution de la contrainte effective à une valeur près de la limite élastique.

Aux basses contraintes, l'écoulement diffusionnel se fait le long des joints de grain ou par les combines de maille avec la contrainte pour donner une densification dans un processus de fluage. Un fluage contrôlé par la diffusion en volume est appelé : fluage de Nabarro-Herring. Il se produit quand l'écoulement des lacunes est engendré par le gradient de contrainte entre les joints de grain en tension et ceux en compression. La cinétique de densification augmente avec la contrainte de fluage. La diffusivité est extrêmement sensible à la température. En conséquence, la vitesse de fluage change rapidement avec la température, en devenant un facteur important dans le frittage.

Un procédé alternatif implique la diffusion le long des joints de grains, appelé : fluage de Coble. Dans ce cas, le retrait dépend du déplacement d'atomes à travers les joints de grains vers le cou.

La densification par déformation plastique intervient au début du frittage lors du stade initial quand les contacts inter-particules sont ponctuels. La concentration élevée de dislocations dans ce stade, contribue à un taux de frittage élevé initialement. Au début du frittage de la poudre étudiée, l'apport thermique libère l'énergie déposée lors de la déformation plastique, provoquant la recristallisation ; d'où la création de nouveaux joints de grains qui apportent leurs contributions au

frittage. Le réarrangement des grains déformés en un assemblage de grains entièrement nouveaux, s'accompagne d'une diminution considérable du nombre de dislocations. Ces dislocations sont alors absorbées par les joints des nouveaux grains. Le mouvement des dislocations provoque ainsi l'écoulement plastique. Dans ce stade, l'écoulement plastique est donc le mécanisme de transport de matière prédominant.

Une fois que les joints de grains sont établis, la diffusion inter granulaire entre en action. La présence d'un joint de grain constitue un nouveau piège pour absorber les lacunes. En effet, celles-ci peuvent migrer vers la portion du joint qui se trouve proche du col. Ceci provoque donc l'élargissement des cous et la tendance progressive des pores vers des formes plus arrondies.

Dans un stade plus avancé du frittage, les pores situés sur les joints de grains disparaissent plus rapidement que les pores isolés et la diffusion par les joints de grains devient moins importante pour laisser place à la diffusion en volume. Le stade final commence quand les pores deviennent sphériques et isolés à l'intérieur des grains. Ce dernier est un processus lent où les pores se rétrécissent par un mécanisme de transport de matière à travers les mailles. Durant ce stade, la porosité est éliminée par un mécanisme dans lequel le pore doit diffuser des lacunes vers les joints de grains qui constituent des puits pour les lacunes. Pour continuer à rétrécir, celui-ci reçoit des atomes venant dans le sens inverse. Le pore se remplit ainsi lentement en matière jusqu'à sa fermeture totale. Avec un temps de chauffage prolongé, tous les pores disparaissent.

Cependant, à basse pression, les principaux mécanismes de transport de matière sont généralement des mécanismes de diffusion (diffusion inter-particules, diffusion en volume, diffusion inter-granulaire, ... etc). Ce phénomène est montré par plusieurs travaux dans le domaine du frittage à basse pression [80].

VII.3.5. Comparaison entre les modèles théoriques et l'expérimentation lors du compactage à chaud

Depuis les années cinquante, les scientifiques ont cherché à modéliser le frittage en tentant de définir des lois analytiques décrivant la cinétique de densification tant à l'échelle du grain qu'à l'échelle macroscopique. Avec le développement des outils informatiques, les simulations numériques ont donné un nouvel essor à la modélisation [85].

H.S. KIM et D.N. LEE [86] ont récemment proposé un modèle de densification par pression isostatique à chaud (HIP). Ce modèle est basé sur une densification par écoulement plastique dans un intervalle du mécanisme de fluage selon une loi de puissance. Les résultats simulés sont tout à fait en accord avec les données expérimentales [74] dans le procédé HIP. La seule différence réside dans le stade initial sous une basse pression, où la densité calculée est inférieure aux valeurs expérimentales.

Il s'avère que le modèle cité a ignoré les autres mécanismes de densification à savoir : le fluage de diffusion en volume, le fluage de diffusion aux joints de grains et la diffusion à partir des joints inter-particules. Les auteurs sus cités ont également constaté que même si le fluage selon une loi de puissance est le mécanisme dominant de densification de l'acier inoxydable 316L dans leur condition expérimentale selon la carte de frittage de M.F. ASHBY [81], cela ne signifie pas que les autres mécanismes de transport ne sont pas opératoires. C'est pour cela que lors du frittage, il ne faut pas tenir compte du seul mécanisme de densification prédominant, mais également des autres mécanismes qui doivent être considérés dans le calcul du taux de densification des comprimés de poudre. En outre, il y a d'autres effets non linéaires ignorés dans la modélisation par le procédé HIP.

Une comparaison des données de densités expérimentales avec celles obtenues par calcul du compactage isostatique à chaud d'un comprimé de poudre d'acier, a été effectuée par H.S. KIM [87]. Deux pressions (50 et 100 MPa) ont été utilisées avec une température de frittage de 1125 °C comme le montre la figure 7.37.

Le résultat de calcul a été obtenu en se basant d'abord sur un seul mécanisme de fluage selon une loi de puissance puis sur une combinaison des mécanismes de fluage selon une loi de puissance et de diffusions. Il a été trouvé que les mécanismes de diffusion contribuent à peine à la densification de l'acier inoxydable 316L dans le cas du procédé HIP à 1125 °C sous une pression de 50 MPa.

Par conséquent, il est également probable que sous une pression de 100 MPa à la même température, les mécanismes de diffusion ne contribuent pas à la densification. Ceci peut être expliqué par le fait que la contribution au frittage par le fluage selon une loi de puissance, est beaucoup plus importante aux pressions élevées pendant que l'écoulement diffusionnel est faible aux mêmes conditions.

La contribution à chaque élévation de densité par les différents mécanismes de densification est comparée dans la figure 7.37. Il a été constaté que les augmentations de densité dues aux mécanismes de diffusion diminuent avec l'augmentation de la pression appliquée. La contribution à la densification de la diffusion aux joints de grain, qui est plus élevée que celle de la diffusion volumique, est attribuée à la taille fine du grain de poudre (1 μm).

