

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE.

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.



MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté à

Ecole Nationale Polytechnique

Département Métallurgie

Etudié par :

OURAHMOUNE Réda El Hak

Ingénieur d'état en Métallurgie de l'ENP

Thème

***CARACTERISATION ET CONSOLIDATION
D'UNE POUDRE DE BRONZE ELABOREE PAR
BROYAGE MECANIQUE DES COPEAUX
D'USINAGE.***

SOUTENU LE 30 NOVEMBRE 2006 DEVANT LE JURY :

Dr. M.L Djeghlal :	Président ;	Maître de Conférence (ENP)
Dr. M. Laribi :	Examineur ;	Maître de Conférence (ENP)
Mr. A. Daimellah :	Examineur ;	Chargé de Cours (ENP)
Mme. N. Kechoud :	Examinatrice ;	Chargée de Cours (ENP)
Mr. A. Kasser :	Promoteur ;	Phd Chargé de Cours (ENP)
Pr. N. Mesrati :	Co-Promoteur ;	Professeur (ENP)

2005-2006

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

الخلاصة

في مجال تعدين المساحيق ، تعد الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمساحيق المعدنية ذات اهمية كبرى في المعالجة الاحقة التصليب و التلييد .المادة المدروسة في هذا المشروع هي البرونز ، المستخلص بطريقة الطحن الميكانيكي للمقطوعات التحويل الميكانيكي . في هذا الهدف عملنا تخصيص سبق و معمق ليتسنى لنا فهم كل المميزات المختلفة بكمياء الجزيئات، حالتها السطحية ، مورفولوجيتها ، وكذا توزيع الأحجام .و من المعلوم ان الخصائص المسحوق و المذكورة ادناه ذات تأثير فعال في اعادة التشكيل و حركيات التلييد.

نتائج التخصيص اضطهت ان المسحوق بعد ذاته يحمل سلسلة من الأشكال و الأحجام , هذا مايفتح لها مجالات ، ان دراسات التفكيك تحت مختلف الظروف ، ثم انجازها السماح لنا بفهم تفاعل المادة تحت درجات حرارة مرتفعة و ضغط التفكيك . في النهاية ان هذه الدراسات سمحت لنا باستنتاج الشروط المثالية للتماسك هذا المسحوق تحت الحرارة ، و التي تسمح باستخراج مادة مفككة ذات جودة خاصة فيها يخلص الكثافة ، الهيكل الجزئي و الصلابة .

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

Résumé

Dans le domaine de la métallurgie des poudres, les caractéristiques physico-chimiques des poudres métalliques sont d'une grande importance pour les traitements ultérieurs de mise en forme et de frittage. Le matériau étudié dans ce projet est une poudre de bronze élaborée par broyage mécanique des copeaux d'usinage. Dans ce but, une caractérisation préalable approfondie a été menée pour comprendre tout les aspects relatifs à la chimie des particules, leur état de surface leur morphologie ainsi que leur distribution de taille. Il est évident que les caractéristiques de la poudre ci-dessus évoquées, ont une influence déterminante sur la mise en forme et la cinétique de frittage.

Les résultats de caractérisation ont montré que la poudre en question présente un large éventail de forme et de taille, ce qui lui ouvre de larges possibilités d'application. Après caractérisation de la poudre, des études de frittage sous différentes conditions, ont été réalisées pour comprendre le comportement du matériau sous hautes températures et pressions de frittage. Finalement cette étude nous a permis de dégager les conditions optimales de consolidation à chaud de cette poudre, qui permettent l'obtention d'un produit fritté de qualité surtout en termes de densité, de microstructure et de dureté.

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

Abstract

During powder metallurgy processing, precise knowledge of parameters related to the powder are of prime importance prior to compaction and sintering. To this purpose, advanced characterization of the material has been undertaken in order to understand aspects such as the powder chemistry, surface roughness, particle's morphology and particle's distribution within the powder. It is well understood that these characteristics have a great influence on the subsequent behaviour of the material during cold shaping and sintering. The sintering kinetics and ultimately the final properties are directly linked to those aspects, hence the need of their control and understanding.

The results of characterization have shown that this powder presents a large particle distribution as well as a variety of particle shapes, which makes it an ideal material in many industrial applications. Once the powder characteristics are determined, the material was then hot pressed at different conditions of temperature time and pressure. Finally, this study allowed us to set out the optimal conditions of hot pressing which gives the best properties such as density, microstructure and microhardness of the sintered product.

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

DEDICACES

A la mémoire de mon grand père.

A mes chers parents.

A ma grand mère.

A mes frères walid, Adel et djallilou.

A mes oncles et mes tantes.

A ma kika.

A toute ma famille.

A tous ceux qui comptent pour moi.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier vivement Mr A. Kasser Chargé de cours à l'ENP mon promoteur pour son aide précieuse, ses conseils, ses orientations, sa patience et ses sacrifices pour le bon accomplissement de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance, mon profond respect et toute mon admiration à son égard.

J'exprime aussi toute ma gratitude au Pr. N. Mesrati Professeur à l'ENP mon co-promoteur, pour m'avoir soutenu dans ce travail, et pour sa contribution dans la partie caractérisation en particulier.

Je remercie par anticipation, Mr le Président de mon jury Dr. M^{ed} Lamine Djeghlal Maître de conférence à l'ENP, Ainsi que tous les membres du jury à savoir M^{me} Nadia Kechoud Chargée de cours à l'ENP, Mr Abd Errahmane Daimellah Chargé de cours à l'ENP et Dr Merzak Laribi Maître de conférence à l'ENP, pour avoir accepté de siéger dans mon jury, ainsi que tous les enseignants du département métallurgie de l'ENP pour avoir participé à ma formation.

Je remercie également le professeur Daniël Tréheux, Professeur à l'Ecole Centrale de Lyon, pour m'avoir bien accueilli dans son laboratoire durant la caractérisation des comprimés frittés par microscopie électronique.

Je ne peux terminer cette liste de personnages oh combien utiles, sans mentionner mon ami Mr Mernache Fateh. Qu'il trouve ici mes vifs remerciements pour m'avoir beaucoup aidé dans la réalisation de ce projet. Je saisi cette occasion pour exprimer les mêmes égards à toute l'équipe du CRND.

Finalement, et pour n'oublier personne, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Ourahmoune Réda el-haK

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE 1 : LE BROYAGE MECANIQUE

1.1. Introduction.....	3
1.2. Nomenclature.....	4
1.3. Le processus du broyage mécanique.....	4
1.4. Les principes du broyage.....	5
1.4.1 La fracture fragile.....	5
1.4.2. Le broyage ultrafin des matériaux durs et fragiles.....	6
1.4.3. Le broyage des particules individuelles.....	7
1.5. Matières premières.....	9
1.6. Les différents types de broyeurs.....	10
1.6.1. Broyeurs planétaires à billes.....	10
1.6.2. Broyeurs à Attrition.....	11
1.6.3. Broyeurs commerciaux.....	12
1.7. Variables du processus de broyage.....	14
1.7.1. Influence du type de broyeur.....	15
1.7.2. Influence de la chambre de broyage.....	15
1.7.3. Influence de la vitesse de broyage.....	15
1.7.4. Influence du temps de broyage.....	16
1.7.5. Influence du milieu broyant.....	16
1.7.6. Influence du rapport « poids de Boules à la poudre ».....	16
1.7.7. Influence de l'ampleur de remplissage de la fiole.....	17
1.7.8. Influence de l'atmosphère de broyage.....	17
1.7.10. Influence de la température de broyage.....	17

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES METALLIQUES.

2.1. Introduction.....	19
2.2. Définition et détermination des diverses propriétés.....	19
2.2.1. Forme du grain.....	19
2.2.2. Lubrification des poudres.....	19
2.2.3. Classification et séparation des poudres.....	20
2.3. Caractérisations des poudres.....	20
2.3.1. Méthodes d'échantillonnages des poudres.....	20
2.3.2. Caractérisation granulométrique.....	20
2.3.3. Caractérisation de la coulabilité.....	22
2.3.4. Caractérisation de la densité libre.....	22
2.3.5. Caractérisation de la densité réelle ou apparente.....	23
2.3.6. Caractérisation de la densité tassée.....	23
2.3.7. Caractérisation de la surface spécifique.....	24
2.3.8. Caractérisation de la composition chimique des poudres.....	25

2.3.8.1. Spectrométrie de masse.....	25
2.3.8.2. Fluorescences des rayons-x.....	25
2.3.9. La microdureté.....	25

CHAPITRE 3 : LE FRITTAGE

3.1. Introduction.....	27
3.2. Thermodynamique des surfaces.....	27
3.2.1. Définition.....	27
3.2.2. Les énergies et les forces motrices du frittage.....	27
3.2.3. L'énergie de surface	28
3.2.4. L'énergie relative à l'existence de gradients de défauts physiques.....	28
3.2.4. L'énergie liée a l'existence d'un gradient de contraintes.....	28
3.3. Les différents stades du frittage.....	28
3.4. Édification des ponts.....	30
3.4.1. Force motrice.....	30
3.4.2. Influence des différents paramètres.....	35
3.4.2.1. Influence de la température.....	36
3.4.2.1.1. Conditions isothermes.....	36
3.4.2.1.2. Conditions non isothermes.....	36
3.4.2.2. Influence du temps.....	36
3.4.3. Le grossissement des grains.....	37
3.5. Elimination de la porosité.....	38
3.5.1. Elimination de la porosité ouverte.....	39
3.5.1.1. Diffusion aux joints de grains.....	40
3.5.1.2 Diffusion en volume.....	40
3.5.2. Elimination de la porosité fermée.....	41
3.5.3. Influence de l'atmosphère.....	42
3.6. Activation du frittage.....	42
3.6.1. Influence de la température	42
3.6.2. Influence de la granulométrie.....	43
3.6.3 Influence de la pression extérieure : Frittage sous charge.....	45

CHAPITRE 4 : LES BRONZES

4.1. Présentation.....	47
4.2. Diagramme d'équilibre Cu-Sn.....	47
4.3. Les différents types de bronzes.....	48
4.3.1. Les Bronzes au Zinc.....	48
4.3.2. Les bronzes au plomb.....	49
4.3.3 Les bronzes au zinc et au plomb.....	49
4.4. Propriétés physiques des bronzes	49
4.5. Caractéristiques mécaniques des bronzes.....	50
4.5.1. Caractéristiques de traction et de dureté.....	50

PROCEDURE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 5 : CARACTERISATION DE LA POUDRE DE BRONZE ETUDIEE

5.1. Introduction.....	52
5.2. But du travail.....	52
5.3. Equipement et caractérisation.....	53
5.3.1. Description du broyeur.....	53
5.3.2. Présentation de l'opération de broyage.....	53
5.3.3. Fabrication des copeaux.....	54
5.3.4. Caractérisation des copeaux	54
5.3.5. Description de la balance électronique.....	54
5.3.6. Description des tamis	54
5.3.7. Description du vibreur à tamis	55
5.3.7. Observations microscopiques	55
4.3.7.a. Microscope optique.....	56
4.3.7.b. Microscopie électronique à balayage.....	56
5.4. Présentation des résultats.....	57
5.4.1. Caractérisation des copeaux.....	57
5.4.2. Broyage des copeaux à taille initiale moyenne.....	58
5.4.3. Evolution de la taille moyenne des particules en fonction du temps.....	58
5.4.4 Analyse chimique du matériau.....	59
5.4.5. Analyse de la coulabilité des poudres obtenues.....	60
5.4.6. La densité libre des poudres.....	61
5.4.7. La densité tassée des poudres.....	62
5.4.8. Analyse de la microdureté des poudres.....	63
5.5. Interprétations et discussion des résultats.....	66
5.5.1. Effet des différents mécanismes de broyage sur l'évolution de la taille et la forme des particules en fonction du temps de broyage.....	66
5.5.1.1. Evolution de la taille moyenne des particules en fonction du Temps de broyage.....	66
5.5.1.2. Evolution de la forme des particules en fonction du temps de broyage.....	71
5.5.2. La coulabilité des poudres.....	75
5.5.3. La densité tassée et libre des particules.....	76
5.5.4. Evolution de la microdureté en fonction du temps.....	77

CHAPITRE 6 : CONSOLIDATION ET CARACTERISATION DES COMPRIMES DE POUDRE ELABORES

6.1 Introduction.....	78
6.2 Technique et appareillage utilisés	78
6.2.1 Procédé du frittage.....	78
6.2.2 L'opération du frittage.....	79
6.2.2.1 Le dispositif de frittage.....	80
6.2.2.1.a le four.....	81
6.2.2.1.b Dispositif du porte échantillon.....	81

6.2.2.2 La pression appliquée sur les pastilles.....	83
6.2.3 Frittage des comprimés de poudre.....	84
6.3 Techniques de caractérisation des pastilles produites.....	86
6.3.1 Estimation de la densité frittée.....	86
6.3.1.1 Méthode géométrique.....	86
6.3.1.2 Méthode d'immersion dans l'eau.....	87
6.3.2 Examen par microscopie optique	88
6.3.3 Examen par microscopie électronique à balayage	88
6.3.4 Mesure de la microdureté	88
6.4 Présentation et interprétation des résultats.....	89
6.4.1 Influence de la température sur la densité des comprimés.....	89
6.4.2 Influence du temps de frittage sur la densité des comprimés.....	93
6.4.3 Influence de la pression sur la densité des comprimés	96
6.4.4 Frittage des poudres décapées.....	100
6.4.5 Evolution de la microdureté des comprimés en fonction des paramètres de frittage.....	102
6.4.5.1. Influence de la température du frittage sur la microdureté	103
6.4.5.2. Influence du temps de frittage sur la microdureté	105
6.4.5.3. Influence de la pression du frittage sur la microdureté	107
CONCLUSION GENERALE	110
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	112

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La métallurgie des poudres, regroupe un ensemble de procédés de mise en forme ayant pour dénominateur commun une matière première sous forme pulvérulente. Ces procédés sont développés depuis plusieurs décennies et se sont positionnés comme des solutions techniques innovantes pour divers secteurs industriels. Ils permettent d'obtenir, avec un minimum d'étapes, des produits finis avec un coût de production réduit ou des propriétés spécifiques ne pouvant pas être obtenues par d'autres procédés. Les poudres utilisées peuvent être de nature métallique, céramique et éventuellement polymère.

L'élaboration de produits par métallurgie des poudres comprend trois opérations essentielles : la fabrication et le mélange des poudres, la compression et le frittage. La poudre de base peut être mélangée avec des poudres d'alliages et un lubrifiant qui permet de faciliter la mise en forme. La mise en forme par compactage consiste à agglomérer le mélange de poudres par application d'une forte pression. Elle permet d'obtenir un comprimé plus ou moins poreux et présentant suffisamment de solidité pour être manipulé. L'étape de frittage apporte les propriétés finales de la pièce. Elle est réalisée à une température inférieure à la température de fusion du métal et sous atmosphère adaptée afin d'éviter les réactions d'oxydation ou de décarburation.

La métallurgie des poudres trouve des applications notamment dans l'automobile, la mécanique, l'horlogerie, l'aérospatiale et l'industrie électrique. C'est une technologie appropriée à la fabrication économique et en grande série de petites pièces de formes complexes. Elle permet également d'élaborer des matériaux métalliques à haut point de fusion (tungstène, molybdène...) très difficiles à obtenir par les procédés traditionnels. La métallurgie des poudres entre en concurrence avec les procédés usuels de mise en forme tels que la fonderie, le forgeage et l'usinage en remplaçant un cycle complexe d'élaboration par une gamme simple comportant peu d'étapes et sans perte notable de matière.

Plusieurs investigations ont été menées par des chercheurs dans ce domaine. Parmi ces recherches, l'élaboration des poudres métalliques occupe une place de choix qui consiste à améliorer les caractéristiques de ces dernières (forme, taille, distribution, composition chimique, ...etc.), afin d'obtenir de meilleurs résultats.

Dans cette optique, notre étude vise à étudier les caractéristiques physiques et chimiques d'une poudre de bronze élaborée par broyage mécanique en utilisant un broyeur que nous avons conçu et réalisé dans nos travaux précédents [88]. La deuxième partie de ce travail consiste à étudier la frittabilité de cette poudre par le procédé de frittage sous charge.

Le but du présent travail est de mieux comprendre l'influence des mécanismes de la fragmentation et de la réduction de taille des particules dans le broyeur en premier lieu, ensuite mettre en évidence l'influence des paramètres de frittage sous charge sur les caractéristiques du produit final, comme la densité frittée, la microstructure et la microdureté, afin de contrôler la porosité du produit en fonction de ces paramètres.

Ce mémoire est structuré en deux grandes parties qui sont à leurs tours divisées en différents chapitres.

La première partie décrit la revue bibliographique qui est composée de trois chapitres à savoir :

Chapitre 1 : Le broyage mécanique.

Chapitre 2 : Méthodes de caractérisation des poudres métalliques.

Chapitre 3 : Le frittage.

Chapitre 4 : Les bronzes.

La deuxième partie traite des études effectuées expérimentalement. Elle est composée de deux chapitres à savoir :

Chapitre 5 : Elaboration et caractérisation des poudres de bronze.

Chapitre 6 : Consolidation et caractérisation des comprimés de poudre élaborés.

La thèse se termine par une conclusion générale ainsi qu'une liste des références bibliographiques utilisées.

Chapitre 1

LE BROYAGE MECANIQUE

CHAPITRE 1 : LE BROYAGE MECANIQUE

1.1. Introduction

Les investigations scientifiques orientées sur l'amélioration des propriétés et l'application des matériaux ont été faites sans interruption. Améliorations significatives des propriétés mécaniques, chimiques et physiques réalisées par des modifications de composition chimique et des méthodes de transformation thermiques, mécaniques, et thermo conventionnelles. Cependant, les demandes toujours croissantes des matériaux plus durs, plus malléables, et plus légers que les matériaux traditionnels, ont mené à la conception et au développement des matériaux avancés. Les industries de pointe ont ajouté un stimulus à ces efforts.

Les matériaux avancés peuvent être définis comme la première attention à la synthèse systématique et le contrôle de la structure des matériaux, afin de fournir avec précision l'ensemble des propriétés des applications exigées [1]. Il est maintenant bien identifié que la structure et la constitution des matériaux avancés sont mieux contrôlées en les traitant dans les conditions du non-équilibre (loin de l'équilibre) [2]. Parmi beaucoup de tels processus, qui sont dans des utilisations commerciales, la solidification rapide de l'état liquide [3,4], le broyage mécanique [5-9], le traitement par plasma [2,10] et le dépôt de vapeur [2,11] qui suscitent l'attention sérieuse des chercheurs. Le thème central et fondamental dans toutes ces techniques est de synthétiser les matériaux dans l'état de non-équilibre appelé « activation et extinction ». L'excitation implique l'introduction du matériau dans un état fortement de non-équilibre (métastable) par certaines forces dynamiques externes, par exemple, la fusion, l'évaporation, l'irradiation, les pressions appliquées ou le stockage d'énergie mécanique par la déformation plastique [12]. De tels matériaux sont mentionnés comme étant des « matériaux dirigés » par Martin et Bellon [13]. L'excitation peut également impliquer des changements possibles du matériau de l'état solide à l'état liquide ou gazeux. Le matériau est alors figé dans un état de configuration gelé, lequel peut être utilisé comme précurseur pour obtenir la constitution chimique et/ou les microstructures désirées par l'application de la chaleur, suivants des traitements thermiques ou thermomécaniques. On a montré que les matériaux traités par cette méthode possèdent des caractéristiques physiques et mécaniques améliorées en comparaison avec des matériaux conventionnels (lingots solides).

Il est également clair que l'alliage mécanique ou le broyage mécanique sont des techniques qui permettent aux matériaux d'être traités beaucoup plus loin de l'équilibre, que par exemple, la solidification rapide [2-4]. Le tableau 1.1 récapitule les données obtenues pour le traitement des matériaux en utilisant les différentes techniques mentionnées.

Techniques	Vitesse effective de trempe ($^{\circ}\text{K/s}$)	Départ maximum de l'équilibre (kJ/mole)	
		Référence. [14]	Références. [15, 16]
	Référence [12]		
Trempe à l'état solide	10^3	-	16
solidification rapide	$10^5 - 10^8$	2-3	24
alliage mécanique	-	30	30
travail mécanique à froid	-	-	1
Irradiation/Implantation Ionique	10^{12}	-	30
condensation de vapeur	10^{12}	-	160

Tableau 1.1. Départ de l'équilibre réalisé dans des processus technologiques différents de non -équilibre.

1.2. Nomenclature

Deux termes différents sont généralement employés dans la littérature pour dénoter le traitement des particules de poudre dans les broyeurs de grande énergie de boule. L'alliage mécanique (AM) en poudre décrit le processus quand des mélanges de poudres (de différents métaux ou alliages/composés) sont broyés ensemble. Dans ce processus, un transfert matériel est impliqué pour obtenir un alliage homogène. D'autre part, le broyage mécanique (BM) de matériaux à composition uniforme comme les métaux purs, les intermétalliques, ou les pré-alliages des poudres ; où le transfert matériel n'est pas exigé pour l'homogénéisation, ce type de broyage est nommé simplement : broyage mécanique.

1.3. Le processus du broyage mécanique

Le procédé de fabrication des alliages mécaniques en poudre commence avec la pesée des poudres constituant l'alliage dans des proportions préalablement calculées. Une fois pesées, les différentes masses de poudre sont alors placées dans un même container. Le mélange ainsi obtenu est chargé dans le broyeur avec le milieu broyant constitué généralement de boules en acier inoxydable. Ce mélange est alors broyé pour la durée désirée jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint quand la composition chimique de chaque particule de poudre est presque identique à la proportion des éléments calculés du mélange de poudre projeté. La poudre broyée est alors consolidée sous la forme d'une pièce puis soumise à un traitement thermique pour obtenir la microstructure et les propriétés désirées. Ainsi, les composants importants du processus de l'AM sont : les matières premières en poudre, le broyeur et les variables du processus. Ci dessous, nous discuterons maintenant les différents paramètres impliqués dans le choix des matières premières, des types de broyeurs, et des variables de procédé.

1.4. Les principes du broyage

1.4.1 La fracture fragile

La théorie énoncée par Griffith [17], assume que tous matériau fragile contient des fissures bien dispersées, et que sa fracture émane de l'ensemble de ces fissures [9]. La contrainte σ_c à laquelle la fissure se propage, dépend de la taille de cette fissure. La forme générale de l'équation de la fracture pour les modes de chargement qui mènent à des fissures catastrophiques est :

$$\sigma_c = A \sqrt{\frac{\gamma E}{c(1-\mu^2)}} \quad (1.1)$$

où :

A : Constante numérique dépendant de la géométrie de la fissure, de sa position, du mode de chargement et des dimensions de la particule sous contrainte (exp : pour une fissure en fente sur une feuille infinie $A = (2/\pi)^{1/2}$)

c : Taille de la fissure.

E : Module d'élasticité.

μ : Coefficient de Poisson.

γ : Energie de surface de la substance utilisée.

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 est prise entre 10^3 et 10^4 erg/cm². La contrainte σ pour la fracture d'une particule peut être représentée par :

$$\sigma = \sqrt{\frac{2Er}{L}} \quad (1.2) [17]$$

Où

L : Longueur de la fissure.

r : Rayon de la fissure à la pointe de la propagation.

Lorsque la contrainte à la pointe de la fissure égalise la force de cohésion entre atomes, toutes les nouvelles énergies de surface sont approvisionnées par la contrainte elle-même à partir de l'énergie de déformation élastique et correspond approximativement au modèle de Griffith.

Trois types d'écoulement (facial, en volume et en coin) ont été découverts par Gilvarry [9], avec le respect de la position dans la surface ou à l'intérieur des particules individuelles. La fracture initiale en surface des particules individuelles, généralement commence par un écoulement en surface sur la particule originale. Cependant, l'insuffisance de l'écoulement en surface existe pour expliquer le grand nombre de fragments formés durant la fracture fragile. Lorsqu'un écoulement

intérieur est activé, deux surfaces en opposition sont créées. Chacune d'elles contient des écoulements coupés par la propagation de la fracture. De nouvelles surfaces de fractures sont ainsi produites par la propagation des fractures à partir de ces écoulements volumiques.

D'après Gilvarry [18], les trois types d'écoulement sont distribués indépendamment l'un de l'autre, à cause de l'orientation aléatoire des fractures en surface et de la contrainte de fracture. Les écoulements activés sont distribués aléatoirement, indépendamment d'une quelconque contrainte produisant des fractures. Plus spécifiquement, la position de l'écoulement à l'intérieur d'un domaine est indépendante de la position des autres écoulements. Les fractures sont initiées par un système de contraintes extérieures qui sont dégagées avec la propagation des premiers écoulements faciaux.

Après la fracture initiale, les écoulements sont activés par les ondes de contraintes qui sont générées par l'application et l'annulation des contraintes externes. Selon Gilvarry, l'exposition des écoulements est distribuée selon une forme parabolique.

Durant une opération de broyage, les conditions de réalisation d'une fracture sont satisfaites occasionnellement. Le temps et l'énergie requis pour produire une fracture varient avec le processus de broyage et son environnement. Comme la taille des particules diminue, la concentration de l'écoulement et la taille diminuent à un point, où l'écoulement en arêtes ne reste plus longtemps dans les particules activées par les contraintes [18]. En ce point, la fracture s'arrête.

1.4.2. Le broyage ultrafin des matériaux durs et fragiles

Durant le broyage, la majeure partie de l'énergie emmagasinée est dépensée dans des processus internes variés qui ne contribuent pas à la cassure de la particule. Comme le broyage continu dans la région ultrafine, les modes de fractures varient, et les conditions qui étaient insignifiantes lorsque les particules étaient relativement grosses, deviennent graduellement des facteurs de contrôle.

Eventuellement, les processus de broyage atteignent des limites efficaces, où les effets chimiques et physiques associés aux surfaces, arêtes et aux coins se multiplient jusqu'à inhiber la pulvérisation. La longueur de l'arrête du grain par unité de volume varie avec le carré de l'aire de la surface spécifique. Ainsi, la probabilité pour qu'une particule soit sous contrainte jusqu'à la cassure, devient de plus en plus faible à mesure que le temps de broyage augmente et la taille moyenne du produit broyé diminue.

Si la particule est déformée plastiquement, la fracture sera difficile à réaliser et la probabilité pour qu'une contrainte agisse est réduite d'avantage. Comme la taille des fragments diminue, la tendance des particules à s'agglomérer augmente. Pendant que l'opération de broyage continue, les particules deviennent de plus en plus fines et s'approchent de la limite de finesse, et une énergie maximale est dépensée. Les facteurs majeurs qui contribuent à un broyage limite sont [19] :

- L'augmentation de la résistance à la fracture.
- L'augmentation de la cohésion entre les particules, et la diminution de la taille des particules qui causent l'agglomération.
- L'augmentation excessive entre les surfaces d'impact qui se trouvent minimisées lorsque le diamètre des boulets ou le rayon de courbure décroît.
- Le revêtement du milieu broyant par de fines particules qui protègent le micro lit de l'impact.
- la rugosité de surface du milieu broyant.
- l'augmentation de la viscosité apparente lorsque la taille des particules diminue.
- Diminution de la friction interne du film lorsque la taille des particules diminue, et de même la diminution de la production des fines particules par le mécanisme de l'usure, et de la probabilité de la récupération des particules.

Généralement, quand la pulvérisation agit pendant un temps excessivement long, la contrainte nécessaire pour provoquer la fracture des particules augmente, pendant que les contraintes locales requises pour la fracture diminuent [19].

1.4.3. Le broyage des particules individuelles

Les poudres sont classées selon la taille des particules, leur distribution de tailles, leur forme ainsi que leur état de surface. Ces caractéristiques déterminent la coulabilité, la densité apparente, la frittabilité, la compressibilité, et les propriétés des produits frittés. La figure 1.1 montre certaines de ces propriétés.

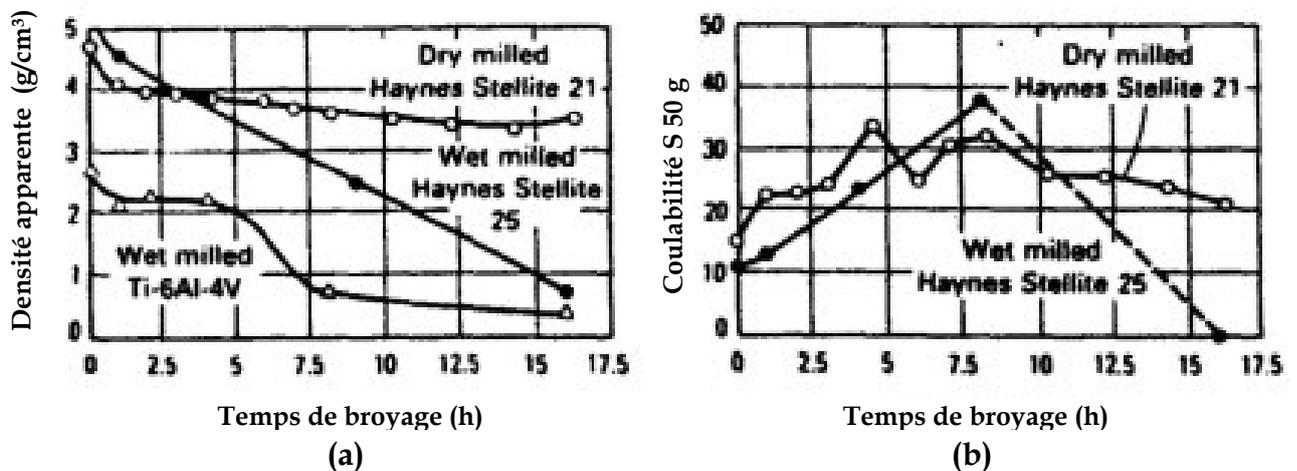


Figure 1.1. Effets du temps de broyage à vibration sur la densité apparente et le champ de coulabilité des poudres à base de (a) Titane et de (b) Cobalt [20].

Les caractéristiques des particules déterminent les façons et les conditions dans lesquelles les particules sont déformées ou fracturées, et leur résistance à la cassure. Ainsi, la fracture mécanique des particules individuelles doit être prise en considération lors du choix des conditions et des équipements de broyage.

La figure 1.2 montre l'écrasement des particules individuelles entre les boulets. Cette situation est rencontrée lors des opérations de broyage des grosses particules ou lors du broyage d'une fraction de poudre, comme avec les gros granulés des matériaux céramiques, des métaux durs, ou les grosses particules des

poudres des métaux ductiles atomisées. Dans ces conditions, beaucoup d'impacts de particules individuelles peuvent avoir lieu. Le principe de ce broyage est montré dans la figure 1.2 ci-dessous. Avec les céramiques et les métaux durs, de grosses particules fragiles sont rapidement réduites en une poudre fine et ultra-fine (figure 1.2.a).



Figure 1.2. Effets de l'impact sur les matériaux fragiles (a) et ductiles (b) [20].

Pendant le broyage des métaux ductiles figure.1.2.b, les particules individuelles ne se fracturent pas, mais se déforment et subissent de cette façon un changement de forme qui s'accompagne rarement d'un changement négligeable en masse.

Les grosses particules individuelles des matériaux fragiles se désintègrent en fragments, tandis que, celles des matériaux ductiles se déforment dans un premier temps en galettes pour ensuite prendre la forme de flocon.

Le critère le plus utile pour évaluer le processus de Broyage et qui reflète les changements structuraux se produisant dans le métal et sensible aux différents paramètres de traitement, est la mesure de la microdureté des différentes particules individuelles qui doivent être assez grandes pour contenir l'empreinte. Cette dureté fournit une mesure appropriée de l'effet du broyage sur les poudres métalliques, parce que la dureté est une mesure de travail à froid et des défauts internes produits par le broyage mécanique. Comme montré dans figure.1.3, la mesure de dureté est la plus significative jusqu'aux temps de broyage où se produisent l'état maximal du travail à froid.

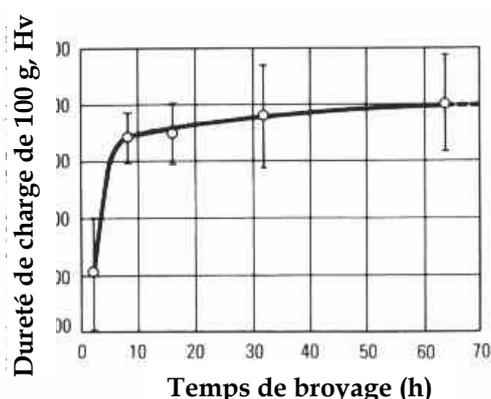


Figure.1.3. Effet du temps de broyage sur la microdureté d'une poudre de Nickel 123 [21].

Après un broyage pour une certaine durée, la poudre est dite suffisamment broyée quand il se réalise un équilibre entre le taux de soudage à froid, qui tend à augmenter la dimension des particules moyennes, et le taux de rupture, qui tend à diminuer la dimension moyenne des particules. De plus, les petites particules peuvent résister à la déformation sans rompre et tendent à être soudées en de plus grands

morceaux, avec une tendance globale de conduire les particules très fines et très grosses vers une taille intermédiaire [21]. À ce stade chaque particule contient presque tous les éléments de départ dans les proportions où ils ont été mélangés ensemble, et les particules atteignent la saturation en dureté grâce à l'accumulation de l'énergie de déformation. La distribution des tailles des particules est à ce stade étroite. En effet les particules plus grandes que la moyenne sont réduites en taille à la même vitesse avec laquelle grossissent les plus petits fragments supérieurs à la taille moyenne qui se développent par l'agglomération des plus petites particules. La figure 1.4 ci-dessous explique le phénomène [22].

De ce qui précède, il est clair que pendant le procédé de l'AM, une déformation importante est inculquée aux particules. Ceci est manifesté par la présence d'une variété de défauts cristallins tels que des dislocations, des lacunes, des défauts d'empilement, et une augmentation importante du nombre de joints de grain. La présence de cette structure de défaut augmente la diffusivité des éléments de corps dissous dans la matrice. De plus, les dispositifs microstructuraux d'affinage diminuent les distances de diffusion. En plus, la légère élévation de la température pendant le broyage améliore le comportement de la diffusion, et par conséquent, la synthèse réelle de l'alliage se produit parmi les éléments constitutifs. Il faut dire que tout ce processus se réalise généralement à la température ambiante, mais parfois il peut être nécessaire de faire un recuit de la poudre à une température élevée pour que l'alliage soit réalisé. C'est particulièrement vrai quand la formation de l'intermétallique est désirée.

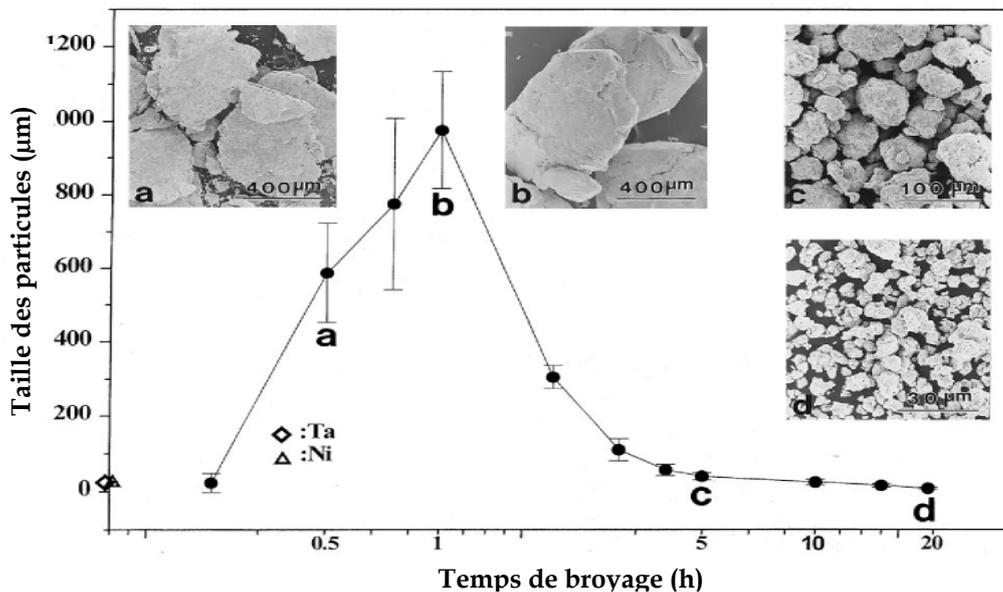


Figure.1.4. Distribution de la taille des particules et leurs morphologies.

1.5. Matières premières

Les matières premières utilisées pour l'AM sont largement des poudres commercialement pures qui ont des dimensions de particules comprises dans l'intervalle 1 à 200 µm. La dimension des particules de poudre n'est pas très critique, sauf qu'elle devrait être plus petite que la taille des boulets de broyage. Ceci parce que la dimension des particules de poudre diminue exponentiellement avec le temps et

atteint une valeur de quelques microns seulement après quelques minutes de broyage. Les poudres brutes entrent dans les catégories des métaux purs, d'alliages principaux, des poudres pré-alliées, et des composés réfractaires. Les matériaux renforcés par dispersion contiennent habituellement des additions de carbures, des nitrures et des oxydes. Les oxydes sont les plus communs et ces alliages sont connus en tant que matériaux renforcés par dispersion d'oxydes. Cependant, ces dernières années des mélanges de matériaux entièrement fragiles ont été broyés avec succès ayant pour résultat la formation d'alliage réfractaires [5]. Ainsi, la condition d'avoir une poudre métallique malléable pendant le broyage n'est plus nécessaire. En conséquence, des mélanges ductile-ductile, ductile-fragile, et fragile- fragile sont broyés pour produire des alliages nouveaux. En plus, des mélanges de particules solides avec des liquides ont été également broyés ces derniers temps [23,24].

Par ailleurs, si les poudres métalliques sont broyées dans un milieu liquide, ce broyage est désigné sous le nom du broyage humide [25,26]. En revanche, si aucun liquide n'est impliqué, alors est il désigné sous le nom du broyage sec. Par ailleurs, le Cryobroyage est également un broyage humide même si la température du liquide utilisé est très basse (azote liquide). On a signalé auparavant que le broyage humide est une méthode plus appropriée que le broyage sec pour obtenir des produits plus fins, car les molécules dissolvantes sont adsorbées par les surfaces des particules nouvellement formées et réduisent ainsi leur énergie de surface. L'état moins aggloméré des particules de poudre dans le cas humide est également un facteur utile. Aussi, la vitesse de l'amorphisation est plus rapide pendant le broyage humide que pendant le broyage sec [27]. Cependant, l'inconvénient du broyage humide est la contamination de la poudre. Pour cela, la plupart des opérations de broyage mécanique ont été effectuées à sec. Récemment, il a été montré que le broyage à sec s'est avéré plus efficace que le broyage humide, particulièrement dans le cas de la décomposition du $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en Cu [28].

1.6. Les différents types de broyeurs

Différents types d'équipement de broyage à grande énergie sont employés pour produire les poudres mécaniquement alliées. Ils diffèrent dans leur capacité, efficacité de broyage et arrangements additionnels pour se refroidir ou se chauffer, ...etc. Une description détaillée des différents broyeurs disponibles peut être trouvée dans la référence [29]. Une courte description de certains d'entre eux est fournie ci-dessous.

1.6.1. Broyeurs planétaires à billes

L'un des broyeurs célèbre pour entreprendre des expériences d'AM ou de broyage mécanique, est le broyeur planétaire à billes (désigné sous le nom de Fritsch Pulverisette), dans lequel quelques centaines de grammes de poudre peuvent être broyées à la fois comme le montre la figure 1.5. Le broyeur planétaire à boules doit son nom aux planètes en mouvement du système solaire. Ainsi, des fioles sont fixées sur un disque de soutien tournant, et un mécanisme d'entraînement spécial fait

tourner ces fioles autour de leurs propres axes. Une force centrifuge est produite par les fioles tournant autour de leurs propres axes, mais aussi par le disque tournant de soutien. La combinaison des deux forces, agit sur le contenu des fioles qui se compose de la poudre et des billes de broyage. Cependant, les fioles et le disque de support tournent dans des directions opposées, ce qui fait que les forces centrifuges agissent alternativement dans les fioles avec des directions opposées. Ces deux mouvements opposés provoquent chez les billes de broyage en bas de la paroi intérieure de la fiole, l'effet de frottement. Cela est suivi d'un déplacement libre de ces billes, qui se heurtent contre la paroi intérieure donnant ainsi l'effet d'impact comme illustré par la figure 1.5.b.

Quoique la vitesse linéaire des billes dans ce type de broyeur soit plus haute que celle des broyeurs à secousses, en revanche, la fréquence des impacts est beaucoup plus grande dans les broyeurs planétaires. Par conséquent, par rapport aux broyeurs à secousses, les broyeurs planétaires à billes peuvent être considérés comme des broyeurs à basse énergie.

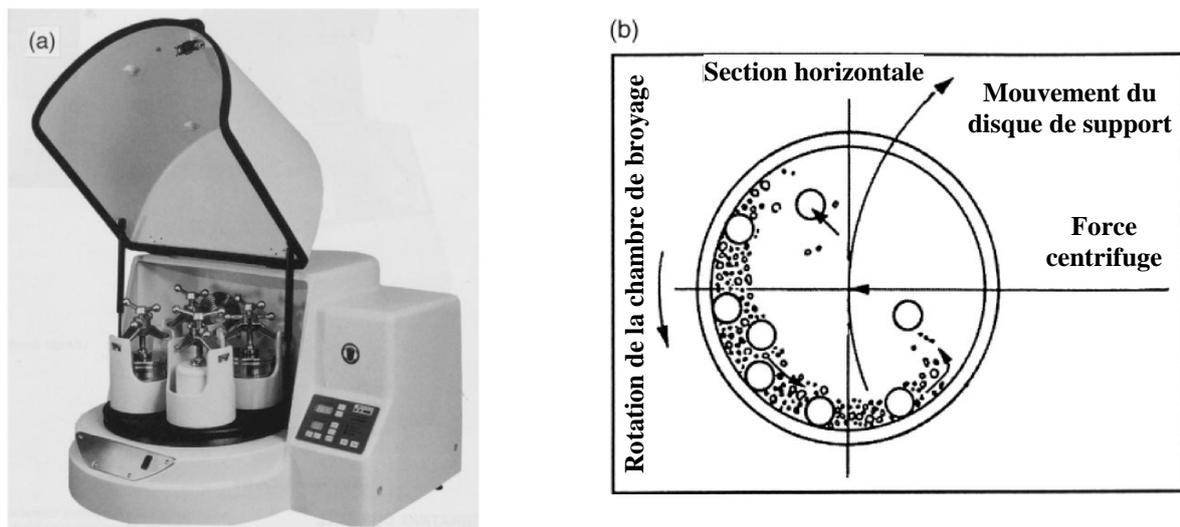


Figure.1.5. (a) Station de broyeur à billes de type Fritsch Pulverisette P-5 quatre. (b) Schéma montrant le mouvement des billes à l'intérieur du broyeur.

