

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

15/95

وزارة التربية الوطنية  
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
BIBLIOTHEQUE - المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT *de Métallurgie*

## PROJET DE FIN D'ETUDES

### SUJET

*Elaboration d'un alliage  
d'argent à 5% de cuivre  
par la métallurgie des poudres.*

Proposé par :  
**AGNOR**

Etudié par :  
**E. SAGHI**

Dirigé par :  
**A. KASSER (ENP)**

PROMOTION  
*Septembre 95*

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم و البحث العلمي

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE METALLURGIE

*Projet de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme  
d'ingénieur d'état en métallurgie*

**SUJET**

**ELABORATION D'UN ALLIAGE D'ARGENT À 5% DE  
CUIVRE PAR LA MÉTALLURGIE DES POUDRES**

**Proposé par : AGENOR**

**Dirigé par : KASSER A. (ENP)**

**Etudié par : SAGHI EL HADI**

**Promotion Septembre 95**

# *DÉDICACES*

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

A

ma très chère mère,

mon cher père,

mes frères et soeurs, sans oublier Lydia et  
Saliha,

mes amis intimes Mohamed et Hakim,

notre ami défunt Mohamed Seghir que je  
ne pourrai jamais oublier,

et à tous ceux qui me sont chers

*Je dédie ce modeste travail.*

# REMERCIEMENTS

Je remercie M<sup>R</sup> A.KASSER qui était à l'origine de ce travail, qu'il trouve ici mes vifs remerciements pour m'avoir orienté et dirigé tout au long de la réalisation de ce travail.

Je remercie aussi les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements vont à M<sup>R</sup> BOUAZA, le chef d'atelier du laboratoire de métallurgie d'AGENOR pour m'avoir accepté au sein de son laboratoire, ainsi qu'à ses collaborateurs BRAHIM, DAHMENE,....., pour leurs conseils judicieux ainsi que pour l'ambiance de travail très chaleureuse qu'il m'ont manifestée.

Je témoigne ici mes chaleureuses salutations à M<sup>R</sup> S. HADJI et ses collaborateurs du centre de développement des matériaux de DRAIA pour leurs précieuses aide et disponibilité.

J'exprime aussi ma sincère gratitude à mon chère ami et collègue FAOUZI pour m'avoir aidé et consacré beaucoup de son temps pour effectuer la frappe de ce mémoire.

Je ne termine pas sans remercier mes enseignants pour m'avoir aidé et dirigé tout au long de mes années d'études.

Enfin, que tous ceux qui ont de près ou de loin contribué à l'élaboration de ce travail, trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

# TABLE DES MATIÈRES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

Liste des symboles et des unités

Résumé

Introduction

Première partie : Bibliographie

CHAPITRE I : Les processus de la méallurgie des poudres.....

I - 1) Production des poudres métalliques.....	1
I - 1 - 1) Procédé mécanique.....	1
I - 1 - 2) Procédé chimique.....	2
I - 1 - 3) Procédé électrolytique.....	3
I - 1 - 4) Procédé physique.....	5
I - 2) Compactage des poudres métalliques.....	8
I - 2 - 1) Introduction.....	8
I - 2 - 2) Techniques de compactage.....	9
I - 2 - 2 - 1) Compression uniaxiale.....	9
I - 2 - 2 - 2) Compression isostatique.....	10
I - 2 - 2 - 3) Autres techniques de compactage.....	11
I - 2 - 2 - 3a) Laminage des poudres.....	11

I - 2 - 2 - 3b) Extrusion à froid.....	12
I - 2 - 2 - 3c) Moulage à froid.....	12
I - 2 - 3) Les mécanismes de compactage.....	12
I - 2 - 3 - 1) Distribution de la contrainte et de la densité.....	13
I - 2 - 3 - 2) Relations fondamentales du compactage.....	14
I - 2 - 4) Relation entre les paramètres de compactage.....	16
I - 2 - 4 - 1) Densité de l'aggloméré en fonction de la pression.....	16
I - 2 - 4 - 2) Résistance de l'aggloméré en fonction de la densité.....	17
I - 2 - 4 - 3) Variation de la résistance avec la pression de compactage.....	18
I - 2 - 4 - 4) Influence des caractéristiques de la poudre.....	18
I - 3) Le frittage.....	19
I - 3 - 1) Introduction.....	19
I - 3 - 2) Théorie élémentaire du frittage en phase solide sous pression extérieure.....	19
I - 3 - 2 - 1) Energies motrices.....	19
I - 3 - 2 - 1a) Energie de surface.....	20
I - 3 - 2 - 1b) Energie de défauts.....	20
I - 3 - 2 - 1c) Energie de contraintes.....	21
I - 3 - 2 - 2) Mécanismes de transport de matière.....	22
I - 3 - 2 - 2a) Modèles des sphères tangentes.....	22

a) Mécanisme d'évaporation-condensation.....	23
b) Mécanisme de diffusion superficielle.....	24
c) Mécanisme de diffusion en volume.....	25
I - 3 - 2 - 2b) Modèles des sphères sécantes.....	26
a) Mécanisme d'écoulement visqueux.....	26
b) Mécanisme de diffusion en volume.....	27
c) Mécanisme de diffusion intergranulaire.....	27
d) Mécanisme d'écoulement plastique.....	28
I - 3 - 2 - 3) Etapes du frittage.....	29
I - 3 - 2 - 3a) Stade initial.....	29
I - 3 - 2 - 3b) Stade intermédiaire.....	30
I - 3 - 2 - 3c) Stade final.....	31
I - 3 - 3) Frittage assisté d'une pression extérieure.....	32
I - 3 - 4) Frittage d'un mélange de poudre.....	34

## **CHAPITRE II) Changements structuraux lors de la déformation.....**

II - 1) Introduction.....	37
II - 2) Restauration dynamique.....	37
II - 3) Recristallisation dynamique.....	39
II - 4) Restauration statique.....	41
II - 5) Recristallisation statique.....	42

## CHAPITRE III) Caractéristiques de l'alliage étudié

III - 1) Introduction.....	43
III - 2) L'argent.....	43
III - 2 - 1) Généralités.....	43
III - 2 - 2) Propriétés de l'argent.....	43
III - 2 - 2 - 1) Propriétés physiques.....	43
III - 2 - 2 - 2) Propriétés mécaniques.....	44
III - 2 - 2 - 3) Propriétés thermiques.....	44
III - 2 - 2 - 4) Propriétés électriques.....	44
III - 2 - 3) Diffusion des métaux dans l'argent.....	45
III - 2 - 4) Production de la poudre d'argent.....	46
III - 2 - 5) Application.....	47
III - 3) Le cuivre.....	47
III - 3 - 1) Généralités.....	47
III - 3 - 2) Propriétés du cuivre.....	48
III - 3 - 2 - 1) Propriétés physiques.....	48
III - 3 - 2 - 2) Propriétés mécaniques.....	48
III - 3 - 2 - 3) Propriétés thermiques.....	48
III - 3 - 2 - 4) Propriétés électriques.....	48
III - 3 - 3) Production des poudres de cuivre.....	49



III - 3 - 4) Applications industrielles.....	49
----------------------------------------------	----

III - 4) Alliages d 'argent et de cuivre.....	49
-----------------------------------------------	----

**CHAPITRE IV) Procédure expérimentale.....**

IV - 1) Introduction.....	51
IV - 2) Objectif du travail.....	51
IV - 3) Réalisation de l 'alliage.....	51
IV - 4) Compactage des poudres.....	52
IV - 5) Préparation des capsules.....	53
IV - 6) Calibrage du four.....	54
IV - 7) Frittage.....	57
IV - 8) Temps effectif.....	58
IV - 9) Préparation métallographique.....	60
IV - 9 - 1) Prélèvement d 'échantillons.....	60
IV - 9 - 2) Enrobage.....	60
IV - 9 - 3) Polissage.....	60
IV - 9 - 4) Attaque électrolytique.....	61
IV - 10) Etude métallographique.....	61
IV - 10 - 1) Observation métallographique.....	61
IV - 10 - 2) Mesure métallographique.....	62

## CHAPITRE V) Résultats expérimentaux.....

V - 1) Introduction.....	64
V - 2) Résultats préliminaires.....	64
V - 3) Porosité.....	65
V - 3 - 1) Influence du temps de frittage.....	65
V - 3 - 2) Influence de la pression de compactage.....	66
V - 3 - 3) Influence de la température de frittage.....	66
V - 4) Taille des pores.....	67
V - 4 - 1) Influence du temps de frittage.....	67
V - 4 - 2) Influence de la pression de compactage.....	68
V - 4 - 3) Influence de la température de frittage.....	68
V - 5) Identification des phases en présence.....	69
V - 6) Taille des grains.....	71
V - 6 - 1) Influence du temps de frittage.....	71
V - 6 - 2) Influence de la pression de compactage.....	71
V - 6 - 3) Influence de la température de frittage.....	72
V - 6 - 4) Effet de la porosité.....	73

## CHAPITRE VI) Interprétation des résultats.....

VI - 1) Introduction.....	74
VI - 2) Processus de densification.....	74

VI - 2 - 1) Densification par compaction à froid.....	74
VI - 2 - 2) Densification pendant le frittage.....	75
VI - 2 - 2 - 1) Influence de la pression de compactage.....	75
VI - 2 - 2 - 2) Influence de la température.....	79
VI - 2 - 2 - 3) Influence du temps.....	85
VI - 3) Mécanismes de transport.....	88
VI - 4) Microstructure développées après le frittage.....	90
VI - 4 - 1) Formation des phases $\alpha$ et $\beta$ .....	90
VI - 4 - 2) Morphologie des pores.....	94
VI - 4 - 2 - 1) Influence de la pression de compactage.....	94
VI - 4 - 2 - 2) Influence de la température de frittage.....	98
VI - 4 - 2 - 3) Influence du temps de frittage.....	100
VI - 4 - 3) Morphologie des grains.....	102
VI - 4 - 3 - 1) Influence de la pression de compactage.....	102
VI - 4 - 3 - 2) Influence de la température de frittage.....	106
VI - 4 - 3 - 3) Influence du temps de frittage.....	108
VI - 4 - 3 - 4) Effet de la porosité.....	113
VI - 5) Comparaison entre la métallurgie conventionnelle et la métallurgie des poudres.....	115

## CHAPITRE VII) Application industrielle.....

VII - 1) Introduction.....	117
VII - 2) Avantages de la métallurgie des poudres.....	117
VII - 3) Tréfilage des compacts en poudre d'alliage Ag-Cu.....	119

### Conclusion générale

### Annexe

### Références bibliographiques

# LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

Symboles	Signification	Unités
P	Pression extérieure	(MP <sub>a</sub> )
V	Volume relatif	(m <sup>3</sup> )
T	Température de frittage	(°K)
f	Coefficient de frottement	—
D	Densité relative	(g/cm <sup>3</sup> )
X	Rayon du cou	(m)
ρ	Rayon de courbure de la surface du cou	(m)
a	Rayon des sphères	(m)
σ	Contrainte	(MN.m <sup>-2</sup> )
D <sub>s</sub>	Coefficient d'autodiffusion en surface	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
D <sub>v</sub>	Coefficient d'autodiffusion en volume	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
D <sub>I</sub>	Coefficient d'autodiffusion intergranulaire	(m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )
Q	Energie d'activation	(kJ.mole <sup>-1</sup> )
Ω	Volume molaire	(m <sup>3</sup> .mole <sup>-1</sup> )
M	Masse molaire	(g.mole <sup>-1</sup> )
γ	Energie superficielle	(J.m <sup>-2</sup> )
ε	Porosité fractionnelle	(%)
ε <sub>a</sub>	Porosité apparente au début de la compression	(%)
R	Résistance de l'aggloméré	(MN.m <sup>-2</sup> )
R <sub>0</sub>	Résistance du matériau dense	(MN.m <sup>-2</sup> )
Z	Paramètre Zener-Holloman	(s <sup>-1</sup> )
W <sub>eff</sub>	Temps effectif	(s)

## ملخص

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

في هذه الدراسة، قمنا باعداد سبيكة من المسحوق المعدني من الفضة، يحتوي على 5% من عنصر النحاس بطريقة تعدينية باستعمال المسحوقات التي تتركب من عمليتين أساسيتين تصليب على البارد و التلبيد و قد درسنا سلوك هذه السبكة تحت تأثير التصليب و التلبيد بتغيير ضغط التصليب، درجة الحرارة و زمن التلبيد نستطيع أن نستعمل العينات المحصلة في التطبيقات الصناعية

## RÉSUMÉ

Dans cette étude, nous avons élaboré un alliage de poudre métallique d'argent à 5% de cuivre par le procédé de fabrication usuel de la métallurgie des poudres qui comprend deux opérations essentielles : le compactage à froid et le frittage.

Nous avons essayé de traduire le comportement de cet alliage au cours du compactage et du frittage, en faisant varier la pression de compactage, la température et le temps de frittage.

Les échantillons obtenus ont été le sujet d'une application industrielle.

# **ABSTRACT**

Through this study, we have designed a 5% copper, silver alloy by powder metallurgy processing, which involves two major operations.

- 1) cold compaction
- 2) controlled sintering

The aim of the work was to understand the behaviour and response of the material when subjected to changing sintering conditions, such as time, temperature and pressure.

Finally, the results of the work were interpreted in such a way to be given an industrial application.

# ***INTRODUCTION***

La métallurgie des poudres (M.D.P) est une technique très récente découverte au 19<sup>ème</sup> siècle, bien que les recherches ont révélé que l'homme primitif africain en avait déjà les rudiments.

En effet, à cette époque, l'élaboration à haute température était mal connue. Pour cette raison, certains chercheurs ont présumé que nos ancêtres avaient recours au forgeage de minerais réduits d'aspect spongieux, ce qui a poussé d'autres à affirmer que ces minerais, une fois réduits, sont concassés puis lavés de la gangue, donnant ainsi une poudre qui, frittée en un matériau poreux, sera forgée pour le densifier. [1]

Au 19<sup>ème</sup> siècle, la M.D.P suscite plus que jamais l'intérêt des chercheurs dans le domaine des matériaux.

L'émergence d'une nouvelle génération de matériaux tels que les composites, les réfractaires, les amorphes,...etc et les exigences des nouvelles technologies de l'espace, de l'automobile et de l'électronique font de la M.D.P une technologie prometteuse.

La M.D.P concerne la fabrication d'articles à partir de poudre métallique. Ce procédé de fabrication comprend trois opérations essentielles :

1. La production des poudres.
2. La mise en forme de ces poudres par compaction.
3. Le chauffage du comprimé à haute température inférieure à la température de fusion, sous atmosphère contrôlée pour déclencher les



opérations de diffusion.

Cette opération est appelée FRITTAGE. On aura à la fin un produit poreux ou dense, selon les conditions.

Dans le présent travail, nous avons étudié le comportement d'un mélange de poudre d'argent à 5 % de cuivre pendant le frittage. Nous avons essayé de voir l'influence des principaux paramètres, tels que le temps, la température et la pression de compaction, sur le processus de densification, ainsi que sur la microstructure qui en résulte.

Le matériau étudié a été produit par le procédé électrolytique par l'agence nationale pour la transformation et la distribution de l'or et des autres métaux précieux (AGENOR).

***CHAPITRE I : LES PROCESSUS DE LA  
MÉTALLURGIE DES POUDRES***

## **I - 1) Production des poudres métalliques**

Dans la M . D . P, la production des poudres métalliques constitue le premier stade du procédé de fabrication. Elle est d'une très grande importance car les propriétés du matériau fritté dépendent des caractéristiques des poudres et des techniques utilisées.

Les principaux procédés de production des poudres peuvent être classés en quatre catégories :

1. Procédé mécanique.
2. Procédé chimique.
3. Procédé électrolytique.
4. Procédé physique.

### **I - 1 - 1) Procédé mécanique :**

Cette technique permet la production de poudres à partir de matériaux durs et fragiles ( ex : broyage du manganèse et du chrome ).

Les métaux ductiles sont préalablement chargés en hydrogène pour les rendre provisoirement cassants et fragiles, pour être facilement broyés.

Les procédés de broyage sont utilisés comme moyens pour la pulvérisation finale des dépôts électrolytiques, pour obtenir des poudres fines, pour broyer certains composés comme les hydrures de titane, de zirconium, etc....., ou pour désagglomérer des poudres obtenues par réduction des oxydes. Le broyage sert aussi à fabriquer des poudres à partir de déchets tels que les copeaux d'usinage.

Les poudres Macro . Mesh [ 2 ] sont produites par le broyage des copeaux d'usinage d'acier ou de fonte malléable, en utilisant des broyeurs à marteaux qui permettent d'obtenir des poudres assez grossières.

La taille moyenne des particules obtenues par ce procédé est de 0,2 à 0,7 mm. Les poudres alliées mécaniques sont obtenues par un broyage hautement énergétique en utilisant des boulets très durs qui s'entrechoquent à grande vitesse. Les poudres élémentaires se mélangent et se fragmentent mécaniquement. La poudre obtenue est de forme angulaire et est écrouie. On peut aussi ranger dans cette catégorie le procédé dit " Cold stream " [3] qui consiste à projeter une poudre au moyen d'un gaz à basse température sur une cible fixe, le choc provoque la fragmentation des particules jusqu'à des tailles de 10 µm.

Toutes ces méthodes citées ci-dessus, donnent des poudres écrouies et de formes irrégulières.

#### I - 1 - 2 ) Procédé chimique

Presque tous les métaux peuvent être fabriqués sous forme de poudre par un procédé chimique. Celui-ci consiste à produire des poudres par décomposition d'un complexe du métal ( ex : sels, carbonyles, oxydes,...etc ).

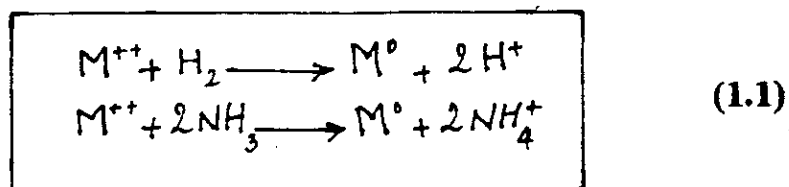
Ainsi, on réduit les poudres d'oxydes à une température inférieure au point de fusion du métal correspondant en présence d'un agent réducteur ( ex : l'hydrogène, l'oxyde de carbone,...etc ). Les poudres obtenues sont d'autant plus fines que la réduction est faite à basse température et que la teneur en humidité du gaz réducteur est plus faible.

La densité apparente des poudres réduites est faible car les grains sont souvent spongieux, la compressibilité, quant à elle, est très bonne.

La moitié des poudres de fer dans le monde est produite ainsi [3]. Ce procédé est surtout appliqué à la production de poudres de cuivre, de cobalt, de tungstène et de titane.

Les poudres métalliques peuvent aussi être produites par la précipitation des ions métalliques selon les réactions du type oxydoréduction. Le traitement

d'un minerai par hydrométallurgie mettant en solution des composés ( carbonates, sulfates, ..., etc ) est un exemple de ce procédé. La réduction s'effectue par l'hydrogène ou par un mélange ammoniac - hydrogène, suivant la réaction suivante :



La pureté est de l'ordre de 98,8 %. En partant d'un mélange de plusieurs solutions, on peut faire coprécipiter différents métaux et obtenir des poudres alliées.

Les poudres métalliques peuvent aussi être obtenues par la décomposition thermique des carbonyles de métaux de transition  $M(CO)_x$  ( le symbole M remplace le métal correspondant, tel que le fer, le nickel, le cobalt ou le tungstène ). Ces carbonyles liquides à bas point d'ébullition ( ex : 43 °C pour  $Ni(CO)_4$  et 107 °C pour  $Fe(CO)_5$  ), se forment en faisant passer de l'oxyde de carbone sous une pression de 200 bars entre 150 et 250 °C sur le métal même impur. La décomposition du carbonyle, à la pression atmosphérique entre 200 et 300 °C fournit une poudre sphéroïdale, extrêmement pure [ 4 ]. Les particules sont de forme sphérique dans le cas du fer, irrégulières et agglomérées dans le cas du nickel.

### I - 1 - 3) Procédé électrolytique

L'électrodéposition des métaux à partir des solutions aqueuses permet la production d'une variété de poudres métalliques.

Il existe deux méthodes pratiques pour l'obtention des poudres par électrodéposition :

- La première méthode est la déposition directe d'un dépôt soit en poudre de faible adhérence, soit un dépôt spongieux qui est facile à broyer en particules fines.

- La seconde méthode est la déposition du matériau sous forme de couche dense, lisse et fragile qui peut être broyée en poudre. Le produit obtenu est de haute pureté.

Le choix de la méthode dépend en premier lieu de l'utilisation du métal. Par exemple le cuivre et l'argent produisent un dépôt cathodique spongieux de poudre, mais le fer et le manganèse produisent un dépôt cathodique cohérent.

Il est souhaitable d'avoir un dépôt fragile afin de faciliter le broyage. La fragilité du dépôt est contrôlée à partir des conditions d'électrolyse. Quoique les poudres obtenues par le procédé électrolytique soient d'une grande pureté, soit de 99,99 %, avec de meilleures propriétés par rapport aux procédés de la M. D. P conventionnels. Cependant, l'utilisation du procédé électrolytique est limitée car celui-ci exige le contrôle de plusieurs paramètres et souvent il est plus cher que les autres techniques. Généralement, seuls les poudres de haute pureté, telles que les poudres de cuivre et d'argent, sont produites par ce procédé.

La forme des particules de poudres produites électrolytiquement dépend du métal déposé ainsi que des conditions opératoires. Dans le cas du cuivre déposé à partir de l'acide sulfurique, la forme de particules est dendritiques. Par contre, lorsqu'elle est produite à partir du nitrate d'argent, la forme des particules est régulière et grossière.

#### I - 1 - 4) Procédé physique

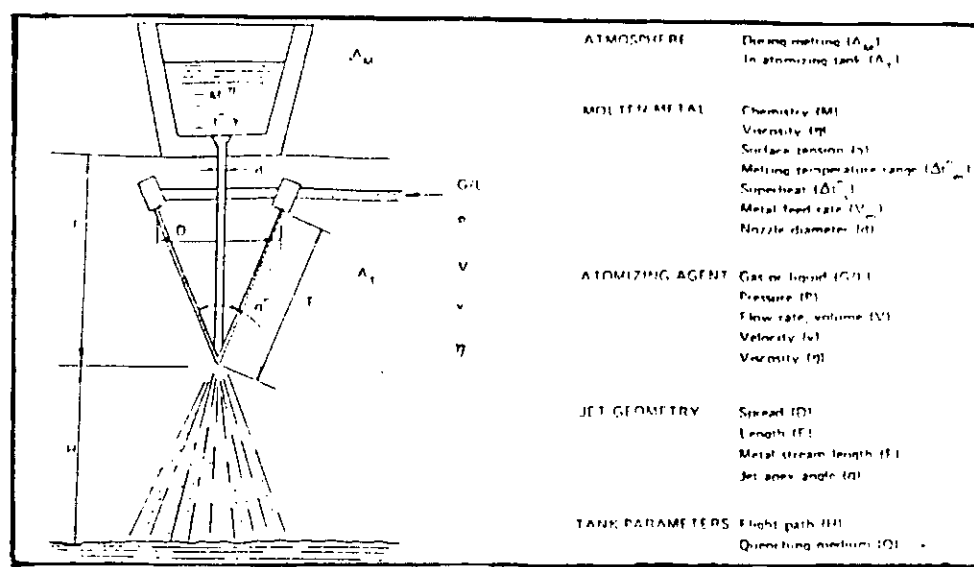
La plus importante méthode physique répandue dans la pratique de la M. D. P est désignée sous le nom d 'atomisation.

L 'atomisation peut être définie comme la pulvérisation d 'un liquide en de fines gouttelettes, de diamètre en général inférieur à 150  $\mu\text{m}$  par un flux atomiseur sous pression, ce flux peut être en général de l 'eau ou un gaz inerte ( ex : azote, argon ), voir figure (1.1).

Au cours de la collision fluide - métal, une partie de l 'énergie cinétique du fluide est transmise au métal pour former les nouvelles surfaces des particules. Les propriétés les plus importantes d 'une poudre obtenue par atomisation sont :

1. La taille moyenne des particules.
2. La distribution des tailles.
3. La forme des particules.
4. La composition chimique.
5. La microstructure.

Ces propriétés dépendent des paramètres d 'atomisation tels que l 'atmosphère, le métal fondu ( propriétés chimiques, viscosité, tension de surface, température de maintien, vitesse d 'écoulement ), l 'agent atomiseur ( gaz ou liquide, pression, vitesse du flux, viscosité de l 'atomiseur ) et la géométrie du jet, fig.(1.1).



**Figure 1.1 - Schéma du procédé de fabrication des poudres par atomisation. [4]**

Pour obtenir des particules fines, il faudrait utiliser un métal de faible viscosité, de faible tension de surface, une surchauffe élevée, une haute pression d'atomisation, un faible diamètre et une petite longueur de filet de métal.

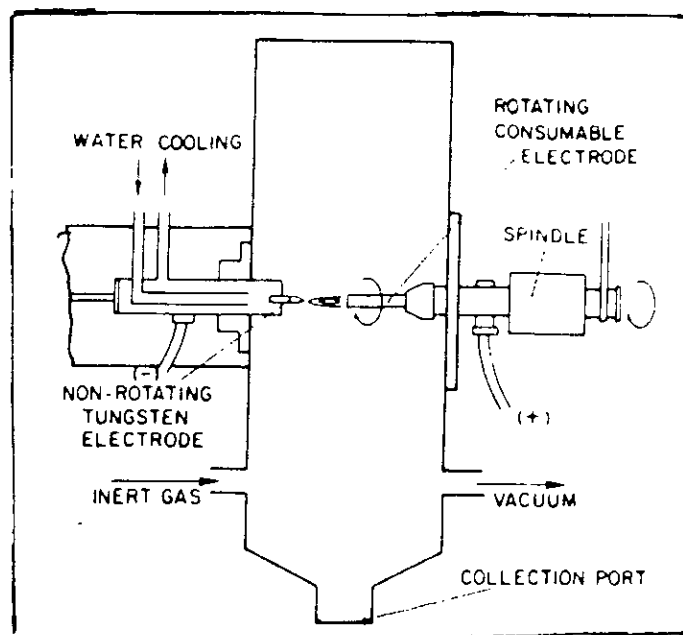
Le facteur le plus important des poudres obtenues par atomisation est le contrôle de la forme des particules. Généralement, les poudres obtenues par atomisation à gaz ont une forme sphérique, tandis que celles obtenues par atomisation à l'eau ont une forme irrégulière.

Par ailleurs, il existe d'autres procédés d'atomisation. Parmi ceux-ci, nous citons :

\* L'atomisation centrifuge :

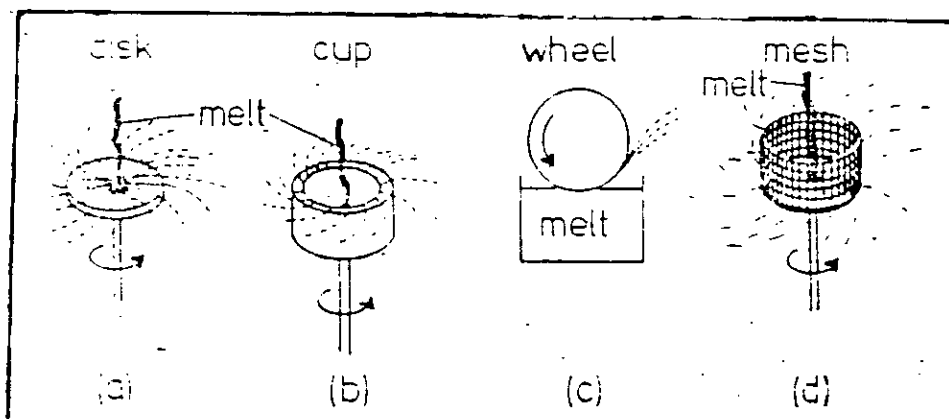
Le matériau est mis sous forme d'une électrode que l'on fait tourner à une vitesse de l'ordre de 3000 tr/min, tandis qu'elle est fondue localement par un arc électrique, par un arc plasma ou par bombardement électronique (fig.1.2). Si on utilise un arc électrique, la poudre peut être contaminée par le tungstène de la cathode. La forme finale des particules est généralement sphérique et très lisse, tandis que leurs tailles moyennes sont de l'ordre de 250  $\mu\text{m}$ .





**Figure 1.2** - Schéma du processus d'électrode tournante. [4]

Il existe d'autres variantes dans ce procédé : dans ces conditions, le métal est projeté sur un disque tournant ou un creuset rotatif qui sont refroidis, tel que montré sur la figure 3. La vitesse de rotation varie de 400 à 600 tr/mn, fig.(1.3).

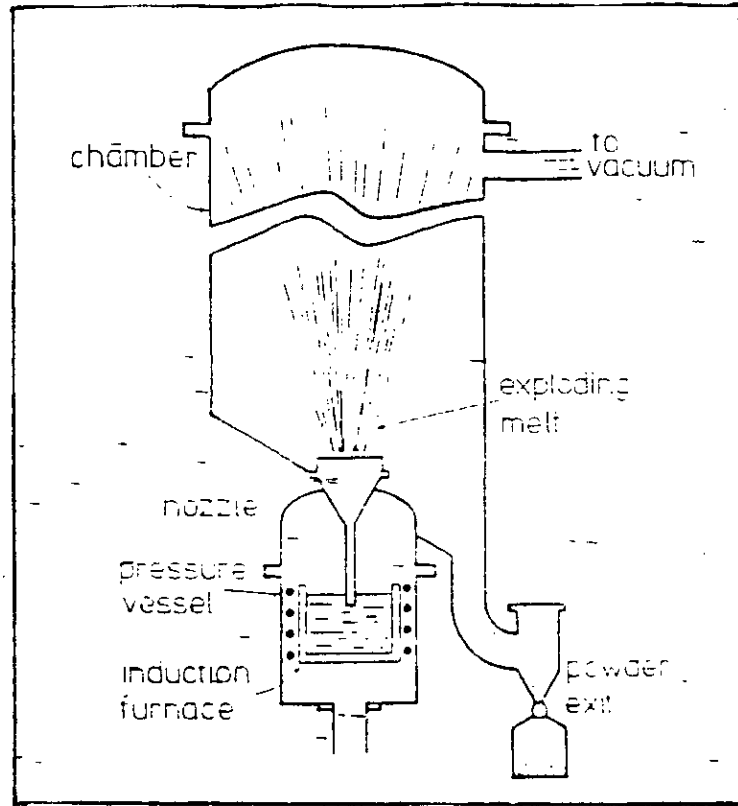


**Figure 1.3** - Autres procédés d'atomisation centrifuge : [3]

- |                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| a) disque rotatif | c) roue tournante  |
| b) prisme rotatif | d) écran tournant. |

\* L'atomisation sous vide :

Ce procédé est basé sur le fait que lorsqu'on expose soudainement un liquide métallique sursaturé en hydrogène sous pression à une chambre sous vide, le gaz se dilate et entraîne avec lui des gouttelettes de métal liquide à travers un orifice, fig.(1.4). Les gouttelettes se solidifient à l'intérieur de l'enceinte lors de leur projection.



**Figure 1.4 - Schéma du processus d'atomisation sous vide. [4]**

Les poudres obtenues sont sphériques, lisses et d'une très grande pureté. Ce procédé est utilisé pour l'obtention de poudres métalliques pures, telles que les poudres de cobalt, de fer, de cuivre, de nickel et d'aluminium, ainsi que pour les superalliages.

## **I - 2) Compactage des poudres métalliques**

### **I - 2 - 1) Introduction**

En général, avant le compactage, on doit assurer certaines conditions pour faciliter la compression et obtenir une homogénéisation granulométrique des poudres.

Le mélange et la lubrification sont les opérations les plus importantes avant le compactage des poudres. Le mélange est nécessaire pour assurer une

répartition uniforme des poudres et une meilleure lubrification des particules de poudre, il s'effectue en général dans des mélangeurs à double cônes.

Le frottement est diminué par la lubrification, qui facilite l'éjection du comprimé et améliore la densification.

Les lubrifiants sont solides ou liquides, les plus utilisés sont l'acide stérique, les stéarates métalliques ou les résines synthétiques.

Le compactage est une opération importante dans le procédé de fabrication des pièces par la M . D . P. Le comprimé doit être suffisamment solide pour résister aux différentes manipulations sans risques de cassures, cette résistance dépend de la pression appliquée et du type de poudre.

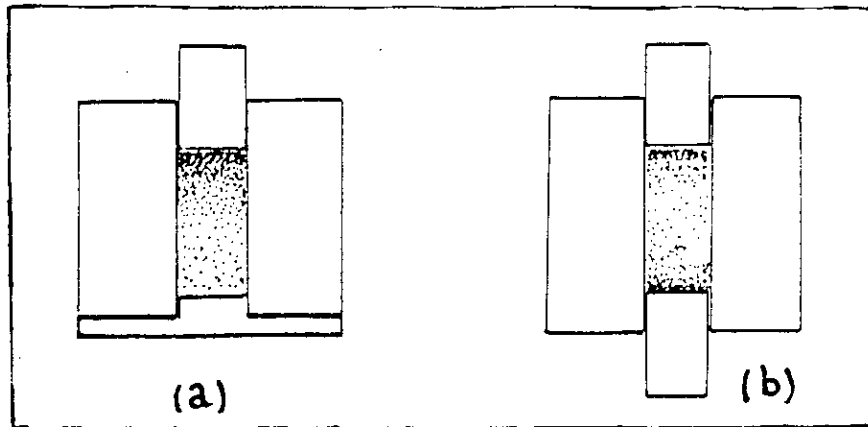
## **I - 2 - 2) Techniques de compactage**

### **I - 2 - 2 - 1) Compression uniaxiale**

Pour réaliser cette opération, on utilise des outils simples tels que la presse, la matrice et les poinçons.

Etant donné que la pression ne peut être appliquée que par le haut et / ou par le bas, les formes qui peuvent être obtenues restent limitées.

Par ailleurs, la distribution de la densité est variable le long de l'axe du compact. La densité change en fonction du frottement entre la poudre et l'équipement de compactage, elle diminue en allant de la surface vers le centre. Comme illustré sur la figure (1.5), la distribution de la densité dépend aussi du mode de compactage, suivant que la poudre est compactée par un poinçon mobile ou deux poinçons mobiles.



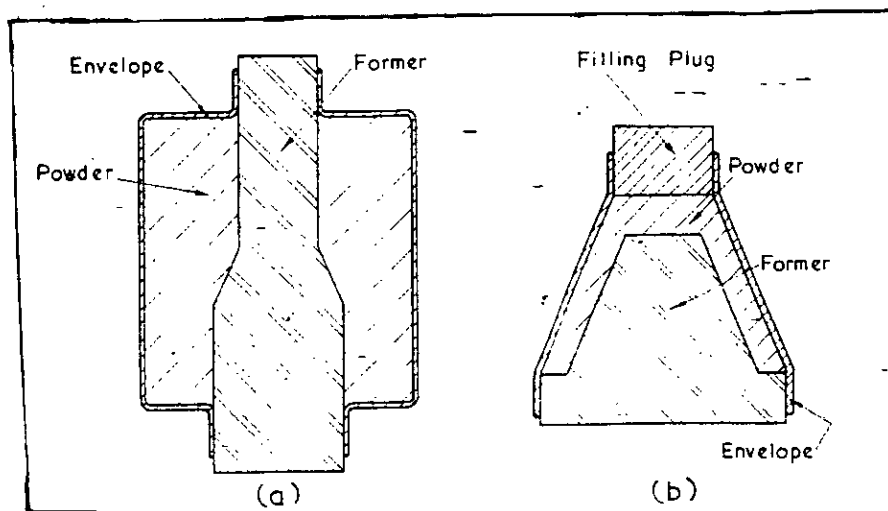
**Figure 1.5** - Représentation schématique de la distribution de la densité dans un aggloméré de poudre :

- a) pressé seulement par le haut [4]  
 b) pressé par le haut et le bas.

Le comprimé atteint en général 85 % à 90 % de la densité théorique. La compression dans des matrices rigides a pour avantages de donner des comprimés à hautes tolérances dimensionnelles et des rythmes de production rapides.

### I - 2 - 2 - 2) Compression isostatique

Dans cette méthode, la pression appliquée à la pièce est uniforme sur l'ensemble de la surface. Pour réaliser le compactage, la poudre est remplacée dans une enveloppe flexible en caoutchouc immergée dans un fluide sous pression tel que montré sur la figure (1.6) :



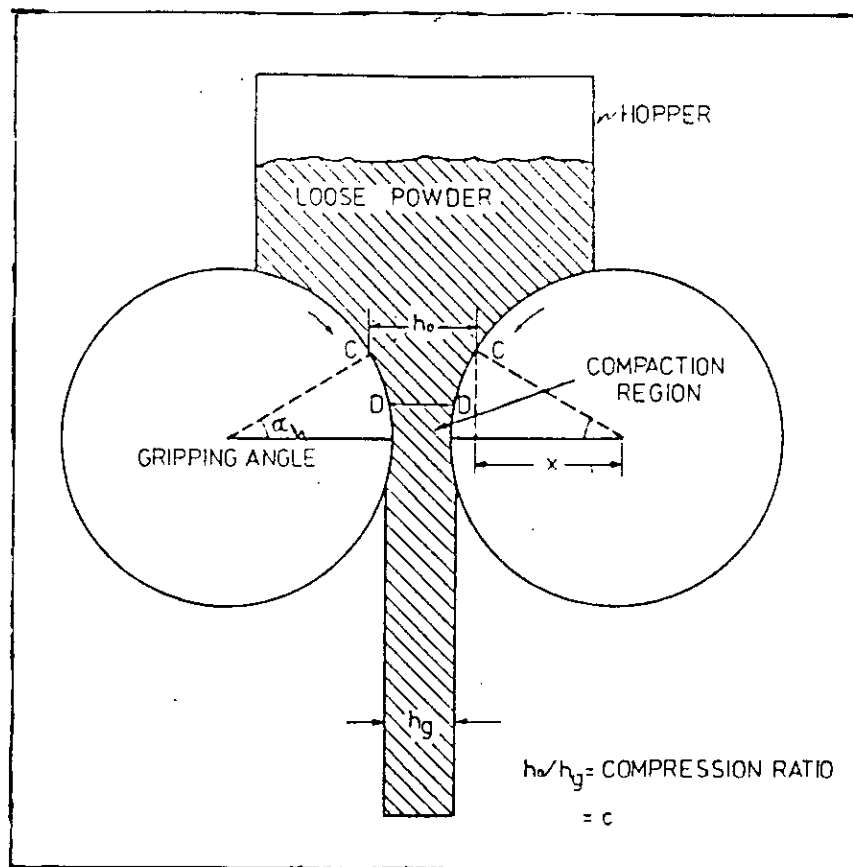
**Figure 1.6** - Exemples de dispositifs de compression isostatique. [4]

Cette méthode présente l'avantage de donner une meilleure uniformité de la densité et la possibilité de réaliser des pièces de formes compliquées. Toutefois, on enregistre quelques inconvénients tels que la difficulté de contrôler les dimensions et les rythmes de production bas.

