



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

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

Ecole Nationale polytechnique (E.N.P)



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

DÉPARTEMENT DE MÉTALLURGIE

Mémoire de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en métallurgie.

***DECAPAGE CHIMIQUE
D'UNE POUDRE DE BRONZE***

Proposé par :

Pr. A. KASSER

Réalisé par :

NASRI Hichem

Dirigée par :

M^{me}. N. KECHOUD

Promotion 2006/2007.

Agzul.

Issufar nw'adyen nw'uzzal sumata γursen tajumma tamuqrant. Γef amma issufar aya zgan fessren iwakken ad twiyen sw'oxide niy s'uzunger. Imand w'amma, send asiley issufar aya, isefek an ekkes rita n'ezzenjar aya iwakken ad yily unezwi. Adyen dow unadi aya tussid sw'abrid w'abray amekanical igezman nel bronze.

Iwakken an siwat yer iswi aya, negga kra n'tirmitine bac an ekkes rita n'ezzanjar aya. γef amma negga ict nw'ahil usnan iwakken anegg ict w'ayan n'tuksa n'uksid net jumma iferdissen w'adyen nney.

Snat net rezmiwin inessexdem:

- 1) tarezmi usemmam anitri (HNO_2).
- 2) tarezmi usemmam asulfuri (H_2SO_4).

Asyiri unadi nney ucend igemmad lhan (hlan) atass, ladya s'usemmam wis sin (H_2SO_4).

Di tagara nezmer adnini d'akken ayan n'tuksa n'rita w'uksid γef iferdissen w'adyen izga d'aduli send asiley ide'n tuqda.

Amawal.

Zenjar, Tuqqda, Fessren, Uzzal,

Amawal amaziγ usnan

Uzzal	métal
Sumata	en général
Tajumma	surface
Fessren	Exposé à
Zenjar, oxide.	rouille
Send	avant
Asiley	mise en forme
Rita	couche
Anezwi	diffusion
Dow	sous
Anadi	recherche, investigation
Abray	broyage
Igezman	copeaux
Iswi	but
Tirmitine	expériences
Negga	on a fait
Ict (yen)	un
Ahil	programme
Usnann	scientifique
Ayan	traitement
Aferdis (iferdissen)	particules
Tirezmit	solution
Assemmam	acide
Asyiri	Produit

Igemmad	résultats
Lhan, hlan	satisfaisant
Atass (iâarrem)	beaucoup
Ladya	surtout
Tagara	Fin
Aduli	nécessaire
Tuqqda	frittage

ملخص:

يهدف هذا العمل إلى دراسة معالجة سطح البرونز المسحوق من الصدأ الناتج عن طريق الطاحن الميكانيكي . عملية السحق تتم في وسط غرفة من حديد الزهر باستعمال كتلة طاحنة تحتوي على بلورات حديدية من الصلب . أثناء عملية السحق تلوث و تأكسد المسحوق أمر محتوم أين يجب تنظيفه و إزالة الصدأ قصد تسهيل تماسك المطحون بنيويا فيما يلي . لهذا قمنا باستعمال محلولين هما حمض HNO_3 و H_2SO_4 لتحليله و تنظيفه من الشوائب و الصدأ و هذا في شروط عملية مختلفة كالتركيز, الزمن و درجة الحرارة النتائج المحصل عليها مرضية خاصة باستعمال حمض السيلفريك أين و وجدنا ميول كبير إلى تماسك المطحون أثناء رفع درجات الحارة قصد التأكد من النتائج المحصل عليها.

كلمات مفتاحية:

تنظيف , تنظيف مسحوق البرونز, تماسك.

Abstract.

The goal of this work is the study of the chemical scouring of a bronze powder worked out by mechanical crushing, starting from swarf. The operation of crushing was carried out in a cast iron room, by using a crushing load made up of steel balls. During crushing the contamination of the powder is inevitable, from where need for pickling it for a later consolidation. For that we used 2 scouring solutions, HNO_3 and H_2SO_4 , under conditions different of concentration, time and of temperature. The results obtained are satisfactory, particularly for the sulphuric acid. An attempt at hot consolidation was made for better supporting these results.

KEY-WORDS.

Scouring, powders of bronze, consolidation.

Résumé.

Le but de ce travail est l'étude du décapage chimique d'une poudre de bronze élaborée par broyage mécanique, à partir de copeaux d'usinage. L'opération de broyage s'est réalisée

dans une chambre en fonte, en utilisant une charge broyante constituée de boulets en acier. Durant le broyage la contamination de la poudre est inévitable, d'où la nécessité de la décaper en vue d'une consolidation ultérieure. Pour cela nous avons utilisé deux solutions décapantes, HNO_3 et H_2SO_4 , dans des conditions différentes de concentration, du temps et de température. Les résultats obtenus sont satisfaisants, particulièrement pour l'acide sulfurique. Une tentative de consolidation à chaud a été faite pour mieux appuyer ces résultats.

MOTS-CLES.

Décapage, poudre de bronze, consolidation.

Remerciements

Qu'il me soit permis de remercier et d'exprimer ma profonde gratitude en premier lieu à Dieu le Tout Puissant de m'avoir créé et donné toute la force nécessaire pour accomplir ce modeste travail ainsi qu'à mes Parents qui me sont les plus chers au monde.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes deux encadreurs Mme. N. KECHOUD et Mr. A. KASSER pour leurs conseils, qui m'ont été précieux, ainsi que pour toutes les suggestions et remarques qu'ils ont formulées tout au long de ce travail.

Que Mr le président de jury, trouve ici mes remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury.

Que Mrs les membres du jury trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

*Mes remerciements s'adressent également à mes amis en particulier :
A. Hazmoune et S. Bouaziz.*

Cette liste de remerciements n'est pas exhaustive, que tous ceux avec lesquels j'ai interagi lors de ce travail, sans toutefois les citer ci-dessus, sachent que leur contribution à la réalisation de ce mémoire a été grandement appréciée.

Hichem.

Dédicaces

Je dédie ce travail

- *A mes parents qui me sont les plus chers au monde.*
- *A mon frère AKSSEL et à mes sœurs Markunda et Massika.*
- *A tous mes ancêtres : Massinissa, Jugurtha, Akssel et Dehiya (El-Kahina).*
- *A tous qui sont morts pour notre pays.*
- *A tous mes amis et surtout Abdou, Salah, Nadir, Nounou, Farouk, Chettata, et Rida.*
- *A tous ceux qui me sont chers.*
- *A tous ceux qui m'ont aidé de loin et de près.*

Chichou.

Sommaire

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

Partie A : Revue bibliographique

I. Les méthodes d'élaboration des poudres métalliques	
I.1. Méthodes physiques.....	3
I.2. Méthode mécanique (broyage).....	4
I.3. Méthodes chimiques.....	6
I.4. Méthode électrolytique.....	7
II. Techniques de caractérisation des poudres métalliques	
II.1. Méthode d'échantillonnage des poudres.....	8
II.2. Caractérisation granulométrique.....	8
II.3. Caractérisation de la forme et de la structure des particules.....	10
II.4. Caractérisation de la compressibilité et la résistance à vert.....	12
II.5. Caractérisation de la coulabilité et la densité apparente.....	12
II.6. Caractérisation de la surface spécifique.....	12
II.7. Caractérisation de la composition chimique des poudres.....	13
III. Le compactage	
III.1. Comportement des poudres métalliques pendant le compactage.....	14
III.2. Relation entre la densité et la pression appliquée.....	15
III.3. Relation entre la résistance de l'aggloméré et la densité.....	15
III.4. Technique de compactage.....	16
IV. Le frittage	
IV.1. Energies motrices du frittage.....	20
IV.2. Les forces motrices lors du frittage.....	20
IV.3. Les mécanismes de transport de matière.....	21
IV.4. Les différents stades du frittage.....	22
V. Les bronzes	
V.1. Présentation.....	25

V.2. Les différents types de bronzes.....	26
V.3. Propriétés physiques des bronzes.....	27
V.4. Caractéristiques mécaniques des bronzes.....	28
VI. Le décapage	
VI.1. Décapage des métaux.....	31
VI.2. Le décapage des bronzes.....	31
VI.3. Surface industrielle.....	32
VI.4. Les principales techniques de décapage.....	33

Partie B : Partie expérimentale

VII. Descriptions des expériences	
VII.1. La composition de la poudre étudiée.....	36
VII.2. Caractérisation de la Poudres de Bronze.....	37
VII.2.1. Le tamisage.....	37
VII.2.2. Matériels utilisés lors du tamisage.....	38
VII.3. Le décapage.....	39
VII.3.1. Préparation de la solution du décapage.....	39
VII.3.2. Le matériel utilisé lors du décapage.....	40
VII.3.3. Les Réactions Chimiques.....	43
VII.3.4. Les paramètres d'études.....	43
VII.4. Consolidation.....	44
VII.4.1. Le compactage.....	44
VII.4.2. Frittage.....	46
VII.5. Etude métallographique.....	47
VII.5.1. Préparation des échantillons.....	47
VII.5.2. Microscope optique.....	49
VII.5.3. Micro-duromètre	49
VIII. Résultats et discussions	
VIII.1. Caractérisation de la poudre de bronze par tamisage.....	50
VIII.2. Décapage de la poudre de bronze.....	51
VIII.2.1. Présentation des résultats de décapage.....	51
VIII.2.2. Interprétations et discussions des résultats de décapage.....	53

VIII.2.3. Les conditions optimales	62
VIII.3. Caractérisation des poudres consolidées.....	62
VIII.3.1. La microstructure.....	63
VIII.3.2. La microdureté.....	65
Conclusion et suggestions	67
Références bibliographique	69

ANNEXE

Table des tableaux.

Table des figures.

Introduction générale.

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 et 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: production des poudres, leur compactage et leur frittage. Le compactage consiste à agglomérer le mélange de poudres par application d'une forte pression, qui permet d'obtenir un comprimé plus ou moins poreux et présentant suffisamment de solidité pour être manipulé. Le frittage qui apporte les propriétés finales de la pièce, est un traitement thermique dans des conditions spécifiques à température inférieure à T_f .

Les poudres métalliques élaborées par broyage mécanique sont généralement oxydées, et contaminées par l'enceinte de broyage, souvent en acier ou en fonte. Les films d'oxyde entourant les particules de ces poudres, constituent une gêne, en générale, à la consolidation ultérieure auxquelles elles sont destinées, et au frittage, en particulier. Le frittage, étape ultime dans la conception d'une pièce par la métallurgie des poudres, reste, en effet, géré essentiellement par la diffusion intergranulaire, pour laquelle la couche d'oxyde constitue une barrière entraînant son ralentissement.

Le décapage de ces poudres, pour éliminer la couche d'oxyde sur les particules, s'avère donc nécessaire, en vue d'un bon compactage d'une part, et d'un bon frittage d'autre part, afin d'obtenir un produit fini aux qualités requises.

Aussi dans le présent travail, nous étudions le décapage d'une poudre de bronze élaborée par procédé mécanique, et très contaminée à l'état de réception. Comme paramètres d'études, nous nous sommes axés sur la concentration du bain décapant, sa température et le temps de décapage, et ce, dans les deux solutions d'acide Nitrique (HNO_3) et d'acide sulfurique (H_2SO_4) dilués dans de l'alcool éthylique ou éthanol.

Ce mémoire est structuré en deux grandes parties, A et B, qui sont à leurs tours divisées en différents paragraphes.

- ✓ La première partie, A, regroupe notre recherche bibliographique où sont reportés, d'une manière non exhaustive, les diverses informations sur la production des poudres, leur caractérisation, ainsi que leur consolidation (compactage + frittage). Nous y parlerons aussi des bronzes et du décapage.
- ✓ La deuxième partie, B, traite de l'étude expérimentale, où nous passons en revue les procédés expérimentaux utilisés, dans le cadre de ce travail, tant pour la caractérisation de la poudre étudiée, son décapage, sa consolidation, et la caractérisation des poudres consolidées. Suivrons alors les résultats et leurs éventuelles interprétations.

Le mémoire se termine par une conclusion générale et des suggestions ainsi qu'une liste des références bibliographiques utilisées.

Partie A

Revue bibliographique

I

Les méthodes d'élaboration des poudres métalliques

Les poudres utilisées pour le frittage doivent satisfaire certains critères concernant le diamètre des grains, leur forme, leur surface spécifique, leur composition... Ces caractéristiques conditionnent les propriétés d'emploi des mélanges à travers des propriétés mécaniques des grains et de leur comportement d'ensemble. La taille, la forme et la masse volumique des grains déterminent leur comportement au cours de l'écoulement, du remplissage et du réarrangement. La forme et la taille des grains dépendent à la fois de la nature chimique des matériaux utilisés et de la méthode d'obtention du milieu pulvérulent. L'élaboration des poudres fait appel à différents procédés mécaniques, physiques, chimiques ou électrolytiques. [1]

I. 1. Méthodes physiques.

a. Atomisation.

L'atomisation est la plus importante méthode physique répandue dans la pratique, elle consiste à transformer le métal à l'état liquide par fusion à haute température puis le solidifier très rapidement par un jet d'eau ou de gaz inerte sortant d'une buse annulaire sous haute pression. [2]

La poudre métallique est ainsi récoltée au fond de la chambre d'atomisation. La taille et la forme de la poudre ainsi que sa structure dépendent de la nature du fluide utilisé, des paramètres d'atomisation et du métal atomisé. [3]

Cette méthode est très employée pour l'aluminium, le cuivre et la plus part des métaux et alliages dont le point de fusion est en dessous de 1600 °C, à l'exception des métaux réfractaires dont la température de fusion est trop haute rendant ainsi cette technique inutile économiquement.

b. L'électrode tournante.

L'électrode tournante est un procédé de production des poudres métalliques qui consiste principalement à faire tourner une barre cylindrique de nuance connue à une vitesse de l'ordre de 200 tr/s, comme le montre la figure. A-1 ci-après. La barre est chauffée par un arc électrique, plasma ou par bombardements électroniques. Le métal fondu est projeté en l'air sous forme de fines gouttelettes par l'action de la force centrifuge. Des vitesses de

refroidissement de l'ordre de $10^3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, sont atteintes lorsque les particules de poudre sont refroidies dans l'espace. Après solidification, les particules de poudre sont collectées au fond d'une chambre dont l'atmosphère est contrôlée. Les poudres produites ont une forme sphérique avec une surface lisse. Elles ne présentent aucun défaut de surface ni porosité. [4].

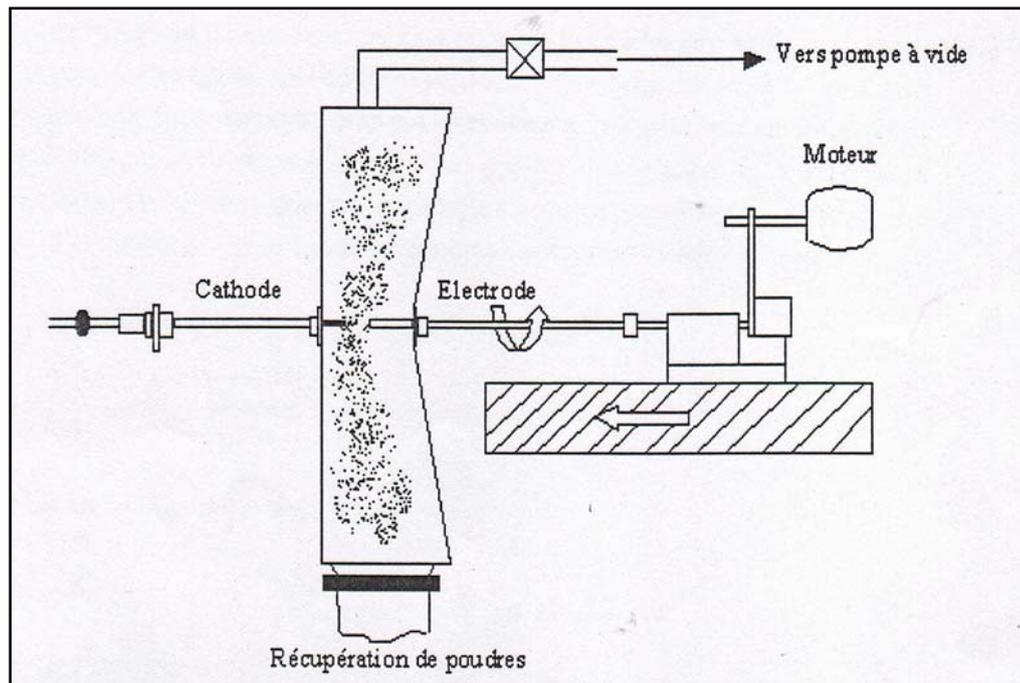


Figure. A.1: Le procédé de l'électrode tournante [2].

I. 2. Méthode mécanique (broyage).

Les procédés mécaniques regroupent toutes les techniques basées sur le broyage des métaux fragiles tels que le manganèse, le chrome et certains alliages de cuivre. Si les matériaux sont ductiles, un traitement préalable de fragilisation à l'hydrogène peut être appliqué pour les rendre fragiles. Des systèmes tels que : Fe-Si ; Fe-Cr ; Fe-Al peuvent être transformés en poudre en utilisant plusieurs types de broyeurs, comme les Broyeurs à boulets, à secousses, à marteaux, à cylindres, les tubes broyeurs, les broyeurs tourbillonnaires ainsi que divers désintégrateurs à choc. [9]

Les broyeurs à mâchoires, à marteaux et à cylindres sont très utilisés pour le broyage grossier, le broyage fin suit généralement le concassage préliminaire, car celui-ci donne rarement une poudre immédiatement utilisable. [9]

Parmi les techniques de broyage les plus importantes, on peut citer :

a) Poudres Marco-Mesh.

Cette poudre est obtenue par le broyage des copeaux d'usinage d'acier ou de fonte malléable. L'utilisation de broyeurs à marteaux permet d'obtenir des poudres d'acier à particules assez grossières dont la taille varie de 0.2 à 0.7 mm. Ces poudres peuvent servir à fabriquer des pièces de grandes dimensions.

b) Procédé Coldstream.

Ce procédé utilise le principe de broyage à jet sous haute pression. Les particules de poudre ou les fragments à broyer sont entraînés à une vitesse supersonique par un courant de gaz (air ou azote) dans la chambre de broyage où ils rencontrent une enclume en métal dur. La détente adiabatique du gaz abaisse fortement sa température dans la chambre, ce qui fragilise le produit projeté. Sous l'action du choc des particules très froides avec l'enclume, celles-ci se désintègrent mécaniquement en plusieurs fragments à cause de leur faible résilience. La poudre obtenue a une taille de grain de l'ordre de 10 μm et une forme irrégulière [7].

