

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI
TIZI-OUZOU**

**FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**



MEMOIRE DE MASTER

**SPECIALITE : CHIMIE
OPTION : CHIMIE-PHYSIQUE**

**Présenté par :
*Nacer HECHICHE***

THEME

**ETUDE DILATOMETRIQUE
ANISOTHERME DE
L'ALLIAGE (Ni-5%Al) en
masse**

Devant le jury d'examen composé de :

M ^{me} : LOUNI Dalila	MACA	UMMTO	Présidente
M ^r : HALEM Nacer	Professeur	UMMTO	Rapporteur
M ^r : NECHICHE Mustapha	MCB	UMMTO	Examineur
M ^{me} : OUABADI Nadia	MCB	UMMTO	Examineur

Soutenu le : 25/09/2016

REMERCIEMENTS

Ce travail est effectué sous la direction de Monsieur le Professeur N. HALEM, à L'U.M.M.T.O. que je remercie pour l'intérêt constant qu'il a porté pour mon travail, pour les nombreux conseils et les fructueuses critiques qu'il n'a cessé de me prodiguer tout le long de ce travail.

L'expression de toute ma gratitude est adressée à Madame D.LOUNI, maître assistant à L'U M M T O qui a eu l'amabilité d'examiner, de juger et de participer au jury de soutenance.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur M.NECHICHE maître de conférences à l'U.M.M.T.O pour m'avoir aidé à réussir et d'accepter de lire, d'examiner et de juger ce mémoire et d'être membre du jury de soutenance.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame N.OUABADI, maître de conférences, à l'U M M T O, qui a pris le temps de consulter ce mémoire, et pour avoir consenti à en être membre du jury.

Je remercie tout mes collègues pour leurs aides afin de finaliser ce travail.

Une très vive pensée à ma famille pour le soutien qu'elle m'a accordé, à la mémoire de mes deux grands-mères.

Sommaire

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

I- Frittage en phase solide	2
I.1- Les stades du frittage	3
I.2- Energies motrices	4
I.3- Mécanisme du frittage en phase solide	5
I.3.1- Mécanismes de frittage sans retrait	5
I.3.1.1- Mécanisme d'évaporation-condensation	6
I.3.1.2- Mécanisme de diffusion superficielle	7
I.3.2- Mécanismes de frittage avec retrait	8
I.3.2.1- L'écoulement visqueux	8
I.3.2.2- Mécanisme de diffusion en volume	9
I.3.2.3- Mécanisme de diffusion aux joints de grains	9
II-Frittage en phase liquide.....	10
III- Frittage réactif.....	12
IV- Frittage de type SHS	13
V- Effet kirkendall	13
VI- Paramètres influençant le frittage	13
VII- Travaux antérieurs sur le frittage de l'alliage (Ni-Al).....	14

CHAPITRE II : MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUE EXPERIMENTALES

I- Matières premières.....	17
II- Préparation des échantillons.....	18
III- Techniques expérimentale.....	18

III.1-Dilatométrie.....	18
III.2Méthodes de caractérisations.....	19
*Diffraction des rayons X (DRX).....	19
*Analyse thermique différentielle (ATD).....	19
*Surface spécifique (BET)	20
*Mesure de densité apparente (ρ_a)	20
*Microscopie électronique à balayage (MEB).....	20
*Microscopie optique (MO).....	20
*Préparation des échantillons	21
*Microdureté Vickers (H_v).....	21

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES POUDRES

I- Poudres métalliques	24
1- Nickel	24
1.a) Diffraction des rayons X de la poudre de nickel	24
1.b) Microscopie électronique à balayage.....	25
2- Aluminium.....	26
2.a) Diffraction des rayons X de la poudre de l'aluminium.....	27
2.b) Microscopie électronique à balayage	27
II-Diamètre moyen des grains.....	29
III- Conclusion	29

CHAPITRE IV : ELABORATION DU NICKEL PUR ET DE L'ALLIAGE (Ni-5%Al)

I- Introduction.....	31
II-Techniques expérimentales.....	32

III- Résultats expérimentaux.....	33
1- Etude dilatometrique à température variable.....	33
2- Analyse thermique différentielle.....	33
3- Caractérisation des frittés.....	36
IV- Interprétation.....	40
V- Conclusion.....	41
ANNEXE 1 : Processus d'élaboration du nickel pur et de l'alliage (Ni-5%Al)	42
ANNEXE 2 : Fiches : journal of compouds powders Data Standard (JCPDS).....	43
ANNEXE3 : Mesure des densités.....	44
ANNEXE4 : Caractéristiques physico-chimiques des poudre Ni et Al.....	45
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	46

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I :

FIGURE I.1 Évolution de la forme du pore durant le frittage et schématisation des 3 stades de frittage	4
FIGURE I.2 Trajectoire du transport de masse selon le mécanisme, EC évaporation Condensation, DS diffusion superficielle.....	6
FIGURE I.3 Mécanisme d'évaporation-condensation.....	7
FIGURE I.4 Trajectoire du transport de masse selon le mécanisme, Ev écoulement Visqueux, JG joint de grain et DV diffusion en volu.....	8
FIGURE I.5 différents chemins de frittage.....	9
FIGURE I.6 Les trois étapes du frittage en phase liquide.....	11
FIGURE I.7 Schématisation des différentes étapes de frittage en phase liquide...	12

CHAPITRE II :

FIGURE II.1 Dispositif du microduromètre Zwick.....	21
FIGURE II.2 Le pénétrateur et forme de l'empreinte après essai.....	22

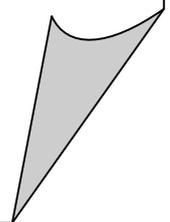
CHAPITRE III :

FIGURE III.1	Diffractionnogramme de la poudre de nickel pur.....	25
FIGURE III.2	Aspect des grains de nickel pur (MEB).....	26
FIGURE III.3	Diffractionnogramme de la poudre d'aluminium pur.....	28
FIGURE III.4	Aspect des grains de l'aluminium pur.....	28

CHAPITRE IV :

FIGURE IV.1	Diagramme de phases (Ni-Al).....	32
FIGURE IV.2	Courbes dilatométriques à température variable du nickel pur et de l'alliage (Ni-5%Al) en masse.....	34
FIGURE IV.3	Courbe dilatométrique à température variable de l'alliage (Ni- 5%Al).....	35
FIGURE IV.4	ATD du mélange de poudres (Ni-5%Al) en masse.....	35
FIGURE IV.5	DRX du nickel pur et de l'alliage (Ni-5%Al) frittés.....	36
FIGURE IV.6	Zoom des diffractionnogrammes de nickel pur et de l'alliage (Ni-5%Al) en masse frittés	37
FIGURE IV.7	Microstructure du nickel pur fritté (MO).....	39
FIGURE IV.8	Microstructure de l'alliage (Ni-5%Al) en masse fritté (MO).....	39

INTRODUCTION



INTRODUCTION

Possédant des propriétés particulières (excellent conducteur de chaleur et d'électricité, tenue mécanique, résistance aux agents chimiques et à la corrosion), le nickel a de nombreuses applications à l'état pur ou allié à d'autres éléments (superalliages, pièces mécaniques, composés électroniques etc...).

Le nickel et ses alliages, du fait de leur large domaine d'application ont été étudiés à l'état massif mais peu concernant les frittés de nickel associé à l'aluminium surtout à propos de la teneur de 5%.

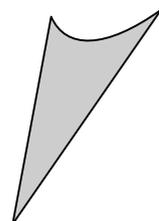
Le choix de l'aluminium est justifié par le souhait d'obtenir un alliage réfractaire et de former une couche résistante à la l'oxydation d'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, couche très protectrice plus performante que NiO et Cr_2O_3 .

Ce travail comportera donc deux parties principales : l'une consacrée au nickel pur, l'autre au nickel avec ajout d'aluminium. Dans chacune de ces parties les matériaux seront élaborés dans les mêmes conditions opératoires, afin de mieux les comparer.

Ce mémoire comporte quatre chapitres :

- le premier sera consacré à la théorie et à la revue bibliographique sur le frittage du nickel pur et des alliages (Ni-Al), de laquelle ressort l'importance de l'un des facteurs telle que : la porosité.
- Le deuxième chapitre définit donc précisément les matières premières et les méthodes mises en œuvre pour l'élaboration des frittés de nickel pur et de l'alliage (Ni-5%Al) en masse.
- La caractérisation des poudres de nickel et d'aluminium, par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB), est consignée dans le chapitre trois.
- l'élaboration des frittés de nickel pur et des alliages (Ni-5%Al) en masse, étudiée par dilatométrie et soutenue par l'analyse thermique différentielle (ATD), font l'objet du chapitre quatre.
- Nous terminerons par une conclusion générale, des références bibliographiques et des annexes.

CHAPITRE I



BIBLIOGRAPHIE

Frittage

Il est assez difficile de donner une définition complète et concise du terme frittage. Aussi ne peut-on, au mieux, que résumer en quelques phrases les caractéristiques essentielles de ce phénomène. Dans cette optique, on peut considérer que le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique, un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Enfin, le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension du système considéré [1].

Lorsque le frittage se déroule à une température inférieure à la température de fusion de tous les constituants de la poudre; il est appelé frittage en phase solide. Dans le cas où un ou plusieurs constituants sont à l'état liquide, on assiste à un frittage en phase liquide qui peut être transitoire ou permanente.

I. FRITTAGE EN PHASE SOLIDE

Observé dans le cas des matériaux à haut point de fusion, ce type de frittage est caractérisé par un passage d'un compact pulvérulent vers un matériau cohérent et cela nécessite une énergie d'activation élevée.

Le frittage en phase solide s'effectue à une température inférieure à la température de fusion des constituants avec un certain temps de maintien à cette température.

Il est caractérisé par des transports d'atomes ou d'ions par diffusion (diminution de l'enthalpie libre globale), ce qui se traduit par une consolidation et souvent une diminution du volume de l'échantillon [2].

Durant l'étape de frittage proprement dite, le taux de densification (densité relative) croît avec le temps de 50 à 100%. Cette augmentation de densité correspond en fait à plusieurs stades.

I.1 Les stades du frittage

La réduction de l'énergie interfaciale durant le frittage est liée à la croissance de cous interparticulaires conduisant ainsi vers l'équilibre thermodynamique. Ceci entraîne une évolution microstructurale. Les 3 étapes de frittage sont schématisées sur (la figure I.1).

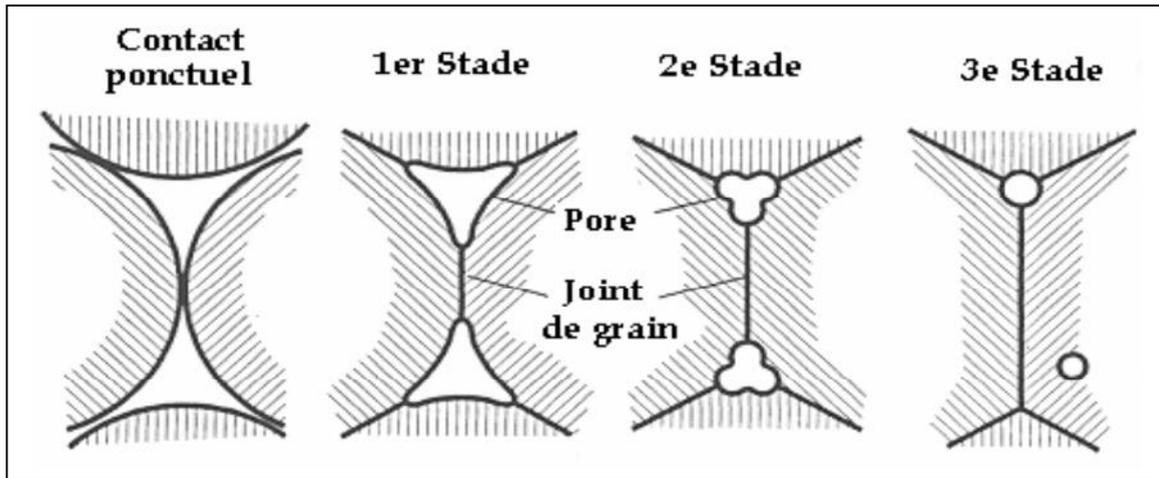


Figure I.1. Évolution de la forme du pore durant le frittage et schématisation des 3 stades de frittage [5] .

Le premier stade du frittage correspond à la formation et la croissance des cous entre les particules. Au cours du deuxième stade il existe un réseau de pores interconnectés de forme à peu près cylindrique dont le volume se réduit progressivement. Finalement, durant le troisième stade, les pores sphériques et isolés sont éliminés.

❖ 1er stade du frittage

Le premier stade du frittage est normalement achevé durant la période de chauffage, avant d'atteindre la température du palier de frittage. Pendant ce stade, se créent les premiers contacts entre les particules (à noter que quelques auteurs considèrent une étape d'adhésion préliminaire au premier stade) et les cous commencent à croître. La croissance des cous interparticulaires entraîne une réduction de l'énergie interfaciale de plus de 50 % et une faible densification. La fin du premier stade se produit quand le rapport du rayon de contact au rayon de particule vaut environ 0.3 pour des particules de même taille. Mais elle pourrait aussi être déterminée par d'autres paramètres comme le retrait, l'aire de la surface libre des particules ou la densité.

❖ 2ème stade du frittage

Le deuxième stade de frittage est particulièrement associé à la densification du compact et s'accompagne d'un grossissement de grains et de l'arrondissement de pores. Les pores quasi cylindriques forment un réseau interconnecté. À la fin du 2ème stade, les pores deviennent sphériques et sont principalement situés en périphérie des joints de grains, et l'élimination de petits grains entraîne une coalescence de pores attachés aux coins des joints de grains, au fur et à mesure que la densification du compact progresse. Les gros pores croissent aux dépens des plus petits, en utilisant les joints de grains comme trajectoires de transport.

❖ 3ème stade du frittage

Le troisième stade du frittage commence quand les pores se ferment, approximativement à 8% de porosité. Les pores continuent à se combler par transport de matière, soit depuis les joints de grains, soit depuis le cœur des grains. Le troisième stade est relativement lent comparé aux stades précédents. Le grossissement de grains se déroule par migration de joints de grains. Durant ce stade du frittage il peut se produire un phénomène de séparation entre les pores et les joints de grains. Pendant la croissance de grains, un pore attaché à un joint de grain peut ralentir le déplacement du joint quand il est moins mobile que le joint. Ce joint se courbe alors, jusqu'à une situation critique où le pore se sépare du joint de grain. L'élimination ultérieure de ce pore au milieu d'un grain, qui peut se faire seulement par diffusion en volume, est généralement très difficile.

I.2 Energies motrices

Pour qu'un système évolue, il est nécessaire qu'il existe une énergie motrice mais il est évident que cette énergie n'ait pas qu'une seule nature tout au long du processus. Trois principaux types d'énergies motrices peuvent être retenus sous l'influence de la température et du temps [1 & 4].

▪ Energie de surface

Cette énergie est seulement fonction de la tension superficielle du matériau constituant les particules en présence et de la surface totale de ces particules [1]. Cette énergie diminue par réduction de la surface globale et lorsque des ponts se forment entre les granules de poudres.

▪ **Energie liée à l'existence de tension dérivant de la courbure de la surface**

Les défauts sont essentiellement des lacunes conséquences de la création des défauts de schottky par agitation thermique. Ce gradient de lacunes permet un transport de matière lors du frittage [5]. On aura les lacunes qui vont diffuser des parties concaves riches en lacunes, vers les parties convexes pauvres en lacunes, ce qui entraîne une diffusion en sens contraire de la matière depuis les parties convexes vers les parties concaves.

▪ **Energie motrice due aux équilibres entre phases**

La pression d'une surface convexe est plus élevée que celle d'une surface concave. Il y a donc transport en phase vapeur par évaporation des bosses et dépôt solide au fond des cavités. Le système considéré comprend une phase solide et une phase vapeur [1].

Les trois principaux types d'énergies motrices que nous venons de voir nous permettent d'aborder les différents mécanismes de transport de matière et de croissance des grains lors du frittage en phase solide.

