

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de Métallurgie

*Projet de Fin d'Etude en vue de l'obtention du
Diplôme d'Ingénieur d'état en Génie Des Matériaux*

***Elaboration d'un acier inoxydable
austénitique 316 L par métallurgie des
poudres***

Encadré et proposé par :

*Mr.A. KASSER
Mr.A.SEHISSEH*

Réalisé par :

YOUNSI Tarek

Promotion Juin 2015

Résumé :

Ce projet de fin d'étude consiste en l'élaboration d'un acier inoxydable austénitique de type 316L par voie de métallurgie des poudres. Le principe est basé sur l'utilisation des poudres élémentaires pures avec les proportions qui conviennent. C'est donc une étude paramétrique où nous avons étudié les effets des variables du procédé sur la densité et sur la microstructure obtenues. L'étude a permis de mettre en évidence l'effet du temps, de la température et de la pression de mise en forme sur la densité frittée, et les principaux paramètres microstructuraux comme la taille des grains et des pores ainsi que l'épaisseur de la pénétration du verre qui est caractéristique de la consolidation par pression atmosphérique utilisé dans ce projet.

Mots clés : acier inoxydable austénitique, 316L, métallurgie des poudres, densité, frittage.

Abstract:

This project is dealing with the design of an austenitic 316L stainless steel by powder metallurgy route. The principle is based on the use of elementary pure powders with correct proportions. It is thus a parametric study which analyses the effect of process variables on density and microstructure. This study has enabled us to find out the effect of time, temperature and compacting pressure on the sintered density, and the main microstructural features such as grain size, pore size as well as the glass penetration which characteristic of the consolidation by atmospheric pressure process used in this study.

Key words : Austenitic stainless steel, 316L, powder metallurgy, density, sintering.

ملخص:

في هذا المشروع النهائي للدراسة تم إعداد الفولاذ المقاوم للصدأ 316 L بواسطة ميتالورجيا المساحيق، ويستند هذا المبدأ على استخدام مساحيق عنصرية محضنة مع النسب اللازمة. إذن هو بمثابة دراسة للعوامل المؤثرة حيث قمنا بدراسة آثار متغيرات العملية على الكثافة والخصائص المجهرية التي تم الحصول عليها. أبرزت هذه الدراسة آثار الزمن ودرجة الحرارة والضغط على الكثافة الملبدة والمعايير الأساسية المجهرية مثل حجم الحبوب والمسافات وسمك اختراق الزجاج الذي يمثل خاصية من خصائص التوطيد بالضغط الجوي المستخدم في هذا المشروع.

الكلمات المفتاحية : الفولاذ المقاوم للصدأ الأوستينيتي، 316L، ميتالورجيا المساحيق، التلبد، الكثافة.

DEDICACES

Je tiens à dédier ce travail :

A mes chers parents :

A ma sœur ;

A toute ma famille ;

Et à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réussite de ce travail.

Tarek Younsi



REMERCIEMENTS

Ce travail de PFE a été effectué dans les laboratoires du département de métallurgie et de l'unité de développement des éléments combustibles du centre de recherche nucléaire de Draria (CRND).

A ce titre je tiens tout d'abord à remercier le Dr.A.KASSER et le chercheur A.SEHISSEH d'avoir co-encadré mon travail et d'avoir été à mon entière disposition et apporté toute leur aide et leur connaissance jusqu'à la fin de ce travail. Je les remercie pour leurs conseils et leurs remarques pointilleuses tout au long des expériences réalisées.

Je remercie vivement le Dr.A.DAIMELLAH et le Dr.N.KECHOUD d'avoir accepté d'être les examinateurs et membre de mon jury pour évaluer mon travail.

J'exprime également ma profonde gratitude au Pr.M.CHITROUB pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette soutenance.

Mes remerciements vont également à tous les chercheurs du département de métallurgie et de l'unité de développement des éléments combustibles qui m'ont bien accueilli parmi eux durant ces 4 mois de préparation de thèse en plus de m'avoir faciliter l'accès à tous les équipements disponibles.

Enfin je ne terminerais pas sans remercier tous les enseignants du département de métallurgie de l'école Nationale Polytechnique pour la qualité de leurs cours et la qualité de la formation enseignée durant ces 3 années de spécialité.

Je n'oublierais pas de remercier toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce projet.

Tarek Younsi

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : LES ACIERS INOXYDABLES.....	2
1. Historique des aciers inoxydables.....	2
2. Rôle des éléments d'addition dans les aciers inoxydables	2
2.1. Eléments alphagènes	4
2.2. Eléments gamagènes	4
3. Diagrammes des phases	5
3.1. Système Fer-Chrome	6
3.2. Diagramme Fe-Ni.....	6
3.3. Système Fer-chrome-Nickel.....	7
4. Les différentes classes des aciers inoxydables.....	8
4.1. Les aciers inoxydables ferritiques	8
4.2. Les aciers inoxydables martensitiques	9
4.3. Les aciers inoxydables austénitiques.....	10
4.4. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques.....	12
5. Les aciers inoxydables austénitiques	12
5.1. Propriétés.....	12
5.1.1. Propriétés mécaniques.....	12
5.1.2. Propriétés physiques.....	14
5.1.3. Résistance à la corrosion	14
5.2. Classification des aciers inoxydables austénitiques	15
6. Acier 316 L.....	15
6.1. Description	15
6.2. Performances	16
6.3. Applications	17
Conclusion.....	17
CHAPITRE II : METALLURGIE DES POUDRES.....	18
1.1. Aperçu sur les procédés de la métallurgie des poudres.....	19
1.2. Fabrication des poudres métalliques	21
1.2.1. Techniques mécaniques.....	21
1.2.2. Techniques d'atomisation.....	22
1.2.3. Techniques chimiques	22
2. Propriétés et caractérisation des poudres métalliques.....	23

2.1. Coulabilité	23
2.2. Granulométrie.....	24
2.3. Forme des particules.....	25
2.4. Surface spécifique	26
2.5. Densité réelle.....	27
2.6. Densité apparente	27
2.7. Densité tassée	27
3. Mélange des poudres.....	28
3.1. Définition	28
3.2. Types des mélangeurs	28
3.2.1. Mélangeurs convectifs.....	28
3.2.2. Mélangeurs à tambour	30
3.2.3. Mélangeurs statiques	31
3.3. Différents mécanismes de mélange.....	33
3.4. Effets des différents paramètres de mélange.....	34
3.4.1. Effet du temps de mélange	34
3.4.2. Effet de la vitesse de rotation du mélangeur	35
3.5. Problèmes des mélanges.....	36
3.5.1. Action de ségrégation.....	36
3.4.2. Tendances à l'agglomération	37
4. Compactage des poudres	37
4.1. Définition	37
4.2. Mécanismes de compactage	37
4.3. Différents types de mise en forme par compactage.....	38
4.3.1. Compression hydrostatique	38
4.3.2. Compression par laminage	38
4.3.3. Compression rotative.....	38
4.4. Caractérisation des produits comprimés.....	39
4.4.1. Caractérisation de la densité verte.....	39
4.4.2. Caractérisation de la résistance à vert	41
4.5. Compactage des poudres d'acier inoxydable	41
5. Le frittage des poudres	42
5.1. Définition	42
5.2. Forces motrices du frittage.....	42
5.3. Stades du frittage.....	43
5.4. Paramètres du frittage.....	44
5.5. Mécanismes de diffusion.....	45

5.6. Problème du frittage : La dédensification	47
5.7. Caractérisation des produits frittés.....	48
5.8. Frittage des poudres d'aciers inoxydables.....	48
5.8.1. Fours frittage	49
5.8.2. Atmosphères de frittage.....	49
5.8.3. Procédés de frittage	49
Conclusion.....	51
CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	52
1. Introduction	52
2. Techniques de préparation	52
2.1. Opération de broyage de la poudre de Chrome	52
2.2. Tamisage des poudres	54
2.3. Pesée des poudres élémentaires.....	55
2.4. Etuvage de la poudre	55
2.5. Opération de mélange de la poudre.....	56
2.6. Compactage de la poudre mélangée.....	57
2.7. Frittage des pastilles vertes.....	58
2.7.1. Frittage avec four sous atmosphère contrôlée	58
2.7.2. Frittage par procédé CAP	59
2.7.2. 1. Conception du système d'encapsulation.....	59
2.7.2. 2. Procédure de fabrication des capsules (encapsulation)	60
2.7.2.3. Introduction des capsules dans le four.....	61
2.8. Préparation des échantillons pour examen métallographique	62
3. Techniques de caractérisation.....	63
3.1. Caractérisation des poudres élémentaires et de la poudre mélangée.....	63
3.1.1. Caractérisation granulométrique	63
3.1.2. Caractérisation de la densité libre.....	64
3.1.3. Caractérisation de la densité tassée	64
3.2. Caractérisation de la densité des pastilles vertes	65
3.2.1. Méthode géométrique.....	65
3.2.2. Méthode d'immersion dans l'eau	65
3.3. Caractérisation des pastilles frittées	66
3.3.1. Caractérisation de la densité.....	66
3.3.2. Examen par microscopie optique	66
3.3.3. Examen par microscopie électronique à balayage.....	67
3.3.4. Estimation de la profondeur moyenne de pénétration du verre.....	67
3.3.5. Mesure de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde	68

3.3.6. Mesure de la taille moyenne des grains.....	69
3.3.7. Estimation de la taille moyenne des pores.....	69
3.3.8. Estimation de la fraction surfacique de porosité	70
Conclusion.....	70
CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS	71
1. Broyage de la poudre de chrome et tamisage	71
1.1. Affinement des particules de chrome	71
1.2. Tamisage des poudres	71
2. Caractérisation morphologique des poudres.....	72
3. Elaboration du mélange.....	72
4. Caractérisation de la densité de la poudre mélangée.....	73
4.1. Caractérisation de la densité libre.....	73
4.2. Caractérisation de la densité tassée	74
5. Caractérisation des pastilles vertes.....	74
5.1. Effet de la lubrification de la poudre mélangée.....	74
5.2. Effet de la pression sur la densité verte	75
6. Caractérisation des produits frittés	77
6.1. Frittage sous vide.....	77
6.2. Frittage par le procédé "CAPing"	77
6.3. Description des études faites sur les pastilles frittées par CAPing.....	78
6.3.1. Homogénéité	78
6.3.2. Présence d'oxydes	78
6.3.3. Présence de porosité	80
6.3.4. Effet des différents paramètre de frittage	80
6.3.4.1. Etude de l'influence de différents paramètres sur la densité frittée.....	80
6.3.4.1.1. Effet de la température	81
6.3.4.1.2. Effet du temps	82
6.3.4.1.3. Effet de la pression	83
6.3.4.2. Etude de l'influence des différents paramètres sur la pénétration du verre.....	84
6.3.4.2.1. Effet de la température	84
6.3.4.2.2. Effet du temps	86
6.3.4.2.3. Effet de la pression	87
6.3.4.3. Etude de l'influence des différents paramètres sur l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde.....	87
6.3.4.3.1. Effet de la température	88
6.3.4.3.2. Effet du temps	89

6.3.4.3.3. Effet de la pression	89
6.3.4.4. Etude de l'influence des différents paramètres sur l'évolution de la taille des grains..	90
6.3.4.4.1. Effet de la température	91
6.3.4.4.2. Effet du temps	92
6.3.4.4.3. Effet de la pression	93
6.3.4.5. Etude de l'influence des différents paramètres sur la taille des pores.....	94
6.3.4.5.1. Effet de la température	94
6.3.4.5.2. Effet du temps	95
6.3.4.5.3. Effet de la pression	95
6.3.4.6. Etude de l'influence des différents paramètres sur le taux de porosité surfacique.....	96
6.3.4.6.1. Effet de la température	96
6.3.4.6.2. Effet du temps	97
6.3.4.6.3. Effet de la pression	98
CONCLUSION GENERALE	100
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	102
ANNEXE A : Schéma détaillé du dispositif d'encapsulation conçu.....	A
ANNEXE B : Algorithme de mesure de la taille moyenne des particules de poudre (image J)	B
ANNEXE C : Algorithme de mesure de la pénétration moyenne du verre (image J).....	C
ANNEXE D : Algorithme de mesure de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde (image J)	D
ANNEXE E : Algorithme de mesure de la taille moyenne des grains (utilitaire Intercept).....	E
ANNEXE F : Algorithme de mesure du diamètre moyen des pores et des fractions de porosités (image J).....	F

Liste des figures :

Figure I.1 : Diagramme Fer-Chrome

Figure I.2 : Diagramme d'équilibre Fe-Ni

Figure I.3 : Diagramme des structures des aciers Cr-Ni d'après Maurer et Strauss

Figure I.4 : Coupes du diagramme ternaire fer-chrome-nickel pour des teneurs croissantes en nickel. Influence du nickel sur l'extension de la boucle γ .

Figure I.5 : section isotherme du diagramme Cr-Fe-Ni à 1000 °C

Figure I.6 : Influence de la teneur en chrome sur l'allure des courbes de polarisation

Figure II.1 : Les trois principale raisons pour l'utilisation de la métallurgie des poudres d'après le diagramme de Venn.

Figure II.2 : Filières de la métallurgie des poudres

Figure II.3 : Appareil de Hall

Figure II.4 : Collection de formes des particules possibles

Figure II.5 : Mélangeur convectif à ruban

Figure II.6 : Mélangeur convectif à double pale

Figure II.7 : Mélangeur convectif à pale et ruban

Figure II.8 : Effets de mélange induits dans les mélangeurs à vis

Figure II.9 : Mélangeur à haut cisaillement

Figure II.10 : Mélangeurs à double cône dans une configuration horizontale ou verticale

Figure II.11 : Mélangeur à double cuve en V (axe de rotation dans le plan des cuves)

Figure II.12 : Installation de mélange en lit fluidisé

Figure II.13 : Différentes configurations de mélangeurs en silo selon la nature des inserts

Figure II.14 : Éléments de mélange d'un mélangeur en ligne Sulzer® et disposition d'impacteurs mobiles dans une tubulure

Figure II.15 : Mécanismes de mélange

Figure II.16 : Allure générale d'une courbe représentant une cinétique de mélange

Figure II.17 : Cinétiques de mélange obtenues dans le Turbula® T 2F dans les premiers stades de mélange à différentes vitesses de rotation

Figure II.18 : cinétiques de mélange obtenues pour de longues durées de mélange dans le Turbula® T 2F

Figure II.19 : Evolution de la variance au cours d'une homogénéisation d'un milieu sensible à la ségrégation

Figure II.20 : Courbes de densification suivant la loi de Heckel

Figure II.21 : Évolution de la densité relative au cours des étapes de densification

Figure II.22 : Mécanismes de transport de matière vers les ponts

Figure II.23 : Courbe de retrait d'un échantillon en fonction de la température

Figure II.24 : Différents étapes du procédé HIP.

Figure II.25 : Etapes du procédé CAP.

Figure III.1 : Broyeur à boulets type pulverisette 2 – Fritsch.

Figure III.2 : Secoueuse de tamis type pulverisette 0 – Fritsch

Figure III.3 : Secoueuse de type pulverisette 0 – Fritsch contenant deux tamis.

Figure III.4 : Etuve de type THERMOSI SR 300.

Figure III.5 : Mélangeur de poudre.

Figure III.6 : Schéma du mélangeur après adaptation mécanique
Figure III.7 : presse hydraulique.
Figure III.8 : Etapes de compression.
Figure III.9 : Four de trempe.
Figure III.10 : Dispositif d'encapsulation.
Figure III.11 : Etapes de l'encapsulation.
Figure III.12 : Creuset réfractaire.
Figure III.13 : Emplacement de la pastille dans le creuset.
Figure III.14 : Four à moufle.
Figure III.15 : Polisseuse de type MECAPOL P 220 U.
Figure III.16 : Appareil de mesure de la densité tassée
Figure III.17 : Appareil de densimétrie par immersion.
Figure III.18 : microscope optique de type ZEISS.
Figure III.19 : microscope électronique à balayage de type ESEM.
Figure III.20 : Schéma illustratif montrant la profondeur de pénétration du verre.
Figure III.21 : Schéma illustratif de l'épaisseur de la couche d'oxyde
Figure III.22 : Plateforme de l'utilitaire intercept.

Figure IV.1 : Morphologie des différentes poudres élémentaires.
Figure IV.2 : Micrographie prélevée par MEB d'un échantillon de la poudre mélangée
Figure IV.3 : Evolution de la densité verte en fonction de la pression de compactage.
Figure IV.4 : Pastille frittée à 1100°C pour une maintient de 2heures dans un four sous vide.
Figure IV.5 : Micrographie montrant la présence de particules isolées sur une pastille comprimée à 2 tonnes et frittée à 1150°C pendant 2 heures.
Figure IV.6 : Analyse par MEB de la particule isolée sur une pastille comprimée à 2 tonnes et frittée à 1150°C pendant 2 heures.
Figure IV.7 : Micrographie montrant la présence de porosités sur une pastille comprimée à 2 tonnes et frittée à 1050°C pendant 2 heures.
Figure IV.8 : Evolution de la densité frittée en fonction de la température.
Figure IV.9 : Evolution de la densité frittée en fonction du temps.
Figure IV.10 : Evolution de la densité frittée en fonction de la pression de compactage.
Figure IV.11 : Micrographie montrant la pénétration du verre dans une pastille comprimée à 2 tonnes et frittée à 1000°C pendant 2 heures.
Figure IV.12 : Evolution de l'épaisseur de pénétration du verre en fonction de la température.
Figure IV.13 : Evolution de l'épaisseur de pénétration du verre en fonction du temps.
Figure IV.14 : Evolution de l'épaisseur de pénétration du verre en fonction de la pression.
Figure IV.15 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la température.
Figure IV.16 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps.
Figure IV.17 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la pression
Figure I.18 : Micrographie montrant les joints de grains dans une pastille comprimée à 2 tonnes et frittée à 1150°C pendant 2 heures.
Figure IV.19 : Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de la température.
Figure IV.20 : Evolution de la taille moyenne des grains en fonction du temps
Figure IV.21 : Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de la pression.
Figure IV.22 : Courbe d'évolution de la taille moyenne des pores en fonction de la température pour des pastilles comprimées à 2tonnes et frittées pendant 2heures.

Figure IV.23 : Courbe d'évolution de la taille moyenne des pores en fonction du temps des pastilles comprimées à 2 tonnes et frittées à 1050°C.

Figure IV.24 : Courbe d'évolution de la taille moyenne des pores en fonction de la pression de compactage de pastilles frittées à 1100°C pendant 2 heures .

Figure IV.25 : Evolution du taux de porosité en fonction de la température.

Figure IV.26 : Evolution du taux de porosité en fonction du temps.

Figure IV.27 : Evolution du taux de porosité en fonction de la pression.

Liste des tableaux :

Tableau I.1 : Effet des éléments d'alliage sur les propriétés d'emploi.

Tableau I.2 : Variétés allotropiques du fer et structures correspondantes.

Tableau I.3 : Composition des aciers inoxydables ferritiques.

Tableau I.4 : Compositions et traitements thermiques des aciers martensitiques classiques

Tableau I.5 : Compositions et traitements thermiques des aciers martensitiques soudables

Tableau I.6 : Aciers inoxydables austénitiques courants.

Tableau I.7 : Aciers inoxydables austénitiques spéciaux.

Tableau I.8 : Composition des aciers duplex.

Tableau I.9 : Propriétés mécaniques des aciers austénitiques (valeurs minimales).

Tableau I.10 : Principales propriétés physiques des aciers inoxydables austénitiques.

Tableau I.11 : Composition chimique des principales nuances « super austénitiques ».

Tableau I.12 : Composition chimique standard de l'acier 316L (ASTM A220).

Tableau I.13 : normalisation des aciers 316/316L.

Tableau II.1 : Lois de croissance des ponts (C) et de retrait (R).

Tableau III.1 : Fractions granulométriques des poudres utilisées après tamisage.

Tableau III.2 : Spécifications chimiques de l'acier élaboré

Tableau III.3 : Réactifs chimiques utilisés pour révéler la microstructure.

Tableau IV.1 : Tailles moyennes des particules de poudres élémentaires.

Tableau IV.2 : Spécifications chimiques de l'acier élaboré.

Tableau IV.3 : Densités volumiques des éléments constituant l'acier 316L

Tableau IV.4 : Résultats des densités mesurées par méthode géométrique et par immersion pour les pastilles vertes comprimées à différentes pressions.

Tableau IV.5 : Compositions chimiques ponctuelles des pastilles frittées relevée par MEB.

Tableau IV.6 : Tableau comparatif des teneurs en Fer, Chrome et Nickel de la matrice d'une pastille frittée à 1150°C, à 6tonnes durant 2heures et celle d'un acier 316L.

Tableau IV.7 : Résultats des mesures de densité par immersion pour différents températures de frittage.

Tableau IV.8 : Résultats des mesures de la densité par immersion des pastilles frittées pour différentes pressions.

Tableau IV.9 : Résultats des calculs de l'épaisseur moyenne de pénétration du verre pour différents températures.

Tableau IV.10 : Résultats des calculs de l'épaisseur moyenne de pénétration du verre pour différents temps.

Tableau IV.11 : Résultats des calculs de l'épaisseur moyenne de pénétration du verre pour différentes pressions.

Tableau IV.12 : Epaisseur de la couche d'oxyde mesurée par analyse d'image pour différentes températures.

Tableau IV.13 : Epaisseur de la couche d'oxyde mesurée par analyse d'image pour différents temps.

Tableau IV.14 : Epaisseur de la couche d'oxyde mesurée par analyse d'image pour différentes pression.

Tableau IV.15 : Tableau récapitulatif du diamètre moyen des grains mesuré par la méthode d'interception linéaire pour différentes températures.

Tableau IV.16 : Tableau récapitulatif du diamètre moyen des grains mesuré par la méthode d'interception linéaire pour différents temps.

Tableau IV.17 : Tableau récapitulatif du diamètre moyen des grains mesuré par la méthode d'interception linéaire pour différentes pressions.

Tableau IV.18: Résultats de mesure du diamètre moyen des pores pour différentes températures.

Tableau IV.19 : Résultats de mesure du diamètre moyen des pores pour différents temps.

Tableau IV.20: Résultats de mesure du diamètre moyens des pores pour différentes pressions

Tableau IV.21 : Résultats de mesure des fractions surfaciques par analyse d'image et des fractions volumiques de porosité par méthode d'immersion pour différentes températures.

Tableau IV.22: Résultats de mesure des fractions surfaciques par analyse d'image et des fractions volumiques de porosité par méthode d'immersion pour différents temps de frittage.

Tableau IV.23 : Résultats de mesure des fractions surfaciques par analyse d'image et des fractions volumiques de porosité par la méthode d'immersion pour différentes pressions.

INTRODUCTION GENERALE :

L'acier inoxydable 316L est un matériau de plus en plus utilisé dans des applications qui demandent des exigences précises surtout envers la résistance à la corrosion dans un milieu aqueux ou à températures élevées. C'est le cas des matériaux utilisés dans le gainage du combustible de type crayon et les matériaux utilisés comme matériaux de structure dans les réacteurs nucléaires. Ces matériaux doivent donc être résistants mécaniquement, résistants au fluage, avoir une bonne résistance à la corrosion galvanique à l'ambiante et à chaud et doivent résister sous irradiation aux neutrons.

Nous avons choisi d'élaborer ce matériau par voie de métallurgie des poudres à partir des poudres élémentaires. C'est un procédé classique de compactage suivi d'un frittage. Pour obtenir de meilleurs résultats, les poudres élémentaires ont d'abord été broyées pour démarrer avec des poudres à particules homogènes. Il s'en suit un tamisage, un mélange, un compactage et finalement un frittage afin d'obtenir des pastilles frittées qui répondent au mieux aux spécifications de ces aciers. A la suite d'une étude paramétrique du procédé, nous avons suivi l'évolution de la densité, la pénétration du verre, la taille des pores, la taille des grains, la porosité surfacique, et la couche d'oxyde en fonction des paramètres du procédé.

Dans ce rapport nous allons exposer 4 chapitres : dans le chapitre 1 nous allons développer les différentes familles des aciers inoxydables, leurs spécifications, leurs propriétés et leurs domaines d'application. Dans le deuxième chapitre nous allons exposer les différents procédés de la métallurgie des poudres qui sont appliqués à l'élaboration de divers matériaux dont l'acier 316L. Le chapitre trois comportera les différentes méthodes expérimentales pour réaliser les différents produits intermédiaires et finaux ainsi que les différents équipements et techniques de caractérisation des différentes propriétés et grandeurs ;

Dans le chapitre quatre nous allons discuter l'ensemble des résultats des caractérisations des différents produits relatifs aux différentes étapes du procédé ce qui nous a permis de développer une étude paramétrique détaillée.

Suite à ces quatre chapitres, le rapport sera conclu par une conclusion générale englobant la totalité des résultats obtenus. Finalement, nous proposerons de nouvelles perspectives concernant l'élaboration de l'acier 316L par la méthode étudiée.

CHAPITRE I : LES ACIERS INOXYDABLES

Cette partie est une étude bibliographique dans laquelle nous allons décrire les aciers inoxydables avec leurs différentes classes, leurs compositions, leurs propriétés et leurs applications en particuliers le 316 L étant l'acier étudiée dans ce projet.

1. Historique des aciers inoxydables :

L'histoire des aciers inoxydables est intimement liée à celle du chrome et aux travaux du chimiste français Nicolas-Louis Vauquelin (1763-1889) qui, en 1797, fut le premier à isoler cet élément. Les premières observations des propriétés « inoxydables » du fer allié au chrome furent faites par Berthier, un autre français. Il montra dès 1821 que l'alliage fer-chrome était d'autant plus résistant à certains acides que sa teneur en chrome était plus élevée. Par contre, la quasi-impossibilité d'abaisser la teneur en carbone de l'alliage constitua un obstacle majeur à son développement. En 1904, Léon Guillet puis Albert Portevin publièrent une série d'études relatives à la structure et aux propriétés des alliages fer-chrome couvrant les nuances martensitiques à 13 % de chrome et les nuances ferritiques à 17 % de chrome.

En 1909, L. Guillet publia une étude sur les aciers inoxydables au chrome-nickel ou aciers inoxydables austénitiques complétant ainsi ses études précédentes sur les alliages fer-chrome et couvrant pratiquement l'ensemble de la famille des aciers inoxydables. Le métallurgiste allemand W. Giesen fit, de son côté, et à la même époque, des recherches comparables. Les études de L. Guillet, A. Portevin et W. Giesen permirent ainsi, dès 1909, de classer les aciers inoxydables en fonction de leur structure et de définir les trois familles principales : martensitique, ferritique et austénitique.

Le passage au stade industriel est attribué à Harry Brearley pour les aciers inoxydables martensitiques. Il serait à l'origine de la première élaboration réalisée à Sheffield en 1913. Un mérite analogue reviendrait aux allemands Benno Strauss et Eduard Maurer pour la production des aciers inoxydables austénitiques et aux américains Frederick Becket et Christian Dantsizen pour celle des aciers inoxydables ferritiques.

La première description de la passivité des aciers inoxydables est attribuée à l'allemand Philipp Monnartz. Les recherches ultérieures ont notamment porté sur le rôle des éléments d'alliage. Elles ont conduit à la mise au point des nuances à durcissement structural dont les propriétés aux températures élevées ont été mises en évidence par Pierre Chevenard. Enfin, c'est au début des années 1930 que J. Hochmann a découvert les nuances biphasées austéno-ferritiques appelées de nos jours aciers *duplex*. Si la période comprise entre 1904 et 1920 a été riche en travaux de laboratoire, il a fallu attendre presque un demi-siècle pour atteindre un stade véritablement industriel [1].

2. Rôle des éléments d'adition dans les aciers inoxydables :

Les aciers inoxydables doivent leur résistance à la corrosion à la formation dans leurs conditions d'emploi, d'une **couche passive très mince** (quelques nanomètres) constituée de composés de chrome de structure complexe. Le choix judicieux d'un acier inoxydable pour une utilisation donnée a pour but de s'assurer que l'acier choisi reste dans cet état « passif » caractérisé par une vitesse de dissolution ou de corrosion très faible (généralement inférieure à 0,1 mm par an). Ces aciers contiennent de 10 à 30 % en masse de chrome, ainsi que d'autres éléments choisis pour améliorer leur tenue à la corrosion ou leur effet sur leur structure tels que le molybdène, le nickel, l'azote ou le titane.

Les aciers alliés au chrome présentent également une bonne résistance à l'oxydation à haute température liée à la formation d'une couche adhérente et stable d'oxyde de chrome : on parle alors d'**aciers réfractaires** qui peuvent également contenir du silicium, de l'aluminium, qui forment comme le chrome des oxydes résistants. Ils peuvent aussi contenir du nickel et de l'azote pour obtenir une structure austénitique stable, mais aussi, pour améliorer leur tenue au fluage, du molybdène, du titane, du niobium et du carbone (comme le montre le **tableau I.1**) [2].

Tableau I.1 : Effet des éléments d'alliage sur les propriétés d'emploi [2].

Élément	Teneur (% masse)	Effets sur les propriétés d'emploi
Chrome	10 à 30	Alphagène (coef. 1 par définition). Essentiel à la tenue à la corrosion généralisée et localisée dans la plupart des milieux. Améliore la tenue à l'oxydation à haute température.
Molybdène	7	Alphagène (coef. 1 à 2). Améliore la tenue à la corrosion localisée. Augmente la résistance au fluage. Augmente la résistance à la fissuration à chaud du soudage.
Titane Niobium	1	Alphagènes Accroissent la résistance à la corrosion inter cristalline en piégeant le carbone libre. Parfois utilisés comme éléments durcissants. Le niobium accroît le risque de fissuration à chaud au soudage.
Nickel	0 à 50	Gammagène (coef. 1 par définition). À teneur élevée, augmente la résistance à la corrosion sous contrainte. Améliore la résilience à basse température.
Azote	0,5	Gamagènes (coef. 10 à 30). Améliore les propriétés mécaniques. Retarde la précipitation de phases intermétalliques dans les aciers à haute teneur en chrome et molybdène. Stabilise la structure austénitique lors des cycles thermiques courts. Améliore la résistance à la corrosion localisée.
Cuivre	3	Gamagène (coef. 0,3). Diminue l'écrouissabilité. Améliore la tenue en milieu sulfurique.
D'autres éléments comme: le silicium, l'aluminium, le tungstène, le cobalt...etc sont utilisés dans des cas particuliers.		

Le fer non allié est constitué à la température ambiante de 20°C de fer cubique centré ou “fer α ” qui se transforme en fer cubique à faces centrées “fer γ ” au dessus de 906 °C. Les éléments d’alliages se répartissent en deux catégories : ceux qui favorisent le maintien du fer α dits alphagènes et ceux qui stabilisent le fer γ dits gamagènes [3].

2.1. Eléments alphagènes :

Chrome : Il est la cause de la passivation de l’acier et constitue, au-delà de 12%, l’élément d’alliage essentiel des aciers inoxydables [3].

Fonctions principales :

- a)augmente la résistance à la corrosion et à l’oxydation.
- b)augmente la trempabilité.
- c)augmente la résistance à température élevée.
- d)contribue à augmenter la résistance à l’abrasion (aciers à forte teneur en carbone) [4].

Molybdène : Il améliore la résistance à la corrosion des aciers inoxydables en milieu réducteur. En présence d’ions allogènes, il améliore en particulier la résistance à la corrosion par piqure. De plus il augmente la résistance mécanique à chaud [3]. Par contre, il est défavorable en milieu acide oxydant (acide nitrique par exemple) et dans les atmosphères oxydantes à haute température. Cet élément augmente les propriétés au fluage des aciers inoxydables. C’est un élément de substitution pour le réseau cristallin, il favorise la précipitation de carbures. Pour des maintiens prolongés au-dessus de 600 °C, on peut observer la formation de phase Laves riche en Mo ou de phase sigma stabilisée par le Mo [5].

Silicium : Il améliore la résistance à l’oxydation à chaud. A teneurs élevées et dans certaines conditions, il augmente la résistance à la corrosion par exemple en milieu concentré d’acide nitrique [3]. Il améliore les propriétés d’emploi à haute température mais diminue la résistance à la fissuration lors du soudage [5].

Vanadium : n’intervient qu’en faible quantité dans les aciers martensitiques au chrome par formation de carbures pour rendre les aciers insensibles à la surchauffe. De plus il élève la résistance mécanique à chaud [3]. Il augmente la trempabilité et cause une résistance à l’adoucissement par revenu [4].

Niobium : De petites additions de niobium augmentent la limite d’élasticité et par conséquent la résistance à la traction de l’acier au carbone. Cette résistance accrue peut être accompagné d’une diminution considérable de la résilience sauf si des mesures spéciales sont prises pour affiner la taille des grains lors du laminage à chaud. L’affinage du grain lors du laminage à chaud implique des techniques de traitement thermomécanique spéciales telles que le laminage contrôlé, basses températures de finition pour la réduction de la passe finale, et un refroidissement accéléré après la fin de l’opération du laminage [6].

2.2. Eléments gamagènes :

Nickel : grâce à son rôle Gamagène, il stabilise l’austénite aussi bien à la température ambiante qu’aux températures très basses. Il favorise ainsi la mise en œuvre par déformation plastique [1]. Il améliore la résistance à la corrosion et renforce en particulier la résistance à la corrosion sous contraintes [3].

Manganèse : Le Mn rend plus difficile la transformation de l'austénite en martensite dans les aciers Cr-Ni et lors de sollicitation mécanique à basses températures [3].

Il est ajouté comme substitut au Ni en tant qu'élément gammagène. Il accroît la solubilité de l'azote [5].

Carbone : Dans les aciers au Cr-Ni, le carbone intervient surtout par durcissement de solution solide. Dans les aciers contenant des éléments d'alliage carburigènes, comme le titane ou le niobium, il intervient dans la formation des carbures. Les carbures de chrome peuvent précipiter aux joints des grains lors d'un refroidissement lent après traitement thermique ou soudage (plage de température critique = 600-800 °C) et provoquer ainsi une sensibilisation à la corrosion intergranulaire. Pour pallier cet inconvénient, on élabore aujourd'hui, de manière fiable et économique, des nuances d'acier inoxydable à faible teneur en carbone ($C \leq 0,030\%$) afin que tout le carbone reste dans la solution solide et ne se combine pas avec le chrome pour former des carbures de chrome [5].

L'azote : C'est un puissant élément Gamagène, et il contribue également à stabiliser l'austénite. Associé à une basse teneur en carbone, l'azote permet d'atteindre des limites d'élasticité élevées sans diminuer la résistance à la corrosion intergranulaire [1].

Soufre : L'addition de soufre conduit à la création de sulfures (généralement de manganèse) qui améliorent fortement l'usinabilité, mais au détriment de la déformabilité à chaud et à froid, de la soudabilité, de la ténacité et de la résistance à la corrosion [5]. Pour certains procédés de soudage à l'arc, son niveau doit être maintenu à environ 0,07 % pour assurer une bonne soudabilité opératoire. Pour des utilisations à des températures très élevées, l'alliage doit résister au fluage. Il est alors fréquent d'utiliser des additions de cérium (40 p.p.m.) ou de bore (20 p.p.m.) [1].

Cuivre : Le cuivre peut être considéré comme élément désirable ou élément indésirable. Dans les aciers inoxydables, il est une cause de problème de la fragilité à chaud causant des dommages lors du laminage à chaud de l'acier en raison de sa faible température de fusion. Le cuivre est également utilisé comme élément de substitution du nickel (comme le carbone, l'azote ou manganèse) dans les aciers inoxydables austénitiques, même si son pouvoir d'austénitisation est relativement faible comparé à ceux du carbone et de l'azote [7].

L'influence des éléments d'adition est rarement proportionnelle à leur teneur. Des formules simples permettent de prévoir les caractéristiques à partir de la composition ont en général peu de valeur, sauf dans des domaines très restreints. Il n'existe pas, de plus de preuve qu'une propriété donnée puisse être conférée brusquement par une composition optimale. Les éléments d'adition modifient les propriétés des aciers :

- a) en favorisant la production de certaines structures.
- b) en modifiant les propriétés des structures [4].

3. Diagrammes des phases :

Avant d'examiner les différents diagrammes d'équilibre, il est utile de rappeler les **variétés allotropiques du fer**. Aux basses températures et jusqu'à 910 C, le fer a une **structure cubique centrée**, c'est le **fer α** . A partir de 910 C, il se transforme en **fer γ** dont la structure est **cubique à faces centrées** et une nouvelle transformation intervient à 1400 C pour donner le **fer δ** dont la structure est **cubique centrée**. Ces transformations qui sont réversibles peuvent se résumer suivant le schéma du **tableau I.2**. C'est ainsi que le chrome (cubique

centré) sera un stabilisant de la ferrite tandis que le nickel (cubique à faces centrées) sera un stabilisant de l'austénite [1].

Tableau I.2 : Variétés allotropiques du fer et structures correspondantes.

Fer α (ferrite)	Fer γ (austénite)	Fer δ (ferrite)
($\theta < 910$ C)	(910 C $< \theta < 1\ 400$ C)	($\theta > 1\ 400$ C)
Structure	Structure	Structure
cubique centrée	cubique à faces centrées	cubique centrée

3.1. Système Fer-Chrome :

Le diagramme binaire complet à l'équilibre fer-chrome (**figure I.1**) montre que l'existence de la phase γ est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé « boucle γ » ; cette situation étant due au chrome qui, compte tenu de sa structure cristallographique, favorise le développement du domaine α [1].

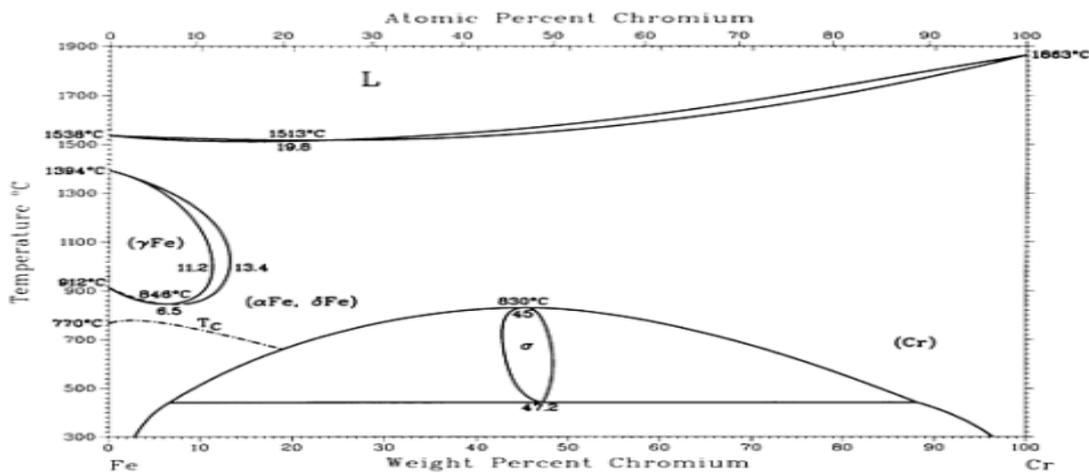


Figure I.1 : Diagramme Fer-Chrome [8].

Le détail de la boucle γ (figure 2), montre que, pour des teneurs en chrome inférieures à 10,5 %, l'alliage Fe-Cr subit au chauffage une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ et inversement au refroidissement. Pour des teneurs en chrome supérieures à 11,5 %, seul le domaine α existe. L'alliage métallique ne subit aucun changement de phase et reste donc ferritique (phase α). Entre une teneur en chrome comprise entre 10,5 et 11,5 %, les deux phases α et γ coexistent sous la forme d'une structure mixte ou biphasée $\alpha + \gamma$ [1].

3.2. Diagramme Fe-Ni :

En dehors du Cr le Ni constitue le plus importants des éléments d'alliage des aciers austénitiques inoxydables. Contrairement au chrome, le Ni élargit fortement le domaine austénitique (**Figure I.2**). Cet effet stabilisateur du Ni est plus intense encore dans les aciers au chrome que dans les alliages purs de Fe, de telle sorte qu'il suffit déjà de 8% de Ni pour élargir jusqu'à la température ambiante de 20°C le domaine austénitique (**Figure I.3**). De tels

aciers exempts de transformation et par conséquent non durcissables par traitement thermique. La structure austénitique des propriétés paramagnétiques (amagnétisme) et peut par conséquent être différenciée immédiatement des structures ferritiques ou martensitiques au moyen d'un aimant. La microstructure austénitique est caractérisée par le phénomène de maillage [3].