K.T. KIM et Y.C. JEON [72] ont comparé la variation de la densité relative d'un comprimé de poudre d'un acier à outils obtenu expérimentalement avec celles calculées par éléments finis dans le cas du compactage isostatique à chaud (figure 7.38). Deux pressions ont été utilisées (30 et 50 MPa) et les calculs sont basés sur deux modèles proposés par M. ABOUAF et R.M. McMEEKING. Les résultats obtenus expérimentalement sont en bon accord avec les modèles théoriques notamment pour 50 MPa.

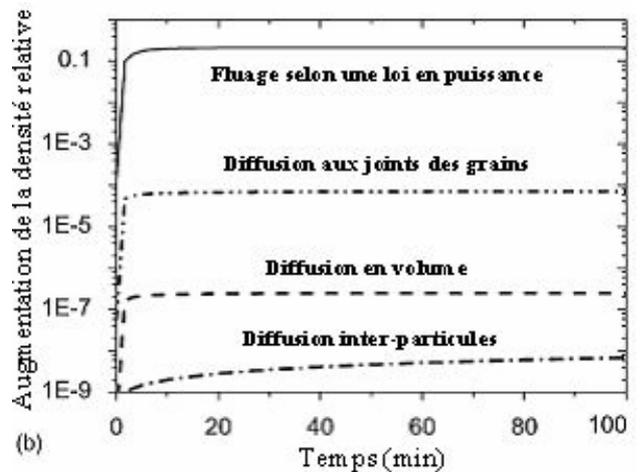
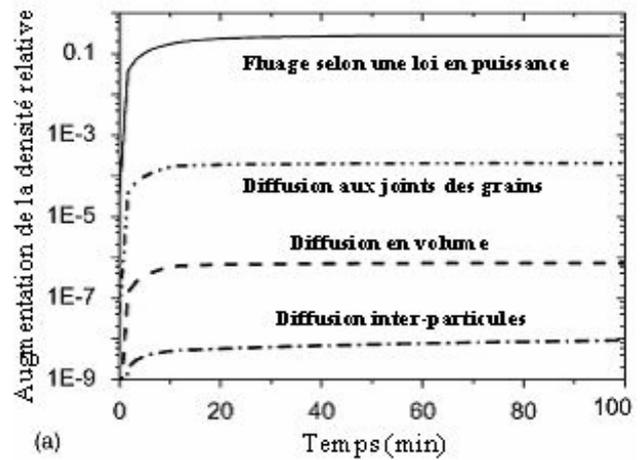


Figure 7.37: Densification d'un comprimé de poudre d'acier inoxydable par HIPing à 1125 °C sous (a) 50 MPa et (b) 100 MPa. [87]

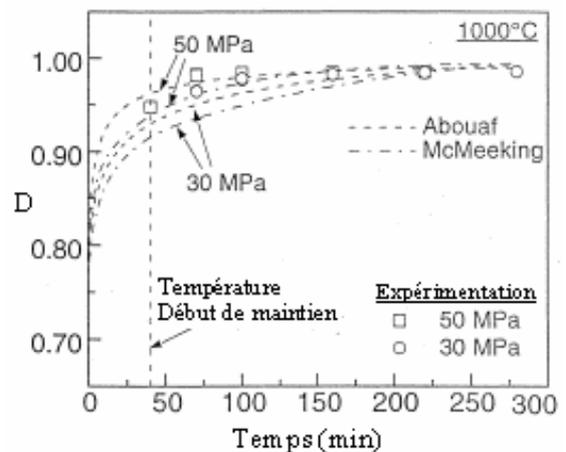


Figure 7.38: Densification d'un comprimé de poudre d'acier à outils par HIPing à 1000 °C sous 30 et 50 MPa. [72]

Chapitre VIII

APPLICATION INDUSTRIELLE DES PRODUITS FRITTES

CHAPITRE VIII APPLICATION INDUSTRIELLE DES PRODUITS FRITTÉS

VIII-1. Intérêt des matériaux frittés sous charge et applications industrielles.

La métallurgie des poudres permet la réalisation d'une pièce aux caractéristiques pré-établies, à partir de poudres métalliques. Celles-ci sont préalablement mises en forme par compactage à froid suivi d'un frittage, ou alors frittées directement à l'état libre ensuite mise en forme par estampage à chaud. Ces deux techniques de mise en forme des métaux, offrent de multiples avantages tels que:

- obtention de formes complexes en grandes séries aux tolérances dimensionnelles serrées réduisant les opérations de parachèvement.
- meilleur contrôle des matières premières, des caractéristiques physico-chimiques recherchées, ainsi que des paramètres de fabrication, comme par exemple la densité qui peut être adaptée dans la pièce elle-même. Cette densité peut être soit très forte et proche des caractéristiques de forgeage, ou bien faible, dans le cas de pièces poreuses autolubrifiantes
- des caractéristiques particulières peuvent être ajoutées par des traitements annexes tels que ; traitements thermiques, frappe à froid ou estampage à chaud
- élimination de la manutention du métal liquide.
- Réduction des pertes en matières premières ainsi que les prix de revient des pièces produites.

VIII-1.1. Frittage libre et frittage activé sous charge.

Selon les appellations utilisées par les fabricants de pièces frittées, on distingue le frittage libre et le frittage activé ou contraint.

Le terme frittage libre s'emploie lorsqu'une poudre est frittée naturellement sans qu'aucune sollicitation interne ou externe ne vienne perturber le retrait. Celui-ci s'oppose au frittage contraint qui fait référence à un processus durant lequel l'évolution du frittage d'un matériau, est modifiée par une contrainte, qu'elle soit externe au matériau comme dans le cas du frittage sous charge, ou interne comme par la présence d'inclusions denses. D'un point de vue technologique, ce type de frittage concerne l'industrie de la microélectronique, qui utilise des composites multicouches céramique/métal pour fabriquer des diélectriques. De même, les céramiques multicouches denses/poreuses commencent à être utilisées pour leurs propriétés mécaniques, en raison de leur capacité à dévier des fissures. De nombreuses études sur le frittage contraint ont porté sur les cinétiques de densification (en comparaison avec le frittage libre), sur les différents types de défauts générés par les contraintes internes, sur la détermination de ces contraintes et sur les propriétés mécaniques des matériaux faisant référence à ce mode d'élaboration. [85]

L'application d'une pression compense diverses difficultés lors du frittage. Cela permet l'utilisation des particules de tailles élevées, des températures de frittage assez basses, ou des temps de frittage relativement bas tout en atteignant de fortes densités. En conséquence, le frittage sous pression est associé aux plus exigeantes applications et aux matériaux de plus grandes performances.