### I - 2 - 2 - 3) Autres techniques de compactage

#### I - 2 - 2 - 3a) Laminage des poudres

On introduit la poudre horizontalement entre les cylindres du laminoir tel que schématisé sur la figure (1.7). Le produit obtenu est sous forme de bandes, de 2 à 6 mm d'épaisseur, que l'on passe immédiatement dans le four de frittage. Par la suite, on effectue d'autres passes de déformation avec recuits successifs jusqu'à l'obtention des propriétés désirées.



**Figure 1.7 - Compaction des poudres par laminage horizontal. [4]**

### 1 - 2 - 2 - 3b) Extrusion à froid

Les particules de poudres sont mélangées à un liant ( ex : matière plastique, graisse ) pour être extrudées à froid. Le liant est ensuite volatilisé par un préfrittage. On obtient par ce procédé des tubes minces, des tubes poreux en inox sans soudure, des fils,...etc.

### 1 - 2 - 2 - 3c) Moulage par injection

La poudre mélangée à un liant organique est injectée dans un moule à une température de 135 à 205 °C et une pression de 140 MPa. Après refroidissement, le liant durcit et on retire la pièce ainsi faite et on la débarrasse du liant par un préfrittage, puis on fritte d'une façon similaire à la méthode conventionnelle. Cette technique nécessite l'utilisation des particules très fines pour occuper les angles vifs. Elle nous permet de réaliser des pièces de géométries complexes impossible à réaliser par la compaction conventionnelle.

### 1 - 2 - 3) Mécanismes de compactage

Durant le compactage, on observe plusieurs phénomènes :

- Un stade initial caractérisé par le réarrangement des particules de poudres dans la colonne de la matrice, obtenu par de faibles pressions. Les grands pores sont éliminés par effondrement des ponts interparticules.
- Dans le stade secondaire, les particules de poudres sont déformées élastiquement puis plastiquement sous l'effet d'une grande pression, les zones de contact deviennent aplaties et donc le soudage à froid des particules sous l'effort de cisaillement contribue à la cohésion de l'aggloméré. Pendant la déformation plastique, la poudre durcit par écrouissage rendant difficile la compression ultérieure.

- Le troisième stade s'annonce par la fragmentation des particules sous l'effet de l'écrasement. Ce stade est atteint aux hautes pressions.

### I - 2 - 3 - 1) Distribution de la contrainte et de la densité

Il faut remarquer qu'il existe une grande différence entre la transmission de la pression dans un liquide et dans une colonne de particules de poudres. Si le liquide est sujet à une pression hydrostatique dans une enceinte fermée, la pression est transmise relativement à toutes les surfaces quelque soit la forme du récipient. Par contre, lorsqu'on applique une pression sur une colonne de poudre emprisonnée dans une enceinte, celle-ci évolue principalement dans la direction de la compression.

Dans le cas des poudres métalliques, la distribution de la contrainte et de la densité dépend de la forme du comprimé et du mode de compactage. Plusieurs approches théoriques ont été faites pour trouver la relation mathématique entre la pression appliquée et la densité. Pour de basses pressions ; Balshin [5] a proposé la relation suivante :

$$\boxed{\ln P = A \cdot V + B} \quad (1.2)$$

où

P est la pression appliquée

V est le volume relatif

A et B sont des constantes avec A homogène au module d'élasticité.

La relation la plus utilisée est proposée par Heckel [6] et présente la forme suivante :

$$P = \frac{1}{K} \left[ \ln \frac{1}{(1-D)} + B \right] \quad (1.3)$$

où

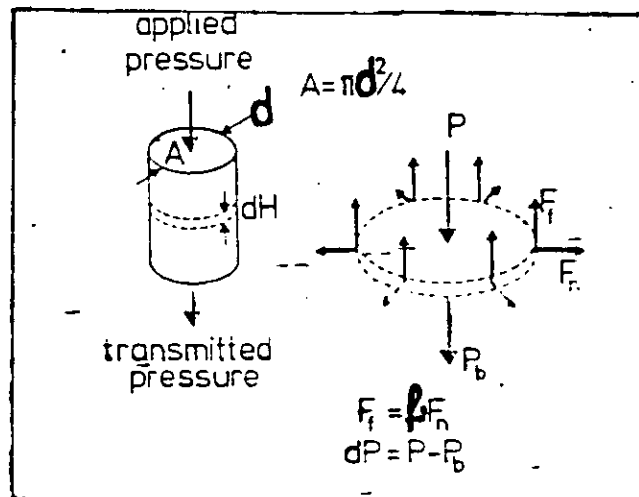
D est la densité du comprimé

P est la pression appliquée

K et B sont des constantes.

### I -2 -3 -2) Relations fondamentales du compactage

Soit un comprimé de forme cylindrique, de diamètre  $d$  et de hauteur  $H$ , soumis à une compression uniaxiale. La pression  $P$  est transmise dans le volume par les poinçons tels que montré sur la figure (1.8).



**Figure 1.8** - Compactage uniaxial d'un comprimé cylindrique montrant les forces appliquées pour le calcul de la pression dans l'aggloméré. [7]

Malgré la lubrification, il subsiste toujours des forces de frottement qui donnent lieu à des gradients de pression à travers le comprimé. La force de frottement entre la poudre et la matrice est exprimée par :

$$F_f = f \cdot F_N$$

où  $f$  est le coefficient de frottement entre la poudre et les parois et  $F_N$  la force normale.



La variation de la pression à travers le compact est donnée par la relation suivante :

$$dP = P - P_b$$

où

$P$  est la pression du poinçon mobile

$P_b$  est la pression transmise

À l'équilibre,  $\sum F = 0 \Leftrightarrow A (P - P_b) + f F_N = 0$ , où  $A$  est la section du comprimé, telle que :

$$A = \frac{\pi}{4} d^2$$

La force normale étant donnée par :

$$F_N = \pi Z P \cdot d \cdot dH$$

où  $Z$  est le rapport de la contrainte radiale sur la contrainte axiale.

D'où :

$$dP = P - P_b = \frac{F_f}{A} = - \frac{4 f Z P dH}{d}$$

En intégrant pour une hauteur  $u$  sous le poinçon, nous obtenons :

$$P_u = P \exp\left[-4 f Z \frac{u}{d}\right] \quad (1.4)$$

Pour une compression unilatérale, la contrainte moyenne de compression est donnée par :

$$\bar{\sigma} = P \left(1 - 2 f Z \frac{H}{d}\right) \quad (1.5)$$

Pour une compression bilatérale :

$$\bar{\sigma} = P \left(1 - fZ \frac{H}{d}\right) \quad (1.6)$$

La densité D est donnée par :

$$D = - A \frac{\text{aire des parois}}{\text{aire de la section}} + B$$

où A et B sont des constantes qui dépendent du type poudre, de la pression et du lubrifiant utilisé.

#### I - 2 - 4) Relation entre les paramètres de compactage

##### I - 2 - 4 - 1) Densité de l'aggloméré en fonction de la pression

La compression a un effet direct sur le compactage. Selon Heckel, la densité du comprimé augmente avec la pression appliquée, d'après l'équation suivante :

$$\ln \frac{\varepsilon}{\varepsilon_a} = - KP \quad (1.7)$$

où

$\varepsilon$  est la porosité fractionnelle

$\varepsilon_a$  est la porosité apparente au début de la compression

P est la pression appliquée

K est une constante de proportionnalité.

Mais cette équation ne tient pas compte des mécanismes de compression tels que le réarrangement des particules. C'est ainsi qu'elle a été modifiée comme suit [7] :

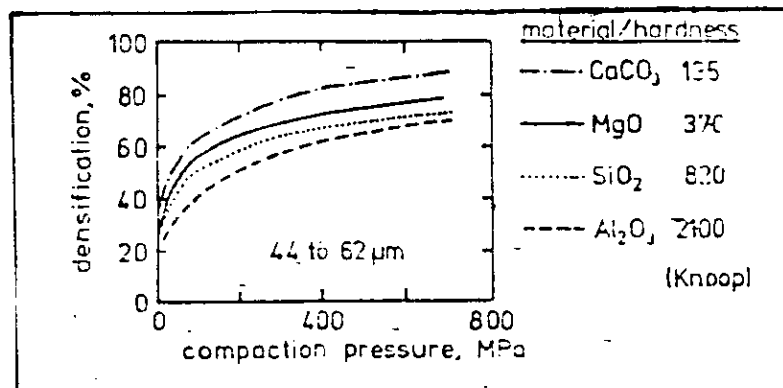
$$\ln \varepsilon = B - K_1 P - K_2 P \quad (1.8)$$

où

$K_1$  et  $K_2$  sont des constantes caractéristiques des mécanismes de densification,

$B$  est le facteur relatif aux réarrangements.

L'effet de la pression sur la densification pour différentes poudres de duretés variables est illustré sur la figure 1.9, où on voit bien que les poudres les plus dures sont plus difficiles à compacter. Pour cette raison l'augmentation de la pression peut engendrer la fracture des poudres et des compacts à particules dures.



**Figure 1.9** - Variation de la densité verte en fonction de la pression pour des poudres de différentes duretés. [7]

#### I - 2 - 4 - 2) Résistance de l'aggloméré en fonction de la densité

Le manque d'uniformité structurale du comprimé favorise la création des pores qui favorisent la formation de fissures et de larges gradients de densité et réduisent dès lors, la résistance du comprimé.

La résistance de l'aggloméré varie avec la densité selon [7] :

$$R = C \cdot R_0 \cdot f(D) \quad (1.9)$$

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 :

$$R = C \cdot R_0 \cdot D^m, \text{ avec } m > 1. \quad (1.10)$$

La surface et la qualité du contact des particules déterminent la résistance de l'aggloméré : un grand contact, une rugosité élevée et une taille fine des grains donnent une grande résistance de l'aggloméré.

#### I - 2 - 4 - 3) Variation de la résistance avec la pression de compactage

Des relations empiriques montrent que pour de faibles pressions, la densité augmente avec la pression comme l'indique l'équation suivante :

$$R = R_0 \cdot P \cdot B$$

où  $B$  est une constante qui dépend du matériau.

Cependant, à haute pression, la ductilité de l'aggloméré est très faible du fait de l'écrasement, ce qui rend la résistance plus faible.

#### I - 2 - 4 - 4) Influence des caractéristiques de la poudre

La taille des grains a un effet important sur le frottement interparticules, la taille des pores et l'empilement.

Les poudres grossières et lisses présentent en général, une meilleure densification durant le compactage. Par contre, les poudres fines qui sont caractérisées par un frottement élevé rendent la compression difficile à de hautes densités.

### **I - 3) Le frittage**

#### **I - 3 - 1) Introduction**

Le frittage peut être considéré comme un processus faisant évoluer, par traitement thermique, un agrégat de poudre, de sorte que certaines des propriétés du système soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale de ce système sans provoquer la fusion.

Cette évolution entraîne une diminution importante de la porosité initiale. Ces changements sont gouvernés par un nombre de mécanismes de transport de matière en surface et en volume.

#### **I - 3 - 2) Théorie élémentaire du frittage en phase solide sans pression extérieure**

##### **I - 3 - 2 - 1) Energies motrices**

Pour qu'un système évolue, il est nécessaire qu'il existe une énergie motrice. Dans un agrégat de poudre, cette énergie motrice responsable du phénomène de frittage est assimilée à l'énergie de surface qui est proportionnelle à la surface totale des particules de poudre. Ainsi, ces particules de poudre mises en contact ne peuvent évoluer sous l'action thermique que vers un état plus stable où l'énergie libre globale du système est minimale. Trois types principaux d'énergies motrices peuvent être retenus.

### I - 3 - 2 - 1a) Energie de surface

L'énergie de surface correspond seulement à la somme des énergies interfaciales, soit celles des grains adjacents, soit celle des phases de nature différente ou soit celle des pores résiduels qui forment le matériau fritté [8].

Le processus de frittage conduit à une augmentation de la cohésion entre les particules de poudre du fait qu'elles se soudent entre elles, ce qui réduit la surface totale des particules. De ce fait, l'énergie de surface diminue.

L'expression de l'énergie de surface est donnée par la relation suivante :

$$W = \gamma \int dS \quad (1.11)$$

où

$\gamma$  est l'énergie superficielle spécifique

et S est la surface de la particule.

### I - 3 - 2 - 1b) Energie de défauts

L'énergie de défauts est caractérisée par l'excès de lacunes au voisinage des surfaces courbées. L'excès de lacunes ne pourra qu'orienter l'évolution du système grâce à un apport thermique vers l'élimination des lacunes par leur migration, comme nous le schématisons sur la figure (1.10).

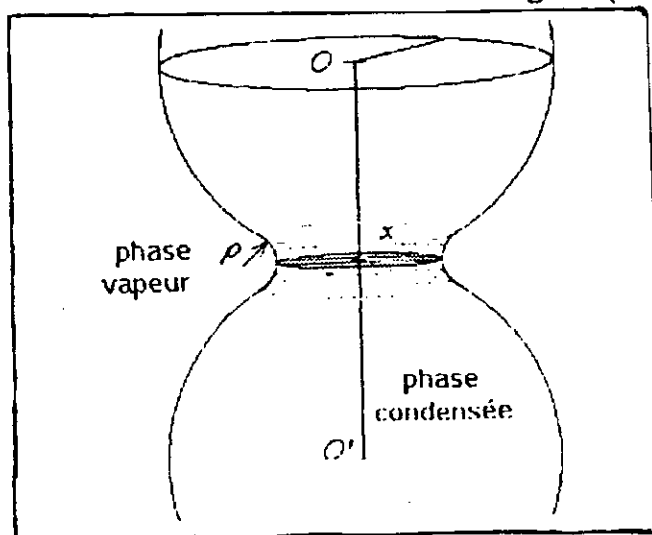


Figure 1.10 - Formation d'un col à la rencontre de deux particules sphériques durant le premier stade du frittage. [8]

D'après la relation de Kelvin [8], la concentration en lacunes au voisinage immédiat du col de raccordement s'écrit :

$$\text{Log} \frac{C}{C_0} = -\frac{\gamma \Omega}{RT} \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right) \quad (1.12)$$

où

$C_0$  est la concentration d'équilibre -  $\Omega$  est le volume molaire

$R$  est la constante des gaz parfaits -  $T$  étant la température en degré K

$x$  et  $\rho$  sont les rayons de courbures principaux au point M.

Les rayons de courbures sont précédés d'un signe plus (+) s'ils sont dirigés vers la phase condensée et d'un signe moins (-) dans le cas contraire.

L'expression précédente est simplifiée et s'écrit comme suit :

$$\frac{\Delta C}{C_0} \approx \frac{\gamma \Omega}{RT} \left( \frac{1}{\rho} \right) \quad (1.13)$$

Cette expression permet donc d'évaluer l'ordre de l'excès de lacunes au voisinage de la zone de raccordement lors du premier stade de frittage. Il faut rappeler que le frittage est un mouvement de lacunes. Ces lacunes peuvent exister dans les particules de poudre elles-mêmes, ou peuvent être créées par une déformation plastique sous l'action de la tension superficielle.

### I - 3 - 2 - 1c) Energie de contraintes

Généralement, les particules de poudres présentent des parties saillantes où les contraintes mécaniques sont accumulées. Durant la compression, la surface de contact commune à deux particules est terriblement mise en désordre. Le système ainsi considéré comprend une phase solide et une phase vapeur. La pression de la vapeur change en fonction de la courbure de la surface. En considérant le cas de la figure (1.10), la pression  $p$  de la phase vapeur à un point

de la circonférence du plan de contact entre deux particules peut être calculée à partir de l'équation Gibbs-Thomson [8] :

$$\log \frac{P}{P_0} = \frac{\gamma \Omega}{RT} \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right) \quad (1.14)$$

où  $P_0$  est la pression moyenne de la phase vapeur.

Cette expression est simplifiée pour donner :

$$\Delta P \approx - \frac{\gamma}{P} \quad (1.15)$$

Cette relation montre qu'au voisinage d'une surface convexe, il y a excès de pression de phase vapeur si bien qu'elle provoque un écoulement de matière vers le col, ou cou, entre deux particules de poudre. Notons par ailleurs, que cette pression est équivalente à une contrainte superficielle de tension :

$$\sigma = - \frac{\gamma}{P}$$

### **I - 3 - 2 - 2) Mécanismes de transport de matière**

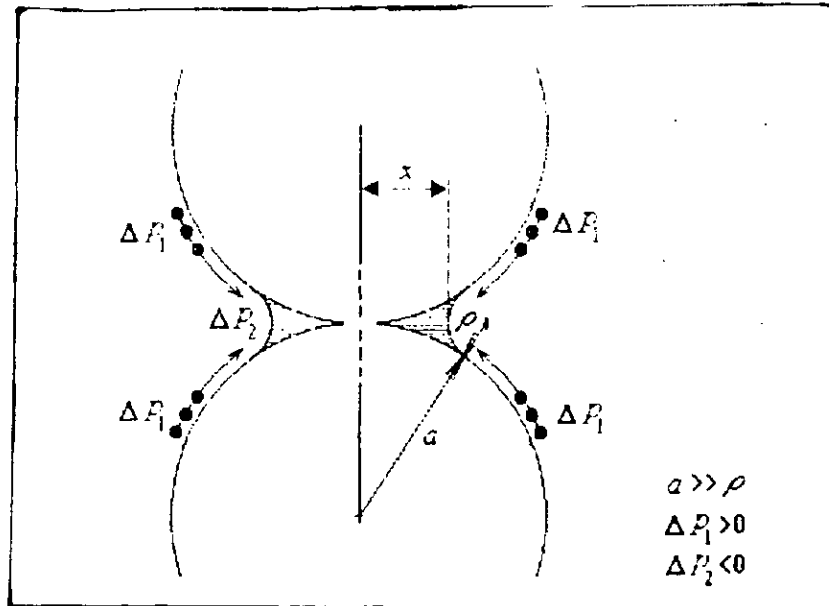
#### **I - 3 - 2 - 2a) Modèles des sphères tangentes**

Dans ce groupe de modèle, on suppose que la position respective de chaque particule de poudre ne se modifie pas. Ainsi, si les particules ont une forme sphérique, les centres des sphères restent fixes dans le temps et ne se rapprochent pas. L'édification des ponts interparticules s'effectue par l'un des mécanismes suivants :



- Mécanisme d'évaporation-condensation :

Il s'établit un transfert d'atomes par la phase gazeuse depuis la surface de la sphère vers la surface latérale du cou, voir figure (1.11), qui contribuera à faire croître ce dernier :



**Figure 1.11** - Formation des ponts de raccordement par un mécanisme d'évaporation-condensation. [8]

Un exemple des matériaux qui se frittent par ce mécanisme est le zinc, le cadmium [9] et le chlorure de sodium [10].

La relation liant le rayon du cou  $x$  au temps est donnée par :

$$\frac{X^3}{a} = \left[ \frac{3\pi\gamma P_0 M}{RTD^2} \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} \right] t \quad (1.16)$$

où

$a$  est le rayon des sphères

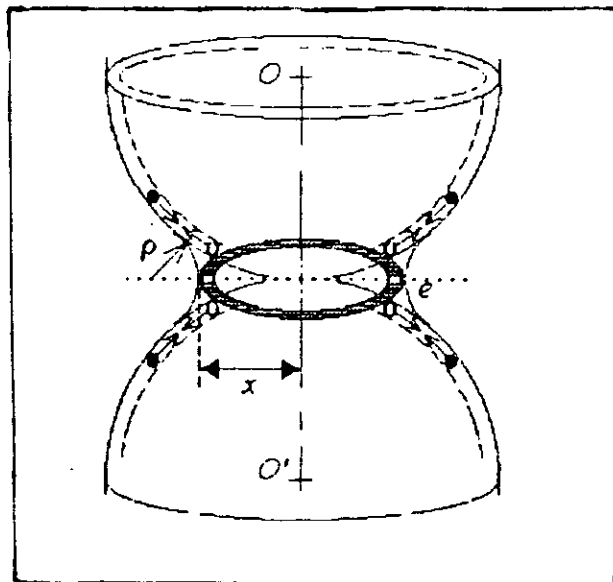
$M$  est la masse molaire

$D$  est la densité du matériau considéré

L'évaporation-condensation joue un rôle mineur dans le cas des métaux. Ce mécanisme prédomine surtout dans le cas des solides à haute pression de vapeur qui ont un bas point de fusion.

- Mécanisme de diffusion superficielle :

La diffusion superficielle ne concerne qu'une petite épaisseur (de l'ordre du diamètre atomique de la substance) de la surface des particules de poudre. On peut supposer que les lacunes excédentaires, au voisinage de la surface du cou, vont diffuser superficiellement depuis le cou vers la surface voisine des sphères, comme indiqué sur la figure (1.12) :



**Figure 1.12** - Formation d'un pont de raccordement par un mécanisme de diffusion en surface. [8]

S'il s'établit un flux de lacunes, il existera un flux équivalent d'atomes en sens inverse, qui contribuera donc à édifier le cou. La loi reliant  $x$ , le rayon du cou, au temps  $t$  s'écrit :

$$\frac{x^7}{a^3} = 56 \left[ \frac{D_s \cdot \gamma \cdot \Omega \cdot e_s}{RT} \right] t \quad (1.17)$$

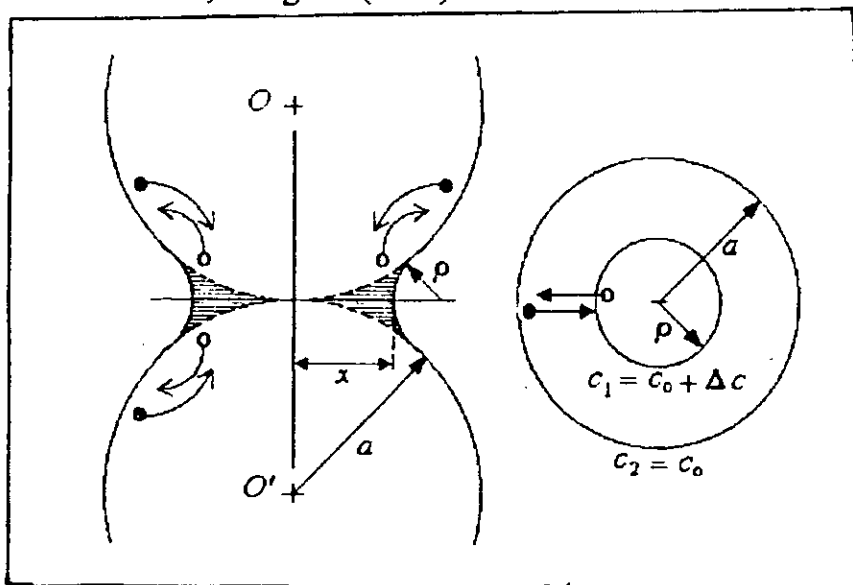
où

$D_s$  est le coefficient d'autodiffusion en surface du matériau

$e_s$  est l'épaisseur de la couche superficielle

- Mécanisme de diffusion en volume

Ce mécanisme est également basé sur l'existence d'un excès de lacunes au voisinage de la surface du cou et d'un défaut de lacunes à proximité de la surface des sphères loin du cou. Il existe donc un gradient de lacunes entre les deux types de zones, ce qui provoque un flux de lacunes depuis le cou vers les surfaces libres des sphères tangentes et donc un flux antagoniste d'atomes. Cependant, cette diffusion de lacunes est supposée s'opérer dans le volume et non plus sur la surface, la figure (1.13) illustre ceci :



**Figure 1.13** - Formation du col par un mécanisme de diffusion en volume. [8]

La loi reliant le rayon du cou  $x$  au temps pour la diffusion en volume s'écrit comme suit :

$$\frac{x^5}{a^2} = \left( \frac{5\pi D_v \gamma \Omega}{2 RT} \right) t \quad (1.18)$$

où  $D_v$  est le coefficient d'autodiffusion en volume du matériau considéré.



La loi de croissance du cou est donnée par :

$$\frac{X^2}{a} = \frac{3\gamma}{2\eta} \cdot t \quad (1.19)$$

où  $\eta$  est la viscosité.

- Mécanisme de diffusion en volume

Le mécanisme de formation du cou de raccordement dans ce cas doit tenir compte du rapprochement des centres des sphères. On applique toujours le même principe que pour le modèle des sphères tangentes.

La loi reliant le rayon  $x$  du cou au temps est donnée par :

$$\frac{X^5}{a^2} = \left( 20\pi \frac{D_v \gamma \Omega}{RT} \right) t \quad (1.20)$$

- Mécanisme de diffusion intergranulaire

Il a été prouvé expérimentalement que dans la majorité des cas, il se forme un joint de grain dans la zone de raccordement. En conséquence, on peut assimiler ce joint à une surface plane où la concentration en lacunes est voisine de la concentration d'équilibre. Par contre, il existe un excès de lacunes au voisinage de la surface concave du cou, ceci est illustré par le point A sur la figure (1.15) :

La présence d'un joint de grain constitue un nouveau piège pour éliminer les lacunes. En effet, celles-ci peuvent migrer vers la portion du joint qui se trouve plus près du col.

La relation qui lie le paramètre X du cou au temps est exprimée par :

$$\frac{X^6}{a^2} = \left( 96 \frac{D_j \gamma \Omega e_j}{RT} \right) t \quad (1.21)$$

où

$D_j$  est le coefficient d'autodiffusion intergranulaire du matériau

$e_j$  est l'épaisseur du joint de grain.

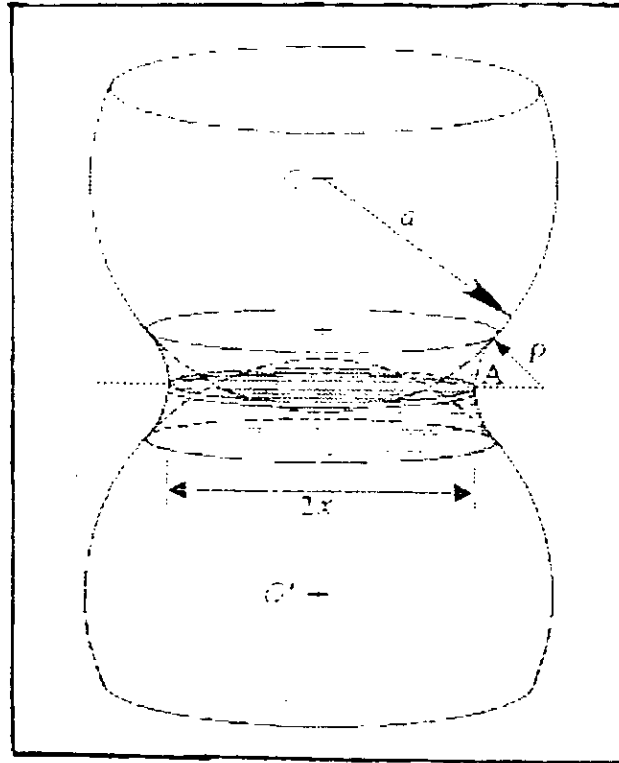


Figure 1.15 - Evolution du pont de raccordement par diffusion intergranulaire. [8]

- Mécanisme d'écoulement plastique ( Microfluage ) :

Ce mécanisme a été proposé par Lenel et Ansell [12] ; il s'inspire du processus imaginé par Nabarro [13] et Herring [14] pour rendre compte du fluage observé dans certaines conditions.

Nous savons que le terme de fluage désigne un écoulement de matière se produisant à une température donnée sous l'effet d'une contrainte. L'écoulement plastique durant le frittage peut avoir lieu soit par mouvement de dislocations, soit par écoulement diffusionnel. Le fluage par mouvement de dislocations est basé sur le concept de montée des dislocations. Celles-ci sont générées sous l'action de contrainte appliquée sur le cristal. En présence de

plusieurs sources de dislocations, celles-ci s'enchevêtrent, gênant ainsi leur glissement. Les dislocations de différents plans de glissement interagissent et montent les unes vers les autres en s'annulant. Ils forment ainsi des sous-structures à dislocations enchevêtrées et quand l'état stable est atteint, les dislocations seront arrangées en un réseau de sous-grains.

Ce mécanisme est activé par l'application d'importantes contraintes. C'est le cas durant le compactage à chaud, où l'écoulement plastique devient le mécanisme prédominant. Néanmoins, pour des surfaces ayant des rayons de courbures suffisamment petits, par exemple  $40 \mu\text{m}$  [15], la tension superficielle peut être assez élevée pour activer les mécanismes de génération de dislocations.

Ceci n'est envisageable que pour les tous premiers stades de frittage où les rayons de courbures au niveau des cous sont suffisamment petits.

### **I - 3 - 2 - 3) Etapes de frittage**

Durant le frittage, on distingue trois stades :

#### **I - 3 - 2 - 3a) Stade initial**

Le stade initial est défini comme celui pour lequel le rapport  $\frac{X}{R} < 0,3$  (où X est le rayon du cou de frittage et R est le rayon de la particule).

La vitesse de croissance du cou dépend du mécanisme de transport de matière. La tension superficielle et la pression au dessous de la région du cou est inférieure à la tension d'équilibre car elle a une courbure concave.

A cause de la courbure convexe, les particules ont une tension supérieure à celle de l'équilibre ; il y a donc évaporation. En conséquence, il y a transport de matière dans la région du cou.

En supposant que les sphères de même taille sont en contact en ce point, la croissance du cou est représentée par l'équation générale :

$$\boxed{\left(\frac{X}{R}\right)^n = \frac{Bt}{R^m}} \quad (1.22)$$

Les valeurs de m, n et B dépendent du mécanisme de transport de matière. Dans ce stade, les pores sont interconnectés et de formes irrégulières.

### I - 3 - 2 - 3b) Stade intermédiaire

Ce stade est caractérisé par une importante densification qui s'accompagne d'un grossissement de grain. On observe les mêmes mécanismes de transport de matière que dans le stade initial, en particulier la diffusion volumique. D'après le modèle de Coble, [16,17], les pores prennent une forme cylindrique de taille uniforme et se localisent au niveau des joints de grains de forme polyédrique.

La densification est liée à la diminution des pores en taille et en nombre. En partant de l'équation de la vitesse de densification en fonction de la taille des grains d'une part et de l'équation de la vitesse de grossissement du grain d'autre part, Coble a abouti à une relation logarithmique entre la porosité  $\varepsilon$  et le temps  $t$ , telle que :

où

$$\boxed{\varepsilon = \varepsilon_0 - C \ln \frac{t}{t_0}} \quad (1.23)$$

$\varepsilon_0$  est la porosité au temps  $t_0$  au début du stade intermédiaire

C est la constante physique qui dépend de la tension superficielle, de la diffusivité, du volume atomique et du grossissement du grain.

Cependant, dans le modèle de Coble, nous négligeons certains paramètres qui sont tout aussi importants, à savoir :



- la supposition que tous les pores sont de même taille est invraisemblable,
- la croissance des grains et le retrait ont été traités comme deux mécanismes indépendants alors qu'ils sont forcément liés.

A la lumière de cette critique, Kuczynski [18,19] développa une théorie statistique du frittage : il a abouti à une équation pour le stade intermédiaire qui s'écrit comme suit [20] :

$$\varepsilon = \pi L_V \bar{X}^2 \quad (1.24)$$

où

$\varepsilon$  est la porosité

$L_V$  est la longueur du pore par unité de volume

$\bar{X}^2$  est la moyenne des carrés des rayons des pores.

Vers la fin du stade intermédiaire, les pores s'arrondissent de plus en plus et commencent à se séparer des joints de grains, s'isolant à l'intérieur des grains. C'est alors que s'annonce le début du stade final.

### I - 3 - 2 - 3c) Stade final

Le stade final est un processus très lent où les pores, complètement sphériques, rétrécissent au fur et à mesure par un mécanisme de transport en volume. Ils se localisent au niveau des points triples des joints de grains avant de s'isoler complètement à l'intérieur des grains.

Un temps de frittage prolongé provoque la coalescence des pores par le phénomène dit d'Oswald-Ripening.

Dans sa théorie statistique et de la même manière que pour le stade intermédiaire, Kuczynski a suggéré une équation calculant la porosité  $\varepsilon$  pour le stade final :

où

$$\varepsilon = \frac{4}{3} \pi N_V \bar{r}^3 \quad (1.25)$$

$N_V$  est le nombre de pores sphériques par unité de volume

$\bar{r}^3$  est la moyenne des cubes des rayons des pores.

Durant ce stade, les mécanismes de transport de matière en surface demeurent actifs donnant des pores sphériques. Par un maintien suffisamment long, nous pouvons atteindre la densité théorique.

### I - 3 - 3) Frittage assisté par une pression extérieure

Dans la consolidation à chaud, les trois paramètres principaux sont la température, la contrainte et la déformation.

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

- le compactage à chaud,
- l'extrusion à chaud,
- la compression isostatique à chaud,
- le forgeage à chaud.

Ces méthodes permettent d'atteindre des densités très élevées tout en conservant l'avantage de la structure fine caractéristique des poudres métalliques.

Dans un premier stade, la densification a lieu par réarrangement des particules et effondrement des ponts. Les mécanismes de transport de matière prédominants sont la fragmentation, le glissement des joints de grain et la déformation plastique [21]. Les mécanismes de transport de matière ont pour

force motrice l'action combinée de la tension superficielle et de la pression extérieure.

Cependant, durant le stade final où prédomine la diffusion intergranulaire et la diffusion en volume, la pression extérieure cesse d'avoir toute influence [21]. Mackenzie et Shuttleworth [22] ont été les premiers chercheurs à proposer l'équation reliant la densité à la pression extérieure appliquée. Cependant leur équation ne tient pas compte de l'influence de la tension superficielle qui joue un rôle important durant la densification. Ceci a conduit Murray et al. [23] à modifier cette équation en proposant la relation suivante valable pour tous les stades du frittage :

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -\frac{3}{4} \left( \frac{2\gamma}{r_p} + \sigma \right) D \left( 1 + \frac{\sqrt{2} \tau_c}{\frac{2\gamma}{r_p} + \sigma} \ln D \right) \quad (1.26)$$

où

$\sigma$  est la contrainte

$\tau_c$  est la contrainte de cisaillement

$r_p$  est le rayon du pore.

La compression isostatique à chaud est généralement utilisée dans la production de céramiques, cermets et métaux réfractaires [24,25]. Elle est aussi utilisée dans l'élaboration des superalliages et aciers à outils [26].

Une variante de la compression isostatique à chaud appelée " CAP " ( consolidation par pression atmosphérique ) a été mise au point par " Universal cyclops corporation " [27]. La poudre est encapsulée dans des moules en verre sous vide. Le verre est choisi tel que, à la température de travail, il devient visqueux et transmet ainsi la pression atmosphérique à la poudre provoquant une accélération des processus de transport de matière interparticules.

#### I - 3 - 4) Frittage d'un mélange de poudres

On utilise cette méthode dans la fabrication des alliages à partir des poudres métalliques élémentaires.

Lorsque des granules de poudre d'espèces différentes sont mises en contact, le comportement du frittage devient plus complexe. En effet, en plus de l'autodiffusion que l'on observe dans le cas du frittage d'une poudre élémentaire homogène, on observe d'autres phénomènes liés à l'interaction d'atomes d'espèces différentes. Ainsi, lorsque deux particules de poudre d'espèces différentes sont mises en contact, la diffusion d'atomes met en jeu des coefficients d'interdiffusion. Parfois, lorsque la vitesse de diffusion d'une espèce d'atomes est différente, il se produit d'autres phénomènes reliés à l'effet Kirkendall [28] où l'on assiste à l'accumulation de lacunes du côté de l'élément qui a le plus grand coefficient de diffusion. Il en résulte une germination des pores pour résorber cette excès de lacunes, ce qui se traduit par un gonflement. Un autre phénomène non moins important se manifeste lorsque les substances intermétalliques prévues par le diagramme d'équilibre se forment lors du frittage. Ces derniers peuvent modifier la cinétique de croissance des cous. La figure (1.16) montre des exemples de formation des zones de raccordement dans des couples binaires.

La vitesse d'homogénéisation dépend de la taille des particules, du temps et de la température de frittage.