I.3 MECANISME DU FRITTAGE EN PHASE SOLIDE

Pendant les premières études réalisées sur le frittage en phase solide les auteurs ont mis en évidence les paramètres intervenant dans les différents mécanismes de frittage ; en utilisant des modèles avec deux sphères, ils ont obtenu des équations analytiques pour décrire la croissance du col entre deux particules

I.3.1. MECANISMES DE FRITTAGE SANS RETRAIT

- Il considère que les centres des sphères ne se rapprochent pas (évaporation-condensation ou diffusion superficielle). (figure I.2) suivante :

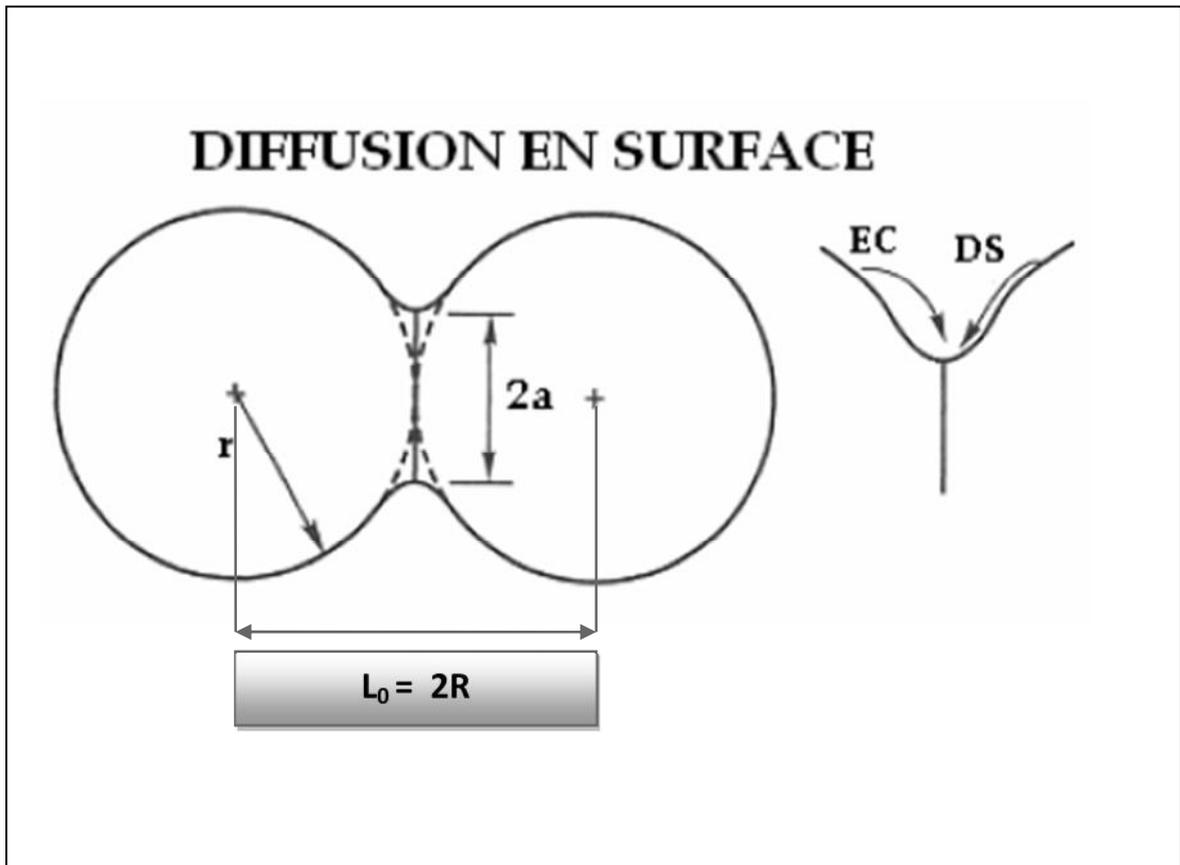


Figure I.2. Trajectoires du transport de masse selon le mécanisme, EC évaporation condensation, DS diffusion superficielle [5].

I.3.1.1) - Mécanisme d'évaporation-condensation

Ce mécanisme a été introduit par W.D.Kingery. L'évaporation des atomes se produit à la surface des particules ; puis les atomes se déplacent dans le gaz et condensent à la surface du cou, ce qui entraîne une croissance du cou sans densification (figure I.3)

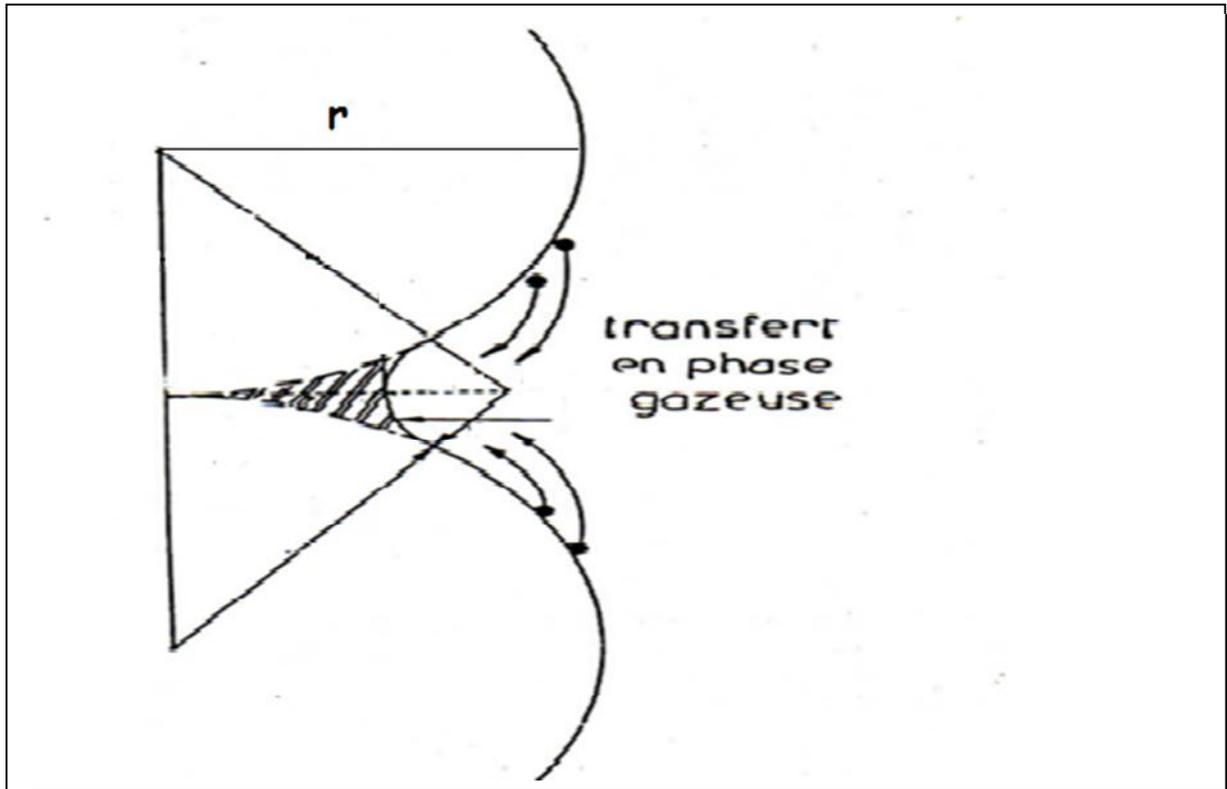


Figure 1.3. Mécanisme d'évaporation-condensation. [1]

I.3.1.2)- Mécanisme de diffusion superficielle

En supposant que les lacunes excédentaires au voisinage des cous diffusent superficiellement vers les surfaces courbes des particules avec un flux équivalent d'atomes en sens inverse, ce qui crée un accroissement des ponts. Cette diffusion s'opère dans une couche d'épaisseur (γ_s) de l'ordre du diamètre des atomes constituant les sphères [6]. La relation générale qui régit ce mécanisme s'écrit sous la forme suivante :

$$\left(\frac{x^3}{r^7}\right) = \left(\frac{56 \delta_s \gamma_s D_s \Omega t}{RT}\right)$$

D_s : coefficient de diffusion en surface

x : rayon du pont

r : rayon des particules de poudres

T : température absolue

R : constante des gaz parfaits

t : temps

Ω_s : volume molaire

γ_s : tension superficielle solide

I.3.2 MECANISMES DE FRITTAGE AVEC RETRAIT

Si la matière diffusée pour l'élargissement du pont de raccordement provient de la zone de contact entre les deux particules et de la surface globale des particules, celles-ci se rapprochent et on distingue un retrait volumique et une élimination de la porosité. Dans ce cas, on distingue trois chemins de diffusion selon la (figure I.4) suivante :

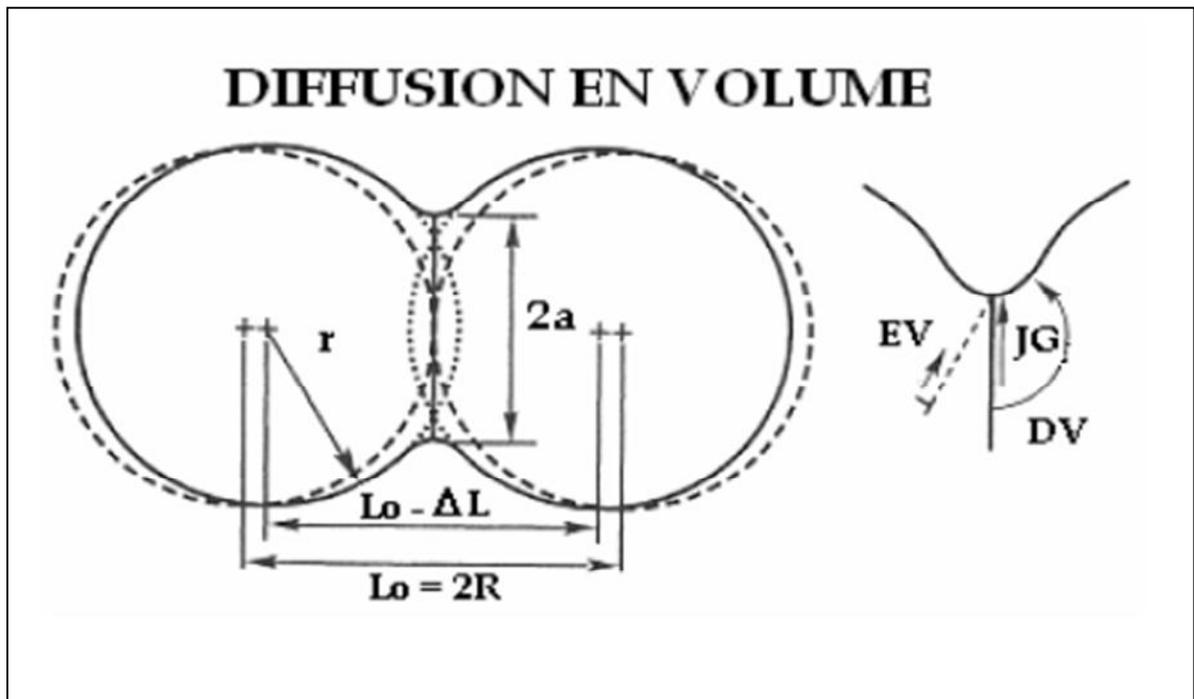


Figure I.4. Trajectoires du transport de masse selon le mécanisme EV écoulement visqueux, JG joint de grain et DV diffusion en volume [5].

I.3.2.1)- L'écoulement visqueux

Le déplacement des atomes s'effectue sous l'effet d'un cisaillement proportionnel au gradient de vitesse, la constante de proportionnalité étant égale à la viscosité du matériau considéré (écoulement Newtonien) la croissance d'un pont est donnée par la relation :

$$\left(\frac{x^2}{r}\right) = \left(\frac{3\gamma}{\eta t}\right)$$

η : coefficient de viscosité

I.3.2.2)- Mécanisme de diffusion en volume

Contrairement à la diffusion en surface, la diffusion s'effectue dans le volume. Le chemin de diffusion est situé à l'intérieur des grains. Le flux de matière ne pénètre plus par la surface du disque mais par la surface totale du pont de raccordement.

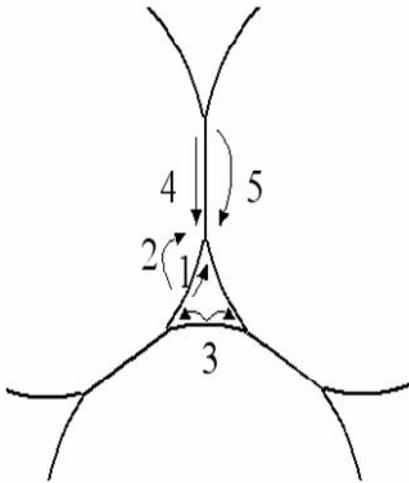
I.3.2.3)- Mécanisme de diffusion aux joints de grains

Les lacunes vont diffuser en volume et en sens inverse et cela en présence d'un gradient de lacunes entre les ponts et les joints de grains. Le coefficient de diffusion dans le joint de grains (D_j) est plus élevé que le coefficient de diffusion en volume (D_v). La source de matière est le centre du joint de grains et la diffusion s'effectue à travers un disque d'épaisseur (δ_j) et de rayon (x). La loi de croissance du pont s'écrit :

$$\frac{x^5}{r^2} = k(T).t$$

Ces deux mécanismes par diffusion, aux joints de grains ou en volume, conduisent ainsi à une densification du matériau.

La figure I.5 suivante résume les différents mécanismes qui peuvent intervenir au cours du frittage :



1. diffusion en surface à partir de la surface
2. diffusion en volume à partir de la surface
3. transport en phase vapeur depuis la surface
4. diffusion par les joints de grains depuis les joints de grains
5. diffusion en volume depuis les joints de grains

Figure I.5. différents chemins de frittage [7].

II. Frittage en phase liquide

Le frittage avec phase liquide (liquid phase sintering) est un procédé d'élaboration de matériaux à partir de poudres ayant au moins deux constituants : l'un d'eux doit être susceptible de fondre à la température de frittage, permettant ainsi la présence d'une phase liquide qui assure la densification de matériaux par accroissement du retrait volumique [8]. Le liquide peut être un eutectique qui diminue alors la température de frittage. Le retrait volumique mesure le taux de densification de l'échantillon fritté.

La phase liquide peut être transitoire ou permanente. On peut caractériser 3 étapes [2] qui sont résumés dans la figure I.6 :

- Le réarrangement des particules.
- La dissolution-précipitation.
- La coalescence des grains.