La figure suivante (figure. A.2) montre deux exemples de broyeurs.

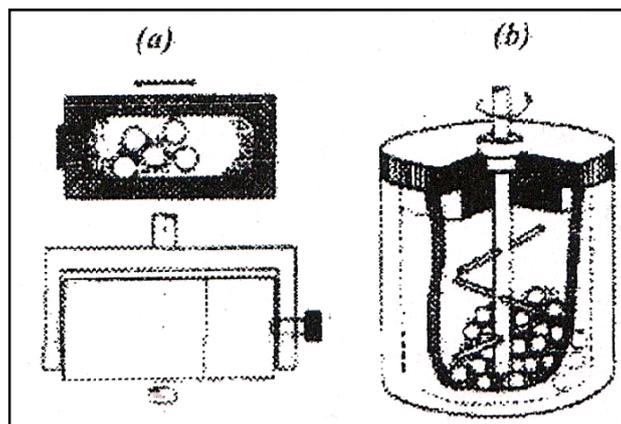


Figure. A.2 : Exemples de broyeurs [7].

- a) broyeur vibrant ($300 < V < 900$ tr/mn)
- b) broyeur à attrition ($100 < V < 300$ tr/mn)

I. 3. Méthodes chimiques.

a) Le procédé de Réduction des oxydes.

Le procédé consiste à réduire les oxydes métalliques (à l'état de minerais) en utilisant des agents réducteurs à une température inférieure à la température de fusion du métal. L'agent réducteur utilisé peut être le coke sous forme de poudre ou un gaz réducteur comme l'hydrogène ou le monoxyde de carbone. La poudre obtenue par cette méthode présente des pores dans les particules. [5]

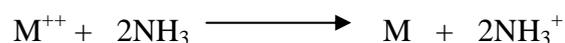
Le procédé **HOGANAS**, le plus important des procédés basés sur la réduction par le carbone, consiste à réduire un minerai de fer enrichi et purifié au préalable par du charbon dans un creuset chauffé vers 1200 °C, en présence de Ca CO₃. L'éponge de fer obtenue est ensuite broyée et purifiée par triage magnétique puis recuite pour donner une poudre de taille allant de 10 à 150 μm. Cette poudre se caractérise par une grande porosité à cause de l'échappement des gaz (CO), et par une forme irrégulière des particules à cause de la déformation par broyage ce qui les rend très compressibles.[6]

b) Précipitation.

La production de la poudre de métal par le procédé d'hydrométallurgie est basée sur la filtration des minerais, suivie par la précipitation du métal à partir de la solution filtrée. Cette méthode est connue depuis plus de 100 ans, mais elle n'a été commercialisée qu'après 1950. Ce procédé consiste en une précipitation à partir d'une solution aqueuse en utilisant l'hydrogène. Le concept est simple, les ions métalliques tels que le nickel, le cobalt...etc réagissent dans la solution avec l'hydrogène suivant les réactions suivantes :



Ou par une solution ammoniacale :



La pureté des poudres métalliques produites est de l'ordre de 98,8 %. Avec ce procédé on peut également obtenir des poudres alliées, si on fait co-précipiter différents métaux à partir d'un mélange de plusieurs solutions [7].

I. 4. Méthode électrolytique.

L'électrodéposition par électrolyse des métaux à partir des solutions aqueuses, permet la production d'une variété de poudres métalliques qui possèdent une pureté très élevée qui est de l'ordre de 99,99 %. Il existe deux procédés fondamentaux pour obtenir des poudres métalliques par électrodéposition [8]:

- La déposition directe, soit en poudre de faible adhérence, soit un dépôt spongieux qui est facile à broyer en particules fines. Par exemple, les poudres de cuivre, d'argent et de zinc sont produites par ce procédé.
- La déposition du métal sous forme de couche dense, lisse et fragile qui est ensuite broyée en poudre fine. Les poudres de fer et de manganèse sont produites de cette façon.

La qualité et la quantité du dépôt électrolytique obtenues dépendent des conditions d'électrolyse comme la composition chimique et la concentration de l'électrolyse, la température du bain, l'agitation de l'électrolyse et la densité de courant électrique appliquée. Des substances colloïdales, qui servent de germes pour une précipitation plus rapide des cristallites, sont fréquemment ajoutées au bain liquide. [9]

Les poudres électrolytiques se présentent souvent sous forme de grain à structure dendritique. Leur densité apparente est faible et leur coulabilité est médiocre. Elles s'agglomèrent facilement par imbrication de leurs rameaux dendritiques.

Le plus souvent ces poudres sont broyées, recuites à température moyenne puis tamisées pour donner la granulométrie désirée, et en même temps pour les rendre plus denses, plus plastiques et par conséquent plus compressibles si elles sont destinées au compactage. [3]

II

Techniques de caractérisation des poudres métalliques

Le comportement d'une poudre à la compression et au frittage ainsi que les propriétés mécaniques et structurales du produit fritté, dépendent des caractéristiques chimiques et physiques de cette poudre. Telle que la forme et la grosseur des particules, la répartition granulométrique, la densité apparente de la poudre tassée, le rapport de compression, l'aptitude à l'écoulement et finalement la dureté des grains. Donc il est nécessaire d'avoir des données quantitatives sur la poudre que l'on veut utiliser. Dans ce chapitre, nous citerons les principales techniques de caractérisation.

II. 1. Méthode d'échantillonnage 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[10], recommande l'utilisation d'un échantillonneur standard appelé (keystone sampler) qui doit être inséré, un nombre de fois, dans le fût contenant la poudre à 70% sur le rayon entre le centre et la périphérie. En agissant sur le poignet, 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 partagés grâce à un répartiteur d'échantillons standard en un nombre de petits échantillons uniformes. Le nombre de fûts échantillonnés dans un lot de poudre dépend du nombre total de fûts. Une fois les petits échantillons mélangés, on obtient un échantillon représentatif de la poudre, qui sera utilisé pour caractériser cette poudre.

II. 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 ou 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 [11]:

a) La technique de tamisage.

L'analyse par tamisage est une technique courante pour une analyse rapide de la taille des particules et la distribution de tailles dans la masse de poudre. L'échantillon est placé au-dessus d'une série de tamis dont la taille des ouvertures diminue de haut en bas. Une vibration mécanique ou sonore permet la séparation de la poudre en un certain nombre de fractions appelées refus. La taille est définie comme étant celle de l'ouverture du tamis qui retient ces particules, si les ouvertures des tamis superposés sont très proches les unes des autres.

b) 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 coïncidences et le phénomène d'agglomération. Le paramètre de mesure peut être la surface projetée, le diamètre équivalent, la longueur maximale...etc.

c) 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.

d) La technique de sédimentation.

C'est une méthode basée sur la loi de Stokes. Elle est particulièrement utilisée pour les poudres sphériques, à cause de leur forme et leur surface qui offrent une résistance moindre à la précipitation dans un liquide. Elle consiste à mesurer la vitesse de sédimentation des particules dans un liquide, en connaissant la hauteur parcourue et le temps nécessaire pour la sédimentation. La loi de Stokes stipule que si une masse de poudre est lâchée sur la surface d'un liquide, la vitesse de sédimentation des particules est donnée par la formule suivante [12] :

$$V_p = \frac{g(d - d_f)}{18\eta} x^2$$

Où : g est l'accélération de la pesanteur (9.8 m/s^2),
 d et d_f sont respectivement la densité des particules et celle du liquide,
 x et η sont respectivement le diamètre de la particule et la viscosité du liquide.

e) La technique dite <<air classification>>.

Sous l'effet d'un jet d'air, la poudre heurte un disque tournant à une vitesse de 12 tours/min, 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.

f) La technique de mesure par compteur Coulter.

Elle est basée sur la mesure de la variation de la résistance électrique lorsque des particules, en suspension dans un électrolyte, passent une par une à travers une petite ouverture joignant les 2 électrodes, au passage d'une particule à travers l'ouverture, la résistance augmente se traduisant par des pics de tension proportionnels au volume de la particule, la taille de particule est calculée comme la racine cubique du volume mesuré. [12]

g) La technique d'atténuation optique.

Cette technique utilise l'intensité d'un faisceau de lumière envoyé à travers un nuage de poudre. La différence entre les intensités avant et après l'expérience est proportionnelle à la taille des particules.

II. 3. Caractérisation de la forme et de la structure des particules.

Dans la caractérisation de la forme, la norme 3252 de l'International Standards Organisation (ISO) a dénombré et défini les formes de particules comme montrées dans la figure. A.3:

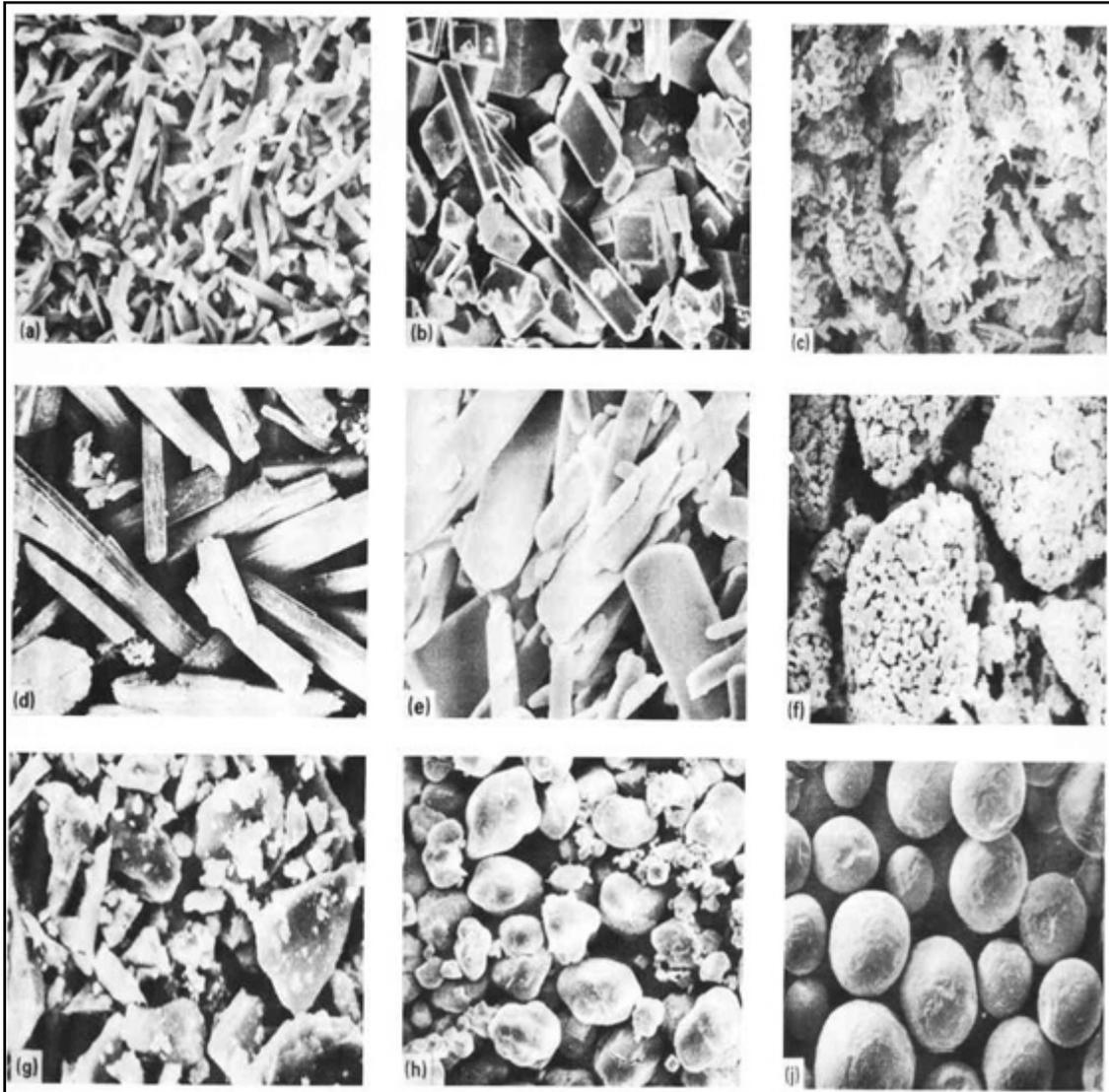


Figure. A.3: Formes communes de particules suivant ISO3252 [13].

- | | | |
|-----------------|---------------|-----------------|
| (a) aciculaire | (b) angulaire | (c) dendritique |
| (d) fibreuse | (e) flocon | (f) granulaire |
| (g) irrégulière | (h) nodulaire | (i) sphéroïdale |

Les particules sont soit monocristallines, soit polycristallines ou alors amorphes. Une autre caractéristique structurale qu'on trouve souvent dans certaines poudres métalliques est la porosité à l'intérieur des particules.

II. 4. Caractérisation de la compressibilité et la résistance à vert.

La compressibilité est généralement exprimée comme la densité à vert d'un échantillon de poudre comprimé sous une pression connue dans une matrice aux dimensions déterminées et sous des conditions déterminées par la norme B311 de l'ASTM et la norme 45 de la MPIF [14]. Le comprimé doit être suffisamment résistant pour pouvoir être éjecté de la matrice et d'être manipulé sans risque de cassure. La résistance à vert est déterminée par un test de flexion sur une éprouvette rectangulaire normalisée.

II. 5. Caractérisation de la coulabilité et la densité apparente.

La coulabilité ou l'aptitude à l'écoulement d'une poudre est exprimée par la durée en seconde que nécessite l'écoulement de 50 gr de poudre contenue dans un entonnoir de Hall montré sur la figure. A.4. Elle est exprimée en grammes par seconde. Pour mesurer la densité apparente, on place sous l'entonnoir de Hall un conteneur cylindrique d'un volume de 25 cm³. Une fois celui-ci rempli, on nivelle la poudre à même les bords du cylindre à l'aide d'une règle. La masse de la poudre sans le cylindre, divisée par le volume du cylindre (25 cm³) est égale à la densité apparente.

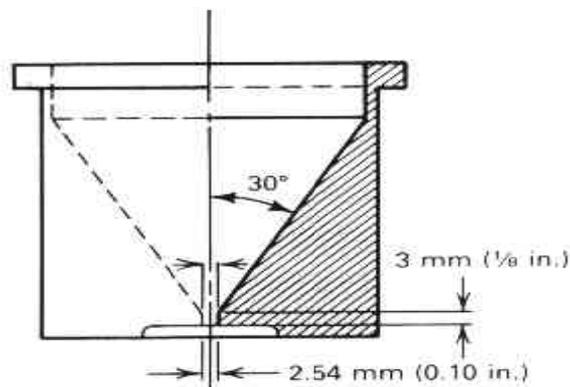


Figure. A.4 : Entonnoir de Hall [15].

II. 6. Caractérisation de la surface spécifique.

La surface spécifique d'une poudre, est le rapport de la surface totale des particules de poudre par unité de masse, elle augmente lorsque la taille des particules diminue, elle est mesurée en cm² par gramme.

Les principales méthodes utilisées pour mesurer la surface spécifique sont la perméamétrie et l'adsorption de gaz. La perméamétrie est basée sur la relation entre la résistance à l'écoulement dans un fluide d'une masse de poudre, et la surface spécifique de celle-ci. Cette méthode ne tient pas compte de la porosité [16]. Tandis que la seconde méthode, utilise un gaz (azote) qui est adsorbé par la poudre seulement en surface. Lorsqu'on mesure la quantité de gaz adsorbée, on en déduit la valeur de la surface spécifique qui inclut la surface interne des pores pouvant exister dans la poudre [17].

II. 7. Caractérisation de la composition chimique des poudres.

Les tests chimiques ont pour objectif la caractérisation chimique de la poudre : sa teneur en oxygène et le taux des impuretés.

La teneur en oxygène de la poudre est déterminée souvent par le test dit de pertes dans l'hydrogène. Ce teste consiste à chauffer un échantillon de poudre dans un courant d'hydrogène pendant un temps et à une température donnée. On mesure alors la quantité d'eau formée par la réaction de l'oxygène contenu dans la poudre et l'hydrogène ambiant. La perte de masse (de la poudre) qui résulte de cette réaction, donne une estimation de la teneur en oxygène dans la poudre.

Dans le cas de la présence de certains oxydes non réductibles dans les conditions opératoires, comme : SiO_2 , Al_2O_3 et CaO , la perte de masse serait inférieure à la valeur réelle. Des erreurs par excès peuvent en revanche, être commises dans le cas d'existence de composés volatils avec l'hydrogène tel que : le soufre, le carbone ou d'éléments métalliques volatils à la température de travail.

Pour la détermination des impuretés, on procède à la dissolution de la poudre dans l'acide. Pour l'acier on utilise l'acide chlorhydrique et pour le cuivre l'acide nitrique [18]. Les précipités insolubles constituant les impuretés sont recueillis, filtrés, séchés puis pesés. La pesée de ces précipités nous permet de déterminer leurs pourcentages dans le matériau en question. Les précipitations sont généralement des silicates, des alumines, des argiles et autres matériaux réfractaires qui ont pour effet d'accélérer l'usure des outils de compactage.

III

Le compactage

L'élaboration d'une pièce par métallurgie des poudres commence par la densification de la poudre métallique. Cette opération est réalisée sous haute pression, à froid ou à chaud, au sein d'un moule ou dans un milieu transmettant une pression isostatique. Elle apporte à la pièce sa tenue mécanique et détermine les caractéristiques techniques telles que l'élasticité ou la dureté. Le procédé de compression est choisi en fonction des caractéristiques à obtenir, de la taille et de la forme des pièces à réaliser. [19]

III. 1. Comportement des poudres métalliques pendant le compactage.

Le compactage des poudres dans une matrice rigide ou par pression isostatique a été décrit qualitativement par Seeling et Wulff [20], qui ont postulé trois étapes :

- Dans la première étape, les particules de la poudre subissent un réarrangement dans la colonne. A la fin de cette étape, les ponts inter particules sont partiellement éliminés.
- La deuxième étape comporte la déformation élastique et plastique des particules. La quantité de déformation plastique dépend de la ductilité du matériau en poudre. La déformation est plus étendue dans le tassement d'une poudre en métal malléable que dans celle d'un métal fragile. Dans le cas des poudres malléables, la déformation plastique conduit à un écrouissage des particules ce qui diminue la poursuite de la déformation sous la contrainte. Cela conduit éventuellement à la troisième étape qui n'est pas nécessairement souhaitable.
- La troisième étape s'annonce par la fragmentation des particules sous l'effet de l'écrouissage, ce qui conduit souvent à la fissuration des comprimés durant l'éjection, chose qu'il faut absolument éviter.