L'effet de la température apparaît à travers le coefficient de diffusion comme l'exprime l'équation suivante [29] :

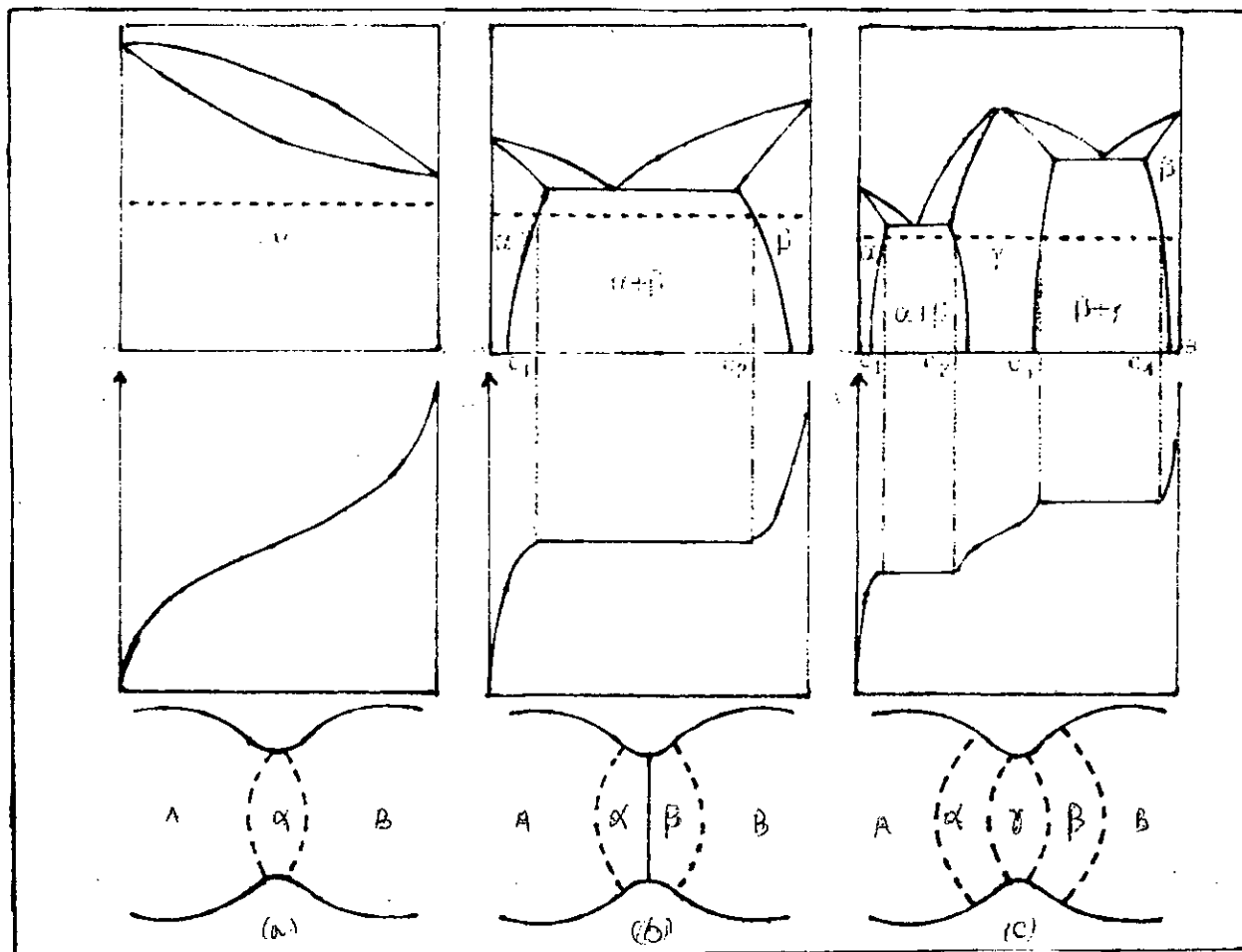
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.27)$$

où

D est le coefficient de diffusion

Q est l'énergie d'activation de la diffusion

$D_0$  est une constante indépendante de la température.



**Figure 1.16** : Exemples de formation de zones de raccordement dans des couples binaires :

(a) solution solides illimitée

(b) solubilité limitée (présence d'un point eutectique)

(c) solubilité limitée avec phase intermétallique

L'influence de la taille des particules du soluté est aussi interprétée par l'équation suivante :

$$t = K \frac{L^2}{D} \quad (1.28)$$

où

$t$  est le temps d'homogénéisation

$L$  est le diamètre des particules du soluté

$K$  est une constante.

***CHAPITRE II : CHANGEMENTS  
STRUCTURAUX LORS DE LA  
DÉFORMATION***

## **II - 1) Introduction**

Le compactage provoque un réarrangement des particules de poudre par effondrement des ponts au premier stade, suivi d'une déformation élastique puis d'une déformation plastique. Pendant la déformation plastique, la poudre durcit par écrouissage, rendant difficile la déformation ultérieure.

Le frittage d'un comprimé de poudre écrouie déclenche une série de processus d'adoucissements tels que la restauration et la recristallisation des particules déformées ceci facilite l'élimination de défauts et l'apparition d'une nouvelle structure. Ces transformations sont désignées sous le terme de " Changements structuraux " lors de la déformation.

La métallurgie moderne a fait de ces changements un outil important pour affiner la microstructure et améliorer les propriétés mécaniques.

Selon sa nature, le matériau peut subir des changements structuraux dynamiques, soit pendant la déformation, ou statiques, soit pendant les périodes de repos.

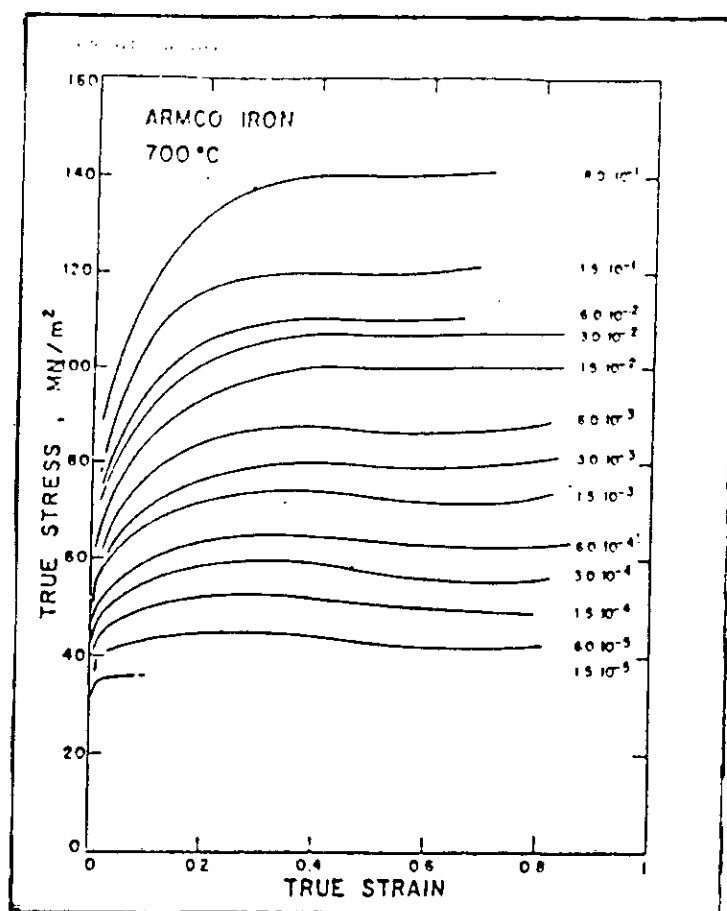
## **II - 2) Restauration dynamique**

La restauration dynamique, en tant que processus d'adoucissement important, est l'expression utilisée pour décrire les mouvements de dislocations et leurs réarrangements, ainsi que les défauts ponctuels qui se produisent pendant la déformation à chaud. Cependant ces changements se produisent à l'intérieur des grains sans provoquer un mouvements des joints de grains. Ce processus peut être le seul mécanisme d'adoucissement pour certains métaux qui ont une très haute énergie de défauts d'empilement. Parmi ces métaux, on peut citer : Al, Fe( $\alpha$ ), et les alliages ferritiques. La figure (2.1) montre des courbes contrainte-déformation



( $\sigma$ - $\epsilon$ ), caractéristiques d'un matériau qui subit seulement une restauration dynamique.

Jonas et co. [30] ont rapporté que pendant l'étape d'écroutissage, il y a une formation de sous-structures à dislocations enchevêtrées. Durant cet état stable, il se réalise un équilibre entre la formation et l'annihilation des dislocations donnant une sous-structure dont la perfection, la misorientation et les dimensions des sous-grains dépendent du matériau, de la vitesse de déformation et de la température.



**Figure 2.1** - Courbes contrainte-déformation pour le fer Armco testé à différentes vitesses de déformation à 700 °C. [21]

La dépendance de la taille moyenne des sous-grains par rapport à la température et la vitesse de déformation est donnée par la relation suivante [31] :

$$d_s^{-1} = a + b \log_{10} Z \quad (2.1)$$

où

a et b sont des constantes

Z est le paramètre de Zener-Hollomon, exprimé par :

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.2)$$

où  $\dot{\epsilon}$  est la vitesse de déformation

### II - 3) Recristallisation dynamique

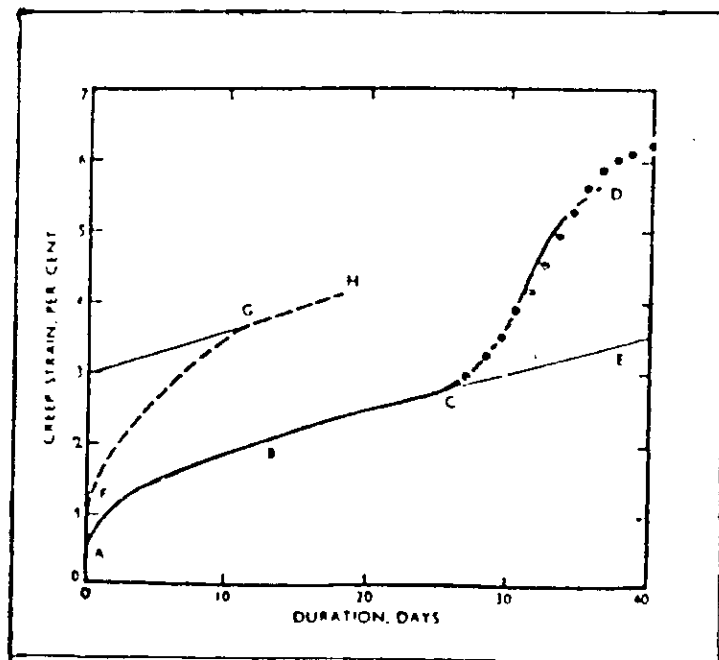
La recristallisation dynamique en tant que processus d'adoucissement pendant la déformation est une caractéristique de certains métaux et alliages ayant une énergie de défauts d'empilement assez basse et dans lesquels, la restauration dynamique seule est incapable de réduire la densité de dislocations pour stabiliser le niveau de la contrainte quand celle-ci a atteint le niveau d'équilibre.

Glover [32] a classé les métaux suivants dans l'ordre de leur tendance à se recristalliser dynamiquement :

Pb, Au, Ag, Cu, Ni, Fe( $\gamma$ ), Fe( $\alpha$ ), Zn, Mg, Al.

Cette liste de métaux correspond presque à l'ordre croissant en énergie de défaut d'empilement. La recristallisation dynamique a été étudiée, il y a de cela plus de 50 ans pendant le fluage des métaux [33], mais il a fallu 20 ans pour que sa production sous des conditions typiques des travaux de déformation à chaud ne soit reconnue [34].

Gifkins [35] a été l'un des contributeurs notables à ces études. Ses observations ont montré que le début de l'accélération du fluage peut être expliqué en terme de déformation critique ( $\epsilon_c$ ) qui dépend de la pureté, de la taille du grain initiale ( $d_0$ ), des conditions de recuit du matériau et de la contrainte de fluage appliquée. Ainsi par cette expérience simple, Gifkins a montré que l'augmentation soudaine de la déformation [ segment CD sur la figure 2.2 ] est due à un certain processus d'adoucissement qui a eu lieu pendant la déformation. Ce processus d'adoucissement qui a généré une importante déformation ( allongement :  $A \approx 30\%$  ) ne peut être expliqué sauf comme étant une recristallisation dynamique.



**Figure 2.2** - Courbe de fluage du plomb montrant l'amorce (point C) de la recristallisation dynamique. [21]

La figure (2.3) montre des courbes contrainte-déformation, caractéristiques d'un matériau subissant une recristallisation dynamique. Nous constatons que le niveau de la contrainte dépend de la vitesse de déformation.

Luton et Sellars [36] ont montré qu'aux basses vitesses de déformation, la contrainte présente une allure cyclique traduisant un phénomène d'écroutissage et de recristallisation continu pendant la déformation et que ce dernier devient indétectable à de hautes vitesses de déformation comme le montre la figure suivante :

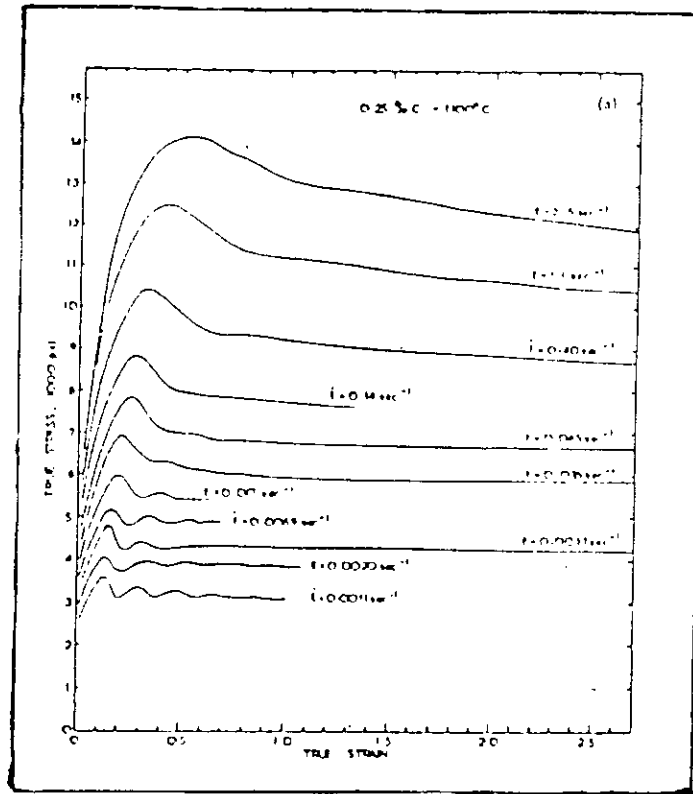


Figure 2.3 - Courbe contrainte-déformation pour un matériau se recristallisant dynamiquement (acier à 0,25 % C à 1100 °C). D'après Jonas et al. 1969. [21]

#### II - 4) Restauration statique

Il a été rapporté par Mac Queen [31] que pendant la déformation à chaud, si le taux de déformation est inférieur à la déformation critique pour initier la recristallisation statique, le principal mécanisme d'adoucissement serait la restauration statique.

Dans le cas où la restauration statique est le principal mécanisme en action, l'adoucissement du matériau n'atteindrait pas 100 %. Djaic et Jonas [37] ont rapporté des valeurs d'adoucissement de l'ordre de 40 à 60 %. Il a été rapporté également que la vitesse de restauration statique augmente avec la température et le degré de déformation, mais qu'elle diminue avec l'augmentation en éléments d'addition [38].

Towle et Gladman [39] ont suggéré que la diminution de la vitesse de la recristallisation statique après déformation peut être expliquée par une diminution de la force motrice due à l'adoucissement induit par la restauration statique qui se produit durant la période d'incubation qui précède la recristallisation statique.

## **II - 5) Recristallisation statique**

La recristallisation statique est le processus d'adoucissement qui se produit après qu'un matériau déformé soit maintenu à une température suffisamment haute pour déclencher les processus de diffusion. Elle peut se produire entre les déformations interrompues, entre les passes de laminage, de forgeage, ...etc, ou encore après réchauffement (recuit) d'un matériau déformé puis trempé. C'est un processus diffusionnel gouverné par la germination et la croissance.

***CHAPITRE III : CARACTÉRISTIQUES  
DE L'ALLIAGE ÉTUDIÉ***

### **III - 1) Introduction**

L'alliage étudié est un mélange de poudres d'argent et de cuivre, produits par le procédé électrolytique.

Dans cet alliage de poudre, l'argent est le métal de base. Nous lui ajoutons le cuivre pour améliorer les propriétés mécaniques. Ainsi, la consolidation de cet alliage en poudre et la microstructure qui en résultera nous permettra d'estimer le gain en propriété par rapport au procédé conventionnel connu.

### **III - 2) L'argent**

#### **III - 2 - 1) Généralités**

L'argent est l'un des métaux nobles les plus connus, il est trouvé sur toute la surface de la terre. Cependant, c'est un métal très rare. Il ne vient qu'au 63<sup>ème</sup> rang dans l'ordre d'abondance des éléments de l'écorce terrestre.

Les principaux minerais possibles d'argent sont l'argent natif, les minerais sulfurés et les minerais halogénés. Le plus important gisement se trouve dans la région de Kongsberg en Norvège [40].

#### **III - 2 - 2) Propriétés de l'argent**

##### **III - 2 - 2 - 1) Propriétés physiques**

L'argent cristallise dans le réseau cubique à faces centrées. Sa densité est de 10,50g/cm<sup>3</sup>.

### **III - 2 - 2 - 2) Propriétés mécaniques**

L'argent est un métal très malléable. Sa dureté est très faible par rapport à celle du fer, elle est de l'ordre de 12 HB. Cependant, si on lui fait subir un recuit à 650 °C, celle-ci peut atteindre 25 à 27 HV. Les dépôts électrolytiques sont beaucoup plus durs que le métal massif, leurs duretés vickers atteint 100. La charge à la rupture est de l'ordre de 10 Kg/mm<sup>2</sup> lorsqu'il est recuit à 600 °C, tandis qu'elle est de 37 Kg/mm<sup>2</sup>, s'il est écroui.

### **III - 2 - 2 - 3) Propriétés thermiques**

L'argent a une température de fusion qui varie entre 916 et 1223 °C. Cet écart important dépend des conditions de fusion. Ainsi, Le Chatelier [41] a montré que ces divergences provenaient de l'absorption de l'oxygène par le métal. La dissolution de l'oxygène abaisse en effet nettement la température de fusion de l'argent.

Le coefficient de dilatation thermique présente des valeurs différentes selon la température :

$$\text{entre } -190 \text{ et } 0 \text{ °C} \rightarrow 1,70 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{entre } 0 \text{ et } 1000 \text{ °C} \rightarrow 1,1164 \cdot 10^{-4}$$

### **III - 2 - 2 - 4) Propriétés électriques**

De tous les métaux, l'argent est le meilleur conducteur électrique. Sa résistivité à 20 °C est de 1,643 μΩ/cm pour l'argent très pur fondu sous vide. La valeur de la résistivité est très sensible aux traitements thermiques et mécaniques subis par le métal.



### III - 2 - 3) Diffusion des métaux dans l'argent

L'argent a souvent été utilisé comme métal de base pour des études de diffusion de sorte que les constantes de diffusion des différents métaux dans l'argent sont connus avec précision.

Seith [42] a déterminé un grand nombre de coefficients de diffusion et étudié leur variation en fonction de la température, comme le montre la figure (3.1).

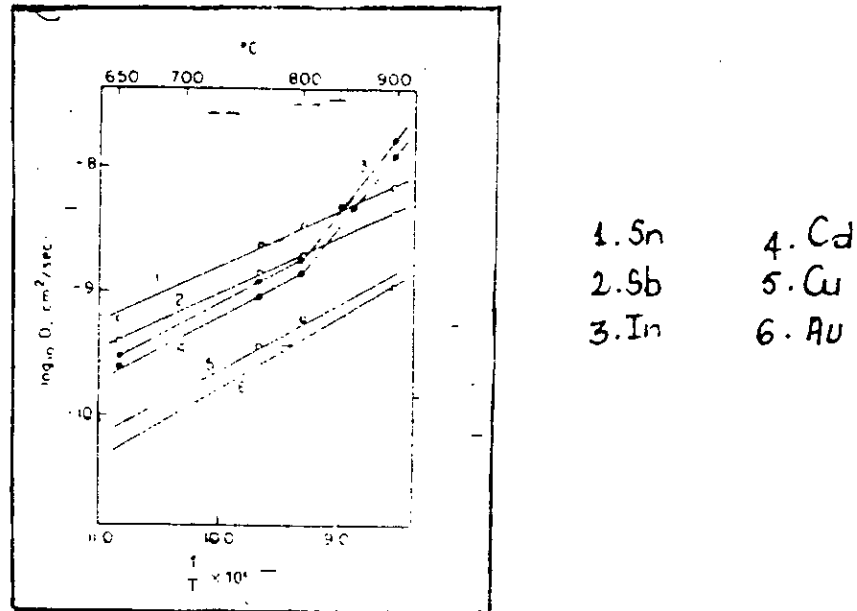


figure 3.1 - Variation du coefficient de diffusion des métaux dans l'argent en fonction de la température. [40]

Le coefficient d'autodiffusion de l'argent a été déterminé par :

- ♦ Johnson [43] qui a utilisé les isotopes radioactifs  $^{105}\text{Ag}$  et  $^{106}\text{Ag}$ . Le gradient de concentration était déterminé en mesurant l'activité de fines lamelles successives découpées dans l'échantillon. Johnson a trouvé à différentes températures :

T °C	725	800	875	950
D $\text{cm}^2/\text{s}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$5,5 \cdot 10^{-9}$

- ◆ Slifkin [44] qui a utilisé l'isotope  $^{110}\text{Ag}$  pour mesurer le coefficient d'autodiffusion dans des cristaux uniques et des agrégats polycristallins. Ce même isotope a été utilisé pour l'étude de l'autodiffusion de l'argent dans les alliages et de la variation du coefficient de l'autodiffusion en fonction de l'état du métal : la vitesse de diffusion augmente avec le nombre de défauts du réseau. Elle diminue aussi si le métal contient des impuretés.
- ◆ Krieger qui a utilisé une méthode autoradiographique [45] et par Nickerson qui a étudié la diffusion superficielle [46].

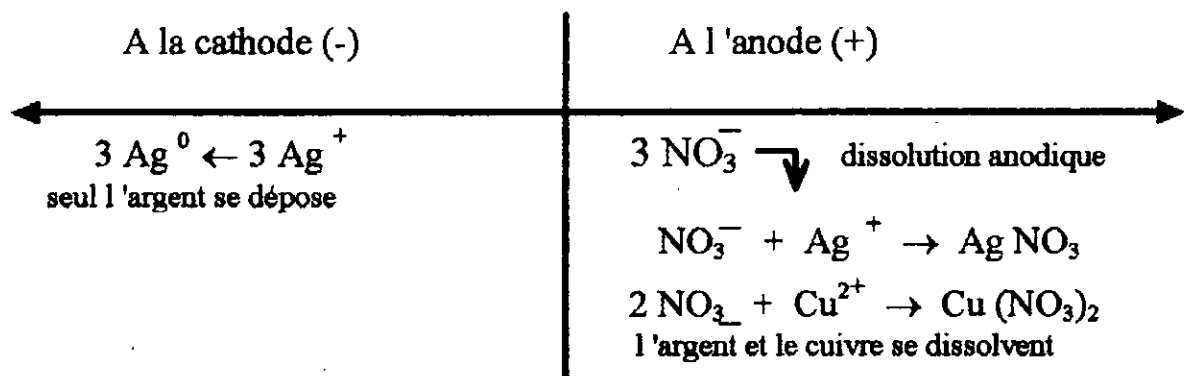
Pour le cuivre, on utilise l'analyse spectrographique de fines lamelles découpées successivement dans l'échantillon.

### III - 2 - 4) Production de la poudre d'argent

Les principales techniques de production de poudre d'argent sont :

- \* les procédés chimiques
- \* les procédés électrolytiques.

La poudre d'argent sous investigation nous est fournie par l'entreprise Agenor. Elle est produite par le procédé électrolytique avec anode soluble Ag/Cu. L'opération consiste à plonger deux électrodes : une anode Ag/Cu et une cathode en acier inoxydable dans une solution de nitrate d'argent. Les réactions qui se produisent seront les suivantes :



Il faut noter que plus de la moitié de l'argent pur déposé provient du nitrate d'argent préalablement fabriqué.

Pour que procédé soit rentable, il faut s'assurer que la majorité du dépôt provient de l'anode, pour cela il faut que le titre des anodes ne soit pas au-dessous de 90,0 %. Ainsi, dans ces conditions, 28 % seulement de l'argent déposé viendrait de la solution.

### **III - 2 - 5) Applications industrielles**

L'industrie photographique est le premier consommateur d'argent dans le monde. L'industrie électronique occupe le second rang. Nous retrouvons l'utilisation de l'argent pur dans la fabrication de miroir par dépôt de métal, ainsi que dans la métallisation des matériaux non-conducteurs de courant.

Dans l'industrie chimique, l'argent sert de catalyseur lors de la déshydrogénation du méthanol en formaldéhyde ainsi que dans l'oxydation de l'éthylène pour former l'oxyde d'éthylène. [40]

### **III - 3) Le cuivre**

#### **III - 3 - 1) Généralités**

Le cuivre est un des éléments les plus répandus dans la nature et c'est le plus important dans la métallurgie des non-ferreux.

Les principaux minerais de cuivre sont les minerais oxydés et les minerais sulfurés. Dans la nature, la plupart des minerais se trouvent sous forme sulfurée.

### **III - 3 - 2) Propriétés du cuivre**

#### **III - 3 - 2 - 1) Propriétés physiques**

L'étude du réseau aux rayons X révèle l'existence d'une maille cubique centrée dont l'arête mesure 3,6 Å. La densité du cuivre électrolytique est de 8,937 g/cm<sup>3</sup>.

#### **III - 3 - 2 - 2) Propriétés mécaniques**

Le cuivre est un métal extrêmement ductile et malléable, aussi bien à froid qu'à chaud. Les déformations mécaniques provoquent cependant son écrouissage accompagné d'une destruction de la structure, mais un recuit au dessus 200 °C lui redonne ses qualités initiales. La trempe laisserait un métal plus doux.

Le module de Young paraît voisin de 12000 Kg/mm<sup>2</sup> à l'ambiante. La dureté à l'état recuit est de l'ordre de 53 HB.

#### **III - 3 - 2 - 3) Propriétés thermiques**

Le coefficient de dilatation linéaire  $\alpha$  a été mesuré pour la première fois, de façon précise, par Lavoisier et Laplace [47] : ils trouvèrent  $17,22 \cdot 10^{-6}$  ou  $17,12 \cdot 10^{-6}$ . La température de fusion du cuivre est de 1083 °C.

#### **III - 3 - 2 - 4) Propriétés électriques**

La conductibilité électrique du cuivre est inférieure à celle de l'argent, mais plus grande que celle du platine. Elle augmente rapidement quand la température s'abaisse, pour devenir pratiquement parfaite vers - 260 °C.

### **III - 3 - 3) Production des poudres de cuivre**

La poudre de cuivre utilisée dans notre alliage est produite par le procédé électrolytique. Le principe de production est décrit comme suit :

*dans un bac contenant une solution acidulée d 'un sel de cuivre, on suspend une plaque de cuivre noir impur, qui servira d 'anode, et une plaque de cuivre pur, prise comme cathode. Sous l 'action d 'un courant électrique traversant le bac, du cuivre se dissoudra à l 'anode et se déposera sur la cathode. L 'intérêt du procédé est qu 'on peut empêcher les impuretés de l 'anode de passer sur la cathode, en empêchant leur dissolution. L 'opération étant d 'autant plus facile que la quantité d 'impuretés est moindre.*

### **III - 3 - 4) Applications industrielles**

Plus de 50 % du cuivre est utilisé dans les industries électrotechniques, le reste de la production est utilisé pour les pièces mécaniques, telles que l 'appareil de vide, les échangeurs thermiques ou les distillateurs, ou alors pour fabriquer des sels de cuivre qu 'on utilise pour les peintures ou la fabrication des insecticides et même pour le traitement des cuirs.

### **III - 4) Les alliages d 'argent et de cuivre**

L 'alliage argent-cuivre est un alliage dont l 'utilisation date de 1000 ans. Le cuivre augmente la dureté et abaisse la température de fusion de l 'alliage. L 'argent ainsi allié observe une chute des valeurs de conductivités thermique et électrique.

L'alliage à 92,5 % d'argent est utilisé en bijouterie et dans la monnaie anglaise. L'alliage à 90 %, qui est plus dur, est utilisé dans l'industrie électronique.

L'eutectique est atteint pour 28 % de cuivre, cette composition est intéressante en soudure.

La résistivité augmente par addition de cuivre vers une valeur assez élevée si le cuivre est maintenu en solution solide dans l'argent après trempe, par contre, si le refroidissement est lent ou si on procède par un revenu, elle diminue. A température ordinaire, l'ajout de cuivre en solution dans l'argent n'affecte que légèrement la résistance à la corrosion.

*CHAPITRE IV: PROCÉDURE  
EXPÉRIMENTALE*

#### **IV - 1) Introduction**

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

- le frittage conventionnel sans application d'une pression extérieure
- le frittage activé par application d'une pression extérieure.

Dans cette étude, nous avons entrepris de consolider un alliage d'argent à 5 % de cuivre en poudre en utilisant la technique de consolidation par pression atmosphérique.

#### **IV - 2) Objectif du travail**

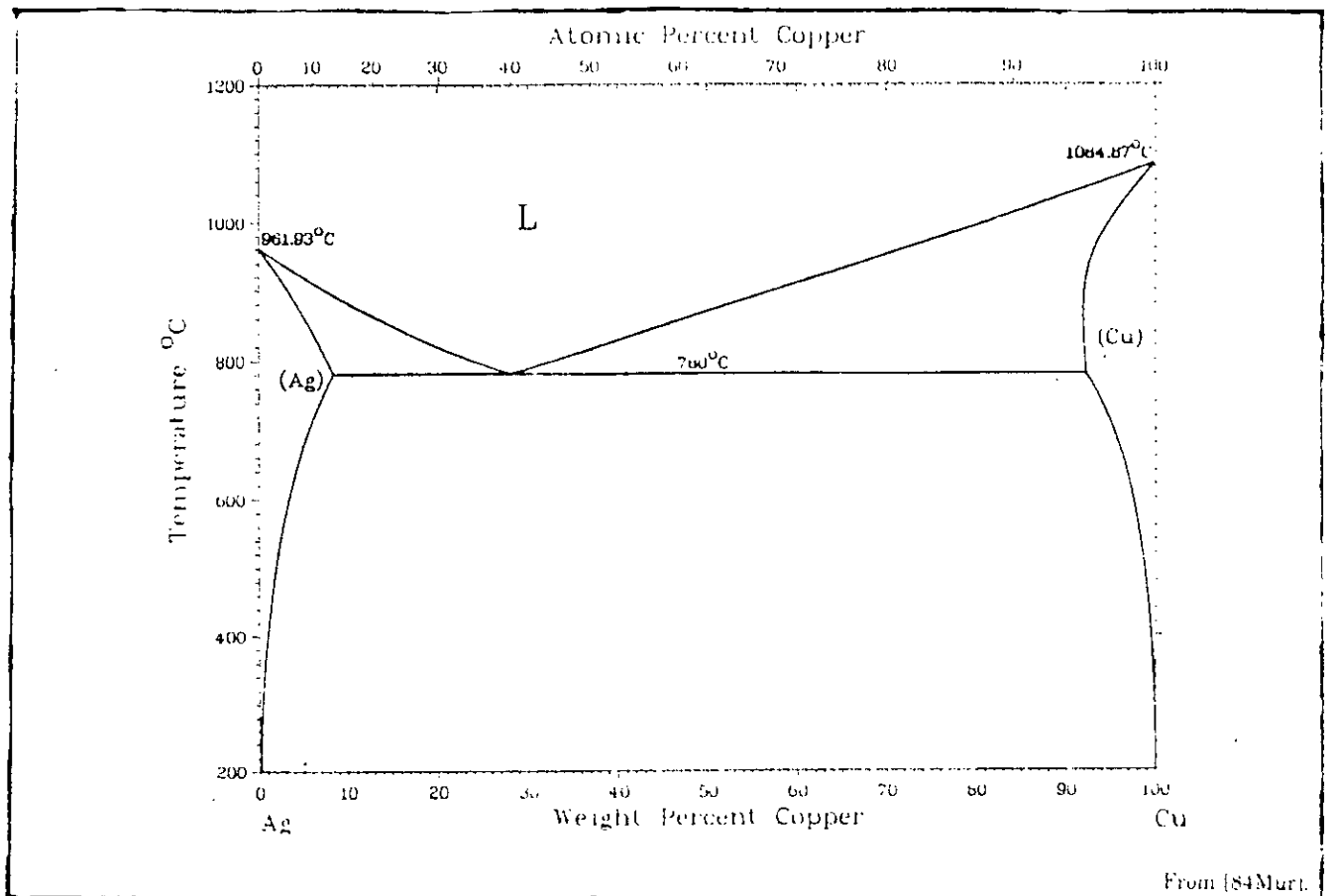
L'objectif de ce travail est d'élaborer un alliage d'argent et de cuivre en utilisant la technique de la M . D . P.

Le but essentiel du travail était d'optimiser les paramètres de frittage et de quantifier la microstructure qui en résulte.

#### **IV - 3) Réalisation de l'alliage**

Notre alliage est obtenu en pesant 35 grammes d'argent et 1,84 grammes de cuivre, ce qui donne un alliage à 95 % d'argent et 5 % de cuivre. Le mélange s'est fait manuellement dans un bûcher en verre. Le diagramme d'équilibre de cet alliage est montré sur la figure (4-1).





**Figure 4-1** - Diagramme d'équilibre Ag-Cu [2]

#### IV - 4) Compactage des poudres

Le comprimé est obtenu en appliquant une force axiale par le poinçon mobile supérieur. La poudre étant disposée entre deux poinçons permet à ces derniers de mobiliser une pression axiale et latérale qui densifie ainsi le compact.

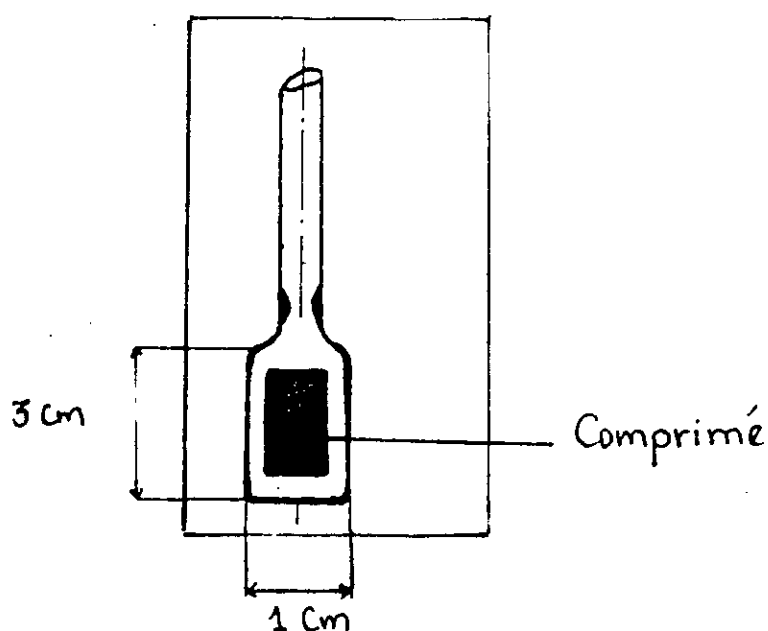
L'opération de compactage s'est réalisée en utilisant la presse d'enrobage à chaud du département de métallurgie (E.N.P.).

Ainsi, nous avons fabriqué des échantillons en utilisant des pressions de 300 et 400 bars.

#### **IV - 5) Préparation des capsules**

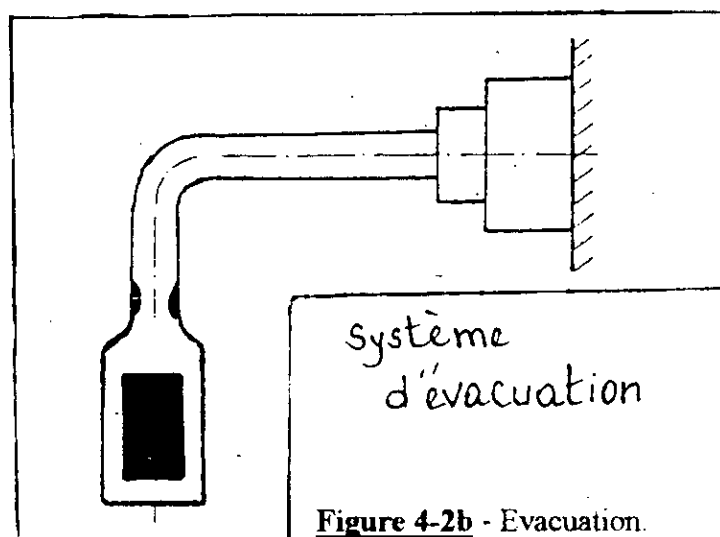
Les capsules sont préparées à partir de tube en verre pyrex dont la température de fusion avoisine 900 °C. Une fois que le comprimé est introduit dans le tube de verre, ce dernier est traité avec la flamme d'un bec bunsen.

Nous avons ainsi préparé des capsules d'environ 3 cm de longueur qui se terminent par un cou pour permettre l'évacuation des gaz qui se trouvent dans la capsule et faciliter le soudage du cou, figure (4-2a).



**Figure 4-2a** - Chargement de la capsule.

Ensuite, le tube est relié à la pompe à vide à l'aide d'un dispositif que nous avons fabriqué par nos propres soins, figure (4-2b).



