

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*

**INFLUENCE D'UN FAIBLE AJOUT D'ALUMINIUM (1%)  
SUR L'ELABORATION D'UN BINAIRE  
(Cu-20%Zn) en masse.**

*Présenté par :*                    **LOUNICI NAZIHA**

*Soutenu publiquement, le*        **18 / 07 / 2019,**        *devant le Jury composé de :*

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>HIKEM Djamila</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>HALEM Nacer</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>LOUNI Dalila</i>	<i>MAA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>

## AVANT PROPOS

*Ce travail a été réalisé au laboratoire Elaboration Caractérisation et Modélisation des Matériaux (LEC2M) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).*

*Ma très sincère gratitude va à Monsieur le Professeur Nacer Halem non seulement avoir dirigé ce mémoire mais également de m'avoir initiée avec confiance à la recherche. IL a su avec succès me transmettre son savoir faire. Ce fut un honneur de travailler avec lui.*

*Toute ma reconnaissance à Madame Hikem Djamila Maître de Conférences (MCA) à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO) et Madame Louni Dalila Maître Assistante Chargé de cours (MACC) à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), respectivement Présidente et Examinatrice, Qui m'ont fait l'honneur de faire partie de mon jury et de juger ce travail.*

# Sommaire

Avant propos

## INTRODUCTION

1

### CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE : FRITTAGE

I.	Différents types d'énergies motrices	4
I.1.	Energie de surface	4
I.2.	Energie liée à l'existence d'un excès de défauts au voisinage des surfaces courbes	5
I.3.	Energie liée aux conditions d'équilibre	5
II.	Mécanisme de frittage en phase solide	5
II.1.	Ecoulement visqueux ou plastique (type Newtonien)	5
II.2.	Transport de matière par diffusion	6
III.	Frittage en phase liquide	8
IV.	Frittage - Réaction	10
V.	Frittage en système polyphasé	10
VI.	Elaboration du cuivre pur et ses alliages	11
VII.	L'Alliage à mémoire de forme (Cu-Zn-Al)	13
VIII.	Conclusion	14

### CHAPITRE II : MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.	Poudres métalliques	16
	1- Le cuivre	16
	2- Le zinc	17
	3- L'aluminium	19
II.	Techniques expérimentales	21
	1- Préparation des échantillons	21
	2- Dilatométrie	21
	3- Analyse thermique différentielle	22
	4- Diffraction des rayons X	22
	5- Microscopie électronique à balayage	22
	6- Mesure de la densité	23

<b>CHAPITRE III : ETUDE DU CUIVRE PUR</b>		
I.	Introduction	24
II.	Etude dilatométrique à température variable	24
III.	Analyse thermique différentielle	24
IV.	Caractérisation des frittés	26
V.	Discussion et conclusion	27
<b>CHAPITRE IV : ETUDE DU BINAIRE (Cu-20%Zn) en masse</b>		
		29
I.	Résultats	29
	1- Etude dilatométrique à température variable	29
	2- Analyse thermique différentielle	30
	3- Caractérisation de l'alliage fritté (Cu-20%Zn)	
II.	Interprétation	32
<b>CHAPITRE V : ETUDE DU TERNAIRE (CU-20%ZN) EN MASSE</b>		
	Résultats	
I.	1- Etude dilatométrique à température variable	34
	2- Analyse thermique différentielle	34
	3- Caractérisation de l'alliage fritté (Cu-20%Zn)	35
	4- Observations microstructurales	35
	5- Mesure de la densité des frittés	36
		37
II.	Discussion	38
<b>CONCLUSION GENERALE</b>		39
Annexe 1 : Organigramme		41
Annexe 2: Caractéristiques physiques des matériaux		42
Annexe 3: Fiches J. C. P. D. S : Joint commitee on Powder Diffraction Standars		43
Annexe 4: Mesure des densités		46
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>		47

## INTRODUCTION

Un matériau métallique classique soumis à une contrainte mécanique supérieure à son élasticité se déforme de façon permanente. Mais les *alliages à mémoire de forme* (AMF) échappent à cette règle. Un échantillon déformé peut retrouver sa forme initiale par simple chauffage [1]. L'EMF est observé dans de nombreux alliages à base de Ni-Ti (exemple : Ni-Ti, Ni-Ti-Fe, Ni-Ti-Cu). Il figure aussi dans les alliages à base de cuivre du type : Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn, Cu-Al-Ni et Cu-Zn-Al. Les plus couramment utilisés sont le TiNi, CuAlNi et le CuZnAl [1]. On trouve leurs applications dans de nombreux secteurs tels que l'électronique, l'aéronautique, l'électricité, la mécanique, l'automobile, l'électroménager, des panneaux solaires de satellites, des structures anti-sismiques, l'habillement ou la santé. Ces propriétés les ont amenés à être classés parmi les matériaux intelligents. Les propriétés des AMF ont pour origine la transformation martensitique thermoélastique [2].

Toutes les études ont été effectuées sur des alliages élaborés par métallurgie conventionnelle. Il nous a semblé donc intéressant d'élaborer notre ternaire (Cu-20%Zn-1%Al) en masse par frittage classique en utilisant la dilatométrie en régime anisotherme, tout en s'appuyant essentiellement sur l'étude de l'influence d'un faible ajout de 1% en masse d'aluminium sur la densification du binaire (Cu-20%Zn). L'exploitation analytique de mesures dilatométriques et thermiques corrélées à l'observation de l'évolution microstructurale constitue une approche sur la compréhension des divers phénomènes qui prennent part lors du frittage et leur influence sur l'évolution de la microstructure.

Après une revue de la bibliographie concernant la théorie du frittage et les définitions se rapportant sur les alliages à mémoire de forme (AMF), nous présenterons l'historique et certains travaux réalisés sur les AMF de type Cu-Zn-Al (Chapitre I).

Le deuxième chapitre fera l'objet de caractérisation des poudres de cuivre, de zinc et de l'aluminium par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que la description des différentes techniques expérimentales utilisées tout au long de notre étude.

Les chapitres trois et quatre, sont attribués respectivement à l'étude du cuivre pur et du binaire (Cu-20%Zn) en masse, qui serviront de base pour le chapitre suivant.

Le cinquième chapitre, constitue le noyau central de notre travail, est consacré à une étude particulière des processus physico-chimiques lors de l'élaboration de notre ternaire (Cu-20%Zn-1%Al) en masse par dilatométrie à température variable qui est épaulée par une analyse thermique différentielle (ATD). Diverses techniques de caractérisation telles que : la diffraction des rayons X, les mesures de densité par la méthode géométrique et des observations microstructurales au microscope électronique à balayage, viennent s'ajouter à notre travail.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale qui résume l'essentiel de nos résultats.

## Frittage

On définit par terme de frittage, le processus de traitement thermique, avec ou sans application de pressions extérieures. Il permet à un système de particules individuelles ou en corps poreux d'évolution vers un état de compacité maximale, c'est à dire vers un état de porosité presque nulle. Certains auteurs lui donnent de différentes définitions :

Pour Peyssou [1] : le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants.

Kuckzynski [2] : par terme frittage entend tous les changements qui prennent place dans une masse de poudre, pendant son chauffage au dessous de sa température de fusion.

Eremenko [3], donne la définition suivante : procédé thermodynamique par lequel un système tend vers son niveau d'énergie le plus bas.

Le procédé de frittage peut se dérouler à l'état solide (*frittage en phase solide*), ou mettre en jeu la formation d'un liquide, transitoire ou permanent à la température de frittage (*frittage en phase liquide*). Mais il n'est pas impossible que certaines réactions se manifestent entre les poudres, on a alors un *frittage-réaction*.

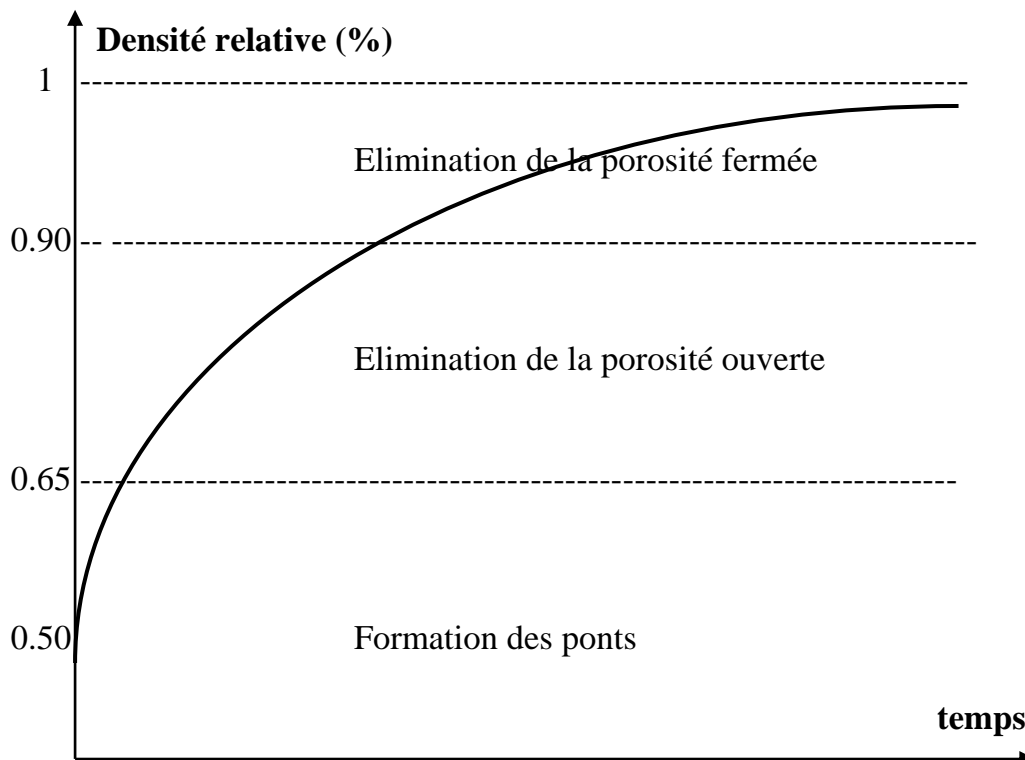
Durant le frittage, trois étapes se succèdent (*figure 1*) :

**1<sup>er</sup> étape** (formation des ponts) : Les particules commencent à s'unir en formant un pont entre elles, grâce à une compression mécanique entre les grains à froid (necking stage). A ce stade, on n'a pas de croissance des grains, ni de retrait macroscopique de l'échantillon. La densité à vert est de l'ordre de 65%.

**2<sup>ème</sup> étape** (densification et croissance des grains) : Au fur et à mesure que le frittage se poursuit, on observe une croissance des grains, tandis que les particules commencent à perdre leur identité. La formation des ponts progresse de telle façon qu'elle produit une structure tridimensionnelle dans laquelle les particules ont tendance à arrondir les

arêtes vives et à former une structure poreuse. A ce niveau il s'agit d'une porosité continue ouverte et les joints de grains croisent pratiquement tous les pores [4]. On atteint ainsi une densité théorique d'environ 80 à 90%.

**3<sup>ème</sup> étape** (Elimination de la porosité fermée) : Les pores prennent une forme sphérique, et ont tendance à rester isolés dans le matériau. A cet instant la vitesse de densification subit un ralentissement et le retrait de l'échantillon devient moins important. Dans ce cas la porosité dite fermée s'élimine peu à peu. La densité relative est comprise entre 90 et 100%.



**Figure 1.** Différentes étapes de densification en régime isotherme.

## I- DIFFERENTES TYPES D'ENERGIES MOTRICES

Le mécanisme de base du frittage est la diminution de l'énergie libre globale du matériau. Kuczynski [2] et Cizeron [5], considèrent qu'il existe trois types d'énergie motrice.

### 1-ENERGIE DE SURFACE

La diminution de l'enthalpie libre (G) ou du potentiel thermodynamique entraîne la diminution de la surface. Deux grains en contact par un front de réaction

auront tendance à s'arrondir et à ne plus former qu'une seule sphère de même volume mais de surface plus faible.

## **2- ENERGIE LIEE A L'EXISTENCE D'UN EXCES DE DEFAUTS AU VOISINAGE DES SURFACES COURBES**

Ces lacunes sont la conséquence de la réaction de défauts de Schottky par agitation thermique. La diffusion de lacunes dans un sens impliquera le déplacement du matériau dans l'autre.

## **3- ENERGIE LIEE AUX CONDITIONS D'EQUILIBRE**

Elles dérivent elles même de la courbure de surface. C'est l'équilibre entre phase solide et phase fluide dans laquelle se solubilise une partie de la phase solide et à un grossissement des grains.

## **II- MECANISME DE FRITTAGE EN PHASE SOLIDE**

Les mécanismes de frittage sont les processus de consolidation de la matière pulvérulente compactée que l'on peut attribuer aux énergies décrites plus haut, envisagés séparément ou en combinaison. Les mécanismes sont séparés en deux groupes respectivement avec retrait et sans retrait (*figure 2*).

### **1-Ecoulement visqueux ou plastique (Type Newtonien)**

Il s'agit d'un retrait des pores et une coalescence des particules par le fluage du matériau au niveau des pores ou des points de contact. Sous l'effet de la tension superficielle ( $\delta$ ), le matériau s'écoule comme s'il s'agissait d'un liquide très visqueux de type newtonien. Frenkel [6] a établi son modèle sur deux particules sphériques de même rayon, qui s'interpénètrent. L'expression de la loi de croissance  $x = f(t)$  :

$$\frac{x^2}{\tau} = \frac{3 \cdot \delta \cdot t}{\eta}$$

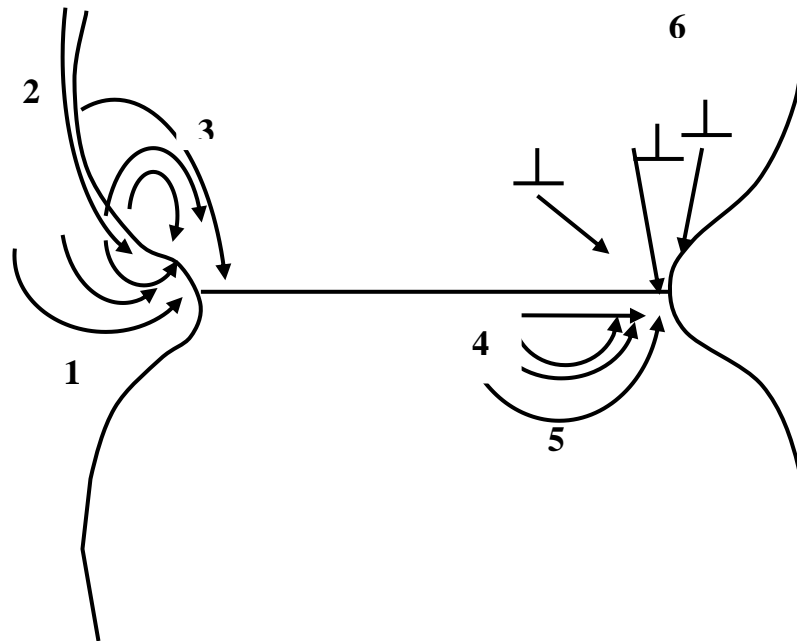
t : temps

x : rayon du pont formé par rapprochement des grains

$\tau$  : rayon des particules

$\delta$  : tension superficielle

$\eta$  : viscosité.