1.6.2. Broyeurs à Attrition

Un broyeur à attrition appelé aussi Attriteur, est un broyeur à boules capable de produire des énergies plus élevées. Il se compose d'un tambour vertical avec une série de bras tournant à l'intérieur. Placés perpendiculairement à un axe vertical tournant, ces bras entraînent dans leur mouvement la charge composée de boules broyantes et du produit broyé. Cela provoque la réduction de la taille des particules de poudre par impact entre les boules et la paroi du récipient, et aussi entre les boules et l'axe de l'agitateur. Une certaine réduction de la taille semble avoir lieu par

des collisions inter-particule et par le glissement des boules. Un moteur puissant fait tourner les bras, qui agitent à leur tour les boules en acier dans le fût.

Les broyeurs à Attrition sont les broyeurs dans lesquels de grandes quantités de poudre peuvent être broyées à la fois (environ 0.5 à 40 kilogrammes). La figure.1.6 ci-dessous montre le principe du procédé. La vitesse du milieu de broyage est faible. Elle est d'environ 0.5 m/s, par conséquent l'énergie des broyeur à attrition est basse.

L'opération d'un broyeur à attrition est simple. La poudre à broyer est placée dans un réservoir stationnaire avec les éléments de broyage. Ce mélange est alors agité par un axe avec des bras solidaires, tournant à une vitesse d'environ 250 t/mn comme le montre la figure1.6.b. Le système exerce des forces de cisaillement et d'impact sur le matériau provoquant sa pulvérisation. Les appareils de laboratoire fonctionnent à des vitesses, parfois 10 fois plus grandes que les broyeurs conventionnels à boules.

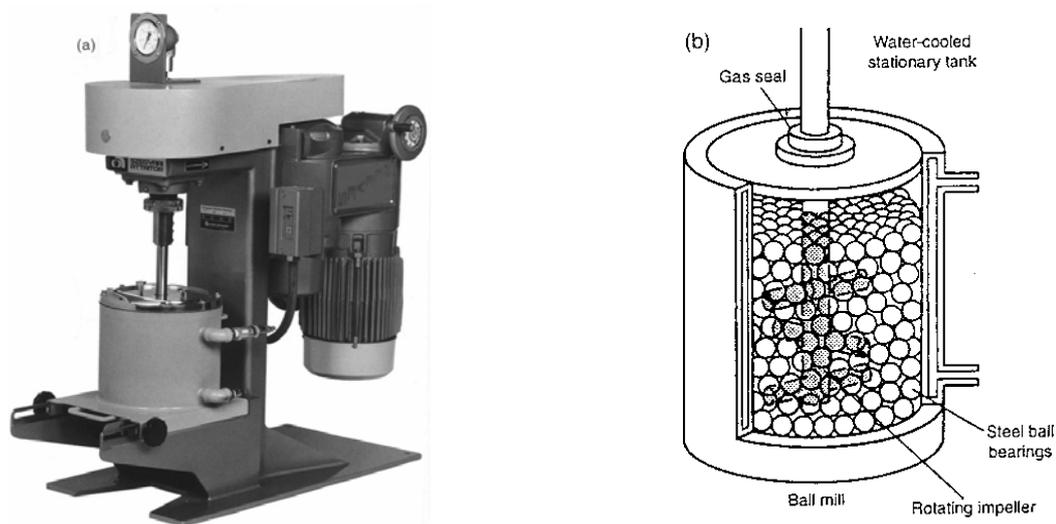


Figure.1.6. (a) Attriteur modèle 1-S. (b) Arrangement des bras tournants sur un axe dans le broyeur à attrition.

1.6.3. Broyeurs commerciaux

Les broyeurs commerciaux pour l'AM ou le broyage mécanique sont beaucoup plus grands que les broyeurs décrits ci-dessus et peuvent traiter plusieurs centaines de kilos à la fois. La production commerciale d'AM est effectuée dans des broyeurs à boules pouvant atteindre une capacité d'environ 1250 kilogrammes. La figure 1.7 ci-dessous montre un exemple de cette machine qui est composée de plusieurs cylindres arrangés horizontalement.

Le temps de broyage requis pour atteindre une certaine granulométrie, diminue avec l'augmentation de l'énergie du broyeur. On a signalé que 20 minutes de broyage dans un broyeur de type SPEX sont équivalentes à 20 h de broyage dans un broyeur à énergie réduite du type attriteur [30]. En général, on peut estimer qu'un processus qui dure seulement quelques minutes dans le broyeur à secousses, peut prendre des

heures dans un broyeur à attrition, et peut être quelques jours dans un broyeur commercial, quoique les détails puissent être différents selon l'efficacité des différents broyeurs. La Figure 1.8 montre les temps requis pour atteindre une taille spécifique des particules pendant le broyage dans un broyeur planétaire à billes et un broyeur à attrition. On peut noter que les temps ont un ordre de grandeur plus court dans le broyeur à attrition [31].



Figure.1.7. Broyeurs commerciaux à boules de production d'alliage mécanique.

Type de broyeur	Poids témoin
Broyeurs mélangeur	2 x 20 g (2 fioles)
Broyeurs planétaires	4 x 250 g (4 fioles)
Attriteurs	0.5 - 100 kilogrammes

Tableau.1.2. Capacités typiques des différents types de broyeurs [32]

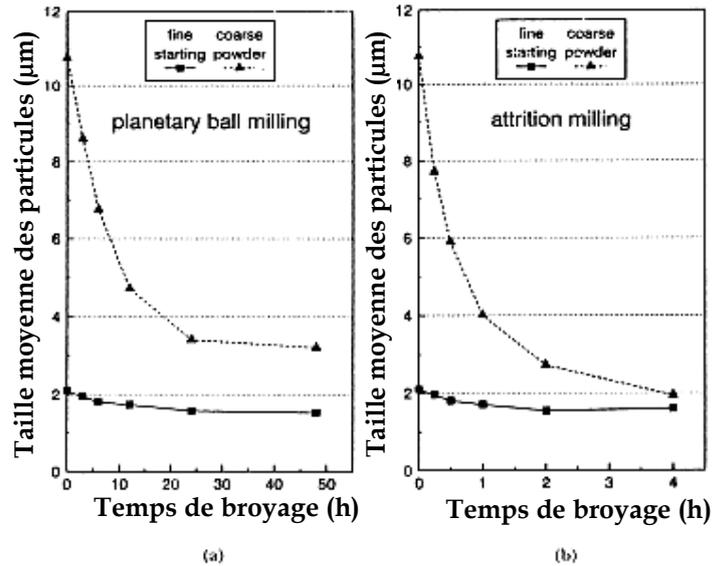


Figure.1.8. Temps pour atteindre des dimensions de particules semblables pendant le broyage de la poudre de TiB₂ dans (a) le broyeur planétaire et (b) l'attriteur à billes.

1.7. Variables du processus de broyage

L'alliage mécanique est un processus complexe, et par conséquent implique l'optimisation d'un certain nombre de variables pour réaliser la phase et/ou la microstructure désirées du produit. Certains des paramètres importants qui ont un effet sur la constitution finale de la poudre sont :

- type de broyeur,
- récipient de broyage,
- vitesse de broyage,
- temps de broyage,
- type, taille, et distribution de grandeurs du milieu broyant,
- rapport de poids de boule à poudre,
- ampleur de remplissage de la fiole,
- l'atmosphère de broyage,
- agent de contrôle du processus de cycle,
- la température du broyage.

Toutes ces variables ne sont pas complètement indépendantes. Par exemple, le temps de broyage optimum dépend du type du broyeur, de la taille du milieu broyant, de la température du broyage...etc. Cependant, nous discuterons dans les paragraphes suivants, l'effet individuel de chacune de ces variables sur le produit final obtenu après broyage, en supposant que les autres variables n'ont aucun effet significatif sur la variable spécifique discutée.

1.7.1. Influence du type de broyeur

Comme décrit ci-dessus il y a un certain nombre de broyeurs pour réaliser l'alliage mécanique ou le broyage mécanique. Ces broyeurs diffèrent dans leur capacité, vitesse d'opération et leur aptitude à contrôler l'opération du broyage, grâce notamment à leur capacité à contrôler la température du broyage et l'ampleur de diminuer au minimum la contamination des poudres. Selon le type de poudre, la quantité de la poudre et la constitution finale exigée, des broyeurs appropriés peuvent être choisis.

Généralement, les broyeurs à secousses de type SPEX sont employés pour le criblage d'alliage. Les broyeurs planétaires à billes ou les attriteurs sont employés pour produire de grandes quantités de poudre. Les broyeurs spéciaux sont employés pour des applications spécifiques.

1.7.2. Influence de la chambre de broyage

Le matériau constituant le récipient de broyage est important en raison de l'impact du milieu broyant sur les parois intérieures de ce dernier. Le matériau de la paroi peut en effet se détacher et se mélanger à la poudre. Ceci peut contaminer la poudre ou changer sa composition chimique, à moins que des précautions appropriées soient prises en compte pour compenser la quantité additionnelle de l'élément infiltré involontairement à la poudre.

1.7.3. Influence de la vitesse de broyage

Il est facile de se rendre compte que plus le broyeur tourne vite plus l'absorption d'énergie par la poudre se fait rapidement. Mais, selon la conception du broyeur il y a certaines limitations à la vitesse maximale qui pourrait être utilisée. Par exemple, dans un broyeur à boules conventionnel, en augmentant la vitesse de rotation, la vitesse avec laquelle les boules se déplacent, augmente aussi. Au dessus d'une vitesse critique, les boules seront collées aux parois intérieures de la fiole par les forces centrifuges, et ne tombent pas vers le bas pour exercer n'importe quelle force d'impact. Par conséquent, la vitesse maximale de rotation des fioles devrait être juste au dessous de cette valeur critique de sorte que les boules chutent vers le bas de la hauteur maximum pour produire l'énergie maximum de collision.

Une autre limitation à la vitesse maximale, est celle liée aux vitesses élevées, où la température de la fiole peut atteindre une valeur élevée. Ceci peut être avantageux dans certains cas où la diffusion est exigée pour favoriser l'homogénéisation et/ou l'alliage des poudres. Mais, pour d'autres cas cette augmentation de la température peut être un inconvénient. Car, la température accélère les processus et il en résulte des transformations dans la décomposition des solutions sursaturées ou d'autres phases métastables formées pendant le broyage [33].

Calka et al. [34] ont rapporté que lorsque des poudres de vanadium et de carbone sont broyées ensemble à différentes vitesses, la constitution finale de la poudre était différente. De même, une phase entièrement amorphe est formée dans un mélange de poudre de Ni - Zr à grande vitesse de broyage (énergie élevée), tandis

qu'un mélange de phases cristallines et amorphes sont formées aux basses et intermédiaires vitesses (énergies) de broyage [35].

1.7.4. Influence du temps de broyage

La période de broyage est le paramètre le plus important. Normalement le temps est ainsi choisi pour réaliser un état d'équilibre entre la rupture et le soudage à froid des particules de poudre. Les temps requis changent selon le type du broyeur utilisé, de l'intensité du broyage, du rapport massique entre boules et poudre, et de la température de broyage. Ces temps doivent être décidés pour chaque combinaison des paramètres ci-dessus et pour un système particulier de poudre. Mais, il faut savoir que la contamination et la formation indésirables de certaines phases, peuvent être élevées, si la poudre est broyée inutilement pendant des périodes plus longues qu'exigé [36]. Par conséquent, il est recommandée que la poudre soit broyée juste pour la durée exigée, et pas plus longtemps.

1.7.5. Influence du milieu broyant

L'acier durci, l'acier à outils, l'acier au chrome, l'acier gâché, l'acier inoxydable, les alliages WC - Co, et l'acier de roulement sont les matières les plus employées pour la fabrication des billes constituant le milieu broyant. La densité du milieu de broyage devrait être assez haute de sorte que les boules en mouvement créent assez de force d'impact sur la poudre. Cependant, d'autres matériaux spéciaux comme : le cuivre [36], le titane [37] et le niobium, sont utilisés comme milieu broyant ainsi que pour la fabrication des chambres de broyage qui peuvent aussi être considérées comme un milieu broyant. Aussi, est-il toujours souhaitable, autant que possible, d'avoir la fiole de broyage et le milieu broyant, fabriqués à partir du même matériau que la poudre broyée, pour éviter la contamination en travers.

La taille du milieu de broyage a également une influence sur l'efficacité du broyage. D'une manière générale, une grande taille (et une forte densité) du milieu broyant, est très utile, puisqu'une chute à partir de hautes distances des boulets lourds, transférera plus d'énergie potentielle d'impact aux particules de poudre, facilitant ainsi leur désintégration. On a également signalé que la constitution finale de la poudre dépend de la taille du milieu de broyage utilisé. Par exemple, quand des boules de diamètre 15 millimètres ont été employées pour broyer un mélange de Ti - Al, une solution solide homogène est formée, avec des particules d'aluminium uniformément distribuées dans la matrice de titane. D'autre part, l'utilisation de boulets de diamètre 20 et 25 millimètres, a eu comme conséquence une ségrégation des phases, donnant un mélange de phases titaniques et d'aluminium strictement distinctes, même après une période prolongée de broyage [8].

1.7.6. Influence du rapport « poids de Boules à la poudre »

Le rapport du poids de boules à la poudre (RBP), parfois désigné sous le nom du rapport de charge (RC), est une variable importante dans le processus de broyage. Ceci a été étudié par les différents investigateurs, d'une valeur aussi basse que 1:1 [39] jusqu'à une valeur aussi haute que 220:1 [40]. D'une manière générale, un rapport de

charge autour de 10:1 est souvent employé, si la poudre est placée dans un petit broyeur de capacité similaire à celle d'un broyeur de type SPEX. Mais, quand le broyage est conduit dans un broyeur de grande capacité, (comme un attriteur), un plus haut RC, allant jusqu'à 50:1 ou même 100:1, est employé.

Le RC a un effet significatif sur le temps requis pour réaliser une phase particulière dans la poudre broyée. Plus le RC est haut, plus le temps requis pour accomplir une mission, est court. Par exemple, la formation d'une phase amorphe a été réalisée dans un mélange de poudre de Ti - 33 at% d'Al, broyée dans un broyeur de type SPEX [29] pendant 7 h avec un RC de 10:1. Mais la même phase a été obtenue pendant des périodes de broyage de seulement 2 heures et 1 heure si des RC de 50 :1 et 100 :1 sont respectivement utilisés [41]. En augmentant le RC, on provoque une augmentation de la proportion de poids des boules. Ainsi, le nombre de collisions par unité de temps augmente, et par conséquent plus d'énergie est transférée aux particules de poudre. En conséquence, l'alliage est réalisé plus rapidement. Plusieurs autres investigateurs ont également rapporté des résultats semblables.

1.7.7. Influence de l'ampleur de remplissage de la fiole

Le broyage des particules de poudre se produit en raison des forces d'impacts exercées sur elles. Pour cela, il est nécessaire qu'il y ait assez d'espace pour que les boulets et les particules de poudre se déplacent relativement, librement dans le récipient de broyage. Par conséquent l'ampleur, de remplissage de la fiole en poudre et en boulets, est importante. Si la quantité de boulets et de poudre, est très petite, alors le taux de production est très petit. D'autre part, si la quantité est grande, alors il n'y a pas assez d'espace pour que les boulets se déplacent autour, et dans ce cas l'énergie d'impact est moindre. Autrement dit il y'a un niveau de remplissage de la fiole à ne pas dépasser. Généralement, toute proportion gardée, environ 50% de l'espace de la fiole est laissé vide.

1.7.8. Influence de l'atmosphère de broyage

L'effet principal de l'atmosphère de broyage est sur la contamination de la poudre. Par conséquent, les poudres sont broyées dans des récipients qui ont été évacuées, ou remplis de gaz inerte tel que l'argon ou l'hélium. L'azote s'est avéré un gaz qui réagit avec les poudres métalliques en diffusant notamment à l'intérieur des mailles. Par conséquent, il n'est pas très employé pour empêcher la contamination pendant le broyage, à moins qu'on soit intéressé par la production des nitrures. En revanche, l'argon de grande pureté, est l'ambient le plus employé pour empêcher l'oxydation et/ou la contamination des poudres. On a également noté que, l'oxydation peut être généralement empêchée, ou réduite au minimum en présence d'un azote ambient. Mais, ceci ne semble pas être vrai, quand des poudres réactives, telles que le titane ou ses alliages de poudre, sont broyés.

1.7.10. Influence de la température de broyage

La température de broyage est un autre paramètre important, lors de la pulvérisation des matériaux en poudre. Puisque des procédés de diffusion sont

impliqués dans la formation des phases d'alliage, indépendamment du fait que la phase finale produite, est une solution pleine, intermétallique, nanostructure, ou une phase amorphe, on s'attend logiquement à ce que la température du broyage, ait un effet significatif sur n'importe quel système d'alliage.

Quelques investigations ont été rapportées, où la température de broyage a été volontairement changée. Ceci a été fait en versant l'azote liquide sur le récipient de broyage pour abaisser sa température, ou en chauffant électriquement la fiole de broyage pour augmenter la température du broyage. Ces investigations ont été entreprises pour étudier l'effet de la température de broyage sur la variation des niveaux de solubilité, ou pour déterminer si une phase amorphe ou une structure de nanocristalline est formée aux différentes températures. Pendant la formation des nanocristaux, on a signalé que la racine carré de la déformation moyenne ($\sqrt{\varepsilon}$) dans le matériau est basse et la taille du grain est grande pour des matériaux broyés aux températures élevées [42].

Chapitre 2

Techniques de caractérisation des poudres métalliques

CHAPITRE : 2

TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES METALLIQUES

2.1 Introduction

Les propriétés physiques et chimiques des poudres sont d'une importance primordiale lors du compactage et le frittage. Ces propriétés sont : la forme et la grosseur des particules, la répartition granulométrique, la densité apparente de la poudre tassée et non tassée, le rapport de compression, l'aptitude à l'écoulement et finalement la dureté des grains. Après avoir donné la définition exacte et la détermination de ces diverses grandeurs, nous dirons quelques mots sur les caractéristiques propres aux différentes poudres. Un paragraphe spécial est consacré aux variations de ces propriétés physiques lors d'un recuit réducteur et à leur influence sur l'aptitude à la compression.

2.2. Définition et détermination des diverses propriétés

2.2.1. Forme des particules

La caractérisation morphologique de la poudre permet de révéler la forme de ses particules. Cette propriété est d'une grande importance surtout lors de la mise en forme par compactage suivie d'un frittage. En effet, les particules de forme irrégulière permettent une très bonne compressibilité par verrouillage inter-particules, grâce à la déformation plastique lors du compactage à froid. 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 examen microscopique ou électronique à balayage, qui possède une grande profondeur de champ, permettant ainsi de révéler les contours de particules de faibles tailles [44].

2.2.2. Lubrification des poudres

Lors de la mise en forme par compactage, la friction entre la poudre et les parois de la matrice d'une part et entre les particules de la même poudre, d'autre part empêche la consolidation et rend difficile l'éjection. Cette difficulté d'éjection est de plus en plus grandissante avec la pression de mise en forme. L'introduction des ajouts organiques (lubrifiants) en de faibles quantités faciles à diminuer par un palier de pré-frittage permet d'augmenter la densification, de minimiser l'usure de la matrice et de faciliter l'éjection. La lubrification peut être effectuée de deux manières: (a) la lubrification de la matrice seule et (b) la lubrification de la surface des particules de poudre. L'action de lubrification se résume dans le fait que, la surface des particules est enrobée avec un film de matière dont la propriété est de réduire le frottement entre deux surfaces en mouvement. La matière lubrifiante peut être solide

ou liquide. Plusieurs types de lubrifiants sont utilisés, tels que les stéarates de zinc, les stéarates de lithium, les stéarates de calcium, ...etc. [43,45].

2.2.3. Classification et séparation des poudres

La plupart des poudres métalliques produites par les différents procédés sont caractérisées par une distribution de tailles plus ou moins large. La majorité des applications en métallurgie des poudres possèdent des spécifications plus ou moins sévères, puisque beaucoup de propriétés sont contrôlées par ces dernières telles que la densité libre, l'écoulement, la résistance a vert, ...etc.

Le but de la classification est d'isoler une fraction granulométrique spécifique de la poudre utilisée. Pour cela, on utilise souvent la technique de tamisage. Le tamisage consiste à faire passer un flux de particules de poudre à travers un tamis de tailles d'ouvertures bien définies. Les particules inférieures à cette taille passent tandis que les plus grosses se trouvent retenues [46].

2.3. Caractérisations des poudres

2.3.1. Méthodes d'échantillonnages des poudres

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. Dans le cas des poudres déjà stockées dans des fûts, la norme ASTM B215 [47], recommande l'utilisation d'un échantillonneur standard appelé « keystone sampler » qui doit être inséré, un nombre de fois, dans le fûts contenant la poudre à 70% sur le rayon entre le centre et la périphérie. En agissant sur la poignée, les trous de l'échantillonneur s'ouvrent et la poudre coule à travers. Les échantillons prélevés doivent être d'abord mélangés dans un mélangeur ensuite partagé 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 des fûts. Une fois les petits échantillons mélangés, on obtient un échantillon représentatif de la poudre, qui sera utilisé pour caractériser cette poudre.

2.3.2. Caractérisation granulométrique

La distribution granulométrique d'une poudre est d'une grande importance puisque l'essentiel des propriétés finales du produit fritté sont fonction de cette dernière. L'analyse granulométrique consiste en la détermination de la distribution en tailles et l'estimation de la taille moyenne des particules de la poudre.

Il existe une multitude de techniques permettant cette mesure où chacune se distingue par le principe et le paramètre de mesure. Le paramètre de mesure peut être par exemple: la surface projetée, le diamètre moyen, le volume, la longueur maximale, ...etc. Parmi les techniques les plus utilisées on peut citer [43]:

La technique de microscopie

L'utilisation des microscopes optique et électronique 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 coïncidence et le phénomène d'agglomération. Le paramètre de mesure peut être la surface projetée, le diamètre équivalent, la longueur maximale...etc.

La technique de tamisage

La technique de classification par tamisage peut servir pour la séparation des différentes fractions granulométriques de la poudre qui peuvent être pesées séparément. Les tamis standards sont placés par ordre décroissant dont les tailles respectives peuvent être: 180, 150, 106, 75, 45 μm ... [48]. Les tamis sont posés sur un générateur de vibrations pouvant atteindre 140 coups mn^{-1} et tournant jusqu'à 160 tours mn^{-1} . Le paramètre de mesure est le diamètre moyen.

La diffraction de la lumière laser

Les particules circulant dans un fluide dispersant, diffractent une lumière émanant d'un faisceau laser. L'intensité du signal diffracté est proportionnelle au diamètre de la particule. Par contre, l'angle de diffraction est inversement proportionnel au diamètre. Le traitement du signal de diffraction par un ordinateur permet de remonter à la distribution granulométrique. Le paramètre de mesure est le volume.

La technique de sédimentation

Cette technique est basée sur l'enregistrement de la distribution des vitesses de chute des particules d'une poudre à travers une colonne maintenue verticale. Les particules de poudre sont suspendues dans un fluide dont la densité est connue. Selon la loi de Stokes [49], la vitesse est proportionnelle au carré du diamètre de la particule. La détermination de la distribution des vitesses peut être effectuée par l'enregistrement du poids ou du volume cumulé de la poudre à la sortie de la colonne. Le paramètre de mesure est le volume. La formule de Stokes qui permet de déduire la taille des particules est donnée comme suit.

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

Où :

V est la vitesse de précipitation des particules dans le fluide.

ρ est la densité du matériau des particules.

ρ_f est la densité du fluide utilisé.

g est l'accélération de la pesanteur.

η est la viscosité du fluide

X est le diamètre des particules

La technique dite «Air Classification»

Sous l'effet d'un jet d'air, la poudre heurte un disque tournant à une vitesse de 12 trs. mn⁻¹, 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.

La technique de mesure par compteur Coulter

L'enregistrement de la variation de la conductivité électrique d'un électrolyte (eau salée à 1%) en circulation et contenant la poudre à analyser, permet de déterminer la distribution granulométrique. Les variations enregistrées du courant, traduisent la baisse de la conductivité électrique due à la présence des particules. Cette baisse est proportionnelle au diamètre de la particule. Le paramètre de mesure est le volume.

La technique d'atténuation optique

Elle est basée sur l'enregistrement de l'atténuation optique due au passage d'un flux de particules dispersées dans un fluide qui intercepte le chemin de la lumière. La quantité de lumière atténuée est proportionnelle à la surface projetée des particules de la poudre. Le paramètre de mesure est la surface projetée.

La technique de diffraction des rayons - X

Cette technique est basée sur la mesure de la largeur du pic de diffraction à la mi-hauteur. Plus la taille des particules est grande plus la largeur du pic est grande. Le paramètre de mesure est le volume

Il est important de noter que la comparaison entre les différentes distributions obtenues par ces différentes techniques n'est valable que lorsque le paramètre de mesure est le même. Parfois, l'étendue de la mesure de ces techniques ne permet pas de couvrir toute l'étendue des tailles des particules de la poudre, ce qui nous ramène à l'utilisation de plusieurs techniques à la fois.

2.3.3. Caractérisation de la coulabilité

L'écoulement est l'une des propriétés les plus importantes d'une poudre. Elle permet de caractériser la quantité de friction entre les particules d'une 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 pour le cas des poudres métalliques coulables avec une masse de 50g. La poudre est préalablement étuvée entre 102 et 107 °C, pendant une heure [50].

2.3.4. Caractérisation de la densité libre

Selon la norme ASTM B212 [51], 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.



Figure.2.1 Appareil de Hall.

2.3.5. Caractérisation de la densité réelle ou apparente

La caractérisation de la densité réelle des poudres peut être déterminée par la technique dite 'pycnométrique' dont le principe 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) [43]. Cette densité dépend de la forme des particules comme le montre la figure 2.2.

$$V_p = V_s + \frac{P_2}{P_2 - P_1} V_c \quad (2.2)$$

2.3.6. Caractérisation de la densité tassée

La densité tassée est une grandeur qui caractérise la friction de la poudre. La technique utilisée pour sa détermination consiste à produire des vibrations (284 cycles/min), dans un cylindre de 25 ml qui contient la poudre, 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 [43].

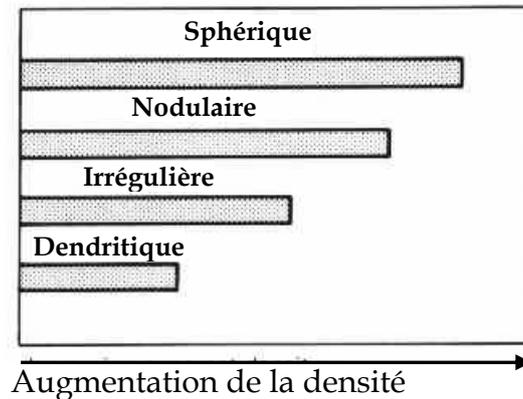


Figure.2.2 Effet de la forme des particules sur la densité apparente des poudres.

3.3.7. Caractérisation de la surface spécifique

La surface spécifique constitue une propriété importante pour l'étude des phénomènes du frittage. Il existe plusieurs techniques qui permettent sa détermination, telles que celle basée sur l'adsorption des gaz (B.E.T), la calorimétrie, la perméamétrie...etc.

* **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) [43,52]. L'équation utilisée est :

$$\frac{P/P_0}{1 - P/P_0} \times \frac{1}{Q_{ads}} = A \left[\frac{P}{P_0} \right] + B \quad (2.3)$$

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

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

$$S = \frac{1}{(A + B)} \quad (2.4)$$

Cette loi n'est valable que pour des pressions telles que: $0,005 \leq P / P_0 \leq 0,3$.

* **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. Rouquerol a pu déterminer la surface spécifique d'un adsorbât en mesurant par adsorption continue la chaleur différentielle à la fin de la formation de la première couche moléculaire [53].

* **La perméamétrie.** Grâce à la loi de Kozeny et Carman, la surface spécifique peut être déterminée en fonction du taux de porosité et du coefficient de perméabilité. Celui-ci est déterminé par mesure de la vitesse d'écoulement d'un gaz à travers l'amas de poudre en fonction de la dépression [43,54].

2.3.8 Caractérisation de la composition chimique des poudres

Il y'a plusieurs méthodes de détermination de la composition chimique des poudres métalliques, parmi elles on distingue :

2.3.8.1 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse permet d'identifier et de doser une substance ou un élément à l'aide de la mesure du rapport masse/charge d'ions issus de l'échantillon. L'un des principaux avantages de cette technique est d'apporter des informations à partir d'une quantité minime d'échantillon (mg). À l'heure actuelle, il est possible d'obtenir un spectre de masse de la plupart des substances minérales, organiques ou bio-organiques dont la masse moléculaire peut atteindre quelques centaines de milliers d'unités de masse atomique. Le premier renseignement apporté par un spectre de masse est la masse moléculaire et, éventuellement, la composition élémentaire de la molécule échantillon.

2.3.8.2 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 chimiques 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 200ppm. La principale limite de cette méthode d'analyse provient de la faible intensité des sources radioactives, qui impose la sélection des énergies

2.3.9 La microdureté

Du point de vue scientifique, on peut séparer les essais de dureté des essais de microdureté par le fait que les premiers intéressent un nombre quelquefois très important de grains de métal, alors que les seconds sont destinés en principe à définir les propriétés à l'intérieur des grains soit de la matrice, soit de ses divers constituants.

On peut distinguer, en pratique, deux domaines qui correspondent en général à des types d'appareils différents :

– la dureté sous charge réduite allant de 1,96 à 98 N. Le domaine le plus caractéristique comprend les charges de 1,96 à 19,6 N ;

– la microdureté, allant de 1,96 N jusqu'à des charges descendant au centième de newton. Le domaine le plus courant comporte des charges comprises entre 0,049 et 0,49 N.

La microdureté permet d'obtenir des résultats extrêmement intéressants en ce qui concerne en particulier :

- les petits échantillons (poudres, aiguilles, fils, rubans minces) ;
- les couches superficielles (couches cémentées, nitrurées, dépôts électrolytiques) ;
- les matières dures et fragiles (carbures, verres, émaux) susceptibles de se fissurer, sauf sous très faible charge ;
- les divers constituants des alliages ;

La microdureté varie avec la charge appliquée F , et de nombreuses formules ont été proposées pour lier la charge appliquée (F) au diamètre de l'empreinte (d). La relation $F = f(d)$ a été l'objet de plusieurs études. Buckle [55] a indiqué que les courbes ($\lg(F)$, $\lg(d)$) dépendaient de la forme du bourrelet formé autour de l'empreinte et par suite de l'indice de Meyer. À partir de cette idée, il a montré que la courbe expérimentale doit être contenue entre deux asymptotes de pente 2 pour un monocristal, et de pente inférieure à 2 pour un polycristal. La présence d'hétérogénéités, conduit en pratique à des courbes de dureté pouvant passer par un maximum selon la charge appliquée.

Enfin, l'écroûissage, qui conduit à une diminution de la taille des grains, provoque une élévation de la microdureté.

Chapitre 3

LE FRITTAGE

CHAPITRE 3 : LE FRITTAGE

3.1. Introduction

La métallurgie des poudres diffère de la plupart des techniques métallurgiques en ce qu'elle n'implique jamais la fusion totale du matériau mis en œuvre. Elle est employée soit parce qu'elle est un moyen commode pour produire certains métaux ou alliages dotés de propriétés physiques ou mécaniques particulières (comme l'élaboration de métaux réfractaires, tels que le tungstène, les alliages ou les pseudo-alliages de deux matériaux non miscibles à l'état liquide comme le cuivre et le graphite, ou encore de pièces poreuses), soit parce qu'elle est une méthode de fabrication relativement économique quand un grand nombre de petites pièces mécaniques identiques est requis. Elle permet en outre d'obtenir directement les pièces à la forme voulue, avec peu ou pas de finition.

L'opération thermique au cours de laquelle s'effectue la liaison des particules de poudres en une masse suffisamment cohérente pour résister aux contraintes rencontrées en service s'appelle le *frittage*. Il en existe deux types distincts : le premier est décrit comme le frittage à l'état solide (sans ou avec charge), parce qu'il s'effectue à une température telle qu'il n'y a fusion d'aucun des constituants du système pendant l'opération ; le second type, connu sous le vocable de frittage en phase liquide, se produit lorsqu'on est en présence d'un mélange de poudres de métaux à bas et à haut point de fusion. La température de frittage est supérieure à la température de fusion du composant le plus facilement fusible, de telle sorte que ce dernier baigne la phase solide résiduelle pendant tout ou partie de la durée de l'opération.

3.2. Thermodynamique des surfaces

3.2.1. Définition

Le frittage peut être défini comme un traitement thermique au cours duquel se développent des liaisons entre les grains d'un milieu pulvérulent ou d'un comprimé, par des processus diffusionnels, sans jamais atteindre la fusion totale de l'échantillon. Cependant, le frittage peut entraîner dans certains cas une fusion partielle: ce type de traitement est dit frittage en phase liquide [43,56].

3.2.2. Energies et forces motrices du frittage

Le développement des liaisons entre les grains d'une poudre peut apparaître grâce aux énergies motrices suivantes [56] :

- L'énergie liée à l'application d'une charge externe,
- L'énergie de surface,
- L'énergie relative à l'existence d'un excès de défauts physiques au voisinage des surfaces courbées,
- L'énergie liée à l'existence de tensions dérivant elles-mêmes de la courbure de la surface.

3.2.3. L'énergie de surface

Considérons une poudre (ou un comprimé) qui a une surface spécifique (σ) plus grande par rapport au monocristal parfait de même masse. Cette poudre possède une énergie de surface maximale (W) et son état est dit instable. Cette énergie qui mesure la force motrice du frittage, se réduit alors progressivement pendant le frittage, grâce à la réduction de la surface libre associée de la poudre. En effet, la progression du frittage par l'élimination de la porosité, réduit considérablement la surface libre du système (et donc son énergie de surface), et le matériau fritté ainsi obtenu est dit alors dans un état énergétique plus stable [43,57]. L'équation ci-dessous permet de donner l'énergie de surface (W) par gramme de poudre, exprimée en fonction de la tension superficielle (γ) et la surface spécifique de la poudre (σ) [56]:

$$W = \gamma \cdot \sigma \quad (3.1)$$

3.2.4. Energie relative à l'existence de gradients de défauts physiques

Au point de contact inter-particules, la concentration en lacunes change, soit en excès, soit en défaut (manque) selon le sens de courbure de la surface concave ou convexe. En effet, dans les surfaces concaves (pores) nous avons un excès en lacunes. Par contre, dans les surfaces convexes (particules) nous avons un défaut en lacunes. L'établissement d'un gradient de concentration en lacunes entre ces deux surfaces, constitue une énergie motrice qui provoque la diffusion des lacunes depuis les pores (considérés comme des sources à lacunes) vers l'intérieur des particules (considéré comme des siphons à lacunes). Ce mouvement de lacunes est suivi par une diffusion inverse d'atomes depuis ces mêmes particules vers les pores qui se remplissent ainsi en matière jusqu'à leur fermeture. Ce phénomène est activé par la température et la pression, et son ampleur dépend du temps.

3.2.5. Energie liée a l'existence d'un gradient de contraintes

Il est établi que la pression de vapeur au niveau d'une surface concave est inférieure à la pression de vapeur d'équilibre. Par contre, celle au niveau d'une surface convexe est supérieure. Le gradient de contraintes établis entre la surface concave et la surface convexe est susceptible de créer un transfert de matière (par évaporation-condensation) qui aura tendance a accroître la surface du cou et fermer la porosité.

3.3. Les différents stades du frittage

Le procédé d'élaboration d'une pièce mécanique en poudre, commence par une mise en forme à froid. Suivant la forme et la taille, la production d'une pièce mécanique peut passer par les étapes suivantes : compactage des formes cylindriques, coulage pour les autres formes ou les pièces creuses, moulage par injection pour les pièces de précision...etc. Si nécessaire, des liants organiques peuvent être utilisés. Le comprimé obtenu peut contenir de 40% à 60% de porosité. Cette porosité est définie comme étant le rapport entre le volume des pores (V_p) et le volume total de l'échantillon (V). Elle

s'exprime par :

$$p = V_p / V \quad (3.2)$$

C'est un nombre sans dimension compris entre 0 et 1. La densité relative, ou taux de densification, est égale au rapport du volume théorique de l'échantillon (V_{th}) (supposé totalement dense) au volume réel de l'échantillon (V). Elle est exprimée par

$$\rho = V_{th} / V \quad (3.3)$$

Entre la densité relative et la porosité on a la relation suivante :

$$p = 1 - \rho \quad (3.4)$$

L'opération de frittage consiste à chauffer le matériau au-dessous de sa température de fusion ou de décomposition, afin de faire croître les liaisons entre les particules, ce qui se traduit par une consolidation et souvent une diminution du volume de l'échantillon.

L'analyse dilatométrique permet d'enregistrer, en continu, la variation relative de longueur d'un comprimé de poudre que l'on monte progressivement en température, et que l'on maintient à un palier isotherme. Elle fait apparaître les phénomènes suivants :

- Une augmentation de volume de l'échantillon sous l'effet de la dilatation des grains soumis à une température croissante, dans un premier domaine de température.
- Un retrait important de l'échantillon, correspondant à son frittage, dans un deuxième domaine de température.
- Enfin une légère tendance à la dilatation du produit densifié termine la courbe.

La courbe de retour à la température ambiante permet d'estimer le coefficient de dilatation du matériau dense. Ces trois phénomènes sont exprimés par la figure 3.1 ci-dessous

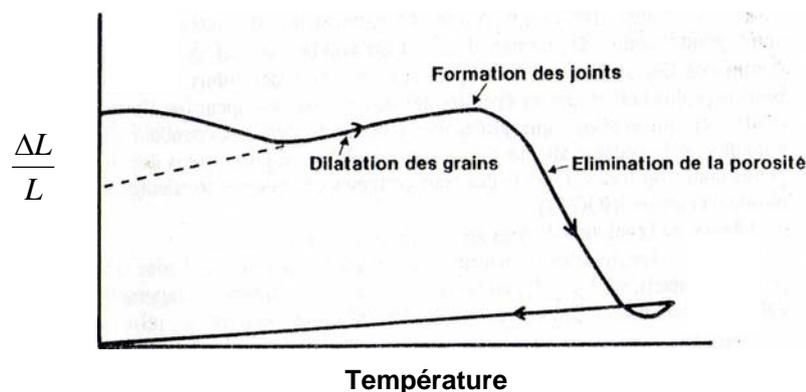


Figure 3.1. Courbe dilatométrique d'un comprimé de poudre au cours du cycle de frittage[58].

Durant l'étape de frittage proprement dite, le taux de densification (densité relative), croît avec le temps de 0,5 à 1. Cette augmentation de densité correspond en

fait à plusieurs stades que l'on peut, de manière simplifiée, résumer comme suit :

- Une légère réorganisation, par glissement des grains, se produit en raison des défauts d'empilement du compact initial. Si aucune phase liquide n'est présente à la surface des grains pour favoriser leur glissement, cette étape de réarrangement est peu importante.

- Des liaisons s'édifient entre les grains en position définitive (qui ne correspond pas souvent à l'empilement maximum en raison des frottements importants inter-particules créant des effets de voûtes). On estime que cette étape se poursuit jusqu'à une densité $\rho = 0,65$. Le compact présente alors une certaine tenue mécanique. L'ensemble des grains au départ séparés, forment alors un squelette solide traversé par des pores ouverts sur l'extérieur. La figure 3.2 ci-dessous exprime ces différents stades.

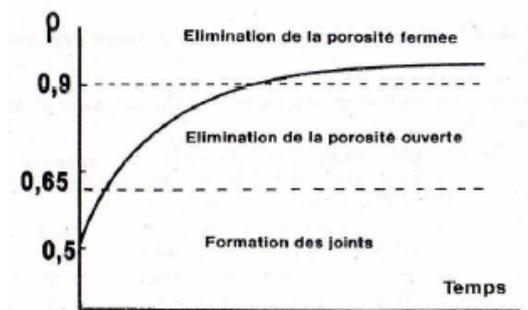


Figure 3.2 Courbe de retrait isotherme d'un barreau céramique en poudre [58].

- Les pores de ce squelette solide, ouverts sur l'extérieur (porosité ouverte), diminuent peu à peu en volume. Puis, pour des raisons d'instabilité morphologique locale, ils se scindent en de nombreux pores fermés. Cette étape, dite élimination de la porosité ouverte, se termine pour une densité relative voisine de 0,92.

- Les pores sont maintenant isolés dans la matrice devenue très cohérente. La dernière étape (de $\rho = 0,92$ à 1) consiste donc à éliminer cette porosité fermée.

Il est évident que cette séparation nette en stades ne correspond pas rigoureusement à la réalité et qu'en fait, chaque étape recouvre partiellement la suivante. Cependant, cette description idéale permettant une modélisation relativement aisée, sera donc utilisée par la suite.

3.4. Édification des ponts

3.4.1. Force motrice

Soit une poudre métallique à laquelle il correspond un excès d'énergie superficielle, par rapport au monocristal parfait de même masse. Cette réserve d'énergie de surface mesure la force motrice du frittage. Pour comprendre l'architecture de formation des ponts, considérons le schéma de la figure 3.3 ci-dessous

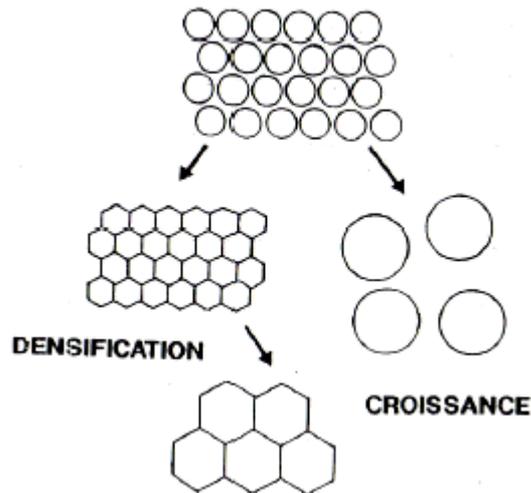


Figure 3.3. Evolutions morphologiques possibles au cours de la réduction de surface d'un milieu granulaire.

Deux possibilités s'offrent à ce système pour réduire ses interfaces avec l'extérieur : (1) les grains peuvent se souder, ce qui conduit au frittage, ou alors (2) les grains peuvent grossir, leur nombre diminuant. La compétition entre ces deux évolutions sera constamment présente lors du chauffage du matériau.

Dans le premier cas, le surplus énergétique dû aux interfaces solide - vapeur (γ_{sv}) (réservoirs énergétiques du frittage) n'est pas totalement utilisable puisque la soudure des grains donne naissance à de nouvelles interfaces. Sachant l'énergie associée aux joints de grains, dont la tension superficielle vaut γ_{ss} . Le bilan de l'enthalpie libre s'écrit donc :

$$dG = \gamma_{ss} dA_{ss} + \gamma_{sv} dA_{sv} \quad (3.5)$$

Où:

- dA_{ss} est un nombre positif qui représente l'augmentation des surfaces de contacts entre les grains (nouveaux joints de grains).
- dA_{sv} est un nombre négatif qui représente la diminution des surfaces solide-vapeur.

Les énergies des joints de grains sont beaucoup plus faibles que les énergies des surfaces solide-vapeur (de l'ordre de la moitié) ce qui explique que globalement dG soit négatif. Cependant, dG peut s'annuler, et le système atteindra alors un pseudo-équilibre, si les tensions des joints de grains sont trop fortes. C'est le cas pour certaines céramiques covalentes de type nitrure ou carbure [59].