Fischmeister, Arzt et Olsson [21] ont examiné de nouveau la remise en ordre des étapes citées ci-dessus. Ils ont expérimenté principalement avec les poudres sphériques des métaux ductiles. L'étape d'écoulement plastique de densification pour les poudres sphériques peut être divisée en deux stades : d'abord la déformation dans la région entourant les contacts des particules puis le remplissage des cavités restantes par extrusion locale.

III. 2. Relation entre la densité et la pression appliquée.

Plusieurs approches théoriques ont été faites pour trouver la relation mathématique entre la pression appliquée et la densité à vert. Pour de basses pressions, M. Yu. Balshin [22] propose la relation suivante :

$$\ln P = A \cdot V + B$$

Où :

P : la pression appliquée.

V : le volume relatif de la poudre.

A et B : des constantes.

Une deuxième relation pour les hautes pressions supérieures à 150MPa, est proposée par R.W Heckel [23], elle s'exprime comme suit :

$$P = \frac{1}{K} \cdot \left[\ln\left(\frac{1}{1-d}\right) + B \right]$$

Où

d : la densité du comprimé.

P : la pression appliquée.

K et B : des constantes.

III. 3. Relation entre la résistance de l'aggloméré et la densité.

La résistance de l'aggloméré varie avec la densité selon la relation suivante [24] :

$$R = C \cdot R_0 \cdot F(d)$$

Où : C est une constante.

R_0 est la résistance du matériau dense.

F(d) est une fonction de la densité.

Dans la plupart des cas, nous avons :

$$R = C \cdot R_0 \cdot d^m \quad \text{avec } m > 1.$$

La surface et la qualité de contact des particules, déterminent la résistance de l'aggloméré. Un grand contact, une rugosité élevée, une taille fine et une forme irrégulière des particules donnent une grande résistance de l'aggloméré.

III. 4. Technique de compactage.

a) Le compactage axial.

Le compactage axial (figure.A.5) consiste à agglomérer un mélange de poudre dans une cavité cylindrique ou prismatique rigide par application d'une forte pression (1 à 8 k bars). La porosité du comprimé obtenu (10 à 30 %) dépend du métal et de la pression appliquée. La nécessité de démouler le comprimé limite les formes de la pièce (les trous latéraux et les faces obliques sont exclus). Les éléments de machines, tels que les engrenages ou les cames, exigeant traditionnellement beaucoup d'usinage sont les objets idéaux pour cette technique.

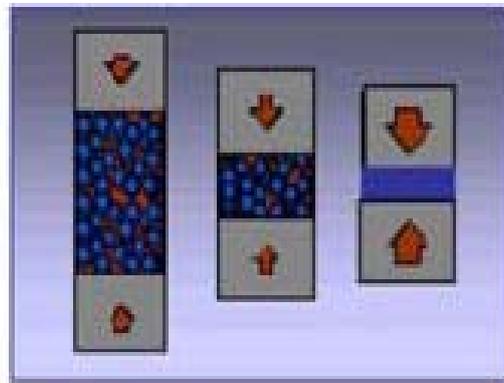


Figure. A.5: Compactage axial d'une poudre [19].

b) Le compactage isostatique à froid.

Le compactage isostatique (figure. A.6) est réalisé dans un container souple généralement en polyuréthane. Cette enveloppe remplie de poudre est immergée dans un fluide, habituellement de l'eau, qui est comprimé à haute pression. La poudre est ainsi compactée par une pression approximativement identique dans toutes les directions, ce qui conduit à une bonne homogénéité de la densité au sein du comprimé.

La membrane souple autorise l'ajout d'inserts et permet la fabrication de pièces aux formes variées telles que des turbines aux géométries complexes délicates, voire impossibles, à obtenir par d'autres procédés. [19]

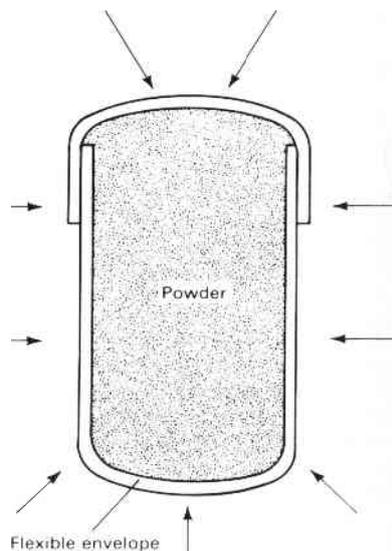


Figure. A.6: Dispositif de compression isostatique [25].

c) La compression isostatique à chaud (CIC).

Ce procédé de mise en œuvre met en jeu une source de chaleur et, contrairement aux procédés mentionnés ci-dessus, il ne nécessite pas d'étape de frittage. La mise en forme est réalisée dans une matrice déformable soumise à une haute pression (~ 1000 bars) et à une température élevée (~ 1000 °C). Dans ces conditions, les grains de la poudre sont soumis à une déformation plastique importante et se soudent entre eux en laissant un minimum de porosité dans la pièce.

La CIC permet un frittage à plus basse température limitant ainsi le grossissement de grains. La principale difficulté du procédé réside dans la fabrication de l'enveloppe. Il faut, en effet, choisir un matériau supportant la haute température et suffisamment déformable pour ne pas entraver la densification. Pour des températures comprises entre 900 et 1200 °C on peut utiliser un acier doux. Après densification, la matrice doit être retirée par des méthodes chimiques ou mécaniques.

La Compression Isostatique à Chaud permet de fabriquer des pièces complètement denses, pouvant comporter des géométries complexes, impossibles à réaliser par usinage. Cette technique permet également de réaliser des multi matériaux par juxtaposition de poudres de caractéristiques différentes (par exemple acier et alliage base nickel ou cobalt). [19]

d) Compactage de poudre par impact.

Le compactage de poudre par impact ou compactage dynamique ressemble de près à la compression axiale. Les deux procédés se distinguent par la façon dont l'énergie est appliquée. En compactage conventionnel, l'effort est appliqué lentement alors qu'en compression dynamique le compactage de la poudre résulte de l'impact d'une masse en mouvement animée d'une très haute vitesse (10 m.s^{-1}). Le temps d'application de la charge est très bref et inférieur à 0.01 seconde. Le principal intérêt de ce procédé est qu'il permet d'obtenir des comprimés d'une densité supérieure à celle obtenue avec des techniques traditionnelles. Les produits sont moins fragiles et supportent mieux les manipulations. On constate également moins de déformations géométriques lors de l'opération de frittage du fait de la porosité résiduelle réduite.

La solidité du comprimé, due à sa haute densité, permet des usinages avant frittage avec de bonnes performances en termes de vitesse de coupe et de tenue des outils. Cela permet de réduire l'étape d'usinage et également d'usiner des pièces réputées difficiles en raison de la dureté du matériau après frittage. [19]

e) Compactage par injection (MIM : Injection Métal Molding).

Le MIM associe les technologies de la métallurgie des poudres et de l'injection plastique et permet la réalisation de pièces métalliques de forme complexe en utilisant les presses à injecter de la plasturgie. La matière première utilisée ou feedstock (figure. A.7.(b)) se présente sous forme de granulés composés d'une poudre métallique fine et d'un liant organique. Les pièces obtenues après injection sont donc composées de métal et de polymère et doivent subir une opération de déliantage avant le frittage. Cette opération consiste à éliminer le liant organique par voie thermique et/ou chimique selon sa nature. Après cette phase, les pièces ont perdu une grande partie de leur tenue mécanique et doivent être manipulées avec précaution jusqu'à l'étape de frittage.

Le principe du compactage par injection est montré sur la figure. A.7.(a).

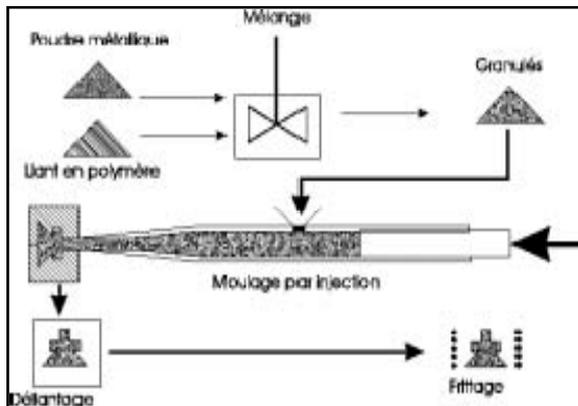


Figure. A.7.(a):Schéma de principe du MIM [19]

Figure. A.7.(b): Feedstock [19]

La densité des pièces MIM varie entre **96 et 99,5 %**. A titre de comparaison, les pièces obtenues par compression-frittage ont des densités voisines de 80 à 90 % selon la nature des poudres, et en compression isostatique à chaud (procédé HIP), on atteint une densité proche de 100 % quel que soit le matériau. Les caractéristiques mécaniques en traction, élongation et dureté sont supérieures à celles obtenues en compression-frittage et équivalentes aux résultats obtenus par forgeage. Le procédé MIM permet d'obtenir des tolérances dimensionnelles de $\pm 0.3 \%$ avec un bon état de surface. [19]

IV

Le frittage

Le frittage est une opération indispensable pour conférer à la pièce la structure métallurgique et les propriétés recherchées. Il est réalisé dans un four, en atmosphère réductrice ou sous vide, à une température sensiblement inférieure au point de fusion du matériau, mais suffisante pour que les grains se soudent les uns aux autres. Il peut mettre en jeu une phase liquide composée le plus souvent d'un alliage à bas point de fusion contenant du cuivre et incorporé à la poudre avant sa mise en œuvre. Il conduit à un accroissement de la cohésion et à une nouvelle densification.

Cette densification est accompagnée par des déformations volumiques, appelées retraits, dont l'amplitude dépend de la composition de la poudre et de la densité locale de la pièce avant frittage. Une hétérogénéité en densité peut également produire des torsions de la pièce en fin de frittage, nommées voilages. [19]

IV. 1. Energies motrices du frittage.

Le développement des liaisons entre les grains d'une poudre peut apparaître grâce aux énergies motrices suivantes [26] :

- 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.

IV. 2. Les forces motrices lors du frittage.

De façon générale, les forces motrices du frittage sont constituées par l'énergie de surface des particules de poudre. Ces forces exercent des contraintes sur le matériau, ce qui a pour effet d'entraîner des phénomènes d'écoulement de masse par diffusion atomique et donc de réduction de la surface libre et de fermeture des pores. Avant le frittage, une masse de poudre est considérée comme étant instable, à cause de sa grande énergie qui est liée à la surface libre et donc à la porosité. Au fur et à mesure que le frittage progresse, la surface libre se réduit, les pores s'éliminent et l'énergie de surface diminue. Lorsque la porosité a complètement disparu, l'énergie du système tend vers zéro, et le matériau fritté est décrit comme étant dans un état énergétique stable similaire à celui d'un matériau solide conventionnel. Toute la technologie du frittage réside dans la manière avec laquelle une poudre libre, doit être ramenée vers une densité proche de la densité théorique, sans altérer les avantages que procure la métallurgie des poudres par rapport à la métallurgie conventionnelle.

Le travail « dW » fourni pour créer une surface, est proportionnel au nombre d'atomes transférés à la surface et la nouvelle surface « dS » créée, c'est-à-dire [27] :

$$dW = \gamma \cdot dS$$

Où : γ est la tension de surface (en $J \cdot m^{-2}$)

IV. 3. Les mécanismes de transport de matière.

Alors que les forces motrices du frittage provoquent un écoulement de masse lors du frittage, 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 (figure. A.8) [28]:

✓ 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 militante. La matière peut également passer par la couche superficielle du matériau, on parle alors de diffusion superficielle (chemin3). 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 [29]. 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) [30];

✓ 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).

- (1) Processus d'évaporation-condensation ou de diffusion gazeuse
- (2) Diffusion en volume
- (3) Diffusion superficielle
- (4) Déformations plastiques du matériau
- (5) Diffusion aux joints de grains
- (6) Diffusion de type Nabarro-Herring

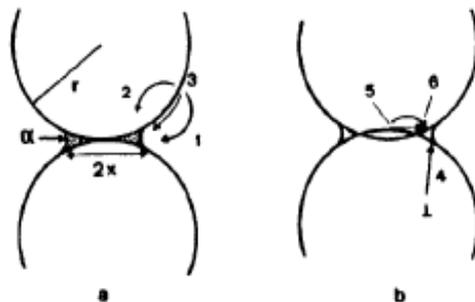


Figure. A.8: Gradients de potentiel chimique et chemin de diffusion entre la surface des grains et le pont de raccordement au cours du frittage de deux sphères [31].

Un exemple pratique de formation d'un pont inter-particule au premier stade de frittage, est montré dans la figure.A.9.

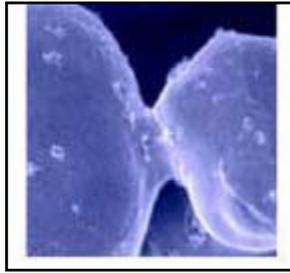


Figure. A.9: Formation du pont inter particule en frittage à haute température [19].

IV. 4. Les différents stades du frittage.

Le procédé d'élaboration d'une pièce mécanique en poudre, commence par une mise en forme à froid. Le comprimé obtenu peut contenir de 40% à 60% de porosité. Cette porosité s'exprime par :

$$P = V_p/V$$

Où : (V_p) : volume des pores
 (V) : volume total de l'échantillon

La densité relative, ou taux de densification, est exprimée par

$$\rho = V_{th}/V$$

Où : (V_{th}) : volume théorique de l'échantillon

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. A.10.

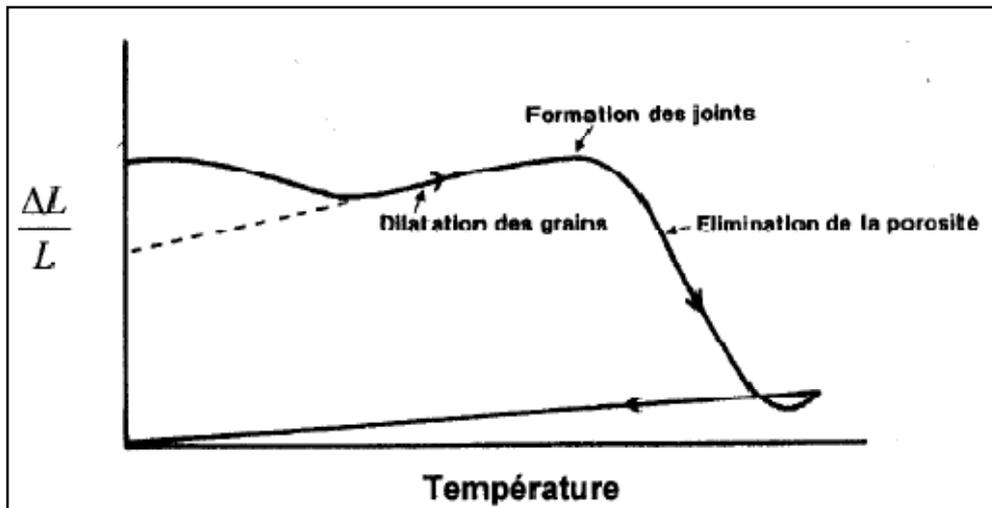


Figure. A.10: Courbe dilatométrique d'un comprimé de poudre au cours du cycle de frittage [31]

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 trois stades: le stade initial, le stade intermédiaire et le stade final.

Durant le stade initial, les ponts se forment entre les particules. Cette création de ponts est accompagnée d'une baisse importante de l'énergie de surface, ainsi que des surfaces libres associées à cette énergie. La structure des pores est, à ce moment, ouverte et complètement interconnectée.

Le stade intermédiaire s'annonce par une consolidation et une croissance des grains, qui entraînent une importante croissance du diamètre des ponts. Il est à noter que pratiquement toute la densification de l'agrégat se produit durant ce stade. La structure des pores est, aussi, à ce moment beaucoup plus régulière et homogène. Les pores eux-mêmes sont interconnectés et possèdent une structure "cylindrique".

Finalement, au moment où des pores fermés apparaissent en nombre important, s'amorce alors le stade final du frittage. La porosité est à ce moment entre 10% et 5% et les pores, auparavant de formes cylindriques, s'effondrent pour former des pores sphériques isolés [32]. La cinétique de densification à ce moment peut être considérée comme étant négligeable, car les derniers pores s'éliminent doucement avec le temps à cause de l'énergie motrice restante très faible.

La figure ci-dessous (figure A.11) exprime ces différents stades.

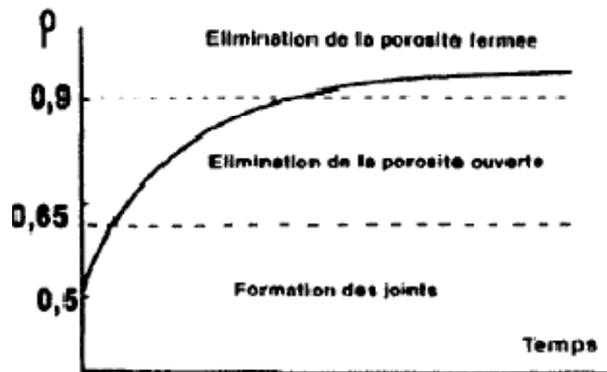


Figure. A.11: Courbe de retrait isotherme d'un barreau céramique en poudre [31].

V

Les bronzes

V. 1. Présentation.

Le bronze est un alliage de cuivre avec addition d'étain, bien que cette dénomination soit 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 %. La figure. A.12 représente une partie du diagramme d'équilibre Cu-Sn relative aux bronzes binaires. [33]

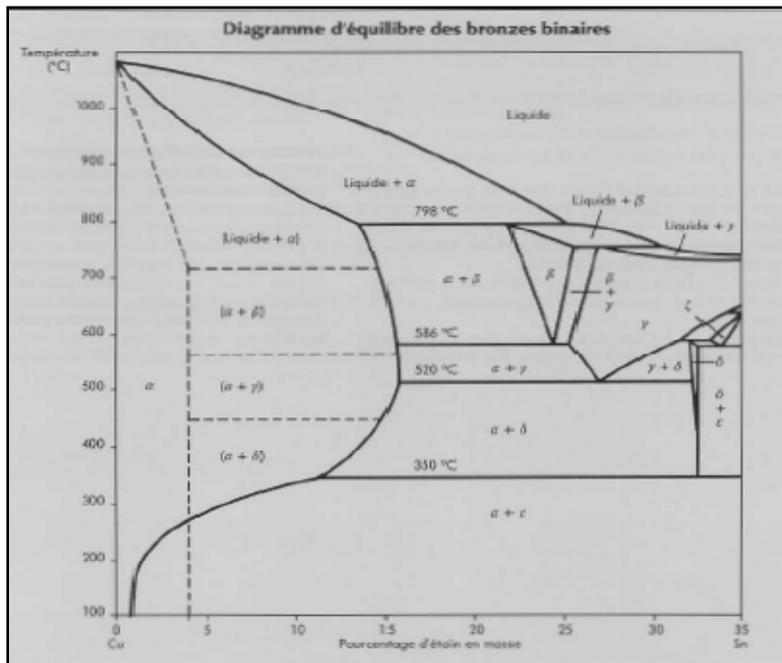


Figure. A.12: Diagramme d'équilibre Cu-Sn relatif aux bronzes binaires. [33]

Ce diagramme fait apparaître notamment une décomposition eutectoïde de la phase (δ) en-dessous de 350 °C ainsi qu'un rétrécissement du domaine de la phase (α) en-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 (états hors équilibre).