La pompe peut aller jusqu'à un vide de  $10^{-3}$  tors . La machine est mise en marche pour une durée de 30 mn. Pendant ce temps, nous chauffons la capsule à la flamme du bec **bunsen** à environ  $150^{\circ}\text{C}$ . Le chauffage est prévu pour aider le dégazage de l'enceinte de la capsule et l'évaporation des vapeurs d'eau pouvant exister dans la poudre. En effet, au cours de cette opération, nous avons remarqué la formation d'une buée de vapeur dans la région du cou que nous chassons à chaque fois par un balayage à la flamme. Le comprimé prend en général une coloration noire, révélatrice d'un dépôt d'impuretés dues aux vapeurs dégagées.

Au bout de 30 mn, la capsule sous vide est soudée au niveau du cou en chauffant intensivement à la flamme bleue du bec **bunsen** . Sous l'effet du vide, les parois de verre s'effondrent et se soudent.

#### IV - 6) Calibrage du four

Pour tester la fidélité du four, nous avons comparé les valeurs des températures données par l'afficheur et celles mesurées à l'intérieur de la chambre du four.

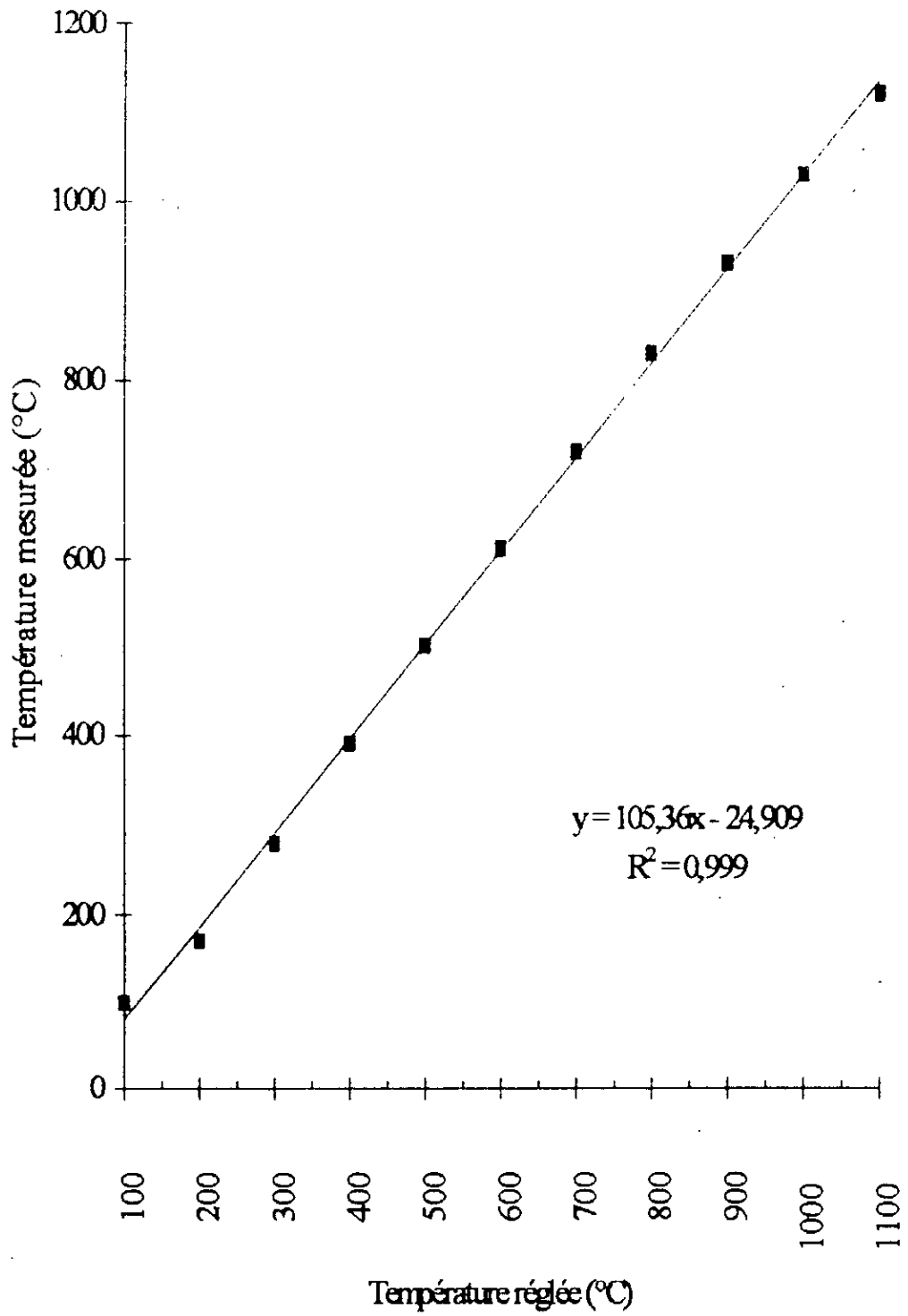
Le calibrage est réalisé en utilisant un thermocouple chromel-alumel relié à un potentiomètre. Nous introduisons le thermocouple dans la chambre chauffée à une température réglée par l'afficheur. Le potentiomètre permet de nous donner la valeur exacte de la température dans la chambre du four. Les valeurs trouvées sont données par le tableau I comme suit :

T réglée (°C)	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100
T mesurée (°C)	100	170	280	390	500	610	720	830	930	1030	1120

**Tableau I** - Comparaison entre les valeurs affichées et mesurées.

On trace ainsi la courbe de calibrage du four, figure (4-3)

Figure 4-3 - Comparaison entre les températures affichées et mesurées.



#### IV - 7) Frittage

Le frittage a été réalisé dans un four à moufle sous atmosphère libre. Les capsules sont placées dans des creusets en argile réfractaire, que nous avons fabriqué aussi par nos propres moyens et dans lesquels nous avons étalé au préalable une couche de sable siliceux. Nous recouvrons ensuite par une autre couche jusqu'à ce que la capsule soit entourée de sable de chaque côté dans sa position verticale (figure 4-4).

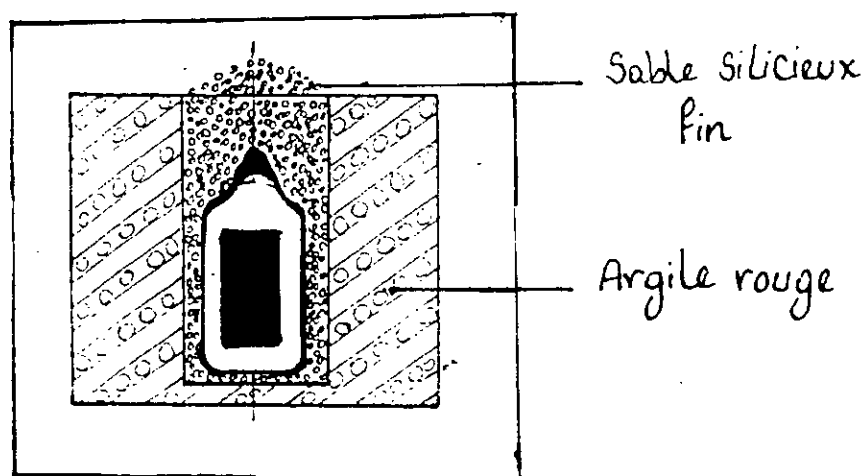


Figure 4-4 - Frittage

Le sable est prévu pour éviter l'écoulement du verre et éviter les chocs thermiques causés par un grand gradient de température entre la capsule et la chambre du four.

Nous avons réalisé ainsi des essais à des températures de 740 et 770 °C pendant des temps variant de 1 heure à 16 heures de temps effectif. Nous avons travaillé à des températures inférieures à la température de l'eutectique pour éviter

la formation de la phase eutectique qui fond à une température relativement basse. Dans ce cas, le frittage en phase liquide est inévitable.

Les échantillons, une fois retirés du four, sont refroidis à l'air calme puis débarrassés du sable et du verre.

#### IV - 8) Temps effectif

Il est généralement établi que pendant l'élévation de la température du comprimé, il se produit un certain frittage à des températures variables. Cependant, nous avons besoin de savoir le temps effectif de frittage à ces températures. Ceci a été calculé en utilisant l'équation de Whittaker [48]. Ce dernier a montré qu'à partir des courbes de chauffage ( refroidissement ), un temps effectif " W " est déterminé en divisant la courbe de chauffage en une série de températures  $T_i$ , séparées par des temps infiniment petits. Le temps effectif est calculé expérimentalement par l'expression suivante :

$$W_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^n \frac{\exp^{-Q/RT_i}}{\exp^{-Q/RT}} \quad (4.1)$$

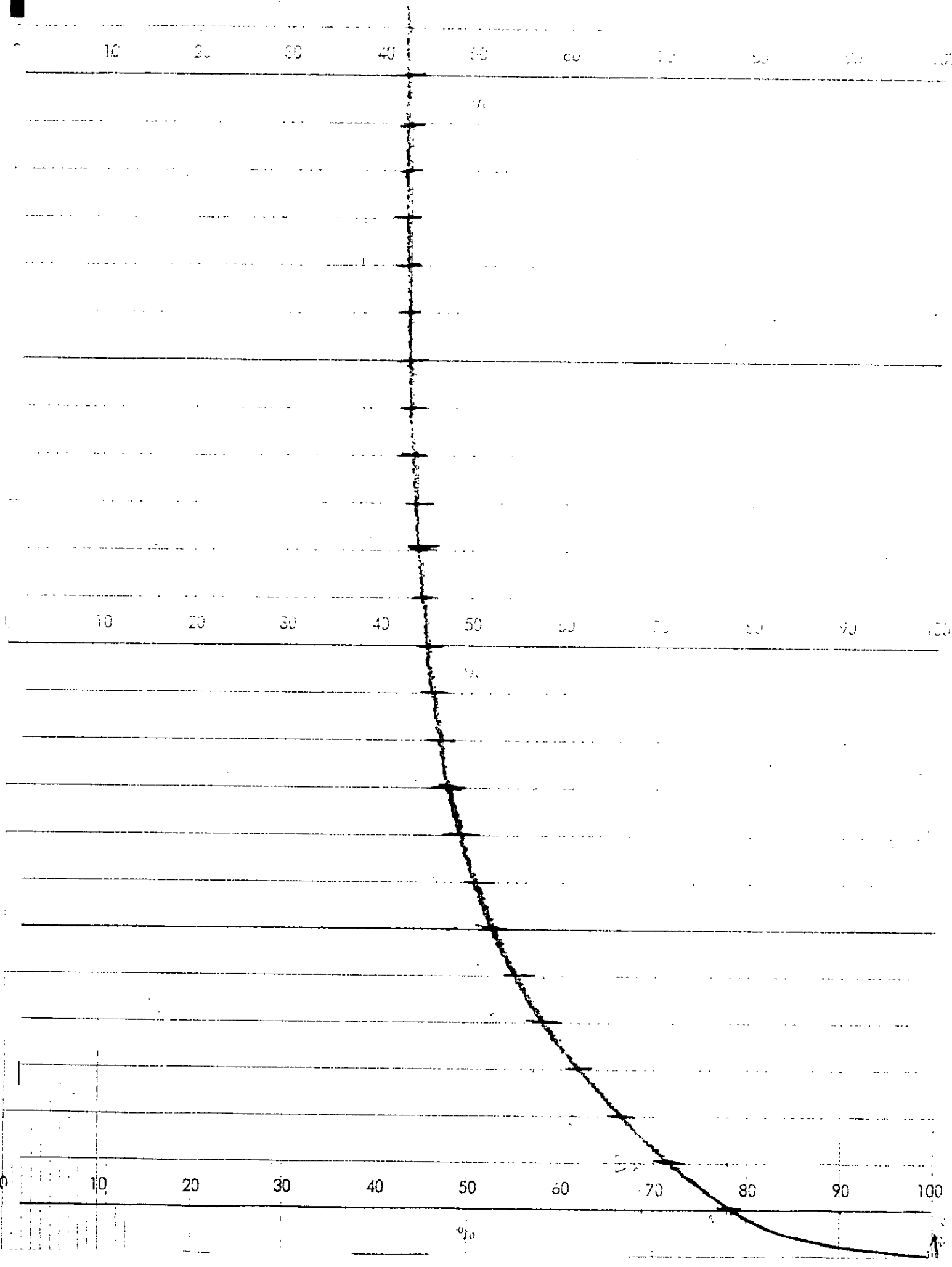
où

T est la température du four exprimée en degré Kelvin

$T_i$  est la température variable exprimée en degré Kelvin

Q est l'énergie d'activation exprimée en kJ/mol . K

Pour réaliser cette manipulation, le thermocouple est mis au centre d'un creuset rempli de sable et relié à une table traçante. L'ensemble ( creuset-thermocouple ) mis dans le four nous permet de tracer la courbe de chauffage, voir ci-dessous la figure (4-5).



**Figure ( 4.5 ):** Courbe du chauffage de l'échantillon à l'intérieur du creuset.



L'expérience nous a montré qu'il fallait 25 mn de chauffage pour que la température du cœur de la capsule atteigne celle du four. Les calculs montrent qu'il se produit un frittage équivalent à 4 mn à la température de travail, dit temps compensé.

#### **IV - 9) Préparation métallographique**

##### **IV - 9 - 1) Prélèvement d'échantillons**

Les échantillons sont d'abord découpés dans la direction longitudinale à l'aide d'une scie à métaux. Les bavures qui restent après le découpage sont éliminées à la lime.

##### **IV - 9 - 2) Enrobage**

Les échantillons sont enrobés à chaud à l'aide d'une presse hydraulique en utilisant de la bakélite.

##### **IV - 9 - 3) Polissage**

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

1. polissage grossier avec papier émeri : 120 - 320 - 600
2. polissage fin avec papier émeri : 1000 - 1200
3. finition sur un feutre à l'aide d'une suspension d'alumine de 1 et 0,3  $\mu\text{m}$ .

#### **IV - 9 - 4) Attaque électrochimique**

Après polissage, l'échantillon est attaqué électrolytiquement comme suit : dans un bac contenant une solution d'acide citrique de concentration 0,1 g/ml d'eau, nous suspendons l'échantillon qui servira d'anode et une plaque d'aluminium comme cathode, reliés à un générateur. Sous l'action d'un courant électrique de 10 mA/cm<sup>2</sup> et un voltage de 5V, l'échantillon est attaqué. Après 30 secondes l'échantillon est retiré et rincé à l'eau.

#### **IV - 10) Etude métallographique**

##### **IV - 10 - 1) Observation métallographique**

Les observations ont été faites dans un premier temps au microscope optique. Avant l'attaque, la microscopie avait révélé des plages sombres sur un fond de matrice blanche. Les pores apparaissaient en noir très contrasté.

Des photographies prises par le microscope électronique à balayage (M. E. B) avant l'attaque montrent des plages sombres sur une matrice marron. Nous ne pouvions pas identifier les pores qui se trouvaient sur la matrice.

Pour cette raison, nous avons effectué un balayage sur l'image observée pour enlever toutes les phases. Seuls les pores vont rester parce qu'ils sont noirs et très contrastés.

Deux photographies ont été prises pour chaque échantillon, l'une pour montrer les phases et l'autre pour montrer la porosité.

L'identification des différentes plages a été faite par l'EDAX relié au M. E. B, relevant ainsi des pics d'argent et de cuivre.

Cette première étape a été effectuée au centre de développement des matériaux de Draria (C. D. M).

L'attaque chimique a révélé une structure totalement recristallisée. Les joints de grains sont fins et bien contrastés.

Des photographies en microscopie optique ont été prises au haut commissariat à la recherche de Frantz Fanon ( H . C . R ) pour des échantillons attaqués.

#### **IV - 10 - 2) Mesure métallographique**

Avant l'attaque, les mesures ont été effectuées par l'analyseur d'image. Cette méthode informatique consiste à saisir sur l'écran d'un ordinateur l'image de la surface d'un échantillon sur une photographie prise par le M . E . B au moyen d'une caméra. T.V.

En se basant sur la différence de contraste entre les différentes couleurs, le logiciel peut mesurer l'aire d'une phase quelconque et donner aussi la taille moyenne de n'importe quelle particule.

Nos mesures ont été réalisées au C . D . M de Draria, en utilisant le logiciel Granix version A.1.1. Ainsi, nous avons effectué les mesures de la porosité, de la taille moyennes des pores et de la fraction volumique des phases en présence. Ce logiciel permet de tracer la courbe cumulée de la taille des pores. A partir de cette courbe, il permet de donner la taille moyenne et l'écart type pour mettre en évidence la dispersion des valeurs mesurées, comme indiqué sur l'annexe.

Après l'attaque, nous avons calculé la taille des grains au moyen d'un microscope optique. Cette méthode consiste à déplacer un échantillon sur la table du microscope dans une direction quelconque par un micromètre et mesurer le nombre N de grains interceptés par une croix fixée sur l'objectif du microscope. La longueur du segment est donnée par le micromètre.

La taille mesurée sera alors :

$$d_g = \frac{L \cdot 1000}{N} \text{ (}\mu\text{m)} \quad (4-1)$$

où

$d_g$  est la taille du grain en  $\mu\text{m}$

$N$  est le nombre de grains interceptés ( $N = 100$ )

$L$  est la longueur du segment (mm).

Le résultat final est calculé comme la moyenne arithmétique de plusieurs mesures effectuées sur différentes pages.

***CHAPITRE V : RÉSULTATS***  
***EXPÉRIMENTAUX***

## **V-1) Introduction**

Dans cette étude, nous avons comme variable : le temps, la température de frittage et la pression de compactage.

Nous avons ainsi effectué trois essais :

1. dans le premier essai, nous avons fait varier le temps de frittage de 1 à 16 heures, pour une température et une pression constantes,
2. pour le deuxième essai, nous avons travaillé avec deux pressions de compactage différentes, 300 et 400 bars,
3. le dernier essai a été réalisé pour deux températures différentes : la première de 740 °C et la seconde de 770 °C, prises sur le diagramme d'équilibre Ag-Cu.

Nous avons essayé, à travers le travail qui a été fait, de mettre en évidence l'influence de ces paramètres sur le processus de densification et la microstructure.

## **V-2) Résultats préliminaires**

La consolidation par pression atmosphérique de l'alliage de poudre Ag-Cu (C . A . P) a causé certaines difficultés qui ont bloqué le processus de frittage.

Le problème principal rencontré est la cassure du verre des capsules. Durant le frittage, nous avons remarqué que le verre de la capsule se brisait avec l'éjection de l'aggloméré peu fritté pendant les 15 premières minutes. Pendant ce temps, le verre de la capsule n'aura pas le temps de devenir malléable pour transmettre la pression atmosphérique.

Par contre, la consolidation par pression atmosphérique d'une poudre d'argent pur n'a causé aucun problème de cassure du verre de la capsule lors du frittage.

Nous avons pu ainsi conclure que la cassure du verre est due à plusieurs paramètres, comme :

- le frottement entre les différentes particules de poudres (Ag-Cu) et les parois du verre, qui ont différents coefficients de dilatation,
- le changement de couleur du verre, dû à une diffusion du cuivre, ce qui provoque un changement des propriétés de ce dernier, d'où la cassure observée.

### V-3) Porosité

#### V-3-1) Influence du temps de frittage

Le tableau I regroupe les résultats obtenus par l'analyseur d'image à la température de 740°C et pour une pression de 300 bars :

Echantillons N°	Temps de recuit (h)	Porosité (%)
1	1	9,48
2	2	4,89
3	4	1,86
4	8	1,45

Tableau I - Influence du temps sur la porosité à 740 °C pour un compactage à 300 bars.

Les résultats montrent que la porosité diminue au fur et à mesure que l'on augmente le temps de frittage. La porosité est réduite à 1,45 % pour 8 heures de frittage.

### **V-3-2) Influence de la pression de compactage**

le tableau II montre les résultats obtenus par l'analyseur d'image à une température de 740 °C et pour une pression de 400 bars :

Echantillons N°	Temps de recuit (h)	Porosité (%)
5	1	3,53
6	2	2,11
7	4	0,98
8	8	0,55
9	16	0,22

**Tableau II** - Influence du temps sur la porosité à 740 °C pour un compactage à 400 bars.

En comparant les résultats obtenus pour une pression de 300 bars, donnés par le tableau I à ceux obtenus pour une pression de 400 bars, donnés par le tableau ci-dessus, nous pouvons conclure que la porosité diminue si l'on augmente la pression de compactage pour une température et un temps de maintien constants.

### **V-3-3) Influence de la température de frittage**

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats obtenus à 770 °C pour une pression de 400 bars :



Echantillon N °	Temps de recuit (h)	Porosité (%)
10	1	1,97
11	2	1,46
12	4	0,54
13	8	0,29
14	16	0,095

**Tableau III** - Influence du temps sur la porosité à 770 °C et pour un compactage à 400 bars.

En comparant les résultats du tableau II à ceux du tableau III, nous pouvons dire que la porosité diminue au fur et à mesure que l'on augmente la température de frittage.

#### **V-4) Taille des pores**

##### **V-4-1) Influence du temps de frittage**

Le tableau IV regroupe l'ensemble des résultats obtenus pour une température de 740 °C et une pression de 300 bars :

Echantillons N°	Temps de recuit (h)	Taille du pore (µm)
1	1	3,9
2	2	3,47
3	4	-
4	8	-

**Tableau IV** - Influence du temps sur la taille moyenne des pores à 740 °C et pour un compactage à 300 bars.

Les résultats montrent que la taille moyenne des pores diminue au fur et à mesure que l'on augmente le temps de frittage.

#### **V-4-2) Influence de la pression de compactage**

Les résultats obtenus à 740 °C pour une pression de compactage de 400 bars sont regroupés dans le tableau V :

Echantillon N°	Temps de recuit (h)	Taille du pore (µm)
5	1	2,60
6	2	2,57
7	4	1,62
8	8	1,59
9	16	1,22

**Tableau V** - Influence du temps sur la taille moyenne des pores à 740 °C pour un compactage à 400 bars.

En comparant les résultats du tableau IV à ceux du tableau V, nous voyons que la taille des pores diminue au fur et à mesure que l'on augmente la pression de compactage.

#### **V-4-3) Influence de la température de frittage**

Le tableau VI a été obtenu à la température de 770 °C pour une pression de compactage de 400 bars :

Echantillon N°	Temps de recuit (h)	Taille du pore ( $\mu\text{m}$ )
10	1	1,64
11	2	1,25
12	4	2,37
13	8	1,50
14	16	1,02

**Tableau VI** - Influence du temps sur la taille moyenne des pores à 770 °C pour un compactage à 400 bars.

En comparant les résultats du tableau V à ceux du tableau VI, nous remarquons que la taille des pores diminue avec l'augmentation de la température de frittage.

#### V-5) Identification des phases en présence

Les photos obtenues par le M . E . B avant l'attaque ont révélé l'existence d'une phase sombre sur un fond de matrice marron.

les résultats donnés par l'EDAX pour la matrice marron ont révélé des pics d'argent et de cuivre avec des proportions différentes. La composition massique des éléments d'alliages de la matrice marron est donnée par le tableau suivant :

Eléments	Ag	Cu
Composition massique (%)	99,38	0,62

**Tableau VII** - La composition massique de la matrice marron.

Les résultats obtenus pour la phase sombre ont révélé des pics de cuivre, d'argent et d'aluminium. La composition massique des éléments d'alliage qui se trouvait dans la phase sombre est donnée par le tableau suivant :

Eléments	Ag	Cu	Al
Composition massique (%)	9,26	88,68	2,06

**Tableau VIII** - La composition massique de la phase sombre.

Les pourcentages de la matrice marron ( $\alpha$ ) et de la phase sombre ( $\beta$ ) ont été calculés pour les différents échantillons.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Echantillon N°	$\alpha$ (%)	$\beta$ (%)
1	94,94	5,06
2	93,33	6,67
3	94,05	5,96
4	94,32	5,68
5	93,72	5,28
6	92,91	7,09
7	96,13	3,87
8	92,66	7,34
9	95,96	4,04
10	93,87	6,13
11	92,20	7,80
12	95,05	4,95
13	93,26	6,74
14	94,73	5,27

**Tableau IX** - Pourcentage en phase des différents échantillons.

## V-6) Taille des grains

### V-6-1) Influence du temps de frittage

Les résultats des calculs de la taille moyenne des grains pour les différents échantillons comprimés à 300 bars et frittés respectivement pendant 1, 2, 4 et 8 heures à une température de 740 °C sont indiqués sur le tableau suivant :

Echantillon N°	Temps de recuit (h)	Taille du grain ( $\mu\text{m}$ )
1	1	8,02
2	2	9,04
3	4	9,86
4	8	10,83

**Tableau X** - Influence du temps sur la taille moyenne des grains à 740 °C pour un compactage à 300 bars.

Ces résultats montrent qu'un faible grossissement du grain est observé pendant les quatre premières heures de frittage. Au-delà, la taille des grains augmente rapidement.

### V-6-2) Influence de la pression de compactage

Les valeurs de la taille moyenne des grains obtenues pour les différents échantillons compactés à 400 bars et frittés à 740 °C sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Echantillon N°	Temps de recuit (h)	Taille du grain ( $\mu\text{m}$ )
5	1	11,90
6	2	12,11
7	4	12,86
8	8	13,04
9	16	14,10

**Tableau XI** - Influence du temps sur la taille moyenne du grain à 740 °C pour un compactage à 400 bars.

En comparant les résultats donnés par le tableau X et ceux donnés par le tableau XI, nous remarquons que pour des conditions données de temps et de température, la taille moyenne des grains augmente très rapidement si l'on augmente la pression de compactage.

### V-6-3) Influence de la température de frittage

Le tableau XII regroupe les résultats obtenus pour des échantillons comprimés à 400 bars puis frittés à une température de 770 °C :

Echantillon N°	Temps de recuit (h)	Dg ( $\mu\text{m}$ )
10	1	12,88
11	2	13,36
12	4	14,50
13	8	16,95
14	16	19,28

**Tableau XII** - Influence du temps sur la taille moyenne des grain à 770 °C pour un compactage à 400 bars.

En comparant les résultats de la mesure de la taille moyenne des grains pour les différents échantillons comprimés à 400 bars puis frittés respectivement à 740 et à 770 °C, nous pouvons affirmer que l'augmentation de la température de frittage provoque une augmentation sensible de la taille moyenne des grains.

#### V-6-4) Effet de la porosité

A partir des résultats obtenus, nous avons remarqué que la porosité résiduelle a une influence directe sur la taille du grain obtenue. Ceci est illustré par les résultats donnés dans le tableau ci-dessous :

Echantillon N°	Porosité (%)	Taille du grain ( $\mu\text{m}$ )
5	3,53	11,90
6	2,11	12,11
7	0,98	12,86
8	0,55	13,04
9	0,22	14,10

**Tableau XIII** - Effet de la porosité sur la taille moyenne des grains à 740 °C pour un compactage à 400 bars.

Ces résultats montrent que la taille moyenne des grains augmente au fur et à mesure que la porosité diminue.

***CHAPITRE VI : INTERPRÉTATION DES  
RÉSULTATS***



## **VI - 1) Introduction**

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet des variables de frittage (température, temps, pression) ainsi que les caractéristiques de la poudre elle-même, sur le comportement à la densification de cette dernière. Ces variables influent sur le processus de densification et provoquent des changements dans la morphologie de la poudre conduisant à la formation d'un matériau solide dont la densité finale et la microstructure dépendent justement des variables citées ci-dessus.

## **VI - 2) Processus de densification**

### **VI - 2 - 1) Densification par compaction à froid**

L'argent étant le métal de base de la poudre étudiée, ses particules irrégulières lui permettent d'être très compressible. Etant doux, ductile et très malléable, il se déforme plastiquement sous l'effet d'une faible pression. Le compactage de cet alliage à hautes pressions (300 et 400 bars) donne des comprimés dont la densité verte peut atteindre 85 à 90 % environ. Dû à sa haute ductilité, les comprimés obtenus sont facilement éjectés de la matrice sans recours à l'utilisation de lubrifiants qui peuvent nuire à la noblesse du métal en le contaminant. Ainsi, les comprimés obtenus sont solides et peuvent résister à toute manipulation sans subir de dommage.

Durant le compactage, les stades de densification se chevauchent. Dans le stade initial, on observe un réarrangement des particules. Les surfaces de contact augmentent au fur et à mesure que la pression augmente. D'abord, il y a élimination des gros pores par effondrement des ponts interparticules. Durant ce processus, les particules subissent une très grande déformation plastique par

compression plane mais surtout par cisaillement. Les zones de contact entre les particules deviennent aplaties. Durant la déformation, les films d'oxyde se rompent et le soudage à froid des contacts interparticules contribue à la cohésion du comprimé.

## **VI - 2 - 2) Densification pendant le frittage**

### **VI - 2 - 2 - 1) Influence de la pression de compactage**

La figure (6-1) montre l'évolution de la porosité en fonction du temps à 740 °C. Tous les échantillons ont été comprimés à 300 bars. D'après cette figure, on constate que la porosité est réduite à 1,86 % après 4 heures de frittage. Ceci est parfaitement illustré par la photomicrographie en figure (6-2). Selon la figure (6-1), on constate que la majeure partie de la densification a eu lieu pendant les quatre premières heures de frittage puis diminue lentement dans le temps.

Ce stade de la densification est généralement connu sous le nom de stade primaire, où la densification peut se produire par plusieurs mécanismes à la fois. Le mécanisme de transport de matière peut aussi bien être l'écoulement plastique, le transport à travers les mailles ou à travers les joints de grains. Cependant, dans le cas du frittage d'échantillons préalablement comprimés à froid, étant donné le haut degré de déformation plastique, il a été établi [21] que la majeure partie de la densification a lieu par le phénomène de migration des joints de grains interparticules qui se produit lors de la recristallisation des poudres écrouies pendant le compactage à froid.

En augmentant la pression de compactage jusqu'à 400 bars, le phénomène de densification par recristallisation est accéléré de façon significative comme montré sur la figure (6-3).

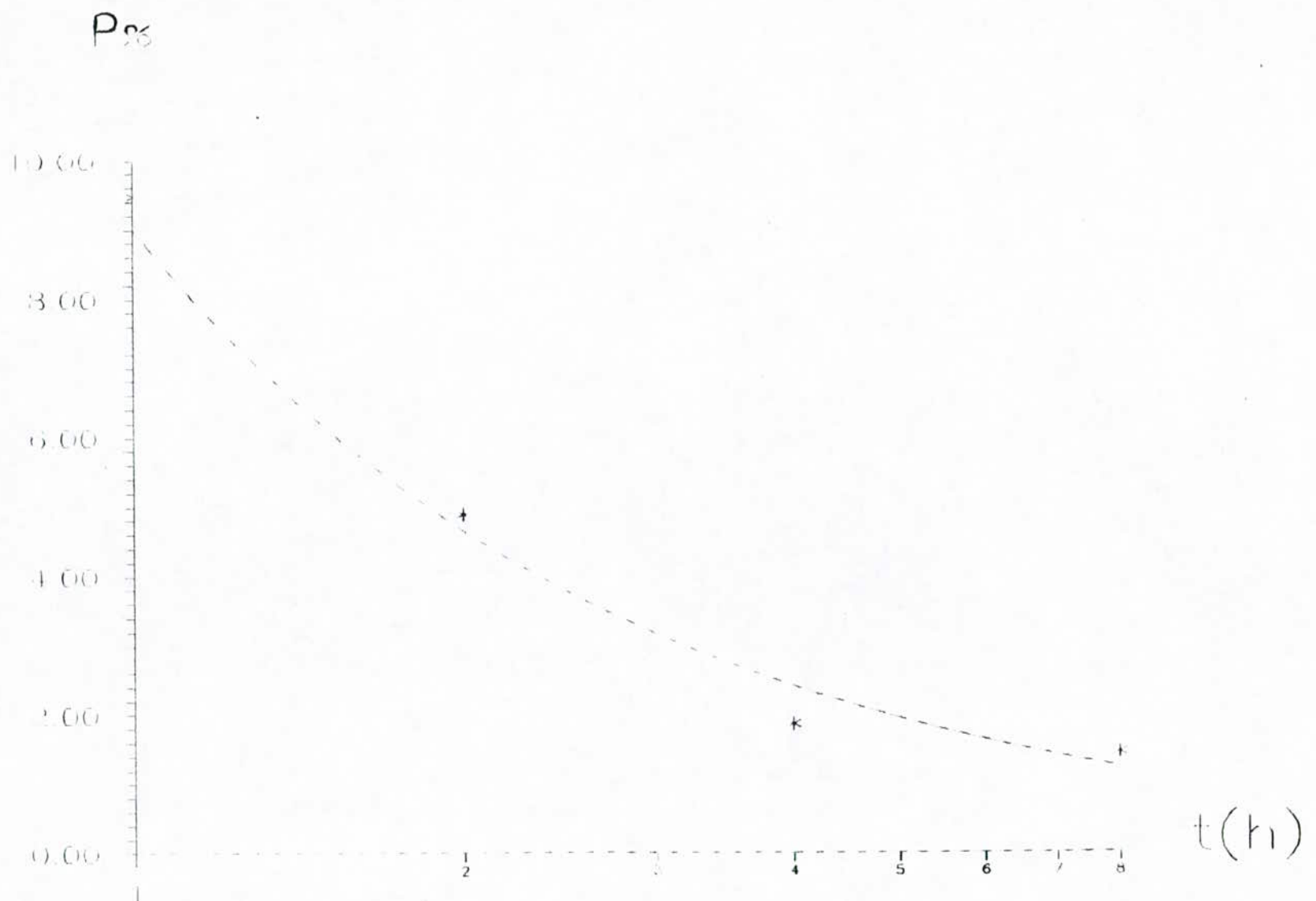


FIGURE (6.1) - Influence du temps de frittage sur le porosité à 740 °C et 300 bars



X500

Figure (6.2): Image vu sur le MEB sans attaque d'un échantillon d'alliage Ag-Cu comprimé à 300 bars et fritté pendant 4 heures à 740°C.

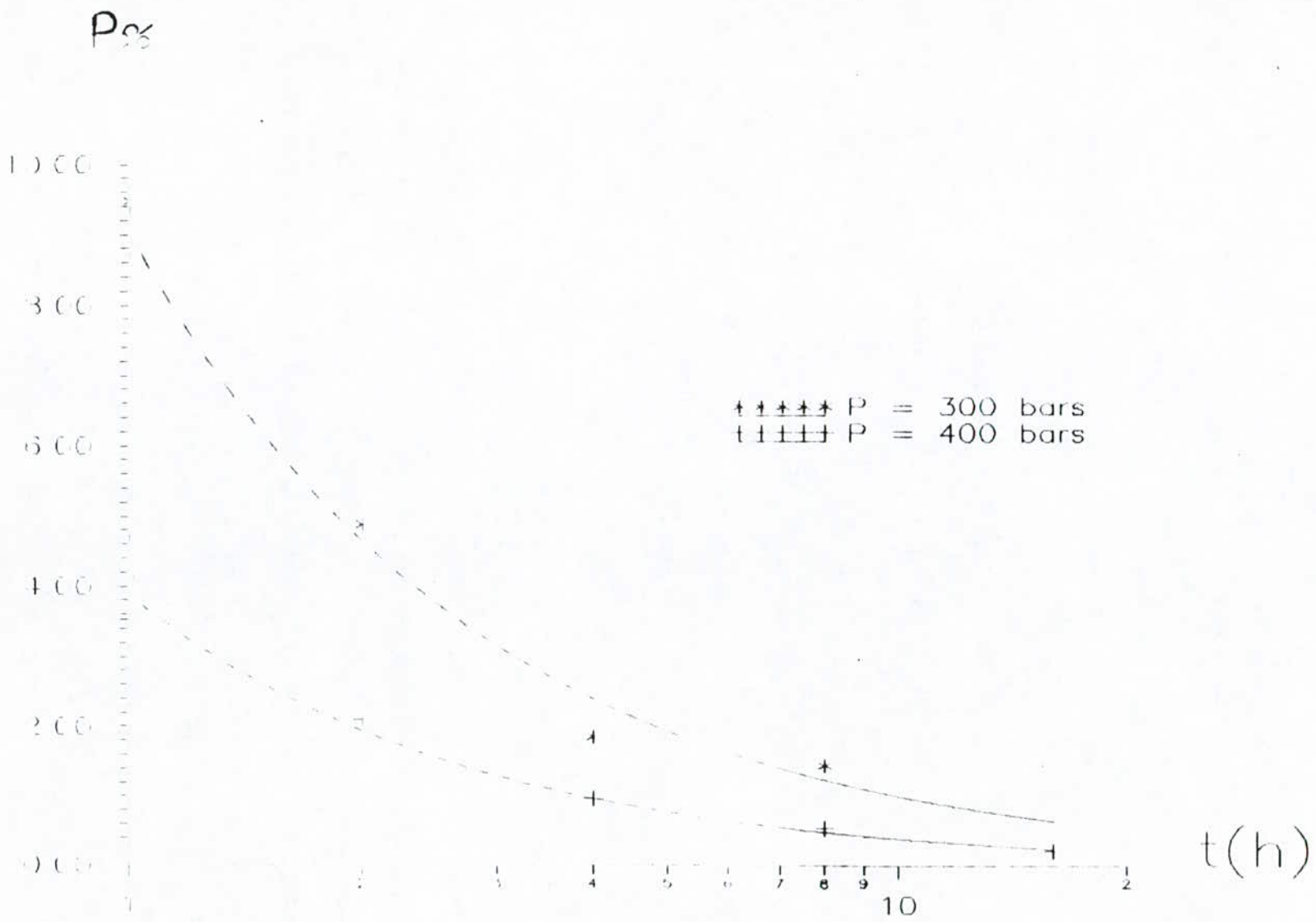


FIGURE (53) - Influence du temps de frittage sur la porosité pour des pressions de compactage différentes à 740°C

L 'effet de la pression de compactage est particulièrement visible dans les deux premières heures de frittage. En effet, pour une température constante, l 'augmentation de la pression de compactage de 300 à 400 bars fait diminuer la porosité de 9,48 à 3,53 % pour 1 heure de frittage, voir figure (6-4), et de 4,89 à 2,11 % pour 2 heures de frittage., voir figure (6-5). Ainsi, nous constatons que l 'augmentation de la pression de compactage provoque un écrouissage supplémentaire de la poudre. Cet écrouissage se traduit par une importante énergie emmagasinée dans la matériau. La libération de cette énergie pendant le frittage provoque la recristallisation, donc la densification de la poudre. Finalement nous pouvons dire que la tendance d 'un matériau à acquérir une énergie **minimale** à travers la réduction de la surface totale des particules de poudre couplée avec l 'écrouissage de celles-ci constitue la principale force motrice derrière le phénomène de consolidation des matériaux en poudre. Les résultats de cette étude sont en parfait accord avec d 'autres travaux notamment ceux effectués par Heckel [6], dont la relation montre l 'effet de la pression sur la densification.

