

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

Frittage du fer en présence de cuivre

Présenté par : M^r LAMROUS Lyes

Soutenu publiquement, le 24 / 06 /2024, devant le Jury composé de :

M ^{me} HAMMOUTENE	Nadjia	MAA	UMMTO	PRESIDENTE
M ^{me} AIT MEDJBER	Farida	MCA	UMMTO	ENCADRANTE
M ^{me} ZIDI	Naima	MCA	UMMTO	EXAMINATRICE

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire. Sans leur soutien et leur aide précieuse, ce travail n'aurait pas été possible.

Tout d'abord, je souhaite remercier ma promotrice M^{me} AIT MEDJBER Farida, pour sa guidance, sa patience et ses conseils tout au long de ce projet

Mr. YEFSAH Said, pour ses suggestions avisées et son expertise ont été d'une aide inestimable.

Je remercie également les membres de mon jury, pour leurs remarques constructives et leur engagement dans l'évaluation de ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mr. MOUSSOUNI Hocine et

Mr. KELLOU Hamza, doctorants au laboratoire de physique et chimie des matériaux à l'université de Tizi-Ouzou pour leur aide au sein des laboratoires.

Sans oublier mes parents, mes frères et sœur, pour leur soutien inconditionnel, leur amour et leur encouragement tout au long de mes études.

Merci à tous.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

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

CHAPITRE I BIBLIOGRAPHIE

Introduction	2
I-1. Diagrammes de phases.....	3
I.1.a) Diagramme de phases Fer-Carbone	3
I.1.b) Diagramme de phases Fer-Cuivre	4
I-2. Propriétés du Fer et du Cuivre	4
I.2.a) Propriétés du Fer	4
I.2.b) Propriétés du Cuivre.....	6
I-3. Métallurgie des poudres	8
1. Fabrication des poudres	9
1.a) Méthode chimique	9
1.b) Méthode mécanique	10
- le broyage	10
2. Caractéristiques des poudres métalliques	13
I-4. Compression des poudres.....	16
I-5. Dilatométrie.....	16
I.6. Polissage.....	18
I-7. Attaque chimique.....	18
I-8. Le frittage.....	18
- Principales applications industrielles du frittage.....	19
- Types de frittage	21
a) Frittage en phase solide.....	21
b) Frittage en phase liquide	22

CHAPITRE II

MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-1.1.1. Poudres utilisées	24
II-1.1.2. Mode opératoire	25
II-1.2.1. Préparation des échantillons pulvérulents	25
II-1.2.2. Broyage des poudres.....	25
II-1.2.3. Préparation des pastilles.....	28
II-1.3. Etude dilatométrique	29
II-1.4. Polissage	29

II-1.5. Attaque chimique	30
II-1.6. Traitement thermique.....	30
II-2. Caractérisations des échantillons	30
- Microscope optique.....	31

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1 Etude dilatométrique	32
III-2 Observation microscopique.....	37
III-3 Traitement thermique.....	40
Conclusion	43
Références bibliographiques	44
Annexes	

Liste des tableaux

Tableaux	Pages
Tableau I-1 Propriétés physico-chimiques du Fer	5
Tableau I-2 Propriétés physico-chimiques du cuivre	6
Tableau II-1 Propriétés physico-chimiques du Carbone	24
Tableau II-2 Paramètres des pastilles des différentes compositions	28
Tableau III-3 Résultat de l'étude dilatométrique.	35
Tableau III-2 Valeurs moyennes de l'étude dilatométrique	36

Liste des figures

Figures	Pages
Figure I-1 Diagramme de phases du fer-carbone	3
Figure I-2 Diagramme de phases du fer-cuivre	4
Figure I- 3 Structure cristallographique cubique centrée de la ferrite	5
Figure I- 4 Structure cristallographique du cuivre.	8
Figure I- 5 Le procédé de fabrication complet de la métallurgie en poudre	9
Figure I- 6 Schéma d'un four tubulaire	10
Figure I-7 Fracture dynamique et ressoudage des poudres lors d'un choc bille-bille	10
Figure I-8 Schéma du principe de la mecosynthèse : alternance de déformations plastiques, fractures et soudures	12
Figure I-9 Broyeur attriteur	12
Figure I-10 Broyeur vibratoire type SPEX 8000	13
Figure I-11 Micrographies de poudres métalliques obtenues par MEB	14
Figure I-12 Représentation des étapes de compression	16
Figure I-13 les surfaces solide/solide augmentent et les surfaces solide/vapeur diminuent	19
Figure I-14 Evolution de la porosité au cours du frittage	21
Figure I-15 Formation du liquide et réarrangement	23
Figure II- 2 Poudres de fer et de cuivre utilisées	24
Figure II-2 Organigramme explicatif préparation des compositions utilisées	25
Figure II-3 Mortier et pilon en agate	26
Figure II-4 Broyeur vibratoire type SPEX 8000	27
Figure II- 5 Jarre en fonte	27

Figure II-6 Presse hydraulique	28
Figure II- 7 Dispositif dilatométrique	27
Figure II-8 Dispositif du traitement thermique	30
Figure III-1 Courbes dilatométriques des pastilles de la composition A1	32
Figure III-2 Courbes dilatométriques des pastilles de la composition A2	32
Figure III-3 Courbes dilatométriques des pastilles de la compositions B1	33
Figure III-4 Courbes dilatométriques des pastilles de la composition B2	33
Figure III- 3 Micrographies optiques avant et après l'attaque chimique sur A1 à différents grossissements (x50, x100, x200)	37
Figure III- 4 Micrographies optiques avant et après l'attaque chimique sur A2 à différents grossissements (x50, x100, 200)	37
Figure III-5 Micrographies optiques avant et après l'attaque chimique sur B1 à différents grossissements (x50, x100, x200)	38
Figure III- 6 Micrographies optiques avant et après l'attaque chimique sur B2 à différents grossissements (x50, x100, x200)	38
Figure III- 9 Variations des épaisseurs et diamètres des pastilles A2 et B2 après traitement thermique	40
Figure III-10 Organigramme déterminant la meilleure température et temps de traitement pour la variation des diamètres des pastilles	41
Figure III-11 Organigramme déterminant la meilleure température et temps de traitement pour la variation des épaisseurs des pastilles	42

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Depuis plusieurs décennies, la dynamique d'innovation se nourrit de l'introduction de nouveaux matériaux. La diversité de leurs propriétés tient essentiellement à l'évolution de leurs techniques d'élaboration ainsi qu'à leurs constituants. Ainsi, les progrès récents de synthèse des alliages, telle que la métallurgie des poudres, illustrent la remarquable variété de ces matériaux et les applications qu'ils permettent de développer.

Sur le plan industriel, les alliages à base de fer sont d'utilisation courante puisqu'on les retrouve, sous une forme ou sous une autre, dans pratiquement tous les domaines. Les alliages à base de fer constituent environ 90 % de la production mondiale des matériaux métalliques

Dans ce travail on s'intéresse à l'alliage Fer-Cuivre ; L'alliage se présente sous forme de poudres fines, son élaboration en matériau massif passe par un frittage. Le frittage représente la principale difficulté dans le processus d'élaboration du matériau massif à partir de l'alliage Fe-Cu. Néanmoins, cette technique présente l'avantage d'être économique en énergie, d'avoir un faible retrait au refroidissement. Elle permet, également, d'allier une forte cadence de production à un minimum de reprise d'usinage.

Ainsi le présent travail est organisé en trois chapitres comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique ou on met en lumière la définition et domaines d'applications de la métallurgie des poudres, ainsi que les différents moyens de production de ces dernières.
- Le deuxième chapitre décrit le processus expérimental suivis ainsi que les matières premières et l'instrumentation utilisées pour l'élaboration et les caractérisations.
- Le troisième chapitre est dédié à la discussion des résultats obtenus et leur interprétation

Une conclusion générale retracera par la suite de manière générale l'ensemble des résultats de notre étude.

CHAPITRE I
BIBLIOGRAPHIE

Introduction

La science des matériaux repose sur la relation qui existe entre leurs morphologies structurales et leurs propriétés générales. La structure d'un matériau correspond à la façon dont s'agencent ses éléments constitutifs. Les matériaux évoluent constamment pour répondre aux exigences de nombreuses applications industrielles [1-4]. Cette évolution a pour conséquence l'apparition de nouveaux phénomènes à l'échelle microscopique reliée aux nouvelles propriétés recherchées. Cependant, la maîtrise de ces phénomènes tels que l'arrangement atomique, la diffusion, la recristallisation et l'apparition de nouvelles phases ainsi que la compréhension des mécanismes qui en sont à l'origine sont dépendantes des procédés de mise en œuvre, de la composition chimique du matériau et des techniques de caractérisations.

Actuellement, la synthèse d'alliage métallique se fait principalement soit par coulée ou par métallurgie des poudres. Cette dernière offre la possibilité de mieux contrôler la microstructure, de réduire le coût de production et de produire des pièces de dimensions précises avec des propriétés spécifiques. A l'heure actuelle la demande en matériaux de qualité est très importante, notamment dans le domaine industriel. L'élaboration par métallurgie des poudres (MDP) suscite un grand intérêt, vu ses avantages techniques et économiques. D'ailleurs, plusieurs chercheurs s'intéressent au développement de ce procédé et à l'étude de la réactivité des poudres lors de l'élaboration ainsi qu'aux propriétés des produits synthétisés.

Plusieurs chercheurs se sont attelés à étudier le système binaire Fe-Cu du point de vue caractéristiques physiques. Ils montrent que le cuivre est immiscible dans le fer [5 - 9].

Ces travaux concernant la miscibilité du cuivre dans la ferrite montrent une faible miscibilité à basse température lors de traitements de revenus. En effet, ceci est dû à la présence de précipités qui peuvent avoir un effet de durcissement structural et augmenter la résistance à la recristallisation du matériau ; propriété très recherchée, par exemple, dans l'industrie automobile [10].

Il a été montré que le cuivre liquide pénètre dans les limites inter-particulaires du fer si ce dernier est l'élément dominant [11]. Comme le fer et le cuivre sont non miscibles, il paraît que la technique la plus adaptée pour leur élaboration serait la métallurgie des poudres. Barthem et al. affirment que les alliages Fe-Cu riches en Fe cristallisent dans la phase CC pour le fer et la phase CFC pour le cuivre [12]. Dans notre cas, nous avons utilisé la technique

des poudres pour élaborer par frittage l'alliage binaire Fe-Cu. Le rapport de retrait et la densité des échantillons sont déterminés. Aussi, ceux-ci sont analysés par observation microscopique (microscope optique et MEB) dans l'objectif de voir l'effet combiné de type de broyage et l'effet d'ajout du carbone, de la porosité, de la taille des particules et du traitement thermique sur les caractéristiques du système Fe-Cu.

I-1. Diagrammes de phases

I-1.a) Diagramme de phases Fer-Carbone :

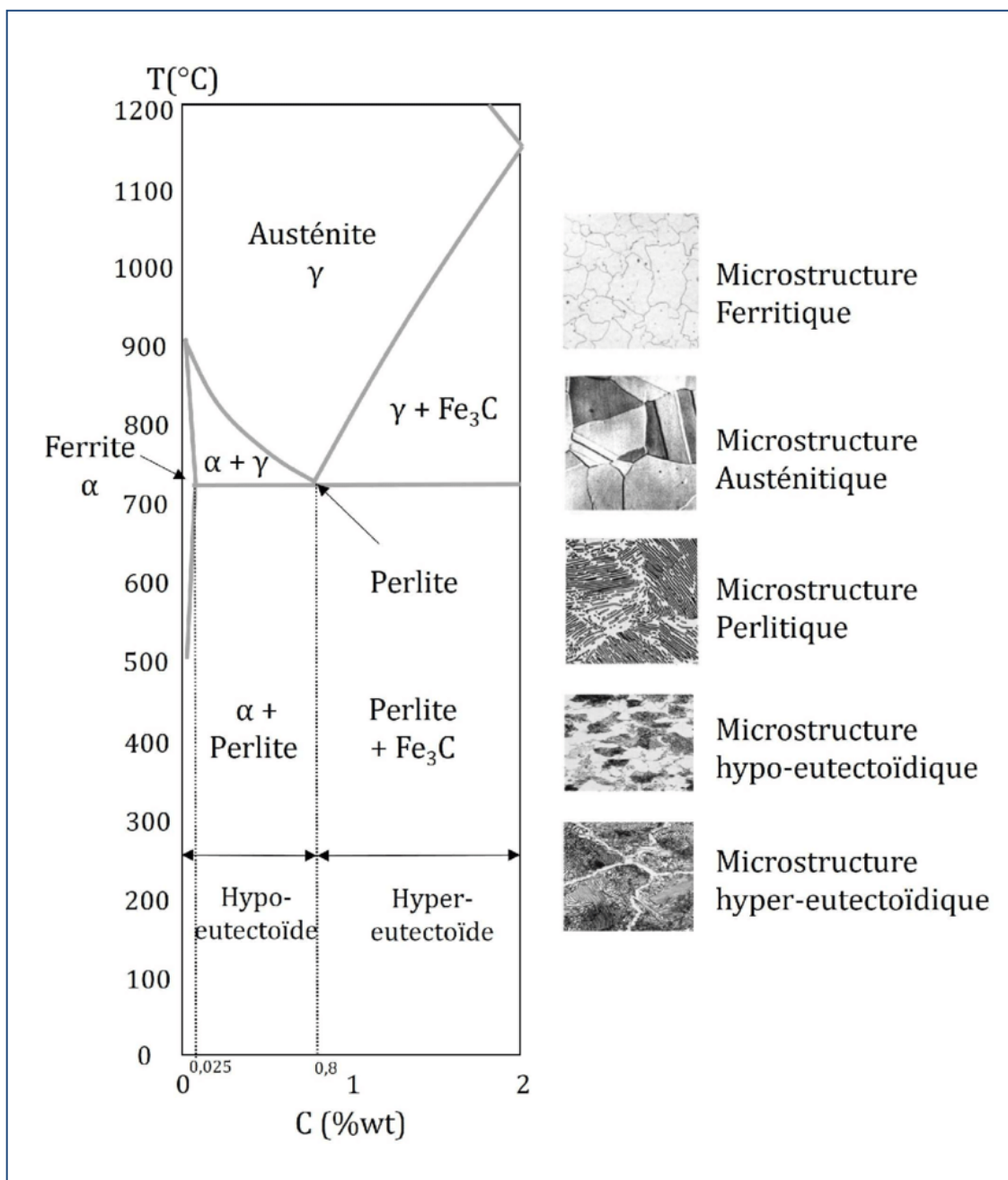


Figure I-1 Diagramme de phases du fer-carbone

I-1.b) Diagramme de phases du Fer-Cuivre

Le diagramme de phases Fe-Cu présenté sur la figure I-2 met en évidence le caractère gammagène du cuivre, et aussi le fait qu'il n'existe pas de liaison intermétallique entre le fer et le cuivre. A 850 °C, on observe la décomposition de l'austénite en ferrite et en une phase ϵ riche en cuivre de structure cubique à faces centrées [14].