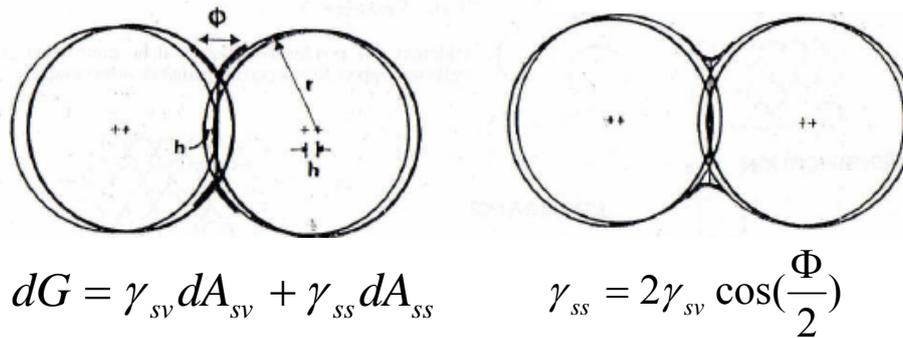


Figure 3.4. Evolution de l'angle de raccordement Φ au cours du rapprochement de deux sphères identiques [60].

Observons l'évolution de deux sphères en contact lors du frittage comme montrée en figure 3.4. Au départ, l'angle de raccordement (délimité par les tangentes à chaque sphère au point de contact), est égal à 0 ; au fur et à mesure que les sphères se rapprochent, sa valeur augmente. Quand celle-ci atteint une valeur Φ_e telle que : $2\gamma_{sv} \cos(\Phi_e/2) = \gamma_{ss}$, le système atteint un "équilibre" qui correspond à l'égalité : $dG = 0$ [60], L'angle d'équilibre du solide et du gaz environnant est donc défini par :

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sv} \cos\left(\frac{\Phi}{2}\right) \quad (3.6)$$

Comme l'angle de raccordement des deux sphères augmente à mesure que le frittage progresse, l'aptitude au frittage est d'autant plus importante que la valeur de l'angle d'équilibre est élevée. Cela correspond à une forte valeur de γ_{sv} et à une faible valeur de γ_{ss} .

La frittabilité est fonction croissante de la valeur de l'angle d'équilibre solide-vapeur Φ_e . Supposons pour simplifier que deux sphères métalliques soient reliées par un pont comme montré par la figure 3.5 ci-dessous.

Il existe, entre les différentes parties de cet ensemble, des gradients de potentiel chimique correspondant à des gradients de contraintes dus aux effets des courbures. Ces gradients agissent comme autant de moteurs pour le frittage :

- dans la phase gazeuse, la pression au-dessus de la surface convexe des grains est supérieure à celle qui existe à l'aplomb du pont de raccordement ;
- dans la phase condensée, la concentration en matière sous la surface en compression des grains est supérieure à la concentration sous la surface en tension du pont ;
- au centre du joint de grain, on assimile l'état du matériau à celui qui existe sous une surface plane, donc sans contrainte (cette simplification sera utilisée par la suite, bien qu'il soit reconnu qu'au centre du joint de grain la matière soit en compression).

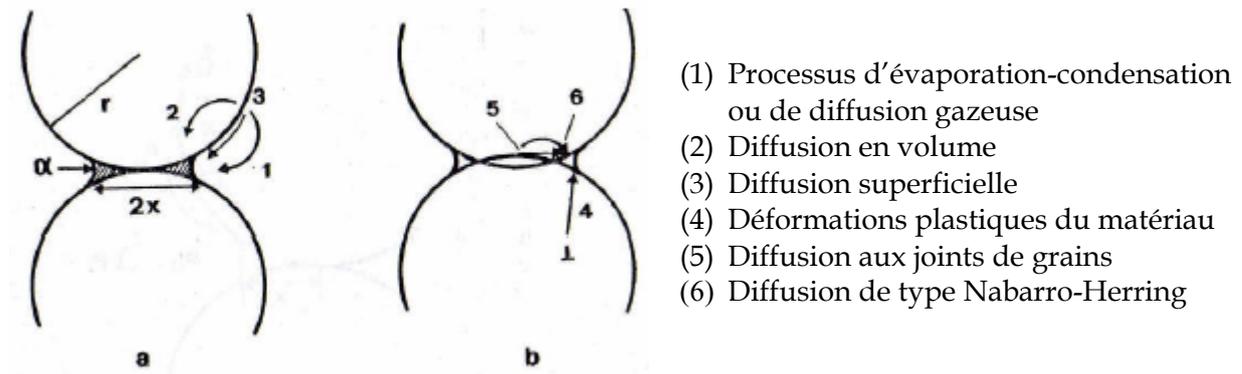


Figure 3.5. Gradients de potentiel chimique et chemin de diffusion entre la surface des grains et le pont de raccordement au cours du frittage de deux sphères [58].



Figure 3.6. Formation du pont inter particule en frittage à haute température. (Institut des matériaux industriels IMI, Canada)

Sous l'action de ces gradients la matière aura tendance à converger vers la surface du pont, soit depuis le joint de grain, soit depuis la surface des grains. Mais pour une même source de matière, différents chemins de diffusion pourront être empruntés :

- à partir de la surface des grains, la matière peut diffuser par la voie gazeuse ; on parle alors de *processus d'évaporation-condensation* ou de *diffusion gazeuse* (chemin 1), suivant l'étape limitante. La matière peut également passer par la couche superficielle du matériau, on parle alors de *diffusion superficielle* (chemin 3). Enfin la matière peut passer par l'intérieur des grains ; dans ce cas, on parle de *diffusion en volume* (chemin 2).

- à partir du centre du joint de grain, la matière peut passer par le joint de grain, cela correspond à une *diffusion aux joints de grains* (chemin 5), ou diffusion de type Coble [60]. La matière peut passer par l'intérieur du grain, ce qui correspond à une diffusion en volume ou *diffusion de type Nabarro-Herring* (chemin 6) [61];

- enfin il est possible, notamment pour les matériaux métalliques, que la matière diffuse depuis les dislocations contenues dans les grains vers la surface du pont, mettant en jeu des *déformations plastiques* du matériau (chemin 4). Un exemple pratique de formation d'un pont inter-particule au premier stade de frittage, est

montré dans la figure 3.6. Tous les chemins possibles de transport de matière depuis les particules vers le cou inter-particules, sont montrés dans la figure 3.7.

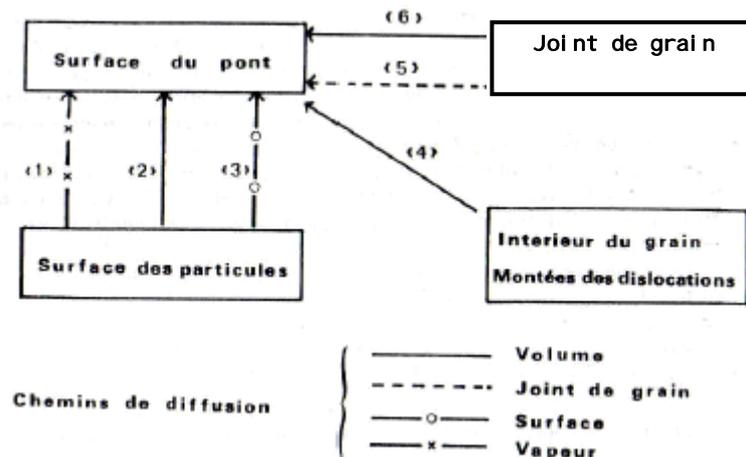


Figure 3.7. Les différentes sources de matières et chemins de diffusion possibles au cours du frittage de deux sphères.

Aucun de ces processus de transport n'aura les mêmes conséquences sur l'évolution de la microstructure de l'échantillon. On peut distinguer deux types d'effets suivant la source de matière. Lorsque la matière vient de la surface des grains, le matériau se consolide (formation de joints de grains), sans changer de dimension (les centres des grains restent immobiles), on parle alors de coalescence à densité constante. Les grains qui au départ étaient tangents le restent. Si par contre la matière vient du centre des joints de grains, la cohésion de la pièce impose que peu à peu les centres se rapprochent : il y a donc à la fois consolidation et retrait.

La mise en évidence expérimentale de ces différentes transformations consiste à déterminer l'évolution de la surface spécifique en fonction de la densité de l'échantillon. La figure 3.8 représente les deux cas extrêmes envisagés précédemment.

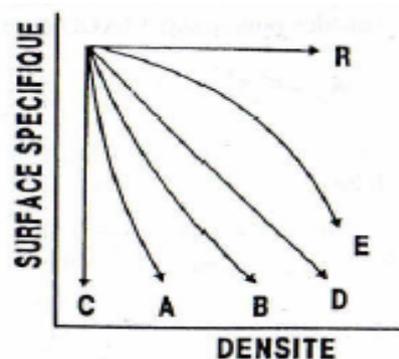


Figure 3.8. Différentes possibilités d'évolution de la surface spécifique en fonction de la densité relative lors du frittage [58].

La droite verticale C représente une diminution de surface spécifique à densité constante, donc une simple consolidation par l'un des mécanismes envisagés plus haut (transport gazeux, et/ou diffusion superficielle). La droite horizontale R

représente un simple réarrangement des grains sans diminution de la surface spécifique. Un frittage parfait, sans grossissement, pour lequel toute diminution de surface correspond à un retrait, est représenté par une droite oblique D [62,63]. Tout frittage réel pour lequel il y a à la fois coalescence et retrait se situe entre les trajectoires C et D. Tout frittage pour lequel il y a simultanément réarrangement et diffusion se situe au-dessus de la droite de simple densification D [62].

Quel que soit le mécanisme envisagé, la loi de croissance du pont peut toujours s'écrire :

$$\frac{dV_p}{dt} = j A \Omega \quad (3.7)$$

Dans cette expression V_p est le volume du pont, j est la densité de flux de matière qui arrive à la surface du pont (nombre de molécules par unité de surface et par unité de temps), A est l'aire de la surface par laquelle ce flux pénètre (ce n'est pas forcément la surface du pont), Ω est le volume molaire du matériau.

3.4.2. Influence des différents paramètres

Lors du chauffage d'un matériau les différents déplacements de la matière se produiront simultanément. Cependant, suivant les conditions expérimentales retenues, un mécanisme peut être plus rapide que les autres et donc réguler l'ensemble de l'évolution. Du point de vue de la cinétique, on se trouve en présence de processus parallèles, le plus rapide imposant sa vitesse à l'ensemble. L'équation générale exprimant la cinétique de croissance du pont pour les différents mécanismes de transport de matière lors du stade primaire de frittage est donnée par Kuczynski [63] comme suit :

$$Y^n \cdot r^{-m} = k \cdot t \quad (3.8)$$

On peut montrer qu'une erreur expérimentale sur le temps de frittage t , se traduit par d'importantes variations sur la valeur expérimentale de l'exposant n , [64]. Enfin, ces lois de retrait supposent que les grains ne grossissent pas, ce qui est rarement le cas.

Mécanismes	C	n	R	C	m	R
Diffusion en surface	7	*		4	*	
Evaporation et Condensation	3	*		2	*	
Diffusion en volume	4	2		3	3	
Diffusion aux joints de grains	6	3		4	4	
Ecoulement visqueux	2	1		1	1	

Tableau.3.1. Valeurs des exposants n et m lors de la croissance des ponts (C) et du retrait (R) pour les différents mécanismes. L'avancement relatif y est égale à x/t pour la croissance des ponts et $\Delta L/L_0$ pour le retrait. Où x est le rayon du cou, t le temps, L_0 longueur initiale de l'échantillon, $\Delta L=L_0-L_1$

3.4.2.1. Influence de la température

3.4.2.1.1 Conditions isothermes

En général, l'énergie d'activation pour la diffusion superficielle est bien inférieure à celle de la diffusion en volume. Donc le rapport des flux superficiel et volumique est d'autant plus important que la température est basse. La diffusion superficielle est favorisée aux basses températures.

Ce résultat a comme conséquence immédiate le choix de cycles de température adaptés à la microstructure que l'on veut obtenir. L'obtention d'un corps poreux passe par des cycles lents à basse température. Par contre, une bonne densification dès le départ nécessite l'utilisation de cycles plus rapides [67,68]. Evidemment, ces cycles doivent tenir compte en premier lieu du départ éventuel de liants, de la fragilité du matériau et donc de la dimension de la pièce.

3.4.2.1.2. Conditions non isothermes

A partir des mécanismes établis précédemment, Johnson [69] a proposé des équations de retrait indépendantes du temps, reliant l'avancement $y = \Delta L/L_0$, sa dérivée $y' = d(\Delta L/L_0)dt$ et la température. Ses équations prennent la forme suivante [69] :

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^n \frac{d\Delta L}{L_0 dt} = \frac{k}{RT r^m} \quad (3.9)$$

Les coefficients n et m dépendent du mécanisme de retrait, ils valent respectivement 2,06 et 4 pour la diffusion aux joints de grains, 1,03 et 3 pour la diffusion en volume. La constante k contient le coefficient de diffusion concerné, la tension solide-vapeur, le volume molaire du matériau et éventuellement l'épaisseur du joint de grain. T la température et R la constante des gaz parfaits.

Cette équation a été utilisée par Young et Cie dans des conditions non isothermes [70]. En supposant la loi de température de la forme $T = v t$, où v étant une constante, on aboutit à des lois reliant la dérivée $d(\Delta L)/dT$ à la température. Les courbes dilatométriques (non isothermes) peuvent être exploitées grâce à cette loi. On peut en particulier déterminer la variation éventuelle de l'énergie d'activation en fonction du domaine de température exploré. Cette méthode appelée (Constant Heating Rate, CHR) est plus rapide que les exploitations isothermes point par point.

3.4.2.2. Influence du temps

Pour une granulométrie fixée, au début « y' » est nul, puis il croît avec le temps. Le rapport des flux superficiel et volumique décroît donc avec le temps. La diffusion superficielle est favorisée au début du frittage. On peut donc conclure que tout frittage commence par la diffusion superficielle qui élabore les ponts, puis interviennent les mécanismes de densification proprement dits : diffusion en volume ou diffusion inter-granulaire.

La discussion peut être reprise pour comparer deux à deux les différents mécanismes de consolidation du matériau. Kuczynski [65] a ainsi montré que le cuivre à 600°C se frittait par diffusion volumique pour des granulométries supérieures à 10 μm , alors que la diffusion superficielle dominait pour des granulométries plus petites [65]. On peut ainsi construire des diagrammes température - rayon des grains, dans lesquels sont délimitées les zones de prédominance de chaque mécanisme [71]. Les frontières sont obtenues en écrivant que les vitesses sont deux à deux égales. Ce travail a été détaillé par Ashby [71] dans un ouvrage sous le titre « *deformation mechanism maps* ».

3.4.3. Le grossissement des grains

Si la poudre de départ est composée de grains de taille variable, les joints de grains présenteront une certaine courbure comme le montre la figure 3.9.a. Cette courbure implique une mise en compression de la matière du côté du petit grain et une mise en tension dans le gros grain. Ce gradient de contrainte devrait provoquer une diffusion depuis les parties en compression vers les parties en tension (petit grain vers le gros grain). C'est-à-dire un déplacement du joint de grain vers son centre de courbure. En fait, dans le matériau encore très poreux, ce déplacement impliquerait dans un premier temps une augmentation de l'aire du joint de grain, ce qui ne serait pas énergétiquement favorable.

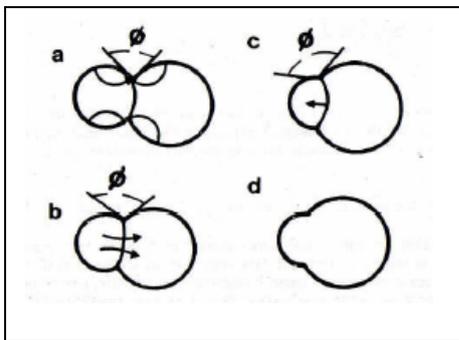


Figure 3.9. *Grossissement des grains par déplacement des joints de grains lors de l'élaboration des ponts : (a) - Situation initiale défavorable (b) (c) - Redistribution de la matière par diffusion gazeuse ou volumique d'une surface à l'autre ; (d) - Configuration favorable au déplacement du joint de grain.*

Ceci correspond à une énergie d'activation que le système doit surmonter pour déplacer ses joints de grains [72,73,74].

Le grossissement procède en fait en plusieurs temps. D'abord, il y'a élaboration des ponts (figure 3.9.b), ensuite la diffusion superficielle ou transport gazeux du petit grain vers le gros grain, voire même diffusion volumique à travers le joint de grain de la surface du petit grain vers la surface du gros grain. L'ensemble de ces processus permet, en gardant l'angle de contact à sa valeur d'équilibre, de modifier la morphologie du système dans un sens tel que le déplacement du joint de grain devienne alors énergétiquement favorable (figure 3.9.c). La barrière d'activation ayant disparue, le joint de grain peut se déplacer vers son centre de courbure (figure 3.9.d). La microstructure obtenue est composée alors d'un réseau en chaîne très poreux. Les pores grossissant dans le même rapport que les grains, cette évolution conduit à un simple changement d'échelle de la microstructure comme l'exprime la

figure 3.10. Les grains grossissent, la surface spécifique diminue et la cinétique de frittage se ralentie car l'énergie du système baisse.

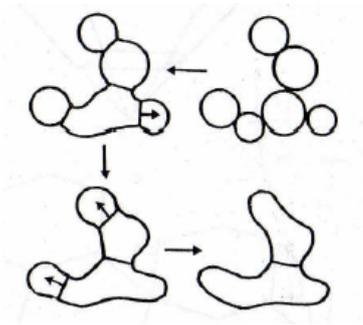


Figure 3.10 Structure en chaîne résultant du grossissement des grains au début du frittage.

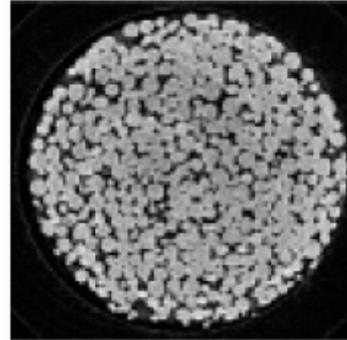


Figure 3.11 Grossissements des grains d'une poudre de cuivre au cours du frittage.

3.5. Elimination de la porosité

Des ponts s'étant édifiés entre les grains, l'ensemble du comprimé constitue maintenant un squelette traversé de pores. Ce squelette possède une certaine tenue mécanique. Le modèle à deux grains n'est plus applicable. Il faut donc choisir une représentation appropriée de l'empilement inter-granulaire. Coble a choisi de modéliser un grain par un cuboctaèdre de Kelvin montré en figure 3.12 [75].

Ce cuboctaèdre est obtenu à partir d'un octaèdre que l'on tronque à chaque sommet sur une longueur égale au tiers de l'arête initiale. Un tel cuboctaèdre possède

- 14 faces (8 sont des hexagones, 6 des carrés),
- 24 sommets,
- 36 arêtes de longueur l .

L'assemblage des cuboctaèdres permet de décrire un empilement dont les caractéristiques sont les suivantes :

- compacité voisine de 0,63.
- Une même face est commune à deux cuboctaèdres (joint de grain)
- Une même arête est commune à trois polyèdres (joint triple).
- Un sommet est commun à 4 polyèdres et représentera le centre des pores fermés en fin de frittage.

Si L désigne la longueur de l'octaèdre primitif, la longueur l des arêtes du cuboctaèdre est égale à $L/3$. Le volume du cuboctaèdre est égal à :

$$V = 2 \sqrt{2} l^3 \quad (3.10)$$

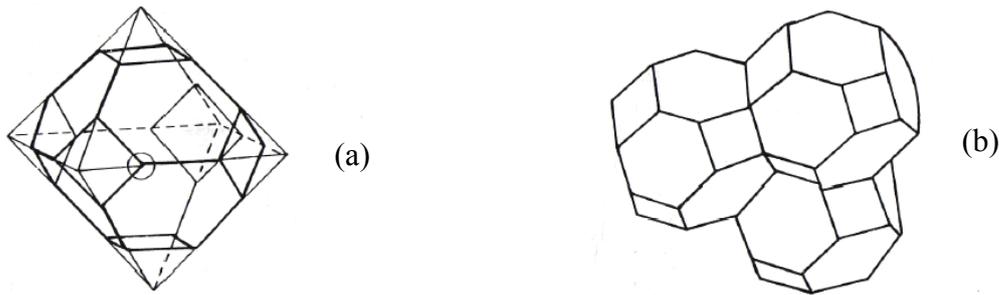


Figure 3.12 Cuboctaèdre de Kelvin : (a) octaèdre tronqué ; (b) Empilement de cuboctaèdres [75].

On considère qu'après le stade de formation des ponts, le compact peut être décrit par un empilement de cuboctaèdres. Les pores ouverts étant assimilés à des cylindres de rayon « a » et de longueur « l » sont situés sur les arêtes. Peu à peu, ces pores vont diminuer de volume. En raison de leurs irrégularités, ils se formeront à certains endroits. Les pores isolés ainsi obtenus seront représentés par des sphères centrées sur les sommets du cuboctaèdre d'origine.

3.5.1. Elimination de la porosité ouverte

Chaque pore cylindrique de rayon « a » étant commun à 3 cuboctaèdres, le volume des pores par grain, noté V_p est égale à :

$$V_p = 12 \pi a^2 l \quad (3.11)$$

La porosité est obtenue par l'expression suivante:

$$\rho = 3,33 \frac{a^2}{l^2} \quad (3.12)$$

L'égalité entre le volume du cuboctaèdre et le volume qu'il représente conduit à la relation suivante

$$\frac{4}{3} r^3 = 8\sqrt{2}l^3 \quad (3.13)$$

On suppose dans un premier temps que le rayon des grains r est constant. Il suffit donc de déterminer la loi $a = f(t)$ pour en déduire la relation $\rho = f(t)$. Deux processus élémentaires conduisant à un retrait sont à nouveau envisageables : Une diffusion depuis le centre des joints de grains vers la surface des pores cylindriques par les joints de grains, ou par le volume des grains.

3.5.1.1. Diffusion aux joints de grains

La matière provient du centre du joint de grain (centre d'une face) et diffuse vers les arêtes (axes des pores). On prend comme modèles le flux de chaleur entre l'axe d'un cylindre chauffé en permanence, et sa surface externes. Le cylindre est ici constitué par un "disque" dont les contours sont les arêtes et la hauteur est l'épaisseur du joint de grain δ_j comme montré en figure 3.13.

On démontre que le flux de chaleur par unité de longueur d'un tel cylindre est donné par la relation suivante : $j = 4 \pi D \Delta t$ (3.14)

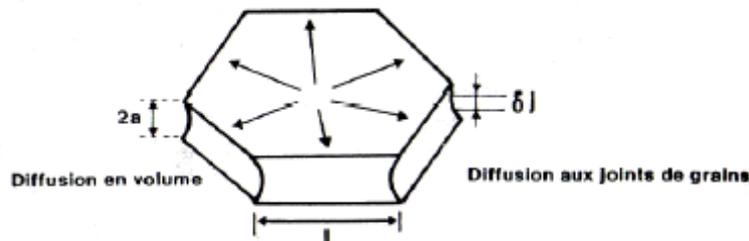


Figure 3.13. Représentation du flux de matière depuis le centre d'un joint de grain (face d'un cuboctaèdre) vers les pores cylindriques (arête d'un cuboctaèdre) [75].

Compte tenu de la définition de la porosité p , remplaçons le rayon « a » par sa valeur en fonction de p déduite de la relation on obtient après simplification :

$$p^{3/2} - p_0^{3/2} = \frac{-80\delta_j D_j \gamma_{sv} \Omega}{RT r^4} t \quad (3.15)$$

3.5.1.2 Diffusion en volume

La modélisation reste exactement la même, si ce n'est que l'épaisseur du disque dans lequel s'effectue la diffusion est prise égale à « $2a$ ». Le flux émis par chaque grain en direction des pores ouverts est donc donné par :

$$J = 2a j \quad (3.16)$$

Un raisonnement identique à celui mené dans le paragraphe précédent conduit à la loi d'élimination de la porosité suivante :

$$p - p_0 = \frac{-84D\gamma_{sv}\Omega}{RT r^3} t \quad (3.17)$$

L'élimination de la porosité ouverte par diffusion en volume suit une loi en r^3 , elle est linéaire en fonction du temps.

3.5.2. Elimination de la porosité fermée

Les pores sont assimilés à des sphères de rayon « a » centrées aux sommets du cuboctaèdre original. Chaque pore est soumis à une contrainte de tension $-2 \gamma_{sv}/a$, qui tend à le faire diminuer de volume. Une modélisation possible du flux consiste à choisir une diffusion entre deux sphères concentriques de rayons respectifs a et a'. La matière est donc supposée diffuser par le volume depuis une sphère de rayon a' jusqu'à la surface du pore de rayon « a ».

La loi de la disparition de la porosité fermée par le mécanisme de diffusion en volume est comme suit :

$$p - p_0 = \frac{-36D \gamma_{sv} \Omega}{RT r^3} (t - t_0) \quad (3.18)$$

P_0 représente la valeur de la porosité lorsque les pores deviennent isolés.

Cette loi, linéaire en fonction du temps, suppose que la porosité est inférieure à 5% (hypothèse sur le chemin de diffusion très grand devant a), et qu'il n'y a pas de grossissement de grain simultané. En fait, comme on le montrera par la suite, un grossissement de grain important peu se produire durant la dernière étape du frittage. Ce grossissement par déplacement des joints de grains viendra concurrencer la densification pour trois raisons essentielles :

- la vitesse de densification varie en r^{-m} (lois de similitude), elle décroît donc quand la taille des grains augmente.
- Pour s'éliminer facilement, les pores doivent rester dans les joints de grains (porosité inter-granulaire). Cela n'est plus le cas quand une croissance rapide intervient, car les pores et les joints se séparent et la porosité se retrouve piégée à l'intérieur des grains.
- La microstructure devient de plus en plus grossière (en particulier dans les régions déjà densifiées), son aptitude à accommoder le retrait des différentes parties de l'échantillon décroît parallèlement (difficulté du glissement aux joints de grains). Cette rigidification de la microstructure aboutit à stopper le frittage.

Toute étude de frittage doit donc nécessairement se préoccuper de la croissance des grains au stade final de la densification. On peut cependant, à ce niveau, présenter deux études plus mathématiques que physico-chimiques, dues à Coble et Kuczynski [76,77]. Coble a tenu compte mathématiquement de la possibilité d'un grossissement de grains en fin de frittage [76]. Pour cela il a adopté la loi de croissance la plus souvent observée, c'est-à-dire la loi cubique : $r^3 - r_0^3 = k t$. En admettant que r_0 devienne rapidement négligeable devant r, on en déduit que r^3 est proportionnel au temps : $r^3 = k t$. La loi correspondante à ce cas s'écrit alors comme suit :

$$p - p_0 = \frac{-36D \gamma_{sv} \Omega}{RT r^3} \ln\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (3.19)$$

Cette loi semi-logarithmique a souvent été observée expérimentalement. Kuczynki [77] a réalisé une approche statistique du grossissement des grains couplé à l'élimination des pores de taille non uniforme. Les résultats obtenus sont difficilement exploitables analytiquement et n'apportent pas d'éléments fondamentalement nouveaux au plan de la physico-chimie du frittage.

3.5.3. Influence de l'atmosphère

L'obtention de la densité théorique peut être limitée à ce stade ultime du frittage, par la présence de gaz occlus (prisonnier) dans les pores et insoluble dans la matrice. A mesure que la taille des pores diminue, la pression du gaz augmente ; elle peut, pour un certain taux de densification, équilibrer la force motrice : $2 \gamma_{sv}/a$, ce qui stoppe le frittage. Cela explique que le frittage sous vide (s'il est possible, compte tenu de la stabilité du matériau) conduise à de meilleurs taux de densification que sous gaz neutre.

L'atmosphère peut avoir deux autres effets sur le frittage : un effet de modification de la stoechiométrie du matériau, et un effet de stabilisation du composé chimique que l'on veut fritter. Ainsi, le chauffage des nitrures à des températures supérieures à 1700 °C provoque souvent un début de décomposition. Or ces températures sont nécessaires pour obtenir une bonne densification (encore faut-il souvent avoir recours à des ajouts). On résout le problème en frittant la pièce "en bogue", c'est-à-dire en l'entourant d'une poudre du même matériau qui stabilise l'échantillon par création d'une atmosphère de même composition que celui-ci.

3.6. Activation du frittage

Le frittage jusqu'à la densité théorique nécessite que la trajectoire soit la plus horizontale possible, et qu'elle ne coupe pas la zone de séparation des pores et des joints de grains. L'étude de la trajectoire passe par la connaissance du rapport vitesse de densification/vitesse de croissance. L'activation du frittage sera obtenue par la combinaison de deux effets : L'accroissement de ce rapport d'une part, et déplacement de la zone de séparation des pores et des joints de grains vers les fortes granulométries d'autre part.

3.6.1. Influence de la température

Supposons la densification caractérisée par une énergie d'activation E_d (diffusion en volume ou aux joints de grains), et le grossissement caractérisé par une énergie d'activation E_g (diffusion à travers le joint de grain, diffusion superficielle ou évaporation condensation). Suivant les valeurs respectives de E_d et E_g le diagramme d'Arrhenius relatif à l'évolution de ces deux cinétiques prendra l'une des allures de la figure 3.14.

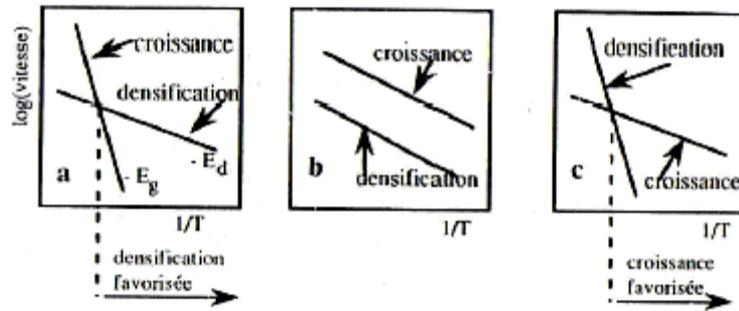


Figure 3.14. Diagrammes d'Arrhenius pour la densification ou la croissance des grains, dans les trois cas suivants : (a) $E_d < E_g$; (b) $E_d = E_g$; (c) $E_d > E_g$.

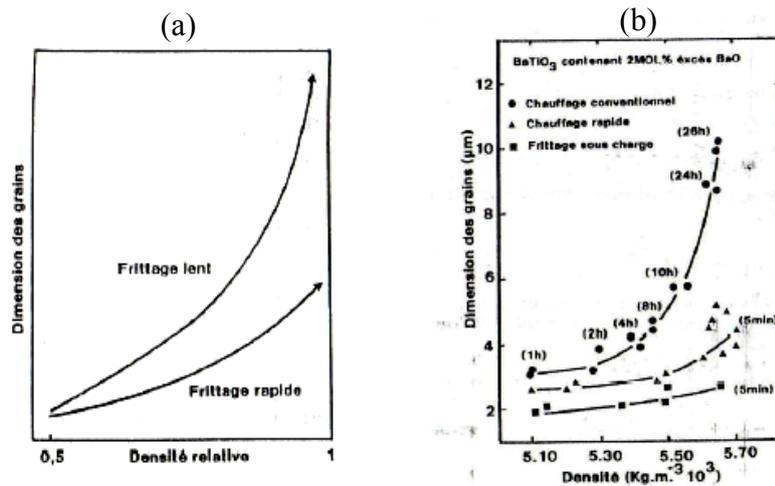


Figure 3.15. (a) Evolution de la microstructure pour différentes vitesses de montée en température dans le cas où $E_d < E_g$; (b) Evolution de la Microstructure du titanate de baryum fritté à différentes vitesses de montée en température, ou sous charge.

Dans le troisième cas ($E_d > E_g$), le domaine basse température serait favorable au grossissement des grains, alors que le domaine haute température favoriserait la densification. L'évolution de la microstructure pour différentes vitesses de montée en température prendrait alors l'allure décrite sur la figure 3.14.a. Pour une telle situation, un frittage rapide à haute température permettant de limiter les effets de surface serait alors favorable.

Ce cas est celui des matériaux tels que l'alumine ou le titanate de baryum (figure 3.15) [78-80]. Pour le cas symétrique ($E_d < E_g$) le domaine basse température serait favorable à la densification, dans le cas intermédiaire la température n'aurait aucun effet sur le rapport vitesse de densification/vitesse de grossissement. Il est donc indispensable pour maîtriser l'ensemble du processus de frittage de bien connaître les différents mécanismes responsables de la densification et du grossissement, en particulier leurs énergies d'activation respectives.

3.6.2. Influence de la granulométrie

Comme nous le montrerons par la suite, la vitesse de grossissement des grains est indirectement reliée à la taille des grains (par l'intermédiaire de la dimension des

pores). Nous avons démontré plus haut que la vitesse de densification était directement dépendante de la taille des grains. Suivant l'influence respective de la granulométrie sur ces deux vitesses, les lois cinétiques (vitesse-rayon des grains) seront représentées par des diagrammes dont l'allure générale est donnée sur la figure 3.16.

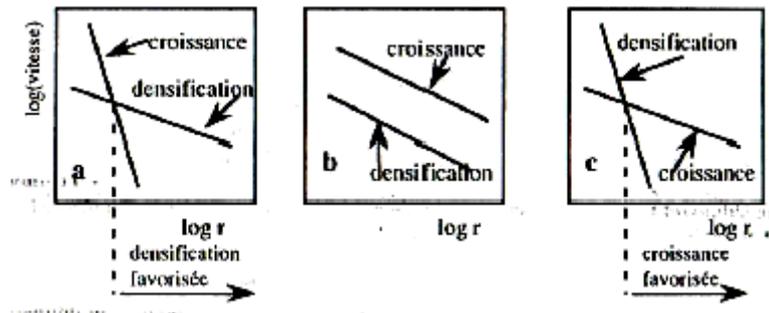


Figure 3.16. Influence de la taille des grains sur les vitesses de densification et de grossissement dans les trois cas : (a) densification proportionnelle à r^{-3} et croissance proportionnelle à r^{-4} ; (b) densification et croissance proportionnelles à r^{-3} ; (c) densification proportionnelle à r^{-4} et croissance proportionnelle à r^{-3} .

Supposons que la vitesse de grossissement varie plus fortement en fonction de « r » que la vitesse de densification (respectivement $1/r^4$ et $1/r^3$), alors le diagramme logarithmique des vitesses de densification et de croissance en fonction de « r » prendrait l'allure décrite sur la figure 3.16.a. Toute diminution de la granulométrie activant davantage le grossissement que la densification, l'évolution de la microstructure pour différentes granulométries initiales serait représentée par la figure 3.17.

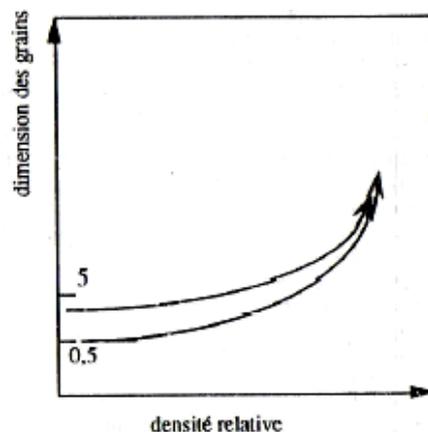


Figure 3.17. Evolution de la microstructure en cours de frittage pour différentes granulométries initiales, lorsque la densification est contrôlée par la diffusion en volume (r^{-3}), le grossissement des grains par la diffusion superficielle dans les pores (r^{-4}) [58].

On constate ici que diminuer la taille initiale des grains n'apporte pas forcément un gain sensible sur la densité finale, car les différentes trajectoires de frittage convergent avant la densité théorique. Dans le cas de la figure 3.16.c, une

diminution de la taille initiale des grains serait favorable à la densification à cause de sa grande surface spécifique.

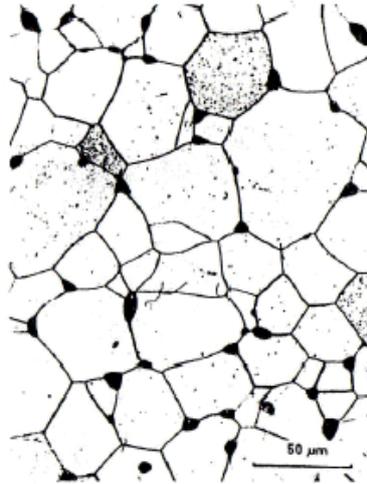


Figure 3.18. Microstructure à gros pores et gros grains (exempts de pores) d'un ferrite-manganèse - zinc fritté sous oxygène (photo de P. Reijnen).

La figure 3.18 montre une structure d'un alliage fritté dont la porosité est localisée aux joints de grains et joints triples. Tant que les pores occupent les joints doubles et triples, ils se refermeront très vite, car ils sont alimentés continuellement en matière par ces joints jusqu'à leur fermeture.

3.6.3. Influence de la pression extérieure : Frittage sous charge

L'application d'une pression uni-axiale P sur un échantillon provoque la mise en compression de la matière sur les joints de grains perpendiculaires à l'axe de la force appliquée. Compte tenu de la porosité $(1 - \rho)$ de l'échantillon, la surface sur laquelle la pression s'exerce est plus petite que la surface extérieure de l'échantillon. En conséquence, la pression réellement appliquée aux joints de grain est plus grande que la pression extérieure. Différentes expressions reliant la contrainte réelle à la contrainte extérieure et à la densité relative ont été proposées. Nous retiendrons celle de Coble qui peut être justifiée théoriquement : $\sigma = P/\rho$. Le gradient de potentiel chimique entre la surface du pore et le centre du joint de grain est proportionnel à cette quantité P/ρ . Dans la mesure où ce terme devient rapidement prépondérant devant celui dû aux effets de courbure, la cinétique de densification lors de l'élaboration des ponts prend la forme suivante [81] :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{10D\Omega P}{3r^3 RT} \quad \text{Diffusion en volume} \quad (3.20)$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{6D_j \delta_j \Omega P}{r^3 RT} \quad \text{Diffusion aux joints de grains} \quad (3.21)$$

On peut remarquer que dans le cas du frittage sous charge par diffusion, la vitesse de densification est constante. Elle est proportionnelle à la pression, et varie selon r^{-3} ou r^{-2} suivant le type de diffusion (et non selon r^{-4} et r^{-3} comme en frittage classique). Lors du frittage sous charge à haute température, les déformations plastiques des grains deviennent possibles [82,83]. Enfin deux autres régimes cinétiques sont envisageables :

1. le glissement aux joints de grains, comme nous l'avions précédemment signalé, peut devenir l'étape limitante de la densification [84,85].
2. L'émission ou la précipitation de la matière aux joints de grains ou à la surface des pores peuvent constituer de véritables réactions d'interface, limitant le processus global [86].

On montre par ailleurs que, quel que soit le mécanisme, la vitesse de densification sous pression se met sous la forme générale suivante :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{KP^p}{r^m} \quad (3.22)$$

Chaque régime cinétique est caractérisé par une valeur particulière du couple (p, m). Le tableau 3.2 regroupe les différentes valeurs de p et m suivant la nature de l'étape contrôlant le frittage.

Mécanismes	Pression (p)	Granulométrie (m)
Diffusion en volume	1	2
Diffusion aux joints de grains	1	3
Réactions d'interfaces	2	1
Glissement aux joints de grains	2	1
Déformations plastiques		
Montées des dislocations	>3	0
Glissement des dislocations	>4,5	0

Tableau 3.2. Valeurs des exposants de pression p et de granulométrie m, pour différents

régimes cinétiques pour le frittage sous charge : $v = k \frac{P^p}{r^m}$.

Si la pression accélère la densification, elle n'a que peu d'influence sur le grossissement des grains. L'application d'une pression extérieure permet l'abaissement de la température de frittage et l'obtention de produits denses à grains fins. Enfin, le frittage sous charge peut être utilisé pour mener des études cinétiques qui présentent plusieurs avantages tels que :

- Etudier les étapes de densification en maintenant constante la taille des grains.
- L'analyse de vitesse de densification. Ce qui supprime les hypothèses géométriques imposées par l'intégration des lois cinétiques. Le tableau 3.2 montre qu'une étude de l'influence de la pression sur la vitesse de retrait permet de remonter à l'étape qui contrôle le frittage.

Chapitre 4

LES BRONZES

CHAPITRE 4 : LES BRONZES

4.1. Présentation

Le bronze est un *alliage* de cuivre avec addition d'étain. Cependant, cette dénomination est souvent improprement utilisée pour désigner parfois d'autres alliages cuivreux tels que les cupro-aluminiums, les cupro-bérylliums ou les laitons au manganèse.

L'appellation bronze est par extension utilisée pour désigner les alliages ternaires cuivre - étain - zinc. L'élaboration des bronzes se fait généralement par fusion en milieu réducteur ce qui conduit à la désoxydation du métal avant coulée. Cette désoxydation étant effectuée le plus souvent au moyen de phosphore de cuivre, la plupart des bronzes renferment donc une certaine teneur résiduelle en phosphore de l'ordre de 0,03 à 0,1 % [87].

4.2. Diagramme d'équilibre Cu-Sn

La figure 4.1 représente une partie du diagramme Cu-Sn relative aux bronzes binaires.

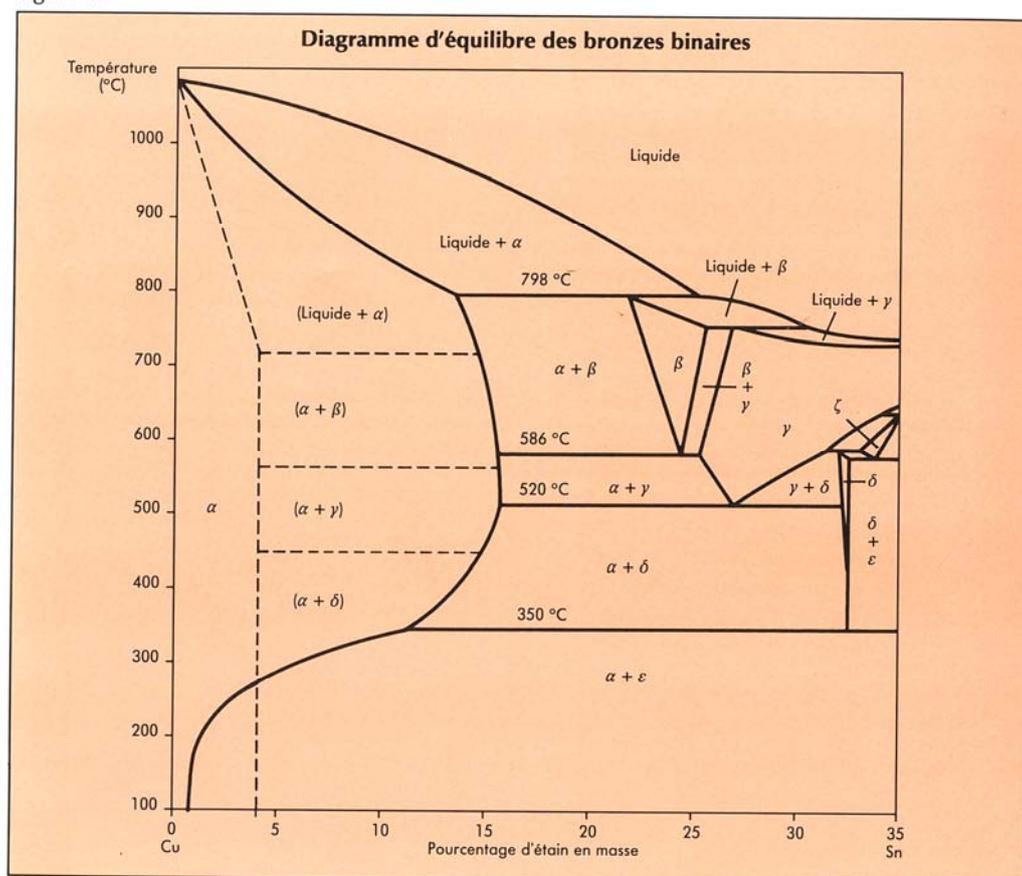
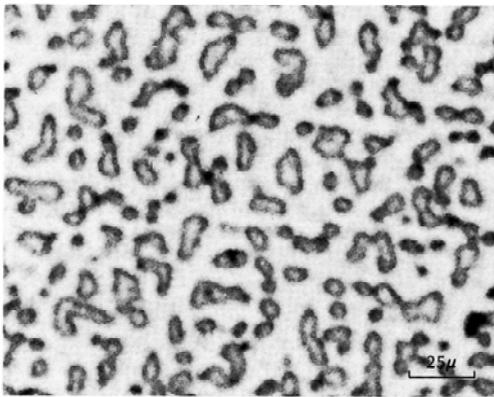


Figure 4.1. Diagramme d'équilibre des bronzes binaires [87].