Des gains majeurs en termes de propriétés, sont associés au frittage sous pression en raison de l'élimination de la porosité résiduelle.

Plusieurs exemples de comparaisons entre le frittage sans et avec application d'une charge extérieure sont donnés dans le tableau 8.1. Ce dernier montre des cas pratiques d'amélioration des propriétés des matériaux frittés par application d'une pression pendant le cycle de frittage .

Matériau	Propriété	Frittage (sans charge)	Frittage sous charge
Acier	Ductilité	2%	39%
Fe-10Al ₂ O ₃	Résistance	430 MPa	1310 MPa
Fe-10Al ₂ O ₃	Taux relatif d'usure	1	0.1
Pb-Zr-TiO ₃ (PZT)	Constante diélectrique	1109	1158
W-Mo-Ni-Fe	Résistance	1400 MPa	2100 MPa
WC-10Co	Résistance à la rupture	2750 MPa	3370 MPa
ZnO	Transmission optique	10%	45%
ZrO ₂	Résistance	450 MPa	1200 Mpa
Al ₂ O ₃	Ténacité	3.5 MPa (m) ^{1/2}	4.2MPa (m) ^{1/2}
Al ₂ O ₃	Dureté	17.5 GPa	19.4GPa
Al ₂ O ₃	résistance	490 MPa	605 MPa

Tableau 8.1. Exemples d'amélioration des propriétés avec le frittage sous pression.[37]

Les premières applications du frittage sous charge, furent dans le domaine de la fabrication des tubes en alliages de zirconium. Ceux-ci sont utilisés dans la fabrication d'éléments dans l'industrie nucléaire comme les bioxydes d'uranium. D'autres applications comme la fabrication des cermets, des outils de coupe, des filtres...etc., sont également possibles. Les applications citées ont concerné plusieurs matériaux d'ingénierie.

Les exemples comprennent les composites légers à hautes températures, les têtes d'enregistrement magnétiques, les céramiques optiques, les éléments de moteur en superalliage, les matériaux d'usure résistants, les percuteurs d'empreintes d'ordinateur, les aimants permanents de grande performance, les structures de fuselage en titane, les cibles de pulvérisation pour le traitement de semi-conducteur, les bâtis de miroir de télescope, les bielles des moteurs, les recouvrements de cylindre de moteur diesel, les pièces forgées d'acier à outils et d'acier inoxydable, les projectiles de perforation d'armatures....etc.

En dépit des propriétés améliorées, il y a plusieurs matériaux qui sont uniquement fabriqués par frittage sous charge. Se sont : les composites comme les combinaisons de carbone-carbone, céramique-métal, diamant-métal, intermétallique-céramique et céramique-céramique. Bien que les premières applications ont été faites sur des matériaux ductiles, ces dernières années il y a eu une croissance remarquable de frittage sous charge des matériaux réfractaires fragiles.

Les pièces mécaniques frittées possèdent des caractéristiques étonnantes. Elles permettent ainsi l'usage de pièces autolubrifiantes qui s'emploient aussi bien dans les pièces mécaniques que dans les applications les plus simples telles que les billes de stylo à billes qu'on utilise tous les jours.

La Métallurgie des poudres a rendu possible la fabrication de pièces offrant des porosités contrôlées, fines et uniformément réparties. On trouve des pièces qui possèdent jusqu'à 30% du volume total en pores. C'est autant d'espace qui peut être remplis de lubrifiant dans le cas d'un coussinet par exemple. On obtient ainsi une pièce autolubrifiante qui est capable d'effectuer des milliers d'heures de travail sans entretien. Les produits poreux servent aussi pour les filtres métalliques qui, suivant leurs composants serviront dans des milieux précis. Les plus connus étant les filtres métalliques en bronze ou en acier inoxydable.

Par ailleurs, on remarque que la métallurgie des poudres permet l'élaboration de produits dont les coûts de production peuvent être réduits d'environ 50% par rapport aux autres modes d'élaboration pour des séries minimales de 5000 à 15000 pièces. Quant à la réduction des investissements en machines et outils d'usinage, elle peut atteindre un facteur de 10 à 20 fois. Donc il s'agit là d'un élément de décision essentiel dans le choix d'une solution industrielle.

Par ailleurs, on peut citer d'autres applications industrielles concernant les matériaux frittés d'une façon générale tels que:

- **Les pièces de frottement** : bronze, fer, graphite
- **Les filtres** : bronze, titane, acier inoxydable, nickel
- **Les aimants permanents** : associations en proportions variables de fer, cobalt, nickel, titane, et aluminium
- **Les contacts électriques** : tungstène-cuivre ou argent
- **Les noyaux de ferrite** : divers oxydes métalliques
- **Les grains et bagues d'étanchéité** : graphite-argile, carbure de tungstène-cobalt
- **Les plaquettes de frein** : bronze-graphite, fer-graphite
- **balais de moteur électriques** : cuivre, graphite-argile et éventuellement des éléments abrasifs pour éviter l'usure adhésive.

La dualité entre produits spécifiques de la métallurgie des poudres et produits connus, élaborés plus économiquement par frittage s'est estompée. Aujourd'hui, les produits frittés ne sont plus des matériaux de remplacement, mais des produits nouveaux. Ils sont élaborés par des techniques originales, et contribuent à résoudre des problèmes fonctionnels de pièces, avec des avantages économiques notables et une fiabilité accrue.