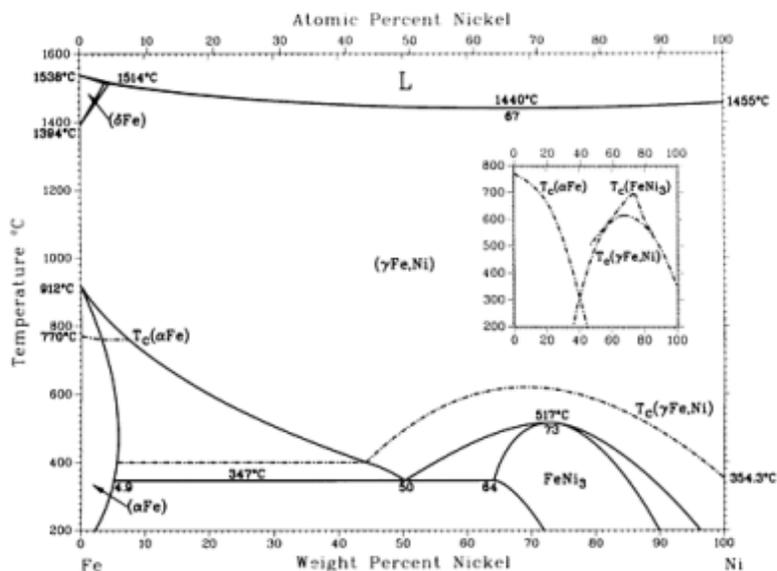


Figure I.2 : Diagramme d'équilibre Fe-Ni [8].

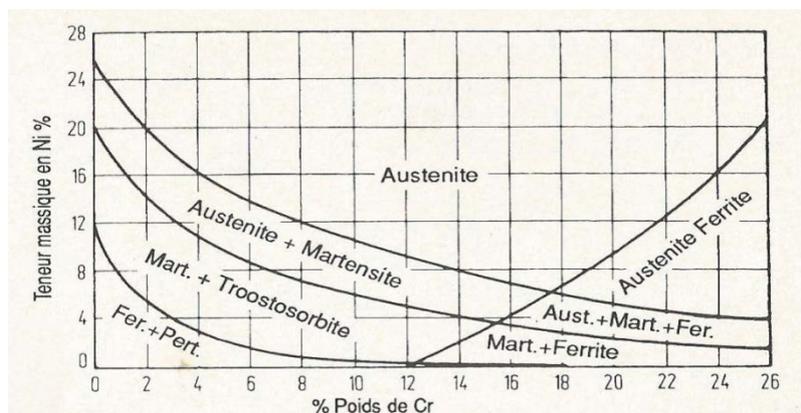


Figure I.3 : Diagramme des structures des aciers Cr-Ni d'après Maurer et Strauss [3].

3.3. Système Fer-chrome-Nickel :

Le nickel, élément Gamagène, élargit le domaine d'existence de la phase austénitique. La **figure I.4** qui est une coupe du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni montre le déplacement de la boucle γ vers les teneurs élevées en chrome lorsqu'on augmente la teneur en nickel.

L'effet Gamagène du nickel est cependant beaucoup plus faible que celui du carbone. Si, par convention, l'effet Gamagène du nickel est affecté d'un coefficient égal à l'unité, celui du carbone est généralement affecté d'un coefficient égal à 30.

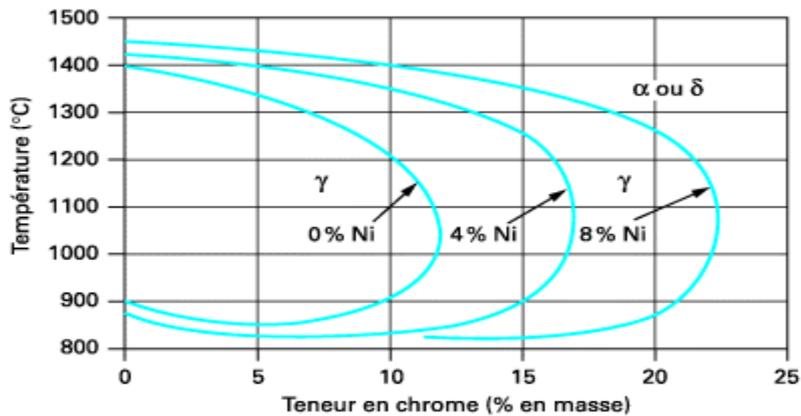


Figure I.4 : Coupes du diagramme ternaire fer-chrome-nickel pour des teneurs croissantes en nickel. Influence du nickel sur l'extension de la boucle γ .

La **figure I.5** qui représente une section isotherme à 1000°C du diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni, montre que l'augmentation de la teneur en chrome (équivalent) d'un acier inoxydable austénitique fait apparaître une certaine proportion de la ferrite F. L'augmentation de la teneur en nickel (équivalent) restitue en suite la structure entièrement austénitique [9].

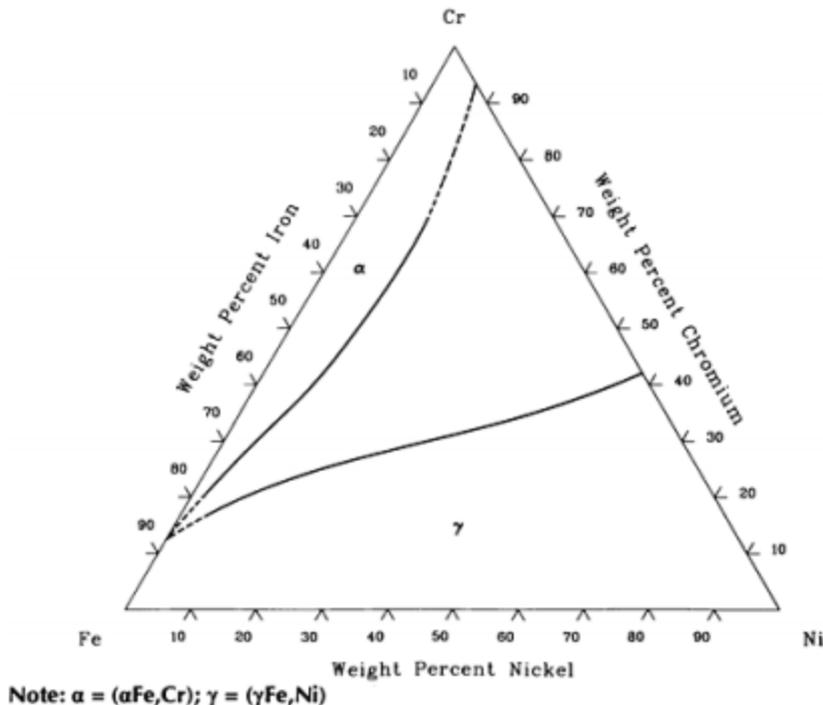


Figure I.5 : section isotherme du diagramme Cr-Fe-Ni à 1000 °C [8].

4. Les différentes classes des aciers inoxydables :

4.1. Les aciers inoxydables ferritiques :

Les aciers ferritiques contiennent de 10 à 30 % de chrome (**tableau I.3**), avec une teneur en carbone et azote réduite (extrêmement basse dans le cas des aciers purement ferritiques et des aciers ferritiques très alliés) [2].

La ferrite (phase alpha) présente une structure atomique cubique centrée (cc), elle est magnétique et fragile en dessous de sa température de transition. La ferrite delta est une structure résiduelle (cc) de haute température et présente des caractéristiques similaires.

Les aciers ferritiques sont recuits à des températures de 750 à 950 °C pour éviter la formation d'austénite. Des traitements thermiques à plus haute température (cas des zones affectées thermiquement lors du soudage) peuvent générer de l'austénite qui se transformera en martensite au refroidissement, ou provoquer une fragilisation par grossissement du grain. Ces effets peuvent être réduits par stabilisation du carbone et de l'azote à l'aide d'additions de Ti, Nb ou Zr [5]. Leur tenue au choc à basse température est limitée. Elle peut être améliorée dans le cas des structures biphasées (1.4003) par une addition de nickel (super ferrites) et par une très basse teneur en éléments interstitiels (S, P, N, C, O...) [2].

Tableau I.3 : Composition des aciers inoxydables ferritiques [2].

Aciers semi-ferritiques							
ASTM	EN	C (% masse)	Cr (% masse)	Mo (% masse)	Ti (% masse)	Autres (% masse)	Traitement thermique
405	1.4006	0,04	12			Al = 0,3	700 °C, air
410S	1.4000	0,04	12				
41003	1.4003	0,015	12			Ni = 0,5	
430	1.4016	0,04	16,5				
Aciers ferritiques							
409	1.4512	0,01	12		0,2	Al = 0,3	750 °C, air
430Ti	1.4510	0,02	17		0,3		
444	1.4521	0,02	18	2	0,4	Ni = 0,5	
Aciers ferritiques très alliés							
44635		0,015	25	4	0,5	Ni = 4	1 050 °C, eau
44700		0,005	29	4	0,5		
	1.4575	0,010	28	4	0,5	Ni = 4	

4.2. Les aciers inoxydables martensitiques :

Les aciers inoxydables martensitiques présentent une teneur en chrome voisine de 12 % et une teneur variable en carbone, qui détermine leur capacité de durcissement par trempe (tableaux I.4 et I.5) [2].

Le martensite formée à partir de l'austénite, par traitement thermique ou par écrouissage à froid, présente une résistance élevée, elle est magnétique.

Au-dessus de 900-1 000 °C, ces aciers présentent une structure austénitique avec une solubilité élevée du carbone. Au cours du refroidissement, l'austénite se transforme en une solution sursaturée de carbone (structure ∞'), la martensite, stable à la température ambiante. Si la structure contient une grande quantité de ferrite, les aciers sont appelés « semi-ferritiques » (comme, par exemple, la nuance X12Cr13).

Les aciers martensitiques ont généralement une teneur en carbone comprise entre 0,08 et 1 %. Ils durcissent au refroidissement à l'air, et leur résistance mécanique peut être accrue par traitement thermique de trempe. Le type de refroidissement (air, huile, eau) doit être adapté

pour chacune des nuances. La ductilité peut être améliorée par un traitement thermique de revenu avant utilisation. Le soudage des aciers martensitiques est relativement difficile [5].

Tableau I.4 : Compositions et traitements thermiques des aciers martensitiques classiques

ASTM	EN	C (% masse)	Cr (% masse)	Trempe (°C)	Revenu (°C)
410	1.4006	0,12	12,5	920 à 1 000	550 à 750
420 (1)	1.4021 (1)	0,20	13	900 à 1 000	550 à 750
(1) mise en œuvre délicate					

Tableau I.5 : Compositions et traitements thermiques des aciers martensitiques soudables

ASTM	EN	C (% masse)	Cr (% masse)	Ni (% masse)	Mo (% masse)	Trempe (°C)	Revenu (°C)
41500	1.4313	0,02	13	4	0,5	1 000	550 à 700
	1.4422	0,01	12	4,7	1,5	1 000	550 à 650

Les aciers martensitiques sont généralement livrés à l'état traité.

La trempe à partir du domaine austénitique (ou biphasé) produit une structure martensitique qui doit être adoucie par traitement thermique.

Il existe plusieurs possibilités :

- un traitement de détensionnement vers 250 °C produit une relaxation des contraintes ;
- des traitements de revenu vers 550 à 650 °C adoucissent la martensite et améliorent ainsi la ductilité des aciers (allongement à rupture, pliage, tenue au choc) ;
- au-delà du point AC1, on risque de produire à nouveau de l'austénite qui se transforme en martensite au refroidissement [2].

4.3. Les aciers inoxydables austénitiques :

L'austénite (phase gamma) présente une structure atomique cubique face centrée (cfc), non magnétique et ductile dans une très large plage de température (des températures cryogéniques aux températures de fluage). Elle ne présente pas de domaine de fragilité. La résistance mécanique est élevée à basse température. De hauts niveaux de résistance mécanique sont obtenus après écrouissage par déformation à froid. Les nuances austénitiques sont adoucies par remise en solution des constituants préalablement précipités dans la plage de températures 1 000-1 200 °C. L'austénite ne durcit pas par traitement thermique. [5]. Les nuances « super austénitiques » présentent une excellente résistance à la corrosion dans des environnements agressifs, en raison de hautes teneurs en Cr, Mo et N (exemples : X1CrNiMoCuN20-18-7 et X1CrNiMoCuN24-22-8 [5]). Les aciers austénitiques forment une

famille très vaste composée de nombreuses sous-familles en fonction de leurs propriétés de tenue à la corrosion ou d'emploi. Ainsi, on distingue:

- aciers type 18.8 (**tableau I.6**) ;
- aciers 18.10.Mo (**tableau I.6**);
- aciers réfractaires ;
- aciers amagnétiques (purement austénitiques) ;
- aciers super austénitiques à forte teneur en chrome, nickel, molybdène et azote (**tableau I.7**) ;
- aciers austénitiques spéciaux pour l'urée ou l'acide nitrique (**tableau I.7**) [2].

Tableau I.6 : Aciers inoxydables austénitiques courants.

Type	ASTM	EN	C (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	N (%)	Autres (%)
18.8	304	1.4301	< 0,08	18,5	8,5			
	304L	1.4307	< 0,030	18,5	8,5			
18.10Mo	316L	1.4404	< 0,030	17	10,5	2,1		
	316LMo	1.4432	< 0,030	17	10,5	2,6		
18.8N	304LN	1.4311	< 0,030	18,5	8,5		0,15	
18.10.MoN	316LN	1.4406	< 0,030	17	10,5	2,1	0,15	
18Ti	321	1.4541	< 0,08	17,5	9,5			Ti < 5 × C
18Nb	347	1.4550	< 0,08	17,5	9,5			Nb > 10 × C
18.10MoTi	316Ti	1.4571	< 0,08	17	11	2,1		Ti > 5 × C
18.10MoNb	316Nb	1.4580	< 0,08	17	11	2,1		Nb > 10 × C

Tableau I.7 : Aciers inoxydables austénitiques spéciaux.

Type	ASTM	EN	C (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Cu (%)	N (%)	Autres (%)
18.14.4Mo	317LMN	1.4439	< 0,030	18	14	4,5		0,15	
904L	904L	1.4539	< 0,020	20	25	4,5	1,5	0,1	
6Mo	31254	1.4547	< 0,020	20	18	6,2	0,7	0,2	
	08926	1.4529	< 0,020	20	25	6,2	1	0,2	
4565	34565	1.4565	< 0,030	25	18	4,5		0,4	Mn = 6
28	08028	1.4563	< 0,020	27	31	3,5	1	0,1	
825	08825		< 0,030	21	42	3	2		Ti = 1
(Urée)									
316L UG	(316L)	(1.4435)	< 0,030	17	13	2,5			
25-22-2	310MoLN	(1.4466)	< 0,020	25	22	2		0,15	
(acide nitrique)									
310L NAG		1.4335	< 0,020	25	20				Nb
18.15.Si	30600	1.4361	< 0,015	18	15				Si = 4
(haute température)									
310S	310S	1.4845	< 0,080	25	20				(Si)
800	08810	1.4876	< 0,10	21	32				Ti, Al

4.4. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques :

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques, dits « duplex », contiennent de 20 à 30 % de chrome, de 2 à 10 % de nickel et une teneur en azote comprise entre 0,1 et 0,3 % (**tableau I.8**). Ils peuvent en plus contenir d'autres éléments comme du molybdène (jusqu'à 4,5 % environ) du cuivre (jusqu'à 2 %) et du tungstène [2]. Ces aciers présentent une structure biphasée, équilibrée, avec des taux d'austénite compris entre 30 et 50 %. Leurs caractéristiques mécaniques sont supérieures à celles des aciers austénitiques et une plus forte énergie est requise pour leur déformation à froid. Ces aciers présentent, en outre, une bonne résistance à la corrosion sous contrainte [5]. Le principal avantage des aciers duplex réside dans leurs excellentes propriétés de traction, combinées à une bonne ductilité et à une bonne tenue au choc jusque vers $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2]. Dans le domaine de températures 600-900 $^{\circ}\text{C}$, il peut y avoir formation de phase sigma (et/ou d'autres phases intermétalliques), notamment à partir de la ferrite, qui entraînera une réduction de la ténacité et de la résistance à la corrosion. La transformation doit donc être réalisée au-dessus de ces températures et suivie d'un refroidissement rapide [5].

Tableau I.8 : Composition des aciers duplex [2].

Type	EN	UNS	Cr (% masse)	Ni (% masse)	Mo (% masse)	N (% masse)	Autres (% masse)
2304 : économique	1.4362	32304	23	4		0,14	Cu
2205 : classique	1.4462	31803	22	5,5	3	0,18	
		32205					
2507 : superduplex	1.4410	32750	25	7	4	0,25	
	1.4507	32520/32550					Cu

5. Les aciers inoxydables austénitiques :

Malgré les progrès incontestables réalisés, en matière de ductilité et de ténacité, par les aciers inoxydables ferritiques, les aciers inoxydables austénitiques du type Fe-Cr-Ni représentent encore 80 % du marché mondial. Ceci est dû au fait que leur structure cristallographique de type cubique à faces centrées leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelles depuis les températures cryogéniques jusqu'à plusieurs centaines de degrés Celsius. A ces propriétés intrinsèques, il faut ajouter une excellente soudabilité opératoire et métallurgique, ce qui facilite la mise en œuvre [1].

5.1. Propriétés :

5.1.1. Propriétés mécaniques :

Les aciers austénitiques se distinguent aussi par leur bonnes caractéristiques mécaniques aussi bien à hautes qu'à basses températures. Jusqu'aux températures d'environ 600 $^{\circ}\text{C}$ se produit une chute lente de résistance. Aux températures de service situées au dessus de 600 $^{\circ}\text{C}$, les aciers austénitiques se distinguent essentiellement des aciers ferritiques par de meilleures caractéristiques mécaniques. Moyennant certaines restrictions ou modifications de leurs

composition chimiques ces aciers sont aussi utilisés comme matériaux réfractaires et résistants mécaniquement à chaud.

Les propriétés mécaniques des aciers austénitiques (**tableau I.9**) dépendent de trois facteurs principaux :

- la **composition** et en particulier leur teneur en éléments interstitiels (carbone + azote) ;
- leur **état d'écrouissage**, qui augmente très rapidement leur limite élastique réelle, en particulier lors d'opérations de pliage ou formage à froid ;
- leur **taille de grain** contrôlée par les conditions de traitement thermique [2].

Par rapport aux nuances martensitiques et ferritiques qui sont ferromagnétiques, les alliages austénitiques à l'état d'hypertrempe, c'est-à-dire lorsque leur structure est entièrement austénitique, sont amagnétiques.

Tableau I.9 : Propriétés mécaniques des aciers austénitiques (valeurs minimales) [2].

ASTM	EN	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)	KV travers (J)
304	1.4301	210	520	45	60
304L	1.4307	200	500	45	60
316L	1.4404	220	520	40	60
316LMo	1.4432	220	520	40	60
304LN	1.4311	270	550	40	60
316LN	1.4406	280	580	40	60
321	1.4541	200	500	40	60
347	1.4550	200	500	40	60
316Ti	1.4571	220	520	40	60
316Nb	1.4580	220	520	40	60
317LMN	1.4439	270	580	40	60
904L	1.4539	220	520	35	60
31254	1.4547	300	650	40	60
08926	1.4529	300	650	40	60
34565	1.4565	420	800	30	90
08028	1.4563	220	500	40	60
08825		240	585	30	60
316LUG	1.4435	220	520	45	60
310MoLN	1.4466	250	540	40	60
310L NAG	1.4335	200	470	40	60
18.15.Si	1.4361	220	530	40	60
310S	1.4845	210	500	35	60
08810	1.4876	170	450	30	60

5.1.2. Propriétés physiques :

Le module d'élasticité des aciers inoxydables austénitiques est de l'ordre de 200 000 N/mm². Comme cela a déjà été indiqué, suivant leur instabilité, leurs caractéristiques mécaniques R_m , R_p et A peuvent varier dans de grandes proportions suivant le taux d'érouissage qui leur est appliqué. Par rapport aux nuances martensitiques et ferritiques qui sont ferromagnétiques, les alliages austénitiques à l'état d'hypertrempe, c'est-à-dire lorsque leur structure est entièrement austénitique, sont amagnétiques. Les autres propriétés physiques des aciers inoxydables austénitiques sont résumées au **tableau I.10** [10].

Tableau I.10 : Principales propriétés physiques des aciers inoxydables austénitiques [10].

Masse volumique (kg/dm ³)	Module d'Young (N/mm ²)	Coefficient de dilatation linéaire entre 20 et 200 C (en 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Capacité thermique massique (J.kg ⁻¹ . K ⁻¹)	Résistivité électrique à 20 C (μΩ.m)
7,9	200 000	16,0	500	0,73

5.1.3. Résistance à la corrosion :

Les courbes de polarisation $i = f(E)$ des alliages Fe-Cr-Ni montrent très clairement l'influence du chrome sur l'intensité critique du pic d'activité et sur l'étendue du domaine de passivité (**figure I.6**). La sensibilisation de l'acier, c'est-à-dire la précipitation de carbures de chrome Cr₂₃C₆ aux joints de grains, est la conséquence d'un chauffage et d'un maintien suffisamment long entre 500 et 800 C. Elle peut aussi être la conséquence d'un traitement d'hypertrempe (chauffage vers 1 050 C) suivi d'un refroidissement trop lent. Plus fréquemment, ce phénomène est provoqué par l'opération de soudage dans une zone (ayant atteint une température comprise entre 500 et 800 C) appelée zone affectée thermiquement (ZAT) ou zone affectée par la chaleur (ZAC). Une température d'utilisation de l'acier anormalement élevée provoquera le même effet de sensibilisation. Ceci a été observé dans le cas d'échangeurs thermiques ou de la gaine de résistances blindées utilisées pour le chauffage de liquides. Dans les deux cas, c'est le tartre qui, agissant comme un isolant thermique, perturbe les échanges entre les deux flux thermiques [8].

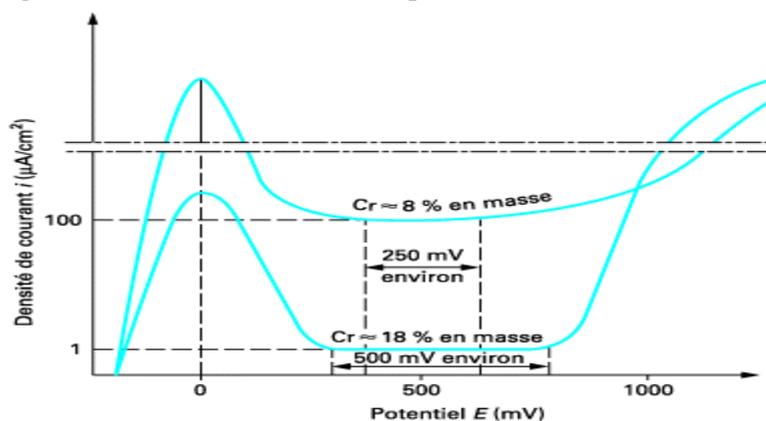


Figure I.6 : Influence de la teneur en chrome sur l'allure des courbes de polarisation anodiques $i = f(E)$ de deux alliages Fe-Cr-Ni en milieu sulfurique [8].

Dans tous ces phénomènes de précipitation, le carbone joue un rôle majeur car il influence directement la cinétique de précipitation des carbures. La précipitation des carbures

$Cr_{23}C_6$ comporte une phase de germination et une phase de croissance liées à l'énergie d'activation du chrome, du carbone, du nickel et du fer. Pour un alliage austénitique contenant 0,05 % de carbone, l'énergie d'activation des éléments Fe, Cr et Ni aux joints de grains est respectivement de 190, 245 et 175 $kJ.mol^{-1}$. Le nickel, au contraire du chrome, exerce une action défavorable car il diminue la solubilité du carbone dans la phase γ . Quant à l'azote, il exerce une action favorable en limitant la vitesse de précipitation des carbures de chrome et en favorisant la formation de carbonitrides transgranulaires [8].

5.2. Classification des aciers inoxydables austénitiques :

Selon la teneur en carbone et les éléments d'addition, les aciers austénitiques se classent de la façon suivante :

aciers austénitiques sans molybdène : ces nuances sont très utilisées car elles assurent un bon compromis coût - résistance à la corrosion,

aciers austénitiques au molybdène : le molybdène améliore la résistance à la corrosion par piqûres (en présence de chlorures),

aciers austénitiques à très bas carbone : une teneur en carbone inférieure à 0,03%, permet d'éviter la corrosion intergranulaire car le carbone reste en solution solide et ne se combine pas avec le chrome pour former des carbures de chrome,

aciers austénitiques stabilisés : l'addition de titane et/ou niobium empêche la précipitation des carbures de chrome consécutive à une opération de traitement thermique et/ou à des procédés de soudage. Ces aciers présentent en outre de bonnes caractéristiques mécaniques jusqu'à 600°C [11].

aciers super austénitiques : On désigne généralement sous ce vocable, les nuances destinées à résister à des milieux particulièrement agressifs. Les compositions chimiques sont adaptées pour optimiser la résistance à la corrosion vis-à-vis de milieux spécifiques. En plus du chrome et du nickel, les éléments d'alliage sont le molybdène et l'azote. La composition chimique des nuances les plus courantes est donnée au **tableau I.11** [1].

Tableau I.11 : Composition chimique des principales nuances « super austénitiques » [1].

Désignation européenne NF EN 10088-2		Composition chimique (% en masse)					
Nom	Numéro	C	Cr	Ni	Mo	N	Autres
X2CrNiMoN 17-13-3	1.4429	£ 0,03	17	13	2,5	0,15	
X2CrNiMoN 18-12-4	1.4434	£ 0,03	19	12	3,5	0,15	
X1NiCrMoCu 25-20-5	1.4539	£ 0,02	20	25	4,5	£ 0,15	Cu = 1,5

6. Acier 316 L :

6.1. Description:

Ce type d'acier est la nuance la plus largement utilisé des aciers inoxydables à bas teneurs en carbone, 17% de chrome, 12% de nickel et 2 à 3% de molybdène. L'addition du molybdène améliore les propriétés de comportement vis-à-vis de la corrosion, en particulier la résistance à la corrosion par piqûration comparé à l'acier à 304 / 304L. Le molybdène est un élément

ferritique et c'est la raison pour laquelle la teneur en nickel doit être légèrement augmentée pour maintenir une structure austénitique stable. La composition typique de l'acier 316L est donnée dans le **tableau 1.12**:

Tableau 1.12 : Composition chimique standard de l'acier 316L (ASTM A240) [13].

	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo
Teneur % massique	< 0.03	2	0.75	< 0.03	< 0.045	16-18	10-14	2-3

L'acier est normalement fourni conformément à l'une des normes données dans le **tableau I.13**:

Tableau I.13 : normalisation des aciers 316/316L [12].

UNS	ASTM	EN
S31603	Gr. 316L	1.4404/1.4401
S31600	Gr. 316	1.4436
S31653	Gr. 316LN	1.4406/1.4429
	Gr. CF3M (cast)	1.4408
	Gr. CF8M (cast)	1.4437

Cet acier est toujours mis en solution suivi d'un traitement de trempe pour obtenir une structure entièrement austénitique. Jusqu'à il ya environ 30 ans, les nuances standards des aciers inoxydables comprenaient des teneurs en carbone relativement élevés jusqu'à une limite de 0,08%. Les nuances à bas taux de carbone sont beaucoup plus difficiles à élaborer et le cout de leur production est excessivement élevé. Cependant, l'introduction de l'AOD a permis une production économique en gros tonnages des aciers inoxydables à bas carbone. Les nuances à bas carbone sont maintenant devenus standard avec des critères de soudabilité très améliorées E-375, et l'élimination de la désintégration des soudures causée par la formation de carbure et l'appauvrissement de chrome dans la ZAT de soudure. L'ajout de 3.2% de molybdène a un effet bénéfique sur la résistance à la corrosion, en particulier la résistance à la corrosion par piqûration dans les milieux salins, en comparaison avec le 304L.

6.2. Performances:

Ces aciers ont tendance à être utilisés conformément pour leur « inoxydabilité » plutôt que pour leurs propriétés mécaniques. Le rôle du molybdène est d'augmenter la valeur PRE d'environ 8 (de 18 pour le 304L à 26 pour le 316L). La structure austénitique est relativement fragile et douce à moins qu'elle soit renforcée par ajout d'azote (316LN) ou par écrouissage. Cependant, l'austénite est dure sur une large plage de températures et ne présente

pas de phase de transition; par conséquent, ces aciers ont des propriétés cryogéniques intéressantes. Bien qu'ils résistent à des températures élevées en raison de leur teneur en chrome relativement élevée, ils ne sont pas destinés à des services dont la température va au delà de 450 ° C, et dans certaines conditions, le molybdène peut même provoquer une oxydation catastrophique [12].

6.3. Applications :

L'acier inoxydable 316L prend le relais à partir de l'acier 304L lorsque les conditions de corrosion deviennent plus agressives ou qu'il ya un risque d'attaque par piqûration à partir d'environnements de chlorurés. Ils sont utilisés dans une large gamme d'installations de traitement chimique et pétrochimique et sont suffisamment résistants aux acides dilués à basses températures. Les aciers inoxydables austénitiques sont sensibles à chlorure induit SCC lorsque les contraintes résiduelles sont présentes et les températures sont dans la fourchette critique (au-dessus d'environ 65 ° C). Comme pour la nuance 304L, ils sont de plus en plus utilisés dans les bâtiments, en particulier dans des environnements pollués ou marins. Une application particulièrement réussie a été la gaine extérieure de modules de plate-forme de pétrole et de gaz en mer, où des économies significatives dans le prix de l'entretien et de peinture ont été réalisées [12].

Conclusion :

Les propriétés de l'acier inoxydable austénitique 316L découle de propriétés générales des aciers inoxydables tels que les caractéristiques mécaniques, les propriétés de résistance à la corrosion avec quelques particularités très intéressantes comme sa teneur en carbone très basse qui lui évite la formation des carbures, ce qu'il le rend mieux résistant à la corrosion et ce qui élargit par conséquent ses différents champs d'application.

CHAPITRE II : METALLURGIE DES POUDRES.

Dans cette partie une recherche bibliographique approfondie sur la métallurgie des poudres, les différents procédés utilisés (le mélange des poudres, le compactage, le frittage) en partant de la poudre jusqu'à l'obtention du produit final, avec un petit aperçu au début sur les différents procédés d'obtention des poudres. L'acier élaboré dans le cadre de ce projet étant un acier inoxydable austénitique, on va brièvement s'intéresser vers la fin à la métallurgie des poudres appliquée aux aciers inoxydables.

1. Introduction :

La métallurgie des poudres (MDP) rassemble les procédés thermomécaniques d'élaboration et de mise en forme de matériaux métalliques à partir de poudres. Bien que les premiers objets métalliques artisanaux aient été obtenus dans la préhistoire par des techniques s'apparentant à la métallurgie des poudres et à la forge, l'industrie de la MDP est véritablement née au début du XX^{ème} siècle avec la fabrication de filaments de tungstène pour lampes à incandescence. Un peu plus tard les premiers carbures cémentés et les coussinets en bronze autolubrifiants sont élaborés à partir de poudres. Mais c'est le développement de l'industrie automobile, à partir des années 1950, qui donne véritablement son essor à cette activité de mise en forme des métaux. L'automobile reste avec 85% du tonnage pour la France le principal débouché (la pénétration moyenne de la MDP est d'environ 7kg par véhicule léger pour les constructeurs français, beaucoup plus en Amérique du nord). Mais l'équipement de bricolage, de sport, la bureautique, et même d'horlogerie et la lunetterie font de plus en plus appel à cette technologie [14].

De nombreuses caractéristiques contribuent à la réussite de la MDP, trois catégories dominantes qui se chevauchent offrent un concept d'introduction pour l'utilisation de la métallurgie des poudres. La **figure II.1** représente un diagramme de Venn montrant comment la demande de MPD peut être classée. premièrement les nombreuses applications qui reposent sur la production économique de pièces complexes. Les composants de l'industrie automobile représentent de bons exemples dans ce domaine et leurs productions représentent une grande activité de la MDP. Dans le domaine de la production économique de pièces elle concerne la productivité, les tolérances et l'automatisation. La précision et le coût sont très intéressants, tandis que la coulée représente des problèmes associés à la ségrégation, l'usinage et le maintien de tolérances finales. Les poudres pré-alliées en alliage de fabrication sont frittés au dessous de la température de fusion. Cela permet d'éliminer la ségrégation et d'autres défauts liés à la coulée. Comme le montre la **figure II.1**, il ya aussi des avantages microstructuraux uniques pour l'utilisation de l'approche de la MDP. Dans de nombreux cas, il est souhaitable de mettre en forme une poudre et développer le traitement à basse température pour éviter l'endommagement de la microstructure d'accompagnement à des températures élevées [15].

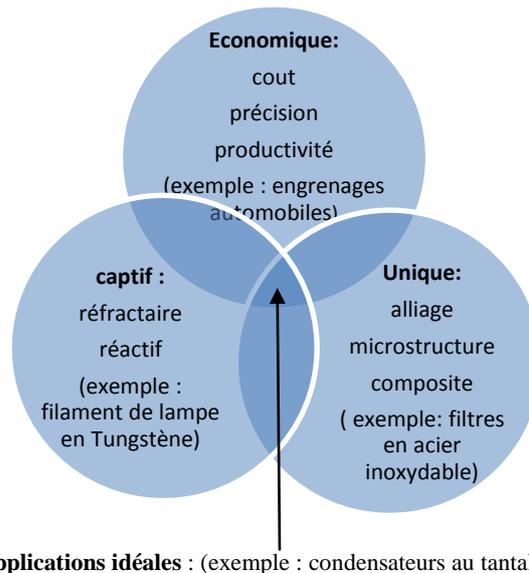


Figure II.1 : Les trois principale raisons pour l'utilisation de la métallurgie des poudre d'après le diagramme de Venn.

1.1. Aperçu sur les procédés de la métallurgie des poudres :

La métallurgie des poudres part d'une poudre métallique et utilise un procédé de consolidation appelé frittage. Celui-ci peut être défini comme une réaction entre particules d'une masse de poudre qui entraîne la formation d'un solide continu cohérent. Dans les fabrications qui sont les plus importantes en tonnage, la filière comprend trois opérations essentielles :

- l'élaboration de poudres métalliques compressibles. Les poudres peuvent être des métaux purs ou des alliages. Elles peuvent être mélangées entre elles ou à d'autres poudres, des non-métaux ou des composés métalliques tels que les oxydes ou les carbures. Le mélange comprend, en outre, une faible proportion d'une poudre d'un lubrifiant solide.
- le compactage à froid de la poudre dans des outillages qui donnent une pièce agglomérée, manipulable, de forme et de dimensions précises. La pression uni-axiale est comprise entre 200 et 800 MPa ;
- le frittage consiste à chauffer les comprimés à une température élevée mais nettement inférieure à la température de fusion du métal pur ou de l'alliage obtenu. Une atmosphère contrôlée et réductrice est nécessaire dans la plupart des cas. Dans cette filière, la forme et les dimensions des pièces ne varient que très peu et le matériau final a donc une porosité résiduelle non négligeable. Exceptionnellement, au cours du frittage, un retrait dimensionnel peut conduire à une porosité nulle.

La **figure II.2** montre un certain nombre de filières de production utilisées industriellement. La *filière classique (compression à froid et frittage)* de la métallurgie des poudres est de beaucoup la plus importante en tonnage, constitue une voie originale qui permet de passer, en peu d'opérations, de la poudre métallique à la pièce ou au composant prêt à l'emploi. Elle peut être mise en parallèle avec tous les procédés habituels de mise en forme d'objets à partir de métal liquide (moulage) ou de demi-produit (formage, usinage). Parmi les autres filières (**frittage-compression à chaud**) de la figure 1, on remarque celles qui se rapprochent le plus de la métallurgie classique dont on peut les distinguer en les regroupant sous le vocable de **métallurgie particulaire**. Les poudres sont obtenues, soit directement à partir du minerai

par réduction ou hydrométallurgie, soit par atomisation du métal liquide élaboré comme pour la coulée de lingots. Les poudres sont ensuite transformées rapidement, par laminage et frittage ou par formage direct à chaud, en demi-produits de haute qualité sans ségrégation mineure ou majeure [16].

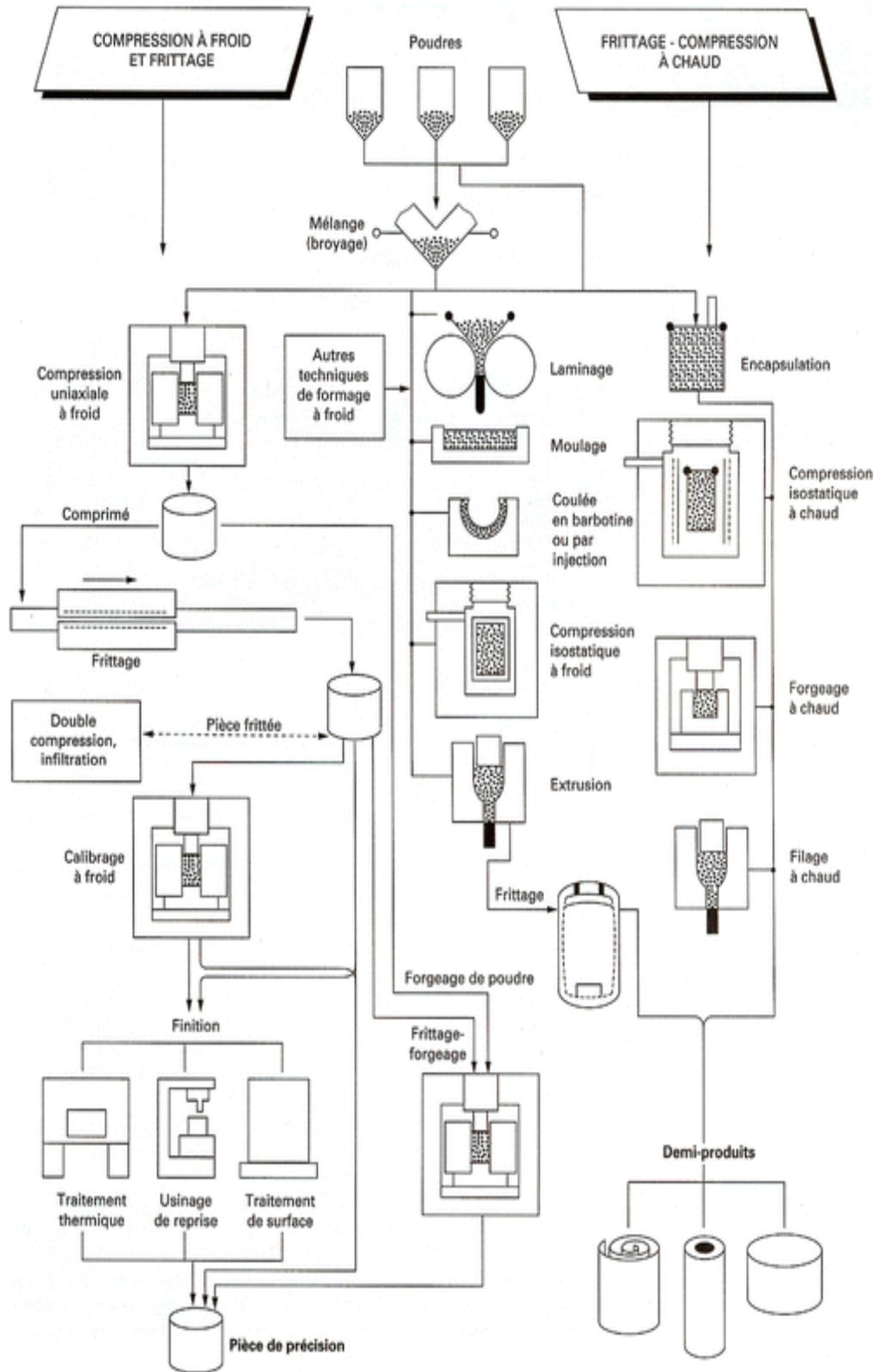


Figure II.2 : Filières de la métallurgie des poudres [16].

1.2. Fabrication des poudres métalliques :

Les poudres métalliques sont produites par des procédés mécaniques ou chimiques. Les méthodes physiques couramment utilisées comprennent l'atomisation par l'eau et par gaz, broyage, alliage mécanique, l'électrolyse, et les méthodes chimiques, y compris la réduction des oxydes [17].

Les méthodes de fabrication influencent la taille, la répartition, la forme, la microstructure, la chimie et le coût des poudres obtenues. La diversité et la souplesse de ces méthodes permettent généralement de choisir parmi elles celle qui conduira par un strict contrôle des paramètres de fabrication, à la poudre la mieux appropriée pour une application visée [14].

1.2.1. Techniques mécaniques :

Les techniques mécaniques consistent à diviser un solide par un moyen approprié. Ces techniques sont essentiellement basées sur le choc (dont les nombreux procédés de broyage) ou sur la coupe (par exemple l'usinage) [13].

Broyage :

Le broyage est principalement utilisé pour la fabrication de poudres de matériaux naturellement durs et fragiles, ou fragilisés chimiquement. L'intérêt du broyage est réactivé par la demande croissante de poudres métalliques plus fines que celles produites par atomisation [14]. Les fracturations causées par l'opération de broyage, déforment (travail à froid), ou causent des soudures froides des particules touchées. Le broyage peut également produire des transformations polymorphes, comme c'est le cas de l'oxyde de plomb et l'acier inoxydable [17].

