



FACULTE DE GENIE DE LA CONSTRUCTION
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

Thèse de Doctorat

Spécialité : Génie Mécanique

Présentée par :

KHELOUI Kahina

Thème :

**Synthèse des composés intermétalliques des métaux
de transition et étude de leur application dans les
matériaux composites**

Devant le Jury d'examen composé de Messieurs :

DJEBBAR Arezki	Professeur, UMMTO	Président
NECHICHE Mustapha	Maître de conférences A, UMMTO	Rapporteur
LARBI Said	Maître de conférences A, UMMTO	Examineur
KHELFAOUI Youcef	Professeur, UAM Béjaia	Examineur
TAIBI Kamel	Professeur, USTHB, Alger	Examineur
DILMI Hamid	Maître de conférences A, UMB Boumerdes	Examineur

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou (UMMTO) et à l'Unité Matériaux et Transformations (UMET, CNRS UMR 8207), Université de Lille (France) sous la direction de MM. AZEM Said (Professeur à l'UMMTO), NECHICHE Mustapha (Maître de conférences à l'UMMTO) et JI Gang (Chargé de recherches à l'UMET-Lille). Je tiens à les remercier de m'avoir orienté dans mes travaux de recherches et de m'avoir soutenu durant ces années. Je tiens à exprimer ma gratitude au Professeur AZEM Said de m'avoir proposé ce travail, de l'avoir dirigé et de m'avoir initié à l'enseignement et à la recherche. Je remercie M. JI Gang et les membres de son équipe pour leur chaleureux accueil au sein de leur Unité de recherches.

Je remercie le Professeur Arezki DJEBBAR qui me fait l'honneur de juger ce travail et de présider le jury de soutenance. Il m'est agréable de remercier, à travers sa personne, tous les enseignants de l'UMMTO qui ont contribué à ma formation.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à M. LARBI Said, Maître de Conférences à l'UMMTO, d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse et de participer au jury de soutenance.

Je remercie Monsieur TAIBI Kamel, Professeur à l'USTHB, d'avoir accepté d'apporter sa précieuse contribution pour l'examen de ce travail sur les composés intermétalliques, l'une de ses principales thématiques de recherche, et d'avoir accepté de faire le déplacement pour la soutenance.

Il m'est également agréable d'adresser mes remerciements au Professeur KHELFAOUI Youcef d'avoir consenti à examiner mon travail et à venir à Tizi-Ouzou pour la soutenance.

Que Monsieur DILMI Hamid, Maître de Conférences à l'Université M'hamed BOUGUERA de Boumerdes, trouve ici l'expression de mes remerciements pour avoir accepté d'examiner mon travail et pour l'effort d'effectuer le déplacement pour la soutenance.

Il me fera un grand plaisir de vous accueillir pour la soutenance et d'entendre vos enrichissantes critiques et appréciations concernant ce travail de thèse.

Je remercie mes collègues et ami(e)s qui, grâce à leur bonne humeur, ont fait des moments que nous avons partagé au laboratoire de très bons souvenirs.

Je remercie toute ma famille et mes amies qui m'ont soutenu pendant ces années.

A ma famille et mes amis

Sommaire

Sommaire

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

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur les composés intermétalliques.....	4
I.1.1. Introduction.....	4
I.1.2. Métallurgie physique des aluminures FeAl et CoAl.....	5
I.1.2.1. Diagramme d'équilibre des systèmes binaires Fe-Al et Co-Al.....	8
I.2. Synthèse des aluminures de métaux de transition par frittage et par combustion auto propagée (SHS).....	12
I.2.1. Introduction.....	12
I.2.2. Description du procédé conventionnelle (frittage).....	13
I.2.2.1. La première étape.....	13
I.2.2.2. La deuxième étape.....	13
I.2.2.3. La troisième étape.....	14
I.2.3. Description du procédé SHS et du frittage SPS.....	14
I.2.4. Elaboration des composés FeAl et CoAl par frittage réactif SHS.....	18
I.2.5. Elaboration des composés FeAl et CoAl par SPS.....	25
I.3. Oxydation des composés FeAl et CoAl.....	28
I.3.1. Concept de base.....	28
I.3.2. Cinétique d'oxydation des composés intermétalliques.....	30
I.4. Généralités sur les matériaux composites.....	31
I.4.1. Introduction.....	31
I.4.2. Les Composites à Matrice Métallique.....	32
I.4.3. Applications des Matériaux Composites.....	33
I.4.3.1. L'allègement.....	33
I.4.4. Modification des Caractéristiques mécaniques.....	34
I.4.5. Performances particulières des CMM.....	35
I.4.6. Mise en forme des matériaux composites à matrice métallique.....	37
I.4.6.1. Les procédés de fonderie.....	38
I.4.6.2. La métallurgie des poudres.....	41
I.4.7. L'usinabilité des CMM à renfort particulaire.....	44
I.4.7.1. La résistance à l'usure.....	45
Références Bibliographiques du chapitre I.....	48

Chapitre II : Procédures Expérimentales

II.1. Introduction.....	56
II.2. Matières premières.....	56
II.3. Techniques d'élaboration.....	57
II.3.1. Compression uniaxiale à froid.....	57
II.3.2. Four de traitement thermique.....	57
II.3.3. Dispositif du frittage flash.....	58
II.4. Techniques de caractérisation.....	60
II.4.1. Microdureté.....	60
II.4.2. Analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATD-ATG).....	61
II.4.3. Essais tribologiques.....	62
II.4.3.1. Mesure du frottement.....	64
II.4.3.2. Mesure du taux d'usure.....	64
II.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	64
II.4.5. Microscope électronique à balayage avec canon à effet de champ (MEB FEG).....	65
II.4.6. Microscopie électronique à transmission (TEM).....	67
II.4.6.1. Présentation du TEM.....	67
II.4.6.2. Préparation des échantillons.....	68
II.4.6.3. Observations en microscope électronique à transmission.....	68
II.4.7. Diffraction des rayons X.....	71
II.4.8. Comportement des composites à l'oxydation.....	74
II.4.8. 1. Préparation des échantillons.....	75
II.4.8. 2. Thermogravimétrie.....	75
Références Bibliographiques du chapitre II	76

Chapitre III : Elaboration des composés intermétalliques de métaux de transition par réaction SHS

III. 1. Introduction.....	77
III.2. Caractérisation des poudres initiales.....	77
III.3. Analyse thermique différentielle (ATD) des mélanges de poudres Fe-Al, Co-Al et Cu-Al.....	80
III.4. Analyse dilatométrique des mélanges.....	85
III.4.1. Mélange Fe-Al.....	85
III.4.2. Mélange Co-Al.....	86
III.4.3. Mélange Cu-Al.....	86
III.5. Etude du frittage naturel des mélanges Fe-Al, Co-Al et Cu-Al.....	88

III.5.1. Mélange Fe-Al.....	88
III.5.2. Mélange Co-Al.....	90
III.5.3. Mélange Cu-Al.....	91
III.6. Etude du frittage flash des compositions Fe-50% Al et Co-50% Al.....	93
-Références Bibliographiques du chapitre III	97

Chapitre IV: Elaboration d'un composite à matrice Cu et renfort de particules intermétalliques CoAl

IV.1. Introduction.....	98
IV.2. Elaboration et caractérisation des poudres CoAl et Cu.....	98
IV.3. Elaboration et caractérisation d'un composite matrice métallique Cu et renfort de particules CoAl.....	100
IV.3.1. Protocole.....	100
IV.3.2. Caractérisation des composites CoAl-50%Cu élaborés par frittage.....	101
IV.3.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	101
IV.3.2.2. Caractérisation par Microscope électronique à balayage (MEB-FEG).....	103
IV.3.2.3. Caractérisation par Microscope électronique en transmission (MET).....	107
IV.3.3. Etude du comportement à l'oxydation isotherme du composite Cu-CoAl.....	112
IV.3.4. Etude des propriétés mécaniques du composite CoAl-50%Cu.....	119
IV.3.5. Etude tribologique du composite CoAl-50%Cu	120
IV.3.5. 1. Coefficient de frottement.....	121
IV.3.5. 2. Taux d'usure.....	122
-Références Bibliographiques du chapitre IV	124
Conclusion générale.....	125
-Liste des figures.....	126
-Liste des tableaux.....	131

Liste des Figures

- Figure. I.1.** Structure cristallographique B2 des composés FeAl, CoAl et NiAl.
- Figure. I.2.** Diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Fe-Al
- Figure. I.3.** Courbes de compression des composés intermétalliques Fe_xAl_y .
- Figure. I.4.** Diagramme d'équilibre binaire cobalt-aluminium.
- Figure. I.5.** Enclenchement et propagation de la réaction SHS dans un échantillon.
- Figure. I.6.** Positionnement de l'échantillon lors frittage SPS.
- Figure. I.7.** Principe du Spark Plasma Sintering.
- Figure. I.8.** Analyses thermique et dilatométrique du mélange Fe-40%Al chauffé à 850°C avec une vitesse de 5°C/min.
- Figure. I.9.** Processus réactif et phases formées au cours du chauffage à deux vitesses de chauffe du mélange Fe-40%Al.
- Figure. I.10.** Teneur d'aluminium diffusé dans le fer en fonction de la température de frittage.
- Figure I.11.** Effet de la densité à vert des échantillons sur la température de combustion.
- Figure. I.12.** Profils de températures en fonction de temps et des compositions : Co: Al = 2: 5, Co: Al = 1: 1, Co: Al = 2: 9 lors d'un traitement thermique par laser.
- Figure. I.13.** Evolution de la tension et de l'intensité en fonction du temps et l'évolution de la température, le retrait et la vitesse de retrait en fonction du temps dans le cas d'un frittage réactif du mélange Fe-Al par SPS.
- Figure. I.14.** Représentation schématique du profil thermique d'une réaction SHS au cours d'un frittage flash au sein de la machine SPS obtenu dans le cas d'un mélange Fe 53% at. Al.
- Figure. I.15.** Schématisation de la réaction Métal-oxygène.
- Figure. I.16.** Evolution du module d'Young en fonction de la densité par ajout de renforts.
- Figure. I.17.** Manchon de pale de rotor d'hélicoptère (Eurocopter N4 et EC120) : pièce en situation et pièce brute de forgeage.
- Figure. I.18.** Evolution du coefficient thermique (CTE) d'expansion en fonction du taux de chargement des CMM à matrice aluminium.
- Figure. I.19.** Squeeze casting direct.
- Figure. I.20.** Squeeze casting indirect avec préforme.
- Figure. I.21.** Procédé de Métallurgie des Poudres.
- Figure. I.22.** Micrographie MEB et analyse EDS-X du composite FeAl-Cu fritté en phase liquide.
- Figure. I.23.** DRX du composite FeAl-Cu fritté en phase liquide.
- Figure. I.24.** Taux d'usure du composite WC-Cu à porosités différentes.
- Figure. II.1.** Schéma du four de traitement thermique.
- Figure. II.2.** Dispositif et principe du frittage flash.
- Figure. II.3.** Microduromètre Vickers de type ZVP.
- Figure. II.4.** Tribomètre de type CSM et de son instrumentation.
- Figure II.5.** Schématisation du principe du tribomètre CSM.
- Figure. II.6.** Microscope électronique à balayage avec canon à effet de champ MEB-FEG du laboratoire UMET.
- Figure. II.7.** Schéma de la structure interne d'un TEM.
- Figure. II.8.** Microscope électronique en transmission de type FEI Tecnai G2 20 du laboratoire de recherche UMET.

Figure. II.9. Représentation de l'espace réciproque d'un cristal cubique orienté avec vecteur d'onde incidente et vecteur d'onde diffusée.

Figure. II.10. Diffractomètre de type Bruker D8 à goniomètre $\theta - 2\theta$

Figure. II.11. Condition de diffraction (sphère d'Ewald).

Figure. III.1. Micrographie MEB et courbe de distribution granulométrique des particules de Fe.

Figure. III.2. Micrographie MEB et courbe de distribution granulométrique des particules d'Al.

Figure. III.3. Micrographie MEB et courbe de distribution granulométrique des particules de Co.

Figure. III. 4. Courbes d'analyse thermique différentielle ATD des mélanges de poudres Fe-Al, Co-Al et Cu-Al.

Figure. III.5. Dilatogramme du mélange Fe-50%Al (at.).

Figure. III.6. Dilatogramme du mélange Co-50%Al (at.).

Figure. III.7. Dilatogrammes du cuivre pur et des mélanges.

Figure. III.8. Superposition des diffractogrammes des mélanges Fe-50%Al en atomes frittés à différentes températures.

Figure. III.9. Micrographies des mélanges Fe-50% Al (at.) frittés à différentes températures.

Figure. III.10. Superposition des diffractogrammes des mélanges Co-50%Al (at.) frittés à différentes températures.

Figure. III.11. Micrographies des mélanges Co-50%Al frittés à différentes températures.

Figure. III. 12. Diffractogrammes des mélanges Cu-Al frittés à 950°C.

Figure. III.13. Micrographie du mélange Cu-15%Al fritté à 950°C.

Figure. III.14. Amorçage et propagation de la réaction SHS dans les compositions Fe-50%Al (a) et Co-50%Al (b).

Figure. III.15. Diffractogrammes des mélanges Fe-50%Al (a) et Co-50%Al at. (b) après frittage flash.

Figure. IV.1. Aspect des particules des poudres utilisées(a) poudre CoAl, (b) poudre de cuivre.

Figure. IV.2. Courbe de répartition granulométrique de la poudre de cuivre.

Figure. IV.3. Diffractogramme du composite CoAl-50%Cu (en masse) fritté en phase solide à 750°C.

Figure. IV. 4. Diffractogramme du composite CoAl-50%Cu après frittage en phase liquide.

Figure. IV.5. Micrographie du composite CoAl-50%Cu fritté en phase solide à 750°C.

Figure. IV. 6. Micrographie MEB du composite CoAl-50%Cu fritté en phase liquide à 1120°C.

Figure. IV.7. Cartographie-X du composite CoAl-50%Cu fritté en phase liquide.

Figure. IV.8. Analyses EDX des particules CoAl.

Figure. VI. 9. Diffraction électronique du composite CoAl50%-Cu fritté en phase liquide MET.

Figure. VI.10. Cartographie X de l'interface Cu/CoAl après frittage en phase liquide.

Figure. VI.11. Analyses EDS-X obtenue par MET de l'interface Cu/CoAl.

Figure. IV. 12. Microstructure et clichés de diffraction de la matrice de Cuivre obtenu par MET.

Figure. IV. 13. Cartographie-X de la matrice de Cuivre obtenu par MET.

Figure. IV.14. Cinétique d'oxydation du composite CoAl-50%Cu à différentes températures.

Figure IV.15. Evolution du coefficient de frottement en fonction du temps : Composite CoAl-50%Cu fritté en phase solide (750°C).

Figure IV.16. Evolution du coefficient de frottement en fonction du temps : Composite CoAl-50%Cu fritté en phase liquide (1120°C).

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Propriétés mécaniques des intermétalliques $Fe_x Al_y$

Tableau I.2. Les différentes réactions du système binaire Co-Al

Tableau I.3. Energies d'ignition de la réaction SHS pour de différentes stœchiométries du système Co-Al

Tableau I.4. Évolution des performances mécaniques de l'aluminium A356 par ajout de particules de SiC.

Tableau II.1. Composition et provenance des poudres élément.

Tableau II.2. Paramètres d'essai d'usure.

Tableau IV.1. Valeur de microdureté de la matrice de cuivre et du renfort CoAl des composites frittés en phase solide et en phase liquide.

Tableau IV.2. Energies d'activation.

Tableau IV.3. Taux d'usure du composite CoAl-50%Cu (en masse) fritté en phase liquide a 1120°C.

Introduction générale

Introduction générale

Les pièces mécaniques que nous utilisons et qui rentrent dans la constitution des équipements industriels sont toutes conçues de manière à répondre aux sollicitations inhérentes à la fonction qu'elles assurent. Les propriétés mécaniques et physico-chimiques ainsi que les formes de ces pièces dépendent essentiellement de leur composition chimique, de leur structure, à l'échelle microstructurale et d'arrangements atomiques ; elle-même découlant du procédé et des paramètres de leur élaboration.

Les matériaux composites, au sens le plus courant du terme, sont des matériaux de synthèse conçus et mis en œuvre essentiellement pour des applications structurales. Ces matériaux sont constitués d'au moins deux phases distinctes, à l'échelle microstructurale : la matrice et le (s) renfort (s). Ils présentent l'avantage d'allier certaines caractéristiques intéressantes de la matrice et celles du renfort. Ils trouvent de très larges applications dans les domaines industriels tels que l'industrie automobile, l'aéronautique, l'aérospatial, les constructions les plus diverses et le biomédical.

Selon la nature de la matrice et du renfort qui les constituent, ces matériaux composites peuvent être produits par diverses méthodes telles que le moulage, la projection thermique, la mise en forme à froid suivie de compression à chaud, etc. Pour les composites à matrice métallique, l'une des méthodes d'élaboration les plus adaptées est du domaine de la métallurgie des poudres (MDP). Cette dernière présente une bonne combinaison d'avantages techniques et économiques. Outre ses larges applications industrielles, la métallurgie des poudres couvre plusieurs procédés permettant la synthèse et l'élaboration de matériaux qu'il est difficile, voire impossible, d'obtenir par les procédés impliquant la fusion des constituants.

Parmi ces techniques, la combustion auto-propagée à haute température SHS (Self-propagating High temperature Synthesis) permet la synthèse de céramiques et composés intermétalliques à partir de constituants initialement à l'état de poudres. La synthèse se fait dans un mélange de poudres, éventuellement compacté, dans lequel une réaction de « combustion » est amorcée par chauffage local. La forte exothermicité de la réaction la fait propager, rapidement, sous forme d'un front de réaction derrière lequel une nouvelle phase se forme.

Le procédé SHS, méthode de synthèse rapide, peu coûteuse en énergie, représente une alternative intéressante pour la production de matériaux, notamment réfractaires. Parmi ces produits, les aluminures de métaux de transition tels que fer-aluminium, cobalt-aluminium et le cuivre-aluminium, qui font l'objet de ce travail ^[1].

Ces composés présentent de remarquables propriétés mécaniques et physico-chimiques telles que la faible densité, les températures de fusion élevées, de fortes résistivités électriques et une excellente résistance mécanique à haute température. En outre, la présence d'aluminium dans ces composés leur confère une très bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation avec formation d'une couche protectrice d'alumine ^[2-5]. Néanmoins, la synthèse de ces composés intermétalliques par SHS engendre une importante porosité qui est probablement due à la violence de la réaction de synthèse.

Les techniques de frittage conventionnelles (naturel, sous charge) utilisent des montées en température lentes à l'origine de la coalescence des grains et de réactions interfaciales dans les assemblages de composites. La densification d'objets spécifiques tels que les céramiques nanostructurées ou les composites, pour lesquels les propriétés sont intrinsèques à la microstructure ou à la qualité des interfaces, requièrent une mise en forme beaucoup plus rapide. L'utilisation de techniques de frittage non conventionnelles permettant d'augmenter significativement les cinétiques de frittage s'avère alors nécessaire.

Le frittage flash, ou Spark Plasma Sintering (SPS), impliquant l'application simultanée d'un courant électrique continu pulsé -qui assure le chauffage de l'échantillon par effet Joule- et d'une pression uniaxiale dans le but de le densifier permet d'atteindre des densités supérieures à 95% en 10 minutes contre des heures dans le cas des frittages conventionnels ^[27].

Le SPS peut donc être décrit comme une technique de consolidation et de mise en forme de plus rapide pour des produits spécifiques dans les configurations et densités souhaitées. Le courant et la pression peuvent être appliqués simultanément suivant des cycles prédéfinis ^[28,29].

Le but de cette étude est la synthèse de composés intermétalliques de certaines métaux de transition par combustion auto-propagée SHS et leur utilisation comme renforts particuliers dans des composite à matrice métallique. Le choix du cuivre comme matrice revient à ses remarquables caractéristiques ainsi qu'à la bonne adhérence assurée entre la matrice et les particules intermétalliques CoAl et/ou FeAl.

Ce mémoire est présenté en quatre chapitres dont le premier porte sur une synthèse bibliographique comportant des généralités sur les composés intermétalliques, la synthèse des aluminures de métaux de transition par frittage et par combustion auto propagée (SHS), l'oxydation des composés intermétalliques FeAl et CoAl et quelques notions sur les matériaux composites, notamment ceux à matrice métalliques et à renforts de particules (CMMp).

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation des poudres élémentaires et des produits synthétisés.

Dans le troisième chapitre, nous présentons nos résultats expérimentaux portant sur la synthèse de composés intermétalliques, des systèmes Fe-Al, Cu-Al et Co-Al, par réaction SHS. L'effet exothermique de la réaction SHS dans les trois mélanges est mis en évidence par analyse thermique différentielle (ATD) et les produits synthétisés sont identifiés par diffraction des rayons X (DRX).

Nous présentons dans le quatrième chapitre les résultats de la caractérisation des composites à matrice de cuivre et renforts de particules intermétalliques CoAl élaborés par frittage en phase solide et en phase liquide. Ces résultats portent sur l'aspect microstructural (par DRX, par microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET) couplées aux spectromètres EDXS), sur le comportement à l'oxydation et sur des caractérisations mécaniques (essais de micro-dureté et du comportement tribologique) ainsi que point de vue résistance à l'oxydation à différentes températures.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale et des perspectives.

Première partie : étude bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Chapitre I

Synthèse bibliographique

1.1. Généralités sur les composés intermétalliques

1.1.1. Introduction

Pour l'étude des alliages métalliques binaires, nous parlons de « composé intermétallique » lorsque la composition stœchiométrique de deux métaux A et B est atteinte, et de « phase ou alliage intermétallique » s'il s'agit d'une solution solide sur la base du composé intermétallique. Il existe donc une grande diversité de composés intermétalliques tant par leurs compositions, leurs caractéristiques cristallines, nombre que par leur variété et leur champ d'application est par conséquent très vaste ^[1].

Parmi les caractéristiques intéressantes de ces composés, ils sont réfractaires, ont souvent une dureté élevée, alliée à une fragilité très marquée. En outre, leur déformation s'accompagne souvent d'un très fort taux d'écrouissage. Par conséquent, les composés intermétalliques ont été principalement utilisés sous forme de particules dispersées dans une matrice métallique afin d'atténuer cette fragilité tout en conférant au matériau composite obtenu leurs principales propriétés intéressantes (dureté, réfractarité).

Le durcissement de nombreux alliages se fait par « précipitation » qui consiste à faire germer et maîtriser la taille et la distribution des grains de composés intermétalliques (alliages légers, aciers à hautes performances), de carbures et de nitrures (aciers spéciaux) dans la matrice de l'alliage-mère. Ces procédés sont largement étudiés depuis les années 1960 sous l'impulsion de l'US Air Force qui étudia notamment les intermétalliques Ti-Al (notamment le Ti_3Al) qui sont non seulement de simples durcisseurs structuraux mais comme matériaux de structure à part entière.

De plus, certains composés intermétalliques sont des matériaux fonctionnels intéressants : ils constituent des matériaux de structure pour des applications à haute température, pour les semi-conducteurs, les supraconducteurs et l'industrie aérospatiale ^[2]. Ces composés se forment du fait des forces de liaisons plus importantes entre atomes de natures différentes comparées à celles des liaisons entre atomes identiques. Ces derniers présentent des caractéristiques mécaniques et physico-chimiques très intéressantes et qui sont intermédiaires entre celles des métaux et des céramiques. Ces propriétés sont dues aux fortes liaisons entre

les atomes des éléments qui les constituent et ainsi qu'à leur structure cristallographique ordonnée. Parmi ces caractéristiques, on peut citer la faible densité, l'excellente résistance mécanique à haute température et le faible coût comparé aux céramiques. Néanmoins, la majorité des intermétalliques présentent de faibles propriétés de ductilité à température ambiante.

Parmi le grand nombre de composés intermétalliques existants, ceux basés sur des aluminures de métaux de transition tels que le nickel, le fer, le cobalt ou le titane ont été largement étudiés durant les dernières décennies. Ces aluminures sont très prometteurs pour des applications structurales à haute température. Cela est dû à leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques intéressantes (faible densité, hautes températures de fusion, très bonne résistance au fluage, dureté) et la bonne tenue à l'oxydation et résistance à la corrosion par la formation en surface d'une fine couche passivante d'alumine Al_2O_3 [1-5]. Ces avantages cumulés en font des matériaux de choix pour un éventuel remplacement des superalliages.

Au regard des exigences strictes et précises du milieu industriel, en particulier dans l'aéronautique, les aluminures se trouvent confrontés à des faiblesses atroces : leur faible ténacité à température ambiante [6]. Cependant, des voies d'investigation sont explorées pour résoudre ces lourds handicaps. L'une d'entre elles consiste à réduire la taille de grain et à améliorer la cohésion inter-granulaire en les élaborant par métallurgie des poudres permettant le contrôle de la taille des grains et la distribution fine de particules aux joints de grains [7,8]. Il peut aussi s'agir d'ajouts bénéfiques comme le bore pour les alliages FeAl [9,10] ou Ni_3Al [11]. Ces ajouts peuvent avoir pour fonction d'intervenir aux joints de grains [10] pour renforcer leur cohésion ou bien au sein de la matrice métallique afin d'améliorer la résistance au clivage [11].

1.1.2. Métallurgie physique des aluminures FeAl et CoAl

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe avec un numéro atomique 26. C'est le métal de transition et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliages. Le fer pur est un métal mou (davantage encore que l'aluminium), mais l'adjonction de faibles quantités d'éléments d'additions (quelques pourcents) le rend considérablement plus dur. Allié au carbone et avec d'autres éléments d'additions il forme les aciers dont certains peuvent être mille fois plus durs que le fer pur. Il présente une masse atomique de 55,845g/mol, une densité 7,875 et fond à 1538 °C. Il se présente sous plusieurs formes allotropiques, fer α , fer δ de structure cubique centré et le fer γ

de structure cubique à faces centrées. C'est le 4^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre.

Le cuivre (Cu) est le deuxième métal non-ferreux employé industriellement après l'aluminium, à point de fusion relativement élevé (1083°C), de densité 8,9. Sa résistance à la corrosion est bonne grâce à une couche de corrosion constituée principalement d'oxydes et de sulfates de cuivre. L'oxydation à l'air commence vers 500°C en plus il a de bonnes propriétés de soudage et de flexibilité. La moitié des applications du cuivre sont liées à son excellente conductibilité thermique et surtout électrique. Sa structure est de type cubique à face centrée, ce qui le rend très ductile et très malléable [12].

Les alliages de cuivre possèdent des propriétés mécaniques intéressantes car ils résistent bien à l'usure et à la corrosion. Il existe trois groupes d'alliages :

- les laitons : composés de cuivre et de zinc
- les bronzes : composés de cuivre et d'étain
- les cupro-aluminiums : composés de cuivre et d'aluminium.

Le cobalt de symbole chimique Co est un élément métallique blanc-argenté. Il présente une faible ductilité et une résistance assez faible à basse température. Il est classé comme 9ème du groupe des éléments de transition. Le cobalt a une température de fusion de 1 495 °C, une densité de 8,9 et une masse atomique de 58,933g/mol. Il est d'une structure cristallographique cubique à faces centrées.

L'aluminium (Al) de structure cubique à faces centrées est un métal malléable et ductile. On peut aisément le mettre en forme à l'état solide, par déformation plastique. L'aluminium est très important pour l'économie mondiale et il est employé dans beaucoup d'industries pour faire de nombreux produits différents. Il a de bonnes propriétés thermiques. Il est remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. En fait, il est très oxydable à l'air, il se couvre rapidement d'une couche de quelques micromètres résistante et transparente d'oxyde d'aluminium, qu'on appelle l'alumine. Cette dernière est imperméable et de formule chimique Al_2O_3 qui protège le reste du métal et se reforme très rapidement, c'est pourquoi les matériaux en aluminium ne ternissent pas et ne se corrodent pas. Il est résistant et bon conducteur d'électricité. Sa masse atomique est de 26,980g/mol, sa densité de 2,699 et fond à

660 °C. Il est très abondant dans la nature sous forme oxydée, généralement il est tiré de la bauxite et son extraction est peu coûteuse.

Les aluminures FeAl, NiAl, CoAl, et PdAl, entre autres, ont notamment en commun de cristalliser dans un même système cristallographique nommé **B2** (Figure. I.1).

Cette structure ordonnée correspond à celle du sel CsCl. Elle peut être décrite comme une maille cubique simple avec un motif de deux atomes (0,0,0) et ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$). Les atomes du métal de transition occupent l'une de ces positions tandis que les atomes d'aluminium occupent l'autre. Ainsi chaque espèce d'atome a huit atomes de l'autre espèce comme plus proche voisin.

La conséquence de cet arrangement ordonné est un abaissement de la symétrie de la structure cubique centrée à la structure cubique simple.

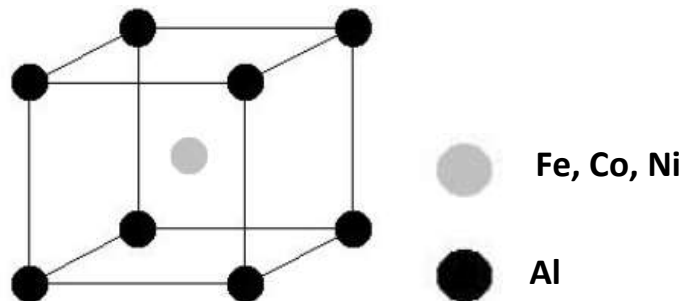


Figure. I.1. Structure cristallographique B2 des composés FeAl, CoAl et NiAl.

Les alliages ordonnés B2 NiAl et FeAl ont fait l'objet de très nombreuses études par rapport au composé CoAl, dont on peut citer les travaux d'O. Ikeda et al ^[13].

En outre, les articles de revue de Baker et Munroe ^[14] et ceux de Kogachi et Haraguchi ^[15] sur FeAl sont richement documentés et nous ont fourni une solide base de départ.

Nous donnons ici un aperçu de l'état des connaissances en commençant par les faits bien établis que sont le diagramme de phases et la cristallographie de ces composés.

1.1.2.1. Diagramme d'équilibre des systèmes binaires Fe-Al et Co-Al

D'un point de vue thermodynamique, la compatibilité métallurgique entre deux matériaux est déduite de l'analyse du diagramme d'équilibre. On observe, ainsi, sur le diagramme de phases du système binaire Fe-Al d'après Massalski ^[16] (Figure. I.2) la solubilité quasi nulle (0,025% at.) à l'état solide du fer dans l'aluminium, ce qui entraîne après mise en contact d'un ou des deux matériaux à l'état liquide, la formation de phases intermétalliques $Fe_x Al_y$.

Le diagramme d'équilibre prévoit, en effet la formation de nombreux composés intermétalliques. Les phases intermétalliques stables sont cinq : FeAl, Fe_3Al , $FeAl_2$, Fe_2Al_5 et $FeAl_3$. Il existe également une phase métastable telle que le Fe_2Al_3 . La solubilité du fer dans l'aluminium est très faible (dans l'ordre de 0,025% at.), par contre la solubilité de l'aluminium dans le fer atteint 20% at. à 400°C. Une nouvelle phase ϵ apparaît à haute température (>1100°C) pour des compositions voisines de 60% at. d'Al.

Certaines études ^[17] soulignent l'existence d'autres phases métastables telles que $FeAl_6$, Fe_2Al_9 ou encore $Fe_x Al_x$, le diagramme d'équilibre ne prévoit pas, dans le cadre d'interactions hors équilibre, la nature des phases formées. En effet, la formation des phases intermétalliques est conditionnée par leurs cinétiques de croissance.

Peu de données sont disponibles sur les propriétés mécaniques des phases intermétalliques $Fe_x Al_y$. On peut toutefois citer quelques travaux de recherche de Yasuyama et al ^[18] qui ont caractérisé mécaniquement les phases intermétalliques du système Fe-Al sur des échantillons élaborés par fonderie. Les auteurs prouvent des duretés supérieures à 800HV pour la phase $FeAl_3$ et supérieures 1000HV₁ pour la phase Fe_2Al_5 telle que résumé sur le tableau ci-contre (Tableau. I.1). Les duretés des phases FeAl et Fe_3Al sont en revanche beaucoup plus faibles.

A partir des essais d'indentation, les auteurs calculent les facteurs d'intensité de contraintes critiques K_{IC} , d'après les longueurs de fissures créées par l'indenteur. La détermination de ces paramètres pour les phases FeAl et Fe_3Al n'est pas possible par cette technique puisque l'indentation n'induit pas de fissuration, ce qui explique un comportement mécanique moins fragile que celui des composés Fe_2Al_5 et $FeAl_3$.

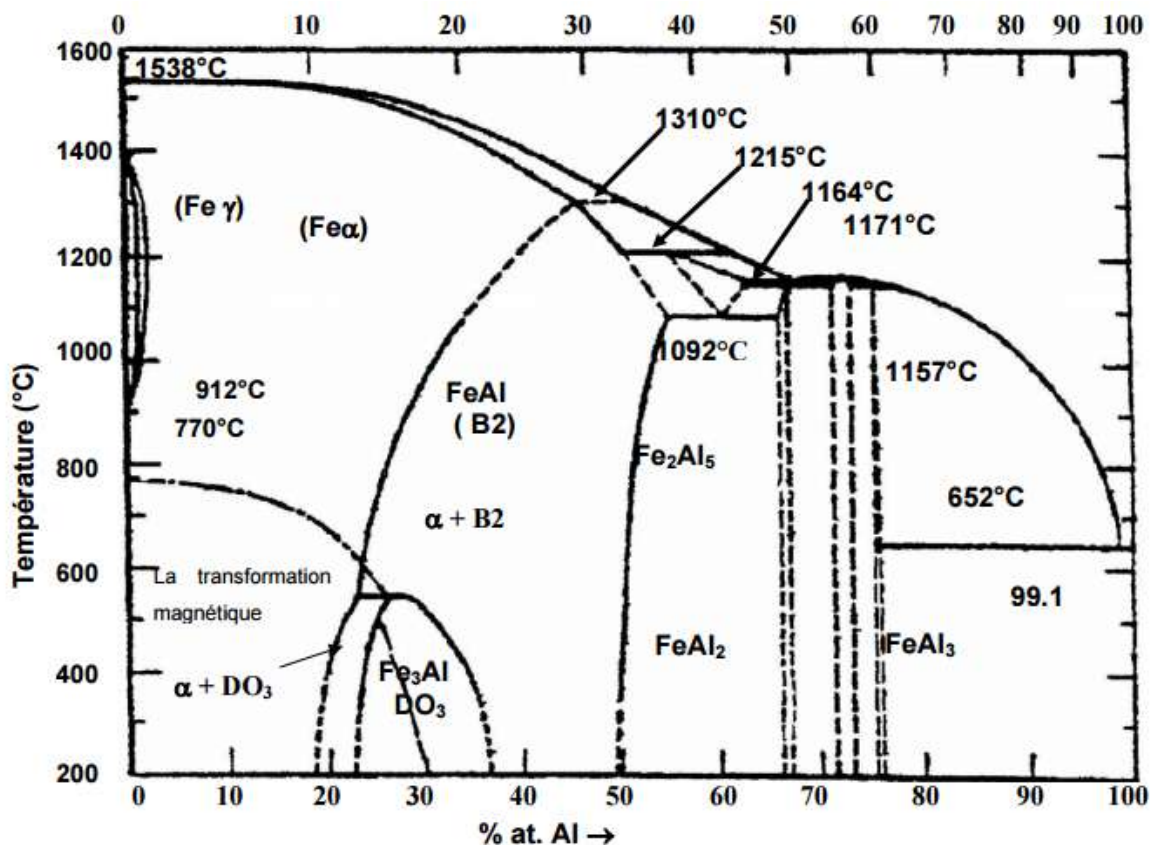


Figure. I.2. Diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Fe-Al^[16].

Tableau. I.1. Propriétés mécaniques des intermétalliques Fe_xAl_y ^[18].

Composés intermétalliques	Dureté Vickers (HV ₁)	K _{IC} (MPa. m ^{1/2})
$FeAl_3$	892	2,15
Fe_2Al_5	1013	2,30
$FeAl$	470	-
Fe_3Al	330	-

Cette différence de comportement mécanique entre les phases intermétalliques du diagramme Fe-Al a été évalué e par la réalisation des essais de compression sur des matériaux massifs, dont les courbes sont représentées sur la Figure. I.3.

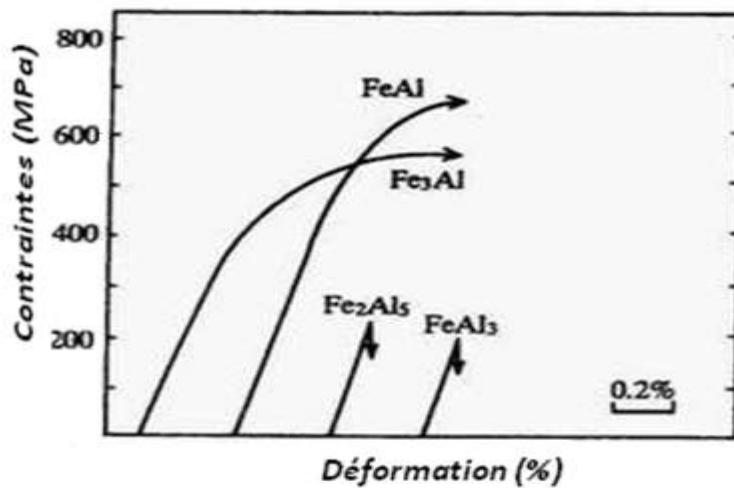


Figure. I.3. Courbes de compression des composés intermétalliques Fe_xAl_y ^[18].

Les courbes d'efforts $\sigma=f(\epsilon)$ montrent de faibles résistances à la rupture pour les composés Fe_2Al_5 et $FeAl_3$ (respectivement 230 MPa et 200 MPa), avec un comportement mécanique de type fragile puisque la rupture se manifeste sans déformation plastique. En revanche les phases $FeAl$ et Fe_3Al présentent une certaine ductilité puisque la rupture se produit pour des niveaux de déformation plastique supérieure à 0,5%.

Le diagramme de phase du système binaire Co-Al (Figure. I.4) ^[19] est constitué d'une phase liquide, deux solutions solides (α Co) et (ϵ Co), de l'aluminium (Al) et de plusieurs phases intermétalliques Co_2Al_5 , $CoAl_3$, Co_4Al_{13} et Co_2Al_9 .

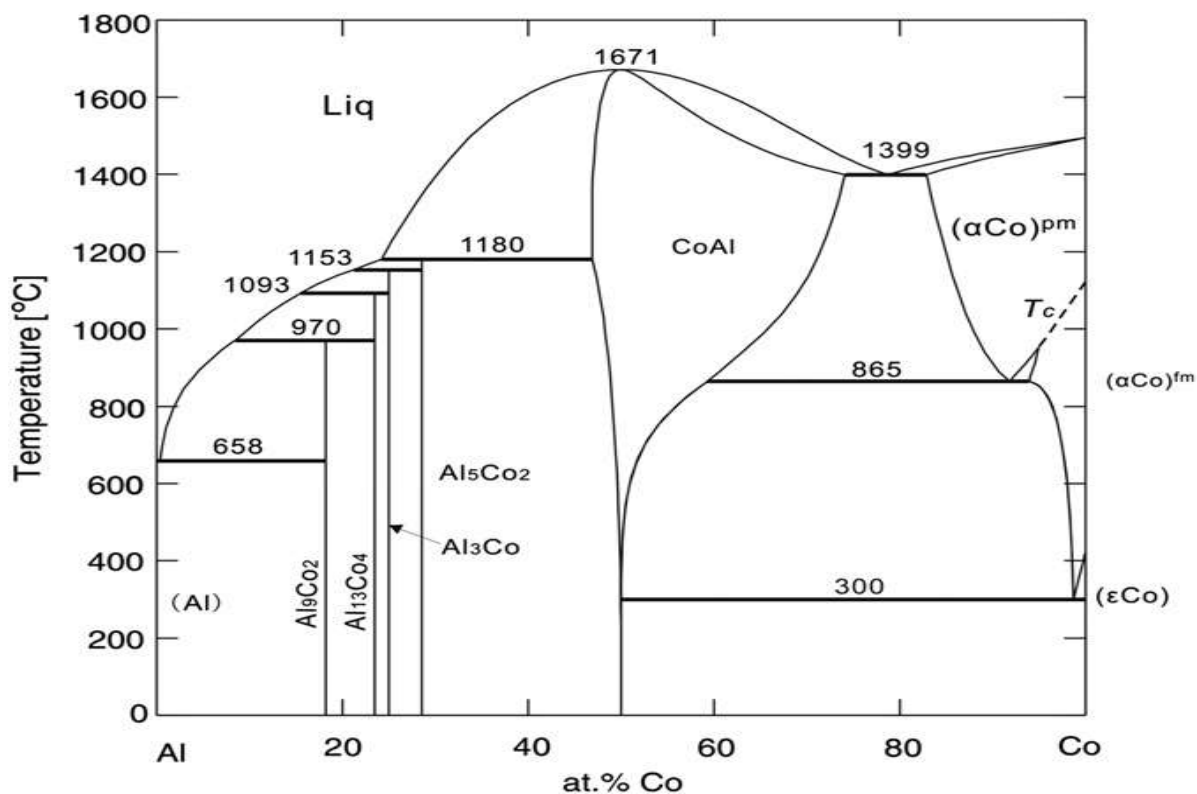


Figure. I.4. Diagramme d'équilibre binaire cobalt-aluminium [19].

Dans le côté riche en cobalt, la phase CoAl de type B2 se produit sur un large intervalle de composition compris entre 49,2 et 79,2 % Co à des températures très élevées, mais la gamme diminue remarquablement à basse température. Le composé CoAl fond à une température de 1671°C , tandis que les composés Co_2Al_9 , $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$ et Co_2Al_5 se décomposent selon les réactions péritectiques à des températures comprises entre 658 et 1180°C . Les différentes transformations de phases Co-Al sont résumées dans le Tableau. I.2.

Tableau. I.2. Les différentes réactions du système binaire Co-Al [19].

Réaction	Type	T(°C)	Composition (% Co en masse)
$L \rightarrow \text{CoAl}$	<i>congruente</i>	1671	50,0
$L \rightarrow \text{CoAl} + fcc$	<i>eutectique</i>	1399	78,5
$L + \text{CoAl} \rightarrow \text{Co}_2\text{Al}_5$	<i>péritectique</i>	1180	46,3
$L + \text{Co}_2\text{Al}_5 \rightarrow \text{CoAl}_3$	<i>péritectique</i>	1153	27,8
$L + \text{CoAl}_3 \rightarrow \text{Co}_4\text{Al}_{13}$	<i>péritectique</i>	1093	25,6
$L + \text{Co}_4\text{Al}_{13} \rightarrow \text{Co}_2\text{Al}_9$	<i>péritectique</i>	970	18,1
$L \rightarrow fcc + \text{Co}_2\text{Al}_9$	<i>eutectique</i>	865	00,5

1.2. Synthèse des aluminures de métaux de transition par frittage et par combustion auto propagée (SHS)

1.2.1. Introduction

Parmi le grand nombre de composés intermétalliques existants, ceux basés sur des aluminures de métaux de transition comme le nickel, le cobalt, le fer ou le cuivre ont été largement étudiés durant les dernières décennies pour leur application comme éléments structuraux à hautes températures ^[20]. Cela revient à leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques très intéressantes et qui sont intermédiaires entre celles des métaux et des céramiques. Parmi ces caractéristiques : la faible densité, l'excellente résistance mécanique à haute température et une excellente résistance au fluage. En outre, ces derniers présentent une excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion, dans les atmosphères oxydantes, due à la formation d'une couche protectrice. Pour cela, leurs applications industrielles sont essentiellement dans les secteurs de l'industrie aéronautique, spatiale, automobile, énergétique (stockage de l'hydrogène et pipelines) et électronique ^[21]. Néanmoins, la majorité de ces intermétalliques présentent de faibles propriétés à température ambiante, telle que la ductilité et la ténacité. Toutefois, des voies d'investigation sont explorées pour résoudre ces lourds handicaps. L'une d'entre elles consiste à réduire la taille de grain et à améliorer la cohésion inter-granulaire via, notamment, une élaboration de ces alliages par métallurgie des poudres et une distribution fine de particules aux joints de grains.