A l'état brut de fonderie, les bronzes ne sont donc constitués de phases (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 figures. A.13 et A.14 illustrent respectivement deux types de structures de bronzes à l'état brut de coulée et après traitement d'homogénéisation.

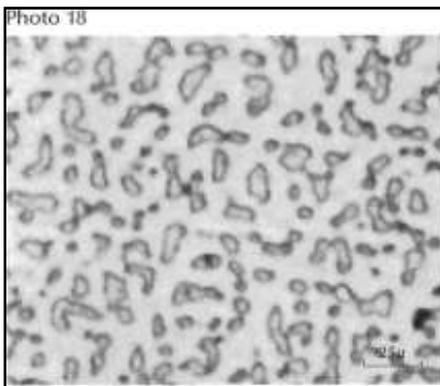


Figure. A.13: CuSn₆P. Brut de coulée continue. Structure dendritique composée de (α); et de l'eutectoïde ($\alpha + \delta$). [33]

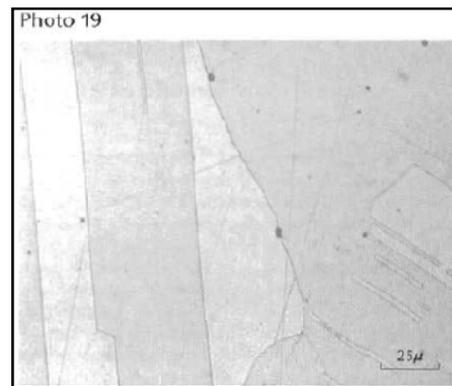


Figure. A.14: CuSn₆P. Structure monphasée α après traitement d'homogénéisation. [33]

V. 2. Les différents types de bronzes.

a) 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 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 CuSn₃Zn₉ et le CuSn₅Zn₄, connues sous le nom de bronzes chrysocale. [34]

b) 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 $\text{CuSn}_{10}\text{Pb}_{10}$ et le $\text{CuSn}_5\text{Pb}_{20}$ qui peuvent, chacune, contenir jusqu'à 2 % de zinc et de nickel.

Ces alliages sont caractérisés par d'excellentes propriétés antifriction et sont utilisés pour la fabrication de coussinets. A noter qu'il existe des alliages binaires cuproplomb qui possèdent des propriétés de frottement analogues. [34]

c) 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 $\text{CuSn}_5\text{Pb}_5\text{Zn}_5$ et le $\text{CuSn}_7\text{Pb}_6\text{Zn}_4$ particulièrement adaptés à la production de pièces étanches. [33]

V. 3. Propriétés physiques des bronzes.

Les bronzes sont de couleur rosée lorsque la teneur en étain n'excède pas 5%, ils prennent une teinte or de plus en plus foncée jusqu'à 15% d'étain, teinte qui pâlit lorsque le taux d'étain croît au-delà de 15%. Le tableau. A.1 résume les propriétés physiques des principaux bronzes. [34]

	CuSn ₁₂	CuSn ₅ Pb ₂₀	CuSn ₁₀ Pb ₁₀	CuSn ₅ Pb ₅ Zn ₅	CuSn ₇ Pb ₆ Zn ₄
Température du liquidus (°C)	1 000	930	940	1 010	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 massique 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. A.1: Propriétés physiques des bronzes de fonderie. [33]

V. 4. Caractéristiques mécaniques des bronzes.

a) 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 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 d'une haute qualité et de caractéristiques suivies. [34]

Les caractéristiques mécaniques des principaux bronzes moulés sont dans le tableau suivant (tableau. A.2):

	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. A.2: Caractéristiques mécaniques des bronzes de fonderie. [34]

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.

b) Constantes d'élasticité.

Le module de Young E (élasticité de traction} et le module de torsion G (élasticité de cisaillement) sont donnés pour les bronzes de fonderie obtenus en moule de sable (Y20), dans le tableau suivant (tableau. A.3):

	Module d'Young (MPa)	Module de torsion (MPa)
CuSn12P	1 05 000	39 000
CuSn5Pb20	75 000	28 000
CuSn10Pb10	75 000	28 000
CuSn5Pb5Zn5	100 000	37 000
CuSn7Pb6Zn4	100 000	37 000

Tableau. A.3: Constantes d'élasticité des bronzes de fonderie. [34]

VI

Le décapage

VI. 1. Décapage des métaux.

Le décapage est probablement l'une des opérations de traitements de surface Parmi les plus connues. Toutefois, le terme décapage n'a pas la même signification pour tous les professionnels. Si la fonction principale de cette opération routinière concerne l'élimination d'une couche d'oxydes superficiels, d'autres formes sont à prendre en compte. Il s'agit de l'élimination de revêtements anciens, qu'ils soient organiques (décapage des peintures) ou métalliques (démétallisation sélective). Le décapage regroupe des opérations de vocations distinctes dont le dénominateur commun reste la mise à nu du métal sans altération du métal de base. Les domaines d'application de cette opération sont très vastes et concernent tant les procédés de fabrication que la mise en œuvre des métaux. La diversité quasi infinie des matériaux métalliques et de leurs oxydes, ainsi que la multiplicité des procédés mécaniques ou chimiques pouvant être mis en œuvre, montre qu'il n'existe pas un décapage mais des décapages qui possèdent chacun leurs spécificités. Il est donc impossible de traiter le décapage, au sens général du terme, dans son intégralité. [35]

VI. 2. Le décapage des bronzes.

L'opération de décapage est une opération particulièrement importante car l'oxyde stannique formé lors des recuits oxydants est abrasif et susceptible d'user les outils de découpe.

Le décapage est généralement effectué, comme pour le cuivre, à l'aide d'acide sulfurique dilué. Les oxydes d'étain, difficilement solubles dans l'acide, sont en partie éliminés sous forme de boues. Les oxydes résiduels peuvent être complètement éliminés si nécessaire par un décapage complémentaire dans un bain acide oxydant (par exemple $H_2SO_4 + H_2O_2$ ou un bain sulfochromique) qui permet en outre d'éliminer le cuivre pulvérulent.

Un test d'usure, appelé "scroll test", initialement mis au point pour le cupro-béryllium, a été adapté aux bronzes pour évaluer la qualité du décapage : il consiste à faire frotter sur la surface traitée par décapage, avec une pression constante, une bille de dureté donnée; l'examen au microscope de la surface de la bille révèle ou non l'existence d'une facette traduisant les propriétés abrasives de la surface. [34]

VI. 3. Surface industrielle.

Lors de son élaboration et/ou de sa mise en œuvre, un matériau métallique va subir diverses transformations mécaniques ou thermiques au cours desquelles sa surface va évoluer tant d'un point de vue physico-chimique que micro géométrique. Une surface industrielle est donc de nature complexe et sera constituée de plusieurs strates superposées résultant d'interactions entre le métal et son environnement, comme l'illustre la figure. A.15. D'une manière générale, en partant du volume du métal vers l'extrême surface, plusieurs zones peuvent être distinguées :

- ✓ **une zone perturbée** par divers phénomènes physiques (écrouissage, laminage...) ou chimiques (oxydation interne, décarburation...);
- ✓ **une zone transformée**, constituée par un mélange d'oxydes divers, qui constitue la calamine ;
- ✓ **une zone contaminée** caractérisée par la présence de couches physisorbées et chimisorbées de molécules organiques ou d'autres composés issus de l'atmosphère ambiante.

L'épaisseur de ces différentes couches est difficile à préciser car elle dépend, bien entendu, de la nature du métal mais également des modifications subies. Notons simplement que la profondeur de la zone perturbée (c'est-à-dire les deux couches internes) peut atteindre quelques centaines de micromètres alors que la couche externe de pollution n'est estimée qu'à quelques nanomètres.

La contamination organique pourra être éliminée par un dégraissage décrit par ailleurs. La contamination minérale regroupe généralement des oxydes ou des couches superficielles réductrices composées de carbures et/ou nitrures. Les oxydes sont généralement éliminés par un décapage chimique « classique ». La couche de durcissement structural réductrice devra être, quant à elle, préalablement oxydée avant décapage. Si on convient généralement de désigner par calamines les couches superficielles d'oxydation, ce terme regroupe en réalité des produits d'oxydation très différents, tant au point de vue de la composition que des caractéristiques structurales.

Il est évident que la nature chimique et l'histoire métallurgique du métal et par conséquent ses propriétés superficielles sont des paramètres importants qui gouvernent l'aptitude au décapage du matériau.

Connaître les caractéristiques des calamines formées ainsi que l'impact des conditions d'élaboration sur leurs propriétés permettra de maîtriser l'opération de décapage. Cet aspect sera traité en prenant l'exemple de l'acier qui reste le plus polyvalent des matériaux structurels. [35]

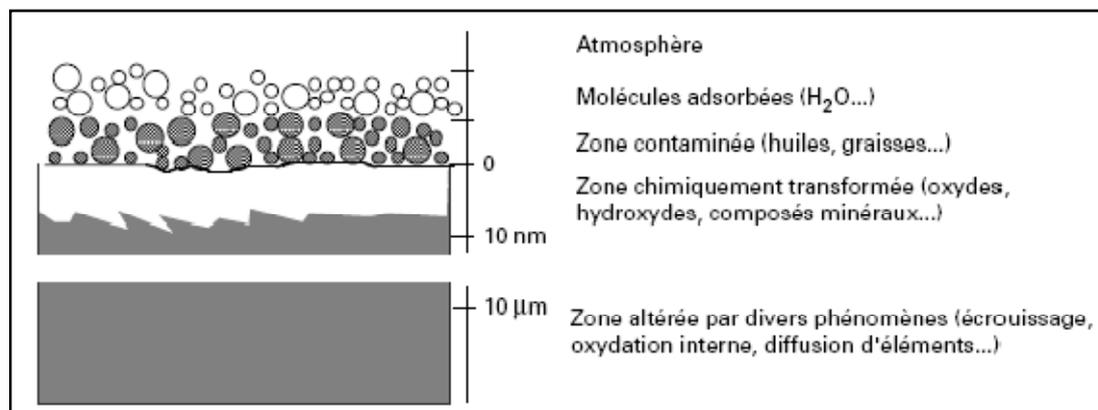


Figure. A.15: Représentation schématique d'une surface métallique industrielle [35].

VI. 4. Les principales techniques de décapage.

VI. 4.1. Décapage mécanique.

La littérature technique regroupe souvent sous l'expression décapage mécanique différents traitements mécaniques de vocations très différentes qui possèdent l'utilisation d'abrasif comme point commun. Ces opérations consistent à éliminer, entre autres, les oxydes :

- ✓ par **frottements répétés** des pièces en contact de fragments métalliques ou d'abrasifs pulvérulents, maintenus dans (ou sur) un système approprié et animé généralement d'un mouvement de rotation ;
- ✓ par **arrachement**, grâce aux multiples impacts de petites particules abrasives, projetées avec une énergie cinétique suffisante.

Le traitement par frottements concerne deux disciplines de traitements mécaniques des surfaces :

- ✓ la première, est le travail effectué sur des pièces unitaires au moyen d'outils à main (limes ou grattons) ou de machines simples (toret à buffle ou à meule) ; l'abrasif est alors appliqué sur un support solide ;

✓ la seconde, est le décapage mécanique par roulage, plus connu sous les termes de tonnelage ou de barillage, qui met à profit le frottement des pièces brassées à sec ou additionnées d'une charge abrasive ; l'abrasif est ici entraîné dans un écoulement de fluide. Ces usinages par frottement regroupent une gamme très large d'opérations dans lesquelles l'élimination des oxydes n'est pas la fonction principale. Ces opérations visent soit à supprimer les excès de métal laissés à la surface lors de l'élaboration des pièces (ébavurage ou ébarbage), soit à modifier son état de surface afin de satisfaire des besoins esthétiques en vue d'obtenir une surface exempte de traces d'outils résultant d'usinages précédents (polissage ou brillantage). [36]

VI. 4.2. Décapage chimique.

Le décapage chimique consiste à éliminer par voie chimique des couches d'oxydes formées lors de traitements thermiques et/ou mécaniques antérieurs (décalaminage), ou l'activation de l'interface dans le cadre d'une séquence située entre le dégraissage et le traitement de surface proprement dit.

D'une manière générale, les oxydes métalliques présentent un caractère basique ou amphotère pour certains (cas de l'alumine par exemple). C'est la raison pour laquelle les solutions de décapage sont essentiellement acides et plus particulièrement composées d'acides minéraux, peu onéreux et faciles à retraiter.

Le décapage chimique procède par la dissolution acide/base de l'oxyde superficiel puis par la corrosion généralisée du métal sous-jacent. Toutefois, lorsque le matériau a subi antérieurement un traitement thermique oxydant, l'élimination du film superficiel résulte d'une suite d'étapes élémentaires fondées sur le développement d'un couplage redox entre le métal de base (anode) et les oxydes non stœchiométriques (cathode). Un tel mécanisme peut être évoqué dans le cas du décapage des aciers doux, mettant en jeu le couplage calamines/acier ou dans celui du cuivre qui résulte d'un couplage redox entre l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et le cuivre. [37]

VII. 4.3. Décapage électrolytique.

Ce type de décapage est généralement pratiqué sur des aciers inoxydables. Le principe est simple et consiste à imposer au produit à décaper une polarisation anodique et/ou cathodique. Les objectifs visés sont multiples :

- ✓ accélération de la pénétration du proton dans la couche d'oxydes (sous l'effet du champ électrique) ;
- ✓ réduction des oxydes « supérieurs » (calamines) en protoxyde de fer ;
- ✓ action des dégagements gazeux (oxygène + hydrogène) à l'interface métallique, résultant de l'alternance des polarisations anodique et cathodique, et favorisant la desquamation de la couche de calamine ;
- ✓ meilleur contrôle des conditions de décapage ;
- ✓ gain de productivité.

L'électrolyte utilisé, pour les aciers austénitiques, est généralement à base de sulfate et peut être acide ou neutre. Le décapage se fait à chaud afin d'éviter la cristallisation des sulfates métalliques. Les aciers ferritiques peuvent être décapés en milieu nitrique dilué, tout en conservant une très bonne brillance.

Ce procédé présente un certain nombre d'inconvénients, essentiellement technologiques, liés au fait de l'utilisation d'un électrolyte, fortement concentré, en circuit fermé. Les contraintes environnementales tendent à pénaliser ce procédé en raison de la formation des sous-produits du décapage (nickel et chrome généralement hexa valent). [37]

VI. 4.4. Décapage par faisceau de forte énergie.

Effectué par un faisceau de photons (décapage laser) ou d'ions énergétiques, qui balaie la surface à décaper, ce traitement est intéressant pour obtenir une très grande qualité de nettoyage, contrôlable avec une grande précision (au niveau de la couche atomique pour le faisceau d'ions). Mais dans ce dernier cas, il nécessite l'utilisation des techniques du vide, ce qui grève son coût et limite son emploi à des pièces de dimensions réduites et de forte valeur ajoutée. [38]

Partie B

Partie expérimentale

VII

Descriptions des expériences

Dans le cadre de cette étude, nous nous proposons d'étudier le décapage chimique d'une poudre de bronze dans deux solutions chimiques différentes, et ce, en fonction de la concentration C des solutions utilisées, du temps t de décapage ainsi que de la température T de décapage. Nous avons, par ailleurs, tenté une consolidation de la poudre décapée dans des conditions qui ont donné les meilleurs résultats.

La poudre de bronze en question est celle élaborée par CHAUCHE Affif [39] dans le cadre de son magistère. L'élaboration s'est faite par broyage mécanique dans une enceinte en fonte, par le biais d'un broyeur à boulets. La poudre obtenue, de couleur complètement noire, est très contaminée, d'une part par l'enceinte elle-même, et d'autre part par l'oxydation qui a pu avoir lieu au cours du broyage.

Cette poudre étant destinée à être compactée et ensuite frittée, le sera certainement très mal, vu que la couche d'oxyde entourant chaque grain va gêner la consolidation en générale, et le frittage en particulier, car constituant une barrière à la diffusion.

Aussi aurons nous à étudier le moyen de débarrasser cette poudre de son oxyde, et ce par le biais du décapage chimique, en essayant d'optimiser au mieux les paramètres d'études envisagés, afin d'assurer une bonne consolidation.

VII. 1. La composition de la poudre étudiée.

La caractérisation chimique de la poudre de bronze, réalisée par fluorescence X, par les soins de Ourahmoune [40], présente les compositions regroupées dans le tableau. B.1.

Eléments	Cu	Sn	Zn	Pb	Fe	Al	Mg	Si	P
Teneurs%	74,870	2,870	8,350	6,880	4,140	0,790	0,490	0,137	0,061
Eléments	K	Ca	Ti	Mn	Ni	Sb	S	Cl	C
Teneurs%	0,020	0,257	0,031	0,090	0,264	0,285	0,194	0,217	0,009

Tableau B.1 : Les résultats de la caractérisation chimique, par fluorescence X, des éléments de la poudre de bronze étudiée.

Au vu de cette composition, on constate que l'alliage contient environ 3% d'étain et 7% de plomb, l'alliage étudié est donc un bronze industriel que l'on peut décaper par plusieurs types de solutions. Pour notre part, notre choix s'est arrêté sur l'acide nitrique (HNO_3), et l'acide sulfurique (H_2SO_4), dilués dans de l'alcool éthylique (ou éthanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$).

La composition chimique de la poudre étudiée nous renseigne, par ailleurs, sur les différents oxydes qui forment éventuellement la couche oxydée, ainsi que la température requise à la réalisation du frittage, qui doit être à moins de 30% de la température de fusion.

VII. 2. Caractérisation de la poudre de bronze étudiée.

Bien que les caractérisations des poudres soient bien nombreuses, nous nous sommes limités à la caractérisation par tamisage, vu que c'est le décapage qui reste notre principal objectif dans le cadre de ce travail.