Ce diagramme fait apparaître une décomposition eutectoïde de la phase (δ) au dessous de 350 °C, ainsi qu'un rétrécissement du domaine de la phase (α) au dessous de 300 °C. En réalité, ces phénomènes ne sont observés qu'après des recuits de plusieurs centaines d'heures et en pratique on n'observe pas la phase (ϵ). Le tracé en trait plein délimite les domaines des phases en équilibre. Les lignes pointillées indiquent les limites pratiques de saturation de la phase α pour les états bruts de coulée (état hors équilibre).

A l'état brut de fonderie, les bronzes ne sont donc constitués de phase (α) que pour une teneur en Sn inférieure à 4%. Au-delà, en raison des ségrégations de fonderie, ils présentent une structure ($\alpha+\beta$) qui se transforme au refroidissement en ($\alpha+\gamma$) puis en ($\alpha+\delta$).

Les photomicrographies (4.2) et (4.3) illustrent deux types de structure de bronze à l'état brut de coulée et après traitement d'homogénéisation



CuSn6P

Figure 4.2. Structure de bronze à l'état brute de coulée, structure dendritique composée de (α) et de l'eutectoïde ($\alpha+\delta$) [87].

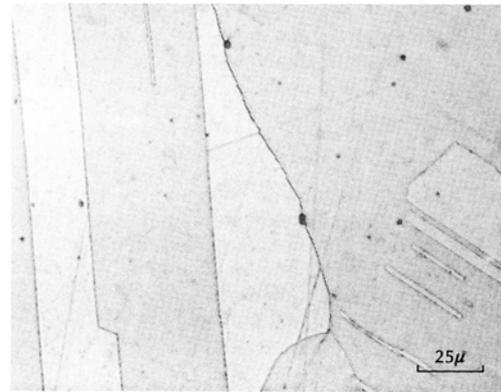


Figure 4.3. Structure de bronze monophasée (α) après traitement d'homogénéisation [87].

4.3. Les différents types de bronze

4.3.1. Les Bronzes au Zinc

Il s'agit de cupro-étain avec addition de 4 à 10% de zinc. Dans le métal liquide, le zinc agit comme un désoxydant et facilite le dégazage du bain. L'addition de zinc a pour effet de diminuer la proportion de phase (δ), ce qui améliore la malléabilité de l'alliage mais diminue les qualités de frottement.

La substitution partielle de zinc à l'étain permet d'améliorer la conductivité électrique et de réduire le prix de l'alliage tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques. Dans cette catégorie de bronzes, les nuances les plus courantes sont le Cu-Sn3-Zn9 et le Cu-Sn5-Zn4, connues sous le nom de bronzes chrysocales.

4.3.2. Les bronzes au plomb

Le plomb est insoluble dans les bronzes et s'isole sous forme de globules dont la finesse et l'homogénéité de répartition constituent un important facteur de qualité de ces alliages. Pour les usages ne nécessitant pas de caractéristiques mécaniques particulières, le plomb est ajouté aux bronzes à des teneurs inférieures à 7%, afin d'améliorer l'aptitude à l'usinage et l'étanchéité des pièces moulées.

Les bronzes renfermant de 6 à 30% de plomb, avec des teneurs en étain adaptées aux conditions de service, permettent de résoudre la majorité des problèmes de frottement doux dans un large domaine de charges et de vitesses. Pour les teneurs élevées en plomb, la dissémination correcte de cet élément dans le bronze est réalisée soit par l'addition de 1% de nickel, soit par l'emploi de techniques spéciales de coulée, telles que la coulée continue et la coulée centrifuge, dans lesquelles la solidification rapide évite la ségrégation du plomb. Les deux nuances normalisées sont le Cu-Sn10-Pb10 et le Cu-Sn5-Pb20 qui peuvent chacun contenir jusqu'à 2% de zinc et de nickel.

Ces alliages sont caractérisés par d'excellentes propriétés anti-friction et sont utilisés pour la fabrication de coussinets. A noter qu'il existe des alliages binaires cupro-plomb qui possèdent des propriétés de frottement analogues.

4.3.3. Les bronzes au zinc et au plomb

Dans ces alliages, le zinc agit comme désoxydant et améliore la coulabilité ainsi que les caractéristiques mécaniques, tandis que le plomb assure l'étanchéité et améliore l'usinabilité. Ces bronzes sont utilisés en robinetterie d'eau sous pression, en robinetterie de vapeur ainsi que pour les pièces qui doivent être étanches au pétrole ou à l'essence.

Les deux nuances normalisées sont le Cu-Sn5-Pb5-Zn5 et le Cu-Sn7-Pb6-Zn4. Ils sont particulièrement adaptés à la production de pièces étanches.

4.4. Propriétés physiques des bronzes

Les bronzes sont de couleur rose lorsque la teneur en étain n'excède pas 5%. Ils prennent une teinte dorée de plus en plus foncée jusqu'à 15 % d'étain. Cette teinte pâlit lorsque le taux d'étain croît au-delà de 15%. Le tableau suivant montre les propriétés physiques des principaux bronzes.

	CuSn12	CuSn5 Pb20	CuSn10 Pb10	CuSn5 Pb5Zn5	CuSn7 Pb6Zn4
Température du liquidus (°C)	1000	930	940	1010	980
Température du solidus (°C)	820	760	850	855	850
Intervalle de solidification (°C)	180	170	90	155	130
Masse volumique à 20 °C (Kg/dm ³)	8,7	9,3	9,3	8,8	8,8
Coefficient de dilatation linéaire (10 ⁻⁶ /°C)	18	18	18	18	18
Capacité thermique à 20°C (j/Kg.K)	376	376	376	376	376
Conductivité thermique à 20 °C (W/(m.K))	46	46	50	71	59
Conductivité électrique à 20°C (% IACS)	10	10	11	15	12
Résistivité électrique à 20°C (10 ⁻⁸ Ω.m)	17,2	17,2	15,7	11,5	14,4

Tableau 4.1. *Propriétés physiques des bronzes de fonderie [87].*

4.5. Caractéristiques mécaniques des bronzes

4.5.1. Caractéristiques de traction et de dureté

Les bronzes monophasés peuvent acquérir par écrouissage (laminage, tréfilage, étirage à froid) des caractéristiques mécaniques relativement élevées. A l'état de recuit, les caractéristiques mécaniques sont fonction de la taille de grain obtenue. Dans les bronzes à deux phases (pièces de fonderie), les caractéristiques mécaniques sont trop fortement influencées par la teneur en composé δ , donc par les conditions de refroidissement, pour qu'il soit possible d'indiquer des valeurs précises en fonction de la seule composition. Cependant, les progrès réalisés, tant dans les techniques d'élaboration et de fusion des alliages, que dans les méthodes de moulage, permettent d'obtenir couramment des pièces de haute qualité et de caractéristiques désirées.

Les caractéristiques mécaniques des principaux bronzes moulés sont données dans le tableau 4.2 suivant :

	Mode d'obtention	Charge de rupture (MPa)	Limite élastique à 0,2 % (MPa)	Allongement (A%)
CuSn8	Y20	250	130	16
	Y30	220	130	2
CuSn12	Y20	240	130	5
CuSn12P	Y20	240	130	13
	Y30	240	150	13
	Y70-80	270	150	15
CuSn5Pb20	Y20	150	60	5
	Y70-80	180	80	7
CuSn10Pb10	Y20	180	80	7
	Y70-80	220	140	6
CuSn5Pb5Zn5	Y20	200	90	12
	Y30	250	100	12
CuSn7Pb6Zn4	Y20	220	100	12
	Y30	260	120	12

Tableau 4.2. *Caractéristiques mécaniques des bronzes de fonderie [87].*

Où :

Y20: moulé au sable, sans traitement thermique.

Y30: moulé en coquille, sans traitement thermique.

Y70: moulé en coulée continue, sans traitement thermique.

Y80: moulé par centrifugation, sans traitement thermique.

PROCEDURE EXPERIMENTALE

Chapitre 5

CARACTERISATION DE LA POUDRE DE BRONZE ETUDIEE

PROCEDURES EXPERIMENTALES

CHAPITRE 5 : CARACTERISATION DE LA POUDRE DE BRONZE ETUDIEE

5.1. Introduction

Le recyclage des déchets provenant de l'usinage des pièces métalliques, est d'une grande importance pour les industries mécaniques et métallurgiques. Ce recyclage consiste à réduire les copeaux d'usinage à l'état de poudre, puis à la mise en forme de cette poudre par compactage, suivi d'une consolidation par un frittage pour leur donner les propriétés voulues.

Plusieurs paramètres de broyage influent sur la forme et la taille moyenne des particules de poudre obtenue. Le broyeur que nous avons conçu présente au moins six variables, lesquelles si elles sont bien combinées peuvent permettre l'obtention d'un bon produit. Parmi ces variables on distingue [88]:

- La charge broyée.
- Le temps de broyage.
- La taille initiale des copeaux.
- La vitesse de broyage.

5.2. But du travail

Cette première partie a pour but la caractérisation d'une poudre de bronze élaborée à partir des copeaux d'usinage par broyage mécanique. Ces derniers sont produits par usinage au tour à partir d'un lingot cylindrique obtenu par coulée en coquille. Le programme commence par la production des copeaux puis les caractériser par tamisage et pesée des différents refus. Une fois leur taille moyenne calculée, une masse précise est introduite dans le broyeur pour être transformée en poudre, sous l'action d'une combinaison de quelques paramètres de broyage bien définis. Après sa collecte, la poudre obtenue est caractérisée par tamisage et la taille moyenne de ses particules est déterminée. Finalement, on caractérise la forme des particules de poudre obtenue, par microscopie électronique à balayage, et aussi les caractéristiques mécaniques en mesurant la microdureté de la poudre obtenue.

Dans nos travaux précédents [88], nous avons établis des conclusions concernant l'effet des paramètres de broyage sur la taille moyenne de la poudre obtenue. Dans cette étude, nous allons approfondir les caractérisations, afin de mieux comprendre les mécanismes de broyage agissant dans le broyeur. Cependant, nous allons discuter les caractéristiques suivantes de la poudre comme :

- La morphologie des particules obtenues et leurs répartitions ;
- La coulabilité des poudres ;
- La densité libre et tassée des poudres;
- La microdureté des particules individuelles.

5.3. Equipement et caractérisation

5.3.1. Description du broyeur [88]

Le broyeur est constitué essentiellement, d'une chambre de broyage qui a une forme semi-circulaire. A l'intérieur de cette chambre, un disque sous forme d'une poulie est fixé sur un arbre à l'aide d'une goupille. L'arbre est couplé à un moteur électrique à vitesses variables à travers un joint d'Oldham qui a pour but de corriger un manque de coaxialité entre les deux arbres. Sur la circonférence du disque, huit outils de broyage sont fixés à travers des tiges filetées et des écrous de freinage. 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 la rotation permet de régler l'écartement (le gap) 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 5.1.a.

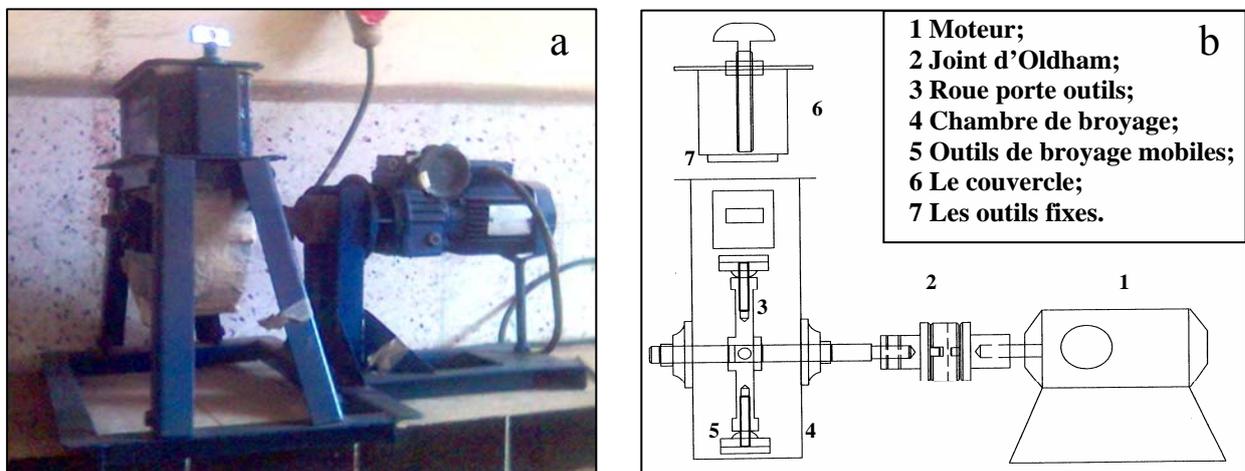


Figure.5.1. *Vu du broyeur à lames. (a) Vue réelle ; (b) Vue schématique [88].*

5.3.2. Présentation de l'opération de broyage

Les copeaux placés à l'intérieur du broyeur, sont entraînés par les outils tournants à grande vitesse, formant ainsi un nuage de particules semblable à une espèce de tornade ou un tourbillon provoqués par un vent violent. Ainsi, les copeaux sont percutés à très grande vitesse par les outils du broyeur qui sont fixés sur le disque porte outils. Celui-ci est couplé à un moteur électrique à vitesse variable et réglable pouvant atteindre un maximum de 2000 tr/min. Les copeaux sont percutés sur le couvercle où sont fixées les contre lames en acier. Après plusieurs impacts, les copeaux sont cisailés. Plus tard, sous l'action de percussions continues, les particules s'écrouissent et engendrent des fissures. Ceci permettra après d'autres impacts aux particules, de se désintégrer en plusieurs particules fines.

5.3.3. Fabrication des copeaux

On fabrique les copeaux à partir d'un lingot cylindrique de bronze par usinage à l'aide d'un tour. Le choix de fabriquer les copeaux au lieu de les récupérer dans un atelier d'usinage, nous donne la possibilité de contrôler leur taille et leur forme initiale, en variant les paramètres d'usinage tels que :

- La forme de l'outil utilisé
- La vitesse de rotation du mandrin
- La pénétration de l'outil
- La vitesse d'avance de l'outil

Copeaux moyens :

La poudre étudiée est fabriquée à partir de copeaux de taille moyenne, obtenus en utilisant les variables suivantes :

- L'outil utilisé est un outil droit à charioter, en manœuvre automatique.
- La pénétration de l'outil selon l'axe transversal du barreau cylindrique est de 0,1 mm sur le rayon.

5.3.4. Caractérisation des copeaux

Les trois gammes de copeaux sont caractérisées séparément en plaçant une quantité de 500 grammes de chaque gamme dans une série de tamis qui sont disposés dans l'ordre croissant de bas en haut. La masse de copeaux est versée dans le tamis supérieur, puis l'ensemble des tamis (8 tamis) sont placés dans une machine à vibrations pendant un temps de 15 min. Ce temps normalisé permet de séparer les différentes gammes de taille des copeaux. A l'issue de cette opération, on procède à la pesée du refus retenu par chaque tamis à l'aide d'une balance électronique de haute précision. Les résultats de pesée sont utilisés pour calculer la taille moyenne des copeaux et établir la courbe de distribution des tailles.

5.3.5. Description de la balance électronique

Une balance électronique a été utilisée pour peser les copeaux utilisés, ainsi que les différents refus retenus par chaque tamis. C'est une balance à affichage digital avec une précision de 0,01 gramme. La balance possède quatre appuis réglables qui permettent de régler le plateau de façon horizontale. Cela permet d'avoir une pesée précise, par le fait d'une distribution homogène de la charge sur le plateau de la balance.

5.5.3. Description des tamis

Un tamis est un récipient de forme cylindrique, contenant dans son fond un filtre à mailles carrées. Pendant l'opération de tamisage, les particules qui ont une taille inférieure à la taille de la maille, passent à travers le tamis. Par contre celles qui

ont une taille supérieure ou égale à la taille de la maille, celles-ci restent dans le tamis. L'ensemble des particules qui sont retenues par le tamis, est appelé refus. La figure 5.2 montre schématiquement une série de tamis semblables à ceux utilisés dans cette caractérisation.

5.3.6. Description du vibreur à tamis

C'est un appareil qui permet la vibration et la séparation de la poudre initiale en plusieurs fractions de tailles moyennes distinctes. Cette séparation se réalise en une seule opération de tamisage qui dure un temps de 15 min. Le principe de fonctionnement est basé sur la génération de vibrations de hautes fréquences grâce à un moteur électrique lié à un système de fixation composé de deux anneaux. Un anneau où reposent les tamis, et un anneau supérieur qui permet le serrage et la fixation des tamis. L'ensemble est fixé sur un châssis couplé au moteur qui permet la transmission des vibrations à toute la série de tamis.

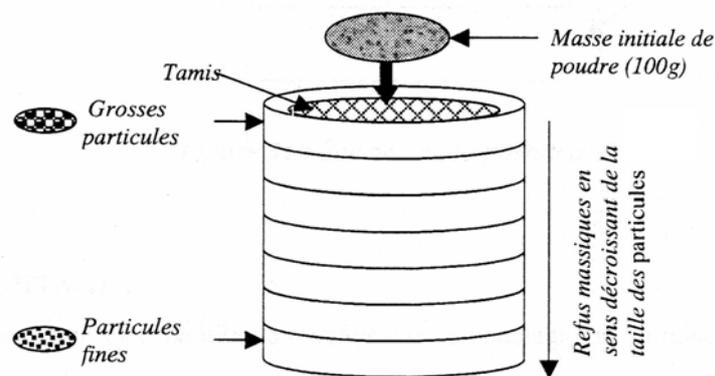


Figure.5.2 L'Opération du tamisage.

5.3.7. Observations microscopiques

L'observation microscopique nécessite un polissage fin de la surface ou de la coupe à observer. Le polissage mécanique, obtenu manuellement dans notre cas, vise à rendre les surfaces uniformes. Il consiste à abraser la surface, sous une charge constante, à l'aide de papiers Eméri de grade progressif, montés sur des tourets de polissage dont la vitesse est de 300 tr/min. La diminution de la taille des grains d'abrasif d'un papier à l'autre permet d'affiner progressivement l'état de polissage et de diminuer la rugosité moyenne. Compte tenu de la différence de dureté existant entre le carbure et la matrice métallique (2500 Hv pour SiC et 90 Hv pour le bronze) [86], la surface à polir se couvre de rayures de plus en plus fines, caractéristiques des sillons laissés par les grains du papier. Le polissage à la main des échantillons se fait selon la séquence suivante :

200 => 400 => 600 => 800 => 1000 => 1200 => solution d'oxyde d'aluminium à 3 μm et enfin solution d'oxyde d'aluminium à 1 μm . Chaque séquence dure environ 5 minutes. Les échantillons ainsi polis peuvent alors être observés au microscope. La

résine utilisée est de type Acrylique auto-polymérisante à 2 composants, elle permet d'embrober une poudre et assure une bonne homogénéité.

Un nettoyage à l'éthanol et un séchage par flux d'air chaud termine le polissage mécanique. Notons aussi que cette même procédure a été suivie pour préparer les échantillons sur lesquels les mesures de microdureté ont été effectuées.

5.3.7. a. Microscope optique

Un microscope optique de type OLYMPUS permet l'observation des échantillons, avec un agrandissement qui varie de 50 à 1000. Ce microscope s'accompagne d'une caméra, d'un téléviseur et d'une imprimante de photo. L'avantage de la microscopie optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée. Mais compte tenu de sa faible résolution, il n'est pas possible de l'utiliser pour une observation fine d'objets rugueux de petite taille. La microscopie électronique à balayage est alors mieux adaptée.

5.3.7.b. Microscopie électronique à balayage

Le principe général du MEB est basé sur le balayage ligne par ligne d'un faisceau d'électrons focalisés sur la surface d'un échantillon. En effectuant le même type de balayage en synchronisme sur l'écran d'observation, on visualise l'image de la surface de l'échantillon.

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé est de type PHILIPS XL 20 Séries. Avant l'observation, les poudres ont été mises dans un évaporateur sous vide pour éviter la contamination de la chambre d'observation par les gaz contenus dans les poudres.

La tension d'accélération peut varier de 10 à 30 kV, et les grossissements utilisés sont compris entre 100 et 4000. A chacun de ces microscopes électroniques est associée une sonde de microanalyse EDAX 9 100/60. Elle permet d'obtenir la répartition pondérale ou atomique des éléments chimiques présents sur la surface observée et ainsi de réaliser une cartographie de ces éléments.



Figure.5.3. *La chambre du MEB.*

L'analyse microscopique est très importante dans notre travail car elle nous permet de bien comprendre les différents mécanismes de broyage qui opèrent dans le broyeur. Dans ce qui suit, nous présenterons l'évolution de la taille et la forme des particules en fonction du temps de broyage et les masses retenues dans les différents tamis.

Les observations microscopiques ont été effectuées au Laboratoire (LTDS), de l'Ecole Centrale de Lyon en France.

5.4. PRESENTATION DES RESULTAS

5.4.1. Caractérisation des copeaux

Après avoir fabriqué des copeaux de bronze par usinage au tour, en utilisant la technique de caractérisation décrite précédemment, on obtient les résultats montrés dans le tableau suivant : la masse tamisée de copeaux moyens est de 250 grs.

tamis (µm)	Refus (gr)	(%)
850	1,1	0,44
600	141,91	56,76
425	59,5	23,8
300	35,1	14,04
212	2	0,8
150	3,7	14,8
106	2,4	0,96
bas fond	4,1	1,64

**Tableau.5.1. Copeaux moyens
($D_m = 595 \mu m$)**

Après tamisage, on calcule la taille moyenne des copeaux en utilisant la formule suivante :

$$D_m = O_1 X_1 + \frac{O_1 + O_2}{2} X_2 + \frac{O_2 + O_3}{2} X_3 + \dots + \frac{O_n + O_{n+1}}{2} X_{n+1} \quad (5.1)$$

Où

D_m : la taille moyenne des particules en µm.

O_1, O_2, \dots, O_n : ouvertures des tamis en µm.

X_1, X_2, \dots, X_{n+1} : les fractions des refus retenus par les tamis.

5.4.2. Broyage des copeaux à taille initiale moyenne

Après caractérisation, une masse de 500 grammes de copeaux est placée dans le broyeur pour les transformer en poudre. Les conditions de broyage utilisées sont :

- Diamètre moyen des copeaux initiaux $D_{mi} = 595 \mu\text{m}$.
- Vitesse de broyage $V = 2000 \text{ trs/min}$.
- 8 outils de broyage.
- Distance (e) minimale.

Après broyage et caractérisation par tamisage, nous avons obtenu une distribution de taille des particules comme montré dans la figure 5.4 suivante.

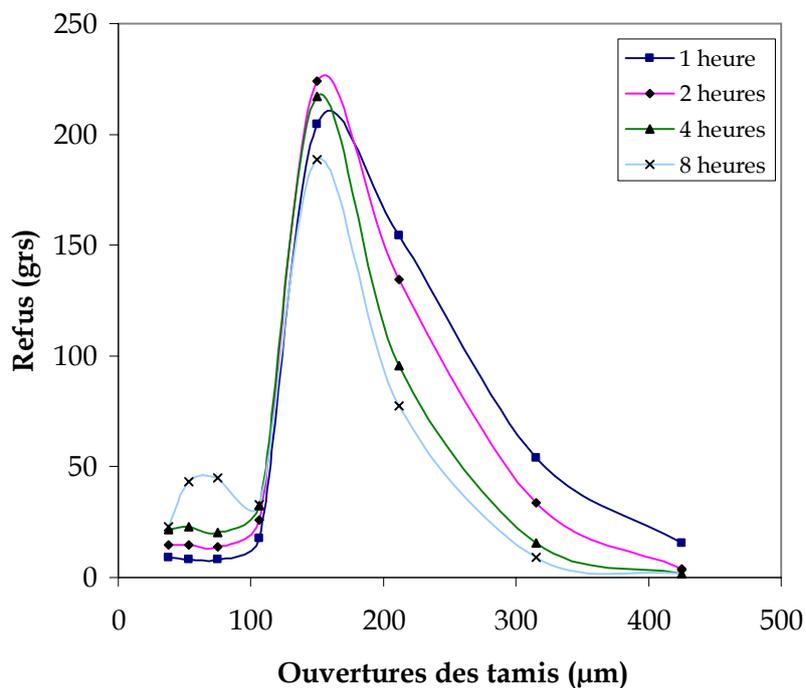


Figure 5.4. Distribution de la taille après un broyage de 1, 2, 4 et 8 heures pour une masse broyée de 500 grs.

5.4.3. Evolution de la taille moyenne des particules en fonction du temps

Après broyage des copeaux dans les conditions optimales, nous avons mesuré la taille moyenne des particules de poudres pour différents temps allant de 1 à 8 heures comme le montre la figure.5.5 ci-dessous.

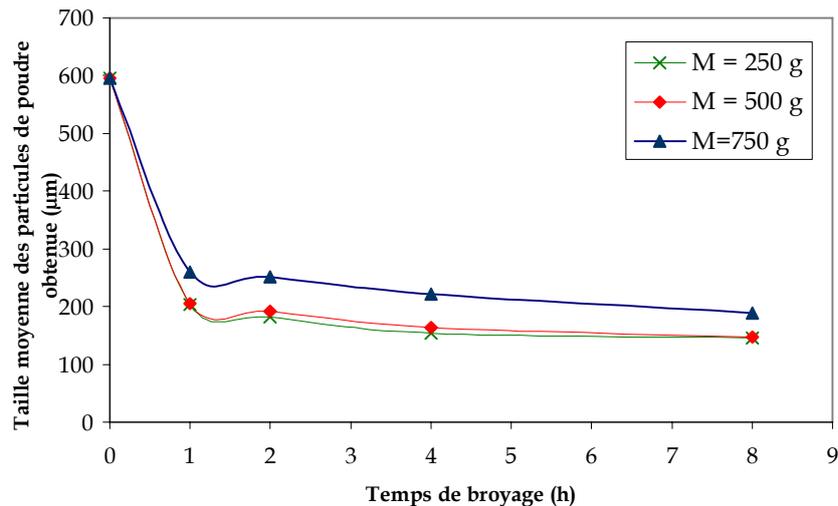


Figure.5.5. Evolution de la taille moyenne des particules de poudres en fonction du temps de broyage [88].

5.4.4. Analyse chimique du matériau étudié

La caractérisation des éléments chimiques de la poudre, est effectuée après broyage, par fluorescence X. Le tableau 5.2 montre les différents constituants de la poudre.

Eléments	Concentration (%)	Eléments	Concentration (%)
Cu	74,87	K	0,020
Sn	2,87	Ca	0,257
Zn	8,35	Ti	0,031
Pb	6,88	Mn	0,090
Fe	4,14	Ni	0,264
Al	0,79	Sb	0,285
Mg	0,49	S	0,194
Si	0,137	Cl	0,217
P	0,061	C	0,009

Tableau.5.2. Composition chimique de la poudre de bronze.

Au vu de cette composition, on constate que l'alliage contient environ 3% d'étain et 7% de plomb alors que les laitons n'en contiennent que moins de 2% d'étain et un maximum de 3% de plomb [87]. Donc on peut affirmer sans risque de se tromper que l'alliage étudié est un bronze industriel qui a une excellente résistance à la corrosion ainsi qu'une très bonne propriété de frottement, lui permettant d'avoir une bonne résistance à l'usure. Le diagramme d'équilibre des alliages de bronze Cu-Sn montré en figure 4.1, nous renseigne sur les différentes phases contenues dans nos poudres, et éventuellement nous permet de déterminer la température du frittage qui est à moins 30 % de la température de fusion. Cependant, dans notre cas nous sommes en présence d'un alliage de cuivre à 2,83 % de Sn, donc la température de frittage est entre 800 et 815 °C, et à cette température notre alliage est monophasé constitué d'une phase (α).

5.4.5. Analyse de la coulabilité des poudres obtenues

Après tamisage de la poudre obtenue après 8 heures de broyage, on procède à la mesure de sa coulabilité en fonction des refus de chaque tamis. Le principe consiste à mesurer le temps nécessaire pour écouler 50 grammes de poudres à travers un entonnoir équipé d'un compteur - chronomètre optique. Pour chaque refus on fait 03 mesures. Les résultats sont illustrés dans le tableau suivant

tamis (µm)	Coulabilité (g/s)			
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Moyenne
315	83.33	83.33	83.33	83,333
212	100	100	100	100
150	116.5	100	100	105,426
106	100	100	100	100
75	7,8	79	79	78,94
53	1.98	1.99	1.82	1,93
38	nc	nc	nc	nc
assiette	nc	nc	nc	nc

Tableau.5.3. Résultats de coulabilité de la poudre de bronze après 8 heures de broyage retenues dans chaque tamis.

Coulabilité du mélange $C_m = 31,25 \text{ g/s}$

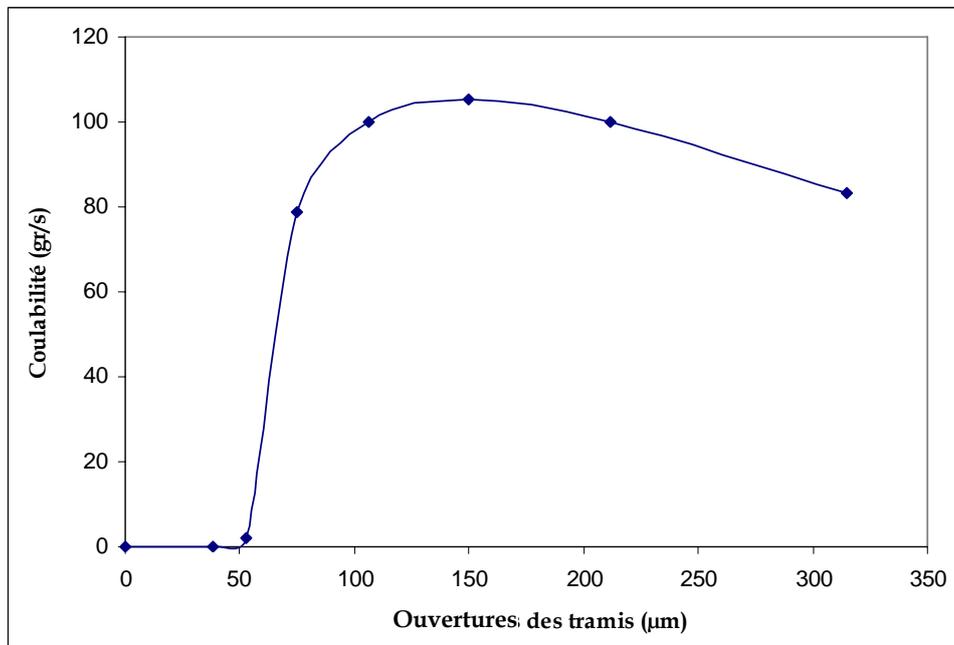


Figure.5.6. Coulabilité des poudres de bronze après 8 heures de broyage retenues dans chaque tamis.

5.4.6. La densité libre des poudres

Les poudres ont une densité libre et une densité tassée. Ces propriétés caractéristiques des poudres dépendent de la forme et de la taille des particules de poudre. Le principe consiste à remplir un récipient étalon dont le volume est connu, avec la poudre dont on veut mesurer la densité. Une fois pesée, la masse de la poudre divisée par le volume nous donne la densité. Pour cela, une installation expérimentale spéciale est utilisée. La figure 5.7 montre le principe schématique. Ainsi, un récipient de volume connu égale à $25 \pm 0,02 \text{ cm}^3$ est utilisé. La poudre coule à travers le trou de l'entonnoir pour remplir le récipient jusqu'au débordement. L'entonnoir est fixé sur un bâti générateur de vibration afin d'assurer un bon écoulement, même des poudres non coulables. L'excès de poudre est dégagé à l'aide d'une spatule afin que la quantité de poudre restante ait le volume exact du récipient. Une pesée avec tarage dans une balance analytique de précision $\pm 0.0001\text{g}$ permet de déterminer la masse nette de la poudre (m). La densité libre (en g/cm^3) est donc estimée en divisant la masse de la poudre par le volume du récipient (25 cm^3). La figure.5.8 montre l'évolution de la densité des poudres en fonction des ouvertures des tamis.

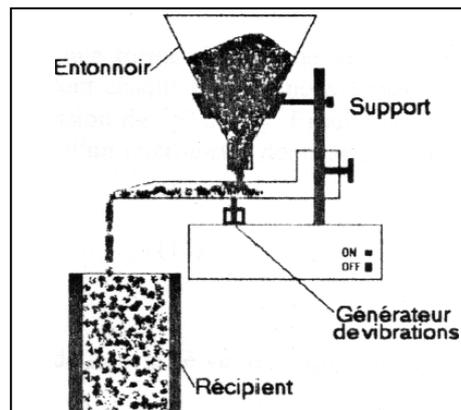


Figure.5.7. Dispositif utilisé pour la détermination de la densité Libre.

	Densité libre des poudres (g/cm^3)				
tamis (μm)	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Moyenne
315	4,636	4,652	4,585	4,626	4,624
212	4.656	4,647	4,653	4,651	4.652
150	4.673	4.616	4.686	4.711	4.671
106	4.184	4.169	4.180	4.181	4.179
75	3,573	3,495	3,594	3,524	3,547
53	2,439	2,452	2,475	2,470	2,459
38	2,092	2,033	2,137	2,096	2,089
assiette	1,955	1,868	1,996	1,967	1,947

Tableau 5.4. Densité libre des poudres de bronze après 8 heures de broyage pour les différents refus.

La densité libre du mélange des poudres $D_{\text{mel}} = 4,45 \text{ g/cm}^3$

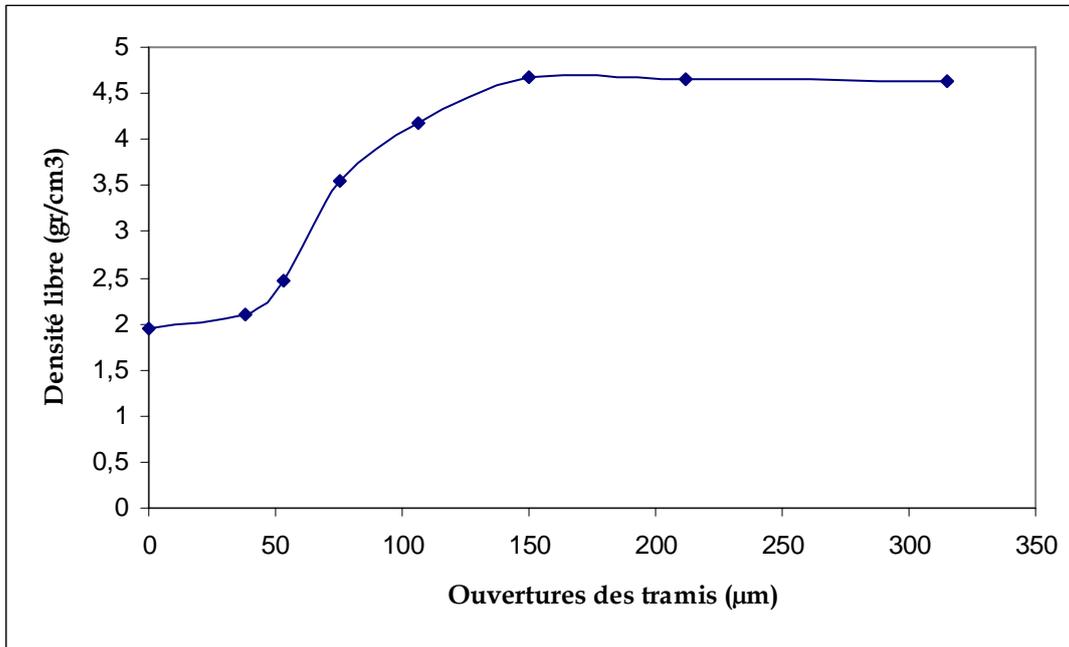


Figure.5.8. Evolution de la densité libre des poudres de bronze après 8 heures de broyage retenues dans chaque tamis.

5.4.7. La densité tassée des poudres

L'intérêt de cette caractérisation est d'expliquer la différence entre la cinétique de densification dans le cas de la poudre à particule sphérique et celle de forme irrégulière. De plus, les grandeurs de ces deux propriétés sont utilisées dans la modélisation du frittage. Pour cela, nous avons utilisé l'appareil de mesure de la densité vibrée. Cette fois, la poudre est versée à travers l'entonnoir utilisé pour la mesure de la densité libre dans un tube en verre gradué de 25 ml. Le tube rempli est placé sur un système de fixation dans un générateur de vibrations, dont le nombre de cycles de vibrations est programmé (jusqu'à 3000 vibrations) comme le montre la figure.5.9. La nouvelle densité est déterminée en divisant la masse de la poudre dans le tube gradué par le nouveau volume lu sur les graduations du tube. Dans ce cas il est inutile de faire plusieurs essais car les incertitudes son quasiment nulles.

La densité tassée correspond à la densité maximale que la poudre peut atteindre sous l'effet de vibrations. Nous avons utilisé ce dernier appareil pour déterminer cette propriété en augmentant le nombre de cycles jusqu'à ce que le niveau de la poudre observe une stabilité. Nous avons déterminé la densité tassée pour chaque refus retenu dans les tamis du plus grossier au plus fin. Le tableau 5.5 montre les résultats de ces mesures.

tamis (μm)	Densité tassée
315	4,761
212	4,761
150	4,761
106	4,201
75	3,816
53	3,125
38	2,617
assiette	2,659

Tableau.5.5. Densité tassée des poudres de bronze après 8 heures de broyage pour chaque refus.

Densité tassée du mélange $D_{t\text{ mel}} = 5,576 \text{ g/cm}^3$

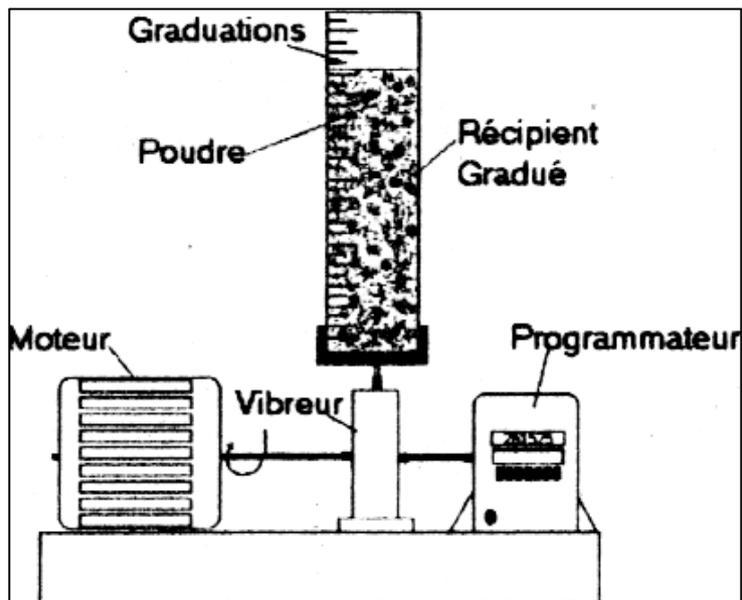


Figure.5.9. Dispositif utilisé pour l'estimation de la densité tassée.

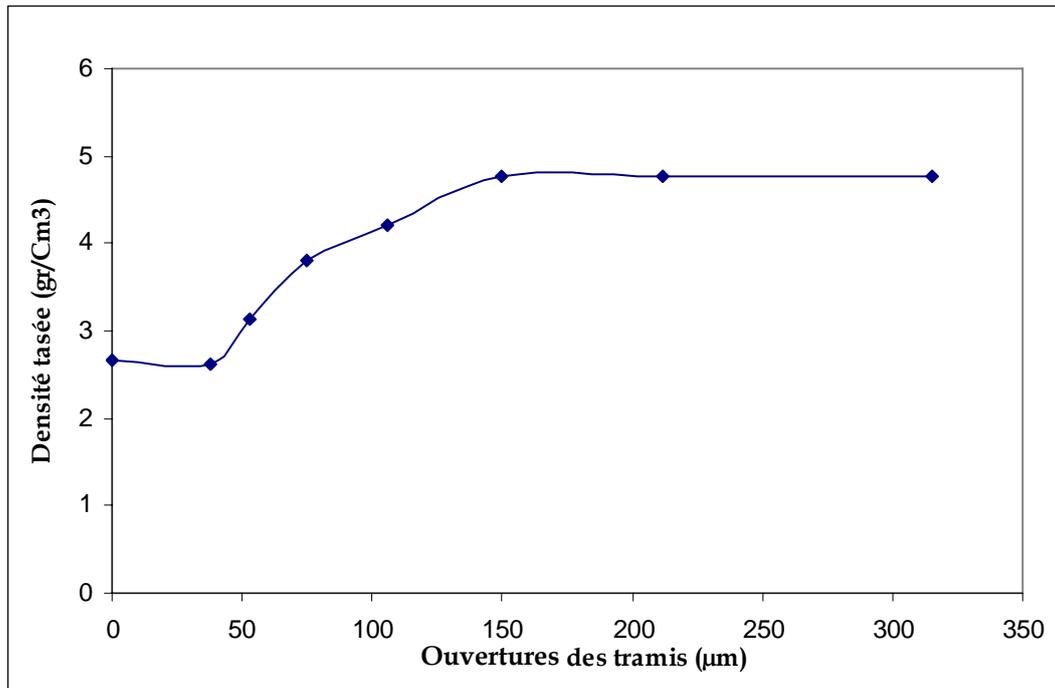


Figure 5.10. Evolution de la densité tassée en fonction de la taille des particules après 8 heures de broyage pour chaque refus.

