

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

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE  
OPTION : CHIMIE-PHYSIQUE

Présenté par :

**Sihem DAOUI**

THEME

***MECANISMES DE DENSIFICATION DU  
NICKEL PUR***

Devant les membres du jury :

**Saliha HAMDAD**

**MACA, UMMTO**

**Présidente**

**Nacer HALEM**

**PROFESSEUR, UMMTO**

**Rapporteur**

**Dalila LOUNI**

**MACA, UMMTO**

**Examinatrice**

**Nadia OUABADI**

**MCB, UMMTO**

**Examinatrice**

A toute ma famille

« Le futur appartient à  
ceux qui croient en la  
beauté de leurs rêves »

# ***REMERCIEMENTS***

*Cette étude a été proposée et dirigée par Monsieur HALEM Nacer, professeur à l'université de Tizi- Ouzou, à qui j'adresse mes sincères remerciements pour son attention et les précieux conseils qu'il m'a toujours prodigué tout au long de ce travail.*

*J'exprime ma très respectueuse et sincère reconnaissance à Madame HAMDAD Saliha, MACA à l'UMMTO, pour avoir accepté de présider ce jury.*

*Il m'est aussi agréable de remercier les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce mémoire :*

*Madame OUABADI Nadia, MCB à l'UMMTO*

*Madame LOUNI Dalila, MACA à l'UMMTO*

*Je remercie mes très chers parents, qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera à la hauteur de leurs sacrifices et leurs prières pour moi.*

## **SOMMAIRE**

### **INTRODUCTION**

Introduction	1
--------------	---

### **CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE**

I-1- Frittage	2
I-2-Frittage en phase solide	2
I-2-1-Généralités	2
I-2-2-Energies contrôlant le frittage	4
I-2-3-Mécanismes de frittage	4
I-2-4-Grossissement des grains	9
I-2-5-Loi de retrait	9
I-3-Frittage en phase liquide	10
I-4-Paramètres influençant le frittage	12
I-5-Travaux antérieurs réalisés sur le nickel pur	14

### **CHAPITRE II : Matières premières et techniques expérimentales**

II-1- Poudres métalliques	15
II-2- Préparation des échantillons	15
II-3- Techniques expérimentales	15
II-3-1-Dilatométrie	16
II-3-2-Traitements thermiques	16

II-3-3-Diffraction des Rayons X (DRX)	16
II-3-4-Techniques microscopiques	17
II-3-5 Surface spécifique	17
II-3-6-Mesure de la densité apparente	18
II-3-7-Microdureté VICKERS (Hv)	18

### ***CHAPITRE III : Caractérisation des poudres***

III-1- Caractérisation de la poudre de Nickel	20
III-1-1- Analyse cristallographique	20
III-1-2- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	20
III-1-3- Mesure de la surface spécifique	21
III-2- Conclusion	22

### ***CHAPITRE IV : Cinétique de densification du nickel pur***

IV-1-Dilatometrie a temperature variable (anisotheurme)	23
IV-2- Etude cinétique et mécanismes de frittage	24
IV-2-1- Etude cinétique	24
IV-2-2-Mécanismes de frittage	25
IV-3- Caractérisation des frites	27
IV-3-1-Densité relative	27
IV-3-2- Etude microstructurale	28
IV-3-3- Microdureté Vickers (Hv0,3)	29
IV-3-4- Influence du temps de maintien sur la microstructure	30

## Sommaire

---

IV-4-Discussion	35
IV-5-Conclusion	35
Annexes	37
Références bibliographiques	42

# Liste des figures

	<b>pages</b>
<b>Figure1</b> : les différents stades de frittage en régime isotherme	3
<b>Figure 2</b> : La croissance du pont	5
<b>Figure 3</b> : Premier groupe de mécanismes (sphères tangentes).	7
<b>Figure4</b> : deuxième groupe de mécanismes (sphères sécantes).	8
<b>Figure 5.</b> Grossissement des grains en début de frittage.	9
<b>Figure 6.</b> Deux sphères sécantes.	10
<b>Figure 7.</b> Courbe de retrait dans le cas du frittage avec phase liquide	12
<b>Figure 8.</b> Dispositif du microductimètre Zwick.	19
<b>Figure9.</b> Le pénétrateur et forme de l’empreinte après essai.	19
<b>Figure10.</b> Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de nickel pur.	20
<b>Figure 11.</b> Aspect de la poudre de nickel pur (MEB).	21
<b>Figure 12.</b> Courbe de retrait anisotherme du nickel pur.	23
<b>Figure 13.</b> Réseau de courbes isothermes de retrait du nickel pur	24
<b>Figure 14.</b> Evolution du retrait du nickel pur en fonction du temps.	26
<b>Figure 15.</b> Evolution de la densité relative du nickel en fonction de la température de frittage	27
<b>Figure 16.</b> Micrographies du nickel pur fritté par MO	28
<b>Figure 17</b> : Variation de la microdureté Vickers et de la porosité résiduelle en fonction de la température de frittage pendant 10 heures de maintien.	30
<b>Figure 18</b> : Observations microscopiques au MEB des frittés à T=1100°C pendant 3heures et 24 heures	30

<b>Figure 19:</b> Observations microscopiques au MEB des frittés à T=715°C pendant 3heures et 24heures	31
<b>Figure 20 :</b> Dilatométrie à température variable du fritté 715°C (dr = 89%).	32
<b>Figure 21 :</b> Dilatométrie à température variable du fritté 1100°C (dr = 96%)	33
<b>Figure 22 :</b> Courbe cinétique du fritté 715°C (dr=89%) obtenue par dilatométrie isotherme à T=800°C et 1200°C pendant 24 heures.	33
<b>Figure 23 :</b> Observations microscopiques au MEB des grains, après attaque chimique des frittés 715°C, (a) avant et (b) après traitement thermique isotherme à (800°C ≤ T ≤ 1200°C) pendant 24 heures	34
<b>Figure 24 :</b> Observations microscopiques au MEB des grains, après attaque chimique des frittés 1100°C, avant et après traitement thermique isotherme à (1100°C ou 1200°C) pendant 24 heures.	35
<b>Figure 25:</b> Représentation graphique de l'évolution du retrait isotherme des frittés715°C en fonction du temps à 800°C et à 1200°C.	36

# LISTE DES TABLEAUX

	<b>pages</b>
<b>Tableau 1.</b> Caractéristiques de la poudre de nickel pur (Fiche d'analyse fournie par CARAC)	15
<b>Tableau 2.</b> Surface spécifique et diamètre moyen des grains de nickel.	21
<b>Tableau 3.</b> Evolution du retrait relatif en fonction de la température après 10 heures de frittage isotherme.	24
<b>Tableau 4.</b> Mécanismes de frittage du nickel déduits des représentations de la figure 14.	26
<b>Tableau 5 :</b> Evolution de la densité relative obtenue en fonction de la température après 10 heures de frittage isotherme.	27
<b>Tableau 6 :</b> Microdureté Vickers des frittés de nickel pur.	29
<b>Tableau 7 :</b> Caractéristiques des échantillons de nickel frittés à 715 et 1100°C	31
<b>Tableau 8 :</b> Variation de la densité au cours des traitements thermiques isothermes de 24 heures	32
<b>Tableau 9 :</b> Coefficient de dilatation moyen des frittés.	34
<b>Tableau 10 :</b> Mécanismes de frittage du fritté 715°C déduits des courbes de la figure 25	36

# INTRODUCTION

---

L'élaboration de matériaux par la métallurgie classique fait intervenir la fusion et la solidification du métal, suivies parfois de traitements thermiques tels que : le recuit, le revenu ou l'usinage pour certaines pièces. En revanche, le frittage permet l'élaboration de matériaux même de formes complexes possédant des propriétés équivalentes à celles que donne le procédé précédent. Le frittage basé sur la consolidation de particules solides ne nécessite pas forcément la fusion du métal, ce qui représente un avantage économique surtout pour les matériaux réfractaires.

Du fait de ses propriétés physiques intéressantes le nickel, à l'état pur ou allié à d'autres éléments a de nombreuses applications en catalyse, en mécanique (les superalliages, les filtres métalliques etc...)

De nombreuses études ont porté sur l'élaboration du nickel sans ajout, sur l'incidence de la densité en cru et l'influence de la porosité sur les propriétés des frittés .Il y a eu une proposition d'un modèle théorique sur l'évolution de la contrainte à la rupture et sur les propriétés microstructurales et physiques des frittés de nickel pur en fonction des conditions de frittage. D'autres travaux ont porté sur l'élaboration de matériaux à forte porosité, les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion.