Atomisation d'un métal liquide :

On peut très facilement réduire en poudre tous les alliages dont le point de fusion n'excède pas 1000°C. Le principe consiste à pulvériser un jet métallique liquide par un fluide atomiseur à haute pression qui peut être liquide ou gazeux. Pour les aciers fortement alliés, il existe d'autres méthodes de désintégration qui permettent l'obtention de poudres de très haute pureté avec des teneurs minimales en oxygène. Parmi ces méthodes on peut citer: l'électrode tournante, la méthode centrifuge, l'atomisation d'un métal contenant un gaz dissous...etc. La densité apparente, la coulabilité, la compressibilité...etc. de ces poudres dépendent fortement de la taille ainsi que de la forme des particules des poudres obtenues. Selon la méthode d'élaboration utilisée, les formes des particules peuvent être: sphériques, irrégulières, angulaire...etc.[14].

Mécanosynthèse:

C'est une méthode qui utilise des poudres auxquelles sont additionnées éventuellement des poudres céramiques dans le but de produire une poudre alliée ou composite. Les poudres de départ peuvent être des métaux purs, des alliages mères, des poudres pré-alliées ou même des composés. La granulométrie des poudres de départ n'est pas un paramètre critique.

1.2.2. Techniques d'atomisation :

Les procédés d'atomisation sont fondés sur la pulvérisation d'un jet vertical de métal liquide par un courant violent d'eau ou de gaz sous pression et peuvent être appliqués à la plupart des alliages et des métaux de point de fusion inférieur à 1600°C [18].

Atomisation à l'eau :

Tout métal ou alliage qui ne réagit pas violemment au contact de l'eau peut être atomisé par l'eau, à condition qu'il puisse être fondu et coulé de manière adéquate. Toutefois, on constate dans la pratique que les métaux dont le point de fusion est inférieur à 500 °C donnent des poudres extrêmement irrégulières à cause du gel ultrarapide, qui est souvent défavorable. Ainsi, le zinc est l'un des métaux dont le point de fusion est le plus bas et est produit commercialement de cette façon [17].

Atomisation à l'huile :

L'atomisation à l'huile est similaire à l'atomisation à l'eau. Elle permet de limiter l'oxydation, mais entraîne par contre une pollution au carbone. En pratique son application est limitée à la fabrication de poudres d'acier à teneur relativement élevées en carbone.

Atomisation au gaz :

Dans les procédés d'atomisation par gaz, le jet de métal liquide est fracturé au moyen d'un gaz (air, azote, argon ou hélium) animé d'une grande vitesse. La vitesse du gaz étant peu sensible à la pression au-delà de 0.1 MPa. Ce paramètre ne contrôle pas le procédé comme en atomisation à l'eau. En atomisation par gaz, la taille des particules est contrôlée par le rapport volume de gaz / masse de métal. Les particules de poudre obtenues sont de forme sphérique [14].

Atomisation par centrifugation :

C'est dans le but de contrôler la taille des particules et les difficultés de fabrication des poudres métalliques qu'on a développé l'atomisation par centrifugation. La force centrifuge jette du métal fondu sous forme de pulvérisations fines qui se solidifie en une poudre. à titre d'exemple: l'électrode tournante est utilisé pour les alliages lourds ou les métaux réactifs tels que le zirconium, le titane, le Nickel et les superalliages [15].

Atomisation par ultrasons :

Le principe est qu'un film liquide, qui vibre fortement, forme des ondes et qui à leur tour se détachent pour former des gouttelettes. Cet effet est observable dans les basses fréquences et a été démontré sur les métaux tels que le zinc en utilisant les basses fréquences [17].

1.2.3. Techniques chimiques :

Il s'agit de très nombreux procédés dans lesquels le métal apparaît sous forme pulvérulente après réaction chimique ou transformation de phase.

Electrolyse :

En prenant la contrepartie des conditions nécessaires à l'obtention d'un dépôt électrolytique adhérent et continu, c'est-à-dire en utilisant de fortes densités de courant, une forte concentration acide et une faible concentration d'ions métalliques une circulation rapide et une circulation faible de l'électrolyte, en ajoutant des colloïdes au bain on obtient directement un dépôt spongieux ou pulvérulent qui, après lavage et séchage se broie facilement en poudres fines.

Réduction des oxydes :

Les oxydes métalliques sont en général fragiles et peuvent être facilement réduits en poudres fines par broyage. En réduisant les poudres d'oxyde à une température inférieure au point de fusion du métal correspondant on obtient une poudre métallique dont la finesse dépend en grande partie de la finesse de l'oxyde utilisé, ce qui permet de piloter dans une large mesure la granulométrie de la poudre métallique produite. On utilise comme agent réducteur soit le coke soit l'antracite ou encore des gaz réducteurs comme l'hydrogène ou le monoxyde de carbone.

Réduction en phase vapeur :

Il s'agit de procédés de réduction d'oxydes métalliques amenés sous la forme de vapeur. Ce sont le plus souvent les chlorures métalliques WCl_6 , $MoCl_6$, $NbCl_5$ ou des fluorures. Le réducteur est l'hydrogène et le milieu réacteur est soit la chambre d'un four vers $800^\circ C$ à $1200^\circ C$, soit une flamme (par exemple Cl_2+H_2 ou F_2+H_2) ou même un plasma argon hydrogène [18].

2. Propriétés et caractérisation des poudres métalliques :

2.1. Coulabilité :

La coulabilité d'une poudre n'est pas une propriété inhérente du matériau, mais elle est le résultat de la combinaison de nombreux facteurs, tel que la taille des particules, la forme, l'interaction des particules, le taux de remplissage, la vitesse d'écoulement, la température, l'humidité et la charge électrostatique.

La coulabilité de la poudre a été caractérisée par un certain nombre de procédés classiques, tels que la mesure de l'angle de repos, l'indice de coulabilité de Carr, la facteur d'écoulement de Jenike, et la valeur déterminée à l'aide du débitmètre de Hall [19].

L'appareil de Hall a été largement utilisé comme une méthode standard de caractérisation des poudres dans l'industrie de la métallurgie des poudres. Elle mesure le temps nécessaire pour verser une poudre sous l'effet de la gravité à travers l'orifice d'un entonnoir standard (DIN ISO 4490, **Fig. II.3**) avec la partie supérieure et le fond de la paroi exposée à l'air (à la pression de sorte que ces emplacements soient identiques). De cela, le débit massique moyen peut être déterminé. Cependant, le test offre seulement un moyen de comparaison et d'évaluation parce que, dans la majorité des conditions la poudre ne coule pas à travers un petit orifice [19].

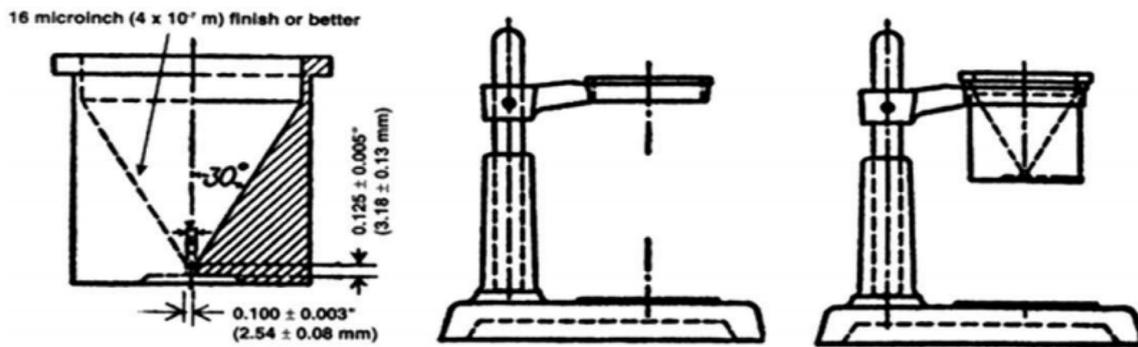


Figure II.3 : Appareil de Hall [19].

2.2. Granulométrie :

La granulométrie et la taille des particules ont un effet significatif sur le comportement des poudres métalliques en cours de traitement; ainsi dans une large mesure, ils agissent sur les propriétés des produits finaux fabriqués à partir de poudre. Par conséquent, la caractérisation de la granulométrie est primordiale [17].

Tamisage : C'est le procédé traditionnel et le plus utilisé pour la mesure de la taille des particules. Les tamis sont utilisés non seulement pour la mesure de la taille des particules, mais également pour la séparation des poudres en fractions différentes selon les tamis. Cette double utilisation de cette technique, en plus du fait que la plupart des poudres soient d'une taille inférieure à 80 mesh (inférieure à environ 180 μm de diamètre, avec de faibles fractions inférieures à 10 μm) a été bien adaptée à certaines applications industrielles [17].

Sédimentation : L'analyse des tailles des particules par sédimentation est la plus utilisée pour les particules de petits diamètres. Les particules déposées dans le fluide (liquide ou gaz) atteignant une vitesse maximale dépendent à la fois de la taille des particules et de la viscosité du fluide. Partant de ce principe, la taille des particules peut être estimée à partir de la vitesse de sédimentation. Cette technique dépend de la forme et la densité des particules et elle est applicable pour des tailles comprises entre 0.01 et 100 μm [15].

Microscopie : La microscopie optique et électronique sont utilisées pour observer et mesurer directement la taille individuelle et la forme des particules. La caractérisation des particules manuelle est un procédé très fastidieux pour obtenir une distribution de taille de particule. Dans les années passées, les particules étaient mesurées à partir de microscopie optique ou SEM). Cependant, on utilise les techniques automatiques de caractérisation et d'analyse d'image qui ont progressé de manière significative avec la technologie informatique.

Diffraction laser : L'une des techniques les plus utilisées pour la mesure de la taille des particules, elle fonctionne selon le principe de la diffraction cohérente de la lumière laser. Les particules, en suspension dans une boue, sont pompées devant un faisceau laser. À partir de l'angle et l'intensité du faisceau diffracté, la distribution de taille de particules est calculée. Lors du premier développement de la technique, ces instruments ont une plage de fonctionnement d'environ 1 à 250 μm . Avec des détecteurs sensibles, ces dispositifs de diffusion de la lumière peuvent efficacement mesurer des particules dans une gamme de 0,01 à plus de 5000 μm .

Méthode de conductivité électrique : Les particules sont mises en suspension dans un fluide électrolytique et sont pompées à travers un orifice dans un tube de verre, à travers lequel une polarisation est appliquée. Comme les particules traversent le fluide, la résistivité de ce dernier change, et qui est enregistré sous forme de variation de potentiel. La variation de potentiel est directement proportionnelle à la surface de section transversale de la particule [17].

Diffraction des rayons X : Cette technique est utilisée pour déterminer la taille des particules très fines. Il est facile de mesurer la taille des cristaux à grand angle de diffraction (indices de plan élevés) et dont la longueur d'onde incidente est élevée. Plus le pic de diffraction est large, plus la taille des particules est petite.

Technique d'interruption de la lumière : Un faisceau de lumière est arrêté par un flux de particules dispersées. Comme une particule passe devant les ouvertures, elle bloque partiellement la lumière qui atteint la cellule photoélectrique. En supposant une forme de particule sphérique, le montant d'un blocage de lumière est assimilée à une zone de section transversale circulaire équivalente [15].

2.3. Forme des particules :

La forme des particules influe sur le remplissage, le coulabilité et la compressibilité des poudres. Elle fournit des informations sur la voie de fabrication des poudres, et aide à expliquer de nombreuses caractéristiques de traitements. Comme il est difficile de quantifier la forme des particules, des descriptifs qualitatifs sont souvent utilisés pour nous rapprocher le concept de la forme. la **figure II.4** donne un aperçu des formes de particules et montre les descriptifs qualitatifs appropriés. La forme des particules varie avec la taille et de la technique d'obtention des poudres. Une analyse de la taille des particules qui suppose une forme constante pourrait marquer une erreur. L'indice de description le plus simple est le rapport d'aspect, défini comme étant le diamètre maximal de particules, divisée par le diamètre minimal des particules [15].

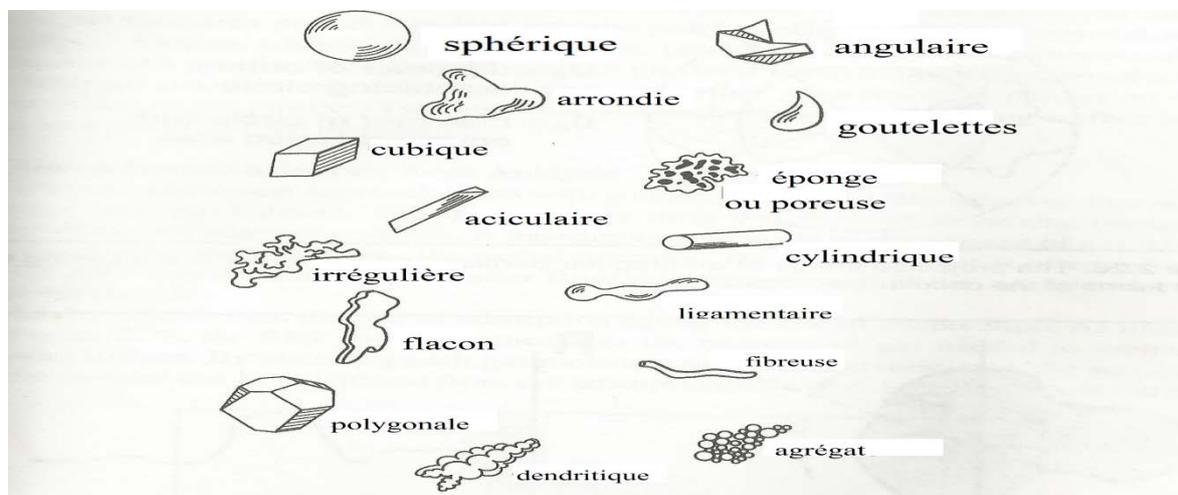


Figure II.4 : Collection de formes des particules possibles [15].

Comme la notion de taille n'a pas de sens physique absolu dès que l'on s'éloigne d'une sphère. La pratique courante pour contourner ce problème consiste à représenter la taille d'une particule par un diamètre équivalent. Le **diamètre équivalent** correspond au diamètre qu'aurait une sphère hypothétique, appelée sphère équivalente, ayant soit une même caractéristique (surface, volume, surface spécifique, etc.), soit un même comportement (à la sédimentation par exemple) que la particule en question.

2.4. Surface spécifique :

La surface spécifique d'une poudre représente la surface totale développée par l'ensemble des particules en tenant compte de toutes les irrégularités de surface existant à l'échelle moléculaire. Elle comprend à la fois la surface externe et la surface interne (porosité ouverte) des particules. En général, la porosité et la surface spécifique sont deux propriétés indissociables des milieux poreux. En effet, l'existence de la porosité conduit inévitablement à une grande surface spécifique et vice versa.

Il convient aussi de préciser ici que la porosité n'est pas le seul facteur déterminant quant à la surface spécifique des matériaux divisés. D'une manière générale, la surface spécifique d'une poudre est d'autant plus grande que la taille des particules est petite, que leur forme est irrégulière, que leur surface est rugueuse et que leur porosité est élevée. Toutefois, seules la porosité et la taille (à condition qu'elle soit submicronique) peuvent affecter significativement la surface spécifique d'une poudre [21].

Méthode d'adsorption de gaz ou de vapeur- méthode BET : c'est une méthode qui consiste à mesurer, à une température donnée et dans un certain domaine de pression relative $\frac{P}{P_0}$ (avec P_0 pression sursaturante et pression d'équilibre du gaz ou de la vapeur). La quantité de gaz ou de la vapeur adsorbée sur la surface d'un matériau de masse ou de volume connus : la courbe obtenue est appelée isotherme d'adsorption [22].

L'équation de BET est généralement valable pour des poudres dont la pression relative $\frac{P}{P_0}$ varie de 0.06 à 0.30. Cette équation peut être écrite sous la forme de l'équation (1) [15].

$$\frac{P}{X(P_0-P)} = B + A \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots (1)$$

avec : A : la pente et B : l'intersection de l'équation linéaire.

Enfin la surface spécifique est calculée par la relation 2.

$$S = \frac{X_m A_0 N_0}{w M} \dots\dots\dots (2)$$

Avec : M : masse molaire de l'adsorbé.

N_0 : nombre d'Avogadro

A_0 : surface moyenne d'une molécule adsorbée.

w : masse d'un échantillon

$$X_m = \frac{1}{A+B}$$

Méthode de perméamétrie : Cette méthode est basée sur la mesure de la résistance au passage d'un gaz à travers un milieu poreux suffisamment consolidé ou à travers un lit de poudre composé de particules non microporeuses.

Parmi les méthodes perméamétriques qui ont été développées, les méthodes de Léa et Nurse et de Blaine sont les plus utilisées [22].

La méthode de perméamétrie est de plus en plus utilisée car son utilisation s'étend jusqu'à des tailles de particules infinitésimales (entre 0.1 et 0.5 μm) [16].

Méthodes d'adsorption en solution : Cette méthode est principalement employée lorsque l'échantillon ne supporte pas le dégazage ou la basse température de l'azote liquide ou lorsqu'il se détériore lorsqu'on le retire de son milieu liquide.

L'échantillon est donc immergé dans une quantité connue de solution contenant l'adsorbat à une concentration donnée. La différence entre les concentrations initiales et finales est représentative de la quantité adsorbée. Préalablement on détermine l'allure de l'isotherme d'adsorption (quantité adsorbée en fonction de la concentration) de manière que la quantité finale adsorbée se situe à recouvrement constant maximal.

Les techniques les plus utilisées pour mesurer les concentrations sont la calorimétrie, l'acidimétrie et l'iodométrie [22].

2.5. Densité réelle :

La densité réelle est déterminée par la technique du pycnomètre et est parfois utilisée pour évaluer la densité théorique inconnue d'une poudre ou le taux de la porosité fermée (interne). Dans cette technique un gaz sous pression (généralement de l'hélium) est utilisé pour mesurer le volume des pores dans une poudre de masse initialement connue. Dans un premier temps une chambre de volume V_s et à une pression P_1 on introduit une quantité de poudre de volume inconnu V_p . Une chambre de calibrage de volume V_c est connectée au volume de l'échantillon. Il est tout d'abord mis sous vide. Après que la soupape de liaison soit ouverte, la pression diminue à P_2 . L'application de la loi des gaz parfaits donne :

$$P_1 (V_s - V_p) = P_2 (V_s - V_p + V_c) \dots\dots\dots(3)$$

Ainsi, étant donné que V_p soit la seule inconnue, le volume de poudre peut être calculée par la relation [14]:

$$V_p = V_s + \frac{V_c}{1 - \frac{P_1}{P_2}} \dots\dots\dots(4)$$

2.6. Densité apparente :

La densité apparente d'une poudre métallique, qui représente la masse d'une unité de volume de poudre libre exprimée en grammes par centimètre cube, est une des propriétés fondamentales de la poudre. Cette caractéristique définit le volume réel occupé par une masse de poudre en vrac, ce qui affecte directement les paramètres de traitement tels que la conception de l'outillage et le compactage, l'ampleur des mouvements de la presse nécessaires pour compacter et densifier la poudre libre [16]. La densité apparente est déterminée par l'utilisation de l'appareil de Hall. la poudre est versée dans un récipient calibré en laiton ayant une capacité de 25cm^3 . Cette poudre passe par l'orifice de l'entonnoir de Hall de telle manière à ce qu'elle descende librement tout en s'assurant de l'absence de toute vibration. Le volume de la poudre est ainsi relevé, la masse rapportée sur ce volume représente la densité apparente (libre) de la poudre [23].

2.7. Densité tassée :

C'est un test pour évaluer la friction inter particules. Dans ce procédé une poudre est vibrée dans un cylindre pendant 1000 à 3000 cycles avec une vitesse de 284 cycles par minute en utilisant un jet d'un excentrique d'une longueur de 3,2 mm. Habituellement, le volume de la

poudre initiale est de 25 ml. Le volume occupé diminue rapidement avec les vibrations avant d'atteindre une valeur du palier maximale. La masse volumique après tassement représente la masse rapportée par le volume final. Il est plus élevé que la densité apparente. La densité tassée et la densité apparente peuvent être exprimées en fonction de la densité théorique [15].

3. Mélange des poudres :

3.1. Définition :

Le mélange de poudres est défini comme étant une totale interpénétration de plusieurs poudres de même composition nominale. La conséquence sur le mélange est que ses constituants à l'intérieur de la cuve deviennent pratiquement identiques, sauf en ce qui concerne certaines caractéristiques physiques mineures. A titre d'exemple, on peut s'intéresser au mélange de plusieurs lots de poudre ayant de légères différences de teneur en humidité ou de couleur. Le pré-mélange est la préparation d'un mélange homogène de deux ou plusieurs poudres, le mélange ainsi obtenu contient des poudres dont les constituants soient différents dans la composition chimique ou physiquement dissemblables. Plusieurs propriétés des poudres et des pièces frittées telles que la coulabilité, la densité apparente, la force d'éjection, le comportement à la lubrification, la variation dimensionnelle et la résistance mécanique, sont influencées par les moindres variations dans la distribution de la taille des particules et aux fluctuations dans les concentrations des composants dans un mélange de poudres. L'usage répandu de mélanges de poudres plutôt que des poudres pré-alliées est attribué à deux facteurs économiques et techniques : le mélange des poudres coûte souvent moins cher, produit de meilleures propriétés pour le compactage et permet parfois de diminuer le temps de frittage. [17].

3.2. Types des mélangeurs :

3.2.1. Mélangeurs convectifs :

Ces appareils sont constitués d'une cuve de mélange fixe dans laquelle un organe d'agitation se trouve en rotation à des vitesses considérées comme moyennes (entre 50 et 150 t.min⁻¹). La dénomination de ces mélangeurs provient du mécanisme principal qu'ils engendrent. En effet, le mouvement de l'agitateur permet le déplacement « forcé » de blocs de particules d'un endroit à l'autre du mélangeur. La forme du mobile est extrêmement variée et peut conduire à des mécanismes de mélange sensiblement différents, mais rarement étudiés de manière quantitative.

Mélangeurs à pales montées sur arbre ou cadre :

La chambre de mélange est une auge horizontale cylindrique ou hémicylindrique et l'agitateur est constitué d'éléments fixés sur un arbre moteur. Ceux-ci peuvent être des socs, un ou plusieurs rubans (**figure II.5**) ou toute autre exécution assurant à la fois un mouvement de poussée axiale du produit et une dispersion radiale essentielle au mélange. Cet effet peut être accentué par la présence d'un deuxième mobile d'agitation (**figure II.6**) ou encore par un mobile plus complexe combinant un ruban avec des pales montées sur un cadre (**figure II.7**). Ces mélangeurs peuvent être utilisés aussi bien en discontinu qu'en continu, sur une large

plage de débit pour un même appareil (de 50 kg. h^{-1} à 2 t. h^{-1}) et avec des temps de séjour moyens de l'ordre de la minute.

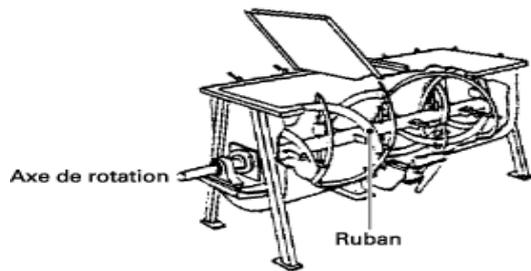


Figure II.5 : Mélangeur convectif à ruban [24].

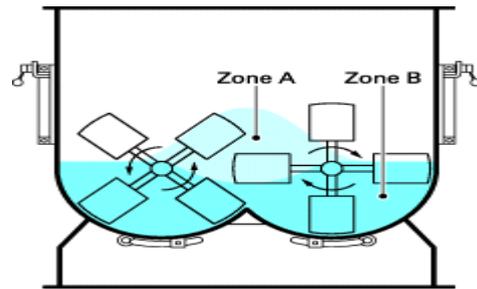


Figure II.6 : Mélangeur convectif à double pale [24].

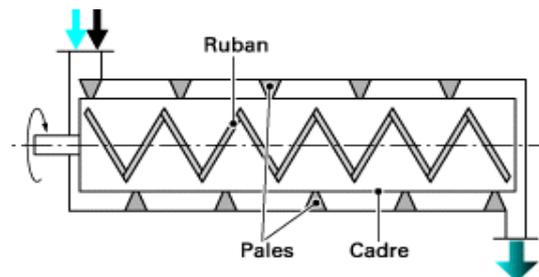
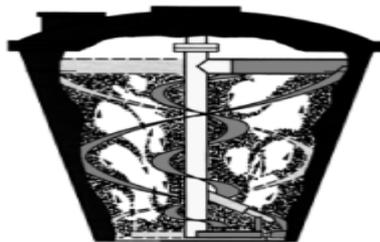


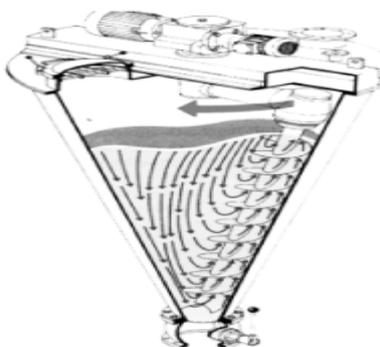
Figure II.7 : Mélangeur convectif à pale et ruban [24].

Mélangeurs à vis :

Dans ces appareils, une vis sans fin plonge depuis la partie supérieure dans la cuve de mélange qui est presque toujours verticale et dont la forme peut être cylindrique ou conique. Le mouvement des particules s'effectue du bas vers le haut, mais est plus ou moins complexe selon que la vis est verticale (**figure II.8 a**) ou orbitale (**figure II.8 b**). Dans ce dernier cas, ce n'est pas seulement le mouvement de la vis sur elle-même (avec des vitesses de l'ordre de $100 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$) qui crée le mélange, c'est aussi sa rotation sur les bords de la cuve. Il faut également ajouter qu'il existe des mélangeurs à double vis orbitales.



a vis verticale



b vis orbitale

Figure II.8 : Effets de mélange induits dans les mélangeurs à vis [24].

Mélangeurs à haut cisaillement :

La position du mobile d'agitation au fond de la cuve de mélange autorise l'utilisation de vitesses de rotation plus élevées que précédemment (jusqu'à $1\,000\text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$). Cet agitateur permet une intensification du mélange, et parfois même un broyage des particules par impact sur les parois (**figure II.9**). Dans tous les cas, un effet de raclage à la paroi est assuré par le maintien d'une faible distance entre le mobile et celle-ci. Ainsi l'agitateur des mélangeurs à haut cisaillement est-il d'un diamètre proche de celui du mélangeur lui-même. Les volumes courants vont de quelques litres à plusieurs mètres cubes, et les taux de remplissage volumiques varient entre 30 et 70 %.

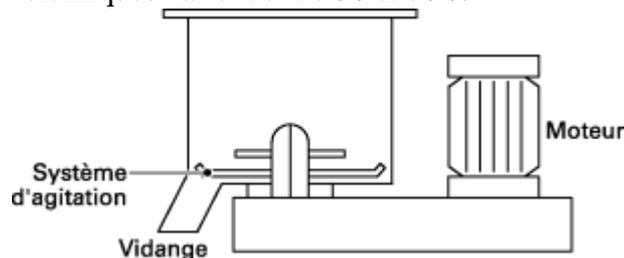


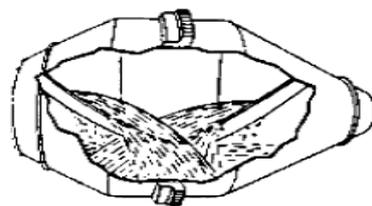
Figure II.9 : Mélangeur à haut cisaillement [24].

3.2.2. Mélangeurs à tambour :

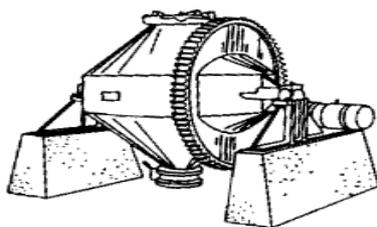
Ces appareils, très simples dans leur conception, sont constitués d'une cuve qui est mise en rotation par un système d'entraînement plus ou moins complexe. Selon l'inclinaison de la cuve, sa forme, sa position par rapport à l'axe de rotation et la vitesse de rotation employée, les particules subissent des mouvements d'avalanches plus ou moins marqués, assortis de chutes en pluie (cascade, cataracte). Compte tenu de cette combinaison, les effets de mélange associés peuvent être très divers, et parfois conduire très rapidement à une ségrégation. On peut toutefois dire que ce sont les mécanismes de diffusion et de cisaillement qui président au mouvement. La forme de la cuve est sans nul doute le premier critère de distinction entre ces mélangeurs. Parmi les appareils les plus couramment utilisés, on peut distinguer les suivants.

Mélangeur à double cône :

Il s'agit de deux cônes reliés entre eux par une zone cylindrique, l'ensemble étant mis en rotation par rapport à l'axe des cônes (figure), ou plus généralement par rapport à un axe perpendiculaire (figure). La présence de chicanes permet d'améliorer nettement le mélange axial.



a) configuration horizontale



b) configuration verticale

Figure II.10 : Mélangeurs à double cône dans une configuration horizontale ou verticale [23].

Mélangeur à double cuve en V :

Pour cet appareil, la cuve de mélange est formée de deux cylindres assemblés sous un angle généralement droit. L'axe de rotation peut être tout aussi bien dans le plan des cuves (figure II.11) que perpendiculaire à celui-ci. Les mouvements des particules sont radicalement différents selon le cas dans lequel on se trouve. En effet, dans le premier cas, les solides passent du haut en bas de la chambre en se mélangeant dans le plan de confluence des deux cuves, alors que, dans le second, elles passent alternativement d'une cuve à l'autre pour s'y mélanger.

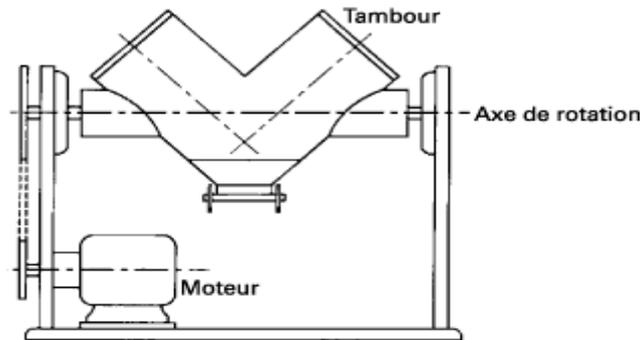


Figure II.11 : Mélangeur à double cuve en V (axe de rotation dans le plan des cuves) [24].

Mélange en conteneur :

Pour limiter la manipulation du mélange, une fois que celui-ci a été formé, ce qui est source de ségrégation, la cuve en question peut être directement le conteneur qui servira au stockage ultérieur du mélange. Ces appareils, appelés également **mélangeurs par retournement**, sont très utilisés dans les industries pharmaceutiques et de chimie de spécialités. Un exemple typique est le **mélangeur à cerceaux**, pour lequel une cuve cylindrique est placée, avec un angle de 45° , dans un système de cerceaux entraînés par un moteur.

3.2.3. Mélangeurs statiques :

Dans les technologies de mélange préalablement commentées, l'énergie servant au mélange était produite soit par un agitateur, soit par la rotation d'une cuve. Les mélangeurs statiques ne rentrent pas dans ces deux catégories du fait que l'on se sert de l'écoulement des solides à travers un dispositif fixe pour effectuer le mélange des flux. Cet écoulement peut être gravitaire ou bien dû à la circulation d'un gaz.

Mélangeurs à lit fluidisé :

Il s'agit de cuves généralement cylindro-coniques dans lesquelles un lit de solides divisés à mélanger est traversé par un gaz dans des conditions de fluidisation du lit. Un filtre situé dans la partie haute de l'appareil permet d'arrêter les fines et de recycler le gaz (**figure II.12**). Ces mélangeurs fonctionnent presque toujours par intermittence, le débit de gaz étant interrompu périodiquement pendant environ 10 s afin de permettre le dépôt des particules. Durant les périodes d'aération (de durées similaires), le passage des bulles de gaz assure un transport axial et un mélange radial, si bien que les temps de mélange associés sont réputés faibles (2 min).

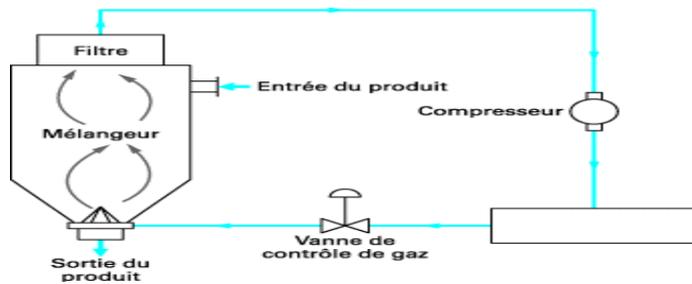


Figure II.12 : Installation de mélange en lit fluidisé [24].

Mélangeurs en silo :

Ici on se sert fondamentalement de l'effet de mélange axial provoqué par la vidange d'une cuve de grande capacité (silo de plusieurs dizaines de mètres cubes), généralement avec une recirculation du produit en son sommet (ou bien dans un autre silo). Pour provoquer un mélange radial supplémentaire des mini silos (**figure II.13 a**), des chicanes (**figure II.13 b**) ou bien des collecteurs (**figure II.13 c**) sont insérés directement dans la cuve. Un état asymptotique de mélange est atteint au bout de 4 à 6 transferts.

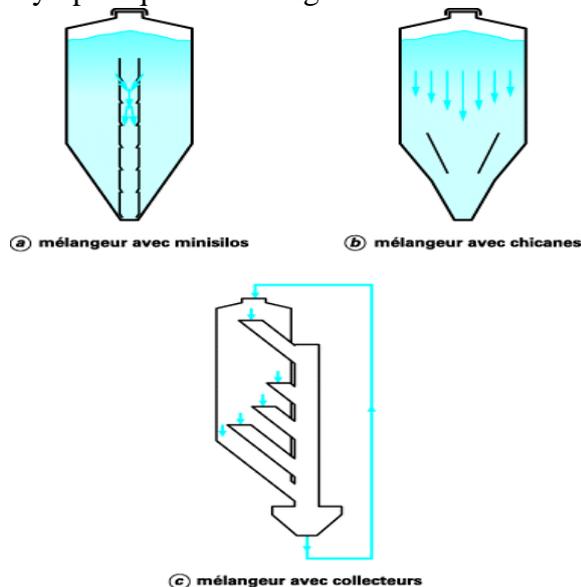
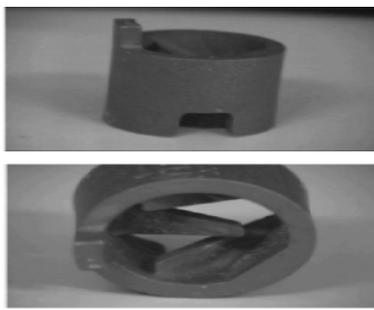


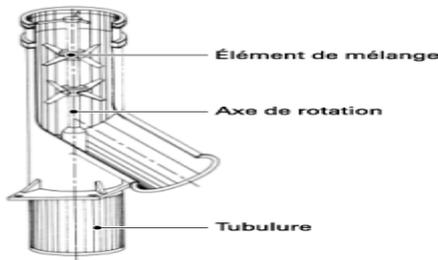
Figure II.13 : Différentes configurations de mélangeurs en silo selon la nature des inserts [24].

Mélangeurs en ligne :

Ils sont constitués par des éléments de faibles dimensions qui, du fait de leur géométrie particulière, provoquent une dispersion radiale des particules au sein d'un écoulement gravitaire ou pneumatique, comme dans une conduite par exemple. Ces éléments peuvent être fixes (**figure II.14 a**) ou bien mobiles (**figure II.14 b**), créant alors un impact sur les parois de la conduite. En jouant sur les débits d'alimentation, il est possible de se placer dans des régimes favorisant également une dispersion axiale [24].



Ⓐ éléments de mélange fixes



Ⓑ impacteurs mobiles

Figure II.14 : Éléments de mélange d'un mélangeur en ligne Sulzer® et disposition d'impacteurs mobiles dans une tubulure [24].

3.3. Différents mécanismes de mélange :

Le mélange des poudres est un moyen de mettre en mouvement les différentes particules à l'intérieur du mélangeur. L'alimentation externe d'énergie nécessaire est fournie soit par le mouvement d'une enceinte, par un passage de pale dans la masse, soit par gravité ou par une combinaison de certains de ces trois mécanismes. En fonction de leurs propriétés chimiques et mécaniques, les poudres peuvent répondre très différemment à ces sollicitations. Ils peuvent se mélanger, ce qui est généralement recherché, ou à l'inverse ont tendance à se regrouper. De nombreux mécanismes de mélange et de séparation ont été décrits. Toutefois, il est généralement admis qu'il existe trois principaux mécanismes de mélange :

Le mélange par convection :

La **Figure II.15a** correspond au mouvement d'amas de particules, généralement sous l'action d'une pale. L'homogénéité spatiale est améliorée et rapidement la surface de contact entre les composants augmente.

Mélange par diffusion :

La **Figure II.15 b**, qui concerne plutôt le réarrangement d'une ou d'un petit nombre de particules. Il peut survenir à la frontière des zones distincts quand un la pale se déplace dans la masse ou de particules à particules ou de particules à l'impact de la paroi. Il est un processus lent qui favorise le mélange à l'échelle de longueur des particules.

Mélange par cisaillement :

La **Figure II.15c** correspond à un mécanisme intermédiaire qui se produit quand il existe un fort gradient de vitesse entre deux amas de particules. Une surface de cisaillement apparaît et conduit à la réorganisation des particules. Le mécanisme de cisaillement est souvent difficile à dissocier de la convection à l'intérieur d'un mélangeur [25].

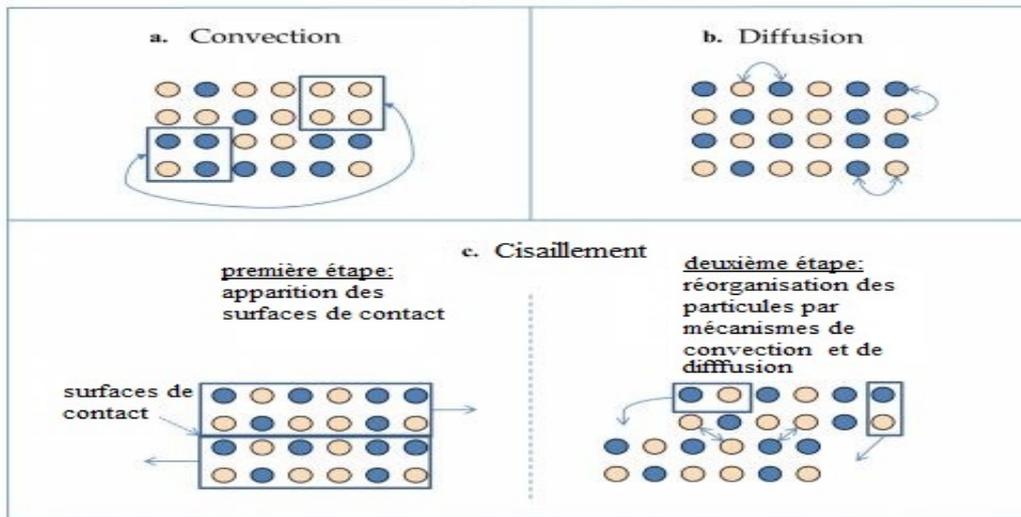


Figure II.15 : Mécanismes de mélange [25].

3.4. Effets des différents paramètres de mélange :

3.4.1. Effet du temps de mélange :

Pour les mélangeurs discontinus, la dynamique de mélange peut se résumer à l'évolution cinétique de l'homogénéité en suivant la variation d'un critère de mélange global (variance, écart-type...) avec le temps de fonctionnement du mélangeur. Ces études, souvent effectuées à l'échelle du laboratoire, doivent permettre d'identifier le temps de mélange t_m à utiliser industriellement, en fonction des objectifs donnés : il est ainsi habituel de fixer un seuil de tolérance du coefficient de variation proche de 7 %. La courbe cinétique la plus classique (figure II.16) possède une allure d'exponentielle décroissante dans sa première portion, accompagnée d'un ralentissement un peu plus marqué dans une zone suivante, puis d'une asymptote dont la courbe se rapproche en présentant parfois des oscillations.

Ces variations généralement constatées peuvent être mises en parallèle avec les mécanismes de mélange précédemment définis. En effet, les mouvements convectifs, qui autorisent des réarrangements pratiquement à l'échelle du mélangeur, ont pour effet immédiat des réductions de variance particulièrement importantes, entraînant l'allure observée pour la première partie de la courbe. Puis, lorsque ces mouvements macroscopiques deviennent moins efficaces, le mécanisme de cisaillement, dont les effets sont moins rapides, devient prépondérant et explique la deuxième partie de la courbe. Enfin, la partie asymptotique correspond au mécanisme diffusionnel, bien plus lent que les précédents, et qui se trouve en compétition avec celui de ségrégation par percolation, ce qui explique les oscillations de faible amplitude [24].