#### **VI - 2 - 2 - 2) Influence de la température de frittage**

Comme tout phénomène diffusionnel, le frittage des poudres est un processus thermiquement activé. En effet, l 'apport thermique est une condition nécessaire pour déclencher les mouvements atomiques à travers les particules de poudre.

La température influe sur la mobilité des atomes et active ainsi le mouvement des lacunes, des dislocations et des joints de grains. Les résultats montrent que la porosité diminue au fur et à mesure que l 'on augmente le temps de frittage et ceci aussi bien à 740 qu 'à 770 °C, voir la figure (6-6). Tous les échantillons ont été comprimés à 400 bars. La porosité est réduite à 0,55 % après 8 heures de frittage à 740 °C. Ainsi, à 770 °C pour 4 heures de frittage, la porosité mesurée est de 0,54 %.

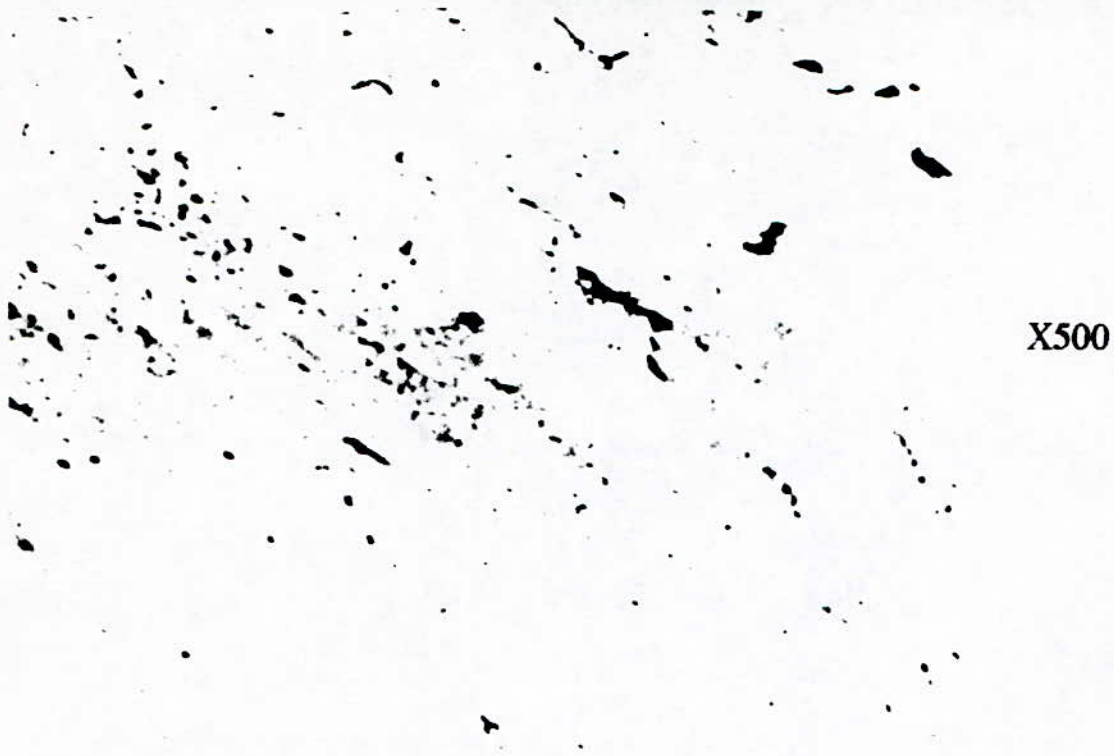


(a) 300 bars



(b) 400 bars

Figure (6.4) : Photomicrographies montrant l'effet de la pression sur la porosité pour 1 heure du frittage à 740°C.



X500

(a) 300 bars



X500

(b) 400 bars

Figure (6.5) : Photomicrographies montrant l'effet de la pression sur la porosité pour 2 heure du frittage à 740°C



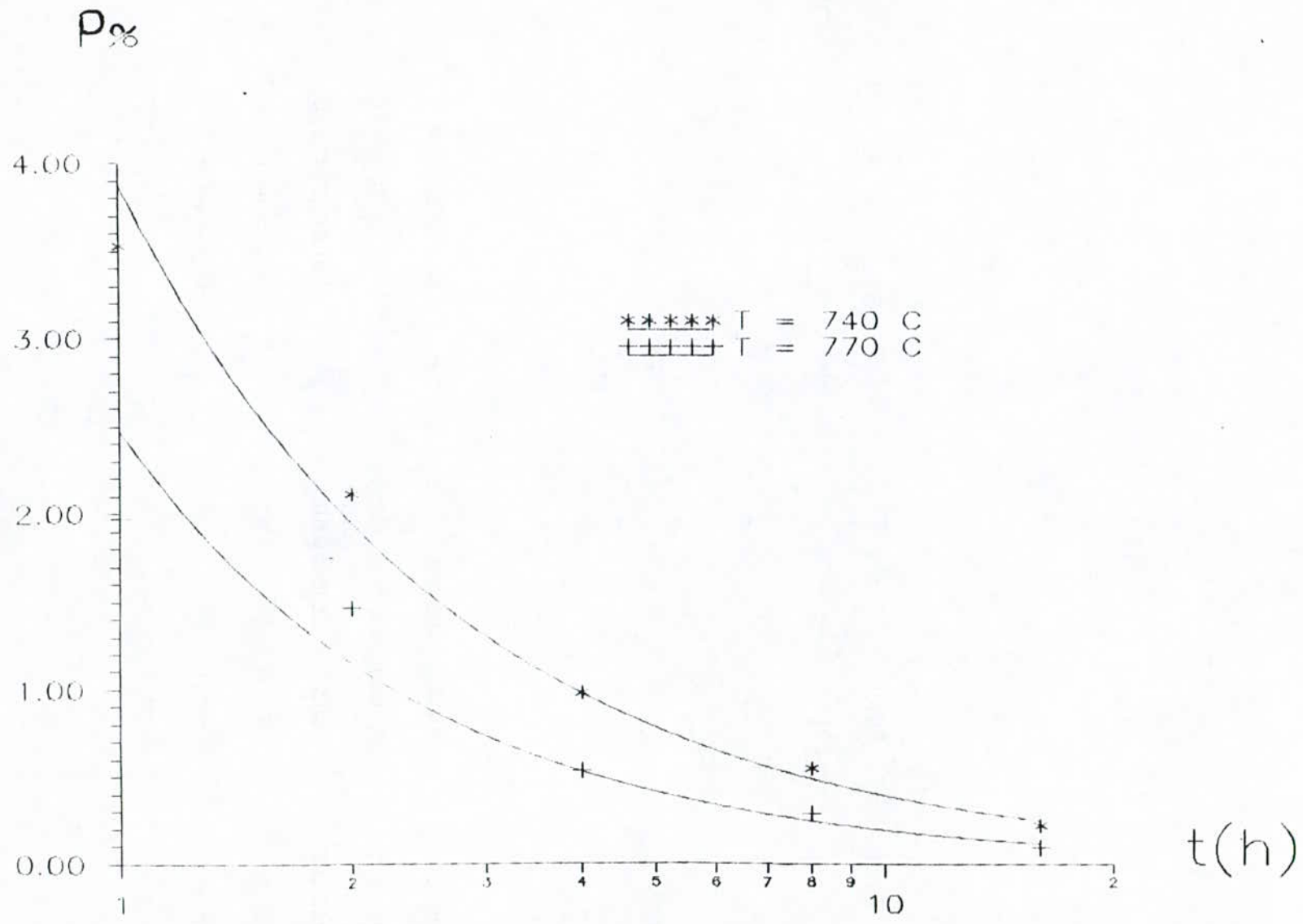


FIGURE (6.6) - Influence du temps de frittage sur la porosité pour des températures de frittage différentes à 400 bars

L'augmentation de la température de frittage de 740 à 770 °C a provoqué une diminution très rapide de la porosité et une accélération du phénomène de densification. L'effet de la température de frittage est particulièrement visible dans les deux premières heures. En effet, pour une pression de compactage constante, l'augmentation de la température de frittage de 740 à 770 °C fait diminuer la porosité de 3,53 à 1,97 % pour 1 heure de frittage, voir les figures (6-4b) et (6-7), et de 2,11 à 1,46 % pour 2 heures de frittage, voir les figures (6-5b) et (6-8). Ainsi, nous constatons que l'augmentation de la température de frittage facilite de plus en plus la libération de l'énergie libre globale du système, déposée par la déformation. Cette dernière doit diminuer pour que le système puisse évoluer vers un état plus stable.

Avec l'élévation de la température, la mobilité des atomes augmente, ce qui facilite le déplacement des atomes, le mouvement des dislocations et leurs réarrangements, ainsi que les défauts ponctuels. Ceci explique l'augmentation de la cinétique de densification avec l'augmentation de la température de frittage. L'augmentation de la cinétique de densification avec l'augmentation de la température est aisément compréhensible du fait que le coefficient de diffusion dépend de la température selon l'équation (1.27) [29].

D'après cette équation, on voit que lorsque la température augmente, le coefficient de diffusion augmente aussi et les différents mécanismes de transport de matière deviennent plus actifs (mouvement de lacunes, de dislocations).

Finalement, on comprend, d'après les résultats expérimentaux, que le principal phénomène décrivant le frittage est la création de lacunes dans les cous interparticules et leur mouvement en direction des particules. Ce mouvement est suivi d'un mouvement inverse d'atomes dans la direction du cou qui se remplit ainsi dans le temps.



Figure ( 6.7 ) : Photomicrographie montrant le volume de la porosité d 'un échantillon comprimé à 400 bars et fritté pendant 1 heure à 770°C.



Figure (6.8) : Photomicrographie montrant le volume de la porosité d 'un échantillon comprimé à 400 bars et fritté pendant 2 heures à 770°C

### VI - 2 - 2 - 3) Influence du temps de frittage

Les résultats obtenus montrent que la porosité diminue au fur et à mesure que l'on augmente le temps de frittage pour différentes conditions de travail (pression et température).

En comparant l'état de l'aggloméré comprimé à 400 bars, fritté respectivement pendant 1, 2, 4, 8 et 16 heures, à une température 740 °C, on peut constater la diminution de la porosité, voir les figures (6-9), (6-4b) et (6-5b). La figure (6.6) montre l'évolution de la porosité en fonction du temps et ce aussi bien à 740 qu'à 770°C.

La porosité est réduite à 0,98 % après 4 heures de frittage à 740 °C. On remarque aussi que la majeure partie de la densification a eu lieu pendant les quatre premières heures, puis évolue de plus en plus lentement. Cela ne peut être expliqué que par les différentes cinétiques des mécanismes de transport de matière qui entrent en jeu.

Au début du frittage, la cinétique de densification est élevée. Celle-ci est généralement connue sous le nom de stade primaire de consolidation, où la densification peut se produire par plusieurs mécanismes tels que l'écoulement plastique et la diffusion intergranulaire.

Durant ce stade de densification, on assiste à l'élimination d'un grand nombre de pores et le reste se sépare des joints interparticules en s'isolant à l'intérieur des grains. A la fin de ce stade, on constate que tous les pores sont isolés et non connectés, prenant progressivement une forme aciculaire.

C'est ainsi que s'annonce le second stade de frittage ou l'élimination de la porosité évolue de plus en plus lentement. La porosité est réduite de 0,55 à 0,29% pour les 8 et 16 heures de frittage respectivement à 740°C. Ce stade de

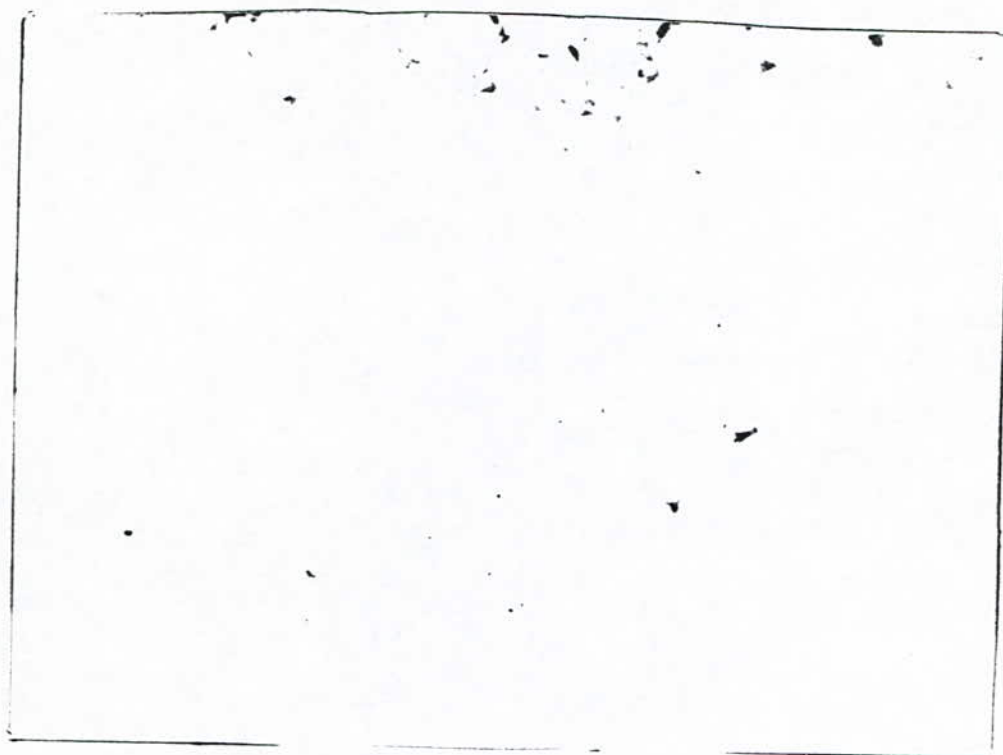
X500

(a) 4 heures

X500

(b) 8 heures

Figure (6.9) : Evolution de la porosité pour des échantillons comprimés à 400 bars et frittés à 740°C



X500

(c) 16 heures

densification ne peut se produire que par le phénomène de transport à travers les mailles où la cinétique est très lente.

On peut dire ainsi qu'à 740°C, un temps de maintien supérieur à 16 heures réduirait la porosité à zéro.

Pour des conditions de travail données, le temps de maintien permet le déclenchement des processus de densification et laisse la possibilité à tout les mécanismes de transport de matière de se produire jusqu'à l'élimination totale de la porosité.

Mais un temps de chauffage prolongé provoque la coalescence des grains qui a un effet nefaste sur les propriétés mécaniques.

On reviendra plus tard dans la discussion sur l'influence du temps de frittage sur la taille du grain.

### **VI - 3) Mécanismes de transport de matière**

Durant le frittage, plusieurs mécanismes de transport de matière peuvent intervenir simultanément.

D'après certains travaux [21] dont les conditions de frittage sont proches de celles utilisées dans le présent travail, le calcul a montré l'existence de trois (03) régions où les mécanismes de transport de matière sont bien distincts.

La densification par déformation plastique intervient au début du frittage dans le stade initial. La concentration élevée de dislocations contribue à un taux de frittage élevé initialement.

Au début de frittage, l'apport thermique libère l'énergie déposée après déformation plastique provoquant la recristallisation d'où la création de nouveaux joints de grains.

Le réarrangement des grains déformés en un assemblage de grains entièrement nouveaux, s'accompagne d'une diminution considérable du nombre

de dislocations. Les dislocations sont alors absorbées par les joints des nouveaux grains. Le mouvement des dislocations provoque ainsi l'écoulement plastique. Dans ce stade, l'écoulement plastique est donc le mécanisme de transport de matière prédominant.

Une fois les joints de grains sont établis, la diffusion intergranulaire et en volume rentre en action.

La présence d'un joint de grain constitue un nouveau piège pour éliminer les lacunes. En effet, celles-ci peuvent migrer vers la portion du joint qui se trouve plus proche du col.

Ceci provoque donc l'élargissement des cous et la tendance progressive des pores vers des formes plus arrondies. Vers un stade avancé du frittage, les pores situés sur les joints de grains disparaissent plus rapidement que les pores isolés et la diffusion par les joints de grains devient moins importante pour laisser place à la diffusion en volume. Le stade final commence quand les pores deviennent sphériques et isolés à l'intérieur des grains. Ce dernier est un processus lent où les pores rétrécissent par un mécanisme de transport de matière à travers les mailles.

Durant ce stade, la porosité est éliminée par un mécanisme dans lequel le pore doit diffuser des lacunes vers les joints de grains qui constituent des puits pour les lacunes. Pour continuer à rétrécir, celui-ci reçoit des atomes venant dans le sens inverse pour remplir les pores de plus en plus jusqu'à fermeture totale de ceux-ci [49], ce qui est un processus lent.

Avec un temps de chauffage prolongé, tous les pores disparaissent. Cependant, à basse pression les principaux mécanismes de transport de matière sont généralement des mécanismes de diffusion (diffusion interparticule, diffusion en volume, diffusion intergranulaire, ....etc), comme l'ont montré plusieurs travaux dans le domaine du frittage à basse pression [50].



## **VI-4) Microstructure développées après le frittage**

### **VI-4-1) Formation des phases $\alpha$ et $\beta$**

Le mélange des poudres d'espèces différentes est utilisé pour l'obtention des alliages durant le frittage.

Pour différentes conditions de travail, les comprimés de poudres après frittage ont révélé lors de l'observation microscopique une phase sombre sur un fond de matrice marron. Ceci est illustré par la photomicrographie en figure (6-10).

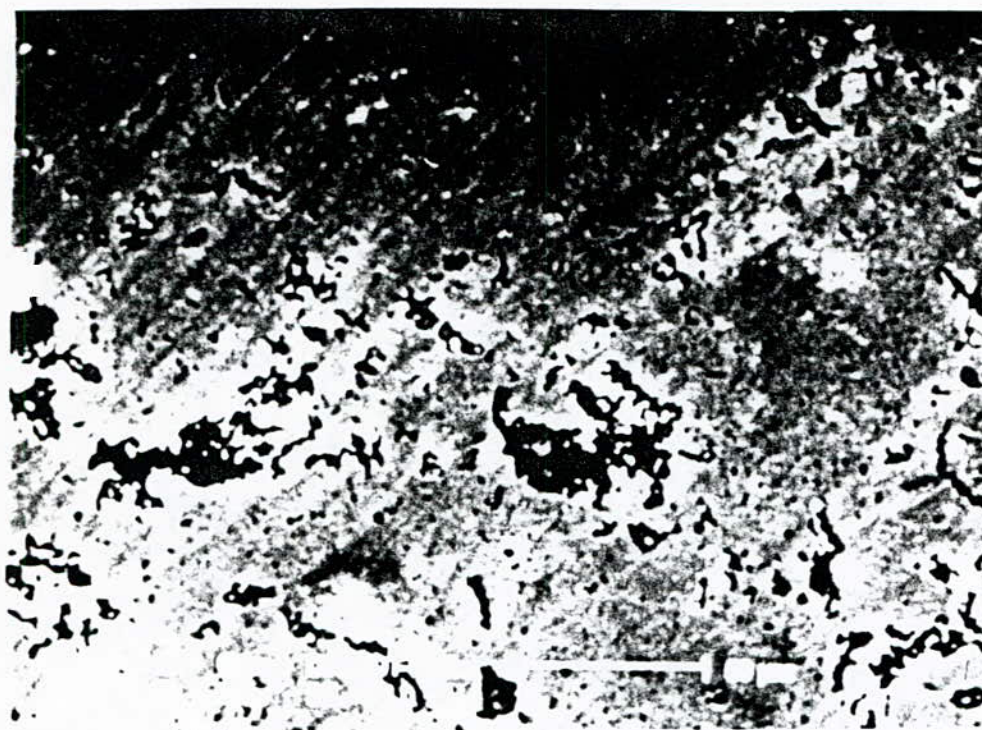
L'analyse de la matrice blanche a révélé des piques d'argent et de cuivre avec des proportions de 99,38 et 0,62% respectivement (figure 6-11). Pour la phase sombre, les résultats ont révélé des piques d'argent, de cuivre et d'aluminium avec des proportions de 9,26, 88,68 et 2,06% respectivement (figure 6-12).

Le diagramme d'équilibre est très important pour comprendre les réactions possibles entre les phases durant le frittage d'un mélange.

Selon le diagramme d'équilibre Ag-Cu, il y a présence d'un point eutectique. Il se forme au niveau du cou de deux phases différentes.

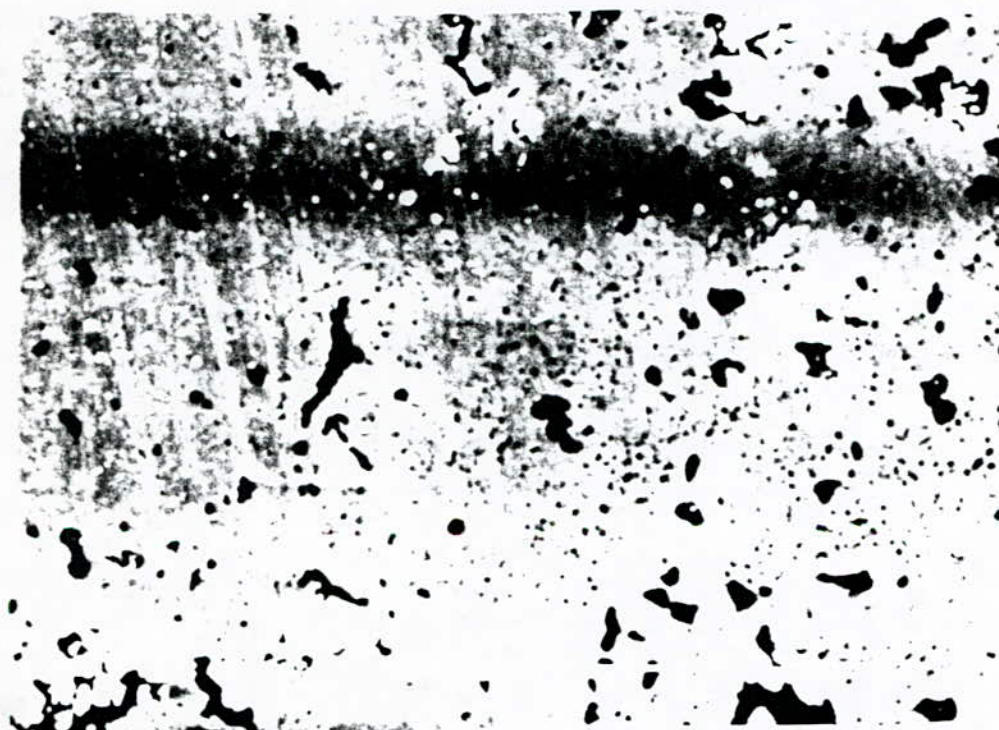
On assiste à un enrichissement de l'argent par des atomes de cuivre pour donner la phase  $\alpha$  et un enrichissement du cuivre par des atomes d'argent pour donner la phase  $\beta$  de part et d'autre du diagramme jusqu'à atteindre les concentrations d'équilibre.

Les deux phases du diagramme d'équilibre commencent à se former au début, dans la zone de raccordement ou de contact entre les différentes particules, puis elles se propagent à l'intérieur des particules par un mécanisme de diffusion en volume.



X500

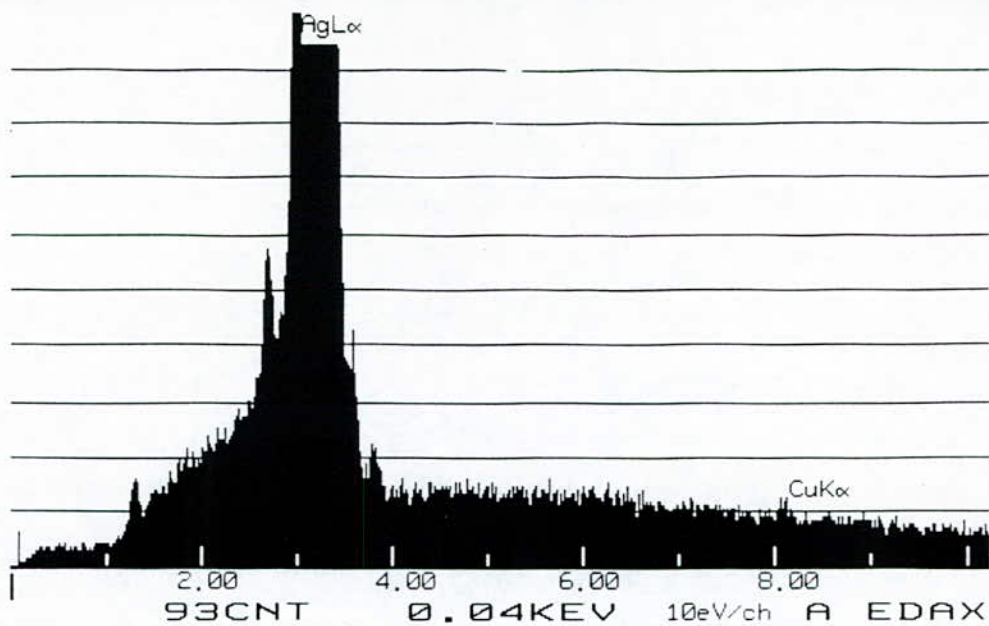
(a) 740°C, 300 bars et 8 heures



X500

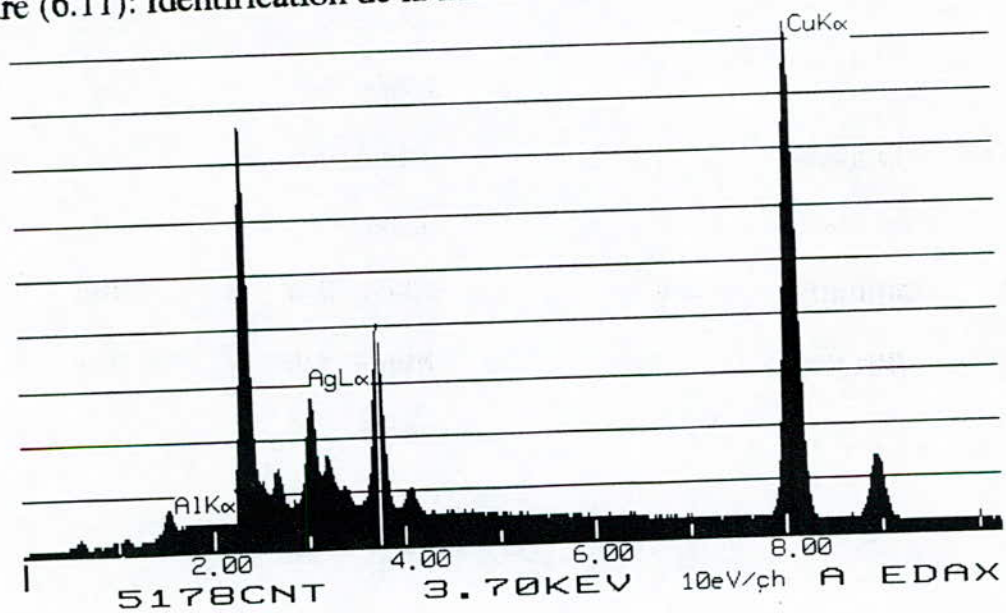
(b) 770°C, 400 bars et 4 heures

Figure (6.10) : Photomicrographies prises sur le MEB sans attaque dans les conditions indiquées.



ELEM	CPS	WT %	ELEM
AG L	1105.4225	99.38	
CU K	5.1732	0.62	
TOTAL		100.00	

Figure (6.11): Identification de la matrice marron ( $\alpha$ ) par l'E.D.A.X



ELEM	CPS	WT %	ELEM
AL K	19.1940	2.06	
AG L	89.1059	9.26	
CU K	748.6782	88.68	
TOTAL		100.00	

Figure (6.12): Identification de la phase sombre ( $\beta$ ) par l'E.D.A.X.

Le frittage d'un comprimé de poudres d'espèces différentes comme dans notre cas Ag-Cu, peut créer trois types de contacts entre les particules tels que : Ag-Ag ; Ag-Cu et Cu-Cu.

Pour cette raison, l'argent étant le métal de base à 95%, favorise le contact entre les particules d'argent. Les particules de cuivre se trouvant dans le mélange, seront entouré dans tout les côtés par des particules d'argent.

Cela a été confirmé par les résultats obtenus. L'analyse d'une partie de la matrice, se trouvant loin des particules de cuivre d'un échantillon fritté pendant 8 heures à 740°C et 300 bars, a montré qu'une très faible quantité de cuivre de 0,62%, a pu diffuser dans l'argent de cette partie. Cette faible quantité est due à la difficulté aux atomes de cuivre de traverser toute la matrice constituée d'argent pur, en se déplaçant d'une maille à une autre par un phénomène de transport à travers les mailles, qui est un processus très lent.

Par contre, la composition de la phase  $\beta$ , a montré qu'une grande quantité d'argent de 9,26%, a pu diffuser dans les particules de cuivre. Cela est dû aux particules d'argent qui les entourent dans toutes les directions.

On a observé l'existence de 2,06% d'aluminium considéré comme impureté. Ces impuretés peuvent être induites lors du processus de fabrication et de manipulation des poudres.

Sachant que l'argent et le cuivre ont presque le même coefficient de diffusion à 800°C ( $D_{Ag} = 4.10^{-10} \text{ cm}^2.S^{-1}$  et  $D_{Cu} = 4,86.10^{-10} \text{ cm}^2.S^{-1}$ ), [section (III.2.3)], la mobilité des atomes d'argent et de cuivre est presque la même.

On aura ainsi le même flux d'atomes diffusant de l'argent vers le cuivre que celui qui effectue le chemin inverse.

Le phénomène appelé effet Kirkendall [28] ne peut pas intervenir dans ce cas.

Après frittage, on a obtenu une proportion de 95%  $\alpha$  et 5%  $\beta$  environ, donné sur le tableau (IX), ce qui est confirmé par le diagramme d'équilibre.

## **VI-4-2) Morphologie des pores**

### **VI-4-2-1) Influence de la pression de compactage**

La figure (6-13) montre l'évolution de la taille des pores en fonction du temps à 740°C. Les échantillons ont été comprimés à froid sous une pression de 300 bars.

D'après cette figure, on constate que la taille des pores diminue au fur et à mesure que le temps augmente.

L'observation métallographique a montré au début du frittage des pores rapprochés et localisés à l'intersection des joints interparticules. La géométrie des pores est irrégulière. Ceci est parfaitement illustré par la photomicrographie en figure (6-14).

Vers un stade avancé de frittage, la géométrie des pores devient plus arrondie, le nombre de pores diminue et leur taille aussi. La diminution de la taille des pores peut être expliquée par le fait que les grands pores rétrécissent par plusieurs mécanismes de transport de matière. Dans le stade final, les pores deviennent isolés et sphériques.

En augmentant la pression de compactage jusqu'à 400 bars, la taille des pores diminue d'une façon significative. Ceci est montré dans la figure (6-15).

L'effet de la pression de compactage est particulièrement visible dans les deux premières heures de frittage. En effet, pour une température constante, l'augmentation de la pression de compactage de 300 à 400 bars fait diminuer la taille des pores de 3,90 à 2,60  $\mu\text{m}$  pour une heure de frittage et de 3,47 à 2,57  $\mu\text{m}$  pour deux heures de frittage.

Ainsi, nous constatons que l'augmentation de la pression de compactage provoque une déformation plastique supplémentaire de la poudre. Cette

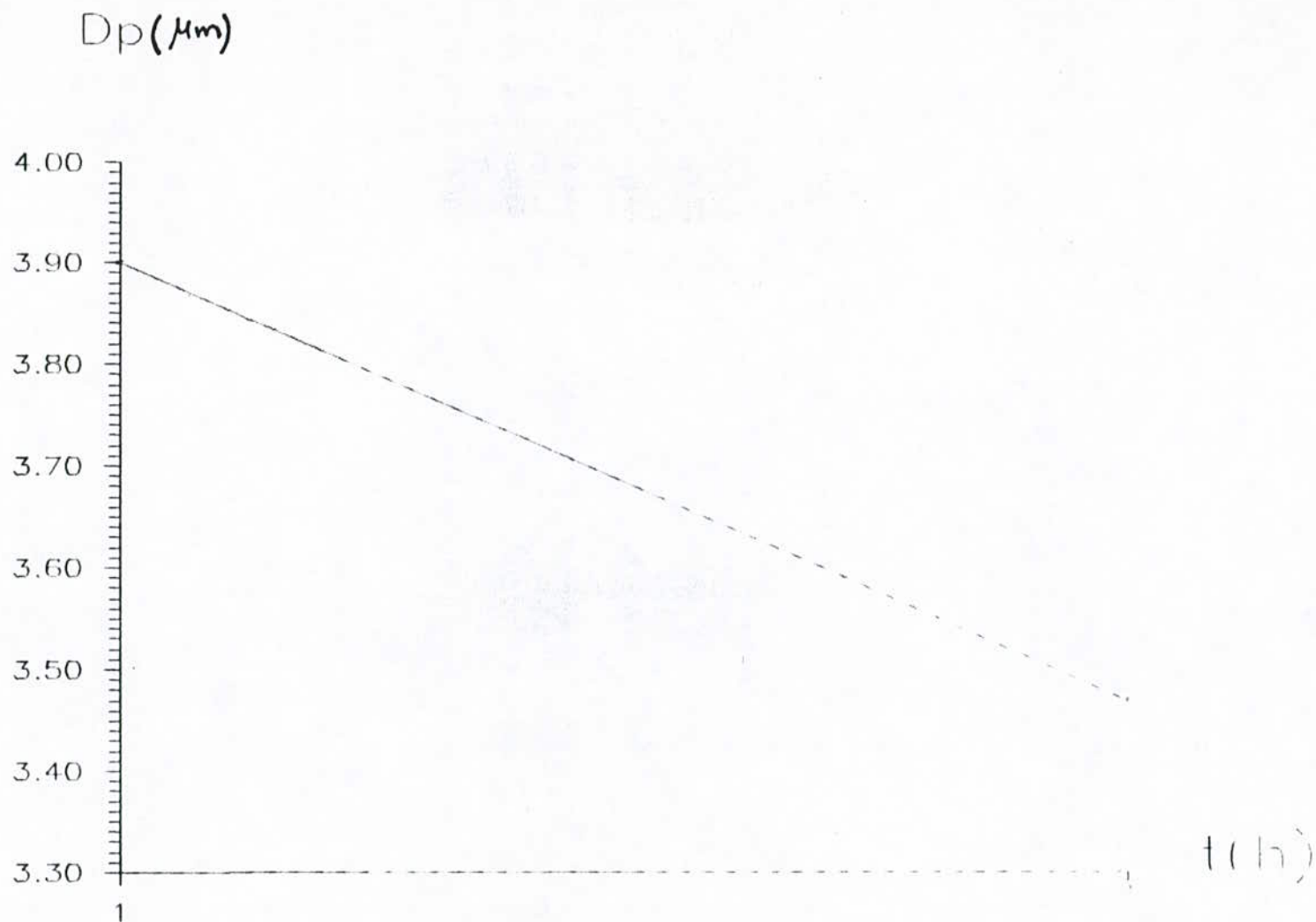
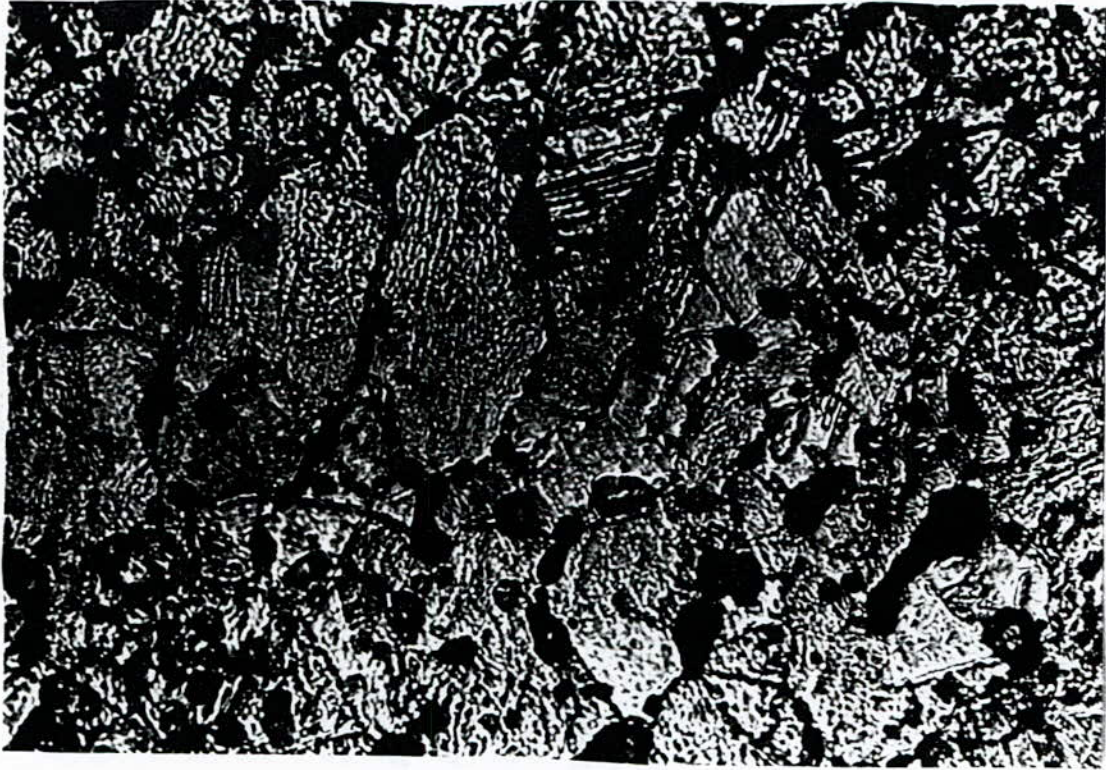


FIGURE (6.13) - Influence du temps de frittage sur la taille moyenne des pores à 240 °c et à 300 bars



X500

2 heures, 300 bars et 740°C

Figure (6.14): Photomicrographie montrant la distribution et la forme des pores au début d u frittage dans les condition indiquées.