Les procédés classiques de la métallurgie, se caractérisant par la solidification d'un métal ou alliage complètement fondu, se sont avérés moins appropriés à la synthèse de quelques alliages intermétalliques. Ceci est dû à la différence importante des points de fusion et des densités des éléments constitutifs ^[22]. Toutefois, d'autres méthodes d'élaborations tels que la mécano-synthèse, la combustion auto-propagée à haute température (SHS : Self-propagating High-temperature Synthesis) et le SPS (Spark Plasma Sintering) sont plus adaptés à la synthèse de ces matériaux comme les céramiques (oxydes, nitrures, carbures, borures..), matériaux composites ainsi que les métaux et composés intermétalliques (TiAl, FeAl, NiAl, MoSi₂, NbCo, CoAl...) ^[23-26].

1.2.2. Description du procédé conventionnelle (frittage)

Dans un premier temps, l'élaboration de matériaux par métallurgie des poudres se décompose en deux étapes: le pressage ou la compaction des poudres (mise en forme à froid), puis le frittage ou consolidation à haute température. Les poudres des métaux utilisées pour le frittage sont caractérisées par leur composition, leur forme et leur surface spécifique. Ces poudres peuvent être obtenues par plusieurs méthodes : soit mécaniquement, par broyage de métaux à l'état solide ou par atomisation de métaux à l'état liquide.

Le frittage est un processus de traitement thermique menant à la consolidation d'un agglomérat de poudres plus ou moins fines, ce qui s'effectue grâce à la génération de liaisons entre les grains, et qui a pour effet de densifier le matériau et de rehausser ses propriétés mécaniques. Il est effectué à une température inférieure à celle de fusion du constituant principal. Lors du frittage les grains s'unissent et se renforcent entre eux, avec formation de joint de grains et élimination de la porosité [27,28]. C'est ainsi l'excès d'énergie des surfaces et interfaces des poudres qui induit la densification par transport de matière. Ce dernier, est réalisé dans un four à une température proche de la fusion du métal considéré. Il est souvent réalisé sous une atmosphère protectrice pour éviter l'oxydation par l'oxygène de l'air.

Après frittage, si on obtient un matériau ayant la même composition chimique que la poudre initiale alors il s'agit d'un frittage non réactif et si le produit obtenu diffère du produit initial, alors il est dit réactif.

Le procédé de frittage peut être simplement décrit en trois principales étapes, qui sont les suivantes :

1.2.2.1. La première étape

Un accroissement très rapide de la densité apparente du matériau est important dès la fusion du liant. Il y a création des cous entre les particules, c'est-à-dire, formation des joints de grains, et leur croissance. Généralement, ces deux phénomènes sont activés par des mécanismes de diffusion, évaporation-condensation, déformation plastique et/ou écoulement visqueux. Cette étape pourrait entraîner une densification d'environ 15%.

1.2.2.2. La deuxième étape

Les particules forment un empilement de grains liés entre eux par un film de fluide, la compacité augmente de manière importante tandis que le grossissement des grains reste

limité. Cette dernière concerne donc l'élimination de la porosité « ouverte » en vue de densifier le matériau. Un certain nombre de lacunes est instable et des pores isolés restent avant la dernière étape de frittage. Il est généralement acquis que la fin de cette deuxième étape correspond à une densification voisine de 90% de la densité théorique.

1.2.2.3. La troisième étape

Durant cette étape, la densification ralentit alors que le grossissement des grains devient important et les petites particules dissoutes se précipitent sur les grandes particules et contribuent à leur grossissement. Généralement la disparition quasi-complète de la porosité résiduelle dite fermée, constitue des alvéoles et vides séparés les uns des autres, pour se rapprocher de l'état d'un matériau parfaitement dense.

Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce.

Il existe deux types de frittage :

- *Le « frittage en phase liquide »* se produit lorsqu'on est en présence d'un mélange de poudres de métaux à bas et à haut point de fusion. La température de frittage est supérieure à la température de fusion du composant le plus facilement fusible, de telle sorte que ce dernier baigne la phase solide résiduelle pendant tout ou partie de la durée de l'opération.

- *Le « frittage en phase solide »* Les constituants restent en phase solide et le traitement s'effectue à une température inférieure à la température de fusion des constituants avec un certain temps de maintien à cette température. Le frittage en phase solide est caractérisé essentiellement par des transports d'atomes ou d'ions par diffusion, qui aboutissent à une diminution de l'enthalpie libre globale ^[27].

1.2. 3.Description du procédé SHS et du frittage SPS

Une réaction de type SHS se produit dans certains mélanges de poudres comprimés et portés à une température favorable au déclenchement d'une réaction chimique de synthèse entre les éléments en présence. Le principe du procédé est basé sur le caractère exothermique et l'auto-propagation de la réaction chimique. Il s'agit donc d'agir par un apport local d'énergie (chauffage d'une extrémité de l'échantillon) et laisser la réaction s'emballer, ce qui constitue le principal avantage du procédé.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, une réaction SHS est initiée par chauffage local de l'échantillon jusqu'à une température suffisante pour que l'enthalpie de formation du produit soit atteinte. La réaction a lieu avec dégagement d'une grande quantité de chaleur. Celle-ci fait augmenter considérablement la température au voisinage de la zone brûlée et enclenche de nouveau la réaction. Cette dernière se propage alors sous forme de front de combustion (flamme solide) qui consomme rapidement l'échantillon [29]. La figure ci-contre (Figure. I.5) présente la propagation de la réaction SHS et de la température le long de l'échantillon [30].

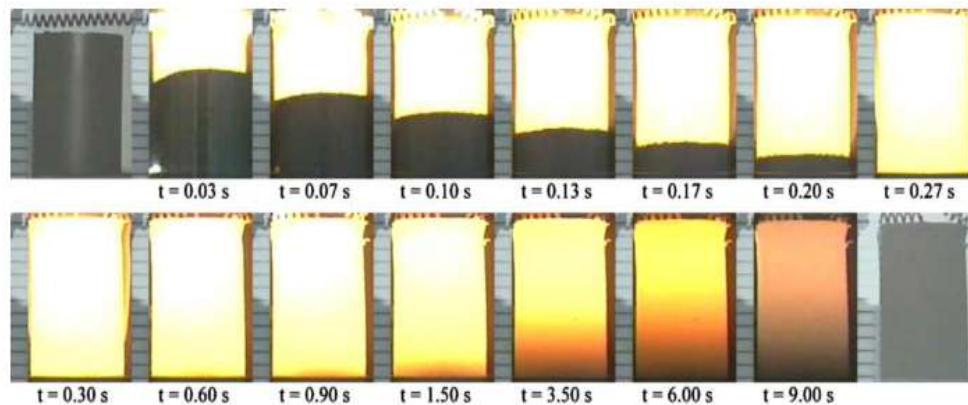


Figure. I.5. Enclenchement et propagation de la réaction SHS dans un échantillon [29].

A la température d'amorçage de la réaction, appelée température d'ignition, l'énergie fournie provoque un désordre et une diffusion des atomes vers les particules de l'élément de nature différente. La réaction de synthèse se fait par diffusion à l'état solide ou liquide et/ou par dissolution-précipitation. La chaleur libérée engendre des élévations de température de l'ordre de 1500 à 4000°C qui font brûler toutes les impuretés et entretiennent la réaction. Selon la nature des réactifs, le front de réaction est d'épaisseur comprise entre 0,1 et 5 mm et se déplace avec une vitesse de 0,5 à 15 cm.s⁻¹, alors que la durée de conversion des réactifs en un point de l'échantillon est toujours inférieure à la seconde [29,31].

Le concept de consolider des matériaux métalliques par des procédés de décharges électriques a été proposé dans les années 1930 [32]. A partir de ce concept, trois procédés de frittage "flash" ont été développés et commercialisés ces dernières années. Il s'agit des procédés d'électro-frittage (HEDS - "hot electric discharge sintering") [33, 34], "Plasma Activated Sintering" (PAS) [34, 35] et "Spark Plasma Sintering" (SPS) [36-38]. Un nouveau procédé appelé "Field-Activated Pressure Assisted Synthesis" (FAPAS) [39] a également été développé, mais

il est toujours à l'échelle laboratoire. Ces procédés sont similaires aux méthodes conventionnelles de pressage à chaud puisque les poudres sont soumises tout au long du frittage à une pression uniaxiale. En revanche, au lieu d'utiliser une source externe de chaleur, le chauffage est assuré par le passage d'un courant de forte intensité à travers les pistons électrodes en cuivre de la presse, puis à travers la matrice en graphite, voire à travers l'échantillon dans le cas de matériaux conducteurs. En effet, le moule agit donc comme une source de chaleur impliquant un gradient de courants donc de températures. En effet, il a été montré expérimentalement et par modélisation, qu'un gradient de températures (température supérieure au cœur) à l'intérieur des composés (isolants ou non) peut en résulter ^[40,41]. Cette distribution de températures au sein des échantillons peut avoir une influence non négligeable voire néfaste sur l'homogénéité des caractéristiques du matériau, donc de ses performances.

Le frittage flash réalisé sur une machine SPS (Spark Plasma Sintering) est une technique de frittage sous charge assistée/activée par un courant électrique. Elle présente des avantages tant technologiques qu'économiques de par : la grande vitesse de montée en température, la diminution des températures de frittage, la possibilité de fritter des matériaux pulvérulents difficiles à densifier avec d'autres techniques de frittage plus conventionnelles, tout en évitant le recours à des additifs de frittage d'où l'amélioration des propriétés des matériaux frittés. En particulier, le fait d'abaisser les temps et les températures de frittage permet la mise en forme de matériaux métastables et de poudres nanométriques avec des densités proches des densités théoriques présentant une faible croissance des grains. Les temps courts de traitement thermique peuvent également permettre d'éviter la formation de phases indésirables ou la réaction des matériaux initiaux conduisant à l'utilisation du SPS pour l'assemblage de composites. Ces avantages, permettant d'augmenter la productivité tout en limitant les coûts, sont associés à l'intégration facile de la technique dans la chaîne de fabrication ^[42].

Le frittage SPS peut être décrit comme une technique impliquant l'application simultanée d'un courant électrique continu pulsé et d'une pression uniaxiale dans le but de densifier, consolider des poudres et de mettre en forme des produits spécifiques dans les configurations et densités souhaitées. Le courant et la pression peuvent être ajustés automatiquement par un contrôleur suivant un cycle de pression et de température prédéfini ^[43].

D'un point de vue pratique, les poudres sont introduites dans une matrice conductrice, généralement en graphite (peut également être en acier, WC, SiC...), qui est positionnée entre deux électrodes sous pression uniaxiale (Figure. I.6). Le frittage peut être effectué sous vide, sous atmosphère neutre (argon, azote...), réductrice (hydrogène) voire oxydante mais dans ce dernier cas les matrices en graphite et en WC sont à proscrire [43]. Des études récentes ont montré toute la pertinence de l'utilisation d'un courant électrique de forte intensité à basse tension assisté d'une pression pour synthétiser et consolider des matériaux à microstructure nano-organisée en une seule étape dans de nombreux systèmes (FeAl, MoSi₂, NbAl₃).

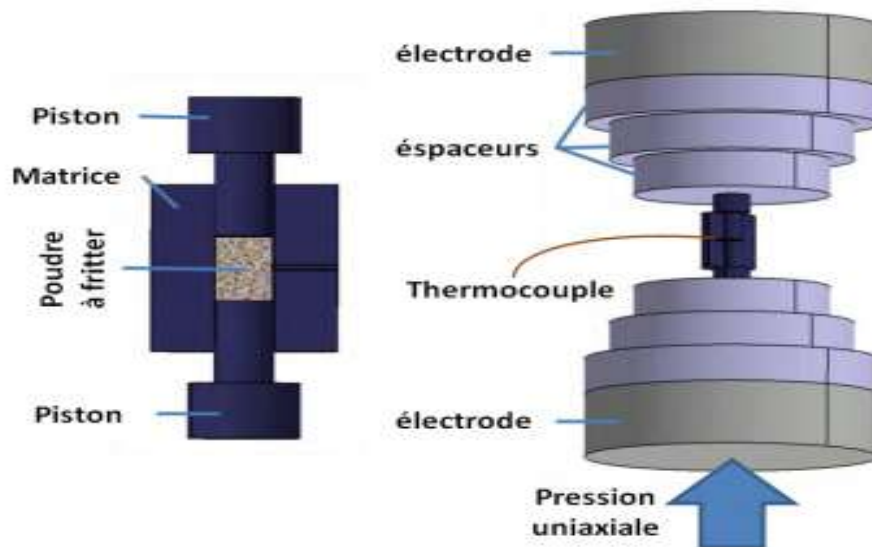


Figure. I.6. Positionnement de l'échantillon lors frittage SPS [44].

La montée en température se fait par l'application d'un courant continu pulsé à travers les matrices conductrices et la poudre à densifier (si cette dernière est conductrice) [44]. Les matrices utilisées doivent obligatoirement être conductrices pour permettre la fermeture du circuit électrique. Les matériaux conducteurs sont chauffés à la fois par effet joule et par transfert de chaleur de la matrice, des pistons et des électrodes (Figure. I.7).

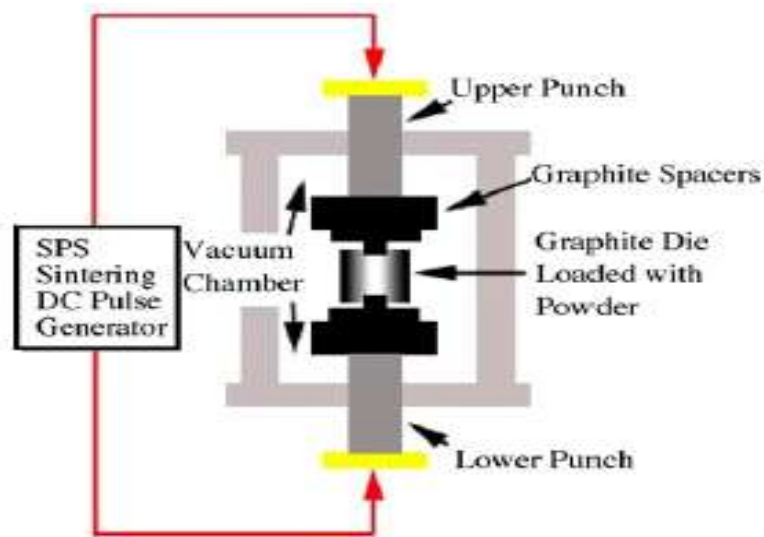


Figure. I.7. Principe du Spark Plasma Sintering [44].

I.2.4. Elaboration des composés $FeAl$ et $CoAl$ par frittage réactif SHS

Le composé intermétallique $FeAl$ présente de remarquables caractéristiques mécaniques, une faible densité et une bonne tenue à l'oxydation à haute température. Son élaboration par frittage suscite un intérêt particulier vu la réactivité qui se manifeste et la possibilité d'élaboration par combustion auto-propagée à haute température. Le processus de formation du composé $FeAl$ par réaction de combustion auto-propagée à haute température (SHS) a été étudié par plusieurs chercheurs [25, 45, 46]. L'une des principales études a été développée par Gedevanishvili et Deevi (étude brevetée US 01/07795) [25], qui ont observé que deux réactions exothermiques se manifestent lors du chauffage d'un mélange de poudre de fer et d'aluminium $Fe-40\%Al$ at. (Figure. I.8). La première réaction se déroule à $560^{\circ}C$, où la réaction de combustion s'enclenche et elle est responsable de la formation d'une phase transitoire dur et fragile Fe_2Al_5 qui est générée par diffusion d'aluminium dans le fer [45].

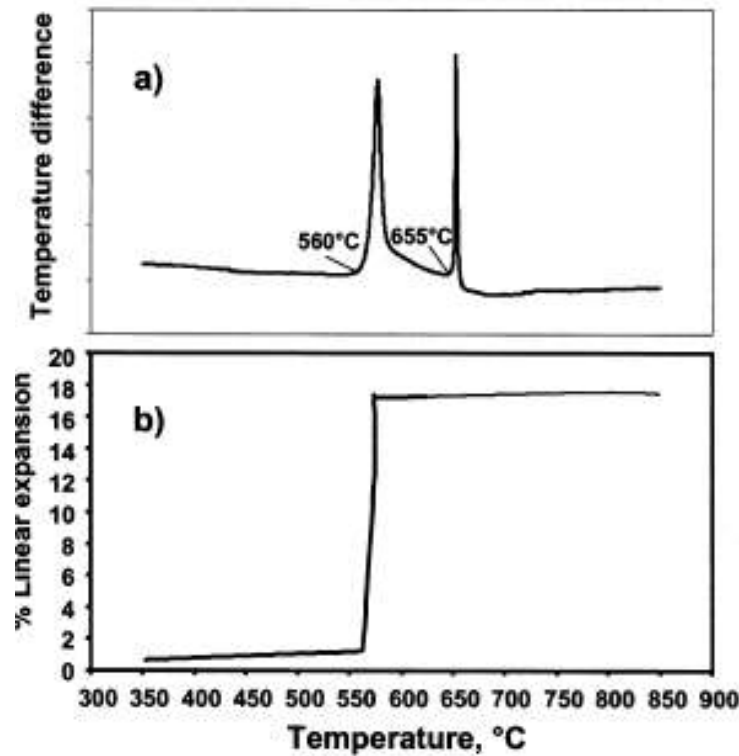


Figure. I.8. Analyses thermique et dilatométrique du mélange Fe-40%Al chauffé à 850°C avec une vitesse de 5°C/min ^[25].

Cependant, la seconde réaction se développant à une température de 655°C, conduit à la nucléation et à la croissance de la phase FeAl. Cette dernière réaction, résulte de l'interaction entre le fer et la phase transitoire « Fe₂Al₅ », tel que confirmé par Gao et al. ^[47]. Cette étude montre ainsi que la vitesse de chauffe influe énormément sur la densité du produit recherché. Alors, pour une grande vitesse de chauffage (5°C/min) la réaction s'enclenche à partir de 670°C, dans le cas contraire (0.5°C/min) cette dernière commence à une température inférieure 540°C.

Afin d'étudier le mécanisme de la réaction de synthèse dans les deux cas de vitesses, des traitements de frittage ont été réalisés à de différentes températures 500, 600, 700 et 1000 ° C (Figure. I.9).

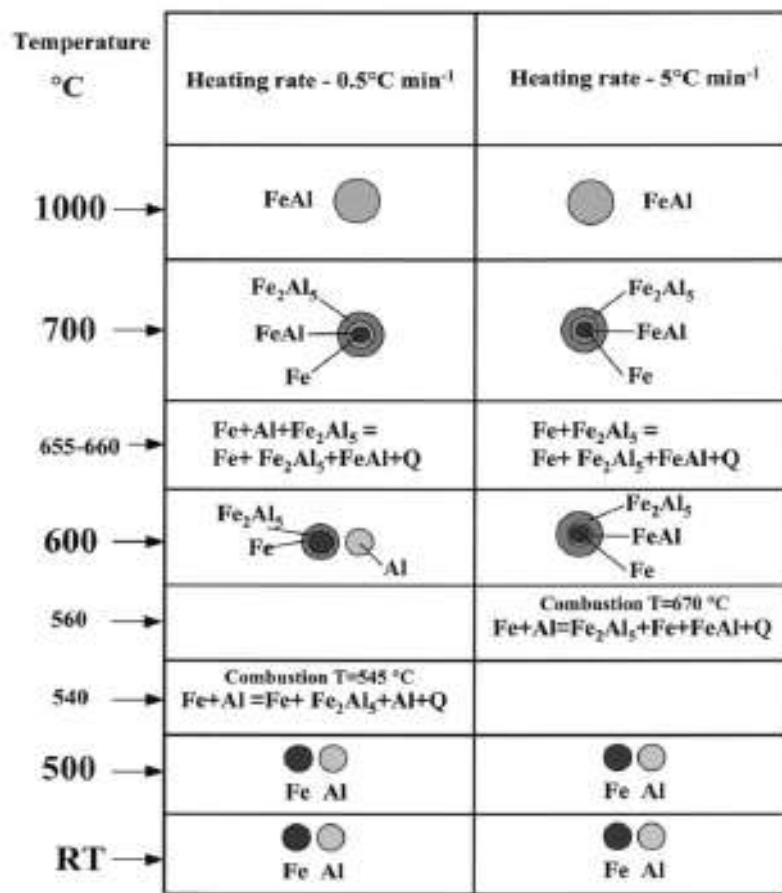


Figure. I.9. Processus réactif et phases formées au cours du chauffage à deux vitesses de chauffe du mélange Fe-40%Al [25].

Dans le but de comprendre les différents phénomènes qui se produisent avant et pendant la réaction SHS du composé FeAl, Ewelina Pocheć et al. [48] ont étudié le frittage isotherme d'un mélange de poudres élémentaires de fer et d'aluminium, éventuellement pressé puis fritté à différentes températures (570-630°C). Les auteurs confirment qu'il existe deux mécanismes de diffusion des composés Fe-Al. Le premier repose sur la formation des phases de haute teneur en aluminium qui sont $FeAl_3$ et Fe_2Al_5 . Tel que mentionné plus haut, ces phases transitoires sont formées par diffusion d'aluminium dans le fer. Comme le montre la Figure. I.10, dans un premier temps la diffusion d'aluminium est très lente (zone 1). Dans la gamme de température de 300-500°C la vitesse de diffusion d'aluminium est faible et la teneur en aluminium dans le réseau cristallin de fer augmente lentement (zone 2). Avec l'augmentation de la température, au-dessus de 500°C la teneur en aluminium diffusée augmente rapidement (zone 3) jusqu'à une température de 600°C.

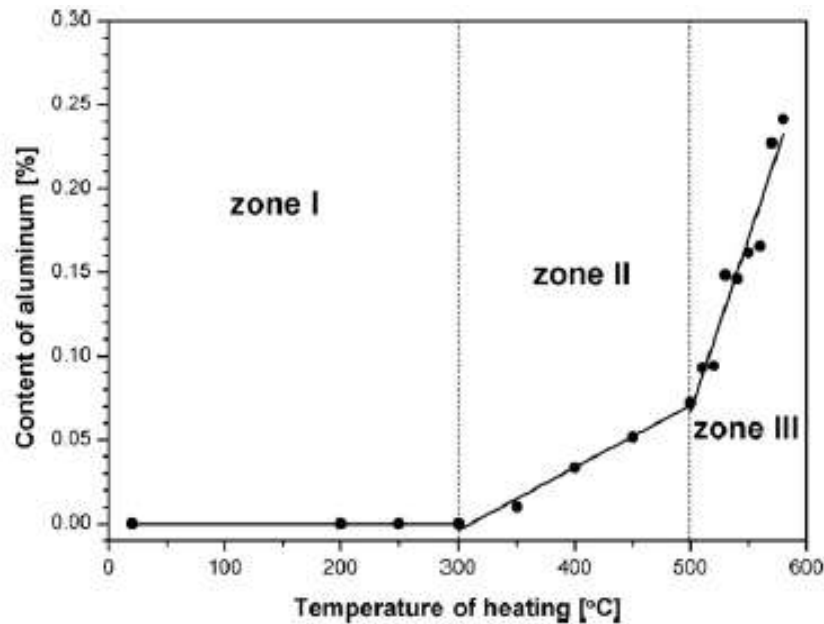


Figure. I.10. Teneur d'aluminium diffusé dans le fer en fonction de la température de frittage ^[48].

Le second mécanisme est lié à la synthèse par combustion auto-propagée à haute température (SHS) qui est enclenchée à une température de 615°C. La réaction SHS produit une grande quantité d'énergie et permet la formation de la phase $FeAl_2$ à haute teneur en aluminium et une phase secondaire ordonnée $FeAl$. La phase $FeAl$ secondaire devrait être la phase finale et doit se produire en grandes quantités. Cette dernière ne peut être obtenue sous forme d'une structure intermétallique finale qu'après un processus d'homogénéisation supplémentaire. Ces résultats montrent que la température de traitement est un paramètre important pour le frittage isotherme.

Les composés intermétalliques du système Co-Al, notamment le composé $CoAl$, sont également très attrayants pour l'application à haute température. Cela est dû à leurs propriétés physiques et mécaniques, qui comprennent une faible densité, un point de fusion très élevé, une excellente résistance au fluage ainsi qu'une haute résistance à l'oxydation et à la corrosion. Toutefois, il y a peu d'études qui ont été consacré à la synthèse des aluminures de cobalt par le procédé SHS. C.L. Yeh et C.C Yeh ^[49] ont fait une recherche approfondie sur les paramètres optimaux d'élaboration du composé $CoAl$ par combustion auto-propagée à haute température (SHS). D'après ces auteurs, Le processus de combustion dans la synthèse du composé $CoAl$ a été caractérisé par la propagation rapide d'un front de combustion qui ne dur

que 9 secondes. Par ailleurs, même sans préchauffage de l'échantillon la réaction de combustion est auto-entretenu lors de l'amorçage de la réaction. Il a été constaté que la vitesse du front de combustion ainsi que la température de la réaction sont influencées par la densité à vert des comprimés (Figure. I.11).

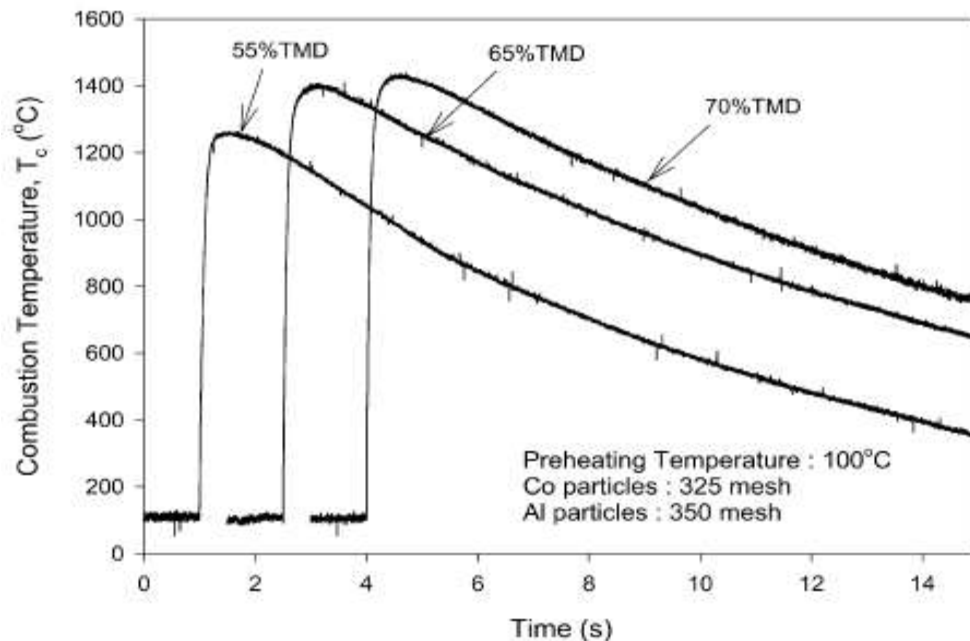


Figure I.11. Effet de la densité à vert des échantillons sur la température de combustion ^[49].

La Figure. I.11 montre que le profil de température est stable au départ avec la température initiale de l'échantillon suivi d'une augmentation brusque représentant l'enclenchement de la réaction de combustion. Après avoir atteint un maximum, le profil de température indique une diminution progressive en raison de la perte de chaleur vers l'environnement. Alors, on voit que les températures de combustion augmentent avec l'accroissement de la densité initiale de l'échantillon, ce qui justifie en outre l'augmentation de la vitesse du front de combustion. Il a été également constaté que lors de la réaction de synthèse, la température de combustion n'a pas atteint le point de fusion du cobalt (1495°C). Analogue au mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse des aluminures de titane et de nickel ^[50], il a été remarqué que la réaction de combustion dans ce système est précédée par la fusion de l'aluminium, suivie par la dissolution des particules solide de cobalt dans le liquide pour former le composé CoAl relativement pur sans aucun composé transitoire. Encore, l'énergie d'activation nécessaire pour la synthèse du composé CoAl par SHS a été déterminée dans cette étude, elle est de 121.7 kJ/mole.

La figure ci-contre (Figure. I.12) ^[51] montre que les profils de températures en fonction de temps des mélanges Co-Al (différentes stœchiométries) : (a- rapport Co/Al : 2/5, b-rapport Co/Al : 1/1 et c- rapport Co/Al : 2/9) en utilisant les poudres de Co et d'Al, la réaction dans chacun des cas s'enclenche par laser, avec une puissance de 40W. Pour toutes les stœchiométries, les profils présentent un palier à environ 645°C correspondant à la température de fusion de l'aluminium suivi d'une augmentation brutale de la température indiquant l'amorçage de la réaction SHS ^[51].

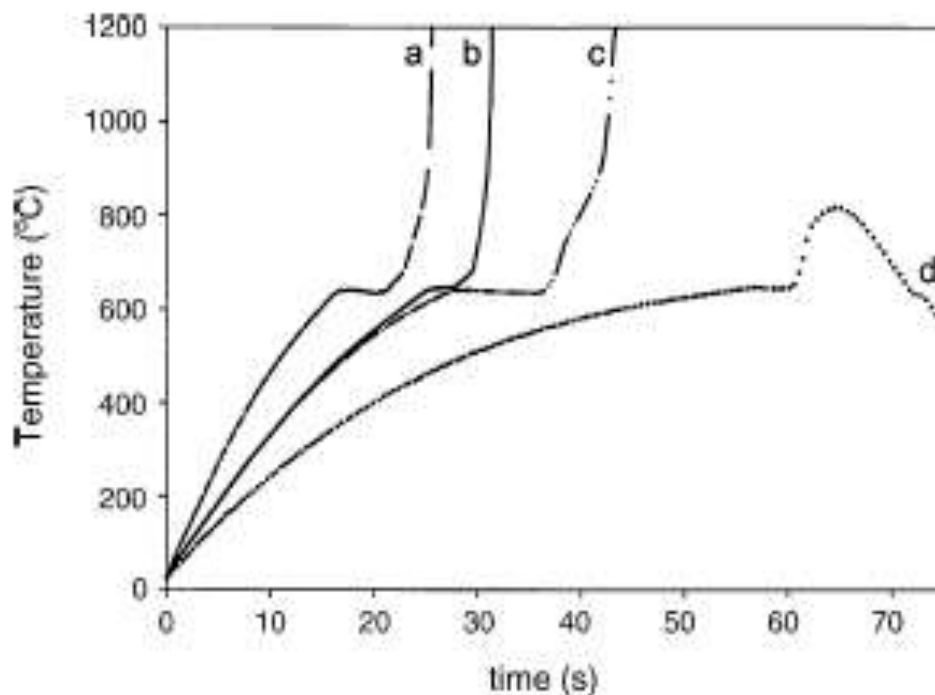


Figure. I.12. Profils de températures en fonction de temps et des compositions : Co: Al = 2: 5 (a), Co: Al = 1: 1 (b), Co: Al = 2: 9 (c) lors d'un traitement thermique par laser ^[51].

Sur la base de l'équation (1) l'énergie d'ignition de la réaction SHS (E_{ig}), pour toutes les compositions étudiées, a été calculée et les résultats sont rapportés dans le Tableau. I.3. Alors, dans le cas du système Co-Al l'énergie d'ignition de la réaction varie selon la composition: cet effet est dû à la diversification de la quantité d'aluminium dans les mélanges à vert. On remarque bien que, l'amorçage de la réaction est effectué juste après la fusion de l'aluminium,

d'ailleurs les compositions les plus riches en aluminium nécessitent des énergies d'ignition plus élevées [51].

$$E_{ig} = \int_{t=0}^{t_{ig}} \left[\alpha I_0 - Q_{conv} - Q_{rayon} - \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta t_{fus}} \right] dt \quad \text{Eq. I.1}$$

Avec :

E_{ig} : l'énergie d'ignition de la réaction SHS entre particules

t_{ig} : temps d'ignition de la réaction SHS

α : l'absorptivité radiante de l'échantillon (the sample radiant absorptivity)

I_0 : la puissance émise

$Q_{conv} dt$: la perte de chaleur par convection

$Q_{rayon} dt$: la perte de chaleur par rayonnement

ΔH_{fus} : la chaleur latente de fusion (the latent heat of melting)

Δt_{fus} : le temps de fusion (the melting time)

Tableau. I.3. Energies d'ignition de la réaction SHS pour de différentes stœchiométries du système Co-Al [51].

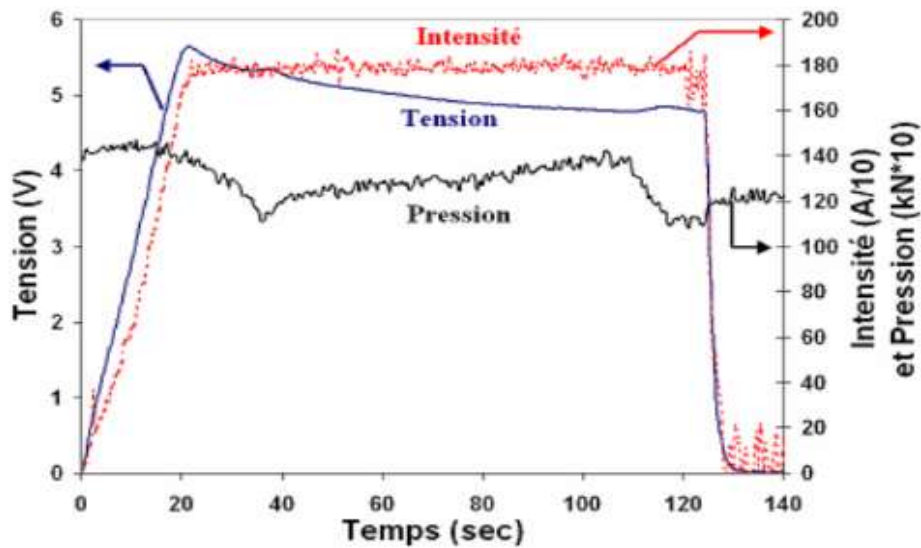
Les stœchiométries de départ Co : Al			
	2 :9	2 :5	1 :1
E_{ig} (KJ/mol)	26±0.5	25±0.5	22±0.5

1.2.5. Elaboration des composés FeAl et CoAl par SPS

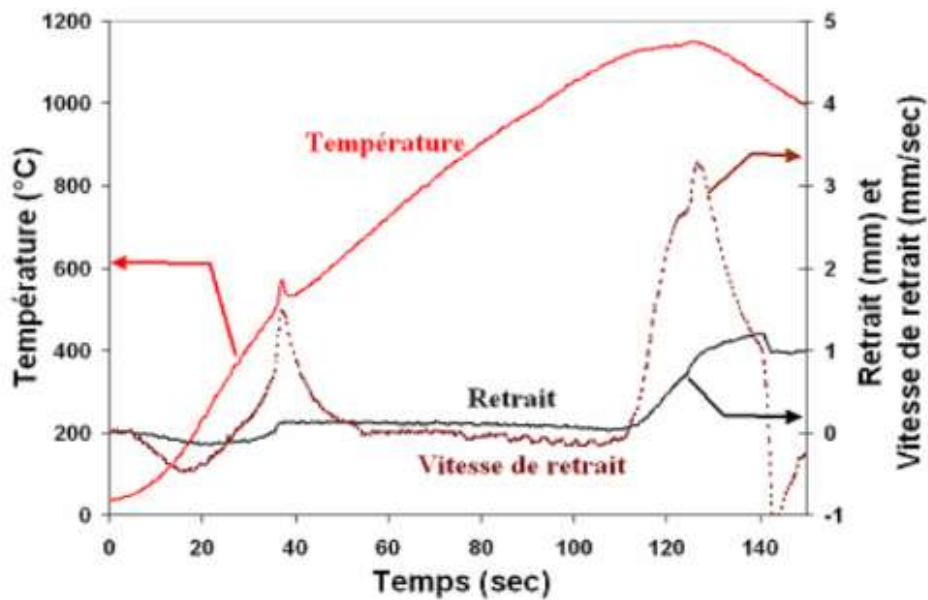
L'utilisation du système SPS pour la production et la consolidation de différents matériaux (céramique et composé intermétallique : *FeAl*, *NiAl* et *CoAl*...etc) a connu une croissance importante ces dernières années. La grande vitesse de chauffage est un avantage important lors de l'utilisation du frittage SPS. Pour cela, plusieurs travaux ^[52,53] ont été consacrés à la synthèse des aluminures de métaux de transition par cette technique qui assure à la fois l'obtention du produit souhaité et une meilleure densité.

A titre d'exemple, on peut citer l'évolution des paramètres qui sont contrôlables avec le procédé SPS au cours du frittage réactif de l'intermétallique FeAl ^[52], en impliquant une réaction de type SHS, telle que présentée sur la Figure. I.13. Le courant est tout d'abord amenée à l'intensité maximale convoitée, après 20 secondes la réaction se déclenche et est maintenue pendant 120 s environ (Figure. I.13.a). Ainsi, la durée totale d'application du courant ne dépasse pas les 2 minutes. Le courant électrique appliqué passe à travers la matrice en graphite, ce qui fait augmenter la température par effet Joule jusqu'à l'enclenchement de la réaction. L'amorçage de la réaction SHS est identifié par une élévation de la température (de 530°C à 570°C) en un temps très court. La variation de la température, le retrait ainsi que la vitesse de retrait en fonction du temps sont donnés sur la Figure. I.13.b.

Il s'avère donc nécessaire d'acquérir les informations sur les évolutions thermiques ^[51-55] et du retrait au cours de la réaction car les profils correspondants révèlent les modifications associées au mécanisme réactionnel. L'acquisition de la température a été effectuée à l'aide d'un thermocouple K placé à l'intérieur d'un trou percé dans le moule en graphite ou à l'aide d'un pyromètre optique ^[49, 54-57]. La réaction a également une influence sur les autres paramètres de la synthèse puisqu'une diminution de la tension et de la pression est observée (Figure. I.13.a). La chute de la tension est liée à un changement de conductivité du matériau au cours de la réaction SHS. La synthèse est alors réalisée en quelques secondes voire quelques minutes suivant la dimension des échantillons.



(a)



(b)

Figure. I.13. Evolution de la tension et de l'intensité en fonction du temps (a) et l'évolution de la température, le retrait et la vitesse de retrait en fonction du temps (b) dans le cas d'un frittage réactif du mélange Fe-Al par SPS.^[52]

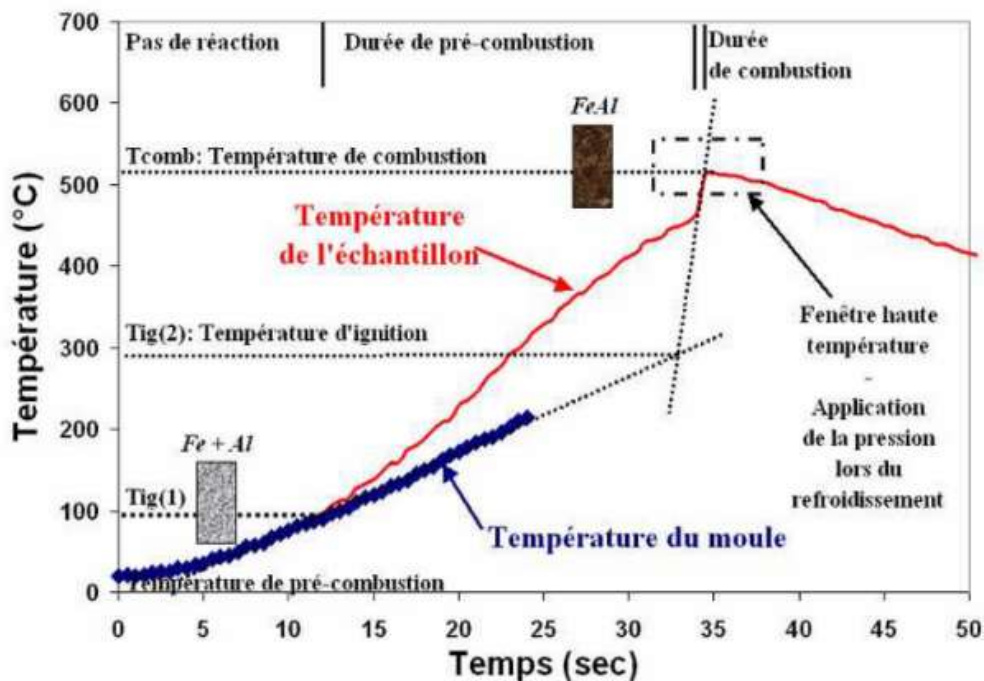


Figure. I.14. Représentation schématique du profil thermique d'une réaction SHS au cours d'un frittage flash au sein de la machine SPS obtenu dans le cas d'un mélange $Fe\ 53\%at.Al$.^[55]

D'après Lee et al.^[55], le profil thermique obtenu peut être décomposé en plusieurs domaines délimités par les zones de précombustion, d'ignition, de réaction et de postcombustion (Figure. I.14). La température de précombustion (T_{ig1}) correspond à la dernière température expérimentale reportée égale à la température de consigne (dans un four par exemple, elle est déterminée à partir de la vitesse de montée en température). Elle augmente ensuite à cause de la chaleur dégagée au cours de la réaction exothermique de précombustion. La température d'ignition (T_{ig2}) est déterminée à partir de l'intersection entre deux droites extrapolées: la vitesse de montée en température de consigne et la droite définie à partir de la température de combustion. La température de combustion correspond à la température maximale atteinte par l'échantillon au cours de la réaction. Ce paramètre est très important car il est caractéristique du degré de conversion de la réaction. Plus la température de combustion est élevée, plus la réaction est complète.

La durée de l'étape de précombustion représente la durée écoulée entre le début de la réaction de précombustion et l'ignition. La durée de la réaction de combustion est définie comme étant l'intervalle de temps pour passer de la température d'ignition (T_{ig}) à la température de combustion (T_{combu}) de l'échantillon. Les temps correspondants sont notés respectivement t_{ig} et t_{combu} .

Le contrôle des différents paramètres au cours de chaque étape du procédé d'élaboration est donc indispensable pour produire des matériaux aux caractéristiques visées (structure, microstructure, composition et densification finale).

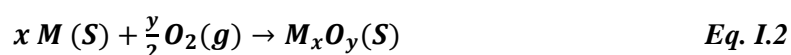
Le contrôle des paramètres des procédés « flash » (I, P, Δt) ont permis l'élaboration du composé FeAl ^[47] nanostructuré et dense. Les caractéristiques des poudres mécaniquement activées ainsi que la vitesse de montée en température ont une influence directe sur les paramètres thermiques et cinétiques des réactions SHS impliquant des modifications tant au niveau des mécanismes réactionnels (existence de phases intermédiaires qui peuvent être transitoires ou non) que la nature et la microstructure du produit final.

Ainsi, il est indispensable de mener conjointement des expériences « in-situ » et en temps réel au cours de ces réactions telles que celles développées et mises en œuvre par plusieurs chercheurs ^[56, 58] et des expériences numériques en menant une analyse mésoscopique de ces données sur la base de modèles analytiques qui devront tenir compte des mécanismes réactionnels à l'échelle des grains et de la microstructure des réactifs (porosité, taille des grains).