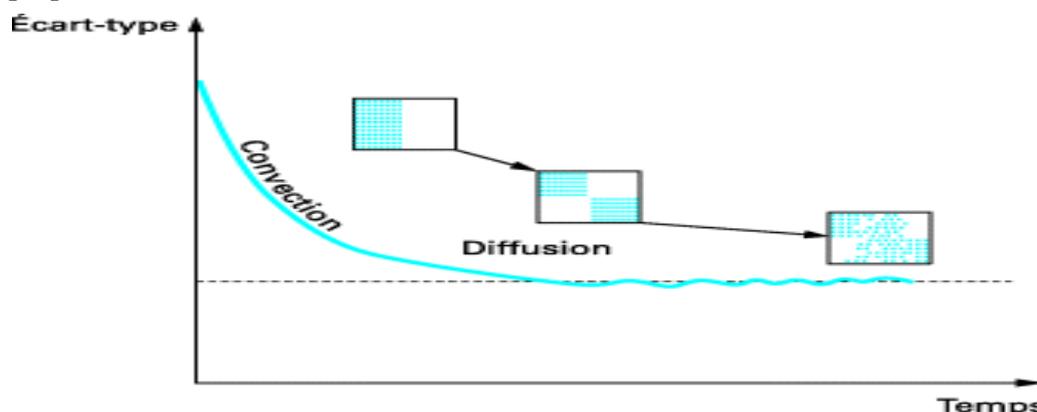


Figure II.16 : Allure générale d'une courbe représentant une cinétique de mélange [23].

3.4.2. Effet de la vitesse de rotation du mélangeur :

L'importance et l'intensité de la ségrégation ont été évaluées au cours du temps de mélange. Les **figures II.17** et **II.18** montrent des courbes typiques de cinétique de mélange pour lesquels l'intensité de ségrégation (coefficient de variation) est tracée en fonction de nombre de tours du mélangeur. Les courbes ont été découpées en deux parties, l'une pour des temps de mélange plus ou moins courts (moins de 16 tours) et l'autre pour des temps de mélange plus longs.

Aux premières étapes de mélange, la variation relative du coefficient de variation (CV) peut aller jusqu'à 30%. Pour des temps de mélange plus longs, la variation du coefficient CV est moins importante (en dessous de 7%). La manière dont le mélangeur est rempli conduit à une certaine pile de particules. Pour réduire les temps de mélange, le modèle obtenu présente des variations importantes en raison du réarrangement du lit de poudre liée à l'état initial du tassement. Un grand nombre de tours conduit à l'aération de la poudre et le réarrangement du produit est alors plus reproductible. Ainsi, la manière dont la cuve est remplie a un faible impact sur le modèle obtenu pour des mélanges de longues durées. Dans la pratique, ces variations n'ont aucun impact sur la comparaison de la valeur moyenne CV en ce qui concerne des intervalles qui ne se chevauchent pas les uns avec les autres au bout de trois, quatre ou six tours à différentes vitesses de rotation (22-96 rpm). Pour plus de lisibilité, seule la moyenne des mesures a été représentée sur les graphes [25].

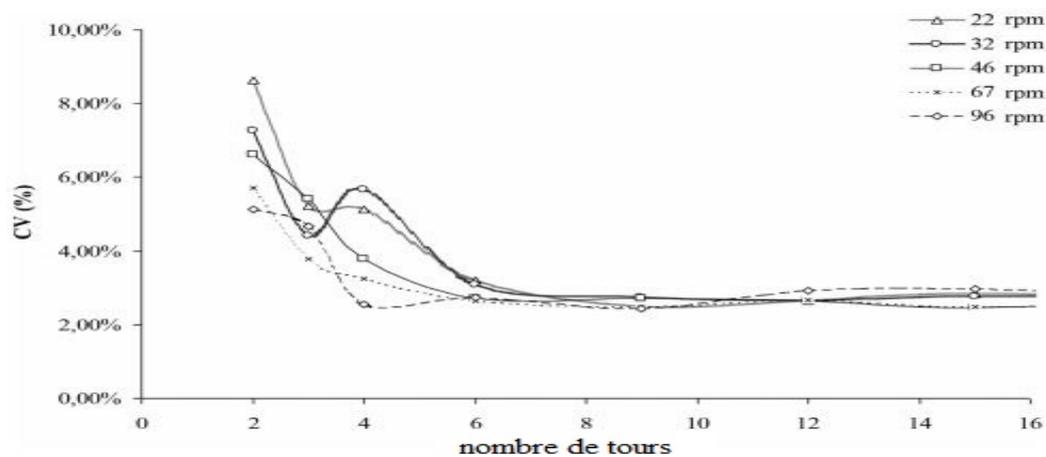


Figure II.17 : cinétiques de mélange obtenues dans le Turbula® T 2F dans les premiers stades de mélange à différentes vitesses de rotation [25].

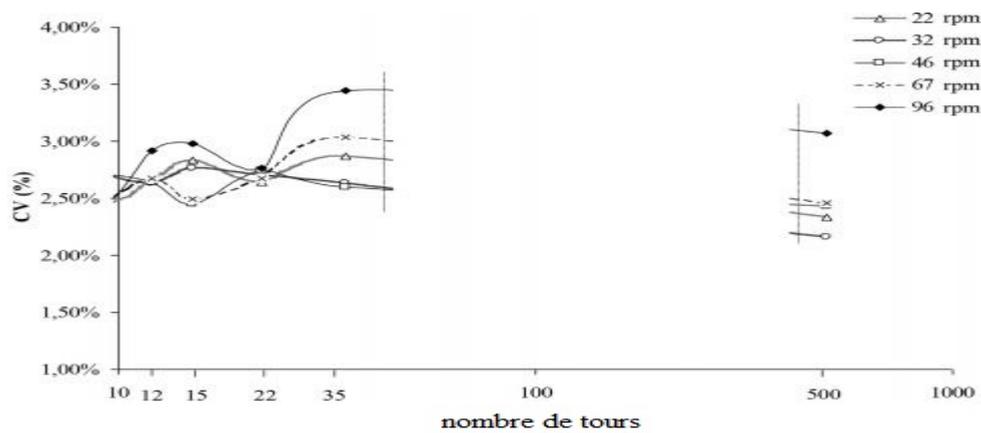


Figure II.18 : Cinétiques de mélange obtenues pour de longues durées de mélange dans le Turbula® T 2F [25].

3.5. Problèmes des mélanges :

3.5.1. Action de ségrégation :

Le processus d'homogénéisation est en général accompagné d'un processus de ségrégation (ou démixage). Cette ségrégation est principalement due à un mécanisme de percolation (passage de haut en bas des particules fines à travers un lit de particules plus grosses) associé aux mouvements de convection et de cisaillement. Elle est amplifiée également par les différences de vitesse de chute libre entre les composants. Il y a donc, tout au long de l'opération de mélange, une concurrence entre les processus d'homogénéisation et de ségrégation, et la qualité de mélange obtenue dans un appareil correspond en fait à un équilibre dynamique entre les deux processus. Cet équilibre est illustré par les évolutions de la variance au cours du temps, souvent observées expérimentalement dans plusieurs types de mélangeurs (**Figure II.19**) : la variance passe par un minimum avant de croître à nouveau, révélant une réduction de l'homogénéité, suivi d'une nouvelle amélioration, etc. Ce comportement indique une tendance du système à la ségrégation ; quelle que soit la qualité de mélange obtenue dans l'appareil, cette ségrégation se développe pendant les manipulations du produit en aval (vidange, transfert, etc) ; si les conséquences en sont intolérables, il est nécessaire de modifier la granulométrie des composants (facteur principal de démixage) ou de fixer le mélange par introduction d'un liquide qui colle les particules ou par granulation [26].

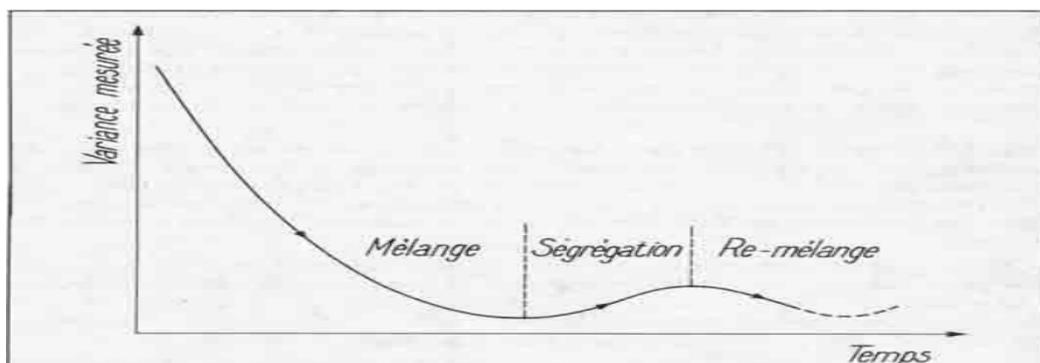


Figure II.19 : Evolution de la variance au cours d'une homogénéisation d'un milieu sensible à la ségrégation [26].

3.4.2. Tendance à l'agglomération :

Dans le cas où l'un des produits à mélanger est une poudre fine ayant tendance à motter, le choix de type de mélangeur dépend de la précision du mélange souhaité. S'il s'agit de bien répartir dans la masse les agglomérats de particules fines, un mélangeur à cuve tournante suffit ; par contre s'il est nécessaire de disperser les particules individuelles de la poudre fine dans la masse, il faut casser les agglomérats avant l'homogénéisation, et l'opération ne peut s'effectuer qu'au moyen d'une action mécanique énergique qu'un mélangeur à cuve ne peut [26].

4. Compactage des poudres :

4.1. Définition :

Les poudres métalliques sont comprimées sous haute pression par diverses méthodes lorsque l'application de la pression englobe toute la poudre et réduit la porosité. Contrairement aux méthodes de mise en forme, les techniques de compactage provoquent des déformations de particules. Plusieurs modes de compactage sont utilisés, mais la méthode la plus répandue pour la métallurgie des poudres est la production de pièces par compactage uni axial à matrice rigide. Cette méthode est rentable avec un outillage relativement simple [17].

4.2. Mécanismes de compactage :

Lors de la compression, une poudre se densifie sous l'action de deux phénomènes, le réarrangement des grains qui se traduit par des déplacements solides accompagnés d'éventuelles fracturations ou fragmentation et leurs déformations plastiques. Ce deuxième mécanisme n'est pas toujours présent suivant le procédé et la dureté des grains de poudres considérées.

Réarrangement : Il intervient principalement dans les premiers instants de la compression, sous faible contrainte axiale (inférieure à quelques dizaines de MPa). Cette phase de densification présente pour toutes les poudres est plus ou moins importante suivant la morphologie des grains (sphérique, spongieux, granuleux, qui peuvent être granulés ou non), suivant la distribution granulométrique et la nature et la quantité du lubrifiant utilisé.

Déformation des grains : Lorsque les contraintes appliquées deviennent suffisamment importantes, les grains dont les déplacements solides sont progressivement bloqués subissent des déformations élastiques et plastiques. Notons que les contraintes exercées dans les grains sont plus complexes que la contrainte macroscopique appliquées au comprimé. Les contraintes élastiques contribuent peu à la densification [13].

le début de chargement dans la matrice, alors que cette dernière repose sur ses appuis, provoque un chargement mono-latéral par le haut. Les premiers mécanismes s'exercent cependant, mais de manière dissymétrique.

Le début de montée en contrainte sur la poudre se traduit par un réarrangement des grains qui glissent les uns sur les autres.

La pression exercée par le poinçon supérieur P_a se transmet vers le bas selon une loi qui fait intervenir :

- le coefficient de transmission de pression α ;
- le coefficient de frottement $\text{tg}\phi$; et
- un rapport morphologique h/ϕ .

Le coefficient de transmission de pression génère également des pressions radiales P_r qui s'opposent au déplacement des grains *via* le coefficient de frottement. La densification de la poudre suit une loi représentée de diverses manières. La loi de Heckel, par exemple (**figure II.20**), semble le mieux décrire la réalité si l'on exclut, aux basses pressions, la phase de réarrangement [27].

$$\text{Log} \left(\frac{1}{1-P} \right) = K P + \text{cte} \quad \text{équation de Henkel} \dots\dots\dots (5)$$

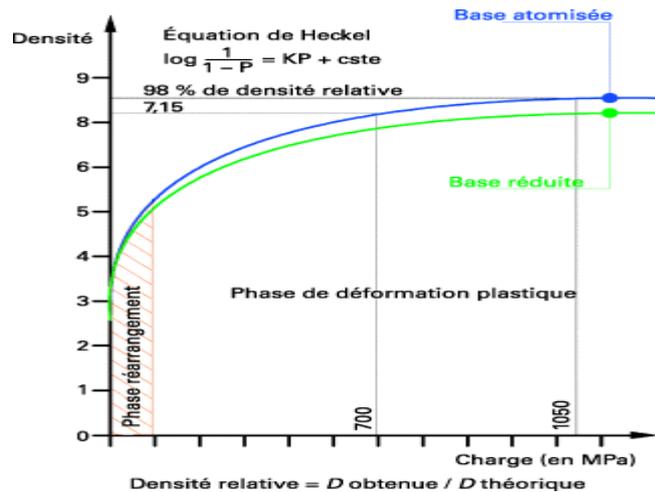


Figure II.20 : Courbes de densification suivant la loi de Heckel [27].

4.3. Différentes types de mise en forme par compactage :

4.3.1. Compression hydrostatique :

Pendant la compression hydrostatique la poudre est enfermée dans un moule de latex (polyuréthane), plongé puis comprimé dans un liquide (eau ou huile) sous une pression pouvant atteindre jusqu'à 400MPa en quelques secondes (environ 100MPa pour des poudres d'aluminium, 200MPa pour des poudres de plomb, de cuivre ou de carbures de tungstène, 350MPa pour des poudres de fer ou d'acier inoxydable). Les contraintes appliquées, identiques dans toutes les directions (contrainte isotrope ou hydrostatique), assurent aux pièces des densités plus homogènes que dans le cas de la compression en matrice.

4.3.2. Compression par laminage :

Ce procédé, qui peut être continu, est analogue au laminage : une poudre est comprimée entre deux rouleaux en rotation pour former une plaque relativement fine. L'une des difficultés de ce procédé lorsqu'il est continu est d'accorder la vitesse de production entre la phase de compression et celle de frittage.

4.3.3. Compression rotative :

La poudre est comprimée et mise en forme dans une matrice, mais contrairement au procédé classique où toute la surface du poinçon exerce une pression, l'effort est seulement transmis

sur une partie de la surface d'un outil animé d'un mouvement de rotation désaxé. Ce procédé s'adresse à des pièces dont la géométrie est caractérisée par un rapport du diamètre sur la hauteur élevé. Il est possible d'atteindre des densités relatives élevées, 98% sous des efforts de 10 ou 20% de ceux nécessaires en compression classique.

Compression dynamique :

Ces procédés consiste à comprimer des poudres en appliquant une pression très importante (100GPa) pendant un temps très court (microsecondes). Les températures moyennes atteintes sont nettement plus faibles que les températures de frittage :

Compression par choc hydraulique :

Une charge explosive ou une décharge électrique est utilisée pour transmettre par l'intermédiaire d'un liquide, une onde de choc à une poudre contenue dans une membrane. Cette technique peu couteuse et simple (pas de joint d'étanchéité étant donné le faible temps de maintien en pression) permet de produire des comprimés ayant de bonnes propriétés. Cependant à cause des difficultés à contrôler le procédé (volume de poudre, type et masse d'explosif, nature et volume du liquide transmetteur), il est aussi peu répandu.

Compression explosive :

Une explosion provoquant une onde de choc (vitesse de propagation de 600 m/s) comprime la poudre sous de très hautes pressions (jusqu'à 100GPa) par l'intermédiaire d'un conteneur cylindrique déformable en acier. Ne provoquant que de très faibles élévations de températures cette technique peu reproductible permet de comprimer jusqu'à de densités relatives proches de l'unité en quelques millisecondes.

Compression par impact de projectile :

Un projectile guidé par un carneau et propulsé par la détonation d'un explosif (soit la détente d'un gaz, soit par champ magnétique) vient percuter la poudre pour la comprimer. Des vitesses d'impact de plus de 2000 m/s sont réalisables par des canons à gaz et plus encore par des canons magnétiques [14].

4.4. Caractérisation des produits comprimés :

4.4.1. Caractérisation de la densité verte :

Technique d'immersion dans l'eau :

La densité est calculée à partir de la mesure de trois pesées : une pesée dans l'air après étuvage (A), une pesée dans l'air après imprégnation (B) à l'aide d'un scellant tels que le xylène ou le toluène et une pesée dans l'eau (C). L'imprégnation a pour but d'empêcher la pénétration de l'eau dans la pastille à travers la porosité, pendant la pesée dans l'eau et la densité est donnée par la formule :

$$D = \frac{A}{B-C} \frac{\rho_e}{\rho_{th}} \dots\dots\dots(6)$$

avec :

ρ_e : densité de l'eau (dépend de la variation de la température).

D_{th} : densité théorique du matériau de la pastille [28].

Méthode de porosimétrie à mercure :

Tout liquide non mouillant peut pénétrer dans les pores d'un corps poreux sous l'effet d'une pression p sur ce liquide; la pression est d'autant plus forte que le rayon de pore r est petit, obéissant à l'équation de Washburn et Jurin :

$$p r = - 2 \gamma \cos \Theta \dots\dots\dots (7)$$

avec : γ : tension superficielle du liquide

Θ : angle de mouillage du liquide avec le matériau

Cette relation permet de calculer r . L'exactitude du résultat dépend de la bonne connaissance de la tension superficielle, de l'angle de mouillage et de la valeur de la pression.

Thermoporométrie :

La thermoporométrie est une méthode de caractérisation texturale qui repose sur l'analyse calorimétrique de solidification et de la liquéfaction d'un corps retenu au sein du matériau à étudier. Si l'on refroidit un corps poreux rempli d'un liquide, ce liquide dans les pores subit un retard ΔT_C (K) à la congélation par rapport à la température de congélation T_0 (K) inversement proportionnel à la valeur de rayon de pore r selon l'équation de Kubelca :

$$\frac{-\Delta T_C}{T_0} = \frac{2 \gamma V}{r \Delta H_f} \dots\dots\dots (8)$$

avec :

ΔH_f : enthalpie molaire de fusion

V : volume molaire du liquide

γ : tension superficielle du liquide par rapport à sa vapeur

Les relations reliant le rayon du pore r_p en nanomètre au retard à la congélation ΔT_C en degré celsius sont alors :

$$r_p = \frac{-64.67}{\Delta T} + 0.57 \dots\dots\dots (9)$$

Méthode par adsorption et condensation capillaire de gaz ou vapeur :

Un pore de rayon r_k rempli de condensat est en équilibre avec sa pression de vapeur p lorsqu'il satisfait à la relation de Kelvin :

$$r_k = \frac{-2 \gamma \cos \Theta}{R T \ln \frac{p}{p_0}} \dots\dots\dots (10)$$

avec :

p_0 : pression de vapeur sursaturant à la température T T : température du système
 V : volume molaire du condensat γ : volume molaire du condensat
 Θ : angle de mouillage R: constante molaire des gaz

Lorsque la pression diminue, le pore se vide lentement de son condensat par évaporation. Si au-dessus d'un corps poreux, on augmente progressivement la pression la pression relative d'une vapeur jusqu'à de vapeur sursaturante, il y a d'abord adsorption sur la surface poreuse puis condensation capillaire. Si l'on enregistre les quantités adsorbés et condensés en fonction de la pression relative à la température constante, on obtient l'isotherme d'adsorption. ; il est le même pour l'isotherme de désorption [29].

4.4.2. Caractérisation de la résistance à vert :

La résistance à vert des pastilles compactées résulte des enclenchements des surfaces irrégulières des particules qui sont favorisés durant la déformation lors de l'application de la pression du compactage. Il existe plusieurs méthodes pour la détermination de la résistance à vert à partir des quelles deux tests sont tout à fait commun. Le "test Rattler" consiste à un culbutage des compacts standard en feu de (1\2'' de diamètre et 1 \ 4'' d'épaisseur) avec une vitesse de 87 tours \ minute pendant 1000 tours dans un tonneau cylindrique. La perte de poids de l'échantillon exprimée en % du poids initial est une mesure inverse de la résistance en vert :

$$S = \frac{w_0 - w_f}{w_0} \times 100 \dots \dots \dots (11)$$

avec :

S : la résistance à vert des dans le pourcentage total du poids perdu w_0 : le poids initial de l'échantillon
 w_f : le poids final de l'échantillon

La densité à vert peut également être déterminée par l'essai dit "transverse bend test". L'échantillon rectangulaire est tenu entre deux supports. La charge appliquée augmente uniformément et s'applique sur la surface fixe du comprimé jusqu'à rupture. La résistance à vert est calculée depuis la relation suivante :

$$S = \frac{3 w L}{3 B T^2} \times 100 \dots \dots \dots (12)$$

avec :

S : la résistance à vert des dans le pourcentage total du poids perdu (Ib / in^2)
 W : La charge (Ibs) L : La distance entre les tiges de support.
 B, T : La largeur et l'épaisseur du comprimé (in) [30].

4.5. Compactage des poudres d'acier inoxydable :

Les poudres d'acier inoxydable destinées aux procédés de la métallurgie des poudres doivent présenter une forme suffisamment irrégulière, afin d'avoir une bonne résistance à vert; en même temps, ils doivent se déformer facilement et se densifier sous des pressions compatibles avec les presses commerciales de compactage et l'outillage. Les poudres doivent

également présenter de bonnes propriétés de coulabilité afin de remplir la cavité de la matrice dans un temps raisonnable. En comparaison avec le fer et aux poudres d'acier faiblement alliés, les poudres d'acier inoxydable présentent en général de faibles résistance à vert, qui conduisent souvent à des vitesses de compactage relativement lentes afin d'éviter l'endommager des comprimés verts. Néanmoins, il est possible de fabriquer des poudres d'acier inoxydable ayant une résistance à vert dans le voisinage de 15,2 MPa (2200 psi), et une pression de compactage de 552 MPa (40 tsi), tout en présentant de très bonne compressibilité et coulabilité. En comparaison avec les poudres de fer et d'acier faiblement alliés, les poudres d'acier inoxydable présentent une compressibilité inférieure, ce qui nécessite des pressions de compactage beaucoup plus élevées pour atteindre la même densité verte. Les poudres d'acier inoxydable sont relativement plus abrasives à l'outillage. Pour ces raisons, les outils à carbure sont le plus souvent préférables à l'utilisation.

Le choix de la densité verte optimale pour une application donnée dépend d'un certain nombre de facteurs. Ceux-ci comprennent la densité frittée désirée et les propriétés, le changement dimensionnel prévu, les capacités de la presse et de l'outillage, et les besoins, le cas échéant, mis par des procédés ultérieurs. Aussi, il ne faut pas faire augmenter la densité verte si élevé qu'elle freine la lubrification pendant le traitement ultérieur. Pour les alliages sujettes à la corrosion par crevasse dans les environnements salins neutres, les densités frittées de l'ordre de 6,70 à 7,10 g / cm³ doit être évitée). Dans les applications qui exigent de bonnes propriétés mécaniques, y compris de bonnes propriétés dynamiques et / ou à faible porosité interconnectée, les densités frittées dans l'intervalle 7,20 à 7,35 g / cm³ se sont révélées être optimales. Les poudres d'acier inoxydable austénitique présentent une meilleure compressibilité par rapport aux poudres d'acier inoxydable ferritique, en raison de leur ductilité supérieure. Les pressions de compactage utilisées pour les poudres d'acier inoxydable vont de 552 à 760 MPa [31].

5. Le frittage des poudres :

5.1. Définition :

Le frittage peut être décrit comme le passage d'un compact pulvérulent à un matériau cohérent sous l'action de la chaleur. Au cours de cette transformation, la forme de la pièce est conservée, son volume en général diminue (phénomène de retrait). La consolidation du compact s'effectue par la formation de liaisons entre les grains ; s'il y a fusion au cours du frittage, celle-ci ne peut être que très localisée afin de conserver une cohérence à l'ensemble de la pièce. Pour les matériaux réfractaires, ou ceux qui se décomposent avant de fondre, le frittage est un moyen incontournable pour produire des pièces à des températures inférieures aux températures de fusion ou de décomposition ; en contrepartie, dès que l'on chauffe une poudre à des températures élevées, le frittage qui se produit a tendance à souder les grains, diminuer la surface réactive avec l'extérieur et souvent s'opposer à la réactivité de la poudre (baisse d'activité d'un catalyseur, par exemple) [32].

5.2. Forces motrices du frittage :

Energie de surface : Considérons une poudre métallique, il lui correspond un excès d'énergie superficielle par rapport au monocristal parfait de même masse. Cette réserve mesure la force

motrice du frittage. Cet excès est très faible comparant à l'excès mis en jeu au cours des réactions chimiques qui sont de l'ordre de plusieurs milliers de joules.

Energie due au gradient de contrainte : Supposons que deux sphères métalliques sont reliées par un pont, il existe entre les différentes parties de cet ensemble, des gradients de potentiel chimique correspondant à des gradients de contraintes dus aux effets de courbure. Ces gradients agissent comme étant des moteurs pour le frittage :

-dans la phase gazeuse, la pression au dessous de la surface convexe des grains est supérieure à celle qui existe à l'aplomb du pont de raccordement.

-dans la phase condensée, la concentration en matière sous la surface en compression des grains est supérieure à la concentration sous la surface en tension du pont.

-au centre du joint de grain, on assimile l'état du matériau à celui qui existe sous une surface plane, donc sans contrainte (cette simplification sera utilisée par la suite, bien qu'il soit reconnu qu'au centre du joint de grain la matière soit en compression) [33].

Energie due au gradient de lacunes : les lacunes dues à la présence des pores migrent à travers le réseau ou le long des joints de grains, donnant lieu à un flux de matière vers les pores. La densification se produit suite à la neutralisation des lacunes entre les particules au niveau des joints de grains, des dislocations, limites entre phases, ou d'autres formes d'interfaces. Plus la courbure des surfaces des pores est importante plus le flux de transport des lacunes est important, donnant lieu à une cinétique de frittage plus importante [34].

5.3. Stades du frittage :

Soit d la densité de l'échantillon (mesurée par la masse volumique : masse/volume) et soit d_{th} la densité de l'échantillon supposé totalement dense (porosité nulle), le rapport $\frac{d}{d_{th}}$ est appelé taux de densification ou densité relative ; il sera noté ρ .

Ce taux peut varier approximativement de 0,55 pour la pièce en cru à 1 pour la pièce frittée dense. À une densité d correspond un volume V , à la densité théorique correspond le volume V_{th} ; le taux de densification peut aussi s'écrire $\frac{V_{th}}{V}$.

La porosité p est le rapport entre le volume des pores V_p et le volume total V de l'échantillon (y compris les pores) ; c'est donc une grandeur complémentaire du taux de densification ; elle est comprise entre 0 et 1, mais varie, sauf cas particulier, de 0,5 à 1 entre la pièce en cru et la pièce frittée :

$$\rho = \frac{V_{th}}{V} \dots\dots\dots (13)$$

$$p = \frac{V_p}{V} \dots\dots\dots (14)$$

$$p = 1 - \rho \dots\dots\dots (15)$$

Si le frittage est effectué dans des conditions isothermes, l'évolution de la densité relative en fonction du temps suit une courbe analogue à celle représentée sur la **figure II.21** [32].

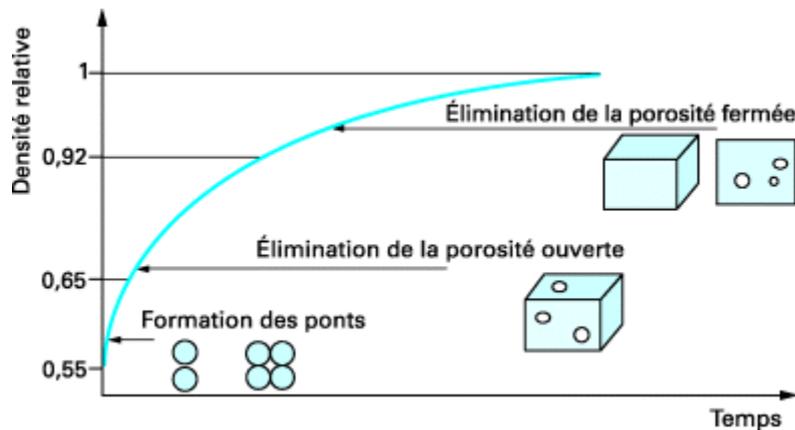


Figure II.21 : Évolution de la densité relative au cours des étapes de densification [32].

Le taux de densification (ou densité relative) croît avec le temps. Cette augmentation de la densité correspond en fait à plusieurs stades que l'on peut, de manière simplifiée, résumer comme suit :

- Une légère réorganisation, par glissement des grains, se produit en raison des défauts d'empilement du compact initial. Si aucune phase liquide n'est présente à la surface des grains pour favoriser leurs glissements, Cette étape de réarrangement est peu importante.
- Des liaisons (joints de grains) s'édifient entre les grains en position définitive qui ne correspond pas souvent à l'empilement maximum en raison de frottement créant de effets de voutes. On estime que cette étape se poursuit jusqu'à $\rho = 0.65$. Le compact présente alors une certaine tenue mécanique. L'ensemble des grains au départ séparés, forme alors une squelette solide traversé de pores ouverts sur l'extérieur.
- Les pores de ce squelette solide, ouverts sur l'extérieur (porosité ouverte), diminuent peu à peu de volume. Puis, en raison d'instabilité morphologique locale, ils se scindent en de nombreux pores fermés. Cette étape dite élimination de la porosité ouverte se termine par une densité relative voisine de 0.92.
- Les pores sont maintenant isolés dans la matrice devenue très cohérente. La dernière étape consiste donc à éliminer cette porosité fermée [33].

5.4. Paramètres du frittage :

On distingue les paramètres endogènes relatifs à la poudre (taille, forme, chimie...etc) et exogènes tels que l'atmosphère, la température, la pression et la durée du frittage. Ce sont les paramètres essentiels du frittage.

-Atmosphère de frittage : Les particules de poudre des métaux courants sont couvertes d'une couche, au moins monomoléculaire, d'oxyde. Pour faciliter ou permettre les mouvements d'atomes qui vont créer les liaisons entre les grains, il faut décomposer ces oxydes et, donc, opérer dans une atmosphère réductrice ou dans un très bon vide. Dans le cas des aciers, différents gaz peuvent être employés. L'évolution technique a consisté à passer de l'hydrogène pur à l'ammoniac craqué puis au gaz endothermique, obtenu par brûlage catalytique du propane ou du méthane. Plus récemment, on a commencé à employer des mélanges d'azote et d'hydrogène avec de légères additions de méthane pour compenser la vapeur d'eau et le gaz carbonique produits dans les pièces. Le problème de l'atmosphère étant spécialement difficile pour le frittage des aciers.

-Température de frittage : Comme de nombreux phénomènes faisant appel à des mouvements d'atomes, la température fait augmenter rapidement la vitesse du frittage que l'on peut caractériser par la valeur du retrait. Cependant, les températures très élevées, par rapport à la température de fusion, ne sont pas toujours utilisées car elles provoquent des déformations des pièces par fluage, sous leur propre poids. En pratique, les températures maximales sont souvent déterminées par celles des fours. Les fours continus à tapis sont limités vers 1 125 °C. Au-dessus, la durée de vie des tapis et des moufles devient trop courte et est, par exemple, inférieure à 3 mois vers 1 150 °C.

En pratique, le frittage en phase solide est très rare. Il est employé pour les métaux purs, pour des poudres pré alliées (l'acier inoxydable par exemple), ou pour des mélanges de poudres de métaux dont les températures de fusion sont voisines et qui vont former des alliages au cours du frittage. Les mélanges de fer et de nickel sont un exemple de cette dernière catégorie.

-Temps du frittage : La durée de l'opération de frittage comprend la montée et le maintien en température ainsi que le refroidissement. La montée en température est assez lente pour permettre l'évacuation du lubrifiant. Au total, pour un maintien de 20 min à la température maximale, la durée de parcours dans le four est de 2 à 4 h.

La durée du maintien à la température maximale, qui est souvent appelée durée du frittage, est au minimum de 15 min à 1 120 °C pour du fer pur et peut atteindre 4 h à 1 150 °C pour un alliage fer-nickel. Dans ce cas, c'est la durée d'homogénéisation de l'alliage qui est déterminante. Elle sera d'autant plus longue que les particules des deux poudres auront un plus grand diamètre.

À ce sujet, il faut remarquer que la réalisation, par frittage en phase solide, d'alliages à faibles teneurs en éléments d'addition, est difficile. Par exemple, si l'on veut réaliser un alliage de fer avec 1 % de nickel, et si les poudres sont de même grosseur, il faudra qu'un grain de nickel diffuse dans 100 grains de fer. Pour que le temps de diffusion ne soit pas trop long, il faudra employer des poudres très fines, donc chères ou, mieux, parce que plus économique, employer une poudre de nickel très fine et du fer à grains environ 100 fois plus gros en volume. Même dans ces conditions, la durée de frittage sera longue [35].

5.5. Mécanismes de diffusion :

La première étape du frittage est la création de liaisons entre les grains de poudre. Ces premiers contacts peuvent être dus à des forces de type électrostatique, ou à des liaisons chimiques entre espèces superficielles. Ces premières liaisons peuvent être représentées par un tore et sont communément appelées « ponts ».

Par la suite, la matière va diffuser vers la surface de ces ponts, ce qui pourra conduire au frittage et à la densification.

- Les mécanismes de déplacement des atomes sont multiples (voir **figure II.22**) :
 - diffusion en surface ;
 - diffusion en phase gazeuse à travers les pores (évaporation-condensation) ;
 - diffusion aux joints de grains ;
 - diffusion en volume ;
 - déformation plastique.

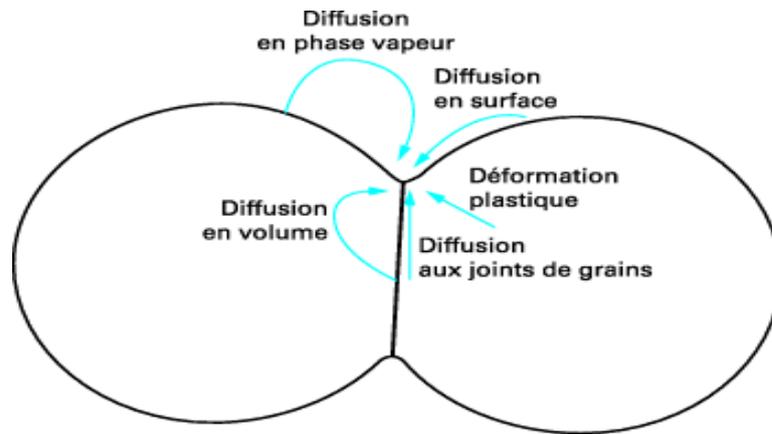


Figure II.22 : Mécanismes de transport de matière vers les ponts [36].

- L'évolution de la microstructure sera radicalement différente selon le **mécanisme de diffusion mis en jeu**.

- En effet, **si le transport de matière s'effectue de la surface des grains vers les ponts**, ce qui est le cas lorsque la diffusion superficielle ou la diffusion gazeuse sont mises en jeu, les ponts grandissent sans que la distance entre les centres des particules n'évolue. On a alors une consolidation de la pièce, mais pas de densification.

- **Si, la diffusion aux joints de grains ou la diffusion en volume sont favorisées** par contre, on aura à la fois une consolidation et une densification de la pièce. Dans la plupart des cas, on recherchera donc les conditions de traitement permettant de favoriser ces deux derniers modes de transport de la matière.

- **Les mécanismes de diffusion dépendent en premier lieu de la température** à laquelle s'effectue le traitement. La diffusion superficielle sera favorisée à basse température par rapport aux autres mécanismes de diffusion. Comme la diffusion superficielle ne s'accompagne pas de densification, cela signifie concrètement que l'on obtiendra une pièce poreuse par des cycles lents à basse température.

- Inversement, si l'objectif est de favoriser la densification, il faudra effectuer une montée en température relativement rapide afin de limiter le temps de maintien dans la zone de basse température.

- **Les cinétiques des différents mécanismes de diffusion dépendent de la taille des particules**, mais pas de la même façon. Lorsque la taille des particules diminue, la diffusion superficielle et la diffusion aux joints de grains seront favorisées.

On peut écrire une loi d'échelle pour chaque mécanisme de diffusion :

$$\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} = \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^m \dots\dots\dots(16)$$

Avec :

$\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}$: temps respectifs pour obtenir la même modification de microstructure à partir de poudres de rayons respectifs r_2 et r_1 ,

m : exposant dépendant du mécanisme de déplacement de matière mis en jeu

On a :

- $m = 4$ si la diffusion s'effectue en surface ;
- $m = 3$ si la diffusion s'effectue en volume ;
- $m = 2$ pour un mécanisme d'évaporation-condensation ;
- $m = 4$ pour une diffusion aux joints de grains ;
- $m = 1$ lorsque le transport de matière s'effectue par déformation plastique [36].

Les lois de croissance des ponts, et les lois de retraites se mettent sous la forme générale :

$$y^n = \frac{k \cdot t}{r^m} \dots\dots\dots(17)$$

y : étant l'avancement relatif, $\frac{x}{r}$ pour la croissance des ponts ou $\frac{\Delta L}{L_0}$ pour le retrait.

Les différentes valeurs de m et de n sont données dans le **tableau II.1** pour chaque mécanisme [32].

Tableau II.1 : Lois de croissance des ponts (C) et de retrait (R) [33].

Mécanisme	n		m	
	C	R	C	R
Diffusion en surface	7	*	4	*
Evaporation-condensation	3	*	2	*
Diffusion en volume	4	2	3	3
Diffusion aux joints de grains	6	3	4	4
Ecoulement visqueux	2	1	1	1

5.6. Problème du frittage : La dédensification :

Pour des traitements de frittage prolongés, ou au cours de traitements thermiques post-frittage, on observe parfois une dé-densification des matériaux. Cette dé-densification dépend souvent de l'atmosphère environnante. Elle peut atteindre des pourcentages élevés (plus de 10 %). On passe ainsi progressivement d'un matériau dense à un matériau poreux. Cela a été observé sur de nombreux composés, notamment Al_2O_3 , ZnO , ThO_2 , $NaCl$, UO_2 , $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Cette dé-densification, importante pour les céramiques, a trois origines principales :

- **la formation d'une phase gazeuse**, due à la désorption d'espèces volatiles ou à la réaction de certains ions avec l'atmosphère (oxydation ou réduction) ; on observe alors un grossissement des pores à nombre de pores total constant ;
- **la coalescence des pores** par les mécanismes de grossissement envisagés précédemment (collision de deux pores lors de leur déplacement ou mécanisme de mûrissement d'Ostwald). Le calcul montre que, à nombre de moles gazeuses constant, la coalescence de deux pores de volume V_p se traduit par la naissance d'un pore de volume supérieur à $2 V_p$;
- **l'effet Kirkendall**. Dans le cas particulier d'un frittage réactif entre plusieurs constituants, une dé-densification peut apparaître en raison de coefficients de diffusion très différents. Cela a été particulièrement observé pour les métaux et, plus récemment, pour le frittage du combustible MOX qui est un mélange UO_2 / PuO_2 [32].

5.7. Caractérisation des produits frittés :

L'évolution de la densité (masse volumique) peut être suivie par deux méthodes complémentaires à la dilatométrie : la porosimétrie au mercure d'une part et la pycnométrie à hélium d'autre part.

Dilatométrie : Mesurons la longueur d'un échantillon de poudre comprimée en fonction de la température (mesure effectuée sur un dilatomètre) ; la **figure II.23** représente la variation relative de longueur : c'est-à-dire le rapport : $\frac{\Delta L}{L_0}$

avec : L_0 : longueur initiale

L : longueur à une température T au cours d'un traitement thermique.

On constate que la longueur commence par augmenter, puis diminue fortement à partir d'une certaine température, enfin elle se stabilise puis augmente à nouveau. L'augmentation de longueur correspond à la dilatation du comprimé sous l'effet de la chaleur, la diminution importante qui suit est caractéristique d'une densification du matériau. Cette densification est une autre manifestation du frittage. L'augmentation de la densité du matériau est en fait la conséquence de deux processus : la soudure des grains et l'élimination de la porosité délimitée par ces grains. Comme nous le verrons de façon plus précise par la suite, la soudure des grains, caractéristique du frittage, n'entraîne pas automatiquement une augmentation de la masse volumique.

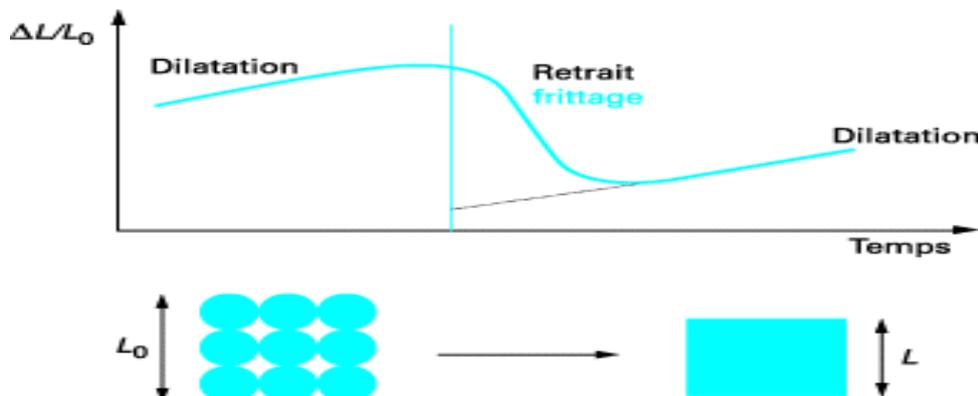


Figure II.23 : Courbe de retrait d'un échantillon en fonction de la température [32].