5.4.8. Analyse de la microdureté des poudres

Cet essai consiste à mesurer la diagonale de l’empreinte carrée laissée par un pénétrateur pyramidal sur la surface polie des particules. Cette diagonale est inversement proportionnelle à la dureté. Cette propriété est souvent utilisée pour étudier la résistance à l’usure des métaux. Dans notre cas nous l’utilisons pour déterminer le degré d’écrouissage subi par les particules de poudre lors du broyage. Les mesures de la microdureté des particules de poudres ont été effectuées sur des surfaces polies. Elles ont été réalisées avec un pénétrateur de type Vickers. Des charges de 100 grammes ont été appliquées pendant 30 secondes. L’appareillage utilisé est un microduromètre BUEHLER MICRO HARDNESS TESTER qui est équipé d’un pénétrateur diamant Vickers et assisté par ordinateur. Les valeurs obtenues résultent de la moyenne de 5 mesures. Les mesures de microdureté ont été effectuées au Laboratoire (LTDS), de l’Ecole Centrale de Lyon en France.

a) Effet du temps de broyage sur la microdureté

La microdureté en fonction du temps de broyage est mesurée à travers l’intervalle de temps compris entre 15 mn et 8 heures. Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

temps en min	Microdureté Vikers (Hv)					moyenne
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	
15	133.86	128.37	134.09	166.36	113.79	135,29
30	166.53	155.38	192.62	147.01	143.33	160,97
45	187.08	184.69	194.22	167.52	181.59	182,82
60	201.22	204.58	197.76	199.69	227.39	206,128
120	168.50	232.93	208.85	173.33	206.31	197,98
240	209.34	218.40	227.74	226.80	236.99	223,85
480	224.61	185.24	231.87	212.33	214.01	213,61

Tableau.5.6. Evolution de la microdureté en fonction du temps de broyage.

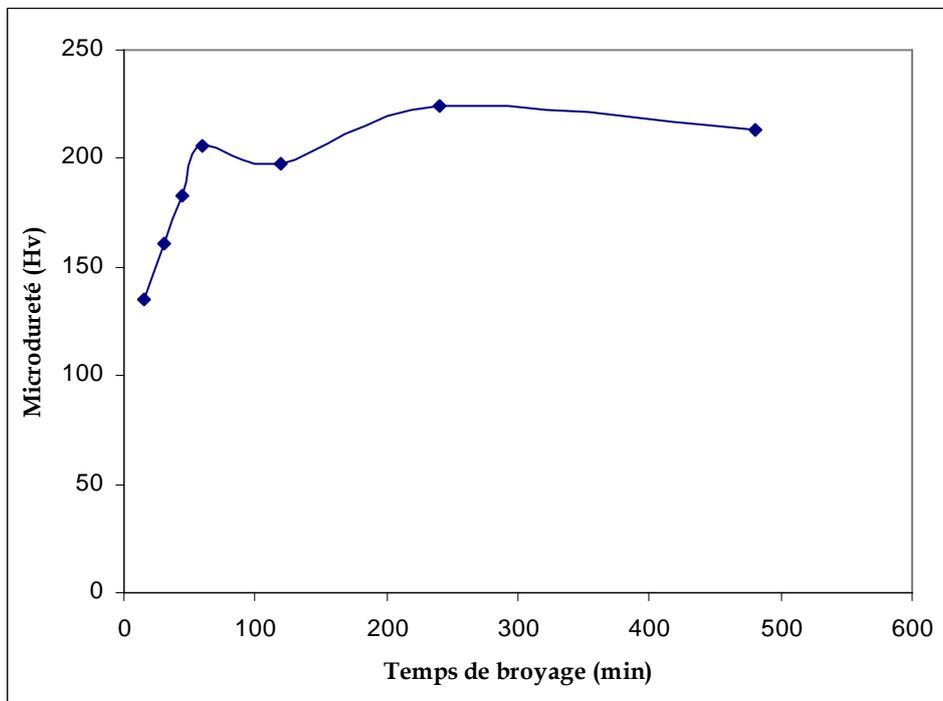


Figure.5.11. Evolution de la micro-dureté en fonction du temps de broyage.

b) Effet de la taille des particules

La microdureté est mesurée sur 3 échantillons de tamis représentatifs 315, 150 et 75 μm , après 8 heures de broyage ; les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Micro - Dureté Vickers (Hv)						
Tamis (µm)	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	moyenne
315	171	212	200	200	191	195
150	229	261	158	179	220	209
75	201	298	260	190	195	229

Tableau.5.7. Evolution de la microdureté en fonction de la taille des particules.

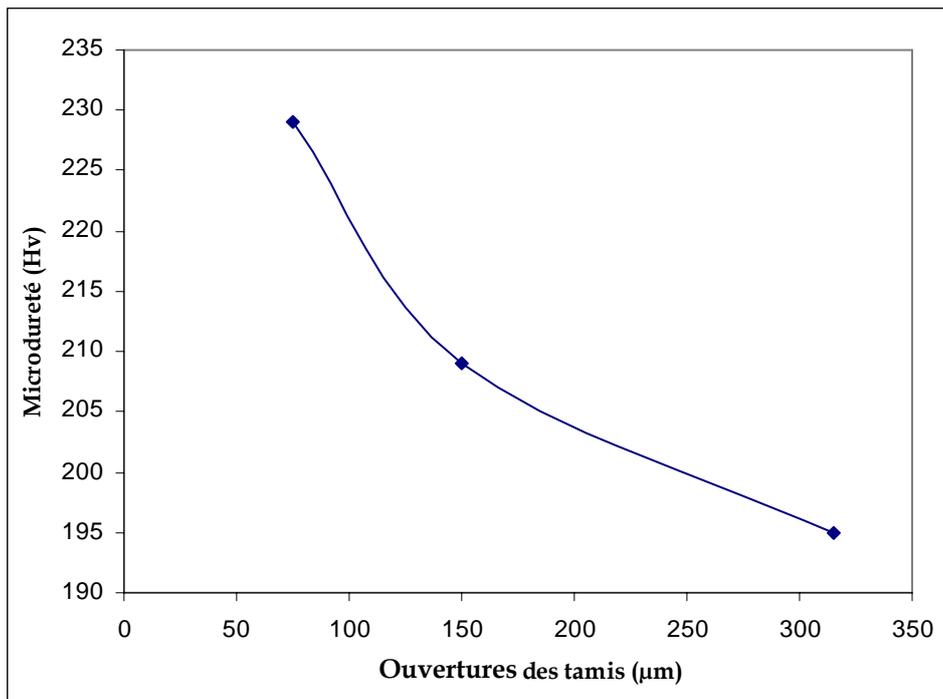


Figure.5.12. Evolution de la microdureté en fonction de la taille des particules.

5.5. INTERPRETATIONS ET DISCUSSIONS DES RESULTATS

5.5.1. Effet des différents mécanismes de broyage sur l'évolution de la taille et la forme des particules en fonction du temps de broyage

5.5.1.1. Evolution de la taille moyenne des particules en fonction du temps de broyage

A partir de la figure 5.5, on remarque que l'influence du temps de broyage sur la taille de la poudre produite est une courbe décroissante. On constate que cette courbe est divisée en deux parties. La première partie montre la diminution très rapide de la taille pour des temps de broyage compris entre 0 et 1 heure. Cette diminution est de l'ordre de 400 microns. Dans cet intervalle, la portion de courbe est une droite qui a une très grande pente. Par contre dans la deuxième partie comprise entre 1 heure et 8 heures, où le temps de broyage est très long, la taille moyenne de la poudre obtenue diminue lentement. Durant toute cette période la taille ne diminue que de 50 µm environ. Ce qui est illustré par une faible pente de la courbe.

De ces constatations, on peut dire que les petits pics qui apparaissent à gauche des courbes de tamisage figure.5.4, illustrent une fraction retenue plus fine que son ouverture (53 μm). Cela est dû à plusieurs hypothèses, la plus probable est que les fines particules sous forme d'écaillés s'agglomèrent entre elles et forment une particule grossière comme le montre la figure.5.13. Par conséquent la taille moyenne des agglomérés ainsi formés augmente ce qui explique leur rétention par ce tamis.

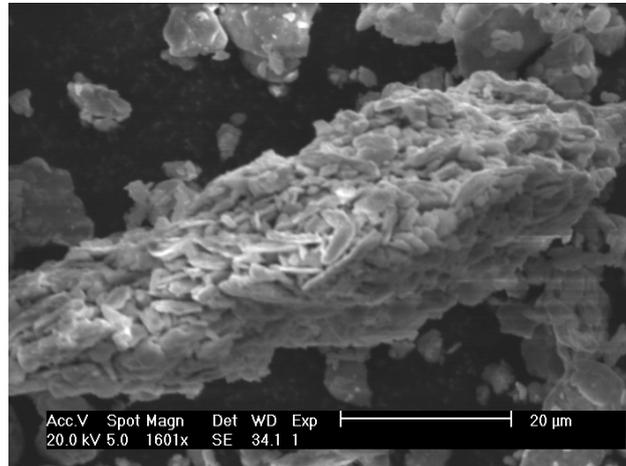


Figure.5.13. *Agglomération des poudres fines.*

Le premier mécanisme de broyage qui opère dans notre broyeur est le cisaillement ce qui explique la diminution très rapide de la taille pour des temps de broyage compris entre 0 et 1 heure de la figure.5.15. 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. La figure.5.14 montre l'effet du cisaillement sur les copeaux après quelques minutes de broyage.

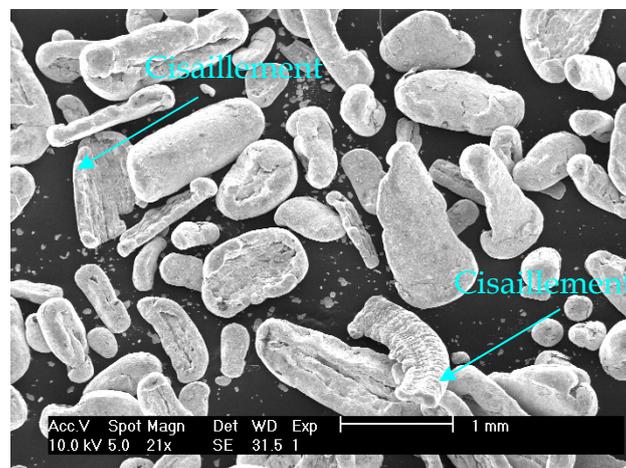


Figure.5.14. *Effet du cisaillement après 30 minutes de broyage.*

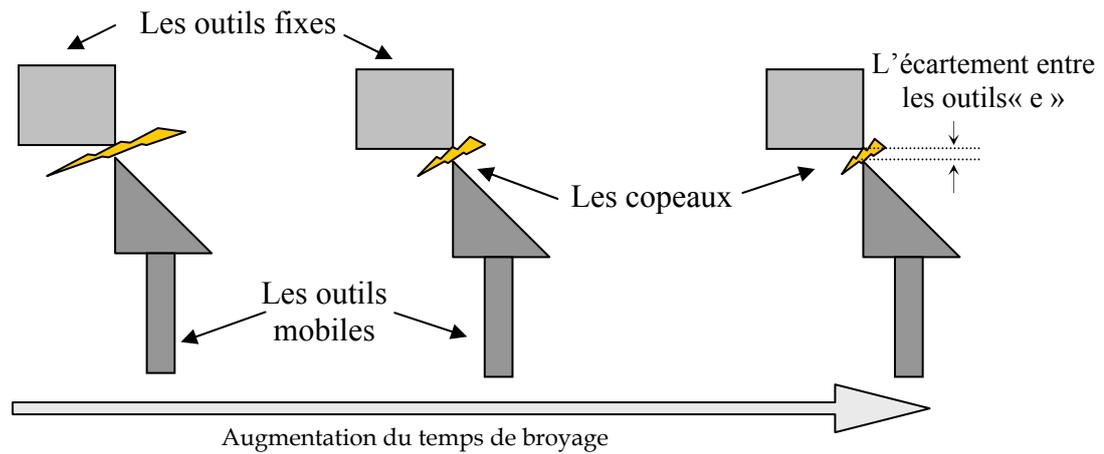


Figure.5.15. Illustration schématique montrant la réduction de taille par cisaillement.

Dans la deuxième partie de la courbe, la taille de la poudre s'affine lentement dans le temps. Ceci 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. Car pour qu'une particule se fragmente, elle doit subir une contrainte suffisante pour qu'une fissure s'amorce et se propage. D'après Crabtree et al. [89], la façon dont la particule se brise dépend évidemment des propriétés chimiques et physiques de celle-ci, mais également de la manière dont les forces sont appliquées et de l'existence préalable de fissures dans la matrice cristalline [89]. Les mécanismes peuvent ainsi se définir selon l'orientation des forces appliquées, mais également selon l'énergie transmise à la particule.

Durant les effets de percussion ou d'impact, les copeaux sont percutés à grande vitesse plusieurs fois sur les outils fixes et la paroi de la chambre.

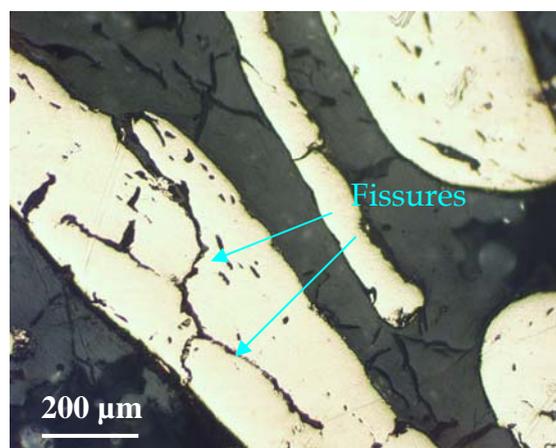


Figure.5.16. Initiation des fractures après 15 minutes de broyage.

Ce travail mécanique à haute énergie permet l'écroutissage des copeaux. Ainsi l'énergie transmise à la particule est supérieure à celle requise pour accomplir une fracture simple. Les particules sont percutées à 2000 tours par minute. Lors de cet événement, plusieurs fractures se produisent en créant plusieurs particules de dimensions variables comme on le voit sur la figure 5.16. Par voie de conséquence, il en résulte la fragmentation des particules en plusieurs particules fines. Ce résultat est confirmé par la théorie de Griffith [18] de la fracture fragile expliquée dans la partie bibliographique (Equation 1.1). Marshal [90], affirme que l'impact à haute vitesse transfère beaucoup plus d'énergie à la particule qu'il en est nécessaire pour la briser. D'où les temps extrêmement bas pour affiner la taille à haute vitesse de broyage.

L'autre mécanisme important dans cette partie est l'attrition. Ici le mécanisme opératoire est le frottement inter-particules. Bien que l'énergie concernée est 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 dépend 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. Ce phénomène est le résultat de rupture par cisaillement causé par l'interaction entre les particules (communion inter-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. La figure 5.17, montre la forme des particules produites.

Dans les conditions de temps prolongés, les copeaux se broient jusqu'à atteindre une certaine taille minimale qui s'affine lentement dans le temps. Cela est confirmé par des résultats antérieurs rapportés dans le chapitre 1 de la revue bibliographique. Dans ce chapitre parlant du broyage ultra-fin, il est rapporté que généralement, quand la pulvérisation agit pendant un temps excessivement long, la contrainte nécessaire pour la fracture des particules augmente, pendant que les contraintes locales requises pour la fracture diminuent [18]".

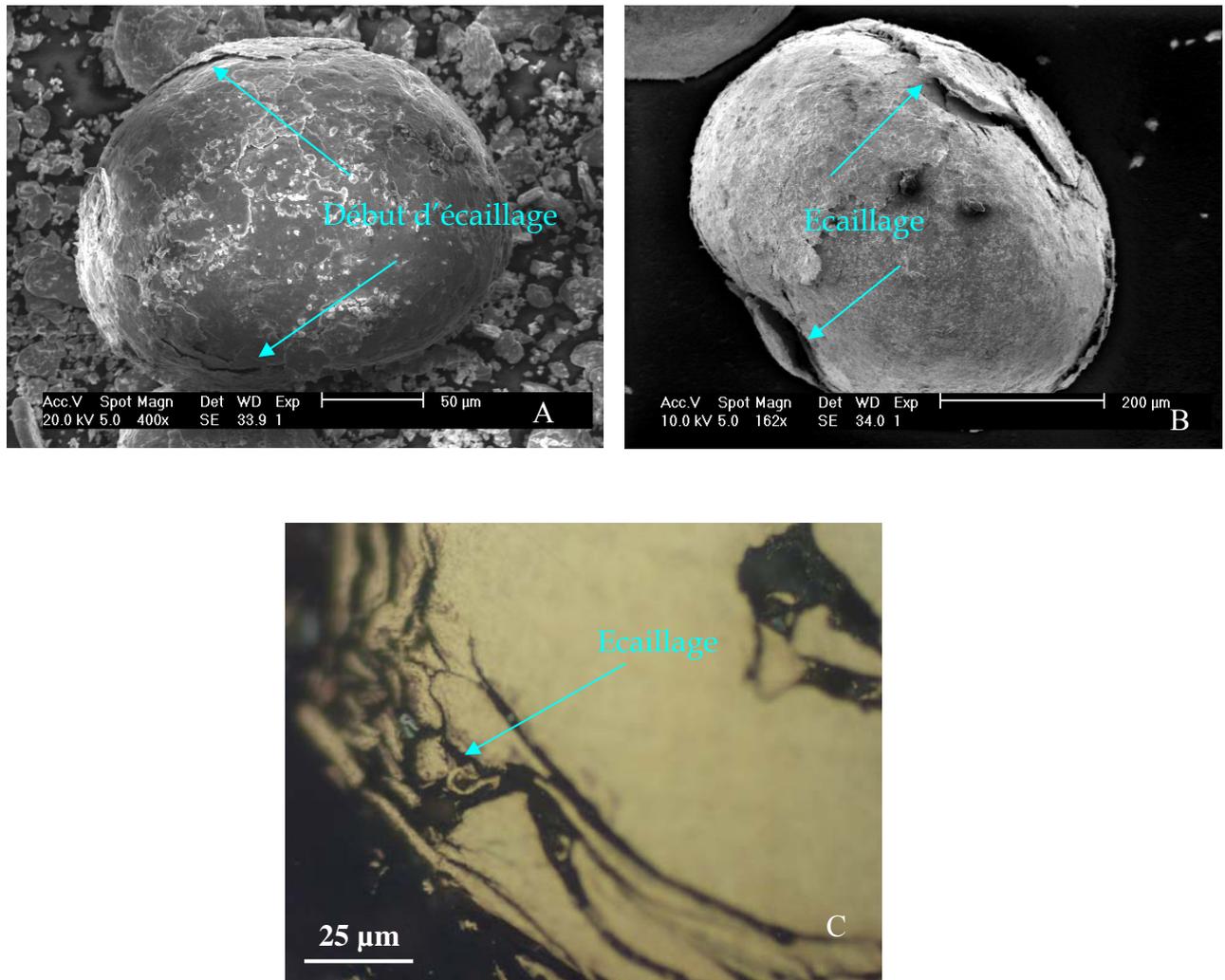


Figure.5.17. *Ecaillage des poudres pendant le broyage ; (A) Particule fine, (B) Particule moyenne et (C) Coupe d'une particules avec écaillage.*

Les micrographies MEB suivantes montrent l'effet du temps de broyage sur la réduction de la taille des particules, pendant 15 minutes, 1 heure, 2 heures et 6 heures.

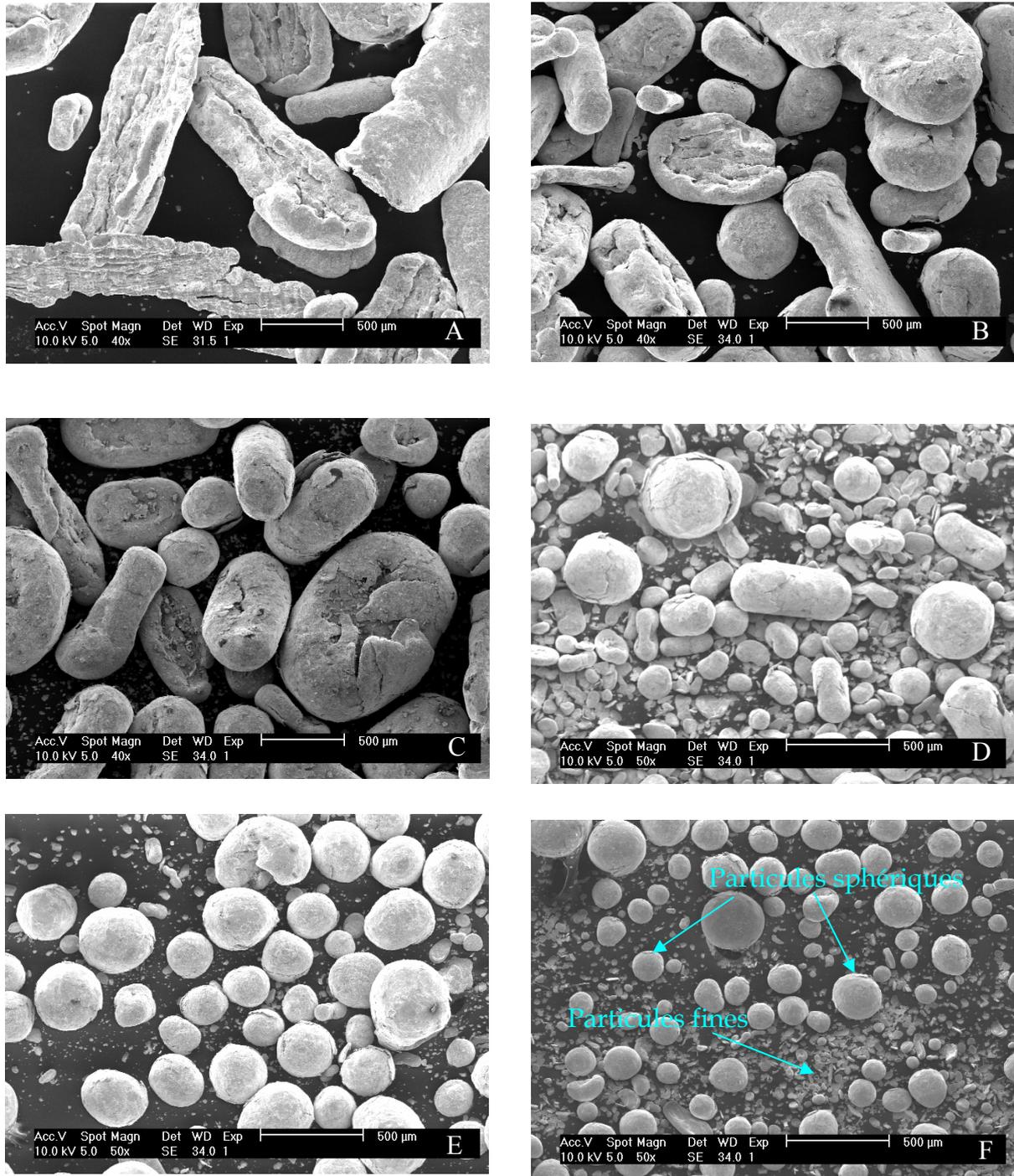


Figure.5.18. Effet du temps de broyage sur la réduction de taille des particules de poudres. Après : (A) 15 minutes, (B) 45 minutes, (C) 1 heure, (D) 2 heures, (E) 4 heures, (F) 6 heures.

5.5.1.2. Evolution de la forme des particules en fonction du temps de broyage

Un autre mécanisme qui opère au même temps que les autres, et qui a une grande importance dans le façonnage de la morphologie des poudres, est la déformation plastique. En effet, les particules de poudre sont soumises à des couples de forces qui provoquent leur roulement contre la paroi du broyeur et les outils de

broyage. Ce mécanisme débute par l'arrondissement des copeaux fins à leurs extrémités par un micro forgeage qui continue dans le temps jusqu'à la fermeture des ventres des particules par roulement comme le montre la série de photos MEB suivantes.

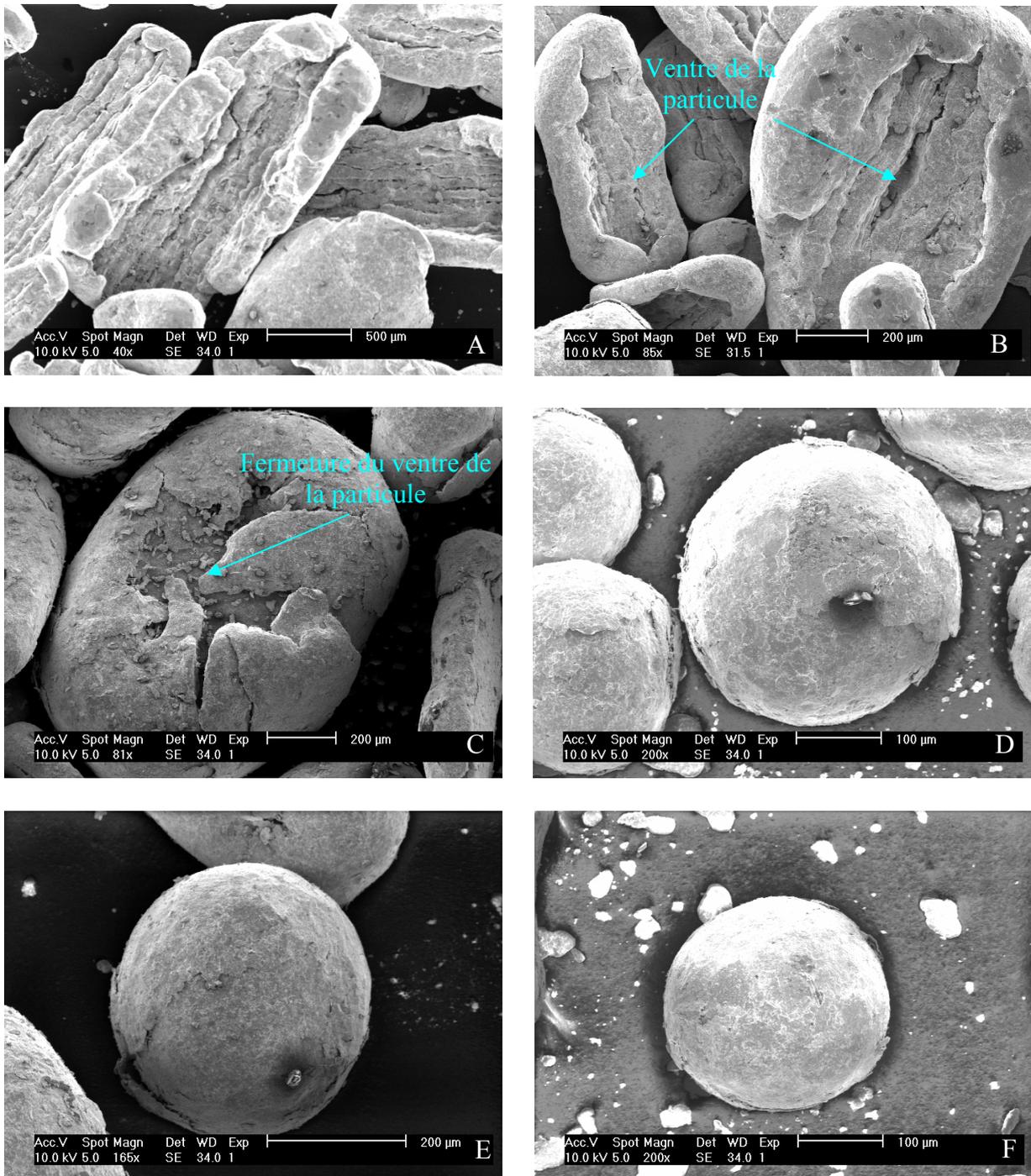


Figure.5.19. Evolution de la forme des particules en fonction du temps de broyage. Après (A) 15 minutes, (B) 30 minutes, (C) 1 heure, (D) 2 heures, (E) 4 heures, (F) 8 heures.

La déformation plastique s'exerce sur toutes les particules quel que soit leurs tailles grossières ou fines comme le montre la figure 5.20 pour trois temps de broyage. Le mouvement à l'intérieure du broyeur est aléatoire et toutes les particules sont soumises plus au moins aux mêmes forces.

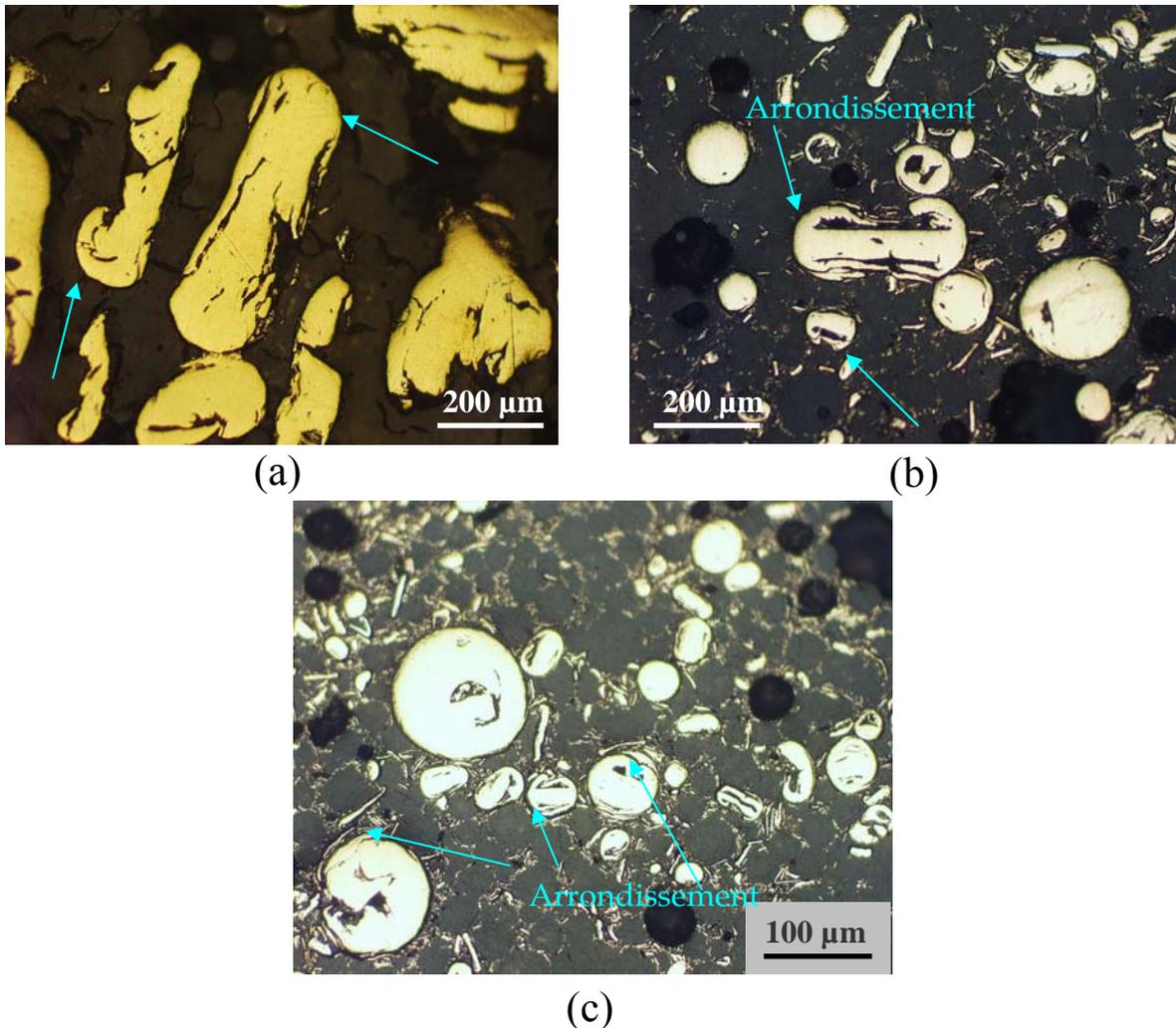


Figure 5.20. *Effet de la déformation plastique sur les particules de différentes tailles lors de la sphéroidisation. (a) Après 1 heure, (b) après 2 heures et (c) après 8 heure, de broyage.*

Afin de mieux comprendre ces mécanismes de broyage, on peut les représenter schématiquement comme suit :

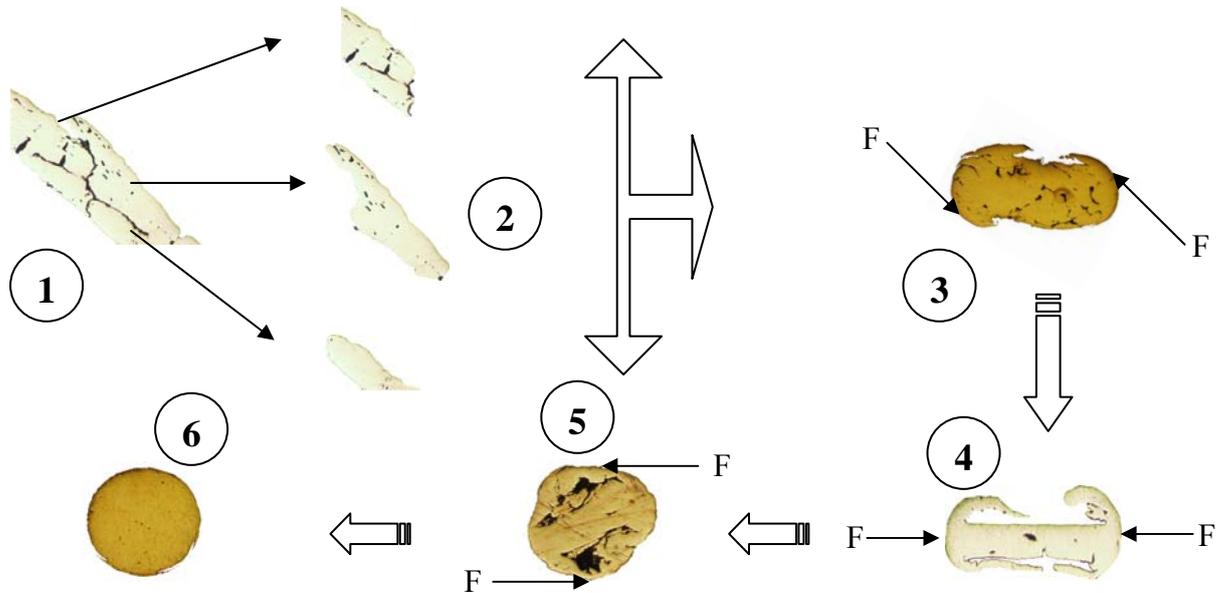


Figure.5.21. Evolution morphologique des particules en fonction du temps de broyage et des mécanismes de broyage.

L'évolution morphologique des particules présentée d'une façon légère et superficielle dans la Figure 5.19, peut être expliquée plus en détail par la figure 5.21 ci-dessus. En effet, cette évolution se résume aux étapes suivantes : En premier lieu le cisaillement des copeaux (1), vient ensuite la percussion de ces derniers contre les outils fixes et la paroi ce qui engendre la fragmentation (2), l'attrition des particules entre elle-même et la paroi (3), la déformation plastique des particules longues par micro-forgeage (4), suivi d'un roulement et déformation plastique (5) et en fin l'obtention des particules sphériques (6). Cette figure représente l'évolution morphologique de particules réelles observées au microscope optique.

D'après les observations au microscope électronique à balayage (MEB), la forme des particules fines retenues dans l'assiette de la tamiseuse, est sous forme de flocons comme le montre la figure 5.22. Cette forme de particules est le produit de l'écaillage.

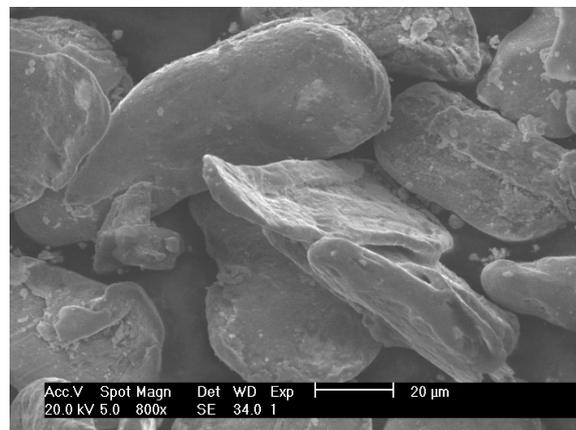


Figure.5.22. forme écaillée des particules fines.

Afin de mieux résumer les différents mécanismes régissant dans le broyeur à percussion, on peut les représenter d'une façon schématique, comme le montre la figure 5.23 qui regroupe tous les mécanismes de broyage.

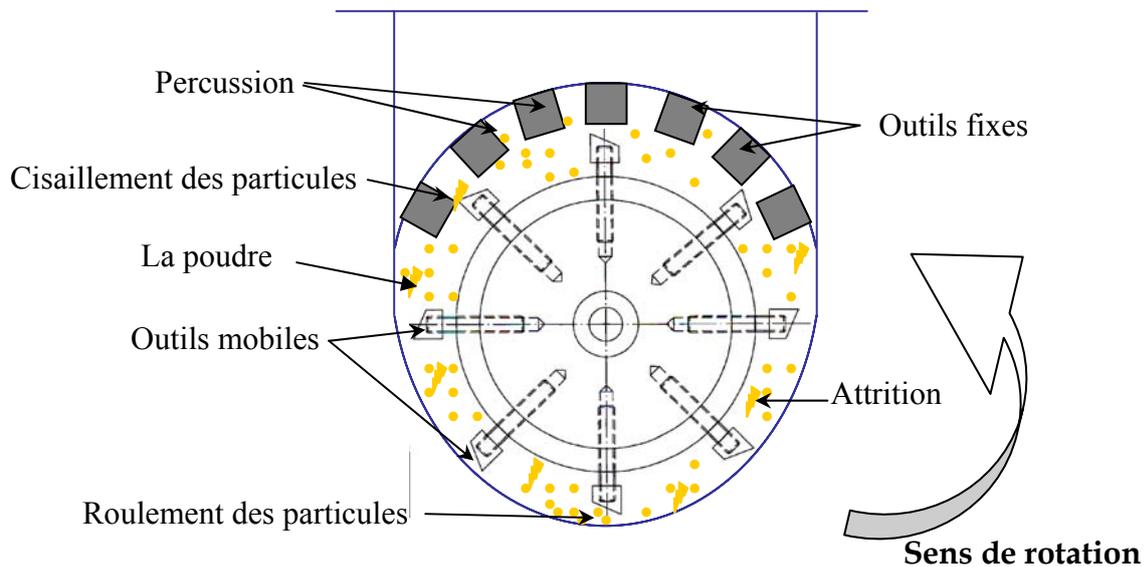


Figure. 5.23. *Vue schématique frontale de la chambre de broyage.*

5.5.2. La coulabilité des poudres

D'après la figure 5.6 on remarque que la coulabilité des poudres augmente en augmentant la taille des particules jusqu'à une certaine taille moyenne de 150 μm . Au delà de cette taille la coulabilité diminue légèrement. Par ailleurs les particules fines inférieures à 53 μm sont non coulables. La coulabilité dépend de plusieurs paramètres caractéristiques de la poudre, comme les facteurs environnementaux, le type du matériau, le poids des particules, la friction entre les particules, mais surtout la forme des particules.

Dans notre cas on a deux facteurs importants qui influent sur la coulabilité des particules : La forme et l'état de surface des particules. Généralement, les particules de taille inférieure à 50 μm , et qu'on trouve en majorité dans l'assiette comme le montre la figure 5.24.a, ont une forme de flocon ou d'écaille. Cette morphologie peut être classée comme étant forme irrégulière. Ici les particules sont rugueuses, minces et fourchues. On peut donc facilement imaginer le degré de friction qui règne entre les particules, d'où la coulabilité nulle observée dans cette catégorie de taille.

Dans les tamis moyens (100–150) μm , la forme des particules est presque sphérique (figure 5.24.b). Les particules roulent dans l'entonnoir les unes contre les autres, car le contact entre elles est ponctuel. Par conséquent, le taux de friction entre les particules est faible ce qui donne une bonne coulabilité de 106 g/s. Cependant, cette coulabilité n'est pas excellente à cause de la rugosité de la surface (figure 5.24.d).

Les particules retenues dans les tamis de plus grandes ouvertures 212, 315 et 400 μm ont une coulabilité moyenne (83-100 g/s), car nous sommes en présence d'un mélange de forme contenant la forme sphérique et la forme irrégulière (copeaux). Ce type de particules est illustré en figure 5.24.c. Les particules irrégulières s'accrochent entre elles en diminuant la coulabilité.

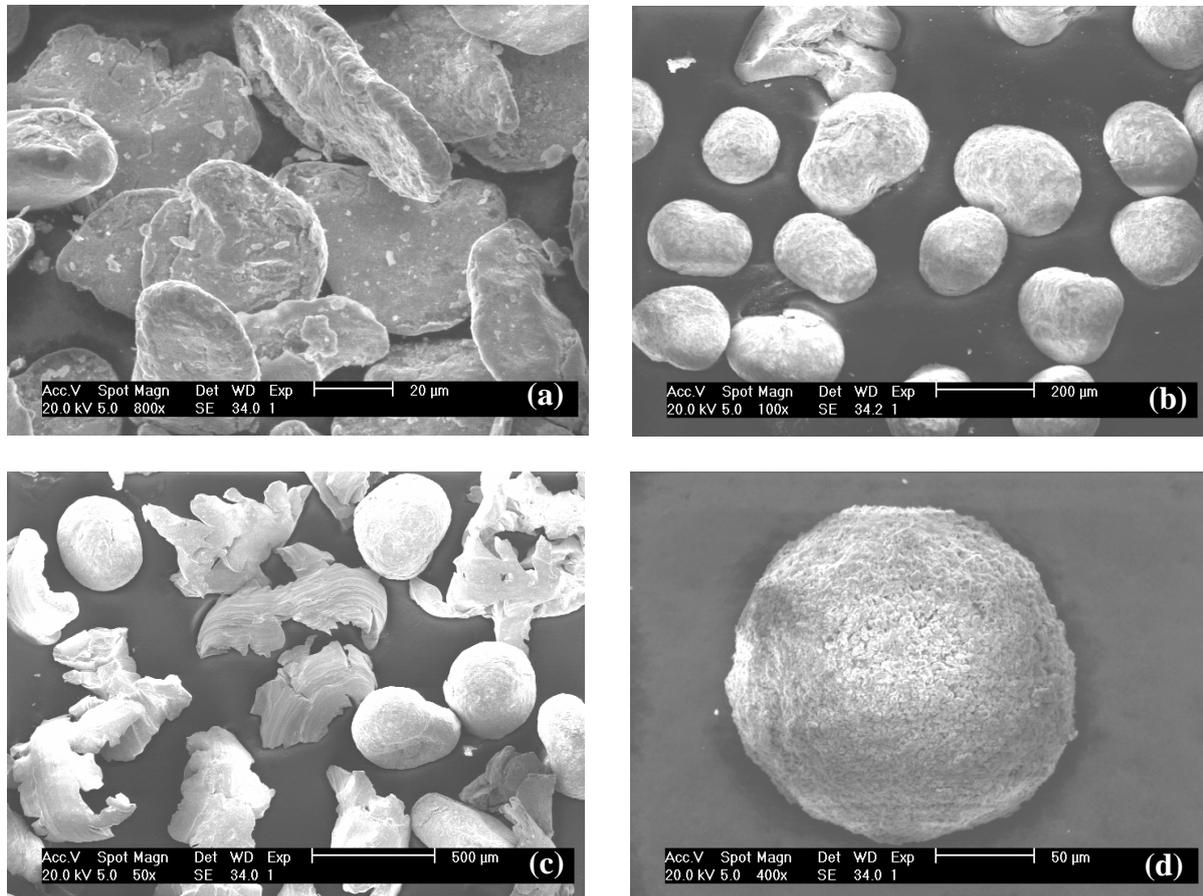


Figure.5.24. *Différentes formes de particules retenues dans les tamis. (a) assiette, (b) et (d) tamis 106 μm , (c) tamis 315 μm .*

5.5.3. La densité tassée et libre de la poudre

D'après les figure (5.8) et (5.10) on remarque que la densité tassée et libre évoluent de la même manière en fonction de la taille des particules, sauf que la densité tassée est plus élevée que la densité libre. Cette différence est bien sûre, due aux vibrations subies par la poudre lors de la mesure de la densité tassée.