Cependant très peu d'études ont porté sur les mécanismes de frittage de ce matériau. C'est pourquoi, il nous a paru intéressant d'étudier les cinétiques de densification, par dilatométrie isotherme et non isotherme afin de remonter aux mécanismes.

Après avoir caractérisé la poudre de nickel, nous avons étudié par dilatométrie les variations linéaires des échantillons comprimés à partir de cette poudre à température variable pour délimiter le domaine de retrait et en régime isotherme pour remonter aux mécanismes de frittage. Par ailleurs, nous avons effectué des traitements thermiques à ces comprimés à des températures et des temps différents, afin de suivre l'évolution microstructurale des frittés. Diverses techniques telles que, la dilatométrie, la mesure de densité, la microdureté Vickers et la microscopie optique et électronique à balayage ont été utilisées pour caractériser le matériau obtenu.

Ce mémoire est articulé autour de trois chapitres :

- Le premier constituera une étude bibliographique dans laquelle la théorie et les mécanismes de frittage seront décrits
- Le deuxième chapitre donne un aperçu sur la partie expérimentale ainsi que la description des différentes techniques d'analyses mises en œuvre dans le cadre de ce travail.
- Le troisième, fera l'objet de caractérisation de la poudre de nickel et des frittés par diffraction des rayons x (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), et des mesures du diamètre moyen des grains par la méthode BET.
- Les résultats concernant l'étude cinétique et mécanismes de frittage du nickel pur seront présentés dans le quatrième chapitre.
- Enfin, nous terminerons par une conclusion générale qui résume l'essentiel de nos résultats

Contrairement aux procédés de la métallurgie classique qui fait toujours intervenir la solidification d'un métal fondu, la technique de métallurgie des poudres utilise, selon la définition de Meyer [1], une poudre métallique comme matière première et met à profit deux comportements caractéristiques du solide à l'état divisé :

- La possibilité de transformer une masse de poudre en une pièce agglomérée de forme et de dimensions déterminées et présentant une certaine cohésion, en utilisant le plus souvent une pression extérieure à température ambiante ou à chaud.
- L'existence du phénomène de frittage entre les particules solides qui permet de consolider l'aggloméré par chauffage à une température qui reste toujours inférieure à celle du point de fusion de poudre initiale.

Il s'agit d'une technique très ancienne puisque c'est elle que les potiers utilisaient jadis – et utilisent de nos jours- pour fabriquer les objets en céramique. Ce n'est en fait et surtout qu'au XXème siècle, que la métallurgie des poudres a pris un grand essor dans le domaine des métaux.

## **I-1- Frittage**

Le terme "frittage" recouvre une large gamme de procédés de consolidation de poudres, compactées ou non, sous le simple effet de l'application de l'énergie thermique, suivant l'état physico-chimique et microstructural des poudres de départ, et son évolution avec la température.

D'après EREMENKO [2], c'est un procédé thermodynamique par lequel un système tend vers son niveau d'énergie le plus bas.

Le frittage est, selon HIRSCHHORN [3] : « le processus par lequel un ensemble de particules de poudre, comprimé ou non, se transforme en un matériau cohérent sous l'influence d'une élévation de température ». Ajoutons que ce procédé se différencie de la fusion par le fait que la température de frittage reste toujours inférieure à la température de fusion du constituant principal de l'agglomérat de poudre.

Le procédé peut se dérouler à l'état solide (frittage en phase solide) ou mettre en jeu la formation de liquide, stable ou stationnaire à la température de frittage (frittage en phase liquide).

## **I-2- Frittage en phase solide**

### **I-2-1-Généralités**

Utilisé pour les matériaux à haut point de fusion, le frittage en phase solide est le

développement des liaisons entre les grains d'un aggloméré par la diffusion d'atomes ou de molécules, sous l'action de contraintes superficielles et de température. Cette définition suppose qu'il n'y ait jamais fusion totale de l'échantillon. Suivant le mécanisme d'élaboration ou de croissance de ces liaisons, le frittage conduira à une simple consolidation du milieu, ou à une consolidation accompagnée d'une densification mise en évidence par un retrait volumique [4].

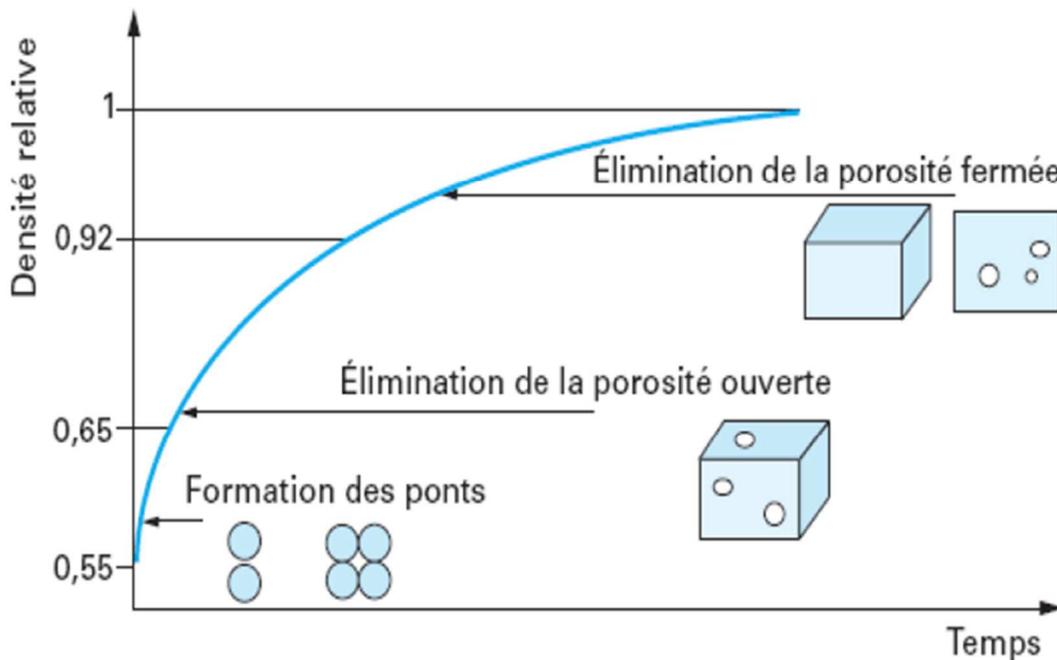
Le taux de densification croît avec le temps de 50 à 100%. Cette augmentation de densité correspond en fait à plusieurs stades que l'on peut résumer comme suit :

- Dans un premier stade : la formation des ponts entre les grains est réalisée par un simple contact mécanique entre les grains « due à une simple diffusion réciproque des atomes immédiatement voisins » [5]. Cette étape est la plus rapide et de loin la plus étudiée [6], elle se poursuit jusqu'à une densité relative de 65%.

- Dans le deuxième stade : on observe une croissance des grains et l'élimination de la porosité ouverte due à la diffusion aux joints de grains et par diffusion en volume. D'après COBLE [7], la densité relative à ce stade est de l'ordre de 90%.

- Dans ce dernier stade : les pores prennent une forme sphérique, ces derniers sont isolés dans la matrice. Cette étape consiste à éliminer la porosité fermée, la densité relative est en générale supérieure à 90%.

Les trois stades de frittage en régime isotherme sont représentés sur la figure 1 suivante :



**Figure1** : les différents stades de frittage en régime isotherme [4]

## **I-2-2-Energies contrôlant le frittage**

La densification d'un matériau pendant le frittage est régie par la diminution de l'énergie libre superficielle de l'ensemble des particules. Cette dernière se fait par réduction de la surface des particules, mettant en jeu trois principaux types de forces motrices sous l'influence des paramètres temps et température [8-10].

### **I-2-2-1-Energie de surface**

Cette énergie est la principale force motrice qui intervient pendant le frittage. Au début elle s'appelle tension superficielle du matériau et en fin de processus du frittage c'est la somme des énergies interfaciales des différents grains adjacents.