La porosimétrie au mercure : elle consiste à introduire, sous pression, du mercure liquide dans les pores du matériau. La pression d'intrusion dépend du diamètre des pores ; le volume introduit à une pression donnée permet donc de remonter au volume des pores d'une dimension connue, donc à la loi de distribution de la porosité. Cette porosité ainsi détectée est accessible au mercure, elle est dite ouverte sur l'extérieur. Mais il peut exister, à côté de cette porosité visible, une porosité cachée sous forme de bulles confinées à l'intérieur du solide, on la dit fermée. On peut la mettre en évidence en observant des coupes de l'échantillon ou en mesurant la masse volumique, inférieure à la masse volumique théorique.

La pycnométrie à hélium : elle permet, par l'intrusion d'hélium dans la porosité ouverte, de mesurer le volume du squelette solide (matière + porosité fermée) et donc, à partir de la masse, de remonter à la valeur de la porosité fermée [32].

5.8. Frittage des poudres d'aciers inoxydables :

L'objectif principal du frittage des aciers inoxydables est d'obtenir une bonne résistance à la corrosion avec de bonnes propriétés mécaniques avec des tolérances dimensionnelles appropriées. La plupart des aspects de frittage ont une influence sur la résistance à la

corrosion; par conséquent, le frittage est abordé selon son action sur la résistance à la corrosion.

Malgré l'importance de la sélection des poudres, le processus de frittage est d'autant plus important pour la réussite du traitement des aciers inoxydables. Il dépend de plusieurs éléments, le **type de four** et le choix de **l'atmosphère de frittage** pour la sélection des paramètres du procédé. Tous ces paramètres influent sur la qualité d'une pièce frittée.

5.8.1. Fours frittage :

La plupart des frittages commerciaux des pièces en acier inoxydable sont effectués dans des fours convoyeurs à courroies, à des températures allant jusqu'à environ **1150 ° C** (2100 ° F). Poussoir, balanciers, et fours sous vide sont utilisés pour des températures plus élevées jusqu'à environ **1345 ° C** (2450 ° F). Au cours des dernières années, des fours à courroie céramique ont également été utilisés pour de hautes températures de frittage. Les températures plus élevées favorisent l'amélioration des propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion.

5.8.2. Atmosphères de frittage :

L'atmosphère typique de frittage pour les aciers inoxydables comprennent l'hydrogène, des mélanges d'hydrogène et d'azote, l'ammoniac dissocié, et le vide. Parce qu'un bas point de rosée est favorable à la fois pour l'hydrogène et l'atmosphère d'hydrogène et d'azote, il existe une idée répandue dans l'industrie que l'utilisation de l'azote cryogénique dans le mélange hydrogène d'azote, il est plus facile d'atteindre un bas points de rosée en raison de la sécheresse requise de l'azote cryogénique. Cependant, les critères de réductibilité d'hydrogène contenant de l'azote exige points de rosée inférieurs à ceux pour un atome d'hydrogène pur.

Dans l'intérêt d'obtenir des pièces à haute résistance avec un faible coût des atmosphères de frittage, certains des pièces d'acier inoxydables ont été même frittées dans des atmosphères de N₂-H₂ contenant également 3% de H₂. Le vide de frittage pour le traitement des aciers inoxydables est établi avec de faibles pressions (1000 à 3000 µmHg) de l'argon ou de l'azote pour minimiser les pertes de chrome dues à la haute la pression de vapeur de cet élément pour des températures élevées.

5.8.3. Procédés de frittage :

a- Procédé HIP :

Ce procédé a été utilisé dès 1970 pour la fabrication des aciers. Il utilise la poudre atomisée par gaz d'azote. Le procédé se résume dans les étapes suivantes (**figure II.24**) :

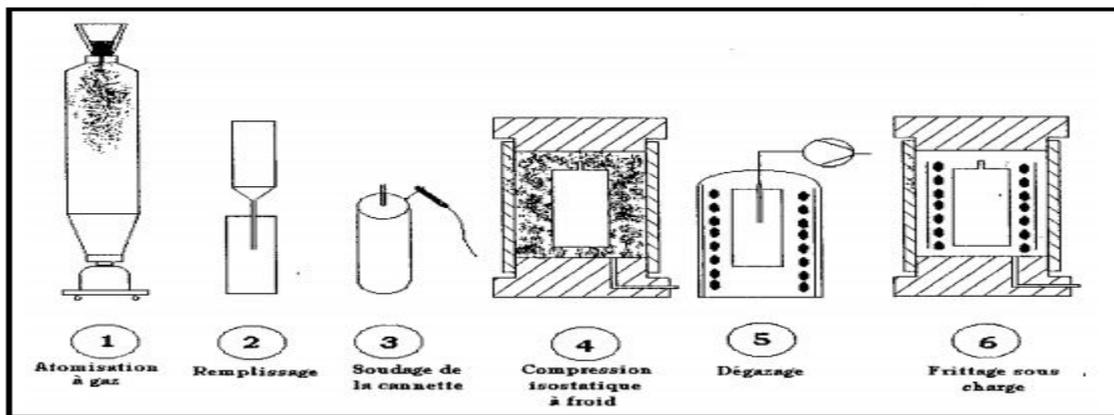


Figure II.24 : Différents étapes du procédé HIP [37].

- La composition voulue préparée dans un four à induction est pulvérisée sous un jet de gaz, de hautes pression en de fines gouttelettes qui se solidifient rapidement à l'intérieure de la chambre de l'atomiseur
- La poudre récupérée est tamisée pour éliminée les grosses particules
- La poudre est ensuite transférée dans des canettes cylindriques en acier inoxydables ou en acier doux
- Les canettes sont préchauffées dans des fours à environ 500 °C pour permettre un bon étuvage de la poudre avant frittage. A la fin de cette opération le tube de dégazage est soudé.
- Les canettes sont portées à une température entre 1100 et 1200 °C et pressurisées par un gaz d'argon sous une pression de l'ordre de 1000 bars, pendant 15 à 30 minutes
- Les produits obtenus sont ensuite transférés pour une mise en forme par forgeage ou par laminage à chaud.

Typiquement un frittage à 1100°C sous 100 MPa pendant 1 heure permet d'atteindre une densité complète.

Il existe beaucoup d'usines qui utilisent la technique HIP aux USA, en Suède et au Japon. Les produits sont en forme de billettes de l'ordre de quelques 400 à 9100 kg [37].

b- Procédé CAP :

C'est un procédé qui a été développé dans le but de réduire les couts de production. Il a été breveté par Black et al. En 1980. C'est un procédé qui a été proposé comme alternative au procédé HIP qui est caractérisé par son cout élevé. Le procédé de consolidation par pression atmosphérique ou procédé (CAP) a été utilisé pour la fabrication des aciers à outils et des superalliages à base de poudres préparées par le procédé d'électrode tournante et le procédé d'atomisation centrifuge.

La poudre utilisée doit être de préférence atomisée à gaz de haute qualité, de très faibles contenus en oxygène de granulométrie d'environ 100 mesh. Cette dernière est mélangée dans des mélangeurs avec des ajouts activants en faible quantité tel que l'acide borique H_3BO_3 dans le méthanol.

La poudre traitée est ensuite transférée dans un moule en verre se terminant avec une extrémité longue. La composition du verre doit être soigneusement choisie en fonction des

propriétés de coulabilité aux hautes températures. En général, on utilise du verre borosilicaté (Pyrex ou Kimax).

La poudre est dégazée en connectant l'extrémité du moule avec une pompe à vide en portant la poudre à une température de 450 °C. Cette opération permet d'éliminer les produits volatils, les gaz et l'humidité retenus dans les poudres. Après une durée suffisante de dégazage, le tube en verre est soudé sur la coude en le portant à la température de ramollissement et en détachant la partie qui contient la poudre du tube (capsule). La capsule obtenue est placée dans un creuset réfractaire et se trouve entourée par du sable ou par une poudre de graphite coulable. Le sable ou le graphite utilisés permettent de maintenir les capsules dans leur position initiale même après un retrait significatif. Les creusets sont placés dans des fours à moufle standard sous atmosphère d'air ambiant (**figure II.25**).

L'avantage principal de cette technique est le cout faible des équipements et les opérations ainsi que la simplicité du procédé qui utilise un four à moufle standard [37].

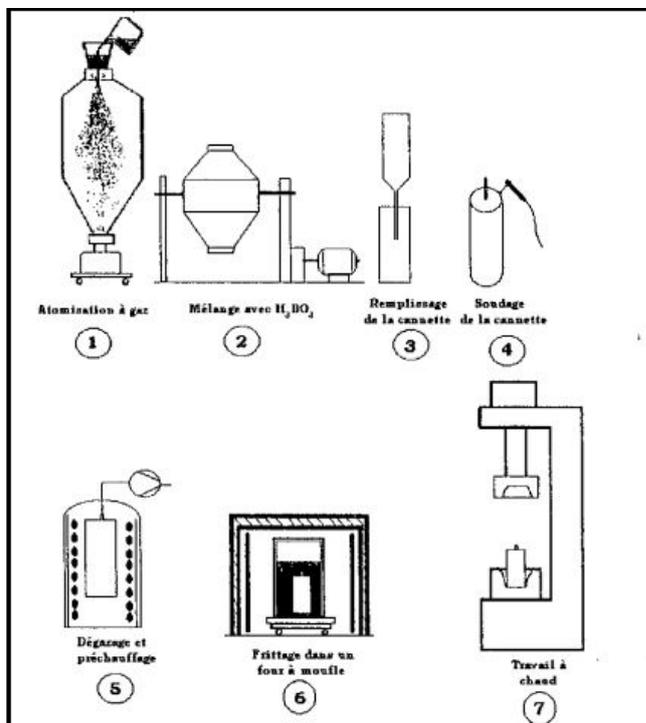


Figure II.25 : Etapes du procédé CAP [37].

Conclusion :

La métallurgie des poudres permet de remplacer le cycle classique d'élaboration de pièces usinées par fusion, par une gamme simple (élaboration de la poudre métallique, compression, frittage) sans perte notable de matière et ce avec une souplesse de fabrication. L'avantage de la métallurgie des poudres réside également dans la possibilité d'élaborer l'alliage voulu après mélange de ses poudres élémentaires. Ce qui élargit l'application de la métallurgie des poudres dans diverses industries.

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

1. Introduction :

Le but de ce projet consiste à élaborer l'acier inoxydable austénitique 316L par métallurgie des poudres en partant des poudres élémentaires. Nous avons ainsi mélangé ses 7 poudres élémentaires constituant la nuance 316L à savoir: le fer, le carbone, le chrome, le nickel, le molybdène, le manganèse, et le silicium. Le mélange est par la suite comprimé à froid pour augmenter la densité suivi d'un frittage pour assurer le soudage inter particules, diminuer le taux de porosité et augmenter par conséquence la densité finale du matériau élaboré.

Après avoir constaté que le frittage sous atmosphère contrôlée (sous vide avec purges à l'Argon) ne permettait pas d'atteindre une densité optimale ainsi que l'apparition d'une oxydation à la surface et au cœur des pastilles frittées, nous avons procédé au frittage par le procédé de consolidation par pression atmosphérique (CAP). En parallèle nous avons procédé à la caractérisation des poudres de départ, la poudre mélangée ainsi que toutes les pastilles frittées pour évaluer le procédé de frittage et les différents résultats obtenus.

Dans Cette partie nous allons développer les différentes méthodes utilisées pour l'élaboration des différents produits pour chaque étape du procédé et nous allons aussi décrire en détail les techniques de caractérisation ainsi que tous les équipements utilisés

2. Techniques de préparation :

En premier lieu, nous disposons de granulats de chrome dont la taille indiquée sur le flacon est comprise entre **500** et **2500 μm** . Nous avons ainsi été contraint de broyer ces granulats pour diminuer la taille des particules et la rapprocher de la taille moyenne des autres poudres pour faciliter l'homogénéisation lors de l'opération du mélange et éviter le phénomène de ségrégation. Pour cela nous avons utilisé un broyeur à boulet tel qu'il est indiqué sur la **figure III.1.**

2.1. Opération de broyage de la poudre de Chrome :

Equipement :

1- **Broyeur à mortier** : pilverisette 2 – Fritsch.

Broyage par frottement

Capacité maximale 150 ml

Grosseur initiale maximale des particules: 8mm

Finesse finale 10-20 μm

Matériaux : mi-durs - cassants - humides

Ce broyeur est utilisé pour le broyage de matériaux faiblement ou moyennement durs (secs ou en suspension) pour l'obtention de broyats fins pour analyse. Pour la fabrication et l'homogénéisation de poudres, de pâtes et de crèmes en laboratoire. Et le broyage sous azote liquide. Il fonctionne avec le principe du pilon-mortier automatique : le mortier est tournant tandis que le pilon est fixe se déplaçant verticalement grâce à une molette qui se règle

manuellement. Cet équipement est muni d'une minuterie, ce qui permet le réglage automatique de la durée du broyage.

2- **Tamis d'ouverture 25 μm** : placé dans une secoueuse pulverisette0 – Fritsch tel que montré sur la **figure III.2**. Il est muni d'un système de vibration et d'une minuterie permettant de régler le temps de vibration comme on peut aussi régler l'amplitude de vibration.



Figure III.1 : Broyeur à boulets type pulverisette 2 – Fritsch.



Figure III.2 : Secoueuse de tamis type pulverisette 0 – Fritsch.

Procédure :

1- La poudre de chrome de taille comprise entre 500 et 2500 μm est versée dans le mortier. On règle l'appareil pour une durée de broyage de 15 minutes et à chaque fois le niveau du pilon est réglé de telle manière à descendre au fur et à mesure pour écraser la poudre et diminuer ainsi la taille des particules. Une raclette est réglée de telle manière à renvoyer la poudre vers le centre pour que la poudre soit au niveau entre le pilon et le mortier.

2- Après un temps de broyage jugé suffisant (**15minutes**) la poudre est versée dans un tamis d'ouverture la plus fine (**25 µm**). On place le tamis dans la secoueuse tout en réglant l'amplitude de vibration à sa valeur maximale et le temps de vibration à 4minutes.

3- La poudre tombée dans l'assiette au dessous du tamis est récupérée sans dis que celle retenue en dessus du tamis est recyclée pour une autre opération de broyage similaire à la précédente.

4- on refait cette procédure autant de fois qu'il le faut pour obtenir la masse souhaitée de poudre de taille inférieure à 24 µm.

Nous avons répété ce cycle de broyage-tamissage 17 fois pour obtenir une quantité de **25,80 g** de poudre de chrome avec une taille de particules inférieure à **25 µm**.

Nous avons ainsi réussi à réduire la taille des particules de poudre de chrome afin de l'utiliser d'une manière la plus adéquate comme poudre élémentaire pour l'élaboration de l'acier inoxydable austénitique 316L.

2.2. Tamisage des poudres :

Pour faciliter l'homogénéisation lors de l'opération de mélange il faut uniformiser la taille de toutes les poudres élémentaires, pour cela on fait passer chaque poudre par un tamis dont l'ouverture est de **25 µm**.

Pour cela on place dans une secoueuse (**figure III.3**) l'assiette suivie d'un tamis d'ouverture 25 µm suivi d'un autre tamis en dessus dont l'ouverture est de **65 µm**. La poudre est versée dans ce dernier, on règle l'amplitude de vibration à sa valeur maximale et le temps de vibration à **4 minutes**.



Figure III.3 : Secoueuse de type pulverisette 0 – Fritsch contenant deux tamis.

La poudre utilisée dans le mélange est celle récupérée dans l'assiette, dont le diamètre des particules est censé être inférieur à **25 µm**. On fait la même procédure pour toutes les poudres exceptée la poudre de graphite (carbone) et celle de silicium. Faute de moyens on ne dispose pas de la quantité suffisante et par conséquent on a utilisé une fraction retenue dans l'assiette et une autre fraction retenue dans le tamis d'ouverture **25 µm**.

Pour la poudre de chrome on a utilisé une part de la poudre précédemment broyée qui est passée à travers le tamis d'ouverture **25 µm** et récupérée dans l'assiette et une autre part de

celle qui a été retenue dans le tamis d'ouverture **25 µm**. Il est à noter qu'à chaque fois qu'on passe d'une poudre à une autre durant cette opération, les deux tamis sont lavés avec de l'eau et un détergent et séchés pour veiller à ce que la poudre accrochée dans les tamis à la fin de chaque opération de tamisage ne contamine pas la poudre suivante. Enfin les intervalles de granulométrie de chaque poudre utilisée sont résumées dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1 : Fractions granulométriques des poudres utilisées après tamisage.

Poudre	Fe	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si
Diamètre des particules (µm)	Φ <25 µm	50% : 25<Φ<65 µm >	50% : 25<Φ<65 µm >	Φ <25 µm	Φ <25 µm	Φ <25 µm	25% : Φ <25 µm 75% : 25<Φ<65 µm

2.3. Pesée des poudres élémentaires :

Nous avons préparé **50 g** de poudre à partir des 7 poudres élémentaires correspondant à la nuance montrée dans le **tableau III.2**.

Tableau III.2: Spécifications chimiques de l'acier élaboré.

Poudre	Fe	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si
% massique	65.23	0.02	18	12	2	2	0.75
Masse (g)	32.615	0.01	9	6	1	1	0.375

Nous avons procédé à la pesée de toutes les poudres, chacune séparément. Une petite boîte de Petri étant d'abord pesée à vide dans la balance pour sélectionner la tare (la balance donne une précision de 4 chiffres après la virgule). Chaque poudre est versée dans la boîte de Petri à l'aide d'une spatule. Une fois la masse ajustée, la poudre est versée dans une deuxième boîte de Petri plus grande. On récupère la première boîte de Petri et on fait la même chose avec la deuxième poudre et on la verse à l'intérieur de la deuxième boîte de Petri et ainsi de suite jusqu'à terminer la pesée des 7 poudres.

On a obtenu ainsi les **50 g** de poudre contenue à l'intérieur de la grande boîte de piteri.

2.4. Etuvage de la poudre :

L'étuvage des poudres consiste à les faire porter à une température supérieure à la température d'évaporation de l'eau sous vide, pour leur faire dégager l'humidité. Dans notre cas on étuve la poudre pour éviter le phénomène d'agglomération qui empêche la bonne

homogénéisation lors de l'opération de mélange. La poudre obtenue après pesée est contenue dans une boîte de piteri. Cette dernière est couverte par la suite par une autre boîte de piteri semblable et de même dimension pour éviter que la poudre ne parte dans l'air, elle est ensuite mise dans une étuve de type **THERMOSI SR 300** montrée dans la **figure III.4** et réglée à une température de **150 ° C** durant **18 heures**.

L'étuve est reliée à une pompe qui assure le vide, on peut lire la pression à l'intérieure de l'enceinte à l'aide d'un manomètre placé sur l'étuve.



Figure III.4 : Etuve de type THERMOSI SR 300.

2.5. Opération de mélange de la poudre :

On a élaboré **50 g** de poudre en partant des 7 poudres élémentaires. Cette poudre est par la suite mélangée dans un mélangeur (voir **figure III.5**) après l'avoir versées à l'aide d'une spatule et un entonnoir dans un flacon cylindrique étanche de **40 cm³** de volume. Le mélangeur disponible (sous forme de cylindre de dimensions : L=167mm ; D=147mm) étant conçu pour le mélange de grandes quantités de poudres, on a réalisé une adaptation mécanique pour pouvoir insérer le petit flacon contenant la poudre à mélanger dans le grand mélangeur (voir **figure III.6**). Pour cela nous avons utilisé les matières suivantes :

- Plexiglas.
- tiges filetées en acier ordinaire.
- Polystyrène dense.

on a donc usiné 2 disques en plexiglas de **147 mm** de diamètre et 4 tiges filetées de longueur légèrement supérieure à **167 mm** et du Polystyrène de forme parallélépipédique dont la longueur est de **142 mm**. Le polyester est percé à l'aide d'une scie pour l'introduction du flacon de volume de **40 cm³**. Le mélange est effectué pour une période de **30 heures** afin d'assurer une bonne homogénéisation.



Figure III.5 : Mélangeur de poudre.

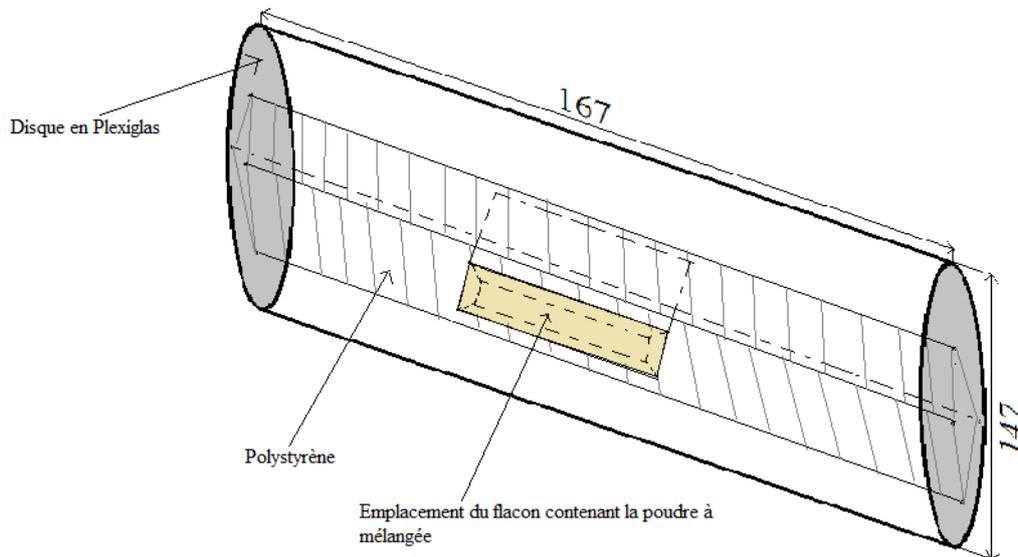


Figure III.6 : Schéma du mélangeur après adaptation mécanique

2.6. Compactage de la poudre mélangée :

La mise en forme par compactage à froid de la poudre mélangée a été réalisée à l'aide d'une presse hydraulique (voir **figure III.7**) dont l'effort délivré peut aller jusqu'à **12 tonnes**. La poudre est versée à l'intérieur d'une matrice à 2 poinçons, l'inférieur fixe et le supérieur mobile, de **10 mm** de diamètre intérieur et de hauteur allant jusqu'à **40mm**. L'effort est appliqué progressivement jusqu'à atteindre l'effort souhaité et puis un maintien de **30 secondes** pour assurer la transmission de la pression dans tout le volume des particules de la poudre.

La matrice est par la suite libérée et inversée puis l'effort est appliqué de l'autre coté avec la même manière et la même durée de maintien (30 secondes) comme montré sur le schéma de la **figure III.8**, et ainsi on assimile l'effort appliqué à celui d'une presse à double effet. Les efforts utilisés sont 2, 4, 6 et 8 tonnes.

Les 2 poinçons et la pastille sont éjectés en appliquant un effort sur le poinçon supérieur à l'aide d'un poinçon dont le diamètre est inférieur à 10 mm.



Figure III.7 : presse hydraulique.

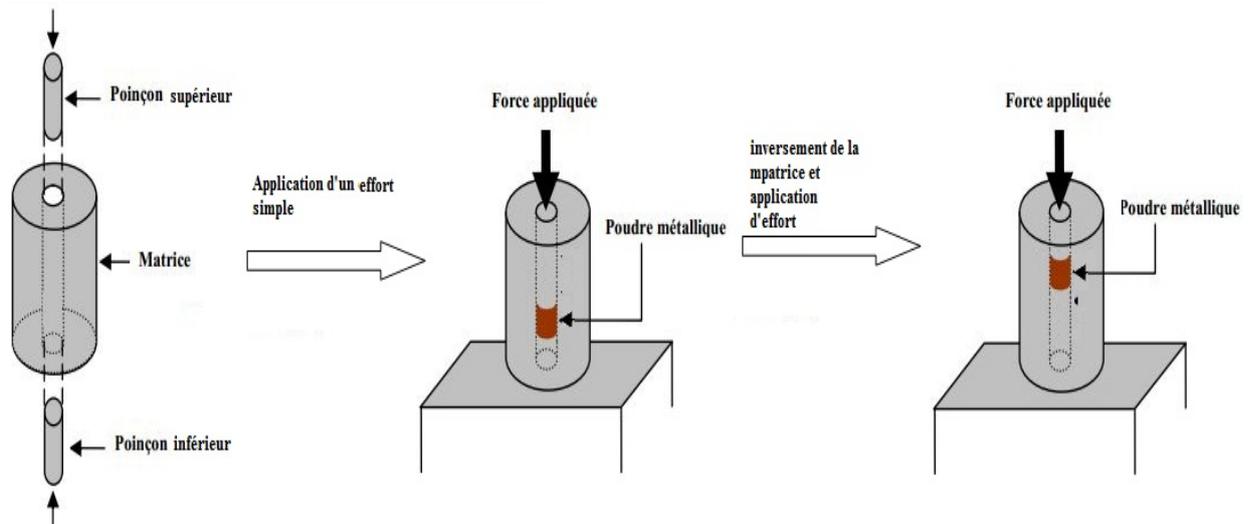


Figure III.8 : Etapes de compression.

2.7. Frittage des pastilles vertes :

Le frittage a été réalisé dans un premier lieu dans un four sous vide avec purges d'Argon. Après avoir observé une oxydation des pastilles frittées, le frittage a été fait en utilisant le procédé de consolidation par pression atmosphérique (CAP), et ce après avoir conçu un dispositif d'encapsulation.

2.7.1. Frittage avec four sous atmosphère contrôlée :

Le four est de type Adamel Lhomargy, C'est un four de trempe vertical équipé d'une pompe primaire et d'un refroidisseur pour réguler la température. Il est connecté à une bouteille de gaz neutre (Argon). Un détecteur de vide est placé pour afficher le niveau de pression à l'intérieur de l'enceinte (voir **figure III.9**). L'échantillon est placé à l'intérieur d'un porte échantillon réfractaire attaché avec un fil au disque supérieur. L'échantillon est introduit à

l'intérieur du four par le haut. Les températures de traitement sont **900, 1000, 1100 et 1150 °C**. La durée est de **2 heures**. La pression à l'intérieur du four descend jusqu'à **$1.6 \cdot 10^0$ mbar** et on fait des purges de gaz toutes les **20 minutes**.



Figure III.9 : Four de trempe.

Nous avons observé sur les pastilles frittées les phénomènes suivants :

- Oxydation de la surface de toutes les pastilles, ceci est dû au mauvais vide établi à l'intérieur de l'enceinte du four qui n'a pas descendu au-delà de **$1.6 \cdot 10^0$ mbar**, qui est considéré comme un vide médiocre et aussi à la mauvaise qualité du gaz d'Argon injecté qui n'était pas pur et qui ne permet pas de diminuer la quantité d'oxygène présente dans l'enceinte, éviter ainsi la réaction de l'échantillon avec l'oxygène présent et d'améliorer par conséquent l'atmosphère de frittage.
- Pénétration de l'oxydation dans le volume de la pastille, pour les mêmes raisons que précédemment car la couche d'oxyde a pénétré le cœur des pastilles en augmentant le temps de frittage.

2.7.2. Frittage par procédé CAP :

2.7.2. 1. Conception du système d'encapsulation :

Nous avons procédé à la conception et à la réalisation d'un système qui permet d'encapsuler la pastille verte dans une capsule en verre Pyrex sous vide (voir **figure III.10**). Cette étape

est nécessaire pour éviter l'oxydation de la pastille aux hautes températures quand la pastille est introduite dans un four à moufle. Le schéma et les cotations du dispositif d'encapsulation tel qu'il est conçu sont présentés dans l'**annexe A**.



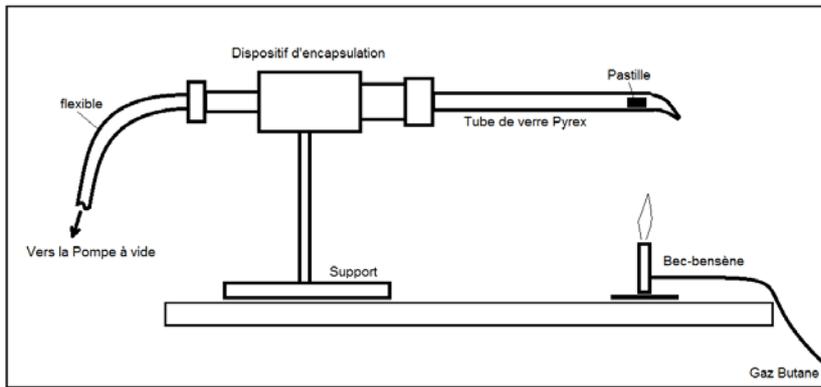
Figure III.10 : Dispositif d'encapsulation.

L'objectif est d'obtenir une pastille étuvée à l'intérieure d'une capsule en verre Pyrex sous vide. Nous utilisons un bec benzène pour chauffer la pastille, afin de dégager le maximum d'humidité et les autres produits volatiles grâce au pompage. Afin de séparer la capsule du tube nous procédons au chauffage du tube à l'aide d'un chalumeau. Une jauge de vide Pirani, est installée afin de vérifier que le niveau du vide, avant et après séparation de la pastille, est maximal. De plus nous avons utilisé un thermocouple pour vérifier que la température de la flamme du bec benzène lors de l'opération de l'étuvage est correcte.

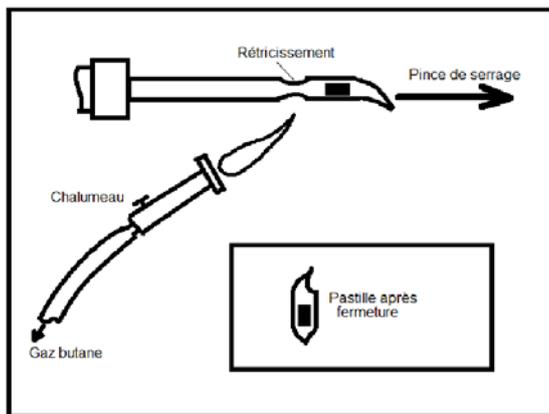
2.7.2. 2. Procédure de fabrication des capsules (encapsulation) :

Pour réaliser une encapsulation, on doit respecter les étapes suivantes.

- 1- Scellement du cou et introduction de la pastille dans le tube en Pyrex.
- 2- Introduction du tube dans le système d'encapsulation et enclenchement de la pompe à vide jusqu'à établissement d'un vide primaire jusqu'à l'ordre de **$6 \cdot 10^{-2}$ mBar**.
- 3- Etuvage avec un bec benzène (la température étant vérifiée à l'aide d'une sonde de température et qui doit être réglée de façon à ce qu'elle soit dans l'intervalle entre **100°C** et **200°C** (voir **figure III.11.a**).
- 4- On fait passer la flemme de bec benzène proche du tube depuis l'extrémité du tube (ou se positionne la pastille) vers le système d'encapsulation.
- 5- Chauffage du cou entre la pastille et le système d'encapsulation à l'aide d'un chalumeau (la température de la flemme étant de **1050 °C**) et étirement jusqu'à séparation complète de la capsule du reste du tube en pyrex et obtention de la capsule (voir **figure III.11.b**).



(a): Etuvage de la pastille



(b): Séparation de la capsule

Figure III.11 : Etapes de l'encapsulation.

2.7.2.3. Introduction des capsules dans le four :

Un creuset réfractaire (voir **figure III.12**) est rempli de sable fin et la capsule est complètement immergée dans le sable de manière à ce qu'il n'y est aucun contact avec l'air comme montré sur le schéma de la **figure III.13**. Le creuset est par la suite introduit dans un four à moufle type 47900 furnace thermolyne (voir **figure III.14**) travaillant sous pression atmosphérique. Les températures choisies sont : **1000, 1050, 1100, 1150 °C**.



III.12 : Creuset réfractaire.

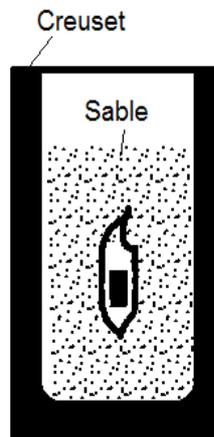


Figure III.13 : Emplacement de la pastille dans le creuset.



Figure III.14 : Four à moufle.

Nous avons enregistré les phénomènes suivants :

- Oxydations de certaines pastilles dans le volume, ceci peut être dû au mauvais dégazage des capsules ou à un mauvais vide établi à l'intérieur des capsules suite à l'augmentation de la pression lors de l'étirement du tube en Pyrex.
- Une oxydation locale de certaines pastilles suite à une cassure du verre durant le traitement thermique et par conséquent le contact de la pastille avec l'air ambiante.

2.8. Préparation des échantillons pour examen métallographique :

Toutes les pastilles frittées ont été refroidies à l'air ambiant puis découpées pour obtenir une section longitudinale, la découpe se fait à l'aide d'une microtrancheuse automatique sous un jet d'eau liquide lubrifiant pour éviter tout chauffage excessif ou fusion pouvant fausser les résultats. Ensuite les échantillons sont enrobés et polis. L'enrobage utilisé est un enrobage à froid à l'aide d'une résine acrylique dont on doit mélanger 2 parts de poudre avec une de liquide durcisseur et laisser la résine se solidifier à température ambiante.

La section obtenue est polie à l'aide de papiers abrasifs placés dans une polisseuse de type MECAPOL P 220 U (**figure III.15**), et ce selon les procédures de techniques de préparation métallographique classique selon la norme **ASTM E3 [38]**. Les papiers abrasifs utilisés sont de granulométrie décroissante : 80, 240, 320, 600, 1000, 1200 en plus du papier de finition à l'aide de pâte diamantée de 3 puis de 1 μm afin d'obtenir une surface proche du miroir. Il est à noter que pour la majorité des pastilles, il est difficile d'obtenir une surface parfaitement miroir à cause de la porosité et à cause de la présence d'oxydation.



Figure III.15 : Polisseuse de type MECAPOL P 220 U.

Concernant les réactifs chimiques utilisés afin de révéler les joints de grains nous nous sommes référés à la bibliographie pour trouver les réactifs adéquats pour les aciers inoxydables austénitiques [39]. Les deux réactifs qu'on a essayé sont présentés dans le **tableau III.3**. Le premier réactif (vilélla) n'a pas révélé les joints de grains suite à avoir attaqué toute la surface en un temps très court. Le deuxième réactif a donné de bons résultats après un maintien qui varie d'une pastille à une autre de 22 à 55 secondes. Pour révéler les joints de grains, on a par la suite utilisé exclusivement le deuxième réactif sur toutes les pastilles.

Tableau III.3 : Réactifs chimiques utilisés pour révéler la microstructure [39].

Réactifs	Composition	Utilisation
Réactif 1 (vilélla)	1 g acide pycrique 5ml HCl 100ml éthanol	Attaque chimique utilisée à 20°C pour une durée de plus d'une minute, révèle le contour des constituants tels que les carbures, phase sigma, phase delta, la martensite.
Réactif 2	1 part HNO ₃ 1 part HCl 1 part H ₂ O	attaque chimique d'usage général pour la plupart des aciers inoxydables, utilisé à 20 ° C, révèle la structure des grains – il peut être stocké

3. Techniques de caractérisation :

3.1. Caractérisation des poudres élémentaires et de la poudre mélangée :

3.1.1. Caractérisation granulométrique :

Le calcul du diamètre moyen des particules a été fait à l'aide du logiciel d'analyse d'image sur un petit amas de poudre, qu'on juge représentatif. Versé à l'aide d'une spatule sur du verre transparent, nettoyé préalablement avec de l'éthanol, la poudre est observée à travers le microscope optique. La capture d'image est faite à l'aide du logiciel axiovision.

Application du logiciel image J :

On sélectionne d'abord la commande "subtract background" pour soustraire le bruit de fond dû aux particules parasites et à la dégradation du verre. On fait par la suite un seuillage pour ne sélectionner que les particules et éliminer le fond. Les trous dus aux défauts de contraste sont par la suite remplis. On procède par la suite à la séparation manuelle des chevauchements entre particules pour qu'ils ne soit pas comptabilisés pour une seule.

La mesure de la taille moyenne se fait automatiquement dès le lancement de la commande Mesure. Préalablement, il fallait procéder à la calibration de l'échelle (l'algorithme détaillé de la mesure par analyse d'image sera cité dans l'**annexe B**).

3.1.2. Caractérisation de la densité libre :

Nous avons procédé à la caractérisation de la densité libre uniquement sur la poudre mélangée. Nous avons utilisé un tube gradué jusqu'à **25cm³**. Une quantité de la poudre mélangée est versée à l'aide d'une spatule à travers un entonnoir. Des coups répétés ont été donné pour assurer l'écoulement de la poudre à travers le trou de l'entonnoir (on a remarqué une mauvaise coulabilité de la poudre à travers l'entonnoir). Le volume de poudre est lu avec exactitude sur les graduations. Une pesée avec tarage avec une balance analytique de précision $\pm 0.0001g$ a permis une détermination exacte de la masse de la poudre. La densité apparente est estimée en divisant la masse de la poudre par le volume précédemment lu sur le tube.

$$\rho_{\text{apparente}} = \frac{m}{V_{\text{apparent}}} \dots\dots\dots(18)$$

La densité apparente en pourcentage est obtenue en divisant cette valeur sur la densité de la poudre mélangée supposée complètement dense.

3.1.3. Caractérisation de la densité tassée :

Pour cette caractérisation nous avons utilisé un appareil de mesure de la densité vibrée (tassée) de marque KARL KOLB (voir **figure III.16**).



Figure III.16 : Appareil de mesure de la densité tassée

Comme précédemment, la poudre est versée à l'aide d'une spatule à travers un entonnoir dans un tube gradué jusqu'à **25cm³** et puis placé dans un système de fixation dans un générateur de vibration. Le nombre de cycles de vibrations est programmé. Quand la poudre atteint sous l'effet de vibration une densité maximale (volume minimal) et qu'une stabilité est observée on arrête le système de vibration et la densité tassée est estimée en divisant la masse de la poudre sur le volume déterminé sur les graduations après arrêt de l'appareil.

3.2. Caractérisation de la densité des pastilles vertes :

3.2.1. Méthode géométrique :

Cette méthode a été appliquée uniquement sur les pastilles vertes ; car le volume était facile à déterminer puisque les pastilles étaient de forme cylindrique. Nous avons procédé à la mesure du diamètre du cylindre (d), et de la hauteur (H). La détermination de la masse (m) est faite par pesée dans une balance de précision $\pm 0.0001g$, la valeur de la densité verte est donnée par la formule :

$$D_{\text{verte}} = \frac{4 \cdot m}{\pi \cdot d^2 \cdot H} \dots\dots\dots(19)$$

3.2.2. Méthode d'immersion dans l'eau :

Nous avons procédé à l'estimation de la densité de toutes les pastilles verte par la technique d'immersion. Nous avons marqué 3 pesées différentes effectuées en 3 étapes : la pesée de la pastille dans l'air (A) après un étuvage, une pesée après imprégnation dans le xylène (B), une pesée dans l'eau (C) [28]. La pastille est d'abord étuvée à **150 °C** pendant **16 heures** pour dégager toute l'humidité afin d'assurer une pesée à sec avec exactitude. La pastille est par la suite introduite dans un bécher contenant le xylène de telle manière à ce qu'elle y soit complètement immergée et le bécher est introduit dans une étuve qu'on fait travailler sous vide à l'aide d'une pompe à température ambiante pendant **1 heure**. Le pompage aide à extraire l'air, on a remarqué le dégagement de bulles d'aire durant cette opération car l' air se

dégage à la surface du xylène. Le but de l'immersion dans le xylène est de fermer la porosité extérieure de la pastille afin que l'eau ne pénètre pas lors de la dernière pesée.

Toutes les pesées sont prélevées à l'aide d'une balance de précision $\pm 0.0001\text{g}$ (voir **figure III.17**).

La densité est calculée par la formule :

$$D_{\text{verte}} = \frac{A}{B-C} \cdot \rho_{\text{eau}} \dots \dots \dots (20)$$

La densité de l'eau varie avec la température, c'est pour cette raison que la température est toujours relevée à l'aide d'un thermomètre.



Figure III.17 : Appareil de densimétrie par immersion.

3.3. Caractérisation des pastilles frittées :

3.3.1. Caractérisation de la densité :

Nous avons utilisé uniquement la méthode d'immersion dans l'eau car la méthode géométrique ne donne pas des résultats exactes d'autant plus qu'après frittage le rétrécissement peut se faire d'une manière non uniforme dans la pastille d'où la perte de sa forme cylindrique. La détermination de la densité par immersion pour les pastilles frittées a été faite de la même manière et dans les mêmes conditions que pour les pastilles vertes.