On constate que les particules fines, ont une densité libre et tassée faible que les particules grossières. La raison est due en fait à la forme des particules et leurs états de surface. Les plus fines ont une forme de flocons avec une très grande rugosité de surface (figure 5.24.a), donc leur arrangement est difficile. En s'accrochant, elles provoquent des ponts et des vides entre elles d'où la faible densité. En revanche, les particules grossières ont une forme quasi-sphérique, donc

leur arrangement est plus facile, par conséquent elles occupent moins de volume, d'où la haute densité correspondante.

En mélangeant les deux gammes de poudres, on obtient une densité de mélange de l'ordre de $5,57 \text{ g/cm}^3$ pour la densité tassée et $4,45 \text{ g/cm}^3$ pour la densité libre. Donc des pourcentages de 63,3 % et 50,50 % respectivement, qui sont de bonnes densités moyennes initiales pour le frittage.

5.5.4. Evolution de la microdureté en fonction du temps et la taille des particules

La mesure de la microdureté des particules individuelles, nous permet de comprendre les changements de caractéristiques physiques que subissent les poudres pendant de broyage. D'après la figure 5.11 la microdureté des particules de poudres augmentent avec le temps de broyage. L'augmentation est importante entre 0 et 1 heure où on est en présence d'une diminution de taille très importante. Au fait, c'est un résultat qui nous confirme les mécanismes de broyage attendus. Les particules sont sollicitées à différentes contraintes mécaniques, soit par cisaillement, percussions ou déformation plastique. Donc les particules s'écrasent et deviennent le siège d'une importante densité de dislocation, rendant le matériau très dur. Cela nous confirme ce qui a été rapporté dans le chapitre 1 selon lequel « la déformation plastique inculquée aux particules de poudre provoque une variété de défauts cristallins tels que : Les dislocations, les lacunes, les défauts d'empilement ainsi qu'une augmentation importante du nombre de joints de grain. Tous ces défauts font que cette structure est dure et énergiquement très instable à cause d'une grande énergie emmagasinée ». Par ailleurs, cette énergie peut être mise à profit pendant le frittage, car elle constitue une force motrice importante lors de la consolidation.

La figure 5.12 montre une microdureté qui diminue, au fur et à mesure que la taille des particules de poudres augmentent. Cela est dû probablement au degré de pénétration de la déformation. En effet plus la particule déformée est petite, plus la déformation pénètre jusqu'au cœur et inversement pour les grosses particules qui ne durcissent que superficiellement. En terme de dureté, les particules fines manifestent une dureté homogène à travers tout leur volume, tandis que les particules grossières sont dures à la périphérie, mais relativement malléable au niveau du cœur.

Chapitre 6

CONSOLIDATION ET CARACTERISATION DES COMPRIMES DE POUDRE ELABORES

CHAPITRE 6 :

CONSOLIDATION ET CARACTERISATION DES COMPRIMES DE POUDRE ELABORES

6.1. Introduction

La poudre élaborée par broyage mécanique à percussion est l'objet d'une étude de frittabilité. Le procédé utilisé est appelé : frittage activé ou frittage sous charge, en appliquant une certaine pression sur l'échantillon de poudre. Le frittage est réalisé sous vide pour éviter l'oxydation. Les principales variables de frittage étudiées sont : La température, le temps et la pression.

Le but de cette étude, se résume à l'étude du comportement de la poudre au cours du frittage et la révélation des effets des différents paramètres du procédé sur les propriétés des produits frittés, en particulier la densité et la microdureté. Pour cela nous avons élaboré plusieurs séries d'échantillons en variant à chaque fois un paramètre du procédé tels que la température, la pression et le temps du frittage.

Nous avons commencé d'abord par l'identification et la caractérisation de la poudre élaborée, en déterminant sa composition chimique, sa morphologie, sa distribution granulométrique, ses densités libre et tassée, sa coulabilité et sa microdureté. Dans ce qui suit, nous allons présenter en détail le procédé d'élaboration ainsi que les techniques de caractérisation que nous avons utilisées et en fin les résultats et discussions des travaux expérimentaux.

6.2. Techniques et appareillages utilisés.

6.2.1. Procédé du frittage

Après avoir caractérisé la poudre broyée, et pour permettre sa mise en forme en petites pastilles, nous avons conçu et réalisé une matrice en acier inoxydable ainsi que deux poinçons en acier au nickel qui possède une grande résistance à haute température. Pour éviter la diffusion de la poudre sur la paroi intérieure de la matrice, une entretoise en graphite avec un diamètre intérieur de 8,5 mm est insérée dans la matrice d'acier inoxydable. Ce revêtement interne évite la diffusion avec la matrice et facilite l'éjection du comprimé après frittage en jouant le rôle d'un lubrifiant. Le schéma et les dimensions sont montrés dans la figure 6.1 ci-dessous.

Cependant, pour permettre le compactage, les poinçons ont un diamètre légèrement inférieur au diamètre de la matrice : c'est à dire 8,47 mm. Pour éviter le fluage des poinçons à haute température, nous avons choisi des longueurs minimales avec 20 et 10 mm pour les poinçons supérieurs et inférieurs respectivement. La masse de la poudre comprimée est de 2 grammes pour tous les échantillons.

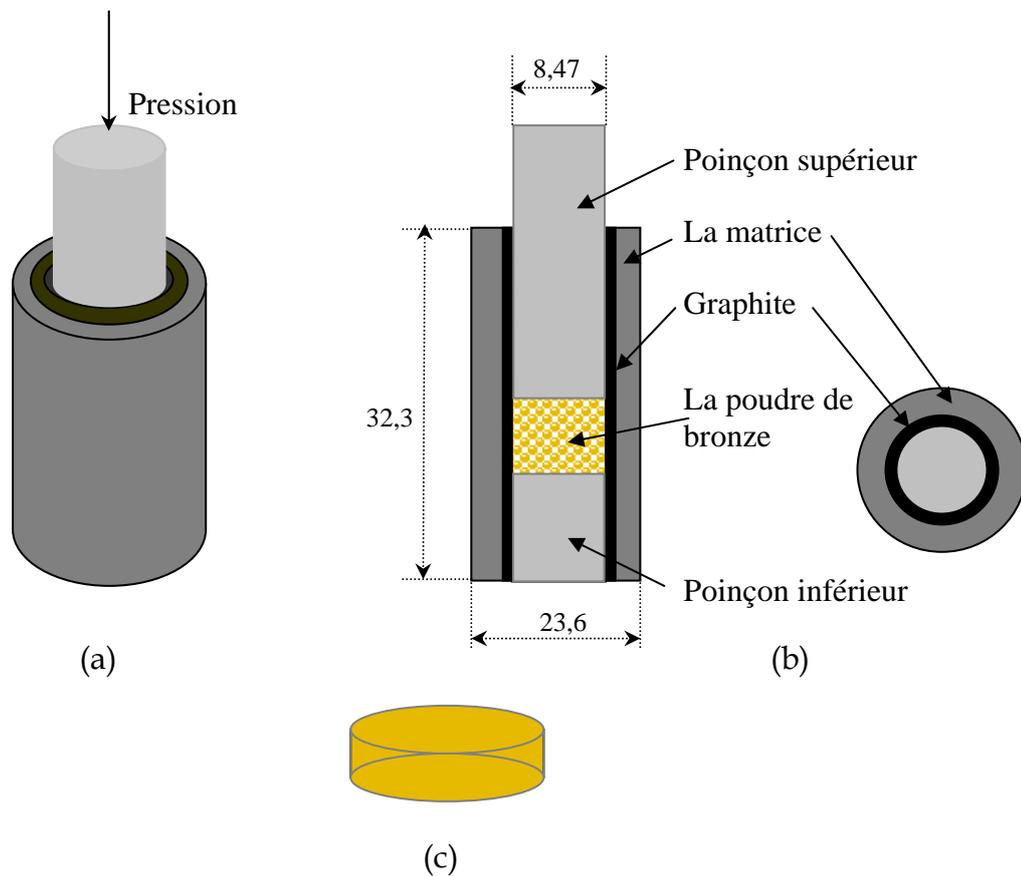


Figure.6.1. (a) *Vue en 3 dimensions de la matrice, (b) Vue schématique de la matrice et des poinçons. (c) Forme des pastilles après frittage.*

6.2.2. L'opération du frittage

La mise en forme des pastilles, est effectuée dans un four sous vide muni d'un dispositif pneumatique à vérin. Alimenté par un compresseur à air comprimé, le vérin transmet la pression de compactage à l'échantillon de poudre grâce à un porte échantillon équipé d'une lunette à travers laquelle on place et on dégage la matrice. L'ensemble est introduit dans le four par l'intermédiaire d'un levier. Le four et l'ensemble des accessoires de soutien sont montrés dans la figure 6.2.

Ce dispositif nous permet d'avoir un frittage contrôlé des comprimés, notamment la pression mais surtout l'atmosphère du frittage. Les différentes pièces du dispositif ont été spécialement conçues pour résister aux hautes températures et aux hautes pressions.

Le maintien de la charge constante tout au long du processus de frittage, est assuré par la régulation de la pression d'alimentation en air comprimé du vérin. Compte tenu de la taille des comprimés utilisés dans le présent travail, ce dispositif peut exercer des pressions allant jusqu'à 80 MPa.

Toutes les opérations de frittage ont été effectuées au CRND : Centre de Recherches Nucléaire de Draria.



Figure.6.2. *Vue générale du dispositif du frittage.*

6.2.2.1. Dispositif du frittage

Le four de frittage utilisé est montré dans la figure 6.3 ci-dessous. Il est constitué des éléments suivants :

1. Une table métallique avec pieds armoire contenant les équipements d'alimentation de l'installation ;
2. Four ;
3. Régulateur numérique ;
4. Programmateur numérique ;
5. Jauges à vide (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 à double étage ;
9. Une pompe secondaire à diffusion d'huile ;

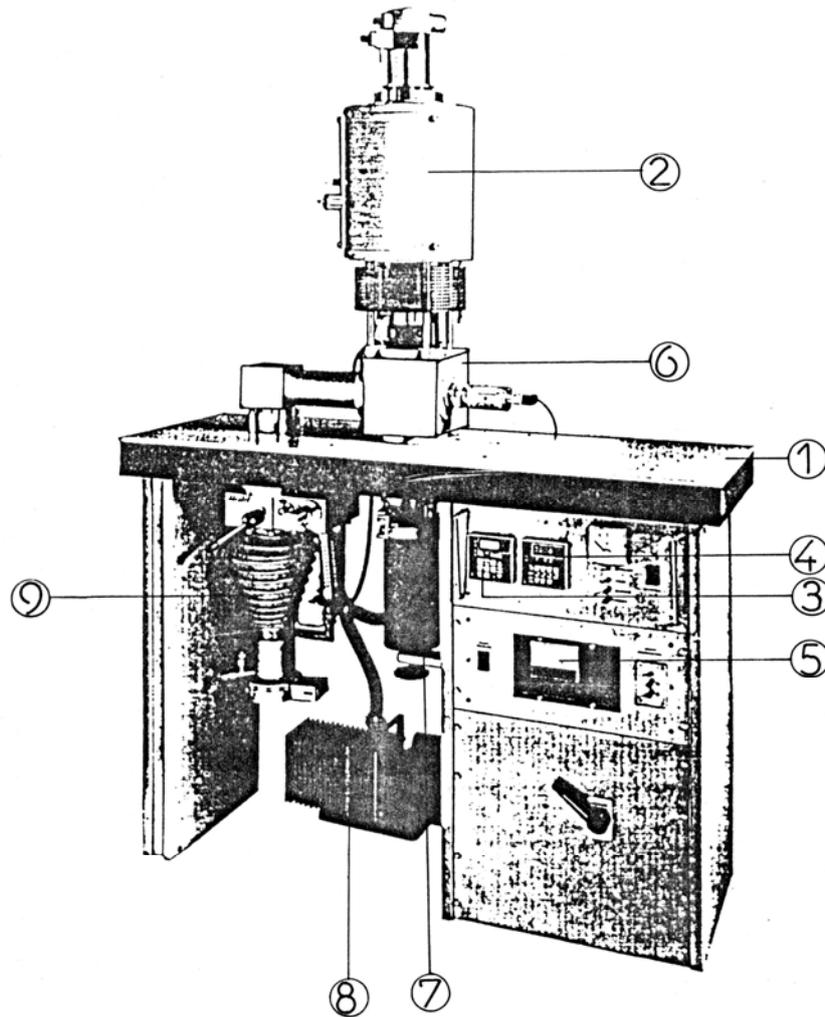


Figure.6.3. Vue schématique des équipements du four.

6.2.2.1.a. Le four

Le four de type TRC 50 tubulaire à éléments chauffants en carbure de silicium est monté verticalement dans une carcasse à double paroi permettant une circulation d'eau. Le pilotage en est assuré par un thermocouple associé à 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 fritté de diamètre égale à 45 mm, ainsi qu'une sécurité d'écoulement du fluide de refroidissement (eau) placée en amont pour couper le circuit électrique en cas de manque d'eau.

6.2.2.1.b. Dispositif du porte échantillon

Le dispositif de porte échantillon montré en figure 6.4 est un ensemble formé de cinq pièces assemblées et soudées dans l'ordre suivant :

1. cylindre loge vérin (pièce A)
2. bride de fixation (pièce B)
3. tige coulissante (pièce C)
4. porte échantillon tablier (pièce D)
5. tablier (pièce E)

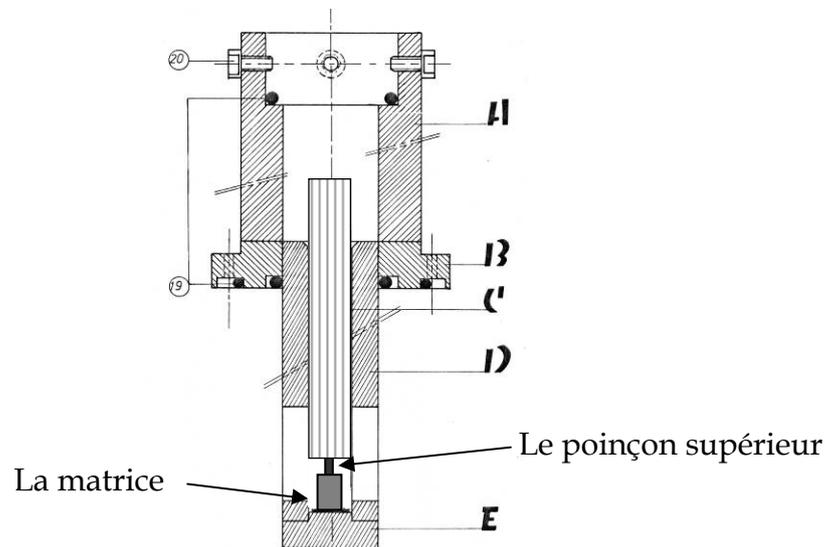


Figure .6.4 . Dispositif du porte échantillon

1. Cylindre loge vérin

C'est une pièce en fonte grise usinée au tour. Elle permet de maintenir le vérin verticalement à l'aide de quatre vis de fixation (tête à 6 pans creux), et au piston de coulisser le long du cylindre.

2. Bride de fixation

C'est une pièce en fonte grise usinée au tour. Son rôle est de supporter le vérin et le loge vérin sur la partie supérieure, et le porte échantillon sur la partie inférieure qui se loge à l'intérieur du four.

Cette bride est fixée par quatre vis de fixation sur la partie supérieure du four.

3. Tige coulissante

C'est une pièce en acier inoxydable réfractaire de nuance Z8C17. Cette pièce transmet la pression aux échantillons à fritter par l'intermédiaire du vérin.

4. Porte échantillon

C'est une pièce en acier inoxydable réfractaire de nuance Z8C17 usinée au tour. Un alésage a été réalisé sur la partie supérieure afin de permettre à la tige de coulisser librement. Cette pièce possède à son extrémité inférieure une lumière usinée de part et d'autre, afin de permettre l'introduction des matrices.

6. Le tablier

C'est une pièce en acier inoxydable réfractaire de nuance Z8C17. Cette pièce possède une assiette plane permettant aux matrices d'y reposer. Cette pièce adhère au porte échantillon à son extrémité inférieure par soudage.

6.2.2.2. La pression appliquée sur les pastilles

La formule qui relie la pression appliquée sur le poinçon supérieur ainsi que sur l'échantillon en fonction de la pression du gaz du manomètre, est donnée par le système d'équations suivantes:

La contrainte au niveau du vérin pneumatique est égale à :

$$\sigma_{SG} = \sigma_v = \sigma_T = P / S_v \quad (6.1)$$

d'où on a :

$$P = \sigma_v \cdot S_v \quad (6.2)$$

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

$$\sigma_p = P / S_p \quad (6.3)$$

En remplaçant la relation 6.2 dans la relation 6.3, on obtient :

$$\sigma_p = \sigma_v \cdot (S_v / S_p) \quad (6.4)$$

où :

S_v : section du vérin égale à $2,82 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$;

S_p : section du poinçon supérieure égale à $5,63 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$;

σ_v : pression du vérin ;

σ_{SG} : pression de sortie de gaz variant entre 1 et 3 bars ;

σ_T : contrainte appliquée au niveau de la tige coulissante ;

σ_p : contrainte appliquée au niveau du poinçon supérieur.

Pression du vérin (bars)	0,5	1	2	3
Pression échantillon (MPa)	2,5	5	10,4	15

Tableau 6.1. Contraintes appliquées sur l'échantillon en fonction de la pression réglée.

6.2.3. Frittage des comprimés de poudre

L'opération de frittage commence par le remplissage de la matrice avec la poudre de bronze. La matrice est placée verticalement avec le poinçon inférieur en position. Une masse constante de 2 grammes est placée dans la matrice par coulée verticale libre en utilisant un entonnoir. Une fois la matrice remplie, on place le poinçon supérieur, et l'ensemble est placé dans la lunette du porte échantillon comme montrée en figure 6.4.

Le frittage s'effectue dans l'enceinte du four, sous atmosphère contrôlée. Le vide est obtenu grâce à une pompe à vide spécialement installée sur le four. L'installation est équipée d'une facilité permettant d'injecter dans l'enceinte du four un gaz inerte (argon dans ce cas), afin de nettoyer cette dernière de toute trace d'oxygène. Dans cette étude, seulement un vide primaire a été utilisé vu que le frittage s'effectue sous atmosphère contrôlée.

Après la fermeture et la mise sous vide de l'enceinte, on met sous tension le four. La température augmente doucement jusqu'à la valeur désirée. Pendant la montée en température, l'échantillon est considéré comme étant en zone de pré-frittage, car il se fritte à des températures variables. Une fois la température réglée est atteinte, on fait un maintien à cette température pour un temps de frittage préalablement déterminé, et l'échantillon est considéré comme étant dans la zone de frittage isotherme. A la fin du frittage, on laisse les pastilles se refroidir dans le four (zone de refroidissement) avant leur extraction finale en dehors du four. Toutes ces étapes sont montrées dans la figure. 6.5 ci-dessous.

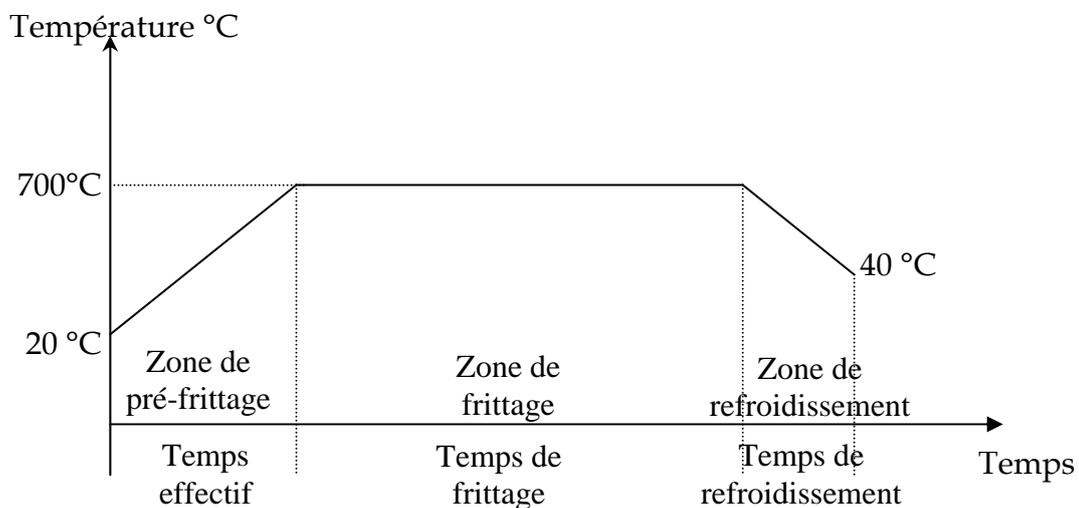


Figure.6.5. Evolution de la température pendant le processus de frittage.

La température du frittage n'est atteinte qu'après un certain temps qui dépend de la vitesse de chauffage du four. Ce temps est appelé : temps de montée en température. Dans le présent travail, le temps de frittage est composé du temps réel à température constante, auquel on ajoute un temps effectif à température variable obtenu pendant la montée et la descente en température de l'échantillon dans le four. Les temps de maintien ne sont pris en compte qu'après le calcul du temps effectif pour chaque température.

Ce temps effectif pour chaque température est calculé par la formule de Whittaker [91] suivante :

$$T_{eff} = \sum_{i=1}^n \frac{\exp\left(\frac{-Q}{RT_i}\right)}{\exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)} * \Delta t \quad (6.5)$$

Où

Q : L'énergie d'activation de frittage du matériau : 117000 J.mol⁻¹ [92];

T : Température programmée du four (°K);

T_i : La température pour chaque instant (K°);

Δt : intervalle de temps constant entre T_i et T_{i+1};

R : Constante des gaz parfaits : 8,314 KJ.mol.°K⁻¹

La figure 6.6 montre la courbe de montée en température du four de 25 à 700°C. Cette courbe est obtenue à l'aide d'un thermocouple introduit dans le four couplé à un enregistreur branché à une table traçante. Une fois la courbe tracée, elle est divisée en un certain nombre d'intervalle de temps réguliers (Δt) afin de déterminer les températures correspondantes (T_i), auxquelles nous cherchons à déterminer les temps effectifs de frittage pendant la montée en température.

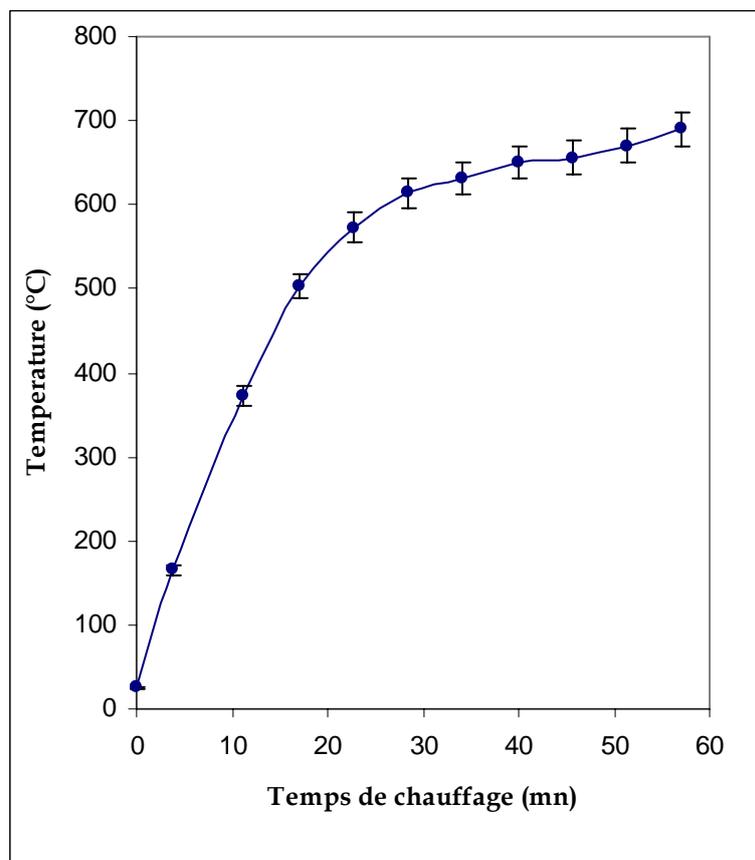


Figure.6.6 Courbe de montée en température du four à T = 700 °C comme fonction du temps.

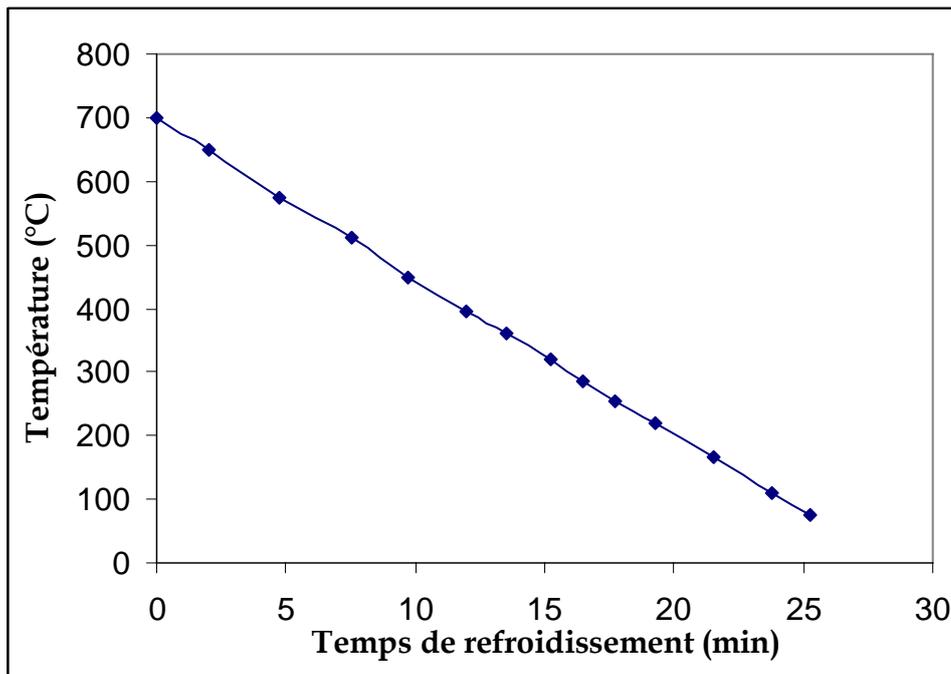


Figure.6.7. Courbe de refroidissement du four depuis 700 °C jusqu'à l'ambiante comme fonction du temps.

En remplaçant les valeurs des intervalles de temps et des températures instantanées déduites de la figure 6.6 dans la formule (6.5), on peut calculer un temps effectif compensé par la température. Ce temps est estimé à environ 11 minutes pour un temps réel de montée en température de 57 minutes, et de seulement 2 minutes pour le refroidissement. Donc pour tenir compte du frittage qui a lieu pendant le chauffage et le refroidissement, un temps de 13 minutes est systématiquement ajouté au temps de frittage isotherme.

6.3. Techniques de caractérisation des pastilles produites

6.3.1. Estimation de la densité frittée.

Nous avons procédé à l'estimation de la densité frittée par deux méthodes différentes. La première est une méthode géométrique qui est une méthode rapide. La deuxième est la méthode d'immersion.

6.3.1.1. Méthode géométrique

Puisque les pastilles élaborées ont une forme cylindrique, La densité a facilement été estimée par la méthode dite géométrique [93]. Pour cela, chaque pastille a été pesée pour déterminer sa masse (m) à l'aide d'une balance de précision de tolérance égale à 0,0001 gramme. Ensuite, nous avons mesuré la hauteur (H) et le diamètre (d) de la pastille à l'aide d'un micromètre donnant une précision de $\pm 5 \mu\text{m}$. La densité est alors calculée par la formule suivante :

$$D = m/V = (4 m) / (\pi d^2 H) \quad (6.5)$$

6.3.1.2. Méthode d'immersion dans l'eau.

A titre de vérification et de précision, nous avons procédé à l'estimation de la densité (D) de quelques pastilles par la méthode d'immersion dans l'eau.

La densité est déterminée en fonction de trois pesées différentes effectuées en trois étapes d'après ASTM-E112 [94]. D'abord la pesée de la pastille dans l'air, juste après étuvage (A), ensuite la pesée 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, ou l'huile de silicone, ...etc (B) et enfin la pesée dans l'eau (C). Les différentes étapes à suivre pour déterminer cette densité sont illustrées schématiquement dans les figures (6.8) et (6.9).

Le but de l'étuvage est de déterminer la masse nette de la pastille sans l'humidité. L'imprégnation permet d'empêcher la pénétration de l'eau dans la pastille à travers la porosité pendant la pesée dans l'eau. Ce dernier peut être remplacée par n'importe quel 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. Une fois les différentes pesées sont faites, la densité est alors facilement calculée par la formule suivante :

$$D = \frac{A}{B - C} \frac{\rho_e}{D_{th}} \quad (6.6)$$

Où :

ρ_e : est la densité de l'eau qui est sensible aux variations de la température.

D_{th} : densité théorique du matériau solide des particules de poudre de la pastille.

Pour le cas de nos pastilles, nous avons d'abord procédé par un étuvage à 150°C, pendant 3 heures environs. A la sortie de l'étuveuse, les pastilles sont introduites dans un cristalliseur qui contient 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 $\pm 0,0001g$. Cette dernière est munie d'un système (densimètre) prévu pour la technique de pesée dans l'eau (voir Figure6.9). L'imprégnation est effectuée par le xylène, en immergeant les pastilles dans un bêcher contenant une quantité de ce dernier, et le tout est introduit dans une chambre 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 de 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 $\pm 0,5$ °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 une correction globale $C = 0,00255 g/cm^3$.

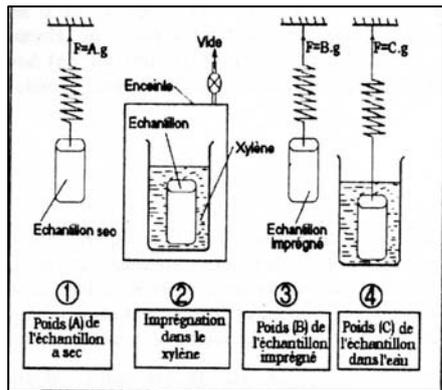


Figure.6.8. Les différentes étapes de la méthode d'immersion.

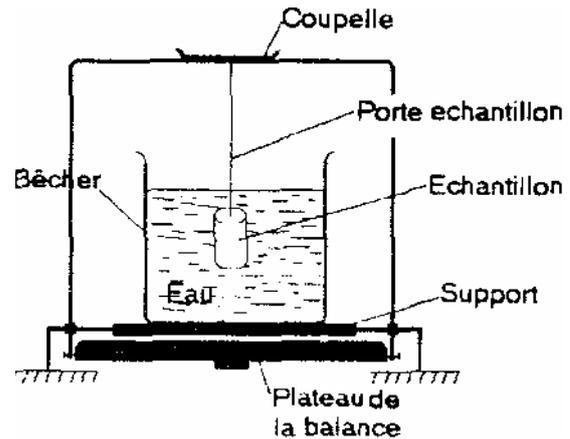


Figure.6.9. Schéma de principe du densimètre.

6.3.2. Examen par microscopie optique

Après avoir obtenu les comprimés frittés, on procède à la préparation des échantillons pour permettre les observations au microscope optique. Pour se faire, les pastilles ont été sectionnées longitudinalement afin de mieux voir la distribution de la porosité et détecter tout gradient de porosité qui pourrait exister à cause du frottement entre les particules de poudre et l'équipement de compactage. Une fois coupées, les échantillons sont enrobés à froid dans une résine, puis polis en utilisant les techniques habituelles jusqu'à l'obtention d'un miroir. Toutes ces opérations sont effectuées dans les mêmes conditions que dans le cas des poudres libres. Afin de pouvoir observer l'évolution structurale des phases en présence, les échantillons ont été attaqués avec le réactif chimique suivant : 5 grammes d'ammonium persulfate $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ et 50 cm^3 de H_2O . La durée de l'attaque chimique est d'environ 1 minute à la température ambiante.

6.3.3. Examen par microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage a été utilisé pour observer l'état de surface des particules avant frittage, mais aussi pour observer les interfaces inter particules après frittage. Aussi, cet équipement nous permet de caractériser par EDAX les différentes phases en présence.

6.3.4. Mesure de la microdureté

La dureté, est l'une des propriétés mécaniques importantes des produits frittés qu'il faut mesurer. En effet à cause d'une taille faible des grains et de la porosité qui, sont une caractéristique principale des produits frittés, la dureté reste une propriété qui est influencée d'une façon contradictoire par les deux paramètres sus cités. Pour cela, la micro dureté a été mesurée en utilisant le même équipement que celui utilisé lors des tests effectués sur les poudres libres, avec les mêmes conditions de préparation des échantillons.

6.4. PRESENTATION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

Avant le frittage proprement dit, nous avons fait une série de tests pour étalonner le four et déterminer les conditions optimales pour le frittage de la poudre étudiée. Après étalonnage, des masses constantes de poudre ont été placées dans la matrice puis frittées sous l'action des trois paramètres principaux suivants : la température, le temps et la pression du frittage. La densité des comprimés, la structure obtenue et la micro dureté des grains, ont été les principales propriétés caractérisées.

La qualité du frittage activé sous charge est déterminée par la corrélation de trois paramètres du procédé à savoir : la pression, la température et le temps. Ces variables peuvent avoir un effet majeur sur la microstructure, les propriétés physiques, les changements dimensionnels et l'état de surface du produit final. Cependant, les résultats optimaux exigent une compréhension des effets compensatoires de ces variables, qui contribuent à la consolidation du comprimé par réarrangement des particules et l'écoulement plastique.

L'étude menée autour du frittage de cet alliage, consiste en la détermination de l'effet de ces trois paramètres sur sa cinétique de consolidation, la microstructure obtenue ainsi que la dureté qui en résulte. Cette étude est particulièrement intéressante sachant que la poudre en question a été élaborée par un procédé nouveau, dont on connaît peu sur le comportement au frittage de ces poudres

Quelques données sur les Bronze [95]

- Masse volumique ou densité théorique à 20 °C $D_{th} = 8,88 \text{ gr/cm}^3$;
- Température de fusion $T_f = 1013 \text{ °C}$;
- Réseau cristallin CFC ;
- Capacité calorifique $C_c = 377 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$;
- Conductivité thermique $C_t = 55 \text{ W.m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$.
- Dureté Vickers à l'état recuit : 90 Hv

6.4.1. Influence de la température sur la densité des comprimés.

Pour voir l'influence de la température sur la densité des comprimés, nous avons varié la température de 600 °C à 900 °C, en fixant le temps de maintien et la pression de frittage à 1 heure et 5 MPa respectivement. Les résultats sont montrés dans le tableau suivant. Le temps réel du frittage est le temps de maintien à température constante auquel s'ajoute un temps effectif de 13 min correspondant aux périodes de chauffage et de refroidissement. Par conséquent, le temps total de frittage est de 1 heure 13 minutes.

Température de frittage (°C)	D (g/cm ³)
600	7
650	7,03
700	7,43
750	7,64
900	8,15

Tableau.6.2. Résultats de caractérisation de la densité comme fonction de la température de frittage.

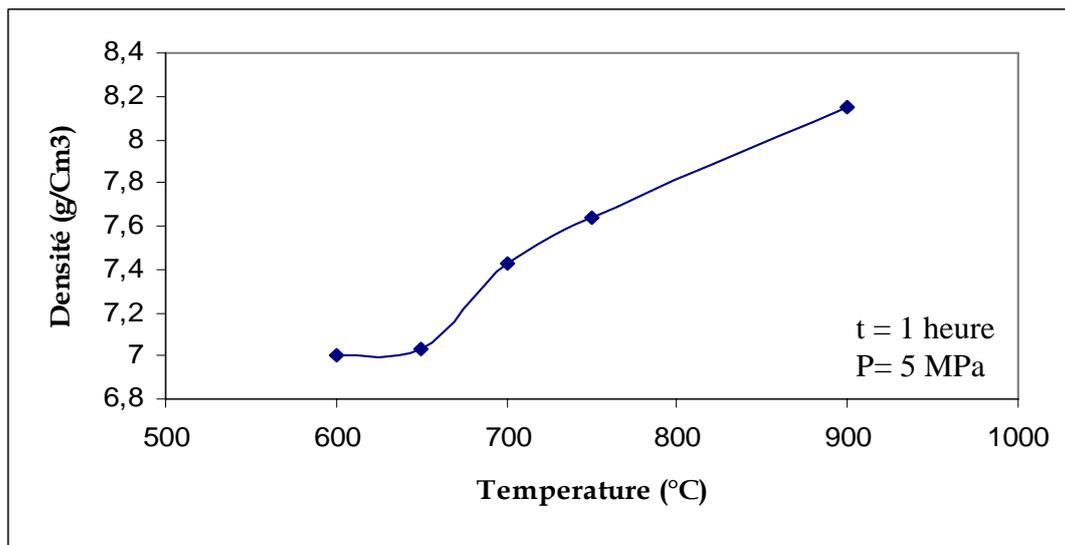


Figure.6.10. Influence de la température sur la densité des comprimés pendant 1 heure de maintien et 5 MPa.

Etant donné que le frittage est un processus thermiquement activé, l'augmentation de la température augmente la densité frittée comme le montre la figure.6.10. En effet, pour un temps de frittage de 1 heure et une pression 5 MPa et une température de 600 °C, la densité frittée passe de 7 g/cm³ soit 80 % à une densité de 8,15 g/cm³ soit 93 % à une température de 900 °C. (Il faut noter que le pourcentage des densités mesurées est calculé par rapport à la densité théorique du bronze qui a une valeur de $D_{th} = 8,88 \text{ gr/cm}^3$)

On constate par ailleurs qu'entre 600 et 650 °C on a une légère augmentation de la densité. La porosité est importante, elle est de l'ordre de 20 % (figure.6.12 a et b). A ce stade du frittage, le mécanisme dominant de transport de matière, est la diffusion superficielle qui n'engendre pas de transport massif d'atomes vers les pores. Les conditions nécessaires pour la diffusion massive d'atomes en volume ou à travers les joints de grains ne sont pas encore réunies. Habituellement, l'énergie d'activation pour la diffusion superficielle est inférieure à celle requise pour les autres mécanismes de transport de matière. En conséquence, elle est initiée à

de plus basses températures, comparée à d'autres mécanismes de frittage, comme mentionné au chapitre 3 de la revue bibliographique.

A partir de 650° on observe une augmentation brusque de la densité. Elle passe de 80% à 93% à 900 °C, où l'on remarque aussi le début de formation des ponts entre les particules à 650 °C. Après 1 heure de frittage la densification n'est pas complète car le mécanisme dominant de transport de matière reste la diffusion superficielle qui est un mécanisme lent (figure.6.11). A 700 et 750 C° la densité a augmentée considérablement, car en augmentant la température l'énergie d'activation pour la diffusion en volume et la diffusion aux joints de grains est atteinte. A cette température, le mécanisme de transport superficiel n'est plus dominant.

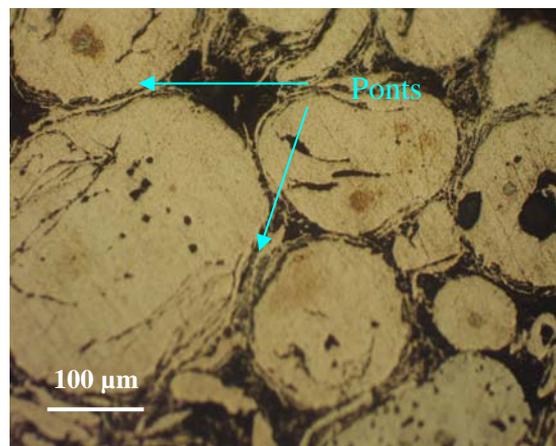


Figure.6.11. frittage à 650 °C, 1 heure et 5 MPa.

En outre, pendant l'application d'une pression uniaxiale, des mécanismes de transport de masse tels que l'écoulement plastique et le fluage exponentiel, peuvent contribuer à la densification. Mais puisque la pression est assez faible, la contribution de ces deux mécanismes n'est pas importante mais pas négligeable non plus. Nous reviendrons sur ce point lors de l'analyse de l'influence de la pression du frittage sur la consolidation. Cependant, les mécanismes de densification proprement dite sont : la diffusion en volume (inter-granulaire et intra-granulaire) et la diffusion à travers les joints de grain, par la diminution des pores en taille et en nombre. Ainsi, les pores jouent un rôle de sources à lacunes qui vont se noyer au niveau des joints de grains qui eux, deviennent des siphons ou puits à lacunes. Evidemment, en recevant les lacunes venant des pores, les mailles émettent des atomes qui seront canalisés à travers les joints de grains sous forme d'un flux opposé de matière pour aller remplir les pores progressivement jusqu'à leur fermeture totale [96].