**Figure 2.** Différents mouvements de matière au cours du frittage en phase solide.

## 2- Transport de matière par diffusion

Dans le cas du frittage, la diffusion met seulement en jeu les défauts lacunaires ou interstitiels avec agitation thermique, comme cause de déplacement de la matière dans le cristal. Cependant, on distingue les différentes voies de diffusion :

### \* *Diffusion en volume*

Ce mécanisme est basé sur l'existence d'un excès de lacunes, au voisinage du pont et d'un défaut de lacunes à proximité de la surface des grains. Kuczynski [7] a établi la relation, le rayon  $x$  du pont en fonction du temps :

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

$k$  : constante en fonction de la température, du coefficient de diffusion et des approximations géométriques faites pour décrire le système

$t$  : temps

$R$  : rayon des particules

$x$  : rayon du pont formé par rapprochement des grains

### \* *Diffusion aux joints de grains*

Il se forme un pont de matière (atomes) dans la zone de contact entre deux grains. Les lacunes se trouvent en excès au voisinage de la surface concave du pont

pourront diffuser vers le joint de grains, ou se diriger vers les surfaces des deux particules aux plus grands rayons de courbure. Kuczynski [8] a établi la loi :

$$\frac{x^6}{R^2} = k(T).t \quad x : \text{rayon du cou}$$

**\* Densification : croissance des grains**

Au fur et à mesure que le frittage se poursuit, on peut observer une croissance des grains, tandis que les particules commencent à perdre leur identité. La formation des ponts progresse de telle façon qu'elle produise une structure tridimensionnelle dans laquelle les particules ont tendances à arrondir les arêtes vives, et à former une structure poreuse. A ce stade, il s'agit d'une porosité continue ouverte, et les joints de grains croisent pratiquement tous les pores. On obtient environ 80 à 90% de la densité théorique. Au delà de cette valeur, on a formation des pores fermés qui mènent au stade final du frittage.

Certains de ces mécanismes conduisent à une densification et d'autre non. Selon Ashby [9] ils sont au nombre de six (*tableau 1*).

Mécanisme	Type de transport	Source de matière	Retrait
1	Evaporation - Condensation	Surface	Non
2	Diffusion en surface	Surface	Non
3	Diffusion en volume	Surface	Non
4	Diffusion aux joints de grains	Joint de grains	Oui
5	Diffusion en volume	Joint de grains	Oui
6	Diffusion en volume	Dislocations	Oui

**Tableau 1.** Différents mécanismes intervenant au cours du frittage en phase solide.

Chaque mécanisme est représenté par une équation du type :

$$\frac{x^n}{R^m} = k(T).t$$

x : rayon du pont formé par rapprochement des grains

R : rayon des particules

n, m : exposants, fonction du mécanisme considéré

Ces mécanismes se séparent en 2 groupes :

**Le premier groupe** : consiste à admettre qu'un col (cou) se forme entre deux sphères qui croissent aux dépens des parties convexes. Les mécanismes (1 et 2) conduisent à une consolidation du matériau sans retrait apparent. Les grains restent tangents.

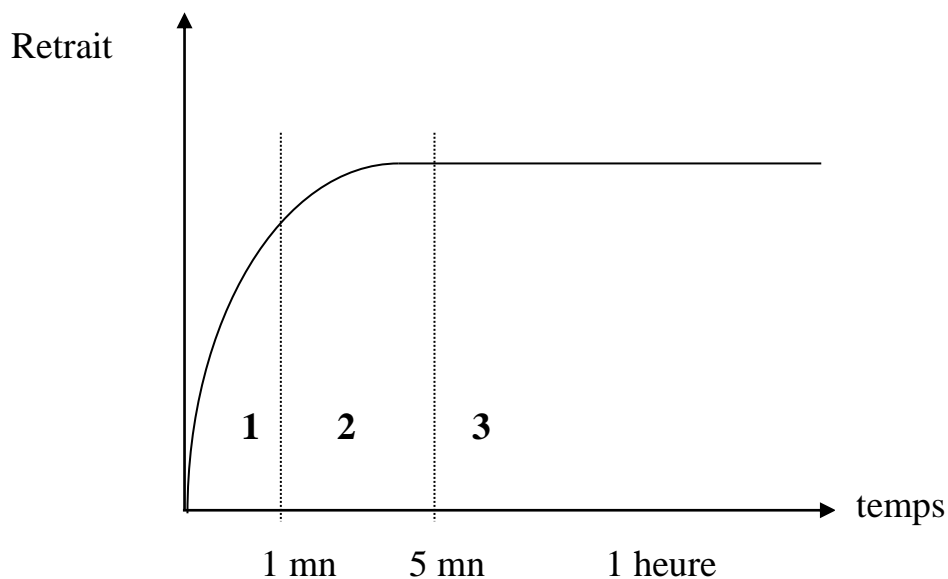
**Le deuxième groupe** : on admet l'existence de quatre mécanismes (3, 4, 5 et 6) qui agissent sur le retrait des particules avec l'accroissement du col, puis le remplissage des pores grâce à la diffusion de matière provenant de l'intérieur des grains. Ces mécanismes conduisent à une consolidation et un retrait.

### III- FRITTAGE EN PHASE LIQUIDE

Le frittage en phase liquide se fait à partir d'au moins deux constituants l'un restant en phase solide (phase principale) l'autre se transformant en phase liquide (seconde phase) à la température de frittage [10]. Les processus intervenant au cours du frittage en phase liquide ont été d'abord décrits par Preece [11]. Mais, c'est Kingery [12 et 13] qui fut le premier à présenter une approche théorique des lois de retrait.

Le frittage en phase liquide comporte trois étapes principales (*figure 2*) [14] :

- \* réarrangement (écoulement visqueux) **(1)**
- \* dissolution – précipitation **(2)**
- \* recristallisation - grossissement de grains (coalescence) **(3)**.



**Figure 2.** Les trois étapes principales du frittage en phase liquide aspect microstructural et relation avec la densification

### 1- PREMIERE ETAPE : Réarrangement

Tout d'abord, le mélange des poudres est chauffé jusqu'à la température de fusion de la seconde phase. Grâce à la phase liquide, il y a un réarrangement des particules dû aux forces de capillarité exercées par le liquide sur les particules solides. Ce réarrangement est très rapide de l'ordre de la minute. Le retrait est compris entre 40

et 80%. Sa loi est :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = K.t^{(1+x)} \quad \text{avec } x > 0$$

### 2- DEUXIEME ETAPE : Dissolution – Précipitation

Ce mécanisme impose que le solide soit soluble dans le liquide. Il y a grossissement des grains, dissolution des petits grains, arrondissement des grains et formation d'un squelette rigide.

Trois mécanismes de transport peuvent mener à la densification :

- \* dissolution de matière aux points de contact
- \* diffusion à travers le joint de grain liquide
- \* et une précipitation sur la surface extérieure des grains.

Ces mécanismes entraînent un arrondissement de la forme des grains qui contribuent au remplissage des pores sans toutefois permettre l'élimination de plus gros pores. Le retrait final est de l'ordre de 85 à 90%.

Chacun de ces trois mécanismes en série peut imposer sa vitesse aux autres. Kingery [13] a établi de façon semi-empirique les lois correspondantes à chaque cas.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

	Diffusion limitante	Dissolution limitante
Grains sphériques	$\frac{\Delta V}{V_0} = K.t^{1/3}$	$\frac{\Delta V}{V_0} = K.t^{1/2}$
Grains prismatiques	$\frac{\Delta V}{V_0} = K.t^{1/5}$	$\frac{\Delta V}{V_0} = K.t^{1/3}$

**Tableau 2.** Lois de retrait en phase liquide.

### 3- TROISIEME ETAPE : Recristallisation – Croissance des grains

Au cours de cette étape, la densification est ralentie, tandis que le grossissement des grains continue. Il existe deux sortes de grossissement des grains :

\* *par mûrissement d'Oswald* : Elle correspond à la dissolution des petites particules dans la phase liquide et leur précipitation sur les plus grosses particules

\* *la coalescence* : correspond à la fusion de deux grains en un seul.

D'après Davies [15], quelque soit le mécanisme, la loi cinétique de croissance des particules, a une forme cubique du type :  $r^3 = k.t$

r : rayon de la particule

t : temps

k : peut être fonction de la tension interfaciale et du coefficient de diffusion.

#### **4- INFLUENCE DES PARAMETRES SUR LE FRITTAGE EN PHASE LIQUIDE :**

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

*Répartition granulométrique - Homogénéité du mélange - Densité à vert – Impuretés - Température et temps de frittage - Atmosphère de frittage - Seconde phase.*

La présence d'une phase liquide permet d'accélérer les cinétiques de frittage, mais le processus est complexe car beaucoup de paramètres interviennent

#### **IV- FRITTAGE – REACTION**

Le frittage réaction consiste à obtenir après traitement thermique, un produit fritté de structure ou composition chimique différente de ou des produits initiaux. C'est un frittage en système polyphasé indiquant au minimum deux espèces différentes qui sont mises en contact. Car ils sont le siège d'une réaction exothermique très intense. Comme par exemple, le frittage de l'alliage (Ni-Al) [16-20], ou comme dans le cas aussi de notre étude du système (Cu-Zn).

#### **V- FRITTAGE EN SYSTEME POLYPHASE**

Dans ce cas, on ne considère pas les coefficients d'auto-diffusion des éléments en présence, mais plutôt les coefficients mutuels de diffusion, d'où intervention possible d'un effet Kirkendall.

##### **1- Effet Kirkendall**

L'effet dépend des mobilités respectives des atomes en présence. Dans le cas où ces dernières sont assez nettement différentes, on pourrait observer deux phénomènes parasites importants :

- \* gonflement des particules de l'espèce diffusant le plus lentement
- \* formation de porosité secondaire qui s'ajoute à la porosité résiduelle (ou primaire) dans les particules de l'espèce diffusant le plus rapidement.

Il existe un très grand nombre d'exemples d'effet Kirkendall : (Cu-Al), (Cu-Ni), (Cu-Sn) et (Cu-Zn) [21-22].

En plus de cet effet, un autre paramètre important qui peut influencer le frittage est la solubilité.

## **2- Solubilité**

La présence d'une certaine solubilité dans le liquide au cours du frittage favorise le réarrangement des particules, qui conduit à une densification très rapide. Il s'avère qu'une grande solubilité du liquide dans le solide engendre des pores et un gonflement, alors qu'une grande solubilité du solide dans le liquide entraîne la densification.

# **VI- ELABORATION DU CUIVRE PUR ET DE SES ALLIAGES**

## **1- Le cuivre pur**

Le frittage du cuivre a fait l'objet de plusieurs investigations [23-26]. Exner [27] a étudié les mécanismes responsables du transport de matière durant les différentes étapes de frittage. Citons les travaux de Lenel [28], qui a étudié l'incidence de la vitesse de chauffage et du degré de compaction sur le retrait. Alors que Ivensen [29], s'est intéressé à l'influence de la taille des grains sur le retrait lors du frittage anisotherme. De nos jours, le frittage naturel isotherme du cuivre pur donne des densités relatives n'excédant pas 93%.

## **2- L'alliage (Cu-Zn)**

A cet effet, certains auteurs ont eu recours au dopage par des ajouts, afin d'améliorer et de mieux contrôler le frittage. Dombroski et col [30] ont atteint un taux de densification de l'ordre de 96% avec des ajouts de type organométalliques (sétarates de zinc et lithium). Kohno [31], conclut que le frittage anisotherme de l'alliage (Cu-X%Zn) avec X allant de 10 à 35% en masse conduit à un gonflement qui augmente avec la teneur en zinc d'origine Kirkendall.

### 3- Diagramme de phases : Cu-Zn

Le diagramme d'équilibre du système binaire (Cu-Zn) [32], prévoit l'existence de six solutions solides ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  et  $\eta$ ) avec cinq péritectiques (*figure 3*). Les laitons sont des alliages de cuivre et de zinc dont la teneur en zinc, en général, n'excède pas 40%.

La teneur choisie pour l'étude : 20% en masse de zinc, conduit à la formation d'une solution solide  $\alpha$ . Sa structure est cubique à faces centrées (CFC). D'après le diagramme, le zinc présente une solubilité élevée dans le cuivre et qui est maximale à 454°C. L'eutectique se situe à  $T = 419^\circ\text{C}$ .

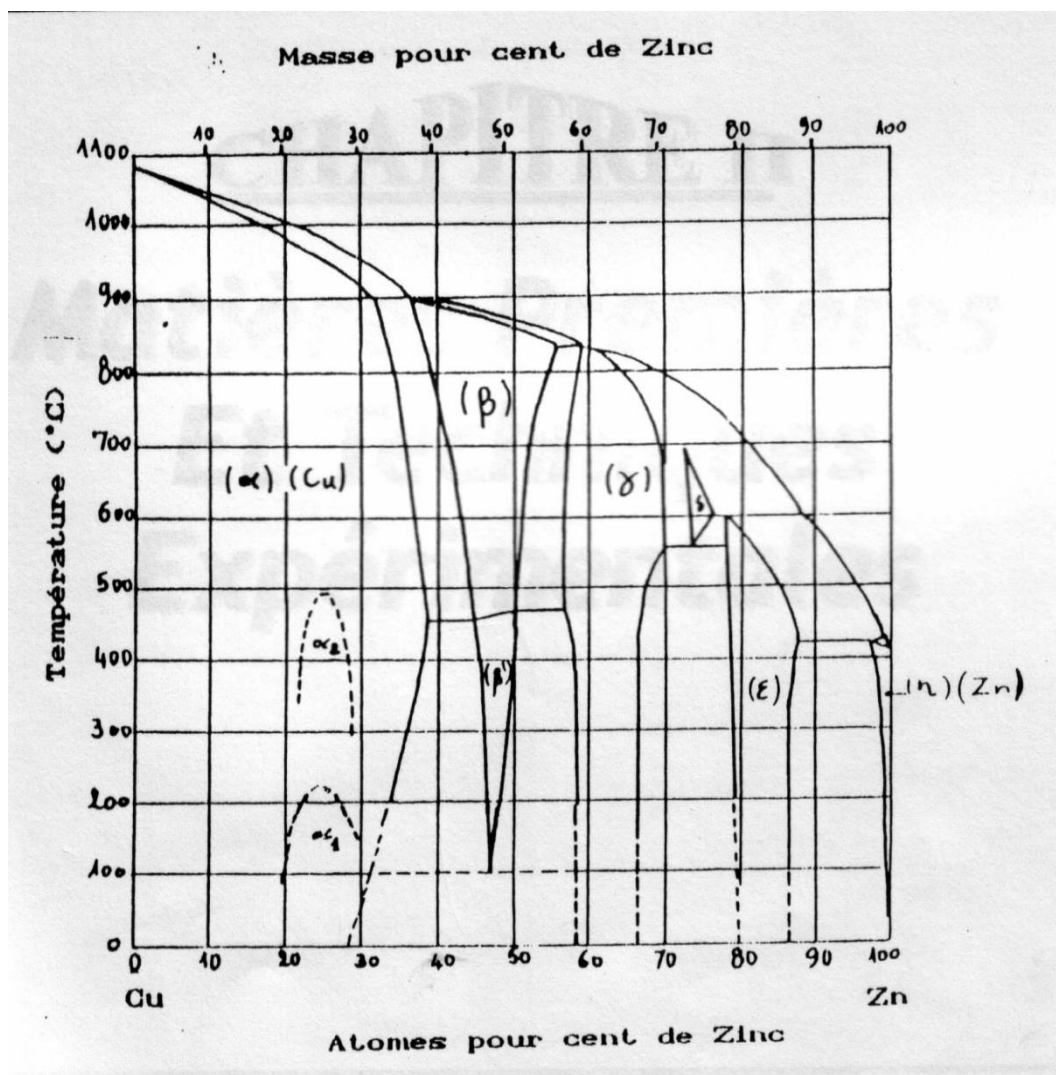


Figure 3. Diagramme d'équilibre du système binaire (Cu-Zn) [32].