VIII. 2.1. Le tamisage.

Nous faisons passer 700 gr de la poudre suscitée dans une série de tamis qui sont disposés dans l'ordre croissant (de 38 jusqu'à 425 μm d'ouverture) de bas en haut. La poudre est versée dans le tamis supérieur (de 425 μm d'ouverture), puis l'ensemble des tamis (7 tamis) sont placés dans une machine vibrante pendant un temps de 15 min. ce temps normalisé permet de séparer les différentes gammes de taille de poudre. A l'issue de cette opération, on procède à la pesée du refus retenu par chaque tamis à l'aide d'une balance électronique (KERN 770) de haute précision (figure. B.1). Les résultats de pesée sont utilisés pour calculer la taille moyenne des grains de la poudre et établir la courbe de distribution de la taille des grains à travers la masse considérée.

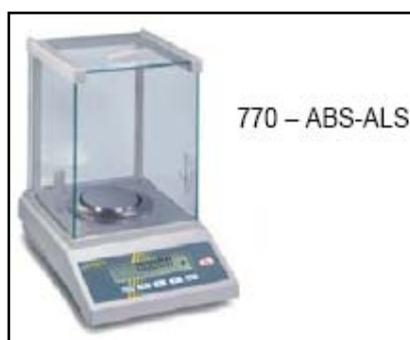


Figure. B.1 : La balance électronique utilisée pour les pesées effectuées.

VII. 2.2. Matériels utilisés lors du tamisage.

➤ Description des tamis.

Un tamis est un récipient de forme cylindrique, contenant dans son fond un filtre à mailles carrées (ouvertures). 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 restent dans le tamis. L'ensemble des particules qui sont retenues par le tamis, est appelé refus. La figure. B.2 montre schématiquement une série de tamis (a) semblables à ceux utilisés dans cette caractérisation, ainsi que leur disposition (b) en prévision d'un tamisage.



(a)

(b)

Figure B.2 : Une série de tamis (a) en vrac, (b) dans une tamiseuse.

➤ Description de la tamiseuse.

C'est un appareil assurant l'agitation du groupe de tamis placés en série dans l'ordre croissant (de 38 jusqu'à 425 μm d'ouverture) de bas en haut. La série de tamis ainsi que l'assiette qui sert à retenir les particules fines et le couvercle refermant le dernier tamis, sont coincés entre les anneaux, supérieur et inférieur, de la tamiseuse. L'ensemble ainsi tenu par un système de fixation, reçoit des vibrations de hautes fréquences délivrées par un moteur électrique. Cela conduit à un mouvement aléatoire des particules et par la suite à leur séparation. Cette opération dure en moyenne 15 minutes.

VII. 3. Le décapage.

La dimension moyenne des grains de la poudre étant déterminée, les différents refus à nouveau dûment mélangés, on en prélève différents échantillons de 5 gr, destinés au décapage selon les différentes conditions adoptées.

Le décapage des surfaces des particules de poudres a été réalisé en utilisant deux solutions décapantes différentes. La première est composée d'acide sulfurique (H_2SO_4) dilué dans de l'alcool éthylique (à 2, 4, et 5%) et la deuxième composée d'acide nitrique (HNO_3) dilué dans de l'alcool éthylique (à 2, 4, et 5%). On met la poudre de bronze dans les solutions sus citées, on laisse réagir pendant des temps différents (2, 4, 8, 16, 32 s), puis on filtre la poudre et on la rince avec de l'alcool éthylique pour éviter la poursuite inutile de la réaction. On place la poudre dans une étuveuse pendant environ 5 minutes pour éliminer l'humidité. Enfin la pesée est réalisée, et ce après chaque temps, pour évaluer la perte de masse suite au décapage

VII. 3.1. Préparation de la solution du décapage.

Verser le liquide à prélever (H_2SO_4 , HNO_3 ou l'alcool éthylique) dans un bécher	
Mettre (en tournant) la pipette sur la poire à pipeter (elle ne doit s'enfoncer que de 2 cm)	
Appuyer sur la poire et presser la soupape puis la relâcher	

<p>Plonger la pipette dans le liquide et presser la soupape pour aspirer le liquide dans la pipette, au-dessus du trait de jauge supérieur</p>	
<p>Sortir la pipette du liquide et appuyer son extrémité sur le bord du bécher. Presser la soupape pour amener le niveau sur le trait de jauge.</p>	
<p>Presser la soupape pour vider la pipette dans le récipient choisi en appuyant l'extrémité de la pipette sur la paroi</p>	

VII. 3.2. Le matériel utilisé lors du décapage.

➤ Pipette graduée.

La pipette graduée (figure. B.3) utilisée, est un tube en verre, de 2ml de contenance. Elle sert à prélever des volumes déterminés de liquide. La partie inférieure est effilée et munie d'un orifice dont le diamètre est fonction du volume de la pipette. Le trait fixé dans la partie supérieure délimite le volume. Le liquide est maintenu dans la pipette en fermant l'orifice supérieur avec l'index de la main droite.

Lors de l'écoulement du contenu d'une pipette, il ne faut, ni souffler ni taper pour extraire le liquide restant dans la partie effilée, car cet instrument est calibré de façon que le volume indiqué corresponde au volume qui se libère.



Figure B.3: La pipette utilisée pour prélever les volumes de liquide.

➤ **Bêcher.**

Le Bêcher (figure. B.4), destiné à contenir nos solutions et nos échantillons de poudre, est un récipient en verre de forme cylindrique, muni d'un bec, de volume connu. Le bêcher que nous avons utilisé, a un volume de 100 ml.



Figure B.4: Le Bêcher utilisé pour préparer les solutions.

➤ **Thermomètre.**

Le thermomètre (figure. B.5) est un instrument utilisé pour mesurer la température, il se compose d'un tube capillaire en verre, de diamètre uniforme, s'évasant dans un réservoir rempli de mercure à l'une de ses extrémités. L'ensemble est étanche, afin de préserver un vide partiel dans le tube. Si la température augmente, le mercure se dilate et monte dans le tube. La température peut alors être lue sur une échelle graduée.



Figure B.5: Le thermomètre utilisé pour mesurer la température de l'ensemble (solution + poudre étudiée) lors du chauffage.

➤ **Étuveuse.**

L'étuveuse représentée sur la figure B.6, est un four dont sa température peut aller jusqu'au 400°C, elle a pour but de sécher les échantillons et éliminer toute sorte d'humidité afin d'avoir la pesée réelle de ces échantillons



Figure B.6: Four-étuve utilisé pour sécher la poudre étudiée.

➤ **La plaque chauffante.**

C'est un dispositif composé de résistances électriques qui servent à chauffer la partie supérieure, qui est la plaque sur laquelle nous disposons le bêcher, contenant poudre et solution, comme présenté sur la figure B.7.

Les températures de l'ensemble (solution + poudre) sont contrôlées à l'aide du thermomètre maintenu dans le bêcher, que nous agitions pour uniformiser la température, jusqu'à l'obtention de la température désirée. Puis nous nous arrangeons pour maintenir cette température le temps qu'il faut pour la manipulation.



Figure B.7: La plaque chauffante utilisée.

VII. 3.3. Les Réactions Chimiques.

Au vue de la composition chimique de la poudre de bronze étudiée (tableau B.1), les différents oxydes que l'on peut retrouver dans la couche entourant les différents grains sont, entre autres : CuO, Cu₂O, ZnO, PbO₂, SnO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄.

Lesquels oxydes réagissent dans les solutions utilisées de la manière suivante :

Reaction avec HNO ₃	Reaction avec H ₂ SO ₄
$\text{CuO} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{CuNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cu}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ [41]	
$\text{FeO} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 + \text{Fe} \rightarrow 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe} \rightarrow 3\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{ZnO} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{SnO}_2 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Sn}(\text{NO}_3)_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Tableau B.2 : Bilan des réactions chimiques qui ont lieu au cours de décapage.

VII. 3.4. Les paramètres d'études.

Comme déjà dit, nos paramètres d'études seront, en plus de la nature même de la solution décapante, sa concentration C, le temps t de décapage ainsi que la température T du décapage ; l'un étant fixé, nous faisons varier les autres selon les valeurs données dans le tableau. B.3.

Nature de l'acide	La concentration de la solution d'acide (%)	La température de décapage (°C)	Le temps de décapage (min)
Acide Nitrique (HNO ₃) ou Acide Sulfurique(H ₂ SO ₄)	C = 2, 4 et 5	T = 20, 40 et 60	t = 2, 4, 8, 16, et 32

Tableau B.3: Tableau récapitulatif des paramètres d'études (acide utilisé, C, T, t).

Il est à souligner que les résultats que nous présenterons, pour certains ont été refaits à deux reprises afin de s'assurer de leur reproductibilité, du moins dans nos conditions de travail.

VII.4. Consolidation.

Pour compléter notre étude, et avoir une idée de la portée du décapage chimique, en générale, sur la consolidation (compactage + frittage) de notre poudre de bronze, nous avons procédé à un compactage à froid, que nous avons fait suivre d'un frittage dans les conditions de température requises [40]

VII.4.1. Le compactage.

Le compactage est une opération qui consiste à presser une poudre placée à l'intérieur d'une matrice rigide afin d'obtenir un comprimé, ou toute autre forme, destiné à être fritté ultérieurement.

Nous avons prélevé 3 échantillons (E1, E2 et E3), de 5 gr chacun, sur la poudre d'étude de départ, non décapée. Nous avons, par la suite, fait en sorte que :

- L'échantillon E1 soit gardé tel quel, dans son état initial de contamination.
- L'échantillon E2 soit décapé dans les conditions suivantes : solution de HNO_3 , $T = 60^\circ\text{C}$; $C = 5\%$ et $t = 32$ min.
- L'échantillon E3 soit décapé dans les conditions suivantes : solution de H_2SO_4 , $T = 60^\circ\text{C}$; $C = 5\%$ et $t = 32$ min.

Nous avons, enfin, réalisé le compactage, de ces différents échantillons, dans une matrice (figure. B.8) traversée de part en part par un canal destiné à recevoir la poudre. Nous avons procédé, pour cela, selon les étapes suivantes, utilisant deux poinçons pouvant glisser sans trop de frictions dans le canal de la matrice :

- Obstruction de l'ouverture inférieure de la matrice par un poinçon.
- Introduction des différents échantillons, chacun son tour, dans la matrice orientée l'ouverture vers le haut, munie d'un entonnoir.
- Obstruction de l'ouverture supérieure de la matrice par un autre poinçon.

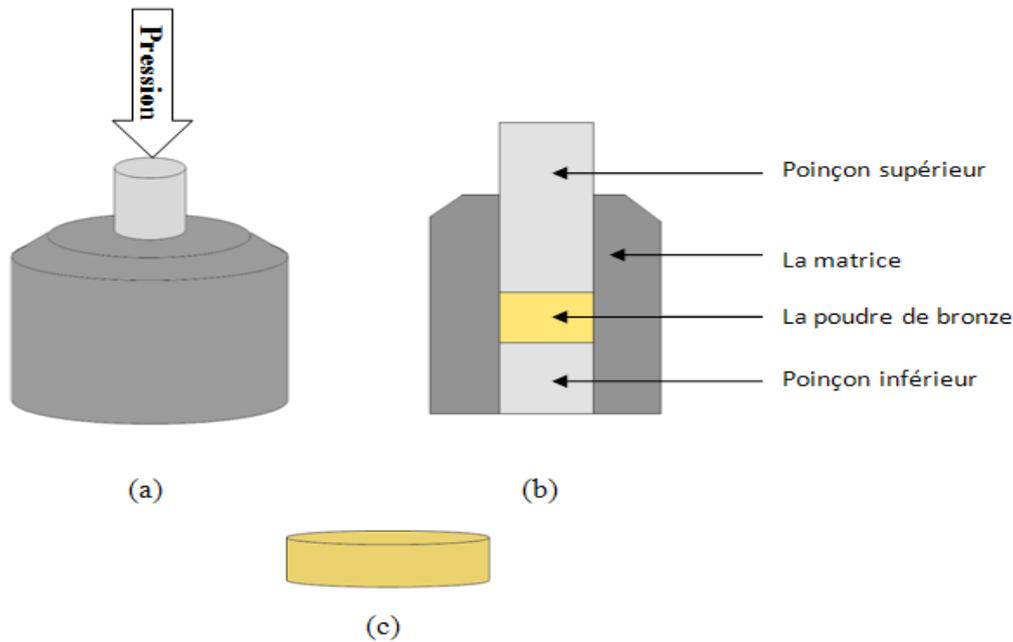


Figure B.8 : Matrice et compactage. (a) Vue en 3 dimensions de la matrice ; (b) Vue schématique de la matrice et des poinçons ; (c) Forme des échantillons après compactage.

L'ensemble, matrice - poinçons, ainsi monté est placé entre les mors d'un étau, l'un mobile et l'autre fixe, que nous serrons progressivement par l'intermédiaire du bras de l'étau, jusqu'à ce qu'il soit impossible de serrer d'avantage. L'ensemble est alors enlevé et replacé dans l'autre sens afin d'assurer une compression aussi uniforme que possible sur l'ensemble de la poudre, d'un côté comme de l'autre. Les poinçons compriment, à leur tour, au fur et à mesure la poudre, qui se densifie peu à peu et prend la forme d'un comprimé.

L'échantillon ainsi comprimé est alors extrait de la matrice toujours à l'aide de l'étau. Dans l'une des ouvertures de la matrice, on introduit un poinçon, de diamètre inférieur à celui de ceux utilisés pour le compactage, alors que contre l'autre ouverture nous plaçons un cylindre creux, de diamètre supérieur à celui de l'ouverture en question. L'ensemble est placé entre les mors de l'étau, que nous rapprochons peu à peu par serrage, jusqu'à ce que le comprimé glisse dans le cylindre.

Il y a lieu de remarquer, cependant, que :

- les différents échantillons ont présenté des conditions différentes de compactage, en effet le serrage s'est fait dans des manières différentes.
- L'échantillon E1, a un aspect peu compacté et s'effrite au moindre contact.

- L'échantillon E2, semble mieux compacté que E1, bien que s'effritant aussi, mais dans une moindre proportion.
- L'échantillon E3, est celui qui semble être le mieux compacté, ne s'effrite pratiquement pas, et ses grains se tiennent bien les uns les autres comparativement aux échantillons E1 et E2.

VII.4.2. Frittage.

L'opération de compactage doit être suivie du frittage, dont le principal objectif est de densifier les comprimés de poudre, et ce, par soudage des grains entre eux et diminution de la porosité, ce qui amène à une bien meilleure cohésion de la pièce.

Les comprimés crus, E1, E2 et E3, des poudres compactées sont placés, chacun, dans un tube en acier allant dans un four (Manning) (figure B.9). Ces tubes contiennent du sable où sont enfouis les échantillons, de manière à leur empêcher tout contact avec les parois du tube et éviter toute diffusion du type parois-échantillons.

Le four est chauffé progressivement jusqu'à la température voulue, 800°C dans notre cas, les tubes contenant les échantillons y sont alors introduits pendant un durée de 1 heure de temps. Lesquels échantillons sont ensuite refroidis à l'air.



Figure. B.9: Four à moufle utilisé pour le frittage.

VII. 5. Etude métallographique.

Les échantillons E1, E2, et E3 compactés puis frittés sont caractérisés par observation microscopique et mesure de la microdureté, après avoir été convenablement préparés.

VII. 5.1. Préparation des échantillons.

a- Enrobage.

L'enrobage s'effectue dans des moules en plastique dans lesquels est placé l'échantillon (E1, E2 ou E3) au dessus duquel on verse la résine liquide. Après solidification de la résine, on démoule l'ensemble et on procède au polissage de l'échantillon.

Les accessoires de l'enrobage sont présentés dans la figure B.10.

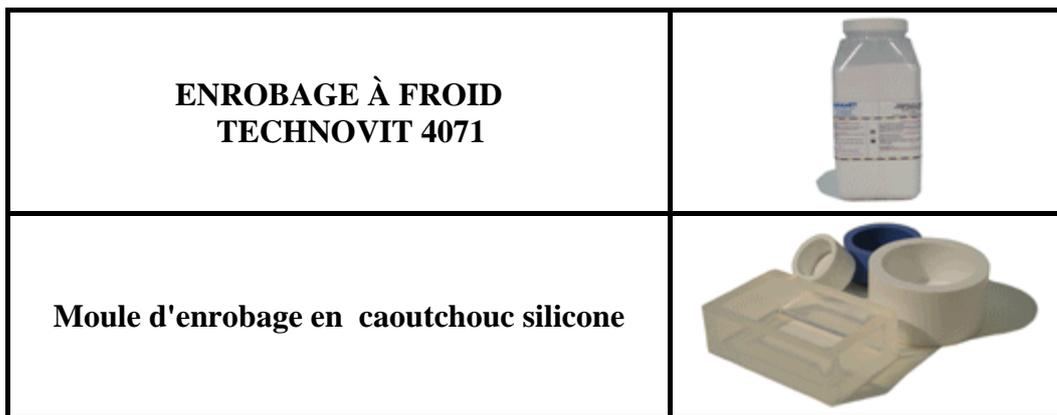


Figure. B.10: Les accessoires de l'enrobage.

b- Polissage.

Le polissage est une opération nécessaire avant toute observation métallographique, en utilisant les méthodes de polissage connues et disponibles. Pour une bonne observation, le polissage a été effectué avec des papiers abrasifs puis fini à l'alumine, dans l'ordre présenté sur la figure B.11.

DRAPS DE POLISSAGE	
PAPIERS	GRAIN
Papier abrasif rugueux	400 600
Papier abrasif lisse	800 1000 1200
la finition sur un feutre à l'aide de l'alumine	0,1 ÷ 0,3 µm

Figure. B.11: Papiers abrasifs utilisés pour le polissage.

La polisseuse utilisée est de marque : MECAPOL P200 (figure. B.12).



Figure. B.12 : La polisseuse utilisée.

c- Attaque chimique.

Après polissage, les échantillons (E1, E2 et E3) sont attaqués chimiquement comme suit :

Dans un Bêcher contenant une solution de 20% d'acide nitrique (HNO₃) et 80% de H₂O, la surface de chaque échantillon est immergée pendant une durée de 10 s, puis rincée à l'eau et séchée à l'aide d'un séchoir.

VII.5.2. Observation microscopique.

Pour une telle observation, suivie de prise de photos, nous avons utilisé un microscope optique du type Zeiss (figure.B.13), doté d'une caméra CCD avec utilisation d'un logiciel ATLAS de traitement d'image.



Figure. B.13 : Microscope optique Zeiss.

VII.5.3. Microdureté.

Le micro-duromètre utilisé pour l'essai de microdureté est de marque SHIMATZU HMV-M3 (figure. B.14). L'HMV-M3 utilise le principe de l'empreinte de dureté.