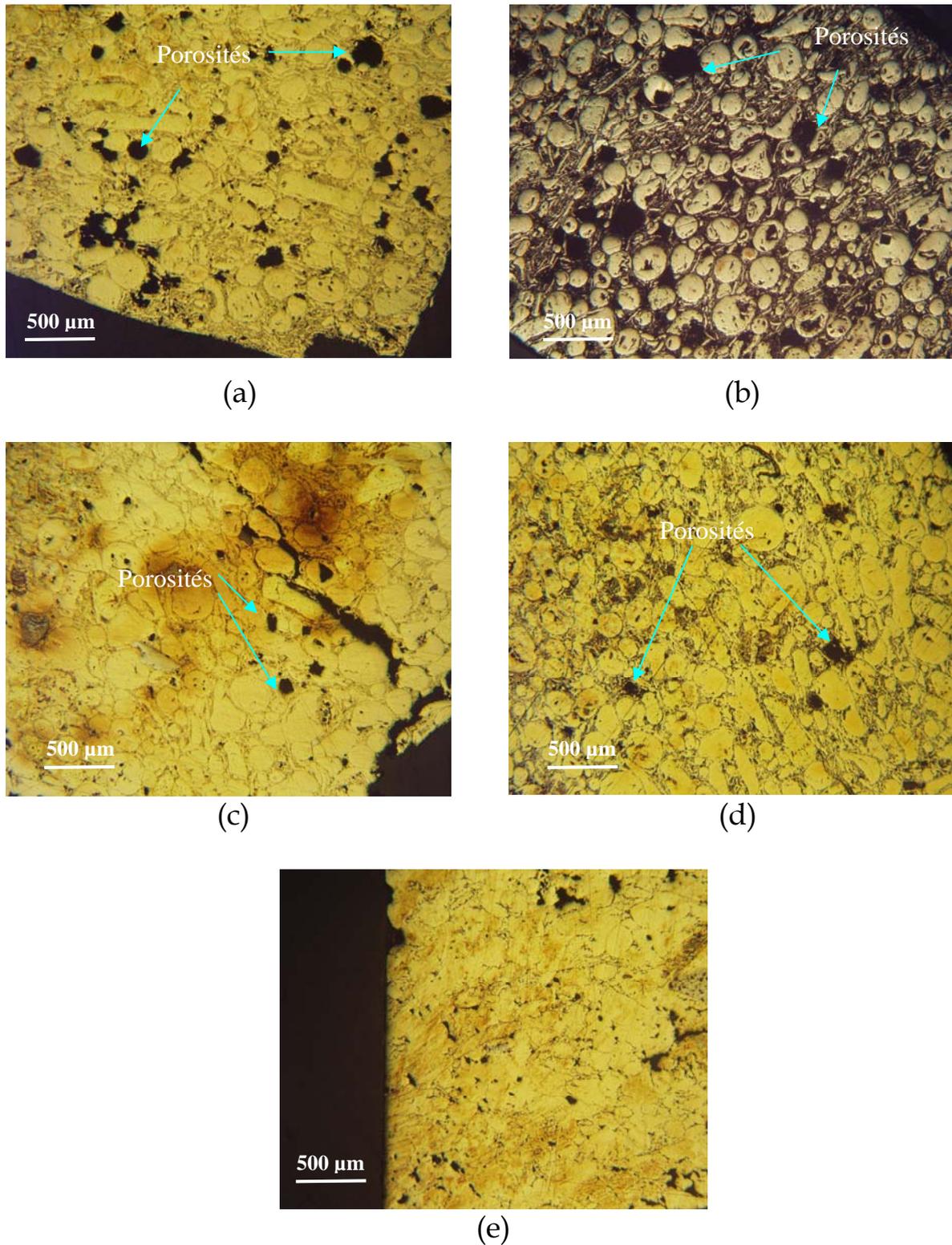


Figure.6.12. Micrographies optiques montrant l'évolution de la porosité en fonction de la température du frittage pendant 1 heure et 5 MPa. (a) 600 °C, (b) 650 °C, (c) 700 °C, (d) 750 °C, (e) 900 °C.

L'énergie d'activation de la diffusion au joint de grain est habituellement intermédiaire entre l'énergie de diffusion en surface et de diffusion en volume. Cependant, l'impact net sur le frittage dépend de la taille des grains et donc du nombre de joint de grains par unité de volume. Pendant la consolidation, la surface libre est consommée et la diffusion en surface devient moins importante. L'apparition simultanée de nouveaux joints de grain augmente avec la réduction de la porosité, et le rôle de la diffusion aux joints de grains devient prépondérant [97].

La densification totale n'est pas atteinte, à cause des films d'oxydes qui couvrent les particules de poudre comme le montre la figure.6.12.d. La poudre a été frittée sans décapage préalable. Ce film d'oxyde a donc pour inconvénient de freiner le processus de frittage, en constituant une barrière à la diffusion et l'écoulement de matière inter particules.

En augmentant la température à 900°C, les films d'oxydes ont tendance à disparaître comme le montre la figure.6.12.e. Les figures suivantes montrent l'évolution de la porosité en fonction de la température du frittage, où l'on remarque la diminution en taille du volume des pores en augmentant la température.

6.4.2. Influence du temps de frittage sur la densité des comprimés

Pour monter l'influence du temps de frittage sur la densité des comprimés, nous avons fixé la température à 700 °C et la pression de frittage à 5 MPa, puis varié le temps de maintien de 0 jusqu'à 1 heure 30 minutes, comme montré dans le tableau ci-dessous. Pour tous les temps de maintiens, on ajoute systématiquement 13 minutes correspondantes au temps effectif de frittage anisotherme pendant la montée en température de l'échantillon depuis l'ambiante jusqu'à la température réglée de 700 °C.

Temps (min)	Densité (g/cm ³)
0	4,45 (libre)
0+13	4,82
30+13	7,25
60+13	7,43
90+13	7,47

Tableau.6.3. Résultats de caractérisation de la densité comme fonction du temps de frittage où $T^{\circ}=700^{\circ}\text{C}$, $P=5\text{MPa}$.

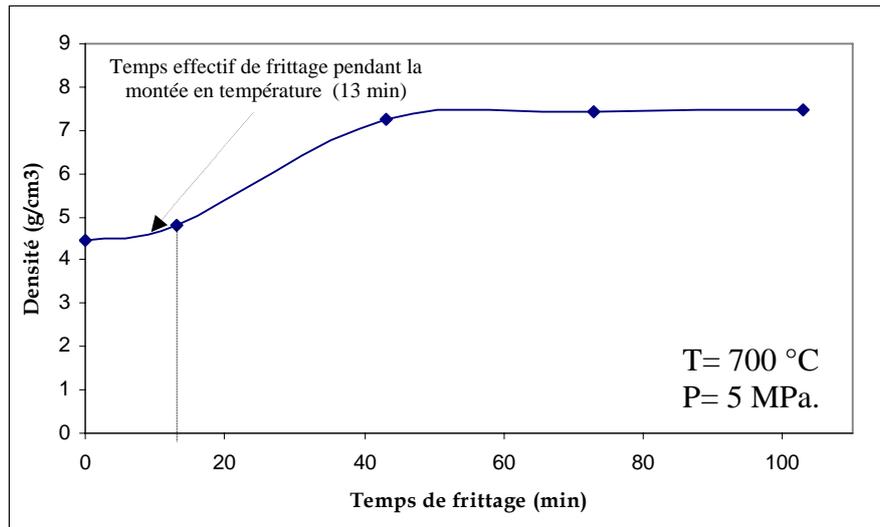


Figure.6.13. Influence du temps de frittage sur la densité des comprimés $T^{\circ}=700^{\circ}\text{C}$, $P=5\text{MPa}$.

La variation du temps de frittage nous permet d'avoir une approche cinétique du frittage de la poudre. D'après la figure.6.13, on remarque que la densité frittée augmente en augmentant le temps de frittage. A $t = 0$ min, la densité est de $4,45 \text{ g/cm}^3$. Elle correspond à la densité libre du mélange de poudre. Pendant le chauffage et le refroidissement le temps équivalent de frittage est de 13 minutes qui correspondent à une densité de $4,82 \text{ g/cm}^3$. Cette densité correspond en fait au début du stade initial du frittage par le début de la densification des particules fines logées entre les particules grossières sphériques. Ces particules fines ont une surface de contact plus grande, comme le montre la figure.6.14. Durant le stade initial, les ponts se forment entre les particules. Cette création de ponts est accompagnée par une baisse importante de la surface libre ainsi que de l'énergie de surface qui lui est associée.

La structure des pores est, à ce moment, ouverte et complètement incohérente comme le montre la figure.6.14 ci-dessous. Après 30 min de frittage, la densité atteint $7,25 \text{ g/cm}^3$ soit 84 % de la densité théorique. Cette densité correspond à la fin du stade intermédiaire et au début du stade final du frittage. Au stade intermédiaire se produit une consolidation et une croissance des grains, relaté par une importante croissance des diamètres des ponts. D'après les figures 6.15.a et b, la majeure partie de la densification de l'agrégat se produit durant ce stade. La structure des pores est moins grossière, beaucoup plus lisse et sphérique. En augmentant le temps jusqu'à 90 minutes, on constate que la densité ne varie pas beaucoup. Elle est de l'ordre de $7,47 \text{ g/cm}^3$ soit 85 % de la densité théorique. C'est le stade final du frittage qui correspond à l'élimination de la porosité résiduelle fermée ou ouverte. Ainsi donc, on observe que la densité totale n'est pas encore atteinte, cela signifie clairement qu'il y'a une barrière qui ralentit la diffusion de matière entre les particules. Cette barrière est en fait toujours les couches d'oxydes qui enveloppent les particules.

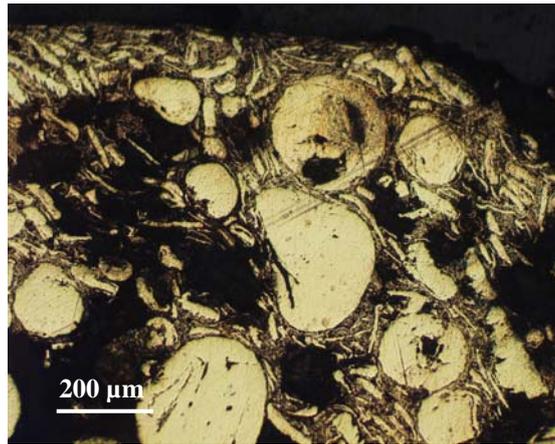
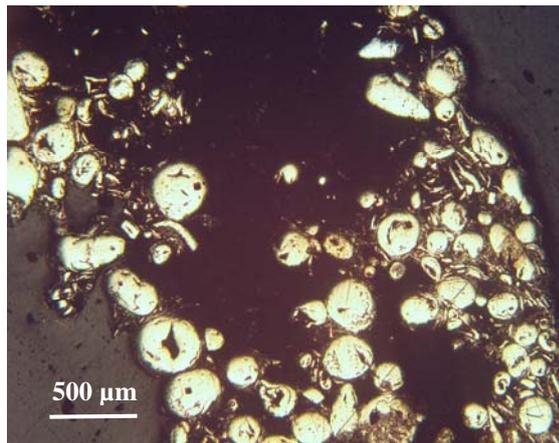
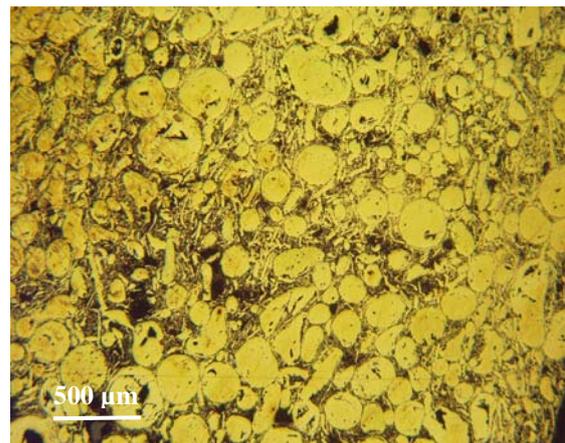


Figure.6.14. Début du stade initial du frittage.

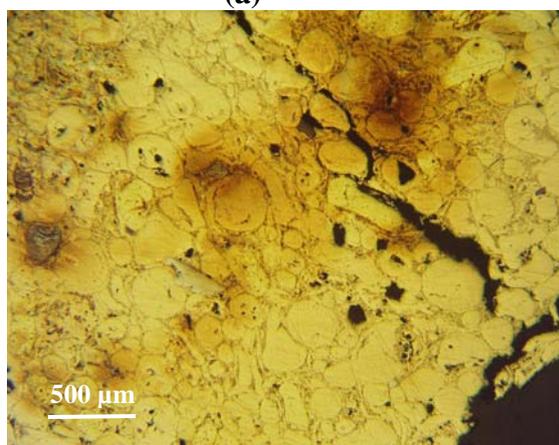
La figure.6.15 montre l'évolution de la porosité en fonction du temps de frittage, où l'on distingue entre 30 minutes et 1 heure un léger grossissement des grains. Les particules sphériques augmentent de taille au détriment des particules fines qui sont absorbées par les particules grossières figure.6.15.b et c.



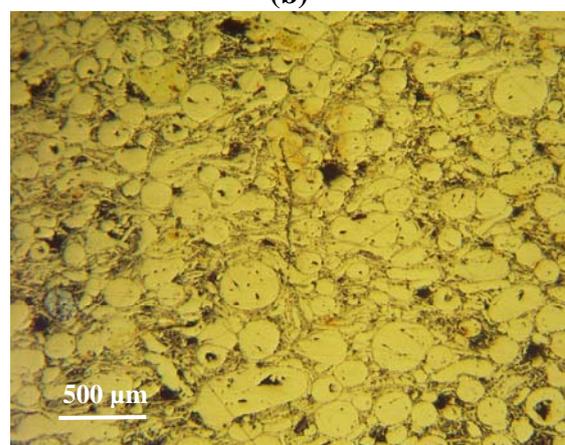
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure.6.15. Micrographies optiques montrant l'évolution de la porosité en fonction du temps de frittage à 700 °C et 5 MPa, (a) à la fin de la montée en température, (b) Après 30 min, (c) 1 heure, (d) 1 heure 30 min.

6.4.3. Influence de la pression sur la densité des comprimés

Dans ce cas nous avons fixé la température à 700 °C jugée comme une température moyenne optimale de frittage pour cette poudre et le temps de maintien à 1 heure 13 min. La pression appliquée a été variée de 2,52 MPa à 10 MPa. Les résultats sont montrés dans le tableau suivant.

Pression (MPa)	D (g/cm ³)
2,52	6,45
5	7,43
10	8,26

Tableau.6.4. Résultats de caractérisation de la densité comme fonction de la pression appliquée pour $T=700^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{heure}$.

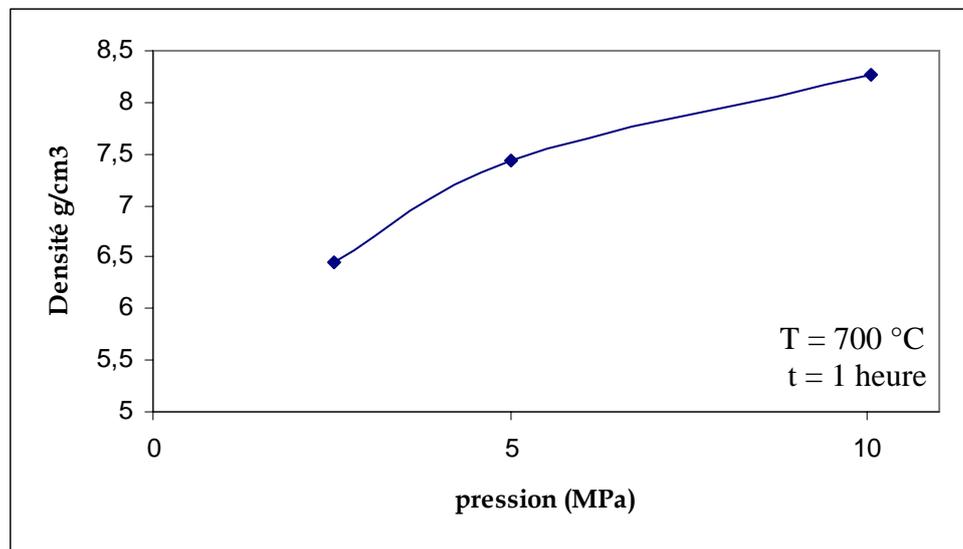


Figure.6.16. Influence de la pression sur la densité des comprimés pour $T=700^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{heure}$.

D'après la figure.6.16, on remarque que la pression du frittage joue un rôle très important et bénéfique dans le processus du frittage. On constate en effet que la densité frittée augmente considérablement en augmentant la pression pour un temps et une température fixés à 1 heure et 700 °C respectivement.

Ainsi, la densité frittée augmente de 6,45 g/cm³ (soit 73%) sous une charge de 2,52 MPa à 8,26 g/cm³ (soit 94 %) qui est la densité maximale obtenue sous une charge de 10 MPa (pour le cas des poudres non décapées). La porosité restante est sous forme de deux cas. La première, est une porosité interne aux particules elles mêmes, la deuxième c'est les derniers pores isolés dans la matrice comme le montre la figure.6.17.b.

En appliquant une pression au cours du frittage, d'autres mécanismes de densification entrent en jeu, en plus de la diffusion en volume, la diffusion en

surface ou la diffusion aux joints de grains. Ces nouveaux mécanismes liés presque exclusivement au frittage activé sont : l'écoulement plastique et la diffusion par fluage. L'augmentation de température diminue la résistance du bronze à la déformation plastique, ce qui est visible par une interpénétration des particules et facilite le réarrangement des particules comme le montre la figure 6.17.a. Par conséquent, la pression appliquée durant le frittage aide la densification par l'écoulement plastique [98], où l'application d'une charge augmente la surface de contact des particules et diminue la taille des pores.

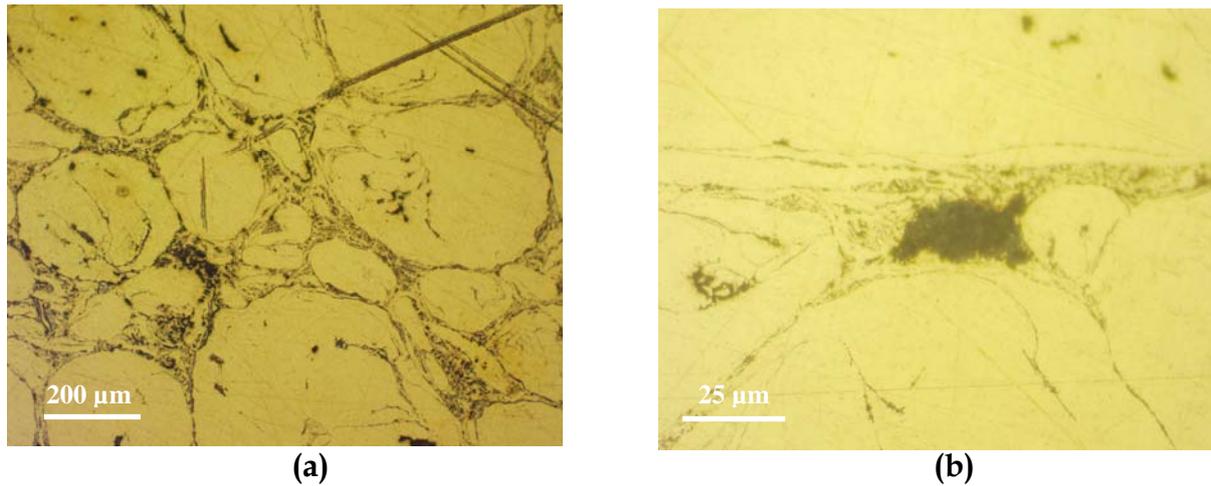


Figure.6.17. Micrographies optiques montrant (a) la déformation plastique des particules, (b) la forme des derniers pores isolés après frittage à 10 MPa.

La densification par fluage domine au stade final d'élimination des pores. Aux basses pressions, elle est combinée à la diffusion au long des joints de grains. Aux hautes pressions et hautes températures, le taux de densification dépend de la densité de dislocations, qui correspond à la loi en puissance du fluage. Cette loi qui s'exprime par [99] :

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \quad (6.1)$$

Où :

$\dot{\epsilon}$ est la vitesse de déformation,
 σ la contrainte appliquée,
 A et n des paramètres ajustables.

Comme les particules fines logées entre les particules sphériques sont écrouïtes et pleines de défauts dans la matrice, elles contribuent plus à la diffusion aux joints de grains et donnent de bonnes densifications, car les joints de grains ont un rôle important dans les mécanismes de fluage, et ce quel que soit le stade considéré : glissement aux joints de grain qui sont des chemins privilégiés de la diffusion et la naissance des cavités dans les joints.

La figure.6.18 montre les différents mécanismes de densification opérant en appliquant une contrainte uni-axiale pendant le frittage de deux sphères. Ce schéma représente une image similaire à ce qui se produirait lors du frittage de la présente poudre.

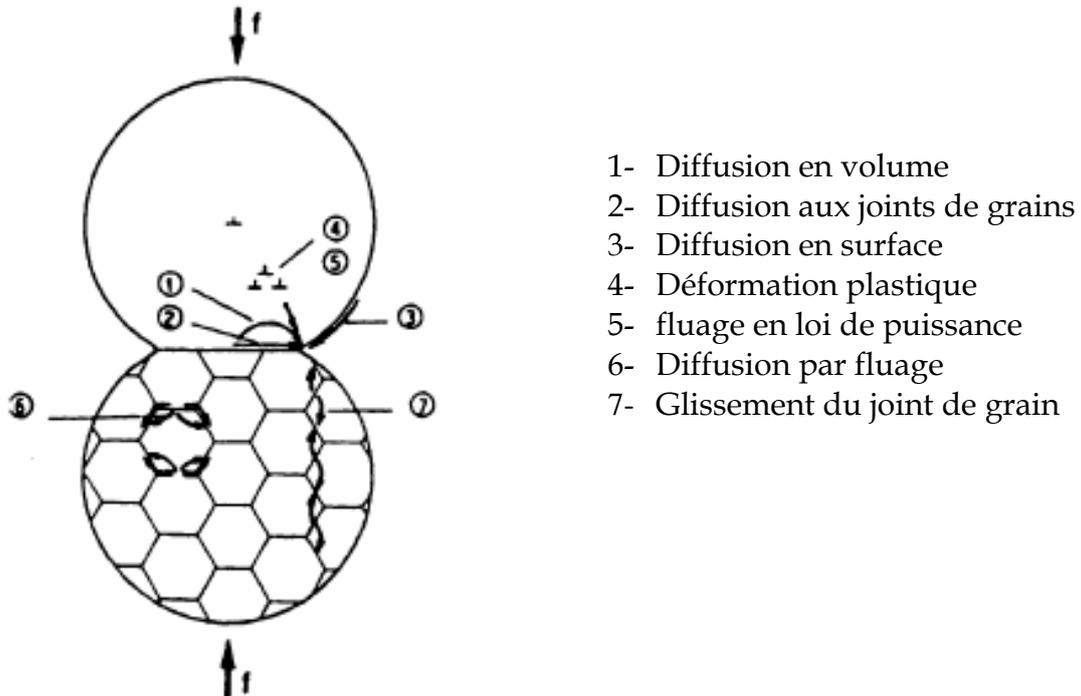


Figure.6.18. Représentation schématique des différents mécanismes de densification lors de l'application d'une pression uniaxiale.

Nous avons utilisé des pressions relativement faibles, pour ne pas endommager le porte échantillon par fluage à haute température.

Les micrographies optiques suivantes montrent l'effet de la pression appliquée sur la diminution de la porosité :

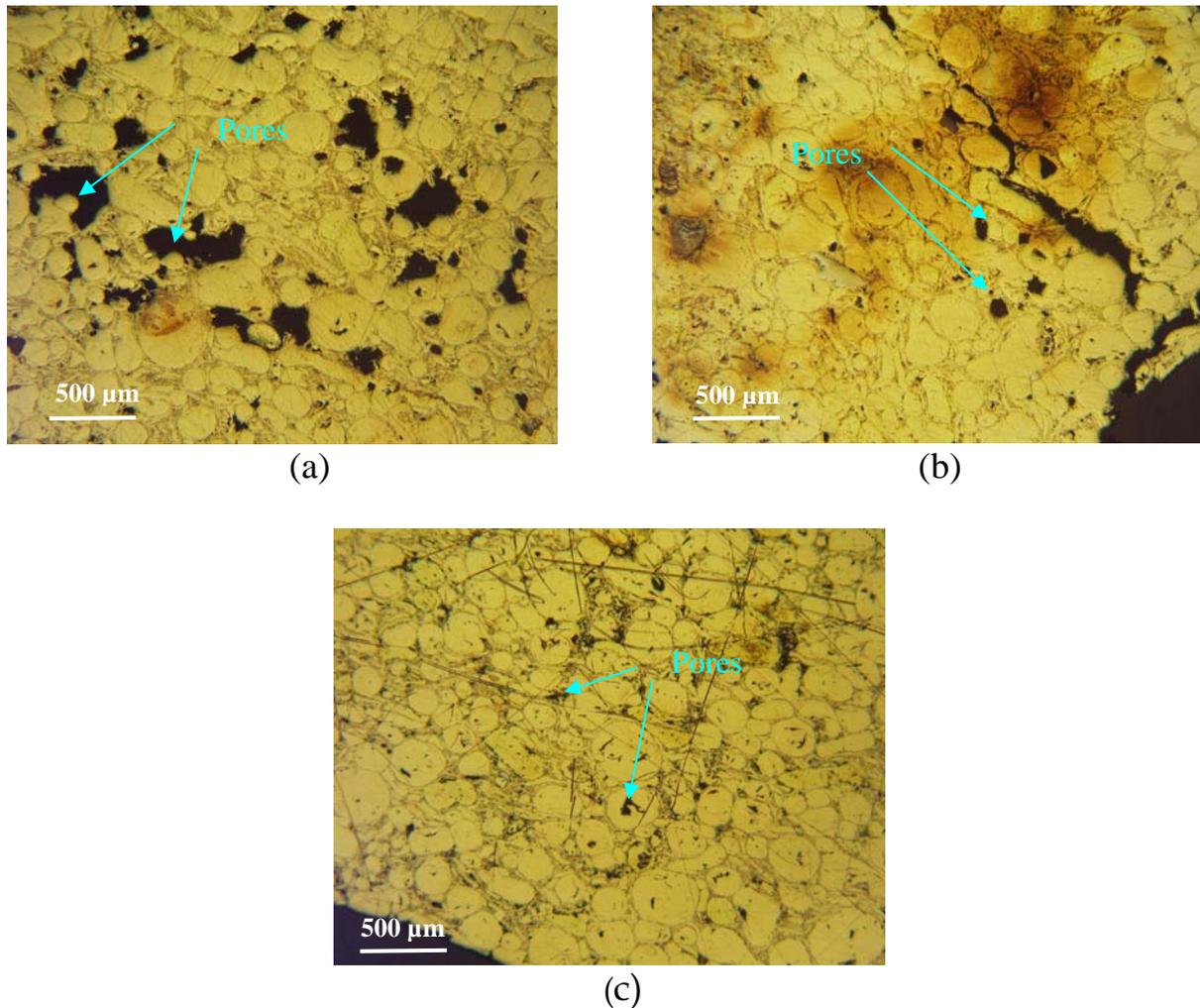


Figure.6.19. Micrographies optiques montrant l'évolution de la porosité en fonction de la pression appliquée à 700 °C et 1 heure de frittage. (a) 2,52 MPa, (b) 5 MPa, (c) 10 MPa.

D'après sa composition chimique (chapitre 5), notre matériau contient une certaine quantité d'impuretés qui sont soit en position interstitielle dans le réseau, soit en substitution des atomes de la maille cristalline. Au niveau d'une dislocation, le réseau est déformé localement. Les dislocations, lors de leur propagation, captent les impuretés dans leur voisinage immédiat. Et comme la déformation a lieu à une température élevée (700°C), la diffusion permet à ces impuretés de se déplacer près des dislocations et de former ce qui est appelé un nuage d'impuretés ou une atmosphère d'impuretés qui opposent une certaine résistance à la propagation des dislocations. Le résultat de cette concentration en impuretés (comme les oxydes dans notre cas), fait ralentir la diffusion et donc la densification [99]. Si la contrainte est plus grande (10 MPa) et suffisante, le mécanisme de fluage est plus important. Les dislocations peuvent se déplacer indépendamment de ce nuage qui fait augmenter la diffusion (figure 6.19.c). Par ailleurs, pour une très faible contrainte de 2,52 MPa, les dislocations ne peuvent s'échapper du nuage d'impuretés. La propagation des dislocations est une fonction de la diffusion du nuage accompagnant ce dernier. Il s'agit alors du mécanisme de drainage des impuretés par les dislocations, ce qui fait ralentir la diffusion et la densification comme le montre la figure 6.19.a.

La figure 6.20 montre l'analyse chimique ponctuelle par EDAX des échantillons frittés. Cette analyse montre que le taux d'oxygène est très élevé aux joints inter particules, par contre sur les particules elle-même le taux d'oxygène est très faible et presque négligeable. Cela confirme la présence de films d'oxydes sur la surface des particules qui ralentissent la densification, comme rapporté précédemment.

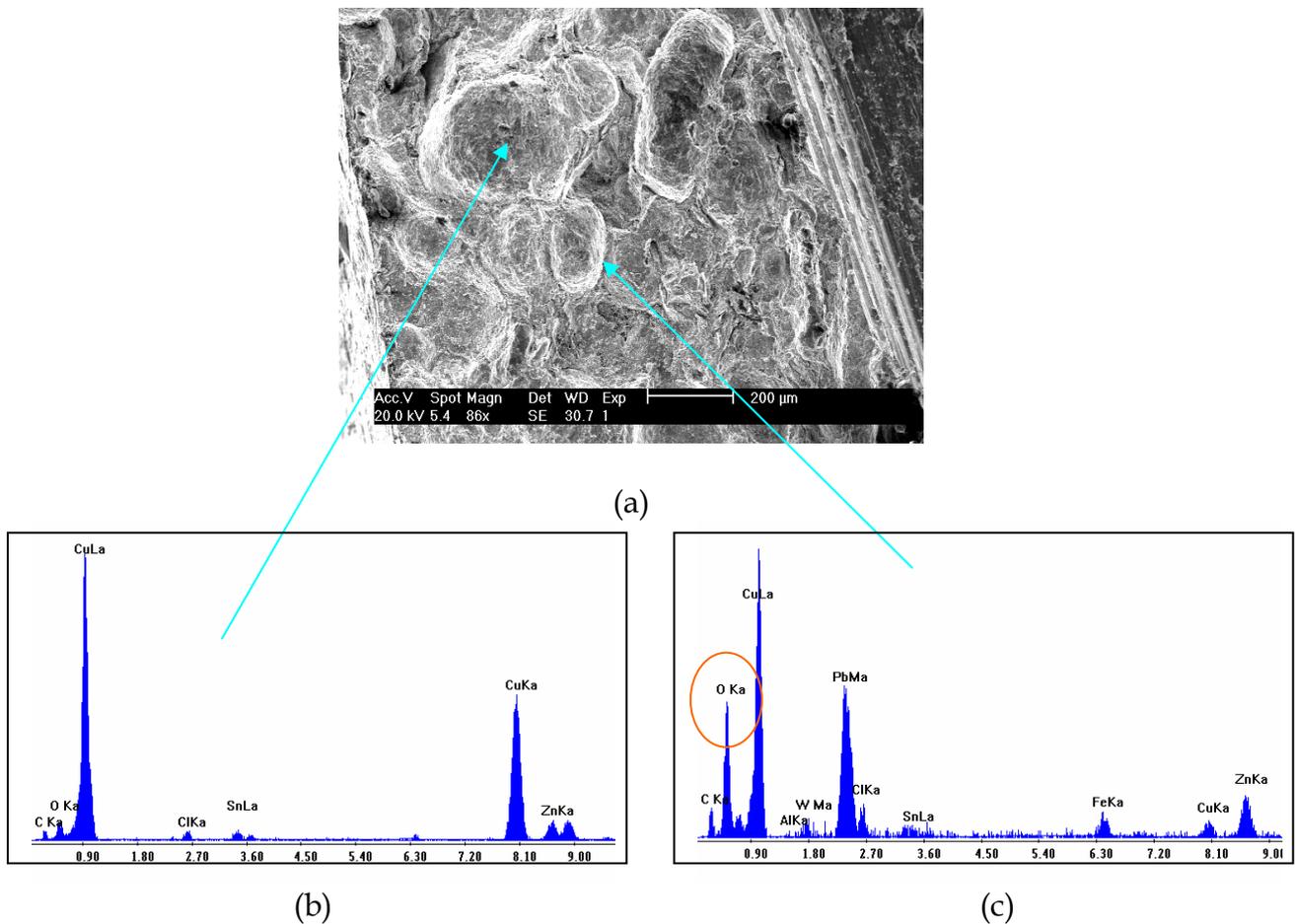


Figure.6.20 (a) Microscopie électronique à balayage de la surface de rupture d'une pastille frittée à 700 °C, 10 MPa pendant 1 heure. (b) analyse par EDAX sur les particules, (c) analyse par EDAX aux joints inter particules.

6.4.4. Frittage des poudres décapées

Après constatation que les films d'oxydes qui entourent les particules de poudre, constituent une barrière pour la diffusion ce qui implique le ralentissement du frittage, nous avons décidé un décapage de la surface des particules pour éliminer cet obstacle. Ainsi, un nouveau programme de frittage des poudres décapées a été entrepris en variant la pression du frittage de 5 à 15 MPa. La température et le temps du frittage sont fixés à 700 °C et 1 heure (Après temps de chauffage) respectivement. Ensuite nous avons étudié l'évolution de la densité (porosité) après frittage en fonction de la pression, et la morphologie des comprimés.

Le décapage des surfaces des particules de poudres a été réalisé en utilisant une solution décapante. Cette dernière est composée de 55 cm³ d'acide phosphorique, 25 cm³ d'acide nitrique et 20 cm³ d'acide ascétique. On met la poudre dans cette solution, on laisse réagir pendant un certain temps (5 à 10s), puis on enlève la poudre et on la lave avec de l'eau pour éviter la poursuite inutile de la réaction. A la fin on place la poudre dans une étuveuse pendant environ 30 minutes pour éliminer l'humidité.

La porosité des particules est estimée par analyse d'image, avec le logiciel (axio-vision). On réalise 12 mesures sur 12 plages d'images différentes. A l'issue de la mesure, on calcule la moyenne de la porosité pour chaque échantillon. Toujours est il, cette méthode reste moins fiable que les mesures par un densimètre à immersion. Cependant, elle est plus rapide. Le tableau.6.5 montre les résultats de la porosité en fonction de la pression appliquée pour les poudres décapées.

Pression de frittage (MPa)	Porosité (%)
5	7,98
10	4,5
15	2,55

Tableau.6.5. Résultats de caractérisation de la porosité en fonction de la pression du frittage pour les poudres décapées.

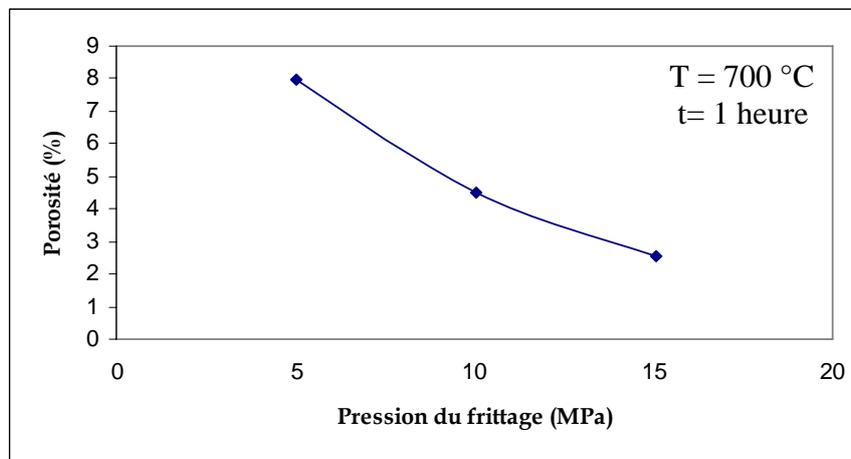


Figure.6.21. Evolution de la porosité en fonction de la pression du frittage pour les poudres décapées à T = 700 °C et t = 1 heure.

D'après la figure.6.21, et comparés aux résultats précédents, on constate que la porosité des comprimés a diminué considérablement. Pour les poudres non décapées frittées à 700 °C, 1 heure et 5 MPa, la porosité est de l'ordre de 12,5%, après décapage et pour les mêmes conditions de frittage, la porosité est estimée à 7,98 %, soit un gain de 4,5%. Pour les poudres non décapées frittées à 700 °C, 1 heure et 10 MPa la porosité était de 6,13%, après décapage et un frittage dans les mêmes conditions la porosité a diminué jusqu'à 4,5% soit un gain de 1,63 %. Ce ci nous confirme le

désavantage des couches d'oxydes formées sur les surfaces des particules, qui ont pour effets de ralentir la diffusion de matière inter particules qui conduit à un ralentissement du frittage. La figure 6.22.c montre les derniers pores isolés de forme circulaire qui vont certainement disparaître avec une période prolongée de frittage.

La figure.6.22 montre l'évolution de la porosité en fonction de la pression où l'on remarque une diminution nette de la porosité en augmentant la pression, jusqu'à 15 MPa. D'après la figure.6.22.c on atteint une porosité de l'ordre 2,55%. Cela est équivalent à un comprimé dense à 97,45 %, ce qui est très proche de la densité théorique.

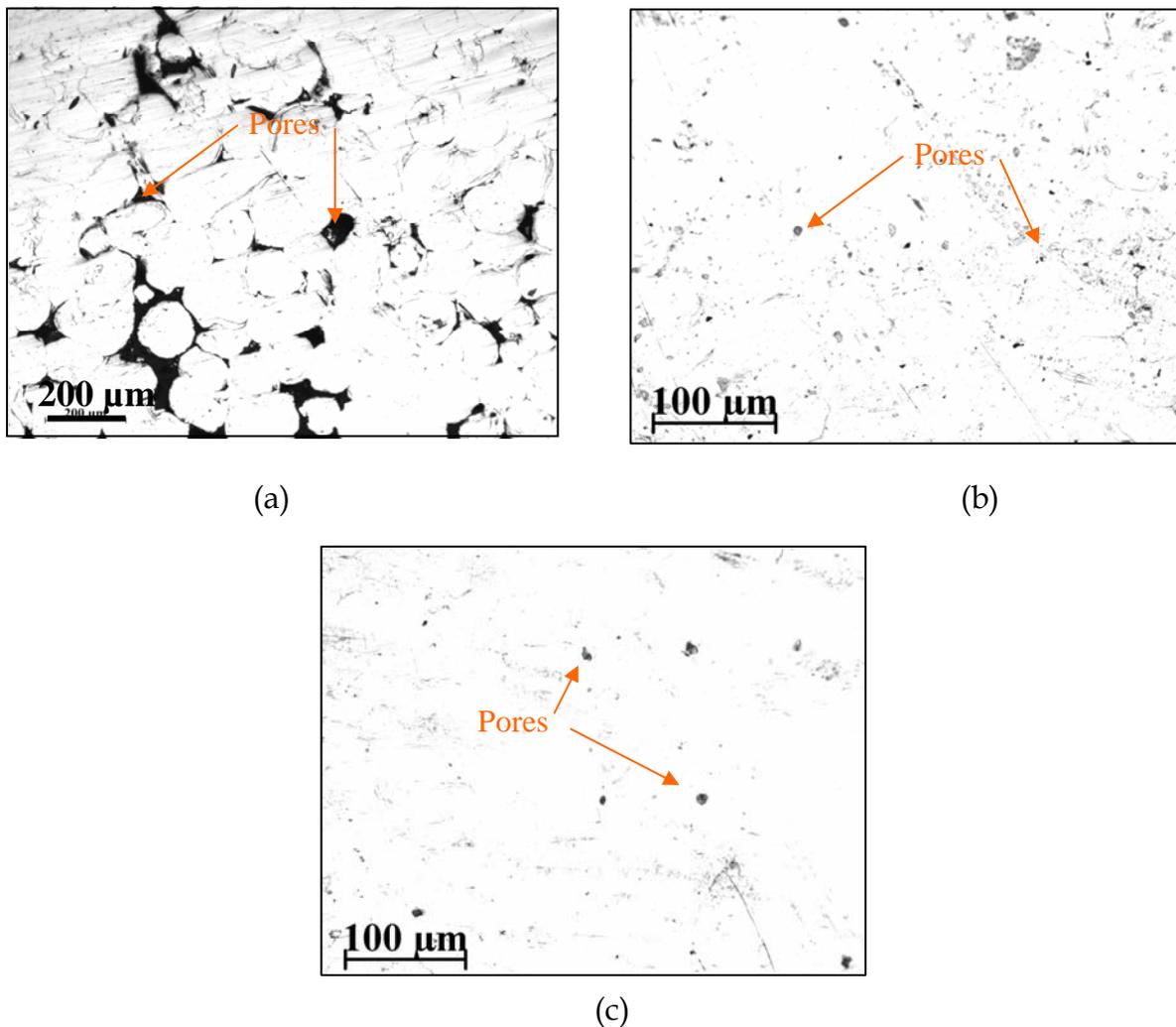


Figure.6.22. Micrographies optiques montrant l'évolution de la porosité pour les poudres décapées frittées à 700 °C et 1 heure. (a) 5 MPa, (b) 10 MPa, (c) 15 MPa.

6.4.5. Evolution de la microdureté des comprimés en fonction des paramètres de frittage

La microdureté nous montre l'évolution des caractéristiques mécaniques des produits frittés en fonction des paramètres de frittage que sont la température, le temps et la pression.

6.4.5.1. Influence de la température du frittage sur la microdureté

Afin de montrer l'effet de la température du frittage sur la microdureté de nos produits comprimés, nous avons effectués des mesures de microdureté des pastilles frittées pour différentes températures de frittage de 600 à 900 °C, en fixant le temps et la pression à 1 heure et 5 MPa respectivement. Les résultats sont montrés dans le tableau suivant.

Température °C	Microdureté Vickers (Hv)					moyenne
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	
600	69	78	91	59	60	71,4
650	93	81	85	79	63	80,2
700	85	76	92	89	84	85,2
850	128	111	88	105	139	114,2
900	108	102	105	105	102	104

Tableau.6.6. Résultats de caractérisation de la microdureté Vickers comme fonction de la température de frittage.

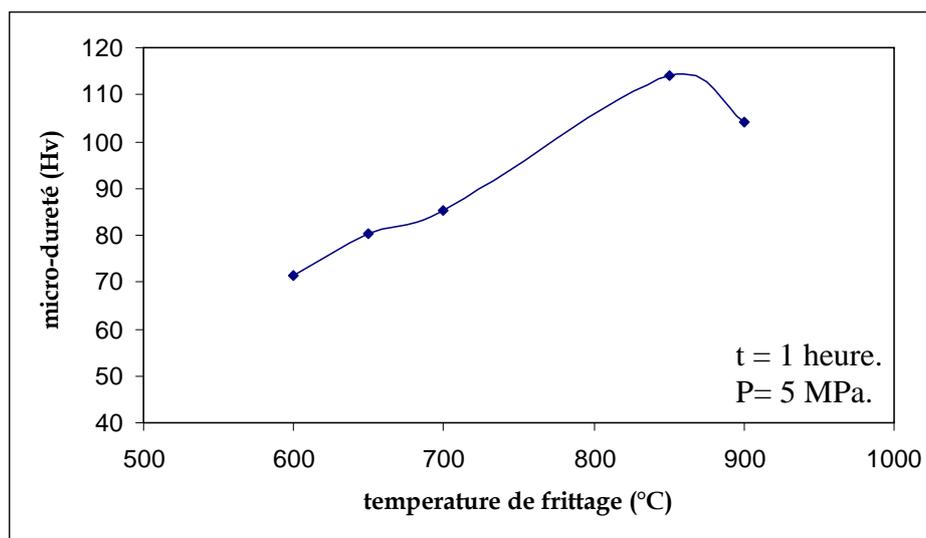


Figure.6.23. Effet de la température du frittage sur la microdureté pour un maintien de 1 heure et une charge de 5 MPa.