Les industries qui en bénéficient aujourd'hui sont innombrables. Parmi elles on peut citer :

- **L'automobile.** C'est le plus gros client (plus du tiers du chiffre d'affaires). Les produits courants sont : les pièces mécaniques, les coussinets, les outils de coupe en carbure, les aimants permanents...etc.
- **La sidérurgie.** Notamment dans la transformation des métaux, la construction métallique et les pièces en carbures surtout.
- **L'industrie minière, les carrières et le génie civil.** Les outils en carbure, matériaux de friction.
- **La construction d'appareils divers** : Electro-ménagers, machines de jardinage, matériel de sport, coussinets et pièces mécaniques ;
- **Les appareils de précision.** Photographie, cinéma, électroacoustique, horlogerie, mécanismes divers, coussinets, pièces mécaniques, contacts électriques, aimants, pastilles en carbures.
- **L'électrotechnique et l'électronique.** Contacts, aimants, métaux réfractaires, pièces polaires, fils supraconducteurs.
- **Le matériel général.** Les machines-outils, l'outillage, la quincaillerie, les pièces mécaniques, les coussinets, les matériaux de friction...etc.
- **La chimie et l'industrie thermique.** Les filtres, les éléments en molybdène, le tungstène ou tantale, les cermets...etc.
- **Les industries nucléaires, aérospatiales, armements, conversion des énergies** : Tous les produits frittés spéciaux ou expérimentaux dans les domaines des réfractaires, des matériaux résistant à la corrosion, des substances dures et résistantes à l'usure. La qualité et les performances exceptionnelles de ces produits de pointe ont une influence notable sur les progrès de la métallurgie des poudres. D'abord en apportant des connaissances techniques ou scientifiques nouvelles et utilisables dans les domaines plus classiques. Ensuite, en donnant aux fabricants une expérience et une politique de la qualité et de la précision dont les applications profitent au mieux pour les consommateurs.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

A la lumière des résultats obtenus et les discussions précédentes, on peut conclure que:

- la forme des particules de poudre fabriquée par broyage à percussion, passe de la forme irrégulière de copeau, vers une forme intermédiaire de grain à café puis finalement vers une forme sphérique pour les fractions de poudre grossière. Concernant la fraction fine, celle-ci est constituée de particules sous forme d'écailles ou de flocons qui se forment généralement par attrition durant le broyage.
- La forme sphérique d'une grande partie des particules de poudre favorise la coulabilité et la densité libre. Cependant, la poudre étudiée contient une importante fraction de particules à forme de flocon en plus de la surface extérieure rugueuse des particules sphérique, ce qui altère la coulabilité et la densité libre.
- L'écoulement des poudres devient médiocre, au fur et à mesure que la taille des particules, devient fine. Lorsqu'il s'agit d'une poudre très fine ($<38 \mu\text{m}$) de forme majoritairement en flocon, on enregistre alors un temps de coulabilité infini. C'est à dire que la poudre est non coulable.
- La densité libre est meilleure pour les poudres grossières et elle diminue avec la diminution de la taille des particules à cause de la forme en flocons de ces dernières, de l'augmentation de la surface spécifique, du frottement et de la formation des ponts interparticules. Tous ces phénomènes favorisent la porosité et abaissent la densité.
- La densité tassée diminue aussi avec la diminution de la taille des particules. Mais, elle s'améliore par la présence d'une petite fraction de poudre fine de forme variée qui remplit les vides entre les particules grossières grâce au tassement. Le gain en densité tassée par rapport à la densité libre est de plus en plus important en allant vers les fractions de poudre fine. Il atteint 50% pour la fraction de taille $< 38 \mu\text{m}$.
- Le rapport de Hausner est un paramètre très utile reflétant la friction entre particules. Il diminue au fur et à mesure que la taille des particules de poudre, diminue.
- La compression uni-axiale à chaud est potentiellement l'un des moyens efficaces pour fabriquer des produits compactés à partir des poudres métalliques, notamment celles ayant une taille grossière.
- La densité frittée est très sensible à l'oxydation. On a pu avoir, pour les mêmes conditions de frittage, des densités de l'ordre de 91% pour le cas d'une poudre non traitée (non désoxydée), et plus de 96% dans le cas où la poudre est préalablement réduite par l'hydrogène.
- L'effet de la pression sur la densité frittée est assez notable comparé à celui de la température ou du temps de frittage.
- La porosité est interconnectée pour les faibles densités. Elle devient isolée et sphérique pour les fortes densités.