1.3. Oxydation des composés FeAl et CoAl

1.3.1. Concept de base

L'oxydation est la réaction qu'on attribue à la mise en contact d'un métal M avec un gaz oxydant. Lors de cette réaction, les éléments qui composent ce métal peuvent former un oxyde selon la réaction (équation. I.2):



Comme pour la plupart des réactions chimiques, la prévision de la nature des produits de réaction se fait suivant deux points de vue complémentaires : la cinétique hétérogène et la thermodynamique. D'un point de vue cinétique, l'oxyde recouvrant le métal sera celui qui se

forme le plus rapidement, suivant une loi cinétique logarithmique, linéaire, parabolique ou mixte. Par contre les lois de la thermodynamique indiquent que l'oxyde le plus stable subsiste. Les diagrammes d'Ellingham ($\Delta G^\circ = f(T)$) ou encore les diagrammes de phases permettent d'apporter une prévision thermodynamique concernant l'oxyde susceptible de se former.

La couche d'oxyde joue alors le rôle de barrière de diffusion entre la matrice métallique et l'oxygène de l'air. Cette barrière ne peut pas stopper totalement l'action oxydante, car les éléments de l'alliage ou l'oxygène peuvent diffuser, sous forme ionique, au travers de cette couche plus ou moins protectrice. La formation de la couche d'oxyde sur un alliage a été schématisée par Kofstad (Figure. I.15) [59].

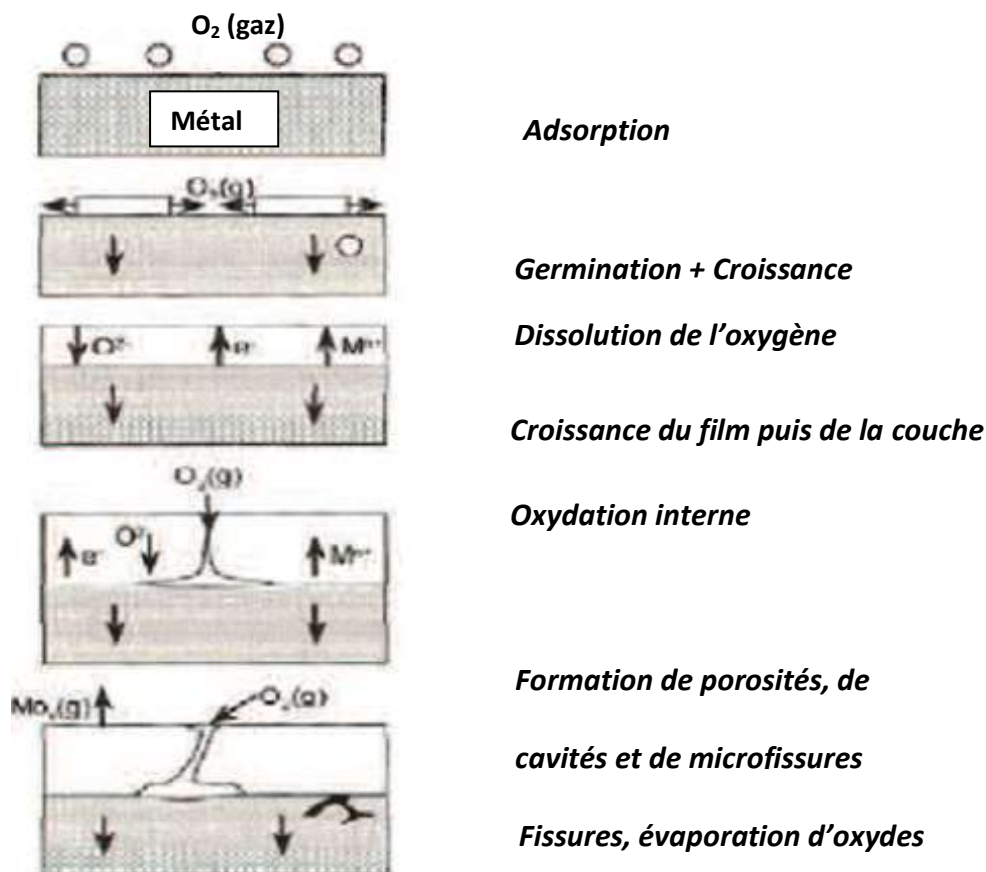


Figure. I.15. Schématisation de la réaction Métal-oxygène [59].

La réaction d'oxydation se déroule selon les différents stades suivants :

- Stade 1 : adsorption et dissociation des molécules de dioxygène à la surface du métal ;
- Stade 2: germination et croissance bidimensionnelle de l'oxyde,

- Stade3: croissance tridimensionnelle de la couche d'oxyde, induisant l'apparition d'un film fin, superficiel, compact et adhérent ;
- Stade 4: épaissement de ce film assuré par la diffusion des espèces (cations métalliques et /ou anion) à travers la couche d'oxyde ;
- Stade5 : apparition de fissures ou microfissures dans le métal et/ou dans la couche d'oxyde ;
- Stade6 : extension de ces fissures à l'interface métal/oxyde pouvant aboutir au décollement de la couche protectrice altérant gravement les caractéristiques du métal.

La formation d'une couche d'oxyde va définir la résistance à l'oxydation à haute température d'un alliage. La couche sera protectrice si elle est fine, adhérente et si elle constitue une barrière à la diffusion des atomes, des molécules ou des ions, donc caractérisée par une faible vitesse de croissance ^[60].

La caractérisation de la couche d'oxyde est alors essentielle :

- Son épaisseur est déjà significative de l'oxydation de l'échantillon qui est directement en relation avec le gain de masse.
- Son caractère continu devrait limiter le phénomène d'oxydation.
- La couche peut être parfois sujette à une certaine porosité ou de nombreuses fissures.
- La coalescence des lacunes ou des impuretés à l'interface oxyde/métal peut entraîner une mauvaise adhérence de la couche.

- La nature des oxydes formés joue aussi un rôle très important.

Le problème d'adhérence entre la couche et le métal est à l'origine de l'effet néfaste de l'oxydation car un décollement de celle-ci remet la matrice métallique en contact direct avec l'oxygène et provoque sa surconsommation.

1.3.2. Cinétique d'oxydation des composés intermétalliques

La cinétique d'oxydation des composés FeAl et CoAl de structure B2 présente des caractéristiques similaires à celles de l'oxydation des alliages NiAl avec la même structure. Ces intermétalliques contiennent un réservoir d'Al suffisant pour former une couche composée exclusivement d'alumine. La couche d'oxyde développée à basse température,

typiquement 800 °C, est composée d'oxydes d'alumines métastables (θ -, γ - et δ -Al₂O₃), tandis qu'aux températures élevées, telle que 1100 °C, la phase stable α -Al₂O₃ est la seule présente. Cette dernière est plus lente que celle des alumines métastables et, de ce fait, les essais d'oxydation menés à des températures moyennes présentent deux périodes : une période transitoire avec une cinétique de croissance rapide liée à la présence des alumines métastables et une période stationnaire associée à la croissance de l'alumine α [59].

1.4. Généralités sur les matériaux composites

1.4.1. Introduction

De nombreuses technologies modernes font appel à des matériaux dotés de propriétés que ne peuvent offrir les matériaux traditionnels (métaux, céramiques et polymères). Pour avoir une combinaison entre ces propriétés une gamme de matériaux disponibles s'étend au rythme du développement de la famille des matériaux composites dont les propriétés sont plus intéressantes que celles des matériaux qui les constituent.

Alors, un matériau composite est constitué de plusieurs matériaux différents non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion. Il possède des propriétés mécaniques meilleures que celles de chacun de ses constituants pris séparément. Sa structure peut être schématisée par une matrice (organique, métallique ou céramique) recevant des renforts de formes diverses (fibres longues ou courtes, particules fines...) et de nature variable (matériau organique, métallique, céramique ou végétal).

Certains composites existent à l'état naturel, tel que le bois (matrice de lignine associée à des fibres de cellulose) ou les os (matrice d'apatite et fibres de collagène). Ce type de matériau est utilisé couramment pour la réalisation de bâtiments (béton, béton armé, contre-plaqué . . .).

Comme la plupart des matériaux, les performances mécaniques des composites sont fortement liées à leur structure. Celles-ci peuvent être modifiées facilement en changeant soit :

- l'association matrice - renfort en nature (passer d'une fibre de carbone à une fibre de verre, ou d'une matrice aluminium à une matrice titane) ;
- la forme ou la structure du renfort (mat, tissus, textures multidirectionnelles, particules, fibres).

Les matériaux composites permettent donc d'obtenir une adéquation entre les exigences fonctionnelles d'une pièce et les caractéristiques mécaniques réelles de cette pièce réalisée en composite.

Les matériaux composites à matrice organique sont les plus développés et les plus utilisés à l'heure actuelle. Ils trouvent leur utilité dans des applications très variées ce qui permet de les classer en deux sous-groupes :

- composites de "Grande diffusion" ;
- composites à "Haute performance".

Toutefois, en raison de la faible stabilité thermique de la plupart des matières plastiques, le domaine d'utilisation des composites à matrice organique se limite à des températures ne dépassant pas 200°C (exceptionnellement 300°C). Pour les plages de températures les plus élevées, les composites à matrice minérale (verre ou céramique) offrent une bonne réfractarité jusqu'aux environs de 2000°C pour certains (composite carbone - carbone, par exemple). Bien sûr, pour chaque association matrice/renfort, la température limite d'utilisation varie.

La plage de température d'utilisation, des composites à matrice métallique, se situe entre les composites à matrice organique et ceux à matrice céramique (300-400°C pour les matrices aluminium et magnésium, 500-600°C pour les matrices titane).

L'ensemble de ce travail porte sur les composites à matrice de cuivre renforcée par des particules intermétalliques. La suite de ce chapitre traite donc exclusivement des *CMMp*, leurs applications et leur élaboration. Un bilan des connaissances actuelles concernant l'usinage des CMM est ensuite accompli ^[61].

1.4.2. Les Composites à Matrice Métallique

Les Composites à Matrice Métallique (CMM) sont apparus dans les années 1960, et ont connu un essor limité étant donné leur prix. Toutefois ces matériaux présentent de meilleures propriétés spécifiques que les métaux, et sont donc attrayants pour les industries en quête d'allègement de mécanismes.

Ces industries, tout en recherchant cette réduction de masse, poursuivent des objectifs propres à leurs secteurs d'activités. Ces finalités peuvent être :

- la réduction de consommation de carburant (aviation, automobile)
- l'augmentation de la charge utile (aérospatiale, transport) ;

– l'augmentation de la vitesse ou de la portée (missiles stratégiques, sports de compétition). La figure. I.16 montre l'évolution du module d'Young en fonction de la densité de plusieurs matériaux. Lors de l'ajout de renforts à une matrice aluminium, le module d'Young du composite est égale à celui de l'acier pour une densité deux fois plus faible.

Bien entendu, ce paramètre n'est pas le seul à être influencé par l'addition de renforts, et leurs effets divers sur le matériau se déclinent en autant d'applications différentes pouvant intéresser plusieurs domaines industriels [62].

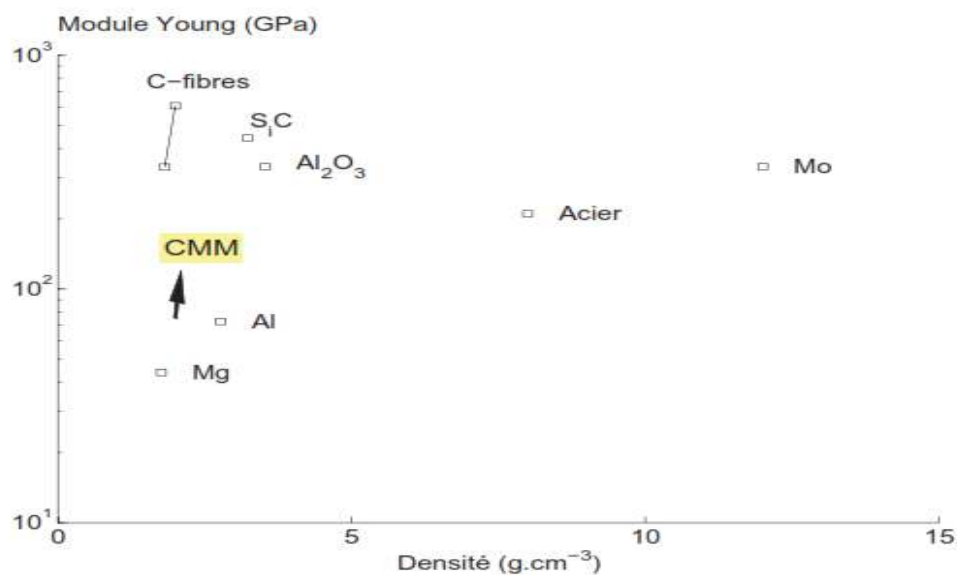


Figure. I.16. Evolution du module d'Young en fonction de la densité par ajout de renforts [62].

I.4. 3. Applications des Matériaux Composites

I.4.3.1. L'allègement

Ce critère étant important pour les industries aéronautiques, qui sont de grandes consommatrices de matériaux composites, et utilise des pièces en CMM par exemple sur ses hélicoptères (Eurocopter). La figure. I.17 représente une pièce en composite réalisée par les Forges de Bologne (Groupe Manoir Industrie) qui a permis de remplacer une pièce en CMM (matrice de titane) et de réaliser un gain de 14 kilogrammes [63, 64].

La substitution des matériaux dit "classiques" par ces matériaux technologiquement avancés n'est possible qu'en raison des bonnes performances mécaniques des composites. Étant donné

l'utilisation des *CMM* sur des pièces pouvant aussi être fortement sollicitées, il est clair que pour des raisons de sécurité, leurs performances doivent être homologuées par une certification industrielle [63, 64].

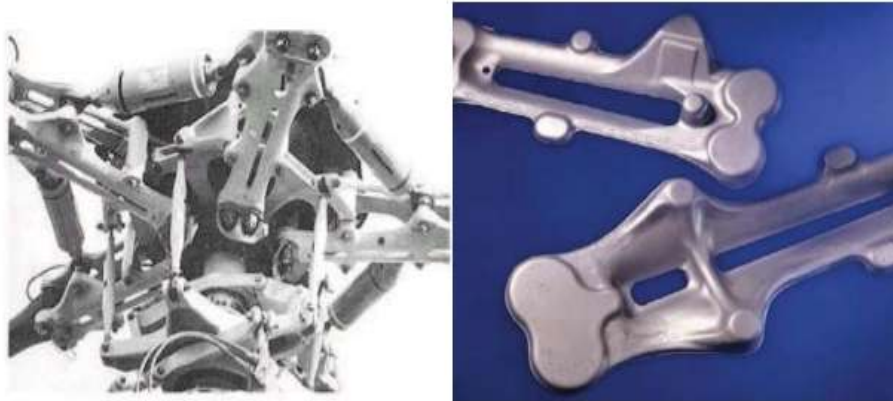


Figure. I.17. *Manchon de pale de rotor d'hélicoptère (Eurocopter N4 et EC120) : pièce en situation et pièce brute de forgeage [63].*

I.4.4. Modification des caractéristiques mécaniques

C'est l'association d'une matrice de faible densité à des éléments de renforts modifiant les performances mécaniques, qui constitue le principal intérêt des composites. Les changements apportés par l'ajout du renfort sur les caractéristiques mécaniques comparées à celles du matériau de la matrice sont :

- une augmentation de la dureté [65,66];
- une augmentation de la limite élastique ;
- une augmentation de la limite à la rupture ;
- une augmentation du module d'Young [64,65].

Ces caractéristiques correspondent aux paramètres de référence utilisés lorsqu'il s'agit de classer des matériaux entre eux, mais ce ne sont pas les seules propriétés modifiées.

Une des déclinaisons commerciales des composites à matrice métallique la plus connue est le Duralcan à base d'aluminium. Le tableau. I.5 [66] indique la limite élastique (R_e), la limite à la rupture (R_m), l'allongement et la dureté pour différentes valeurs de renforcement en particules de carbure de silicium (SiC). Pour une matrice d'aluminium, l'ajout de 10% de SiC modifie

considérablement les propriétés du matériau tandis que l'ajout de 20% de SiC fait toujours évoluer ces propriétés mais avec un ralentissement de la tendance.

Tableau. I.5. Évolution des performances mécaniques de l'aluminium A356 par ajout de particules de SiC ^[66].

Matériaux		A356	A356+10%SiC	A356+20%SiC
Re	<i>en MPa</i>	170-230	270-300	310-340
	<i>Comparé à A356</i>		+42,5%	+65,2%
Rm	<i>en MPa</i>	260-300	300-340	320-360
	<i>Comparé à A356</i>		+14,3%	+21,5%
A	<i>En %</i>	3-6	0,5-1,2	0, 3-0,6
	<i>Comparé à A356</i>		-81%	-90%
Dureté	<i>HRB</i>	55	65-70	70-74
	<i>Comparé à A356</i>		+22,7%	+30,9%

Même si le renfort initial est critique, les CMM avec des chargements plus importants ont des performances supérieures et s'utilisent pour des applications spécifiques. Le tableau I.5 ne donne des indications que pour un couple matrice / renfort avec quelques niveaux du taux de renfort. Il est évident que la multiplication des matériaux de matrice, du type et de la nature du renfort permet d'adapter au mieux les performances à l'utilisation.

Par exemple, le développement de CMM à matrice de Titane présente l'avantage d'un usage possible à très haute température pour les organes de propulsion.

1.4.5. Performances particulières des CMM

En plus des paramètres "classiques" vus précédemment, d'autres caractéristiques permettent d'améliorer la qualité de pièces existantes. La liste suivante n'est pas exhaustive mais présente certaines spécificités exploitées dans des applications industrielles :

- Amélioration de la tenue à chaud ^[66];
- Dilatation thermique ajustable ^[67];

– Augmentation de la résistance à l'usure (extrémité des cannes de golf, pistons, chemises, pièces de freinage ^[67- 69]).

Ces différentes caractéristiques ainsi que leur niveau de performance (plus ou moins grande résistance à l'usure . . .) sont étroitement liés à la teneur en renforts. La figure. I.18 met en évidence la proportionnalité entre le coefficient d'expansion thermique (CTE) et le taux de renforts. L'utilisation fine de la quantité de renforts au sein du CMM trouve donc une application particulière dans l'obtention d'un CTE spécifiquement adapté aux besoins.

L'équivalence du coefficient d'expansion thermique entre le CMM et les matériaux dits classiques (Acier, bronze . . .), montre le fort potentiel des CMM. La prise en compte globale du matériau nécessite aussi de comparer les densités respectives, ce qui confère au CMM un avantage certain.

La faible densité des CMM combinée à l'ajustement du coefficient d'expansion thermique afin d'obtenir une bonne stabilité dimensionnelle, présente un intérêt certain pour l'industrie aérospatiale. Le mât d'antenne du télescope spatial Hubble a été réalisé en CMM à base aluminium 6061 renforcée par 40% de fibres de carbone. Les gains sont multiples :

- Réduction de masse de 40% ;
- Bonne stabilité dimensionnelle (faible CTE) ;
- Grande conductivité thermique et électrique.

En plus d'un faible coefficient d'expansion thermique, les supports de composants électroniques utilisent d'autres propriétés intéressantes des CMM ^[70]:

- Forte conductivité thermique permettant de dissiper la chaleur ;
- Faible densité ;
- Grande rigidité afin de réduire les déformations.

Enfin, la capacité d'amortissement des ondes sonores par les CMM est intéressante pour des applications militaires (réalisation des coques et des hélices des torpilles et des sous-marins).

Les quelques exemples d'applications présentés ne sauraient être exhaustifs, et il en est de même pour les propriétés mécaniques de ces matériaux. L'objet de ce paragraphe est de mieux appréhender le potentiel de ces matériaux.

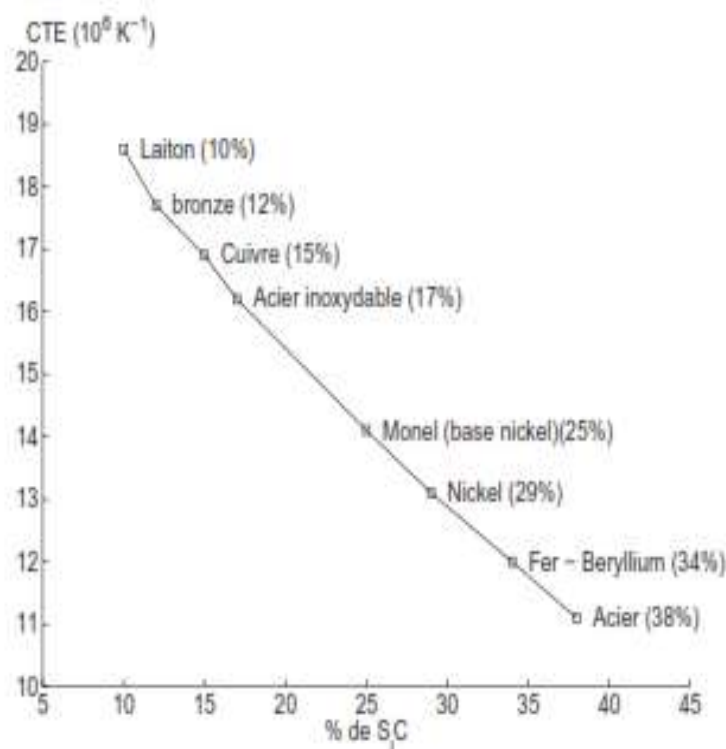


Figure. I.18. Evolution du coefficient thermique (CTE) d'expansion en fonction du taux de chargement des CMM à matrice aluminium [67].

1.4.6. Mise en forme des matériaux composites à matrice métallique

Un composite est une association de deux matériaux non miscibles dont l'utilisation se justifie par l'obtention de caractéristiques mécaniques congruentes. Sa réalisation est donc rendue difficile par cette non miscibilité et par l'exigence d'obtention de performances mécaniques. En effet, la zone de transition matrice / renfort, appelée interface, est l'élément clé qui assure le transfert des sollicitations mécaniques appliquées sur le matériau vers le renfort. A cette difficulté, s'ajoute le souci de répartition du renfort. Celle-ci peut être homogène ou, pour certaines applications, certaines zones peuvent nécessiter un renforcement plus important. L'hétérogénéité du composite doit donc être maîtrisée et le procédé de mise en forme doit être adapté à ces contraintes.

Les défauts de mise en œuvre généralement constatés au sein de ces matériaux sont :

- des couches d'oxydes formées à la surface et entraînées au cœur du matériau ;
- la formation d'intermétalliques ;

- des porosités ;
- la mauvaise répartition des éléments de renforts.

Ces défauts ne sont généralement pas détectables lors du processus de fabrication mais sont constatés par l'intermédiaire de mauvaises performances mécaniques. Les différents procédés permettant la réalisation de CMM peuvent se décliner suivant trois catégories en fonction de l'état du matériau lors de la fabrication :

- sous forme liquide (Fonderie) ;
- sous forme de poudre (Frittage) ;
- sous forme pâteuse (état semi-solide, thixoformage) ^[67].

1.4.6.1. Les procédés de fonderie

La facilité de mise en œuvre des procédés de fonderie les rend intéressants en terme de productivité. Ils permettent l'obtention de CMM sous forme de lopins (ou billettes) ou de pièces moulées présentant leur forme quasi définitive. Toutefois, ces procédés rencontrent certaines difficultés lors de l'introduction du renfort dans la matrice en fusion.

En effet, la différence de densité entre le renfort et la matrice peut poser des problèmes de flottaison ou de sédimentation, ces deux phénomènes augmentent la difficulté à obtenir une répartition homogène du renfort au sein de la matrice. Les technologies utilisées pour contourner ces difficultés sont les suivantes :

a) Le brassage

Une des solutions apportées consiste à brasser l'ensemble lors du mélange. Au cours du brassage, le mouillage du renfort va permettre une meilleure répartition de celui-ci. Afin de ne pas entraîner de gaz ou des peaux d'oxydes au cœur du matériau, le brassage s'effectue sous atmosphère protectrice (vide ou gaz neutre). Il existe plusieurs technologies de brassage :

- Le brassage mécanique ;
- Le brassage électromagnétique (utilisation d'un four à induction) ;
- Le brassage électromagnétique assisté par ultrasons.

En plus des défauts de répartition du renfort générés par le manque de mouillabilité et des inclusions de bulles de gaz, le front de solidification a tendance à repousser les particules vers le dernier liquide.

b) Le squeeze casting

Le Squeeze casting (appelé aussi "forgeage liquide" ou "moulage - forgeage") consiste à effectuer la solidification de l'alliage sous pression. Cette technique permet de réduire les porosités et d'obtenir des pièces possédant des propriétés mécaniques élevées (tenue en fatigue par exemple). Ce procédé permet ainsi d'imprégner une préforme de renfort qui est préchauffée, introduite dans le moule et infiltrée par l'alliage liquide. La solidification est ensuite réalisée sous une pression supérieure à 30 MPa ^[71].

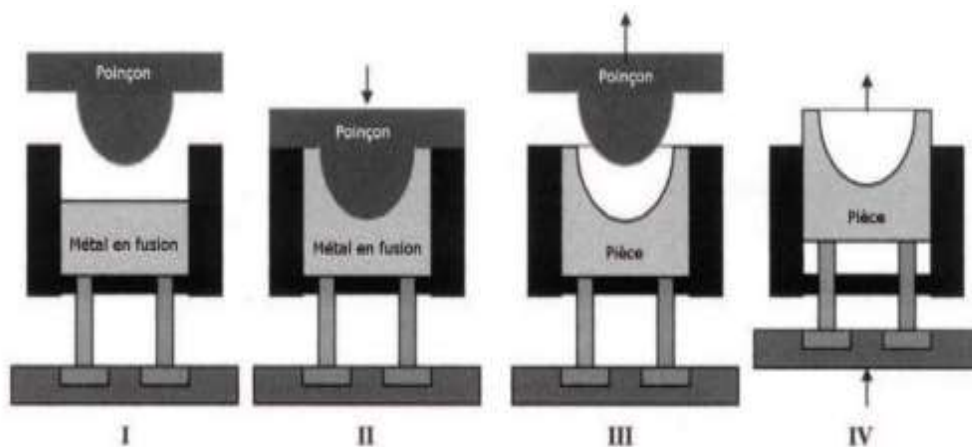


Figure. I.19. Squeeze casting direct ^[71].

Ce procédé présente deux variantes:

- Le squeeze casting direct, présenté sur la Figure. I.19, consiste à déposer l'alliage dans le moule, et le moule supérieur assure la mise sous pression de l'ensemble. Le dosage de la quantité d'alliage est important afin de permettre un remplissage correcte.
- Le squeeze casting indirect, montré sur la Figure. I.20, dont le principe est assez proche de la fonderie sous pression. Dans ce procédé l'alliage est injecté dans le moule par un piston, et la mise sous pression peut être effectuée par ce même piston ou un autre. Ce mode d'introduction de l'alliage est plus turbulent en comparaison avec le squeeze casting direct, c'est pourquoi il se fait généralement sous atmosphère neutre.

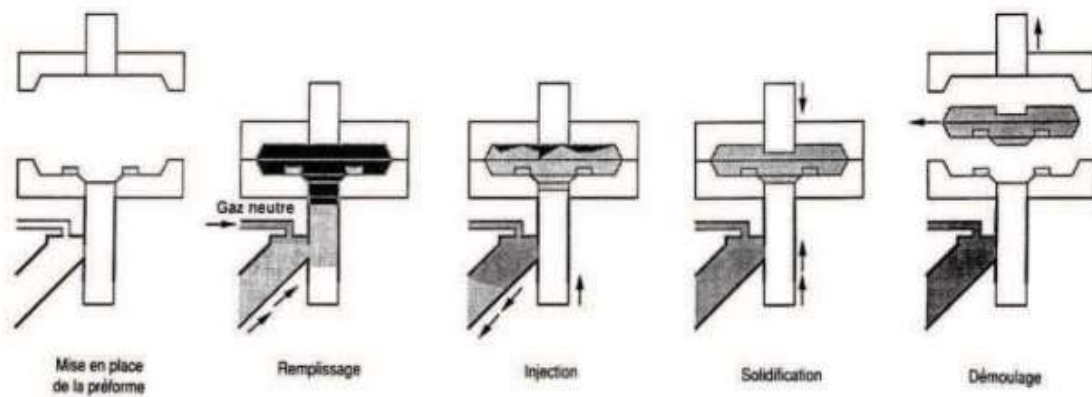


Figure. I.20. *Squeeze casting indirect avec préforme* ^[71].

En plus de la réduction des porosités et l'obtention de bonnes propriétés mécaniques, ce procédé permet d'obtenir des pièces proches de la pièce finie (Near Net Shape) avec une bonne qualité de surface. La réalisation de pièces complexes n'est toutefois pas possible.

c) *L'infiltration*

Comme cela peut être le cas pour le squeeze casting, une préforme est réalisée afin de correspondre au mieux à la localisation des renforts, et est ensuite positionnée dans le moule. L'infiltration de la préforme par l'alliage peut s'effectuer sous atmosphère gazeuse.

Au cours de l'imprégnation, le liant servant à maintenir les renforts de la préforme est détruit. Ce procédé ne nécessite pas d'outillage particulier et peut s'effectuer par moulage en sable, en moule métallique ou en cire perdue. Il permet de réaliser des pièces avec des renforts localisés ou de formes complexes ^[72].

Dans le cas des matériaux composites à matrice de cuivre et renforts particuliers en carbure de tungstène (WC), la densification de ces derniers est souvent réalisée par frittage en phase liquide ou par infiltration ^[73] en raison de leur température de fusion élevée (env. 3050 K). Toutefois, Il a été prouvé que la technique d'infiltration permet la fabrication de cermets avec des densités plus élevées que par frittage en phase liquide de poudres mélangées ^[74].

La technique d'infiltration permet une distribution uniforme de particules de tungstène dans la matrice en alliage de cuivre sans fissures à l'interface, indiquant une bonne liaison entre la matrice et le renfort ^[73].

1.4.6.2. *La métallurgie des poudres*

Ce procédé est particulièrement adapté pour la réalisation de pièces dont les constituants présentent une forte hétérogénéité et une non miscibilité. En effet, le mélange s'effectue lorsque les éléments sont sous forme de poudres, ce qui facilite la répartition des différents constituants.

Les différentes étapes de la métallurgie des poudres représentées sur la figure. I.21 ^[74] sont :

- le mélange des constituants (matrice + renforts), dont l'homogénéité de répartition peut être obtenue par une adéquation entre les diamètres des éléments ;
- le dégazage, permet de limiter la formation de porosités ;
- le compactage qui peut être réalisée à chaud ou à froid.

A l'issue de ces étapes, il est possible de réaliser une opération de déformation plastique (filage, laminage, ...) qui a l'avantage de supprimer les porosités résiduelles. Malgré la lenteur du procédé ainsi que son coût élevé, la métallurgie des poudres présente l'avantage de pouvoir s'appliquer sur l'ensemble des matériaux et quelle que soit la taille des particules de renfort.

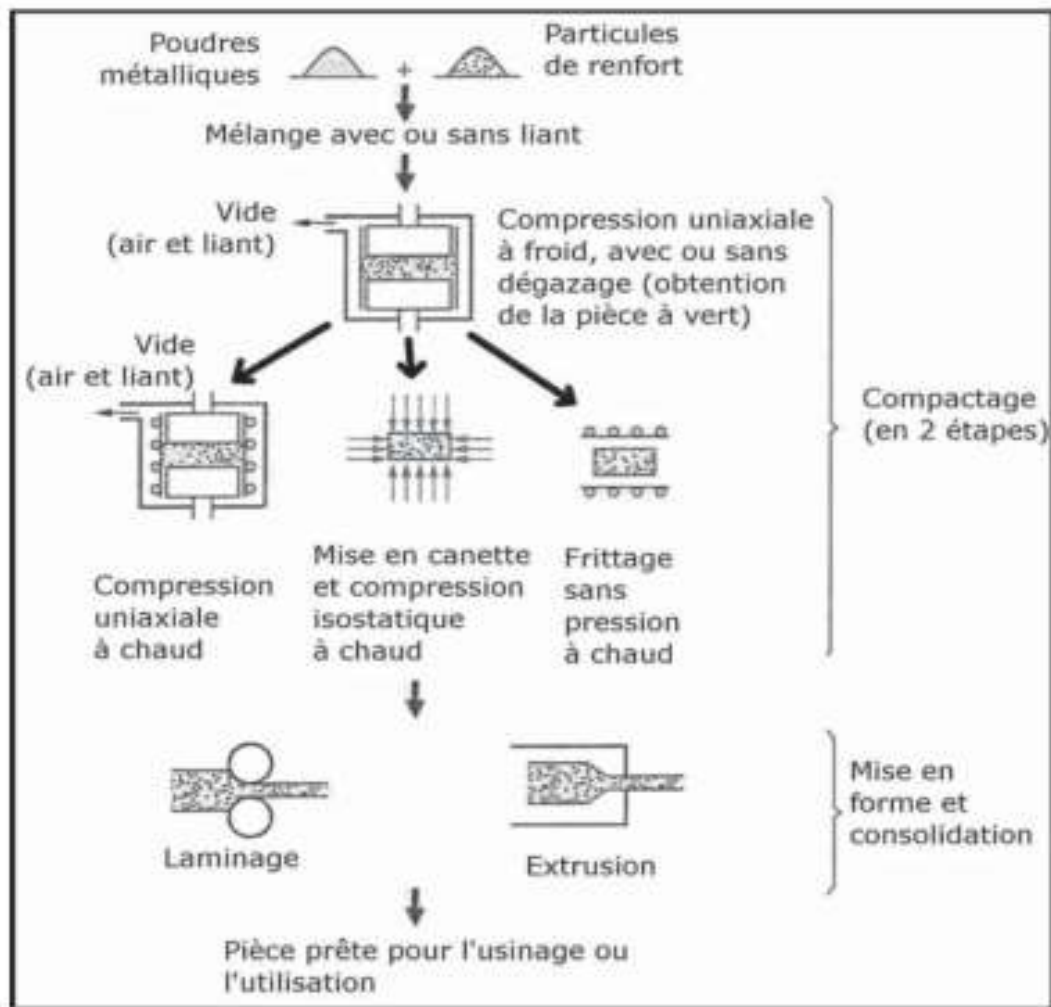
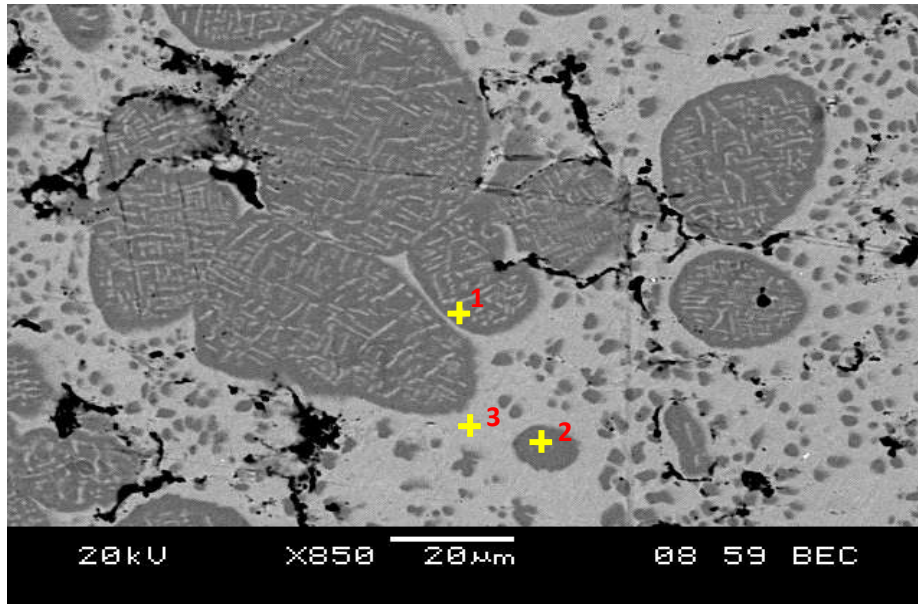


Figure. I.21. Procédé de Métallurgie des Poudres ^[74].

L'étude microstructurale des composites FeAl/Cu (Figure. I.22) ^[75-77] montre que les particules de FeAl se sont bien intégrées à la matrice. En outre, on observe une bonne continuité de la matière à l'interface FeAl-Cu, ce qui révèle une bonne mouillabilité des particules par la matrice de cuivre à la température de frittage. Cependant, les zones situées entre les particules FeAl présentent des pores, principalement dus à la diffusion de Cu dans les particules FeAl. L'uniformité de la couleur dans les ramifications indique l'homogénéité de la diffusion. Les particules de très petite taille sont réparties dans la matrice. La sphérisation de l'interface particule-matrice confirme le phénomène de dissolution-précipitation lors du frittage en phase liquide. De plus, la porosité observée au voisinage des grosses particules se traduit par l'aspiration capillaire de la phase liquide. La microanalyse EDS-X de ce composite révèle la présence du cuivre à l'intérieur des particules FeAl : **50,64 %** en masse en un point

d'une grande particule et à **16,32 %** dans une petite particule. De plus, on note une présence de l'aluminium (**13,34%** en masse) et du fer (**3,08 %**) dans la phase cuivre ce qui traduit l'inter-diffusion des éléments en présence ^[75].



Point	Fe(%wt)	Al(% wt)	Cu (% wt)
1	34.56	14.80	50.64
2	67.30	16.38	16.32
3	03.08	13.34	83.58

Figure. I.22. Micrographie MEB et analyse EDS-X du composite FeAl-Cu fritté en phase liquide ^[75].

L'analyse DRX de ce composite FeAl/Cu, montre que les pics de FeAl et de Cu se sont décalés (Figure. I.23). Ce décalage à gauche, des pics de Cu est traduit par une augmentation du paramètre de réseau, conséquence de la diffusion de Fe et d'Al dans son réseau cristallin. Ce résultat a été confirmé par l'analyse EDS-X, qui montre que la teneur en Al du matériau fritté est presque identique et que le Fe reste principalement localisé dans les particules. Pour une meilleure densification ces auteurs ^[75] suggèrent deux opérations supplémentaires avant le traitement de frittage. Ces étapes qui sont tout d'abord, un broyage à haute énergie des particules de FeAl, dans le but de réduire leur taille et le volume de microporosité. Deuxièmement, l'incorporation de poudre de cuivre à la poudre FeAl, puis la répétition de la même opération pour que le mélange obtenu recouvre les particules de FeAl. Après, 5 heures

de broyage, une amplification de la dureté des phases enfermées a été remarquée, de $281\text{HV}_{0,05}$ à $321\text{HV}_{0,05}$ pour les particules et de $256\text{HV}_{0,05}$ à $264,3\text{HV}_{0,05}$ pour la matrice [75].

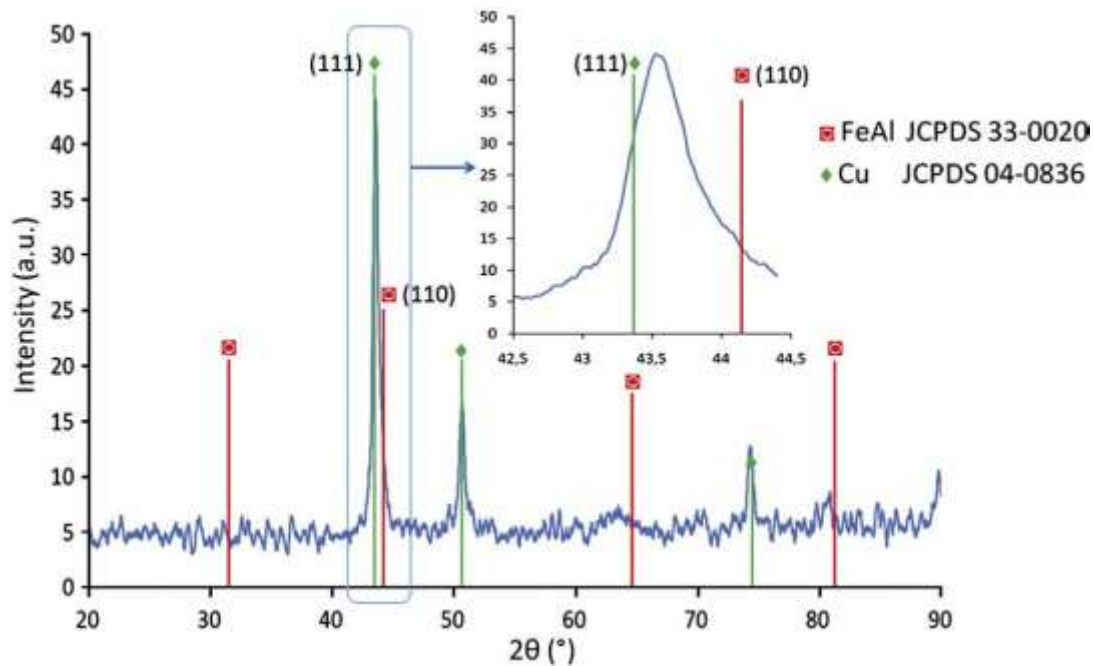


Figure. I.23. DRX du composite FeAl-Cu fritté en phase liquide [75].

D'après Hosseini et al. [78], le nanocomposite à matrice céramique CoAl / Al_2O_3 a été élaboré avec succès par broyage mécanique du mélange de poudres Co_3O_4 / Al. Il est suggéré que le mécanisme de formation se trouve dans deux réactions simultanées distinctes, à savoir la réaction aluminothermique qui provoque un dégagement de chaleur élevé et engage la formation de la phase CoAl suivi d'un broyage prolongé. Après 25 h de broyage, la taille des grains de CoAl et de Al_2O_3 sont respectivement de 19 et 26 nm. Un traitement isotherme à une température inférieure à 773 K donne un composé CoAl totalement ordonné, tandis qu'à des températures plus élevées, un désordre survient.

1.4.7. L'usinabilité des CMM à renfort particulaire

La section précédente a décrit les différents procédés d'obtention de lopins et de pièces semi-finies, mais la réalisation des surfaces fonctionnelles (portées de roulements, surfaces d'appui...etc.) nécessite des opérations d'usinage. Lors de ces opérations, les renforts qui ont permis d'améliorer les caractéristiques mécaniques vont poser des problèmes de coupe.

1.4.7.1. La résistance à l'usure

L'effet de la dureté sur la résistance à l'usure dans des conditions d'usure abrasive est souvent discuté en utilisant la loi Archard, qui décrit la relation inverse entre la perte de volume d'usure (W) et la dureté (H) comme indiqué par l'équation (3) ^[79].

$$W = K \frac{L.S}{H} \quad \text{Eq. 1.3}$$

K : le coefficient d'usure ;

L : la charge appliquée ;

S : la distance de glissement.

Les carbures de tungstène sont couramment vus comme très résistants à l'usure abrasive en raison de leur combinaison unique de dureté élevée et des niveaux modérés de ténacité à la rupture. C'est une des raisons importantes pour la sélection de ces matériaux pour un grand nombre d'applications dans les outils de coupe, de forage et d'exploitation minière.

Le comportement à l'usure des composites à matrice de cuivre renforcés par des particules de WC, avec 53% en volume de particules, a été étudié avec une technique de pion-disque (disque abrasif de carbure de silicium SiC fritté) ^[79, 80]. Les résultats ont montré que le taux d'usure augmente linéairement avec la pression appliquée, aussi l'augmentation de la charge appliquée provoque l'augmentation de la température de la surface d'usure qui conduit à l'arrachement de particules lors de l'usure. Le cuivre qui est un métal mou, subit une déformation plastique lors de l'essai.

La figure. I.24 ^[81], indique que l'usure augmente en fonction du degré de porosité et montre également que l'effet de porosité sur le taux d'usure du composite est plus important aux hautes charges appliquées ^[79, 80].