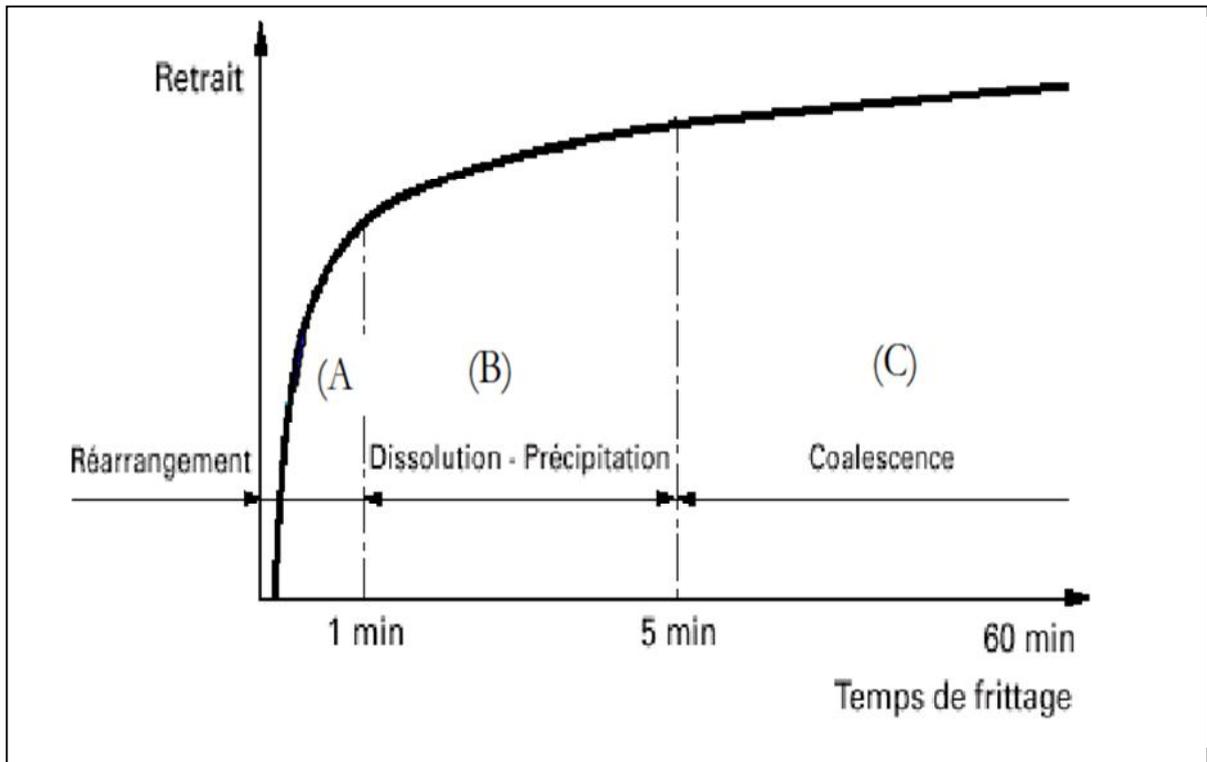


Figure I.6. Les trois Stades du frittage en phase liquide [2].

a) Réarrangement des particules

Dans cette étape, il apparaît une augmentation très rapide à la fois de la densité apparente du matériau et du retrait. Cette augmentation est due à l'apparition de la phase liquide qui joue le rôle d'un lubrifiant permettant le glissement des particules sous l'effet des forces capillaires [2] impliquant un effondrement des ponts (mouillage de grains par le liquide).

b) Dissolution-précipitation

Au cours du réarrangement granulaire, un mince film du liquide sépare les particules alors un phénomène de dissolution – précipitation fait disparaître la courbure des interfaces solide-liquide qui consiste à :

- ✓ Dissolution des grains à l'interface solide-liquide.
- ✓ Transfert des espèces dissoutes dans le liquide par diffusion.
- ✓ La précipitation des espèces dissoutes sur les surfaces libres.

Le processus de densification par transport rapide de matière est favorisé par ce mécanisme avec un rapprochement des centres des grains [2].

c) Coalescence des grains :

Cette phase est la plus lente. Elle est dû à la dissolution des petites particules et a leur précipitation sur les plus grosses en formant ainsi des gros grains (mûrissement d'OSTWALD).

Les Différentes étapes du frittage en phase liquide sont schématisées par la figure I.7 ci-dessous :

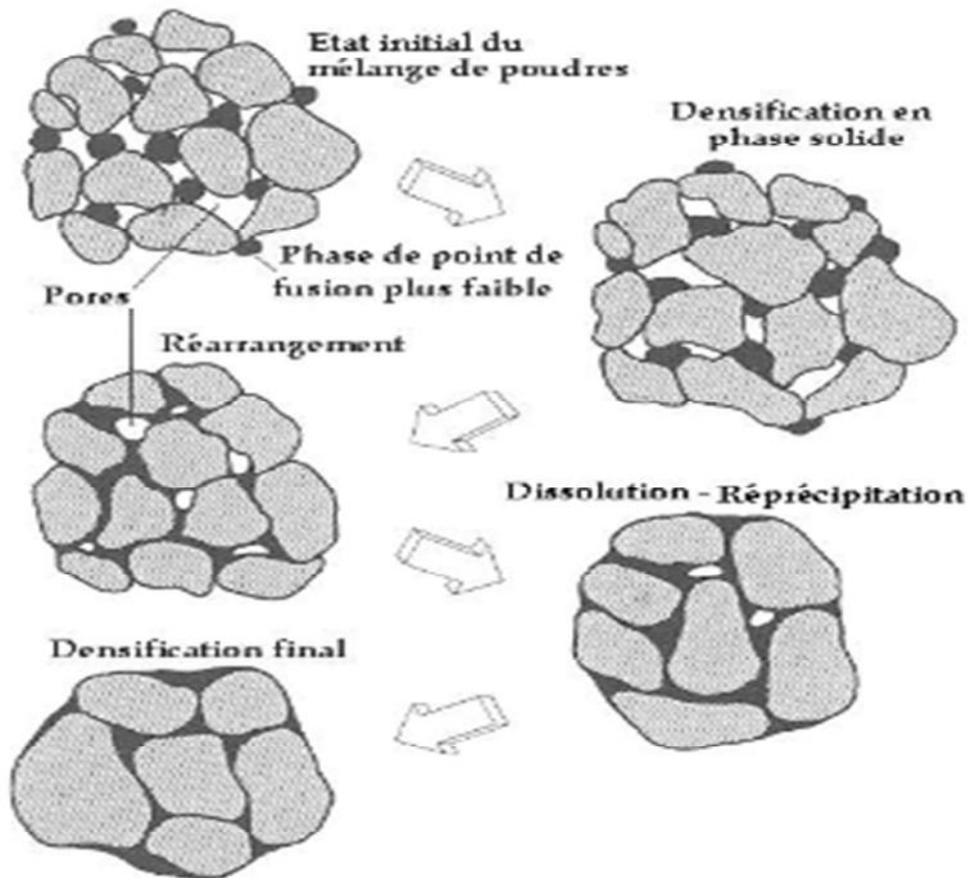


Figure I.7. Schématisation des différentes étapes de frittage en phase liquide [5].

III. Frittage réactif

Ce type de frittage se réalise en provoquant une réaction chimique entre les différentes poudres d'un mélange à haute température. Il est aussi possible de produire un frittage réactif entre la poudre et un liquide ou un gaz.

IV. Frittage de type SHS (Self-propagating High temperature Synthesis)

Le procédé SHS est une méthode de synthèse rapide représentant une alternative intéressante pour la production de certains composés, notamment réfractaires. La méthode consiste à amorcer la réaction par un chauffage local d'un mélange de poudres éventuellement compacté. La réaction a lieu avec dégagement de chaleur qui augmente considérablement la température au voisinage de la zone réactionnelle et enclenche de nouveau la réaction. Cette dernière se propage alors sous forme de front de combustion avec consommation rapide des réactifs initiaux et formation d'un ou plusieurs produits. La réaction est souvent assistée d'une pression extérieure qui améliore la densification.

V. Effet Kirkendall

Dans un alliage on peut s'attendre à avoir la mobilité ou des solubilités différentes entre les différentes espèces, ceci est typique des poudres formées par des constituants ayant des températures de fusion très différentes, de cette inégalité il apparaît un phénomène appelé effet Kirkendall [9], qui au cours du frittage se manifeste de la façon suivante :

- Gonflement de l'espèce diffusant le plus lentement
- Formation de lacunes au sein de l'espèce diffusant le plus rapidement
- Formation de la porosité si ces lacunes ne parviennent pas à s'évacuer vers la surface extérieure. Ce qui entrainera une mauvaise densification.

VI. Paramètres influençant le frittage

Plusieurs paramètres ont un effet sur le frittage en phase liquide tels que :

- **Répartition granulométrique** : Plusieurs travaux expérimentaux ont mis en évidence l'influence des dimensions des particules sur le frittage. L'emploi d'une répartition granulométrique convenable [10] permet d'améliorer la densité en cru, d'augmenter le nombre de ponts de contact entre les grains. Certains auteurs [11-12] ont montrés que dans le système Ni-Al, la meilleure densification est obtenue avec des grains de nickel et d'aluminium de diamètre respectifs 3 et 15 μ m. De façon générale, le taux de densification est amélioré pour des petites tailles des particules.
- **Densité en cru** : D'après plusieurs auteurs, la densification du matériau est améliorée par une densité en cru plus faible. Une grande densité en cru entraîne la formation au départ d'une structure rigide et diminue ainsi l'effet de réarrangement du premier stade.

- **Atmosphère de frittage :** L'un des principaux buts de l'utilisation d'une atmosphère inerte ou réductrice est de préserver les échantillons de réaction chimique avec le milieu. La présence d'oxygène cause une oxydation de la surface des grains de poudres, ce qui empêche les mécanismes du frittage. Il est préférable de fritter sous atmosphère inerte (argon et azote), réductrice (hydrogène) ou sous vide.
- **Température et durée du frittage :** La température de frittage préconisée est en général de l'ordre $2/3$ ou $3/4$ de la température de fusion [13] du matériau à fritter ou de l'espèce la moins fusible si on est en présence d'un binaire. Les durées peuvent être d'autant plus courtes que la température de frittage est plus voisine de la température de fusion du métal traité. Ceci se traduit par une augmentation de la mouillabilité, de la solubilité et de la viscosité qui favorisent la densification.
- **Impureté :** Selon Lea [14], les propriétés mécaniques d'un matériau sont souvent influencées par certaines impuretés. Comme on vient de le décrire précédemment, la présence d'oxygène ou de vapeur d'eau dans l'atmosphère de frittage forme des oxydes aux joints de grains, créant ainsi une barrière de diffusion qui fragilise le matériau fritté.
- **Vitesse de chauffage :** La vitesse de chauffage joue un grand rôle dans la densification du matériau. Dans le cas du système Ni-Al, une faible vitesse de montée en température nuit à la densification du matériau en donnant naissance à une phase secondaire qui a tendance à bloquer la réaction entre le nickel et l'aluminium [11].
- **Volume de la phase liquide :** La quantité de la phase additive influe directement sur la fraction du liquide. Cette dernière joue un rôle sur la vitesse de frittage et sur la microstructure finale du fritté (taille des grains, séparation entre les grains).

Nous venons de voir le nombre important et la diversité des grandeurs physiques qui interviennent lors du frittage en phase liquide, ce sont en autres :

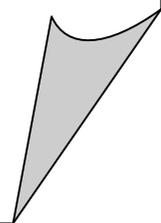
- ❖ Une quantité de liquide inférieure à 35%.
- ❖ Un bon mouillage du solide par le liquide.
- ❖ Une large solubilité de la phase solide dans le liquide et inversement.

VII. Travaux antérieurs sur le frittage de l'alliage Ni-Al

Il ressort de la bibliographie que beaucoup de travaux ont été réalisés sur les intermétalliques obtenues par coulée d'une part. D'autre part, peu d'études sur le frittage de l'alliage Ni-Al par frittage naturel (classique). Les procédés d'élaboration des composés intermétalliques NiAl et Ni₃Al par les réactions de synthèses ont reçus beaucoup d'intérêt ces dernières années à partir des poudres de nickel et d'aluminium. Les techniques les plus couramment utilisées [15-16] : réaction de synthèses par combustion (SHS), le compactage

à chaud, compression isostatique à chaud (HIP), réaction d'infiltration. L'élaboration des alliages NiAl par le frittage réactif à partir des poudres de nickel et d'aluminium avec le compactage à chaud dépend de la pression appliquée et de la vitesse de chauffage et de la perte de chaleur de l'échantillon dans l'environnement [17]. Bose [11] et Hwang [12] ont mis en évidence plusieurs paramètres influençant le frittage de l'alliage (Ni-Al) comme le diamètre moyen des grains, la densité en cru et l'atmosphère de frittage. Il semble que la plus haute densité de frittage a été obtenue avec des densités initiales de l'ordre de $5,2\text{g/cm}^3$ en utilisant une poudre fine de Ni ($\Phi = 3\mu\text{m}$) et 25% at d'Al ($\Phi = 15\mu\text{m}$). Enfin, citons le travail de Halem [18] qui a étudié le frittage du nickel pur et de l'alliage (Ni-X%Al) sous deux atmosphères différentes (argon et vide) par dilatométrie anisotherme et isotherme.

CHAPITRE II



**MATIERES PREMIERES
ET
TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

I- MATIERES PREMIERES

Les principales caractéristiques des deux poudres nickel et d'aluminium utilisées tout au long de notre travail de mémoire master sont consignées respectivement dans les tableaux 1 et 2 suivants :

Tableau 1 : Caractéristiques de la poudre Ni

Poudre	Ni
Pureté (% massique)	99,99
Diamètre moyen (μm)	2,32
Impuretés (% massique)	Sn = 0,003 Zn = 0,01

Tableau 2 : caractéristique de la poudre Al

Poudre	Al	
Pureté (% massique)	99,50	
Diamètre moyen (μm)	15,60	
Impuretés (% massique)	Ca < 0,01	Mn = 0,01
	Cr < 0,01	Ni = 0,01
	Cu = 0,01	Si = 0,01
	Fe = 0,01	Ti = 0,05
	Ga = 0,01	V = 0,02
	Mg < 0,01	Zn = 0,02

II- PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les frittés de nickel pur et de l'alliage (Ni-5%Al) en masse, ont été élaborés selon l'organigramme décrit en annexe 1.

Les mélanges de poudres ont été réalisés dans une fiole en verre pyrex, animé d'un mouvement rotatif pendant 3 heures. Les agglomérés pratiquement de même masse ont été obtenus par compression uniaxiale sous une pression de 150MPa pendant 2 minutes. Les pastilles (10mm de diamètre et 6mm d'épaisseur) sont soumises aux différents traitements thermiques puis aux mesures de caractérisation.

III- TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1- Dilatométrie

L'étude dilatométrique permet de suivre les évolutions dimensionnelles des matériaux en fonction de la température lors du frittage en traçant :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \cdot T$$

avec : Δl : dilatation ou retrait

l_0 : longueur initiale de l'échantillon

T: température en (°C)

α : Coefficient de dilatation linéaire thermique en (°C⁻¹)

Le dilatomètre différentiel Setaram TMA92 utilisé est muni d'un four en graphite allant de l'ambiante à 1600°C, qui est refroidi par circulation d'eau, et d'un circuit de gaz neutre pour éviter toute corrosion du résistor et de l'échantillon. Un thermocouple (Pt/Pt-10%Rh) placé dans la chambre d'analyse du four régule la température de ce dernier. Un micro-ordinateur couplé à un contrôleur CS92 traite les données brutes et les transmet à un capteur inductif qui lui donne des signaux électriques correspondant aux différentes valeurs de $\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)$ suivies par une tige verticale (le palpeur). Ces signaux, ainsi que les températures leur correspondant sont enregistrés par micro-ordinateur, permettant de tracer les différentes courbes $\frac{\Delta l}{l_0} = f(T)$.

Cette étude a été effectuée sous balayage d'argon U à raison de 3,5 litres par heure, afin de protéger les échantillons d'une éventuelle oxydation [10], après avoir fait le vide primaire. La vitesse de chauffage jusqu'à la température de consigne est identique à celle du refroidissement et égale à 5°C/mn.

III.2- Méthodes de caractérisations

Les poudres de départ et les frittés ont été caractérisés par diffraction des rayons X et respectivement par microscopie électronique à balayage (MEB) et par : microscopie optique (MO), des mesures de densité apparente et de microdureté Vickers (H_V). D'autre part, les mélanges de poudres ont été caractérisés par analyse thermique différentielle (ATD).

* *Diffraction des rayons X (DRX)*

La diffraction des rayons X permet l'identification des différentes phases présentes dans les poudres et les matériaux frittés. Cette identification est effectuée à l'aide d'un diffractomètre Siemens D8 Advance à anticathode de cuivre couplé à un monochromateur arrière afin de filtrer la fluorescence et assisté par un ordinateur. La recherche des phases présentes dans le composé, s'effectue sur disque (CD-ROM) par microinformatique (Fiches JCPDS données en annexe 2). A partir des distances inter réticulaires des indices (h,k,l) des différents plans de diffraction, le paramètre de maille est déterminée à l'aide d'un logiciel U-Fit.

* *Analyse thermique différentielle (ATD)*

Son principe est basé sur la mesure de la quantité de chaleur dégagée (Exothermique) ou absorbée (Endothermique) par la matière quand elle subit des transformations chimiques ou physiques.

Le microanalyseur utilisé est de type Setaram Labsys TM, piloté par un ordinateur. Il mesure la différence de température (ΔT) entre l'échantillon et celle du témoin (Alumine alpha calcinée). En pratique, c'est la différence de flux de chaleur entre l'échantillon à analyser et le témoin.

Les mesures ont été réalisées sous argon U dynamique à raison de 3,5 litre par heure sur des mélanges de poudre de même masse (50mg environ) pour mieux comparer les flux de chaleurs dégagées lors de la réaction entre les poudres. Le cycle thermique comporte une montée jusqu'à la température de consigne de 1100°C et une descente jusqu'à l'ambiante à raison de 10°C par minute.