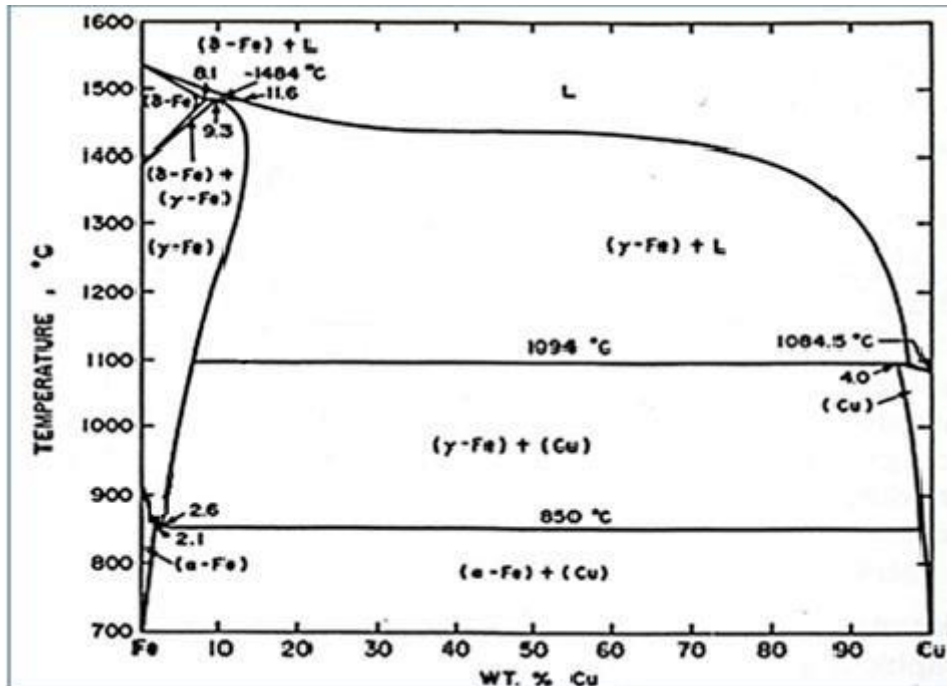


Figure I-2 Diagramme de phases du fer-cuivre [13]

Le diagramme de phases permet de prédire, pour un mélange donné, la constitution des phases en présence, en équilibre les unes avec les autres. Deux facteurs physiques ont une influence sur la nature et la composition des phases présentes : la température qui joue un rôle particulièrement important lors de l'élaboration et dans les modifications des propriétés mécaniques de ces alliages et la teneur en éléments d'addition.

I-2. Propriétés du Fer et du Cuivre

I-2.a) Les propriétés du Fer

Le fer représente 4% de la masse de l'écorce terrestre, il est le métal le plus répandu sur la terre. On le retrouve à l'état de nombreux composés : oxydes, sulfures, silicates. Le fer ne se trouve pas à l'état natif dans la nature, mais sous forme de combinaisons.

Le tableau ci-dessous résume les propriétés physico-chimiques du fer :

Tableau I-1 Propriétés physico-chimiques du Fer [15]

Caractéristique	Valeur
Numéro atomique Z	26
Masse atomique A	55,84
Paramètres de maille a (Å)	2,886
Rayon atomique R (Å)	1,28
Densité ρ à 20°C	7,87
Résistivité ρ_c ($10^{-9} \Omega \cdot m$)	101
La température de fusion T_f (°C)	1535

Les formes allotropiques du fer :

Il existe plusieurs formes allotropiques du fer pur, stables dans les domaines de température suivants [12] :

- $T < 770$ °C : Ferrite α ferromagnétique² (structure cubique centrée),
- $770 < T < 912$ °C : Ferrite α paramagnétique³ (structure cubique centrée),
- $912 < T < 1394$ °C : Austénite (γ -Fe) de structure cubique à face centrée,
- $1394 < T < 1538$ °C : Ferrite delta (δ -Fe) de structure cubique centrée.

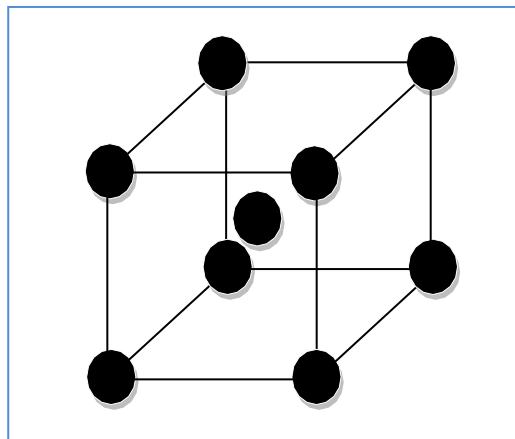


Figure I-3 Structure cristallographique cubique centrée de la ferrite

2 : qui possède la propriété de s'aimanter sous l'action d'un champ magnétique.

3 : désigne un corps placé dans un champ magnétique, qui s'aimante faiblement.

La température de fusion du fer est de 1535°C, il atteint l'ébullition aux environs de 3000°C. Ce matériau est très malléable hautement déformable ; il peut être étiré en fil mince sans risque de rupture. Cet avantage fait du fer un bon matériau pour la conception des structures et des machines de construction. On le retrouve dans le quotidien sous forme d'alliages différents. Les propriétés de ces alliages dépendent des éléments qui les composent. Hormis le degré de pureté du fer, ces propriétés sont, également, sensibles aux traitements thermomécaniques que subissent ces alliages. Par ailleurs, le fer présente l'inconvénient d'être corrosif.

I-2.b) Les propriétés du Cuivre

Le cuivre est caractérisé essentiellement par la conductivité thermique et électrique d'une part, et sa résistance à la corrosion d'autre part.

Tableau I-2 Propriétés physico-chimiques du cuivre [15]

Caractéristique	Valeur
Numéro atomique Z	29
Masse atomique A	63,54
Paramètres de maille a (Å)	3,5074
Rayon atomique R (Å)	1,28
Densité ρ à 20°C	8,94
Résistivité ρ_c ($10^{-9} \Omega \cdot M$)	16,8
La température de fusion T_f (°C)	1083

Cependant le cuivre a une faible résistance mécanique et une aptitude médiocre à la mise en œuvre. Son utilisation est plutôt sous forme d'alliage afin d'améliorer les deux dernières propriétés :

➤ La ductilité :

Le cuivre est connu pour être un métal très malléable, c'est-à-dire qu'il peut être facilement façonné et usiné. Qu'il soit travaillé à chaud ou à froid, le cuivre peut se déformer à volonté. Le cuivre et ses alliages s'adaptent parfaitement à plusieurs types de soudure comme le soudage autogène, la soudure électrique de brassage ou de soudage à l'étain.

➤ **La conductivité :**

Le métal rouge est un excellent conducteur, que cela soit de nature électrique ou thermique. Et selon l'IACS « International Annealed Copper Standard », la conductivité électrique du cuivre est de 100 %. De nombreux domaines d'application relatifs à la fabrication de matériels électriques et électroniques font appel à ce métal en raison de sa haute performance. Et pour ce qui est de sa conductivité thermique, le cuivre n'est pas en reste. Effectivement, plusieurs secteurs d'activités utilisent ce métal afin de chauffer ou refroidir un liquide ou un gaz. On peut constater que la plupart des appareils installés dans les foyers sont constitués essentiellement ou partiellement de cuivre.

➤ **La résistivité face à la corrosion :**

Selon des expériences menées afin de déterminer les performances du cuivre, des chercheurs ont mis en évidence la résistance du cuivre à l'usure et à la corrosion [16]. En effet, le cuivre ainsi que ses alliages sont invulnérables sous l'action de l'eau et des produits chimiques. En raison de cette résistance à la corrosion, de nombreuses industries emploient le cuivre dans la fabrication de tuyaux, de récipients et de conteneurs. Ce métal est aussi utilisé dans la toiture et la robinetterie à cause de sa bonne durabilité.

➤ **La durabilité :**

Le cuivre est un métal qui peut être recyclé à l'infini sans que ses performances en soient altérées. En effet, le cuivre est recyclable, le pourcentage de récupération du cuivre à partir des produits en fin de vie est estimé à 70 % du total potentiellement disponible. Ainsi, il est possible d'affirmer que le cuivre recyclé possède les mêmes propriétés physiques et chimiques que le cuivre primaire. Selon le Bureau du recyclage international, le recyclage du cuivre permet d'économiser 85% de l'énergie nécessaire à la production de métal primaire. C'est donc une ressource renouvelable qui présente plusieurs avantages, tant sur le plan économique que sur le plan énergétique. Toutes ces caractéristiques lui ont valu la place de l'un des métaux les plus prisés et les plus cotés en bourse de nos jours. Le cuivre est un métal rouge à cassure rose qui appartient au premier groupe de la classification de Mendeleïev. Il a un réseau cristallin cubique à faces centrées à équidistance (Figure I-4).

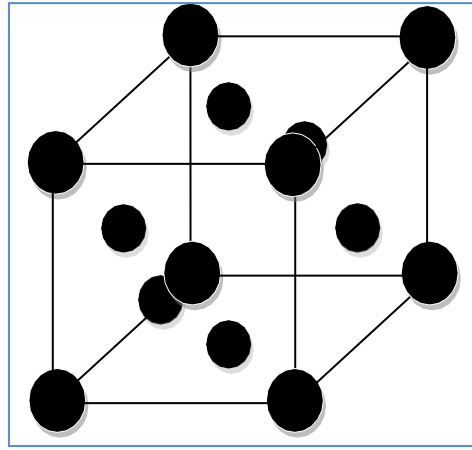


Figure I-4 Structure cristallographique cubique à faces centrées du cuivre.

I-3. Métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres (MDP) est un procédé de mise en forme utilisé pour produire différentes formes de pièces mécaniques à partir de mélanges de poudres de métaux purs en alliages. La MDP permet de réaliser des pièces à porosité contrôlée avec une précision dimensionnelle appréciable et à un moindre coût en raison d'une perte minimale de matière et d'un fort gain d'énergie.

Elle consiste en une compression des poudres de départ pour obtenir la pièce qui est suffisamment rigide (matériau vert). Cette étape est suivie du procédé de frittage qui est un traitement thermique ayant pour but de consolider et densifier le matériau. Le produit fritté est soumis à un traitement final exigé par les conditions de travail de la pièce (Usinage de finition, traitement de surface, infiltration ...). La métallurgie des poudres peut être caractérisée par les trois mots clés suivants : poudre, compression et température. Les différentes méthodes de fabrication sur laquelle elle repose permettent l'obtention de pièces poreuses ou non, de formes et de géométries complexes et de grandes précisions dimensionnelles, les techniques intervenantes successivement au cours de l'élaboration d'un composant peuvent se résumer de la façon suivante :

- Élaboration de la poudre ;
- Densification et mise en forme ;
- Traitement thermique (Frittage).

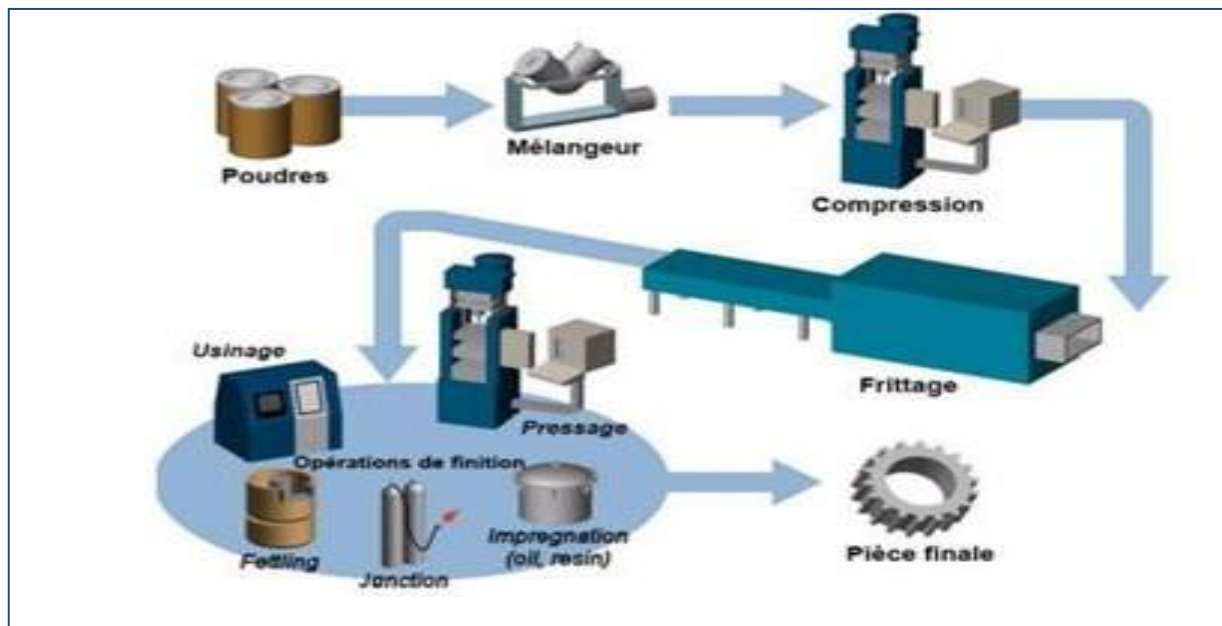


Figure I-5 Procédé de fabrication complet de la métallurgie en poudre [17]

I-3.1. Fabrication des poudres métalliques et leurs caractéristiques

1. Fabrication des poudres :

1.a). Méthode chimique :

Parmi les méthodes chimiques, on distingue une diversité de techniques de préparation des poudres qui consistent à faire intervenir un réactant et un réactif chimiques. L'une des méthodes chimiques existantes pour l'élaboration des poudres métalliques est la réduction des oxydes. Elle consiste à faire broyer des oxydes métalliques, dans le but de les réduire en une poudre très fine afin de maximiser la surface spécifique de cette poudre et faciliter ainsi la réaction de réduction. Cette dernière se fait dans un four tubulaire (Figure I-6) à une température inférieure à la température de fusion du métal constituant en présence d'un agent réducteur tel que l'hydrogène ou le monoxyde du carbone. Cette technique, contrairement à d'autres techniques, nous permet de faire varier, dans une certaine mesure, la morphologie et la granulométrie de la poudre obtenue et aussi fabriquer de grande quantité avec un haut degré de pureté.

Il existe d'autres méthodes telles que l'électrolyse et les méthodes basées sur la réduction à partir d'un réactant liquide (l'élimination du solvant, la précipitation, le procédé sol-gel) [18].

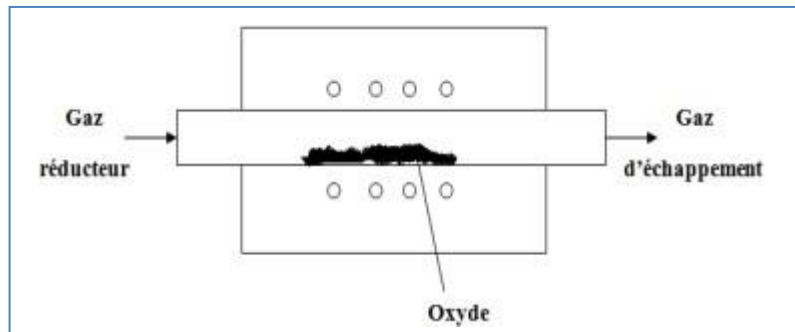


Figure I-6 Schéma d'un four tubulaire

1.b) Méthode mécanique

➤ Le broyage :

Le broyage est un procédé mécanique de fabrication des poudres. Cette technique est utilisée dans l'industrie, en grande partie, pour les matériaux fragiles mais elle est pratiquée aussi dans le cas des matériaux ductiles. La méthode consiste à placer la matière dans des jarres contenant des billes en acier très dur, la fragmentation s'ensuit sous l'effet des collisions des billes entre elles en piégeant les particules entre elles. Les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, ce qui permet un mélange des différents constituants.

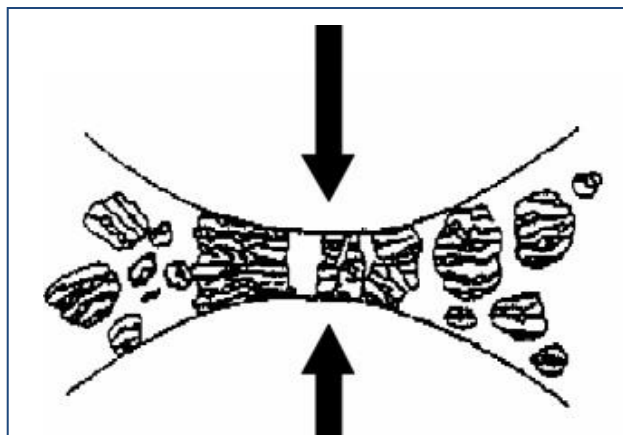


Figure I-7 Fracture dynamique et ressoudage des poudres lors d'un choc bille-bille

- **Broyage simple**

Il s'agit d'un processus de réduction de la taille des particules ou des matériaux en utilisant des méthodes mécaniques. Le broyage simple vise principalement à réduire la taille des particules d'un matériau solide. Cela peut être fait pour diverses raisons, telles que la préparation pour d'autres processus industriels, l'amélioration de la réactivité chimique, ou encore pour faciliter la manipulation ou le transport du matériau.