Un choix judicieux de la charge, 50 gr dans notre cas, et du temps d'appui permet de mesurer la dureté VICKERS par la mesure de la moyenne des diagonales, à l'aide de la formule suivante :

$$HV = 1,8544 \cdot 10^3 \cdot \frac{F}{d^2}$$

d (µm) : est la moyenne des diagonales.

F : est la force appliquée en Kilo Newton.



Figure.B.14 : Microduromètre SHIMATZU HMV-M3.

VIII

Résultats et discussions

VIII.1. Caractérisation de la poudre de bronze par tamisage.

La poudre de bronze est caractérisée par tamisage pour déterminer sa taille moyenne et sa distribution de taille.

Les résultats de tamisage d'une masse de 700 gr de la poudre de bronze sont donnés dans le tableau B.4 :

Ouverture des tamis (μm)	Masse des refus (gr)	Fraction massique (%)
425	54,88	7,84
315	122,50	17,50
212	165,22	23,60
160	165,55	23,65
106	103,25	14,75
53	43,82	6,26
38	34,93	4,99
assiette	9,87	1,41

Tableau B.4 : Répartition granulométrique de la poudre de bronze étudiée.
($D_m=231,34 \mu\text{m}$)

Après le tamisage, on calcule la taille moyenne de la poudre de bronze en utilisant l'équation :

$$D_m = O_1 \cdot X_1 + \sum_{i=2}^n \frac{O_{i-1} + O_i}{2} \cdot X_i + \frac{O_n}{2} \cdot X_{n+1}$$

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.

Les résultats de tamisage peuvent être utilisés pour montrer la distribution de taille des particules, la figure B.15 montre cette distribution qui s'apparente à une cloche, qui est caractéristique d'un matériau sous forme d'une poudre.

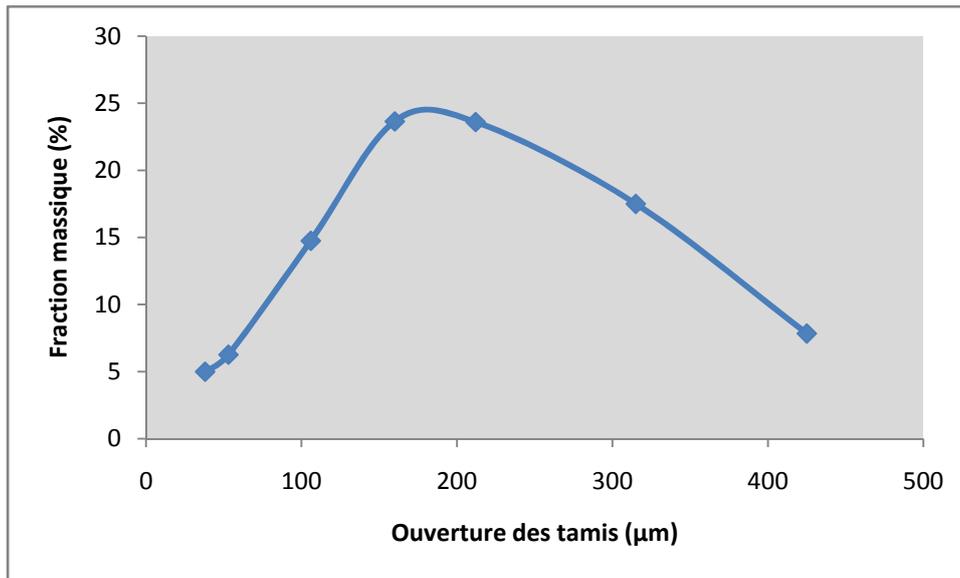


Figure B.15: Courbe de distribution des tailles dans la poudre de bronze étudiée.

VIII.2. Décapage de la poudre de bronze.

VIII.2.1. Présentation des résultats de décapage.

Tous les résultats obtenus lors de nos expériences de décapage, partant à chaque fois de $m_0 = 5$ gr de poudre non décapée, sont regroupés dans le tableau B.5, avec les variations des différents paramètres d'étude (solution, concentration de la solution, temps et température).

La concentration de l'acide (%)	La température de décapage (°C)	Le temps de décapage (min)	La masse de la poudre de bronze (gr) après décapage	
			HNO ₃	H ₂ SO ₄
C (2%)	T (20°C)	2	4,99	4,98
		4	4,96	4,95
		8	4,93	4,92
		16	4,91	4,89
		32	4,89	4,86
	T (40°C)	2	4,99	4,97
		4	4,95	4,93
		8	4,91	4,89
		16	4,88	4,86
		32	4,86	4,84
	T (60°C)	2	4,98	4,97
		4	4,93	4,91
		8	4,89	4,87
		16	4,86	4,84
		32	4,84	4,82
C (4%)	T (20°C)	2	4,98	4,97
		4	4,95	4,94
		8	4,92	4,90
		16	4,89	4,87
		32	4,85	4,83
	T (40°C)	2	4,98	4,96
		4	4,94	4,92
		8	4,9	4,87
		16	4,86	4,84
		32	4,83	4,82
	T (60°C)	2	4,97	4,96
		4	4,92	4,9
		8	4,87	4,85
		16	4,84	4,82
		32	4,82	4,82
C (5%)	T (20°C)	2	4,98	4,97
		4	4,95	4,93
		8	4,91	4,88
		16	4,87	4,83
		32	4,84	4,82
	T (40°C)	2	4,97	4,96
		4	4,93	4,9
		8	4,87	4,84
		16	4,84	4,82
		32	4,82	4,82
	T (60°C)	2	4,96	4,96
		4	4,91	4,87
		8	4,84	4,83
		16	4,82	4,82
		32	4,82	4,82

Tableau B.5: Résultats du décapage dans les diverses conditions de travail.

VIII.2.2. Interprétations et discussions des résultats du décapage.

Les différents paramètres d'étude de ce travail étant le temps, la température, la concentration de la solution décapante et sa nature, nous allons nous axer sur chacun de ces paramètres, tour à tour, bien que nos dépouillements sous formes de courbes, présentent en même temps différents paramètres.

Nous portons d'abord la variation de la masse (m) de la poudre au cours du décapage en fonction du temps (figure B.16 et B.17), pour les différentes conditions de température et de concentration étudiées, et ce, pour les deux types de solutions.

Puis, fixant un temps, $t = 32$ min, nous portons la variation de la perte de masse ($\Delta m = m_0 - m$) de la poudre, tantôt en fonction de la température (figure B.18), tantôt en fonction de la concentration de la solution (figure B.19), et ce, pour les deux types de solution.

Enfin, pour souligner l'effet de la nature de la solution décapante, nous discutons la variation de la masse (m) de la poudre (figure B.20), en fonction du temps, pour les deux types de solutions à température et concentration fixées, 60°C et 5% respectivement.

a. Influence du temps de décapage.

Nous remarquons d'une manière générale, pour l'ensemble des courbes (figure B.16 et B.17) réalisées à partir du tableau B.4, que la masse (m) de la poudre étudiée diminue à mesure que le temps t augmente, et ce, quelque soit la nature de la solution, sa concentration ainsi que la température d'étude.

Dans certains cas, on notera l'apparition d'un palier, le même quelques soient les conditions de travail, dénotant par là que la solution est à sa limite quant à la dissolution de la couche d'oxyde entourant les grains de la poudre. Le dit palier, quand il est atteint, est situé vers $m = 4,82$ gr, dénotant une perte de masse Δm de 0,18 gr, la perte maximale que nous ayons pu obtenir dans les diverses conditions de notre travail.

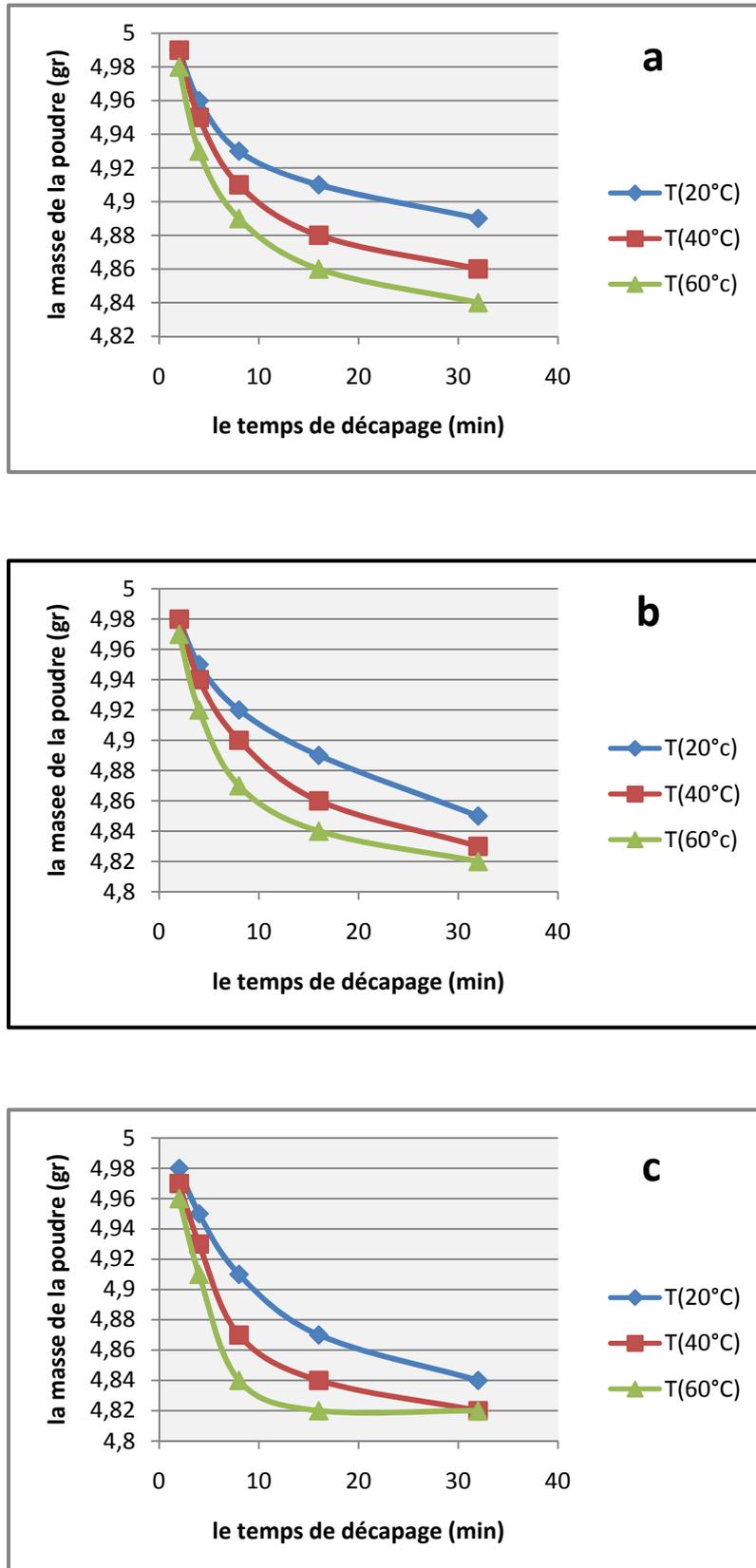


Figure B.16 : Influence du temps de décapage sur la variation de la masse de la poudre de bronze étudiée, dans une solution de HNO_3 . (a) $C=2\%$; (b) $C=4\%$; $C=5\%$.

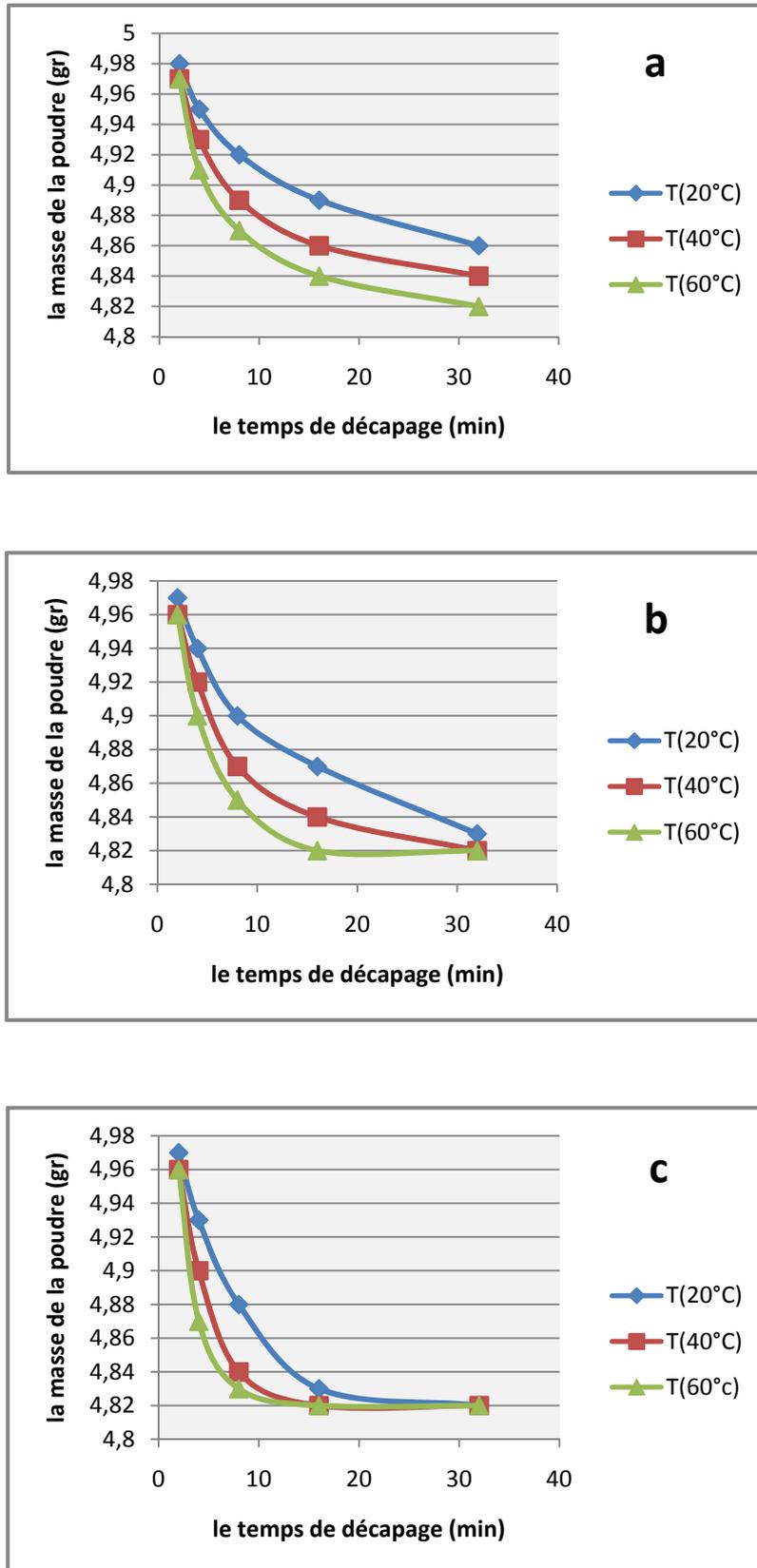


Figure B.17: Influence du temps de décapage sur la variation de la masse de la poudre de bronze étudiée, dans une solution de H_2SO_4 . (a) C=2% ; (b) C=4% ; (c) C=5%.

❖ **Dans la solution d'acide nitrique (HNO₃).**

La figure B.16 montre que le décapage par la solution au HNO₃ augmente avec le temps, et il est d'autant meilleur que la concentration de la solution est élevée. On notera aussi que la limite du décapage est plus rapidement atteinte pour une concentration de 5% et une température de 60°C, où l'on voit s'installer le palier à partir de 16 min (figure B.16.c). Pour les autres conditions, le décapage est toujours en cours jusqu'aux 32 minutes atteintes.

❖ **Dans la solution d'acide sulfurique (H₂SO₄).**

La figure B.17, témoignant du décapage de notre poudre dans la solution de H₂SO₄, montre aussi une perte progressive de masse de la poudre, de manière prononcée à mesure que la concentration de la solution décapante et la température, sont élevées.

Il est à noter, par ailleurs, qu'avec l'acide sulfurique, dans l'ensemble, la perte de masse est plus rapide et plus importante qu'avec l'acide nitrique, bien que le palier final, limite du décapage, soit le même pour les deux cas.

Ainsi on notera en particulier que ce palier apparaît, pour notre poudre de bronze dans l'acide sulfurique, à :

- C = 4% et T = 60°C vers les 16 min.
- C = 5%, selon la température on a à :
 - T = 20°C vers 32 min
 - T = 40°C vers 16 min.
 - T = 60°C vers 12 min.

Autrement dit à même concentration quand la température de décapage augmente, le temps de décapage diminue, et vis versa, pour atteindre la limite de décapage.

On peut constater, au vue de ces résultats, que le décapage est effectivement aidé par le temps, et ce, quelques soient les conditions de travail. Ceci s'explique par le fait que, plus le temps augmente, plus les molécules décapantes voient leur chance d'entrer en contact avec les molécules à décaper, augmenter; ce qui rend la réaction probable.

b. Influence de la température du décapage.

Le temps du décapage étant fixé à 32 min, nous étudions la variation de la perte de masse (Δm) en fonction de la température du décapage, la concentration variant, sont regroupées dans la figure B.18, réalisée à partir du tableau B.6.

	La variation de masse de la poudre de bronze décapée avec HNO_3 , pour un temps de 32 min			La variation de masse de la poudre de bronze décapée avec H_2SO_4 , pour un temps de 32 min		
	C = 2%	C = 4 %	C = 5%	C = 2%	C = 4 %	C = 5%
T (20°C)	0,11	0,15	0,16	0,14	0,17	0,18
T (40°C)	0,14	0,17	0,18	0,16	0,18	0,18
T (60°C)	0,16	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18

Tableau B.6 : Influence de la température de décapage sur la variation de la perte de masse de la poudre bronze étudiée, à $t = 32$ min, dans une solution de HNO_3 , et une solution de H_2SO_4 .