* *Surface spécifique (BET)*

La méthode utilisée pour déterminer la surface spécifique des poudres de nickel et d'aluminium est celle de brunauer, Emmet et Teller (BET).l'appareil utilisé est de marque *Micromeritics*, modèle 2205. Le principe est le calcul de surface spécifique (S) qui est

basée sur la détermination de la quantité de gaz adsorbé nécessaire pour former une couche monomoléculaire sur un échantillon de poudre.

Après avoir dégazé l'échantillon par chauffage sous balayage d'argon, la mesure de l'adsorption est effectuée à la température de l'azote liquide. Le principe est de maintenir une basse pression constante dans la cellule de mesure au moyen d'un piston mobile qui permet de réduire le volume. Le déplacement du piston est proportionnel au volume de gaz adsorbé et donc à la surface spécifique de la poudre, qui est directement indiquée par un compteur digital.

*** Mesure de densité apparente (ρ_a)**

Les densités en cru des pastilles et des frittés ont été mesurées respectivement par la méthode géométrique décrite dans l'annexe 3.

*** Microscopie électronique à balayage (MEB)**

L'appareil utilisé est de type JOEL JSM85. Il est équipé d'un système de grossissement compris entre 50 et 10000. Cet examen nous a permis de juger qualitativement la forme et la taille des grains des poudres purs de Ni et de l'alliage (Ni-5%Al) en masse.

*** Microscopie optique (MO)**

Nous avons utilisé un microscope métallographique de type Axioplan Carl Zeiss, équipé d'un appareil photographique et d'un polariseur de lumière. Il est équipé également de quatre objectifs (X10, X20, X50 et X100) ce qui nous a permis d'observer la microstructure des différents frittés.

*** Préparation des échantillons**

La préparation des surfaces des échantillons frittés a été faite avec une polisseuse automatique de type Struers-Pedemax2 qui possède un disque tournant à deux vitesses (150 et 300 tours/mn). Le papier abrasif (SiC) utilisé est granulométrie : 800 – 1000 – 1200 – 2400 – et 4000. Des pâtes diamantées (3 et 1 μ m) ont permis l'obtention d'un polissage de finition. Les échantillons ont été lavés à grande eau, passés aux ultra-sons, rincés à l'alcool et puis séchés après chaque étape.

Pour révéler les joints de grains, les échantillons frittés sont attaqués pendant 30 secondes environ par une solution acide de composition volumique (50% HNO₃ + 50% CH₃COOH).

* *Microdureté Vickers (Hv)*

Les échantillons frittés de l'alliage (Ni-5%Al) et de nickel pur, ont subi des essais de microdureté Vickers (Hv) à l'aide d'un microduromètre Zwick HV10 (figure II.1), dont le pénétrateur est une pyramide en diamant à base carrée avec un angle de 136° au sommet (figure II.2). Il est équipé d'une caméra CCD reliée à un ordinateur qui permet le traitement des images et les mesures des empreintes de microdureté à l'aide du logiciel TEXTEPERT.

Les essais ont été réalisés sous une charge de 300 grammes maintenue pendant 10 secondes. Chaque valeur obtenue par échantillon constitue une moyenne statistique de 10 mesures. La dureté est alors calculée à partir de la relation :

$$Hv = 1,8544 \frac{m}{d^2}$$

m = charge appliquée (kg)

d = valeur moyenne de la diagonale (mm)

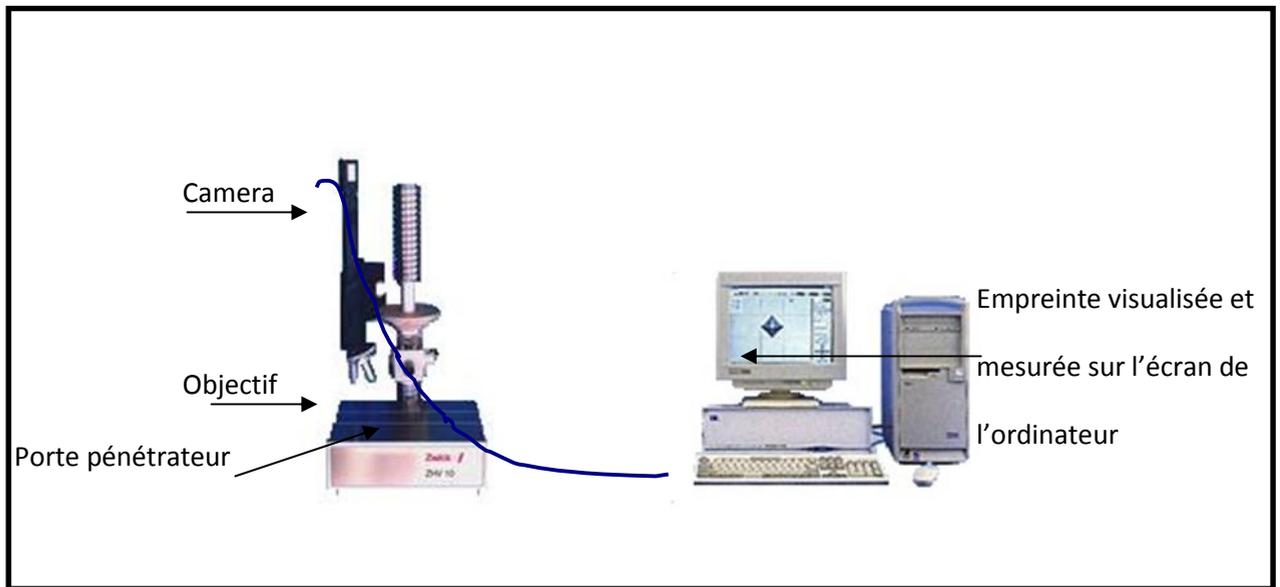


Figure II.1. Dispositif du microduromètre Zwick.

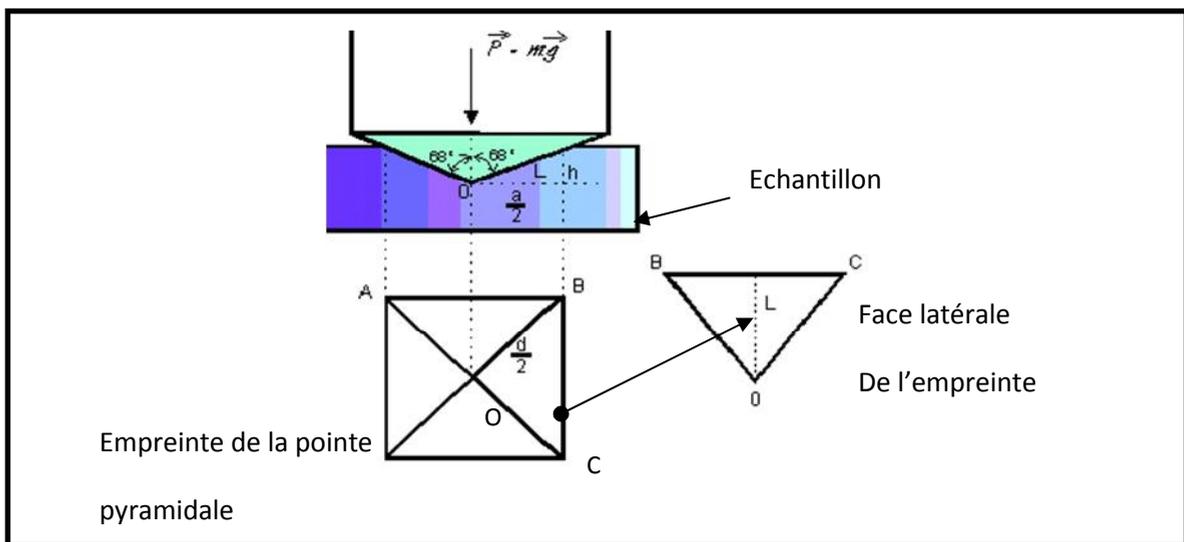
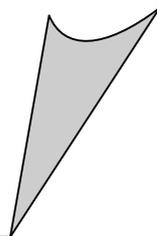


Figure II.2. Le pénétrateur et forme de l'empreinte après essai.

CHAPITRE III



**CARACTERISATION
DES
POUDRES**

Ce chapitre a pour objet la description des poudres à fritter ainsi que les résultats obtenus suite aux différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des poudres métalliques.

I- POUDRES METALLIQUES :

Les poudres métalliques utilisées au cours de notre étude sont : le nickel (Ni) qui est le matériau de base de ce travail et comme ajout l'aluminium (Al). Leurs propriétés physico-chimiques sont données en (Annexe 4).

1. Le nickel

Le nickel est un métal gris blanc de masse volumique $8,89\text{g/cm}^3$ [5] avec un point de fusion assez élevé ($T_f = 1453^\circ\text{C}$). C'est un élément de transition appartenant à la triade du groupe VIII, possédant des propriétés mécaniques remarquables : dureté élevée, très bonne malléabilité et une bonne ductilité. C'est le plus tenace de tous les métaux. Il possède une grande résistance à l'usure et à la corrosion. En outre, c'est un bon conducteur de chaleur et d'électricité, légèrement magnétique. Il cristallise dans le système cubique à face centrées (c.f.c). Cette poudre est obtenue par décomposition thermique du tetracarbonyle de nickel .

La poudre de nickel utilisée est commercialisée par la société Cerac. Sa pureté est de 99,99%. Le diamètre moyen est d'environ $2,32\mu\text{m}$.

1.a) Diffraction des rayons X de la poudre de nickel.

L'identification des phases a été effectuée sur quelques milligrammes de poudre de nickel. Le spectre (figure III .1) obtenu ne décèle que les raies propres du nickel de structure cristallographique cubique de paramètre de maille : $a = 3,5238\text{Å}$ (fiche JCPDS n° 04-0850 donnée en annexe 2).

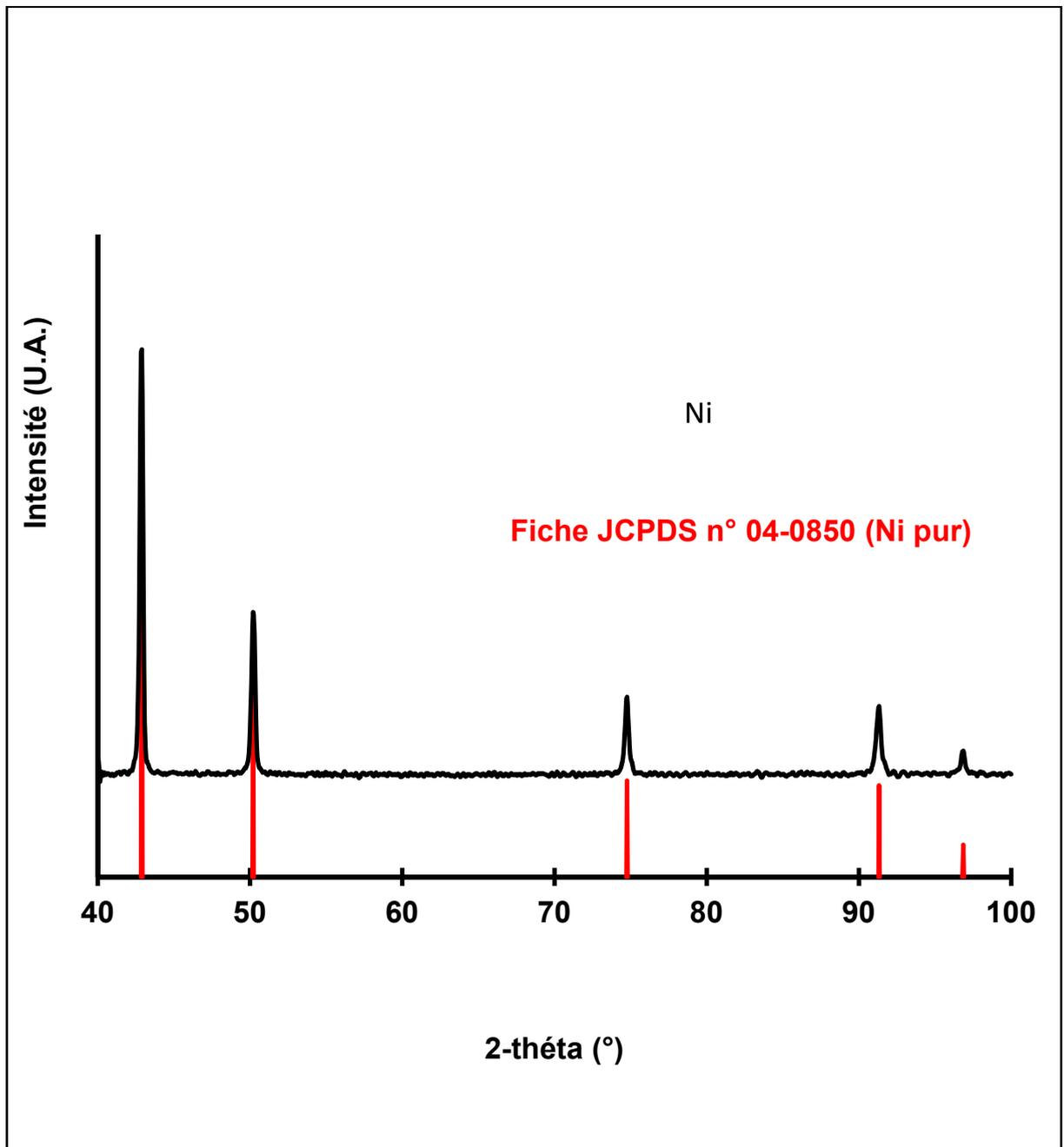


Figure III.1. Diffractogramme de la poudre de nickel pur.

1.b) Microscopie électronique à balayage :

La morphologie de la poudre de nickel (figure III.2), obtenue par microscopie électronique à balayage montre que les particules élémentaires sont très fines. Leur taille moyenne apparaît voisine de $2\mu\text{m}$ et présente un aspect sphéroïdal avec un état de surface grumeleux.

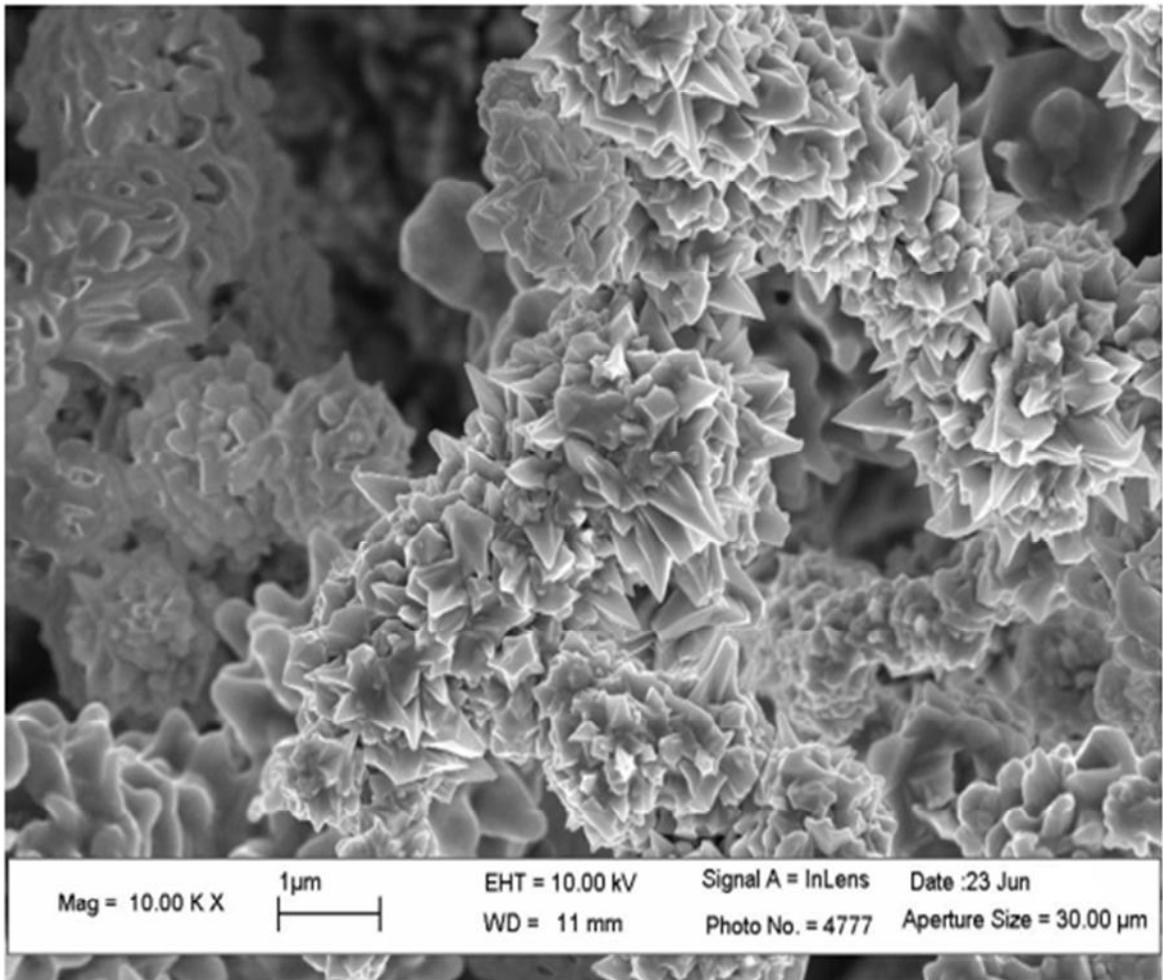


Figure III.2. Aspect des grains de nickel pur.