### **I-2-2-2-Energie motrice due à un excès de défauts (courbes des surfaces)**

L'existence des différences entre les tensions superficielles sur les surfaces courbes, engendre une augmentation de concentration des défauts. Ces derniers sont essentiellement des lacunes. Ce gradient de lacunes permet donc un transport de matière par diffusion lors du frittage depuis la surface concave riche en lacunes vers la surface convexe pauvre en lacunes. Ceci entraîne une diffusion en sens contraire de la matière (atomes ou ions).

### **I-2-2-3-Energie liée au gradient de tension de vapeur**

La pression ( $P + \Delta P$ ) d'une surface convexe est plus élevée que la pression ( $P$ ) d'une surface concave, ce qui provoque le transport de matière en phase vapeur par évaporation des bosses et dépôt solide au fond des cavités.

## **I-2-3-Mécanismes de frittage**

Les mécanismes de frittage sont les processus de consolidation de la matière pulvérulente compactée que l'on peut attribuer aux forces déduites des énergies motrices. Le début du frittage consiste à étudier les processus de croissance du col, jusqu'à la formation d'un pore au moins sphérisé entre grain cotangents, c'est-à-dire on essaie d'exprimer le rayon  $X$  du col en fonction du temps.

La fin du frittage consiste à étudier la disparition de ces pores et éventuellement le grossissement d'un grain particulier aux dépens de ses voisins [11].

Pour ce qui concerne le début du frittage, on convient de séparer les mécanismes selon la géométrie en deux groupes :

- Sphères tangentes (sans retrait)
- Sphères sécantes (avec retrait)

La majorité des théories conduisent à exprimer la loi de croissance du pont en fonction du temps comme suit :

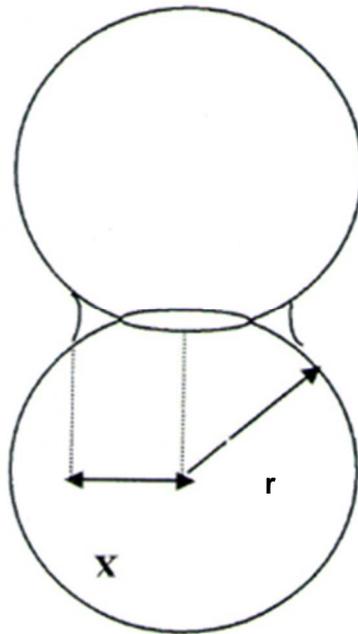
$$\frac{X^p}{R^q} = F(t)$$

X : rayon du pont formé par rapprochement des grains

r : rayon des particules

P,q : exposants, fonction du mécanisme considéré

F(t) : Fonction du taux d'avancement du frittage [7]



**Figure 2 :** La croissance du pont.

### **I-2-3-1-Mécanismes sans retrait**

Ce mécanisme consiste à admettre que chaque col grossit, en augmentant le rayon X, aux dépens des parties convexes voisines, sans qu'il en résulte un rapprochement des centres des sphères, donc sans retrait apparent. Les pores initiaux tendent à se sphériser, mais sans changer de volume. Les mécanismes de ce groupe sont :

- **Evaporation-condensation :**

La variation du rayon du pont (X) en fonction du temps (t) de la température (T) et du rayon des grains (r) est donnée par la formule simple :

$$\frac{X^3}{r} = F(T) t$$

La différence de pression entre les particules (la surface convexe) et celle du pont (la surface concave) conduit à un transfert d'atomes, par la phase gazeuse depuis la surface convexe vers la surface concave. D'après ce comportement, la distance entre gains n'est pas affectée, le transport de matériau ne change donc que la forme des pores sans densification chemin 1 sur la figure3.

- **Diffusion en volume :**

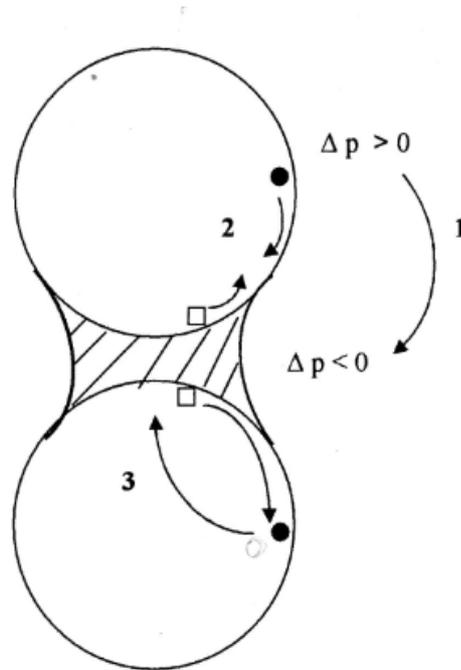
Ce mécanisme est également basé sur l'existence d'un excès de lacunes au voisinage de la surface du pont, et d'un défaut de lacunes à proximité de la surface des sphères. Il existe donc un gradient de lacunes entre ces deux types de zones, ce qui provoque un flux de lacunes depuis le pont vers les surfaces libres des sphères tangentes, et donc un flux antagoniste d'atomes. Cependant, cette diffusion de lacunes (et d'atomes) est supposée s'opérer maintenant dans le volume et non plus sur la surface ; ce mécanisme chemin 2 sur la figure3 est exprimé par la loi suivante :

$$\frac{X^4}{r} = F(T)t$$

- **Diffusion superficielle :**

Au voisinage de la surface du pont, il existe un excès de lacunes; par contre à proximité de la surface des sphères, il existe un défaut de lacunes. A cause de cette différence, les lacunes excédentaires vont diffuser du pont vers la surface des sphères, et il existera un flux équivalent d'atomes en sens inverse, qui contribuera donc à édifier le pont Chemin 3 sur la figure3. La loi de croissance du pont s'écrit :

$$\frac{X^7}{r^3} = F(T)t$$



**Figure 3** : Premier groupe de mécanismes (sphères tangentes).

### I-2-3-2-Mécanismes avec retrait

Il admet que l'accroissement du col, puis le remplissage des pores, se fasse par diffusion provenant de l'intérieur des grains. Cette diffusion permet un retrait, destiné à compenser la perte de volume des pores qui disparaissent. Les mécanismes de ce groupe sont :

- **Diffusion en volume :**

Dans ce type de frittage, il y a rapprochement des grains, car la matière (atomes) qui va nourrir le col ne provient plus de la surface des grains, mais de l'intérieur des grains : soit du cœur des grains, soit de préférence du centre du Col chemin4 figure 4 .la loi reliant le rayon X du pont au temps s'écrit :

$$\frac{X^4}{r^1} = F(T) t$$

- **Ecoulement visqueux :**

Le frittage s'effectue par fluage visqueux des zones en compression (surfaces de contact des grains), vers les zones en tension (surface du pont). La loi d'évolution du rayon du pont en fonction du temps se calcule en écrivant l'égalité entre l'énergie libérée par diminution de la

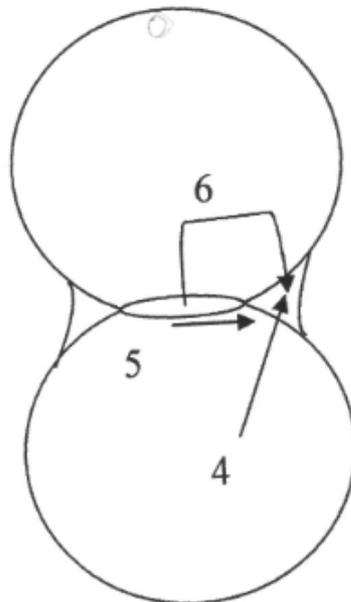
surface et l'énergie dissipée dans l'écoulement de la matière chemin 5 figure 4. On aboutit ainsi, à l'expression suivante :

$$\frac{x^2}{r^1} = F(T)t$$

- **Diffusion intergranulaire :**

Les lacunes se trouvant en excès au voisinage de la surface du pont, pourront diffuser à courte distance vers ces joints de grains et les atomes vont diffuser en sens inverse chemin 6 sur la figure 4. La loi reliant X au temps est :

$$\frac{x^6}{r^2} = F(T)t$$



**Figure 4 :** deuxième groupe de mécanismes (sphères sécantes).

### I-2-4-Grossissement des grains

Le grossissement des grains provient de l'absorption des petits grains par les gros, le tout avec diminution du volume apparent sous forme de retrait. Ce mécanisme est une diffusion de matière depuis les plus petits grains à faces convexes de forte énergie superficielle vers les gros grains à faces concaves de faible énergie. Par ailleurs, les pores grossissent dans le même rapport que les grains, cette évolution conduit à un simple changement d'échelle de la microstructure figure 5 [3].