3.3.2. Examen par microscopie optique :

Les différents examens métallographiques ont été faits à l'aide d'un microscope optique de type ZEISS équipé d'une caméra de type AxioCam branchée sur un ordinateur (voir **figure III.18**). La lentille oculaire qui se trouve au dessous de l'appareil photo produit un grossissement de 10 fois, et les lentilles objectives sont choisies à l'aide d'un revolver de lentilles (ces lentilles ayant des grossissements de 5x, 10x, 20x, 50x, 100x) le grossissement global final est le produit du grossissement des lentilles oculaires et celui des lentilles objectives. La prise de photos sur ordinateur a été réalisée à l'aide du logiciel AXIOVISION.



Figure III.18 : microscope optique de type ZEISS.

3.3.3. Examen par microscopie électronique à balayage :

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type environnemental (ESEM) doté d'un canon d'électrons à émission de champs (FEG), de marque PHILIPS-XL30 (**figure III.19**).



Figure III.19 : microscope électronique à balayage de type ESEM.

-Le microscope utilise les électrons secondaires pour visualiser les surfaces montrant l'effet de relief, ainsi que les électrons rétrodiffusés permettant la visualisation de la répartition des éléments chimiques (les zones riches en éléments légers apparaissent en clair). De plus les rayons X résultant des interactions électron matière permettent de caractériser la composition chimique de façon qualitative et quantitative pour la majorité des éléments chimiques, c'est ce qu'on appelle la technique de spectrométrie à dispersion d'énergie EDS (Energy Dispersion Spectroscopy).

3.3.4. Estimation de la profondeur moyenne de pénétration du verre :

Nous avons remarqué après examen métallographique et observation par microscopie optique une pénétration du verre sur une fine couche extérieure de toutes les pastilles frittées.

Cela est en rapport avec le procédé CAP car les pastilles sont encapsulées à l'intérieur d'un tube en Pyrex qui fond à partir de 900°C et qui augmente sa viscosité en fonction de la température en plus du fait que les pastilles frittées sont initialement poreuses.

Nous avons utilisé une méthode pour l'estimation de la profondeur moyenne de cette pénétration sur chaque pastille basée sur la mesure de l'aire de la zone pénétrée par le verre sur une section métallographique non attaquée (voir schéma de la **figure III.20**), et ce en utilisant le logiciel d'analyse d'image (image J). On démontre mathématiquement que la profondeur moyenne peut être déterminée par la division de la surface de la zone pénétrée sur la largeur de l'image :

$$e = \frac{S}{L} \dots\dots\dots(21)$$

La surface étant estimée en utilisant l'outil sélection "freehand" pour calquer la zone immergée par le verre. La surface en μm^2 est donnée par l'outil "Mesure", les mesures étant calibrés au préalable. L'air calculée par image J est à chaque fois divisée par la longueur en utilisant Excel (l'algorithme utilisé est donné en détail dans l'**annexe C**).

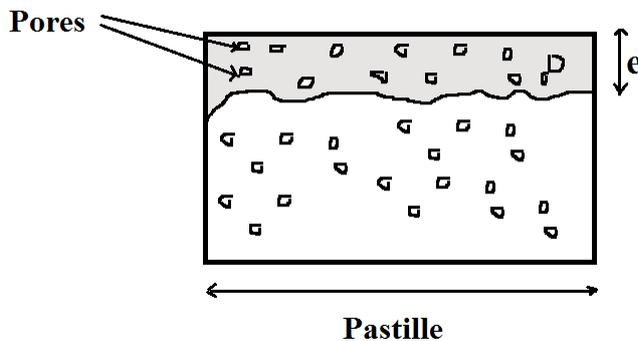


Figure III.20 : Schéma illustratif montrant la profondeur de pénétration du verre.

3.3.5. Mesure de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde :

Nous avons confirmé par EDS-MEB l'existence de certaines particules de Chrome isolées qui n'ont pas participé au frittage ainsi que l'existence d'une couche d'oxyde au contour de ces mêmes particules.

Nous avons donc procédé à l'estimation de l'épaisseur moyenne de cette couche d'oxyde en utilisant image J. La surface d'un fragment d'oxyde est déterminée en calquant une partie de la couche d'oxyde se rapprochant de la forme d'ellipse (voir **figure III.21**). L'épaisseur moyenne x de la couche d'oxyde étant déterminée en divisant cette surface S sur la plus grande longueur de l'ellipse en utilisant Excel. Cette démarche étant effectuée sur 3 couches d'oxyde différentes dans chaque micrographie. Le résultat rapporté est la moyenne de ces 3 mesures. L'étalonnage des mesures doit être effectué au préalable (algorithme détaillée dans l'**annexe D**).

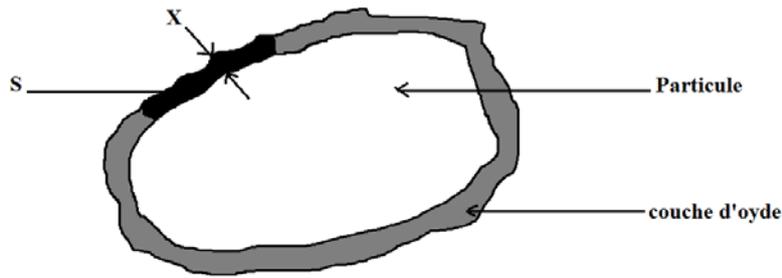


Figure III.21 : Schéma illustratif de l'épaisseur de la couche d'oxyde

3.3.6. Mesure de la taille moyenne des grains :

Les joints de grains ont été révélés à l'aide du deuxième réactif du **tableau III.3**. Nous avons par la suite utilisé la méthode d'interception linéaire pour la mesure de la taille moyenne des grains, pour cela nous avons suivi les recommandations de la norme ASTM E112 [28]. Les interceptions extrémités et les interceptions tangents sont comptabilisées pour 1/2, les interceptes triples pour 3/2 et les interceptes directs (simples) pour 1. Un segment tracé sur la métallographie doit inclure au minimum une cinquantaine de grains. Pour cela un utilitaire nommé "INTERCEPT" a été conçu pour cette estimation (voir **figure III.22**). La valeur de la taille moyenne est en μm puisque, avant de procéder aux mesures une fenêtre précisant le facteur de calibration s'affiche à la suite de chargement de l'image, comme montré sur la **figure IV.22** (voir algorithme détaillé dans l'**annexe E**).

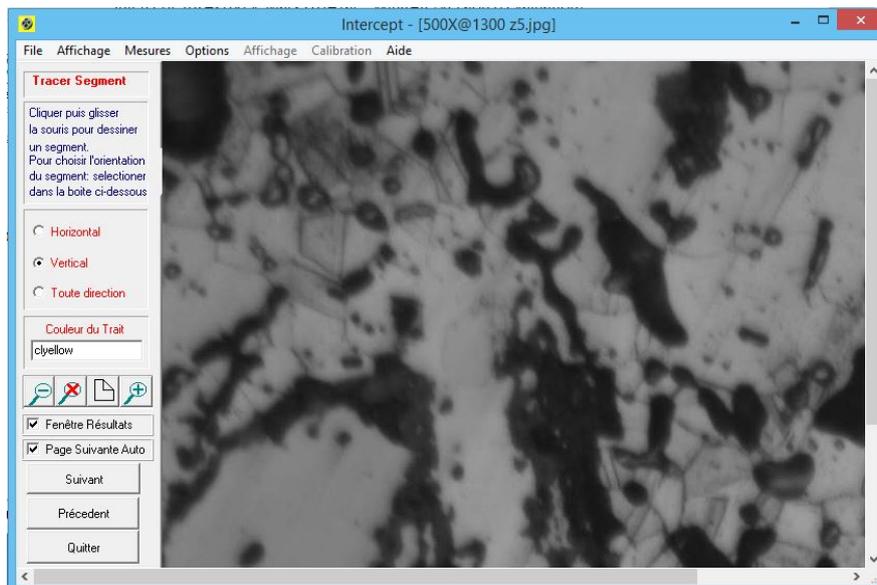


Figure III.22: Plateforme de l'utilitaire interception linéaire.

3.3.7. Estimation de la taille moyenne des pores :

La taille des pores est mesurée à l'aide du logiciel image J. L'outil "particles Analysis" permet de ressortir les surfaces individuelles de chaque pore de la micrographie ainsi que la surface moyenne de tous les pores.

Les mesures sont opérées après une suite de traitement de l'homogénéisation du fond en utilisant le filtre "Band pass" de la FFT (transformée de fourrier rapide) et de seuillage

“thresholding”. La taille moyenne des pores est estimée en assimilant le pore à un disque. Et là, on parle de diamètre équivalent (voir paragraphe 2.3 du chapitre II) [15]. Excel est utilisé pour le calcul de ce diamètre équivalent par la formule :

$$d = 2 \sqrt{\frac{S}{\pi}} \dots\dots\dots(22)$$

Les mesures doivent être opérées, bien sûr, après calibration de l'échelle (voir algorithme détaillé dans l'**annexe F**).

3.3.8. Estimation de la fraction surfacique de porosité :

Le même tableau de mesure donné par le logiciel image J résultant des analyses précédentes permet de donner directement la fraction de porosité surfacique, cette dernière a été calculée d'une manière automatique en divisant la surface de tous les pores sur la surface totale de la micrographie (voir **annexe F**).

Conclusion :

Les méthodes expérimentales ainsi que les techniques de caractérisation utilisées ont été optimisées le maximum possible afin d'assurer des expériences reproductibles et des études exactes et précises concernant la caractérisations des poudres de départ, la poudre mélangée, les pastilles frittées et les pastilles vertes ainsi que l'évaluation de la taille des grains, la taille des pores, la pénétration du verre, l'épaisseur de la couche d'oxyde et la densité surfacique.

Ces techniques de caractérisation ont pour but de quantifier des résultats afin de les utiliser dans le chapitre suivant et de pouvoir les interpréter.

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS.

Dans cette partie, nous allons développer l'ensemble des caractérisations relatives aux différentes poudres utilisées et l'examen par microscopie optique et MEB sur les pastilles frittées. Par la suite une étude paramétrique qui porte sur les différents effets des différents paramètres du procédé (température de frittage, temps de frittage, pression de compactage sur la densité frittée et sur la microstructure (pénétration du verre, taille des grains, taille des pores, fraction surfacique de porosité, l'épaisseur de la couche d'oxyde), cette étude est exploitée pour expliquer les phénomènes étudiés et l'influence de ces différents paramètres sur le produit final.

1. Broyage de la poudre de chrome et tamisage :

Cette étude a été entamée en se procurant d'abord toutes les poudres nécessaires pour l'élaboration d'un acier inoxydable austénitique de type 316L. Seulement, l'ordre de grandeur de la granulométrie de certaines poudres ne convient pas pour un frittage réussi. Par exemple, la distribution de taille des particules de chrome varie entre 500 et 2500 μm ce qui nécessite un broyage pour rendre la taille des particules de cette poudre proche des tailles moyennes des autres poudres. Car pour avoir une microstructure homogène du produit fritté, il faudrait utiliser des tailles de particules homogènes. De plus la granulométrie des autres poudres ne sont pas toutes dans un même ordre de grandeur ce qui nous pousse à procéder à une opération de tamisage.

1.1. Affinement des particules de chrome :

Le broyage de la poudre de chrome a été réalisé dans un broyeur de type pilon mortier. La fraction de poudre dont la taille est inférieure à 25 μm est obtenue après plusieurs cycles de broyage et tamisage. L'opération de tamisage est faite en utilisant une tamiseuse à vibrations soniques. La caractérisation granulométrique par analyse d'image (image J) nous a permis de déterminer la taille moyenne des particules pour les deux fractions de poudre obtenues. Celle tombée dans l'assiette et celle retenue dans le tamis d'ouverture 25 μm . Ces refus de poudre ont des tailles moyennes respectivement de : $\phi_{Cr1} = 8,80 \mu\text{m}$ et $\phi_{Cr2} = 56,60 \mu\text{m}$.

1.2. Tamisage des poudres :

Dans la réalité, il se trouve que les fractions granulométriques sont différentes d'une poudre élémentaire à une autre. Dans le souci de ramener les fractions granulométriques de toutes les poudres dans un ordre de grandeur proche, nous avons procédé à l'opération de tamisage individuelle en les faisant passer toutes à travers le tamis d'ouverture 25 μm . Les résultats de caractérisation granulométrique par analyse d'image sont représentés dans le (**tableau IV.1**)

Tableau IV.1 : Tailles moyennes des particules de poudres élémentaires.

Poudre	Fe	Ni	Cr 1	Cr 2	Mo	Mn	Si	C
Diamètre moyen des particules (μm)	11,44	10,02	8,80	56,60	14,93	7,62	19,38	39,09

2. Caractérisation morphologique des poudres :

La morphologie des particules des différentes poudres a été examinée en utilisant le microscope optique. Toutes les poudres utilisées présentent une morphologie à tendance angulaire ou sphérique pour les plus fines comme le montre la **figure IV.1**.

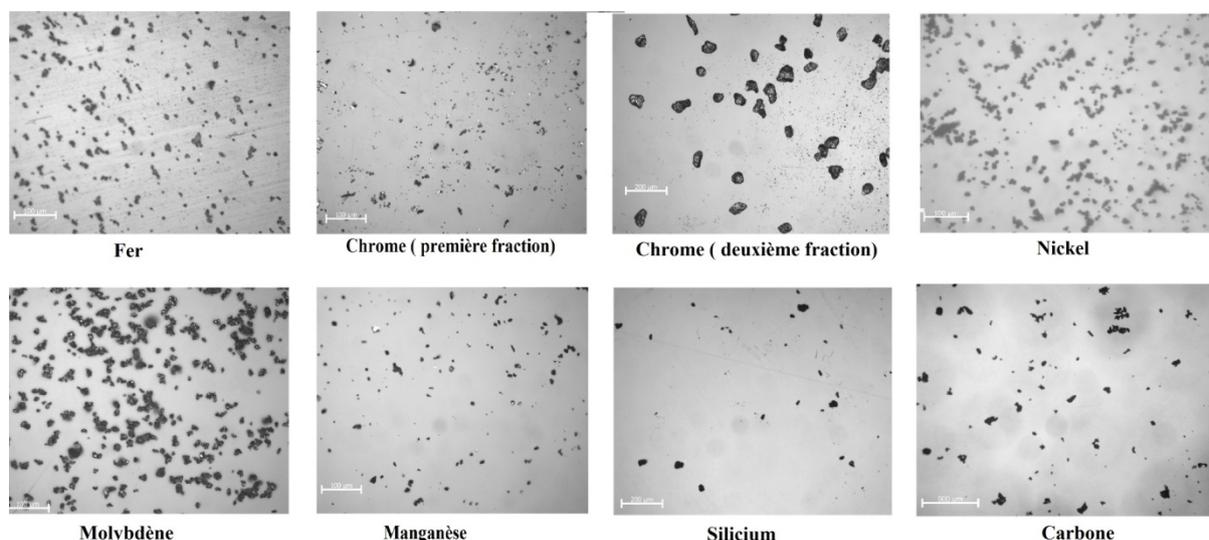


Figure IV.1 : Morphologie des différentes poudres élémentaires.

3. Elaboration du mélange :

L'acier élaboré est un inoxydable austénitique 316L qui se rapproche de la composition correspondant à la norme **ASTM A240**, qui est précédemment présentée dans le tableau **I.12**. Dans le but d'assurer une bonne homogénéisation des poudres en présence, nous avons procédé à un mélange en utilisant un mélangeur spécialement adapté pour le mélange des poudres utilisées dans ce projet. Le pourcentage massique de chaque poudre utilisée est donné dans le tableau **IV.2** :

Tableau IV.2: Spécifications chimiques de l'acier élaboré.

Poudre	Fe	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si
Taux (%)	65.23	0.02	18	12	2	2	0.75

Etude qualitative :

D'après les différentes caractérisations que nous avons opérées sur la poudre mélangée et les pastilles nous pensons que l'homogénéité chimique est atteinte pour les raisons suivantes :

-Une bonne distribution spatiale a été observée dans toutes les pastilles observées après frittage, aussi bien par MEB que par microscopie optique. Cela témoignant d'une bonne distribution des particules de poudres de chrome (particules grossières) et par analogie les autres éléments chimiques.

-Les images prises par MEB montrent une bonne homogénéité de la distribution des particules selon le critère forme et le critère taille (**Figure IV.2**).

-Les analyses ponctuelles sur des pastilles frittées examinées au MEB également, montrent une homogénéité satisfaisante dans 3 différentes zones de chaque échantillon.

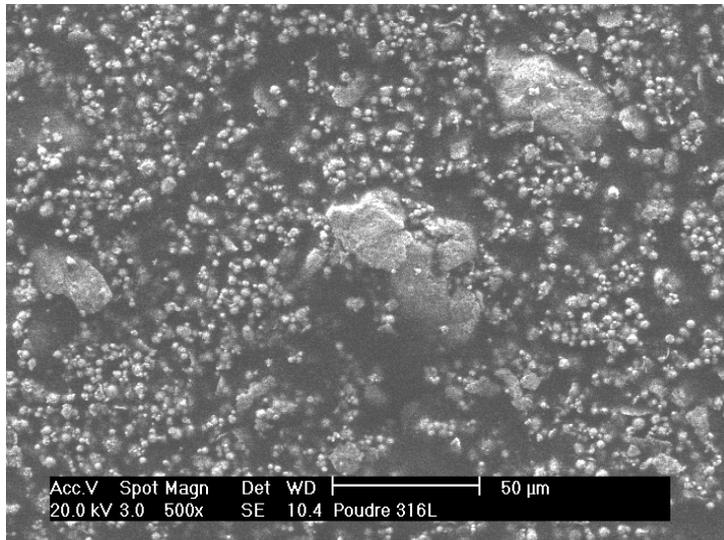


Figure IV.2 : Micrographie prélevée par MEB d'un échantillon de la poudre mélangée

4. Caractérisation de la densité de la poudre mélangée :

4.1. Caractérisation de la densité libre :

A travers un entonnoir, une certaine quantité de poudre est déversée dans un bécher gradué. Le volume exact de la poudre est directement lu à travers les graduations. La masse de la poudre est déterminée après pesée sur une balance de précision. La densité libre est égale à cette valeur rapportée sur le volume déterminé précédemment. Les résultats de l'expérience ont donné une masse égale à **26,2219 grammes** et un volume égal à **7,70 cm³**. Donc la densité libre de la poudre est calculée par la relation :

$$\begin{aligned} \rho_{\text{libre}} &= \frac{m}{V} \dots\dots\dots(23) \\ &= \frac{26,2219}{7,70} \\ &= \mathbf{3,405 \text{ g/cm}^3}. \end{aligned}$$

La densité libre relative (en %) est obtenue en divisant la valeur précédente par la densité de la poudre supposée complètement dense (densité théorique):

$$\begin{aligned} \rho_{\text{libre}}(\%) &= \frac{\rho_{\text{libre}}}{\rho_{\text{th}}} \dots\dots\dots(24) \\ &= \frac{3,405}{7,725} \\ &= 0,4408 = \mathbf{44,08 \%}. \end{aligned}$$

Lors du déversement de la poudre dans l'entonnoir, nous avons remarqué une mauvaise coulabilité de celle-ci à travers l'orifice. Ceci est expliqué par la forme angulaire des particules en général, la finesse de certaines autres, la rugosité de la surface ainsi que par le phénomène d'agglomération. En effet, plus les particules sont fines plus la friction est importante et plus elles ont tendance à s'agglomérer, ce qui conduit à une mauvaise coulabilité. En ce qui concerne la densité libre, nous pensons qu'elle est suffisamment élevée par rapport aux poudres de formes irrégulières. Ceci montre l'effet important de la forme des particules sur la qualité d'empilement les unes sur les autres.

4.2. Caractérisation de la densité tassée :

Le même bécher gradué rempli de poudre, est introduit dans un appareil vibrant de caractérisation de la densité tassée. Après 13395 cycles, le volume occupé par la poudre est passé de 7.7 à 6,6 cm³ ce qui permet de calculer la densité tassée (vibrée) comme suit:

$$\begin{aligned}\rho_{tassée} &= \frac{m}{V} \dots\dots\dots(25) \\ &= \frac{26,2219}{6,6} \\ &= \mathbf{3,973 \text{ g/cm}^3}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\rho_{tassée}(\%) &= \frac{3,973}{7,725} \\ &= 0,5143 = \mathbf{51,43 \%}\end{aligned}$$

La densité est donc passée de **44,08 %** à **51,43%**, soit un gain d'environ **7%** qui est certes faible, mais qui aura un impact favorable lors d'une application industrielle comme la fabrication des filtres par exemple. Ce faible gain en densité nous renseigne sur la compressibilité de la poudre qui est estimée moyennement compressible.

5. Caractérisation des pastilles vertes :

5.1. Effet de la lubrification de la poudre mélangée :

Comme essai préliminaire, nous avons procédé au compactage de la poudre mélangée sans lubrification. Les résultats obtenus sont des pastilles écaillées sur les arrêtes vives. Cela est dû à l'effet de frottement entre pastille et matrice qui est le résultat des contraintes radiales appliquées sur la pastille suite à la relaxation des contraintes qui ont provoqué sa déformation élastique. Cependant, le compactage de poudre avec lubrification préalable a donné de bonnes pastilles exemptes d'écaillage, de délamination et de fissures. Et présentant une surface extérieure lisse ainsi qu'une bonne résistance mécanique à vert.

5.2. Effet de la pression sur la densité verte :

La densité des pastilles vertes est mesurée en utilisant la technique d'immersion. La densité relative est calculée en rapportant cette densité sur la densité théorique du comprimé supposé complètement compact et dense.

Cette densité est calculée en divisant la somme des masses de toutes les poudres sur la somme des volumes. Les densités volumiques de chaque élément chimique entrant dans l'élaboration de l'acier inoxydable 316L sont données dans le **tableau IV.3** . Ces valeurs sont tirées dans la bibliographie [40].

Tableau IV.3 : Densités volumiques des éléments constituant l'acier 316L.

Elément	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	C
Densité volumique (g/cm ³)	7.86	7.19	8.90	7.47	10.22	2.33	2.266

Voici la méthode de calcul :

$$\rho_{th} = \frac{m_{tot}}{\sum_{i=1}^7 V_i} \dots\dots\dots(26)$$

$$\rho_{th} = \frac{m_{tot}}{\sum_{i=1}^7 \frac{m_i}{\rho_i}}$$

$$\rho_{th} = \frac{100}{\frac{65.23}{7.86} + \frac{18}{7.19} + \frac{12}{8.90} + \frac{2}{7.47} + \frac{2}{10.22} + \frac{0.75}{2.33} + \frac{0.02}{2.266}}$$

$$\rho_{th} = 7.725 \text{ g/cm}^3$$

Tableau IV.4 : Résultats des densités mesurées par méthode géométrique et par immersion pour les pastilles vertes comprimées à différentes pressions.

pression de frittage (tonnes)	Densité par méthode géométrique	Densité relative (%)	Densité par immersion (g/cm ³)	Densité relative (%)
2	4,85	62,78	4,81	62,26
4	5,72	74,04	5,72	74,04
6	6,18	80,00	6,10	78,96
8	6,50	84,14	6,53	84,53

On remarque que les 2 méthodes de mesure de densité : géométrique et par immersion donnent des résultats très proches, dans ce qui suit nous allons utiliser uniquement les résultats donnés par la technique d'immersion étant donné qu'elle est plus précise.

Pour une meilleure illustration, les résultats du tableau ci-dessus, sont utilisés pour tracer le graphe d'évolution suivant.

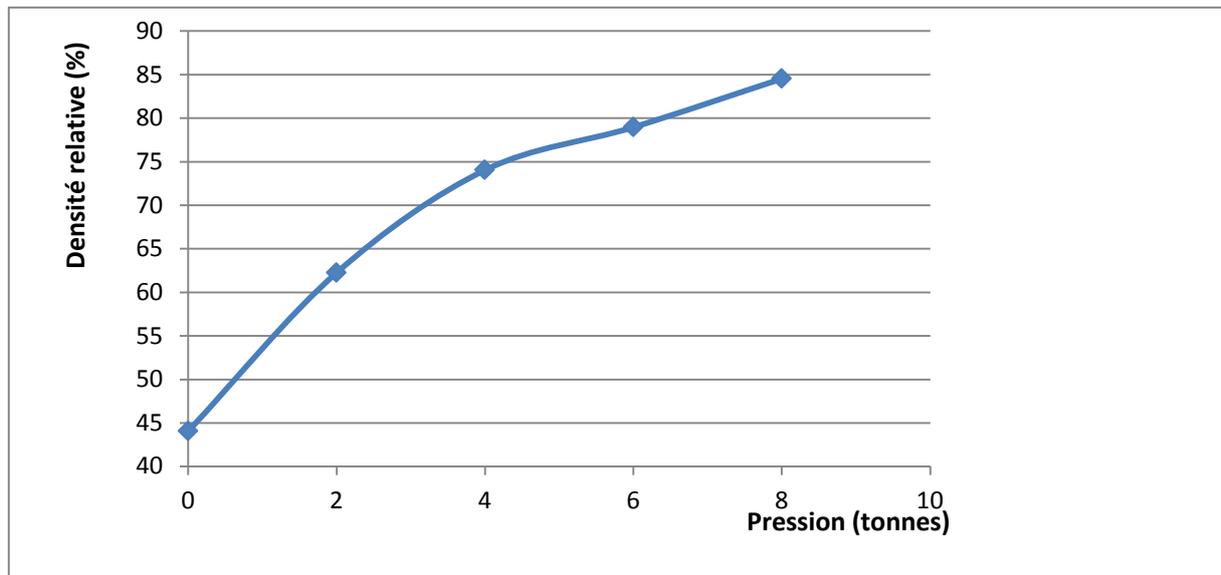


Figure IV.3 : Evolution de la densité verte en fonction de la pression de compactage.

a-Plus la pression de compactage augmente plus la densité verte D_v augmente, ceci est conforme à ce qu'on trouve dans la bibliographie [14, 15, 27].

b- Quand la pression augmente on observe un phénomène de saturation. C'est à dire que la vitesse de densification par compactage décroît avec l'augmentation de la pression. Cette vitesse étant définie comme la tangente de la courbe $D_v=f(P)$ [27].

Explication : (a) L'augmentation de la pression permet d'augmenter le nombre de contacts par rapprochement des particules les une aux autres. De plus, les fortes pressions permettent de déformer les particules et par conséquent minimiser les vides inter particules.

(b) La tangente de la courbe $D_v= f(P)$ a tendance à diminuer avec l'augmentation de la pression. Ceci est dû au fait que la densification par compactage est due en grande partie à la déformation plastique des particules. Et comme le matériau durcit par écrouissage durant le compactage, la déformation devient donc de plus en plus difficile et par conséquent la densification aussi.

D'autre part le compactage devient de plus en plus difficile à cause du fait que le nombre de contacts inter particule et la surface de contact moyenne par particule augmentent avec l'augmentation de la pression. Cela augmente la friction dans le volume de la poudre d'où la

densification et l'écoulement plastique pour remplir les vides deviennent de plus en plus difficiles.

6. Caractérisation des produits frittés :

6.1. Frittage sous vide :

L'opération de frittage a été menée dans un four sous vide primaire. Ce four est équipé d'un moyen permettant l'injection d'un gaz inerte pour nettoyer par purges successives et pompage la chambre chaude de frittage. Pour commencer nous avons procédé au frittage des pastilles comprimées à 6 tonnes. Les températures utilisées pour le frittage ont été variées de 1000 à 1150°C. Les pastilles obtenues présentent des densités médiocres pour les températures les plus élevées. Nous avons également constaté une fine couche d'oxyde qui s'est formée sur la surface des pastilles. L'examen métallographique révèle l'existence de particules d'oxydes ainsi qu'une fraction importante de porosité comme le montre la **figure IV.3** ci-dessous. Nous pensons que ces oxydes sont dus à l'atmosphère de frittage qui n'était pas assez protectrice.

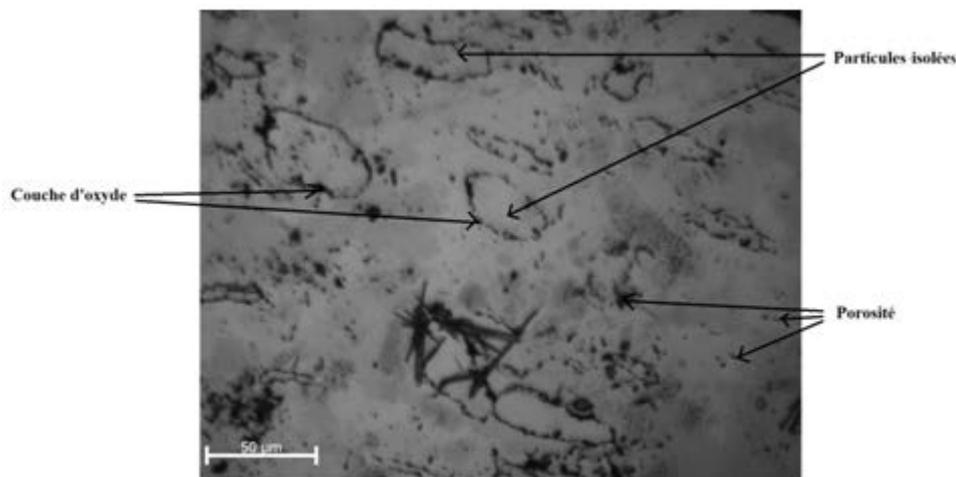


Figure IV.4 : Pastille frittée à 1100°C pour une maintient de 2heures dans un four sous vide.

6.2. Frittage par le procédé "CAPing" :

Comme remède aux insuffisances du frittage dans un four sous vide classique, nous avons opté pour une Consolidation par Pression Atmosphérique à chaud (CAPing). Ce frittage est une variante de la consolidation par Pression Isostatique à Chaud dit (HIPing) . Le principe consiste à encapsuler la pastille dans un tube en verre de pyrex. Après avoir purgé le tube et fait le vide, le tube est alors scellé avec la pastille à l'intérieur puis détaché du reste du tube. On obtient ainsi une petite capsule. La capsule est ensuite placée dans un conteneur en brique réfractaire puis entourée de sable siliceux. L'ensemble est alors placé dans un four à moufle à la température choisie qui doit être supérieure à la température de fusion du pyrex mais inférieure à la température de fusion du matériau à fritter. Pendant le frittage, le verre de pyrex fond, mais ne coule pas à cause du sable siliceux qui l'entoure. C'est ainsi que la pastille se trouve dans un tube de verre liquide et se fritte sous l'action d'une pression de 1 atmosphère qui s'applique d'une façon isostatique grâce au vide préalablement établi dans la capsule. C'est ainsi que nous avons passé à la conception et la réalisation d'un dispositif permettant d'encapsuler les pastilles dans des tubes en pyrex et de fritter dans un four à moufle.

6.3. Description des études faites sur les pastilles frittées par CAPing :

6.3.1. Homogénéité :

Des caractérisations quantitatives faites par MEB, montrent une bonne homogénéisation de la composition des pastilles frittées. En effet la composition chimique mesurée dans trois zones différentes de la matrice révèle des données très proches comme montré sur le **tableau IV.5** . Ceci est la preuve d'avoir atteint une bonne homogénéité après mélange avant même de procéder au frittage.

Tableau IV.5 : Compositions chimiques ponctuelles des pastilles frittées relevée par MEB.

Pastille frittée			Composition chimique								
P (tonnes)	t (heures)	T (°C)	Zone 1			Zone 2			Zone 3		
			%Fe	%Cr	%Ni	%Fe	%Cr	%Ni	%Fe	%Cr	%Ni
6	2	1150	68.57	13.50	17.93	70.15	11.14	18.71	67.24	14.13	18.63
6	4	1050	73.16	15.14	11.70	79.43	9.46	11.11	74.44	11.03	14.53

6.3.2. Présence d'oxydes :

L'analyse au microscope optique d'échantillons frittés par CAPing révèle l'existence de particules de poudre isolées qui ne sont pas encore totalement dissoutes dans la matrice (γ) de l'alliage élaboré. Elles apparaissent dans une couleur grise foncée entouré d'une couche noire qui s'apparente à un film d'oxyde épais. Ces éléments structuraux sont montrés dans la micrographie optique de la **figure IV.5** ci-dessous.

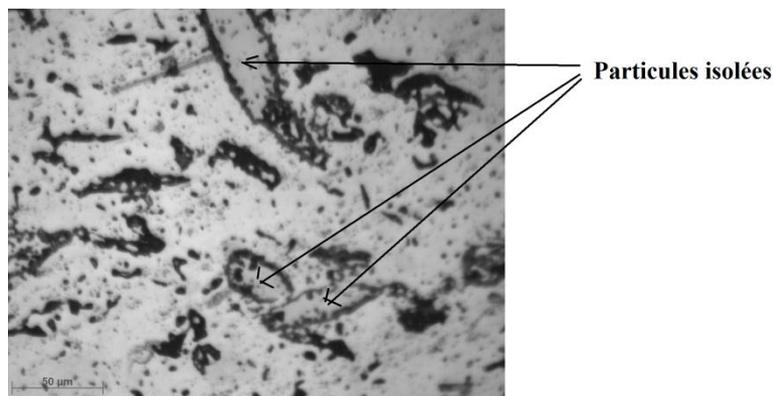
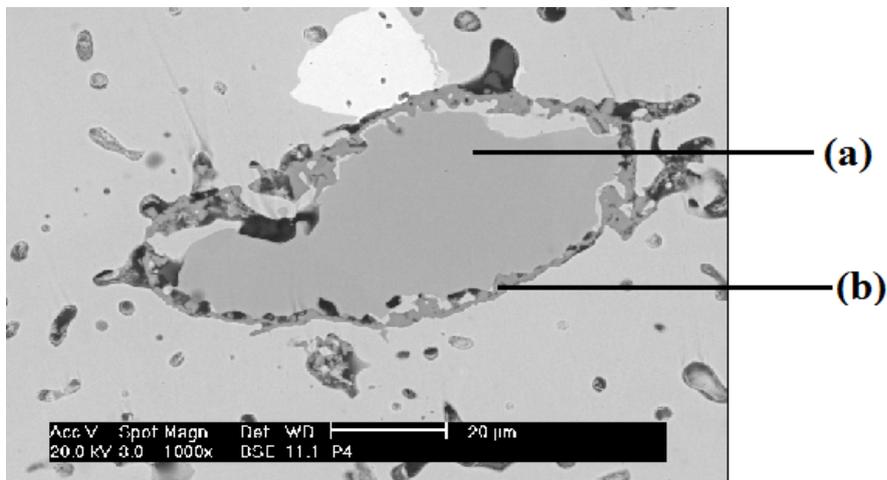


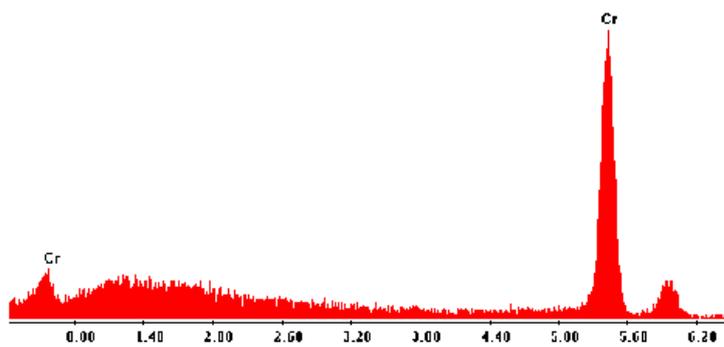
Figure IV.5 : Micrographie montrant la présence de particules isolées sur une pastille comprimée à 2 tonnes et frittée à 1150°C pendant 2 heures.

L'étude a ensuite été approfondie pour comprendre la nature de ces particules isolées ainsi que celle des couches extérieures qui les entourent. L'outil d'analyse utilisé est une caractérisation qualitative par MEB-EDS. C'est ainsi qu'en pointant au centre l'une de ces particules isolées (a) avec un rayon-x, on a enregistré un pic de Chrome comme l'indique la

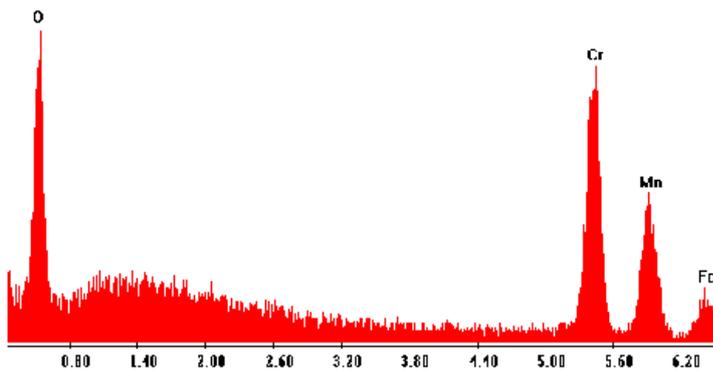
figure IV.6a. Similairement, en pointant la couche externe (b) enregistre deux pics: Un correspondant au chrome et un autre d'oxygène comme le montre la **figure IV.6b.**



Particule isolée



(a): centre de la particule isolée



(b): contour de la particule isolée

Figure IV.6 : Analyse par MEB de la particule isolée sur une pastille comprimée à 2 tonnes et frittée à 1150°C pendant 2 heures.

A la lumière de cette analyse, on conclut que certaines particules de Chrome ont été oxydées à la surface durant l’opération de frittage et par conséquent elles sont restées isolées et n’ont pas participé au frittage à cause du film d’oxyde qui empêchait l’inter-diffusion. C’est ce qui explique d’ailleurs la différence entre la composition chimique de référence d’un acier

AISI 316 L et celle de la matrice relevée par MEB de l'acier élaboré ici par MDP. On peut voir sur le **tableau IV.6** que la teneur en chrome de l'acier élaboré est nettement inférieure à la norme de 18% puisque certaines particules de chrome se sont isolées et ne se sont pas dissoutes dans la matrice.

Tableau IV.6: Tableau comparatif des teneurs en Fer, Chrome et Nickel de la matrice d'une pastille pressée à 6 tonnes et frittée à 1150°C pendant 2 heures et celle d'un acier de référence AISI 316L.

Composition chimique de la matrice de l'acier 316L ici élaboré			Composition chimique de référence d'un acier AISI 316 L		
%Fe	%Cr	%Ni	%Fe	%Cr	%Ni
70.15	11.14	18.71	65,23	18	12

6.3.3. Présence de porosité :

L'observation par microscopie optique d'échantillons frittés à 1050 °C pendant deux (02) heures a révélé la présence de porosités de différentes tailles sur toutes les pastilles frittées comme le montre la **figure IV.7**. Cela signifie que la densité complète n'a pas encore été atteinte. Seulement, on distingue deux types de pores dont les tailles sont très différentes : des pores de tailles fines et des pores de tailles grossières. On peut supposer que la porosité grossière résulte de l'arrachement de particules de chrome isolées lors de l'opération de polissage, comme cela peut être également le résultat d'une coalescence de porosités fines durant le dernier stade de frittage.

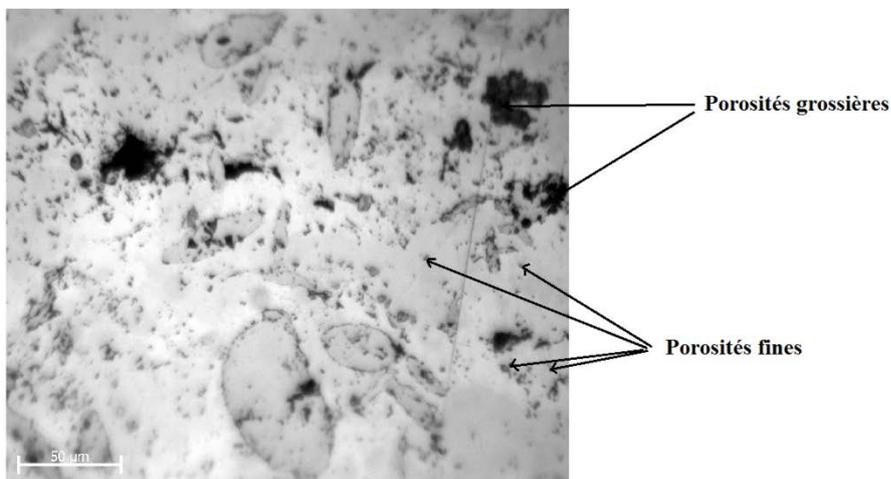


Figure IV.7 : Micrographie montrant la présence de porosités sur une pastille comprimée à 2 tonnes et frittée à 1050°C pendant 2 heures.

6.3.4. Effet des différents paramètre de frittage :

6.3.4.1. Etude de l'influence de différents paramètres sur la densité frittée :

Dans ce qui suit la densité frittée relative, est obtenue en divisant la densité mesurée par la densité théorique de l'acier inoxydable austénitique supposé totalement dense qui est égale à **7,92 g/cm³**. La densité frittée est préalablement mesurée par la technique d'immersion.

De fait qu'il y a présence d'oxydes dans le volume des pastilles frittées avec un taux de plus en plus croissant, l'estimation de densité en relative et par conséquent le taux de porosité est sous-estimée à cause de fait que la densité de ces oxydes (dont la quantité n'est pas facile à estimer) est plus faible (5.3 g/cc pour Cr₂O₃).