Plusieurs études ont également porté sur l'usinage des composites à matrice métallique, l'observation des surfaces usinées et des outils, font apparaître des stries et des sillons. Ces marques sont orientées suivant la direction d'avance de la pièce, et dans le sens d'écoulement du copeau pour l'outil. Ce phénomène s'explique par le frottement copeau / face de coupe et surface usinée / face de dépouille, ainsi que par l'action abrasive du troisième corps. Celui-ci est composé de plusieurs éléments :

- des particules extraites du matériau lors de la coupe ou du copeau ;
- des grains de l'outil (grains de carbure ou de diamants en fonction de la nature de l'outil).

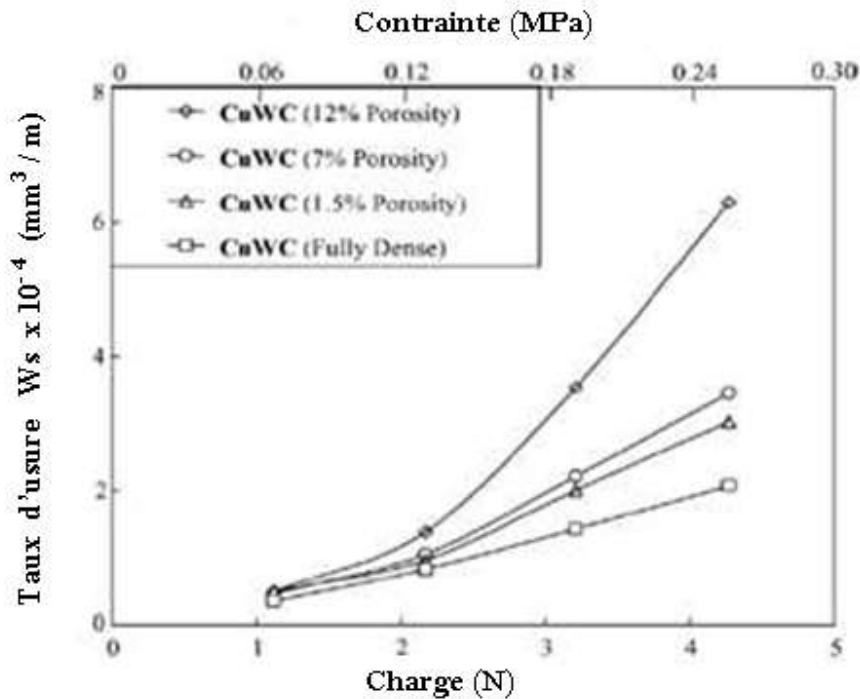


Figure. I.24. Taux d'usure du composite WC-Cu à porosités différentes [81].

Cette action abrasive des particules s'explique par la grande dureté des particules. Lorsque l'on compare la dureté du carbure de tungstène (dureté Knoop WC 1 500 [81]) avec celle des particules de carbure de silicium (dureté Knoop SiC 2 400 [81]). La différence de dureté étant en faveur des particules de renfort (+60% de dureté), la présence d'une usure abrasive est triviale.

La plupart des études ont montré que l'usure abrasive est le mode principal d'usure des outils lors de l'usinage des CMM [81-88]. Alors, Li et al. [81] ont mis en place un indicateur prenant en compte les caractéristiques du composite (taille et densité des particules) et de l'outil (rayon de raccordement face de coupe / face en dépouille). A partir d'une certaine valeur de cet indicateur, l'usure est considérée comme très importante voire critique. En effet, selon certains auteurs [88, 89], la particule se situant au niveau de la pointe de l'outil trouverait appui sur une autre particule, et cet empilement de particules augmenterait le pouvoir abrasif du renfort.

El Gallab et al. ^[90] ont aussi mis en évidence cette usure abrasive par l'apparition de stries au niveau de l'outil. L'observation de la face de coupe a aussi permis de constater la présence d'une arête rapportée ainsi qu'une couche rapportée, même à de hautes vitesses de coupe de l'ordre de 900 m/min. El Gallab et al ^[90] estiment que le matériau transféré au niveau des stries et sur la face de coupe de l'outil a plutôt une action protectrice et limite l'abrasion.

Références Bibliographiques I

- [1]: K. Morsi: Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials. *Materials Science and Engineering A299* (2001), pp. 1-15.
- [2]: D.G. Morris and M.A. Morris-Munoz: Recent Developments Toward the Application of Iron Aluminides in Fossil Fuel Technologies, *Adv. Eng. Mater* 13 (2011), pp. 43-47.
- [3]: B.M. Warnes, N.S. DuShane, J.E. Cockerill, *Surf. Coat. Technol* (2001), Vol 148, pp. 163-170.
- [4]: V. Gauthier, F. Bernard, E. Gaffet, D. Vrel, M. Gailhanou, J.P. Larpin, *Intermetallics* 10 (2002), pp. 377-389.
- [5]: M. Martinez, B. Viguiet, P. Maugis, J. Lacaze, Relation between composition, microstructure and oxidation in iron aluminides, *Intermetallics* (2006), vol. 14, issues 10-11, pp. 1214-1220.
- [6]: N.S. Stoloff, Iron aluminides: present status and future prospects, *Mater. Sci. Eng* (1998). A, vol. 258, issues 1-2, pp. 1-14.
- [7]: Bassino. R, Fillipo D.S, Moret. F, Lefort .A, Webb.G: proprieties and application of high specific stiffness mechanically alloyed iron alumined grade in « PM94 », *Powder Metallurgy World congress* (1994). Paris Edition. Vol II, pp 1239-1242.
- [8]: Morris D.G, Chao. J, Oca C.G and Munoz-Morris M.A: Obtaining good ductility in an FeAl intermetaallic. *Mat. Sci- Eng* (2003). A, 339(1-2); pp 232-240.
- [9]: M.A. Crimp, K.M Vedula: Effect of boron on the tensile properties of B2 FeAl. *Mat. Sci. Eng* (1986), 78, pp. 193-200.
- [10]: S.C. Deevi and V.K. Sikka: Effect of boron on the vacancy hardening of FeAl. *Scripta Materialia* (1997), vol 36, No. 8, pp. 899-904.
- [11]: E.P. George, C.L. White and J.A. Hoton: Grain boundary cohesion and fracture in ordered intermetallics. *Scripta Metall. Mater* (1991), 25 (6); pp 1259-1264.

- [12]: G. Frommeyer, E.J. Drewes, B. Engl: Physical and mechanical properties of iron aluminium (Mn, Si) light weight steels. La revue de métallurgie (2000).
- [13]: O. Ikeda, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida: Phase equilibria and stability of ordered BCC phases in the Fe-rich portion of the Fe-Al system. Intermetallics (2001), Vol. 9, pp.755-761.
- [14]: I. Baker, P.R. Munroe: Mechanical properties of FeAl. Int. Mat. Rev (1997), pp. 181-205.
- [15]: M. Kogachi, T. Haraguchi: Quenched in vacancies in B2 structured intermetallic compound FeAl. Science Engineering (1997), A230, pp, 124-131.
- [16]: T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak: Binary Alloy Phase Diagrams–Second edition, ASM International, Materials Park, Ohio, USA (1991),Vol3, Issue 12, pp 3589.
- [17]: L. M. Pike, Y. A. Chang and C.T. Liu, Point defect concentrations and hardening in binary B2 intermetallics. Acta Mater (1997). Vol. 45, No 9, 3709-3719.
- [18]: M. Yasuyama, K. Ogawa, T. Taka, Spot welding of aluminium and steel sheet with an insert of aluminium clad steel sheet: dissimilar metal joining of aluminium and steel sheet (1st report), Welding International, 10-12 (1996), p. 965-970.
- [19]: A.J. McAlister: The Al-Co (Aluminium-Cobalt) system, National Institute of Standards and Technology, Bulletin of Alloy Phase Diagrams (1989), Vol. 10 No. 6.
- [20]: N.S. Stoloff et al., Emerging applications of intermetallics: Intermetallics (2000), Vol. 8, pp. 1313-1320.
- [21]: A. G. Merzhanov: History and recent Developments in SHS, Review Paper. Ceramics International (1995), vol. 21, pp. 371-379.
- [22]: John J. Moore and H. J. Feng: Combustion synthesis of advanced Materials, Part I. Progress in Materials Science (1995). Vol. 39, pp. 243-273.
- [23]: D. Vrel: Synthèse de matériaux céramiques par combustion auto-entretenu de poudres (procédé SHS). Modélisation et application au carbure de titane. Thèse de l'Université Paris XIII ; Juin (1995).
- [24]: A. Makino: Fundamental aspects of heterogeneous flame in the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) process. February (2000).

- [25]: S. Gedevanishvili, S.C. Deevi. Processing of iron aluminides by pressure less sintering through Fe+Al elemental route. *Materials Science and Engineering* (2002), A325 pp. 163-176.
- [26]: S. C. Deevi, N. N. Thadhani: Reaction synthesis of high-temperature silicides. *Materials Science and Engineering*, A192-193, pp. 604-611 1995.
- [27]: Didier Bernache-Assollant et Jean-Pierre Bonnet : Frittage : Aspects physico-chimique : partie 2 : Frittage en phase liquide. AF6621. *Techniques de l'ingénieur*.
- [28]: Didier Bernache-Assollant et Jean-Pierre Bonnet : Frittage : Aspects physico-chimique : partie 1 : Frittage en phase solide. AF6620. *Techniques de l'ingénieur*.
- [29]: A. Varma. La synthèse par combustion. *Pour la Science* (2000), n° 276, pp. 90-94.
- [30]: A. Makino: Fundamental aspects of heterogeneous flame in the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) process. February (2000).
- [31]: D.Vrel, N.Girodon, S.Paris, JF.Mazue, E.Couqueberg, M.Gailhanou, D.Thiaudiere, E.Gaffet, F.Bernard. A new experimental setup for the time resolved X-ray diffraction study of Self-propagating High-temperature Synthesis. *Rev. Sci. Instrum* ((2002). Vol.73 n°2, pp 422.
- [32] : Y. Adda, J. Philibert. « La diffusion dans les solides ». Institut national des sciences et techniques nucléaires, Saclay (1966).
- [33] : G. Bernard-Granger, A. Addad, G. Fantozzi, G. Bonnefont, C. Guizard, D. Vernat. « Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: comparison with hot-pressing ». *Acta Materialia* 58 (2010), pp, 3390-3399.
- [34]: G. Bernard-Granger, C. Guizard. « Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification ». *Acta Materialia* 55 (2007), pp, 3493-3504.
- [35]: T. Grosdidier, Gang. Ji, F. Bernard, E. Gaffet, Z.A. Munir, S. Launois. « Synthesis of bulk FeAl nanostructured materials by HVOF spray forming and spark plasma sintering ». *Intermetallics* 14 (2006), pp, 1208-1213.
- [36]: H. Jabbar, A. Couret, L. Durand, J.P. Monchoux. « Identification of microstructural mechanisms during densification of a TiAl alloy by spark plasma sintering ». *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011), pp 9826-9835.

- [37]: D.M. Hulbert, A. Anders, J. Andersson, E.J. Lavernia, A.K. Mukherjee. « A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering ». *Scripta Materialia* 60 (2009), pp, 835-838.
- [38]: R.S. Dohedoe, G.D. West, M.H. Lewis. « Spark plasma sintering of ceramics: understanding temperature distribution enables more realistic comparison with conventional sintering ». *Advances in Applied Ceramics* 104 (2005), pp, 110-116.
- [39]: R. Orru, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, G. Cao. « Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering ». *Materials Science and Engineering R* 63 (2009), pp, 127-287.
- [40]: J.M. Frei, U. Anselmi-Tamburini, Z.A. Munir. « Current effects on neck growth in the sintering of copper spheres to copper plates by the pulsed electric current method ». *Journal of Applied Physics* 101 (2007), pp, 114914.
- [41]: A. Zavaliangos, J. Zhang, M. Krammer, J.R. Groza. « Temperature evolution during field activated sintering ». *Materials Science and Engineering A* 379 (2004) 218-228.
- [42]: T. Voisin, L. Durand, N. Karnatak, S. Le Gallet, M. Thomas, Y. Le Berre, J.F. Castagné, A. Couret. « Temperature control during spark plasma sintering and application to up-scaling and complex shaping ». *Journal of Materials Processing Technology* 213 (2013), pp, 269-278.
- [43]: Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi. « The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method ». *Journal of Materials Science* 41 (2006), pp, 763-777.
- [44]: A. Pavia, L. Durand, F. Ajustron, V. Bley, G. Chevallier, A. Peigney, C. Estournès. « Electro-thermal measurements and finite element method simulations of a spark plasma sintering device ». *Journal of Materials Processing Technology* 213 (2013), pp 1327-1336.
- [45]: J.L. Jordan, S.C. Deevi: Vacancy formation and effects in FeAl, review. *Intermetallics* (2003), vol. 11, pp. 507-528.
- [46]: H. Z. Kang, C. T. Hu: Swelling behavior in reactive sintering of Fe-Al mixtures. *Materials Chemistry and Physics* (2004), vol. 88, pp. 264-272.

- [47]: H. Gao, Y. He, P. Shen, J. Zou, N. Xu, Y. Jiang, B. Huang, C.T. Liu : Porous FeAl intermetallics fabricated by elemental powder reactive synthesis. *Intermetallics* (2009), Vol. 17, pp. 1041-1046.
- [48]: Ewelina Pocheć, Stanisław Jozwiak, Krzysztof Karczewski, Zbigniew Bojar: Fe-Al phase formation around SHS reactions under isothermal conditions. *Journal of Alloys and Compounds* (2011), vol. 509, pp. 1124-1128.
- [49]: C.C. Yeh, C.L. Yeh, Preparation of CoAl intermetallic compound by combustion synthesis in self-propagating mode, *J. Alloys and Compound* (2005), vol. 388, issue 2, pp. 241-249.
- [50]: C. Milanese, F. Maglia, A. Tacca, U. AnselmiTamburim, C. Zanotti, P. Giuliani. J., Ignition and reaction mechanism of Co-Al and Nb-Al intermetallic compounds prepared by combustion synthesis, *J. Alloys Compd*, vol. 421, issue 1-2, 2006, pp. 156-162.
- [51]: C. Zanotti, P. Giuliani, F. Magalia, Combustion synthesis of Co-Al and Ni-Al systems under reduced gravity, *Intermetallics*, vol. 14, Issue 2, 2006, pp. 213-219.
- [52] : Sophie Le Gallet, Eric Gaffet, Frédéric Bernard : Elaboration de Matériaux Denses et Nanostructurés par Frittage « Flash », *MATERIAUX* (2006), pp. 13-17. Dijon, France.
- [53]: A. Varma, A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan, S. Hwang, Review: Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications, *Adv. Chem. Eng* (1998), vol.24, pp. 79.
- [54]: C. Gras, F. Charlot, E. Gaffet, F. Bernard, J. -C. Niepce, In situ synchrotron characterization of mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis applied in Mo-Si system, *Acta Mater* (1999). Vol.267 (1), pp. 2113.
- [55]: S. H. Lee, J. H. Lee, Y. H. Lee, D. H. Shin, Y. S. Kim, Effect of heating rate on the combustion synthesis of intermetallics, *Mat. Sci. Eng* (2000). A281, pp. 275.
- [56]: V. Gauthier, F. Bernard, E. Gaffet, Z.A. Munir, J.P. Larpin, Synthesis of Nanocrystalline NbAl₃ by Mechanical and Field Activation, *Intermetallics* (2001), vol. 9,p. 571,
- [57]: Chao Liu, A. J. Rondinone and Z. J. Zhang, “Synthesis of magnetic spinel ferrite CoFe₂O₄ nanoparticles from ferric salt and characterization of the size dependent super paramagnetic properties”, *Pure Appl. Chem* (2000), vol. 72, p. 37.
- [58]: F. Bernard, E. Gaffet, Z.A. Munir. Production of dense nanostructured materials using FAPAS and SPS techniques. *Ceramic Transaction* (2006), vol.194.

- [59]: P. Kofstad: High Temperature Corrosion. Elsevier Applied Science (1988).
- [60]: A. Marie, H. Hobriot et B. Pieraggi : Oxydation des matériaux métalliques, comportement a haute température. Lavoisier (2003).
- [61]: Salim Dermarkar : Matériaux composites à matrice métallique. Techniques de l'Ingénieur (2001), M250, pp. 1-16.
- [62]: H.P. Degischer: Innovative light metals: metal matrix composites and foamed aluminium. Materials and Design (1997), vol. 18, pp. 221-226.
- [63]: U.C. Heckenberger: Applications of MMc in aeronautics and their processing. Workshop (2006). 23 - 24 janvier, Castellon, Espagne.
- [64]: J. W. Kaczmar, K. Pietrzak, W. Wlosinski: The production and application of metal matrix composite materials. Journal of Materials Processing technology (2000), vol. 106, pp. 58-67.
- [65]: G. Abouelmagd: Hot deformation and wear resistance of p/m aluminium metal matrix composites. Journal of Materials Processing Technology (2004), 155-156:1395-1401.
- [66]: E. Atas and Ch. Gür: Determination of properties of sic reinforced aluminium metal matrix composites by ultrasonic techniques. Proceedings of the 15th World Conference on Non destructive Testing. October (2000), Roma, Italy.
- [67]: Claude Bathias et coll. : Matériaux composites. DUNOD (2005). ISBN: 2-10 -006398 - 7.
- [68]: F.L. Matthew et R.D. Rawlings: Composite Materials: Engineering and Science. Chapman and hall, (1994). ISBN : 0-412-55970-6.
- [69]: T. Miyajima and Y. Iwai: Effects of reinforcements on sliding wear behavior of aluminum matrix composites. Wear (2003), 255:606-616.
- [70]: V. Songmene : Usinage des composites à matrice d'alliage d'aluminium GrA-Ni. These de doctorat, Ecole Polytechnique de Montreal, Université de Montreal.
- [71]: M.R. Ghomashchi and A. Vikhrov: Squeeze casting: an overview. Journal of Materials Processing Technology (2000), 101:1-9.
- [72]: H. Pastor ; métallurgie des poudres, fabrication et propriétés des cermets carbure de tungstène-cobalt. Prospective dans le domaine de la coupe. Matériaux et techniques, 433-443. Décembre (1984).

- [73]: S. Azem, M. Nechiche, M. Hakkoum : Elaboration et caractérisation d'un composite céramique-métal (WC-bronze) par la méthode d'infiltration. Laboratoire d'Elaboration, Caractérisation et Modélisation des Matériaux (LEC2M). Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie (2010).
- [74]: J. Masounave, N. Villar : Elaboration des composites à particules. Techniques de l'Ingénieur (2001), M 2 448.
- [75]: S. Azem, M. Nechiche, K. Taibi, Development of copper matrix composite reinforced with FeAl particles produced by combustion synthesis, Powder Technology (2011), vol. 208 issue 2, pp. 515-520.
- [76]: Z. Y. Fu, H. Wang, W. M. Wang, R. Z. Yuang: Composites fabricated by self propagating high temperature synthesis. Journal of Materials Processing Technology (2003), vol. 137, pp. 30-34.
- [77]: P.K. Deshpande, R.Y. Lin: Wear resistance of WC particle reinforced copper matrix composites and the effect of porosity. Materials Science and Engineering A 418 (2006), pp. 137-145.
- [78]: S.N. Hosseini, T. Mousavi, F. Karimzadeh, M.H. Enayati, Thermodynamic Aspects of Nanostructured CoAl Intermetallic Compound during Mechanical Alloying, J. Mater. Sci. Technol (2011), vol. 27, issue 7, pp. 601-606.
- [79]: Xiaoliang Shi, Hua Yang, Sheng Wang, Gangqin Shao, Xinglong Duan, Zhen Xiong, Tianguo Wang: Characterization of W-20Cu ultrafine composite powder prepared by spray drying and calcining-continuous reduction technology. Materials Chemistry and Physics (2007), vol. 104, pp. 235-239.
- [80]: Alper Evirgen, M. Lütfi Öveçoğlu : Characterization investigations of a mechanically alloyed and sintered Al-2 wt% Cu alloy reinforced with WC particles. Journal of Alloys and Compounds 496 (2010), pp. 212-217.
- [81]: X. Li and W.K.H. Seah: Tool wear acceleration in relation to workpiece reinforcement percentage in cutting of metal matrix composites. Wear (2001), 247:161-171.
- [82]: Jacques Masounave, Nathalie Villar: Elaboration des composites a particules. Techniques de l'Ingénieur (2001), M2448.

- [83]: J.-M. Berthelot, *Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures*, Masson, Paris (1992).
- [84]: Eunji Hong, Bradley Kaplin, Taehoon You, Min-soo Suh, Yong-Suk Kim, Heeman Choe: Tribological properties of copper alloy-based composites reinforced with tungsten carbide particles. *Wear* (2011), vol. 270, pp. 591-597.
- [85]: S. Kannan et H.A. Kishawy : Tribological aspects of machining aluminium metal matrix composites. *Journal of Materials Processing Technology* (2008), 198:399-406.
- [86]: L. Iuliano, L. Settineri and A. Gatto: High-speed turning experiments on metal matrix composites. *Composites Part A* (1998), 29A:1501-1509.
- [87]: Dongdong Gu, Yifu Shen: WC–Co particulate reinforcing Cu matrix composites produced by direct laser sintering. *Materials Letters* (2006), vol. 60, 3664-3668.
- [88]: M. El-Gallab, M. Sklad: Machining of aluminum/silicon carbide particulate metal matrix composites part IV. Residual stresses in the machined work piece. *Journal of Materials Processing Technology* (2004), vol. 152, pp. 23-34.
- [89]: Gul Tosun et Mehtap Muratoglu: The drilling of an Al/Sic_p metal-matrix composites. Part I: microstructure. *Composites Science and Technology* (2004), vol. 64, pp. 299- 308.
- [90]: M. El-Gallab, M. Sklad: Machining of Al / Sic particulate metal-matrix composites part I: Tool performance. *Journal of Materials Processing Technology* (1998), vol. 83, pp. 151-158.

Chapitre II : Procédures expérimentales

Chapitre II

Procédures Expérimentales

II.1. Introduction

Ce chapitre sera consacré au protocole expérimental, aux techniques d'élaboration, d'analyse et de caractérisation, dans notre étude.

En premier lieu, seront présentées les matières premières puis dans un second temps, nous aborderons les techniques de synthèse des composés intermétalliques utilisés comme renfort dans des composites à matrice de cuivre. Ensuite, nous décrirons les techniques de caractérisation des matériaux élaborés et les modes opératoires.

II.2. Matières premières

Afin de synthétiser les aluminures de métaux de transition, nous avons utilisé les poudres d'aluminium, de fer et de cobalt. En plus de celles-ci, nous avons utilisé une poudre de cuivre comme matrice des matériaux composites. Le *Tableau II.1* regroupe les poudres élémentaires, leurs puretés ainsi que leurs provenances.

Tableau II.1. Composition et provenance des poudres élémentaires.

<i>Poudre</i>	<i>Pureté</i>	<i>Provenance</i>
<i>Aluminium (Al)</i>	99,5	<i>Prolabo</i>
<i>Cobalt (Co)</i>	99,5	<i>Phywe</i>
<i>Fer (Fe)</i>	99	<i>RIEDEL-DE HAËN AG</i>
<i>Cuivre (Cu)</i>	99,5	<i>Prolabo</i>

II.3. Techniques d'élaboration

Afin de synthétiser les composés intermétalliques CoAl et FeAl convoités comme renfort particulaire dans une matrice de cuivre, nous avons utilisé de diverses opérations qui sont les suivantes :

- Homogénéisation des mélanges dans un turbula
- Mise en forme par compaction à froid sur une presse hydraulique ;
- Obtention de pastilles de 10mm de diamètre et 3mm d'épaisseur
- Opération de frittage flash
- Densification par frittage au four

II.3.1. Compression uniaxiale à froid

Les mélanges de poudres à étudier sont homogénéisés dans un turbula pendant 30 minutes et sont soumis à une compression sur un ensemble presse hydraulique-pastilleuse cylindrique.

La pastilleuse est constituée d'un corps cylindrique percé d'un trou de 10 mm de diamètre, dans lequel coulisent deux pistons. Le jeu entre les pistons et le corps est minime, de sorte que les particules de poudres ne puissent quitter la cavité de la pastilleuse lors du compactage. Les pièces en contact avec la poudre sont en acier inoxydable.

La poudre à comprimer est placée entre les deux pistons et une pression est appliquée sur un poinçon par le biais d'une presse hydraulique. Lorsque la pression désirée est atteinte, la compression est relâchée et le comprimé à vert est éjecté de la pastilleuse.

II.3.2. Four de traitement thermique

Après l'étape de compaction, les comprimés à vert sont soumis à des traitements thermiques de frittage dans un four de type EDWARDS permettant de réaliser des traitements sous vide secondaire de l'ordre de 4.10^{-5} torr. La température peut atteindre 1300°C avec une vitesse de chauffage très réduite (10°C. min). Un système de pompage primaire et secondaire permet d'atteindre un niveau de vide secondaire et de le maintenir pendant toute la durée du traitement de frittage. Le schéma du four est représenté sur la Figure. II.1.

Ce four est constitué d'un creuset en céramique dans lequel on place l'échantillon. Ce dernier est entouré d'une résistance chauffante et d'un thermocouple installé sur la paroi interne de l'enceinte du four. Des écrans thermiques sont placés au-dessus de l'enceinte pour prévenir la montée de la chaleur vers le couvercle. L'ensemble du four est entouré d'un circuit d'eau qui assure le refroidissement pendant le traitement.

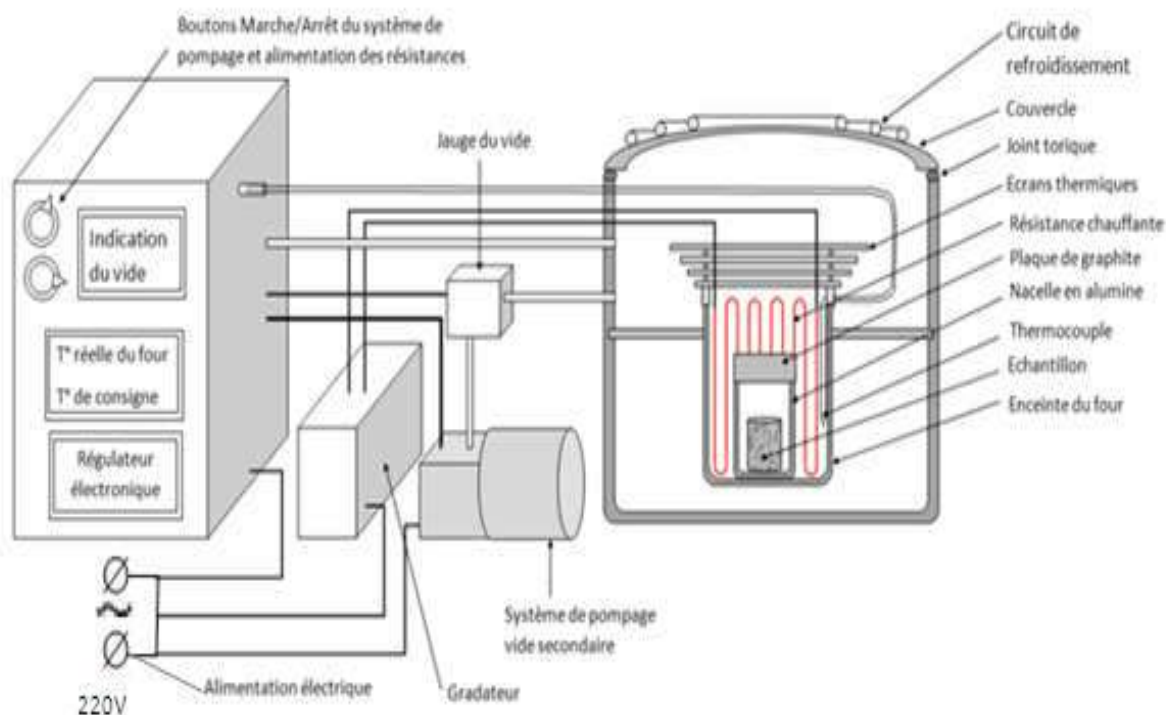


Figure. II.1. Schéma du four de traitement thermique.

La programmation du cycle thermique est assurée par un régulateur électronique. Le thermocouple placé à l'intérieur de l'enceinte capte la température et transmet l'information au régulateur qui agit sur le gradateur jouant le rôle d'interrupteur.

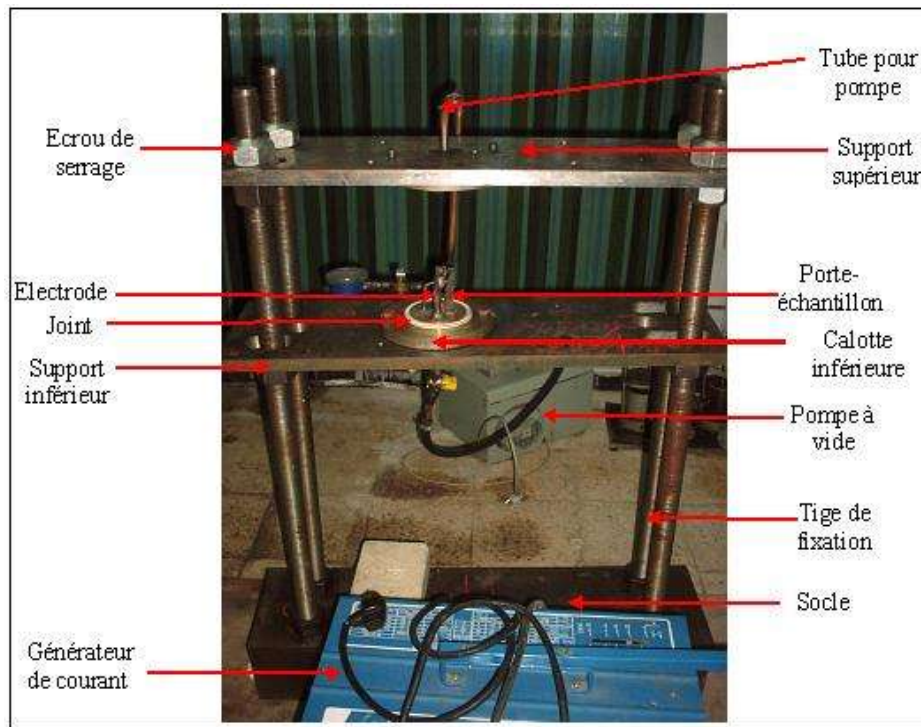
Après l'introduction de l'échantillon et vérification de l'étanchéité du circuit, on applique un vide secondaire qui sera indiqué par la jauge à vide. La programmation du cycle thermique est ensuite effectuée en injectant la vitesse de chauffe, la température à atteindre et le temps de maintien. Après un traitement isotherme d'une heure, le refroidissement est assuré jusqu'à la température ambiante.

II.3.3. Dispositif du frittage flash

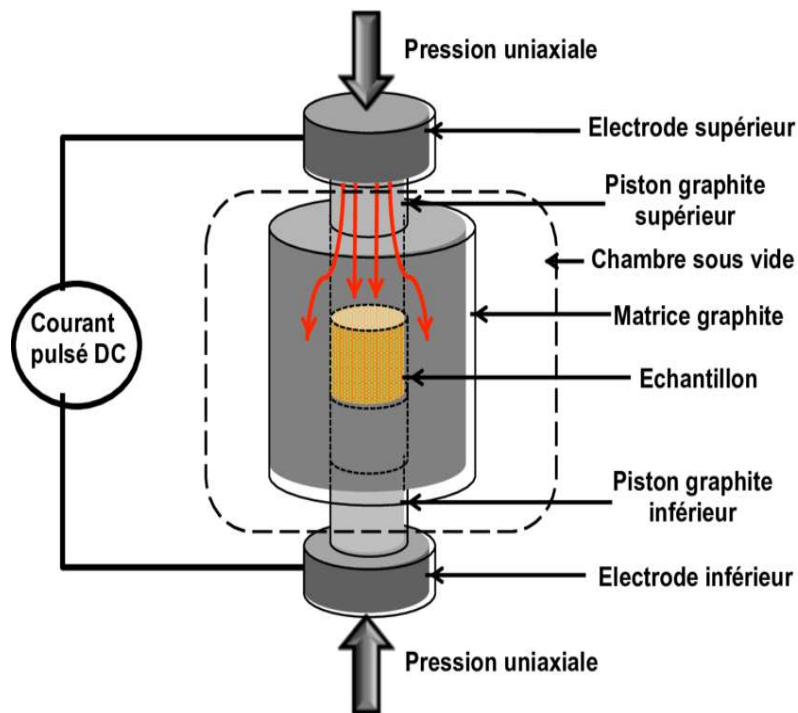
Afin de mettre en évidence l'évolution instantanée de la combustion auto-propagée (SHS) des mélanges de poudres Co-50%Al et Fe-50%Al (% at.), nous avons utilisé la méthode du frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS).

Dans une enceinte en verre, nous avons installé un comprimé vert entre deux électrodes qui sont reliées à l'enroulement secondaire d'un transformateur abaisseur.

L'opération est effectuée sous vide primaire, afin d'éviter l'oxydation de l'échantillon lors de l'expérience. La Figure. II.2 montre le dispositif et le principe du frittage flash.



(a)



(b)

Figure. II.2. Dispositif (a) et principe du frittage flash (b).

Le courant électrique appliqué sur les électrodes passe à travers l'échantillon, qui produit une certaine chaleur entre les particules de poudre par effet Joule et la température augmente rapidement jusqu'à l'amorçage de la réaction. Le front de réaction SHS s'initie et se propage rapidement tout le long de l'échantillon en provoquant une expansion brusque de la pastille. L'amorçage de la réaction et sa propagation à travers la pastille ont été enregistrés au moyen d'une caméra vidéo.

II.4. Techniques de caractérisation

II.4.1. Microdureté

La dureté est la résistance qu'un corps oppose à la pénétration par un autre corps plus dur. Les métallurgistes utilisent plusieurs méthodes d'essai de dureté d'un matériau qui font l'objet de normes précises. On peut citer, entre autres, la dureté Mohs, Brinell, Vickers, Rockwell et Knoop.

Dans notre travail nous avons utilisé un microduremètre Vickers de type ZVP (Figure. II.3) avec un pénétrateur en forme de pyramide en diamant à base carrée dont l'angle à une valeur de 136° , sous une charge de 0,2 kgf.

Le microscope optique intégré permet de cibler la phase à essayer et mesurer les diagonales de l'empreinte laissée par le pénétrateur pyramidal, après la suppression de la charge. La valeur de la microdureté est calculée en fonction de la diagonale moyenne de l'empreinte selon la relation (équation. II.1).

$$HV = 1,854 \cdot \frac{F}{d^2} \quad \text{Eq.II.1}$$

HV : Dureté Vickers [$\text{kg}_f \text{mm}^{-2}$]

F : Force appliquée [Kg_f]

d : Moyenne des diagonales de l'empreinte [mm]



Figure. II.3. Microduromètre Vickers de type ZVP.

II.4.2. Analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATD-ATG)

Pour mettre en évidence le caractère exothermique de la réaction de combustion dans les mélanges fer-aluminium et cobalt-aluminium, une analyse thermique différentielle (ATD) a été effectuée.

Cette analyse consiste à déterminer les températures et les quantités de chaleur dégagées ou absorbées lors des transformations qui se déroulent dans le matériau pendant le chauffage ou refroidissement. Son principe consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon et une référence thermiquement inerte dans la gamme de température étudiée.

La thermogravimétrie (TG) est une technique permettant de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette variation de masse peut être une perte ou un gain en fonction de la réaction qui se déroule dans le matériau. L'analyse thermique différentielle est souvent couplée à la thermogravimétrie ce qui permet d'enregistrer les effets thermiques des transformations et en même temps la modification de la masse.

L'appareil utilisé est du type SETARAM TG-DTA 92 qui est constitué d'une balance analytique avec une nacelle en alumine (pour éviter les réactions parasites) et d'un four pouvant atteindre 1600°C. L'ensemble, piloté par un ordinateur, permet le tracé simultané de la courbe de variation de masse de l'échantillon et de la courbe d'analyse thermique différentielle. L'appareil permet de travailler sous atmosphère contrôlée.

II.4.3. Essais tribologiques

Afin d'étudier les propriétés tribologiques de nos composites, des essais ont été effectués sur un tribomètre de marque CSM représenté sur la figure. II.4. Ce dispositif nous permet d'étudier le frottement et l'usure de nos matériaux et mesure les efforts normaux et tangentiels. La détermination du coefficient de frottement pour un couple de matériaux donné se fait après dépouillement des résultats de mesure. Les différents résultats sont enregistrés à l'aide d'une centrale d'acquisition avec une fréquence de 40 Hz. Les paramètres des essais sont portés dans le tableau II.2.

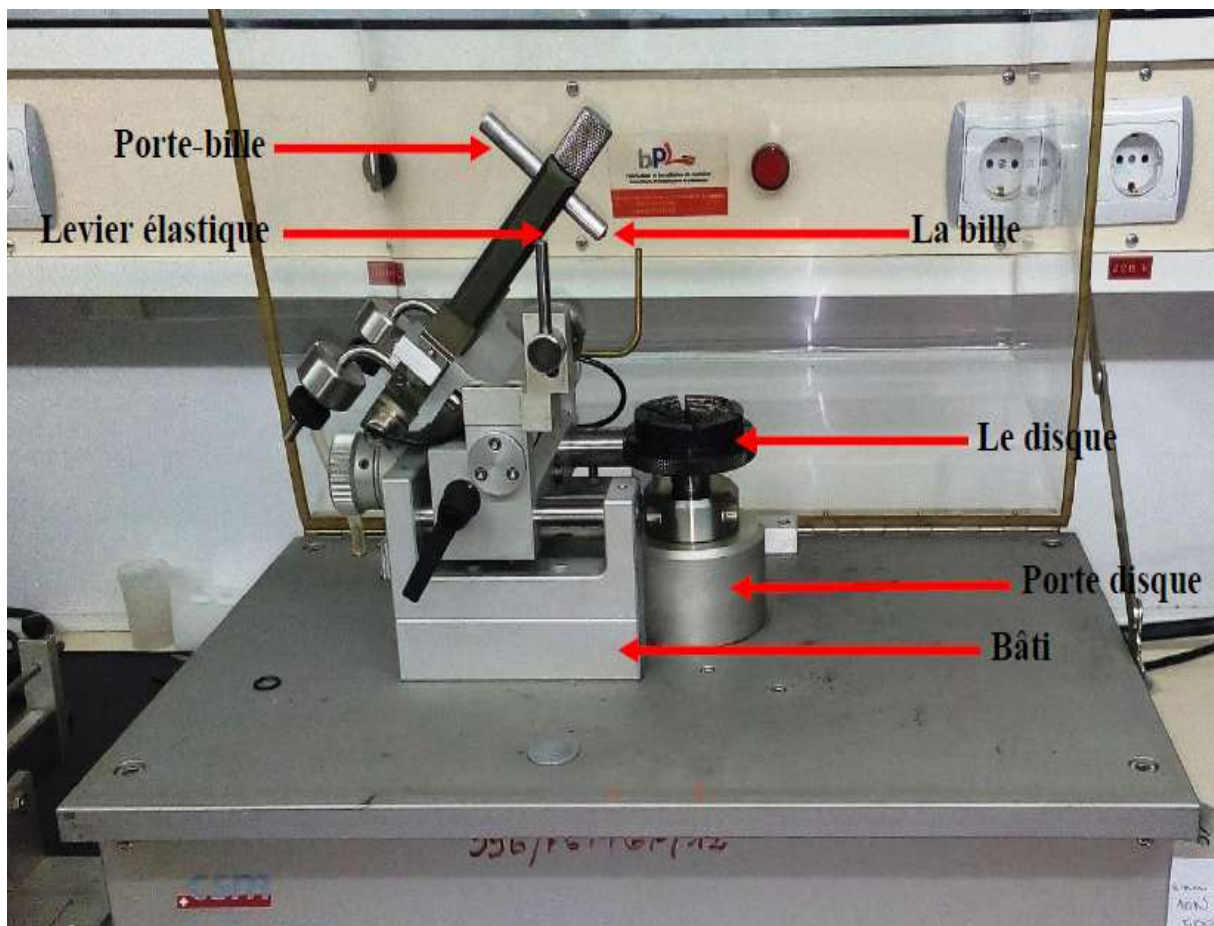


Figure. II.4. Tribomètre de type CSM et de son instrumentation.

Une bille en alumine (Al_2O_3) de 6 mm de diamètre vient frotter sur l'échantillon en rotation avec une distance de 200 m parcourue avec une vitesse de 10 cm/s.

Les essais sont effectués à la température ambiante, sous une charge de 10 N. ces derniers, permettent de déterminer la variation du coefficient de frottement du composite fritté en phase solide (750°C) et en phase liquide (1120°C), comme ils nous permettent aussi d'estimer le taux d'usure.

Le principe de ce tribomètre, consiste à appliquer une charge verticale sur une bille fixe en contact avec la surface horizontale de l'échantillon placé sur un disque en rotation comme le montre la Figure II.5.

Tableau. II.2. Paramètres d'essai d'usure.

Echantillons	Force Normale (N)	Vitesse (Cm/s)	Température ($^\circ\text{C}$)	Pression	Humidité (%)
Composites CoAl-Cu	10	20	20	atmosphérique	40

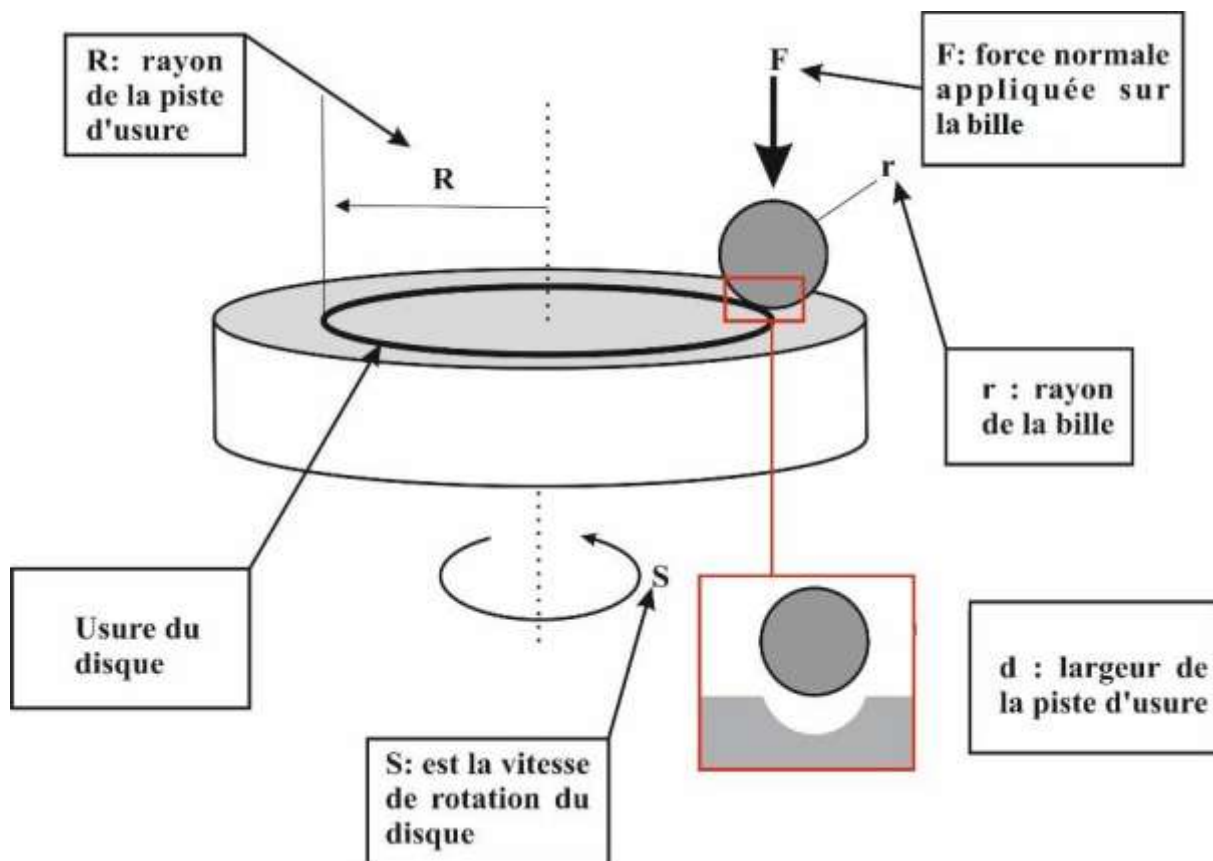


Figure II.5. Schématisation du principe du tribomètre CSM.