## VII- L'ALLIAGE A MEMOIRE DE FORME (Cu-Zn-Al)

### 1- Historique de l'alliage à mémoire de forme Cuivre-Zinc-Aluminium

La première apparition de l'effet mémoire de forme (EMF) dans la littérature à été faite par Ölander et Scheil (1932), lorsqu'ils décrivent un phénomène inconnu dans un alliage Au-Cd [33-34]. Après déformation et vieillissement en phase martensitique, l'alliage présente une importante récupération de forme (effet caoutchouteuse). Plus tard, Greninger et Mooradian en 1938 [35], ont mis en évidence l'effet mémoire sur les alliages (Cu-Zn). Cependant, comme l'alliage nickel-titane (NiTi) est coûteux et difficile à produire, l'attention des métallurgistes s'est reporté sur des premiers AMF, le (Cu-Zn). L'addition d'une petite quantité *d'aluminium* au métal augmente de façon significative sa température de transition. Une part importante de la recherche fondamentale sur le (Cu-Zn-Al) a été accomplie par Delaey et col. [36].

### 2- Quelques caractéristiques de l'alliage (Cu-Zn-Al)

Les alliages Cuivre-Zinc-Aluminium sont utilisés pour leurs propriétés de mémoire jusqu'à des températures de l'ordre de 120°C. Par contre leur conductibilité électrique et thermique est beaucoup plus élevée, leur mise en forme plus aisée [37].

Un nombre assez important d'auteurs ont travaillé sur l'alliage (Cu-Zn-Al) [38-41]. Une méthode de fabrication plus récente pour le Cu-Zn-Al est basée sur la métallurgie de poudres.

### 3- Le ternaire : Cu-Zn-Al

L'ajout d'un troisième élément (Al) confère une bonne stabilité thermique. Dans le cas de l'alliage binaire CuZn, la phase  $\beta$  n'est stable que pour un domaine étroit de température (entre 850 et 900°C). L'ajout d'Aluminium permet d'obtenir plus facilement la transformation martensitique d'où l'effet mémoire.

Sur le diagramme ternaire, le domaine  $\beta$  se situe dans la zone riche en cuivre, d'autant plus riche que la concentration en aluminium augmente. Industriellement, ce sont des alliages dont les teneurs en aluminium varient entre 2 et 6%. Le ternaire possède un point eutectique à  $T = 377^\circ\text{C}$  dont la composition serait de : 3,8% de Cuivre – 7,0% d'Aluminium et 89,2% de zinc (*figure 4*).

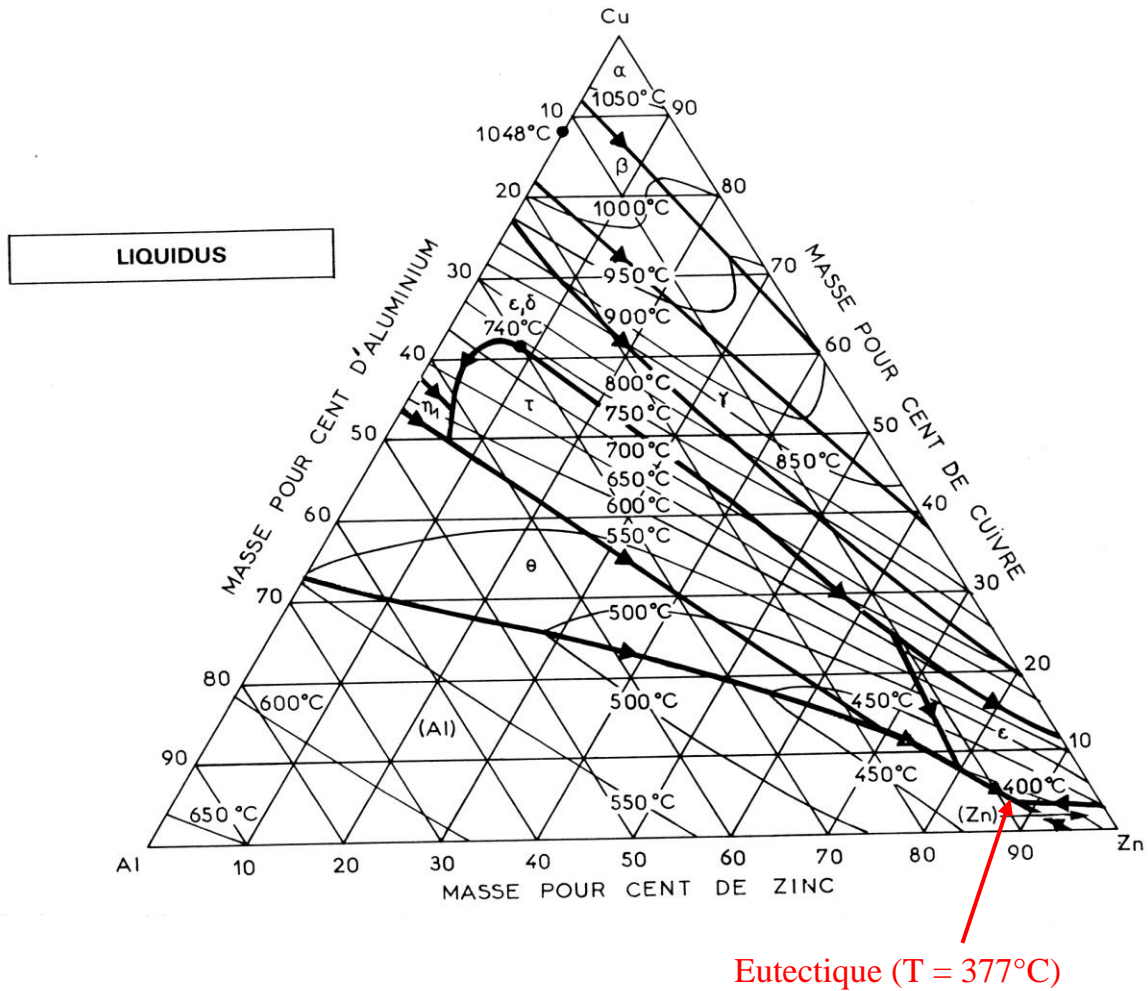


Figure 4. Diagramme du ternaire Cu-Zn-Al [37].

### VIII- CONCLUSION

Il ressort de la bibliographie, pratiquement, toutes les études ont été effectuées par métallurgie conventionnelle. Pour cela, il nous a semblé intéressant d'aborder le problème en étudiant le frittage du ternaire Cu-Zn-Al par dilatométrie à température variable épaulée par l'analyse thermique différentielle.

***MATIERES PREMIERES  
ET  
TECHNIQUES EXPERIMENTALES***

Ce chapitre décrit les différentes poudres (Cu, Zn et Al) ainsi que les diverses techniques expérimentales utilisées lors de l'élaboration et la caractérisation du cuivre pur (Cu), du binaire (Cu-20%Zn) et du ternaire (Cu-20%Zn-1%Al) en masse. L'organigramme est schématisé dans l'annexe 1.

## I - POUDRES METALLIQUES

Les poudres métalliques utilisées tout au long de notre étude sont : le cuivre (Cu) qui est le matériau de base de ce travail, le zinc (Zn) et l'aluminium (Al).

Leurs principales caractéristiques physico-chimiques sont données en annexe 2.

### 1- Le cuivre

La poudre de cuivre est commercialisée par Merck. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la poudre de cuivre pur, révèle uniquement la présence des raies caractéristiques au cuivre pur de structure cristalline cubique à faces centrées de paramètre de maille  $a = 3,615\text{\AA}$  (*figure 5*) et de densité théorique  $8,950\text{ g/cm}^3$  (*fiche JCPDS n 04-0836*) [36] donnée en annexe 3. Ses caractéristiques sont données dans le tableau 3.

<b>Pureté (% massique)</b>	<b>99,70</b>
<b>Impuretés (% massique)</b>	HNO <sub>3</sub> = 0,02 Ag = 0,002 Pb = 0,005 Sn = 0,001 Fe = 0,005 Mn = 0,001 As = 0,0001 P = 0,001

**Tableau 3.** Caractéristiques de la poudre de cuivre pur fournies par Merck.

La micrographie obtenue par microscope électronique à balayage (MEB) sur la poudre de cuivre (*photo 1*), révèle que les grains ont un aspect dendritique.

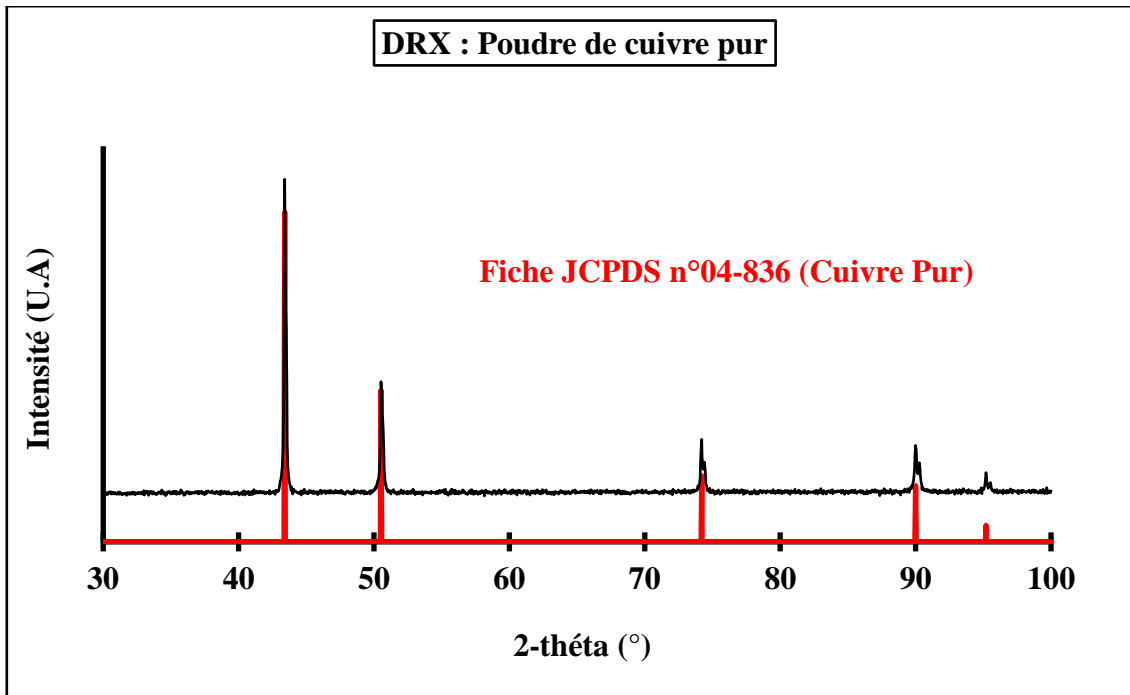


Figure 5. Diffractogramme de la poudre de cuivre pur.

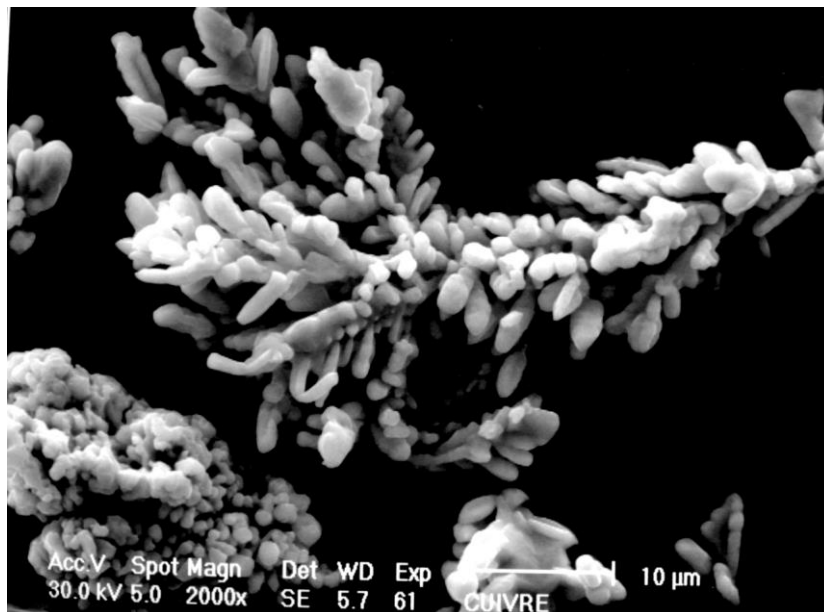


Photo 1. Aspect des grains de cuivre pur.