2. L'aluminium

C'est un métal blanc de masse volumique faible de $2,7\text{g/cm}^3$ (1/3 de celle du nickel). Il est employé pour la construction du matériel de transport (automobile, aviation ...) et dans l'industrie mécanique. C'est le plus léger de la métallurgie. Son point de fusion bas ($T_f = 658^\circ\text{C}$) associé à un point d'ébullition élevé ($T_{eb} = 1800^\circ\text{C}$) et à une parfaite stabilité à toute température, rend aisé la fusion et la coulée de l'aluminium. Il possède l'une des plus grandes conductivités thermiques, associé à une haute conductibilité électrique et l'absence de magnétisme, matériau malléable et ductile, ses caractéristiques mécaniques dépendent beaucoup des impuretés du métal. Il cristallise aussi dans le réseau cfc.

2-a) Diffraction des rayons X de la poudre d'aluminium :

L'identification des phases a été effectuée sur quelques milligrammes de poudre d'aluminium. Le spectre (figure III.3) obtenu, ne diffère pas de celle des raies d'aluminium pur de structure cristalline cubique à faces centrées et de paramètre de maille : $a = 4,0494 \text{ \AA}$ (fiche JCPDS n° 04-787 donnée en annexe 2).

2.b) Microscopie électronique à balayage d'aluminium :

La morphologie de la poudre d'aluminium (figure III.4), présente des grains plus grossiers que ceux du nickel et dont la taille moyenne est de l'ordre de $15 \mu\text{m}$ et de forme irrégulière.

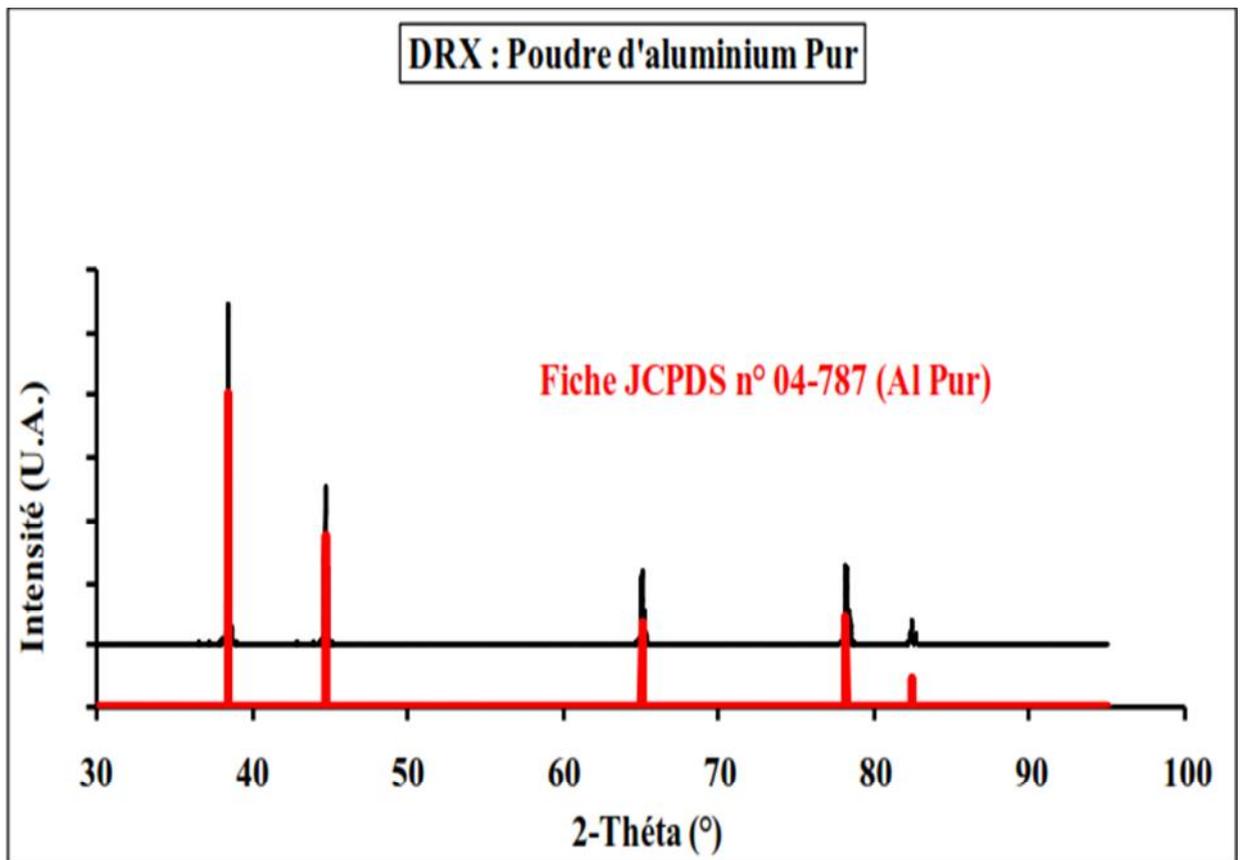


Figure III.3. Diffractogramme de la poudre d'aluminium pur.

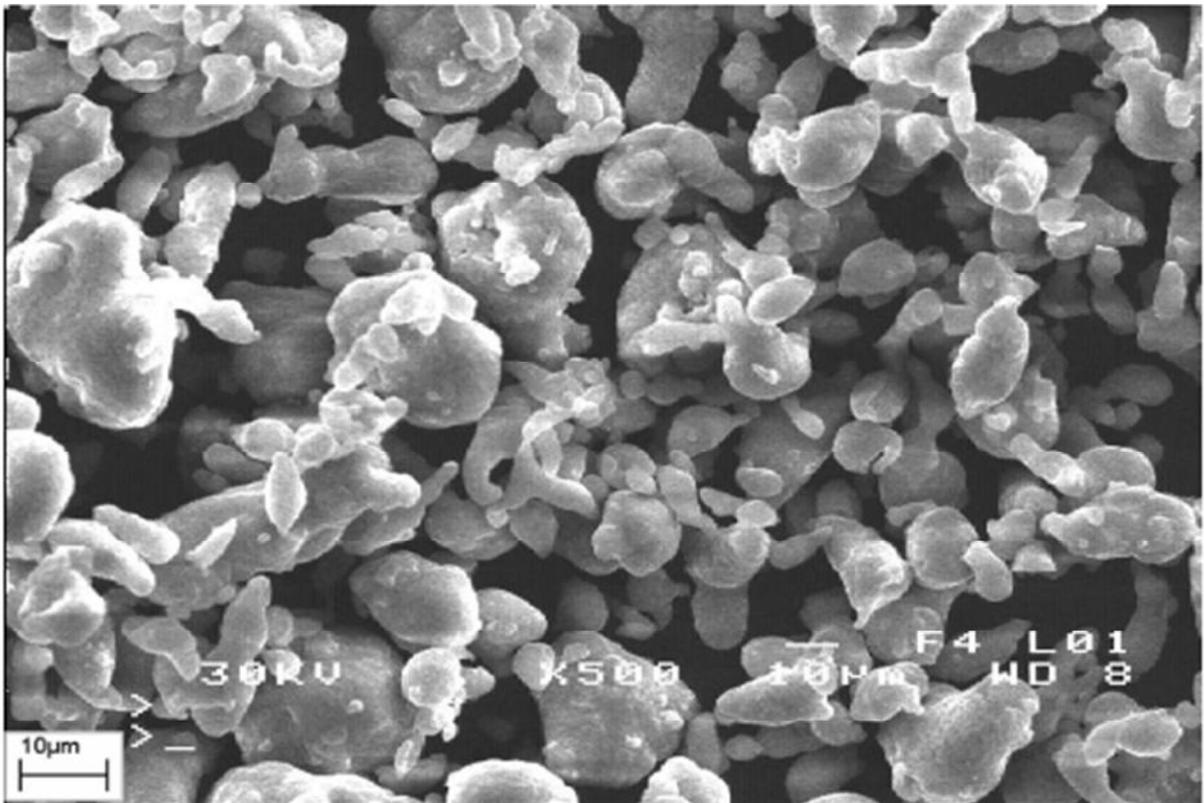


Figure III.4. Aspect des grains de l'aluminium pur.

II. DIAMETRE MOYEN DES GRAINS

Les diamètres moyens des grains des deux poudres de nickel et d'aluminium ont été calculés à partir de la relation :

$$S_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot d}$$

Les résultats des mesures de la surface spécifique par la méthode BET. Les résultats sont représentés dans le *tableau 3*.

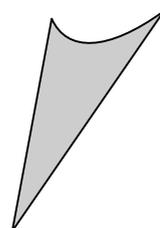
Tableau 3. Surface spécifique et diamètre moyen des grains de nickel et de l'aluminium.

Poudre	Nickel	Aluminium
Surface spécifique (m ² /g)	34	15
Diamètre moyen calculé (μm)	2	15
Diamètre moyen fournisseur (μm)	2,32	15,60

III. CONCLUSION

Après caractérisation de nos deux poudres (Nickel et Aluminium) par diffraction des rayons X (DRX), les matériaux utilisés au cours de notre étude sont pratiquement purs aux limites de détection de l'appareil.

CHAPITRE IV



ELABORATION DU NICKEL PUR

ET DE

L'ALLIAGE (Ni-5%Al)

I- INTRODUCTION

L'étude cinétique du frittage naturel du nickel faiblement allié (à 5% en masse d'aluminium) n'a jamais été vraiment abordée. En revanche, beaucoup de travaux ont été réalisés sur l'élaboration de Ni-Al en utilisant des techniques de frittage sous charge uniaxiale, par compression isostatique à chaud [20], activation par broyage [21–22], par infiltration [23], par les méthodes SHS [24] et SRS [25] ou frittage réactif [11-27].

Les composés à base de nickel contenant de l'aluminium comme Ni_3Al présentent un intérêt à haute température du fait de leurs performances telles que leur résistance à l'oxydation [29]. Ceci en fait un candidat idéal d'utilisation potentielle dans les machines de turbines à gaz et dans le domaine de l'aéronautique [28].

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de l'ajout de 5% en masse d'aluminium au nickel, afin de déterminer et de caractériser les divers processus intervenant au cours du frittage des mélanges pulvérulents binaires (Ni-5%Al) lors d'un essai dilatométrique à température variable sous atmosphère d'argon. En parallèle l'étude du nickel pur dans les mêmes conditions opératoires que l'alliage (Ni-5%Al) du nickel pur a été abordé afin de mieux comprendre l'influence de l'ajout d'aluminium sur les processus physico-chimiques qui peuvent intervenir lors de l'élaboration de l'intermétallique (Ni-5%Al).

D'après le diagramme binaire Ni-Al (figure IV.1) [30], jusqu'à 8%, nous sommes pratiquement en présence d'une solution solide d'aluminium dans le nickel.

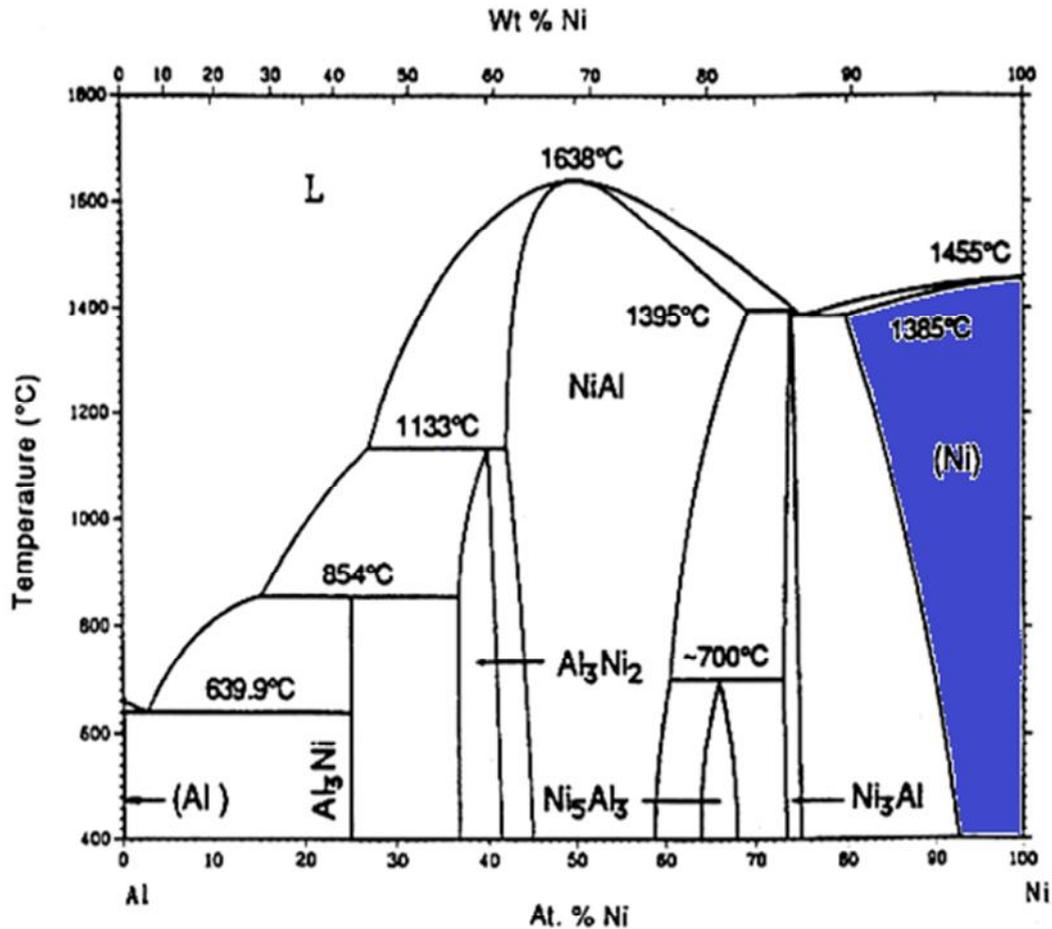


Figure IV.1. Diagramme de phases (Ni-Al) [30].

II- TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les poudres de nickel et d'aluminium commercialisées par Cerac, sont de pureté respectives 99,99% et 99,50%. La poudre de nickel est obtenue par dissolution, celle de l'aluminium est obtenue par atomisation. Leurs tailles moyennes respectives sont de 2 μ m et 15 μ m.

Les différents mélanges de poudres ont été réalisés pendant 3 heures à l'aide d'un turbula. Les agglomérés ont été obtenus par compression uniaxiale à froid (CIF) sous 150 MPa pendant 2 minutes pour le nickel. Les pastilles précompactées obtenues ont une densité d'environ 50% de la densité théorique pour le nickel pur. Cette densité augmente jusqu'à 60% pour l'alliage (Ni-5%Al) en masse (Tableau. 1). Ensuite les pastilles de dimensions (\varnothing 10mm et hauteur 6mm) ont été utilisées pour les différents traitements thermiques et caractérisations.