Le broyage au mortier est une méthode traditionnelle utilisée pour le broyage simple des matériaux solides en poudre fine à l'aide d'un mortier et d'un pilon.

- **Broyage a haute énergie**

Durant le broyage à haute énergie, les particules de poudre sont prises au piège entre bille et bille et entre billes et proies des jarres. Cela conduit à une sévère déformation plastique ; alors les particules de poudre sont respectivement aplaties, soudées, fracturées et ressoudées, autrement dit, dans un premier temps, il se produit un phénomène de fragmentation (fracture) des particules jusqu'à une taille limite, les fines particules vont ensuite se coller entre elles (soudure), et puis former des agglomérats. Cette succession d'événements : déformation plastique, rupture, soudage permet la formation d'une structure lamellaire de plus en plus fine et l'obtention de particules de poudres dont les dimensions peuvent aller de micromètre au nanomètre [19]. Lorsqu'un certain équilibre s'installe entre le taux de rupture et le taux de soudage, on parle d'état d'équilibre.

La déformation et la création de nouvelles surfaces ainsi que l'augmentation de la température locale lors de broyage aident la diffusion et permettent la formation d'un nouvel alliage (Figure I-8). Cela arrive au bout d'un certain temps de broyage où des défauts cristallins apparaissent tels que fissures, défauts d'empilement, lacunes dislocations. Ceci s'accompagne d'une augmentation du nombre de joints de grains et favorise la diffusion. Bien que le mécanisme exact de la mécano-synthèse doive être déterminé cas par cas, il semble qu'il est réalisé principalement par le changement de structures et la haute pression mécanique générée dans le mélange de poudre lors de broyage.

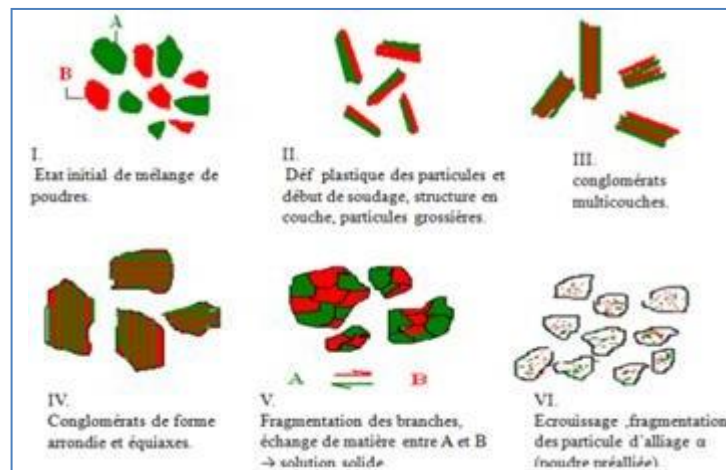


Figure I-8 Schéma du principe de la mécano-synthèse : alternance de déformations plastiques, fractures et soudures.

➤ Types de broyeurs

• Broyeur attriteur

Appelé aussi broyeur vertical, il est muni d'une cuve fixe traversée par une tige équipée de bras qui viennent brasser le mélange billes/poudre sous l'action d'un moteur tournant à une vitesse de l'ordre de 300 à 500 tours par minute. Ce broyeur peut être utilisé pour la production d'un volume modéré de poudre avec un temps de broyage relativement court de l'ordre de quelques heures.

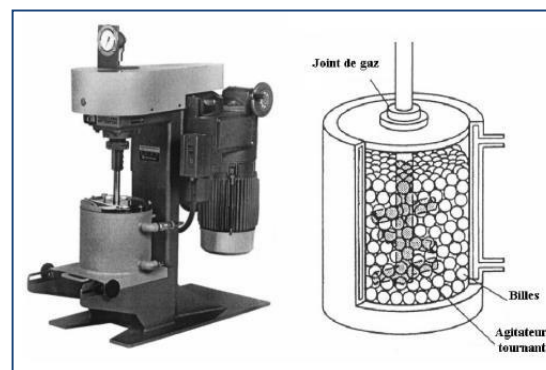


Figure I-9 Broyeur attriteur

• Broyeur vibratoires

Dans ce type de broyeurs, le broyage agit uniquement par choc des billes sur la poudre. Comme le cas de l'agitateur SPEX (Figure I-9) qui broie environ 10 à 20 g de poudre à la fois, une jarre contenant la poudre et les billes de broyage, fixée par une pince, est balancée énergiquement d'avant en arrière à des fréquences élevées. Le mouvement de va-et-vient est combiné avec des mouvements latéraux des extrémités de la jarre. A chaque mouvement de la jarre, les billes écrasent la poudre dans le fond de la jarre en la broyant et en mélangeant à la fois.

En raison de l'amplitude (environ 5 cm) et de la vitesse (environ 1200 tours/minute) du mouvement de la pince, les vitesses des billes sont élevées (de l'ordre de 5 m/s) et par conséquent la force de l'impact de la bille est exceptionnellement élevée.

La température moyenne du creuset est de l'ordre 60°C. L'élévation locale de température peut atteindre 600°C. La durée moyenne d'un broyage est de quelques dizaines d'heures. Le broyeur vibratoire SPEX 8000 est souvent utilisé pour les recherches en laboratoires. Il est plus énergique que le broyeur planétaire mais de capacité relativement faible.



Figure I-10 Broyeur vibratoire type spex 8000.

2. Caractéristiques des poudres métalliques

La poudre métallique est la matière première utilisée dans la fabrication des pièces mécaniques produites par MDP. Après avoir abordé la plupart des procédés de fabrication des poudres métalliques, nous allons nous intéresser à leurs caractéristiques. Il faut savoir que la poudre se comporte comme un fluide à de faibles pressions et comme un solide à de fortes pressions. Quelques scientifiques la considèrent comme étant un quatrième état de la matière. Nous allons essayer de répertorier quelques paramètres pour caractériser la poudre métallique.

- **Morphologie des particules**

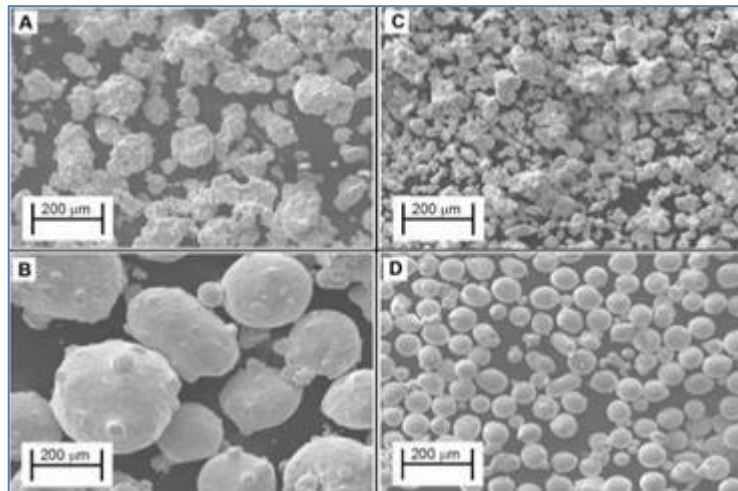


Figure I-11 Micrographies de poudres métalliques obtenues par MEB

- A) *Poudre de fer de forme irrégulière.*
- B) *Poudre de fer de forme régulière.*
- C) *Poudre de cuivre de forme irrégulière.*
- D) *Poudre de cuivre de forme régulière [18]*

Pour observer les particules on utilise généralement des microscopes. Selon la taille des particules les plus utilisés sont les microscopes électroniques à balayage (MEB), ou le microscope électronique en transmission (MET) [20]

Comme cité précédemment, la morphologie des particules est liée au mode d'élaboration de la poudre. Lors de l'élaboration, les particules ont tendance à s'agglomérer et former des groupements faiblement liés (agglomérats) ou fortement liés (agrégats). Suite à ces agglomérations les particules se comportent de différentes manières lors du processus de frittage conduisant ainsi à des retraits volumiques plus ou moins variés. Ce qui influe considérablement sur l'étape de consolidation ainsi que la microstructure du produit final [21].

- **La porosité**

La fraction volumique des pores (porosité) et la masse volumique ainsi que la densité sont des caractéristiques importantes du matériau.

- La masse totale m : Cette masse correspond à celle de la fraction solide considérée du milieu granulaire. Les pores contiennent du gaz (par exemple l'air ambiant) ; la masse de gaz correspondante est négligée lors d'une opération de pesée.

- Le volume total de la poudre V : Ce volume est calculé à partir des frontières qui circonscrivent l'espace occupé par l'ensemble des grains considéré
- Le volume de la partie solide V_s : C'est la somme des volumes occupé par chaque grain de poudre, à laquelle il faut adjoindre le volume occupé par un éventuel adjuvant.
- Le Volume des vides V_v : $V_v = V - V_s$. Volume des pores, c'est à dire le volume occupé par l'air ambiant
- La porosité de la poudre : V_v / V . Cette fraction exprime la proportion volumique occupée par les pores à l'intérieur du volume V
- L'indice des vides : $e = V_v / V_s$. Cette fraction exprime la proportion du volume occupé par les pores au volume occupé par de la matière. Cette valeur, généralement inférieure à 1, et nulle lorsque le matériau est qualifié de complètement dense
- La masse volumique ρ : est le rapport de la masse de la poudre avec son volume : $\rho = m/V$ où m représente la masse de la poudre et V le volume occupé par la poudre. Elle peut être vraie ou théorique.
- La masse volumique apparente : $\rho_a = \frac{m}{V}$
- La masse volumique théorique : $\rho_{thé} = \frac{m_{maille}}{V_{maille}}$

$$\rho_{absolue} = \frac{m_{mat}}{V_{absolu}} = \frac{m_{mat}}{V_{réel} - V_{pores}} \dots \dots \dots \mathbf{I. 1}$$

- La densité relative : est le rapport de la densité apparente à la densité théorique :

$$d_{relative} = \frac{d_{absolue}}{d_{theorique}} \dots \dots \dots \mathbf{I. 2}$$

I-4. Compression des poudres

La compression est l'opération qui permet de mettre une poudre sous forme de pastille à dimensions et formes contrôlées. La mise en forme par compression uni axiale en matrice comporte cinq étapes successives :

- Le remplissage
- La compression
- La décharge
- L'éjection
- La relaxation

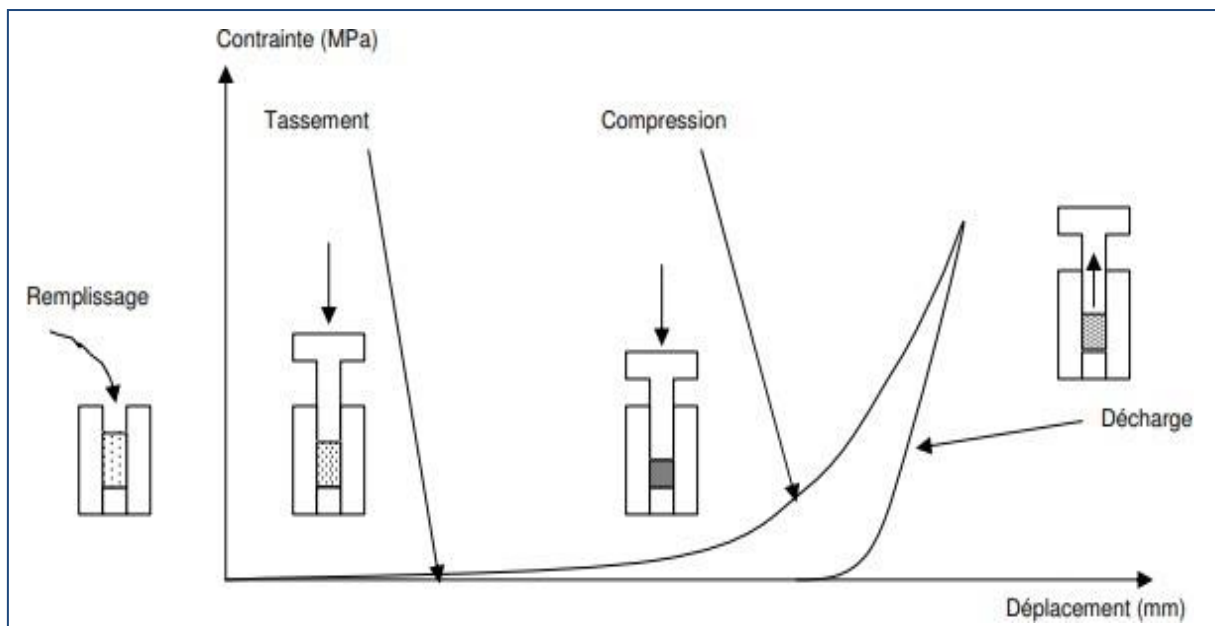


Figure I-12 Représentation des étapes de compression

I-5. Dilatométrie

C'est une technique de mesure d'une dimension d'un objet soumis à une charge négligeable, sous température et atmosphère contrôlées. La dilatométrie permet d'accéder à une valeur de dilatation ou de contraction (expansion ou retrait de l'échantillon étudié), appelée coefficient de dilatation thermique linéaire, mais également à des caractéristiques de recuit ou d'autres transformations physiques ou chimiques entraînant des modifications dimensionnelles.

Principe :

Lorsqu'on recuit un échantillon en augmentant progressivement sa température, cet échantillon se dilate comme le fait n'importe quel solide. La dilatation se poursuit jusqu'à ce qu'on atteigne une température proche de la température à laquelle cette céramique avait été cuite initialement. En continuant d'augmenter la température, la céramique se contracte car elle reprend le cours de sa cuisson (les phénomènes physico-chimiques qui se passent durant la cuisson d'une argile reprennent lorsqu'on a dépassé la température à laquelle la céramique avait été cuite). L'échantillon amorce donc un retrait qui se poursuit tant que la température du four du dilatomètre continue d'augmenter.

La variation de la longueur de l'échantillon est suivie par un palpeur relié à un capteur inductif qui émet un signal électrique. Celui-ci est transmis à un micro-ordinateur qui le transforme en longueur et qui enregistre en même temps la température du thermocouple de mesure, à partir de cet enregistrement on trace la courbe de retrait :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = (T) \dots \dots \dots \mathbf{I. 3}$$

L₀ : Longueur initiale de l'échantillon

Δl : Variation de longueur proportionnelle à la température

T : Température

La courbe de la variation de la longueur de l'échantillon en fonction de la température de recuisson à laquelle on le soumet présente un maximum qui représente la température de cuisson apparente.

Cette température apparente est en général assez peu différente de la température de cuisson effective à laquelle avait été cuite la céramique initialement qui est celle du palier de température par lequel s'était terminée la cuisson avant refroidissement. En réalité, la température de cuisson d'une céramique est une grandeur assez mal définie puisque le degré de cuisson d'une céramique dépend de nombreux facteurs tels que la durée pendant laquelle la température maximale a été maintenue dans le four (palier de cuisson).

Si la méthode paraît simple en théorie, il faut être prudent quant à l'interprétation des résultats et prendre en considération un certain nombre de facteurs tels que la durée du palier de cuisson, la vitesse de la montée en température du four, le type d'argile, etc. [22-24].

I-6. Polissage

La visualisation des différentes phases, des joints de grains ou encore de la porosité nécessite au préalable une bonne préparation de la surface des échantillons à observer. La première étape étant le polissage des échantillons.