## 2- Le zinc

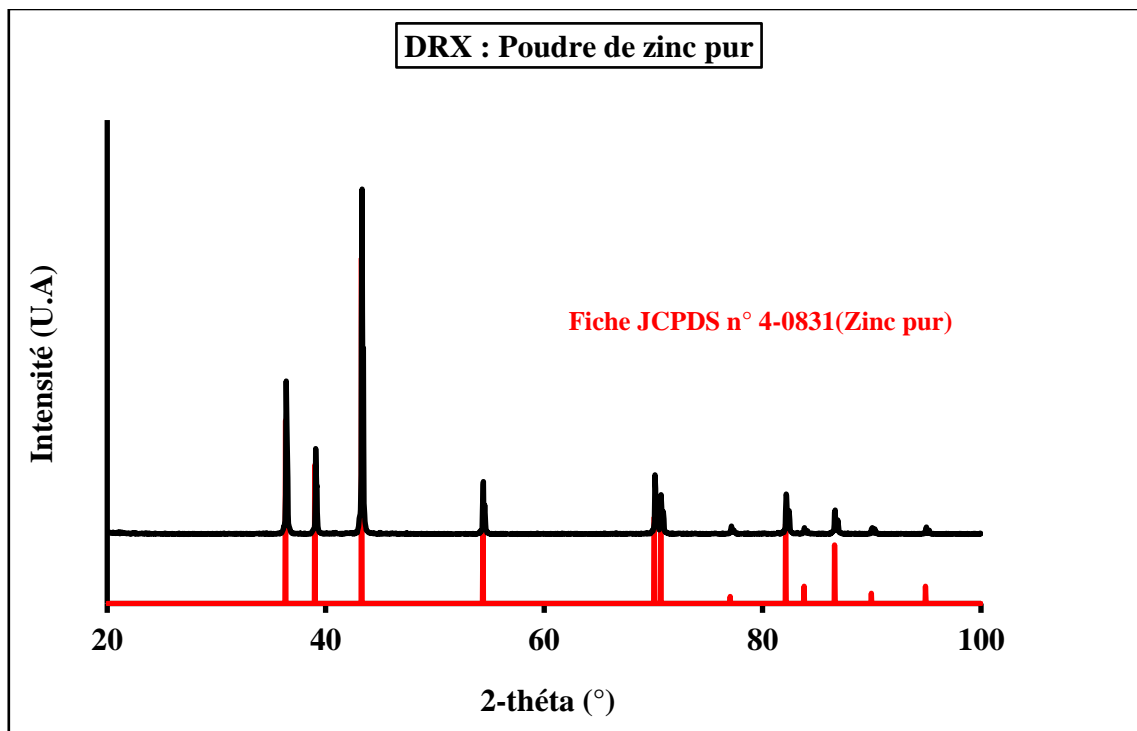
La poudre de zinc est commercialisée par Phywe AG-Göttingen (*tableau 4*). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la poudre de zinc pur, correspond

aux raies caractéristiques du zinc pur de structure cristalline hexagonal de paramètres de maille  $a = 2,665\text{\AA}$  et  $c = 4,947\text{\AA}$  (figure 6) et de densité théorique  $7,050\text{g/cm}^3$  (fiche JSPDS n°04-0831) [36] donnée en annexe 3.

Pureté (% massique)	99,99
Impureté (% massique)	As = 0,000015

**Tableau 4.** Caractéristiques de la poudre de Zinc pur données par Phywe.

La micrographie en microscopie électronique à balayage de la poudre de zinc (photo 2), montre que les grains ont un aspect lamellaire.



**Figure 6.** Diffractogramme de la poudre de zinc pur.



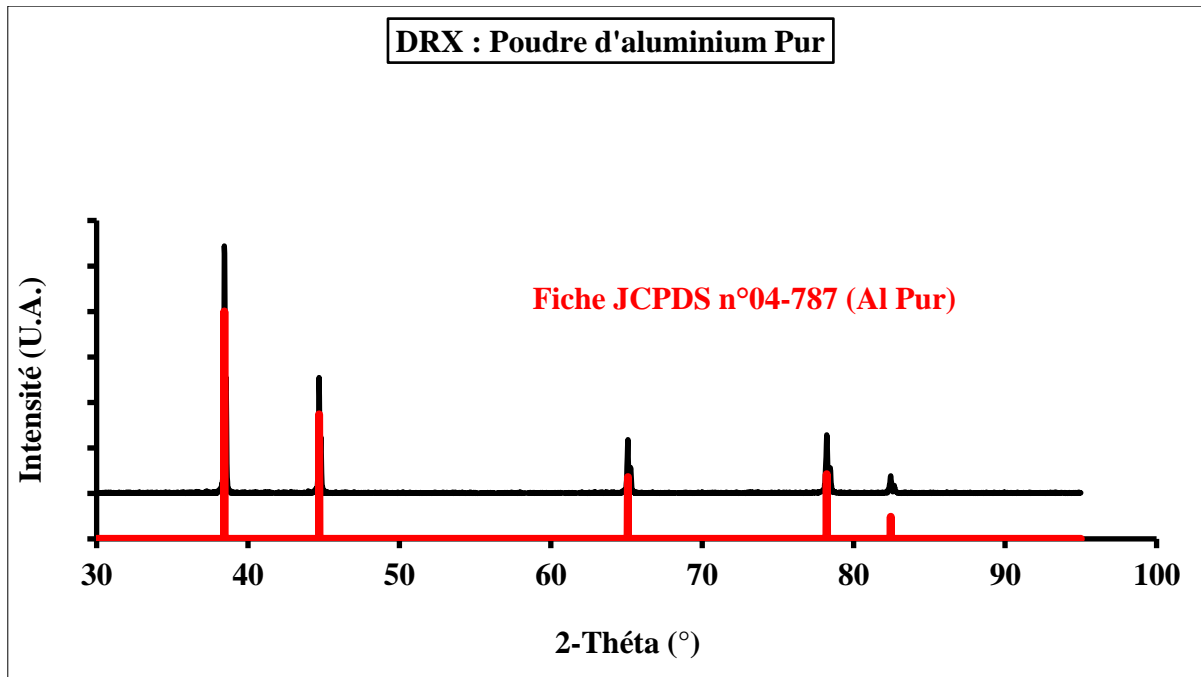
**Photo 2.** Aspect des grains de la poudre de zinc pur.

### 3- L'aluminium

La poudre d'aluminium est commercialisée par Cerac (*tableau 5*). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la poudre d'aluminium pur, ne décèle que les raies caractéristiques de l'aluminium pur de structure cristalline cubique à faces centrées, de paramètre de maille  $a = 4,0494\text{Å}$  (*figure 7*) et de densité théorique  $2,70\text{g/cm}^3$  (*fiche JSPDS n°04-787*) [36] donnée en annexe (3).

<b>Pureté (% massique)</b>	99,50	
<b>Diamètre Fisher (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	15,60	
<b>Impureté (%massique)</b>	Ca < 0,01	Mn = 0,01
	Cr < 0,01	Ni = 0,01
	Cu = 0,01	Si = 0,1
	Fe = 0,01	Ti = 0,05
	Ga = 0,01	V = 0,02
	Mg < 0,01	Zn = 0,02

**Tableau 5.** Caractéristiques de la poudre d'aluminium pur données par Cerac.



**Figure 7.** Diffractogramme de la poudre d'aluminium pur.

La micrographie en microscopie électronique à balayage de la poudre d'aluminium (*photo 3*), montre que les grains sont irréguliers.



**Photo 3.** Aspect des grains de la poudre d'aluminium pur.

## II– Techniques expérimentales

### 1- Préparation des échantillons

Les différents mélanges de poudres du binaire et ternaire respectivement de composition massique (Cu-20%Zn) et (Cu-20%Zn-1%Al) sont mélangés dans des flacons en pyrex à l'aide d'un turbula. Cette opération d'homogénéisation des mélanges a durée environ une heure.

Des pesées de 2 grammes environ des différents mélanges sont alors effectuées grâce à une balance électronique de type Sartorius de précision 0,1mg. Ensuite, nos mélanges ont subi une compression uniaxiale à froid sous une pression de 200MPa pendant 2 minutes dans une matrice en acier allié de forme cylindrique de 13 millimètres de diamètre. La presse utilisée est de marque Beckman pouvant atteindre 16 tonnes.

### 2- Dilatométrie

La dilatométrie est l'étude des variations dimensionnelles d'un matériau soumis à une programmation de température. L'appareil utilisé est un dilatomètre absolue de type Setaram TMA92 comprenant :

- un four vertical pouvant atteindre 1600°C refroidi par eau
- un circuit de gaz neutre (Argon), permettant la protection du four et de l'échantillon.
- un capteur de température placé dans la chambre d'analyse du four.
- et un contrôleur CS92, couplé à un micro-ordinateur pour le traitement des données.

La variation de longueur de l'échantillon est suivie par un palpeur relié à un capteur inductif, le signal électrique est transmis au micro-ordinateur qui enregistre également la température du thermocouple de mesure, à partir de cet enregistrement on trace la courbe de retrait :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = f(T)$$

$l_0$  = longueur initiale de l'échantillon

$\Delta l$  = variation de longueur proportionnelle à la température

$T$  = température

La variation de longueur des pastilles en cru est effectuée sous argon U de pureté 99,995% dynamique à raison de 3,5 litres par heure, afin d'éviter l'oxydation des échantillons. Après avoir placé l'échantillon et le palpeur dans le four, on fait un vide primaire et un balayage d'argon, ensuite on porte l'ensemble à la température de consigne ( $T = 1000^{\circ}\text{C}$ ). La dilatométrie à température variable a été réalisée avec la même vitesse de chauffage et de refroidissement et égale à  $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ .

### **3- Analyse thermique différentielle (ATD)**

Ce dispositif de mesure consiste à enregistrer soit une inflexion endothermique (la chaleur absorbée), soit un crochet exothermique (la chaleur dégagée) lorsqu'il se produit une transformation chimique ou physique avec variation d'enthalpie. On obtient ainsi une courbe d'analyse thermique différentielle.

L'appareil utilisé est de type Setaram TM, piloté par un ordinateur qui comporte :

- une enceinte de mesure qui contient un échantillon «E» et une substance neutre qui ne subit aucune anomalie thermique appelée substance de référence «R»
- un thermocouple (Pt/Pt-Rh10%) pour déceler les écarts de température entre  $T_E$  de l'échantillon et celle de référence  $T_R$ .

L'étude des transformations a été effectuée sous argon dynamique ( $\sim 3,5\text{l/h}$ ) sur les mélanges de poudres de masse 40mg. La montée et la descente en température est constante de  $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  entre 20 et  $800^{\circ}\text{C}$ .

### **4- Diffraction des rayons X (DRX)**

L'analyse radiocristallographie des poudres purs (Cu, Zn et Al) et des matériaux frittés a été réalisée à l'aide du diffractomètre Siemens D8 Advance à anticathode de cuivre. La recherche des phases présentes dans le composé, s'effectue par microinformatique (*fichiers JCPDS en annexe 3*). A partir du calcul des distances interréticulaires des indices (h,k,l) des différents plans de diffraction, le paramètre de maille cristalline est déterminée par un logiciel U-FIT.

### **5- Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les observations morphologiques et microstructurales respectivement des poudres et des frites, ont été réalisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM35. Les grossissements utiles sont compris entre 50 et 10000.

## 6- Mesure de la densité

La densité apparente des pastilles en crue et celle du ternaire fritté (Cu-20%Zn-1%Al) en masse a été déterminée géométriquement (Cf. annexe 4).

### **Remarque :**

La préparation des surfaces polies pour les observations microstructurales a été faite à l'aide d'une polisseuse automatique de type Struers-pedemax-2, équipée d'un disque tournant à deux vitesses (150 et 300 tours par minute). Le papier SiC a d'abord été utilisé successivement aux grades : 1200 – 2400 – 4000. Les pâtes diamantées (3 et 1 $\mu$ m) ont ensuite permis d'obtenir un polissage très fin, puis attaqués par une solution chimique de composition volumique (20% $H_2O_2$  + 80% $NH_3$ ). Enfin les échantillons ont été dégraissés à l'alcool et séchés.

## ETUDE DU CUIVRE PUR

### I- Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude du frittage naturel par dilatométrie à température variable du cuivre pur qui est le matériau de base de cette étude, ainsi qu'à la caractérisation des frittés par diffraction des rayons X, mesure de densité, analyse thermique différentielle et les observations au microscope optique.

### II- Etude dilatométrique à température variable

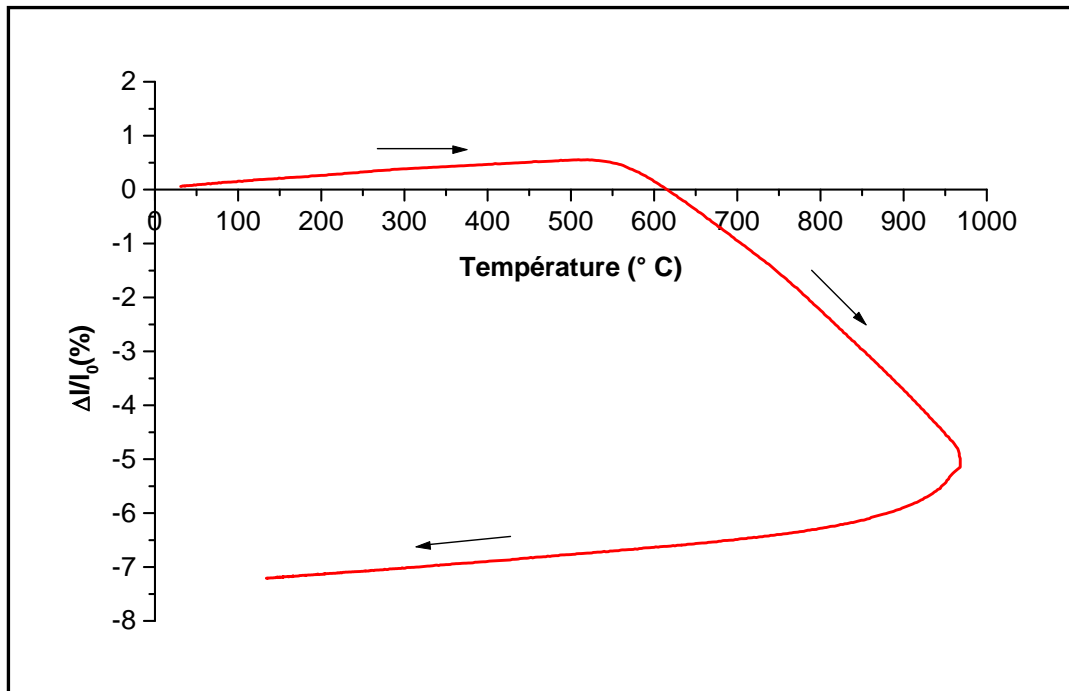
Les variations linéaires des pastilles de 13 millimètres de diamètre, ont été étudiées en fonction de la température. La courbe dilatométrique obtenue (*figure 8*) est classique et typique d'un frittage purement en phase solide. Elle présente d'abord une dilatation linéaire suivie d'un retrait qui débute vers 550°C et qui s'achève vers 1000°C. Le domaine de retrait s'effectue avec une vitesse monotone. Le retrait global est de l'ordre de 7,50%. Le retour à l'ambiante, la courbe est linéaire.