Ce grossissement peut se faire dans les deux premières étapes (réarrangement-fermeture de la porosité ouverte), mais c'est surtout pendant la dernière étape (annihilation de la porosité fermée) que se développe la croissance des grains.

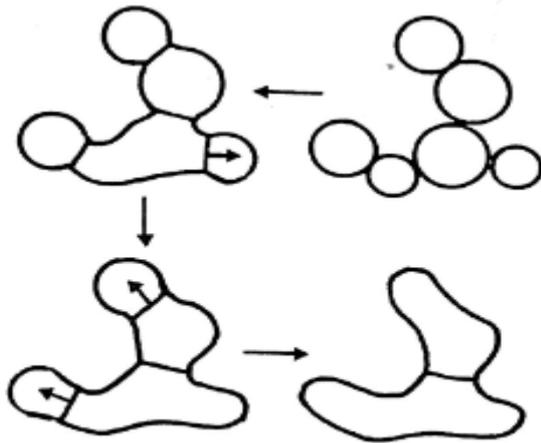


Figure 5. Grossissement des grains en début de frittage.

### I-2-5-loi de retrait

Considérant le cas de deux sphères sécantes. Ce modèle est représenté schématiquement dans la figure 6 Au cours du retrait, les centres de sphères se rapprochent de  $2h$ , le retrait relatif s'écrira donc :

$$\Delta L/L_0 = 2h/2r = X^2/4r^2 \quad \text{avec} \quad h = X^2/4r$$

$\Delta L$  : variation de longueur de l'échantillon

$L_0$  : Longueur initiale de l'échantillon

$\Delta L/L_0$  : Retrait de l'échantillon

Si le retrait s'effectue d'une manière isotrope, on peut approximer le retrait en volume avec :

$$\Delta V/V_0 \sim 3\Delta L/L_0 = 3X^2/4r^2h = X^2/4r \quad \text{et} \quad V = \pi X^4/8$$

$\Delta V/V_0$  : Retrait en volume

V : volume de l'échantillon

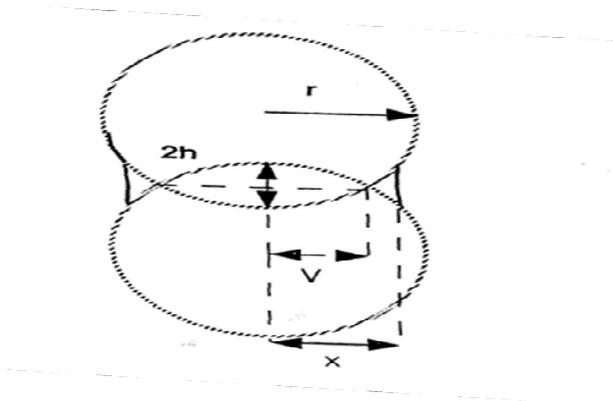


Figure 6. Deux sphères sécantes.

### I-3-Frittage en phase liquide

Au cours du frittage en phase liquide, au moins l'un des constituants est en phase liquide et l'autre en phase solide. La phase liquide peut être transitoire ou permanente.

Kingery [12] fut le premier à tenter une approche théorique des lois de retrait en présence d'une phase liquide. En complément de cette étude Cahn et Heady [13] ont donné une description microscopique des forces de tension capillaire, qui sont les forces motrices de ce frittage. Les différents travaux de Kingery[12], ont mené à une courbe de densification en fonction du temps , figure7.

**a)-Réarrangement des particules**

Elle est caractérisée par l'augmentation très rapide à la fois de la densité apparente du matériau et du retrait, due à l'apparition de la phase liquide qui joue le rôle d'un lubrifiant permettant le glissement des particules les unes sur les autres et aussi à un éventuel effondrement des ponts entre les particules sous l'effet des forces capillaires[4], on peut expliquer ce réarrangement par un mouillage des grains par le liquide.

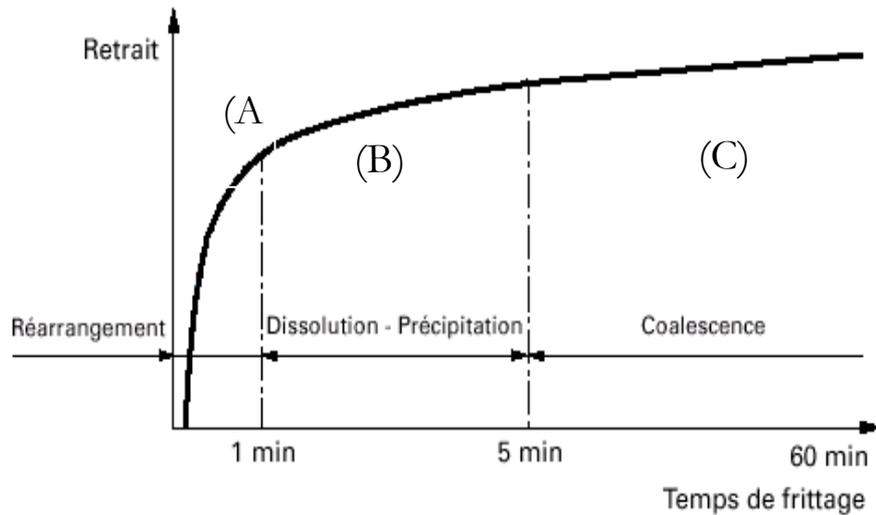
**b)- Dissolution-précipitation**

Sous l'action des forces capillaires qui compriment les grains les uns contre les autres, il se produit une dissolution de matière aux points de contact, une diffusion à travers le joint de grain et une précipitation sur la surface extérieure des grains. Ce mécanisme favorise le processus de densification par transport rapide de matière avec rapprochement des centres des grains.

**c)- Coalescence des grains**

C'est la phase la plus lente et la plus longue. Elle est due à la dissolution des petites particules et à leurs précipitations sur les plus grosses en formant ainsi des gros grains .Donc un grossissement granulaire peut alors être engendré par cette dissolution complète des petits grains.

Les avantages de ce procédé de frittage résident dans le fait que la durée de l'opération est en général assez courte, et que la pression utilisée peut être faible, puisque pour une teneur convenable en éléments à plus bas point de fusion, la phase liquide remplit entièrement les cavités comprises entre les granules du constituant à point de fusion élevé. Il résulte d'ailleurs de cette dernière propriété que la densité obtenue par frittage en phase liquide est souvent très voisine de la densité théorique [14].



**Figure 7.** Courbe de retrait dans le cas du frittage avec phase liquide

#### I-4-Parametres influençant le frittage

##### ➤ Atmosphère de frittage

Le frittage peut être effectué sous différentes atmosphères et chacune d'elle influe sur la qualité du produit final.

Les pièces frittées sous air, sont exposées à l'oxygène et à la vapeur d'eau ce qui altère considérablement les propriétés physico-chimiques des produits frittés par l'inclusion des oxydes qui sont souvent fragiles et altèrent les propriétés mécaniques.

Par contre une atmosphère neutre (ex : azote ou argon) protège la composition d'une corrosion à haute température durant le frittage mais les oxydes existant avant le frittage restent dans le fritté .

### ➤ **Température et durée du frittage**

La température fait augmenter rapidement la vitesse du frittage que l'on peut caractériser par la valeur du retrait. Cependant, les températures très élevées, par rapport à la température de fusion, ne sont pas toujours utilisées car elles provoquent des déformations des pièces par fluage [15].

La durée de frittage diminue avec l'augmentation de la température, et plus la température de frittage est proche de la température de fusion de la poudre, plus le fritté sera dense et le temps du processus de frittage sera court.

### ➤ **La structure géométrique des particules de poudre**

Selon le type de frittage, les poudres fines ou à grandes surfaces spécifiques frittent plus vite que les poudres compactes plus grosses. Le dilemme est que les poudres plus fines sont plus difficiles à comprimer que les grosses, et les comprimés faits à partir de poudres plus fines ont un retrait plus important au frittage que ceux conçus avec les poudres plus grosses.

### ➤ **La densité des comprimés de poudres**

Plus la densité d'un comprimé est grande, plus la surface de contact entre particules de poudres est importante, et plus les processus de liaisons et d'alliages sont efficaces.