Le frittage des agglomérés a été suivi sous argon U dynamique (3,5l/h) à l'aide d'un dilatomètre de type Setaram TMA92 à température variable. Pour le nickel pur (0%

Chapitre IV : Elaboration du nickel pur et de l'alliage (Ni-5%Al)

en masse d'aluminium) et pour l'alliage (Ni-5%Al) la température maximale de consigne est de 1350°C.

Une analyse thermique différentielle (ATD) sous argon U dynamique (3,5l/h) a été réalisée sur les mélanges de poudres de teneur en aluminium de 5% uniquement à raison de 5°C/mn jusqu'à 800°C.

Enfin, diverses techniques de caractérisations : Diffraction des rayons X (DRX), microdureté Vickers (HV) et des observations microstructurales ont été mises en œuvre pour compléter l'étude des frittés obtenus.

Tableau 1. Densités relatives en cru en fonction des teneurs en masse

(%Al) en masse	Densité relative en cru (%)
0	50 ± 1
5	60 ± 1

III- RESULTATS EXPERIMENTAUX

1- Etude dilatométrique à température variable

La mesure en continu du retrait $\frac{\Delta L}{L_0}$ (%) au cours du chauffage a été réalisée pour chacun des comprimés afin de mettre en évidence l'influence de la teneur en aluminium sur le comportement dilatométrique et sur le taux de densification de l'alliage.

Le cycle dilatométrique est le suivant : vitesse de chauffage et de refroidissement égales à 5°C/mn, température maximale atteinte est de 1350°C.

La courbe dilatométrique de frittage du nickel pur (figure IV.2) permet de situer le début du retrait vers 600°C, et s'achève vers 1250°C, avec toutefois une vitesse maximale de retrait qui se situe vers 800°C. Le retrait global est de l'ordre de 14%.

La courbe de retrait obtenue pour le pourcentage de 5% en masse d'aluminium est donnée sur la (figure IV.3). Nous avons également porté sur la même figure 3, la courbe de retrait du nickel pur. Pour la teneur 5%, vers 650°C l'alliage à 5% en masse d'aluminium se manifeste par une expansion thermique de l'ordre de 1%. Le retrait n'intervient qu'à la température beaucoup plus élevée que le nickel pur d'environ 950°C.

2- Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (fig. IV.4), nous a permis de préciser l'influence de la quantité d'ajout d'aluminium sur le dégagement de chaleur dû à la réaction entre les deux poudres (Ni et Al) et de mieux comprendre le comportement dilatométrique ainsi que les mécanismes de cet alliage par rapport au nickel pur.

Pour la composition de 5%, l'analyse thermique différentielle (ATD) met en évidence un premier pic endothermique correspondant à l'apparition de la phase liquide dû à l'eutectique ($T=640^{\circ}\text{C}$), mais pas à la fusion de l'aluminium ($T=660^{\circ}\text{C}$) selon le diagramme de phases de Ni-Al (Figure IV.1). La courbe montre l'existence d'un seul pic exothermique caractérisant la forte réaction entre le nickel et l'aluminium. Le même phénomène est visible d'ailleurs à la même température sur la courbe dilatométrique et se manifeste par une dilatation brusque.

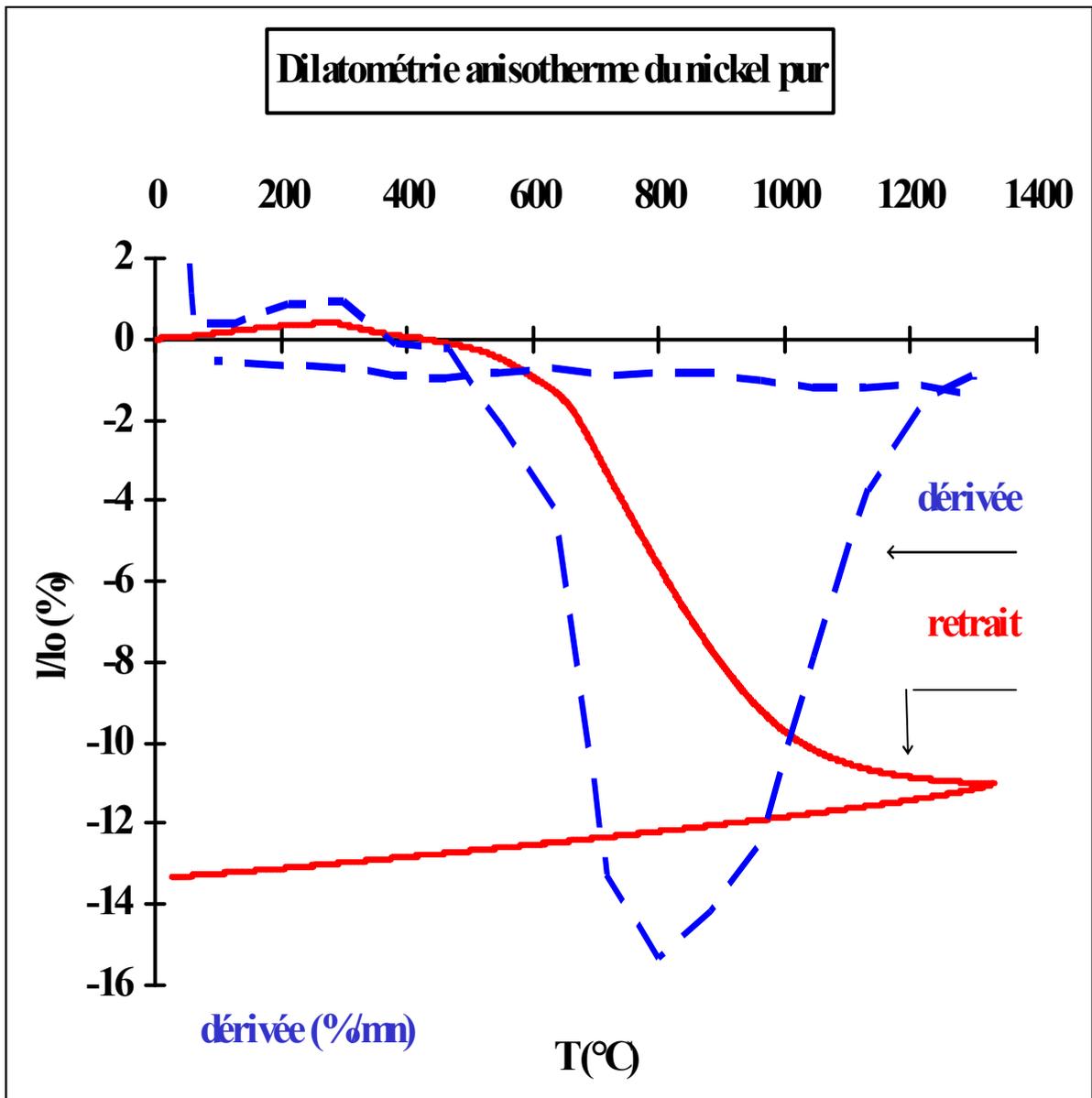


Figure IV.2. Courbes dilatométriques à température variable du nickel pur

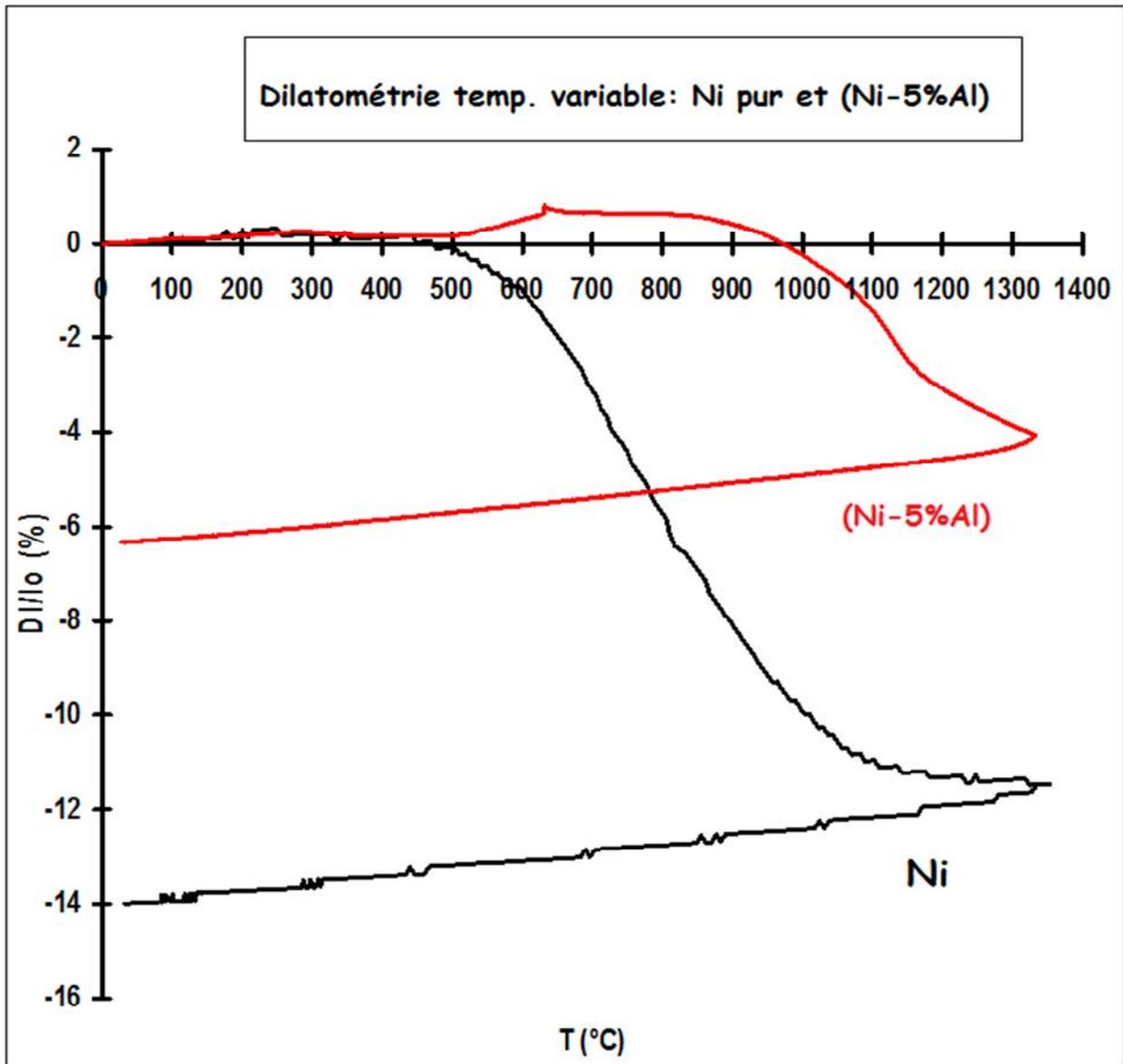


Figure IV.3. Courbe dilatométrique à température variable de l'alliage (Ni-5%Al) en masse.

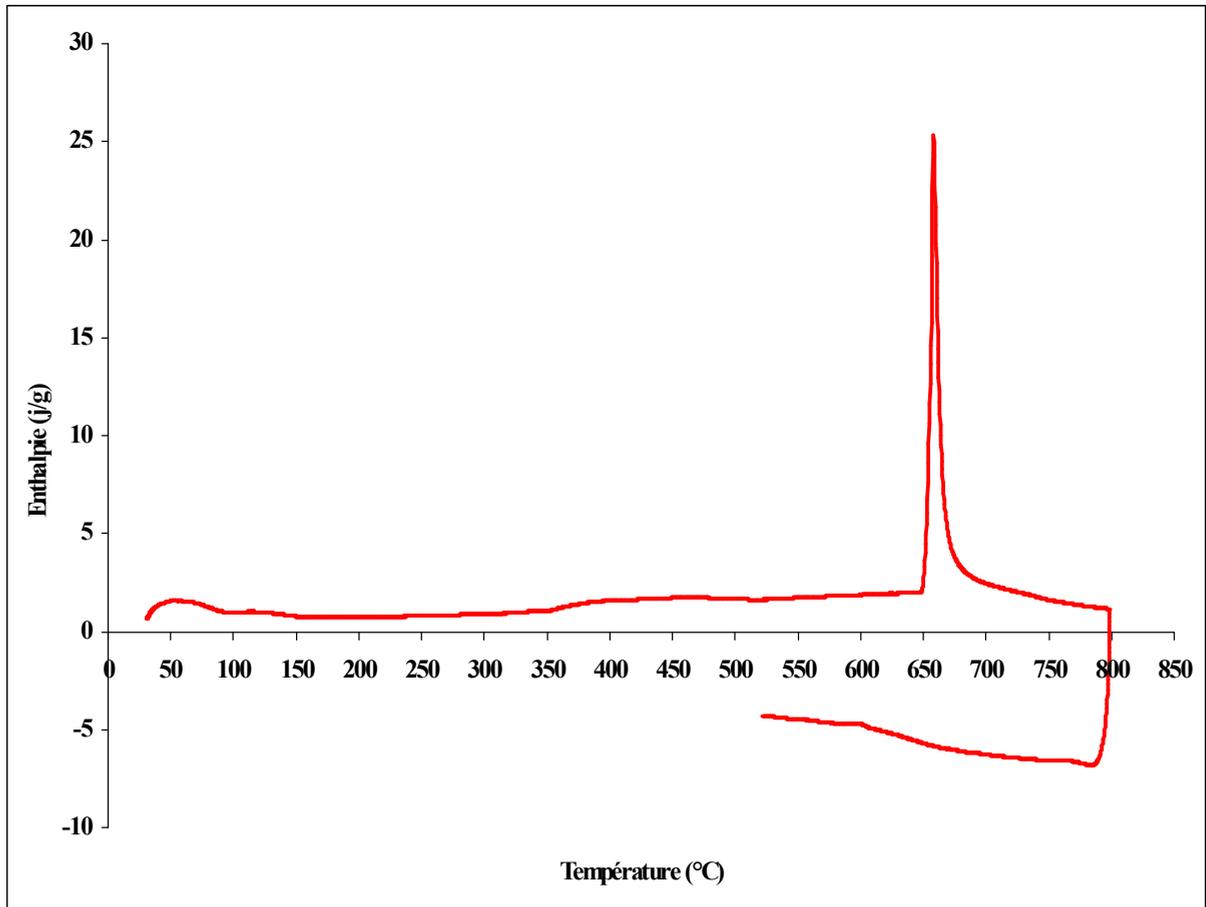


Figure IV.4. ATD du mélange de poudres (Ni-5%Al) en masse.

3- Caractérisation des frittés

La figure IV.5, représente les diagrammes de diffraction des rayons X des frittés de composition massique en aluminium 0% (Ni pur) et de l'alliage (Ni-5%Al).

On observe que les diffractogrammes sont très proches, toutefois, on a constaté une augmentation du paramètre de maille calculé (Tableau 2) de l'intermétallique (Ni-5%Al) en masse, comme le montre la (figure IV.6) du diffractogramme de l'alliage fritté avec un déplacement vers les petits angles. Il s'agit de la formation de la solution solide de substitution d'aluminium dans le nickel.

Les frittés ont été caractérisés aussi par des mesures de densités et de microdureté Vickers sous une charge de 300 grammes (tableau 2).