- Le logiciel utilisé pour l'estimation de la taille moyenne des grains donne des résultats très satisfaisants, notamment si les joints de grains de la phase d'intérêt, sont bien révélés. La taille moyenne des grains, qui est une caractéristique qui contrôle certaines propriétés mécaniques, augmente avec l'augmentation de la température, du temps et de la pression. Cette augmentation est due à la densification, et à la fermeture des pores qui constituent des obstacles à la migration des joints de grains.
- Les hautes densités (plus de 96%) sont obtenues dans le cas des poudres préalablement désoxydées, frittées à une température de 1050°C, pendant 80 minutes sous une pression de 20 MPa.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. Kieffer, W. Hotop, H.J. Bartels, F. Benesovsky, « Fer et acier frittés », Paris, Dunod, 1949.
- [2] M. Grafoote, « Etude des propriétés structurales et modélisation de poudres nanostructurées de fer obtenue par broyage mécanique », thèse doctorat, université de Maine, 2004.
- [3] S. Galdeano, « Influence des conditions de broyage sur la distribution de nano-particules magnétique (Fe, Co) dans une matrice de cuivre », thèse doctorat université de paris 7, 2001
- [4] A. Kwade, « Wet comminution in stirred media mills-research and its practical application », powder technologie 105, 1999, pp. 14-20.
- [5] M. Senna, H. Kuno, « Polymorphic transformation of PbO by isothermal wet ball milling », J. Am. Cer. Soc, vol 54 N°5, 1971.
- [6] W.E.Kuhn, H. Lucky, « Characterization off ball-milled type 316-L stainless Steel Powder, fine particles », W. Kuhn and J. Ehrestmann, Ed, The electrochemical Society, Inc, 1974, pp. 95-121.
- [7] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P.Combrade, « Métallurgie -du minerai au matériau » 2^{ème} édition, Dunod, Paris, 2002.
- [8] .A.A. Griffith, Trans. Roy. Soc. Lond., vol. A221, 1921, p. 163.
- [9] J.J. Gilvary, B.M. Borgstrom, « Fracture and comminution of brittle solids » AIME Trans, vol 220, 1961, p. 380.
- [10] A. Kwade, « Determiation of the most important grinding mechanism in stirred media mills by calculating stress intensity and stress number », Powder Technology, 105, 1999, pp. 382-388.
- [11] H.G. Domazer, « New milling process for fine grinding of powder alloys in a gaz tight attrition mill », Powder Metall. Int, vol 10 N°3, 1978.
- [12] R. Hogg, A.J. Dynys, « Fine aggregated powders », Powder Technology, 122, 2002, pp. 122-128.
- [13] R. Ourahmoune, A. Kasser, « Conception et réalisation d'un broyeur à lames et élaboration d'une poudre de bronze à partir de copeaux d'usinage », PFE, ENP, Juin 2003, pp. 42-44.
- [14] G. Chin, « Advances in powder technology », American Society for Metals, 1981, pp. 5.
- [15] T. Allen, « Etude des structures: Granulométrie » ; Techniques de L'ingénieur, vol. {PII}, P1044, 1988.
- [16] ASTM B215-82 - Standard Methods of Sampling finished Lots of Metal Powders, 1984.
- [17] S. Kinsman, « Particle size analysis-1 », 1986, pp. 183-187.
- [18] R. M. Germain, « Powder Metallurgy sciences », Second edition, MPIF, Princeton, USA, 1994.
- [19] R. Janot, D. Guérard, « Ball-milling in liquid media, applications to the preparation of anodic materials for lithium-ion batteries », Progress in Materials Science, 50, 2005, pp. 1-92.
- [20] Particle size and size distribution, Metals Handbook, Vol 07, 1987, pp. 214- 232.
- [21] T. Alain, « Particle size measurement, vol 1: powder sampling and particle size measurement », 5^{ème} édition, Chapman and Hall, USA, 1997.
- [22] T.L. Martin, A. Goeorge, « Traité des matériaux 3 - caractérisation expérimentale des matériaux II », 1^{ère} édition, CH-1015 Lausanne, 1998.
- [23] S.E. Chitour, « Physico-chimie des surfaces - l'adsorption gaz-solide et liquide solide » 2^{ème} édition, OPU, 1981, pp. 98-209.
- [24] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux » ; Techniques de l'ingénieur, Vol. {P2}, P1050, 2005.
- [25] ASTM B213-83, « Standard method for determining the flow rate of metal powders », 1984.
- [26] B. Castel, « Mise en forme des solides » ; Techniques de l'ingénieur, Vol. {J3}, J3380, pp 3-26
- [27] ASM Committee, « Surface area, density, and porosity of metal powder », Metals Handbook, Vol. 07, 1987, pp 262-285.
- [28] P.A. Webb, C. Orr, « Analytical methods in fine particle technology », Micromeritics instrument corporation, Norcross, GA USA, 1994, 157-217.
- [29] ASTM B-212, « Standart method for determining apparent density of loose powder », 1984.
- [30] J. S. Hirschhorn, « Introduction to powder metallurgy », Second édition, Colonial Press, USA, 1976.

- [31] E.C. Abdullah, D. Geldart, « The use of bulk density measurements as flowability indicators », *Powder Technology*, 102, 1999, pp.151-165.
- [32] G. Beranger, G. Henry, G. Sang, P. Lacombe, « Le livre de l'acier », Lavoisier, Paris, 1994, pp. 208- 218.
- [33] M. Eudier, « Fabrication des produits frittés » ; *Technique de l'ingénieur, Métallurgie des Poudres*, vol. {M2} M860, 2005, pp 2-10.
- [34] R.W. Heckel, « An analysis of powder compaction phenomena trans. », *AIME*, vol 221, 1961, pp 1001-1008.
- [35] J. Philibert, « Diffusion et transport de matière dans les solides », Les éditions de physique, France, 1985.
- [36] G. Cizeron, « Le frittage sous son aspect physico-chimique », *Institut de Céramique Française*, 1968, pp.1-17.
- [37] R.M. Germain, « Sintering theory and practice », Wiley, USA, NY, 1996.
- [38] A. Kasser, « Structural Changes in AISI 316L stainless Steel and T15 Steel Powders during high temperature consolidation by hot forging and the CAP process », Thèse Phd, University of Sheffield, 1993.
- [39] P. Beiss, M. Dalgic, « Structure property relationships in porous sintered steel », *Mat. Chem. and Phi.* 67 2001, pp.37-42.
- [40] J. Rawers, G. Slavens, R. Krabbe, J. Groza, « Hot-press consolidation and tensile strength characterization of mechanically alloyed nanostructured Fe-Al and Fe-C powder », *Nanost. Mat.*, vol. 9, 1997, pp.197-200
- [41] H.L. Black et al, *Germain patten N°29*, 1980, pp. 13-623
- [42] B.L. Ferguson, « Consolidation by Atmospheric Pressure », *Metals Handbook*, Vol 07, 1987, pp 533-536.
- [43] P. Beiss, « Powder metallurgy methods for the production of H.S.S » *MPR N°4*, 1983.
- [44] C.Y. Jia Mod. « Develop. powder metallurgy », vol. 13, *MPIF*, 1981, pp 213-227.
- [45] D. Bernache-Assollant, « Chimie physique du frittage », Hermès, France, 1993.
- [46] E.O. Kirkendall, A.D Smigelskas, trans. *AIME* 171, 1947, p. 130.
- [47] M.Z. Amar, A. Kasser, « Elaboration et caractérisation d'une poudre d'acier obtenue par broyage mécanique des copeaux d'usinage », *PFE, ENP*, Juin 2004.
- [48] H.J. Whittaker, Ph.D. thesis, University of Sheffield, 1993.
- [49] ASTM B214-76, « Sieve analysis of granular metal powders », 1984.
- [50] ASTM E384 , « Microhardness of Materials », 1984.
- [51] ASTM B328, « Standart test method for density and interconnected porosity of sintered powder metal structural parts and oil-impregnated bearing, », 1973.
- [52] G.F. Vander Voort, « Metallography- Principles and practice », McGraw-Hill, 1984.
- [53] ASTM E 562, « Standard practice for determining volume fraction by systematic manual point count », 1983.
- [54] ASTM E112-84, « Standard Methods for Determining Average Grain Size», 1983.
- [55] A. Munitz, Z. Livne, J.C. Rawers, J.S. Adams, R.J. Fields, « Effect of nitrogen on the mechanical properties and microstructure of hot isostratically pressed nanograined Fe, Nanostructured materials », vol. 11, N°.2 1999, pp.159-177.
- [56] C. Varinot, H Berthiaux, J. Dodds, « Prediction of the product size distribution in associations of stirred bead mills, *Powder Technology*, 105, 1999, pp.228-236.
- [57] G. Jimbo, *J. Chem. eng. Jpn.*, 25 (2), 1992, p. 117
- [58] S. Yang, J.K.G. Evans, « Flow rate of metal powders at reduced and elevated air pressure powder technology », *Article in Press*, 2005.
- [59] H.H. Hausner, *International journal of powder metallurgy* 3 (4), 1967, pp.7-13.
- [60] A.C.Y. Yong, « Characterization of the flowability of glass beads by bulk densities ratio », *chem. Eng. Sci.* 55, 2000, pp. 3855-3859.
- [61] D.F. Bagster, A.W. Roberts, « The effect of large particles on the flow properties of powders », *Powder Technology*, 49, 1986, pp. 11-17.
- [62] N. Harnby, A.E. Hawkins, D. Vandame, « The use of bulk density determination as a means of typifying the flow characteristics of loosely compacted powders under conditions of variable relative humidity », *Chem. Eng. Sci.* 42 (4), 1987, pp. 879-888.