### III- Analyse thermique différentielle (ATD)

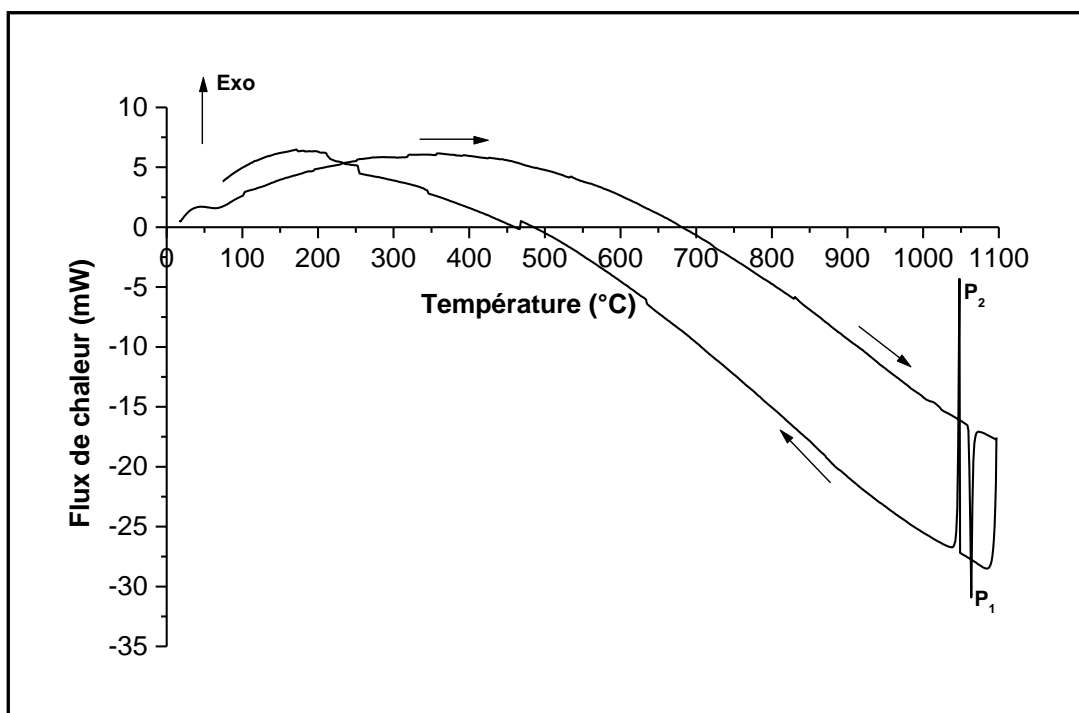
L'analyse thermique différentielle de la poudre de cuivre pur, montre deux pics intenses (*figure 9*).

\* le premier pic ( $p_1$ ) endothermique qui se manifeste au cours du chauffage, apparaît environ à 1080 °C, correspond à la température de fusion du cuivre pur.

\* le deuxième pic ( $p_2$ ) exothermique, qui apparaît lors du refroidissement vers 1080°C, est attribué à la cristallisation du cuivre pur.



**Figure 8 :** Courbe de retrait à température variable du cuivre pur.



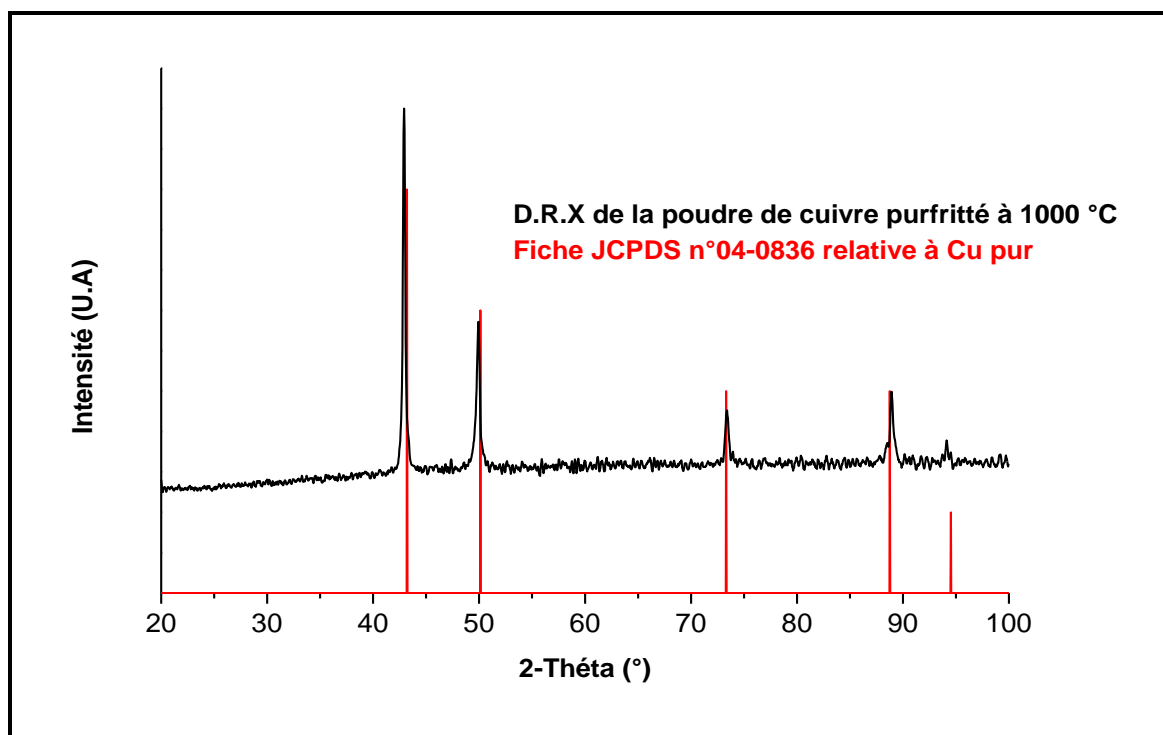
**Figure 9 :** Courbe ATD de la poudre de cuivre pur.

#### IV- Caractérisation des frittés

L'analyse par diffraction des rayons X (*figure 10*) des frittés de cuivre pur, révèle uniquement et évidemment que la présence des raies caractéristiques du cuivre pur de structure cristalline cubique. Le paramètre de maille mesuré est de  $a = 3,61205 \pm 0,00125 \text{ \AA}$ , qui semble en bon accord avec la littérature  $a = 3,6150 \text{ \AA}$  (fiche JCPDS n°04-836) (*annexe 2*).

La densité relative des frittés de cuivre pur déterminée par la méthode géométrique est de l'ordre de 92%.

Les observations microstructurales après polissage et attaque chimique de la surface du fritté de cuivre pur est donné sur la photo 4. Cette dernière révèle l'existence de nombreux pores inter et intragranulaires de formes géométriques irrégulières. La microstructure semble en corrélation avec la valeur de la densité.



**Figure 10** : Diagramme de D.R X du cuivre pur fritté à 1000 °C.



**Photo 4 :** Micrographie optique du cuivre pur fritté à 1000°C (après attaque chimique).

## V. Discussion et conclusion

Les résultats de l'étude dilatométrique en fonction de la température, montrent que les étapes principales du frittage du cuivre pur sont les mêmes que celles décrites dans la littérature [14, 28, 42]. Elle est caractéristique d'un frittage en phase solide. On a constaté que dans le domaine [500 à 1000 °C] le retrait est linéaire. Selon Schatt [43], le retrait observé est dû à l'existence d'une densité sensiblement plus élevée de dislocations dans la région de contact des particules. Il ajoute qu'il est pensable que les grains de poudre se déplacent les uns vers les autres et qu'ils remplissent les pores en changeant leur forme par diffusion. Au-delà de 900°C, selon Breikrentz [44], le frittage du cuivre pur est gouverné par la diffusion en volume.

La valeur du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) calculée au refroidissement dans le domaine de température (20 - 500°C) est de l'ordre de  $14,64 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ . La valeur semble être en bon accord avec la littérature ( $\alpha = 16,69 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ ) [45].

Le taux de densification de l'ordre de 92% est en bon accord avec ceux trouvés par de nombreux auteurs [29, 30].

La courbe ATD révèle uniquement les phénomènes de changement physique à savoir la fusion et la cristallisation du cuivre pur.

L'observation métallographique nous a permis d'observer qualitativement la microstructure (taille des grains et porosité). On a constaté qu'il y 'a pratiquement une similitude entre la densité et la microstructure.

## ETUDE DU BINAIRE (Cu-20%Zn) en masse

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence de l'ajout de 20% en masse zinc à la poudre de cuivre (Cu-20%Zn) par dilatométrie à température variable.

D'après le diagramme binaire (Cu-Zn) [32] décrit dans le chapitre 1, jusqu'à 40% en poids de zinc, on demeure en solution solide alpha de zinc dans le cuivre.

### I- RESULTATS

#### 1- Dilatométrie à température variable

Les évolutions ( $\Delta L/L_0$ ) en fonction de la température pour la teneur de 20% en zinc, nous ont permis de mettre en évidence l'influence de cet ajout sur le comportement dilatométrique de cet alliage.

La courbe de retrait obtenue est donnée sur la figure 11. Nous avons également porté sur la même figure 11, la courbe de retrait à température variable du cuivre pur. L'ajout croissant de poudre de zinc au cuivre provoque les modifications suivantes :

- Augmentation de la température seuil de frittage qui s'élève jusqu'à 800°C le binaire (Cu-20%Zn).
- Apparition d'un petit gonflement, suivi d'un fort gonflement dans l'intervalle de température 200 – 350°C.
- Sur la courbe de retrait, on observe un affaissement à  $T = 420^\circ\text{C}$ , suivi à nouveau d'une expansion ( $T \approx 480^\circ\text{C}$ ).
- Enfin, l'alliage (Cu-20%Zn), affiche une variation dimensionnelle relative positive de l'ordre de 3%.

#### 2- Analyse thermique différentielle (ATD)

Afin de mieux comprendre l'influence de la quantité d'ajout croissante de zinc sur le comportement dilatométrique de l'alliage (Cu-20%Zn) en masse, une analyse thermique différentielle a été effectuée et met en évidence deux pics (*figure 12*) :

- un premier pic endothermique vers  $T \approx 420^\circ\text{C}$ , apparaissant à la même température que l'affaissement de la courbe de retrait.

- un deuxième pic exothermique  $T \approx 425^\circ\text{C}$ , attribué à l'expansion apparue sur la courbe de densification.

### 3- Caractérisation de l'alliage fritté (Cu-20%Zn)

Le spectre de diffraction des rayons X de l'alliage (Cu-20%Zn) en masse fritté, ne montrent pas de nouvelles raies autres que le cuivre pur (*figure 13*). Mais toutefois, nous avons constaté un déplacement mesurable de l'angle de Bragg (*figure 14*), de paramètre de maille ( $a = 3,635632 \pm 0,001677\text{\AA}$ ).

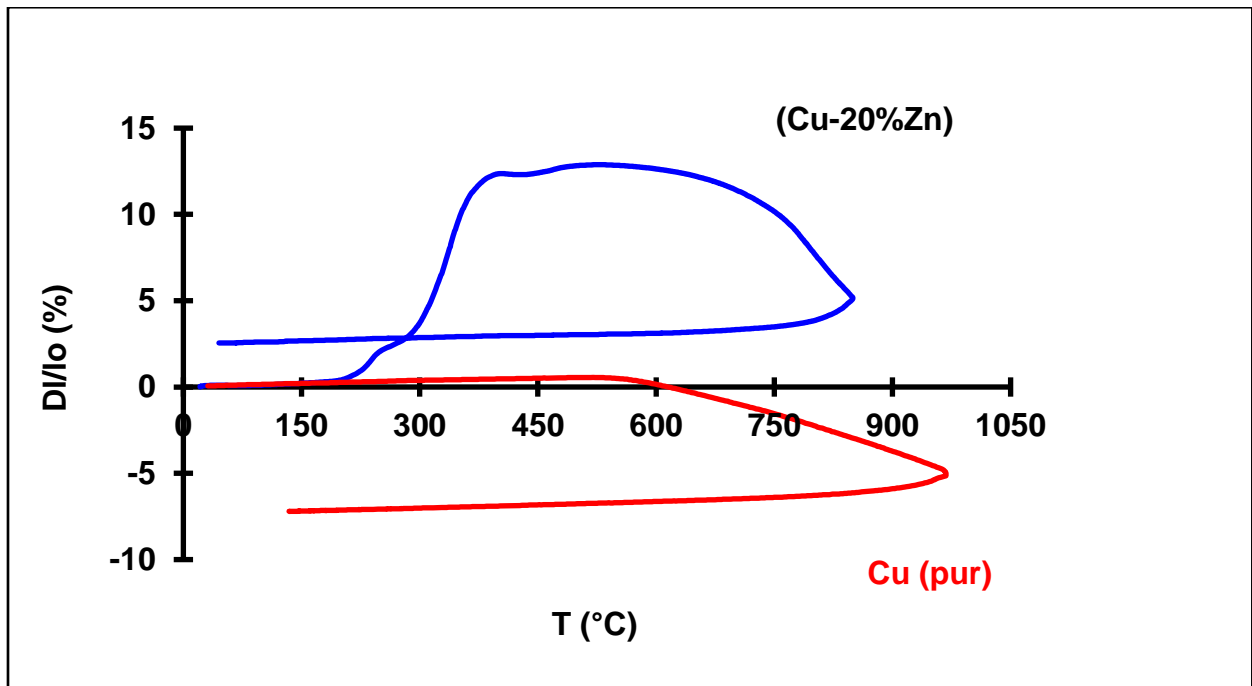


Figure 11. Courbe de retrait anisotherme de Cu pur et du (Cu-20%Zn) en masse.

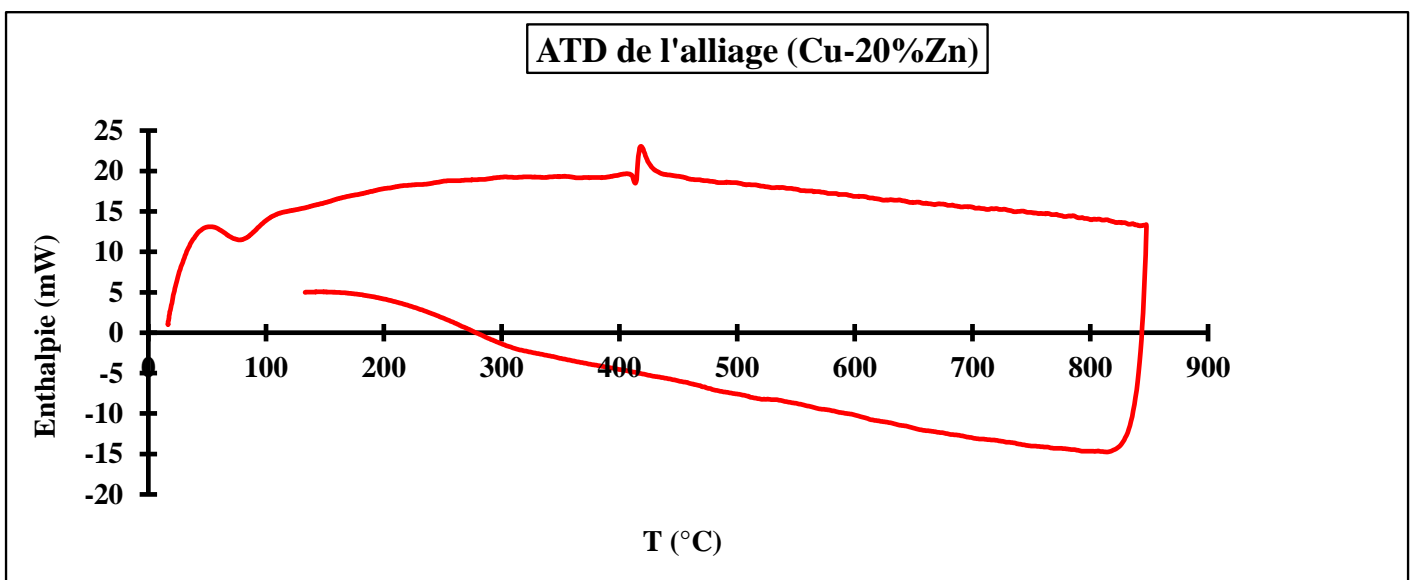


Figure 12. Courbe ATD de l'alliage (Cu-20%Zn).