II.4.3.1. Mesure du frottement

Le contact de deux corps lors d'un mouvement rotatif entraîne une force de frottement qui s'oppose au glissement. Le coefficient de frottement μ est donné comme étant un rapport de force, la force tangentielle (F_t) sur la force normale (F_n) tels que donnée par l'équation II.2 [1]:

$$\mu = \frac{F_t}{F_n} \quad \text{Eq. II.2}$$

La force tangentielle entraîne un déplacement latéral du bras élastique qui supporte la tige porte-bille.

La déformation élastique du bras est captée par un capteur inductif, qui permet de déduire la valeur de F_t .

Comme la force normale est connue (force appliquée), le coefficient de frottement, μ , est calculé par le logiciel d'acquisition et de traitement des données. Cette valeur est enregistrée en fonction du nombre de tours [2].

II.4.3.2. Mesure du taux d'usure

L'usure se produit lors du contact bille-échantillon, la résistance à l'usure (taux d'usure) est estimée en calculant le volume de matière perdue de l'échantillon considéré à partir de la relation suivante (Equation II.3):

$$K = \frac{V}{F_n.l} \quad \text{Eq. II.3}$$

Avec :

K : le taux d'usure (en $\text{m}^2.\text{N}^{-1}$)

V : le volume de matière perdue

F_n : la charge appliquée (en N)

l : la longueur de glissement.

II.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation microstructurale par microscopie électronique à balayage a été effectuée sur un appareil de type JEOL JSM-6060.

Le MEB utilisé possède une résolution spatiale pouvant atteindre 4 nm ^[3]. Ce microscope fonctionne avec un canon à électrons à filament de tungstène et possède deux types de détecteurs pour l'imagerie.

Un détecteur à **électrons secondaires** qui permet d'observer la topographie des surfaces et un détecteur d'électrons **rétrodiffusés** qui permet d'obtenir des images en contraste chimique.

Pour les observations en mode « rétrodiffusé », les échantillons ont été préalablement polis au moyen de disques de SiC de différentes granulométries allant du 600 à 4000.

Ensuite ils ont été finement polis (jusqu'au micron) à l'aide de disques de feutres et des suspensions diamantées. Enfin ils ont subi une attaque légère par polissage sur un disque de feutre imbibé d'une suspension colloïdale d'OPS. Ceci a permis de mettre en évidence les différents aspects de la microstructure de nos matériaux. Les phases riches en éléments lourds (Z élevé) apparaissent alors en clair tandis que celles constituées majoritairement d'éléments légers (Z faible) apparaissent plus sombres ^[3]. Cet appareil est en outre équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) de marque « Priston Gamma Tech » qui permet des analyses quantitatives.

II.4.5. Microscope électronique à balayage avec canon à effet de champ (MEB FEG)

Pour une étude microstructurale de nos composites, nous avons eu recours à un autre microscope électronique à balayage à haute résolution. L'appareil utilisé est un microscope équipé d'un canon à effet de champ à cathode « froide » de marque JEOL JSM 7800F (Figure. II.16) du laboratoire UMET de l'université de Lille.

Le microscope électronique à balayage JEOL JSM-7800F est un appareil doté d'une source FEG. Il associe la résolution spatiale sub-nanométrique, les capacités analytiques nanométriques en EDS et la possibilité de travailler en vide dégradé. Il est doté des équipements suivants :

- Détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés dans la chambre, dans la colonne (in-lens) et en mode " low vaccum ".
- Système d'observation en mode de transmission d'échantillons minces (STEM).
- Système couplé EDS/EBSD A Ztec de la société Oxford Instruments (spectromètre SDD de 80 mm² et une caméra EBSD hkl Nordlys Max²) qui permet également de réaliser des analyses EBSD sur échantillons minces (TKD).

Le principe de cet appareil est le même que celui d'un MEB classique. Cependant le MEB-FEG possède une cathode qui présente trois qualités majeures, à savoir, une source d'électrons pratiquement ponctuelle, une brillance beaucoup plus élevée et une dispersion d'énergie plus faible.



Figure. II.16. Microscope électronique à balayage avec canon à effet de champ MEB-FEG du laboratoire UMET.

Ces différences au niveau de l'émission du faisceau d'électrons ainsi que celles au niveau de la colonne permettent d'améliorer significativement la résolution de l'appareil. En effet, l'émission de champ à cathode « froide » repose sur l'utilisation d'une pointe en tungstène très fine constituant la cathode métallique. Les électrons sont extraits de la pointe grâce à l'application d'une tension élevée entre la cathode (pointe) et l'anode ce qui permet la création d'un champ électrostatique très intense de l'ordre de 10^7 à 10^9 V.cm^{-1} . L'avantage est de fournir un faisceau dont la brillance théorique peut être cent à mille fois plus importante que celle des cathodes en tungstène utilisées dans les MEB classiques.

Dans les colonnes électroniques montées avec des canons à émission de champ, les différents éléments sont optimisés afin d'améliorer la stabilité du signal. Par ailleurs, pour augmenter la résolution, l'appareil a été conçu de manière à travailler à une distance échantillon / objectif très faible. Pour ce faire, un second détecteur à électrons secondaires est placé à l'intérieur de la colonne au niveau de la lentille objectif, ce qui permet d'avoir une résolution spatiale de l'ordre de 1,2 nm à 1 kV et 1,5 nm à 15 kV sous 50 Pa de pression dans la chambre.

Cette résolution nous a permis de mieux examiner la particule elle-même ainsi que l'interface matrice/renfort ^[3].

II.4.6. Microscopie électronique à transmission (TEM)

Pour pousser davantage notre recherche du côté microstructural, nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission (MET).

II.4.6.1. Présentation du TEM

La microscopie électronique en transmission (TEM) permet de visualiser à l'échelle nanométrique des informations microstructurales. Cette méthode consiste en une « transmission » d'un faisceau d'électrons à travers un échantillon très mince, pour produire une image de celui-ci.

Une source émet un faisceau d'électrons qui est focalisé par deux lentilles magnétiques appelées lentilles condenseurs et un diaphragme condenseur. Ces lentilles magnétiques sont des bobines dans lesquelles on fait passer un courant, elles produisent un champ magnétique qui focalise plus ou moins (selon le courant appliqué) le faisceau d'électrons.

Après le passage par ce système de lentilles, un faisceau très fin est produit et transmis en partie à travers l'échantillon. L'image est agrandie en passant par les 2 lentilles appelées lentilles intermédiaires et une troisième lentille dite lentille de projection, pour se retrouver sur un écran phosphorescent permettant de l'observer (Figure. II.17).

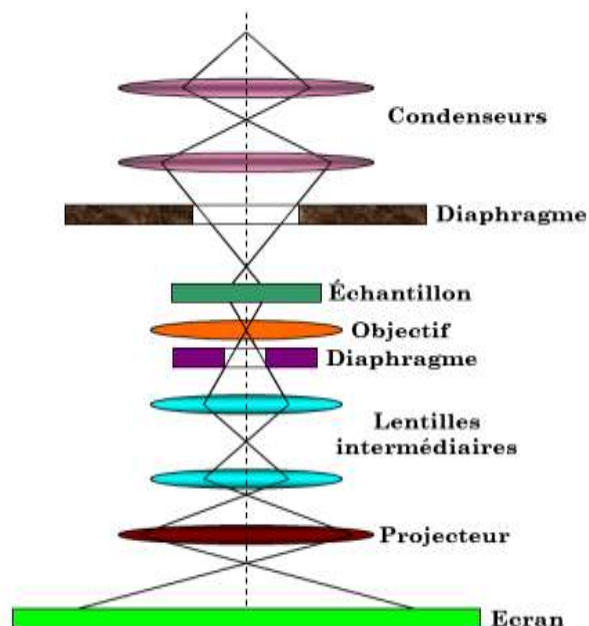


Figure. II.17. Schéma de la structure interne d'un TEM.

Une étape importante pour l'observation en TEM est la préparation des échantillons puisqu'elle déterminera en partie la qualité des résultats obtenus, ce qui nécessite une longue et délicate préparation.

II.4.6.2. Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés par la technique du tripode « tripode polisher » [4, 5].

Cette technique permet de préparer une lame mince mécaniquement, grâce à un polissage de l'échantillon par frottement abrasif, conduisant à des surfaces transparentes aux électrons. La première étape vise à préparer l'échantillon pour l'amincissement par découpage et collage de l'échantillon initial. Cela permet d'orienter la surface du matériau pour l'obtention d'une section transverse et de multiplier la quantité du matériau observable sur le même échantillon. Cela consiste à assembler plusieurs morceaux de l'échantillon (1 à 2mm environ), pour former un empilement prêt à être aminci par la technique du tripode.

Arrivant à une épaisseur d'échantillon de 15µm environ, nous pourrions arrêter le polissage mécanique et passer à l'étape suivante, qui est l'amincissement par bombardement ionique au PIPS (Precision Ion Polishing System).

Le **PIPS** est constitué d'une enceinte sous vide comportant deux canons qui génèrent des ions d'argon Ar^+ . Les canons sont réglables en inclinaison par rapport à la surface de l'échantillon, en incidence rasante (de +10 à -10°). Les faisceaux d'ions sont accélérés avec une tension allant de 0 à 6 kV [5].

Après amincissement il apparaît un trou sur l'échantillon aminci. La zone du bord du trou est transparente aux électrons.

II. 4.6.3. Observations en microscope électronique à transmission

Pour effectuer ce travail, nous avons utilisé un microscope à transmission à haute résolution de type FEI Tecnai G2-20 (Figure. II.18), disponible au laboratoire de recherche UMET de l'université de Lille. Ce microscope en transmission, avec filament LaB_6 fonctionne avec une tension d'accélération de 200 kV [5].

Il permet, grâce à un faisceau d'électrons accélérés, d'explorer la structure et certaines propriétés de la matière solide à l'échelle atomique. Il regroupe l'état de l'art en matière d'imagerie et d'analyse chimique quantitative, et d'étude des propriétés structurales des échantillons par diffraction électronique. Il est équipé d'éléments offrant les possibilités suivantes :

- fonctionnement en mode balayage en transmission (mode STEM) ;
- Micro-analyse par perte d'énergie (EELS), filtre en énergie (Gatan) pour l'imagerie filtrée
- Tomographie, cartographie 3D en transmission ou en perte d'énergie (chimique) ;
- Analyses chimiques locales par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS);
- Système de précession électronique.
- Orientation de l'échantillon et travail en température : Porte-objet support Beryllium pour microanalyse, porte-objet froid (température d'azote liquide), porte-objet chauffant simple rotation (1500°C) et double rotation (1100°C), porte-objets simple tilt, double tilt, tilt rotation ;
- Acquisition numérique par Camera CCD



Figure. II.18. Microscope électronique en transmission de type FEI Tecnai G2 20 du laboratoire de recherche UMET.

Le microscope électronique à transmission a deux principaux modes de fonctionnement :

• **Le mode image :**

Le faisceau électronique interagit avec l'échantillon suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, ce qui conduit à la formation d'une image contrastée dans

le plan image. En plaçant le détecteur dans ce plan, nous pouvons observer une image par transparence de la zone irradiée.

• **Le mode diffraction :**

Au lieu de s'intéresser à l'image formée, on peut s'intéresser à la diffraction des électrons.

En se plaçant dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan image. Lorsque le faisceau traverse un échantillon cristallographique, il donne lieu au phénomène de diffraction. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, qui se recombinent pour former l'image, grâce aux lentilles magnétiques. L'analyse des diagrammes de diffractions permet de déterminer la structure cristalline du matériau étudié, et dans certains cas, celles des inclusions dues à la présence d'impuretés

Lors d'une utilisation en mode image, la sélection de l'un ou l'autre des faisceaux précédents permet d'obtenir des images dites en «*champ clair*» (*Bright Field*), s'il s'agit du faisceau transmis, ce qui permet par exemple la visualisation des défauts étendus ou en «*champ sombre*» (*Dark-Field*), s'il s'agit d'un des faisceaux diffractés. Dans les deux cas, le contraste des images obtenues résulte des variations locales des conditions d'interaction du faisceau incident dans l'échantillon étudié, et permet d'accéder sur, par exemple, l'orientation cristalline ou la taille des cristallites dans le matériau.

Le microscope électronique en transmission permet aussi de recueillir des informations à caractère chimique et ce par une :

- Analyse élémentaire quantitative par spectrométrie dispersive en énergie des rayons X de fluorescence (EDS : Energy Dispersive Spectrometry) dont le principe est le suivant: les électrons apportent une énergie supérieure à l'énergie d'ionisation critique de l'élément. Des électrons des couches K et L sont excités et passent vers la bande de conduction créant des lacunes qui sont comblées par des électrons de couches supérieures provoquant l'émission des photons X. Le spectre résultant comporte des raies discrètes distinctes, signature d'un élément chimique particulier.
- Spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy), dont le principe est très simple, il suffit de former un spectre avec les électrons sortant de l'échantillon, plus simplement, compter les électrons de chaque énergie et transcrire le résultat sur une courbe. Ce qui permet de faire une analyse chimique de la zone éclairée ^[6].

II.4.7. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique versatile permettant de caractériser des échantillons en couches minces, sous forme massive ou à l'état de poudres.

Dans notre étude, la diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases présentes dans les matériaux étudiés à l'état initial (état de poudre), dans les produits formés après synthèse par SHS ainsi que dans les matériaux composites élaborés.

Le principe de cette méthode est basé sur l'interaction élastique d'une onde plane de rayons X (RX) avec la matière cristallisée. La technique consiste donc à envoyer un rayonnement X sur la surface de l'échantillon suivant une direction connue et à récolter les rayonnements diffractés.

Les pics de diffraction apparaissent lorsque la relation de Bragg, est satisfaite, c'est à dire lorsque le faisceau X incident et une famille de plan de l'échantillon forment un angle de Bragg. Le pic de Bragg est représenté par un point sur la figure. II.19 dans l'espace réciproque dont les coordonnées se notent \mathbf{q}_x , \mathbf{q}_y et \mathbf{q}_z ou alors \mathbf{H} , \mathbf{K} , \mathbf{L} en coordonnées réduites.

La loi de Bragg (équation. II.4):

$$n \lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta \quad \text{Eq.II.4}$$

Où :

λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé,

$\mathbf{d}_{(hkl)}$: la distance interréticulaire entre les plans de la famille (hkl)

\mathbf{n} : l'ordre de diffraction.

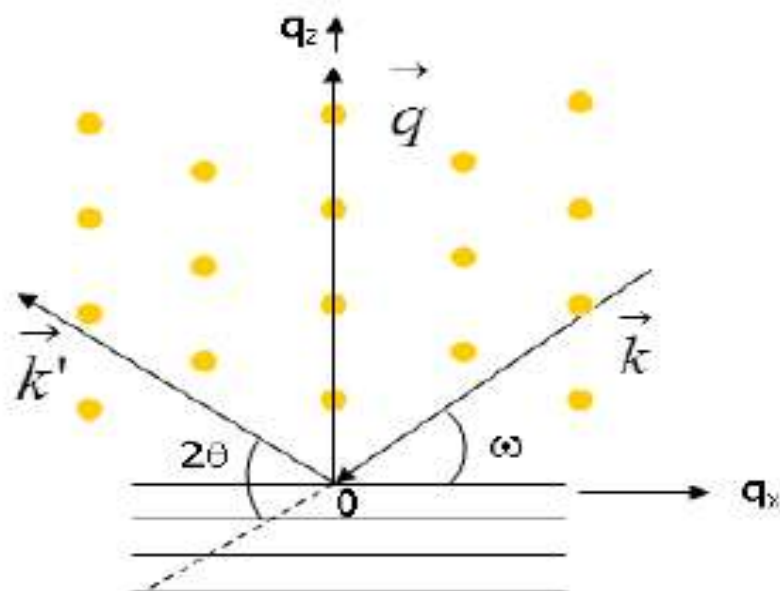


Figure. II.19. Représentation de l'espace réciproque d'un cristal cubique orienté avec vecteur d'onde incidente et vecteur d'onde diffusée.

Les analyses, de nos échantillons, par DRX ont été effectuées en utilisant le diffractomètre Bruker D8 à goniomètre θ - 2θ (figure. II.20) équipé d'un tube à anticathode de cuivre ($\lambda = 1,540059 \text{ \AA}$) et d'un détecteur, soit ponctuel (scintillateur) ou linéaire rapide (de type LynxEye).

Chaque fois qu'un nœud hkl du réseau réciproque touche la sphère de rayon $1/\lambda$ centrée sur le cristal, la loi de Bragg se trouve vérifiée et par conséquent une réflexion a lieu. La direction du faisceau diffracté est celle du rayon de la sphère d'Ewald passant par le point N^* qui vient toucher la sphère comme le montre la figure II.21. Pour observer une réflexion hkl, il suffira d'amener le nœud hkl sur la sphère d'Ewald, et pour cela il faudra tourner l'échantillon et par conséquent le réseau réciproque qui lui est associé.

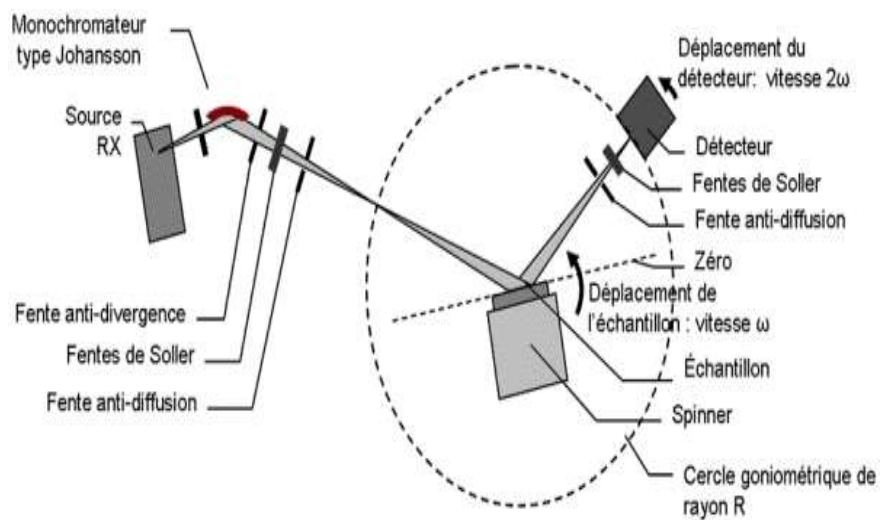


Figure. II.20. diffractomètre de type Bruker D8 à goniomètre θ - 2θ [7].

II.4.8. 1. Préparation des échantillons

Les éprouvettes pour essais d'oxydation ont été préparées en découpant chaque comprimé en quatre. Leurs faces ont été ensuite polies à l'aide de papier abrasif jusqu'au grade 4000. Puis ils ont été soigneusement rincés dans un bain à ultrasons contenant de l'acétone et enfin rincés avec de l'éthanol.

II.4.8. 2. Thermogravimétrie

La thermogravimétrie permet de déterminer les cinétiques de croissance des couches d'oxydes sur des substrats métalliques. Elle consiste à suivre la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique donné sous une atmosphère contrôlée. On peut ainsi obtenir de façon continue et instantanée, les gains de masse des échantillons qui correspondent au transfert d'éléments oxydants vers le substrat au cours du temps ^[8].

Dans notre étude, ces essais d'oxydation ont été réalisés à l'aide d'une thermobalance SETARAM TAG 24 qui est constituée de deux fours symétriques. L'échantillon est placé dans l'un d'eux et dans l'autre, on place un étalon inerte qui subit exactement le même traitement thermique que l'échantillon à analyser. Ce type de système « deux fours symétriques » permet de s'affranchir de l'influence de la poussée d'Archimède qui constitue une source d'erreur assez importante lors de l'enregistrement des prises de masse avec les thermobalances classiques, à un seul four. L'élément de chauffage du four est une résistance en graphite qui permet d'atteindre des températures de l'ordre de 1600°C. Les chambres d'analyse sont isolées par des tubes en alumine. Le pilotage de la température est assuré par un système de thermocouples placés au cœur du four ce qui permet un contrôle précis de la température d'oxydation. Ces thermocouples sont connectés à un module de contrôle puis à un ordinateur. L'échantillon et l'étalon sont maintenus par des crochets en platine, eux-mêmes suspendus à des tiges de platine. Le système de mesure de la prise de masse est assuré par une microbalance connectée à une unité de contrôle puis à l'ordinateur. L'ensemble permet un enregistrement du gain de masse de façon continue ^[9].

Références Bibliographiques II

- [1]: A. Daoud, M.T. Abou El-khair: Wear and friction behaviour of sand cast brake rotor made of A359-20 vol% SiC particle composites sliding against automobile friction material, *Tribology International* 43 (2010), pp. 544-553.
- [2]: M. Rosso: Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties. *Journal of Materials Processing Technology* 175 (2006), pp. 364-375.
- [3]: J. Ruste : “Microscopie électronique à balayage Principe et équipement”. *Techniques de l’ingénieur* (2013).
- [4]: Gang Ji, Daniel Goran, Frederic Bernard, Thierry Grosdidier, Eric Gaffet, Zuhain A. Munir: Structure and composition heterogeneity of FeAl alloy prepared by on step synthesis and consolidation processing and their influence on grain size characterization. *Journal of alloys and compounds* 420 (2006), pp. 158-164.
- [5]: Thèse Yu MA : Etude de matériaux composites à matrice d'aluminium renforcée par des nanoparticules TiB₂ par le MET, université de Lille 1, Paris, janvier 2019.
- [6]: R.Y. Zhang, Y. Wei, L.A. Nagahara, I. Amlani, and R.K. Tsui: The contrast mechanism in low voltage scanning electron microscopy of single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology* (2006), vol. 17, pp. 272-276.
- [7]: A. Guinier: *Théorie de la radiocristallographie*, édition, Dunod (1996).
- [8]: Lorenzo Stievano, Jean-Pierre Habas. *La technique TG/ATG/DSC et le couplage avec la spectrométrie de masse*, ICG Montpellier, édition (2012).
- [9]: Grozjean. F, Kittel. G, Ropital. F, Serris. E, Peres. V: *Couplage analyse thermogravimétrique et émission acoustique pour l’étude de la corrosion à haute température*. Spectra Analyse, Paris (2011), pp. 35-44.

Deuxième partie : Résultats expérimentaux et discussions

Chapitre III : Élaboration des
composés intermétalliques de
métaux de transition par
réaction SHS

Chapitre III

Elaboration des composés intermétalliques de métaux de transition par réaction SHS

III. 1. Introduction

Comme il a été cité en introduction de ce mémoire, notre objectif est l'élaboration de matériaux composites à matrice métallique (le cuivre) et renforts particuliers d'aluminures de métaux de transition synthétisés par combustion auto-propagée à haute température (SHS).

Le choix de ce procédé d'élaboration est justifié par ses divers avantages présentés dans la littérature et la nécessité d'étudier l'éventualité d'utilisation des produits obtenus par simple frittage avec une réaction in situ de type SHS.

Dans ce chapitre, nous décrivons les matières premières (poudres élémentaires) et leurs caractéristiques ainsi que les résultats d'expériences menées dans le but d'expliquer les phénomènes qui se développent pendant la réaction SHS et l'influence de celle-ci sur la synthèse des différents composés intermétalliques.

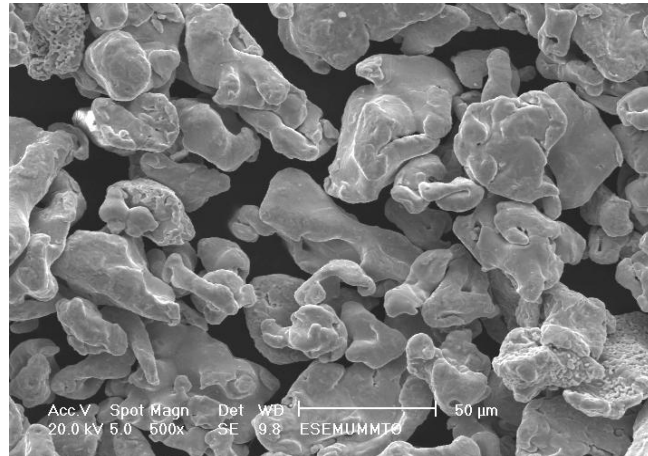
III.2. Caractérisation des poudres initiales

Les matières premières utilisées sont des poudres commerciales de fer, d'aluminium et de cobalt dont les principales caractéristiques sont rapportées dans le chapitre II.

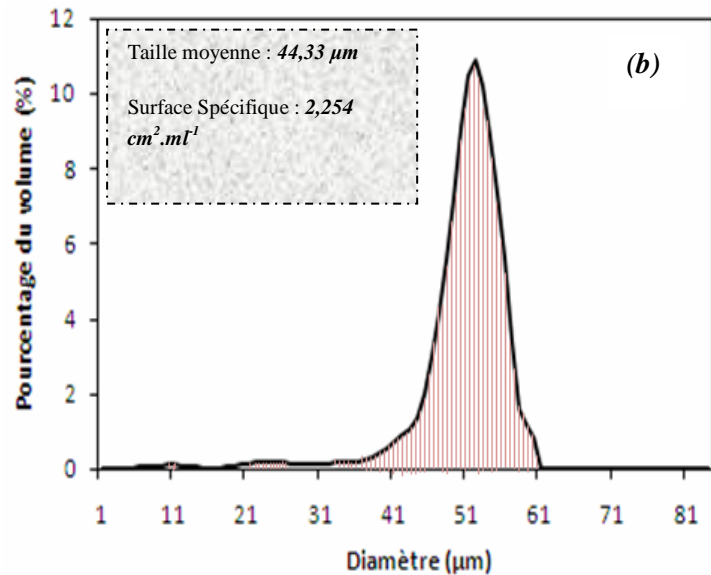
Leurs répartitions granulométriques ont été déterminées par granulométrie laser dont les courbes sont respectivement représentées sur les figures III.1, III.2 et III.3. Sur les mêmes figures sont portées, également, les tailles moyennes des particules ainsi que les surfaces spécifiques. La morphologie des particules de chaque poudre a été mise en évidence par examen au microscope électronique à balayage, en mode d'électrons secondaires. Les micrographies de chacune des poudres sont portées sur la même figure.

La poudre de fer présente des particules de forme irrégulière (figure.III.1.a) avec une surface spécifique de $2.254 \text{ cm}^2 \cdot \text{ml}^{-1}$. Elle a une répartition granulométrique quasiment monomodale.

Pour 50% de son volume, elle est constituée de particules de tailles comprises entre 33,73 et 54,79.58 μm avec une moyenne de 44.33 μm (figure.III .1.b).Par contre, la poudre d'aluminium (figure. III.2) présente une répartition granulométrique monomodale, dont 50% de son volume est constitué de particules de tailles comprises entre 36,04 et 70,17 μm avec une moyenne de 53,10 μm une surface spécifique de 16.159 $\text{cm}^2 \cdot \text{ml}^{-1}$. Sa micrographie montre aussi une forme irrégulière avec des contours arrondis (figure. III .2.a).

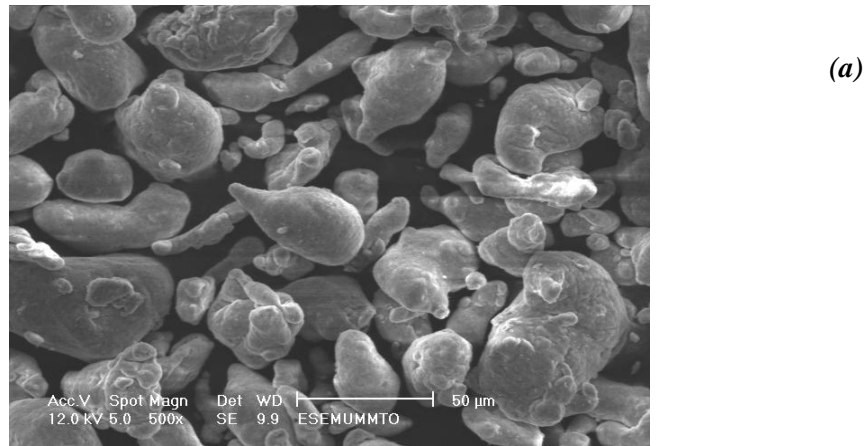


(a) Micrographie MEB des particules de Fe

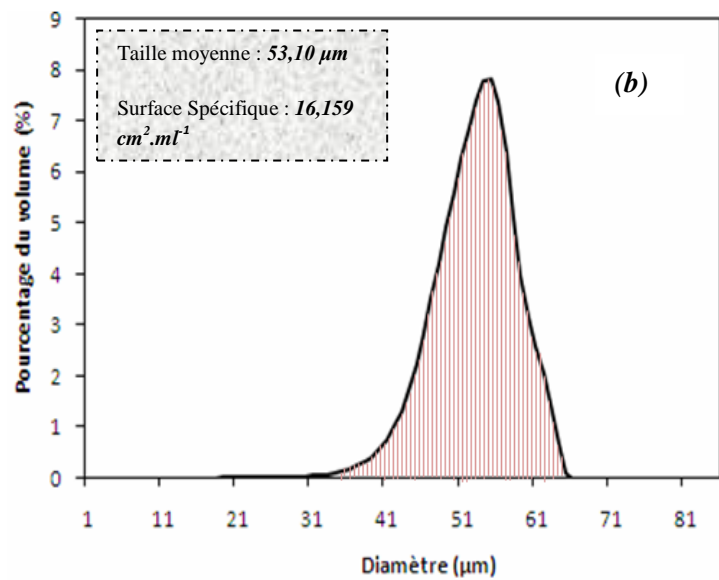


(b) Courbe de distribution granulométrique des particules de Fe

Figure. III.1. Micrographie MEB (a) et courbe de distribution granulométrique des particules de Fe (b).



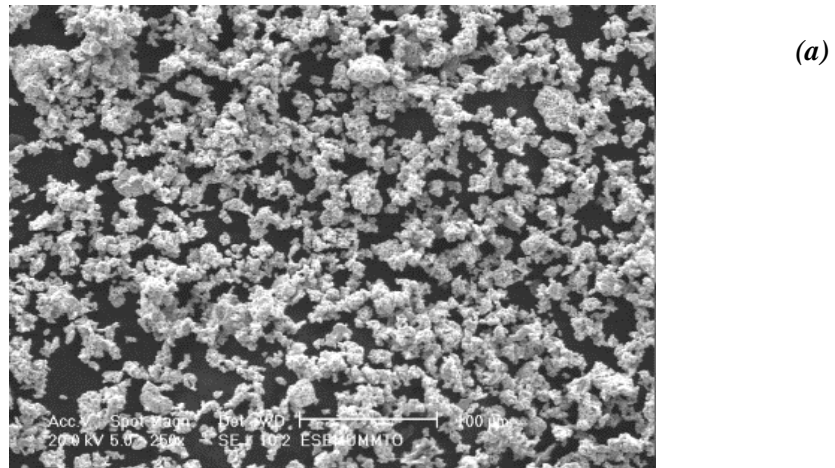
(a) Micrographie MEB des particules d'Al



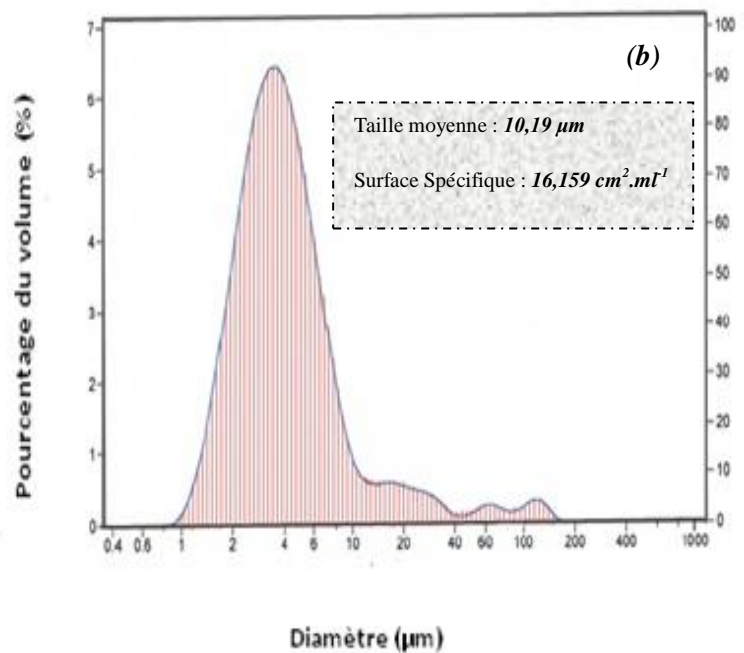
(b) Courbe de distribution granulométrique des particules d'Al

Figure. III.2. Micrographie MEB (a) et courbe de distribution granulométrique des particules d'Al (b).

L'observation au microscope électronique à balayage de la poudre de Cobalt (figure. III.3 a) révèle une morphologie irrégulière (figure. III.3.a) avec une surface spécifique de 16,159 cm².ml⁻¹. Cette dernière, montre aussi une répartition granulométrique quasiment monomodale avec des agglomérats de différentes tailles comme le souligne la présence d'épaulements de la courbe aux plus grandes tailles. Pour 50% de son volume, elle est constituée de particules de taille moyenne de 10.19 µm (figure. III.3.b).



(a) *Micrographie MEB des particules de Cobalt*



(b) *Courbe de distribution granulométrique des particules de Cobalt*

Figure. III.3. *Micrographie MEB (a) et courbe de distribution granulométrique des particules de Cobalt (b).*

III.3. Analyse thermique différentielle (ATD des mélanges de poudres Fe-Al, Co-Al et Cu-Al)

Afin de mettre en évidence le caractère exothermique de la réaction dans les trois cas de compositions étudiées (Fe-50%Al et Co-50% Al et Cu-20%Al at.), des analyses thermiques différentielle sont été effectuées. La figure. III.4 montre l'évolution du signal ATD (écart

entre la température de l'échantillon et l'étalon inerte) des mélanges étudiés en fonction de la température.

Le dilatomogramme du mélange Fe-Al (*figure.III.4.a*) montre que la température de l'échantillon évolue normalement jusqu'à 653°C où il y a apparition d'un pic exothermique qui est la conséquence d'une réaction entre les particules de fer et d'aluminium. La variation brutale de la température s'amorce à 653°C et prend fin à 680°C environ. Ce pic étroit indique que la réaction est très rapide. À partir de 680°C la température de l'échantillon reprend son évolution normale jusqu'à 1000°C, température à laquelle débute le refroidissement du four. Pendant le cycle de refroidissement il n'apparaît aucune anomalie sur la courbe ce qui montre que la réaction, observée au cours de l'échauffement, est irréversible.

La courbe de l'échantillon Co-50% Al at. (*figure. III.4.b*) présente un accroissement normal de la température jusqu'à 580°C où on observe une accélération de la vitesse de l'échauffement ce qui révèle l'ignition d'une réaction SHS entre le cobalt et l'aluminium. La même vitesse d'échauffement est maintenue jusqu'à 628°C où une nouvelle accélération de l'échauffement est révélée et un pic fortement exothermique est enregistré entre 628 et 668°C où l'échauffement reprend une allure sans anomalie jusqu'à 1000°C. Ainsi il apparaît que pour le mélange Co-Al la réaction se déroule en 2 étapes. Dans la première, la réaction se déclenche à plus basse température et se déroule à faible vitesse, dans l'intervalle 580 à 628°C. En revanche, dans la seconde étape, la réaction est fortement accélérée à partir de 628 °C et prend fin vers 668°C. Durant cette étape, la durée de la réaction est relativement plus réduite.

Pour le mélange Cu-20%Al at., la *figure. III.4.c* révèle une augmentation normale de la température jusqu'à 560°C où la réaction s'enclenche et atteint sa vitesse maximale vers 606°C qui diminue graduellement jusqu'à 665°C où la réaction prend fin. Il est à noter que l'effet thermique de la réaction dans le mélange Cu-Al est relativement plus faible que ceux des réactions dans les mélanges Fe-Al et Co-Al.

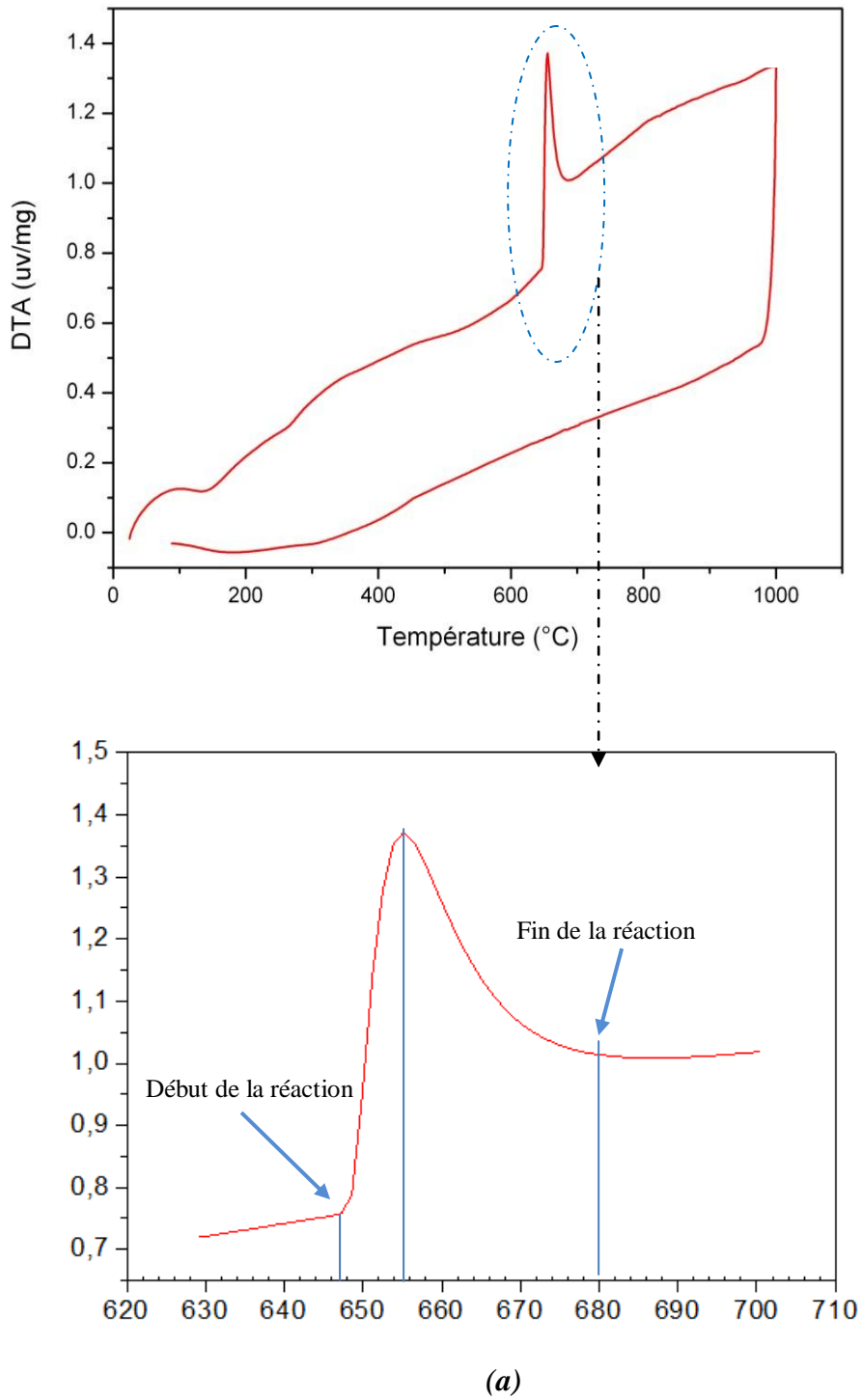


Figure. III. 4. Courbes d'analyse thermique différentielle ATD des mélanges de poudres Fe-Al, Co-Al et Cu-Al.