6.3.4.1.1. Effet de la température:

Le tableau ci-dessous montre l'effet de la température de frittage sur la densité des comprimés.

Tableau IV.7 : Résultats des mesures de densité par immersion pour différents températures de frittage.

Température de frittage (°C)	Densité (g/cm ³)	Densité relative (%)
1000	5,73	72,32
1050	6,01	75,87
1100	6,14	77,62
1150	6,47	81,72

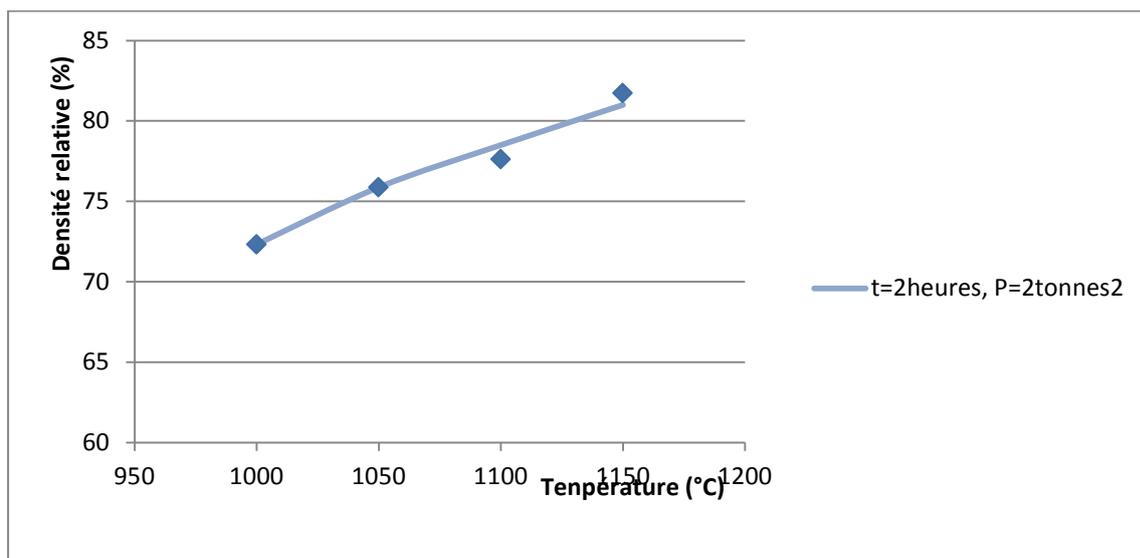


Figure IV.8 : Evolution de la densité frittée en fonction de la température.

Comme le montre la figure IV.8 ci-dessus, la densité frittée augmente avec la température de frittage. Ce comportement est le résultat du fait que ce dernier est un phénomène thermiquement activé et faisant appel à la diffusion. Par conséquent l'augmentation de la température augmente significativement la densité car le transport de matière pour le remplissage des pores est très sensible à l'augmentation de la température. Les forces motrices qui gouvernent l'opération de frittage ici sont le potentiel chimique ainsi que l'énergie libre du système. Au début du frittage, le potentiel chimique est au maximum du fait de la présence ensemble de plusieurs poudres pures et différentes. La tendance à l'homogénéité chimique durant la consolidation est une force motrice importante qui pousse à la fermeture des pores par la diffusion inter particules. Similairement au début du frittage, le système est très instable à cause de sa forte énergie libre (énergie de surface libre des pores). La réduction de cette

énergie libre par la fermeture des pores est également une force motrice importante qui pousse à la consolidation et à la stabilité du système. Plusieurs travaux de recherche dans le domaine du frittage confirment les observations faites ci-dessus [15].

6.3.4.1.2. Effet du temps :

Comme pour la température, le tableau ci-dessous rapporte l'effet du temps sur la densité frittée à température constante. Les résultats obtenus sont ensuite utilisés pour tracer la courbe de comportement de la densité comme fonction du temps comme le montre la figure IV.9 ci-dessous.

Tableau IV.7 : Résultats des mesures de densité par immersion pour différents temps de frittage.

Temps de frittage (h)	Densité (g/cm ³)	Densité relative (%)
2	6,01	75,87
4	6,43	81,18
6	6,02	75,99

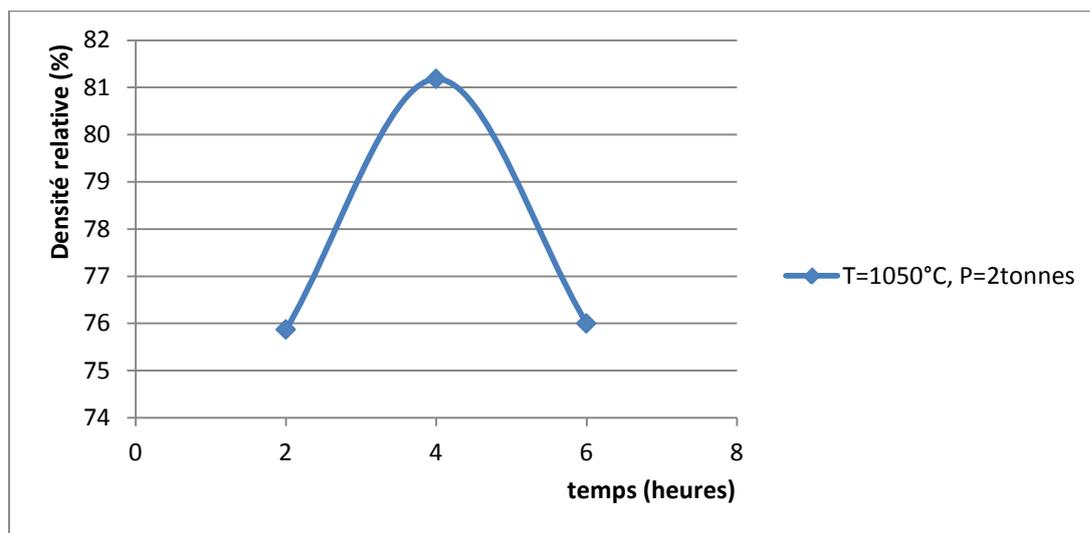


Figure IV.9 : Evolution de la densité frittée en fonction du temps.

Généralement tous les travaux de recherche sur le frittage d'une poudre pure (unique), indiquent une croissance continue de la densité en fonction du temps. En revanche, lors du frittage d'un mélange de plusieurs poudres, (comme c'est le cas ici), on observe très souvent une augmentation puis une diminution de la densité comme l'indique clairement la **figure IV.9** ci-dessus. Ce comportement est connu sous le nom de: l'effet Kirkendall. Cet effet est le résultat de la différence qui existe entre les vitesses de diffusion des différentes poudres qui constituent l'alliage. L'alliage élaboré ici est constitué de sept (07) poudres pures différentes (voir **tableau IV.2**). Durant le frittage, les poudres à grandes vitesses de diffusion, diffusent plus rapidement vers les poudres à faibles vitesses de diffusion laissant derrière elles de gros pores qui conduisent parfois à des gonflements des comprimés frités. Ce phénomène est fortement prononcé au dernier stade du frittage comme le confirme la baisse de la densité

enregistré après 6 heures dans le graphe de la figure ci-dessus. Cet effet ne peut être éliminé que par un frittage activé par une pression extérieure.

6.3.4.1.3. Effet de la pression :

La fabrication de pièces mécaniques par MDP, est souvent le résultat d'une mise en forme de poudre sous haute pression, à travers un système de matrices et poinçons de formes et dimensions convenables. La pression de compactage est donc un paramètre important dans les études de MDP, car elle influe sur la mise en forme ainsi que sur la déformation plastique des particules de poudre qui elle influe à son tour sur la cinétique de frittage. Le **tableau IV.8** ci-dessous montre l'influence de la pression de compactage sur la densité frittée. En utilisant les résultats du **tableau IV.8**, nous traçons l'effet de la pression sur la densité après frittage comme le montre la **figure IV.10** ci-dessous.

Tableau IV.8 : Résultats des mesures de la densité par immersion des pastilles frittées pour différentes pressions.

Pression (tonnes)	Densité (g/cm^3)	Densité relative (%)
4	5,78	73,03
6	6,14	77,62
8	6,22	78,59

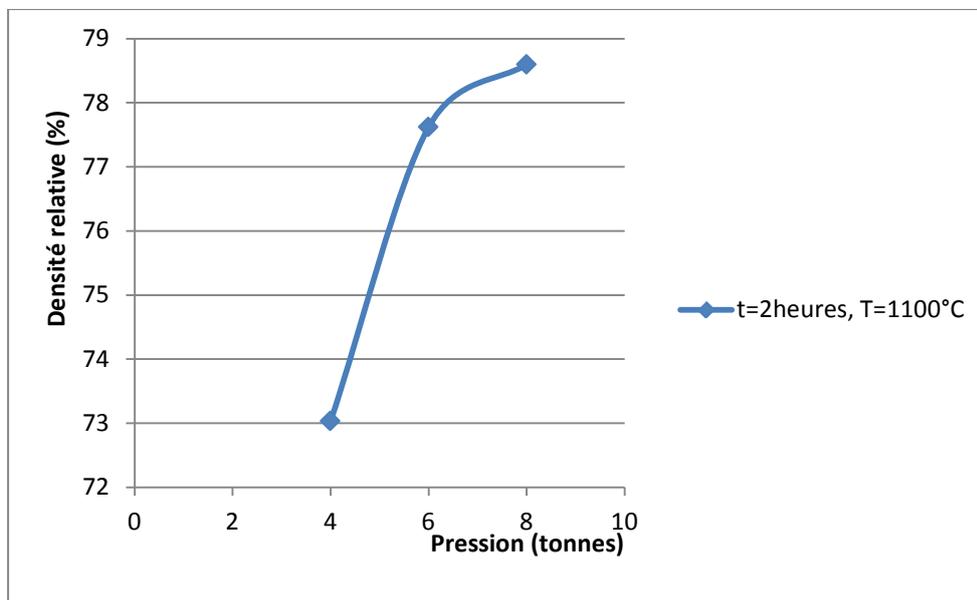


Figure IV.10 : Evolution de la densité frittée en fonction de la pression de compactage.

L'analyse du graphe ci-dessus nous permet de tirer les conclusions suivantes :

La densité frittée augmente avec l'augmentation de la pression, car des pressions élevées de compactage permettent des densités vertes initiales aussi importantes. Et comme la densité frittée dépend de la densité initiale, donc toute augmentation de cette dernière implique une augmentation automatique de la densité après frittage. En effet, puisque la quantité de matière mise en jeu est la même pour toutes les pressions de compactage, donc toute augmentation de

cette dernière implique une augmentation dans les mêmes proportions de la densité verte. De plus la quantité d'énergie de déformation emmagasinée dans les particules pendant le compactage à froid, est directement proportionnelle à la pression de compactage. La libération de cette énergie durant le frittage et la recristallisation des particules écrouies, est un facteur déterminant dans la diffusion et le transport de matière qui mènent à l'augmentation de la densité montrée par la **figure IV.10** ci-dessus. D'où la densité frittée est d'autant plus importante que la pression de compactage est élevée.

6.3.4.2. Etude de l'influence des différents paramètres sur la pénétration du verre :

Pendant la consolidation des poudres par frittage sous pression atmosphérique (CAPing), on observe souvent une pénétration du verre dans les comprimés. La profondeur de la pénétration dépend de la densité verte de la poudre ou du comprimé. Si une poudre est frittée à l'état libre sans compactage préalable, la profondeur de pénétration peut atteindre plusieurs millimètres et peut même envahir l'ensemble de la poudre si la température du frittage est élevée. En effet la vitesse de pénétration du verre dépend de la pression à l'intérieur des capsules de verre ainsi que de la fluidité de ce dernier, qui elle dépend de la température du frittage. Dans cette étude, la poudre est préalablement comprimée ce qui implique une faible porosité de surface du comprimé d'où une faible couche de pénétration du verre dans les pastilles frittées comme le montre la **figure IV.11** ci-dessous. On a par la suite suivi l'évolution de l'épaisseur de cette pénétration en fonction des paramètres de frittage.

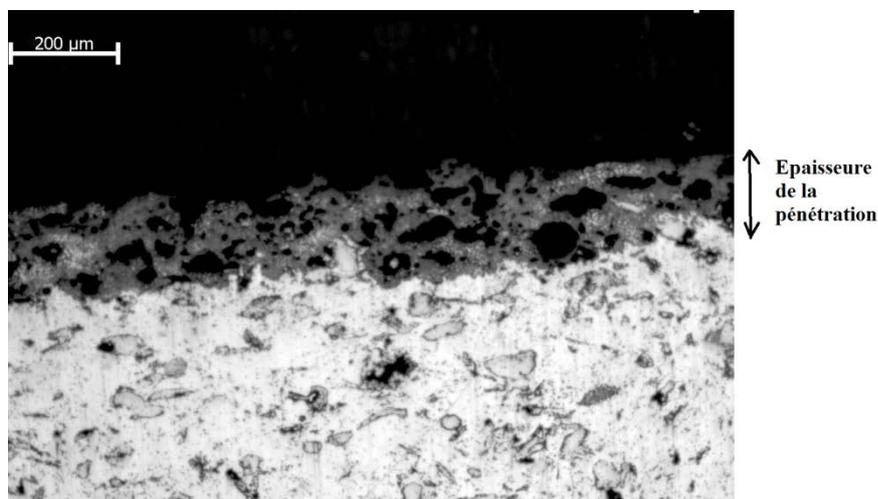


Figure IV.11 : Micrographie montrant la pénétration du verre dans une pastille comprimée à 2 tonnes et frittée à 1000°C pendant 2 heures.

6.3.4.2.1. Effet de la température :

Plusieurs mesures de l'épaisseur de pénétration du verre sont faites pour chaque échantillon. Les moyennes de mesure pour chaque température sont données dans le **tableau IV.9** ci-dessus puis tracées dans le graphe de la **figure IV.12** pour analyser son évolution.

Tableau IV.9 : Résultats des calculs de l'épaisseur moyenne de pénétration du verre pour différents températures.

Température (°C)	1000	1050	1100	1150
Epaisseur moyenne de pénétration du verre (µm)	288,23	199,44	174,37	240,18

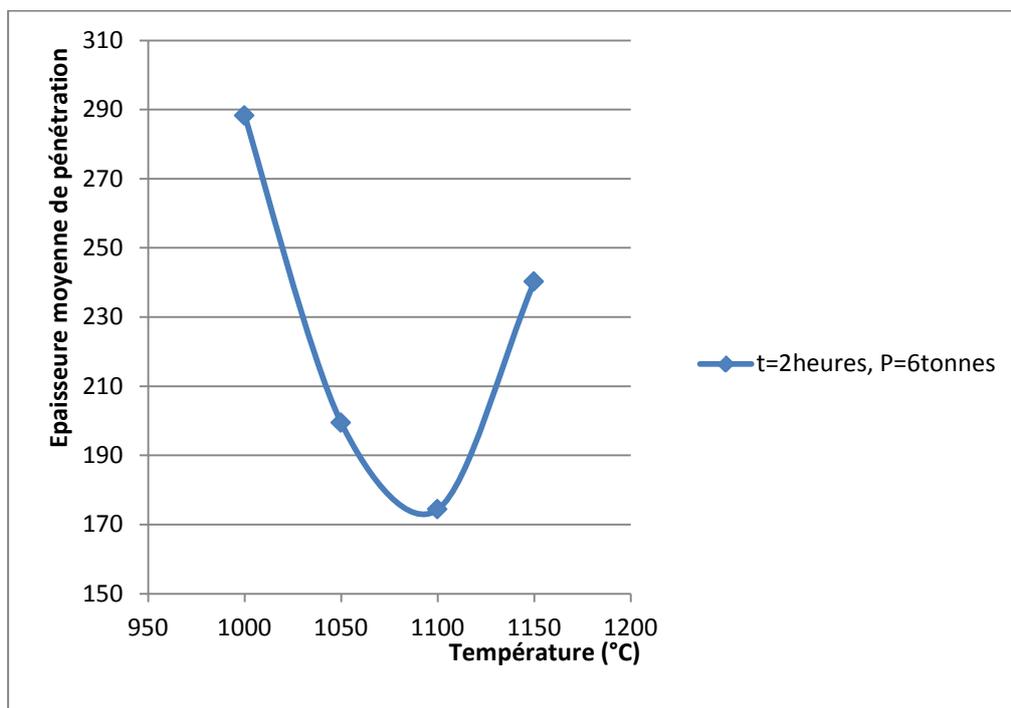


Figure IV.12 : Evolution de l'épaisseur de pénétration du verre en fonction de la température.

Généralement sous les mêmes conditions de frittage, la profondeur de pénétration du verre dans une poudre, est une fonction croissante de la température comme nous l'avons expliqué ci-dessus. Car la température augmente la fluidité du verre qui elle, facilite son écoulement à travers les pores. Cependant le graphe ci-dessus indique un comportement chaotique de cette pénétration. On sait que le verre de pyrex utilisé pour encapsuler nos comprimés fond à **900 °C** et est donc assez fluide pour toutes les températures étudiées. Les contradictions observées dans le comportement de la pénétration avec la température ne peuvent s'expliquer que par la différence dans les densités vertes initiales. Donc ces contradictions peuvent s'expliquer par les possibilités suivantes:

1. Le comprimé fritté à 1000 °C possède une faible densité initiale et donc de surface, ce qui implique une forte pénétration du verre à cette température malgré la faible fluidité relative du verre à cette température.

2. Les comprimés frittés à 1100 et 1150 °C ont de fortes densités initiales et de surface, ce qui implique une faible pénétration du verre malgré la forte fluidité du verre à cette température.
3. Il n'est pas exclu également une certaine compétition entre les vitesses de fermeture des pores et de pénétration du verre qui varient selon les conditions locales, et qui influent d'une façon aléatoire sur ce problème de pénétration.

Une autre explication peut être attribuée à l'existence de deux phénomènes antagonistes : le premier est la densification par frittage qui conduit à la réduction de la taille des pores et par conséquent la résistance contre la pénétration du verre, le deuxième est la coalescence des pores qui donne l'effet contraire (voit **figure II.23**) [32].

6.3.4.2.2. Effet du temps :

Les résultats de l'effet du temps sur la profondeur de pénétration du verre sont donnés dans le **tableau IV.10** ci-dessous. Ces résultats sont ensuite représentés graphiquement dans la **figure IV.13** ci-dessous.

Tableau IV.10 : Résultats des calculs de l'épaisseur moyenne de pénétration du verre pour différents temps.

Temps (heures)	2	4	6
Epaisseur de la pénétration du verre (µm)	199,44	198,11	290,53

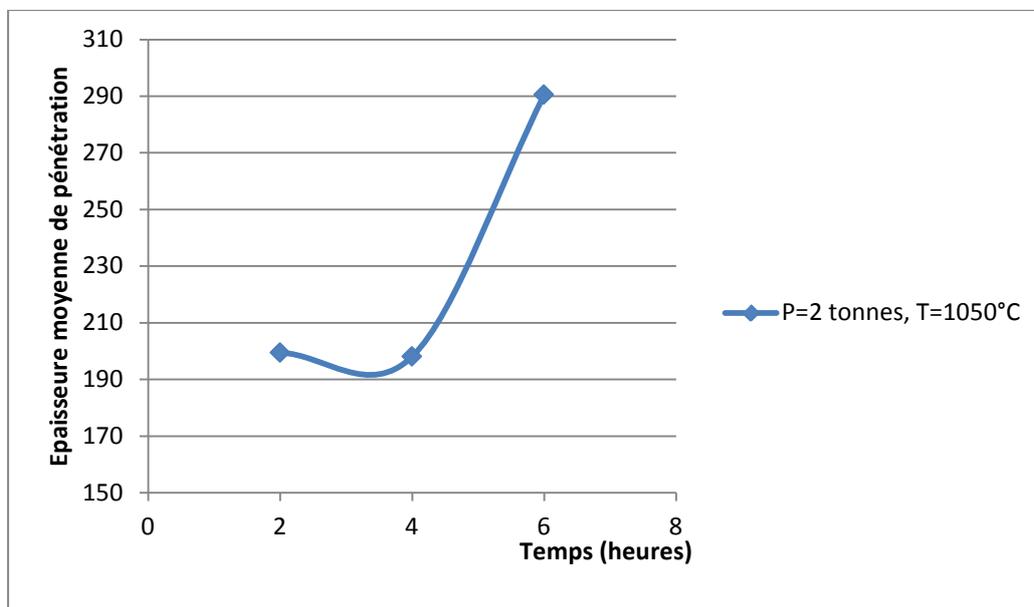


Figure IV.13 : Evolution de l'épaisseur de pénétration du verre en fonction du temps.

Cette évolution est conforme à la physique des matériaux. En effet, pour une température constante, la distance parcourue par le front de pénétration du verre est proportionnelle au temps de maintien à cette température. Nous remarquons donc qu'à partir de quatre heures de

maintien l'augmentation du temps de frittage provoque une pénétration du verre de plus en plus importante. La bibliographie confirme ce comportement [32].

6.3.4.2.3. Effet de la pression :

Ces résultats sont rapportés dans le **tableau IV.11** ci-dessous. Les profondeurs mesurées sont conformes à la théorie de la physique des matériaux. Après les mesures, nous traçons la loi du comportement dans la **figure IV.14** ci-dessous.

Tableau IV.11 : Résultats des calculs de l'épaisseur moyenne de pénétration du verre pour différentes pressions.

Pression (tonnes)	4	6	8
Epaisseur de la pénétration du verre (μm)	200,70	174,36	116,73

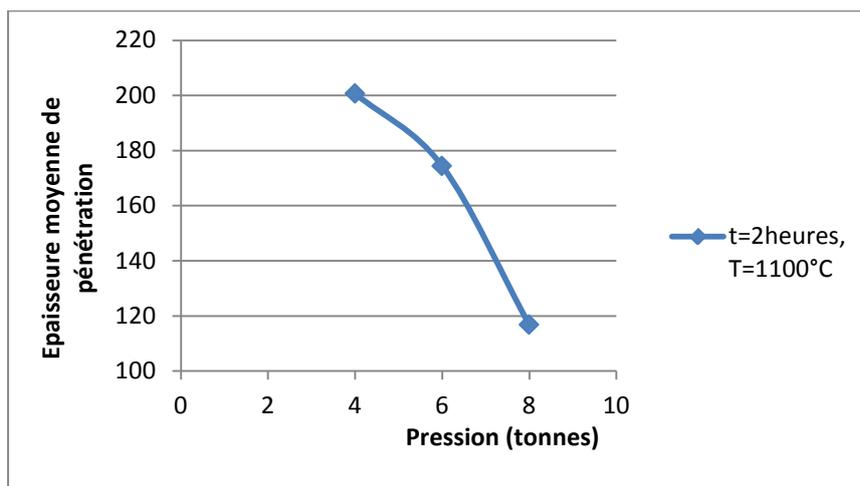


Figure IV.14 : Evolution de l'épaisseur de pénétration du verre en fonction de la pression.

La loi de comportement est une fonction décroissante comme l'indique la figure ci-dessus. En pratique expérimentale, plus la pression de mise en forme est importante, plus la taille des pores présents dans le volume et sur la surface latérale des comprimés, est petite. Par voie de conséquence la pénétration du verre est moindre aux hautes pressions et réciproquement pour les basses pressions.

6.3.4.3. Etude de l'influence des différents paramètres sur l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde :

L'autre phénomène assez fréquent qu'on peut rencontrer en technologie des poudres métalliques, est la présence des films d'oxydes sur la surface des particules de poudre particulièrement après l'opération de frittage. Dans les sections prochaines, nous nous

appliquerons à analyser le comportement de ces films sous l'influence des principaux paramètres de frittage.

6.3.4.3.1. Effet de la température :

L'effet de la température sur l'épaisseur de la couche d'oxyde est montré dans le **tableau IV.12** ci-dessous. De même la loi de comportement est montrée dans la **figure IV.15** ci-dessous.

Tableau IV.12 : Epaisseur de la couche d'oxyde mesurée par analyse d'image pour différentes températures.

Température (°C)	1000	1050	1100	1150
Epaisseur de la couche d'oxyde (µm)	1,14	1,32	3,13	4,19

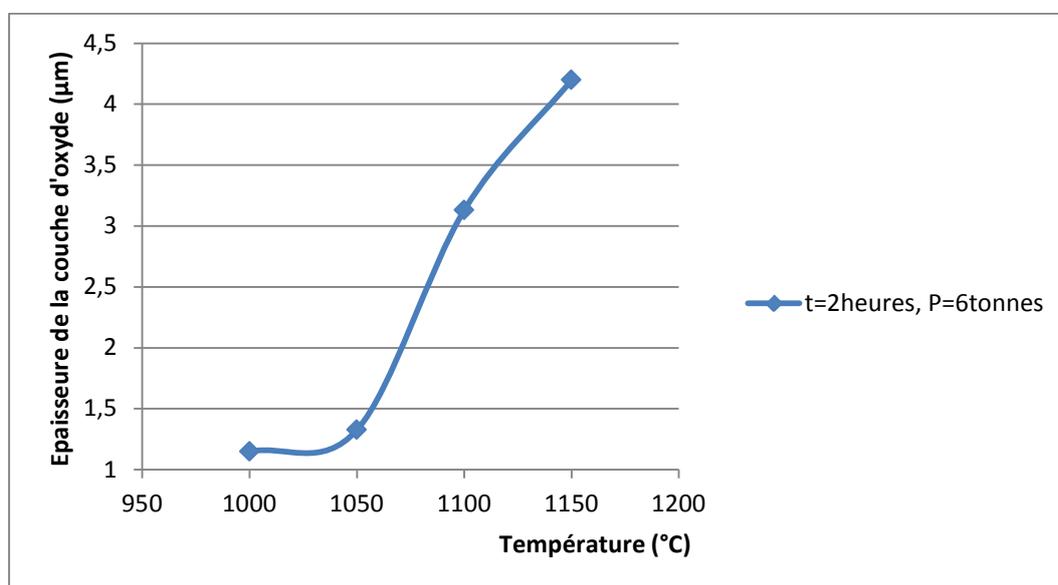


Figure IV.15 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la température.

Les études bibliographiques indiquent que plus la température augmente plus l'épaisseur de la couche d'oxyde est importante. La relation entre l'épaisseur de cette couche (x) et la température (T) suit une loi de la forme : $x = k \cdot \sqrt{T}$ [41].

La couche d'oxyde est le résultat d'une réaction chimique entre les différents métaux en présence et l'oxygène ambiant. Il est établi que cette réaction est d'autant plus rapide que la température est élevée. Cependant la couche d'oxyde qui résulte de la diffusion de l'oxygène dans le métal, se stabilise à une certaine valeur en formant une couche de protection contre la progression de l'oxygène. Ce phénomène est d'autant plus vrai pour le chrome dont les particules sont recouvertes par un film d'oxyde dit "passif" qui empêche leur destruction par l'oxydation. C'est ce principe de passivité qui donne aux aciers inoxydables leur résistance légendaire à la corrosion.

6.3.4.3.2. Effet du temps :

Comme pour la température, l'effet du temps sur le film d'oxyde est donné par les résultats du **tableau IV.13** ci-dessous. Ces mêmes résultats sont à leur tour utilisés pour tracer la loi de comportement comme l'indique la **figure IV.16** ci-dessous.

Tableau IV.13 : Epaisseur de la couche d'oxyde mesurée par analyse d'image pour différents temps.

Temps (heures)	2	4	6
Epaisseur de la couche d'oxyde (μm)	1,32	1,62	1,83

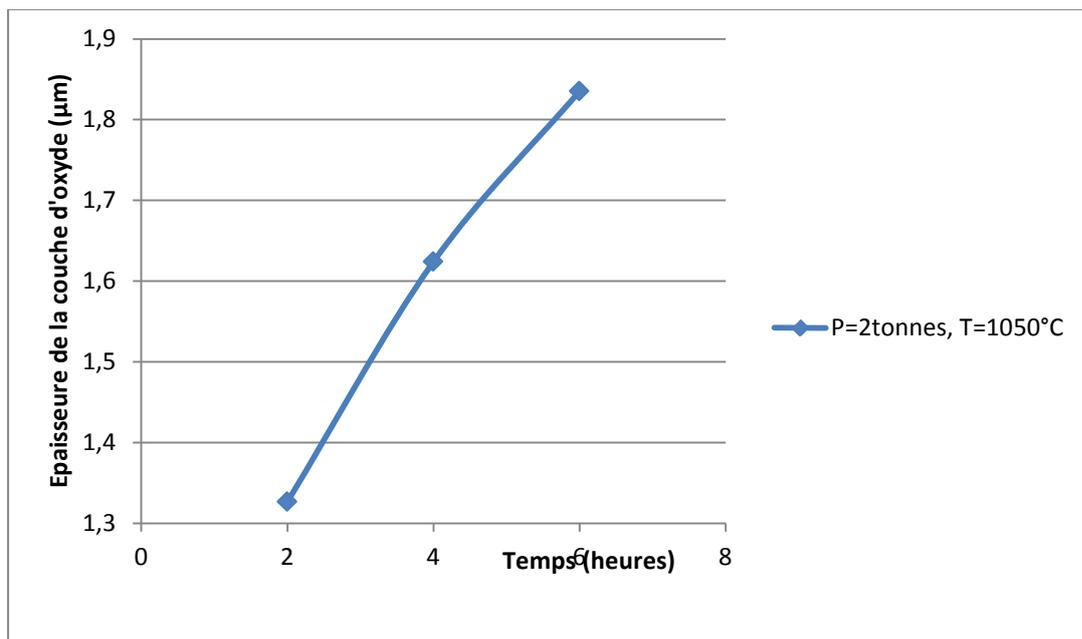


Figure IV.16 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps.

L'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec le temps de frittage selon une loi conforme à ce qui est trouvé dans la bibliographie [41]. Cette épaisseur représente le chemin parcouru par les atomes d'oxygène pour réagir chimiquement avec les atomes du métal considéré. Donc cette épaisseur est doublement influencée par la température et le temps qui eux influent sur le coefficient de diffusion de l'oxygène ainsi que la quantité d'atomes transportée dans le temps en question.

6.3.4.3.3. Effet de la pression :

Le tableau **IV.14** regroupe les résultats de mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde comme fonction de la pression appliquée durant le compactage à froid. La loi de comportement quant à elle est présentée dans la figure **IV.17** ci-dessous.

Tableau IV.14 : Epaisseur de la couche d'oxyde mesurée par analyse d'image pour différentes pression.

Pression (tonnes)	2	4	6	8
Epaisseur de la couche d'oxyde (μm)	3,79	1,33	3,13	1,24

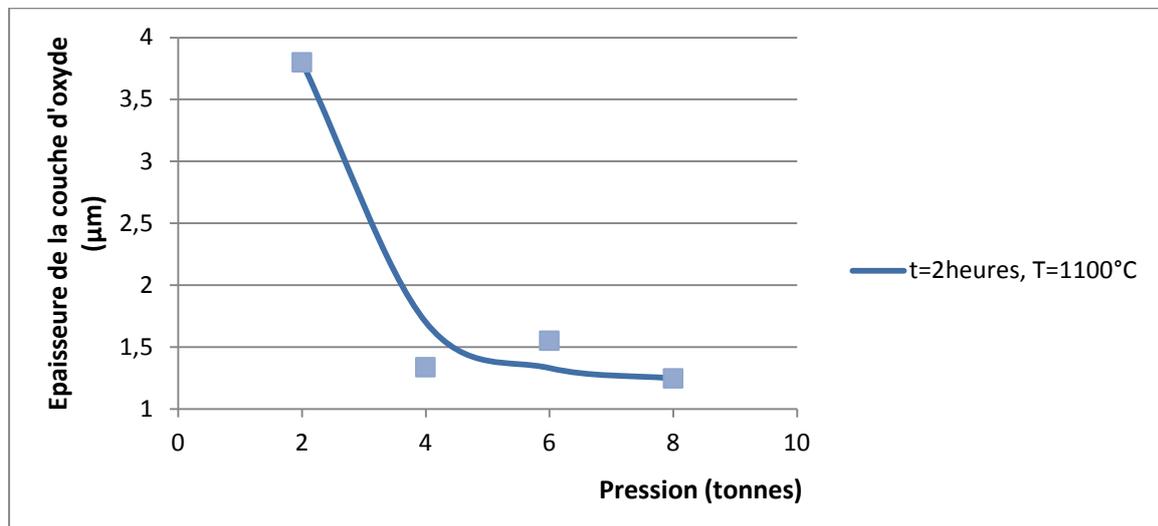


Figure IV.17 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la pression.

Comme nous l'avons expliqué auparavant, le film d'oxyde résulte d'une réaction chimique entre les métaux en présence et l'oxygène ambiant. Il est donc facile d'imaginer que l'épaisseur de ce film est proportionnel au volume disponible d'oxygène. Sachant que ce volume d'oxygène est proportionnel au volume des pores, donc on peut affirmer sans grands risques de se tromper, que plus la pression augmente plus la couche d'oxyde décroît et inversement. Plus la pression de compactage est faible plus l'épaisseur de la couche d'oxyde est grande. C'est donc une question de volume d'oxygène qui est plus grand aux basses pressions qui engendre une forte fraction de porosité qui constitue le réservoir d'alimentation en oxygène des réactions d'oxydation. Le phénomène inverse est évidemment observé aux hautes pressions comme en témoigne la **figure IV.17** ci-dessus. L'exception observée à 6 heures de frittage peut être classée dans les risques de jugement et de mesure expérimentale.

6.3.4.4. Etude de l'influence des différents paramètres sur l'évolution de la taille des grains :

En science des matériaux en général et la métallurgie en particulier, la relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques est bien établie. Tous les travaux de recherche effectués dans ce domaine ont pour seule finalité (ou presque) la possibilité de contrôler les propriétés mécaniques à travers le contrôle de la microstructure. L'un des avantages principaux de la MDP est justement la grande possibilité de contrôle de cette microstructure à travers les nombreux leviers et paramètres qui entrent en jeu durant les étapes de fabrication, et ce depuis l'élaboration de la poudre jusqu'au frittage des pièces mécaniques fabriquées. La microstructure typique d'une pièce mécanique élaborée par MDP est montrée après attaque

chimique dans la **figure IV.18** ci-dessous. Dans le cas d'un acier inoxydable austénitique, cette microstructure est composée principalement d'une matrice monophasée à grains austénitiques parsemée par une fraction de porosité résiduelle comme le montre clairement la photomicrographie ci-dessous. En plus de ces deux éléments structuraux, il n'est pas exclu dans les aciers inoxydables de trouver quelques carbures de chrome en particulier si les conditions de leur précipitation sont réunies.

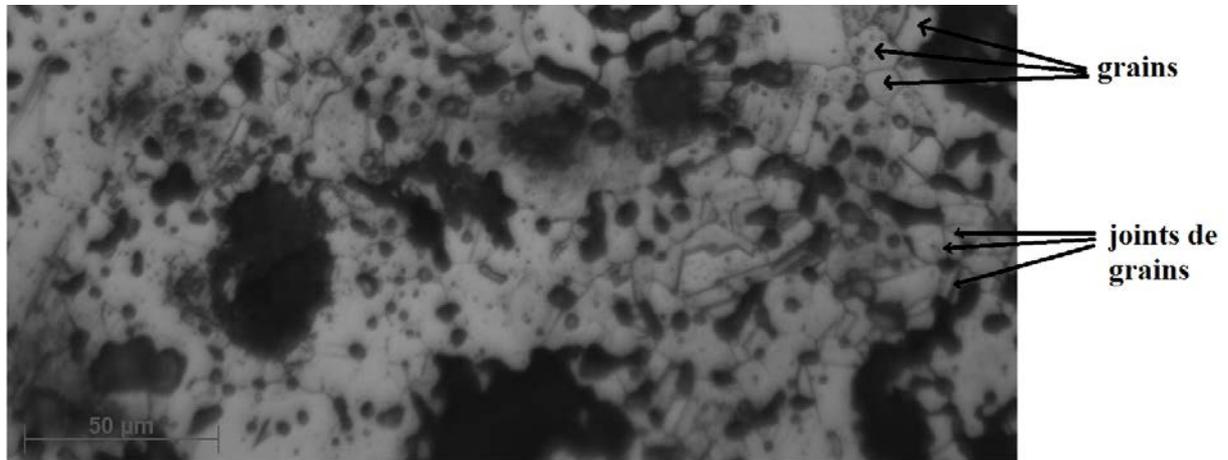


Figure I.18 : Micrographie montrant les joints de grains dans une pastille comprimée à 2 tonnes et frittée à 1150°C pendant 2 heures.

6.3.4.4.1. Effet de la température :

Cet effet est récapitulé dans le **tableau IV.15** ci-dessous, et représenté graphiquement dans la **figure IV.19** ci-dessous également.

Tableau IV.15 : Tableau récapitulatif du diamètre moyen des grains mesuré par la méthode d'interception linéaire pour différentes températures.

Température (°C)	1000	1050	1100	1150
Diamètre moyen des grains (μm)	2,95	3,16	4,16	6,35

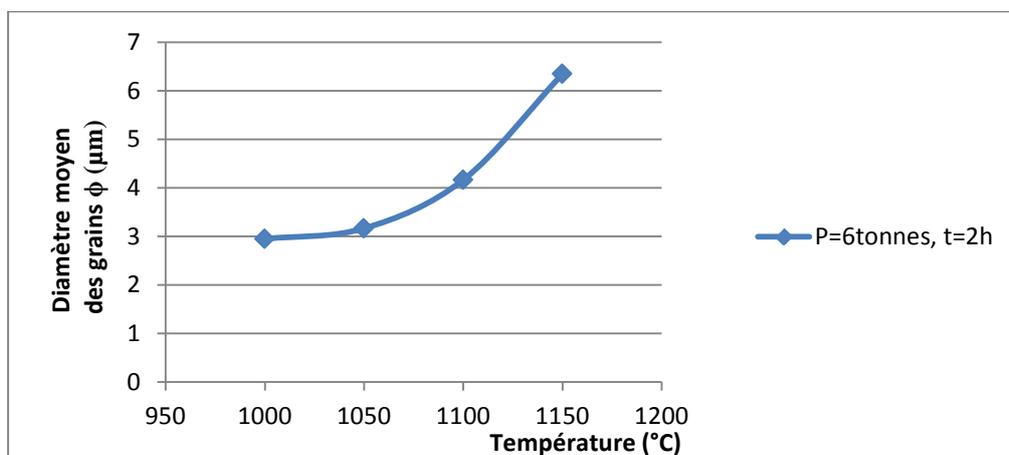


Figure IV.19 : Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de la température.

La taille moyenne des grains est l'élément structural fondamental qui caractérise une microstructure. Pouvoir la contrôler et la mesurer constitue un moyen important du contrôle des propriétés. Il est généralement admis qu'une microstructure fine est favorable à la majorité des propriétés mécaniques. Il est également connu que l'un des avantages réels de la MDP est la possibilité d'obtenir justement des grains très fins grâce à l'utilisation des poudres fines à l'origine mais aussi grâce aux nombreux paramètres endogènes et exogènes à la poudre que l'on peut actionner pour contrôler la microstructure. La croissance des grains est thermiquement activée par le mouvement des joints de grains. Cependant, en MDP la présence d'une importante fraction de porosité dans le matériau empêche une croissance démesurée de la taille des grains malgré les hautes températures de frittage utilisées comme le montre clairement la micrographie de la **figure IV.18**. D'après cette figure la taille moyenne des grains est inférieure à la taille des particules de poudre utilisées pour élaborer cet alliage. L'intérêt de la MDP est la possibilité de garder cette structure fine toute en réduisant la fraction de porosité par un traitement thermomécanique à chaud. Ce traitement possède un double effet: casser le film d'oxyde et fermer la porosité, ce qui permet l'obtention des pièces de très haute qualité structurales et de propriétés [42].

6.3.4.4.2. Effet du temps :

Cet effet est récapitulé dans le **tableau IV.16** ci-dessous, et représenté graphiquement dans la **figure IV.20** ci-dessous également.

Tableau IV.16 : Tableau récapitulatif du diamètre moyen des grains mesuré par la méthode d'interception linéaire pour différents temps.