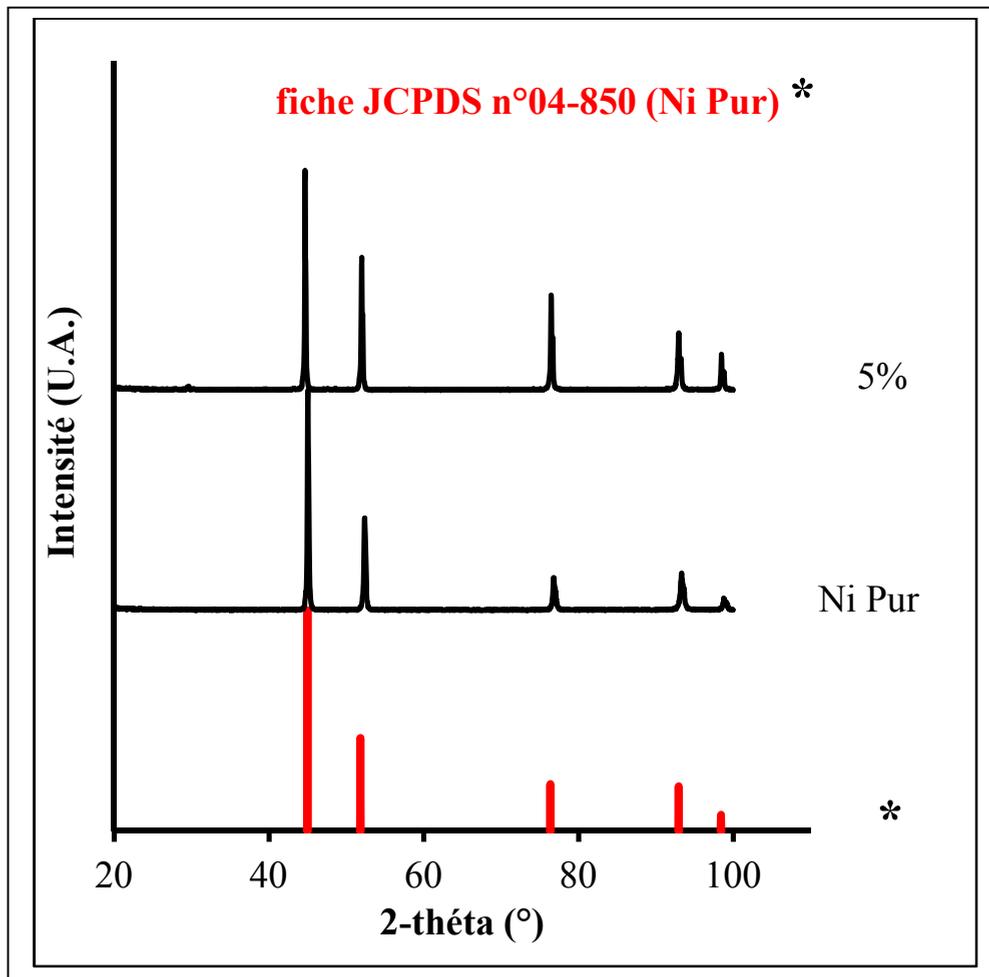


Figure IV.5. DRX du nickel pur et de l'alliage (Ni-5%Al) frittés.

Tableau 2. Paramètre de maille, densité relative et microdureté Vickers du nickel pur et de l'alliage (Ni-5%Al) frittés.

Frittés (Ni-X%Al)	Paramètre de maille (%)	Densité relative (%)	Microdureté Vickers
0	3,5305 ± 0,0009	96 ± 1	101 ± 3
5	3,5409 ± 0,0010	89 ± 1	127 ± 12

D'après les valeurs obtenues (tableau 2), l'aluminium a tendance à dédensifier le matériau par contre son ajout améliore la microdureté. Il semble que l'ajout d'aluminium forme une solution solide, phase plus dure que le nickel pur.

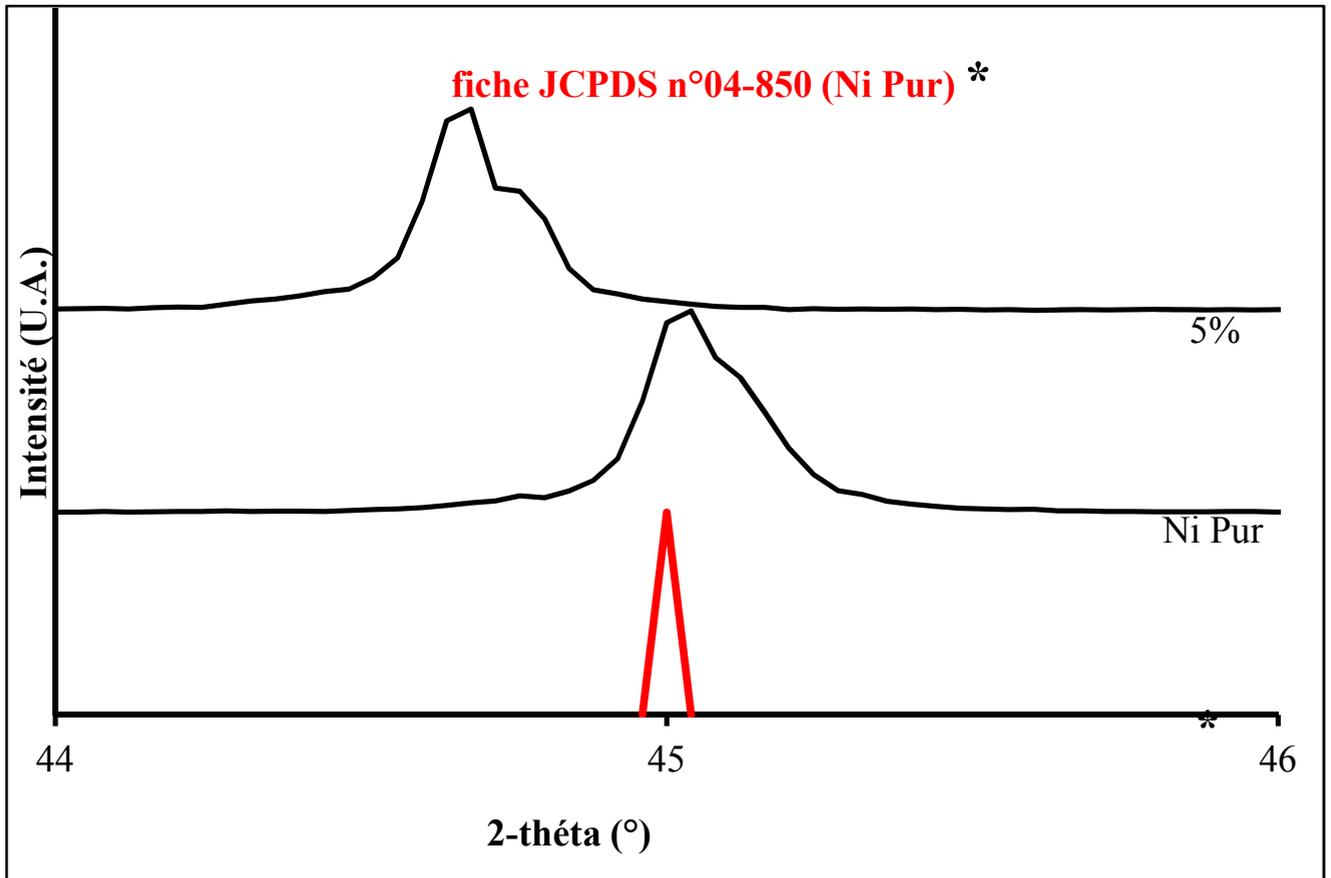


Figure IV.6. Zoom des diffractogrammes de nickel pur et de l'alliage (Ni-5%Al) en masse frittés.

Les observations microstructurales (MO et MEB) des frittés de nickel pur et de l'alliage après polissage et attaque chimique qui sont représentées respectivement sur les figures IV.7 et IV.8, révèlent que les échantillons sont constitués du même type de grains de formes géométriques quelconques. Cependant, on a constaté la présence d'une forte porosité pour les frittés (Ni-5%Al) par rapport au nickel pur.

Ces observations sont en très bon accord avec les valeurs des densités relatives trouvées (tableau. 2).

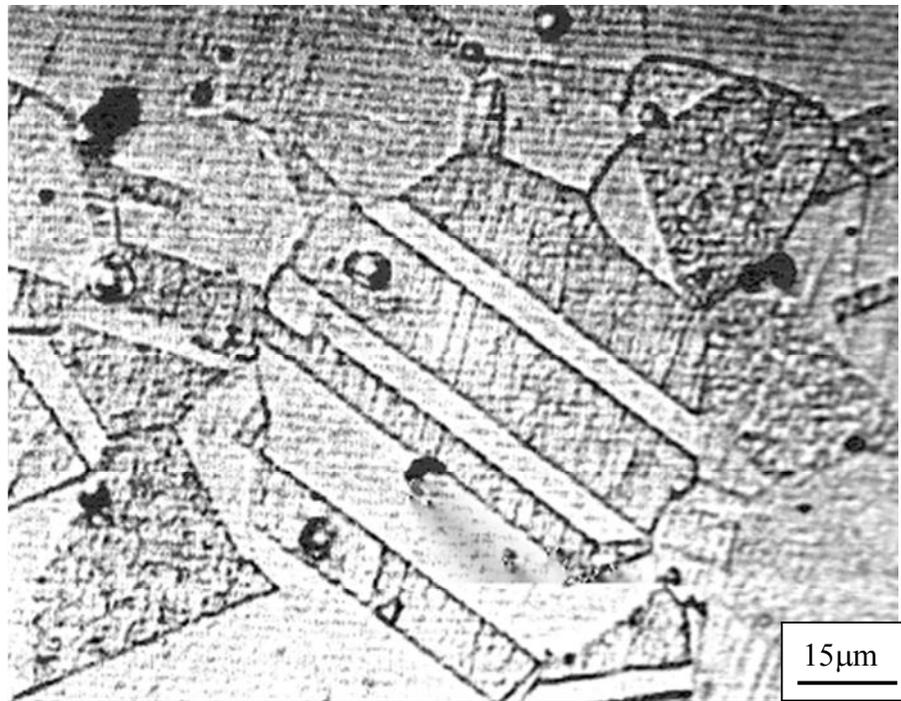


Figure IV.7. *Microstructure du nickel pur fritté (MO).*

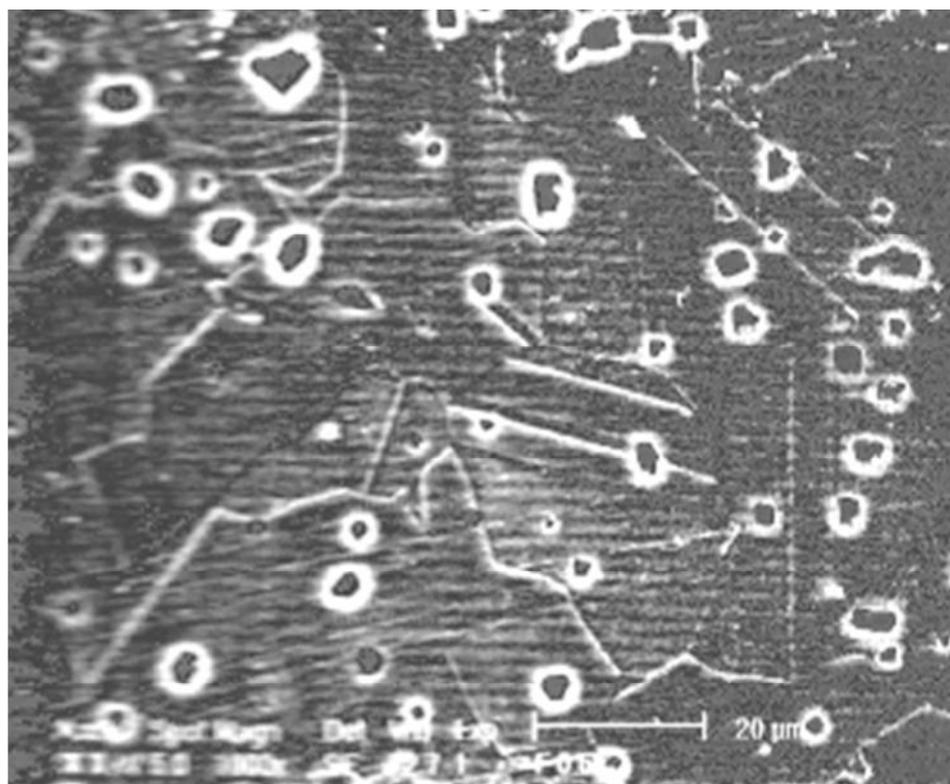


Figure IV.8. *Microstructure de l'alliage (Ni-5%Al) en masse fritté.*

IV- INTERPRETATION

L'élaboration des frittés de nickel pur et de l'alliage (Ni-5%Al) obtenus par dilatométrie à température variable, met en jeu respectivement un frittage en phase solide et un frittage en phase solide en présence d'une phase liquide transitoire.

Cette phase liquide transitoire a été confirmée par analyse thermique différentielle à $T=640^{\circ}\text{C}$, premier pic endothermique attribué à la température de l'eutectique selon le diagramme de phases Ni-Al [30] et qui se manifeste par un léger affaissement sur les courbes dilatométriques toujours vers 640°C .

Cette phase liquide entraîne une réduction de la densification en limitant de plus en plus la diffusion du nickel donc la diminution du nombre de contacts efficaces Ni/Ni. Par contre, elle permet d'accélérer énormément la phase de réarrangement, si elle est en quantité suffisante. La très faible dilatation qui débute de l'ambiante et s'achève vers 550°C , est due probablement à la dilatation parallèle des grains de nickel, mais surtout de l'aluminium vu les coefficients de dilatation thermiques de chaque espèce ($\alpha_{\text{Ni}}=13,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [32] et $\alpha_{\text{Al}}=2,3 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [31]). Selon Watanabe [33-34], dans le système Ni-Al les coefficients de diffusion sont très différents ($D_{\text{Ni}} \ll D_{\text{Al}}$) impliquent une diffusion de l'aluminium dans le nickel qui se traduit par une expansion brusque vers 550°C sur la courbe dilatométrique de l'alliage (Ni-5%Al) en masse. D'une part, ceci entraîne la formation de la solution solide alpha comme le montre l'évolution du paramètre de maille des différents frittés (tableau 2), et d'autre part, elle induit un effet Kirkendall à l'origine des porosités de plus en plus nombreuses et visibles dans l'alliage (Ni-5%Al) en masse. Une première preuve peut être donnée à l'appui de cette hypothèse l'examen microstructural des frittés (figure IV.8). Ce même phénomène a été observé lors du frittage des binaires Cu-Sn [2] et Ni-Cu [2].

L'affaissement observé sur la courbe de retrait à $T=640^{\circ}\text{C}$, correspond tout simplement à l'apparition de la phase liquide du à l'eutectique, suivi d'une nouvelle expansion. Il semblerait que nous sommes en présence de deux phénomènes antagonistes à savoir le gonflement et le retrait. Il s'avère que d'après la courbe de retrait anisotherme pour la teneur de 5% en aluminium, le gonflement est prédominant dans l'intervalle de températures respectives ($500 - 950^{\circ}\text{C}$). Le retrait ne commence à se manifester, que quand la concentration en aluminium devient négligeable.

Concernant les caractéristiques thermiques, pour le mélange de teneurs 5% en aluminium, le premier pic endothermique ($T=640^{\circ}\text{C}$) correspond à l'eutectique, suivi immédiatement d'un deuxième pic exothermique ($T=665^{\circ}\text{C}$) attribué à la forte réaction entre le nickel et l'aluminium.

Les diagrammes de DRX sont pratiquement identiques seule une tendance vers une augmentation du paramètre de maille est notée. Ceci est tout à fait cohérent avec la formation d'une solution solide de substitution de l'aluminium dans le nickel.

En ce qui concerne la microdureté Vickers, il y a une tendance à l'augmentation quand on ajoute de l'aluminium, où il y a formation de la solution solide, phase plus dure que le nickel pur.

Quant à la densité relative, les valeurs sont en corrélation avec les microstructures des frittés, qui révèlent la présence de nombreux pores d'origine Kirkendall avec des grains pratiquement du même type.

V- CONCLUSION

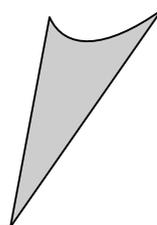
L'ensemble des résultats obtenus, nous ont permis de comprendre au mieux l'influence de l'ajout d'aluminium sur le processus de frittage du nickel et sur la microstructure de l'alliage (Ni-5%Al) en masse d'aluminium. Dans le cas du nickel pur c'est un frittage en phase solide.

L'étude dilatométrique complétée par l'analyse thermique différentielle, a montré que pour l'alliage de teneur 5% en aluminium, il s'agit d'un frittage réaction qui accompagne le frittage en phase solide avec la présence d'une phase liquide transitoire avec la formation de la solution solide alpha. La chaleur dégagée est étroitement liée à la quantité d'ajout d'aluminium.