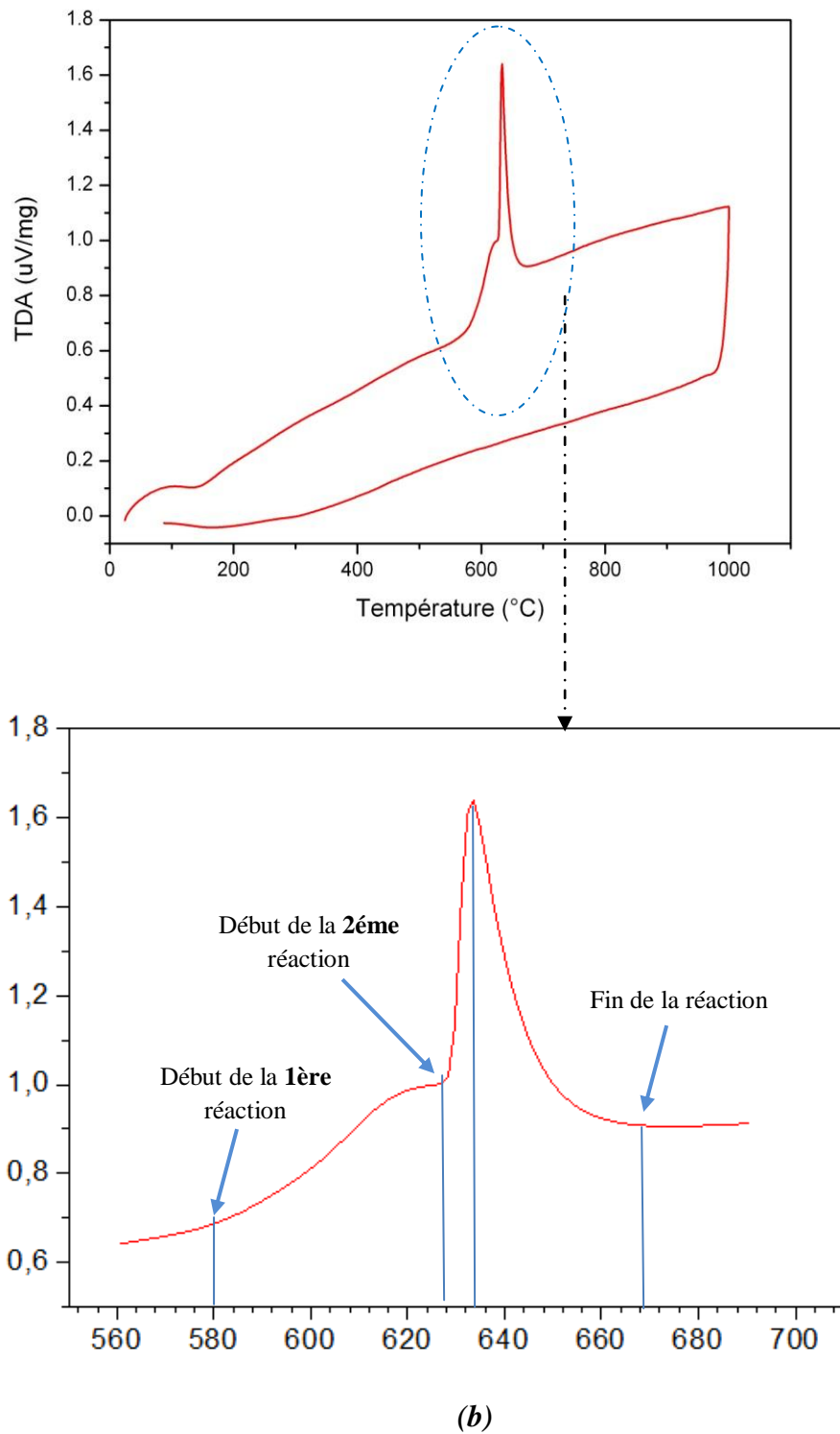
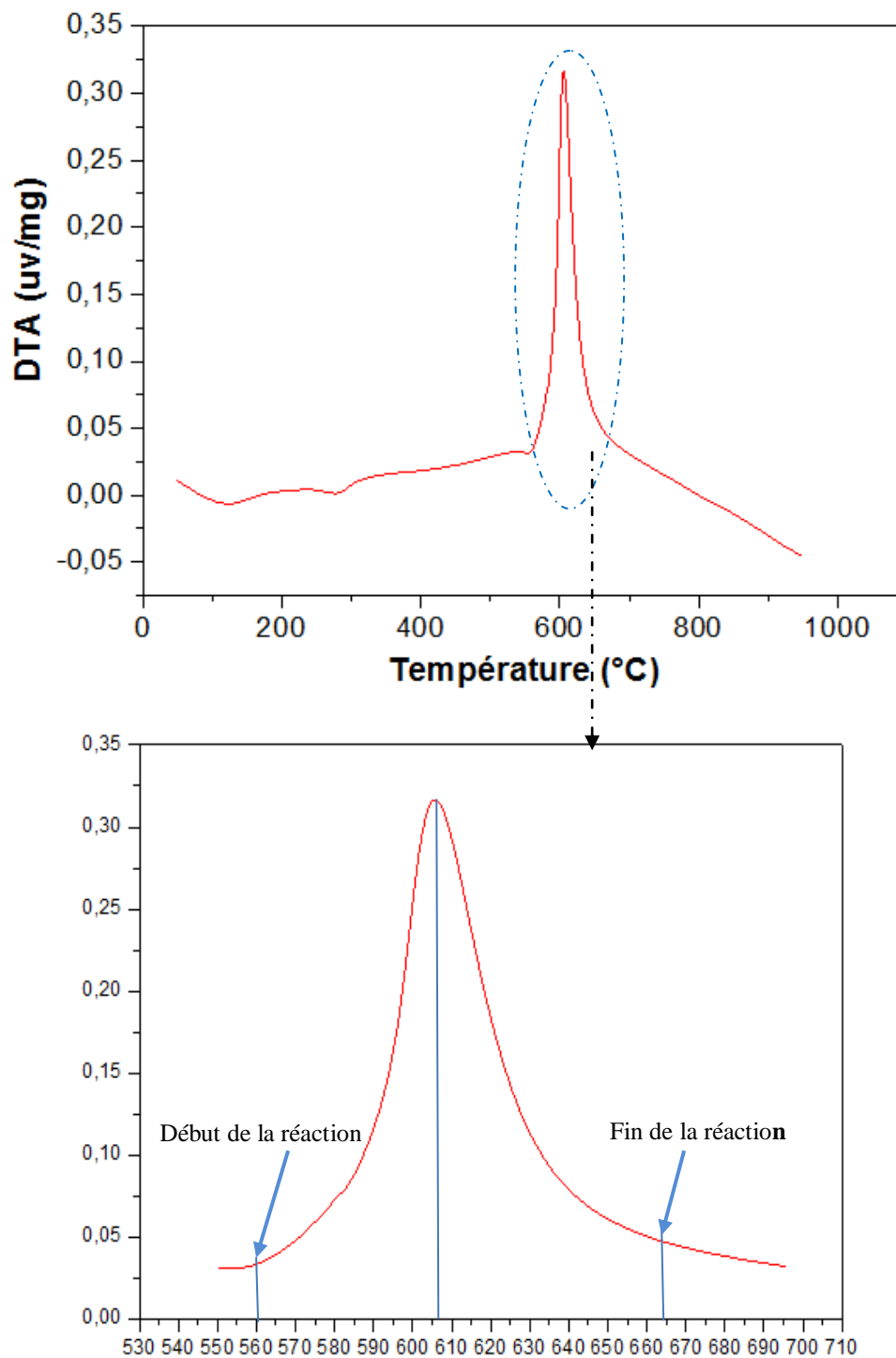


Figure. III. 4 (suite). Courbes d'analyse thermique différentielle ATD des mélanges de poudres Fe-Al, Co-Al et Cu-Al.



(C)

Figure. III. 4 (suite). Courbes d'analyse thermique différentielle ATD des mélanges de poudres Fe-Al, Co-Al et Cu-Al.

III.4. Analyse dilatométrique des mélanges

III.4.1. Mélange Fe-Al

Afin de mettre en évidence l'effet de la réaction SHS un mélange Fe-50% Al (at.) a été soumis à une analyse dilatométrique à température variable dont le dilatomogramme est représenté sur la figure. III.5.

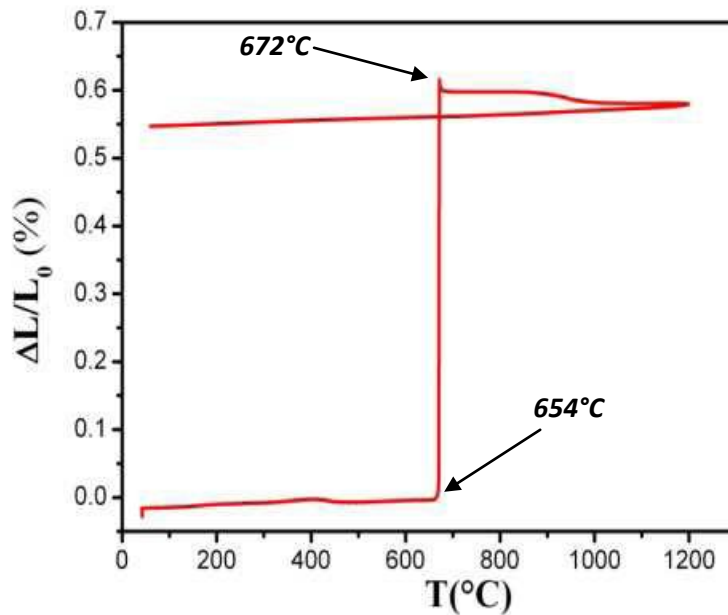


Figure. III.5. Dilatogramme du mélange Fe-50%Al (at.).

Le dilatomogramme révèle d'abord une dilatation normale jusqu'à 410°C environ où un léger retrait se manifeste. La faible dilatation reprend jusqu'à 654°C, température d'ignition de la réaction SHS qui provoque un gonflement brutal de l'ordre de 60% et qui dure environ 15 secondes. La dilatation de cet échantillon prend fin à une température de 672°C suivie d'un faible retrait. La réaction est tellement brusque, le gonflement engendré est traduit par un segment de droite vertical comme le montre le dilatomogramme. A 900°C environ, le composé formé subit un retrait, significatif d'un frittage en phase solide. A partir de 950°C jusqu'à la température maximale, la variation dimensionnelle est presque nulle et le retrait au refroidissement à une allure linéaire. Ce qui montre une stabilité du nouveau composé jusqu'à la température de 1200°C.

III.4.2. Mélange Co-Al

La courbe dilatométrique de l'échantillon Co-50%Al (at. %) est représentée sur la figure. III.6. Le dilatogramme révèle d'abord une dilatation normale de l'échantillon jusqu'à la température 530°C où un gonflement brusque de 3,25% prend place. L'analyse de la courbe montre que l'expansion est de courte durée et se déroule en deux étapes dont la première se situe entre 530 et 560°C et la seconde se prolonge jusqu'au voisinage de 600°C. Ces deux gonflements successifs sont probablement une conséquence de deux réactions entre le cobalt et l'aluminium. Au-delà de 600°C, les produits se dilatent normalement jusqu'à 1200°C. Au refroidissement, une contraction continue de l'échantillon est enregistrée, sans anomalie, jusqu'à la température ambiante.

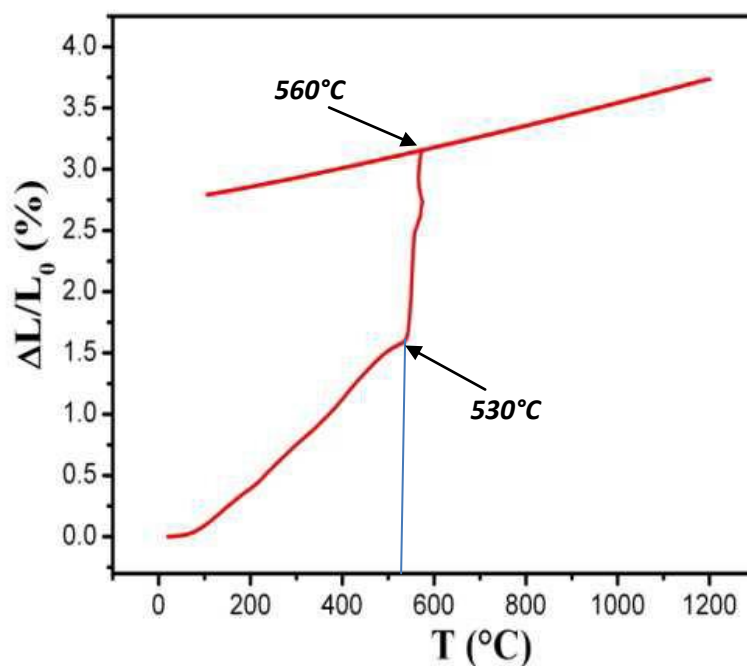


Figure. III.6. Dilatogramme du mélange Co-50%Al (at.).

III.4.3. Mélange Cu-Al

Les compositions Cu-X% Al (X égal à 5 et 15 % en masse) ont été compactées puis soumises à des analyses dilatométriques. La superposition des dilatogrammes du cuivre pur et ceux des mélanges à 5 et 15 % Al est donnée sur la figure.III.7.

L'analyse dilatométrique de l'échantillon de cuivre pur (courbe 1) présente une dilatation jusqu'à 530°C suivie d'un retrait à plus haute température. Ce retrait est dû au phénomène de densification du cuivre par frittage en phase solide. Au-delà d'une température voisine de 860°C le retrait relatif atteint une valeur maximale de l'ordre de 2% qui est maintenue quasiment constante au cours du refroidissement. L'ajout de 5% d'aluminium au cuivre pur, révèle sur la courbe dilatométrique (courbe 2) un important gonflement qui débute vers 580°C et tend à ralentir à une température voisine de 700°C pour atteindre une valeur maximale voisine de 3,5% à 950°C.

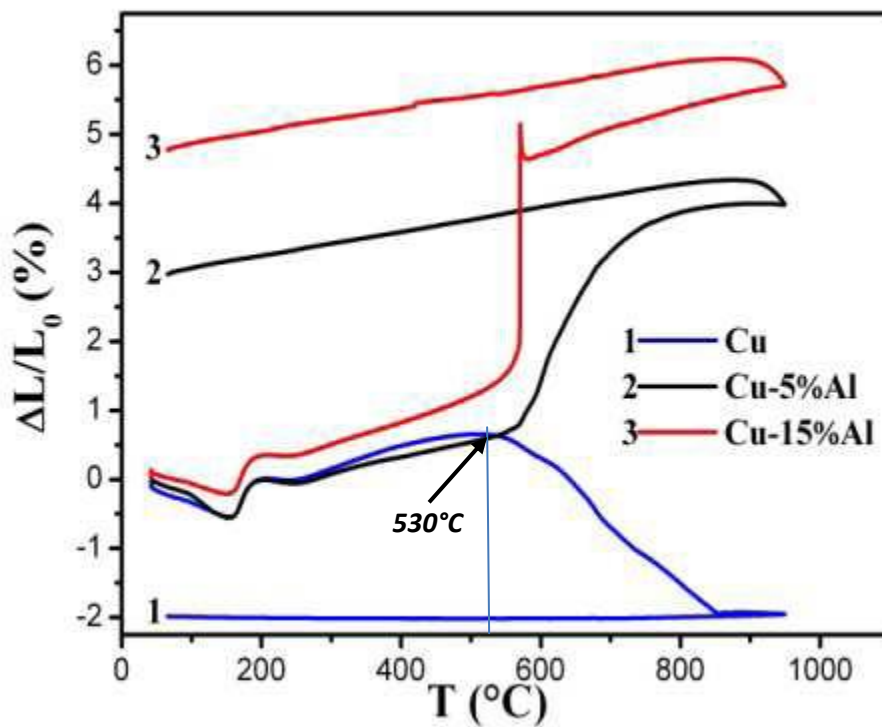


Figure. III.7. Dilatogrammes du cuivre pur et des mélanges.

Ce phénomène est marqué par un changement de pente de la courbe (2) enregistré au voisinage de 700°C. Cependant, le gonflement de l'échantillon persiste au cours du refroidissement, probablement, en raison de la diffusion de l'aluminium dans le réseau du cuivre qui n'a pas atteint la saturation expliquant ainsi l'accroissement de $\Delta L/L_0$ observé sur la courbe 2 durant le refroidissement jusqu'au voisinage de la température de 900°C. Au-dessous de cette température la contraction de l'échantillon se poursuit normalement jusqu'à la température ambiante où l'échantillon garde un gonflement de l'ordre de 3%. Le mélange Cu15%Al montre un gonflement relativement brutal marqué sur la courbe (3) par une droite

quasiment verticale à la température voisine de 580°C qui traduit une expansion volumique rapide de l'échantillon jusqu'à 5,25%. L'augmentation très rapide des dimensions de l'échantillon est probablement liée à une réaction de type SHS entre l'aluminium et le cuivre.

III.5. Etude du frittage naturel des mélanges Fe-Al, Co-Al et Cu-Al

III.5.1. Mélange Fe-Al

Pour identifier les produits de cette réaction dans le cas de la composition Fe-50% Al (at.), des mélanges ont été frittés à des températures supérieures à 660°C. A l'issue du traitement, des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur ces produits dont les diffractogrammes sont illustrés sur la figure.III.8. Cette dernière, montre que le frittage à 680 et 800°C donne naissance à trois composés intermétalliques qui sont FeAl, Fe₂Al₅ et FeAl₂. Ce résultat nous permet de conclure que la réaction d'auto-combustion du fer et de l'aluminium s'enclenche à une température inférieure à 680°C. Lorsqu'on augmente la température du frittage à 1100°C seul le composé intermétallique FeAl est identifié comme le révèle la figure III.8.c. Il apparaît donc que la synthèse du composé FeAl est possible par frittage à haute température. Tout se passe comme si la réaction commence par la formation d'intermétalliques métastables (FeAl₂ et Fe₂Al₅) qui évoluent à plus haute température vers le composé FeAl.

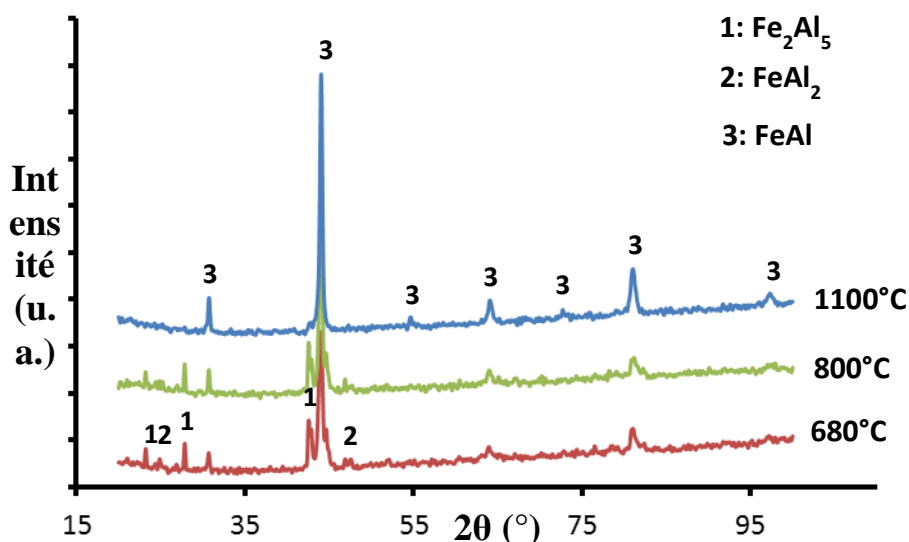


Figure. III.8. Superposition des diffractogrammes des mélanges Fe-50%Al en atomes frittés à de différentes températures.

Les échantillons frittés sont examinés au microscope électronique à balayage (MEB). L'observation a été effectuée en mode d'électrons rétrodiffusés afin de pouvoir séparer les

différents composés par contraste chimique. Les micrographies des frittés sont représentées sur la figure. III.9 en fonction de la température de traitement. Les frittés à 680 et 800°C montrent trois phases bien visibles par contraste chimique (figure. III.9.a et figure. III.9.b). La phase claire correspond à celle qui est plus riche en fer en l'occurrence le composé FeAl tandis que la phase relativement plus sombre est celle la moins riche en fer (Fe_2Al_5). La troisième phase de couleur moins sombre correspond au composé FeAl_2 . La figure. III.9.c (1100°C) montre une structure présentant un seul contraste qui est le composé FeAl tel que confirmé par le diffractogramme de la figure. III.8.

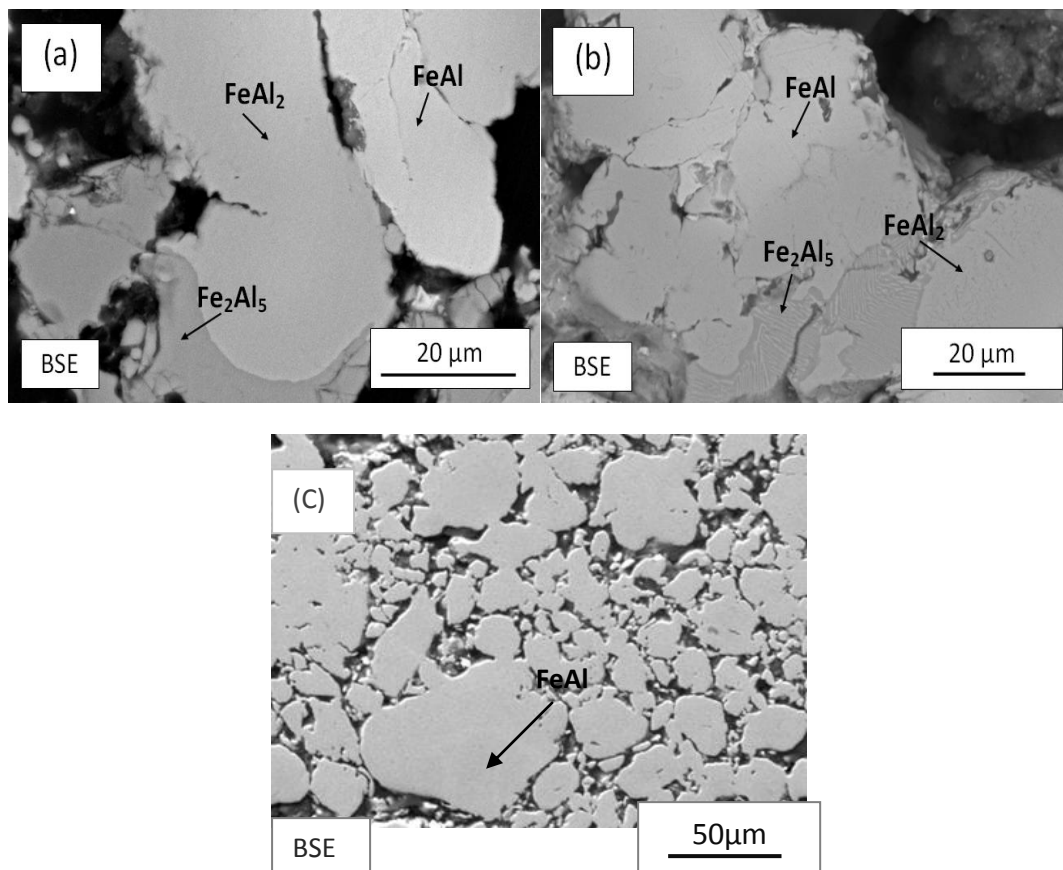


Figure. III.9. Micrographies des mélanges Fe-50% Al (at.) frittés à de différentes températures : (a) 680°C, (b) 800°C et (d) 1100°C

III.5.2. Mélange Co-Al

Afin de révéler les produits de la réaction entre le cobalt et l'aluminium, des frittages ont été effectués sur des mélanges Co-50% Al (en atome), à de différentes températures (680, 800 et 950°C). Les produits frittés sont analysés par DRX dont les diffractogrammes sont superposés sur la figure III.10. Cette figure montre que le frittage à 680 et 800°C donne naissance à deux

intermétalliques qui sont le composé CoAl qui coexiste avec un autre composé non stoechiométrique $\text{Co}_{0,48}\text{Al}_{0,52}$. Ce résultat nous permet de conclure que la réaction d'auto-combustion du cobalt et de l'aluminium s'enclenche à une température inférieure à 680°C . Lorsqu'on augmente la température du frittage à 950°C seul le composé intermétallique CoAl est identifié comme le révèle ce diffractogramme. Il semble que le gonflement enregistré par dilatométrie (figure. III.6) est la conséquence de la formation de ces intermétalliques qui continuent de coexister à plus haute température en évoluant vers le composé **CoAl** unique par homogénéisation du pourcentage d'aluminium par diffusion.

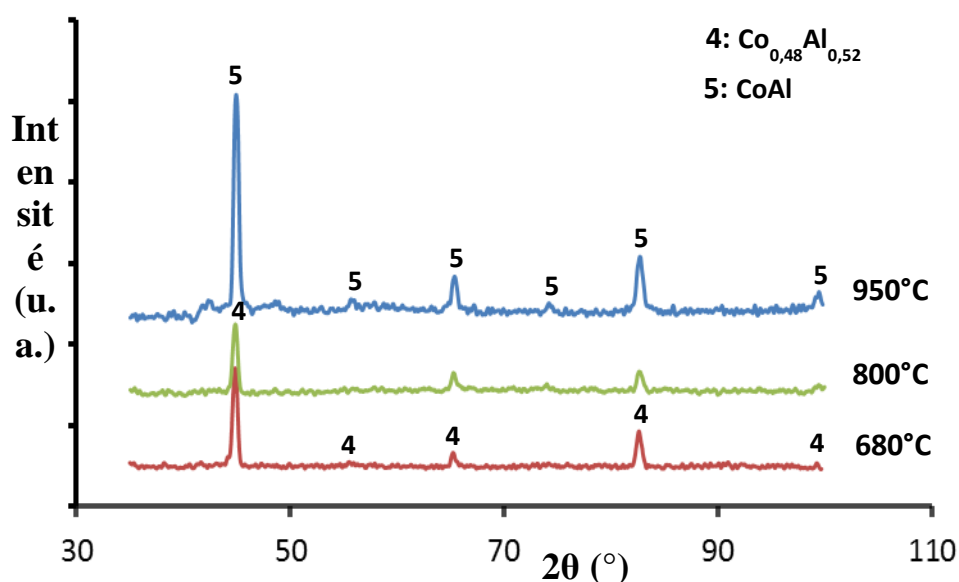


Figure. III.10. Superposition des diffractogrammes des mélanges Co-50%Al (at.) frittés à différentes températures.

Les observations au microscope électronique à balayage en mode d'électrons rétrodiffusés (figure.III.11) ont permis de distinguer par contraste chimique les différents composés formés au cours du frittage. Les mélanges frittés à 680° et 800° montrent deux phases distinctes (figure.III.11.a et figure.III.11.b). La phase claire qui se situe aux joints de grains correspond au composé CoAl plus riche en cobalt tandis que la phase relativement plus sombre est celle moins riche en cobalt ($\text{Co}_{0,48}\text{Al}_{0,52}$). En augmentant davantage la température de frittage à 950°C le composé non stoechiométrique disparaît avec formation du composé CoAl seul. La violence de la réaction de synthèse génère une importante porosité ^[1] mise en évidence sur la (Figure. III.11.c).

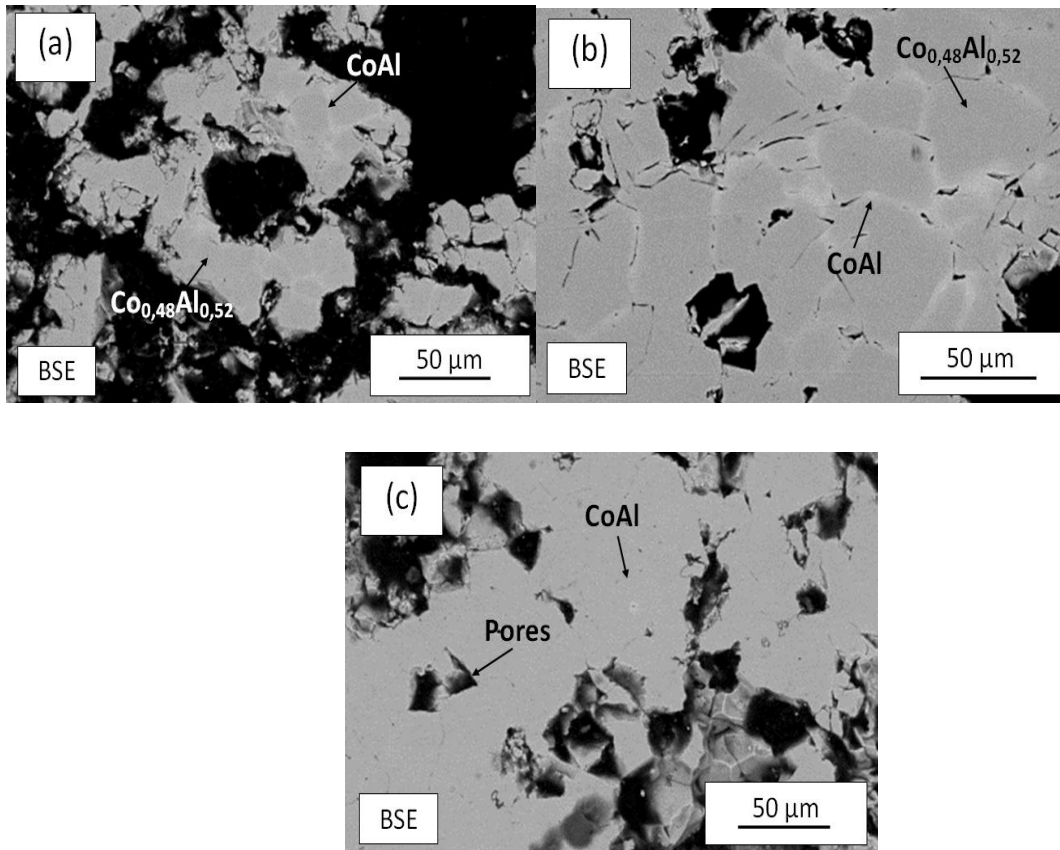


Figure. III.11. Micrographies des mélanges Co-50%Al en atomes frittés à de différentes températures : (a) 680°C, (b) 800°C et (c) 950°C.

III.5.3. Mélange Cu-Al

Pour expliquer le phénomène de réactivité dans le cas du mélange cuivre/aluminium, trois mélanges Cu-X%Al (X=5, 12 et 15%) ont été frittés à 950°C puis analysés par DRX (figure.III.12).

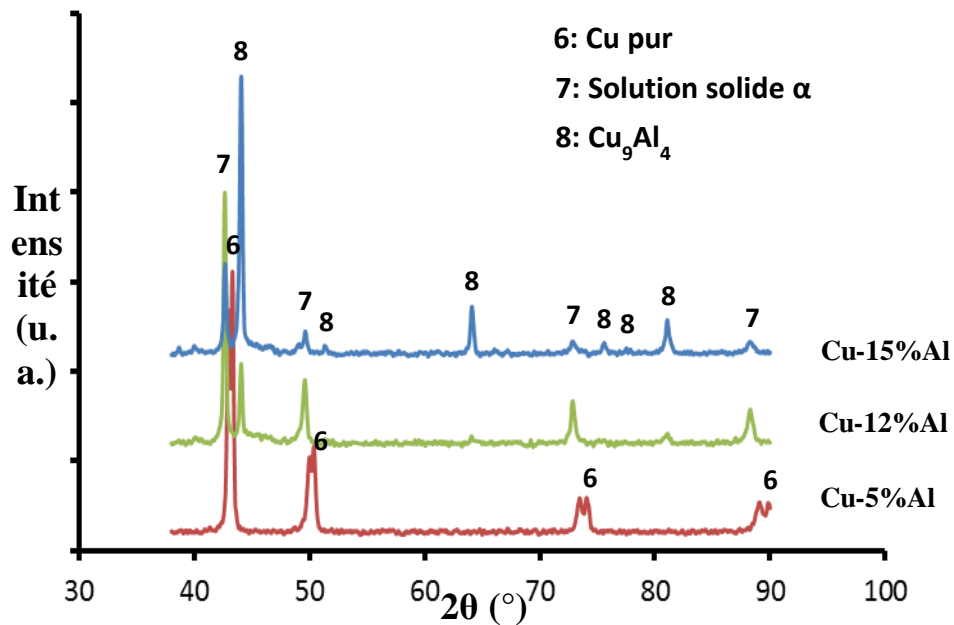


Figure. III. 12. Diffractogrammes des mélanges Cu-Al frittés à 950°C.

Pour le mélange à 5 % d'aluminium, en plus du cuivre pur (raie 6), on relève la présence d'une raie de diffraction dédoublant celle du cuivre pur. Il s'agit de celle de la solution solide α d'aluminium dans le cuivre (raie 7). Les diffractogrammes des frittés Cu-12%Al et Cu-15%Al montrent la présence de deux phases : la solution solide alpha ainsi que l'intermétallique Cu_9Al_4 . La quantité de ce dernier croit avec l'augmentation de la teneur en aluminium au détriment de la solution solide. Savickii et Romanov (1993) ^[2] ont mis en évidence une réaction entre le cuivre et l'aluminium par dilatométrie. Cette réaction est exothermique et se déroule à la température de l'eutectique. La micrographie ci-dessous (figure.III.13) montre le composé Cu_9Al_4 incrusté dans une matrice qui est une solution solide d'aluminium dans le cuivre. Une porosité de type Kirkendall est également observée ^[3].

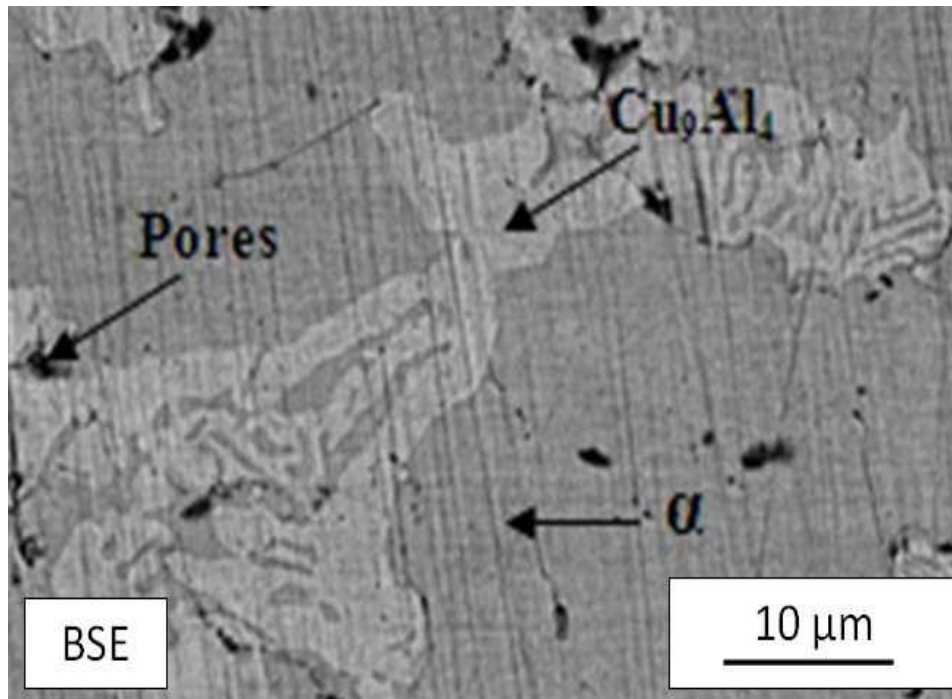


Figure. III.13. Micrographie du mélange Cu-15%Al fritté à 950°C.

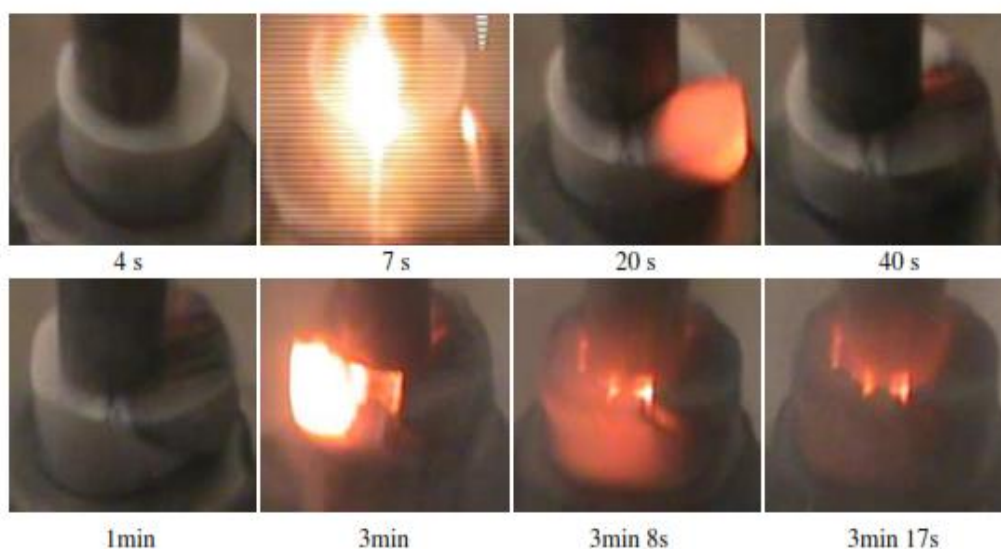
III.6. Etude du frittage flash des compositions Fe-50%Al et Co-50%Al

Pour voir l'effet de la réaction SHS dans les mélanges Fe-50%Al et Co-50%Al at. nous avons utilisé la méthode du frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS). Cette dernière consiste à chauffer l'échantillon par effet Joule dû à un fort courant le traversant. Pour cela la réaction est mise en évidence, sous vide et dans une enceinte permettant de filmer instantanément le front de réaction. Les séquences enregistrées dans les deux cas de compositions sont fractionnées et montrées sur la figure. III.14.

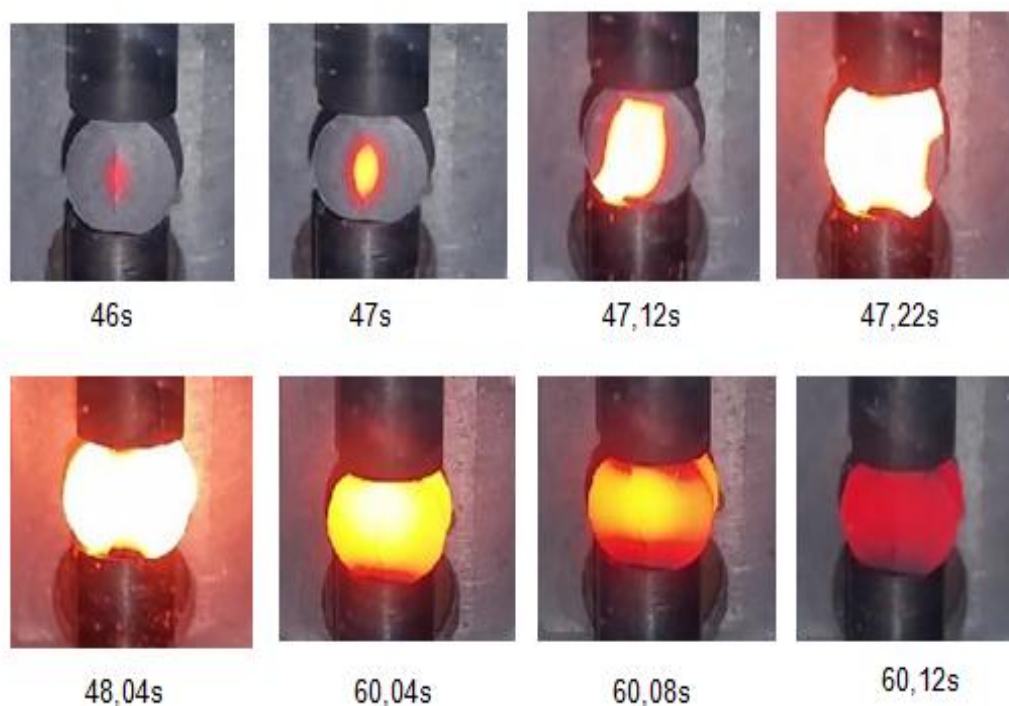
Les images (figure.III.14.a) du mélange Fe-50%Al (at.) montrent que la réaction débute en un point à la 7^{ème} seconde et se propage à travers l'échantillon de 1cm de hauteur et 10 mm de diamètre. La réaction de combustion s'achève à la 3^{ème} minute et 8 secondes, ce qui nous permet d'estimer un temps de conversion des réactifs à 3 minutes environs.

Toutefois, pour l'échantillon Co-50%Al (at.) (figure.III.14.b), on remarque bien que la réaction débute au centre de l'échantillon au bout de 46 secondes du passage d'un courant de 120 Ampères. Cette dernière se propage très rapidement vers l'extérieur en 2 secondes.

Ce qui nous permet de dire que dans ce cas la réaction est tellement rapide et s'achève après environ 1 min.



(a)

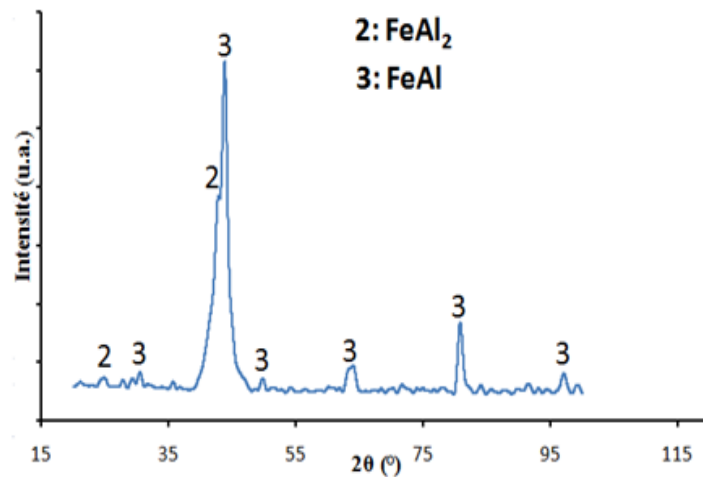


(b)

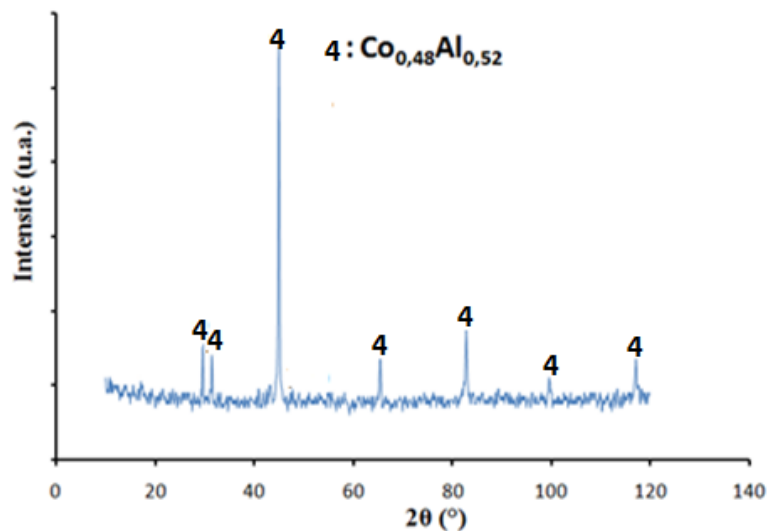
Figure. III.14. Amorçage et propagation de la réaction SHS dans les compositions Fe-50%Al (a) et Co-50%Al (b).

Les produits obtenus après frittage SPS sont analysés par diffraction des rayons X (figure.III.15). Le diffractogramme de l'échantillon Co-50%Al (figure.III.15.b) révèle la formation d'un seul composé intermétallique $\text{Co}_{0,48}\text{Al}_{0,52}$.

Par contre, l'identification des pics de diffraction du Fe-50%Al (figure.III.15.a) a permis de constater la formation des composés FeAl_2 et FeAl avec une consommation totale des réactifs.



(a)



(b)

Figure. III.15. *Diffractogrammes des mélanges Fe-50%Al (a) et Co-50%Al at. (b) après frittage flash.*

Il apparaît donc qu'il est possible d'élaborer les composés CoAl et FeAl par réaction SHS quel que soit le mode d'amorçage de cette réaction (chauffage au four, chauffage local de l'échantillon ou par frittage flash) ^[4]. Ce composé s'accompagne d'autres composés qui dépendent de la température de l'échantillon.

Références Bibliographiques III

[1]: D. Vrel, J.-M. Lihrmann, J.-P. Petitet: Un procédé peu coûteux en énergie : la synthèse de céramiques par auto-combustion, L'Industrie Céramique n° 875 (1992), pp. 680-683.

[2]: A.P. Savickii, G.N. Romanov, Science of sintering (1993). Vol. 25, pp. 9-14.

[3]: A. Piotrowski et G. Biallas: Influence of Sintering Temperature on Pore Morphology, Microstructure, and Fatigue Behaviour of MoNiCu Alloyed Sintered Steel. Powder Metallurgy (1998). Vol. 41. pp.109-114.

[4]: G. Cabouro1, N. Reinfried, E. Gaffet, Y. Grin, S. Chevalier et F. Bernard : Spark Plasma Sintering à partir de poudres mécaniquement activées : compréhension des transitions de phase au cours d'un frittage réactif. Matériaux & Techniques (2007). Vol. 95, pp. 269-280.

Chapitre IV : Elaboration d'un
composite à matrice Cu et
renfort de particules
intermétalliques CoAl

Chapitre IV

Elaboration d'un composite à matrice Cu et renfort de particules intermétalliques CoAl

IV.1. Introduction

Le composite à matrice métallique et renforts de particules intermétalliques (CMMp), objet de notre étude, est à matrice de cuivre à renforcer par des particules de CoAl de tailles très réduites, obtenues par broyage du composé CoAl synthétisé par frittage réactif.

Le choix du cuivre comme matrice du CMM à renforts particuliers CoAl est motivé par la bonne adhérence assurée entre ces deux matériaux (particule CoAl /matrice Cu). Par ailleurs, l'association des propriétés intéressantes de ces deux constituants : la ductilité du cuivre, la dureté et la bonne résistance à l'oxydation du renfort CoAl confèrent au matériau composite une bonne résistance au choc, une bonne tenue mécanique, une résistance à l'usure et une tenue à l'oxydation permettant une éventuelle utilisation dans des milieux agressifs en atmosphères oxydantes.

Dans ce chapitre, nous discuterons les résultats portant sur l'élaboration et la caractérisation du composite à matrice de cuivre et particules CoAl obtenues par broyage mécanique du composé synthétisé par frittage naturel.