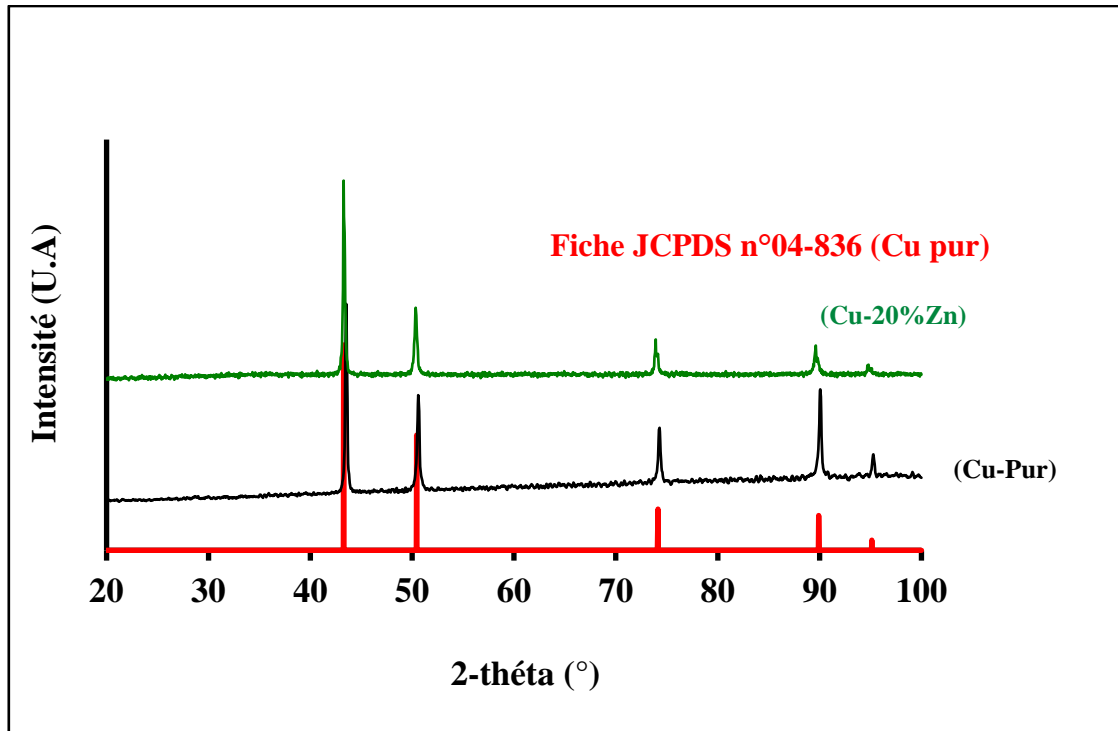


Figure 13. DRX du cuivre pur et de l'alliage (Cu-20%Zn) frittés.

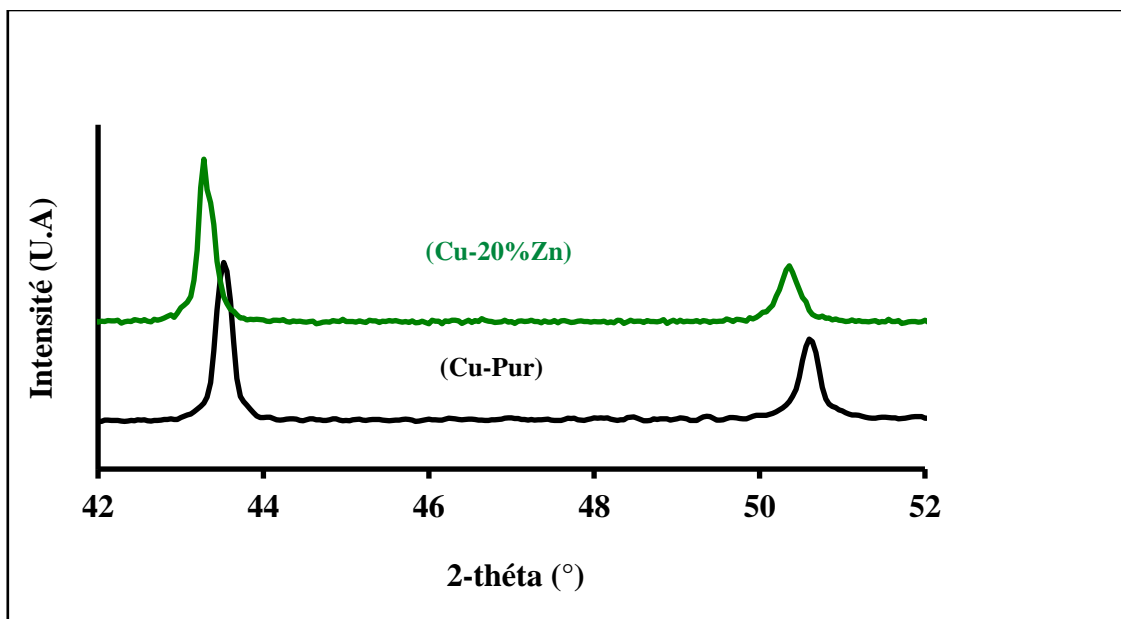
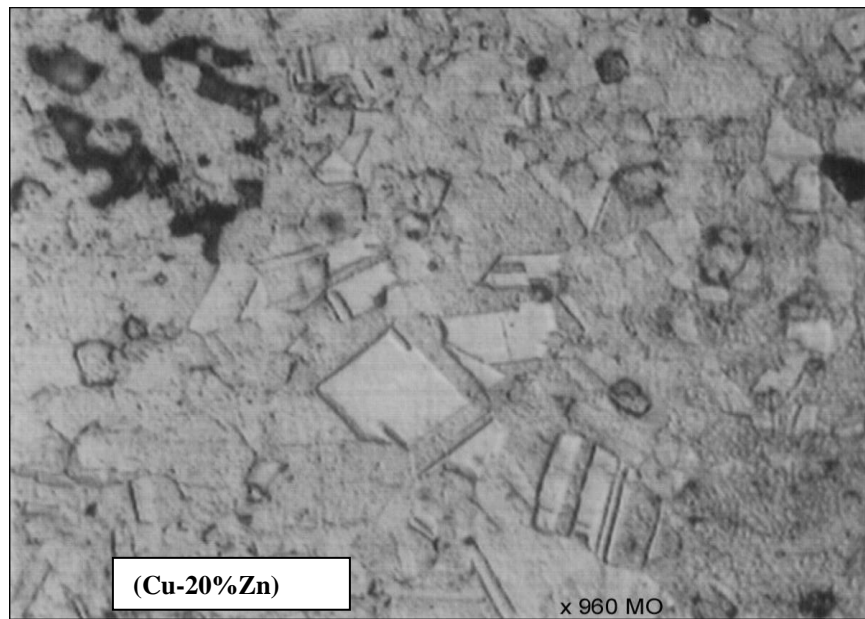


Figure 14. Représentation du déplacement des raies de l'alliage (Cu-20%Zn).

La densité relative mesurée par poussée d'Archimède du binaire (Cu-20%Zn) en masse est de l'ordre de  $86\% \pm 2$ .

La microstructure de l'alliage (Cu-20%Zn) fritté, réalisée sur la surface polie et attaquée chimiquement, laisse apparaître une porosité inter et intragranulaire. Les grains ont pratiquement la même forme géométrique (*Photo5*).



**Photo 5.** Micrographie optique de l'alliage fritté (Cu-20%Zn) à  $T = 850^{\circ}\text{C}$ .

## II- INTERPRETATION

L'élaboration de l'alliage (Cu-20%Zn) obtenu par dilatométrie à température variable, met en jeu un frittage en phase solide avec une phase liquide transitoire. La diminution du retrait global acquis par cet alliage (Cu-20%Zn) par rapport à ce qui a été observé dans le cas du cuivre pur, résulte semblablement de la diminution du nombre de contacts efficaces Cu/Cu. L'ajout de zinc a cependant pour effet d'induire un ralentissement temporaire du retrait, ce qui entraîne une réduction de la densification en limitant de plus en plus la diffusion du zinc.

Le premier gonflement qui débute vers  $200^{\circ}\text{C}$  est dû probablement à la dilatation parallèle des grains de cuivre, mais surtout du zinc vu les coefficients de dilatation thermique de chaque espèce ( $\alpha_{\text{Cu}} = 16,6 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$  et  $\alpha_{\text{Zn}} = 25,0 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ ) [21]. Le phénomène le plus marquant du frittage du binaire (Cu-20%Zn) est l'apparition d'un fort gonflement vers  $300^{\circ}\text{C}$ . On peut supposer que cette expansion résulte d'un effet Kirkendall, lequel se rencontre lorsque les mobilités atomiques respectives de ces espèces en présence sont suffisamment différentes ( $D_{\text{Zn}} \gg D_{\text{Cu}}$ ) [46]. Dans le cas du couple (Cu-Zn), il s'agit donc de la diffusion très rapide du zinc dans le cuivre pour former une solution solide alpha monphasé comme le montre les

variations des intensités des raies et du paramètre de maille de l'alliage (Cu-20%Zn) frittés (*figures 13 et 14*) d'une part. Et d'autre part, une première preuve peut être donnée à l'appui de cette hypothèse l'examen métallographique de l'échantillon (*photo 4*). Ces dernières révèlent la présence de nombreux pores de taille importante et une morphologie assez irrégulière, caractéristiques d'une porosité de seconde espèce s'ajoutant à la porosité initiale dite de première espèce. Théoriquement, cet effet perturbateur doit persister jusqu'à ce que le zinc ait complètement diffusé.

L'affaissement observé sur la courbe dilatométrique ( $T \approx 420^\circ\text{C}$ ), correspond tout simplement à la température de fusion du zinc  $T = 420^\circ\text{C}$  [45], suivi d'une autre 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 de l'alliage (Cu-20%Zn), le gonflement est prédominant dans l'intervalle de température  $250 - 700^\circ\text{C}$ . Le retrait ne commence à se manifester pratiquement qu'à partir de  $700^\circ\text{C}$ , quand la concentration en zinc devient négligeable. En outre, l'expansion est tellement importante par rapport à la contraction, que le tout se manifeste par un retrait relatif positif.

Concernant les caractéristiques thermiques, le mélange de teneur 20% présente un pic endothermique à  $T \approx 420^\circ\text{C}$ , qui correspond à l'apparition de la phase liquide de zinc, suivi immédiatement d'un pic exothermique à  $T \approx 425^\circ\text{C}$ . Il semble que l'exothermicité est attribuée à la réaction lors de la diffusion du zinc dans le cuivre.

La structure caractérisée par diffraction des rayons X est identique à celle du cuivre pur, seule une tendance vers une augmentation du paramètre de maille est notée (*figure 14*). Ceci est tout à fait cohérent avec la formation d'une solution solide de substitution de zinc dans le cuivre.

La microstructure de l'alliage (Cu-20%Zn) frittés, révèlent la présence de nombreux pores avec des grains de formes géométriques quelconques. La microstructure est apparemment en bon accord avec la valeur du taux de densification.

## ETUDE DU TERNAIRE (Cu-20%Zn-1%Al) en masse

Ce chapitre constitue le noyau central de ce mémoire et a pour objectif d'étudier l'influence d'un faible ajout de teneur 1% en aluminium sur le binaire (Cu-20%Zn) en masse.

L'étude est suivie dans les mêmes conditions opératoire que le cuivre pur et le binaire, pour mieux confronter et interpréter les résultats obtenus.

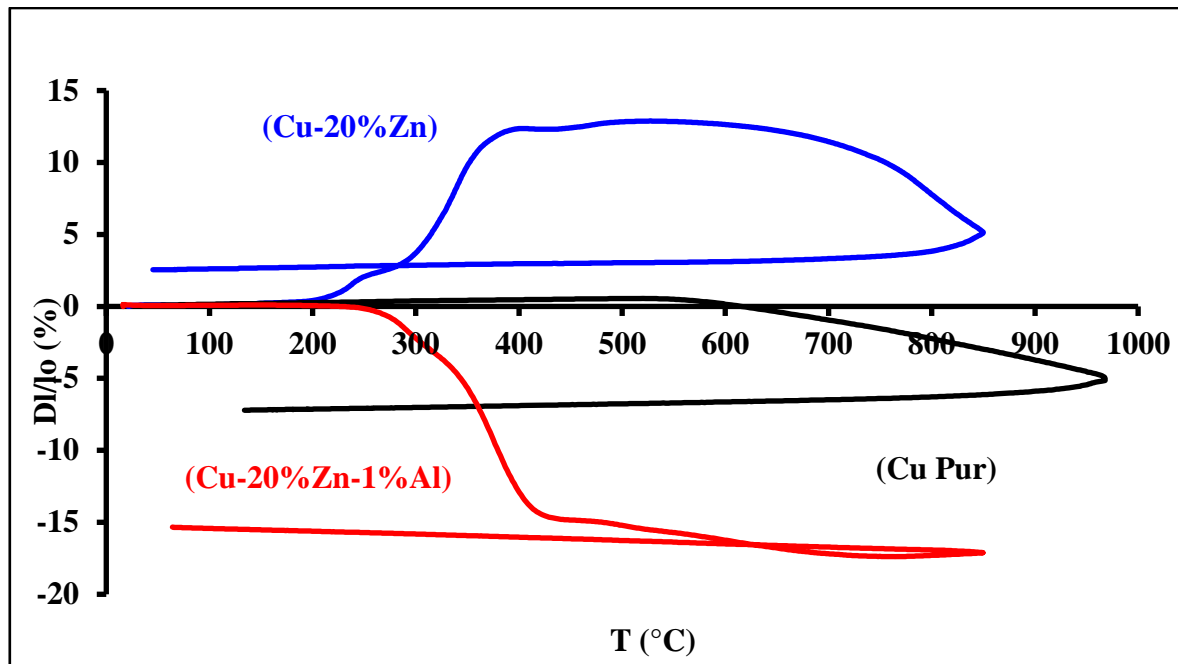
### I- RESULTATS EXPERIMENTAUX.

#### 1- Etude dilatométrique à température variable

La courbe de retrait  $\frac{\Delta L}{L_0}$  (%) obtenue à l'issue du cycle dilatométrique à température variable du ternaire (Cu-20%Zn-1%Al) en masse de zinc et celle du binaire (Cu-20%Zn) de même teneur que le ternaire, nous ont permis de mettre en évidence l'influence de la faible quantité d'aluminium (1% en masse) sur le comportement dilatométrique de ces alliages. Nous avons également porté sur cette même figure 15, la courbe de retrait du cuivre pur.