Le polissage consiste à frotter la surface à examiner sur des papiers abrasifs de carbure de silicium de plus en plus fins jusqu'à l'obtention d'une surface dénuée de rayures visibles à l'œil nu, celui-ci est réalisé avec une polisseuse. Le polissage s'effectue dans des conditions métallographiques standard et en présence d'eau.

I-7. Attaques chimiques

Le nital est une solution d'acide nitrique et d'alcool couramment utilisée pour l'attaque chimique des métaux ferreux. Il est particulièrement adapté pour révéler la microstructure des aciers au carbone. L'alcool peut être du méthanol ou de l'éthanol.

Les mélanges d'éthanol et d'acide nitrique sont potentiellement explosifs. Cela se produit généralement par dégagement de gaz, bien que du nitrate d'éthyle puisse également se former. Le méthanol n'est pas susceptible d'explosion mais est toxique [25].

Une solution d'éthanol et d'acide nitrique devient explosive si la concentration d'acide nitrique dépasse 10 % (en masse). Les solutions supérieures à 5 % ne doivent pas être stockées dans des conteneurs fermés car l'acide nitrique continue à agir comme un oxydant dans des conditions diluées et froides [25].

I-8. Frittage

Le frittage correspond à la consolidation thermique d'un matériau pulvérulent sans fusion d'au moins l'un de ses constituants. C'est l'une des opérations les plus délicates et souvent la plus coûteuse lors de la préparation des céramiques. Au cours du cycle thermique, la microstructure se met en place, par transport de matière entre grains, afin de minimiser les excès d'énergies d'interface, ce qui s'accompagne généralement d'une diminution de la porosité. Cette dernière se manifeste de façon macroscopique par un retrait par rapport à la pièce "crue" [26].

D'un point de vue thermodynamique, l'énergie de surface, E , s'écrit en fonction de la tension de surface solide/vapeur, γ_{sv} , de la tension de surface solide/solide, γ_{ss} , et de leurs aires respectives A_{sv} et A_{ss} :

$$E = A_{sv} \cdot \gamma_{sv} + A_{ss} \cdot \gamma_{ss} \dots\dots\dots \mathbf{I. 4}$$

Prenons le cas simple d'un système de disques arrangés sur un réseau carré, où la tension de surface solide/solide est plus faible que la tension de surface solide/vapeur. Sur l'état initial (cru), les aires des interfaces solide/solide (joints de grains dans le cas d'une céramique) sont très faibles alors que les surfaces solide/vapeur sont considérables (figure I-13).

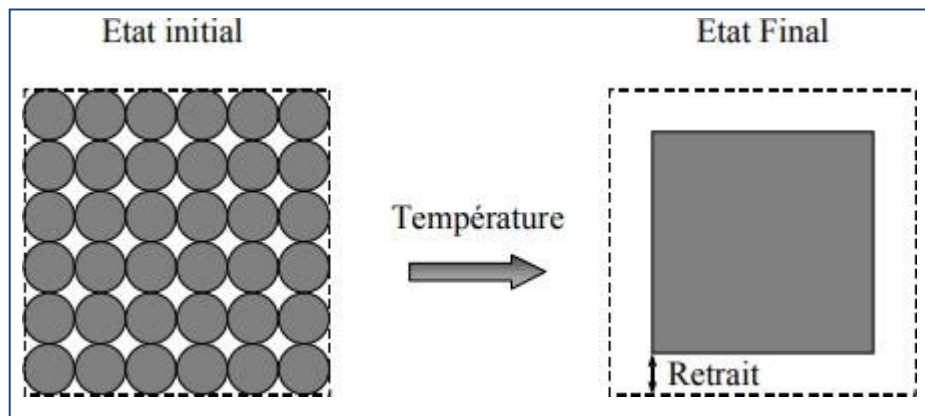


Figure I-13 Les surfaces solide/solide augmentent et les surfaces solide/vapeur diminuent

Sous l'action de la température, la matière peut se déplacer. La taille des interfaces solide/solide augmente et les surfaces solide/vapeur diminuent. La diminution d'énergie induite par la diminution des surfaces solide/vapeur étant plus importante que l'augmentation de l'énergie solide/solide, l'énergie de surface totale, E , diminue. L'état final stable est atteint lorsque l'énergie de surface est minimisée (à volume constant).

- Principales applications industrielles du frittage

Dans les applications industrielles, on peut distinguer deux classes principales qui diffèrent suivant l'origine de la résistance mécanique qui est produite au cours du frittage. Dans l'une se rangent les corps qui s'agglomèrent d'eux-mêmes et dans l'autre, ceux pour lesquels on ajoute un liant. Dans le cas des métaux, on se trouve dans la seconde classe lorsque, au cours du frittage, on dépasse le point de fusion de l'un des métaux du mélange comprimé. [27].

Les métaux à haut point de fusion tels que le tungstène et le molybdène font partie de la première classe. Leurs poudres sont obtenues à partir des oxydes correspondants. Elles sont ensuite comprimées et frittées par passage direct du courant électrique à travers comprimés. Cette opération est réalisée sous vide dans un four à cloche.

Pour la fabrication des fils de W et Mo, les produits sont ensuite forgés et refrittés de nombreuses fois avant d'être passés à la filière.

Pour les autres métaux, le frittage est utilisé pour des raisons économiques. Il est en effet possible de comprimer dans des moules la poudre de métaux tel que le fer, le nickel et le cuivre et d'obtenir ainsi sans usinage des pièces de mécanique.

Le frittage, qui donne à ces comprimés leur résistance ne produit en effet qu'une faible déformation dont il est assez facile de tenir compte. Lorsqu'on exige des dimensions précises, les pièces obtenues sont récomprimées dans un nouveau moule.

Parmi les compositions intéressantes on rencontre, dans la seconde classe, les carbures et les matériaux pour contacts électriques. Pour former une pastille de carbure de tungstène, on recouvre de cobalt la surface des grains de carbure, par un moyen purement mécanique, et au cours du frittage il y a formation à partir de 1280°C d'une certaine quantité de liquide qui contient 35% de carbure et 65% de cobalt. Ce liquide assure la liaison entre les particules de carbures de façon tout à fait satisfaisante.

On peut réaliser, de même, des mélanges de tungstène, de cuivre et de nickel qui sont frittés au-dessus du point de fusion de l'alliage de cuivre et de nickel correspondant et qui sont utilisés pour les contacts électriques. Dans ces mélanges, le tungstène résiste à l'action de l'arc et le cuivre augmente la conductibilité électrique. Le nickel est ajouté en faible quantité parce qu'il s'allie à la fois au tungstène et au cuivre de sorte que la résistance mécanique soit meilleure qu'avec le mélange cuivre-tungstène pour lequel il y'aurait simplement collage.

Dans la seconde classe, on rencontre encore des mélanges qui donnent des alliages classiques tels que le bronze et le laiton ainsi que des alliages utilisés surtout en métallurgie des poudres comme les alliages fer-cuivre à forte teneur en cuivre (3 à 20 %).

Il existe bien d'autres applications. Certaines montrent qu'il est possible d'obtenir par frittage des matériaux ayant des propriétés tout à fait exceptionnelles. Pour les ailettes de turbines à

gaz ou de réacteurs, on réalise par exemple des mélanges d'oxydes et de métaux réfractaires dont la résistance mécanique et la résistance à la corrosion sont remarquables [27].

- Types de frittage

D'un point de vue physico-chimique, il y'a essentiellement deux types de frittage [3] que l'on distingue lors du traitement thermique. Lorsque le frittage se déroule à une température inférieure à la température de fusion de tous les constituants de la poudre, on parle de frittage en phase solide. Dans le cas où un ou plusieurs constituants passent à l'état de fusion, on assiste à un frittage en phase liquide. Quelque soit le frittage, en phase solide ou bien en phase liquide, il peut être effectué sous la pression atmosphérique (frittage naturel), ou sous une pression extérieure (frittage sous charge, uni axial ou isostatique). Dans certains cas, la densification d'un nouveau matériau obtenu lors du traitement thermique est couplée à sa réaction de synthèse, on parle alors de frittage réactif.

a) Frittage en phase solide

Il est utilisé pour les matériaux à haut point de fusion. La température de frittage reste toujours inférieure à la température de fusion du métal le plus fusible. Il est utilisé pour un système monophasé ou polyphasé. Le plus souvent ce mode de frittage est employé pour la réalisation des pièces dont les propriétés d'usage exigent une grande pureté des joints de grains. Le frittage en phase solide est le plus utilisé en industrie, il permet la densification et l'augmentation des propriétés mécaniques par la diffusion à l'état solide et il permet aussi de conserver une meilleure stabilité dimensionnelle.

On peut distinguer trois étapes pendant la densification. La figure I-14 représente l'évolution de la densité relative et de la porosité pendant le frittage en régime isotherme.

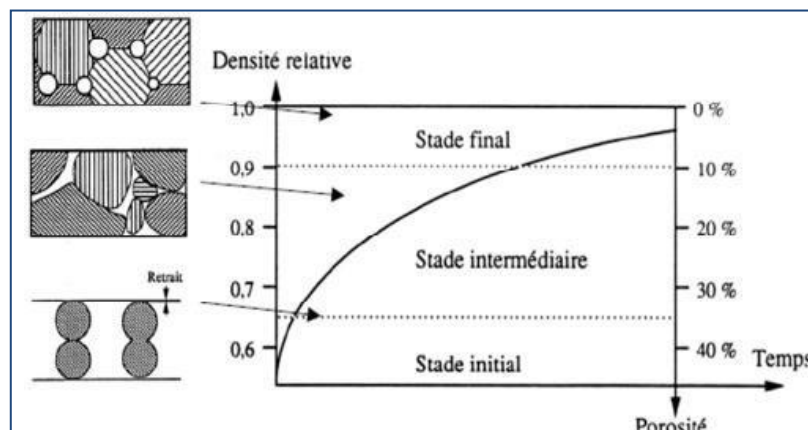


Figure I-14 Evolution de la porosité au cours du frittage

- **Stade initial : formation des ponts**

Cette étape caractérisée par la construction des ponts entre les grains est due à une simple diffusion réciproque des atomes au voisinage immédiat des grains qui sont en contact. La formation des ponts se poursuit jusqu'à une densité relative de 0,65. Le compact peut être vu comme un réseau de pores tubulaires ouvert sur l'extérieur.

- **Stade intermédiaire : Elimination de la porosité ouverte**

La densification devient importante, les pores ouverts sur l'extérieur diminuent progressivement de volume et ils se scindent en de nombreux pores sphériques fermés. D'après Coble [28], la densité relative à ce stade est de l'ordre de 90%.

- **Stade final : Elimination de la porosité fermée**

Cette dernière étape doit conduire à l'élimination de la porosité fermée, au cours de laquelle la porosité est isolée vers l'extérieur. La densité relative est en général entre 90% et 100% (densité théorique). La densité théorique est parfois difficile à atteindre à cause de la croissance anormale des grains. Un tel phénomène résulte d'une vitesse de migration des pores trop faible par rapport à celle des joints de grains ou bien d'une densité de pores trop importante. Dans ce cas, la porosité passe en position intra granulaire et devient par conséquent très difficile à éliminer.

b) Frittage en phase liquide

On parle de frittage en phase liquide lorsqu'une partie de la matière atteint son point de fusion durant le traitement thermique, permettant ainsi la présence d'une phase liquide qui assure la densification de matériaux par accroissement du retrait volumique [29]. Cette phase liquide peut être transitoire ou permanente. Les forces motrices de ce frittage sont des forces de tension capillaire. Leur description microscopique est donnée par Cahn et Healy [30].

- **Les étapes du frittage en phase liquide**

- ❖ **Formation du liquide et réarrangement**

La formation et l'écoulement du liquide dans le milieu poreux est très rapide, ce qui permet d'observer un retrait important dans un temps court (de l'ordre de la minute) qui est dû aux réarrangements des particules les unes par rapport aux autres. La cinétique et l'évolution

microstructurale lors du réarrangement est difficile à prévoir, car elle résulte de l'effet des forces capillaires exercées par un liquide en mouvement et l'écoulement du liquide est lui-même dépendant de la microstructure, par nature hétérogène, du milieu poreux [31].

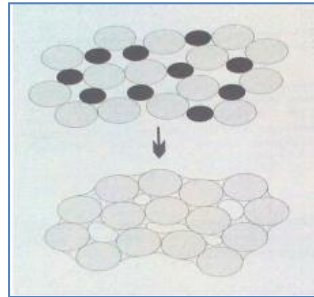


Figure I-15 Formation du liquide et réarrangement

❖ *Dissolution-précipitation*

L'efficacité des mécanismes de dissolution-précipitation pour l'élimination de la porosité du matériau va dépendre de la microstructure générée par le réarrangement. A la fin de l'étape de réarrangement, les interstices de l'empilement des grains sont occupés par le liquide. Si cette phase liquide n'est pas suffisante pour combler la porosité, elle peut ensuite provoquer une nouvelle densification à condition que le solide soit soluble.

Les mécanismes de cette étape sont les suivants :

- L'augmentation locale de la solubilité du solide dans le liquide grâce à la mise en compression des points de contact entre les grains via des forces capillaires.
- Cette dissolution dans le liquide est suivie d'une réprécipitation sur les surfaces libres et elle conduit à un rapprochement des grains et donc à une nouvelle densification.

Les mécanismes de dissolution-précipitation conduisent aussi à une croissance de grains, par dissolution des petits au profit des gros. Certains auteurs [32] distinguent parfois un troisième stade, qui regrouperait les mécanismes plus lents d'évolution microstructurale, en particulier les mécanismes de transfert en phase solide.

CHAPITRE II
MATIERES PREMIERES ET
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Matières premières et techniques expérimentales

II-1.1. Les Poudres utilisées

Au cours de notre étude on a utilisé : le Fer à 99% de pureté, qui est le matériau de base de ce travail et comme ajout le cuivre pur à 99,5%, en provenance des laboratoires MERCK.



Figure II-1 Poudres de fer et de cuivre utilisées

Le carbone est unique dans ses propriétés chimiques parce qu'il forme un nombre de composants supérieurs au nombre résultant de l'addition de tous les autres éléments en combinaison les uns avec les autres. On l'utilise comme impureté dans notre étude.

Tableau II-1 Propriétés physico-chimiques du Carbone

Numéro atomique	6
Masse atomique (g.mol⁻¹)	12,011
Masse volumique à 20°C (g.cm⁻³)	2,2
Température de Fusion (°C)	3652
Rayon atomique (Van der Waals) (nm)	0,091

II-1.2. Mode opératoire

II-1.2.1. Préparation des échantillons pulvérulents

Des pesées ont été effectuées avec une balance de précision ;

- 10g du mélange Fe-Cu (Fe90% et Cu10%)
- 10g du mélange Fe-Cu-C (Fe90% et (Cu-C) 10%)

On pèse en premier lieu 9g de fer et 1g de cuivre que l'on mélange pour avoir notre première composition (Fe-Cu) que l'on notera (A)

Ensuite on pèse 9g de fer et 1g de (Cu-C) ; avec le Carbone à un faible pourcentage de l'ordre de 0,05%, on a donc notre deuxième composition que l'on notera (B).