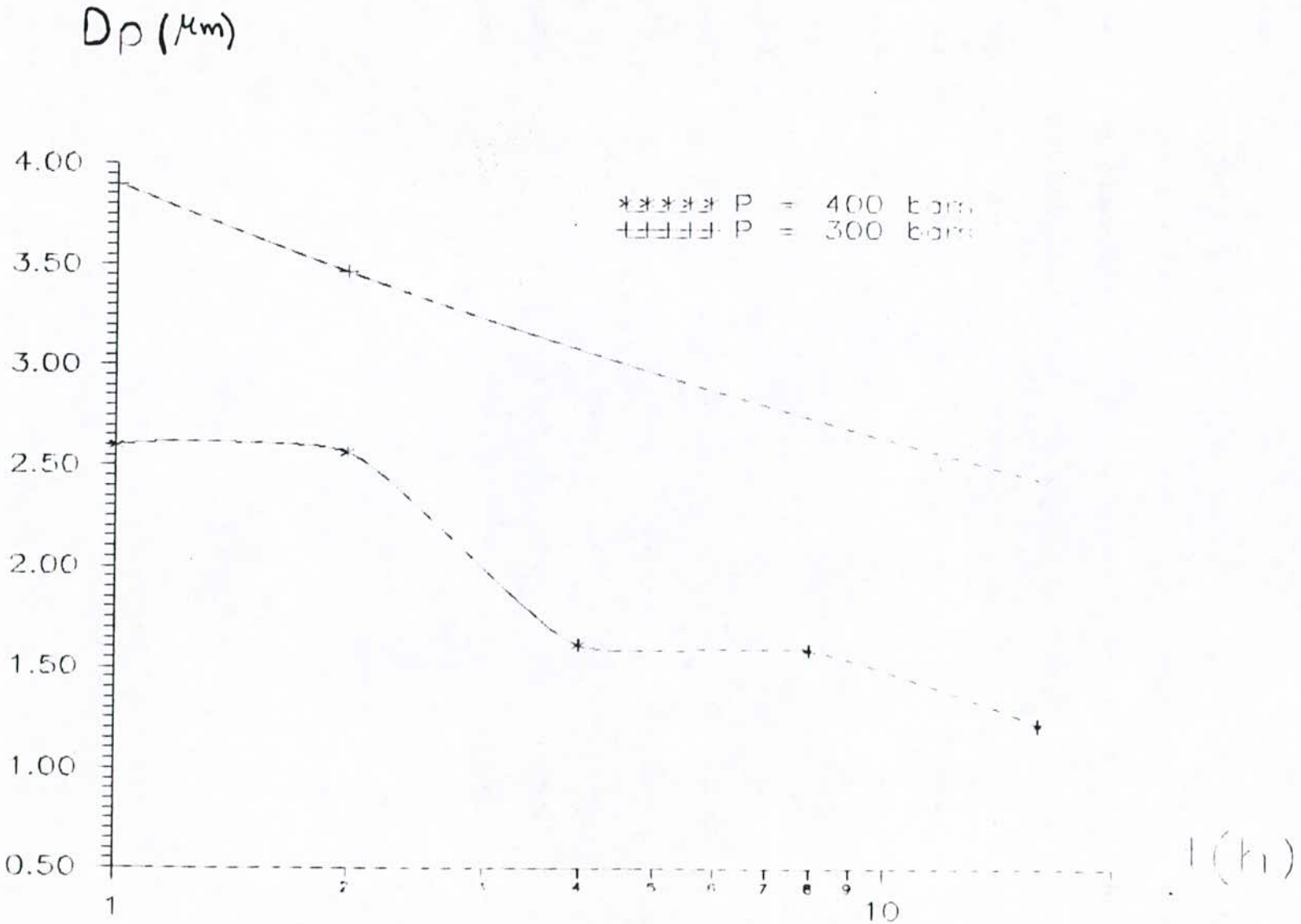


FIGURE (6.15) — Influence du temps de frittage sur la taille moyenne des pores à 740 °C



déformation plastique se traduit par la réduction d'un plus grand nombre de pores et la diminution de la taille des pores restant par effondrement des ponts interparticules.

#### **VI-4-2-2) Influence de la température de frittage**

Le frittage des poudres est un processus thermiquement activé. En effet, la température influe sur la mobilité des atomes et active ainsi le mouvement des lacunes, des dislocations et des joints de grains.

Les résultats montrent deux comportements différents de la taille des pores avec l'augmentation du temps de frittage et ce pour des températures de 740 et 770°C, figure (6-16). Les échantillons étant comprimés à 400 bars.

La taille des pores diminue rapidement pendant les quatre premières heures de frittage à 740°C. Elle est réduite de 2,60 à 1,62  $\mu\text{m}$  pour 1 à 4 heures de frittage respectivement, puis diminue lentement dans le temps pour atteindre 1,22  $\mu\text{m}$  après 16 heures de frittage. A 770°C, on observe une diminution de la taille des pores pendant les deux premières heures de frittage. Elle est réduite de 1,64 à 1,25  $\mu\text{m}$  pour 1 à 2 heures de frittage respectivement.

Pour 4 heures de frittage, une augmentation brusque de la taille des pores est observée pour atteindre 2,37  $\mu\text{m}$ , puis elle diminue rapidement pour donner une taille moyenne des pores de 1,02  $\mu\text{m}$  après 16 heures de frittage.

L'augmentation de la température de frittage de 740 à 770°C, a provoqué une diminution de la taille des pores pendant le stade initial et final de frittage.

En effet, pour une pression de compactage de 400 bars, l'augmentation de la température de frittage de 740 à 770°C fait diminuer la taille des pores de 2,57 à 1,25  $\mu\text{m}$  pour 2 heures de frittage et de 1,22 à 1,02  $\mu\text{m}$  pour 16 heures de frittage. Ainsi, nous constatons qu'à ces deux stades, l'augmentation de la température de

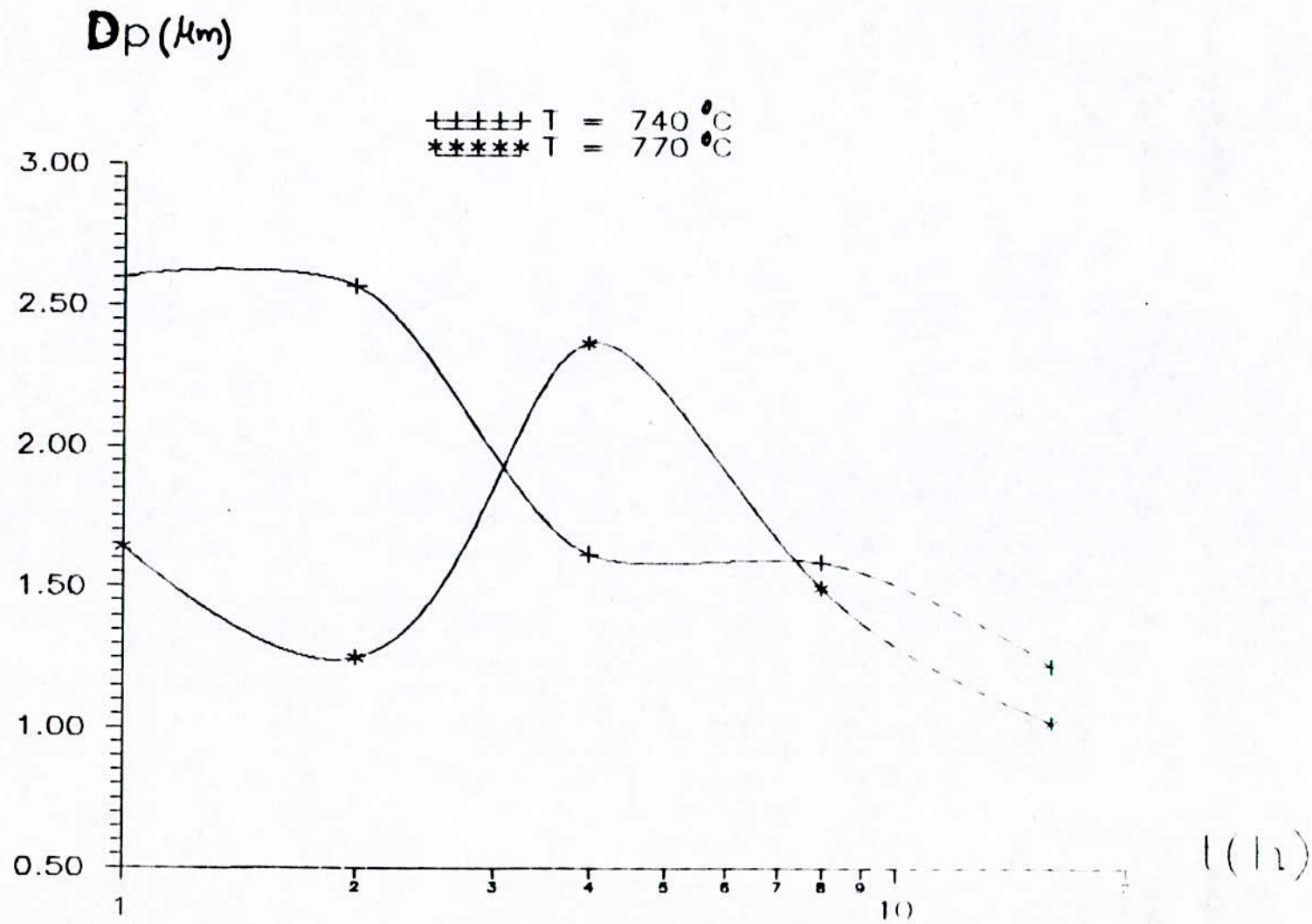


FIGURE (6.16) - Influence du temps sur la taille moyenne des pores à 400 bars

frittage facilite de plus en plus le transport de matière. La mobilité des atomes sera plus grande et active le mouvement des lacunes. Les pores rétrécissent ainsi plus rapidement.

Par contre, dans le stade intermédiaire, l'augmentation de la température de frittage de 740 à 770°C, a provoqué une augmentation de la taille des pores.

En effet, pour une pression de compactage constante, l'augmentation de la température de frittage de 740 à 770°C fait augmenter la taille des pores de 1,62 à 2,37  $\mu\text{m}$  pour 4 heures de frittage.

L'augmentation de la taille des pores peut être expliquée par le fait que les petits pores jouent un rôle de source de lacunes qui vont se noyer au niveau des grands pores qui deviennent des puits de lacunes car un flux d'atomes va dans le sens opposé pour remplir les petits pores de plus en plus jusqu'à la fermeture totale de ceux-ci.

Par ailleurs, au stade intermédiaire, le mouvement des pores qui se trouvent sur les joints de grains peut provoquer la coalescence de ces derniers pendant leur rencontre, ce qui provoque l'augmentation des tailles observées.

#### **VI-4-2-3) Influence du temps**

Les résultats montrent que la taille des pores diminue au fur et à mesure que l'on augmente le temps de frittage.

La figure (6-15) montre l'évolution de la taille des pores en fonction du temps pour deux pressions de compactage différentes de 300 et 400 bars à 740°C.

La taille des pores est réduite de 2,60 à 1,62  $\mu\text{m}$  pendant les quatre premières heures de frittage pour les échantillons comprimés à 400 bars. On remarque aussi que la diminution de la taille des pores est plus visible pendant les quatre premières heures, puis évolue de plus en plus lentement.

Au début du frittage, les pores sont rapprochés et localisés à l'intersection des joints de particules. La géométrie des pores est très irrégulière.

Avec le temps, la géométrie des pores devient plus arrondie, leur nombre et leur taille diminue.

La diminution de la taille des pores peut être expliquée par le fait que les grands pores rétrécissent par plusieurs mécanismes de transport de matière. Dans ce stade, sous l'effet des tensions superficielles et des gradients de courbures entre les surfaces des particules et du cou, les lacunes quittent la région du cou pour migrer vers la surface des particules ce qui est équivalent à un mouvement d'atomes dans le sens inverse.

D'après le concept de F.R.N. Nabarro et C. Herring [13,14], un flux de lacunes va du cou qui est sous des contraintes de tension, vers les joints de grains qui sont en compression, ce qui correspond à un flux d'atomes dans le sens inverse par diffusion intergranulaire. Ceci provoque l'élargissement des cous et la tendance progressive des pores vers des formes plus arrondies vers un stade avancé du frittage.

Dans le stade final, les joints de grains se séparent des pores car ceux-ci sont plus lents à se mouvoir que les joints de grains. Les pores deviennent sphériques et isolés à l'intérieur des grains. La diminution de la taille des pores dans ce stade, se fait par un mécanisme de transport de matière à travers les mailles, ce qui est un processus lent.

### **VI-4-3) Morphologie des grains**

#### **VI-4-3-1) Influence de la pression de compactage**

La figure (6-17) montre l'évolution de la taille des grains en fonction du temps à 740°C pour des échantillons comprimés à 300 bars.

D'après cette figure, on constate que la taille des grains a augmenté de 8,02 à 10,83  $\mu\text{m}$  pour 1 à 8 heures de frittage respectivement. (Figure 6-18).

Selon la figure (6-17), on constate une faible augmentation de la taille des grains. Dans ces conditions, il y a peu de séparation des joints de grains et des pores, car les joints de grains sont très lents à mouvoir et les pores vont constituer des obstacles à leur avancée.

En augmentant la pression de compactage à froid jusqu'à 400 bars, le phénomène de densification par recristallisation est accéléré d'une façon significative. Ceci est montré sur la figure (6-19).

L'effet de la pression de compactage est visible pour tous les temps de frittage. En effet, pour une température constante, l'augmentation de la pression de compactage de 300 à 400 bars fait augmenter la taille des grains de 8,02 à 11,90  $\mu\text{m}$  pour 1 heure de frittage, de 9,04 à 12,11  $\mu\text{m}$  pour 2 heures de frittage et de 10,84 à 13,04  $\mu\text{m}$  pour 8 heures de frittage. Ainsi, nous constatons que l'augmentation de la pression de compactage provoque un écrouissage supplémentaire de la poudre. Pendant le frittage, on assiste à la libération de l'énergie emmagasinée par la déformation ce qui provoque ainsi la recristallisation, donc la densification de la poudre.

Finalement, nous pourrions dire que l'augmentation de la pression de compactage élimine un plus grand nombre de pores par effondrement des ponts interparticules ce qui facilite le mouvement des joints de grains.

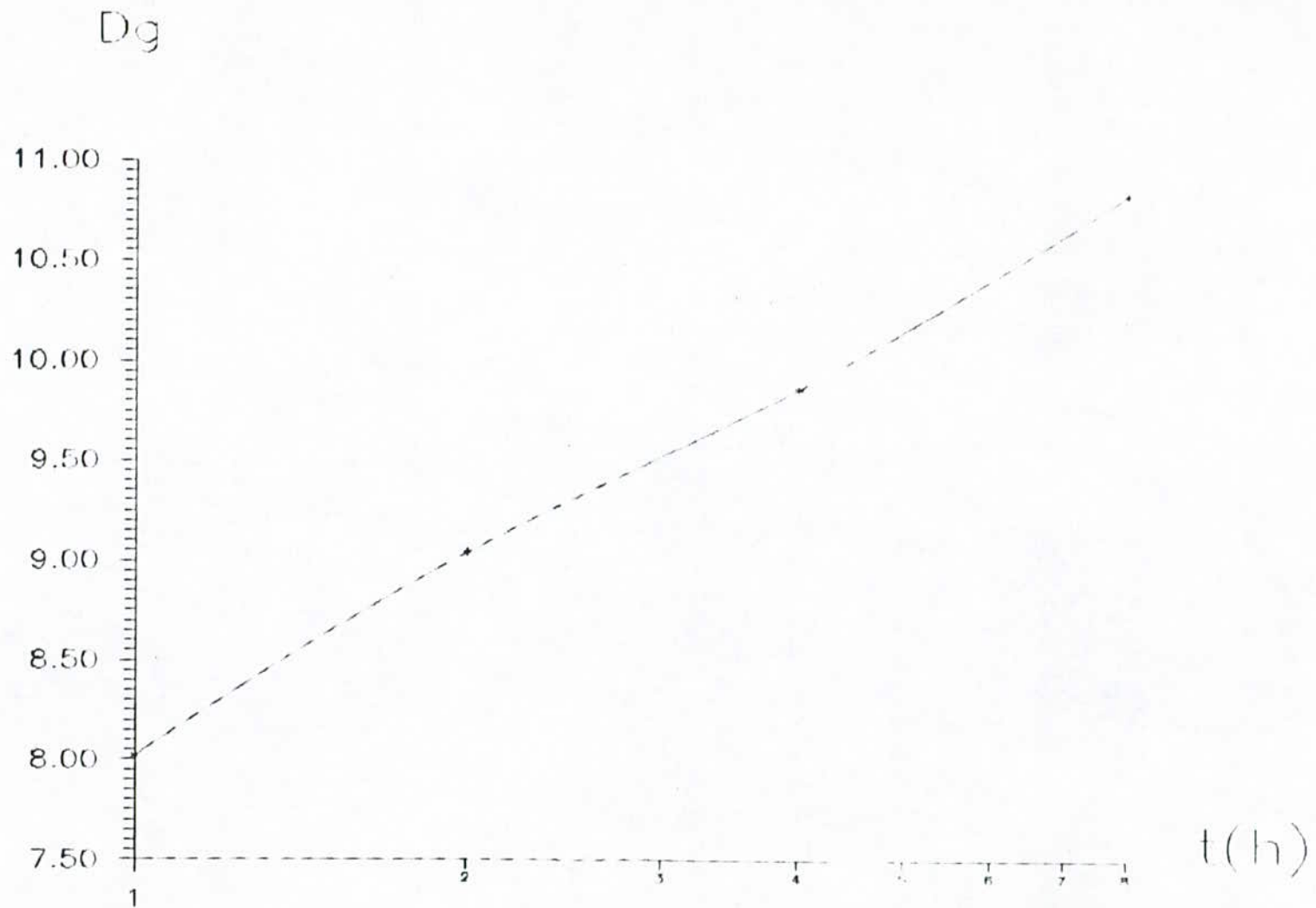


FIGURE (6.17) - Influence du temps de frittage sur la taille moyenne des grains à 300 bars et 740 °C.



X500

(a) 1 heure



X500

(b) 8 heures

Figure (6.18) : Evolution de la taille des grains pour des échantillons comprimés à 300 bars et frittés à 740°C

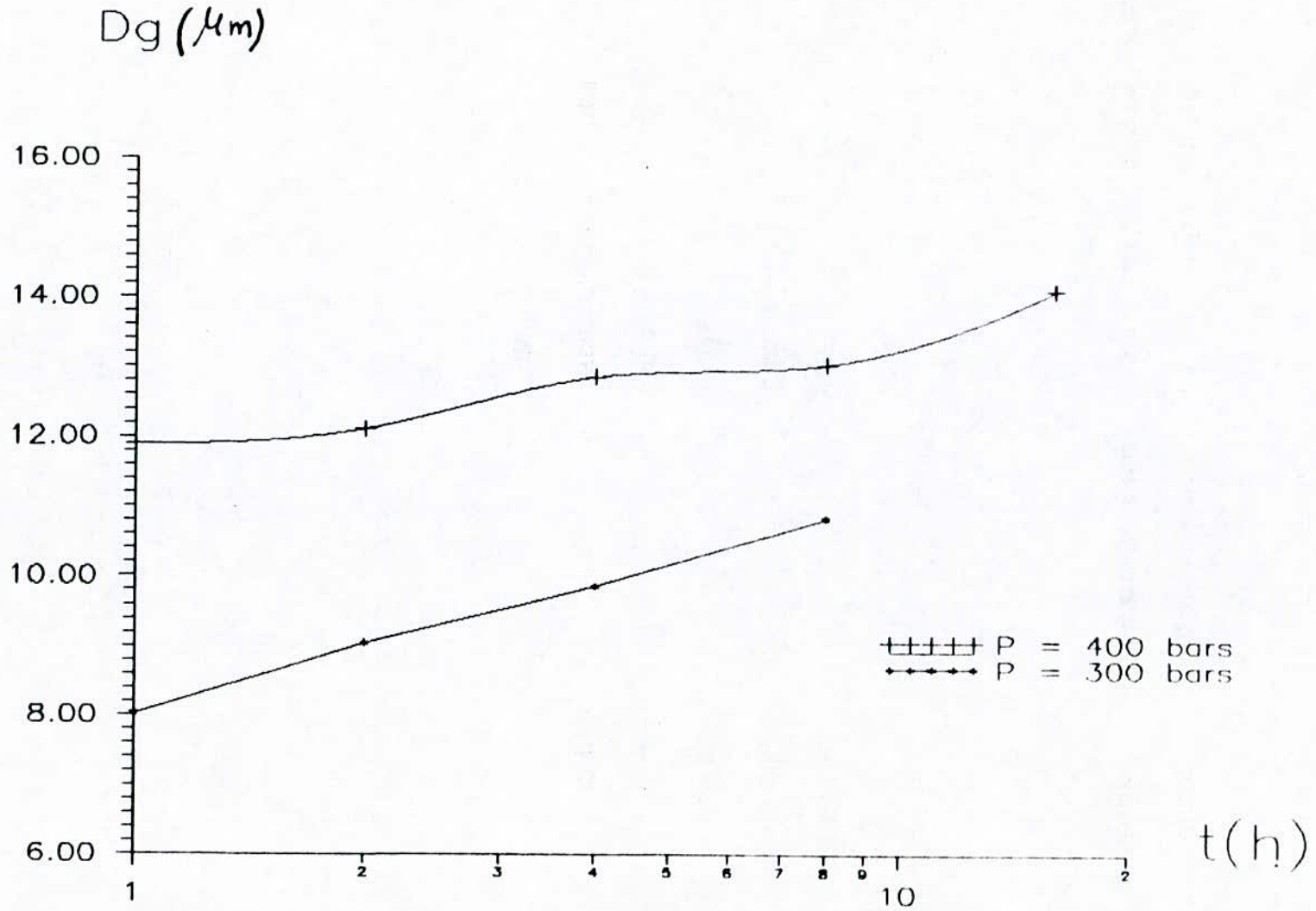


FIGURE (6.19) — Influence du temps de frittage sur la taille moyenne des grains à 740°C.



### **VI-4-3-2) Influence de la température de frittage**

La température influe sur la mobilité des atomes et active ainsi le mouvement des lacunes des dislocations et des joints de grains.

Les résultats montrent que la taille des grains augmente au fur et à mesure que l'on augmente le temps de frittage et ce aussi bien à 740 qu'à 770°C (Figure 6-20). Tous les échantillons ont été comprimés à 400 bars.

A 740°C, le grossissement des grains est peu notable même après 16 heures de frittage. On a observé une augmentation de 11,90 à 14,10  $\mu\text{m}$  pour 1 et 16 heures de frittage respectivement.

Par contre à 770°C, un important grossissement du grain est observé pour 8 heures de frittage. La taille des grains a augmenté de 12,88 à 16,95  $\mu\text{m}$  pour 1 à 8 heures de frittage.

L'augmentation de la température de frittage de 740 à 770°C a provoqué une augmentation très significative de la taille des grains.

L'effet de la température de frittage est particulièrement visible après 4 heures de frittage. En effet, pour une pression constante, l'augmentation de la température de frittage de 740 à 770°C fait augmenter la taille des grains de 13,04 à 16,95  $\mu\text{m}$  pour 8 heures de frittage, et de 14,10 à 19,28  $\mu\text{m}$  pour 16 heures de frittage.

La température accroît la mobilité des atomes et accélère ainsi le mouvement des joints de grains. Ce qui explique l'important grossissement du grain à 770°C par rapport à 740°C.

Avec l'élévation de la température, la vitesse du mouvement des joints de grains augmente.

Les joints de grains se séparent des pores car ceux-ci sont plus lents à se mouvoir que les joints de grains.

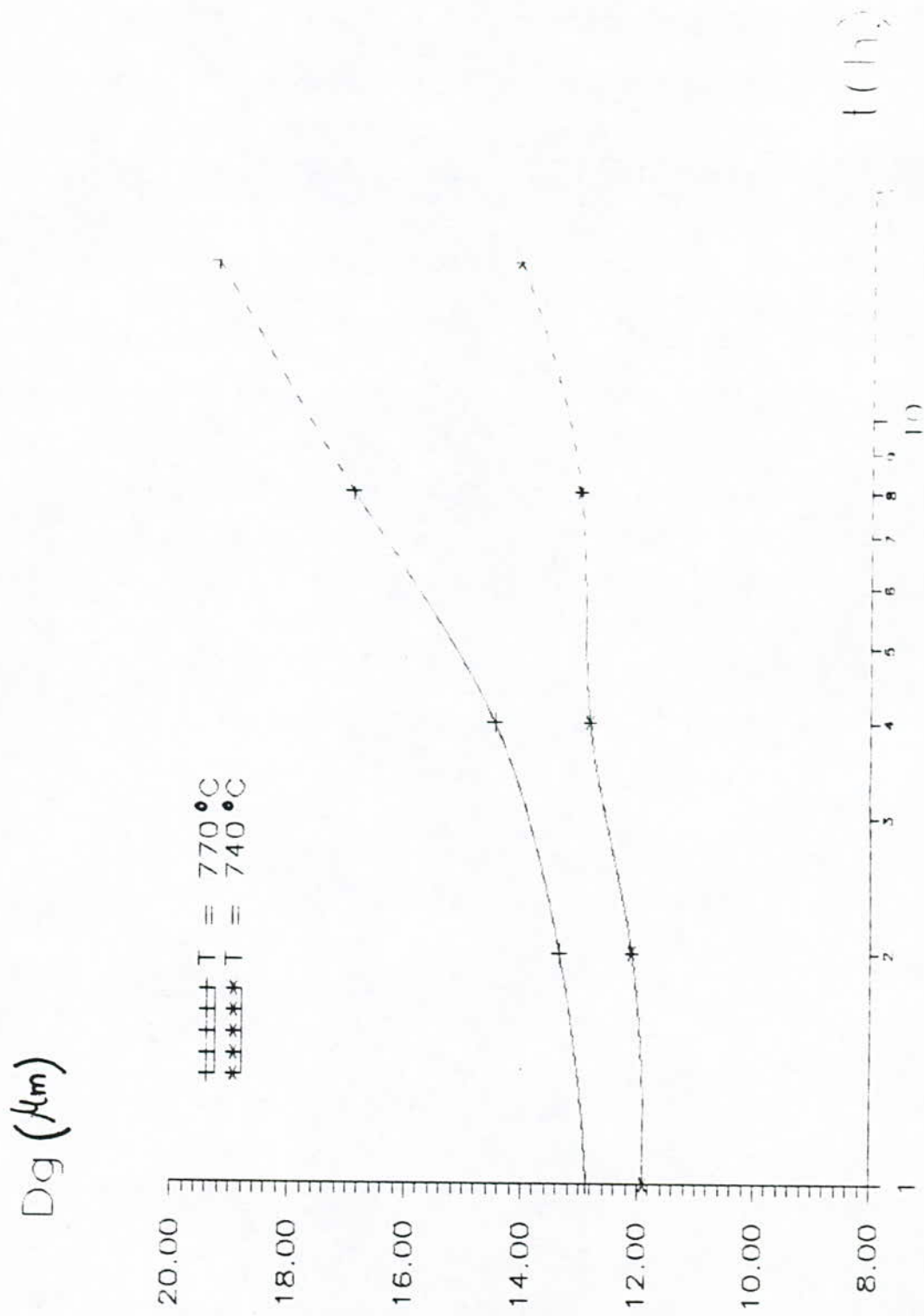


FIGURE (6.20) — Influence du temps sur la taille moyenne du grain à 400 bars et pour deux températures différentes.

La vitesse de grossissement du grain dépend de la mobilité du joint de grain et de la force qui s'exerce sur ce joint. La force sur le joint de grain est déterminée par le rayon de courbure, l'énergie du joint de grain et de la taille du grain.

Le grossissement du grain a lieu par diffusion d'atomes et de lacunes. La loi du grossissement du grain pour un solide poreux (pas de séparation pore-joint de grain) est exprimée par :

$$G^c = G_o^c + k' t \exp [-Q_g / kT] \quad (6-1)$$

ou

C : dépend du mécanisme de transport pour le mouvement des pores (valeur de 3 à 5).

k' : constante du matériau

t : temps

T : température [°k]

G<sub>o</sub> : taille du grain initial

Q<sub>g</sub> : énergie d'activation du grossissement des grains [kJ/ mole]

D'après cette équation, on voit que quand la température augmente, on aura toujours une augmentation de la taille du grain.

### **VI-4-3-3) Influence du temps de frittage**

Les résultats obtenus montrent que la taille des grains augmente au fur et à mesure que l'on augmente le temps de frittage pour différentes conditions de travail (pression et température).

En comparant l'état de l'aggloméré comprimé à 400 bars, fritté respectivement pendant 1, 2, 4, 8 et 16 heures à une température de 740°C, on

peut constater l'état de la microstructure développée lors du frittage. Ceci est illustré sur les photomicrographies en figure (6-21). La figure (6-20) montre l'évolution de la taille des grains en fonction du temps et ce aussi bien à 740 qu'à 770°C.

A 740°C, la taille des grains a augmenté de 11,90 à 13,04  $\mu\text{m}$  pour 1 et 8 heures de frittage respectivement. On remarque qu'une faible augmentation de la taille des grains est observée dans cette intervalle de temps, puis évolue de plus en plus rapidement.

Au début du frittage, la porosité est très élevée. Dans ce stade, les pores sont localisés à l'intersection des joints de grains.

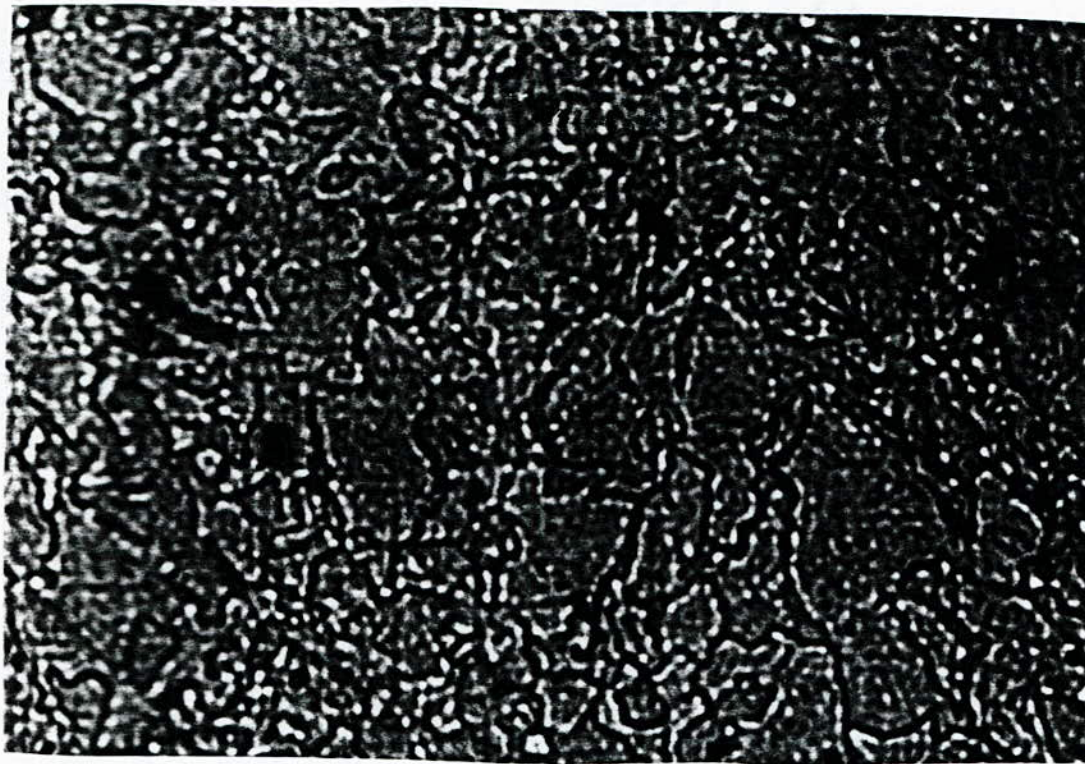
Puisque la température de frittage n'est pas assez importante (740°C), la vitesse du mouvement des joints de grains est donc faible. Dans ce cas les joints de grains ne peuvent pas se séparer des pores.

Pour cette raison, les pores vont constituer des obstacles à l'avancée des joints de grains car ils sont plus lents à se mouvoir que les joints de grains.

Cependant avec l'avancement de la densification, la mobilité plus lente des pores associée à une diminution de la force de liaison fait que la rupture a lieu. Ainsi le mouvement des joints de grains va favoriser la coalescence des grains. Les gros grains croissent au détriment des plus petits et ce pour diminuer l'énergie totale d'interface.

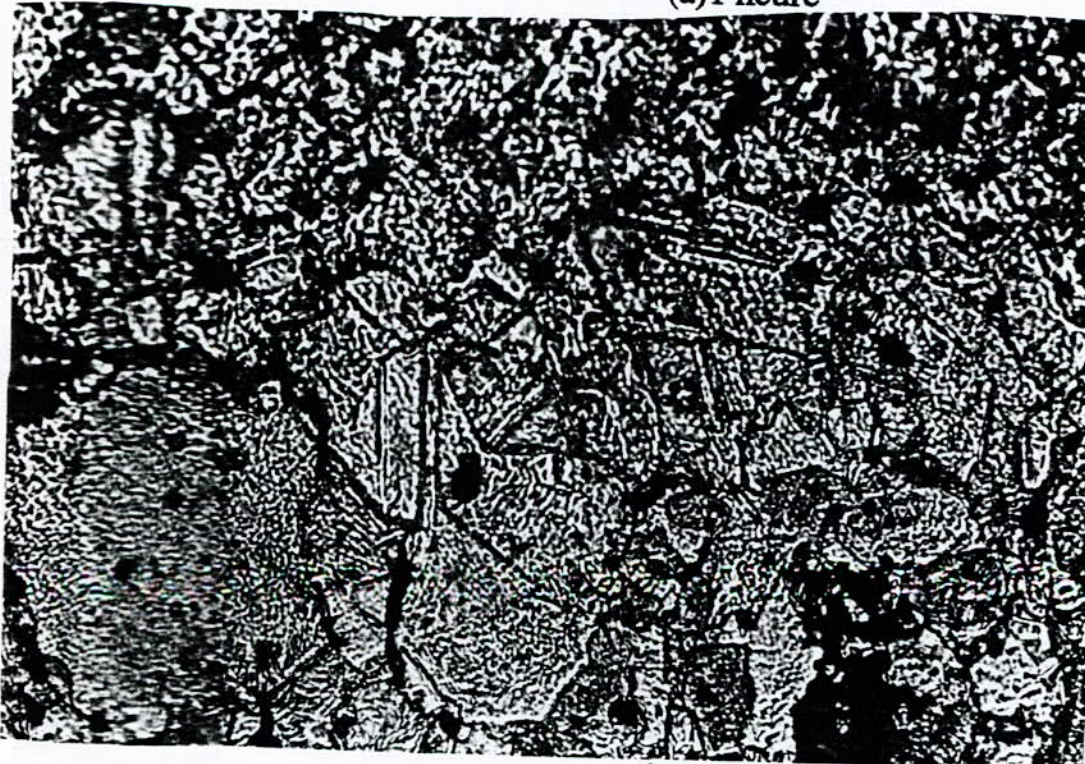
La vitesse de grossissement du grain dépend de la mobilité du joint de grain et de la force qui s'exerce sur ce joint. La force sur le joint de grain est déterminée par le rayon de courbure, l'énergie du joint de grain et la taille du grain.

L'augmentation de la taille des grains avec l'augmentation du temps de maintien, est aisément compréhensible du fait que le grossissement du grain dépend du temps selon l'équation (6-1).