Dans le ca du ternaire, l'ajout de la très faible teneur d'aluminium (1%), apporte des changements significatifs sur la courbe de retrait de l'alliage (Cu-20%Zn-1%Al)

- absence des expansions sur tout le domaine de température
- le retrait plus précoce ( $T = 275^\circ\text{C}$ ) que le cuivre pur et le binaire, qui s'étale jusqu'à  $370^\circ\text{C}$  environ
- à partir de  $T \approx 375^\circ\text{C}$ , on constate un changement de vitesse de densification sur la courbe de retrait, qui a tendance à s'annuler à  $T = 420^\circ\text{C}$
- on observe deux phénomènes qui se manifestent à la même température ( $T = 420^\circ\text{C}$ ), à savoir un faible affaissement et une légère expansion. Après cette dernière, on constate un ralentissement de la vitesse de densification
- un très faible affaissement apparaît à nouveau vers  $T = 660^\circ\text{C}$ . Dans le domaine  $[600-850^\circ\text{C}]$  la vitesse de retrait est presque et voire même nulle
- pour la teneur de 20% en zinc, le retrait total est négatif, contrairement à celui du binaire de même teneur



**Figure 15.** Courbes de retrait à température variable de Cu pur- (Cu-20%Zn) et de l'alliage (Cu-20%Zn-1%Al).

## 2- Analyse thermique différentielle (ATD)

Afin de mieux cerner certains phénomènes physico-chimiques qui peuvent apparaître lors de l'étude rétractométrique du ternaire, une analyse thermique différentielle a été effectuée sur le mélange de poudres (Cu-20%Zn-1%Al) (figure 16). L'ATD met en évidence quatre pics successifs :

- Pour le ternaire (Cu-20%Zn-1%Al), en plus des trois pics identiques observés dans le cas du binaire de même teneur, on signale un quatrième pic exothermique qui se manifeste à la température de 480°C (figure 16).
- Au refroidissement, aucun effet thermique n'a été observé.

## 3- Caractérisation des frittés par DRX

Le diagramme de diffraction de rayons X correspondant au ternaire fritté (Cu-20%Zn-1%Al) est représenté sur la figure 17.

Pareillement que le binaire, le spectre de diffraction des rayons X correspondant au ternaire fritté coïncide avec celui du cuivre pur mais avec un léger décalage des raies vers la droite ce qui traduit la formation d'une solution solide avec un paramètre de maille moins élevé.

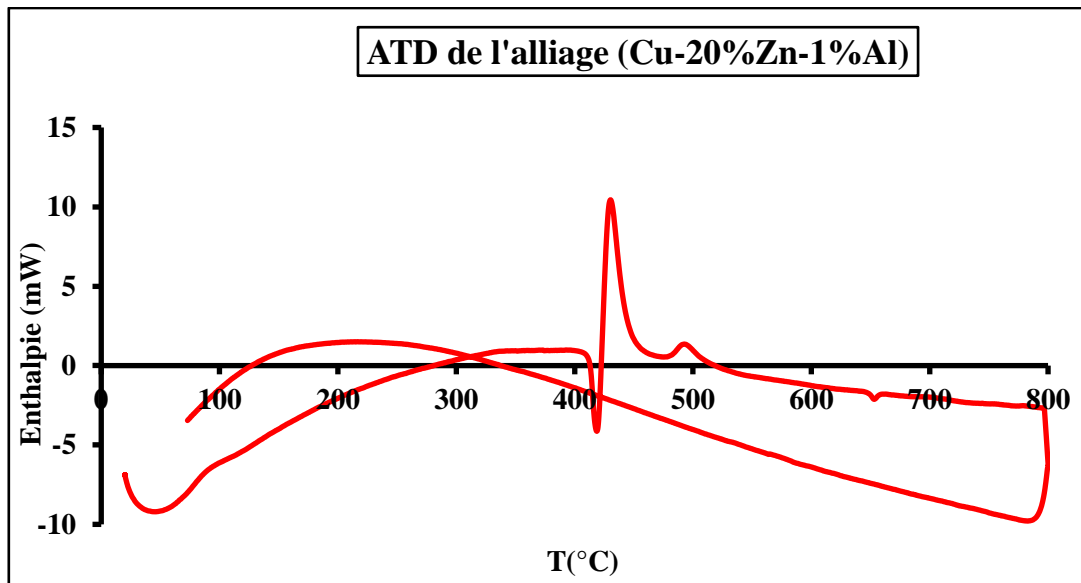


Figure 16 Courbe ATD du mélange (Cu-20%Zn-1%Al).

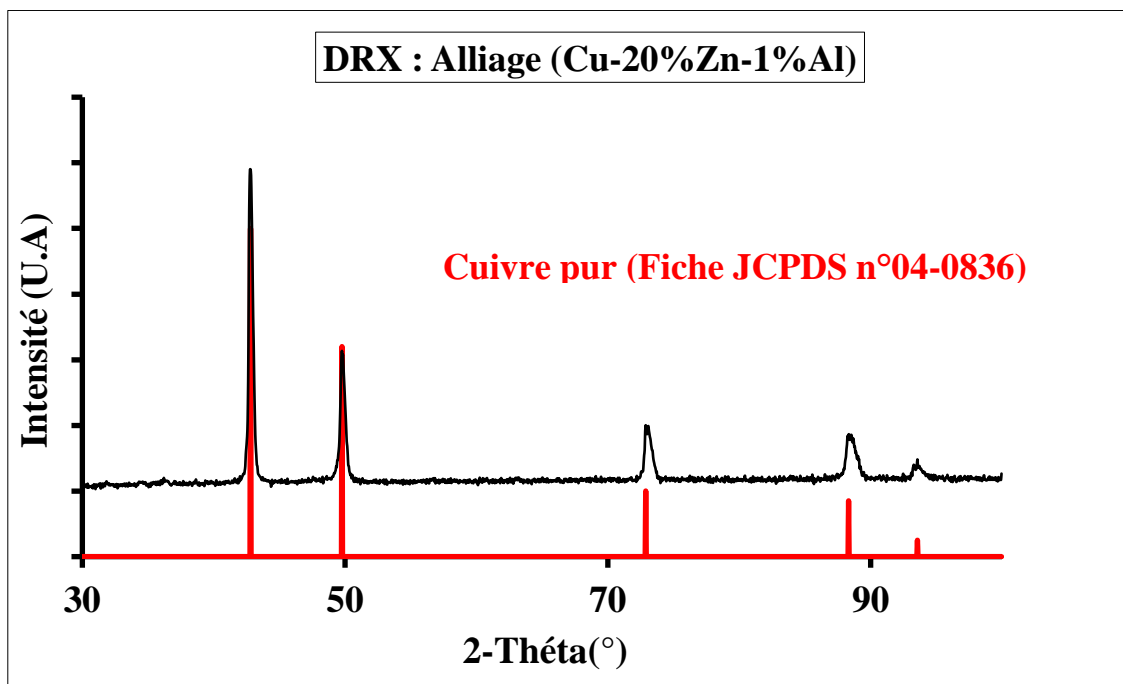
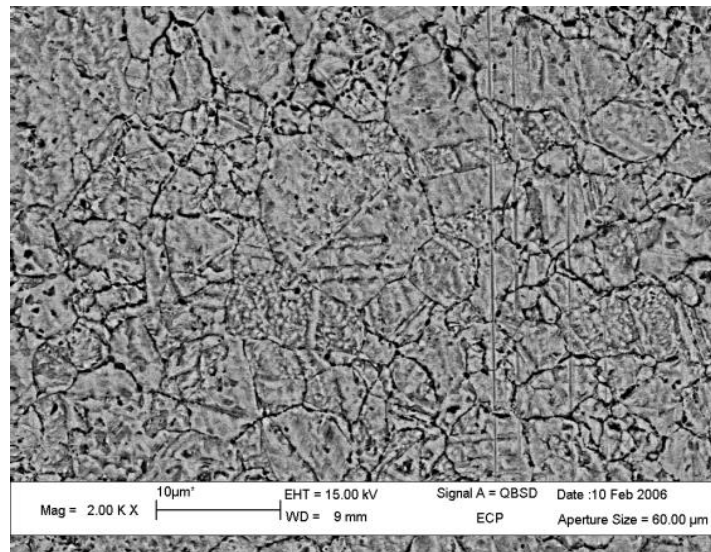


Figure 17. Diagramme de DRX du ternaire (Cu-20%Zn-1%Al) fritté.

#### 4- Observations microstructurales

Les observations microstructurales au microscope électronique à balayage (MEB), montrent que le ternaire (Cu-20%Zn-1%Al) fritté, après polissage et attaque

chimique, révèlent une faible porosité inter et intragranulaire par rapport au binaire de même teneur. La morphologie des grains se caractérise par des formes géométriques polygonales (*photo 6*).



**Photo 6.** Microstructure du ternaire (Cu-20%Zn-1%Al) en masse fritté (MEB).

### 5- Mesure de la densité des frittés

Les frittés ont été également caractérisés à l'aide de mesure de densité relative. Les résultats correspondant sont donnés dans le tableau 6 suivant. Dans le même tableau, nous avons également porté les valeurs des densités du cuivre pur et du binaire de même composition massique en zinc.

Echantillons Frittés	Densité relative (%)
<b>Cuivre pur</b>	92 ± 1
<b>(Cu-20%Zn)</b>	86 ± 2
<b>(Cu-20%Zn-1%Al)</b>	96 ± 1

**Tableau 6.** Valeurs de densité relative du Cu pur – Binaire et Ternaire frittés.

Il s'avéré que le taux de densification de ternaire (Cu-20%Zn-1%Al) évolue contrairement aux binaires (Cu-20%Zn).

## II- DISCUSSION

Les résultats obtenus par dilatométrie anisotherme et complétés par analyse thermique différentielle ont montrés que :

Le ternaire est caractérisé principalement par un frittage réactif en phase liquide qui s'est développée lentement par interdiffusion des trois éléments Cu, Zn et Al lors de la transformation eutectique à  $T = 377^{\circ}\text{C}$ . L'interdiffusion se traduit par la formation de la solution solide de substitution qui fritte de façon notable mais avec une diminution du paramètre de maille attribuée à la compétition entre l'effet stérique et l'effet de charge ( $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ). Ce dernier semble l'emporter, qui favorise l'excès de lacunes. Les systèmes considérés sont aussi le siège d'un effet Kirkendall mais qui reste limité, résultant probablement de la diffusion du zinc dans le cuivre ou dans la solution solide formée et qui n'arrive pas à contrebalancer le retrait [21]. Le retrait global négatif est de l'ordre de 15%. Mais toutefois, on constate la présence d'une faible porosité par rapport au binaire de même composition. La densité semble en accord avec la microstructure.

## CONCLUSION GENERALE

Les résultats obtenus par dilatométrie anisotherme complétée par l'analyse thermique différentielle ainsi que les observations microstructurales nous ont permis de dégager de cette étude les principales conclusions suivantes :

- La courbe de retrait du cuivre pur est classique et caractéristique d'un frittage purement en phase solide avec une vitesse de densification constante.
- Pour le binaire (Cu-20%Zn) en masse, il s'agit d'un frittage de type réactif en phase solide en présence d'une phase liquide transitoire. On l'appelle aussi, un frittage de type **SHS** (**S**elf **H**eat-propagating **S**intering). Dans ce cas, on assiste à une compétition entre deux phénomènes, qui sont le gonflement et le retrait. Ce dernier s'installe quand le zinc a complètement diffusé dans le cuivre et sa concentration s'annule. Signalons que le gonflement prédomine, qui se traduit par un retrait relatif positif. La diffusion du zinc dans le réseau de cuivre conduit à la formation d'une solution solide alpha avec une augmentation du paramètre de maille. Cette diffusion induit aussi un effet Kirkendall qui engendre une certaine porosité secondaire dans le matériau.

Dans le cas du ternaire (Cu-20%Zn-1%Al) de même teneur que le binaire (Cu-20%Zn), il est important de signaler que les phénomènes parasites qui viennent d'être discutés (effet Kirkendall - gonflement – retrait positif) s'atténuent et disparaissent lorsqu'on ajoute une très faible quantité d'aluminium de l'ordre de 1% en masse. Ce dernier (Al) exerce un effet favorable sur la densification et le retrait intervient très tôt ( $T = 275^{\circ}\text{C}$  environ). Le frittage du ternaire est principalement caractérisé par les faits suivants :

- c'est un frittage réactif en phase liquide qui s'est développée lentement par interdiffusion des trois éléments Cu, Zn, et Al lors de la transformation eutectique à  $T = 375^{\circ}\text{C}$ .

- L'interdiffusion se traduit par la formation de la solution solide de substitution qui fritte de façon notable.
- Les systèmes considérés sont le siège d'un faible effet Kirkendall qui reste limité, résultant probablement de la diffusion du zinc dans le cuivre ou dans la solution solide formée et qui n'arrive pas à contrebalancer le retrait. Mais toutefois, on constate la présence d'une certaine porosité intragranulaire.
- Une compétition entre l'effet stérique et l'effet de charge. Ce dernier semble l'emporter, qui favorise l'excès de lacunes qui engendre une diminution du paramètre de maille.

Nos conditions opératoires et le choix de la très faible teneur (1%) en aluminium, ne nous permettent pas d'élaborer un alliage à mémoire de forme.

Enfin, un résultat fort important qu'il faut souligner, c'est que le choix de l'ajout en faible quantité au binaire (Cu-20%Zn) doit former :

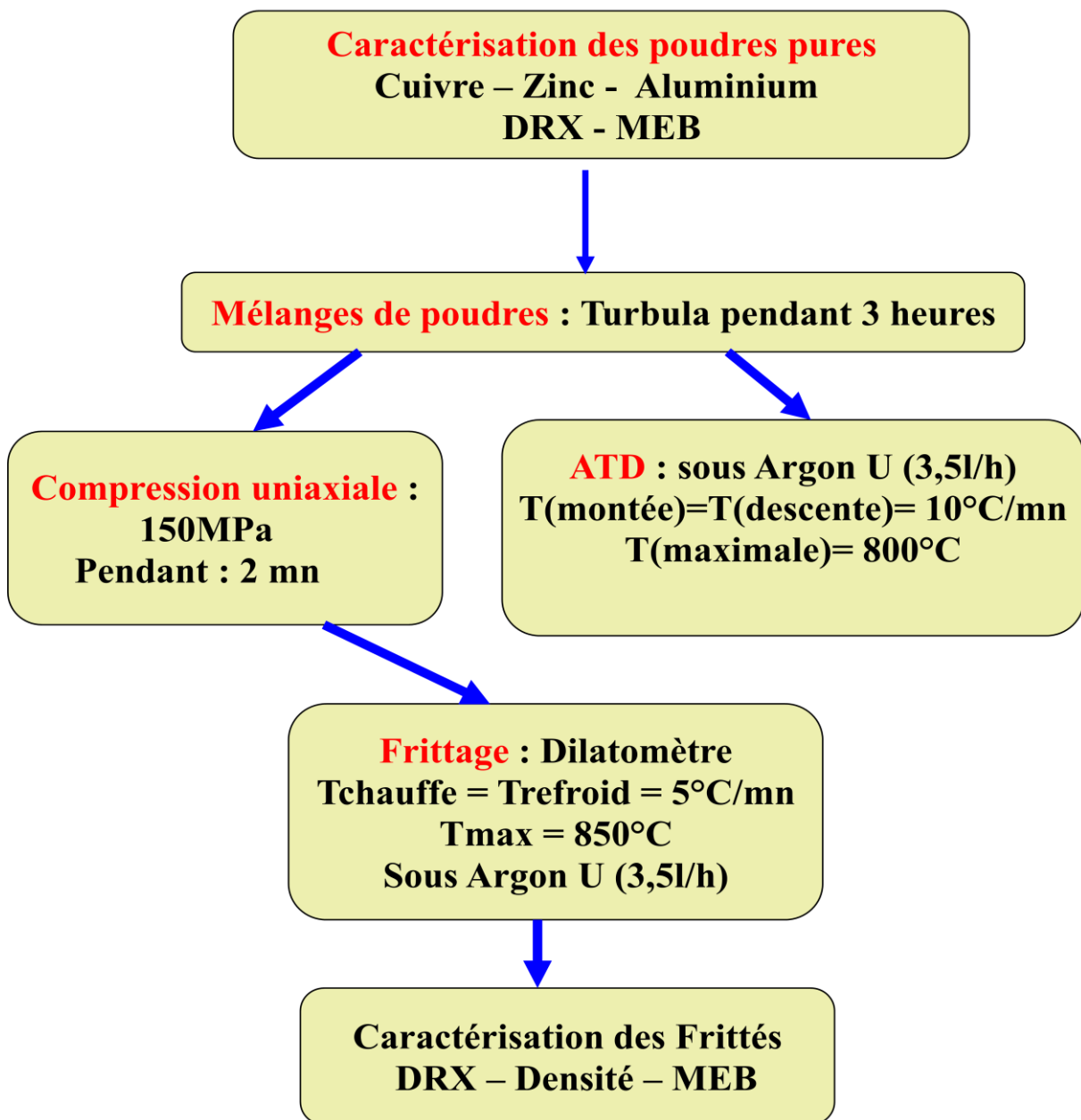
- une phase liquide
- ou un eutectique

avant la température de l'apparition de l'effet perturbateur essentiellement le gonflement dû à l'effet Kirkendall. Cette phase liquide a pour avantage de favoriser le réarrangement des particules d'où une accélération de la cinétique de densification pour aboutir à un matériau dense.