L'apparition d'une expansion plus marquée d'origine Kirkendall résultant de la diffusion rapide de l'aluminium dans le nickel engendre une porosité importante dans l'alliage (Ni-5%Al) en masse. Cet effet perturbateur en coexistence avec le retrait demeure jusqu'à ce que l'aluminium ait complètement diffusé, le retrait devient alors prépondérant.

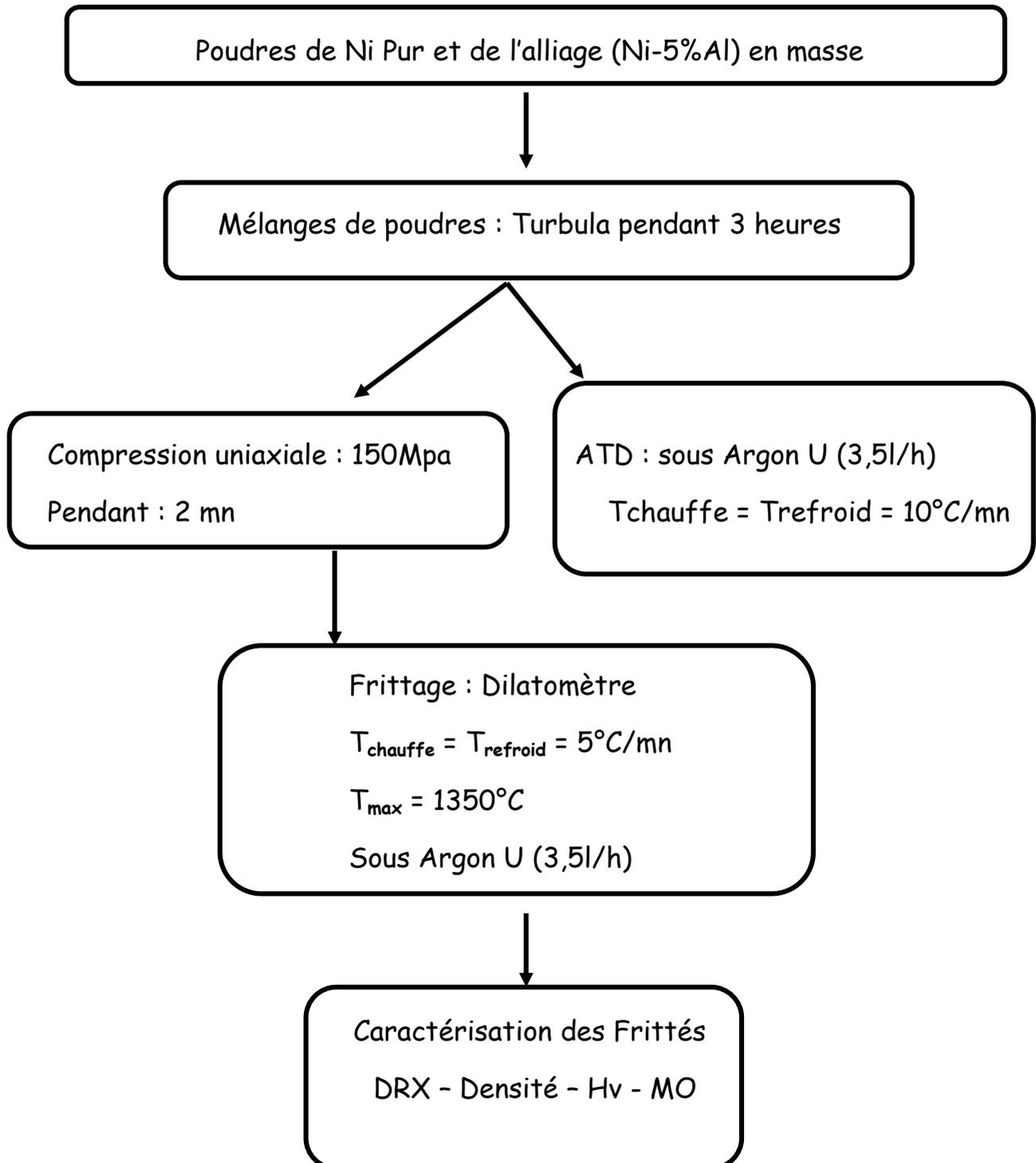
Signalons toutefois que l'ajout d'aluminium améliore la microdureté du matériau.

ANNEXES



ANNEXE 1

Processus d'élaboration du nickel pur et de l'alliage (Ni-5%Al)



ANNEXE 2

Fiches : Journal of Compouds Powders Data Standard (JCPDS)

					Wavelength= 1.54056		
04-0850							
Ni			2 θ	Int	h	k	l
Nickel			44.507	100	1	1	1
			51.846	42	2	0	0
			76.370	21	2	2	0
Nickel, syn			92.944	20	3	1	1
			98.446	7	2	2	2
Rad.: CuK α 1:	1.5405	Filter: Ni	Beta	d-sp:			
				121.930	4	4	0
Cut off:		Int: Diffract.	I/lor.:	144.669	14	3	1
				155.653	15	4	2
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 13 (1953)							
Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)							
a:	3.5238	b:		c:	A:	C:	
α :		β :		γ :	Z: 4	mp:	
Ref: Iblid.							
Dx: 8.911 Dm: SS/FOM: F $_g$ = 87 (.0115, 8)							
Color: White							
Pattern taken at 26 C. Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. CAS #: 7440-02-0. Spectrographic analysis show <0.01% each of Mg, Si and Ca. Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 58.70. Volume[CD]: 43.76.							



© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.
PCPDFWIN v. 1.30

4- 787				JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995		PDF-2 Data >45 database		Quality: *		
Al				d A	Int.	h k l				
Aluminum				2.338	100	1 1 1				
				2.024	47	2 0 0				
Aluminum, syn [NR]				1.431	22	2 2 0				
				1.221	24	3 1 1				
				1.169	7	2 2 2				
Rad:	CuK α	Lambda:	1.54056	Filter:	Ni	d-sp:				
Cutoff:		Int:	Diffractometer	I/lor:	1.619	1.0124	2 4 0 0			
Ref:	Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I 11 (1953)					0.9289	8 3 1 1			
						0.9055	8 4 2 0			
						0.8266	8 4 2 2			
Sys: Cubic S.G.: Fm3m (225)										
a:	4.0494	b:		c:	A:	C:				
A:		B:		C:	Z: 4	sp:				
Ref: Iblid.										
Dx: 2.70 Dm: SS/FOM: F $_9$ =93 (.011,9)										
ea:		nb:		ey:	Sign:	2V:				
Ref:										
Color: Light gray metallic										
Pattern at 25 C. CAS no.: 7429-90-5. The material used for the NBS sample was a melting point standard sample of aluminum prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA. The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.004, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9+ (by difference). Mineral species of doubtful validity, Am. Mineral., 65 205 (1980). Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 26.98. Volume[CD]: 66.40.										

Strong lines: 2.34/X 2.02/5 1.22/2 1.43/2 0.93/1 0.91/1 0.83/1 1.17/1

ANNEXE3

Mesure des densités

Méthode géométrique

Après avoir compacté une quantité d'une poudre donnée, sous une pression de 150MPa, on obtient une pastille cylindrique de 13mm de diamètre et d'épaisseur (h). La masse sèche (m_s) est déterminée à l'aide d'une balance analytique et l'épaisseur à l'aide d'un palmer. La masse volumique apparente (ρ_a) est donnée par la relation :

$$\rho = \frac{m_s}{\Pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 h}$$

d : diamètre de la pastille égale à 13mm \pm 0.01

On détermine ensuite le taux de densification d% qui est donné par la relation :

$$d\% = \left(\frac{\rho_a}{\rho_{th}}\right) * 100$$

ρ_{th} densité théorique de l'élément chimique.

Calcul de la densité théorique d'un mélange

Soit X%, Y% et Z% les compositions massiques respectives d'un mélange formé de constituants A, B et C. La densité théorique du mélange se calcul à l'aide de la formule suivante :

$$\rho_{th}(\text{mélange}) = \frac{100}{\frac{X}{d_{th}(A)} + \frac{Y}{d_{th}(B)} + \frac{Z}{d_{th}(C)}}$$

$d_{th}(A)$, $d_{th}(B)$ et $d_{th}(C)$: densités théoriques des constituants purs A, B, et C.

ANNEXE 4

Caractéristiques physico-chimiques des éléments Ni et Al :

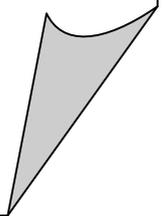
Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques du Ni

Matériau	Nickel (Ni)
Numéro atomique (Z)	28
Masse atomique (g)	58,70
Structure cristalline (20°C)	cfc
Masse volumique : 20°C (g/cm ³)	8.89
Température de fusion (°C)	1453
Coefficient linéaire dilatation (10 ⁻⁶ . °C ⁻¹)	13.3
Rayon atomique (Å)	1,24

Tableau 2. Caractéristiques physico-chimiques de Al

Matériau	Aluminium (Al)
Numéro atomique (Z)	13
Masse atomique (g)	27
Structure cristalline (20°C)	cfc
Masse volumique : 20°C (g/cm ³)	2.70
Température de fusion (°C)	660
Coefficient linéaire dilatation (10 ⁻⁶ . °C ⁻¹)	23.8
Rayon atomique (Å)	1.43

Références
Bibliographiques



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Cizeron, le frittage sous son aspect physico chimique, *l'industrie céramique*, 1969.
- [2] D. Bernache-Assolant, Chimie physique de frittage, *Edition hermès*, Paris, 1993.
- [3] R.L. Coble, *J.Appl. Phys.*, 36 (1), 2327,1961.
- [4] M.Graciet, thèse de doctorat d'état, Bordeaux, 1979.
- [5] Randall. M German, sintering theory and practice, john wiley et sons, Inc, New York 1996.
- [6] W.D. Kingery, Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Théory. II. Experimental, *J. Appl, Phys.*, 30 (3), 1959.
- [7] G. C. Kuczynski, Mechanism of densification during sintering of metallic particles, *Trans. AIME*, pages, 1949
- [8] C.A. Jouenne. Traité de céramiques et matériaux minéraux. Chapitre XII 6211, PP 559-560 et PP 517-529. Ed. Septima Paris 1975.
- [9] E.O. Kirkendall I et A.D. Smigelskas, *Trans. AIME*, vol. 171, page 130, 1947.
- [10] J. Peyssou, le frittage, *Ind. Céram*, n°611, pp. 255-261, 1973.
- [11] E.H. Rabin, A. Bose and R.M. German, Reactive Sintering Nickel-Aluminide to Near full Density, *Powder Metallurgy International*, vol. 20, n°3, 1988.
- [12] K.S. Hwang, Y.C Lu, Reaction sintering of 0,1% B doped Ni₃Al , *Powder Metallurgy International* , vol.2, n°5, 1992.
- [13] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, Métallurgie générale. Ed. Masson, pp. 538-553, 1969.
- [14] C. Lea, B.C. Muddle, D. V. Edmonds, segregation to interface boundaries in liquid phase sintering tungsten alloys, *Metallurgical transactions A*, vol. 14A, pp.667-677, 1983.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [15] K. Morsi, Reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials, *Materials Science and Engineering A299*, pp.7-15, 2001.
- [16] L. Plazanet and F. Nardou, Reaction process during relative sintering of NiAl, *J. Mater. Sci.* vol. 33, pp. 2129-2136, 1998.
- [17] H. X. Zhu, R. Annaschian, Reactive processing of nickel-aluminide Intermetallic compound, *Journal of materials science*, vol. 38, pp.3861-3870, 2003.
- [18] N. Halem, Oxydation du nickel fritté. Influence de la microstructure et des ajouts d'aluminium, *Thèse Doctorat en chimie-physique*, Université de limoges France, Octobre 1996.
- [19] P. Nash, M. F. Singleton and J. L. Phase Diagrams of Binary Nickel alloys, Edited by P. Nash, ASM International, Metals Park, Ohio, Vol.1, 1991.
- [20] K.M. Chang, A. J. Taub and S.C. Huang. "High-temperature ordered intermetallic alloys". ed. C.C. Koch et al, MRS, Pittsburgh, Pennsylvania, vol. 39 (1985), p. 335.
- [21] J.S.C. Jang, C.C. Koch : "Amorphization and disordering of the Ni₃Al ordered intermetallic by mechanical millig", *J. Mater. Res.* Vol. 5, n° 3, (Mar 1990).
- [22] F. Cardellini, G. Mazzone, A. Montone and M. Vittori Antisari. »Solid state reactions between Ni and Al powders induced by plastic deformation", *Acta Metall. Mater.*, vol. 42, n°. 7, (1994), p. 2445.
- [23] D.C. Dunand : "NiAl formation by annealing of infiltrated aluminium-nickel precursors", *journal of materials science*, 29 (1994), p. 4056.
- [24] B. Mihelic, M. Dahic, R. Djekic and D. Uskokovic: "Processing of compact materials by the use of self propagating high-temperature synthesis and pseudo-hot isostatic pressing", *materials letters*, 13, (1992), p. 391.
- [25] N.N. Thadani, S. Work, R.A. Graham and W.F. Hammett: "Shock-induced Reaction Synthesis (SRS) of nickel aluminides", *J. Mater. Res.*, vol. 7, n°. 5, May 1992.
- [26] C. Nishimura and C.T. Liu : "Reactive sintering of Ni₃Al under compression", *Acta Metall. Mater.*, vol. 1, n°. 1, (1993), p. 113.
- [27] B.H. Rabin, A. Bose and R.M. German : "Processing effects on densification in reactive sintering of nickel-aluminum powder mixtures", *modern development in powder metallurgy*. 20, (1988), p.511.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [28] H. Cheen, M. Kaya and R.W. Smith : "Near net-shape long fibre reinforced intermetallic matrix composites. produced by reactive infiltration process", material letters, 13, North-Holland,(1992), p. 180
- [29] R.A. Rapp, "The high temperature oxidation of metals forming cation-diffusion scales", Metall. Trans. A, vol. 15A, (1984), p. 765.
- [30] M.F. Singleton, J.L. Murray and P. Nash : "Binary alloy phase diagrams", vol. 1, (edited by T.H. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker, ASM, Metals Park, OH, 1986), p.140.
- [31] L. Quevron et L. Oudine : "Cours de métallurgie", (éditions Eyrolles, 1972), p. 203.
- [32] J. Barralis, G. Maeder : "Métallurgie : Elaboration, structure-propriétés et normalisation", (6e Ed. Afnor 1995), p. 124, 128 et 139.
- [33] M. Watanabe, Z. Horita, T. Sano and M. Nemoto, "Electron microscopy study of Ni/Ni₃Al diffusion-couple interface. II. Diffusivity measurement", Acta Metall. Mater. vol. 42, No. 10, (1994), p. 3389.
- [34] M. Watanabe, Z. Horita, David J. Smith, M.R. McCartney, T. Sano and M. Nemoto, "Electron microscopy study of Ni/Ni₃Al diffusion-couple interface. I. Microstructural observation and microchemical analysis", Acta Metall. Mater. vol. 42, n°. 10, (1994), p. 3381.

ETUDE DILATOMETRIQUE ANISOTHERME DE L'ALLIAGE (Ni-5%Al) EN MASSE

Mots-clés

Nickel – Alliage – Dilatométrie – Frittage – Caractérisations

RESUME

Le but essentiel de notre étude est l'influence de l'ajout de l'aluminium (Al) sur le processus de frittage par dilatométrie à température variable sur l'alliage (Ni-5%Al) en masse. Notre fritté a été élaboré dans des conditions opératoire précises à savoir : pression de compactage, vitesse de chauffage et atmosphère de frittage. La description et l'interprétation des phénomènes observés ont été menées à partir d'analyse thermique différentielle, de mesure : dilatométriques, de densité par la méthode géométrique, de microdureté vickers et d'observation en DRX et microstructure.

Les résultats obtenus par analyse thermique différentielles (ATD) couplés aux variations dimensionnelles ont permis de déduire :

- *La densification du nickel pur s'opère selon un processus de frittage en phase solide classique.*
- *Pour l'alliage (Ni-5%Al) en masse s'agit d'un frittage en phase liquide transitoire.*

L'ajout de Al conduit à la formation d'une solution solide alpha avec une augmentation du paramètre de maille, due à la diffusion de cet additif dans le réseau de nickel. Cette diffusion induit un effet kirkendall qui engendre une porosité résiduelle dans le matériau.