A l'état écroui, les particules de poudre avaient une dureté de 213 Hv. D'après la figure.6.23 on constate que la microdureté des particules diminue pendant la montée en température dans le four de chauffage. Durant le temps de chauffage, elle diminue jusqu'à 70 Hv ce qui est très significatif. Cette diminution de la dureté est certainement liée aux changements structuraux qui s'opèrent dans le matériau, comme la restauration et la cristallisation. Aux températures utilisées, la recristallisation statique est inévitable, ceci est montré par les micrographies de la figure.6.24 où l'on aperçoit clairement les macles de recuit. En augmentant la température de maintien de 600°C à 850 °C la microdureté augmente, mais aussi on

constate un grossissement du grain d'après les figure.6.25.a,b,c et d. Cette brusque augmentation de la dureté peut avoir deux explications. La première peut être causée par la coalescence des films d'oxyde. En effet l'augmentation de la température de 600 à 750 °C fait augmenter l'épaisseur du film par diffusion comme le montre la figure.6.24 a et b, ce qui entraîne une augmentation de la microdureté. La deuxième explication peut être liée à une précipitation d'une certaine phase durcissante. En effet à 850°C, on remarque d'après la figure.6.24.c la précipitation d'une certaine phase blanche qui a une grande dureté jusqu'à 850°C. Au delà de cette température, on constate une dissolution des films d'oxydes et une augmentation significative de la taille des grains (figure.6.25.d) ce qui se traduit par une diminution de la microdureté.

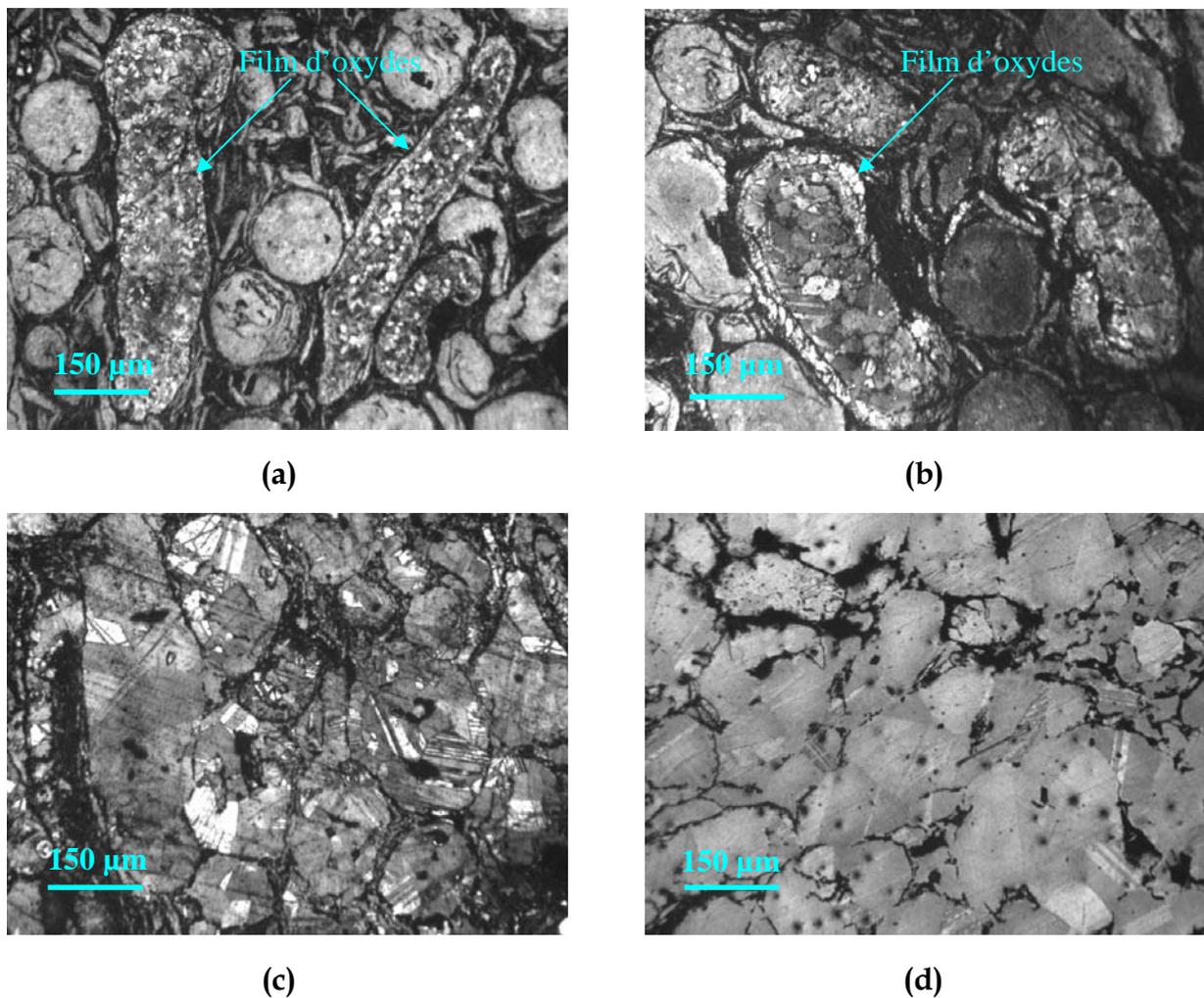


Figure.6.24. Micrographies optiques montrant l'évolution des films d'oxydes en fonction de la température de frittage. (a) 600 °C, (b) 700°C, (c) 850 °C et (d) 900°C.

L'augmentation de la température du maintien provoque une augmentation proportionnelle de la taille des grains comme le montre la figure 6.25. A 600°C on remarque un début de recristallisation donnant une structure à grains fins. A 700 °C la taille des grains augmente, mais les particules sont toujours entourées par un film

d'oxyde. A 800°C, les films d'oxydes commencent à se dissoudre dans la matrice, ce qui donne une morphologie des grains sous forme de macles comme le montre la figure 6.25.c. Enfin, à 900 °C les films d'oxydes qui constituent une entrave à la densification et la croissance, sont totalement dissous dans la matrice, ce qui provoque croissance démesurée de la taille des grains (figure 6.25.d).

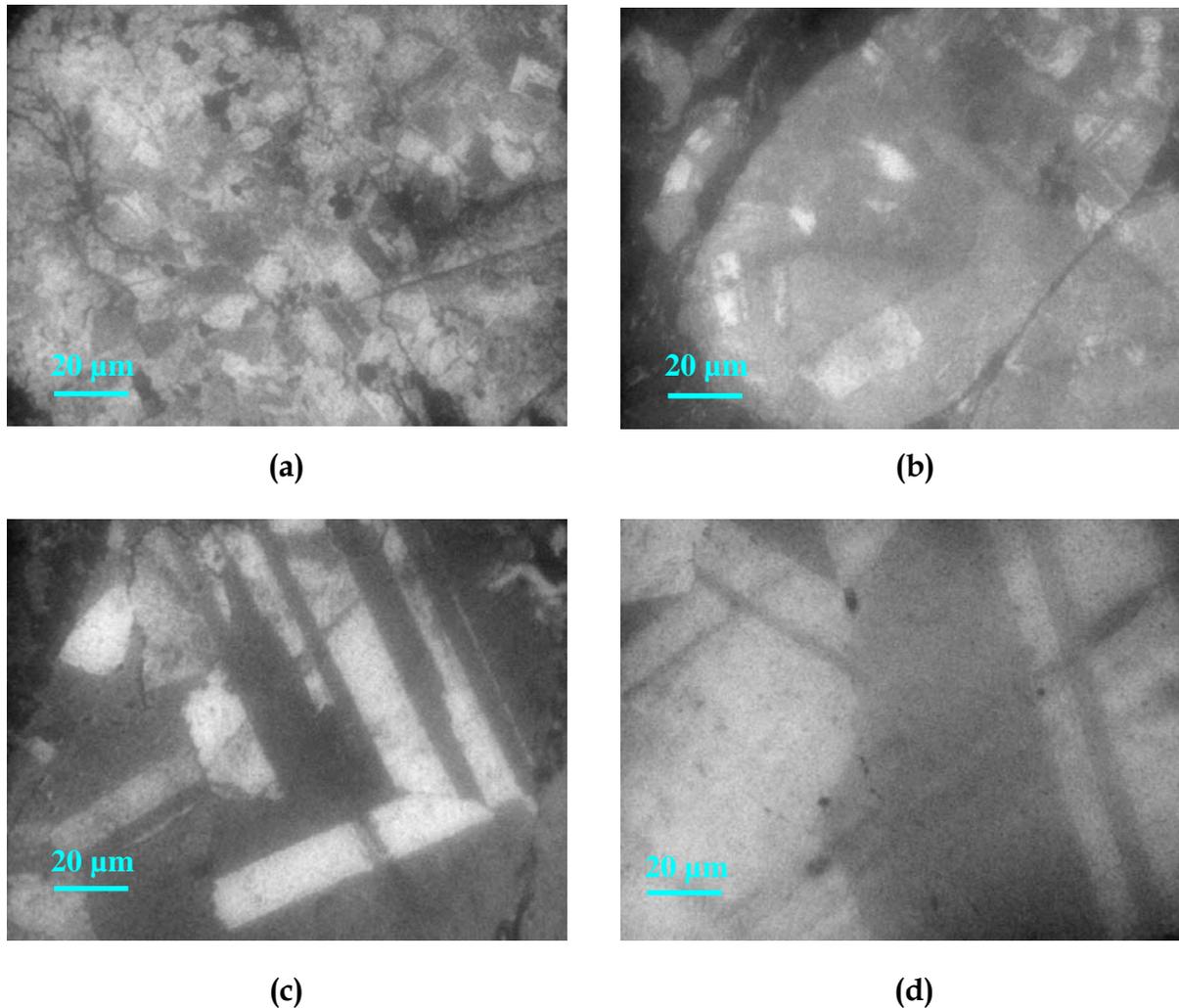


Figure.6.25. Micrographies optiques montrant l'évolution de la taille des grains en fonction de la température du frittage. (a) 600 °C, (b) 700°C, (c) 850 °C et (d) 900°C.

6.4.5.2. Influence du temps de frittage sur la microdureté

Pour montrer l'effet du temps de frittage sur la microdureté des comprimés, nous avons effectué des mesures de microdureté à différents temps de frittage compris entre 0 heure et 1 h 30 minute après temps de chauffage. La température et la pression de frittage sont maintenues constantes et égales à 700°C et 5 MPa respectivement. Le tableau 6.7 ci-dessous montre les résultats obtenus.

	Micro - Dureté Vickers (Hv)					
temps en min	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	moyenne
0 (libre)	224,61	185,24	231,87	212,33	214,01	213,61
0+13	97	116	104	128	100	109
30+13	75	72	77	78	84	77,2
60+13	85	76	92	89	84	85,2
90+13	72	73	80	73	86	76,8

Tableau.6.7. Résultats de caractérisation de la microdureté comme fonction du temps de frittage à 700°C et 5 MPa.

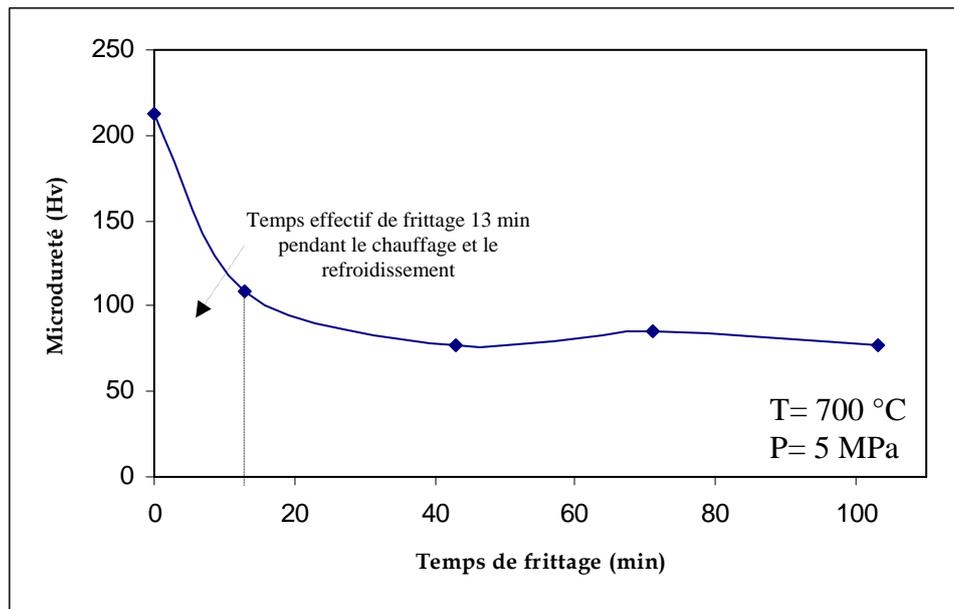


Figure.6.26. Evolution de la micro dureté en fonction du temps de frittage à 700 °C, et 5 MPa.

D'après la figure 6.26 on remarque que la microdureté diminue avec le temps de frittage. Cette propriété diminue pendant la montée en température du four, d'une valeur initiale avant frittage de 213 Hv jusqu'à 109 Hv qui correspond au temps (0) sans maintien à la température constante. Cette diminution de la dureté est due à la recristallisation des particules après un temps de maintien de 30 minutes. La microdureté diminue jusqu'à 77 Hv puis elle se stabilise autour de cette valeur même en augmentant le temps de maintien jusqu'à 90 minutes. Par ailleurs l'augmentation du temps de maintien fait augmenter proportionnellement la taille des grains comme le montre les micrographies de la figure 6.27. Cependant, à cette température constante de 700 °C on n'observe pas la formation d'une quelconque précipitation ni d'ailleurs la formation des macles, mais seulement une croissance de la taille des grain.

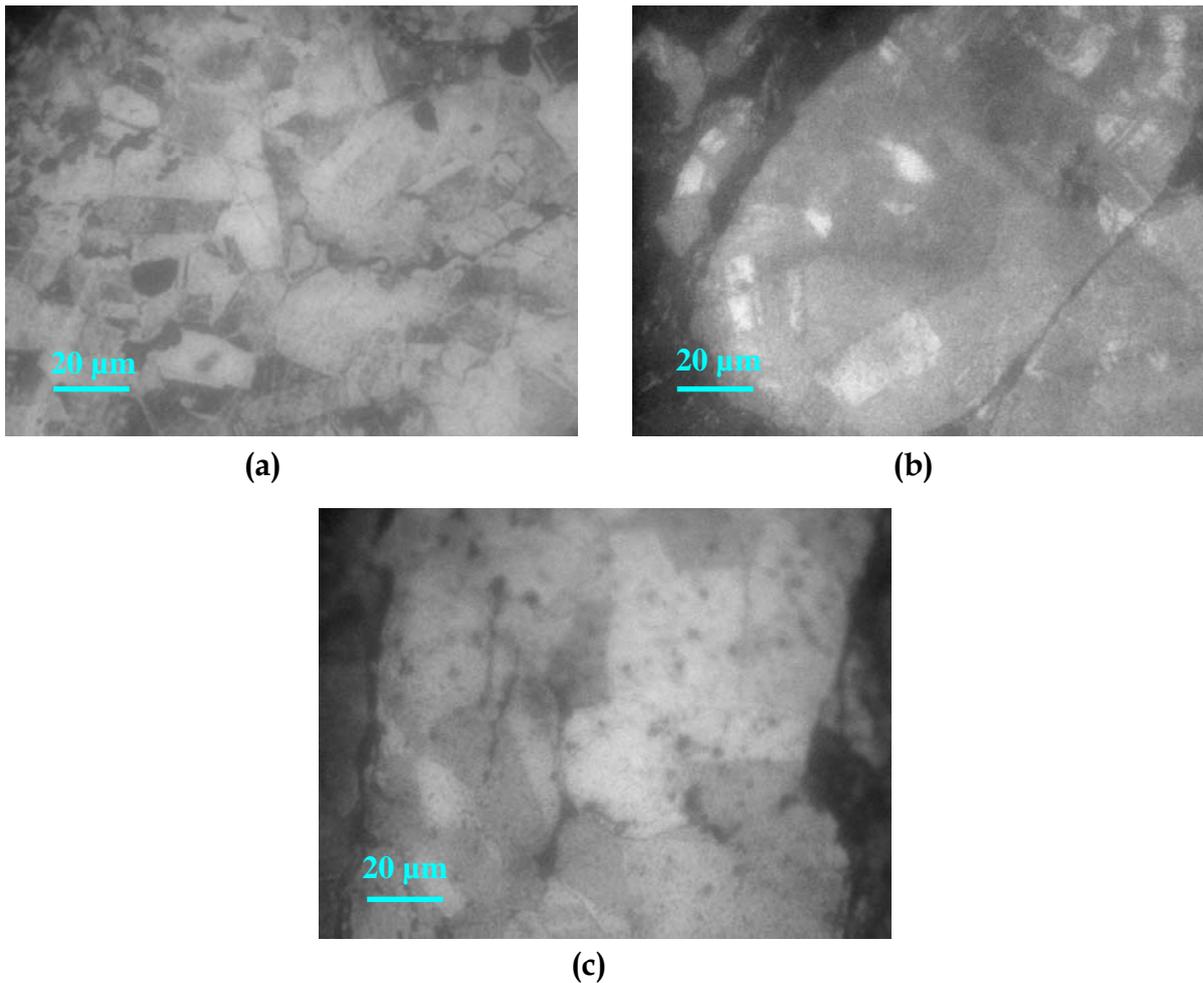


Figure.6.27 Micrographies optiques montrant l'évolution de la taille des grains à 700°C en fonction du temps de maintien. (a) 30 min, (b) 60 min et (c) 90 min.

6.4.5.3. Influence de la pression du frittage sur la microdureté

Afin de montrer l'effet de la pression du frittage sur la microdureté des produits frittés, nous avons fixé la température et le temps du frittage à 700°C et 1 heure (après temps de chauffage) respectivement. La pression appliquée aux échantillons a été variée de 2,52 à 10 MPa. Les résultats sont montrés dans le tableau suivant.

Pression (MPa)	Microdureté Vickers (Hv)					moyenne
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	
2,52	69	61	55	63	72	64
5	85	76	92	89	84	85,2
10	93	91	86	75	82	85,4

Tableau.6.8. Résultats de caractérisation de la microdureté comme fonction de la pression appliquée à $T = 700\text{ °C}$ et $t = 1$ heure.

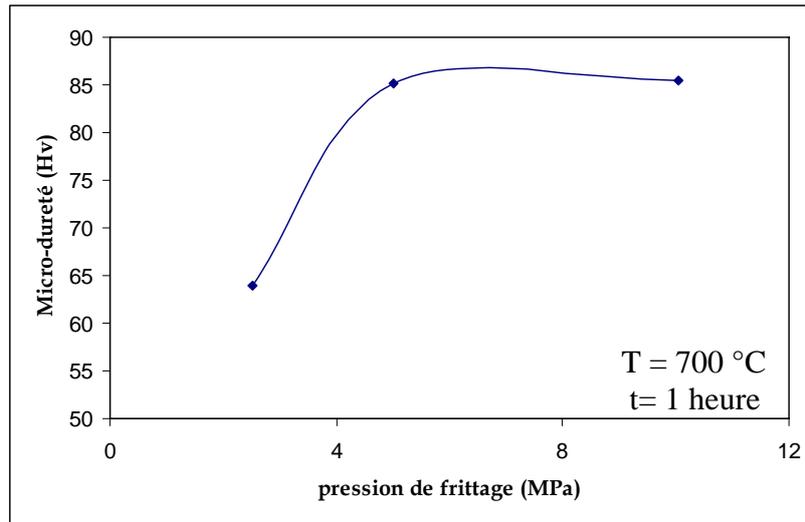


Figure.6.28. Effet de la pression du frittage sur la microdureté à $T = 700\text{ °C}$ et $t = 1\text{ heure}$.

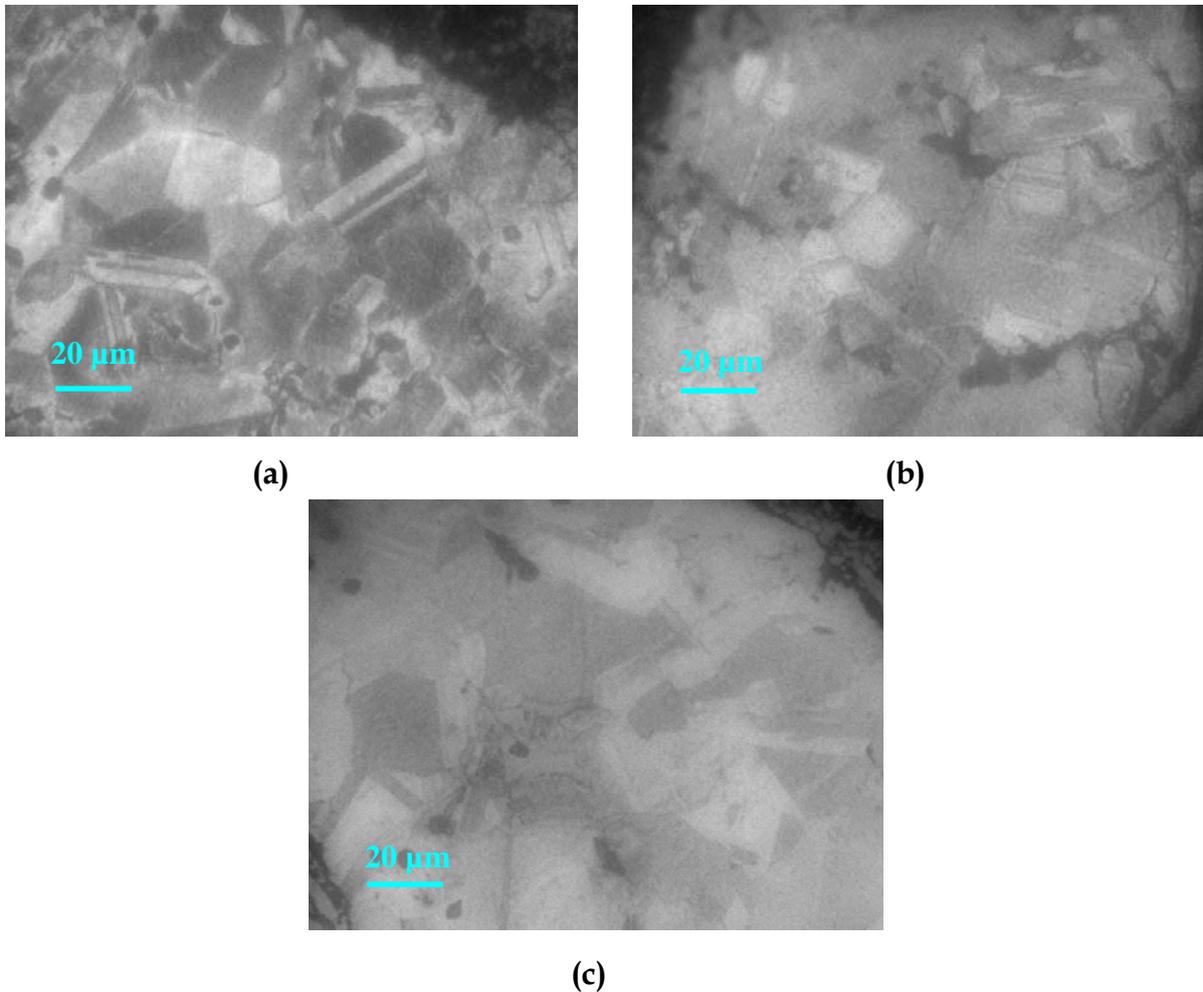


Figure.6.29. Micrographies optiques montrant l'évolution de la taille des grains en fonction de la pression du frittage. (a) 2,52 MPa, (b) 5 Mpa et (c) 10 MPa.

D'après la figure 6.28 on remarque que la microdureté ne varie pas considérablement en augmentant la pression du frittage (entre 84 et 85 Hv), comme le montre la figure.6.29 la taille du grain est quasiment identique ce qui explique la non variation de la microdureté, pour les pressions faibles de l'ordre de 2,5 MPa on remarque une légère baisse de la microdureté due à la présence de la porosité.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail nous avons commencé par étudier les différents mécanismes de broyage opérant dans le broyeur à percussion et leurs impact sur les caractéristiques physiques de la poudre obtenue telles que la morphologie, la coulabilité, la densité libre et tassée et en fin la microdureté. Par ailleurs, nous avons étudié l'efficacité et l'influence des divers paramètres de frittage sur la densité et la microstructure des produits comprimés. Dans ce but, nous présentons les résultats sous forme de courbes et micrographies optiques et électronique à balayage.

De la première partie en résumé les constatations suivantes :

- Les différents mécanismes qui agissent dans le broyeur à percussion sont : le cisaillement, la percussion, l'attrition et la déformation plastiques. Ces mécanismes agissent plus ou moins en même temps sauf pour le cisaillement qui est prédominant au début du broyage.
- La morphologie des particules de poudres obtenues est une fonction des mécanismes de broyage. La poudre élaborée par ce procédé, possède des formes multiples. Elle évolue durant le broyage depuis la forme classique des copeaux, vers une forme de grains à café ensuite vers une forme sphérique après un temps prolongé de broyage. Cette forme sphérique est obtenue par roulement et déformation plastique. Par contre les particules fines sont le produit de l'écaillage par attrition. Elles ont une forme de flocons.
- La microdureté des particules augmente considérablement en fonction du temps de broyage. Cela confirme l'état énergétique élevé acquis par le matériau lors du broyage. Cette énergie liée à la déformation plastique est emmagasinée à l'intérieur des particules de poudre, par l'action des contraintes appliquées lors des différents mécanismes de broyage.
- Pour obtenir une meilleure coulabilité, une meilleure densité libre ou tassée des poudres, il faut faire un tamisage préalable pour séparer les particules suivant leurs tailles et leurs formes. Ainsi, les résultats de caractérisation ont montré que les particules qui ont une taille comprise entre 106 et 150 μm , ont une très bonne coulabilité, ainsi qu'une bonne densité libre et tassée et ceci grâce à leurs formes sphériques. Cependant, les particules retenues par l'assiette ont de très faible coulabilité, densité libre et tassée, à cause notamment de leur finesse et leur forme irrégulière.

De la deuxième partie de ce travail, on peut résumer les conclusions suivantes :

- La consolidation par frittage sous pression des comprimés du mélange de poudre a permis d'atteindre des densités supérieures à 97 %. La densité frittée est d'autant plus grande que le temps la température et la pression de frittage

sont élevés. Cette augmentation est plus sensible pour la pression et la température que pour le temps de frittage.

- La densification commence d'abord autour des particules fines logées entre les particules grossières. Le front de densification s'élargit ensuite vers les particules grossières en diminuant la taille des pores, et enfin la fermeture des derniers pores sphériques ou isolés.
- L'état de surface des particules est très important lors du processus du frittage. En effet, un décapage préalable des poudres a permis l'obtention de densités frittées proches de la densité théorique.
- Les hautes densités (plus de 96%) sont obtenues pour des temps de traitements inférieurs à 1 heure, une température de frittage (700 °C) inférieure à la température théorique du frittage du bronze (815°C) et pour des pressions appliquées raisonnables comprises entre 10 et 15 MPa.
- La microstructure du produit fritté évolue dans le temps et avec la température. Aux basses températures et temps de frittage, la structure est fine et les grains ont apparemment une taille inférieure à la taille des particules de poudre. Cependant, aux hautes températures, la structure devient assez grossière et maclée. L'élimination de la porosité qui constitue un obstacle à la croissance des grains, provoque en effet une augmentation rapide de la taille des grains avec le temps de frittage.
- La dureté du produit fritté diminue dans l'intervalle de température (20-600) °C d'une valeur d'environ 200 Hv qui est la dureté maximale des particules acquise par écrouissage lors du broyage, vers une valeur minimale d'environ 70 Hv. Cette diminution s'explique par les phénomènes de restauration et/ou de recristallisation qui ont lieu dans cet intervalle de température.
- Entre 600 et 800 °C, on observe un accroissement de la dureté du produit. Cette augmentation de la dureté est probablement due à la diffusion du film d'oxyde vers l'intérieur des particules en formant des plages de particules blanchâtres très dures dans ces derniers.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1].D. Bloor, R.J. Brook, M.C. Flemings, S. Mahajan, editors. « The encyclopedia of advanced materials ». Oxford: *Pergamon Press*, 1994.
- [2].C. Suryanarayana, editor. « Non-equilibrium processing of materials ». Oxford: *Pergamon Press*, 1999.
- [3].H.H. Liebermann, editor. Rapidly solidified alloys: Processes, structures, properties, applications. *New York, NY: Marcel Dekker*, 1993.
- [4].T.R. Anantharaman, C. Suryanarayana., Rapidly solidified metals - a technological overview. Aedermannsdorf, Switzerland: *Trans. Tech. Publications*, 1987.
- [5].C.C. Koch. In: R.W. Cahn, editor. « Processing of metals and alloys », vol. 15 of materials science and technology - a comprehensive treatment. Weinheim, Germany: *VCH Verlagsgesellschaft GmbH*, 1991. pp. 193-245.
- [6].C. Suryanarayana. « Bibliography on mechanical alloying and milling ». Cambridge, UK: *Cambridge International Science Publishing*, 1995.
- [7].C. Suryanarayana. « Metals and Materials », 1996, vol. 2, pp. 195-209.
- [8].M.O. Lai, L. Lu. « Mechanical alloying ». Boston, MA: *Kluwer Academic Publishers*, 1998.
- [9].B.S. Murty, S. Ranganathan. *Internat. Mater. Rev.*, 1998, vol.43, pp. 41-101.
- [10].K. Upadhyaya, editor. « Plasma synthesis and processing of materials ». Warrendale, PA: *TMS*, 1993.
- [11].R.L Bickerdike, D. Clark, J.N. Easterbrook, G. Hughes, W.N. Mair, P.G. Partridge, H.C. Ranson. *Internat J Rapid Solidification*, 1984, p. 25.
- [12].D. Turnbull, *Metall. Trans.*, 1981, Vol. 12A, pp. 695-708.
- [13].G. Martin, P. Bellon. « Solid State Phys », 1997, vol. 50, pp. 189-331.
- [14].P.H Shingu, In: Henein H, Oki T, editors. « Processing materials for properties ». Warrendale, PA: *TMS*, 1993. p. 12.
- [15].F.H Froes, C. Suryanarayana, K. Russell, Ward-Close CM. In: Singh J, Copley SM, editors. « Novel techniques in synthesis and processing of advanced materials ». Warrendale, PA: *TMS*, 1994, pp. 1-21.

- [16].F.H. Froes, C. Suryanarayana, K. Russell, C-G. Li. *Mater. Sci0 and Engng.*, 1995, vol. A192/193, p. 612.
- [17].A.A. Griftith, *Trans. Roy. Soc. Lond.*, 1921, Vol. A221, p. 163.
- [18].J. J. Gilvarry and B.M. Borgstrom, « Fracture and Comminution of Brittle Solids », *AIME Tranc.*, 1961,Vol. 220, p 380.
- [19].Harris, CC., On the Limit of Comminution, *Tranc. Soc. Mining Eng.*, March 1967, pp. 17-30.
- [20].H.G. Domazer, « New Milling Process for Fine Grinding of Powder Alloys in a Gas-Tight Attrition Mill », *Powder Metall. Int.*, 1978, Vol. 10 (No. 3), p. 150.
- [21].J.S. Benjamin, *Sci. Amer.*, 1976, vol 234(5), p. 40-48.
- [22].JS. Benjamin, In: Arzt E, Schultz L, editors. « New materials by mechanical alloying techniques », 1989, Oberursel, Germany: *DGM Information gesellschaft*, pp. 3-18.
- [23].E. Ivanov, *Mater. Sci. Forum.*, 1992, pp. 88-90.
- [24].T. Yamazaki, K. Terayama, T. Shimazaki, K. Sugimoto. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, 16, p. 1357.
- [25].K. Okada, S. Kikuchi, T. Ban, N. Otsuka, *J Mater. Sci. Lett.*, 1992, pp. 11-862.
- [26].A. Bellosi, F. Montverde, S. Botti, S. Martellin, *Mater. Sci. Forum.*, 1997, pp.235-238.
- [27].B.P. Dolgin, M.A. Vanek, T. McGory, D.J Ham, *J. Non-Cryst. Solids.*, 1986, pp. 87-281.
- [28].V. Blaskov, D.D. Radev, D. Klissurski, N.D.Yordanov, « Alloys and Compounds », 1994, pp. 206-267.
- [29].C. Suryanarayana, In: Powder metal technologies and applications, 1998, ASM Handbook, vol. 7. Materials Park, OH: *ASM International*, pp. 80-90.
- [30].K. Yamada, C.C. Koch, *J. Mater. Res.*, 1993, vol. 8, p. 1317.
- [31].F. Thümmeler, R. Oberacker, In: « Introduction to powder metallurgy ». London, UK: *The Institute of Materials*, 1993. p. 12.
- [32].I. Kerr, *Metal. Powder. Rep.* , 1993; vol. 48 p. 36.

- [33]. S.D. Kaloshkin, I.A. Tomlin, G.A. Andrianov, U.V. Baldokhin, E.V. Shelekhov. *Mater. Sci. Forum.*, 1997, pp.235-238.
- [34]. A. Calka, J.I. Nikolov, B.W. Ninham. In: J.J. deBarbadillo, et al., editors. « Mechanical alloying for structural applications ». *Materials Park, OH: ASM International*, 1993, p. 189.
- [35]. A. Calka, A.P. Radlinski, *Mater. Sci. and. Engng.*, 1991, vol. A134, p. 1350.
- [36]. C. Suryanarayana, « Intermetallics », 1995, vol. 3, p. 153.
- [37]. B.L. Chu, C.C. Chen, *T.P. Perng. Metall Trans*, 1992, vol. A23, p.2105.
- [38]. J.M. Larson, T.S. Luhman, H.F. Merrick. « Manufacture of superconducting materials », In: *Meyerhoff RW*, editor. *Materials Park, OH: ASM International*, 1977. p. 155.
- [39]. Z.H. Chin, *T.P. Perng, Mater. Sci. Forum*, 1997;235-238:121±6.
- [40]. Kis-Varga, D.L. Beke, *Mater. Sci. Forum.*, 1996;225-227:465±70.
- [41]. C. Suryanarayana, G.H. Chen, F.H. Froes, *Scripta Metall Mater*, 1992, vol. 26, p. 1727.
- [42]. L.B. Hong, C. Bansal, B. Fultz « Nanostructured Mater », 1994, vol. 4 , p. 949.
- [43]. R.M. Germain, « Powder Metallurgy sciences », Ed. 1994.
- [44]. M. Eudier, « Fabrication des produits frittés », *Techniques de l'ingénieur*, 1997, M 864, pp. 2-6.
- [45]. F. V. Lenel, « Powder Metallurgy Principles and Applications », Edition 1980.
- [46]. M. Santos et al., «30 Processing Variables and Failure Properties of Water atomized Sintered T15 High speed Steels ».
- [47]. ASTM B215-82 - Standard Methods of Sampling finished Lots of Metal Powders.
- [48]. ASTM B214-76 - Sieve analysis of granular metal powders.
- [49]. R. Meyer, *Techniques de l'ingénieur*, 1990, M868, pp. 1-15.
- [50]. ASTM B213-83 - Standard method for determining the flow rate of metal powders.
- [51]. ASTM B-212 - Standard method for determining apparent density of loose powder.
- [52]. « Mesure des surfaces spécifiques », *Tech. de l'Ing.*, Vol. PII, 1982, p 1045.

- [53]. T. Allen, « Etude des structures: Granulométrie », *Tech. de l' Ing.*, Vol. PII, 1988 p1044.
- [54]. Advances in Powder Technology - 1981, *ASM Material Science Seminar - Oct.*, USA -(1981).
- [55]. D. François, « Essais de dureté », Essais mécaniques des métaux, *Techniques de l'ingénieur*, Traités Matériaux Métalliques, 2000, vol. M 123, pp. 8-9.
- [56]. G. Cizeron - Sur les mécanismes de frittage.
- [57]. D. Bernache, Chimie physique du frittage, France 1993.
- [58]. Chimie-physique du frittage, « mécanismes de la densification », 1993, p.178.
- [59]. D. Hoge, J.A. Pask, « Thermodynamic and Geometric Considerations of Solid State Sintering », *Ceram. Int.*, 1977, vol. 3, pp. 95-99.
- [60]. B.J. Kelter, F.F. Lange, « Thermodynamics of Densification : I Sintering of Simple Particle Arrays, Equilibrium Configurations, Pore Stability, and Shrinkage », *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, vol. 72(5), pp. 725-734.
- [61]. R.L. Coble, « Reactive Sintering », in *Sintering Theory and Practice*, Mater, M.M., Ed., *Sci. Monogr.*, Elsevier, Amsterdam, 1982, vol. 14, pp. 145-151.
- [62]. R.M. German, Z.A. Munir, « Surface Area Reduction during isothermal Sintering », *J. Am. Ceram. Soc.*, 1976, vol. 59, pp. 379-384.
- [63]. J.P. Jernot, « Analyse morphologique et modélisation du frittage et des matériaux frittés », *thèse de Funiversite de Caen*, 1982.
- [64]. J.A. Varela, O.J. Whittemore, « Structural Rearrangement During the Sintering of MgO », *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, vol. 66(1), pp. 77-82.
- [65]. G.C. Kuczynski, « Self Diffusion in Sintering of Metallic Particles », *Trans. A.I.M.E.*, 1949, vol. 185, pp. 169-178.
- [66]. M.J. Bannister, « Shape Sensitivity of Initial Sintering Equations », *J. Am. Ceram. Soc.*, 1968, vol. 51(10), pp. 548-553.
- [67]. R.J. Brook, « Fabrication Principles for the Production of Ceramics with Superior Mechanical Properties », *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 1982, vol. 32, pp. 7-14.

- [68]. D.L. Johnson, « Ultra Rapid Sintering », in *Sintering and Heterogeneous Catalysis, Mat. Sci. Research*, Plenum-Press, New-York, 1984, vol. 16, p. 243-252.
- [69]. D.L. Johnson, « New Method of Obtaining Volume, Grain-Boundary and Surface Diffusion Coefficient for Sintering Data », *J. Appl. Phys.*, 1969, vol. 40, pp. 192-200.
- [70]. W.S. Young, I.B. Cutler, « Initial Sintering with Constant Rates of Heating », *J. Am. Ceram. Soc.*, 1970, vol. 53(12), pp. 659-663.
- [71]. M.F. Ashby, « A First Report on Sintering Diagrams », *Acta. Met.*, 1971, vol. 22, p. 27.
- [72]. G. Greskovich, K.W. Lay, « Grain Growth in very Porous Al₂O₃ Compacts », *J. Am. Ceram. Soc.*, 1972, vol. 55(3), pp. 142-146.
- [73]. B.J. Kelter, F.F. Lange, « Thermodynamics of Densification: I Sintering of Simple Particle Arrays, Equilibrium Configurations, Pore Stability, and Shrinkage », *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, vol. 72(5), pp. 725-734.
- [74]. F.F. Lange, B.J. Ketterle, « Thermodynamics of Densification II, Grain Growth in Porous Compacts and Relation to Densification », *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, vol. 72(5), pp. 735-741.
- [75]. R.L. Coble, « Sintering Crystalline Solids. I Intermediate and Final Diffusion Models », *J. Appl. Phys.*, 1961, vol. 32(5), pp. 787-792.
- [76]. G.C. Kuczynski, « Statistical Theory of Sintering and Microstructure Evolution », *Mater. Sci. Monogr.*, 1982, vol. 14, (Ed.), Elsevier, Amsterdam, pp. 37-44.
- [77]. R.L. Coble, « Sintering Crystalline Solids. II Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts », *J. Appl. Phys.*, 1961, vol. 32(5), pp. 793-799.
- [78]. M.P. Harmer, E.W. Roberts, R.I. Brook, « A Rapid Sintering of Pure and Doped α -Al₂O₃ », *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 1979, vol. 78, pp. 22-25.
- [79]. H. Mostaghani, R.J. Brook, « Production of Dense Fine Grain Size BaTiO₃ by Fast Firing », *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 1983, vol. 82, pp. 167-170.
- [80]. C.E. Baumgartner, « Fast Firing and Conventional Sintering of Lead Zirconate Titanate Ceramic », *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, vol. 71(7), pp. 350-353.

- [81]. R.L. Coble, « Mechanisms of Densification during Hot-Pressing », in *Sintering and Related Phenomena, Gordon and Breach, 1967, New-York*, pp. 329-350.
- [82]. J. Weertman, « Steady-State Creep Through Dislocation Climb », *J. Appl. Phys.*, 1957, vol. 28(3), pp. 362-364.
- [83]. J. Weertman, « Steady-State Creep of Crystals », *J. Appl. Phys.*, vol. 28(3), 1957, pp. 1185-1189.
- [84]. W. Beere, «The Role of Sequential Processes in the Hot-Pressing of Copper/ Alumina», *Acta. Met.*, 1976, vol. 24, pp. 277-283.
- [85]. T.G. Langdon, «Grain Boundary Sliding as a Deformation Mechanism during Creep », *Philos. Mag.*, 1970, vol. 22(178), pp. 689-700.
- [86]. M.F. Asim, «On Interface-Reaction Control of Nabarro-Herring Sintering », *Script. Met.*, 1969, vol. 3, pp. 837-842.
- [87]. P. Ansart, « Les Propriétés du Cuivre et de ces Alliages », *Ed Variences*, 1992, pp. 36-43.
- [88]. R. Ourahmoune; A. Kasser, « Conception et réalisation d'un broyeur à lames et élaboration d'une poudre de bronze », *These PFE, ENP*, 2003, pp. 85-87.
- [89]. D.D. Crabbtree et al, « Mechanisms of size reduction in comminution systems. Part I. Impact, Abrasion and Chipping Grinding », *Trans. AIME/SME*, 1964, vol. 229, pp. 201-206.
- [90]. V.C. Marshall, « Communication », *A report from the institution of chemical engineers*, London, England, 1975, pp. 4-52.
- [91]. H.J. Whittaker, Ph.D. Thesis, University of Sheffield, 1973.
- [92]. R. M. Germain, « Sintering theory and practice », Wiley Interscience edition, 1996, p. 525.
- [93]. ASTM E112-84, Standard methods for determining average grain size.
- [94]. CAP change to HIP, PM superalloy processing, MPR October, 1983, pp. 579-580.
- [95]. P. Ansart, « Les Propriétés du Cuivre et de ces Alliages », *Ed Variences*, 1992, pp. 36-43.

- [96]. B. H. Alexander et R. W. Baluffi, « the sintering mechanism of copper », *Acta. Meta.*, 1957, Vol. 5, pp. 666- 667.
- [97]. D. Kolar, G. C. Kuczynski et S. K. Chiang, « On the mechanism of pore coarsening », *Sintering and heterogeneous catalysis*, G. C Kuczynski, A. E. Miller et G. A. Sargent , (eds), *Plenum Press*, New York, 1984, pp. 81-88.
- [98]. N.A. Fleck, L.T. Kohn et R.M. Mc Meeking, « Yielding of metal powder bonded by isolated contact », *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 40, 1992, pp. 1139-1162.
- [99]. F. Saint-Antonin, « Essai de fluage », *Techniques de l'ingénieur*, Traités Matériaux Métalliques, 2000, vol. M 140, pp. 5-10.