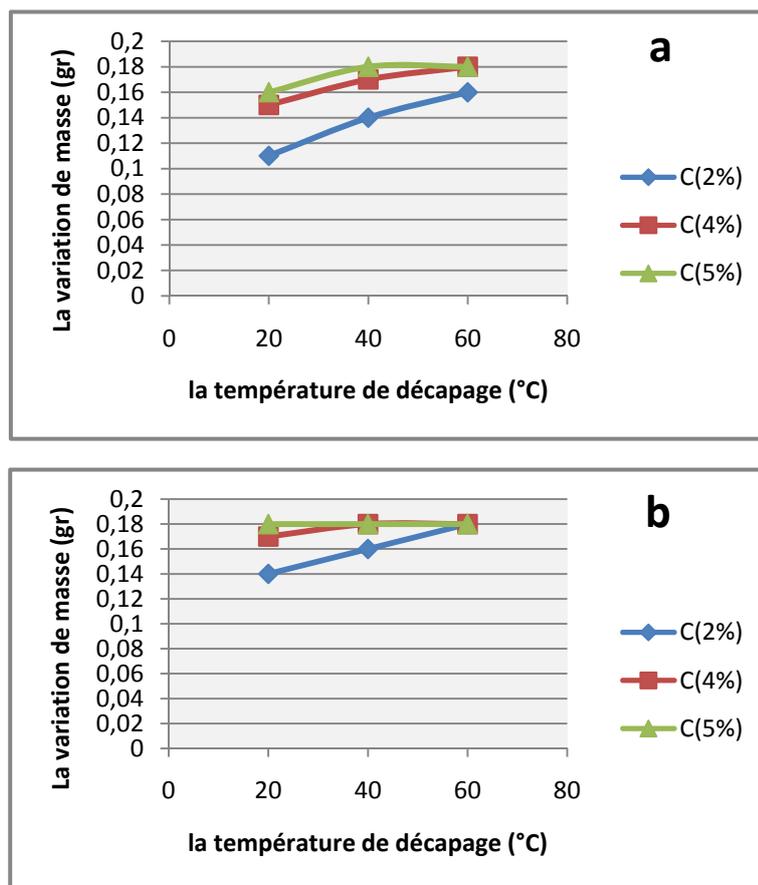


Figure B.18: Influence de la température de décapage sur la variation de la perte de masse de la poudre bronze étudiée, à $t = 32$ min, dans une solution (a) de HNO_3 ; (b) de H_2SO_4 .

L'effet de la température ressort bien dans ce cas de figure. On voit que la quantité de masse décapée augmente d'une manière générale avec la température, relevant par là un phénomène activé thermiquement. Ce qui tombe sous le sens vu que la température augmentant, les molécules sont de plus en plus agitées, elles entrent en collision plus souvent et plus fortement (la quantité d'énergie cinétique est alors plus élevée), ce qui amène à une réaction chimique plus activée et dans certains cas plus forte.

Là aussi, on notera que le phénomène est d'autant plus marqué pour la solution de H_2SO_4 que pour la solution de HNO_3

On remarquera en particulier pour H_2SO_4 pour une concentration de 5%, la température semble avoir peu d'effet aux 32 minutes de temps considérés, montrant par là une réaction chimique qui a atteint ses limites déjà à $20^\circ C$, et que l'élévation de la température ne ramène pas grand-chose au processus. Ce qui peut s'expliquer par le fait qu'un long temps conjugué à une concentration élevée de la solution sont déjà des conditions suffisantes pour mener à bien la réaction chimique de décapage, sans que la température ne puisse l'influencer d'aucune manière.

c. Influence de la concentration de la solution sur le décapage.

La figure B.19 réalisée à partir du tableau B.7, fait ressortir au mieux l'effet de la concentration des solutions de décapage, HNO_3 et H_2SO_4 , toujours à 32 min.

	La variation de masse de la poudre de bronze décapée avec HNO_3 , pour un temps de 32 min			La variation de masse de la poudre de bronze décapée avec H_2SO_4 , pour un temps de 32 min		
	T ($20^\circ C$)	T ($40^\circ C$)	T ($60^\circ C$)	T ($20^\circ C$)	T ($40^\circ C$)	T ($60^\circ C$)
C = 2%	0,11	0,14	0,16	0,14	0,16	0,18
C = 4%	0,15	0,17	0,18	0,17	0,18	0,18
C = 5%	0,16	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18

Tableau B.7 : Influence de la concentration de la solution de décapage sur la variation de la perte de masse de la poudre de bronze étudiée, à $t = 32$ mn, dans une solution de HNO_3 , et une solution de H_2SO_4 .

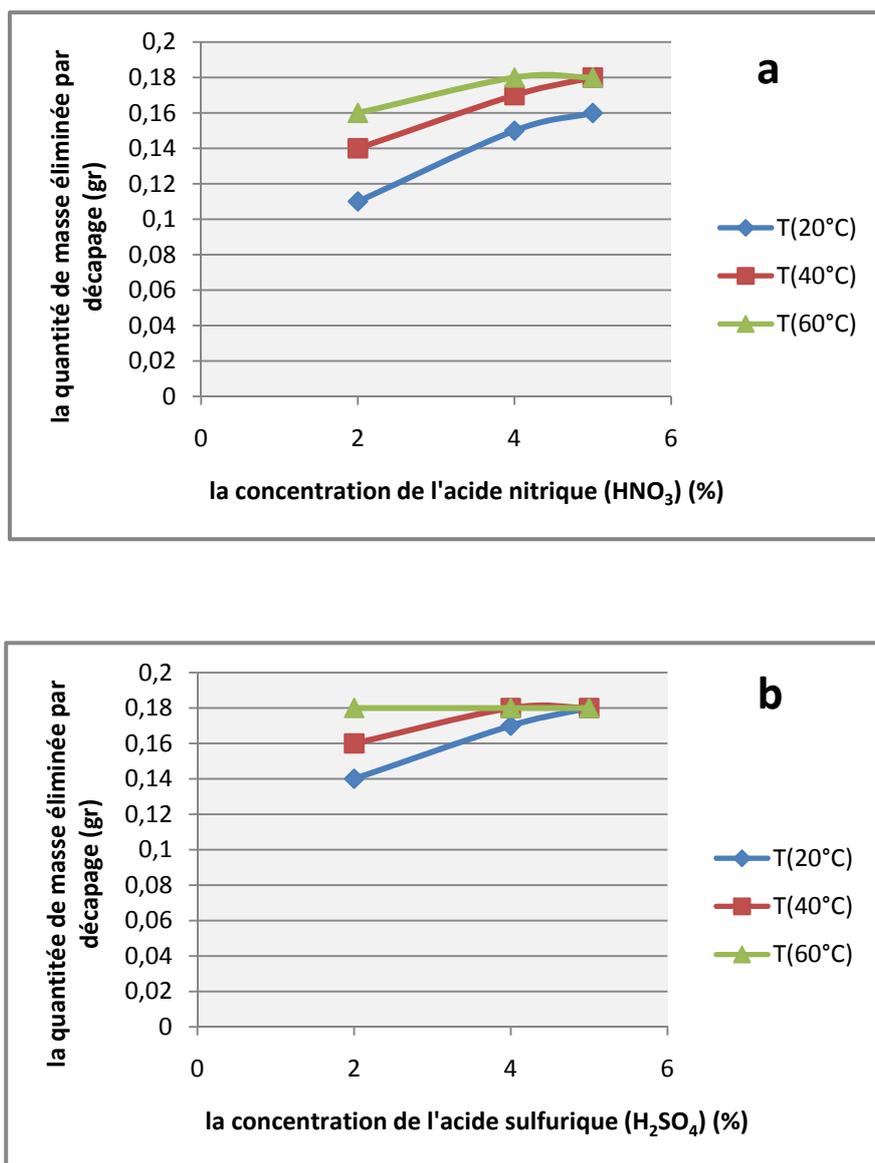


Figure B.19 : Influence de la concentration de la solution de décapage sur la variation de la perte de masse de la poudre de bronze étudiée, à $t = 32$ mn, dans une solution **(a)** de HNO_3 ; **(b)** de H_2SO_4 .

On voit nettement qu'à mesure que la concentration augmente la perte de masse (Δm) augmente en conséquence, et ce, quelque soit la nature de la solution, et la température. Ce qui rejoint la réalité physique dans la mesure où la concentration grandissant, le nombre de molécules décapantes, mis en contact avec les molécules à décaper est important, amenant à une réaction chimique d'autant plus activée.

On notera quand même que dans la solution H_2SO_4 , à $T = 60^\circ C$, la perte de la masse reste pratiquement la même et au maximum de la valeur qu'on ait pu atteindre, en l'occurrence 0,18 gr, quelque soit la concentration de la solution. L'explication serait que cette fois ci, la température étant assez élevée, et le temps aussi (32min), toutes les conditions requises sont là pour que la réaction chimique se fasse au mieux et à son maximum, et donc la quantité de molécules décapantes en elle-même ne trouve plus à priori de rôle à jouer.

d. Influence de la nature de la solution sur le décapage.

Les différents résultats de décapage montrent que, pour les mêmes conditions de travail (temps, température et concentration de l'acide), la quantité de masse de la poudre éliminée par la solution de l'acide sulfurique (H_2SO_4) est plus importante que celle éliminée par la solution de l'acide nitrique (HNO_3). Ce qui permet de conclure, à priori, que l'acide sulfurique est plus approprié pour le décapage de la poudre ainsi étudiée.

Nous présentons, à titre d'exemple, dans la figure B.20 tracée à partir du tableau B.8, la variation de la masse (m) en fonction du temps, à $T = 20^\circ C$, pour les deux types de solutions concentrées à 5%.

Le temps de décapage (min)	La masse de la poudre (gr)	
	Décapage avec l'acide nitrique (HNO_3)	Décapage avec l'acide sulfurique (H_2SO_4)
2	4,98	4,97
4	4,95	4,93
8	4,91	4,88
16	4,87	4,83
32	4,84	4,82

Tableau B.8: Influence de la nature de la solution de décapage sur la variation de la masse de la poudre de bronze étudiée, en fonction du temps, pour une concentration de 5% et $T = 20^\circ C$.

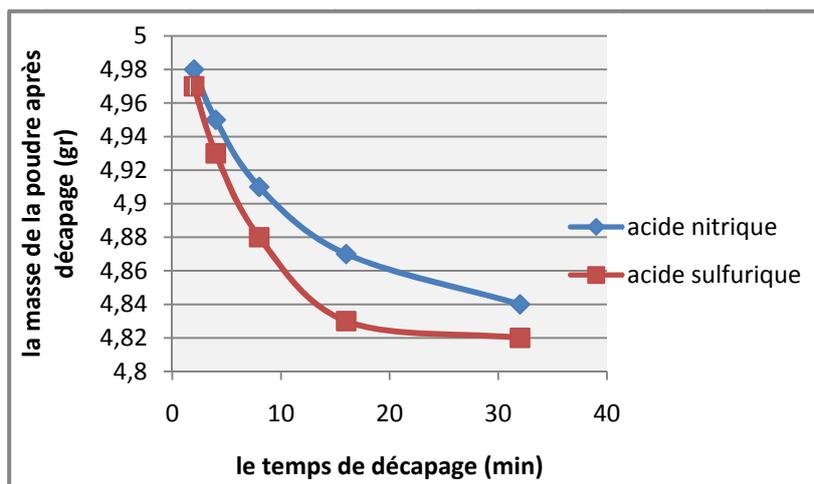


Figure B.20 : Influence de la nature de la solution de décapage sur la variation de la masse de la poudre de bronze étudiée, en fonction du temps, pour une concentration de 5% et $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Nous pouvons constater que la différence de décapage est nette, et qu'en l'occurrence l'acide sulfurique, H_2SO_4 , décaperait mieux, et plus rapidement la poudre, de bronze étudiée, et qu'il aurait un pouvoir réducteur, dans l'alcool éthylique ou l'éthanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$), plus élevé que celui de l'acide nitrique, HNO_3 .

Afin d'étayer au mieux notre affirmation, nous proposons divers résultats, dans les mêmes conditions du décapage, sous forme d'histogramme (figure B.21).

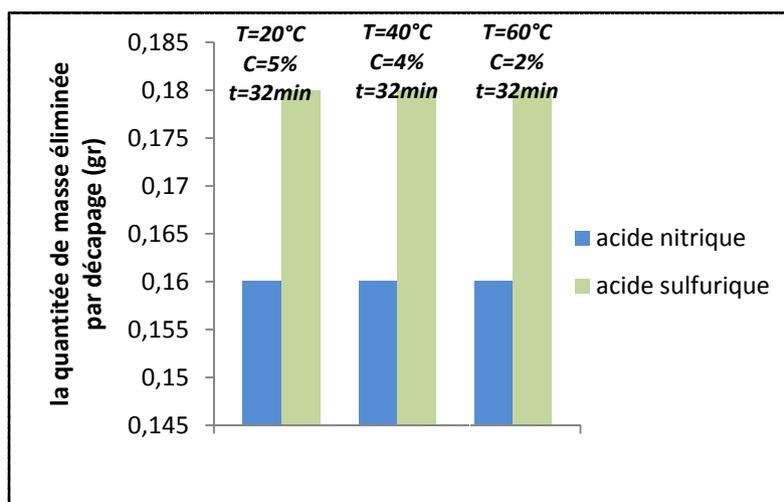


Figure B.21 : Histogramme mettant en exergue la différence entre le décapage par l'acide nitrique (HNO_3) et l'acide sulfurique (H_2SO_4), dans les mêmes conditions de travail.

VIII.2.3. Les conditions optimales.

D'après les résultats de décapage (tableau. B.5) on peut citer les conditions pour le meilleur décapage qu'on ait pu obtenir (0,18 gr d'oxyde éliminé), et ce, pour les deux types de solutions (tableau B.9).

Nature de l'acide	La concentration (%)	La température (°C)	Le temps de décapage (min)
HNO ₃	5	40	32
	4	60	
H ₂ SO ₄	5	20	32
		40	16
	4	40	32
	2	60	32

Tableau B.9: Les conditions pour le meilleur décapage obtenu (0,18 gr d'oxyde éliminé) pour les deux types de solutions.

Nous constatons, à la vue de nos expériences de décapage, que l'acide sulfurique et l'acide nitrique dilués dans l'éthanol semblent bien décapager la poudre étudiée. Mais L'acide sulfurique est peut être mieux approprié puisque donne des résultats plus marqués.

Soulignons enfin que la couche d'oxyde autour des grains de la poudre, est composée de différents oxydes, donc de propriétés physico-chimiques différentes, qui ne sont pas forcément aussi bien, ou autant, dissous par un acide que par l'autre.

VIII.3. Caractérisation des poudres consolidées.

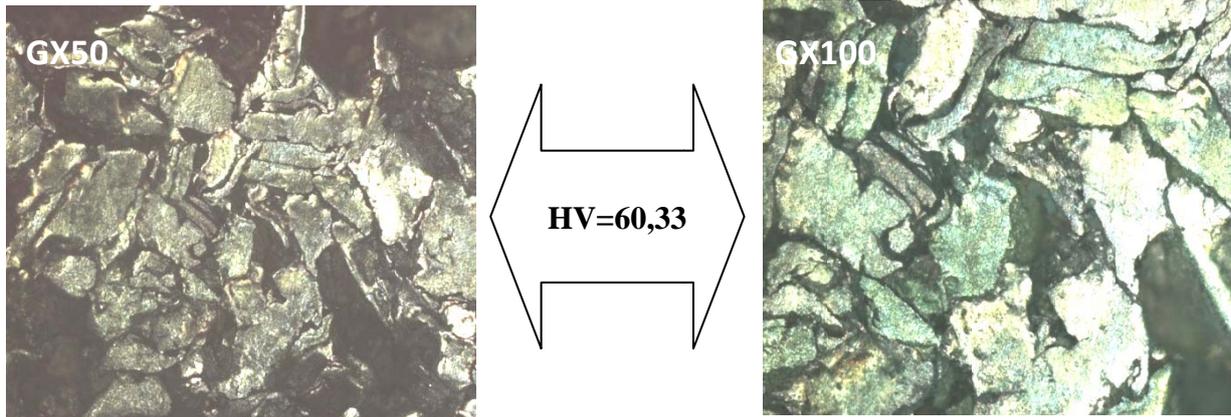
La caractérisation a pour but de comprendre les phénomènes métallurgiques et mécaniques induits par les effets thermiques du frittage de la poudre compactée. Pour cela, une étude micrographique a été effectuée pour comprendre les différentes transformations microstructurales engendrées par les effets du décapage des deux types de solutions décapantes. Les conséquences métallurgiques du décapage sont évaluées par la mesure de la microdureté.

VIII.3.1. La microstructure.

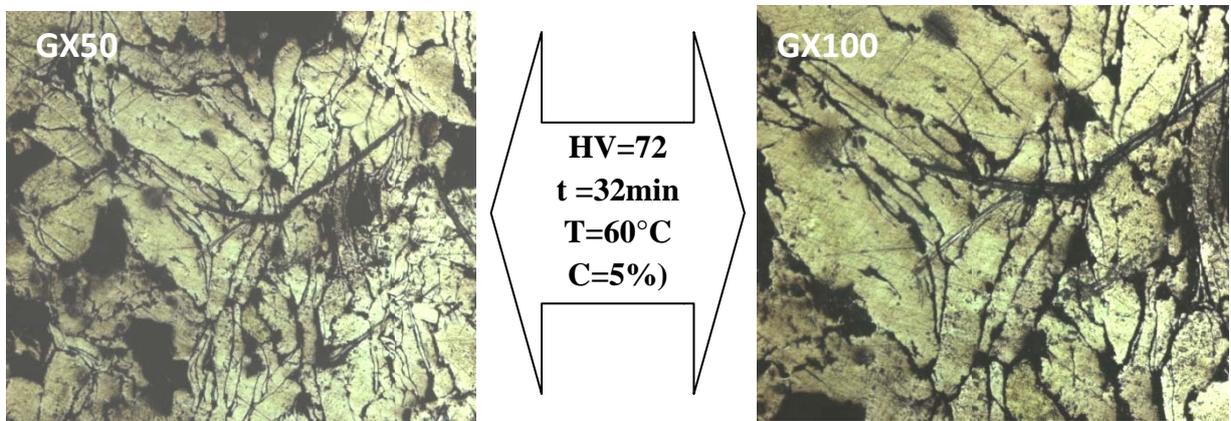
Les micrographies retenues (figure B.22) montrent en gros l'effet du décapage sur le frittage, pressenti d'ailleurs par les constats relevés au cours du compactage. L'échantillon E3 (décapé au H_2SO_4) est celui qui a fait preuve d'une meilleure compressibilité, alors que l'échantillon E1 (non décapé) est celui qui s'y est prêté le moins bien, s'effritant déjà en partie au cours de l'éjection de la matrice.

Les micrographies présentent des structures poreuses, avec des grains quelques peu écrasés pour certains, encore entourés d'oxyde. Il n'en reste pas moins, que l'échantillon E3 est celui qui présente un aspect moins « tortueux » avec moins de porosité, montrant par là que le décapage a un effet certain sur l'aspect final du produit.