### ➤ **La vitesse de chauffage**

La structure finale de notre fritté dépend de la vitesse de chauffe lors du processus de frittage. En effet, une vitesse de chauffe très faible, peut favoriser un grossissement de grains [16].

### ➤ **Impuretés**

Selon Lea [17], les propriétés mécaniques d'un matériau sont souvent influencées par certaines impuretés. 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.

**I-5-Travaux antérieurs réalisés sur le Nickel pur**

TRACEY [18] a beaucoup étudié les propriétés du nickel fritté de 40 à 90% de porosité pour des applications spéciales, comme la résistance à la corrosion en environnement alcalin.

SCHATT [19] a également effectué une étude de frittage par activation des défauts sur des comprimés de poudre de nickel.

N.HALEM [20] a étudié l'influence de la microstructure sur l'oxydation des frittés de nickel.

## II-1-Poudres métalliques

La poudre de nickel utilisée au cours de cette étude est commercialisée par la société CERAC. Ses principales propriétés physico-chimiques sont données en annexe 1, et ses caractéristiques indiquées par le fournisseur, sont représentées dans le tableau 1 ci-dessous :

**Tableau1.** Caractéristiques de la poudre de nickel pur

(Fiche d'analyse fournie par CARAC)

<b>Pureté (% massique)</b>	<b>99,90</b>
<b>Diamètre moyen des particules (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>2,32</b>
<b>Impuretés (% massique)</b>	<b>Sn = 0,03 Zn = 0,01</b>

## II-2-Préparations des échantillons

Un échantillon de la poudre de nickel, préalablement pesé puis placé entre deux poinçons cylindriques d'une pastilleuse de marque *Beckman* de 13 mm de diamètre. Il subit alors une compression uniaxiale de 200MPa pendant 2minutes.

L'épaisseur de la pastille est mesurée à l'aide d'un palmer. Un calcul simple permet de déterminer la masse volumique apparente en cru de la poudre connaissant le poids et le volume de la pastille.

## II-3-Techniques expérimentales

Dans ce paragraphe, on essayera de donner brièvement une description et le principe de l'appareillage, ainsi que la méthode utilisée de façon aussi claire que possible.

### II-3-1-Dilatométrie

Les variations dimensionnelles des échantillons en fonction de la température (anisotherme) et du temps (isotherme), ont été réalisées à l'aide d'un dilatomètre différentiel *Setaram TMA92* qui est constitué d'un :

- Four à résistor en graphite refroidi par eau et pouvant atteindre 1600°C.
- Circuit de gaz neutre (argon) assurant la protection du four et de l'échantillon
- Régulateur de température placé dans la chambre d'analyse du four
- Contrôleur CS92, couplé à un micro-ordinateur pour le traitement des données.

La variation de la longueur de l'échantillon est suivie par un palpeur relié à un capteur inductif qui émet un signal électrique. Celui-ci est transmis à un micro-ordinateur qui le transforme en longueur et qui enregistre en même temps la température de frittage. Les acquisitions de données permettent de tracer les courbes du retrait relatif en fonction de la température (T) ou du temps (t) :

$$\Delta L/L_0 = f(T) \quad \text{et} \quad \Delta L/L_0 = f(t)$$

L'étude dilatométrique des pastilles d'environ 4 mm d'épaisseur, a été effectuée sous argon U (de pureté 99,995%) 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 = 1400°C).

La dilatométrie à température variable a été réalisée avec la même vitesse de chauffage et de refroidissement et égale à 5°C/mn.

Dans le cas de la dilatométrie isotherme, la vitesse de chauffe est de 20 °C/min, avec une même vitesse de refroidissement jusqu'à l'ambiante.

### II-3-2-Traitement thermique

Le frittage naturel des différentes pastilles a été réalisé dans un four vertical fonctionnant sous vide primaire dynamique. Il est équipé d'éléments chauffants permettant d'atteindre une température de 1200°C. Un programmateur-régulateur «Eurotherme» assure le contrôle de la température par l'intermédiaire de thermocouple. Le fonctionnement sous vide est assuré par une pompe primaire à palette «Leybold-Heraeus».

Le frittage a été effectué sur des pastilles de nickel pur sous vide primaire statique, avec une vitesse de chauffage jusqu'à la température de consigne identique à celle de refroidissement.

### II-3-3-Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse radiocristallographique des poudres pures de nickel (Ni) et des frittés a été

réalisée 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 les composés, s'effectue sur disque (CD-ROM) par microinformatique (fiche JCPDS donné en annexe 3). A partir des distances interréticulaires des indices (h,k,l) des différents plans de diffraction, le paramètre de maille est déterminé à l'aide d'un logiciel U-Fit.

### **II-3-4-Techniques microscopiques**

La morphologie des poudres pures et la microstructure des échantillons frittés a été observée, respectivement par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie optique (M.O).

#### **\* Microscopie Electronique 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.

#### **\* Microscopie Optique (MO)**

La microscopie optique est basée sur le principe de la diffraction des rayonnements qui interagissent avec l'objet étudié. Les rayonnements électromagnétiques du spectre visible ou encore les radiations infrarouges ou ultraviolettes proches du visible diffractés, sont traduites par un détecteur d'image (œil, plaque photographique) et un ordinateur pour des images numérisées.

L'observation au microscope optique d'une section polie préalablement attaquée d'un échantillon fritté, a été faite à l'aide d'un microscope métallographique de type Carl-Zeiss équipé d'un dispositif de prises de vues. Les grossissements sont compris entre 10 et 100.

### **II-3-5- Surface spécifique (BET)**

La méthode utilisée pour déterminer la surface spécifique de la poudre de nickel est celle de Brunauer, Emmet et Teller (BET) décrite en annexe 4

L'appareil utilisé est de marque Micromeritics, modèle 2205. Le principe est le calcul de la surface spécifique (S) qui est basée sur la détermination de la quantité de gaz adsorbé nécessaire pour former une couche mono moléculaire 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.

### II-3-6-Mesure de la densité apparente

La densité apparente des pastilles en crue et des frittés de nickel pur a été déterminée par la méthode géométrique vue la forme simple de nos échantillons (pastilles cylindrique : Ø 13mm). La méthode est décrite en annexe 5

### II-3-7- Microdureté VICKERS ( $H_V$ )

Les échantillons frittés de nickel pur, ont subi des essais de microdureté Vickers ( $H_V$ ) à l'aide d'un microductimètre Zwick figure 8, dont le pénétrateur est une pyramide en diamant à base carré avec un angle au sommet de  $136^\circ$  figure 9. 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 maintenu 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 :

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

**m** = charge appliquée (kg)

**d** = valeur moyenne de la diagonale (mm)

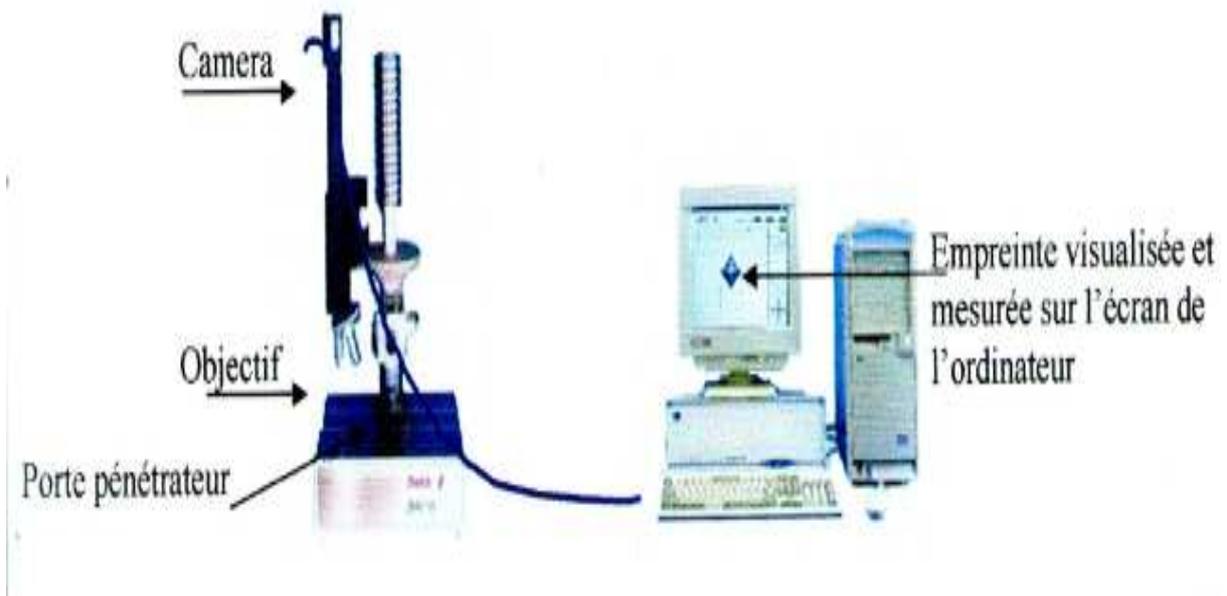


Figure 8. Dispositif du microductimètre Zwick.