II-1.2.2. Broyage des poudres

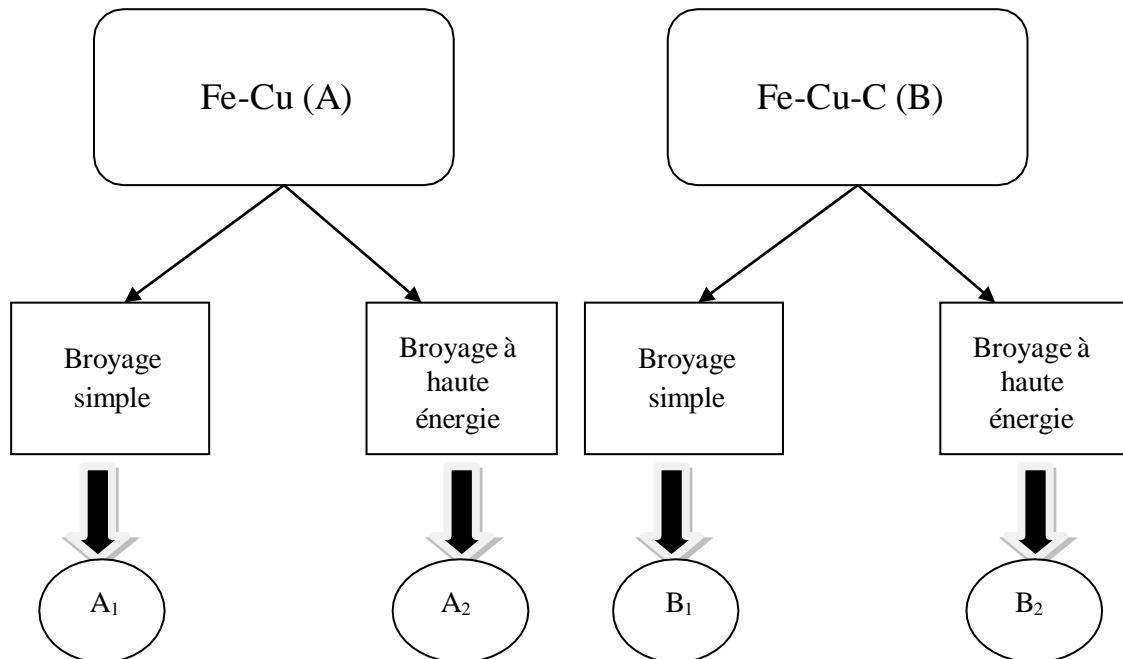


Figure II-2 Organigramme explicatif préparation des compositions utilisées

Pour le broyage simple, il a été effectué à l'intérieur d'un mortier en agate, les poudres à broyer y sont placées et un pilon utilisé pour appliquer une force et des mouvements rotatifs pendant 15 minutes. Le pilon écrase et broie les matériaux contre les parois du mortier, les transformant progressivement en particules plus petites. Ce processus est répété jusqu'à ce que la consistance désirée



Figure II-3 Mortier et pilon en agate

Pour le broyage à haute énergie, on l'a effectué dans un vibro-broyeur de type SPEX 8000 pendant une heure. Il comprend un conteneur fixé à une came qui transforme le mouvement de rotation du moteur électrique de 1725 tr/min en un mouvement vibratoire dans les trois directions de l'espace grâce a un système à ressort. On introduit nos mélanges dans une jarre en fonte et des billes en acier.



Figure II-4 Broyeur vibratoire type SPEX8000



Figure II-5 Jarre en fonte

II-1.2.3. Préparations des pastilles

Trois pastilles d'environ 500mg et de 10mm de diamètre de chaque composition ont été préparées à l'aide d'une presse hydraulique de la marque BECKMAN à une pression d'environ 50 MPa pendant une minute. Les pesées des pastilles ont été effectuées et leurs épaisseurs ont été mesurées, les valeurs obtenues ont été répertoriées dans le tableau II-2.



Figure II-6 Presse hydraulique

Tableau II-2. Paramètres des pastilles des différentes compositions

Composition		Masse (g)	Epaisseur (mm)
A ₁	P ₁	0,49988	1,02
	P ₂	0,49916	0,96
	P ₃	0,49793	1,16
	P _{Moy}	0,49899	1,04
A ₂	P ₁	0,49936	1,03
	P ₂	0,49890	1,06
	P ₃	0,49838	1,09
	P _{Moy}	0,49888	1,06
B ₁	P ₁	0,49358	1
	P ₂	0,49766	1,48
	P ₃	0,49712	1,03
	P _{Moy}	0,49612	1,16
B ₂	P ₁	0,49978	1,01
	P ₂	0,49914	1,01
	P ₃	0,49761	1
	P _{Moy}	0,49884	1,006

P_{Moy} représente la masse moyenne et l'épaisseur moyenne des trois pastilles de chaque composition.

II-1.3. Etude dilatométrique :

Toutes les pastilles précédentes ont été suivies par une étude dilatométrique. Le dilatomètre utilisé pour notre expérience est du type DIL 402C de la marque NETZSCH (Figure II-7) à une vitesse de chauffage de 10°C /min, aux composants suivants :

- Un four connecté a un circuit de refroidissement et de gaz protecteur (Argon)
- Un régulateur de température, et un contrôleur couplé a un ordinateur permet d'injecter les paramètres de traitement et de traiter les données après traitement.
- Un palpeur placé a l'intérieur du four et relié a un capteur inductif permet de suivre la variation de l'épaisseur de l'échantillon grâce a un signal électrique envoyé a l'ordinateur
- Un thermocouple placé à l'intérieur du four permet la mesure de la température qui est alors enregistré par l'ordinateur.



Figure II-7 Dispositif dilatométrique

II-1.4. Polissage

Avant de passer au polissage, on prend une pastille de chaque composition (passées au dilatomètre), et on la met dans un moule où on verse une résine et un durcisseur pour la maniabilité de cette pastille lors du polissage on la laisse environ 24h.

Les pièces sont polies par abrasion et le polissage s'effectue dans des conditions métallographiques standards et en présence d'eau, les papiers abrasifs utilisés sont :

Pour ébauche : P800 et P1000

Pour finition : P1200 ; P2000

Pour super finition des draps tissés avec ajout de suspensions de diamant.

Tout en nettoyant soigneusement l'échantillon entre les différentes étapes de polissage pour éliminer les résidus abrasifs et prévenir toute contamination.

II-1.5. Attaque chimique

Après le polissage, on observe nos échantillons au microscope optique avant l'attaque au Nital ; une solution composée de 100ml d'éthanol (96% de pureté) et 4ml d'acide nitrique (66% de pureté)

D'abord on verse quelques gouttes de Nital sur la pastille et on laisse agir pendant une minute. Ensuite, on la nettoie à l'eau abondante et à l'alcool isopropylique pour éliminer toutes traces engendrées par l'attaque chimique, on effectue une observation au microscope optique, puis une deuxième attaque selon le même processus expérimental suivi d'une autre observation.

II-1.6. Traitement thermique

On effectue nos traitements thermiques dans un four tubulaire électrique ; Il est constitué d'un tube en céramique à l'intérieur duquel se trouve une tige en céramique portant un porte-échantillon, un résistor en carbure de silicium entouré d'une brique réfractaire permettant d'atteindre des températures de 1400°C. Un régulateur électronique de type EUROTHERM 94 compare l'information transmise par un thermocouple placé sur la paroi extérieure du tube et agit sur le circuit de puissance qui envoie des impulsions électriques au résistor, ce qui permet des vitesses de chauffe plus ou moins rapides. Le traitement se fait sous vide ou atmosphère contrôlée (l'argon dans notre cas) grâce à un circuit constitué de pompe à vide, d'une bouteille de gaz neutre et d'un dispositif d'échappement de gaz dilatés branchés sur la partie supérieure du four.

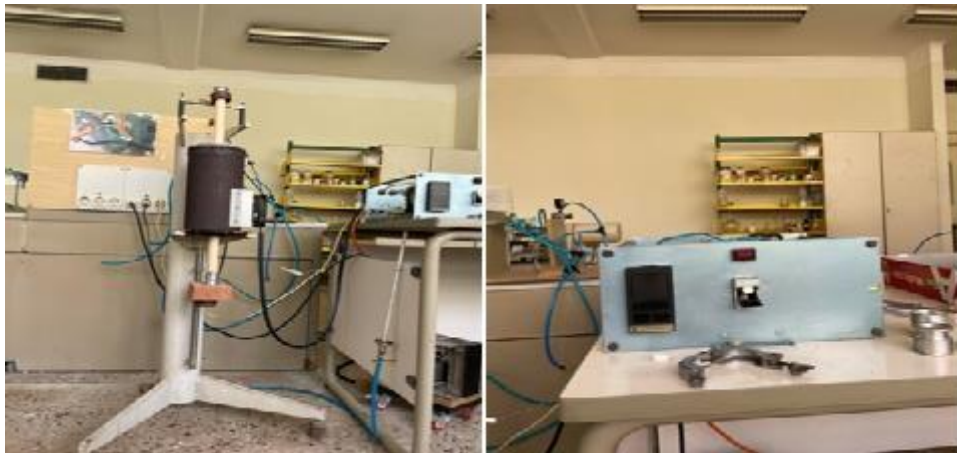


Figure II-8 Dispositif du traitement thermique

II.2. Caractérisations des échantillons

- Microscopie optiques

L'analyse microstructurale a été effectuée sur un microscope optique dans le grandissement varie de 50 à 1000 fois. Ce microscope est équipé d'une source lamineuse qui émet horizontalement un faisceau de lumière à travers des filtres et un diaphragme. A l'aide d'un prisme, la lumière transmise verticalement vient éclairer l'échantillon à travers une lentille objective. Les rayons réfléchis traversant à nouveau l'objectif et un miroir semi transparent pour sortir à travers une lentille oculaire qui fournit l'image agrandie. Le balayage de l'échantillon est assuré par deux déplacements perpendiculaires de la platine. Le mouvement de cette dernière dans la direction verticale permet une mise au point de l'image. Le microscope est solidaire d'une caméra permettant de transmettre l'image sur un ordinateur. Un logiciel spécifique permet un traitement et l'enregistrement de l'image.

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1 Etude dilatométrique :

Afin de déterminer la plage de températures favorables aux réactions chimiques, une étude dilatométrique a été réalisée sur les différentes pastilles (trois pastilles de chaque composition pour assurer la reproductibilité) et représentée par les courbes illustrées dans les figures suivantes :