- [63] R.O. Grey, J.K. Beddow, « On the ratio and its relationship to some properties of metal powders », *Powder technology*, 2 (6), 1969, pp. 323-326.
- [64] A.B. Yu, J.S. Hall, « Packing of fine powders subjected to tapping », *Powder technology*, 78 (3), 1994, pp. 247-256
- [65] R.P. Zou, A.B. YU, « Evaluation of the packing characteristics of mono-sized iron spherical particles », *Powder Technology*, 88, 1996, pp. 71-79.
- [66] N. Chawla, X. Deng, « Microstructure and mechanical behaviour of porous sintered steels », *Mat. Sci. and Eng.*, A390, 2005, pp. 98-112.
- [67] M.C. Song, H.G. Kim, K.T. Kim, « Creep densification of copper powder compact », *Int. J. Mech. Sci.* vol 38 N° 11, 1996, pp. 1197-1208.
- [68] P. Viot, P. Stutz, « Nouveau dispositif expérimental pour l'étude du comportement viscoplastique des poudres métalliques à haute températures »: application à une poudre de cuivre, *C. R. mécanique* 330, 2002, pp. 653-659.
- [69] H. Danninger, C. Gierl, « Processing in PM steel compacts during the initial stages of sintering », *Mat. Chem. Phys.* 67, 2001, pp. 49-55.
- [70] H. Danninger, D. Nikolov, G.L. Roessler, « Deoxidation processes during sintering of steel compacts prepared from pre-oxidized iron and steel powders », *International Conference on Science, technology and applications of sintering*, Pennstate USA, 2003.
- [71] J. Besson, M. Abouaf, « Microstructural changes in alumina during hot isostatic pressing », *Mat. Sci. And Eng.*, A109, 1989, pp. 37-43.
- [72] K. T. Kim, Y.C. Jeon, « Densification behaviour and grain growth of tool steel powder under high temperature », *Acta Mater.* Vol. 46, N° 16, 1998, pp. 5745-5754.
- [73] J.H. Cho, K.T. Kim, « Densification of mixed metal powder at high temperature », *Int. J. Mech. Sci.* 43, 2001, pp. 921-933.
- [74] K.T. Kim, Y.C. Jeon, « Densification behaviour of 316L stainless steel powder under high temperature », *Mate. Sci. and Eng.* A245, 1998, pp. 64-71.
- [75] R.M. Govindarajan, N. Aravas, « Deformation processing of metal powders: part II- hot isostatic pressing », *Int. Mech. Sci.* Vol 36, N° 4, 1994, pp. 359-372.
- [76] J.M. Duva, P.D. Crow, the « Densification of powders by power-law creep during hot isostatic pressing », *Acta metall. Mater.* Vol. 40, N° 1, 1992, pp. 31-35.
- [77] K.T. Kim, Y.S. Kwon, H.G. Kim, « Near-net-shape forming of alumina powder under hot pressing and hot isostatic pressing », *Int. J. Mech. Sci.* Vol. 39. N° 9, 1997, pp. 1011-1022.
- [78] H.S. Kim, Y. Estrin, E.Y. Gutmanas, C.K. Rhee, « A constitutive model for densification of metal compacts: he case of copper », *Mat. Sci and Eng.*, A307, 2001, pp. 67-73.
- [79] D.S. Wilkinson, M.F. Ashby, « Pressure sintering by power-law creep », *Acta metallurgica*, Vol 23, 1975, pp. 1-9
- [80] F.B. Swinkels, D.S. Wilkinson, E. Arzt, M.F. Ashby, « Mechanisms of hot-isostatic pressing », *Acta metall.* Vol 31, N° 11, 1983, pp. 1829-1840.
- [81] A.S. Helle, K.E. Easterling, M.F. Ashby, « Hot-isostatic pressing diagrams: new developments », *acta metall.* Vol 33, N° 12, 1985, pp. 2163-2174
- [82] N. Taylor, D.C. Dunand, A. Mortensen, « Initial stage hot pressing of monosized Ti and 90% Ti-10% TiC powders » *Acta metall. Mater.* Vol. 41. N° 3, 1993, pp. 955-965.
- [83] C. Schuh, P. Noel, D.C. Dunand, « Enhanced densification of metal powders by transformation-mismatch plasticity », *Acta mater.*, 48, 2000, pp. 1639-1653.
- [84] C.A. Schuh, D.C. Dunand, « Enhanced densification of zinc powders through thermal cycling », *acta materialia*, 2002, pp. 1349-1358.
- [85] D.Gendron, « Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain », thèse doctorat, université de Bordeau I, 2001.
- [86] H.S. Kim, D.N. Lee, « Power-law creep model for densification of powder compacts », *Mat. Sci. And Eng.*, A271, 1999, pp. 424-429.
- [87] H.S. Kim, « Densification mechanisms during hot isostatic pressing of stainless steel powder compact », *J. Mat. Proc. Tech.*, 123, 2002, pp. 319-322.