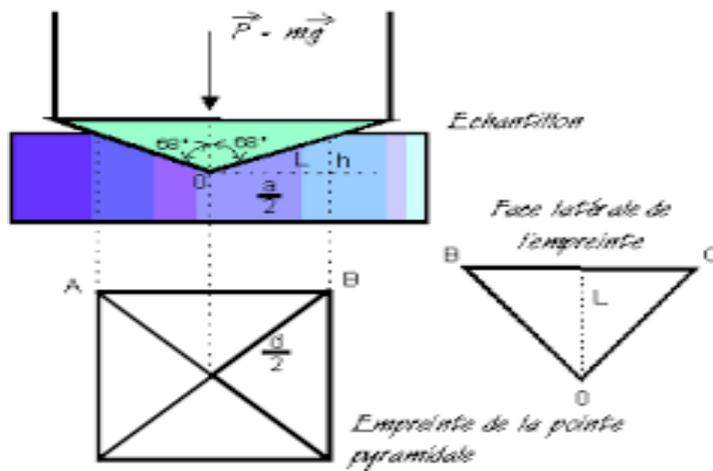


Figure9. Le pénétrateur et forme de l'empreinte après essai.

### III-1- Caractérisation de la poudre de nickel

Ce chapitre est consacré essentiellement à la caractérisation de la poudre de nickel, utilisée tout au long de notre étude à savoir : l'analyse radio cristallographique (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la mesure de la surface spécifique par la méthode (BET).

#### III-1-1- Analyse cristallographique

L'identification des phases par diffraction des rayons X a été effectuée sur quelques milligrammes de poudre de nickel, qui sont représentées sur la figure 10 ci-dessous. Le spectre obtenu ne décèle que les raies propres du nickel pur, de structure cristallographique cubique de paramètre de maille ( $a = 3.5238 \text{ \AA}$ ).

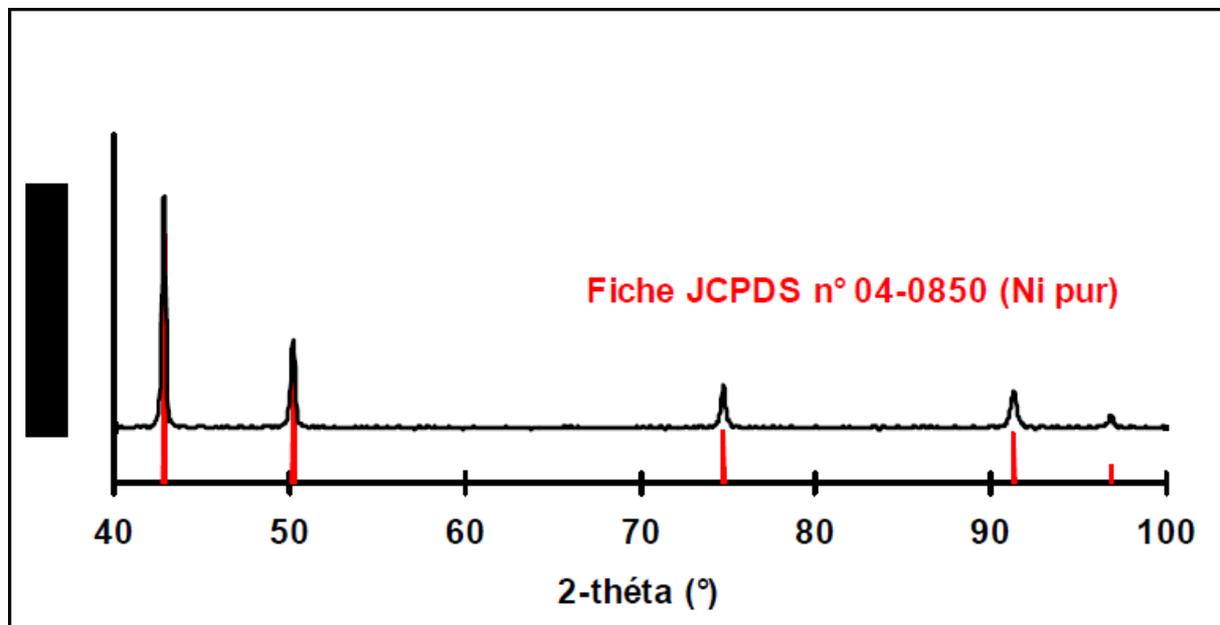
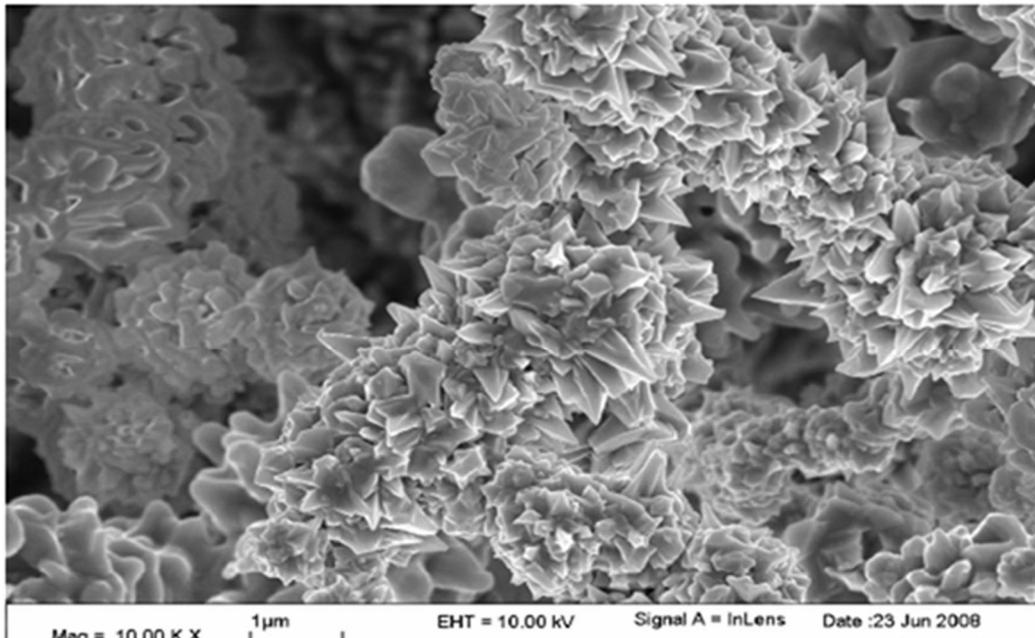


Figure10. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de nickel pur.

#### III-1-2- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'observation morphologique réalisée au moyen du MEB, révèle que les grains ont un aspect sphéroïdal avec un état de surface grumeleux figure 11.



**Figure 11.** Aspect de la poudre de nickel pur (MEB).

### III-3-3- Mesure de la surface spécifique

Le diamètre moyen des grains de la poudre de nickel a été calculé en mesurant la surface spécifique (S) par la méthode BET à partir de la relation :

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

P : masse volumique de la poudre pure

d : Diamètre moyen des grains

**Tableau 2.** Surface spécifique et diamètre moyen des grains de nickel.

Poudre	Nickel
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	34
Diamètre moyen calculé (μm)	2
Diamètre moyen Fournisseur (μm)	2,32
Masse volumique poudre pure (g/cm <sup>3</sup> )	8,89

### **III-2-Conclusion**

La poudre de nickel employée dans notre travail est pure, et cela dans la limite de détection de la diffraction des rayons X.

La taille moyenne des particules supposées sphériques, semblent en accord avec le diamètre moyen donné par le fournisseur.

Après avoir caractérisé la poudre de nickel, ce chapitre est consacré à l'étude dilatométrique des variations linéaires des échantillons comprimés de nickel pur, à température variable pour délimiter le domaine de retrait, et en régime isotherme pour remonter aux mécanismes de frittage.