## ANNEXE 1

### Organigramme

#### Processus d'élaboration des ternaires (Cu-20%Zn-1%Al) en masse



## ANNEXE 2

### Caractéristiques physiques des matériaux

Les principales propriétés physiques et mécaniques du cuivre (Cu), Zinc (Zn) et Aluminium (Al) à l'état massif [21] sont consignées au tableau.

Paramètres		Cu	Zn	Al
Masse atomique	g/ mol	63,5	65,4	27,0
Masse volumique (20°C)	g / cm <sup>3</sup>	8,96	7,13	2,70
Température de fusion	°C	1083	420	660
Structure cristalline (20°C)		CFC	HC	CFC
Rayon atomique	Å	1,28	1,37	1,43
Energie de surface (solide-vapeur)	j / m <sup>2</sup>	1,175	0,8	1,14
Coefficient linéaire de dilatation $\alpha$	10 <sup>-6</sup> / °C	16,6	25,0	23,8
Chaleur spécifique C <sub>p</sub>	j / ( Kg.°C)	386	394	917
Conductivité thermique	W / (m.°C)	403	119	237
Résistivité électrique	μ Ω cm	1,6	5,9	2,7
Module d'élasticité	GPa	145	105	71

21. Randall M. German, « *Sintering Theory and Practice* », éd. par John Willey and Sons, New York 1996.

## **ANNEXE 3**

**Fiche J.C.P.D.S n°04-0836 relative à Cu pur**

**Fiche J.C.P.D.S n°04-0831 relative à Zn pur**

**Fiche J.C.P.D.S n°04-0787 relative à Al pur**

04-0836

Wavelength= 1.5405

Cu	d Å	Int	h	k	l
Copper	2.08800	100	1	1	1
	1.80800	46	2	0	0
	1.27800	20	2	2	0
Copper, syn	1.09000	17	3	1	1
	1.04360	5	2	2	2
Rad.: CuKα1 λ: 1.5405 Filter: Ni Beta.M d-sp:	903800	3	4	0	0
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.: 1/lor.:	829300	9	3	3	1
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 15 (1953)	808300	8	4	2	0

Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)  
 a: 3.6150 b: c: A: C:  
 α: β: γ: Z: 4 mp: 1083

Ref: Ibid.

Dx: 6.935 Dm: 6.950 SS/FOM: F<sub>g</sub>=89(.0112, 8)

Color: Red

Pattern taken at 26 C. Sample from metallurgical laboratory of NBS, Gaithersburg, MD, USA. CAS #: 7440-50-8. It had been heated in an H<sub>2</sub> atmosphere at 300 C. Impurities from 0.001-0.01% Ag, Al, Bi, Fe, Si, Zn. Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality. R<sub>3R</sub>%=60.65, Disp.=Std., VHN100=96-104, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Measured density and color from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 199. Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 63.55. Volume[CD]: 47.24.

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

04-0831

Wavelength= 1.5405

Zn	d Å	Int	h	k	l
Zinc	2.47300	53	0	0	2
	2.30800	40	1	0	0
	2.09100	100	1	0	1
Zinc, syn	1.68700	28	1	0	2
	1.34200	25	1	0	3
Rad.: CuKα1 λ: 1.5405 Filter: Ni Beta.M d-sp:	1.33200	21	1	1	0
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.: 3.80	1.23700	2	0	0	4
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 16 (1953)	1.17290	23	1	1	2
	1.15380	5	2	0	0
	1.12360	17	2	0	1
	1.09010	3	1	0	4
	1.04560	5	2	0	2
	.945400	8	2	0	3
	.909300	6	1	0	5
	.906400	11	1	1	4
	.872200	5	2	1	0
Ref: Ibid.	.858900	9	2	1	1
	.843700	2	2	0	4
	.824500	1	0	0	6
	.822500	9	2	1	2

Dx: 7.136 Dm: 7.050 SS/FOM: F<sub>20</sub>=55(.0182, 20)

ca: α: β: 2.58 γ: Sign: 2V:

Ref: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 1 (1927)

Color: Bluish white

Pattern taken at 26 C. Sample from New Jersey Zinc Company, Sterling Hill, NJ, USA. CAS #: 7440-86-8. Spectroscopic analysis shows faint traces of Pb, Cu, Mg, Si. Mg type. Zinc group. PSC: hP2. Mwt: 65.38. Volume[CD]: 30.43.

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

4-787 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 PDF-2 Gets 1-45 database Quality: \*

		d Å	Int. I	h k l
Al				
		2.338	100	1 1 1
		2.024	47	2 0 0
Aluminum		1.431	22	2 2 0
		1.221	24	3 1 1
Aluminum, syn [NR]		1.169	7	2 2 2
Rad: CuKα1	Lambda: 1.54056	Filter: Ni	d-sp:	
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/ICorr: 3.619		
Ref: Swanson, Tagge, Nacl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1 11 (1952)				
		1.0124	2	4 0 0
		0.9289	8	3 1 1
		0.9055	8	4 2 0
		0.8246	8	4 2 2
Sys: Cubic	S.G.: Fm3m (225)			
a: 4.0494	b:	c:	A:	C:
A:	B:	C:	Z: 4	mp:
Ref: Ibid.				
Dx: 2.70	Dz:	SS/POW: P9-92 (0.11.9)		
es:	nwb:	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 0.006, 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. NWC: 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

## ANNEXE 4

### Méthode de mesure de densité apparente

#### 1-Méthode géométrique

Après avoir compacté une quantité d'une poudre donnée, sous une pression de 150 Mpa, on obtient une pastille cylindrique de 13 mm de diamètre et d'épaisseur (e). La masse sèche (ms) est déterminée à l'aide d'une balance analytique et l'épaisseur à l'aide d'un palmer.

La masse volumique apparente ( $\rho_a$ ) est donnée par la relation :

$$\rho_a = \frac{m_s}{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 e}$$

d = diamètre de la pastille égale à  $13 \mp 0.01$  mm

Connaissant la densité théorique de l'élément chimique  $\rho_{th}$  ; on accède alors aux taux de densification  $d\% = (\rho_a / \rho_{th}) * 100$ .

$$\rho_a = \frac{m_s}{m_h - m_i} \cdot \rho_{eau}$$

$\rho_{eau}$  : densité de l'eau à la température de l'expérience

#### 2-Calcul de la densité théorique d'un mélange

Soit un mélange formé des constituants A, B, C, respectivement de composition massique X%, Y%, Z%. La densité théorique du mélange se calcule par 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 respectivement des constituants purs A, B e

## Références Bibliographiques

1. J. Peyssou, « *Le frittage* », L'industrie céramique, 1973, 661, 255-261.
2. G.C. Kuczynski, « *Théorie de frittage* », éd. par I.N.S.T.N, Saclay France (1960).
3. V.N. Ermenko, Yu.V. Naidich, and I.A. Lavrineko, «*Liquid- Phase Sintering*», Translated from Russian New York, 1970.
4. R.L. Coble, J. Appl. Phys., 1961, 36 (1), 2327.
5. G. Cizeron, « Le Frittage sous son aspect physico-chimique » L'industrie céramique, 1968, 611, 713.
6. J. Frenkel, J. Phys., USSR, 1945, 9, 385.
7. G.C. Kuczynski, Trans. AIME, 1949, 185, 169.
8. G.C. Kuczynski, Adv. Colloïd. Interface sci., 1972, 3, 275.
9. M.F. Ashby, A first report on sintering diagrams, *Acta Metallurgica*, Vol. 22, (1974), p. 275.
10. F.V. Lenel, « *Powder Metallurgy Principiles and Applications* » éd. Par MPIF, Princeton, NJ, 1980.
11. A. Preece and G. Lucas. J. Inst. Metals, pages 31, 219, (1952-1953).
12. W.D. Kingery, E.Niki et M.D.Narasemhan. Sintering of oxide and carbide-metal Compositions in presence of a liquid phase. J.Am. Ceram. Soc; Volume44, N°
13. W.D. Kingery, Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Theory. II. Experimental, J. Appl, Phys., 30 (3), pp. 301-310, 1959.
14. Didier Bernache- Assolant, « *Chimie physique du frittage* », éd. par Hermès, Paris 1993.
15. C.K.L. Davies, P Nash, R N Stevens, “The effect of volume fraction of precipitate on Ostwald reponing”, *Acta. Met.*, vol. 28, pp.179-189, 1980.
16. B.H. Rabin and R.N. Wright, “Synthesis of Iron Alumides from Elemental Powders, Reaction Mechanisms and Densification Behavior”, *Metal Trans.A*, Vol. 22A, page 277, 1991.
17. A.P. Savitskii, “Liquid Phase Sintering of the Systems with Interacting Components”, *TOMSK*, pp. 18-26, 1996.
18. M.A. Fortes, “The Kineties of Powder Densification due to Capillary Forces”,

- Powder Met. Int.*, vol. 14, pp. 96-100, 1992.
19. R.M. German, Liquid phase sintering, Edition Plenum Press (1985) 172-173.
  20. S. Gedevanishvili and S.C. Deevi, Processing of iron aluminides by pressureless sintering through Fe+Al elemental route, *Mat. Sci. and Engineering, A* 325 (2002), 163-176.
  21. R.M. German, Sintering theory and practice, *Ed. by John Wiley and Sons. Inc.*, 1996.
  22. J.F. Sweet, M.J. Dombroski and A. Lawley, Property control in sintered copper : Function of additives, *The International Journal of Powder Metallurgy*, , vol. 28, n° 1, pp. 41-51, 1992.
  23. M.F. Ashby, A first report on sintering diagrams, *Acta Metallurgica*, vol. 22, (1974), p. 275.
  24. B.H. Alexander and R.W. Baluffi, The mechanism of sintering copper, *Acta Met.*, vol. 5, n° 2, (1957), p. 666.
  25. P. Duwez and H. Martens, A dilatometric study of the sintering of metal powder compacts, *Trans. A.I.M.E.*, vol. 185, (1949), p. 571.
  26. M.J. Dombroski, Evolution and control of sintered microstructure in copper compact, *Ph.D. Thesis*, (Drexel University, Department of materials engineering, Philadelphia 1989).
  27. H.E. Exner, Principiles of single phase sintering, *Rev. Powder Met. Phys. Ceram.*, (1979), p. 1013.
  28. F.V. Lenel, *Powder Metallurgy Principiles and Applications*, (edited by MPIF, Princeton, NJ, 1980).
  29. V.A. Ivensen, Some characteristics of powder compact densification in nonisothermal sintering *Sci. of Sintering*, 10, (1978), p. 175.
  30. M.J. Dombroski, A. Lawley and D. Apelian, Effet of Additives on the Sintered Properties of Coppers Compacts, *Powder Met. Int.*, 28(1), (1992), p.27.
  31. T. Kohno and M.J. Koczak, Sintering of Dimensional Control of Mixed Elemental Brass Powders, *Prog. Powder Met.*, vol. 38, (1982), p. 463.
  32. P. Poupeau, Diagramme d'équilibre des alliages binaires, *Technique de l'ingénieur*, M70-157, 1999.

33. C.M. Wayman, J.D. Harrison, The origins of shape memory effect, *Journal of metals*, vol. 36, pp. 26-28;1989.
34. J.W. Christian. Deforming by moving interfaces. *Métallurgical transactions*, vol. 13A, pp. 509-538, 1982.
35. A.B. Grening, and V.G. Mooradian, Strain transformation in metastable beta copper-zinc and beta copper-tin alloys. *Trans. AIME.*, 128, pp. 337- 41, 1938.
36. Delaey L, Krishnan RV, Tas H, and Warlimont, Shape memory effect superelasticity, pseudoelasticity and the shape memory effects associated with martensitic transformation. *J Mater Sci.*, Vol.9: pp.1521-30.1, 1974.
37. H.E. Exner, Principles of single phase sintering, *Rev. Powder phys. Ceramics* vol. 1, pages 321-325,1979.
38. L. Contardo, Etude des traitements d'éducation de la stabilité et de l'origine de l'effet mémoire double sens dans un alliage Cu-Zn-Al, *Thèse de doctorat* , INSA Lyon 1988.
39. M. Morin, Contribution à l'étude des phénomène anélastiques liés a la transformation Martensitique du CuZnAl *Thèse d'état*, INSA Lyon, France, 1985.
40. G. Guenin, Mémoire de forme et alliages cuivreux, *Rev. Traitement thermique*, vol. 234, page 21, 1990.
41. M.P. Baron, Etude du comportement des interfaces Austénite/Martensite et Martensite/ Martensite de deux alliages a effet mémoire de forme (CuZnAl) et le (CuAlBe), *Thèse de doctorat*, INSA de Lyon, page 14, 1998.
42. G.C. Kuczynski, « Théorie de frittage », éd. par I.N.S.T.N, Saclay France (1960).
43. W. Schatt and E. Freidrich, «Self-Activation of Sintering Processss in One-Compent Systems», *Powder Met. Int.*, 1981,13 (1), 15-20.
44. K. Breikrentz and Haedecke, «*Determination of Activation Energies of Shrinkage Processes During Sintering*», *Powder Met. Int.*, 1982, 14 (4), 213-21.
45. P. Pascal, «Nouveau traité de chimie minérale», Tome XX, éd., par Masson, Paris (1964).
46. P. Bastien, Métallurgie, M1 : Etude des alliages, *Techiques de l'ingénieur*, M55, 1-15, page 31, 1979.