➤ **Echantillon E1 (poudre non décapée).**



➤ **Echantillon E2 (poudre décapée par HNO₃).**



➤ **Echantillon E3 (Poudre décapée par H₂SO₄).**

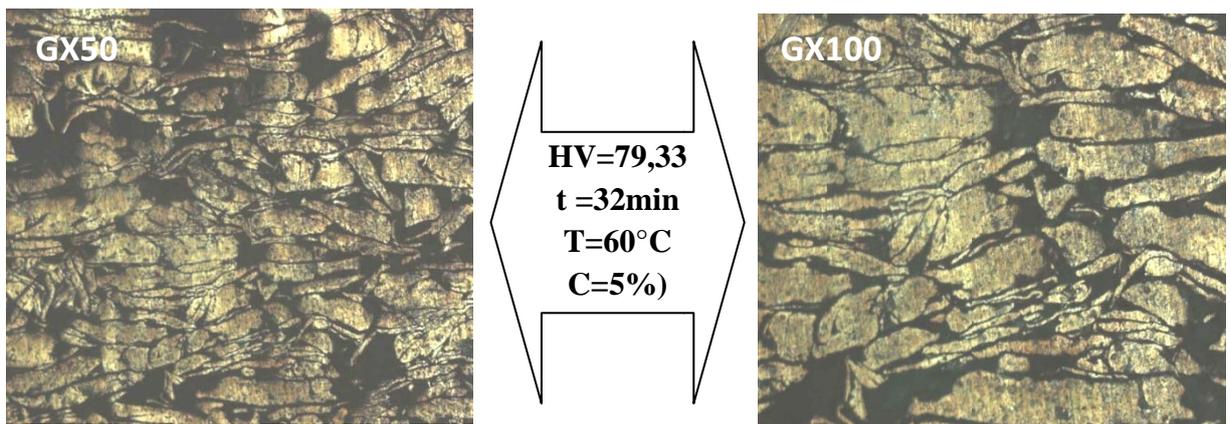


Figure B22: Micrographique des échantillons de poudres, (E1, E2, E3), compactés puis frittés à 800°C pendant 1heure.

VIII.3.2 La microdureté.

Pour apprécier les effets du décapage et leurs conséquences sur les propriétés mécaniques, on a procédé aux mesures des microduretés sur les différents échantillons (E1, E2 et E3) avec une charge de l'ordre de 50 gr. Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau B.10, puis dressés en histogramme sur la figure B.23.

On notera que les valeurs de la microdureté rejoignent l'aspect microstructural des échantillons. :

- ✓ L'échantillon E1, de la poudre non décapée, présente la microdureté la plus faible (60,33 HV), ce qui s'explique par sa microstructure bien plus poreuse que celles des autres.
- ✓ L'échantillon E3, de la poudre décapée au H_2SO_4 , est celui qui a la dureté la plus élevée (79,33 HV), de par sa porosité plus réduite comparativement à celles des autres.

	Microdureté (HV)		
	E1	E2	E3
Essai n°1	56,00	72,00	89,00
Essai n°2	61,00	48,00	71,00
Essai n°3	64,00	96,00	78,00
La moyenne	60,33	72,00	79,33

Tableau B.10: Résultats de la microdureté des échantillons E1, E2 et E3.

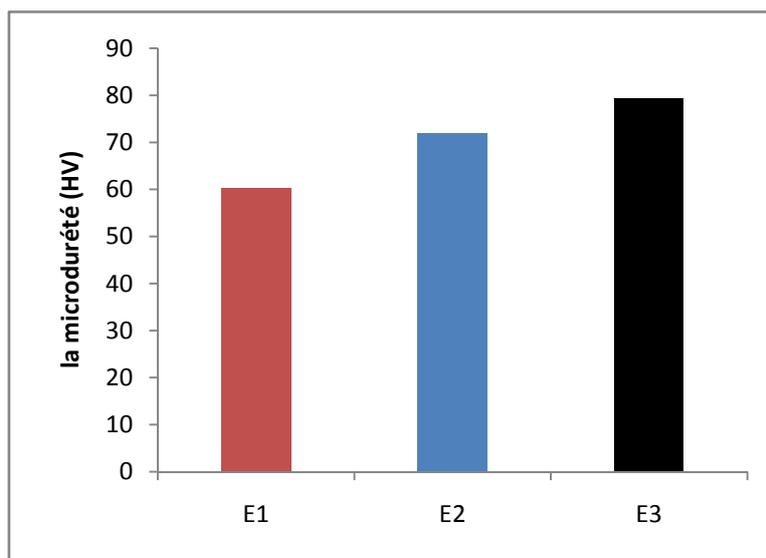


Figure B.23: L'histogramme de la microdureté des échantillons E1, E2, et E3.

Au terme de cette consolidation, réalisée dans les conditions les plus simples, on peut avancer que le décapage a bien apporté une amélioration, tant dans l'étape du compactage que dans celle du frittage, et ce en particulier avec l'acide sulfurique dilué, comme bain décapant.

Conclusion et suggestions.

Partant d'une poudre contaminée, l'objectif de ce travail est d'obtenir une poudre bien décapée afin de lui assurer un bon compactage et par conséquent un bon frittage, qui lui assureront par la suite de meilleures propriétés mécaniques. Pour cela nous avons opté pour un décapage chimique dans deux solutions différentes d'acide, H_2SO_4 et HNO_3 dilués dans de l'éthanol, dans différentes conditions de concentration, de température et de temps. Au terme de nos résultats de décapage, et afin d'en étayer certains résultats, une consolidation a été entreprise.

L'ensemble de nos expériences, et de nos résultats nous permettent de dégager que :

- La poudre de bronze est d'autant mieux, ou plus, décapée que le temps est prolongé.
- Le décapage de la poudre de bronze est d'autant meilleur que la température est élevée.
- Le décapage est d'autant plus efficace que la concentration, de l'acide décapant, est élevée.
- L'acide sulfurique possède un pouvoir décapant plus élevé que celui de l'acide nitrique, du moins dans le solvant utilisé (l'alcool éthylique).
- L'aptitude à la compressibilité de la poudre décapée à l'acide sulfurique semble meilleure que celle de la poudre décapée à l'acide nitrique, alors que la poudre non décapée s'y prête très peu. En effet, nous avons constaté une meilleure densité à vert pour le cas de l'échantillon décapée au H_2SO_4 , et une densité moindre pour celui traité à HNO_3 , tandis que l'échantillon non décapé chimiquement s'effrite partiellement après éjection.
- Après consolidation des poudres décapées, les comprimés E1 (non décapé), E2 (décapé au HNO_3) et E3 (décapé au H_2SO_4) présentent, en allant de E1 vers E3, des microstructures, diminuant en porosité et augmentant en micodureté, confortant le fait que le décapage chimique améliore en générale la consolidation des poudres.

Mais il reste à souligner que, bien qu'il ait eu amélioration par rapport à l'état non décapé, le décapage tel que réalisé n'a pas débarrassé totalement la poudre de ses oxydes. En effet, nous l'avons déjà constaté visuellement au cours du décapage, où les poudres n'ont pas retrouvé leur bel éclat métallique ; et les micrographies des échantillons consolidés l'ont en

partie aussi montré. Si ce travail était à poursuivre, nous recommandons un décapage toujours sulfurique mais en présence d'un oxydant tel que H_2O_2 comme préconisé par S. Audisio et coll [41], ou encore avec l'acide chlorhydrique (HCl). Et pourquoi pas par décapage électrochimique ?.

Bibliographie.

- [1] La Lettre de l'Agence **Rhône-Alpes** pour la Maîtrise des Matériaux.
www.agmat.asso.fr.
- [2] **G.Y. Cln**, Advances in Powder Technology, American Society for Metals, 1981, p5.
- [3] **C. Chaussin; G. HILLY**, Elaboration des métaux, Ed dunod, Tome 2, 1984.
- [4] **A. J. Yule, J.J. John**, Atomization of Metals for Powders Production and Spary Deposition, Oxford University Press, (1994).
- [5] **Richardson, FD; Jeffes, H. H. E**, The Thermodynamique of Substances of Insert in Iron and Steel marking from 0 °C To 2400 °C, Journal of the Iron and Steel Institute, Vol 160, 1984, p 261.
- [6] **R. Kieffer; W. Hotop**, Fer et Acier Frittés, Ed dunod, 1959.
- [7] **R. MEYER**, Poudres Métalliques, Techniques de l'ingénieur, Fasc. M862, (2003).
- [8] Metals Hand Book, Ed.9, Vol 7, p25.
- [9] **G. Cizeron**, La Revue de Métallurgie/Science et Génie des Matériaux, Mai 1994, P. 683-392.
- [10] 10- ASTM B214-76-Sieve Analysis of Granular Metal Powders.
- [11] **R.M.Germain**, <<Powder Metallurgy Sciences>>, Ed. 1994.
- [12] **F.V. Lenel**, Powder Metallurgy: Principales and Applications, Princeton, p. 63, (1980).
- [13] **F.V. Lenel**, Powder Metallurgy: Principales and Applications, Princeton, p. 68-72, (1980).
- [14] **F.V. Lenel**, Powder Metallurgy: Principales and Applications, Princeton, p. 95, (1980).
- [15] The ASTM Committee on apparent density, Apparent Density Of Metal Powders, Metals Handbook, Ninth Edition, Vol. 7, 1984, p. 272-275.
- [16] **P. C. Carman, J. Soc. Chem. Ind. (London)**, Vol. 58, 1939, p. 1.
- [17] **S. Brunauer, P. H. Emmettande. Teller, J. Amer. Chem. Soc**, Vol. 60, 1938, p. 309.
- [18] **F.V. Lenel**, Powder Metallurgy: Principales and Applications, Princeton, p. 61, (1980).
- [19] *www.agmat.asso.fr.*
- [20] **Seelig. P. R. And wulff. J**, The Pressing Operation in the Fabrication of Articles by Powder Metallurgy, Trans. Aime, Vol. 166, p.492-500, 1946.

- [21] **Ischmeister, H. F. Arzt, E, and Olsson, L.R;** Particle Deformation and Sliding during compaction of spherical Powders; A Study By Quantitative Metallographic, Powder Metals, Vol. 21, p. 178-187, (1978).
- [22] **Balshin, M. YU;** Theory of Compacting, Vestnik Metalloprom; Vol. 18, p. 137-147, (1938).
- [23] **Heckel. R. W;** An Analysis of Powder Compaction Phenomena. Trans. Aime. Vol. 221, p. 1001-1008, (1961).
- [24] **R.M. German,** Powder Metal Science, p. 127, 1984.
- [25] Metals Hand book, Nith Edition; Vol.7, p. 300, (1984).
- [26] **G. Cizeron-** Les Mécanismes de Frittage.
- [27] **G. Cizeron-** Le frittage sous son aspect Physico-Chimique, Institut de Céramique Française, p.7-17, (1968).
- [28] Metals Hand Book, Nith Edition; Vol.7, p. 313, (1984).
- [29] **B.J. Kilter, 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.
- [30] **R. L. Coble,** <<Reactive Sintering>>, In Sintering Theory and Practice, Mater, M. M; Ed; Sci. Monogr; Elsevier, Amsterdam, 1982, Vol. 14, pp. 145-151.
- [31] Chimie-Physique du frittage, <<Mécanismes de la densificatio>>, 1993, p. 178.
- [32] **R.M. German,** Powder Metal Science, Metal Powder Industries Federations, Princeton, (1983).
- [33] **P. Ansart,** << Les Proprieties du Cuivre et de ses Alliages>>, Ed Varience, 1992, pp. 36-43.
- [34] Techniques et Ingénierie, série Matériaux.
- [35] **Martine Wéry,** Décapage des métaux, Techniques de L'ingénieur, fasc. M1455, (2003).
- [36] **Martine Wéry,** Décapage Mécanique des Surfaces Métalliques, Techniques de L'ingénieur, fasc. M1457, (2003).
- [37] **Martine Wéry,** Décapage Chimique des Surfaces Métalliques, Techniques de L'ingénieur, fasc. M1456, (2003).
- [38] **Gérard BÉRANGER,** Revêtements et Traitements de Surface, Techniques de L'ingénieur, fasc. M1426, (2003).
- [39] Thèse de projet de fin d'étude de **Mr. CHAUCHE Affif,** Elaboration d'une poudre de laiton par broyage Mécanique des copeaux d'usinage. (2000).

[40] thèse de Magistère de **Mr. OURAHMOUNE**, Caractérisation et frittage d'une poudre de bronze élaboré par broyage Mécanique des copeaux d'usinage. (2000).

Elaboration d'une poudre de laiton par broyage Mécanique des copeaux d'usinage. (2006).

[41] **Sylvain. Audisio; Marcel Caillet; Alain Galerie; Henri. Mazille**. Revêtements et Traitements de Surface, Presse Polytechniques et Universitaires, Romandes. (1999).

Annexe

TABLE DES TABLEAUX

Partie A

Tableau.A.1	Propriétés physiques des bronzes de fonderie.....	28
Tableau.A.2	Caractéristiques mécaniques des bronzes de fonderie.....	29
Tableau.A.3	Constantes d'élasticité des bronzes de fonderie.....	30

Partie B

Tableau.B.1	Les résultats de la caractérisation chimique, par fluorescence X, des éléments de la poudre de bronze étudiée.....	36
Tableau.B.2	Bilan des réactions chimiques qui ont lieu au cours de décapage.....	43
Tableau.B.3	Tableau récapitulatif des paramètres d'études (acide utilisé, C, T, t).....	43
Tableau.B.4	Répartition granulométrique de la poudre de bronze étudiée.....	50
Tableau.B.5	Résultats du décapage dans les diverses conditions de travail.....	52
Tableau.B.6	Influence de la température de décapage sur la variation de la perte de masse de la poudre bronze étudiée, à $t = 32$ min, dans une solution de HNO_3 , et une solution de H_2SO_4	57
Tableau.B.7	Influence de la concentration de la solution de décapage sur la variation de la perte de masse de la poudre de bronze étudiée, à $t = 32$ mn, dans une solution de HNO_3 , et une solution de H_2SO_4	58
Tableau.B.8	Influence de la nature de la solution de décapage sur la variation de la masse de la poudre bronze étudiée, en fonction du temps, pour une concentration de 5% et $T = 20^\circ\text{C}$	60
Tableau.B.9	Les conditions pour le meilleur décapage obtenu (0,18 gr d'oxyde éliminé) pour les deux types de solutions.....	62
Tableau.B.10	Résultats de la microdureté des échantillons E1, E2 et E3.....	65

TABLE DES FIGURES

Partie A

Figure.A.1	Le procédé de l'électrode tournante.....	04
Figure.A.2	Exemples de broyeurs.....	05
Figure.A.3	Formes communes de particules suivant ISO3252.....	11
Figure.A.4	Entonnoir de Hall.....	12
Figure.A.5	Compactage axial d'une poudre.....	16
Figure.A.6	Dispositif de compression isostatique.....	17
Figure.A.7.a	Schéma de principe du MIM.....	19
Figure.A.7.b	Feedstock.....	19
Figure.A.8	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.....	21
Figure.A.9	Formation du pont inter particule en frittage à haute température.....	22
Figure.A.10	Courbe dilatométrique d'un comprimé de poudre au cours du cycle de frittage.....	23
Figure.A.11	Courbe de retrait isotherme d'un barreau céramique en poudre.....	24
Figure.A.12	diagramme d'équilibre Cu-Sn relatif aux bronzes binaires.....	25
Figure.A.13	CuSn ₆ P. Brut de coulée continue. Structure dendritique composée de (α); et del'eutectoïde ($\alpha + \delta$).....	26
Figure.A.14	CuSn ₆ P. Structure monophasée α après traitement ($\alpha + \delta$) d'homogénéisation.	26
Figure.A.15	Représentation schématique d'une surface métallique industrielle.....	33

Partie B

Figure.B.1	La balance électronique utilisée pour les pesées effectuées.....	37
Figure.B.2.a	Une série de tamis en vrac.....	38
Figure.B.2.b	Une série de tamis dans une tamiseuse.....	38
Figure.B.3	La pipette utilisée pour prélever les volumes de liquide.....	40
Figure.B.4	Le Bêcher utilisé pour préparer les solutions.....	41

Figure.B.5	Le thermomètre utilisé pour mesurer la température de l'ensemble (solution + poudre étudiée) lors du chauffage.....	41
Figure.B.6	Four-étuve utilisé pour sécher la poudre étudiée.....	42
Figure.B.7	La plaque chauffante utilisée.....	42
Figure.B.8.a	Vue en 3 dimensions de la matrice.....	45
Figure.B.8.b	Vue schématique de la matrice et des poinçons.....	45
Figure.B.8.c	Forme des échantillons après compactage.....	45
Figure.B.9	Four à moufle utilisé pour le frittage.....	46
Figure.B.10	Les accessoires de l'enrobage.....	47
Figure.B.11	Papiers abrasifs utilisés pour le polissage.....	48
Figure.B.12	La polisseuse utilisée.....	48
Figure.B.13	Microscope optique Zeiss.....	49
Figure.B.14	Microduromètre SHIMATZU HMV-M3.....	49
Figure.B.15	Courbe de distribution des tailles dans la poudre de bronze étudiée.....	51
Figure.B.16	Influence du temps de décapage sur la variation de la masse de la poudre de bronze étudiée, dans une solution de HNO_3	54
Figure.B.17	Influence du temps de décapage sur la variation de la masse de la poudre de bronze étudiée, dans une solution de H_2SO_4	55
Figure.B.18.a	Influence de la température de décapage sur la variation de la perte de masse de la poudre bronze étudiée, à $t = 32$ min, dans une solution de HNO_3	57
Figure.B.18.b	Influence de la température de décapage sur la variation de la perte de masse de la poudre bronze étudiée, à $t = 32$ min, dans une solution de H_2SO_4	57
Figure.B.19.a	Influence de la concentration de la solution de décapage sur la variation de la perte de masse de la poudre de bronze étudiée, à $t = 32$ mn, dans une solution de HNO_3	59
Figure.B.19.b	Influence de la concentration de la solution de décapage sur la variation de la perte de masse de la poudre de bronze étudiée, à $t = 32$ mn, dans une solution de H_2SO_4	59
Figure.B.20	Influence de la nature de la solution de décapage sur la variation de la masse de la poudre bronze étudiée, en fonction du temps, pour une concentration de 5% et $T = 20^\circ\text{C}$	61

Figure.B.21	Histogramme mettant en exergue la différence entre le décapage par l'acide nitrique (HNO_3) et l'acide sulfurique (H_2SO_4), dans les mêmes conditions de travail.....	61
Figure.B.22	Micrographique des échantillons de poudres, (E1, E2, E3), compactés puis frittés à 800°C pendant 1 heure.....	64
Figure.B.23	L'histogramme de la microdureté des échantillons E1, E2, et E3.....	65