Temps (heures)	2	4	6
Diamètre moyen des grains (μm)	3,16	3,86	4

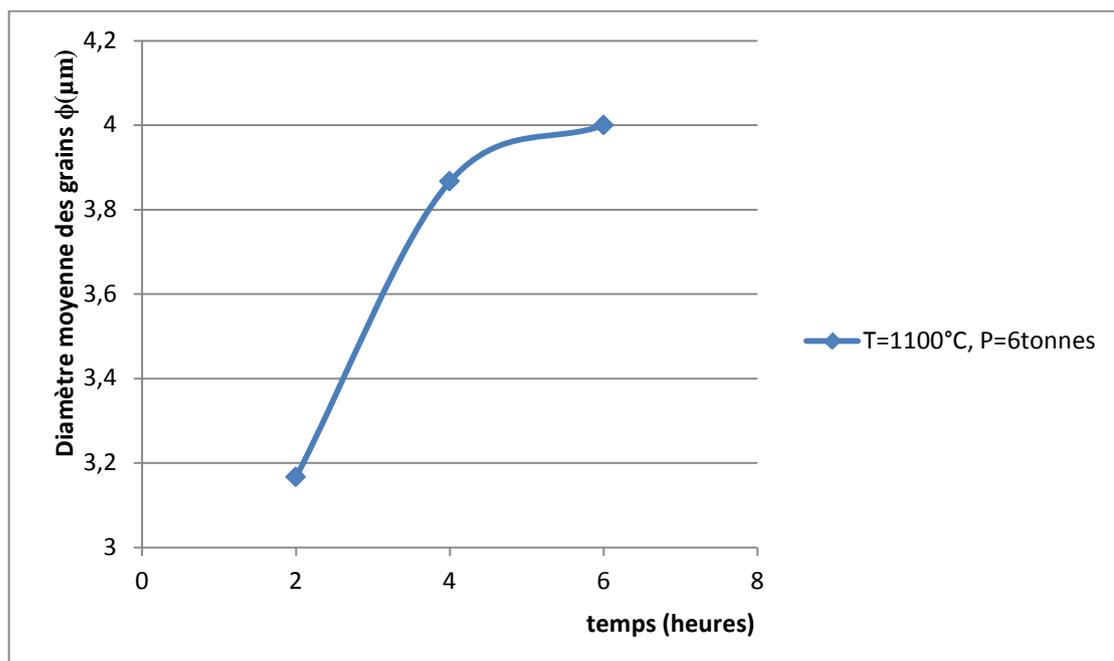


Figure IV.20 : Evolution de la taille moyenne des grains en fonction du temps.

La taille moyenne des grains est d'autant plus importante que le temps de frittage est augmenté, ce qui est conforme à la bibliographie[42]. Car le grossissement des grains dépend de la diffusion qui est un phénomène thermiquement activé d'où un temps de maintien plus important pour une température élevée implique un plus grand grossissement

6.3.4.4.3. Effet de la pression :

Cet effet est résumé par les données rapportées au tableau IV.17 et qui sont représentées sous forme de courbe dans la figure IV.21 :

Tableau IV.17 : Tableau récapitulatif du diamètre moyen des grains mesuré par la méthode d'interception linéaire pour différentes pressions.

Pression (tonnes)	2	4	6	8
Diamètre moyen des grains (μm)	5,20	4,78	4,16	3,77

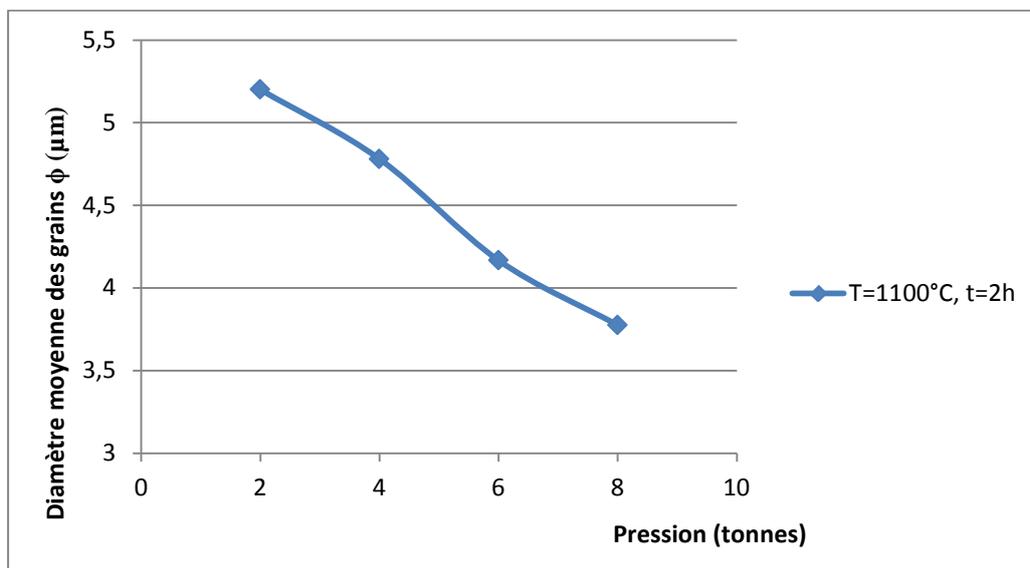


Figure IV.21 : Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de la pression.

On remarque une diminution de la taille moyenne des grains en fonction de la pression de compactage.

Explication : comme l'augmentation de la pression provoque une augmentation du taux d'écroutissage dans le volume de la poudre et par conséquent le taux de défauts et des dislocations. Le traitement de frittage qui est un traitement thermique provoque une recristallisation des grains dont la taille est de plus en plus fine que le taux d'écroutissage est important et la densité de dislocations est importante.

Donc une pression de compactage plus importante implique une déformation plus importante, et une déformation plus importante implique une taille des grains plus fine après traitement thermique [10].

6.3.4.5. Etude de l'influence des différents paramètres sur la taille des pores :

6.3.4.5.1. Effet de la température :

Cet effet est étudié à partir des données du **tableau IV.18** et qui sont représentés sous forme de courbe de **la figure IV.22**.

Tableau IV.18: Résultats de mesure du diamètre moyen des pores pour différentes températures.

Température (°C)	1000	1050	1100	1150
Diamètre moyen des pores (μm)	3,69	3,72	2,70	4,98

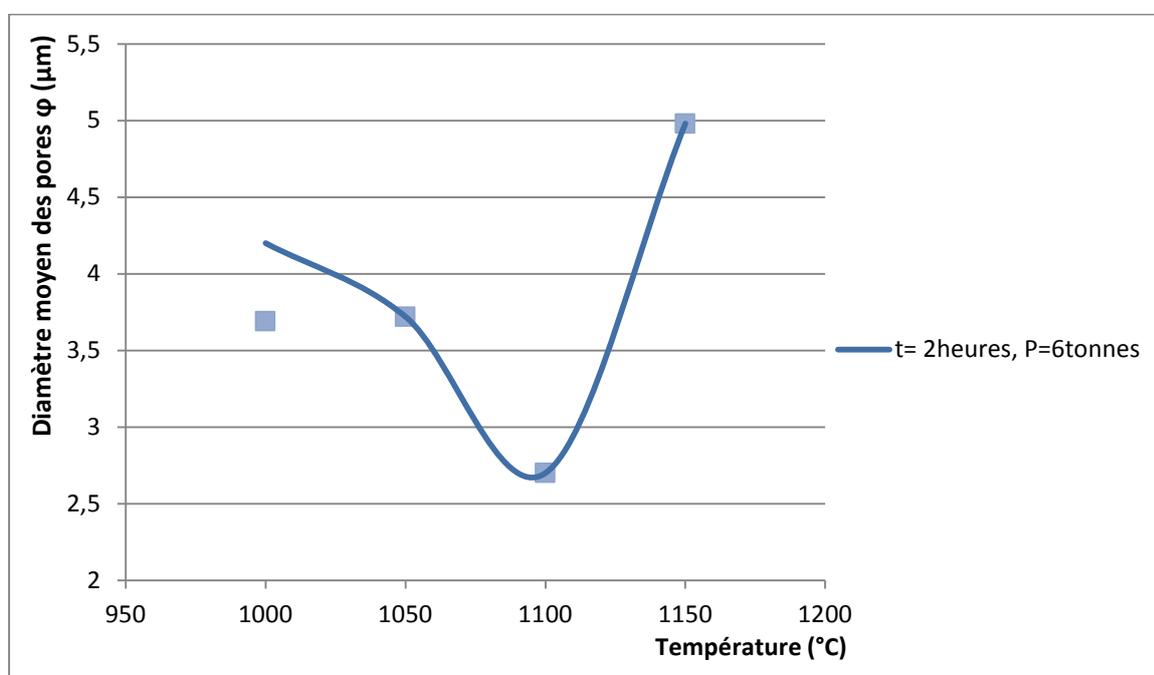


Figure IV.22 : Courbe d'évolution de la taille moyenne des pores en fonction de la température pour des pastilles comprimées à 2 tonnes et frittées pendant 2 heures.

Nous remarquons que la taille moyenne des pores diminue quand la température est augmentée pour un temps fixe ceci est vrai jusqu'à une certaine limite où la température provoque une coalescence des pores (collision de deux pores lors de leur déplacement) d'où une augmentation de leur taille moyenne. Ceci peut être expliqué par le fait qu'il existe deux phénomènes antagonistes qui influencent la taille des pores : le premier est la diffusion qui favorise la réduction des volumes des pores, le deuxième est le phénomène de coalescence qui prend effet tardivement, ainsi la taille de certains pores descend en dessous d'une certaine taille critique ϕ_c . Cette coalescence l'emporte et elle est prédominante pour des températures élevées.

6.3.4.5.2. Effet du temps :

Cet effet est étudié à partir des données du **tableau IV.19** et qui sont représentés sous forme de courbe de la **figure IV.23**.

Tableau IV.19 : Résultats de mesure du diamètre moyen des pores pour différents temps.

Temps (heures)	2	4	6
Diamètre moyen des pores (μm)	3,72	2,28	3,62

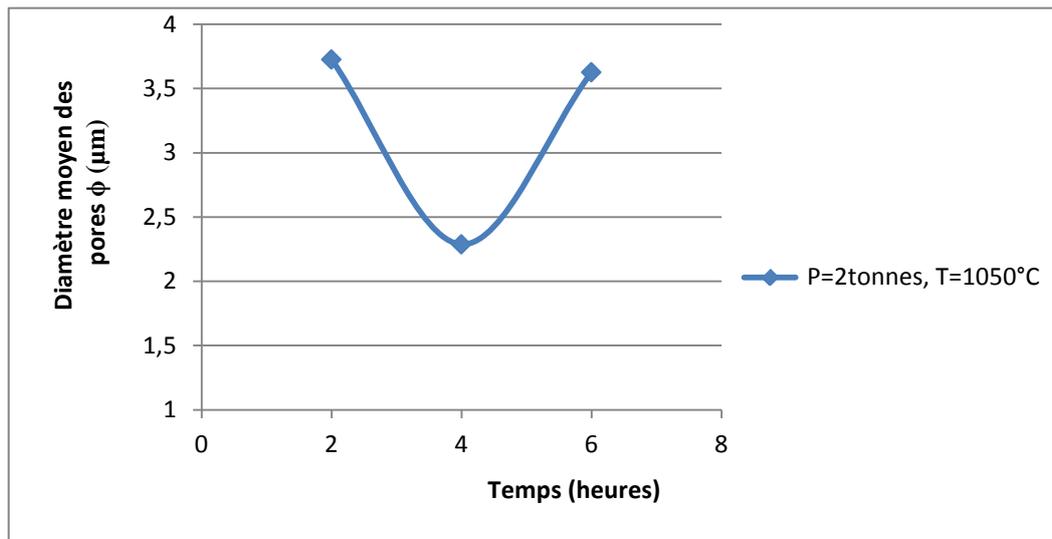


Figure IV.23 : Courbe d'évolution de la taille moyenne des pores en fonction du temps pour des pastilles comprimées à 2 tonnes et frittées à 1050°C.

La taille moyenne des pores tend vers une taille critique (limite) quand le temps de frittage est prolongé. Au-delà de cette limite, la taille moyenne des pores subit une augmentation. Cela s'explique par le fait qu'au-delà d'une certaine durée de frittage, les pores inférieurs à une taille critique tendent à disparaître par coalescence, par conséquent tous les pores qui sont entraînés de réduire leurs tailles sous l'effet de la diffusion sont appelés à disparaître par coalescence à cause de leur instabilité. Donc à partir d'un certain temps de frittage le diamètre moyen des pores augmente bien que le taux de porosité de la pastille ne fait que diminuer en fonction du temps, ce qui est conforme à la bibliographie [32].

6.3.4.5.3. Effet de la pression :

Le tableau **IV.20** regroupe les résultats du diamètre moyen des pores d'oxyde comme fonction de la pression appliquée durant le compactage à froid. La loi de comportement quant à elle est présentée dans la figure **IV.24** ci-dessous.

Tableau IV.20: Résultats de mesure du diamètre moyens des pores pour différentes pressions.

Pression (tonnes)	2	4	6	8
Diamètre moyen des pores (μm)	6,90	3,75	2,70	2,38

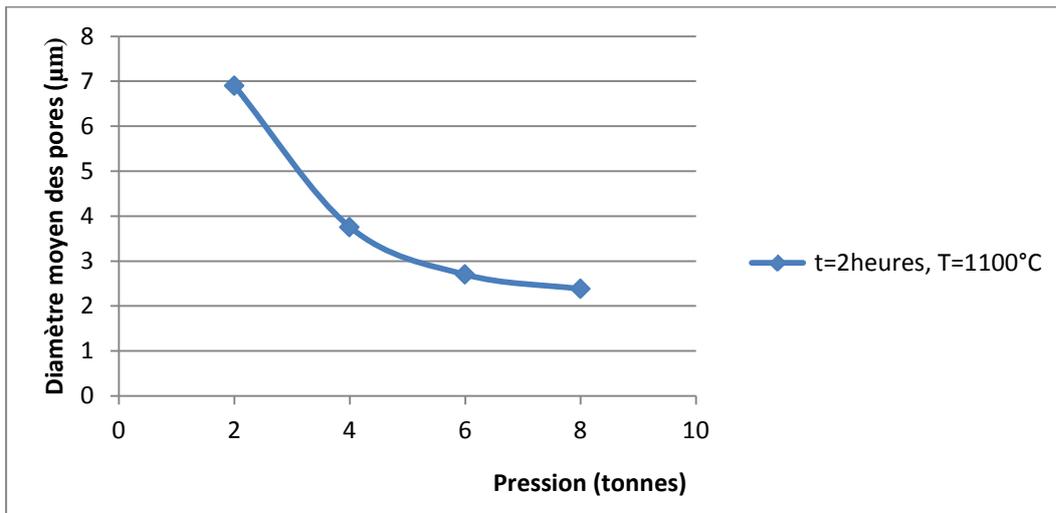


Figure IV.24 : Courbe d'évolution de la taille moyenne des pores en fonction de la pression de compactage de pastilles frittées à 1100°C pendant 2 heures .

D'après la courbe plus la pression est grande plus la taille moyenne des pores est faible. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la pression favorise la diffusion (diffusion inter granulaire activée par effet d'affinement des grains lors du frittage), par conséquent le retrait des volumes des pores est plus rapide d'où des pores plus fins, de plus une pression importante provoque un écrouissage important ce qui active la diffusion.

6.3.4.6. Etude de l'influence des différents paramètres sur le taux de porosité surfacique :

Dans tout ce qui suit la densité surfacique est déterminée par analyse d'image (image J) et la densité volumique par immersion est calculée à partir des résultats des densités relatives par immersion en appliquant la relation :

$$p = 1 - \rho_{\text{relative}} \dots\dots\dots(27)$$

avec : p : taux de porosité

ρ_{relative} : densité relative

6.3.4.6.1. Effet de la température :

Nous avons suivi l'évolution de la porosité surfacique par analyse d'image et la densité volumique par immersion pour plusieurs températures comme montré sur le **tableau IV.21** et représenté sous forme de courbe dans la **figure IV.25**.

Tableau IV.21 : Résultats de mesure des fractions surfaciques par analyse d'image et des fractions volumiques de porosité par méthode d'immersion pour différentes températures.

Température (°C)	1000	1050	1100	1150
Fraction surfacique des pores (%)	21,3	15,9	14,9	11,9
Fraction volumique des pores par immersion (%)	25,86	22,21	20,42	16,21

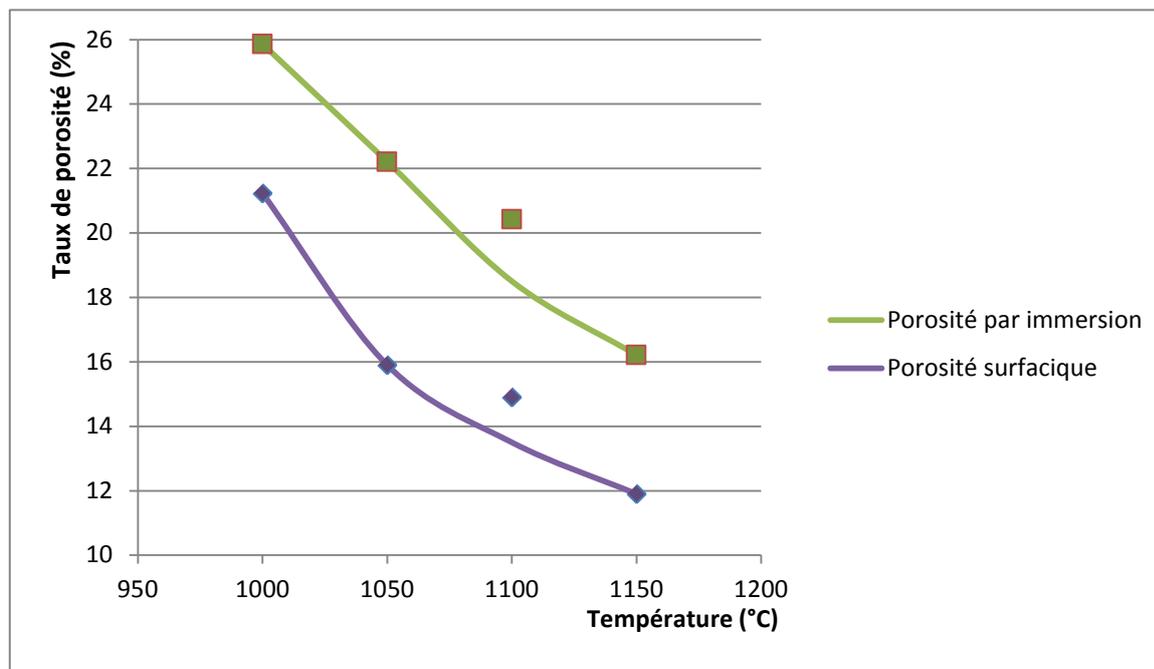


Figure IV.25 : Evolution du taux de porosité en fonction de la température.

6.3.4.6.2. Effet du temps:

Nous avons suivi l'évolution de la porosité surfacique par analyse d'image et la densité volumique par immersion pour plusieurs temps de frittage comme montré sur le **tableau IV.22** et représenté sous forme de courbe dans la **figure IV.26**.

Tableau IV.22: Résultats de mesure des fractions surfaciques par analyse d'image et des fractions volumiques de porosité par méthode d'immersion pour différents temps de frittage.

Temps (heures)	2	4	6
Fraction surfacique des pores (%)	15,9	5,6	19
Fraction volumique des pores par immersion (%)	24,73	19,46	24,61

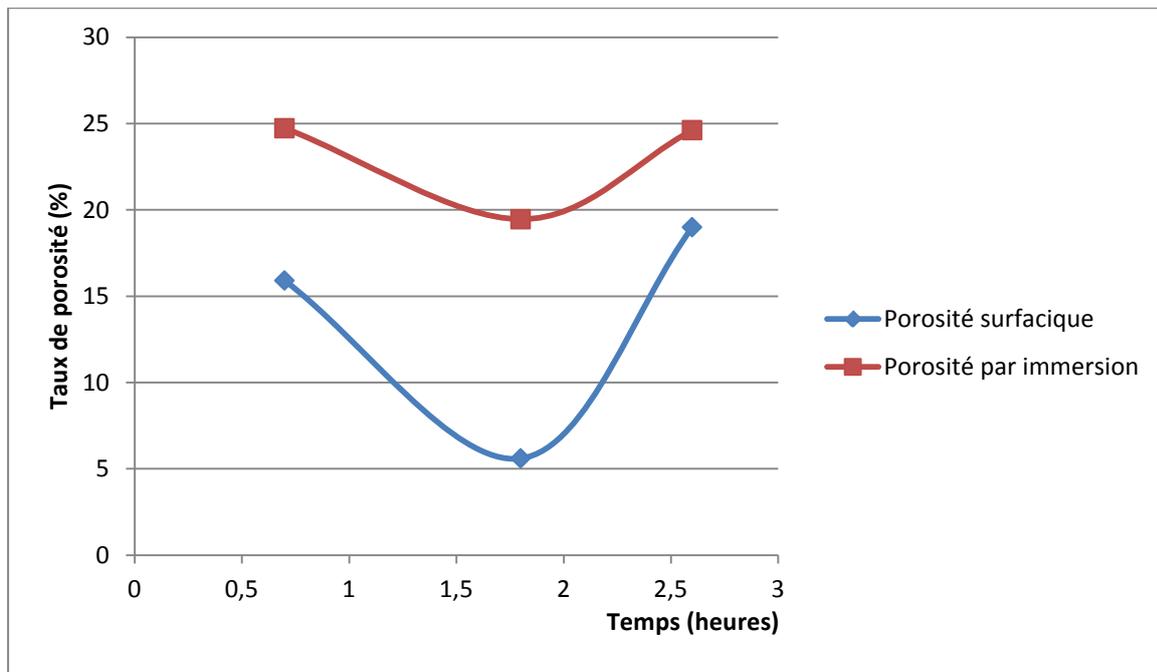


Figure IV.26 : Evolution du taux de porosité en fonction du temps.

6.3.4.6.3. Effet de la pression :

Nous avons suivi l'évolution de la porosité surfacique par analyse d'image et la densité volumique par immersion pour plusieurs pressions comme montré sur le **tableau IV.22** et représenté sous forme de courbe dans la **figure IV.27**.

Tableau IV.23 : Résultats de mesure des fractions surfaciques par analyse d'image et des fractions volumiques de porosité par la méthode d'immersion pour différentes pressions.

Pression (tonnes)	4	6	8
Fraction surfacique des pores (%)	19,8	14,9	9,2
Fraction volumique des pores par immersion (%)	25,124	20,42	19,42

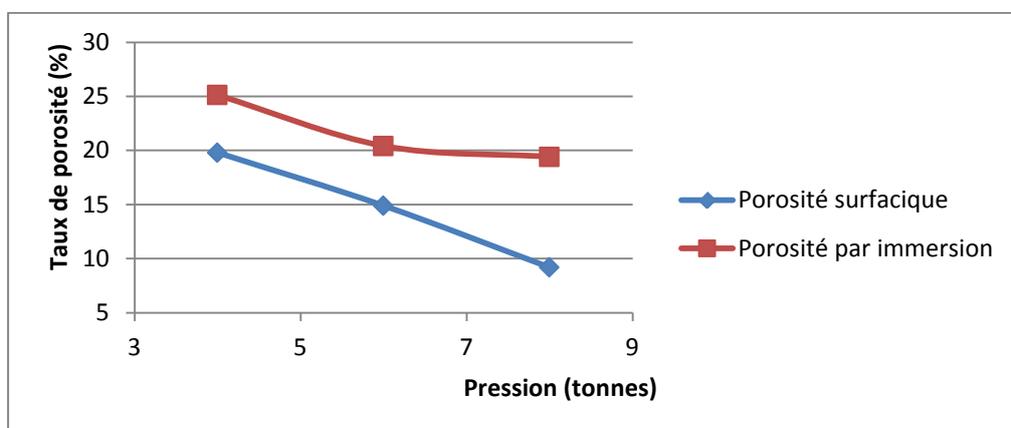


Figure IV.27 : Evolution du taux de porosité en fonction de la pression.

Discussion et interprétation :

Nous constatons que pour les trois études précédentes les allures de l'évolution (en fonction de la température, en fonction du temps, et en fonction de la pression) des taux de porosité surfacique et volumique par immersion sont semblables et superposables. Seulement le taux de porosité calculé par immersion est nettement plus important que le taux de porosité surfacique calculé par analyse d'image, et cela est valable pour les trois cas.

Cela s'explique par le fait que certaines particules de Chrome n'ont pas participé au frittage et par l'existence de la couche d'oxyde (résultat confirmé au MEB). Ces deux paramètres n'ont pas été pris en considération dans le calcul de la porosité par immersion puisque la densité calculée par immersion en g/cm^3 a été rapportée sur la densité théorique de l'acier 316L sans prendre en considération les densités des particules de Chrome isolées et des couches d'oxydes qui ont une densité nettement plus inférieure par rapport à celle de l'acier en question ($\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 5,22 \text{ g/cm}^3 < \rho_{\text{Cr}} = 7,19 \text{ g/cm}^3 < \rho_{316\text{L}} = 7,92 \text{ g/cm}^3$)

D'où la sous estimation des densités relatives réelles des pastilles frittées calculées par immersion et par conséquent la surestimation du taux de porosité calculé par la relation $p = 1 - \rho_{\text{relative}}$. Ce qui explique l'allure de la courbe de la porosité par immersion qui est toujours au dessus de celle de la porosité surfacique.

Conclusion : Le taux de porosité surfacique calculé par analyse d'image est plus représentatif et plus significatif.

CONCLUSION GENERALE :

- Nous avons tout d'abord caractérisé les poudres élémentaires utilisées pour réaliser le mélange, nous avons obtenu une forme qui se rapproche de la forme sphérique et des tailles dont la moyenne est inférieure à **20 μm** excepté le chrome et le carbone dont les tailles sont respectivement **56,60 μm** et **39,09 μm** .

- Le mélange de poudre que nous avons obtenu est homogène, ceci a été vérifié par MEB-EDS et par métallographie des pastilles frittées obtenues

- L'étude paramétrique démontrant l'effet de la température, du temps et de la pression de mise en forme présente des effets plus ou moins importants avec la densification, la taille des grains, la taille des pores ; La présence de particules d'oxyde de chrome qui n'ont pas participé au processus de diffusion ne va pas influencer de façon significative les différents processus conduisant aux effets de grossissement de grains, la coalescence se déroulant lors du processus de frittage :

(i) : la température a tendance à augmenter la taille moyenne des grains jusqu'à **6,4 μm** à **1150 °C** (t=2h, P=2tonnes), le temps de maintien lui aussi tend à faire augmenter la taille moyenne des grains jusqu'à **4 μm** pour **6 heures** (P=2tonnes, T=1050°C), la pression par contre a un effet contraire : elle diminue la taille moyenne des grains jusqu'à **3,8 μm** pour **8 tonnes** (T=1100°C, t=2heures), et dans tous les cas l'ordre de grandeur de la taille des grains est très petit.

(ii) : La température et le temps provoquent une augmentation de la densité frittée tout en tendant vers une saturation, et de même pour la pression.

(iii) : la pénétration du verre diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à **1100°C**, puis augmentation pour des températures supérieures (t=2h, P=2tonnes). La pénétration du verre augmente avec l'augmentation du temps de frittage par contre la pression provoque une fermeture rapide des pores ce qui fait diminuer la pénétration.

(iv) : la température montre un effet décroissant sur la taille des pores jusqu'à **1100°C** puis croissant à cause des 2 effets antagonistes : réduction de la taille et phénomène et coalescence (t=2h, P=2tonnes), et de la même manière pour le temps par contre la pression a tendance à faire diminuer la taille des pores jusqu'à leur fermeture.

- L'examen microstructural par microscopie optique et MEB a montré l'existence de particules d'oxyde de chrome dont l'épaisseur de l'oxyde augmente avec l'augmentation de la température (t=2h, P=2tonnes) et avec l'augmentation du temps (P=2tonnes, T=1050°C) par contre elle diminue pour des pressions de mise en forme élevées (T=1100°C, t=2heures).

- L'examen microstructural par microscopie optique et analyse d'image montre l'effet positif et significatif de la température et de la pression sur l'élimination de la porosité (densification) tandis que le temps montre un effet décroissant sur la porosité jusqu'à 2heures et puis croissant après (P=2tonnes, T=1050°C).

Bien que les mesures de la densité apparente et de taux de porosité par la méthode d'immersion n'ont pas de sens puisque nous avons formé un composite ou la nature de l'acier inoxydable inclus des particules d'oxyde, ce qui rend difficile l'estimation de la densité relative et par conséquent le taux de porosité (par exemple la densité relative estimée par analyse d'image montre des densités assez élevée (presque **95%** pour T=1050, T=4h, P=2tonnes) alors que pour la même pastille mesurée par immersion est estimée à **81%**.

-La même étude aurait conduit à des pastilles frittées de meilleure densité et de meilleures homogénéité chimique et microstructurale sans présence d'oxyde en partant de poudres non oxydées (ou en désoxydant ces poudres par un décapage chimique ou par réduction à haute température) dans un four avec un bon vide.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

[1]. **P.J.CUNAT**

“*Aciers inoxydables - Critères de choix et structure*”. Technique de l’ingénieur, fasc. M4540 (2000).

[2]. **P ;SOULIGNAC, B ;BONNEFOIS, E.SOUTIF.**

“*Chaudronnerie en aciers inoxydables*”. Technique de l’ingénieur, fasc. BM6570. (2007).

[3]. **H.ORDERNBACH**

“*Les Aciers inoxydables : propriétés, mise en oeuvre, emploi, normes*”. Paris : Tec et Doc (1990).

[4]. **Bain, E .C. ; Paxton , H .W**

“*Les éléments d'addition dans l'acier*”. Paris : Dunod (1968).

[5]. **A. KOZLOWSKI.**

“*Données sur les aciers inoxydables – Normalisation*” Technique de l’ingénieur, fasc. M4550 (2009).

[6]. **ASM International Handbook Committee.**

“*Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*” Volume 1, Edition *Metals Handbook* (1990)

[7]. **T.Sourisseau, E.Chauveau, B.Baroux.**

“*Mechanism of copper action on pitting phenomena observed on stainless steels in chloride media*”. Corrosion Science (2005).

[8]. **ASM International Alloy Phase Diagram and the Handbook Committees.**

“*Alloy Phase Diagrams*” Volume 3, *ASM Handbook*. (1992).

[9]. **J. Baralis & G. Maeder**

“*Précis métallurgie*”, Nathan, Paris (1997).

[10]. **P.J.CUNAT**

“*Aciers inoxydables - Propriétés. Résistance à la corrosion*”. Technique de l’ingénieur, fasc. M4541 (2000).

[11]. **Z.AMY**

“*Caractérisation de l’acier inoxydable X5CrNi18-10 et étude de son oxydation à température*”. Mémoire de magistère. Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou (2013).

[12]. **J. C. M. FARRAR.**

“*The alloy tree A guide to low-alloy steels, stainless steels and nickel-base alloys*”. Cambridge CB1 6AH, England (2004).

- [13]. **ASTM A 240/A 240M – 03b**
“Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications”. Normes ASTM (2003).
- [14]. **D.BOUVARD**
“Métallurgie des poudres” Lavoisier, Paris (2002)
- [15]. **R.M.GERMAN**
“Powder metallurgy sciences” Library of congress cataloging in published data. United States of America (1994).
- [16]. **M.EUDIER** *“Métallurgie des poudres - Généralités”*. Techniques de l’ingénieur, fasc. M860 (1994).
- [17]. **ASM Handbook Committee**
“Powder Metal Technologies and Applications” Volume 7, *ASM Handbook* (1998).
- [18]. **R. MEYER**
“Poudres métalliques”. Techniques de l’ingénieur, fasc. M862 (1980).
- [19]. **M.ZAINUDDIN , M.YASUDA , Y.LIU , H.MARUYAMA , S.MATSUSAKA**
“Development of vibration shear tube method for powder flowability evaluation”
 Powder Technology. Science direct (2012).
- [20]. **N.VLACHOS, I.T.H. CHANG**
” Investigation of flow properties of metal powders from narrow particle size distribution to polydisperse mixtures through an improved Hall-flowmeter”. Powder Technology. Science direct (2011).
- [21]. **K.SALEH, P.GUIGON.**
“Caractérisation et analyse des poudres - Propriétés physiques des solides divisés”
 Techniques de l’ingénieur, fasc. J2251 (2009).
- [22]. **B.RASNEUR, J.CHARPIN.**
“Mesure des surfaces spécifiques”. Technique de l’ingénieur, fasc. p1045 (1982).
- [23]. **ASTM B 212-99**
“Standard Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel ” livre des normes ASTM, Vol 02.05 (1999).
- [24]. **H.BERTHIAUX**
“Mélange et homogénéisation des solides divisés”. Techniques de l’ingénieur, fasc. J3397 (2002).
- [25]. **C. Mayer-Laigle, C. Gatumel, H. Berthiaux.**
“Mixing dynamics for easy flowing powders in a lab scale Turbula® mixer”. Ecole des Mines d’Albi-Carmaux, France. Direct science (2014).

- [26]. **A. LE LAN.**
“*Mélange de solides*”. Techniques de l’ingénieur, fasc. A5940 (1983).
- [27]. **G.PUENTE, P.RANÇOIS**
“*Métallurgie des poudres - Appliquée aux pièces mécaniques*” Techniques de l’ingénieur, fasc. M3400 (2011).
- [28]. **ASTM E112-84.**
“*Standard methods for determining average grain size*” livre des normes ASTM.
- [29]. **B.RASNEUR, J.CHARPIN**
“*Caractérisation de la texture poreuse des matériaux*”. Techniques de l’ingénieur, fasc. p1050 (1987).
- [30]. **P.C.ANGELO, M.SUBRAMANIAN.**
“*Powder metallurgy science, technology and application*” PHI Learning Pvt. Ltd. (2008).
- [31]. **E. KLAR, P.K.SAMAL**
“*Powder Metallurgy Stainless Steels: Processing, Microstructures, and Properties*”. ASM International (2007).
- [32]. **D.BERNACHE-ASSOLLANT, J.P. BONNET**
“*Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide*”. Techniques de l’ingénieur, fasc. AF6620 (2005).
- [33]. **D.BERNACHE**
“*Chimie physique du frittage*”. Hermes Science Publications (1993).
- [34]. **R.M.GERMAN**
“*Sintering theory and practice*”. Library of congress cataloging in publication data (1996).
- [35]. **R.MEYER**
“*Fabrication des produits frittés*”. Techniques de l’ingénieur, fasc. M864 (1994).
- [36]. **D.MOINARD, C.RIGOLLET**
“*Procédés de frittage PIM*”. Techniques de l’ingénieur, fasc. M3320 (2011).
- [37]. **A.SEHISSEH.**
“*Contribution à l’étude du frittage d’une poudre d’acier à outils rapide T15 par le procédé CAP et modélisation*”. Thèse de magistère. ENP (2000).
- [38]. **ASTM E3-62**
“*Standards methods of preparation of metallographic specimens*”. Book of ASTM standards; with related materials (1969).
- [39]. **F.G.VANDER VOORT**
“*Métallography principles and practises*”. ASM International. (1984).

[40]. W. MARTIENSSEN, H. WARLIMON

“Hand book Springer of Condensed Matter and Materials Data”. Library of Congress Control Number (2005).

[41].R..BABOIAN

“Corrosion tests and Standards application and Interpretation” ASTM Manual Series MNL 20 (2005).

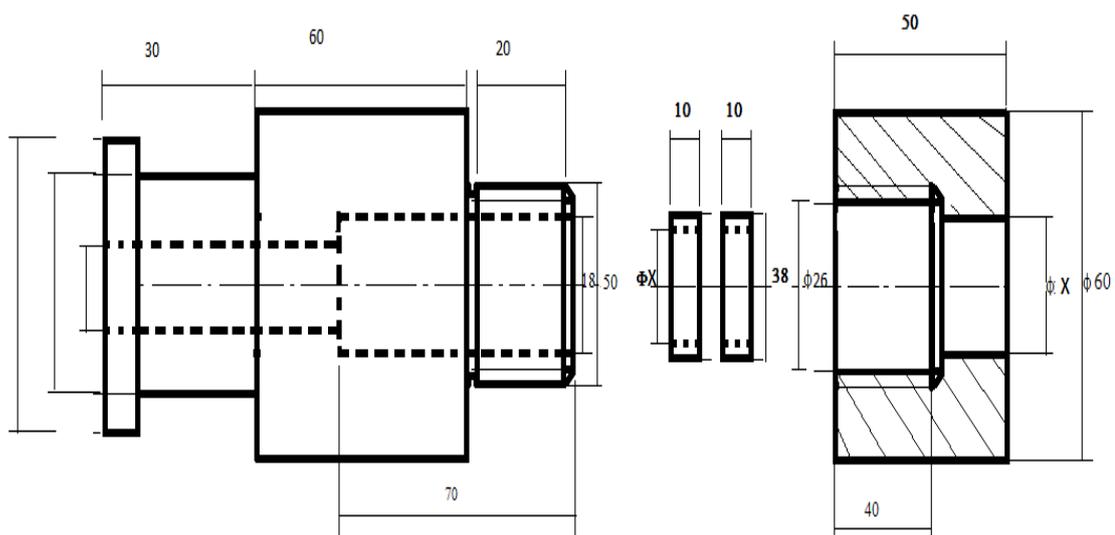
[42].L.PRIESTER

“ LES JOINTS DE GRAINS DE LA THÉORIE À L’INGÉNIERIE”. EDP Sciences (2006).

ANNEXE A

Schéma détaillé du dispositif d'encapsulation conçu

Dispositif d'encapsulation



La pièce-2 est fabriquée
avec les trois diamètres
 $X=14,16,18$

Pièce 1

Pièce 2

Pièce 3

ANNEXE B

Algorithme de mesure de la taille moyenne des particules de poudre (image J)

- 1- **Process / Subtract background / light background** pour la correction de l'hétérogénéité de l'éclairage.
- 2- **Image / Adjust / Threshold** qui fait le seuillage pour calquer les objets et transformer l'image en binaire (1bit).
- 3- **Process / Fill holes** pour le remplissage des trous.
- 4- **Process / Binary / 2×Erode + 2×Dilate** Erosion suivie d'une dilatation pour éliminer les particules parasités dont la taille est inférieure à 2 Pixel.
- 5- **Stright + Clear** Séparation des chevauchements et superpositions
- 6- **Analyse / Set scale** pour étalonnage des mesures
- 7- **Analyse / Analyse particules** vérifier avec zoom et attention.
- 8- **Average size** est la surface moyenne des particules

Utiliser Excel pour applique la formule $\phi = 2 \sqrt{\frac{S}{\pi}}$

ANNEXE C

Algorithme de mesure de la pénétration moyenne du verre (image J)

- 1- **Image / Adjust / Briance-Contrast** pour ajuster la brillance et le contrast.
- 2- “**Free hand selection**” pour calquer le contour fermé de toute la zone pénétrée par le verre.
- 3- **Analyse / Set scale** pour étalonnage des mesures
- 4 –**Set measurement / Analyse** et on choisi **area + Bounding rectangle**.
- 5- **Analyse / Measure** pour afficher les résultats
- 6 – **Area** et **Width** sont respectivement la surface et la longueur du rectangle.

Excel est utilisé pour calculer la pénétration moyenne du verre par la formule :

$$e = \frac{\text{Area}}{\text{Width}}$$

ANNEXE D

Algorithme de mesure de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde (image J)

- 1- **Image / Adjust / Briance-Contrast pour** ajuster la brillance et le contrast.
- 2- “**Free hand selection**” pour calquer une forme se rapprochant de la forme d'ellipse dans une partie de la couche d'oxyde.
- 3- **Analyse / Set scale** pour étallonnage des mesures
- 4 -**Set measurement / Analyse** et on choisi **area + Fit Ellipse**.
- 5- **Analyse / Measure** pour afficher les résultats
- 6 – **Area** et **Major** sont respectivement la surface et la plus grande longueur de l'ellipse contenant la partie de la couche d'oxyde sélectionnée .

Excel est utilisé pour calculer la pénétration moyenne du verre par la formule :

$$e = \frac{\text{Area}}{\text{Major}}$$

ANNEXE E

Algorithme de mesure de la taille moyenne des grains (utilitaire Intercept)

- 1- lancer **Intercept 1024x768**.
- 2- “**Suivant**” pour charger l’image à analyse.
- 3- “**Résolution Gross**” pour sélectionner le facteur de calibration (dans toutes les mesures on a utilisé le grossissement 1300@50X ce qui correspond à 500×).
- 4- Cliquer puis **glisser la souris** pour dessiner un segment (On peut choisir l’orientation du segment : horizontale, verticale, toute direction).
- 5- Suivre les directives et cliquer sur les intercepts :
 - clic gauche de la souris pour un intercept simple
 - clic droit de la souris pour un intercept triple
 - clic gauche de la souris + Ctrl pour un intercept extrémité
 - clic droit de la souris + Ctrl pour un intercept tangent
- 6- Cliquer sur Terminer et les résultats s’affiche:

Nombre d’intercept

Nombre de segment

Diamètre moyen

ANNEXE F

Algorithme de mesure du diamètre moyen des pores et des fractions de porosités (image J)

- 1- **Process/ FFT / Bandpass filter** pour appliquer le filtre de transformé de fourrier rapide.
- 2- supprimer à l'aide de l'outil "**Free hand**" toutes les couches d'oxydes avec l'intérieure de l'oxyde.
- 3- **Image / Adjust / Threshold** qui fait le seuillage pour calquer les pores et transformer l'image en binaire (1bit).
- 4- **Process / Fill holes** pour le remplissage des trous en faisant attention aux pores ouverts.
- 5- **Analyse / Analyse particules** pour lancer les résultats de l'analyse.
- 6- i) **Average size** est la surface moyenne des pores.

Utiliser Excel pour applique la formule $\phi = 2 \sqrt{\frac{S}{\pi}}$

- ii) **Area fraction** est la fraction surfacique de porosité.