Des traitements thermiques ont été effectués à des températures et des temps différents, afin de suivre l'évolution microstructurale des frittés.

Diverses techniques telles que : la dilatométrie, la mesure de densité, la microdureté Vickers et la microscopie optique et électronique à balayage ont été utilisées pour caractériser le matériau obtenu.

#### IV-1-Dilatometrie à temperature variable (anisotherme)

Des échantillons de nickel pur compactés par compression uniaxiale, de densité relative de l'ordre de 49%, ont été traités par dilatométrie à température variable, avec une vitesse de chauffage de 5°C/mn jusqu'à 1350°C. Le refroidissement est effectué à la même vitesse jusqu'à l'ambiante.

L'évolution dimensionnelle ( $\Delta L/L_0$ ) en fonction de la température, du nickel pur, est représentée sur la figure 12.

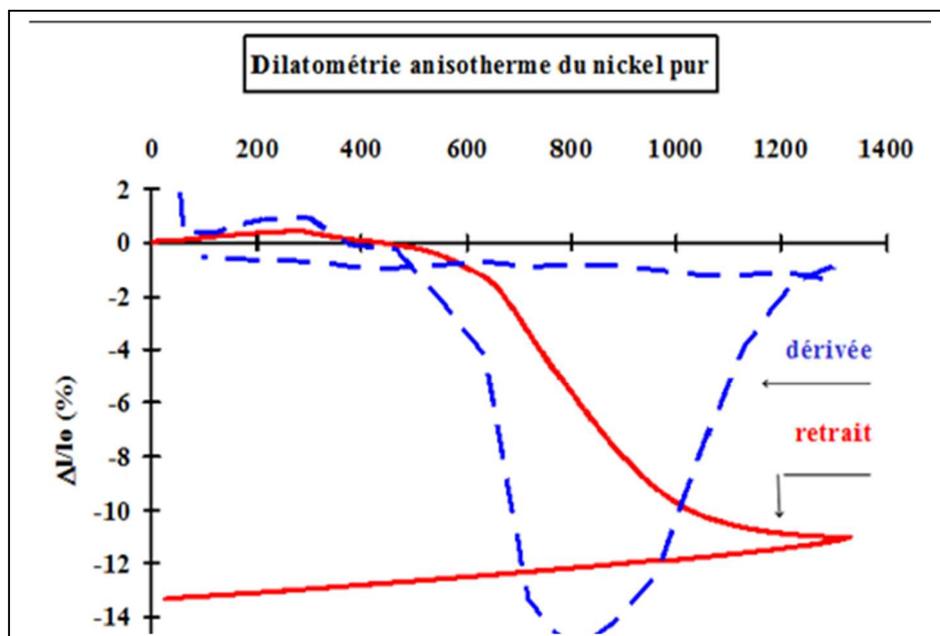


Figure 12. Courbe de retrait anisotherme du nickel pur.

La courbe obtenue est classique. Elle comporte une légère dilatation inférieure à 0,5%, suivie d'un retrait de l'ordre de 14% qui débute à 550°C et qui s'achève à 1350°C.

La vitesse maximale de retrait se situe vers 800°C, comme le suggère la courbe dérivée, qui avoisine la température de Tamann (966°C) pour le nickel. C'est dans cette zone de retrait que seront choisies les températures de frittage isotherme.

## IV-2- ETUDE CINÉTIQUE ET MÉCANISMES DE FRITTAGE

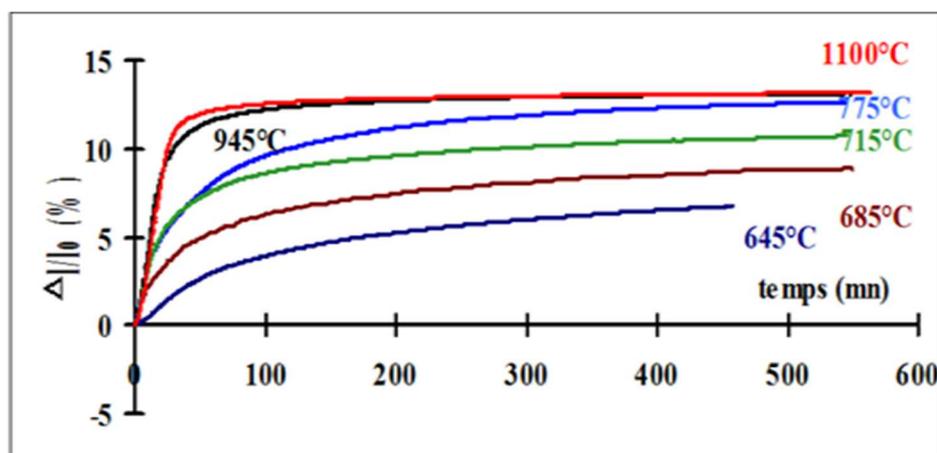
### IV-2-1- Etude cinétique

L'expérimentation a porté sur une série d'échantillons, dont la densité relative en crue est de l'ordre de 49%, dans le domaine de température compris entre 645°C et 1100°C, la vitesse de montée en température est fixée à 20°C/mn. Après un palier de 10 heures, le refroidissement jusqu'à l'ambient est réalisé à la même vitesse.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 3 et représentés sur la figure 13.

**Tableau 3.** Evolution du retrait relatif en fonction de la température après 10 heures de frittage isotherme.

Température frittage (°C)	Retrait relatif ( $\Delta L/L_0$ ) (%)
645	6,50
685	9
715	10,50
775	12,50
945	13,50
1100	13,50



**Figure 13.** Réseau de courbes isothermes de retrait du nickel pur.

Les courbes cinétiques obtenues présentent une allure parabolique. Cependant elles se séparent en deux groupes :

\* Celles correspondantes aux températures inférieures à 775°C où la vitesse de retrait est lente.

\* Celles correspondantes aux températures supérieures à 945°C où la vitesse initiale est très importante. Près de 80% du retrait s'effectue durant les 30 premières minutes. Au-delà de 200 minutes, les courbes sont confondues et deviennent asymptotiques traduisant ainsi l'arrêt du mécanisme de retrait.

#### IV-2-2-Mécanismes de frittage

Afin d'exploiter les courbes cinétiques, nous avons utilisé la relation classique du type [21 – 23] :

$$y_1 - y_0 = Y = K(t_1 - t_0)^n$$

$Y$  = variation relative de la longueur  $\frac{\Delta L}{l_0}$  (retrait)

$k$  = constante

$t$  = temps

$y_0$  et  $t_0$  : étant les coordonnées à l'origine de la courbe expérimentale

" $n$ " = un exposant caractérisant le mécanisme de densification.

A une valeur de " $n$ " proche de la valeur **1**, on associe un mécanisme de réarrangement (**R**), pour une valeur égale ou qui avoisine **0,4** il s'agit d'un régime de diffusion en volume(**DV**).

Le calcul de " $n$ " se fait à l'aide des transformées  $\left[ \ln \frac{\Delta L}{l_0}, Lnt \right]$  où les pentes représenteront la valeur de l'exposant " $n$ ".

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4 et représentés sur la figure 14.

Les transformées mettent en évidence pour chaque courbe cinétique deux droites correspondantes à deux mécanismes différents, le réarrangement et le régime diffusionnel.

$\Delta L$  = variation absolue de la longueur.

$l_0$  = longueur initiale de l'échantillon.