X500

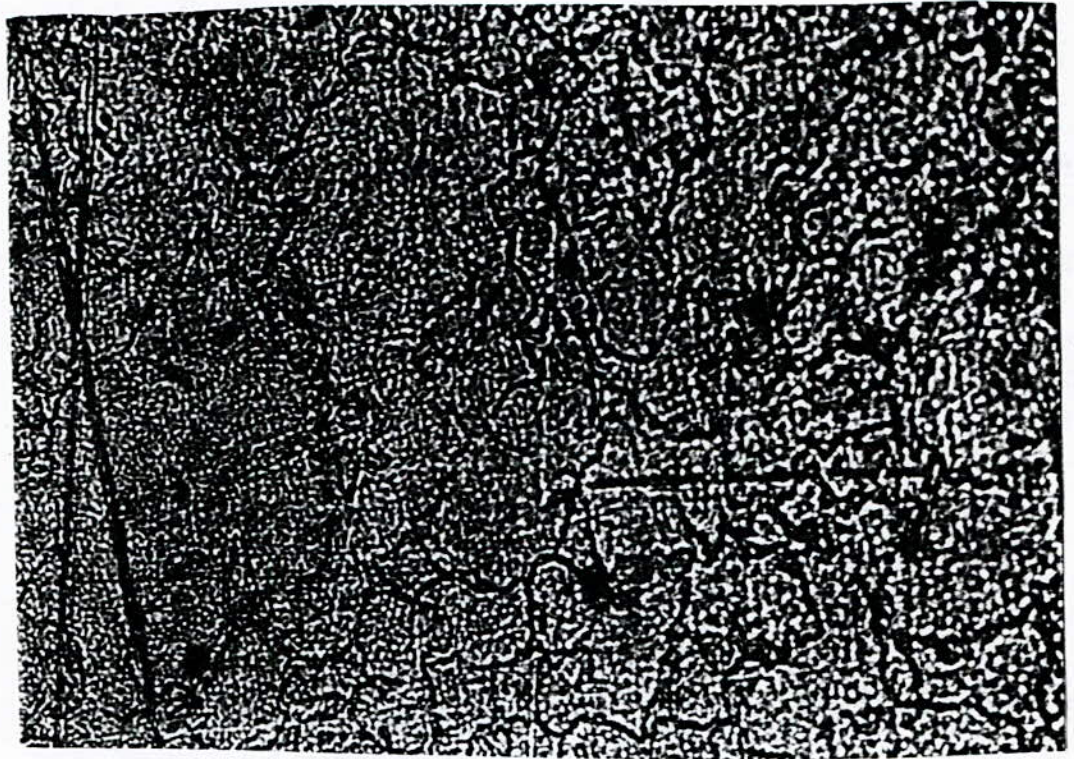
(a) 1 heure



X500

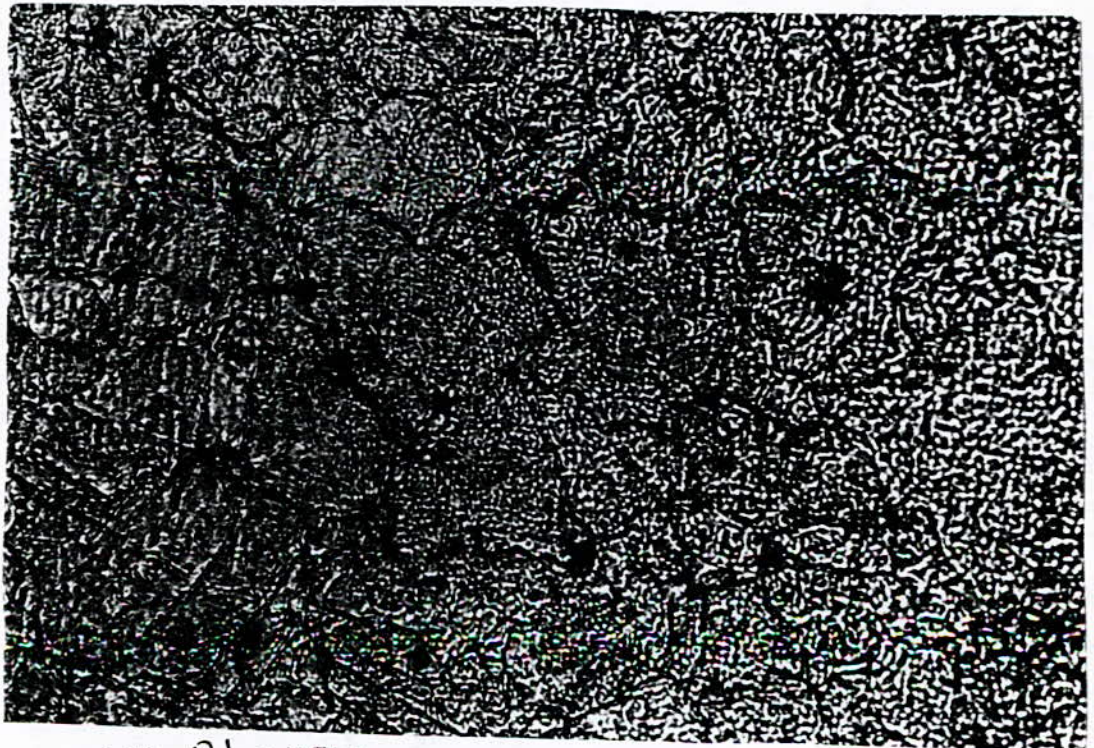
(b) 2 heures

Figure (6.21) : Evolution de la taille des grains pour des échantillons comprimés à 400 bars et frittés à 740°C.



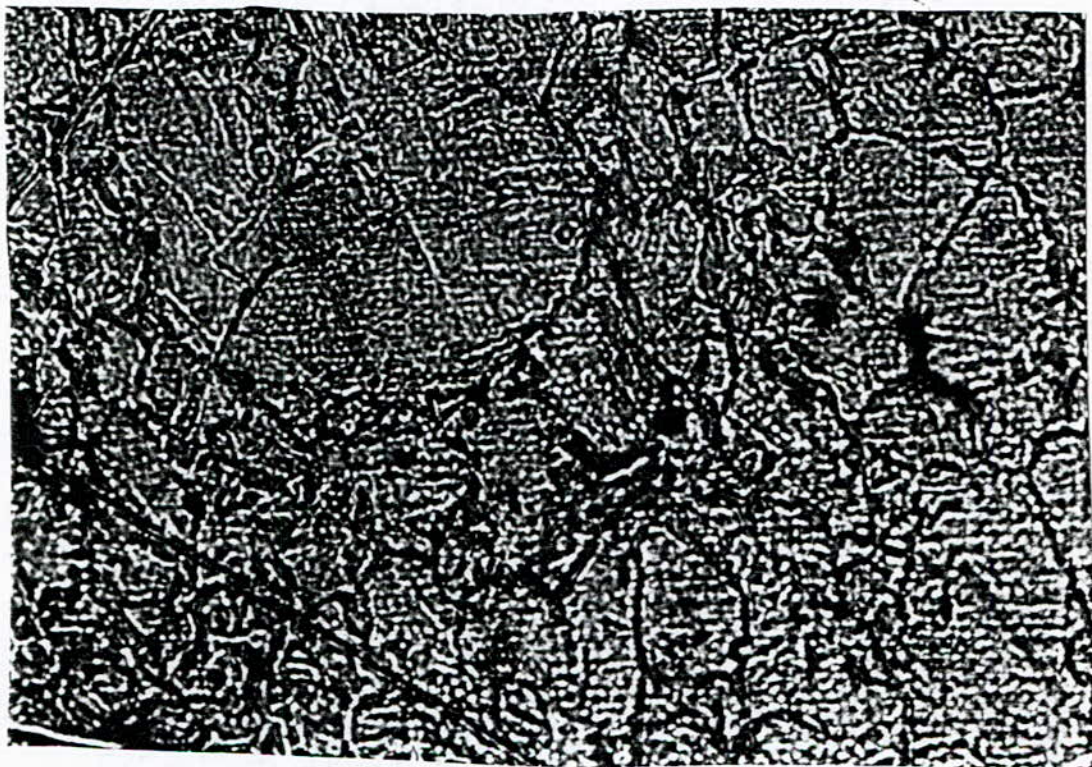
X500

(c) 4 heures



X5

(d) 8 heures



X500

(e) 16 heures

D'après cette équation, on voit que l'augmentation du temps de chauffage provoque le grossissement des grains.

Mais un temps de maintien prolongé provoque le grossissement des grains qui a un effet néfaste sur les propriétés mécaniques.

#### **VI-4-3-4) Effet de la porosité**

L'effet de la porosité sur le grossissement des grains est évident en M.D.P. La porosité influe beaucoup sur le mouvement des joints de grains. Les résultats montrent que la taille des grains augmente avec la diminution du volume de la porosité à la température de 740°C. Tous les échantillons ont été comprimés à 400 bars. Ceci est illustré sur la figure (6-22)

les résultats obtenus montrent que la taille des grains augmente de 11,90 à 12,86  $\mu\text{m}$  pour 1 et 4 heures de frittage respectivement, et de 13,04 à 14,10  $\mu\text{m}$  pour 8 et 16 heures de frittage respectivement.

La diminution du volume de la porosité a provoqué une augmentation de la taille des grains.

Dans le stade initial de frittage, la porosité est très élevée. Les pores sont localisés à l'intersection des joints de grains.

Durant ce stade, les joints de grains ne peuvent pas se séparer des pores. Pour cette raison, les pores vont constituer des obstacles à l'avancée des joints de grains car ils sont plus lents à se mouvoir que les joints de grains.

Pour un stade avancé de frittage, l'élimination d'un grand nombre de pores fait que la mobilité plus lente des pores associée à une diminution de la force de liaison fait que la rupture a lieu. Ainsi le mouvement des joints de grains va favoriser la croissance des grains.



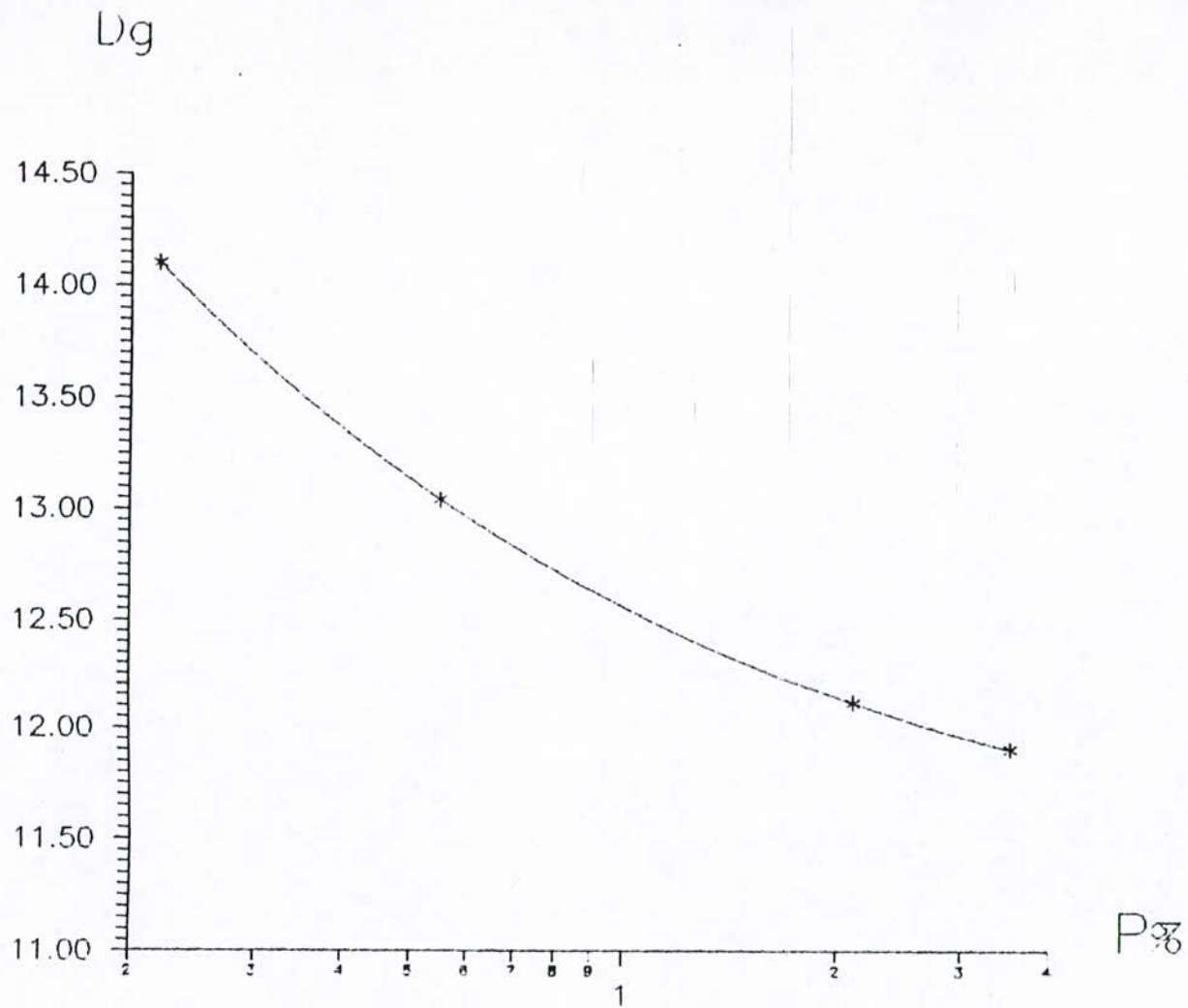


FIGURE (6. 22) - Influence de la porosité sur la taille moyenne des grains a 740 C et 400 bars

## VI-5) Comparaison entre la métallurgie des poudres (MDP) et la métallurgie conventionnelle (MC)

La comparaison entre la MDP et la MC a été simplifiée et basée seulement sur le point de vue de la microstructure. On a comparé l'effet du temps sur le grossissement des grains dans les deux cas pour mettre en évidence et montré l'importance de la MDP du point de vue de la microstructure.

Les résultats obtenus par la MDP montrent l'influence du temps sur la taille du grain à la température de 740°C. Ceci est illustré sur la figure (6-20).

Pour la MC, les valeurs de la taille des grains obtenues ont été prises sur le même type d'alliage étudié Ag-Cu pour les différentes conditions de travail.

Dans le cas de la MDP, la figure (6-20) montre l'évolution de la taille du grain en fonction du temps et ce aussi bien à 740 qu'à 770°C. La taille du grain a augmenté de 11,90 à 13,04  $\mu\text{m}$  pour 1 et 8 heures de frittage respectivement à 740°C. On remarque qu'une très faible augmentation de la taille du grain est observée dans ce grand intervalle de temps.

Par contre, dans le cas de la MC, pour des conditions de déformations différentes, la taille du grain a augmenté de 16,4 à 33,6  $\mu\text{m}$  pour 3 et 8 minutes de recuit respectivement à 750°C. On remarque qu'une très grande augmentation de la taille du grain est observée dans ce petit intervalle de temps.

Ainsi on peut dire que dans la MDP, des temps de maintien très prolongés font augmenter lentement la taille des grains et pour la MC, des temps de maintien suffisamment petits font augmenter très rapidement la taille des grains.

Ce phénomène est expliqué par les différentes cinétiques de mouvement des joints de grains.

Dans le cas de la MDP, le mouvement des joints de grains est très lent, ce qui favorise une faible taille du grain pour des heures de frittage.

Par contre, le mouvement des joints de grains est très rapide dans le cas de la MC. Pour cette raison, des tailles de grains très élevées ont été observées pour quelques minutes de recuit.

L'étude comparative des matériaux frittés et des matériaux solides est basée sur l'existence de la porosité.

La MDP est caractérisée par la présence d'une porosité élevée. Cette dernière est localisée à l'intersection des joints de grains dans le stade initial de frittage.

A la température de 740°C, la vitesse du mouvement des joints de grains n'est pas importante. Dans ce cas, les joints de grains ne peuvent pas se séparer des pores.

Pour cette raison, les pores vont constituer des obstacles à la migration des joints de grains, car les pores sont plus lents à se mouvoir que les joints de grains. Ainsi à cette température, la taille du grain était de 11,90  $\mu\text{m}$  pour 1 heures de frittage.

Dans la MC, les échantillons sont des matériaux solides caractérisés par une porosité presque nulle. Dans ce cas, il n'y aura pas de pores qui vont ralentir le mouvement des joints de grains et qui vont constituer des obstacles à l'avancée de ceux-ci.

De ce fait, la température va accroître la mobilité des atomes et accélère ainsi le mouvement des joints de grains, ce qui explique l'important grossissement du grain observé.

A 750°C, la taille du grain était de 33,60  $\mu\text{m}$  pour 8 minutes de recuit seulement.

En conclusion, on peut dire que grâce à une microstructure plus fine et plus homogène obtenue dans les produits frittés, ceux-ci avec une densité théorique avoisinante les 100% auront des propriétés mécaniques meilleurs que ceux des produits obtenus par les procédés conventionnels.

**CHAPITRE VII : APPLICATION**  
**INDUSTRIELLE**

## **VII-1) Introduction**

L'alliage étudié (Ag-5% Cu) présente un intérêt industriel particulier. Il réunit un certain nombre de propriétés de haut intérêt, parmi celle-ci, la facilité de mise en forme par déformation.

Parmi les procédés de déformation à froid, le laminage et le tréfilage sont les techniques les plus utilisées dans l'industrie de fabrication d'articles semi-finis destinés à la bijouterie et autres utilisations.

Dans notre travail, nous avons essayé de produire des fils minces à partir des échantillons obtenus par la technique de la MDP, sachant que cette dernière a plusieurs avantages sur les techniques conventionnelles.

Pour cette raison, l'utilisation des produits frittés dans l'industrie est très importante.

Ainsi l'application industrielle de notre travail a été réalisée chez la compagnie AGENOR. L'objectif poursuivi est la réalisation par tréfilage d'un fil mince à partir d'un comprimé fritté de l'alliage de poudres étudié.

## **VII-2) Avantage de la métallurgie des poudres**

L'utilisation des poudres dans les processus de fabrication des pièces industrielles offre de nombreux avantages sur la métallurgie conventionnelle, tant du point de vue technique qu'économique. Ainsi la MDP est la technique la plus adaptée pour les matériaux dont le point de fusion est très haut. L'utilisation de cette technique pour la production de pièces mécaniques suivies d'un frittage en phase solide seulement permet ainsi de réduire significativement les coûts de production avec des meilleurs propriétés mécaniques.

La technique de la MDP constitue pour certains matériaux une méthode irremplaçable. Parmi ceux-ci, on a les matériaux réfractaires (ex : W, Mo, Ta), les

matériaux composites, les pseudo-alliages (ex : alliages pour contacts électriques tels que Cu-W et W-Ag), les matériaux poreux (ex : filtres, coussinets autolubrifiants). Une autre catégorie qui est entrain d'émerger, c'est les matériaux amorphes ou verres métalliques.

Les avantages de la MDP peuvent être classés en trois catégories :

a) Avantages économiques

- l'utilisation de machines légères et peu coûteuses
- une chaîne de production courte et simple
- importantes économies d'énergie
- les économies de matières premières peuvent être considérables
- possibilité d'obtenir toutes les pièces désirées avec des formes presque nettes
- une grande rapidité de production

b) Avantages structuraux

- absence de microségrégations qui est due à l'utilisation de particules de taille très fines
- les produits obtenus ont une structure très homogène à cause de l'absence de ségrégations

c) Propriétés mécaniques

- on peut avoir des propriétés isotropiques dans tout le matériau, dues à l'homogénéité de la structure
- bonnes propriétés d'usures

### **VII-3) Tréfilage des compacts en poudre d 'alliage Ag-Cu**

Un test a été effectué sur des comprimés pressés à 400 bars et frittés à 740°C pendant différents temps de maintien.

Ce test consistait à faire des déformations à des produits frittés par le procédé de tréfilage et estimer ainsi sa résistance à la traction et à la rupture.

Avant tréfilage, les échantillons sont d 'abord laminés pour diminuer leurs diamètres qui est de forme cylindrique jusqu 'à une valeur donnée. Ils passent directement au laminoir à cylindres cannelés pour être laminés à froid et ressortir sous forme de fils de diamètres déterminés.

Pendant cette étape, on a observé des fractures dans les échantillons frittés pendant 1, 2, et 16 heures dans les conditions précédentes pour différents nombres de passes de laminage.

Pour les deux premiers échantillons, on a observé des craques sur toute la longueur des comprimés ce qui a provoqué leur rupture.

La rupture se fait le long des pores et des joints initiaux des particules. La résistance du comprimé fritté est contrôlée essentiellement par la taille du pore, sa forme, son espacement aussi bien que la densité. Dans le forgeage ou l 'extrusion des pièces frittés, la taille du pore a un effet majeur. La résistance est aussi sensible à l 'uniformité des pores. Les pores et les inclusions alignés sur les joints interparticules ont tendance à diminuer les capacités de la structure à distribuer la charge uniformément. En conséquence une rupture prématurée peut se produire.

La porosité dégrade la ductilité qui est aussi sensible à la forme et à l 'espacement des pores. Les effets négatifs des pores sont dûs à une concentration des contraintes, une section non uniforme et à leurs actions comme sites de propagation de fissures. Le troisième échantillon fritté pendant 16 heures a subi une rupture durant la troisième passe de laminage.

Dans ce cas, la fissuration ne peut pas être provoquée par la porosité car cette dernière est de 0,22% dans ces conditions et l'aggloméré a presque atteint la densité théorique.

De ce fait, les observations nous ont permis d'expliquer la cause de la rupture durant le laminage.

Dans la zone de la fracture, on a observé une concentration d'une grande quantité de cuivre distinguée par la couleur rouge, qui s'est regroupée dans cette zone et qui a provoqué la fracture.

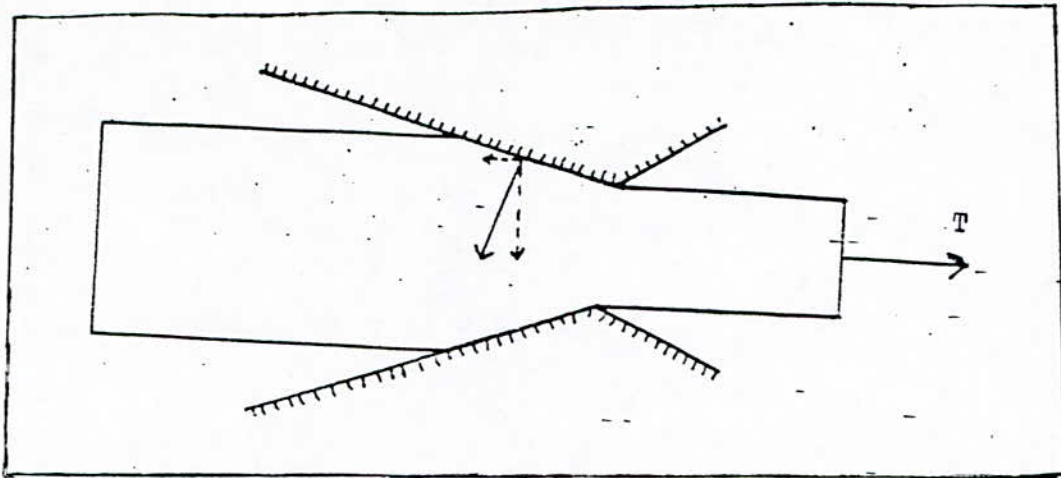
Le mauvais mélange de l'alliage de poudres a créé des ségrégations de cuivre qui ont causés la fracture lors du laminage.

La contamination de la surface de la poudre est un problème chronique en MDP. La contamination est localisée à une zone critique, la zone de contact interparticule. Si le contaminant est un oxyde, alors la liaison entre particules sera faible.

Dans une poudre préalliée, la surface peut être enrichie en un certain composant, qui peut se précipiter sur les joints de grains. Ces précipités ou films représentent une zone de rupture facile. Par contre, l'échantillon comprimé à 400 bars et fritté à 740°C pendant 8 heures a présenté un bon comportement lors de la déformation à froid. Il a été laminé sans dommage en 15 passes, d'un diamètre initial de 5,85 mm à un diamètre de 1,40 mm. Ce dernier a subi un recuit à 740°C pendant 5 minutes.

Le fil obtenu par les opérations de laminage est un produit intermédiaire, surtout dans la fabrication de produits semi-finis pour la bijouterie, dont le fil doit avoir un diamètre plus petit, l'opération qui permet la réduction du diamètre du fil est dite "tréfilage". Elle consiste à réduire les sections en obligeant le matériau à s'allonger plastiquement sous l'effet de traction à travers une filière, fig. (7-1).





**Figure 7.1** - forces exercées sur le métal pendant son passage dans une filière

La résistance du fil est d'autant plus élevée que le nombre de passes est plus grand pour un même taux de réduction, ceci s'explique par l'accumulation des écrouissements successifs au passage des filières. Le tréfilage par très forte passe est défavorable à la qualité du fil.

Nous avons utilisé le procédé de tréfilage progressif sur le fil laminé à l'aide d'une tréfileuse simple et une gamme de filières avec prélèvement de l'échantillon à chaque passe.

Les filières utilisées pour l'alliage Ag-Cu, dans notre cas, est la suivante :

A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
B	1,40	1,20	1,00	0,90	0,80	0,70	0,60	0,55	0,50	0,45	0,40

où :

A : nombre de passes

B : diamètre de la filière (mm)

Le fil obtenu a subi un recuit à 740 °C pendant 5 minutes pour le rendre malléable et résistant pendant les manipulations ultérieures.

La résistance mécanique est le facteur primordial pour la plupart des pièces fabriquées par la MDP. Le moyen le plus facile d'obtenir une résistance élevée est d'utiliser une poudre fine. Ceci améliore le frittage en dépit de caractéristiques de compression inférieures. De plus des densités élevées permettent d'avoir de meilleures propriétés après frittage.

La porosité a un effet important sur les propriétés. De plus la présence d'oxydes ou de précipités aux joints de grains initiaux va diminuer la résistance le long des pores et des joints initiaux des particules. L'élimination des pores et des contaminants est nécessaire pour obtenir des résistances élevées.

A des densités élevées, le problème de la porosité est éliminé. Donc un bon mélange et une bonne distribution des composants de l'alliage va faciliter la déformation à froid sans risque de rupture.

Pour contourner le problème des pores et améliorer les propriétés de l'alliage Ag-Cu, on propose de faire une déformation à chaud tel que le laminage. Ce traitement a pour objectif, d'une part d'accélérer le frittage en fermant les pores mécaniquement et permettra d'autre part d'affiner la structure par le phénomène de recristallisation, tout en cassant les films d'oxydes qui peuvent exister éventuellement sur la surface des particules. Ce qui augmente la résistance finale du compact fritté.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

Au vue des résultats obtenus et la discussion précédente, on peut conclure que :

- la technique de CAP ne semble pas convenir à l'alliage Ag-Cu. Il est apparu que le cuivre à l'état libre a un effet défavorable sur les propriétés du verre
- la technique conventionnelle (compactage + frittage) semble, par contre convenir à cet alliage ou le cuivre à l'état comprimé trouve des difficultés à diffuser dans le verre.

A 400 bars, la majorité des pores sont éliminés avant le frittage, mais l'application de grandes pressions rend difficile l'éjection des comprimés de la matrice et provoque l'usure de l'outillage.

A 770°C, la densification est rapide. La porosité est réduite à zéro environ, après 16 heures de frittage. A 740°C, le frittage est beaucoup plus lent. Quelques pores subsistent même après 16 heures de frittage.

Plusieurs mécanismes de transport de matière participent à la densification, mais le mécanisme, probablement, le plus prédominant reste la diffusion.

Les phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont formées conformément au diagramme d'équilibre Ag-Cu.

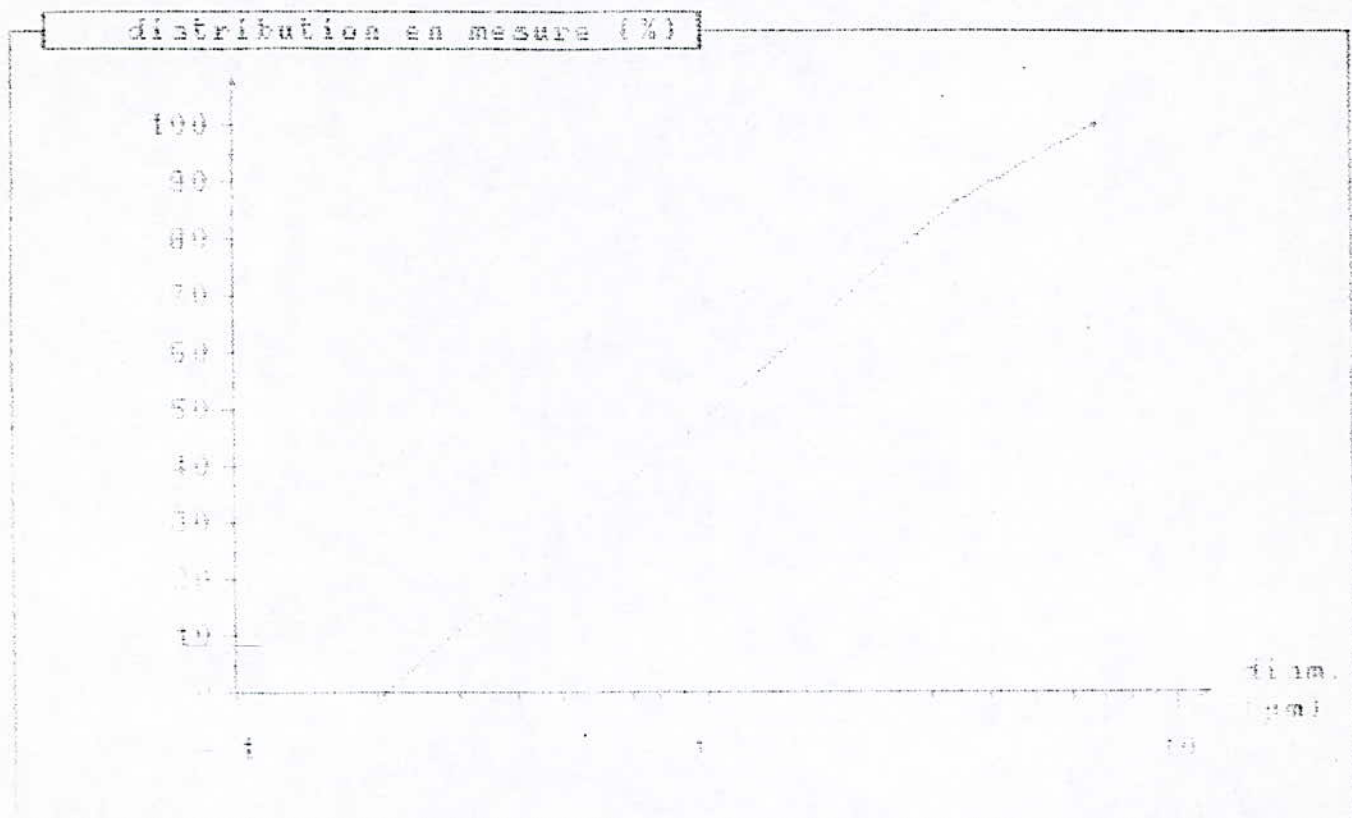
Un maintien au delà de 1 heure à 770°C provoque le grossissement des grains.

Le phénomène de coalescence est d 'autant plus rapide que la porosité s 'approche de zéro.

La comparaison de cette technique à la MC du point de vue microstructure nous a confirmé que la MDP nous permet d 'obtenir des structures très fines par rapport à la MC.

La quantité des comprimés frittés obtenus a montré la possibilité d 'une application industrielle facile sans passer par la fusion. Ainsi comme montré dans le chapitre (VII), il a été possible de fabriquer un fil à partir d 'un comprimé fritté dont les propriétés peuvent être meilleures que celles des produits conventionnels. Dans ce cas, les gains en énergie et coût de production sont évidents.

**ANNEXE**



		mesure statistique (µm)			
application :		d. moyen	10	d. 10%	1
Ech. champ :	12500 pixels	ec. Ecart	10	d. 50%	10
		d. min	1	d. 90%	100
surf. acquise :	100 µm²	d. max	100	d. mode	10

mesures fournies par l'analyseur d'images NS 15000

**Analyse d'image de l'échantillon comprimé à 300 bars et fritté pendant 1 heure à 740 °C, figure (6.4a).**



exploration		valeurs caract. (µm)			
champ	12500 µm²	d moyen	1.47	d 25	1.98
		co. 50%	1.174-04	d 50	1.74
		d mini	0	d 75	2.4
surf. acquise	50%	d maxi	3.6	d mode	1.47

mesures fournies par l'analyseur d'images NS 15000

**Analyse d'image de l'échantillon comprimé à 300 bars et fritté pendant 2 heures à 740 °C, figure (6.5a)**



mesures 30.05. 1974			
exploration	di. moyen	1.25	1.55
1 champ	no. part.	1.74	2.14
16500 pix <sup>2</sup>	di. max.	1.75	2.17
surf. acquise	di. min.	1.1	1.55
.65 %			

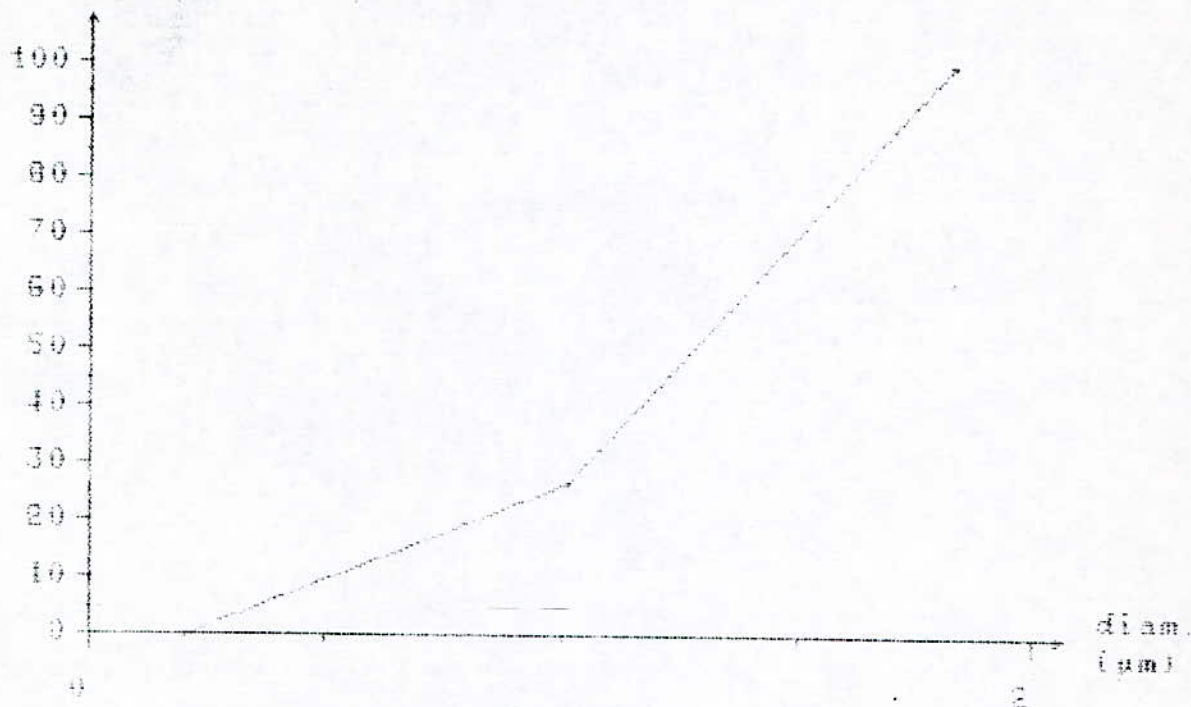
mesures fournies par l'analyseur d'images NS 15000

**Analyse d 'image de l 'échantillon comprimé à 400 bars et fritté pendant 1 heure à 740 °C, figure (6.4b).**





distribution en mesure (%)