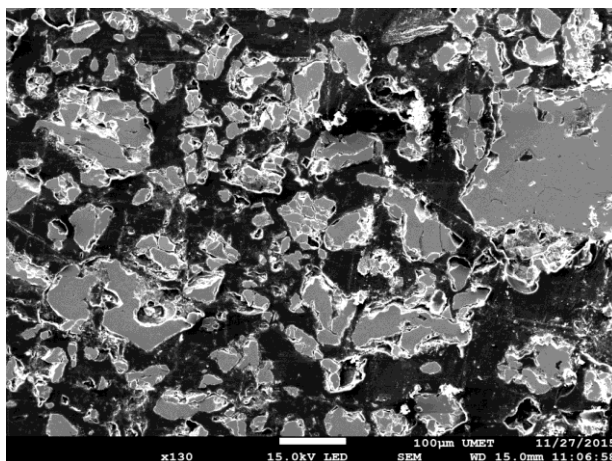
IV.2. Elaboration et caractérisation des poudres CoAl et Cu

Les matières premières utilisées pour l'élaboration de notre CMMp sont la poudre de cuivre pur à 99,5% fournie par Merck et la poudre CoAl que nous avons synthétisé auparavant.

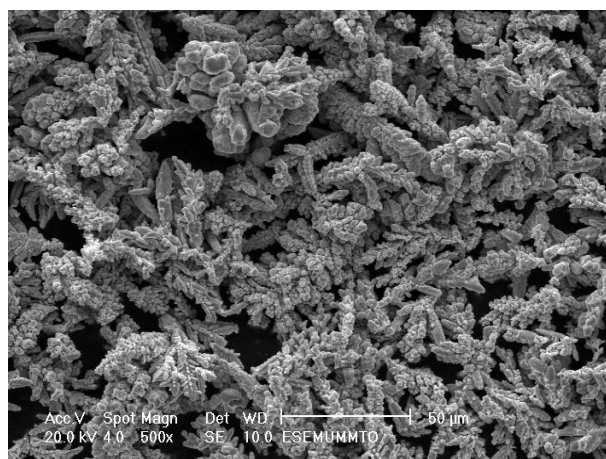
Le cuivre est un métal malléable et ductile et considéré comme un excellent conducteur d'électricité et de chaleur. Il présente des conductivités électriques équivalentes comprises entre 91 et 95% de celle de l'argent à 20°C et une importante conductivité thermique, de l'ordre de $4,04 \cdot 10^2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 25°C. La densité du cuivre est de 8,9 ; sa température de fusion est de 1083°C et sa masse atomique est de 63,54 g/mole. Le cuivre n'est fortement

attaqué que par des acides oxydants tels que l'acide sulfurique et l'acide nitrique. Il présente donc une bonne résistance à la corrosion.

Les micrographies des particules CoAl et Cu, obtenues par observation au microscope électronique à balayage, en mode électrons secondaires sont présentées sur la figure. IV.1. La poudre CoAl est constituée de particules très fines de forme irrégulière (Figure. IV.1.a) tandis que les particules de cuivre ont une forme dendritique comme le montre la micrographie (Figure. IV.1.b).



(a) Particules CoAl broyées



(b) Poudre de cuivre

Figure. IV.1. Aspect des particules des poudres utilisées (a) poudre CoAl, (b) poudre de cuivre.

La courbe de répartition granulométrique de la poudre de cuivre est donnée par la figure. IV.2. On voit que cette distribution est bimodale avec des tailles moyennes de l'ordre de 13,6 et de 120 µm. La surface spécifique, donnée par le logiciel du granulomètre, est de 1,579 cm².ml⁻¹.

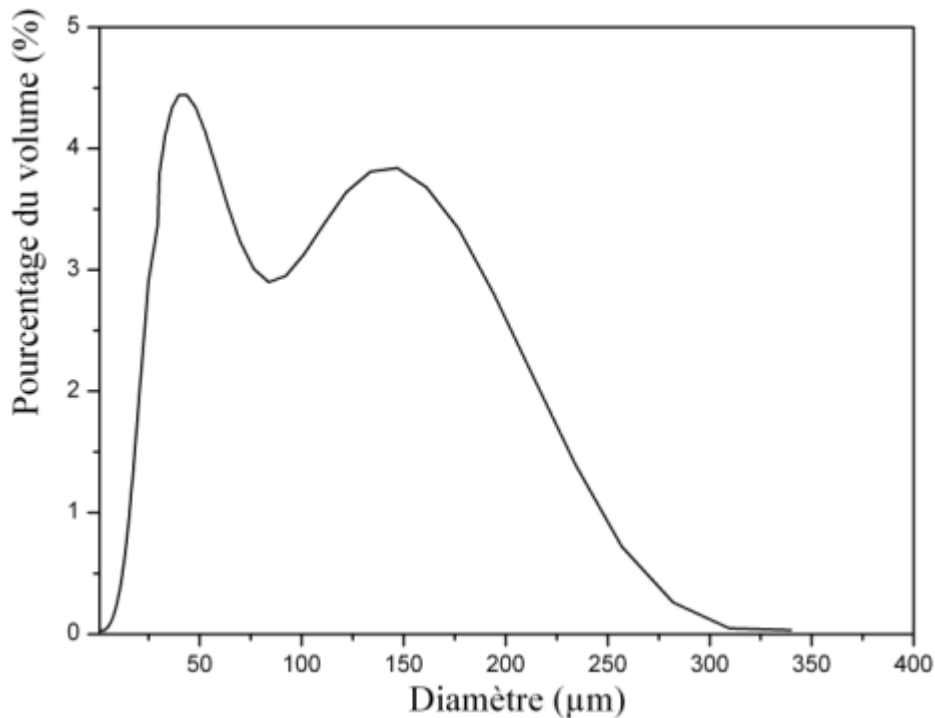


Figure. IV.2. Courbe de répartition granulométrique de la poudre de cuivre.

IV.3. Elaboration et caractérisation d'un composite à matrice métallique Cu et renfort de particules CoAl

IV.3.1. Protocole d'élaboration

Dans un premier temps, le composé CoAl synthétisé est sous forme de pastille poreuse. L'utilisation de ce matériau comme renfort consiste d'abord à le broyer manuellement et le passer à travers un tamis vibratoire ayant des mailles de 50 µm.

L'étape suivante consiste à soumettre cette poudre de CoAl à un broyage à haute énergie dans un broyeur planétaire pendant 24 heures. Cette opération consiste à agiter violemment et à grande fréquence la poudre et des billes dans un conteneur en acier traité. Sous l'effet des chocs entre les billes et la paroi interne du conteneur de broyage ^[1], les particules CoAl, très fragiles, se fracturent. Ceci engendre la réduction de la taille granulométrique des particules CoAl et le volume de leur porosité. Pour éviter toute oxydation, la poudre à broyer et les billes sont mises dans le conteneur sous atmosphère d'argon. En troisième étape, nous avons préparé des mélanges de poudre CoAl et de cuivre

avec une composition de 50 % en masse. Le mélange a été homogénéisé dans un Turbulat pendant 20 min puis soumis à une compression uniaxiale dans une pastilleuse sous une pression de 450 MPa. Par la suite, ces mélanges ont subi deux traitements de frittage, le premier est en phase solide (à 750°C) et le second avec présence d'une phase liquide (à 1120°C) sous atmosphère d'argon. Les traitements thermiques ont été réalisés avec des durées de 1 heure avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de l'ordre de 15°C.min⁻¹.

IV.3.2. Caractérisation des composites CoAl-50%Cu élaborés par frittage

Les échantillons ainsi élaborés sont caractérisés par différentes techniques d'analyse à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage haute résolution (MEB-FEG) ainsi que la microscopie électronique en transmission (MET). Enfin, une caractérisation mécanique a été également menée par des essais de micro-dureté et des essais de frottement pour une étude du comportement tribologique de notre composite.

IV.3.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X du composite CoAl-50%Cu (en masse) fritté en phase solide montre la présence de deux phases que sont l'aluminure CoAl et le Cu comme le montre la figure. IV.3.

Le diffractogramme du deuxième composite CoAl-50%Cu fritté en phase liquide est illustré sur la figure. IV.4. Après dépouillement, nous constatons que les pics du Cu sont décalés vers les petits angles (figure. IV.4.b) ; ce qui traduit une augmentation du paramètre de maille a . Ce gonflement de la maille du cuivre est dû à la substitution de ses atomes par ceux de l'Aluminium et du Cobalt.

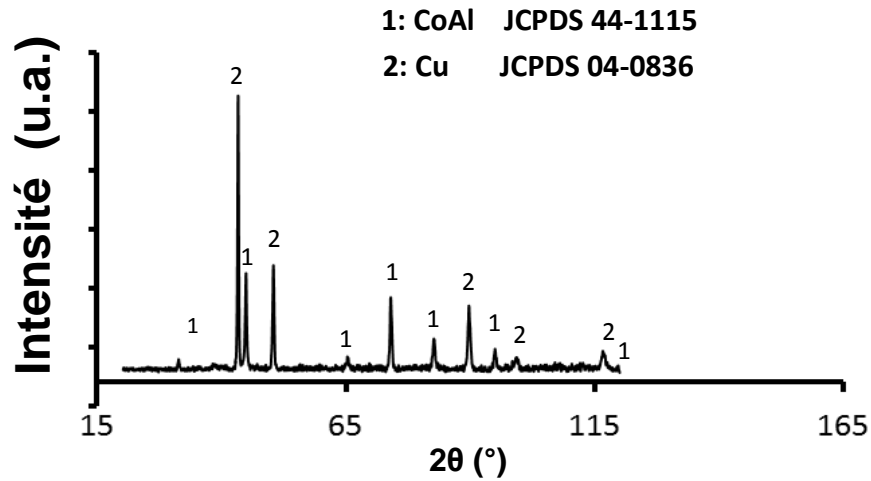


Figure. IV.3. Diffractogramme du composite CoAl-50%Cu (en masse) après frittage en phase solide à 750°C.

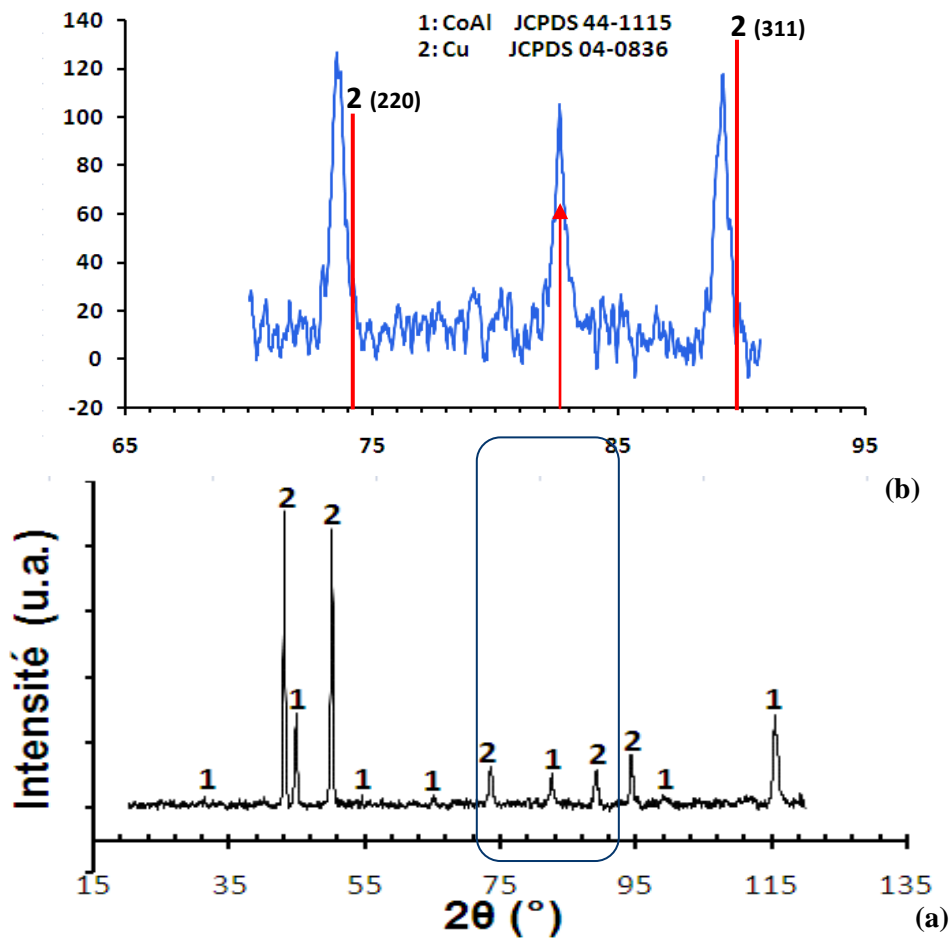


Figure. IV. 4. Diffractogramme du composite CoAl-50%Cu (en masse) après frittage en phase liquide(a) et l'agrandissement (b).

IV.3.2.2. Caractérisation par Microscope électronique à balayage (MEB-FEG)

Pour une complémentarité des résultats, une analyse par microscope électronique à balayage a été réalisée. La micrographie MEB du composite CoAl-50%Cu (en masse) fritté en phase solide est représentée sur la figure. IV.5. Cette micrographie révèle deux phases de contrastes différents. Une phase sombre qui est le composé CoAl, apparaissant en gris, incrusté dans la matrice de cuivre qui apparaît en clair. La présence d'une certaine porosité est également mise en évidence dans la matrice et dans le composé intermétallique.

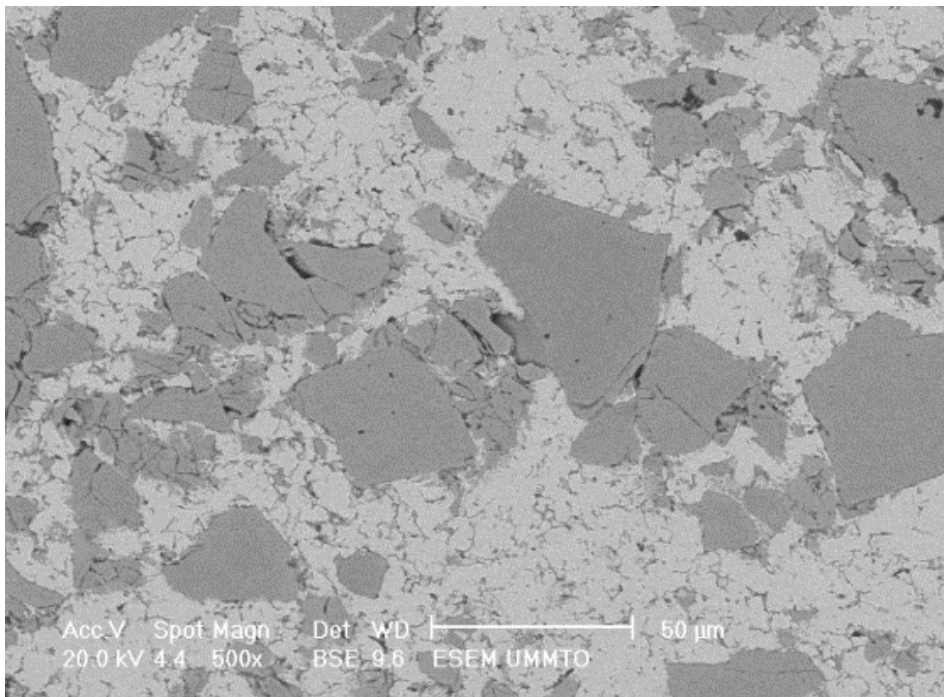


Figure. IV.5. Micrographie du composite CoAl-50%Cu (en masse) après frittage en phase solide à 750°C.

Par ailleurs, l'analyse par microscope électronique à balayage (MEB) du composite CoAl-50%Cu fritté en phase liquide à 1120°C (Figure. IV.6) révèle une diffusion du cuivre, accentuée par aspiration capillaire du liquide ^[2], dans les nanopores des particules CoAl. Ce phénomène engendre la formation de la porosité dans la matrice de cuivre.

Une sphéroïdisation des particules CoAl est également mise en évidence, ce qui traduit un phénomène de dissolution-précipitation aux bords des particules CoAl ^[3].

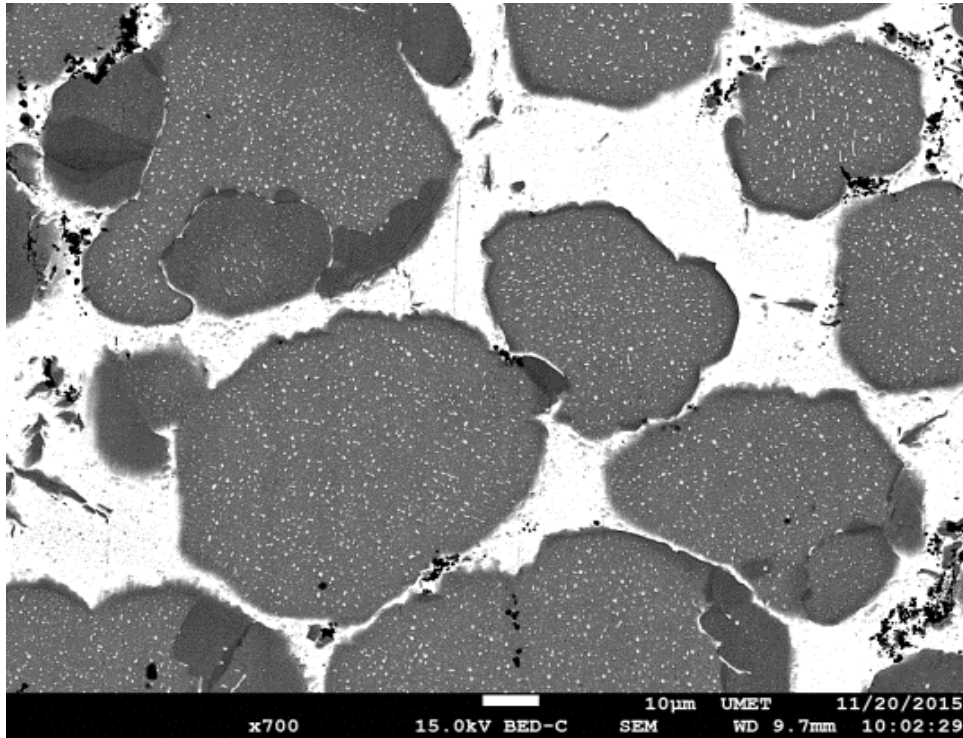


Figure. IV. 6. Micrographie MEB du composite CoAl-50%Cu (en masse) après frittage en phase liquide à 1120°C.

Des analyses par dispersion en énergie des rayons X (microanalyses ponctuelles et cartographie X) ont permis de quantifier les différents éléments (Co, Al et Cu) dans les particules CoAl et dans la matrice de cuivre (Figure. IV.7).

Nous avons remarqué qu'il y a départ d'une certaine quantité de cobalt et d'aluminium vers la matrice de cuivre pendant que ce dernier diffuse dans les particules et remplit les nanoporosités.

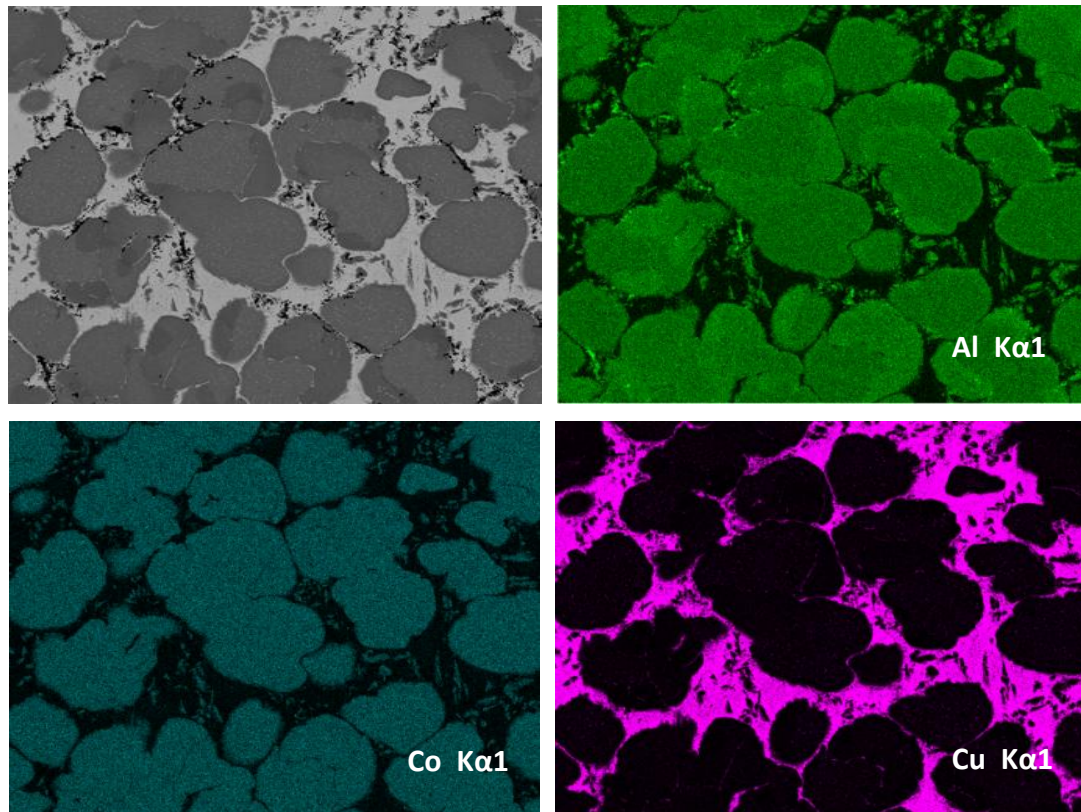
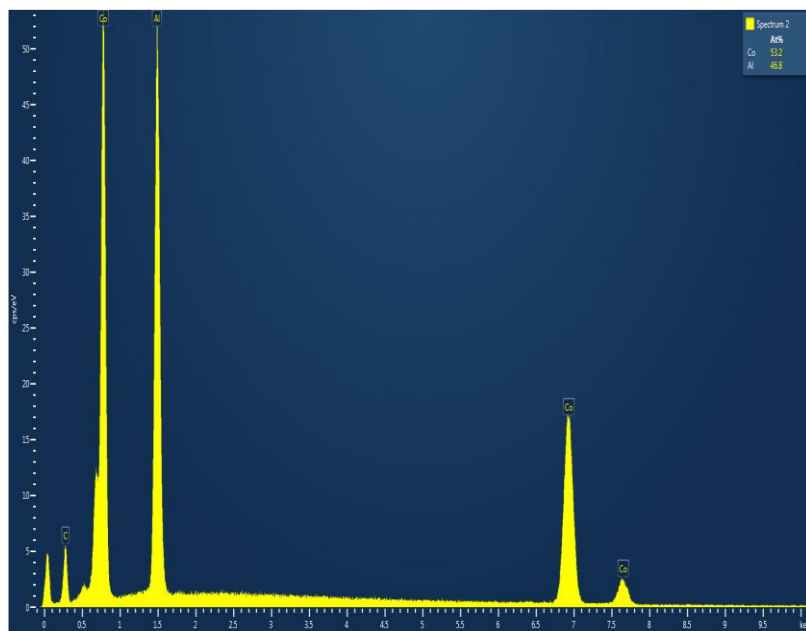
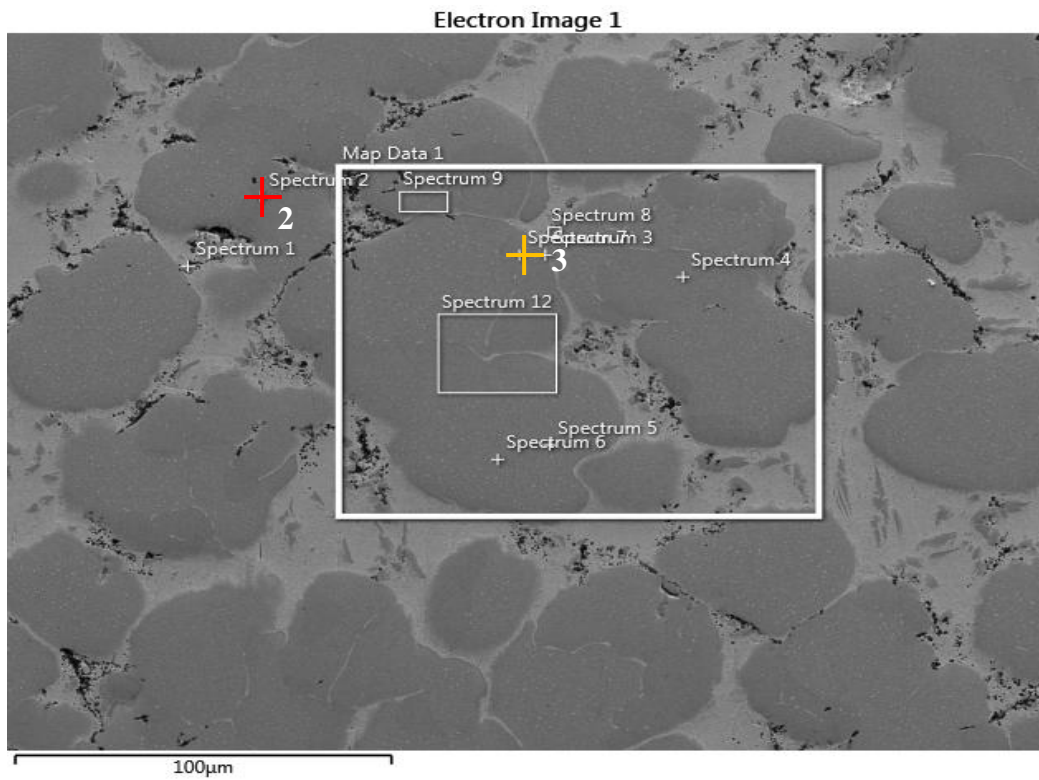


Figure. IV.7. Cartographie-X du composite CoAl-50%Cu (en masse) fritté en phase liquide.

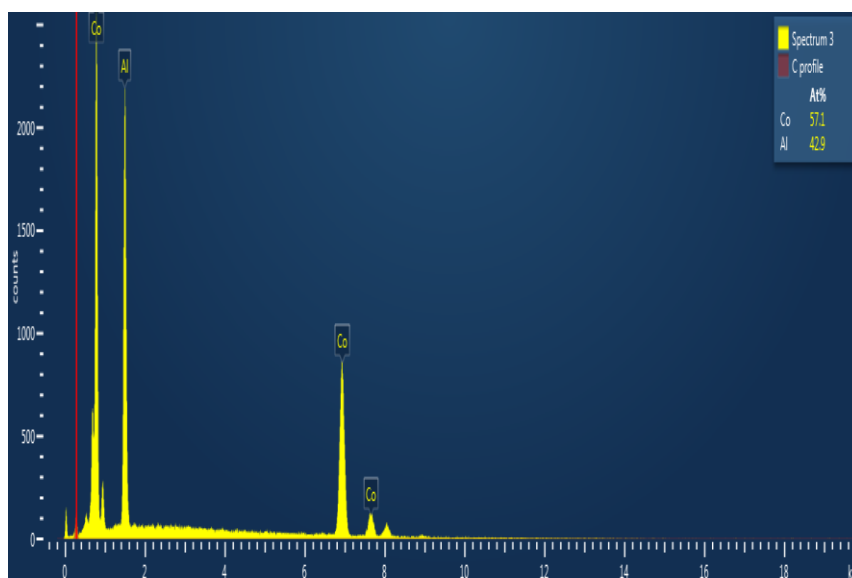
L'analyse ponctuelle EDS-X, des particules CoAl (Figure. IV.8) montre la présence du cobalt (Co) et de l'aluminium (Al) dans chacune des particules. Pour la particule 2, on voit bien que le Co est de 53,2% et l'Al à 46,8%, par contre pour la particule 3 le Co est de 57,1% et l'Al à 42,9%. Ces résultats montrent qu'il a départ d'une faible quantité des éléments Co et Al vers la matrice de cuivre.

Afin de vérifier cette inter-diffusion des éléments Co et Al vers la matrice de Cu, ainsi que la diffusion du cuivre Cu dans les nanopores de la particule CoAl, une analyse par microscopie électronique en transmission a été effectuée.



Spectre EDXS au niveau de la particule 2 (a)

Figure. IV.8. Analyses EDX des particules CoAl, (a) particule2 et (b) la particule3.



Spectre EDXS au niveau de la particule 3 (b)

Figure. IV.8 (suite). Analyses EDX des particules CoAl, (a) particule2 et (b) la particule3.

IV.3.2.3. Caractérisation par Microscope électronique en transmission (MET)

Pour mieux explorer la structure du matériau, nous avons effectués des analyses par microscopie électronique en transmission à haute résolution au niveau de l'interface cuivre / renfort CoAl.

La figure. IV.9 montre une particule du composé CoAl qui est parsemée d'une seconde phase de petite taille, de forme globulaire et aciculaire.

Des clichés de diffraction électronique ont été obtenus respectivement sur la matrice et sur le composé CoAl ainsi que sur la phase globulaire qui apparait sur le composé CoAl.

Le dépouillement de ces clichés a permis d'identifier le cuivre au niveau de la matrice et la phase globulaire ainsi que le composé CoAl au sein de la particule.

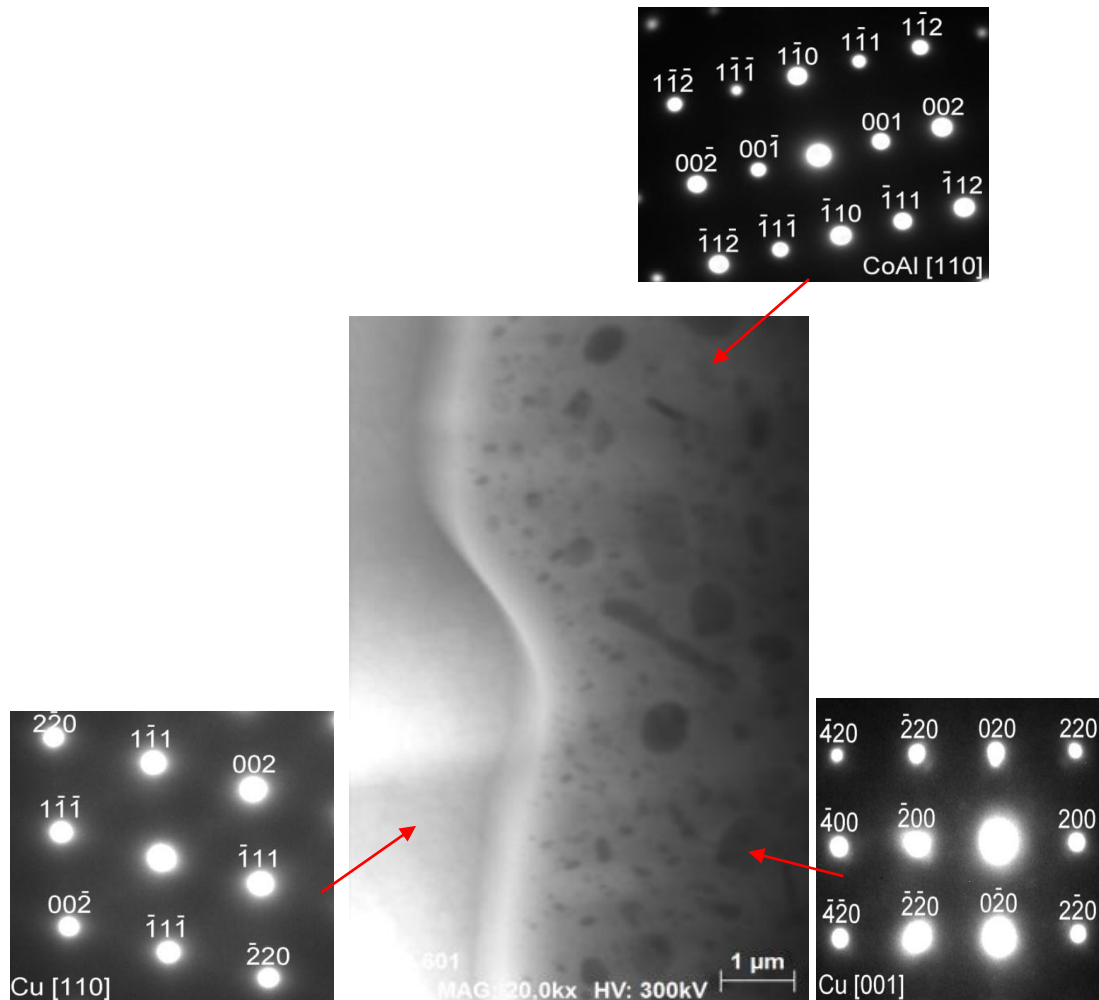


Figure. VI. 9. Clichés de diffraction électronique obtenus sur le composite CoAl50%-Cu (% en masse) fritté en phase liquide.

Une cartographie obtenue à l'interface Cu/CoAl (*figure. IV. 10*) montre clairement que la phase qui apparaît sur le composé CoAl contient essentiellement du cuivre. Il s'agit probablement de nanopores qui se sont remplis de cuivre liquide par aspiration capillaire au cours du frittage en phase liquide.

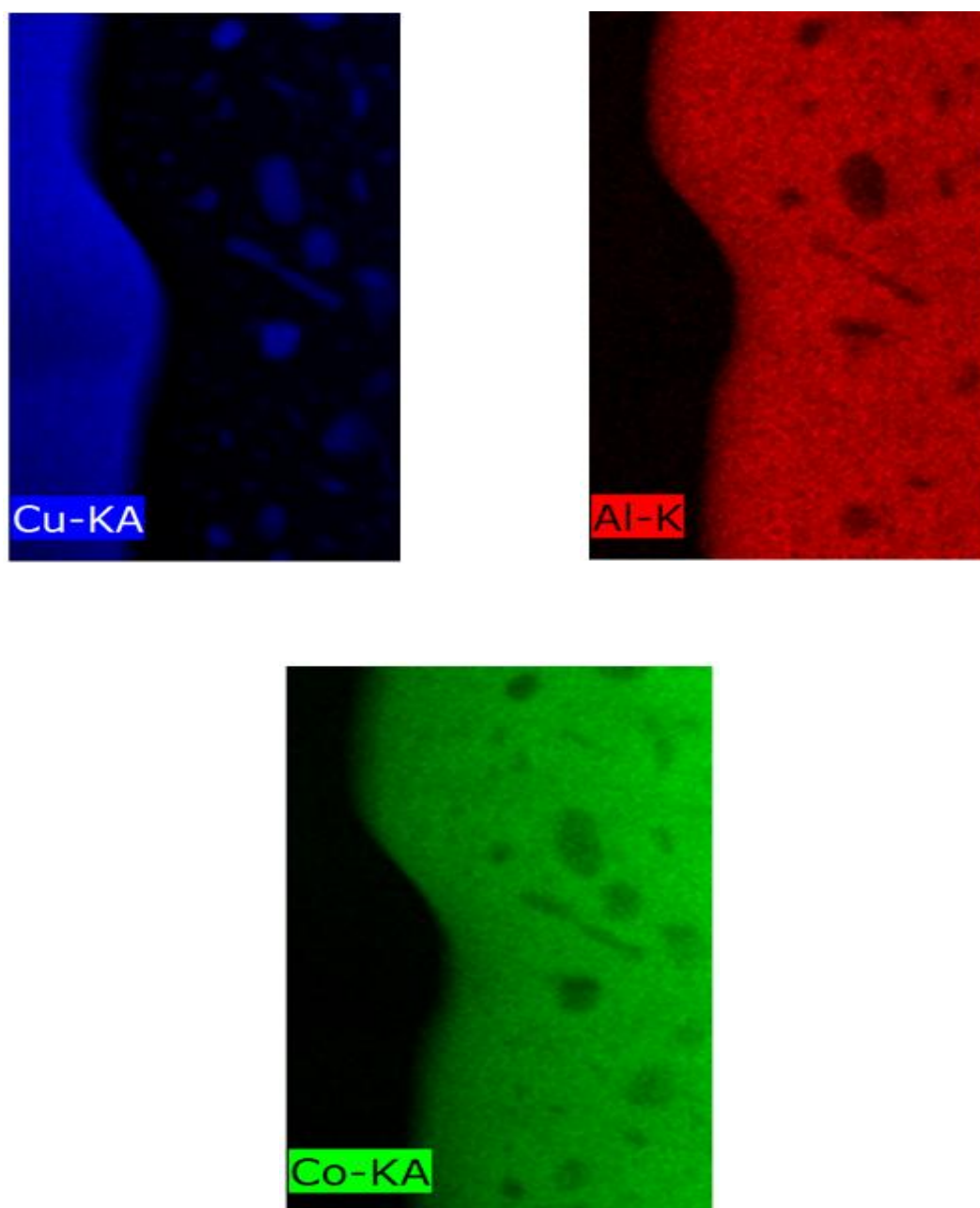
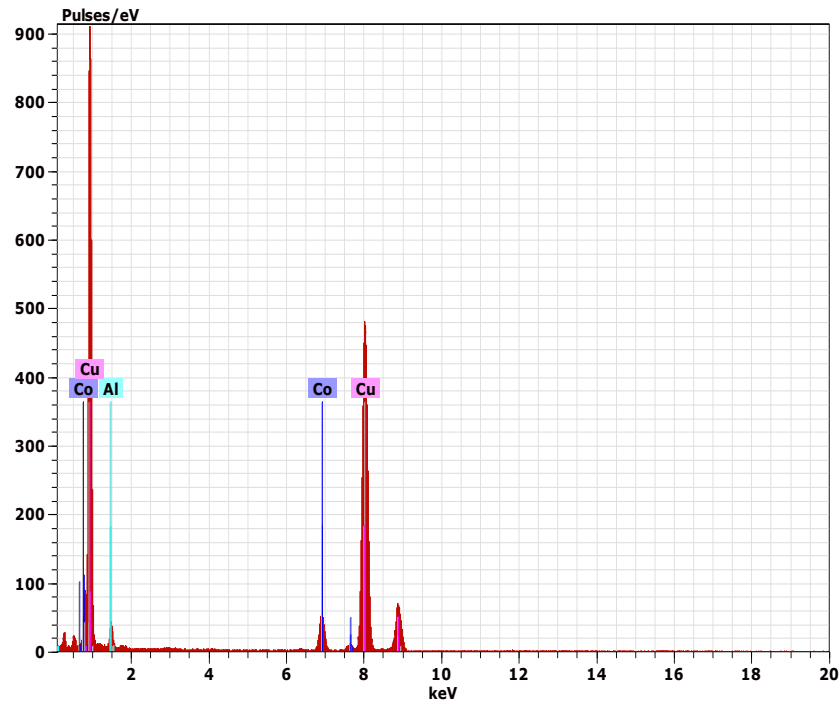


Figure. VI.10. Cartographie X de l'interface Cu/CoAl dans le composite fritté en présence d'une phase liquide (à 1120°C)

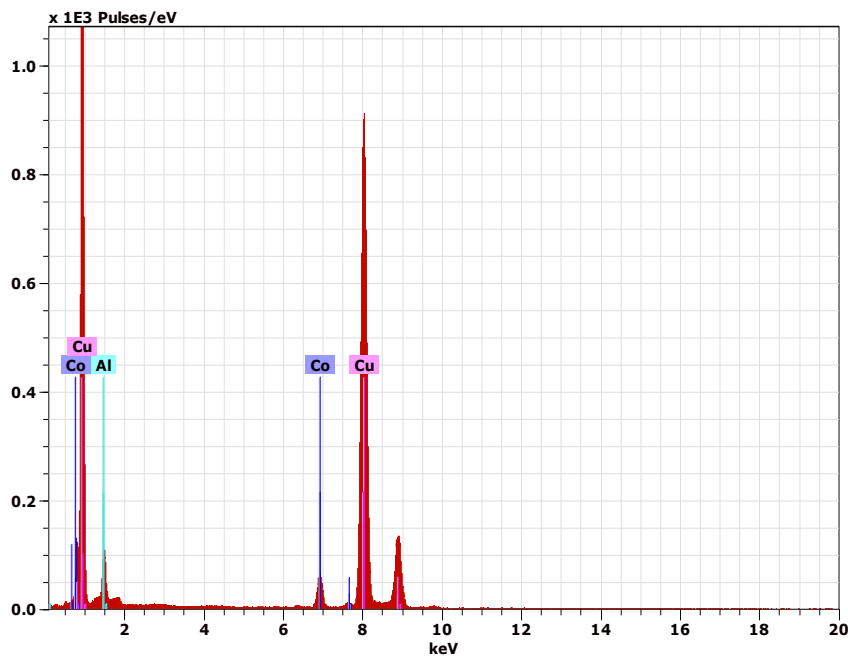
Pour vérifier les résultats exposés plus haut (cartographie), des analyses par EDS-X couplé au MET ont été effectuées.

La figure. IV. 11 illustre les spectres d'énergie des rayons X caractéristiques obtenus au niveau de la particule CoAl montrée sur la figure IV.9.a. Le spectre IV.11.a montré la présence du cobalt et de l'aluminium avec une quantité de cuivre. Ce qui confirme la

diffusion du cuivre vers les nanopores de la particule CoAl. Par contre, le spectre de la matrice de cuivre (figure IV.11.b) révèle la présence de cuivre ainsi que une certaine teneur de cobalt et d'aluminium.



(a) Analyse EDS-X de la nanoparticule CoAl



(b) Analyse EDS-X de la Matrice de cuivre

Figure. VI.11. Analyses EDS-X obtenue par MET de l'interface Cu/CoAl.

L'analyse par microscopie électronique en transmission de la matrice de cuivre, nous a permis de révéler une autre phase de forme aciculaire répartie d'une façon homogène dans la matrice. Une analyse par diffraction électronique, effectuée sur un bâtonnet de cette deuxième phase, a montré qu'il s'agit du composé CoAl comme le montre le cliché de diffraction sur la *figure IV.12*.

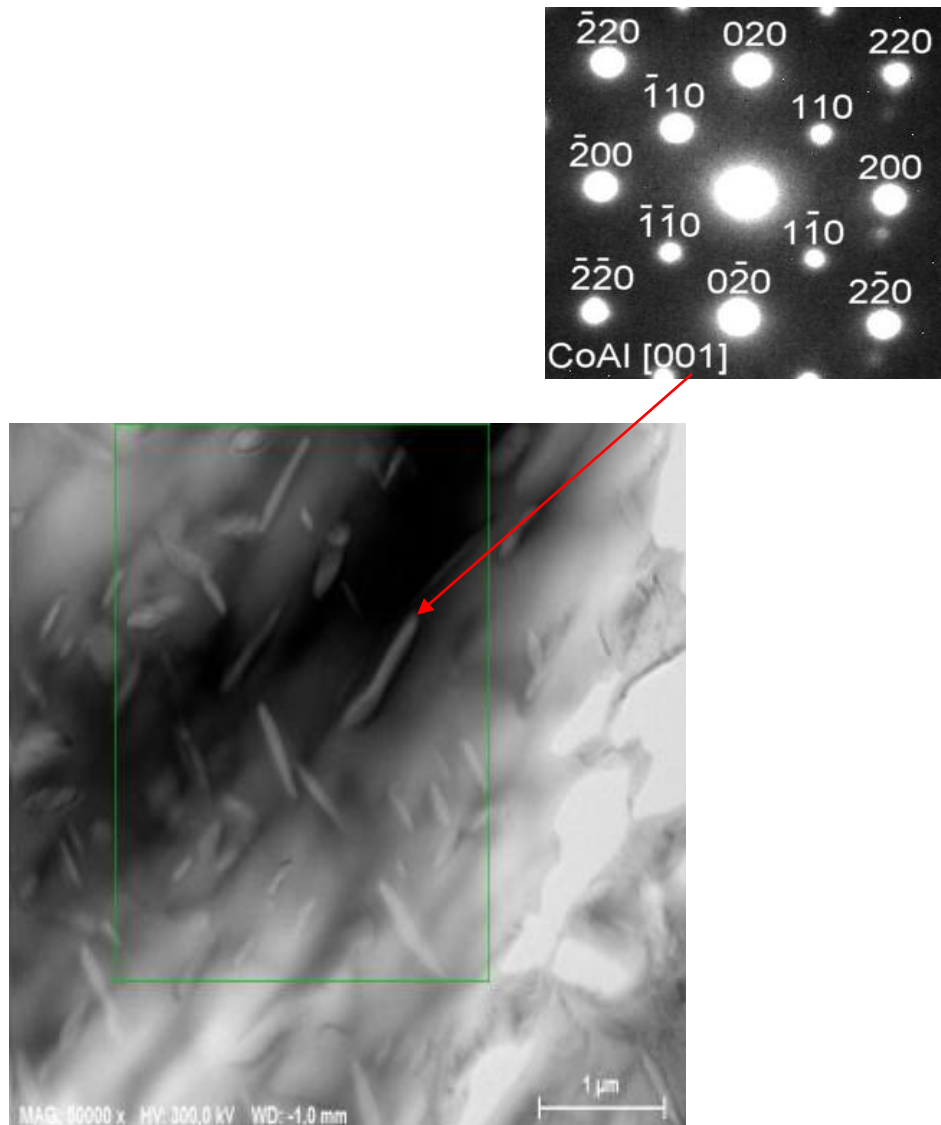


Figure. IV. 12. Microstructure et clichés de diffraction de la matrice de Cuivre obtenue par MET.