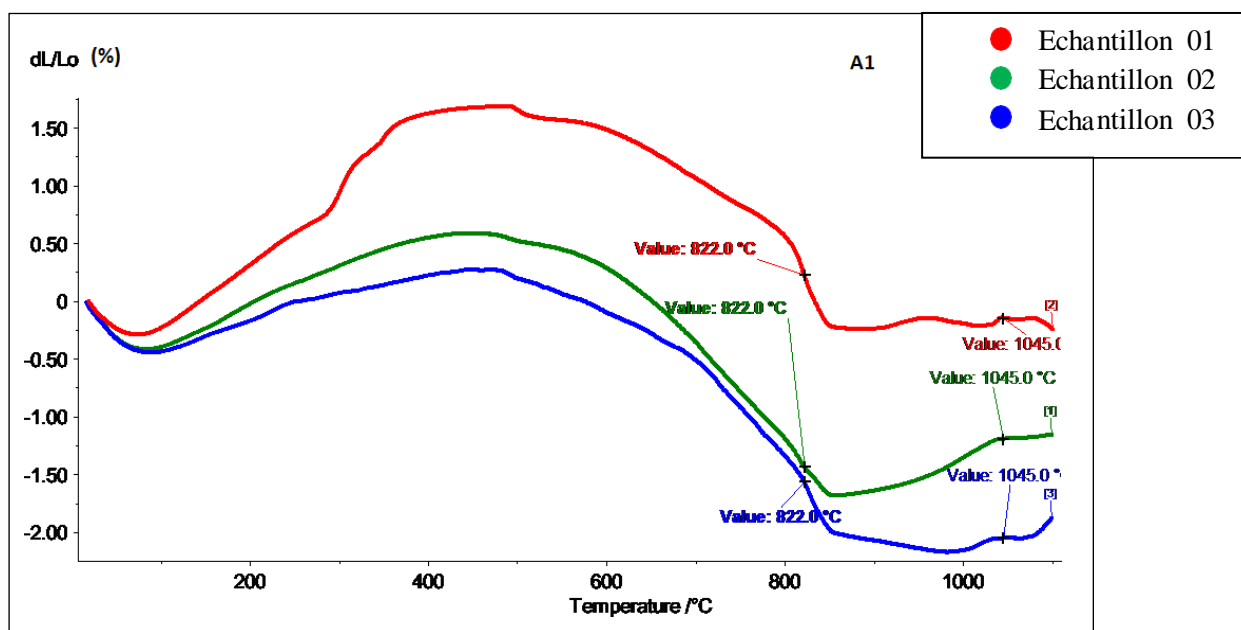


Figure III-1 Courbes dilatométriques des pastilles de la composition A₁

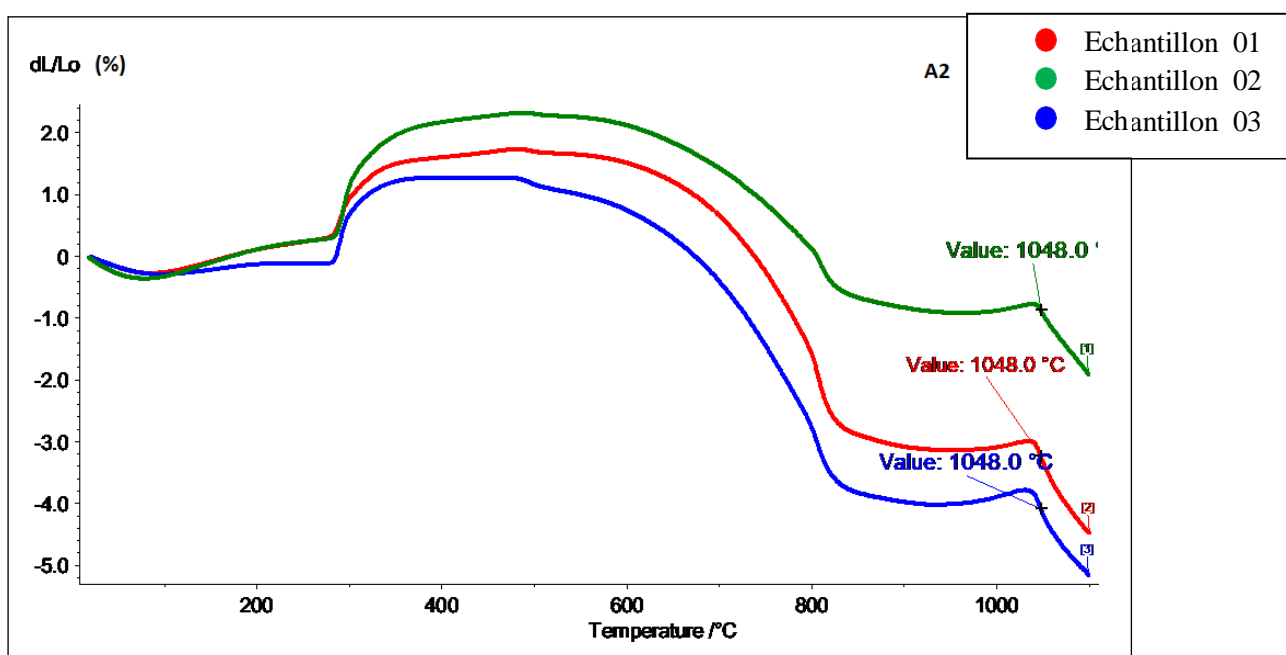


Figure III-2 Courbes dilatométriques des pastilles de la composition A₂

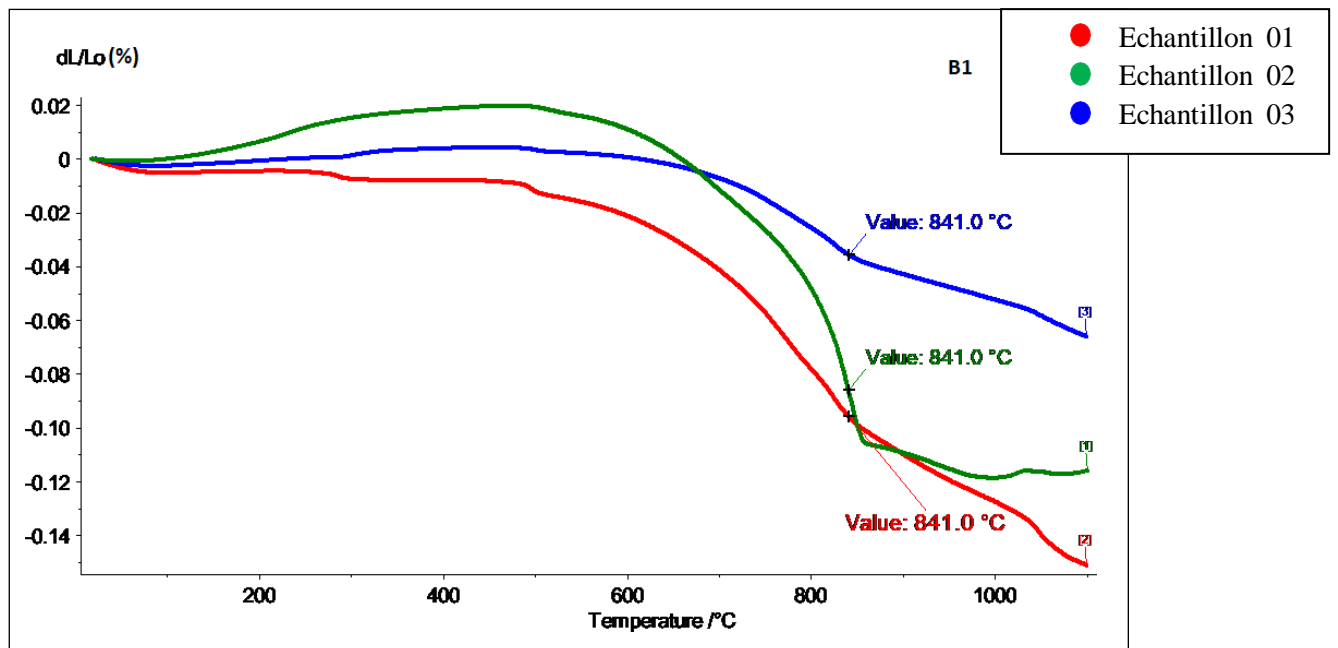


Figure III-3 Courbes dilatométriques des pastilles de la composition B₁

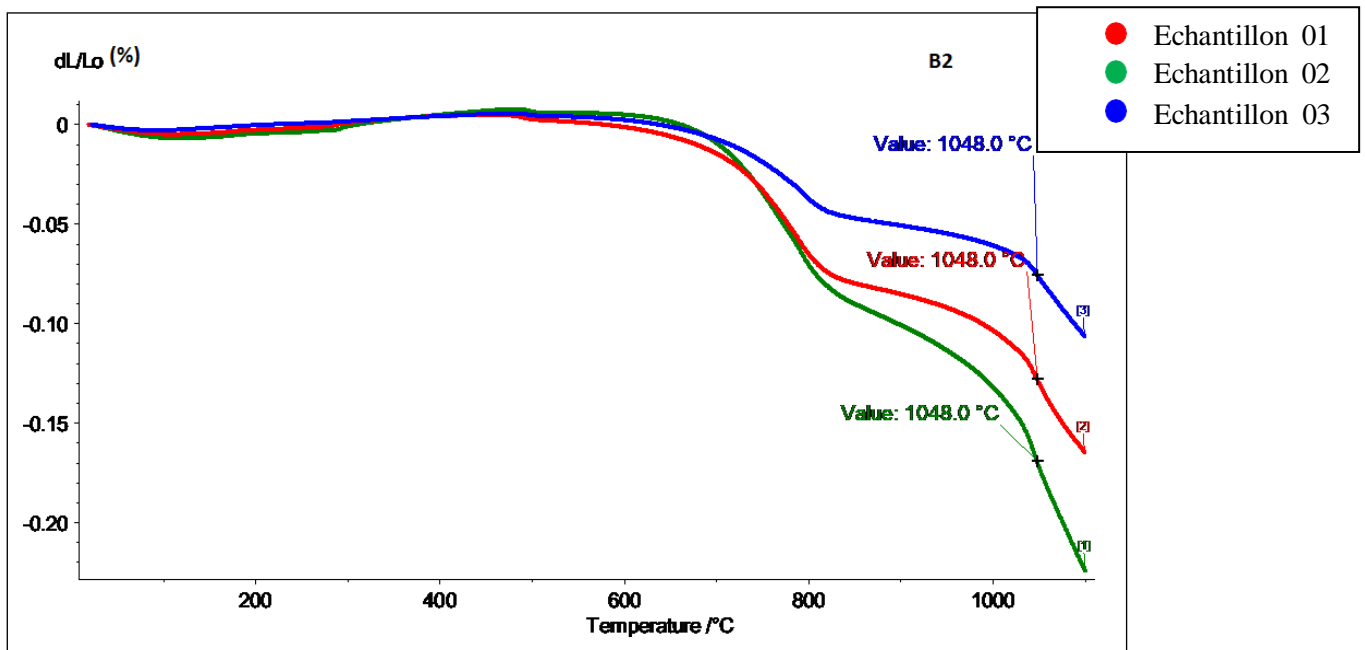


Figure III-4 Courbes dilatométriques des pastilles de la composition B₂

Un pic est observé dans le cas de la composition A pour les deux broyages aux environs de 300°C, il s'agit d'un gonflement qu'on ne retrouve pas dans la composition B, ce gonflement peut indiquer un changement structural ; passage de la ferrite α paramagnétique (structure cubique centrée) à l'austénite (γ -Fe) de structure cubique à face centrée.

Le matériau réagit de manière uniforme dans tout son volume à la variation des conditions thermiques appliquées pour les compositions broyées à haute énergie.

Une descente est observée à partir de 800°C pour toutes les compositions, il s'agit d'un retrait. Mais aussi différents pics de dL/l_0 une fois dépassé 1048°C.

On a donc choisi 1050°,1100°,1150°et 1200° comme nos températures de traitements thermiques.

Des prises de masses, de diamètres et d'épaisseur sur les pastilles avant et après étude ont été effectuées et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III-1.

Tableau III-1. Résultats de l'étude dilatométriques.

Composition	Pastille	Avant dilatométrie	Après dilatométrie
A₁	P₁	m= 0,49988g e=1,02mm D=10mm	m= 0,48223g e=1,05mm D=10,14mm
	P₂	m= 0,49916g e=0,96mm D=10mm	m= 0,45220g e=1,16mm D=10,13mm
	P₃	m= 0,5772g e=1,64mm D=10mm	m= 0,5804g e=1,66mm D=10,26mm
A₂	P₁	m= 0,49988g e=1,03mm D=10mm	m= 0,51082g e=1,15mm D=10,12mm
	P₂	m= 0,49890g e=1,06mm D=10mm	m=0,50202 g e=1,21mm D=10,14mm
	P₃	m= 0,49838g e=1,09mm D=10mm	m= 0,50933g e=1,21mm D=10,14mm
B₁	P₁	m= 0,49358g e=1mm D=10mm	m= 0,48223g e=1,01mm D=10,14mm
	P₂	m= 0,49766g e=1,03mm D=10mm	m= 0,49659g e=1,01mm D=10,13mm
	P₃	m=0,5657g e=1,69mm D=10mm	m= 0,5597g e=1,69mm D=10,67mm
B₂	P₁	m= 0,49978g e=1,01mm D=10mm	m= 0,50368g e=1,03mm D=10,08mm
	P₂	m= 0,49914g e=1,01mm D=10mm	m= 0,50507g e=1,07mm D=10,11mm
	P₃	m= 0,49761g e=1mm D=10mm	m= 0,49977g e=1,01mm D=10,04mm

D'après le tableau III-1 montrant les résultats de l'étude dilatométrique, on peut observer une augmentation systématique de certains paramètres pour toutes les pastilles après la dilatométrie

Afin de suivre l'évolution des paramètres des pastilles, les valeurs moyennes de ces derniers ont été calculées et les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau III-2.

Tableau III-2 Valeurs moyennes de l'étude dilatométrique

Composition	Paramètres			La différence (%)
	Les valeurs moyennes	Avant dilatométrie	Après dilatométrie	
A ₁	m (g)	0,49899	0,50494	1,1
	e (mm)	1,04	1,29	25
	D (mm)	10	10,17	17
A ₂	m (g)	0,49888	0,50739	0,9
	e (mm)	1,06	1,19	13
	D (mm)	10	10,13	13
B ₁	m (g)	0,49612	0,51284	1,6
	e (mm)	1,1	1,23	13
	D (mm)	10	10,31	31
B ₂	m (g)	0,49884	0,50284	0,4
	e (mm)	1,006	1,036	3
	D (mm)	10	10,07	7

⇒ L'augmentation des paramètres est moins importante dans le cas des compositions A₂ et B₂ par rapport à A₁ et B₁ successivement. Cette différence nous amène à choisir A₂ et B₂ comme pastilles à traiter thermiquement.

III-2 Observation microscopique :

Les images prises au microscope optique avant et après l'attaque chimique sont présentées dans les figures suivantes :

- **Pastille de A₁**

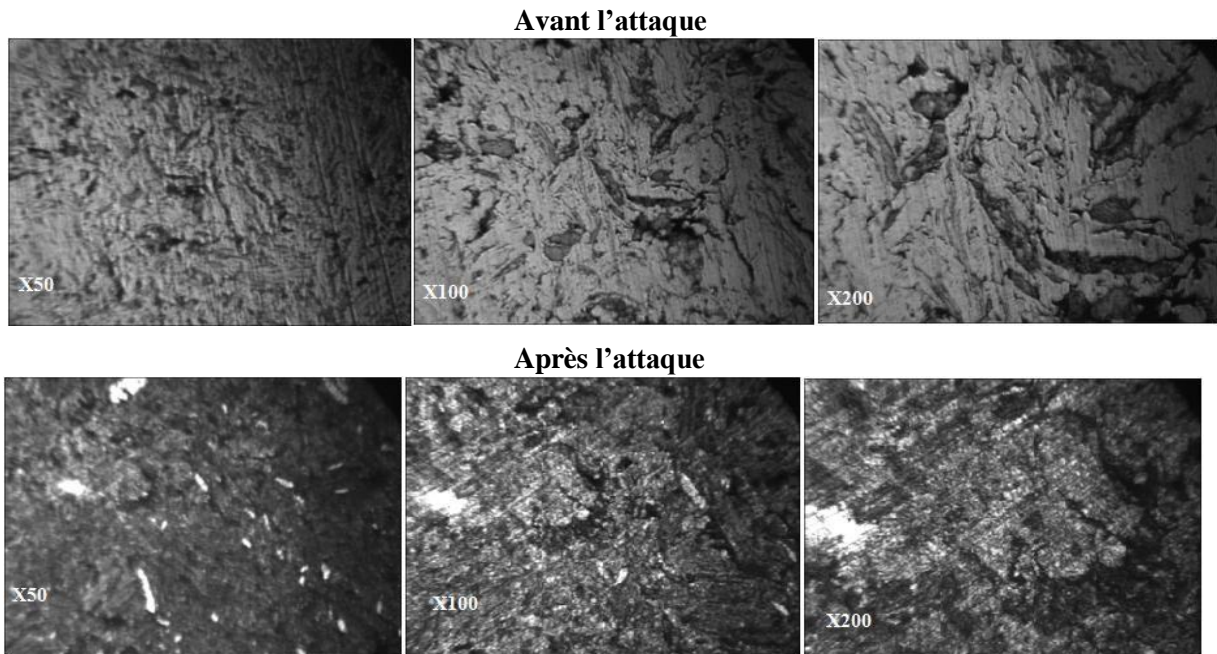


Figure III- 1 Micrographies optiques avant et après l'attaque chimique sur A₁ à différents grossissements (x50, x100, x200)

- **Pastille de A₂**

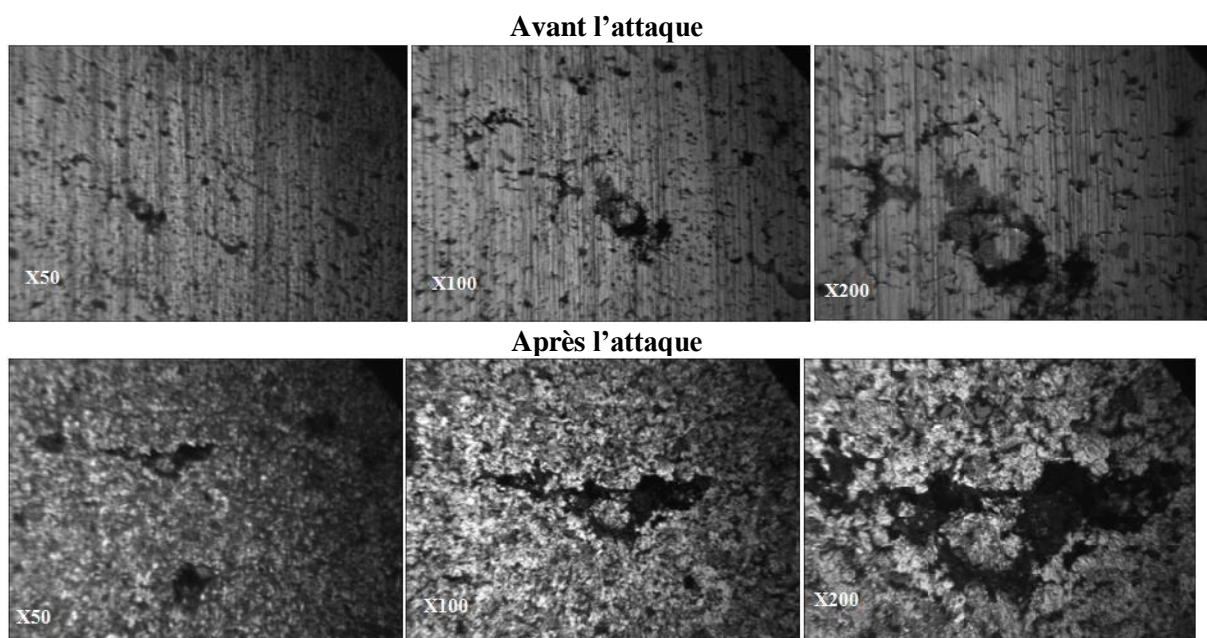


Figure III- 2 Micrographies optiques avant et après l'attaque chimique sur A₂ à différents grossissements (x50, x100, 200)

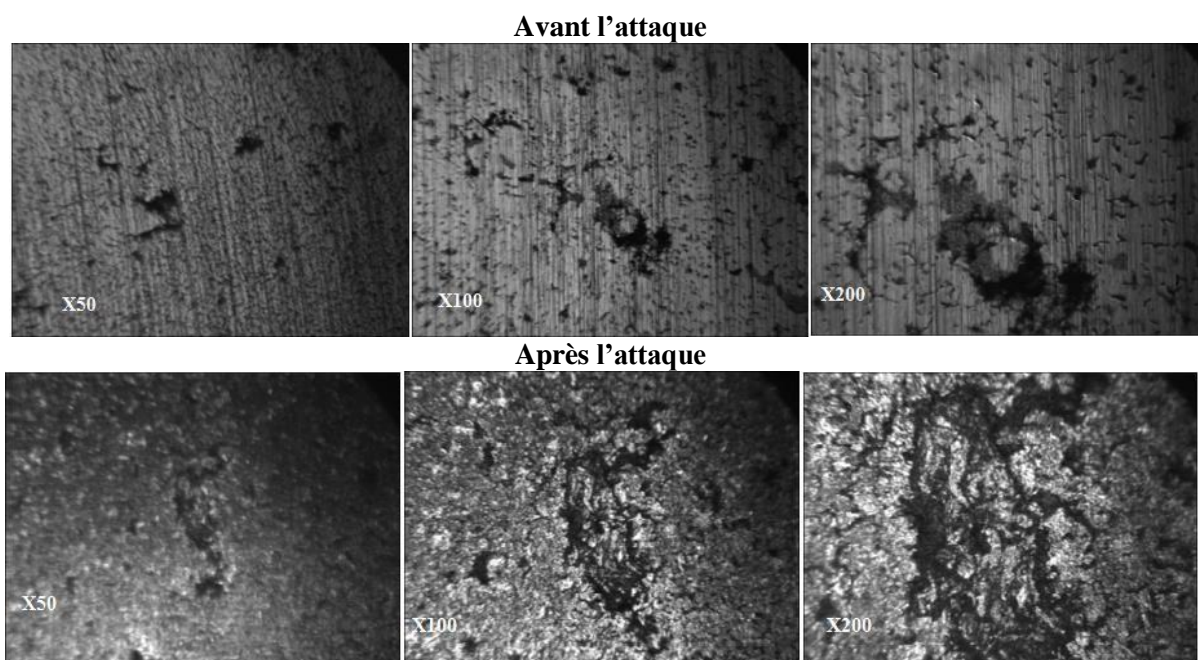
- Pastille de B₁

Figure III-3 Micrographies optiques avant et après l'attaque chimique sur B₁ à différents grossissements (x50, x100, x200)