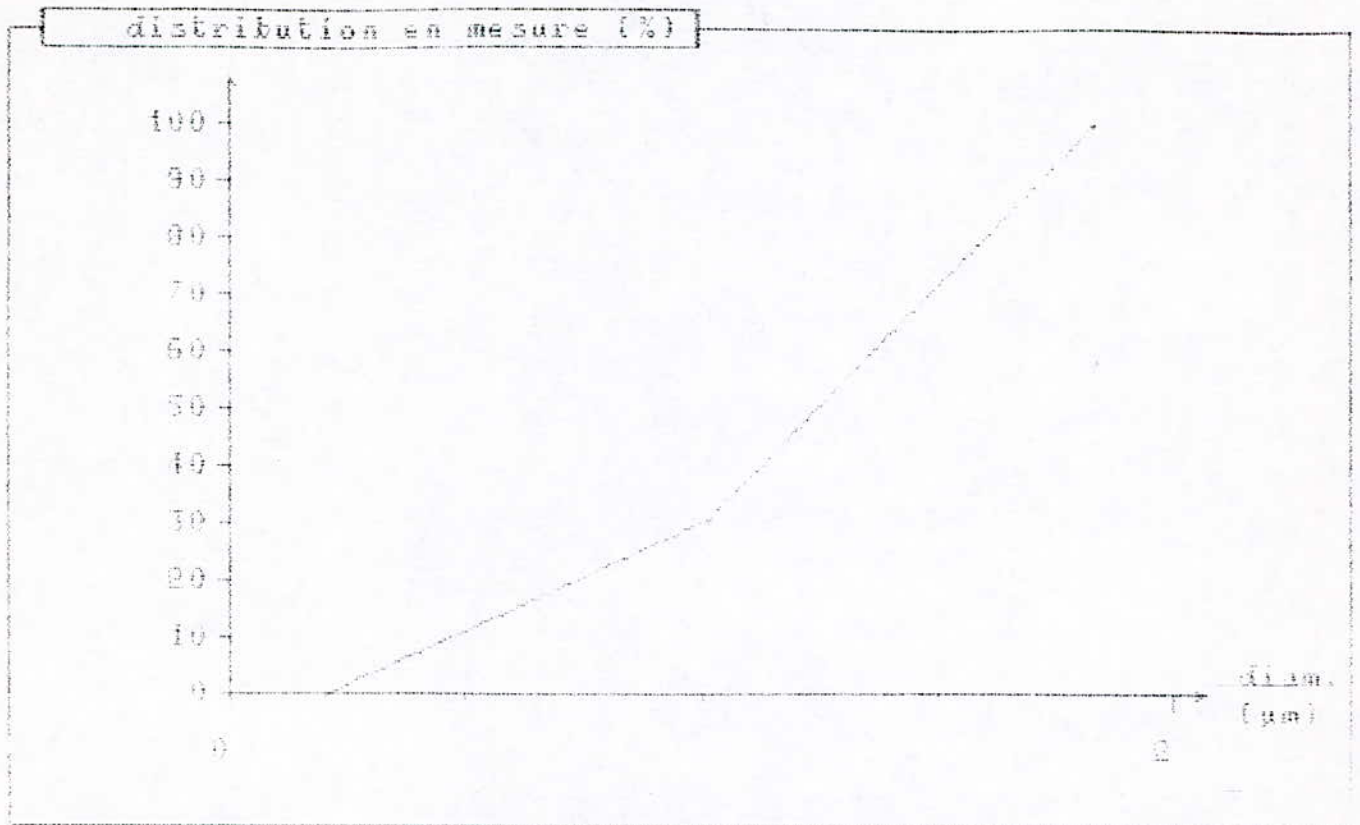
valeurs stat. (µm)

exploration :  
 f champ  
 12600 µm<sup>2</sup>  
 surf. acquise  
 .22 %

d moyen	1.62	d 25	1.362
ec. type	0.361	d 50	1.38
d mini	0	d 75	1.56
d maxi	1.84	d mode	1.84

mesures fournies par l'analyseur d'images NC 15000

**Analyse d 'image de l 'échantillon comprimé à 400 bars et fritté pendant 1 heure à 770 °C, figure (6.7).**



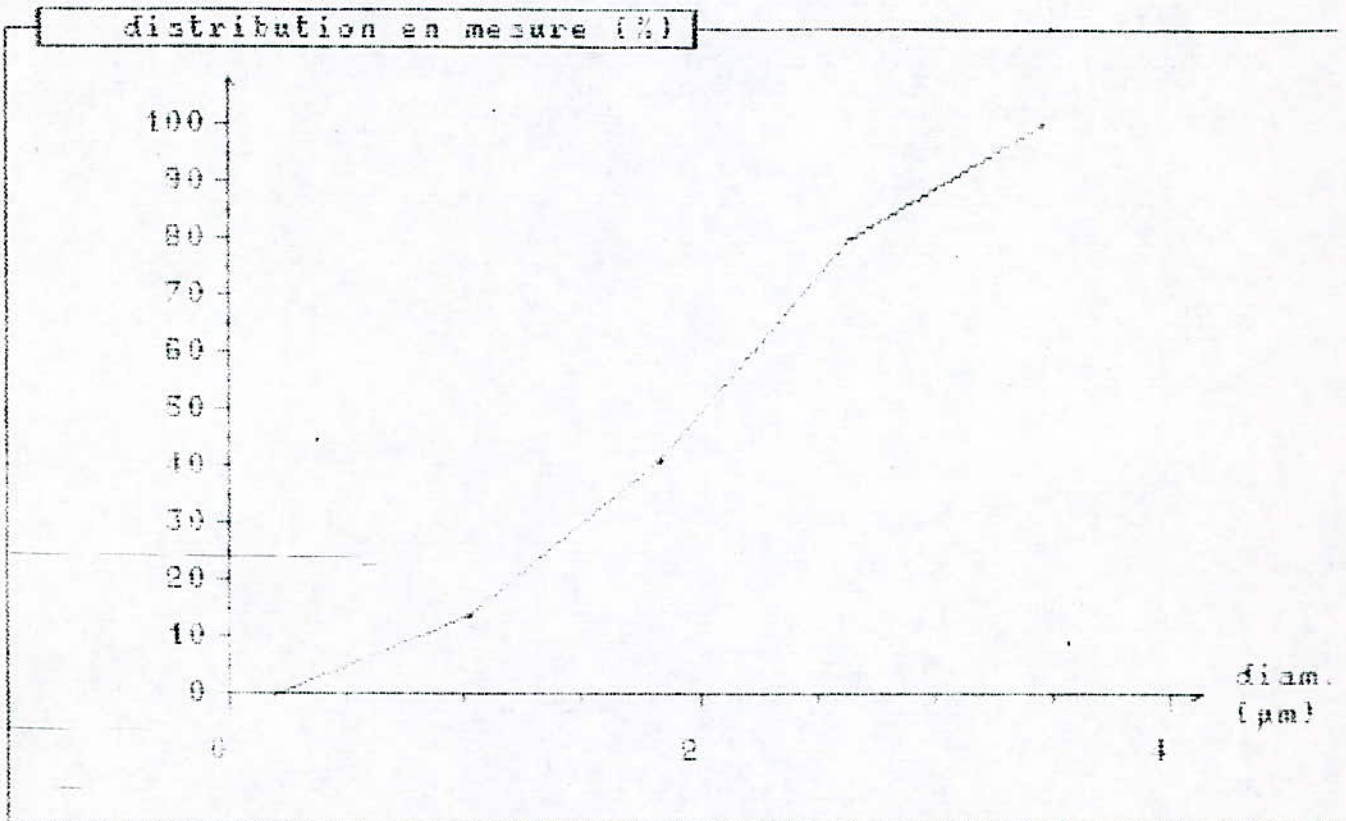
valeurs stat. (µm)	
d moyen	1.58
σ type	0.79
d mini	0
d maxi	1.94
d mode	1.94

exploration	à champs	25100 µm²
surf. acquise	12 %	

mesures fournies par l'analyseur d'images NC 15000

**Analyse d'image de l'échantillon comprimé à 400 bars et fritté pendant 2 heures à 770 °C, figure (6.8).**

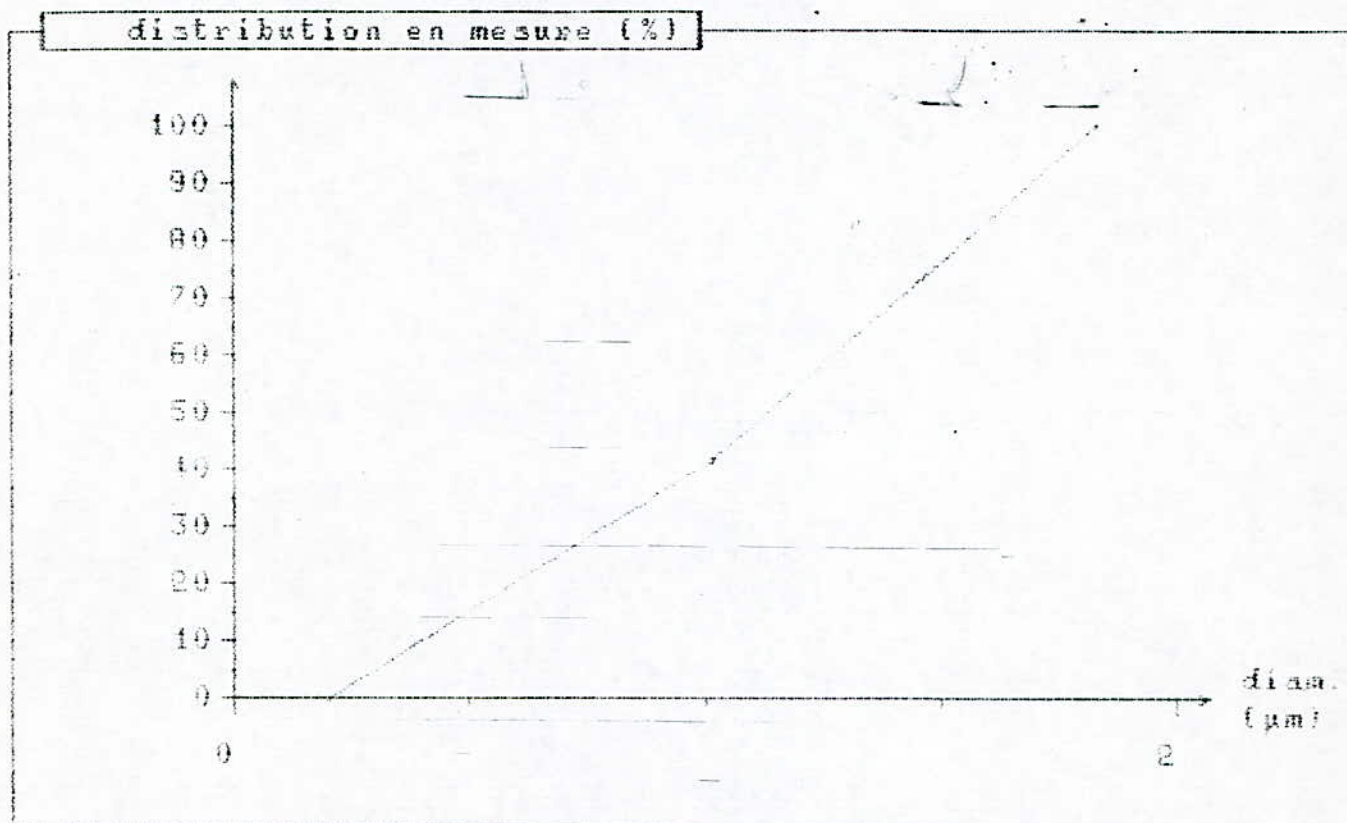


exploration :  
 1 champ  
 12500 µm<sup>2</sup>  
 surf. acquise  
 27 %

valeurs stat. (µm)

d moyen :	2.37	d 85 :	1.36
ec. type :	.779	d 50 :	2.03
d mini :	0	d 75 :	2.55
d maxi :	3.47	d mode :	2.55

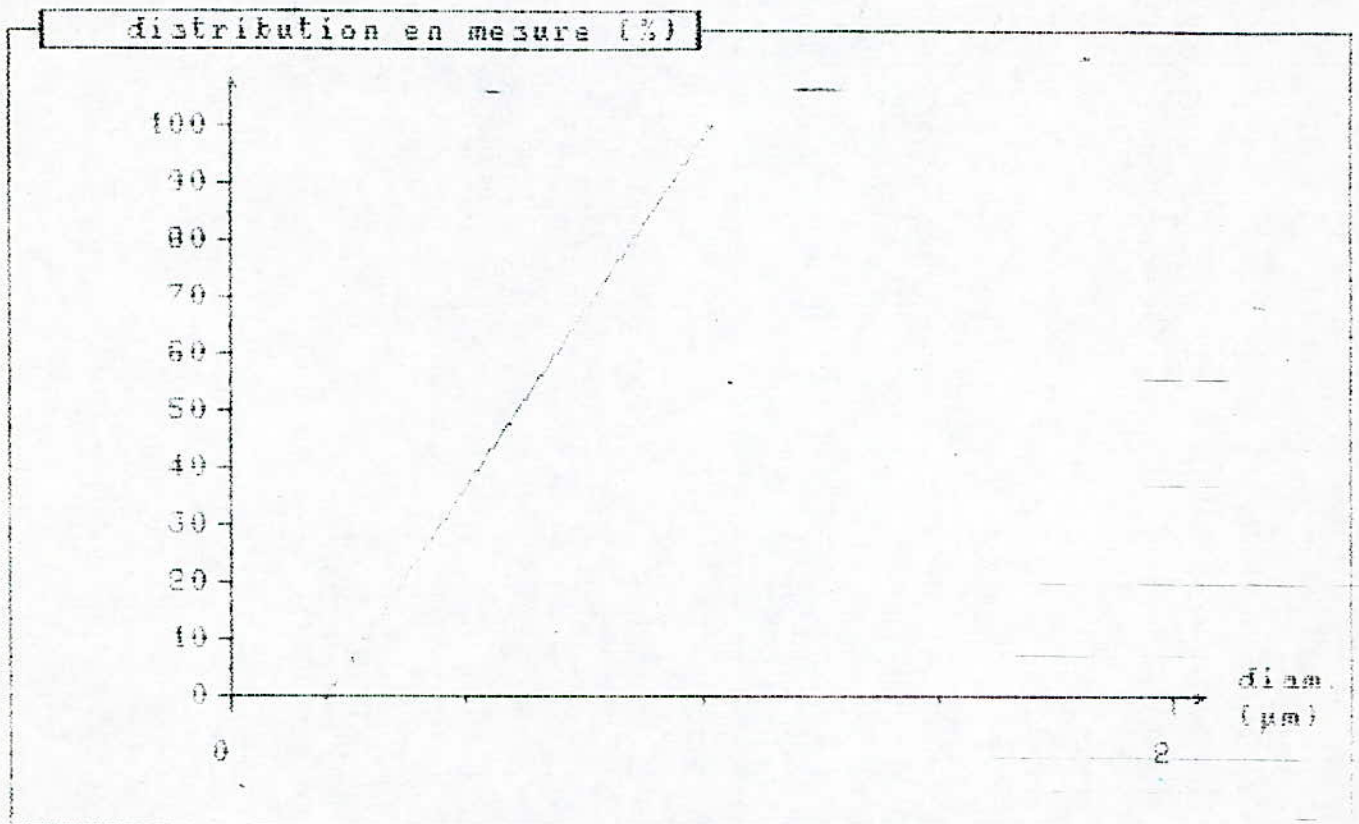
**Analyse d 'image de l 'échantillon comprimé à 400 bars et fritté pendant 4 heures à 740 °C, figure (6.9a).**



exploration :  
 i champ  
 12500  $\mu\text{m}^2$   
 surf. acquise  
 9.30 %

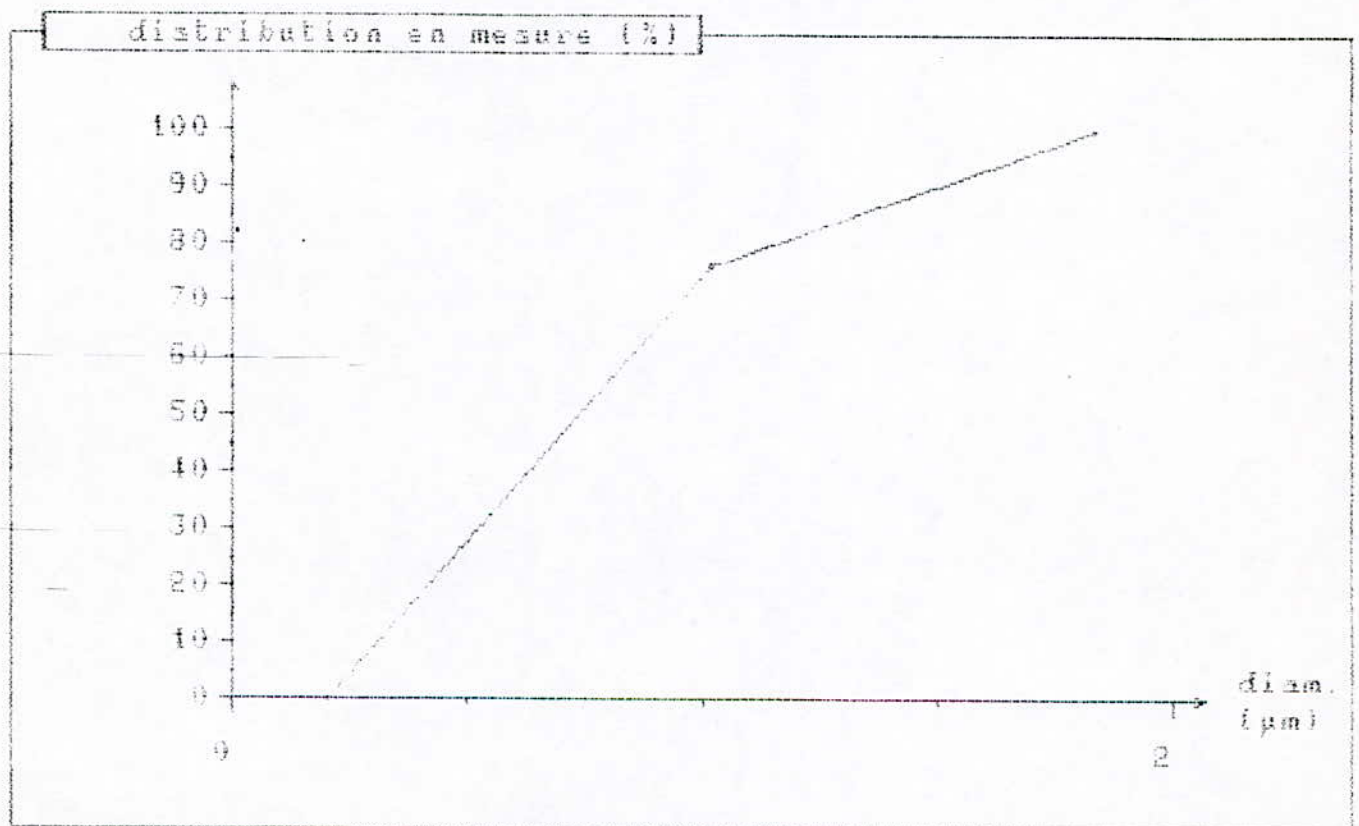
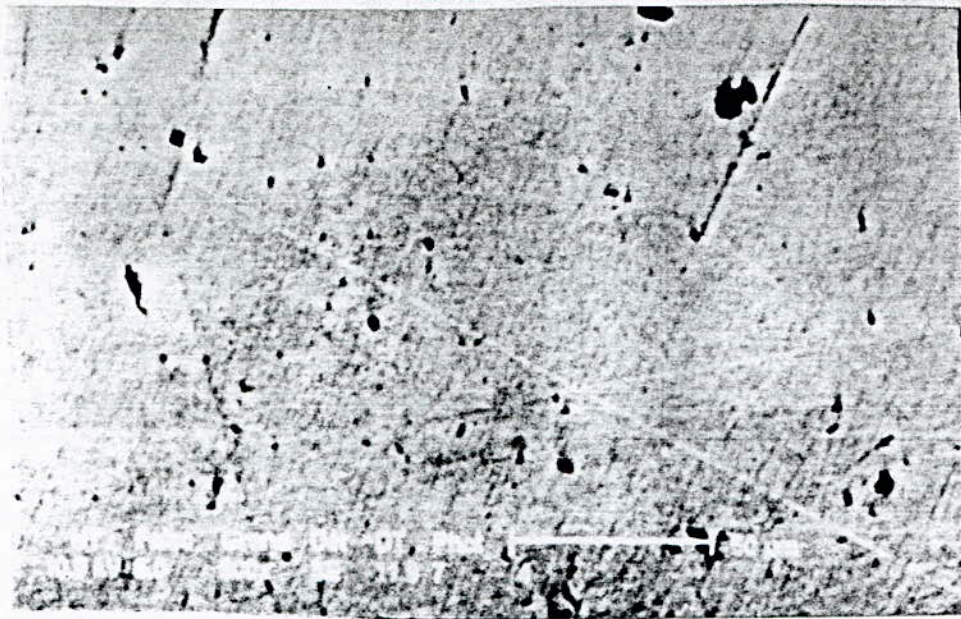
valeurs stat. ( $\mu\text{m}$ )	
d moyen	1.5
ec. type	0.403
d mini	0
d maxi	1.84
d 25	1.611
d 50	1.14
d 75	1.49
d mode	1.84

**Analyse d' image de l'échantillon comprimé à 400 bars et fritté pendant 8 heures à 740 °C, figure (6.9b).**



valeurs stat. (µm)	
exploration :	
1 champ	
12500 µm <sup>2</sup>	
surf. acquise	
1.56 %	
d moyen :	1.02
ec. type :	1.96e-04
d mini :	0
d maxi :	1.02
d 25 :	0.55
d 50 :	1.11
d 75 :	1.66
d mode :	1.02

**Analyse d' image de l'échantillon comprimé à 400 bars et fritté pendant 16 heures à 740 °C, figure (6.9c).**

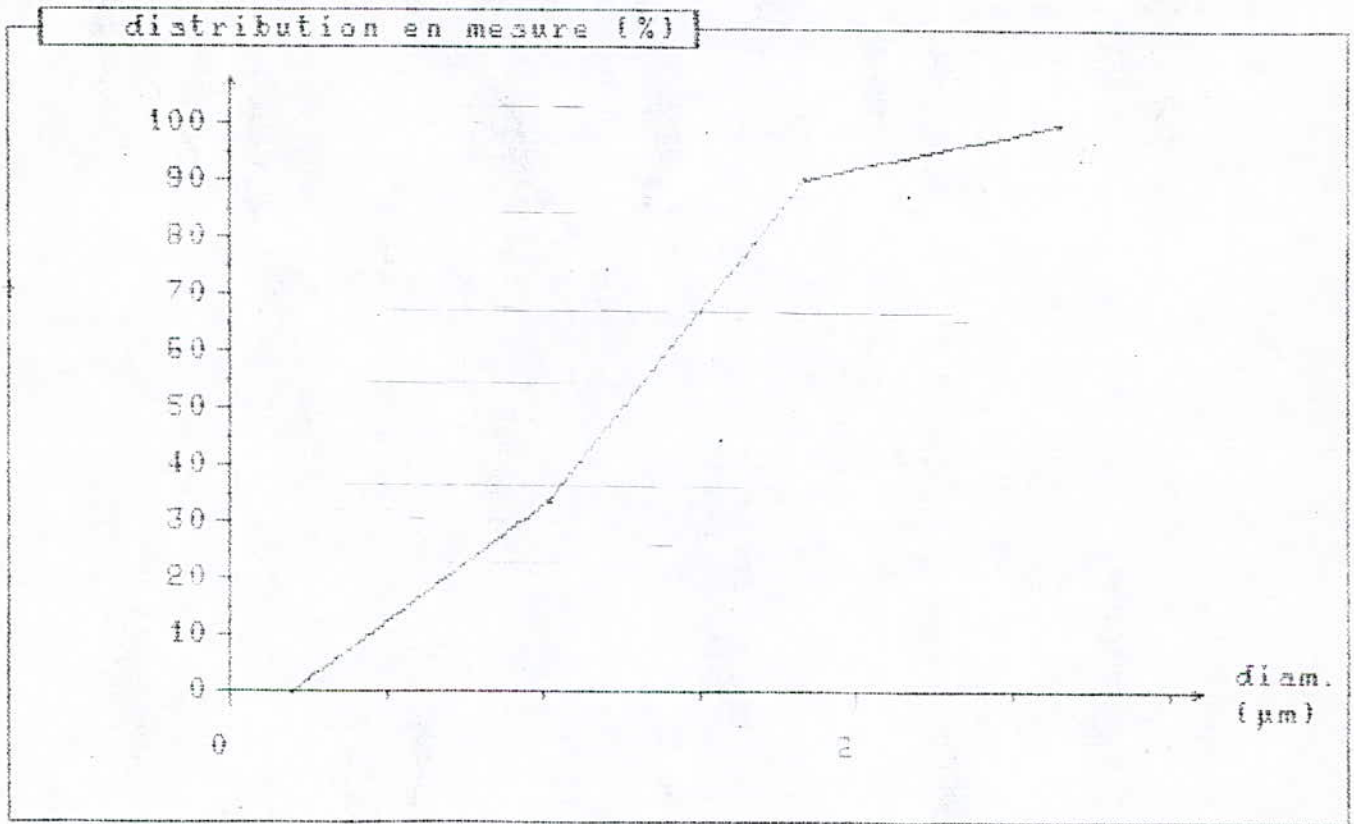
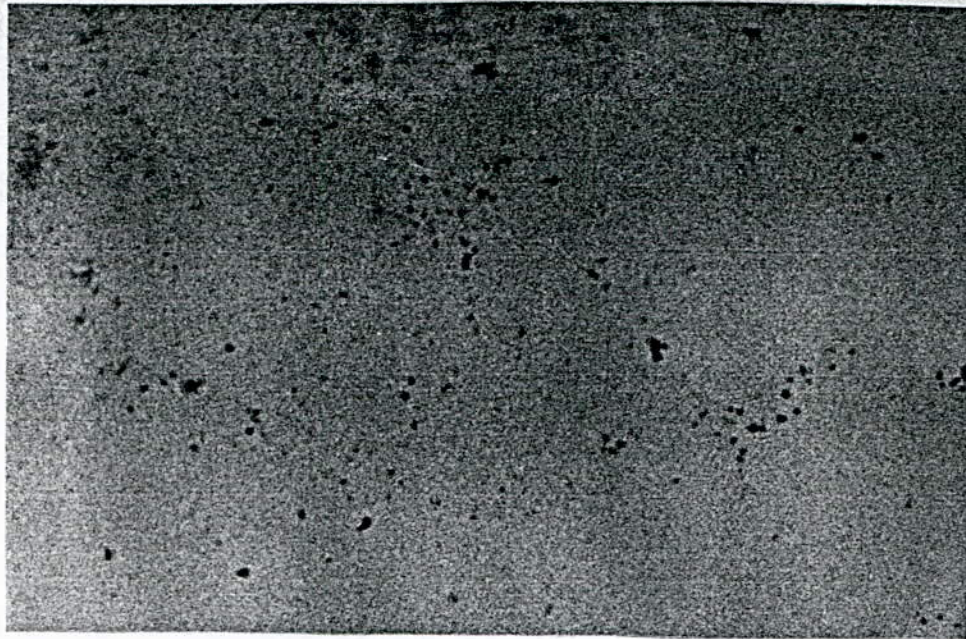


exploration  
 1 champ  
 12600 µm²  
 surf. acquise  
 3.35 %

valeurs stat. (µm)

d moyen : 1.22	d 25 : 0.335
ec.type : 0.318	d 50 : 0.671
d mini : 0	d 75 : 1.01
d maxi : 1.84	d mode : 1.02

**Analyse d 'image de l 'échantillon comprimé à 400 bars et fritté pendant 4 heures à 770 °C.**



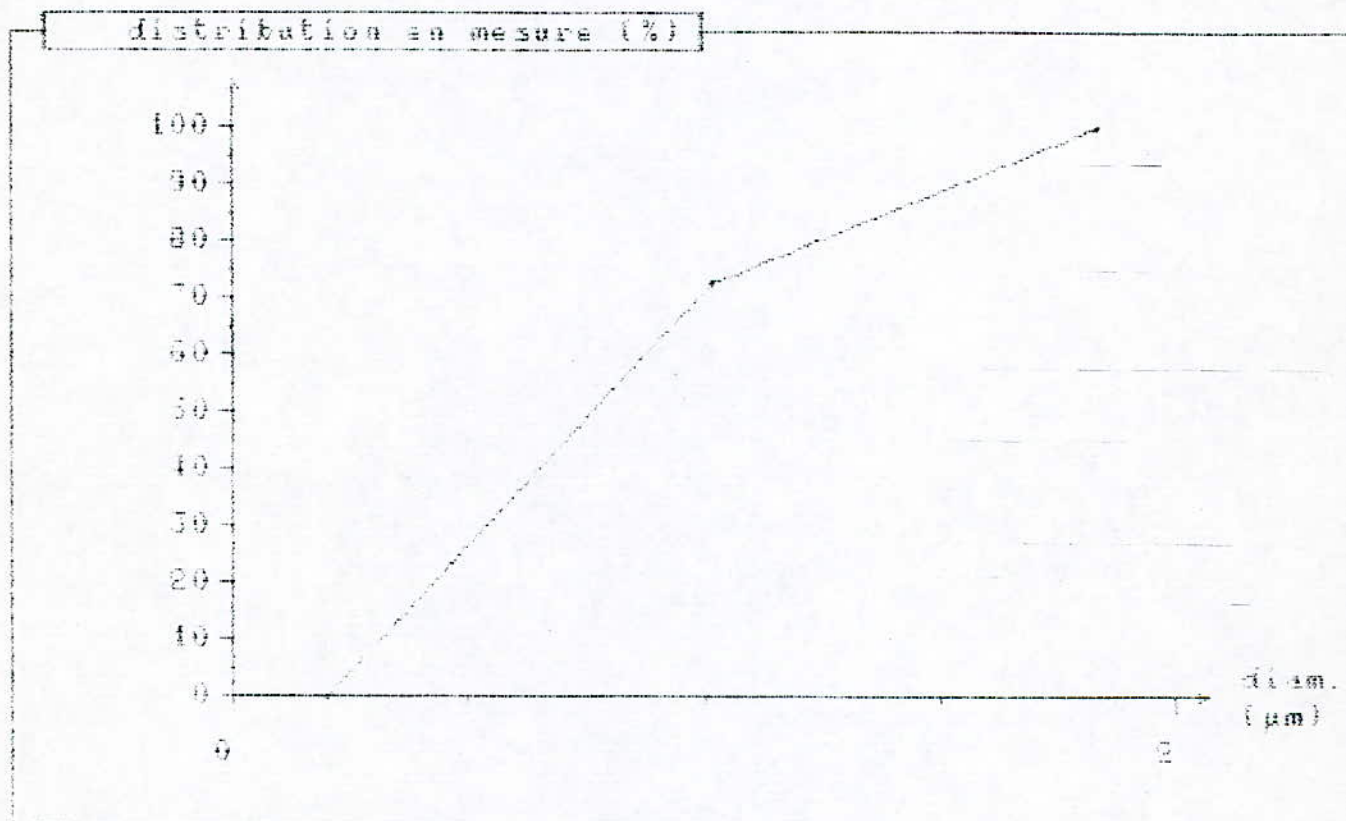
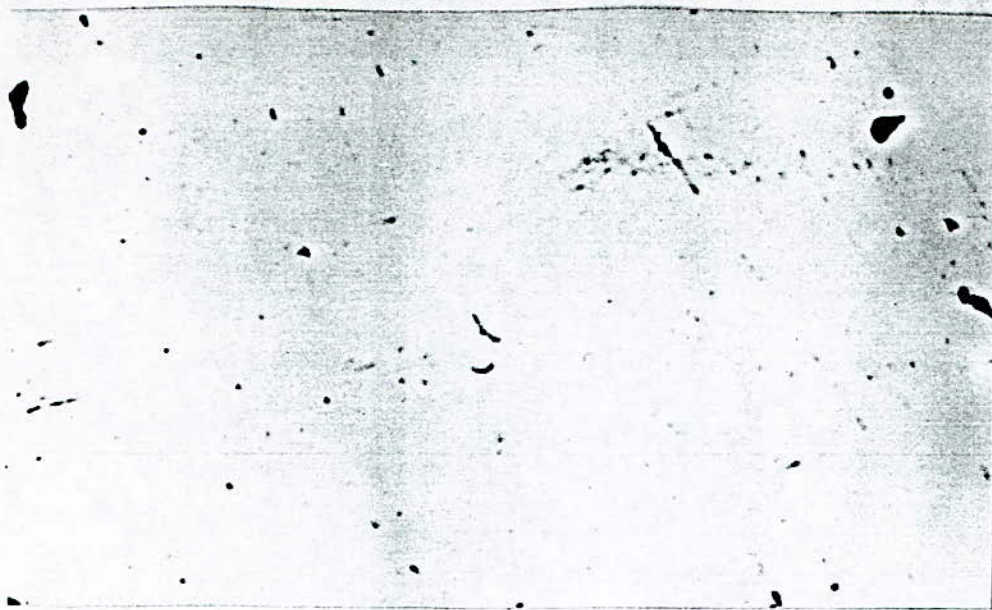
exploration :  
 1 champ  
 12600 µm<sup>2</sup>  
 surf. acquise  
 .31 %

valeurs stat. (µm)

d moyen :	1.64	d 25 :	1.759
ec. type :	1.498	d 50 :	1.26
d mini :	0	d 75 :	1.61
d maxi :	2.66	d mode :	1.84

**Analyse d 'image de l 'échantillon comprimé à 400 bars et fritté pendant 8 heures à 770 °C.**





exploration :  
 f champ  
 12500 µm<sup>2</sup>  
 surf. acquise  
 9.58 %

valeurs stat. (µm)

d moyen : 1.25	d 25 : 0.362
ec. type : 0.365	d 50 : 0.705
d mini : 0	d 75 : 1.1
d maxi : 1.84	d mode : 1.02

**Analyse d' image de l'échantillon comprimé à 400 bars et fritté pendant 16 heures à 770 °C.**

# **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] : F.V.LENEL, "Powder metallurgy, principales and applications" p.4-5, (1980)
- [2] : Metals hand book, vol. 7, p.56, (1987)
- [3] : Techniques de l'ingénieur, M. GUENIN, M 862, (1978)
- [4] : F.V.LENEL, "Powder metallurgy, principales and applications" p.40-41, (1980)
- [5] : M.VU.BALSHIN. "Theory of compacting", vestnik metalloprom, vol.18, p.127-137, (1958)
- [6] : R.W.HECKEL. "An analysis of powder compaction phenomena" Trans. Aime, vol. 221, p.1001-1008, (1961)
- [7] : R.M.GERMAN. "Powder metal science", p.127, (1984)
- [8] : G.CIZERON. "Le frittage sous son aspect physico-chimique " institut de céramique française, p.1-17, (1968)
- [9] : G.C.KUCZYNSKI. "Powder metallurgy, ed. W. LESCZYNSKI inter.-science, NEW YORK, p.11, (1961)
- [10] : W.D.KINGERY and M.BERG. "Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation and self diffusion" J. Appl. Phys., vol.26, p.1205-1212, (1955)
- [11] : J.FRENKEL. J. Phys. URSS, vol. 9, p.385, (1945)
- [12] : F.V.LENEL et G.C.ANSELL, "Modern developments in powder metallurgy", vol.1, ed. H.H.HAUSNER, Plenum Press, N.Y., p.281-296, (1966)

- [13] : F.R.N.NABARRO, Report on, a conference on the strength of materials, the physical society, LONDON, p.75, (1948)
- [14] : C. HERRING, The physics of powder metallurgy, ed. W.E. KINGSTON, MC. GRAW.HILL, N.Y. p.143, (1951)
- [15] : F.V.LENEL, "Powder metallurgy, principales and applications" p.257, (1980)
- [16] : R.L.COBLE, Sintering cristalline solids, II, experimental test of diffusion models in powder compacts, Ibid, p.793-799, (1961)
- [17] : F.V.LENEL, "Powder metallurgy, principales and applications" p.258, (1980)
- [18] : G.C.KUCZYNSKI, Statistical approach to the theory of sintering, in "sintering and catalysis", ed. By G.C.KUCZINSKI, N.Y., p.325-337, (1975)
- [19] : G.C.KUCZYNSKI, Statistical theory of sintering, Z.F. metallkunde, vol.67, p.606-610, (1976)
- [20] : F.V.LENEL, "Powder metallurgy, principales and applications" p.259, (1980)
- [21] : A. KASSER, Ph.D. Thesis, University of Sheffield, (1992)
- [22] : J.K.MACKENZIE and R.SHUTTLEWORTH. Proc. Phys. Soc. B62, p.833, (1949)
- [23] : P.MURRAY, E.P.RODGERS and A.E. WILLIAMS. Trans.Br.Cer.society. vol.53, p.474, (1954)
- [24] : H.D. HANES, Hot isostatic pressing of high performance materials, in "Powder metallurgy for high performance applications", ed. By J.J. BURKE and V.WEISS, Syracuse p.211-230, (1972)
- [25] : E.S.HODGE, Elevated-temperature compaction of metals and ceramics by gas pressure, powder metallurgy, vol. 7, n° 14, p.168-201, (1964)

- [26] : H.FISCHERMEISTER. Isostatic hot compaction-a review, powder metallurgy. Int., vol. 10, p.119-123, (1978)
- [27] : U.S. patent 3, 704, 508, V.N.Di Giambattista, processus for compacting metallic powders, (dec. 1972)
- [28] : E.O.KIRKENDALL et A.D.SMIGELSKAS,. trans. AIME 171, p.130, (1947).
- [29] : Metals hand book, vol. 7, p.315, (1987).
- [30] : J.J.JONAS, C.M. SELLARS and W.J.TEGGART. Int. Met. Rev., vol. 130, n° 14, p.1, (1969).
- [31] : H.J.MC QUENN and J.J.Jonas. "Treatise on material science and technology". Plastic deformation of metals, vol. 6, academic press, N.Y., (1975).
- [32] : G.GLOVER. Ph. D thesis, University of Sheffield, (1969).
- [33] : J.N.GREENWOOD and H.K.WORNER. J.Int. Met., vol.64, p.134, (1939)
- [34] : P.C.ROSSARD and P.BLAIN. Revue métallurgique, vol. 55, p.573, (1978).
- [35] : C.M.BELLARS, published work, n° 82, p.75-76, University of Sheffield, (1982).
- [36] : M.J.LUTON and C.M.SELLARS. Acta. Met., vol. 17, p.1033, (1969).
- [37] : R.A.P.DJAIC and J.J.JONAS. J.I.S.I., vol. 210, p.256, (1972).
- [38] : R.A.PETROVIC, M.C.LUTON and J.J.JONAS. Can. Met. Quar, vol. 14, p.137, (1975).
- [39] : D.G.TOWLE and T.GLADMAN. Met. Sci., vol. 13, p.246, (1979)

- [40] : P.PASCAL. "Nouveau traité de chimie minérale", vol. 3, p.424, (1957).
- [41] : LECHATELIER. Bull. Soc. Chi., vol. 5, p.843, (1891).
- [42] : SAITH. Z. Metallkunde, vol. 27, p.231, (1935).
- [43] : JOHNSON. Trans. A.I.M.E., vol. 143, p.107, (1941) et vol. 147, p.331, (1942).
- [44] : SLIFKIN, LAZAVUS, J. Applied phys., vol. 23, p.1032-1405, (1952).
- [45] : KRINGER et HERCH, trans. A.I.M.E., vol. 203, p.125, (1955).
- [46] : NICKERSON-PARKER, Trans. A.S.M., VOL.42, P.376, (1950).
- [47] : LAVOISIER et LAPLACE, Mem. Acad. Sci., p.355, (1780).
- [48] : H.J.WHITTAKER, Ph.D. thesis University of Sheffield, (1973).
- [49] : B.H.ALEXANDER et R.W.BALUFFI, the sintering mechanism of copper, acta. met., vol. 5, p.666-667, (1957).
- [50] : F.B.SWINKELS, D.S.WILKINSON, E. AVZT and M.F.ASHBY, acta. Met., vol. 31, p.1829, (1983).