ANNEXES

ANNEXE A

La courbe d'étalonnage du four de frittage utilisé dans notre étude, est illustrée sur la figure A.1 ci-dessous. Celle-ci nous donne une correction des températures affichées par le régulateur du four.

Le temps d'homogénéisation de la température est de 20 minutes.

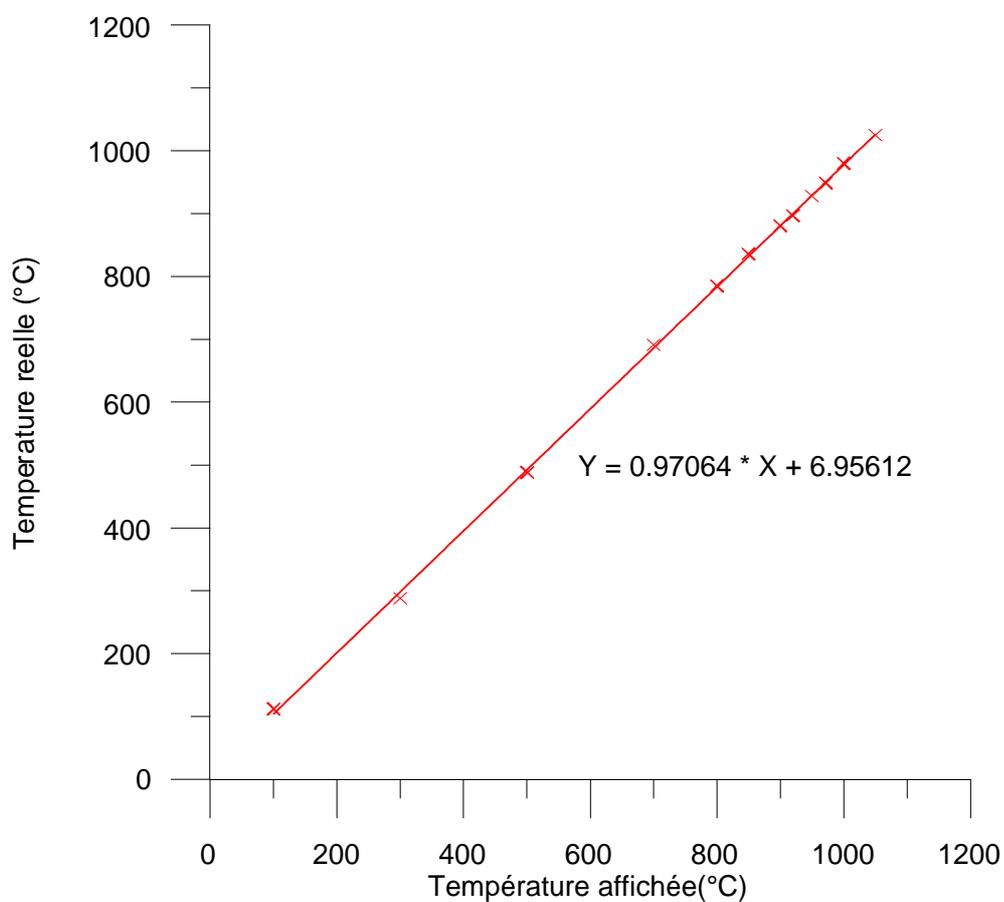


Figure A.1 : Courbe d'étalonnage du four de frittage.

ANNEXE B

Le temps effective de frittage est calculé sur la base des deux courbes de la figure B.1 et B.2 en utilisant la formule de Whittaker [48].

La valeur de l'énergie d'activation du frittage a été prise égale à 270 KJ/mole [37].

Les intervalles constants de temps de frittage pris à partir des deux courbes de chauffage et du refroidissement sont égaux à 8.4 et 6 minutes respectivement.