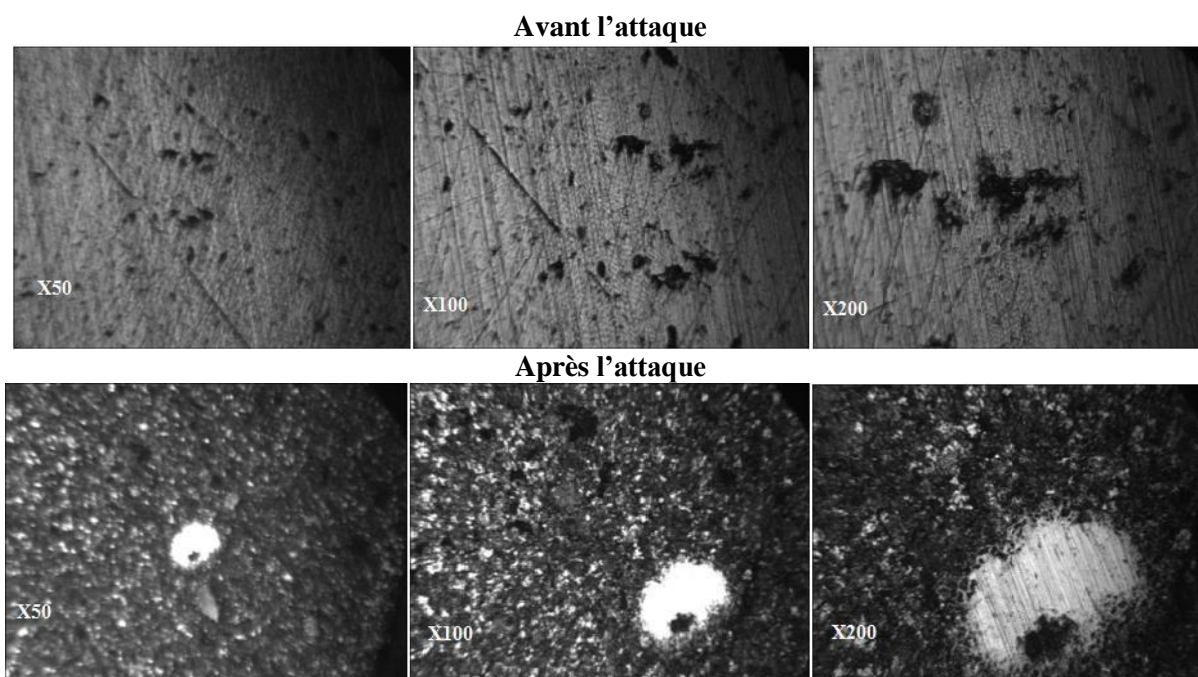
- Pastille de B₂

Figure III- 4 Micrographies optiques avant et après l'attaque chimique sur B₂ à différents grossissements (x50, x100, x200)

Pour la pastille de A₁ :**Avant l'attaque :**

On observe structure rugueuse, mais aussi de petites particules dispersées sur la surface. La structure semble dense et compacte.

Après l'attaque chimique :

On observe des changements significatifs sur la surface, la structure devient beaucoup plus rugueuse avec l'apparition de particules claires dispersées sur la surface. On observe la formation de sillons suggérant une attaque préférentielle de certaines zones. La surface semble avoir été creusée, révélant la structure interne du matériau. Ces changements sont attribués à une attaque sélective ou une dissolution de certaines phases ou composants du matériau. La structure interne et les joints de grains sont bien révélés par l'attaque chimique

Cette étude microscopique nous a permis de visualiser l'impact de l'attaque chimique sur la morphologie de surface du matériau A₁.

Pour les pastilles A₂, B₁ et B₂ :

A₂ et B₁ sont identiques à B₂ à l'exception des zones claires. La surface présente une texture relativement lisse avec des stries visibles, probablement dues au polissage. On observe des zones plus sombres dispersées, qui pourraient être des impuretés, des pores ou des inclusions. La structure semble globalement homogène avec quelques irrégularités mineures.

Après l'attaque chimique :

L'attaque chimique a révélé une microstructure granulaire fine, ce qui est probablement due à la dissolution sélective de certains composants ou phases du matériau. Les zones claires et brillantes pourraient être des phases ou des composants résistants à l'attaque chimique, ou des zones où la réaction a été différente. À fort grossissement (x200), on observe que les zones claires présentent une structure interne, avec des stries ou des lignes visibles, suggérant une composition ou une orientation cristalline différente du reste du matériau

A l'exception des zones claires distinctes, l'uniformité de la structure granulaire révélée indique que la composition de matériau est relativement homogène.

III-5. Traitement thermique :

Le traitement thermique a été effectué sur plusieurs pastilles des compositions A_2 et B_2 à des températures allant de 1050°C, jusqu'à 1200 °C pendant différentes durées. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-8

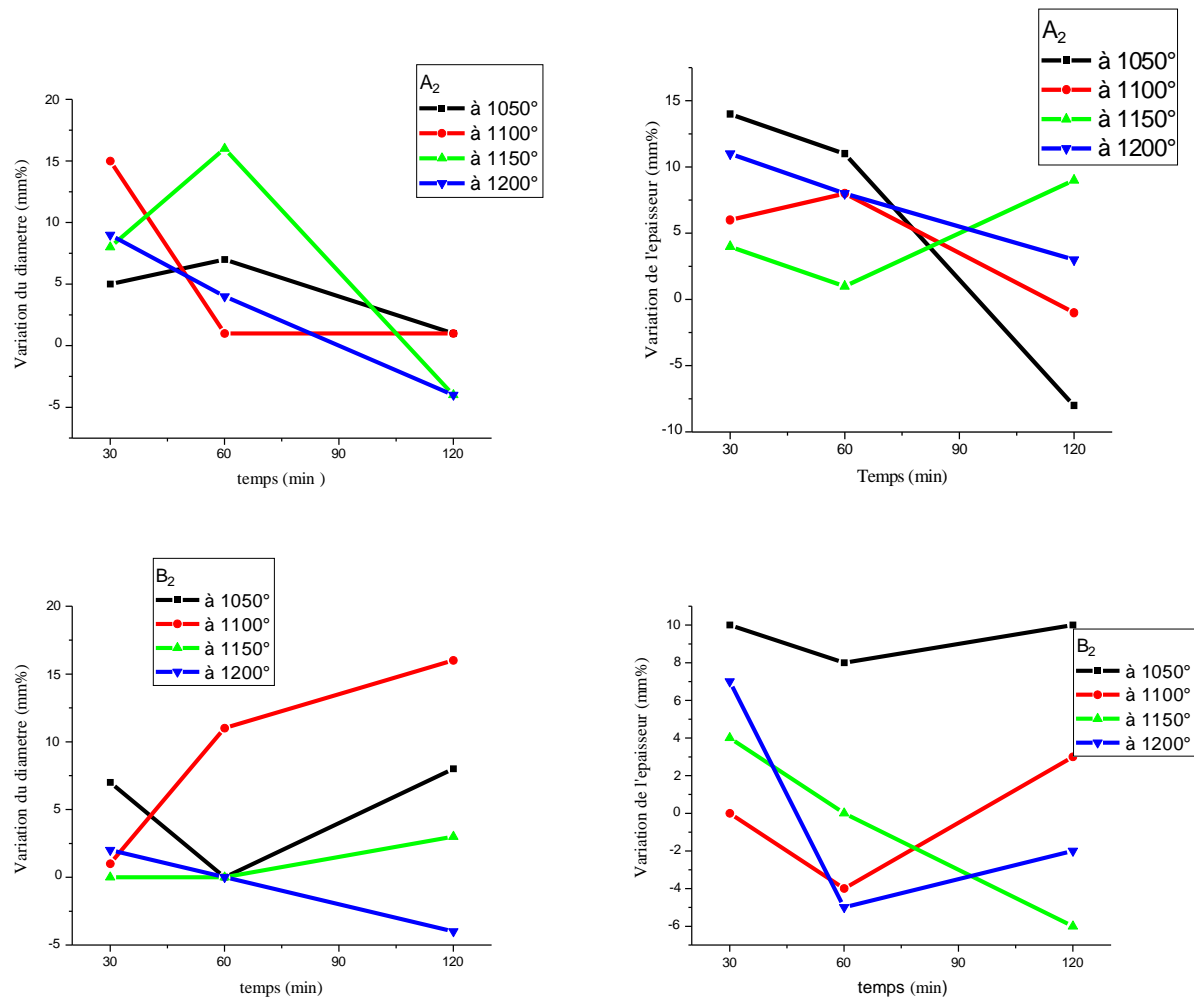


Figure III- 9 Variations des épaisseurs et diamètres des pastilles A_2 et B_2 après traitement thermique

Le traitement des courbes de la figure III-8 nous a amené à faire une sélection de la meilleure température de traitement pendant le temps adéquat basée sur le pourcentage de la variation de l'épaisseur et du diamètre selon les deux organigrammes ci-dessous :

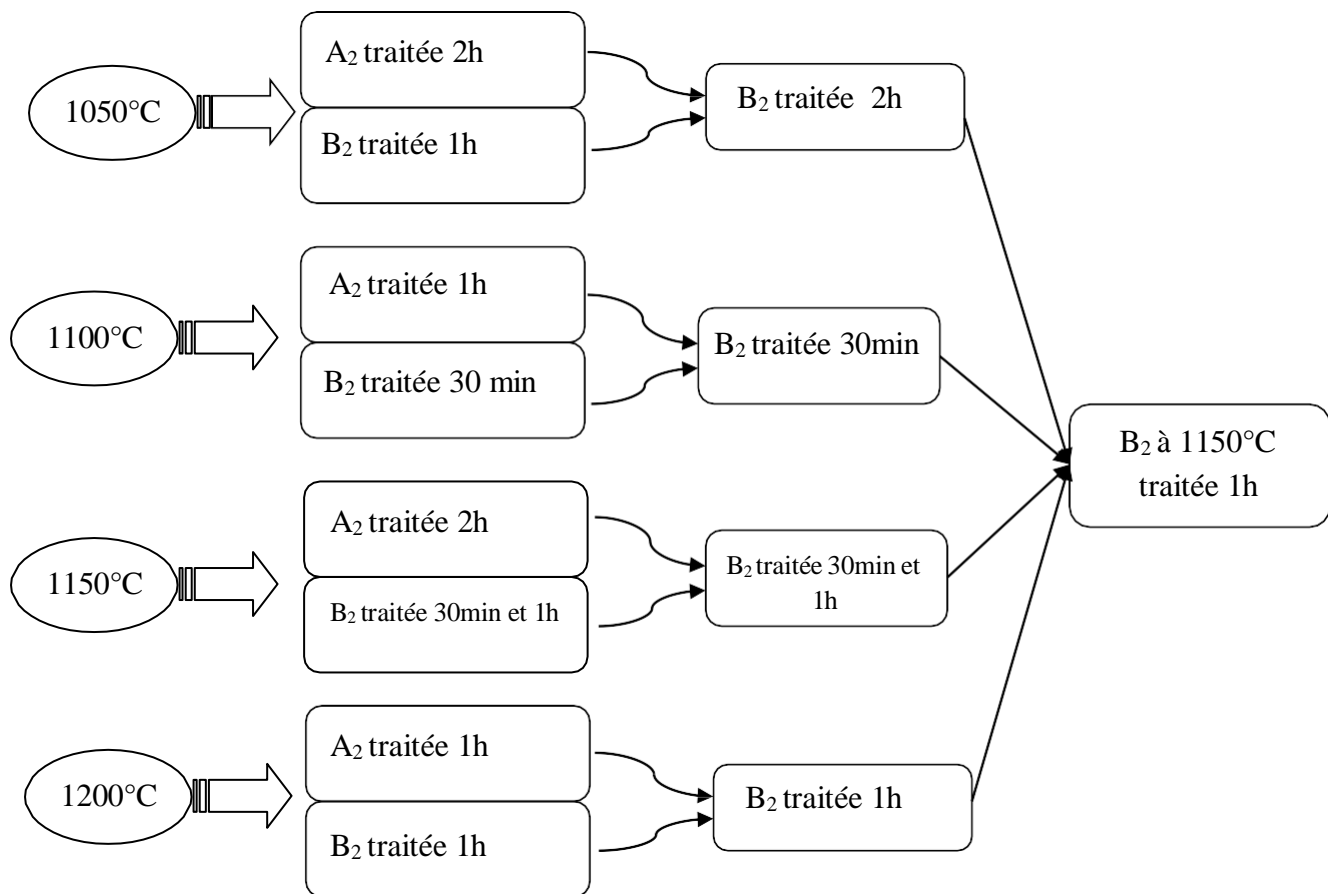


Figure III-10 Organigramme déterminant la meilleure température et temps de traitement pour la variation des diamètres des pastilles

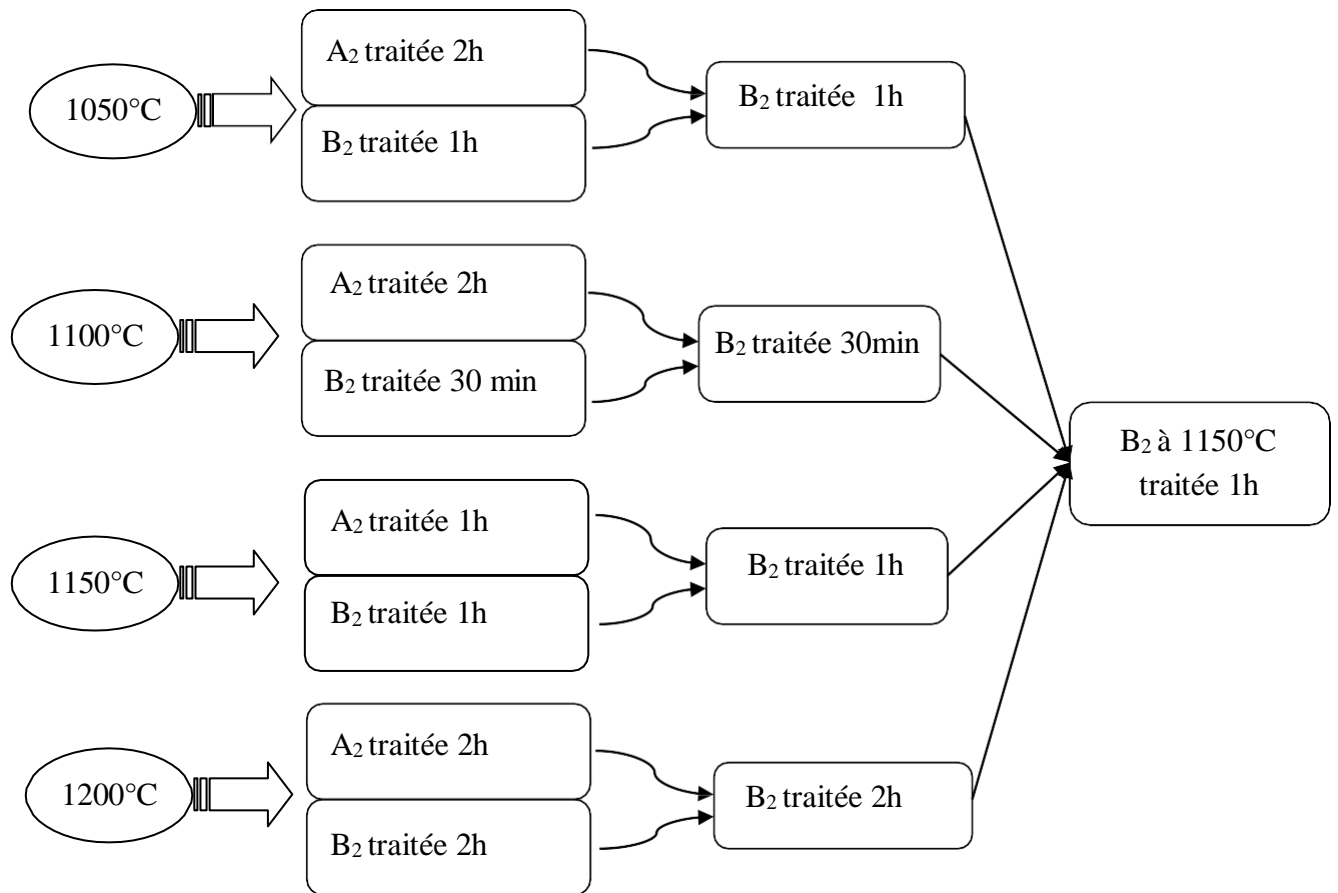


Figure III-11 Organigramme déterminant la meilleure température et temps de traitement pour la variation des épaisseurs des pastilles

⇒ La comparaison entre les variations des épaisseurs et des diamètres à différentes températures et temps de traitement des pastilles A₂ et B₂ en se basant sur la non changement de ces paramètres avant et après traitement nous montre que la composition adéquate est B₂ traitée thermiquement à 1150°C pendant 1 heure de temps.