La cartographie-X, de la matrice de cuivre (figure.IV.13), obtenue par MET, montre que ces nano-précipités, de forme allongée, sont riches en Co et Al.

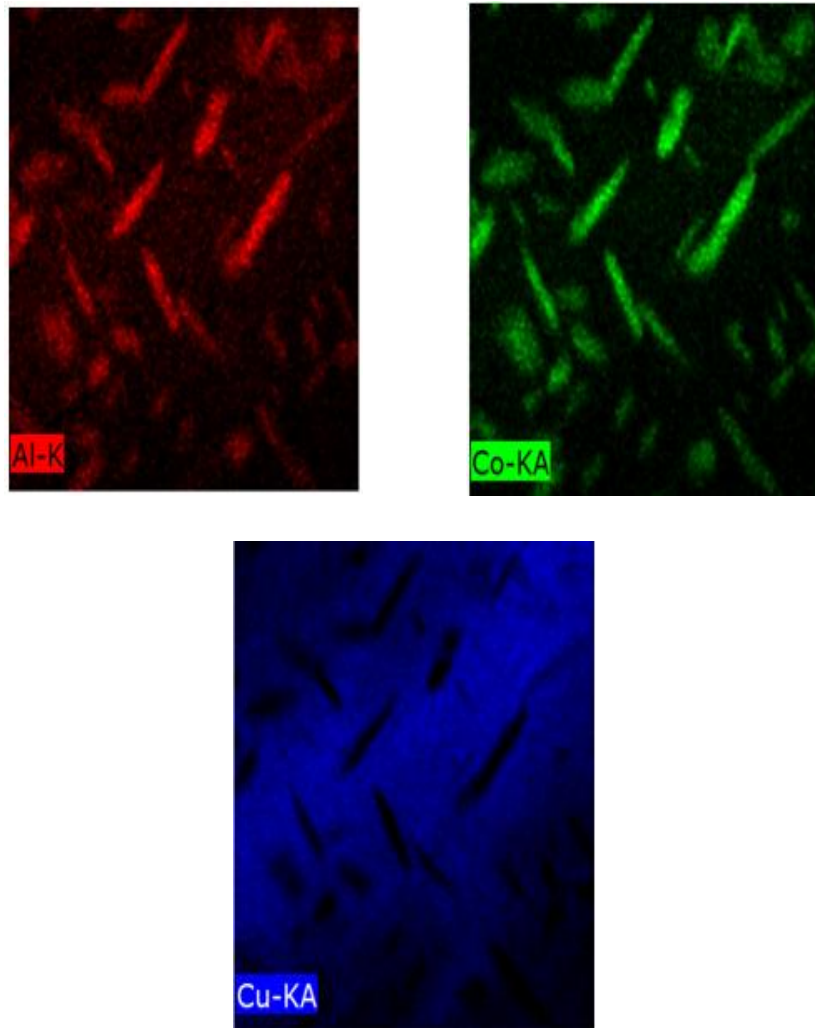


Figure. IV. 13. Cartographie-X de la matrice de Cuivre obtenu par MET.

IV.3 3. Etude de l'oxydation isotherme du composite Cu-CoAl

Pour étudier l'influence de la température sur le comportement à l'oxydation, les composites ont été traités aux températures de 400, 600, 800 et 900°C sous air pendant des durées allant de 0,5 à 9 heures.

IV.3.3.1 Comportement aux températures de 400 et 600°C

L'évolution de la masse du composite pendant les traitements isothermes aux températures de 400 et 600°C a été enregistrée en fonction de la durée d'oxydation.

Les cinétiques d'oxydation correspondantes sont données sur la figure IV.14. L'exploitation des résultats ont permis de constater que le comportement du composite à l'oxydation, à ces deux températures, est plutôt linéaire.

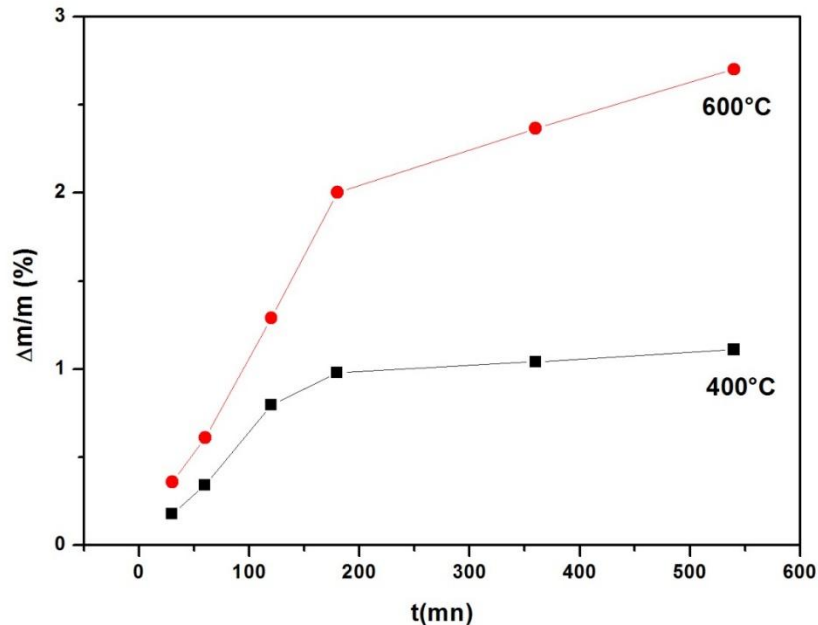


Figure IV.14. Cinétiques d'oxydation du composite Cu-CoAl à 400 et 600°C

L'exploitation des résultats montre que le phénomène d'oxydation se déroule en 2 étapes dont la première s'étale du début jusqu'à 180 mn et la seconde de 180 à 540 mn. En approchant les cinétiques d'oxydation par des droites, on observe qu'à chacune des 2 températures, ce phénomène est régi par deux droites de pentes différentes comme le montre la figure IV.15.

Durant la première étape la vitesse d'oxydation est plus grande (pente plus élevée) tandis qu'au cours de la seconde étape l'oxydation ralentit (pente plus faible). En effet, l'oxydation commence par l'adsorption des atomes d'oxygène et la formation des premiers îlots d'oxydes. A ce stade, l'oxydation dépend seulement du taux d'atomes d'oxygène arrivant à la surface et la vitesse de réaction entre les atomes du métal et l'oxygène adsorbé pour former les oxydes. La germination de la couche d'oxyde se poursuit suivant la surface de l'échantillon jusqu'à l'obtention d'une couche uniforme d'oxyde sur toute la surface du composite. Ceci explique le

ralentissement du phénomène aux plus longues durées en raison de coefficients de diffusion relativement faibles aux températures de 400 et 600°C.

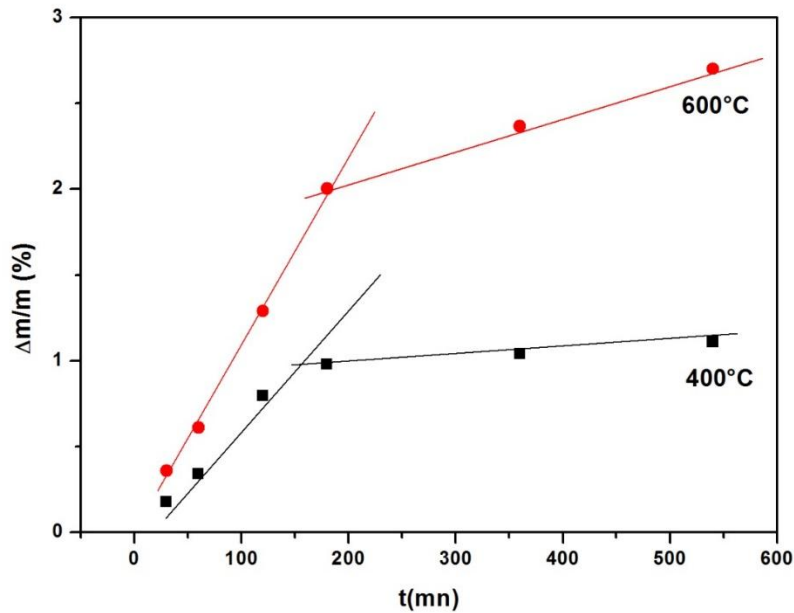


Figure IV.15. Oxydation linéaire du composite Cu-CoAl à 400 et 600°C

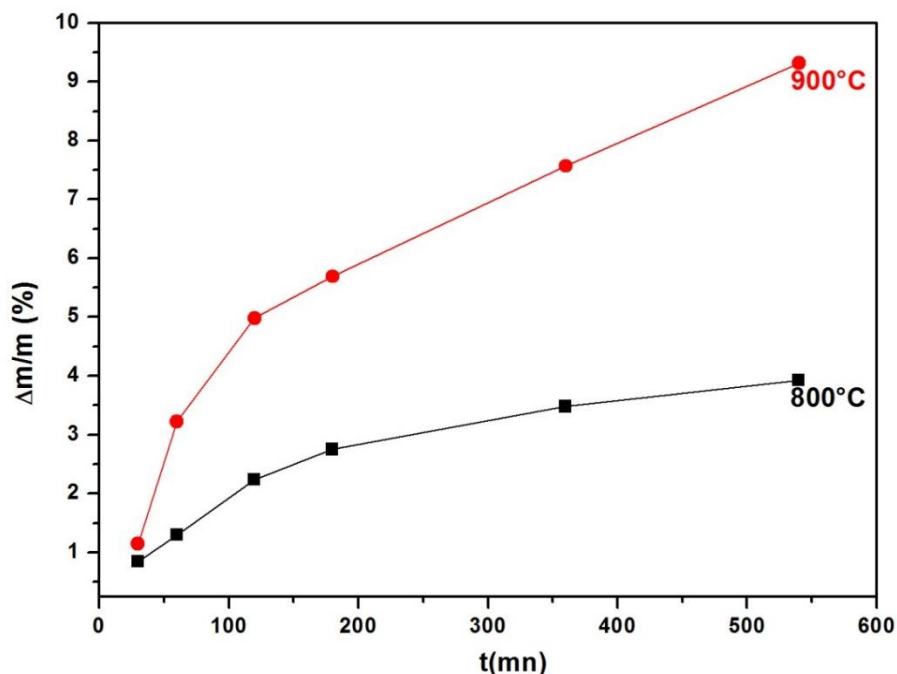
Les pentes des droites de la figure IV.15, représentant les vitesses d'oxydation, montrent que le phénomène est rapide durant la première étape puis s'affaiblit au cours de la deuxième étape. D'autre part, on remarque que les pentes sont relativement plus grandes à plus haute température ce qui s'explique par l'accélération de la réaction et l'élévation des coefficients de diffusion en fonction de la température. Les lois d'oxydation sont déterminées et portées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Lois d'oxydation aux températures de 400 et 600°C

T (°C)	Lois d'oxydation (%/mn)			
	Etape 1	Vitesse (%/mn)	Etape 2	Vitesse (%/mn)
400	$\frac{\Delta m}{m} = 0,005t + 0,029$	0,005	$\frac{\Delta m}{m} = 0,0004t + 0,91$	0,0004
600	$\frac{\Delta m}{m} = 0,011t - 0,016$	0,011	$\frac{\Delta m}{m} = 0,0019t + 1,65$	0,0019

IV.3.3.2 Comportement aux températures de 800 et 900°C

Le même composite est traité à nouveau dans les mêmes conditions aux températures de 800 et 900°C. Les cinétiques d'oxydations sont représentées sur la figure IV.16.



Fig

re. IV.16. Cinétiques d'oxydation du composite Cu-CoAl aux températures de 800 et 900°C

Selon la théorie de Wagner, la variation de masse au cours de l'oxydation suit une loi parabolique dans les conditions de diffusion anionique de l'oxygène et cationique du métal à travers la couche d'oxyde. La croissance de la couche d'oxyde, supposée dépendre de la température et des coefficients de diffusion des espèces mises en jeu, est liée à la variation de masse pendant l'oxydation. La loi d'oxydation est supposée parabolique seulement si les phénomènes transitoires sont négligeables (comme la présence des défauts dans la couche d'oxyde pouvant modifier la diffusion ou une protection insuffisante par les premières couches d'oxyde). Dans les cas contraires, cette loi peut aussi être linéaire ou logarithmique.

Il se trouve que dans notre cas l'ajustement d'une fonction parabolique à nos courbes expérimentales ne donne pas de bons résultats au regard des faibles coefficients de

corrélations calculés par le logiciel. On déduit que l'oxydation de notre composite n'est pas régie par la loi parabolique.

En effet, le composite adopte un comportement linéaire aux températures de 400 et 600°C puis il passe à une oxydation logarithmique aux températures de 800 et 900°C. L'ajustement d'une fonction logarithmique aux courbes expérimentales donne des coefficients de corrélations acceptables d'une valeur de 0,99 comme le montre les figures IV.17 a et b. Nous avons utilisé ces courbes pour déterminer les constantes de vitesses (k_p) à ces deux températures.

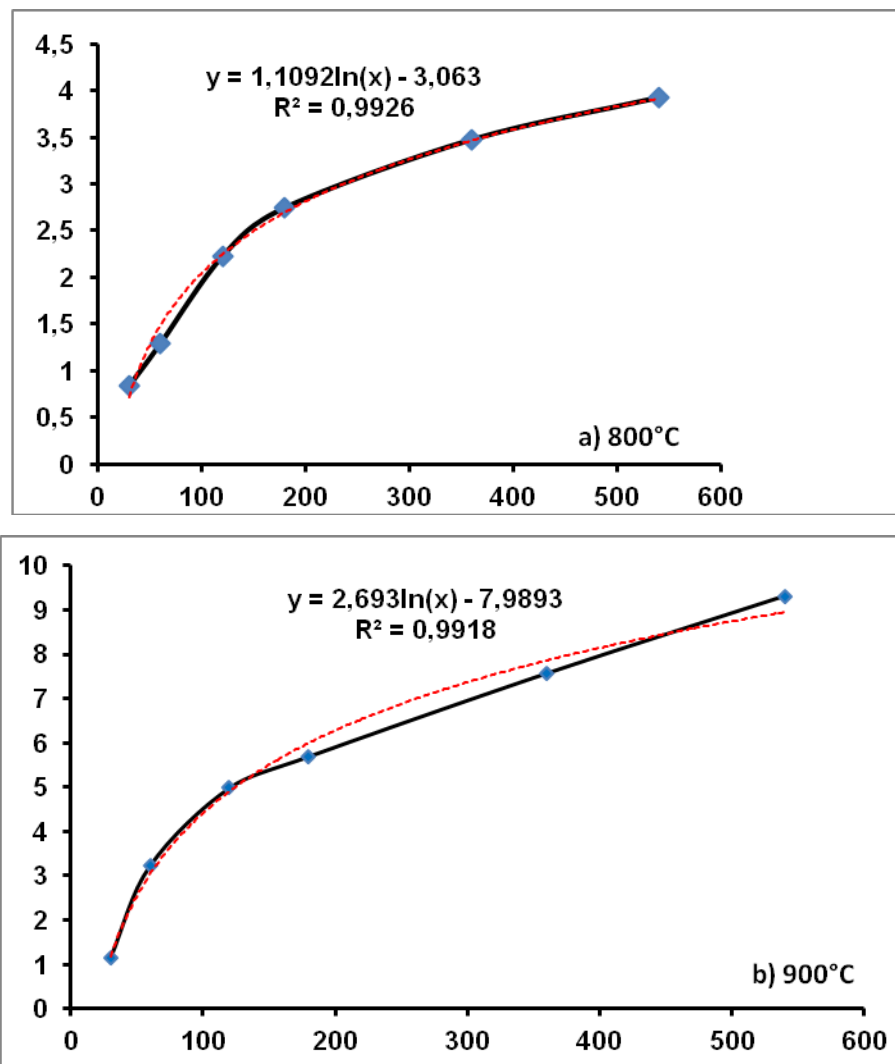


Figure IV. 17 Ajustement logarithmique des cinétiques d'oxydation à 800 et 900°C

- **Détermination de k_p aux 2 températures**

Pour déterminer les constantes de vitesses et déduire l'énergie d'activation, nous avons linéarisé les deux courbes de la figure IV.17 en prenant les coordonnées logarithmiques en abscisses puis les courbes ont été approximées par des droites dont les pentes représentent les constantes de vitesses aux deux températures. Les valeurs de k_p sont portées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Valeurs de k_p à 800 et 900°C

Température (°C)	k_p
800	0,0057
900	0,014

- **Calcul de l'énergie d'activation**

L'énergie d'activation est déterminée par l'équation d'Arrhenius suivante :

$$k = A. \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right)$$

Où E_a est l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température en K et A , une constante.

En utilisant cette équation, on peut écrire pour les deux températures $T_1=800+273=1073\text{K}$ et $T_2=900+273=1173\text{K}$

$$1) \ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1$$

$$2) \ln k_2 = \ln A - E_a/RT_2$$

En soustrayant ces deux expressions, on obtient :

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Ensuite, on déduit la valeur de l'énergie d'activation qui est :

$$E_a = \ln \frac{k_1}{k_2} \times \frac{R}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

En remplaçant T1, T2, K1, k2 et R on obtient la valeur de Ea et déduit le facteur pré-exponentiel A. Les valeurs calculées sont les suivantes :

$$E_a = 93,985 \text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad A = 2144,45$$

Donc l'équation de la constante de vitesses d'oxydation, en fonction de la température, sera :

$$K_p = 2144,45 \exp (- 11305,86/T)$$

IV.3.4. Caractérisation mécanique du composite Cu-CoAl

La caractérisation mécanique des composites élaborés a porté sur la mesure de leurs microduretés et l'étude de leur comportement tribologique.

IV.3.4.1 Mesure de la microdureté

Afin de mettre en évidence l'effet de la température de frittage sur les propriétés mécaniques de nos composites, une étude comparative de microdureté Vickers a été réalisée sur les composites frittés en phase solide et en phase liquide. Ces essais, ont été principalement effectués sur de différents points de la matrice et de plusieurs particules de renfort et ce afin d'approcher la dureté macroscopique du composite. Le tableau IV.3 donne les valeurs de microdureté Vickers des deux composites.

La présence des précipités micrométriques de CoAl dans la matrice de Cu provoque l'augmentation de la dureté HV de la matrice de 30%.

En outre, la présence de la nanoporosité dans les particules CoAl, remplies de Cu après frittage en phase liquide par aspiration capillaire du liquide, augmente significativement la dureté HV de la matrice

Après frittage en phase solide à 750°C, la dureté moyenne, mesurée sur la matrice, est de 101 HV_{0.05}, qui augmente après frittage en phase liquide à 1120°C jusqu'à 132 HV_{0.05}. Ainsi ; il apparaît que la présence de la phase liquide lors du frittage améliore sensiblement la microdureté de la matrice et du renfort. Ceci est justifié par une meilleure densification du matériau en raison d'un mouillage des renforts par la phase liquide et son écoulement vers les pores du renfort et des interfaces matrice/renfort.

Tableau IV.3. Valeur de microdureté de la matrice de cuivre et du renfort CoAl des composites frittés en phase solide et en phase liquide.

<i>Température de frittage (°C)</i>	<i>Dureté HV_{0.05} du renfort CoAl</i>	<i>Dureté HV_{0.05} de la matrice Cu</i>
750 (frittage en phase solide)	182	101
1120 (frittage en phase liquide)	313	132

IV.3.4.2 Comportement tribologique du composite Cu-CoAl

- Coefficient de frottement

Afin de comparer les propriétés tribologiques des deux composites frittés à 750°C et 1120°C, nous les avons soumis aux tests d'usure dans les mêmes conditions. Les coefficients de frottement ont été déterminés en fonction de la durée de glissement des échantillons. Les figures IV.18 et IV.19 montrent la variation du coefficient de frottement des composites frittés respectivement aux températures de 750 et 1120°C en fonction de la durée de glissement.

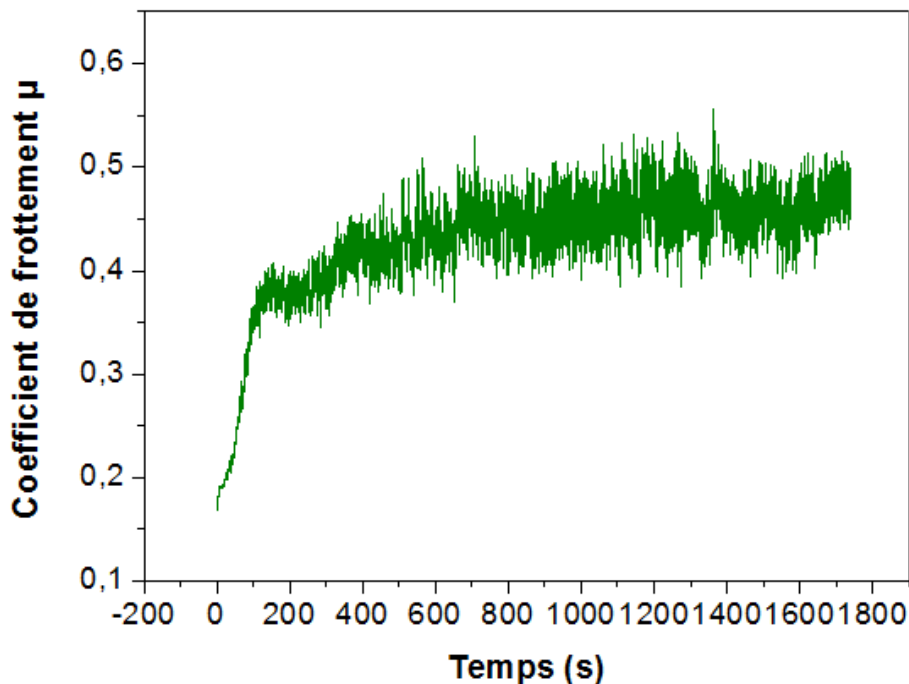


Figure IV.18. Evolution du coefficient de frottement en fonction du temps d'usure du Composite Cu-CoAl fritté en phase solide (750°C).

Dans le cas du composite fritté en phase solide (*Figure IV.18*), on constate que le coefficient de frottement augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur de 0,45 puis tend à se stabiliser. En effet, le frottement se manifeste par une période de rodage jusqu'à l'émoussement des aspérités et des parties saillantes des particules de renforts après quoi on enregistre une stabilisation du coefficient de frottement.

De même, à partir de la courbe de l'évolution du coefficient de frottement du composite fritté en phase liquide, donnée par la figure (*Figure IV.19*), on observe un accroissement

remarquable du coefficient de frottement en fonction du temps jusqu'à la valeur de 0,8 puis ce dernier se stabilise à 0,75 pour enfin décroître aux longues durées d'usure. Cette allure décroissante de courbe peut s'expliquer par une réduction du nombre de points de contact à cause de l'augmentation de la vitesse de glissement [6]. Par comparaison, il apparait que le composite fritté en phase liquide présente un coefficient de frottement plus élevé. Ce résultat peut s'expliquer, d'une part, par la dureté, plus élevée de la matrice suite à la diffusion du Co et de l'Al dans le réseau du cuivre et par augmentation de la dureté du renfort CoAl imprégné dans ses nanopores par la phase liquide. Ceci ajouté au fait que les nano-précipités pourraient se comporter, durant le frottement, en « accrocheurs » et augmenter, de ce fait, les efforts localement. Il apparait aussi que le composite fritté à 1120°C s'use moins vite que l'échantillon fritté en phase solide. Ce résultat concorde avec les résultats des essais de microdureté de la matrice et des particules de renfort (tableau IV.3).

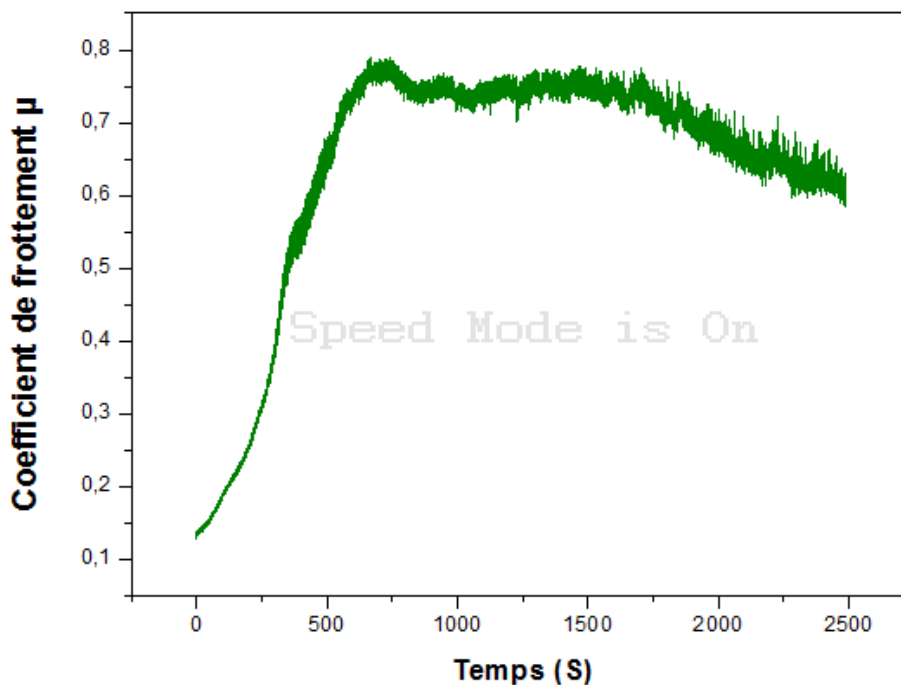


Figure IV.19. Evolution du coefficient de frottement en fonction du temps d'usure du Composite Cu-CoAl fritté en phase liquide (1120°C).

IV.3.4. 3. Taux d'usure

La perte de volume de l'échantillon est donnée par l'équation suivante ^[5]:

$$V_{disque} = 2 \pi R [r 2\sin^{-1}(d/2r) - (d/4) (4r^2 - d^2) (1/2)] \quad Eq. IV.2$$

Avec : R : rayon de la piste d'usure.

d : largeur de la piste d'usure.

r : rayon de la bille.

Le taux d'usure est donné par la formule suivante :

$$W_s = \frac{V_{disque}}{D_s.FN} \quad Eq. IV.3$$

Avec :

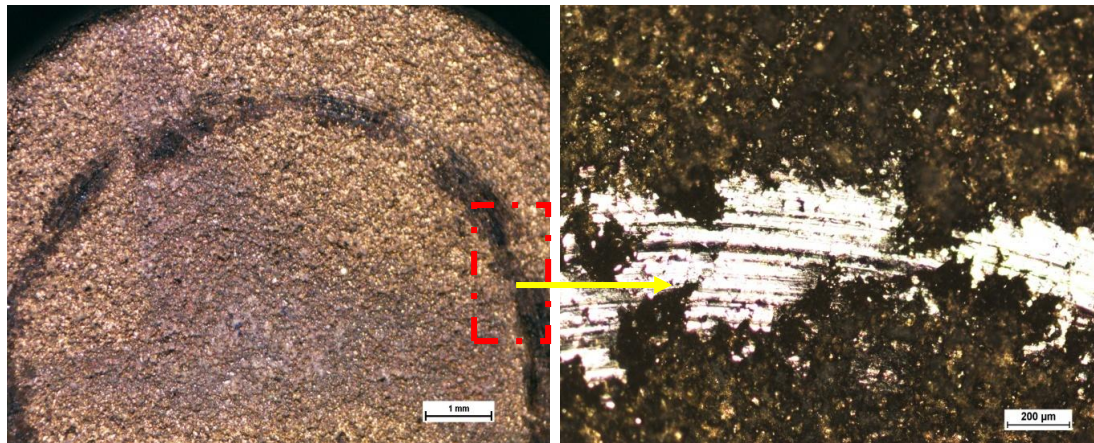
Ds: la distance parcourus.

FN : la force Normale.

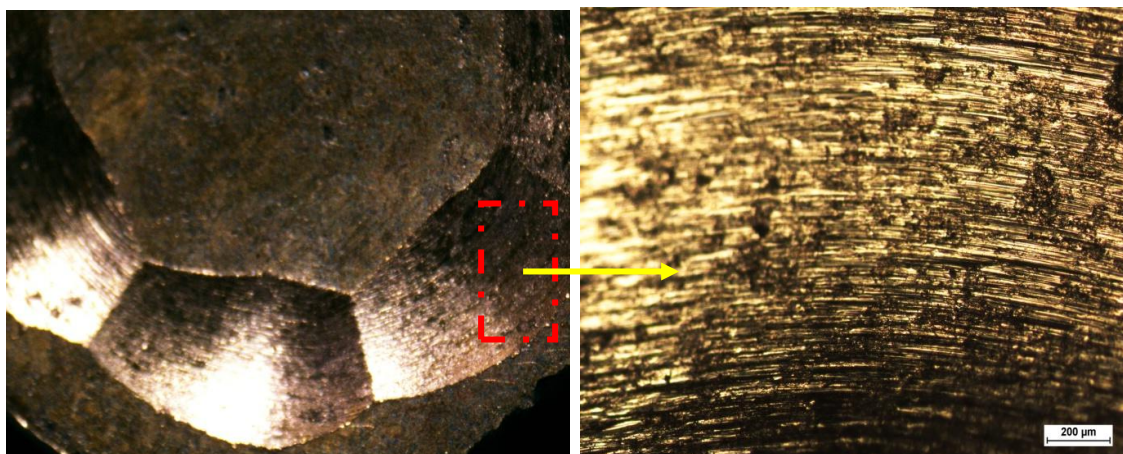
Les résultats sont donnés par le *Tableau IV.3*:

Tableau IV.3. Taux d'usure du composite CoAl-50%Cu (en masse) fritté en phase liquide a 1120°C.

Charge (KN)	Distance parcourus (m)	V _{perdu du disque} (mm ³)	Taux d'usure (mm ³ /N)
5	100	0,01560	3,12 x 10 ⁻⁵
2	200	0,00603	1,51x 10 ⁻⁵
2	200	0,05462	1,37x 10 ⁻⁴
10	200	0,30949	1,55x 10 ⁻⁴
10	200	1,40527	7,03x 10 ⁻⁴
10	200	0,23828	1,19x 10 ⁻⁴
10	200	0,51692	2,58x 10 ⁻⁴



(a)



(b)

Figure IV. 17. Micrographies de la trace d'usure du composite CoAl-50%Cu (at.) fritté en phase liquide (a) et en phase solide (b).

La figure IV.17 représente les micrographies, obtenues par microscope optique, des traces d'usure des composite CoAl-50%Cu (en masse) fritté en phase liquide et en phase solide, et ce après l'essai d'usure pion sur disque.

On observe que les traces d'usure présentent des sillons en plus importants (en quantité) dans le cas du composite fritté en phase solide comparativement à celui fritté en phase liquide. Ce résultat s'explique par le fait que la cohésion particule-matrice, meilleure par le fait du frittage en phase liquide, fait diminuer la taille des sillons (profondeur) puisque les arrachements sont moindres. En effet, lors d'un frittage en phase solide, la cohésion est assurée par les cols de raccordements et les soudures particules-matrice sans interface continue métal/intermétallique. Ce qui n'est pas le cas dans le matériau fritté en présence de phase liquide et pour lequel l'interface est continue.

Références Bibliographiques IV

[1]: F. Naimi, S. Le Gallet, D. Aymes, J-C. Niepce, F. Bernard : Synthèses de poudres nanostructurées par broyage mécanique. *Materiaux* (2006), 13-17 novembre, Dijon, France.

[2]: Bernache Assollant: Chimie-physique du frittage, coordinateur D, Edition. Hermes (1993).

[3]: R. M. German, Powder Metallurgy Science, Second edition, MPIF (1997).

[4]: Huntz. A, Pierragi. B : oxydation des matériaux métalliques. Lavoisier Edition, Paris (2003).

[5]: G.W. Stachowiak and A. W. Bachelor: Engineering Tribology (second edition). Butterworth Heinemann (2001).

[6] : B. Chen, J. Wang, F. Yan, Comparative investigation on the tribological behaviors of CF/PEEK composites under sea water lubrication, *Tribology International*, 52 (2012) 170–177.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié la réactivité de l'aluminium avec différents métaux de transition, dont nous avons pu synthétiser plusieurs aluminures par différentes techniques d'élaboration basées sur la réaction de combustion auto-propagée à haute température (SHS). Par la suite, nous avons procédé à l'élaboration des matériaux composites à matrice de cuivre et renforts particuliers du composé intermétallique stœchiométrique CoAl.

Notre étude a commencé d'abord par l'élaboration des aluminures des métaux de transition (Fe, Co et Cu) par frittage réactif. Cette étape nous a permis de mieux cerner les différents paramètres qui influent sur la réaction SHS et de les optimiser afin d'obtenir des phases intermétalliques stœchiométriques.

Dans le cas du mélange Fe-Al, l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des mélanges Fe-50%Al (% en atomes) a montré que la synthèse du composé stœchiométrique FeAl seul est possible par frittage à haute température (1100°C). Par contre à 680°C, trois composés sont obtenus : deux phases à hautes teneurs en aluminium (Fe_2Al_5 et FeAl_2) qui sont formées par interaction du fer et de l'aluminium et une troisième phase naissante FeAl par réaction du fer et les deux premières phases ou par interaction de ces phases entre elles. Les deux premiers composés diminuent en quantité après traitement à 800°C et disparaissent complètement dans le cas du frittage à 1100°C. Cependant, le produit obtenu après frittage à 1100°C présente une importante porosité. Il semble que la réaction évolue à température en faveur de la formation du composé FeAl seul.

Dans le cas du mélange Co-Al, les résultats montrent que le frittage à 680 et 800 °C donne naissance à deux composés intermétalliques qui sont le composé CoAl qui coexiste avec un composé non stœchiométrique $\text{C}_{0,48}\text{Al}_{0,52}$. Ce résultat nous permet de conclure que la réaction d'auto-combustion du cobalt et de l'aluminium s'enclenche à une température inférieure à 680°C. Lorsqu'on augmente davantage la température de frittage à 950°C, seul le composé intermétallique CoAl se forme.

Dans le cas du mélange Cu-Al, la réactivité dans les mélanges à 5, 12 et 15% d'aluminium est étudiée pour la température de frittage 950°C. Pour les compositions à 12 et à 15%, deux phases sont formées : la solution solide alpha et l'intermétallique Cu_9Al_4 . Ceci contrairement au mélange à 5% qui ne montre aucune réaction entre les deux métaux.

La réaction rapide et exothermique du fer, du cobalt et du cuivre avec l'aluminium a été mise en évidence par des analyses thermiques différentielles (ATD) et par analyse dilatométrique. L'étude de la synthèse des composés Fe-Al et Co-Al par frittage flash a permis la mise en évidence de la réaction de combustion de chacun des deux métaux Fe et Co avec l'Al par passage d'un fort courant à travers l'échantillon pendant un temps très réduit et ce grâce à un chauffage par effet Joule.

La synthèse des composés intermétalliques FeAl et CoAl par réaction SHS (chauffage local de l'échantillon) s'est révélée possible notamment dans le cas de poudres fines mécaniquement activées.

Ainsi, la synthèse des intermétalliques FeAl et CoAl a eu lieu dans le cas du frittage (avec maintien à température), par frittage flash ou par simple chauffage local.

Le composé CoAl synthétisé par combustion auto-propagée à haute température (SHS) a été utilisé comme renfort dans un matériau composite à matrice de cuivre (composition CoAl-50%Cu) élaboré par frittage en phase solide (à 750°C) et en phase liquide (à 1120°C).

Les résultats des analyses par DRX des composites frittés en phase solide et en phase liquide révèlent, outre la coexistence des phases Cu et CoAl, un gonflement de la maille cristalline du Cu dû à la substitution de ses atomes par ceux de l'Al et du Co. Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage haute résolution (MEB-FEG) couplée aux microanalyses EDXS confirment ce résultat et mettent en évidence un phénomène d'aspiration capillaire du liquide (Cu) dans les nanopores des particules CoAl. Ce qui engendre la formation d'une faible porosité dans la matrice de Cu. Par ailleurs, une sphéroïdisation des particules CoAl est également constatée. Ce qui est significatif d'un mécanisme de dissolution-précipitation aux bords des particules CoAl. Les analyses par EDXS (ponctuelles et cartographie) ont permis de quantifier les différents éléments (Co, Al et Cu) dans les particules CoAl et dans la matrice de cuivre.

L'analyse des résultats de MET (imagerie et clichés de diffraction électronique) a permis de constater la présence d'une autre phase de forme aciculaire bien dispersée dans la matrice. La diffraction électronique réalisée sur un bâtonnet de cette phase a montré qu'il s'agit du composé intermétallique CoAl.

Ces résultats montrent qu'il y a eu départ d'une certaine quantité de cobalt et d'aluminium vers la matrice de cuivre pendant que ce dernier diffuse dans les particules et remplit les nanoporosités.

La résistance à l'oxydation du matériau étant liée de présence de l'aluminium dans la matrice et dans les particules de renfort, le comportement à l'oxydation des composites frittés en phase liquide (1120°C) a été évalué par des traitements isothermes à 400, 600, 800 et 900°C sous air pendant 9 heures. Les cinétiques d'oxydation ont permis d'expliquer le mécanisme d'oxydation, de calculer les énergies d'activation et la mise en évidence de l'influence de la température de frittage. Il apparaît que l'oxydation se fait en deux étapes : réaction plus ou moins rapide suivie d'un ralentissement progressif par la formation et la croissance d'une couche d'alumine, protectrice vu son caractère compact.

Du point de vue caractérisation mécanique, des essais de micro-dureté Vickers ont permis de constater une augmentation d'environ 30% de la dureté de la matrice de Cu ; ce qui est attribué à la présence des précipités micrométrique CoAl. Dans le dernier volet de notre étude, nous avons procédé à la caractérisation du comportement tribologique des composites élaborés. Ainsi, nous avons constaté que le composite fritté en phase liquide présente une bonne résistance à l'usure avec un meilleur coefficient de frottement ($\mu \approx 0,8$ environ). Ce résultat est attribué à l'augmentation des caractéristiques tribologiques de la matrice Cu suite à la diffusion du cobalt (Co) et de l'aluminium (Al) dans le Cu.

En perspective, il serait judicieux d'optimiser davantage le protocole d'élaboration de ces composites en réalisant le frittage par compression isostatique à chaud (HIP pour Hot Isostatic Pressing) afin d'éliminer la porosité résiduelle. Aussi, des caractérisations mécaniques permettant de cerner le comportement de ces composites matériaux est également nécessaire.

Résumé

Ce travail porte sur la synthèse des aluminures métalliques de transition par synthèse à haute température auto-propagée (procédé SHS) et son inclusion en tant que dispersoïdes dans une matrice de cuivre pour élaborer un composite à matrice métallique (MMC) par frittage.

Dans une première étape, les aluminures de Fe, Co et Cu sont synthétisés par frittage réactif et transformés en poudres. Dans le cas de Fe-50% Al (at. %), uniquement le composé FeAl qui se forme après frittage à 1100 °C. Il apparaît que la réaction évolue à température en faveur de la formation du composé FeAl seul. Ainsi, dans le cas du Co-50% Al (at.), fritté à 950°C, seul le composé intermétallique CoAl s'est formé. La réaction rapide et exothermique du fer, du cobalt et du cuivre avec l'aluminium a été démontrée par analyse thermique différentielle (ATD) et analyse dilatométrique.

Puis, après broyage et mélange avec de la poudre de cuivre, il a été fritté pour obtenir un composite à matrice métallique. La caractérisation microstructurale a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage et à transmission (MEB et MET) pour comprendre les mécanismes de frittage. Les résultats indiquent que le frittage en phase liquide (FPL) conduit à une densité relative plus élevée, d'environ 98,5 %, par rapport au cas du frittage en phase solide (FPS), qui est de 95 %. Au cours du frittage en phase liquide, la diffusion efficace du Cu fondu, favorisée par l'aspiration capillaire du liquide, permet de remplir complètement les pores préexistants dans le CoAl pour former des précipités de Cu de taille submicroniques dispersés de manière homogène au sein des particules de renfort.

La formation de précipités aciculaires de CoAl, de tailles submicroniques, dans la matrice de Cu est causée par le mécanisme de dissolution-précipitation. Les valeurs de microdureté mesurées dans les particules de renfort CoAl et dans la matrice Cu du composite fritté en phase liquide sont supérieures à celles obtenues pour le composite fritté en phase solide, ce qui concorde avec les résultats de la caractérisation microstructurale.

Du point de vue du comportement tribologique, nous avons constaté que le composite fritté en phase liquide présente une bonne résistance à l'usure avec un meilleur coefficient de frottement $\mu \approx 0,8$. Ceci est probablement dû à l'augmentation des caractéristiques tribologiques de la matrice grâce à l'interdiffusion des éléments (Co et Al dans la matrice Cu et du Cu dans les nanopores CoAl), ce qui augmente les propriétés de la matrice et des particules de renfort.

Abstract

This work focuses on the synthesis metal transition aluminides by Self-propagating High Temperature Synthesis (SHS process) and its inclusion as dispersoids in a copper matrix to develop a metal matrix composite (MMC) by sintering. In the first step, Fe, Co and Cu aluminides are synthesized by reactive sintering and transformed into powders. In the case of Fe-50% Al (at. %), only the FeAl compound which is formed after sintering at 1100 °C. It appears that the reaction evolves at temperature in favor of the formation of FeAl compound alone. So, in the case of Co-50% Al (at.), sintered at 950 °C, only the CoAl intermetallic compound that formed.

The rapid and exothermic reaction of iron, cobalt and copper with aluminum has been demonstrated by differential thermal analysis (DTA) and dilatometric analysis.

Then, after grinding and mixing with copper powder, it was sintered to obtain a metal matrix composite. Microstructural characterization was performed by X-ray diffraction (XRD), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM) to understand the reaction and sintering mechanisms.

The results indicate that Liquid phase sintering (LPS) leads to a higher relative density, around 98.5%, compared to the case of solid phase sintering, which is 95%. During the LSP process, the effective diffusion of molten Cu, promoted by capillary aspiration of the liquid, allows to fully fill the pre-existing pores of the SHSed CoAl to form sub-micrometre sized Cu precipitates homogenously dispersed within the reinforcement particles. The formation of sub-micrometre sized rod-like CoAl precipitates in the Cu matrix is caused by the dissolution-precipitation mechanism. The microhardness values measured in the CoAl reinforcement particles and in the Cu matrix of the LPSed composite are higher than those obtained for the SSSed composite, which agrees with the results of the microstructural characterization.

From the tribological behavior point of view, we found that the sintered composite in the liquid phase has good wear resistance with a better coefficient of friction $\mu \approx 0.8$. This is probably due to the increase in the tribological characteristics of the matrix due to the interdiffusion of the elements (Co and Al in the Cu matrix and Cu in the CoAl nanopores), which reinforces the properties of the matrix and the particles of reinforcement.