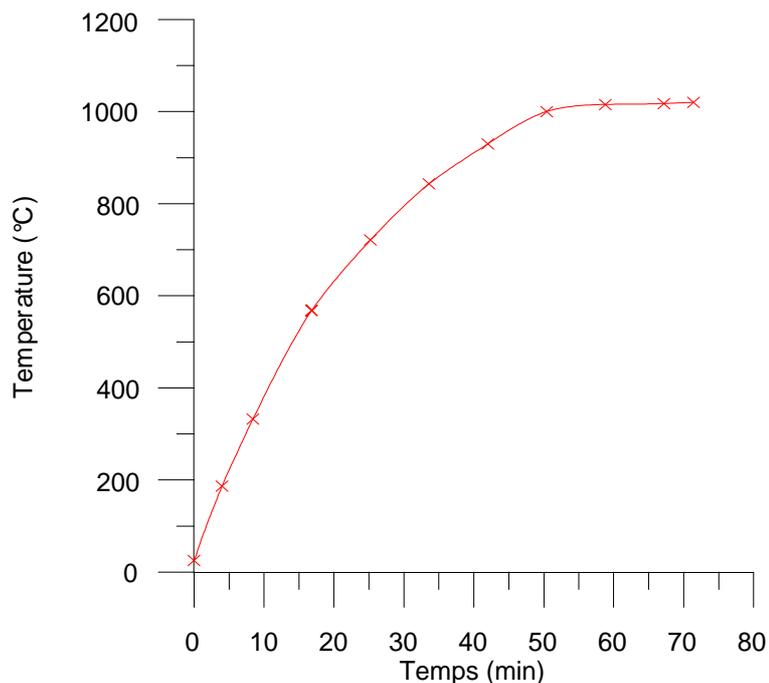


Figure B.1 : Courbe de chauffage de l'échantillon à l'intérieur du four

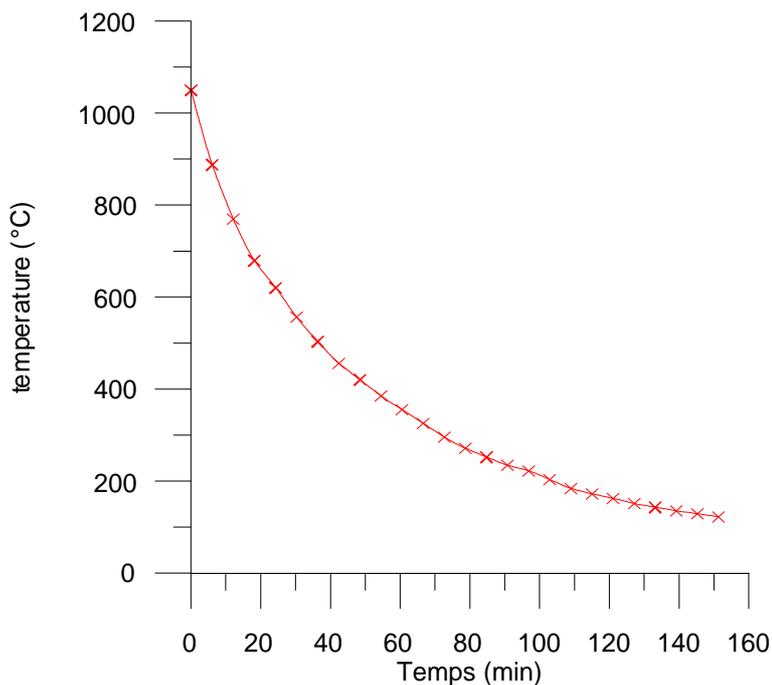


Figure B.2 : Courbe de refroidissement de l'échantillon à l'intérieur du four

ANNEXE C

Formules utilisées dans le calcul de la densité par la technique d'immersion (démonstration)

Suivant le principe d'Archimède, tout corps plongé dans un liquide en équilibre subit de la part de ce liquide une poussée verticale orientée de bas en haut égale au poids du liquide déplacé. La densité apparente peut être déterminée à l'aide de ce principe.

Calcul de la densité Apparente :

- Considérons une masse pesée dans l'air (A) d'un matériau poreux,
- Après imprégnation dans le liquide imprégnant (Xylène), la masse augmente et devient (B),
- Au cours de la pesée dans l'eau de la masse imprégnée (à l'équilibre), la masse apparente est (C),

La densité apparente peut être exprimée par la formule suivante :

$$D_{app} = \frac{A}{B - C} \cdot \rho \quad (C.1)$$

Avec :

- D_{app} : densité apparente,
- ρ : densité du liquide (l'eau), dans lequel on fait la pesée.

Démonstration :

La densité apparente est définie comme le rapport de la masse de l'échantillon, dans l'air (A), sur le volume apparent (V_0). Le volume apparent peut être déduit à partir de l'équation d'équilibre du système «masse suspendue par un fil dans l'eau». Ce volume va être exprimé en fonction des paramètres A, B, C et m_f .

$$D_{app} = \frac{A}{V} \quad (C.2)$$

En effet :

- A l'équilibre nous avons : $P = P + Pa$

Où : $B \cdot g = C \cdot g + V \cdot \rho \cdot g$

D'où :

$$V = \frac{B - C}{\rho} \quad (C.3)$$

En injectant la relation (C.3) dans (C.2) on retrouve la relation (C.1).

ANNEXE D

Correction et détermination des différentes erreurs des densités calculées (par Archimède)

La prise en considération des facteurs susceptibles d'influencer le résultat se fait toujours en fonction de la précision recherchée.

Plusieurs corrections doivent être portées sur la densité calculée. La densité apparente corrigée « D_{apC} » est exprimée de la manière suivante:

$$D_{apC} = D_{ap} + \sum C_i \quad (D.1)$$

Correction sur la poussée de l'air

Connaissant que 1 cm³ d'air pèse, suivant son état, environ 1 à 1,2 mg, un corps, quand il est pesé dans l'air, subit donc par cm³ de son volume une poussée de cette valeur. Cela signifie que pour une densité autour de 1 (1 g/cm³), une erreur d'environ 1% est faite en ne tenant pas compte de la poussée d'air. C'est pourquoi il faut en tenir compte si le résultat est demandé avec une précision de 3 (ou 4) chiffres après la virgule.

Pour le cas des pastilles caractérisées par la technique d'Archimède dont le volume se situe autour de 0.5 cm³, la quantité à rajouter à la densité estimée est : $C_{pa} = 0.0005 \text{ g/cm}^3$

Correction due à la profondeur d'immersion

Vu la différence entre la poussée de l'eau sur le porte échantillon, lors de la mesure des deux masses à l'air «A» et dans l'eau «B», due à la différence de niveau d'eau, nous portons une correction (pour un volume moyen de 0.5 cm³) de l'ordre de : $C_{PI} = 0.0008 \text{ g/cm}^3$

Correction due à la tension superficielle

L'adhésion du liquide sur le fil de suspension crée une augmentation de poids fictive. Dans ce cas, l'effet de la tension superficielle introduit une correction qui peut être négligée et est estimée à : $C_{TS} = 0.00005 \text{ g/cm}^3$

Correction totale

La correction totale étant la somme de toutes les corrections portées sur la densité calculée :

$$C_{totale} = C_{PA} + C_{PI} + C_{TS} = 0.00135 \text{ g/cm}^3 \quad (D.2)$$

Calcul des erreurs :

Erreur due à la variation de la température

Puisque la précision de mesure du thermomètre utilisé était de $\pm 0.5^\circ\text{C}$, nous avons estimé l'erreur due aux fluctuations de la température à : $\Delta_{DT} = 0.001 \text{ g/cm}^3$

Erreur due à la pesée

La balance utilisée a une précision de 10^{-4} g. D'où une erreur sur l'estimation de la densité de :

$$\Delta_{DP} = 0.00078 \text{ g/ cm}^3$$

Erreur totale

L'erreur totale étant la somme de toutes les erreurs:

$$\Delta_{\text{Totale}} = \Delta_T + \Delta_P = 1.78 \cdot 10^{-3} \approx 0.002 \quad (\text{D.3})$$

D'où une précision de l'ordre de :

$$\frac{\Delta_{\text{totale}}}{D_{\text{app}}} = 0.025\%$$