CONCLUSION

CONCLUSION

Les résultats obtenus par dilatométrie ont montré des courbes de retrait significatives à partir de 1050°C pour les compositions Fe-Cu et Fe-Cu-C aux broyages simple et à haute énergie , cela nous a donc permis de choisir des températures de traitement thermique allant de 1050°C jusqu'à 1200°C.

La comparaison des pourcentages de variations des paramètres des pastilles avant et après dilatométrie nous a amené à choisir A₂ et B₂ comme pastilles à traiter thermiquement ; car on observe une variation minime par rapport aux deux autres compositions.

Le traitement thermique a été effectué sur des pastilles de A₂ et B₂ à 1050°,1100°,1150°et 1200° pendant différents temps : 30min ,1h et 2h.

Les résultats obtenus ont été traités, en comparant les variations des paramètres des pastilles, on trouve que la meilleure composition pour le frittage est Fe-Cu-C traitée à 1150°C pendant une heure.

ANNEXES

ANNEXE 01

Etudes des variations des paramètres de la pastille A₂ avant et après traitement thermique

Températures du traitement (°C)	Paramètres des Pastilles	Avant traitement	Après traitement	Temps de traitement (min)	Observations
1050	m(g) D(mm) e(mm)	0,50446 10 1,03	0,53150 10,05 1,17	30	Dilatation de 5% Gonflement de 14%
	m(g) D(mm) e(mm)	0,50712 10 1,02	0,5244 10,07 1,13	60	Dilatation de 7% Gonflement de 11%
	m(g) D(mm) e(mm)	0,50255 10 1,02	0,50303 10,01 0,94	120	Dilatation de 1% Dégonflement de 8%
1100	m(g) D(mm) e(mm)	0,50765 10 1,07	0,51715 10,15 1,13	30	Dilatation de 15% Gonflement de 6%
	m(g) D(mm) e(mm)	0,49943 10 1,09	0,51080 10,01 1,17	60	Dilatation de 1% Gonflement de 8%
	m(g) D(mm) e(mm)	0,49021 10 0,98	0,49910 10,01 0,97	120	Dilatation de 1% Dégonflement de 1%
1150	m(g) D(mm) e(mm)	0,49965 10 1,06	0,50722 10,08 1,10	30	Dilatation de 8% Gonflement de 4%
	m(g) D(mm) e(mm)	0,50036 10 1,07	0,50555 10,16 1,08	60	Dilatation de 16% Gonflement de 1%
	m(g) D(mm) e(mm)	0,49483 10 1,04	0,50910 9,96 1,13	120	Retrait de 4% Gonflement de 9%
1200	m(g) D(mm) e(mm)	0,49854 10 1,05	0,52917 10,09 1,16	30	Dilatation de 9% Gonflement de 11%
	m(g) D(mm) e(mm)	0,50009 10 1,03	0,51205 10,04 1,11	60	Dilatation de 4% Gonflement de 8%
	m(g) D(mm) e(mm)	0,50240 10 0,97	0,50470 9,96 1	120	Retrait de 4% Gonflement de 3%

ANNEXE 02

Etudes des variations des paramètres de la pastille B₂ avant et après traitement thermique

Températures du traitement (°C)	Paramètres des Pastilles	Avant traitement	Après traitement	Temps de traitement (min)	Observations
1050	m(g) D(mm) e(mm)	0,50818 10 0,98	0,51256 10,07 1,08	30	Dilatation de 7% Gonflement de 10%
	m(g) D(mm) e(mm)	0,50443 10 0,9	0,51021 10 0,98	60	Aucune dilatation Gonflement de 8%
	m(g) D(mm) e(mm)	0,50565 10 0,98	0,51215 10,08 1,08	120	Dilatation de 8% Gonflement de 10%
1100	m(g) D(mm) e(mm)	0,50643 10 0,97	0,49843 10,01 0,97	30	Dilatation de 1% Pas de Gonflement
	m(g) D(mm) e(mm)	0,49590 10 1	0,49175 10,11 0,96	60	Dilatation de 11% Dégonflement de 4%
	m(g) D(mm) e(mm)	0,50123 10 1,05	0,51348 10,16 1,08	120	Dilatation de 16% Gonflement de 3%
1150	m(g) D(mm) e(mm)	0,49580 10 1,06	0,50336 10 1,10	30	Pas de dilatation Gonflement de 4%
	m(g) D(mm) e(mm)	0,49777 10 1	0,49570 10 1	60	Pas de Dilatation Pas de Gonflement
	m(g) D(mm) e(mm)	0,49892 10 1,04	0,49578 10,3 0,98	120	Dilatation de 3% Dégonflement de 6%
1200	m(g) D(mm) e(mm)	0,49810 10 1	0,51653 10,02 1,07	30	Dilatation de 2% Gonflement de 7%
	m(g) D(mm) e(mm)	0,49438 10 1,03	0,48792 10 0,98	60	Pas de dilatation Dégonflement de 5%
	m(g) D(mm) e(mm)	0,50084 10 1	0,50377 9,96 0,98	120	Retrait de 4% dégonflement de 2%

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

Références bibliographiques

- [1] **Jonathan IDRAC**, Comportement électrochimique d'alliage modèles binaires Aluminium-Cuivre, Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse-France, (2005).
- [2] **BOUKHERROUB Nadia**, Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux Fe-Al élaborés par mécanosynthèse, Thèse, Université M'hamed Bougara- Boumerdes- Algérie, (2015).
- [3] **Abdelouahab REDJECHTA**, Etude microstructurale et mécanique des alliages Cu-Zn frittés sous pression et par électrodéposition, Thèse, UNIVERSITE Ferhat Abbas - Setif – 1- Algérie, (2015).
- [4] **Franciné Alves da Costa, Angelus Giuseppe Pereira da Silva , Uilame Umbelino Gomes**, The influence of the dispersion technique on the characteristics of the W–Cu powders and on the sintering behavior, Powder Technology 134, 123–132, (2003).
- [5] **J. Z. Jiang, C. Gente, R. Bormann**, Mechanical alloying in the Fe–Cu system, Mat. Sci. Eng. A, vol. 242, Issues 1-2, 268-277, (1998).
- [6] **O. Drbohlav, A.R. Yavari**, Mechanical alloying and thermal decomposition of Ferromagnetic nanocrystalline f.c.c.-Cu₅₀Fe₅₀, Acta Mater., vol. 43, no. 5, 1799- 1809, (1995).
- [7] **J.Y. Huang, Y.D. Yu, Y.K. Wu, D.X. Li, H.Q. Ye**, Microstructure and nanoscale composition analysis of the mechanical alloying of Fe_XCu_{100-X} (X=16, 60), Acta Mater, vol. 45, 113-124, (1997).
- [8] **T Fang, L Wang¹, C. X Peng and Y. Qi**, Liquid immiscibility in an Fe–Cu alloy by molecular dynamics simulation, Journal of Physics: Condensed Matter 24 505103 (6pp), (2012)
- [9] **Perrard, F.**, Caractérisation et Modélisation de la Précipitation du Carbure de Niobium et du Cuivre dans les Aciers Bas Carbone, Thèse CPR Précipitation, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2004).
- [10] **Ludovic LAÉ**, Étude de la précipitation en dynamique d'amas dans les alliages d'aluminium et dans les aciers, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble- France- (2004).

- [11] **I. Lyasotsky, N. Dyakonova, D. Dyakonov, E. Vlasova**, Metastable phases and nanostructuring of Fe-Nb-Si-B base rapidly quenched alloys, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 18, 695-702, (2008).
- [12] **Okamoto, H.**, *Journal of Phase equilibria*, 14, 5, pp. 650-652, (1993)
- [13] **Le May, I. et Krishnadev, M. R.**, *Copper in Iron and Steel*, John Wiley & Sons, (1982).
- [14] **Salje, G. et Feller-Kniepmeier, M.**, The diffusion and solubility of copper in iron, *Journal of Applied Physics*, 48, 5, pp. 1833-1839, (1977).
- [15] **Philibert, A. Vignes, Y. bréchet, P. Combrade**, *Métallurgie — Du minerai au matériau*, p. 798, 805, 833-862, (1998).
- [16] **Luis Rafael OLMOS NAVARRETE**, Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète, Thèse, Institut polytechnique de Grenoble, France, (2009)., / **I. LAKHTINE**, *Métallographie et traitements thermiques des métaux*, chap. xx, Traduction français édition Mir, 395 (1978).
- [17] **Jean-François Jerier**, Modélisation de la compression haute densité des poudres métalliques ductiles par la méthode des éléments discrets thèse pour obtenir le grade de docteur à Grenoble novembre 2009.
- [18], **J. S. Benjamin and T. E. Volin**, *Metall. Trans.*, 5 (1974) 1929.].
- [19] **Jean-François Jerier**, Modélisation de la compression haute densité des poudres métalliques ductiles par la méthode des éléments discrets thèse pour obtenir le grade de docteur à Grenoble novembre 2009.]
- [20] **L. Olmos**, Etude du frittage de poudres par micro tomographie et modélisation discrète, thèse pour obtenir le grade de docteur de L'Institut polytechnique de Grenoble, Sep 2010
- [21] **H. CHEMANI**, corrélation entre microstructure, processus de division, propriétés physiques dimensionnelles et surfaciques des poudres SnO₂ élaborées par voie chimique en vue de leurs application dans des domaines diversifiés (céramique), thèse de doctorat, université M'Hamed BOUGARA Boumerdes, (2007).
- [22] **Cuomo di Caprio, N., Picon, M.**, 1999 – La mesure des températures de cuisson des céramiques par dilatométrie. In M.A., Ruf Riba (ed.). 4th Congrès Européen sobre Ceràmica

Antiga, Actes del 5e Curs d'Arqueologia d'Andorra, 12-15 de novembre 1997. Govern d'Andorra, Andorra la Vella, p. 86-109.

[23] **Picon, M.**, 1998 – Les mesures, par dilatométrie, des températures de cuisson des céramiques de la Graufesenque : principes et applications. Annales de PEGASVS, 3, 1994-96 : p. 32-40.

[24] **Thirion-Merle V., Batigne Vallet C., Bonnet C. et Bernet A.**, 2019, The use of dilatometry in determining the manner of selecting ossuary vases: the case of Lugdunum during the Early Roman Empire, ArcheoSciences, 43-1, 2019, 97-106.

[25] **O. G. Radchenko, O. I. Getman**, Microstructure evolution of fine-grain Fe–Cu composites during heat treatment in hydrogen, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 26, Issue 5, Pages 489-491, (2001).

[26] **Damien Gendron**. Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2001. Français.

[27] **Eudier Michel**, La physique du frittage, la physique du frittage. In : bulletin de la société française de minéralogie et de cristallographie, volume 47,4-6 ;(1954) pp1126-1142

[28] **R. L. Coble**, J. Appl., 36 (1), 2327, 1961.

[29] **M.Ste-Marie**, « Etude et modélisation du frittage de pièces moulées par Injection de poudres métalliques d'acier inoxydable et de superalliages de Nickel », mémoire de Maîtrise ès sciences Appliquées, Ecole polytechnique de Montréal-Canada, 2009.

[30] **J.W.Cahn, R. B. Heady**, Met. Trans., vol.1, pp.185-190, 1970

[31] **Didier BOUVARD**, « Métallurgie des poudres », édité par Hermès science Publications, Paris 2002.

[32] **-R.M.German**, Liquid phase sintering, Plenum Press, New York, 1985.

Résumé

L'objectif de notre travail est de déterminer la température et le temps de traitement thermique adéquats pour l'alliage Fer-Cuivre (Fe-90% Cu-10%), mais aussi voir l'effet du type de broyage et l'effet de l'ajout du carbone sur cet alliage.

Il s'agit d'un frittage en phase liquide où le cuivre étant la phase liquide

L'étude dilatométrique effectuée nous a montré des gonflements que l'on retrouve dans la composition Fer-Cuivre mais que l'on ne retrouve pas dans la composition Fer-Cuivre-Carbone, aussi une homogénéité des courbes des compositions broyées à haute énergie. Mais nous montre aussi des pics des dérivées de $\Delta l / l_0$ similaires à partir de 1050° C, on a donc choisi d'effectuer le traitement thermique à partir de cette température.

L'étude des variations dimensionnelles des pastilles des compositions broyées à haute énergie traitées à 1050°, 1100°, 1150° et 1200°C pendant 30min, 1h et 2h nous a permis de déduire que la composition Fer-Cuivre-Carbone broyée à haute énergie traitée à 1150°C pendant 1 heure est la composition adéquate pour un frittage.

Des résultats qui sont en adéquation avec des analyses UV-Visible et Infrarouges effectuées auparavant sur les poudres de ces compositions.

Mots clés : Alliage- Fer – Cuivre – Frittage – Dilatometrie – Broyage

ABSTRACT

The aim of our work is to determine the appropriate temperature and time for thermal treatment of the Iron-Copper alloy (Fe-90% Cu-10%), as well as to investigate the effects of grinding type and carbon addition on this alloy. This involves liquid phase sintering where copper serves as the liquid phase.

Dilatometric studies have revealed swelling phenomena typical of the Iron-Copper composition, absent in the Iron-Copper-Carbon composition. High-energy milling has shown homogeneous curves for the compositions, but also peaks in $\Delta l / l_0$ derivatives starting from 1050°C, leading us to choose this temperature for thermal treatment.

Dimensional variation studies on pellets from high-energy milled compositions treated at 1050°C, 1100°C, 1150°C, and 1200°C for 30 minutes, 1 hour, and 2 hours respectively indicated that the Iron-Copper-Carbon composition milled at high energy and treated at 1150°C for 1 hour is suitable for sintering.

These findings are supported by UV-Visible and Infrared analyses previously conducted on the powders of these compositions.

Keywords: Alloy-Iron-Copper-Sintering- Dilatometry - Grinding