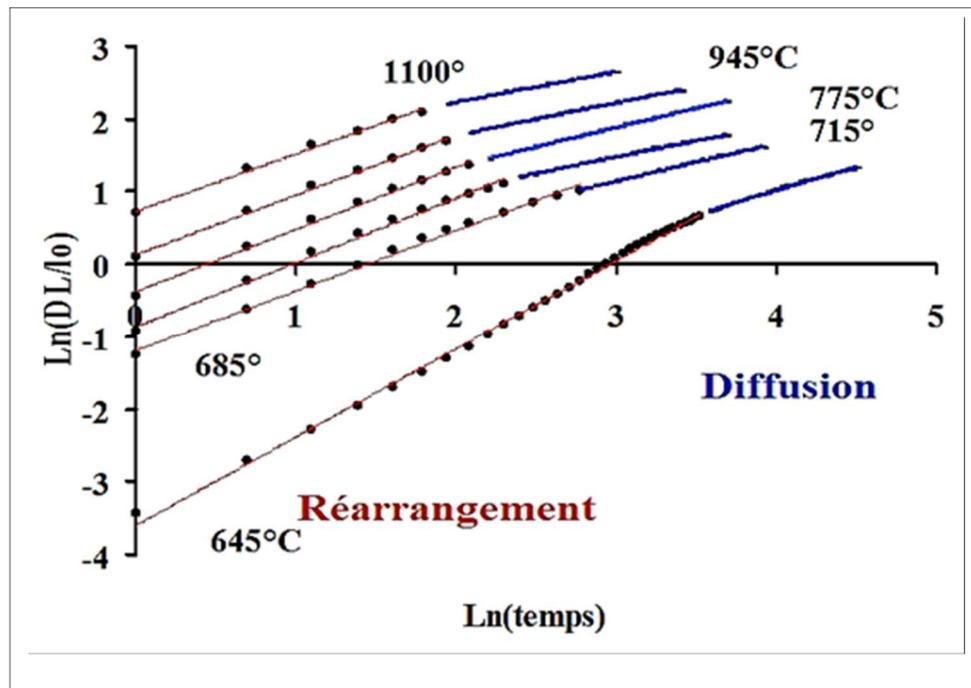


Figure 14. Evolution du retrait du nickel pur en fonction du temps.

Tableau 4. Mécanismes de frittage du nickel déduits des représentations de la figure 14.

Température frittage (°C)	Valeurs "n"	Coefficient Corrélation $R^2$	Mécanisme frittage	Durée Réarrangement (mn)
645	1,20	0,999	R	30
	0,66	0,997	R/D	
685	0,90	0,999	R	16
	0,53	0,998	DV	
715	0,88	0,999	R	10
	0,50	0,998	DV	
775	0,86	0,999	R	8
	0,44	0,999	DV	
945	0,80	0,999	R	6
	0,43	0,997	DV	
1100	0,79	0,999	R	6
	0,42	0,998	DV	

### IV-3- Caractérisation des frites

#### IV-3-1-Densité relative

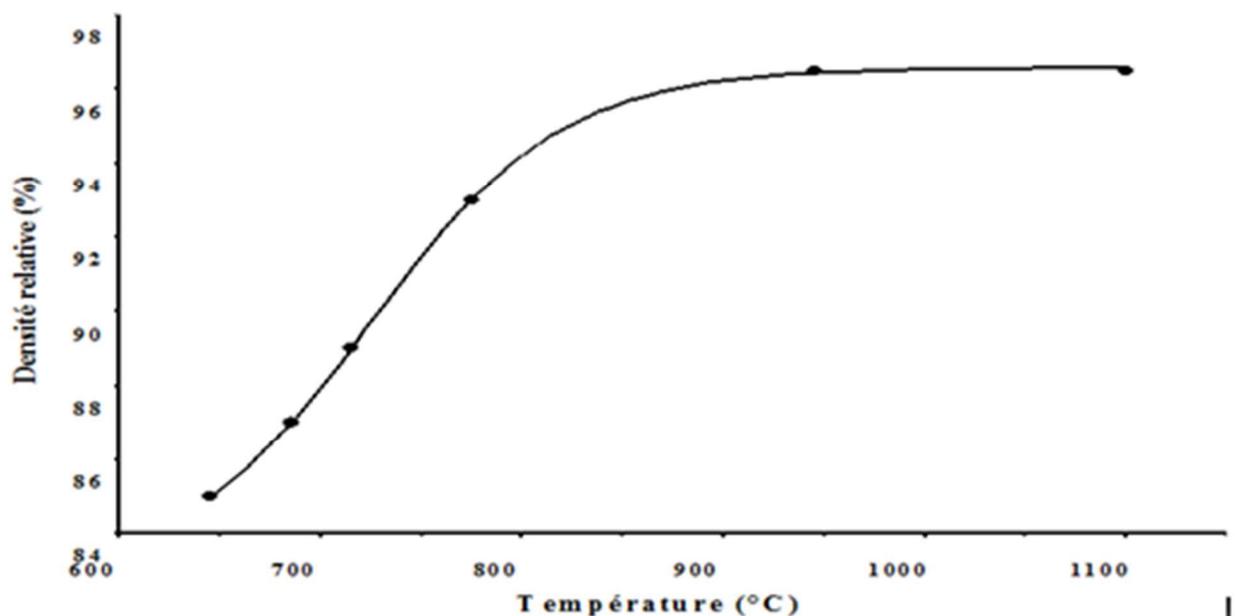
La densité a été mesurée sur les échantillons traités pendant 10 heures aux différentes températures par la méthode hydrostatique. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

**Tableau 5** : Evolution de la densité relative obtenue en fonction de la température après 10 heures de frittage isotherme.

Température frittage (°C)	Densité relative (%)	Porosité (%)
645	85 ± 1	15
685	87 ± 1	13
715	89 ± 1	11
775	90 ± 1	10
945	96,5 ± 0,5	3,50
1100	96,5 ± 0,5	3,50

Au-delà de la température de 945°C, les échantillons ont pratiquement la même densité relative figure 15. La porosité résiduelle a été déterminée à l'aide de la relation [4] :

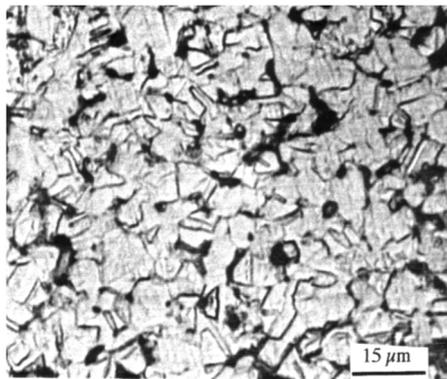
$$(P + dr = 100).$$



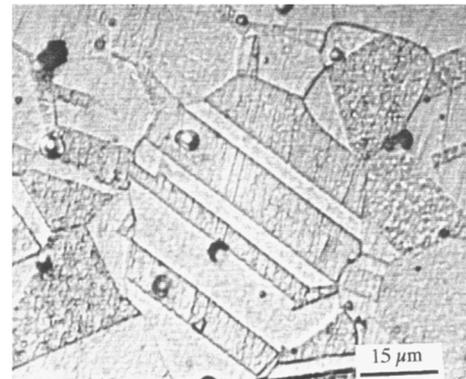
**Figure 15.** Evolution de la densité relative du nickel en fonction de la température de frittage

### IV-3-2- Etude microstructurale

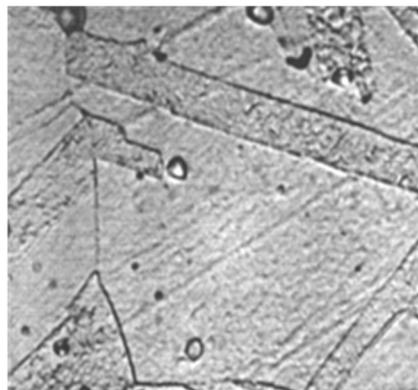
A 550°C figure 16a, les grains ne sont pas individualisés et l'échantillon présente une forte porosité. Tandis qu'aux températures supérieures à 945°C figures 16-b, 16-c, ils sont de forme polygonale.



(a) : fritté à T=550°C pendant 10h (dr=70%).



(b) : fritté à T=945°C pendant 10h (dr=96,50%)



(c) : fritté à T=1100°C pendant 10h (dr= 96,50)

**Figure 16.** Micrographies du nickel pur fritté par MO

L'examen des échantillons frittés figure 16 par microscopie optique après attaque chimique (50% HNO<sub>3</sub> + 50% CH<sub>3</sub>COOH) [20], révèle qu'il y a un fort grossissement de grains lorsque la température de frittage augmente. La taille des grains de formes géométriques très diverses, évolue de 5μm pour les frittés 550°C à 50μm pour les frittés 945°C et 1100°C.

On enregistre aussi la présence de pores inter et intragranulaires sur les échantillons traités à 945°C et 1100°C. Cette porosité a tendance à diminuer et prend une forme arrondie lorsque la température de frittage augmente, en accord avec les densités correspondantes.

La valeur du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) calculée au refroidissement entre 20°C et 100°C est de l'ordre de  $15,50.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , semble cohérente avec les données de la littérature  $13,40.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  et  $13,20.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  pour le même domaine de température.

#### IV-3-3- Microdureté Vickers ( $Hv_{0,3}$ )

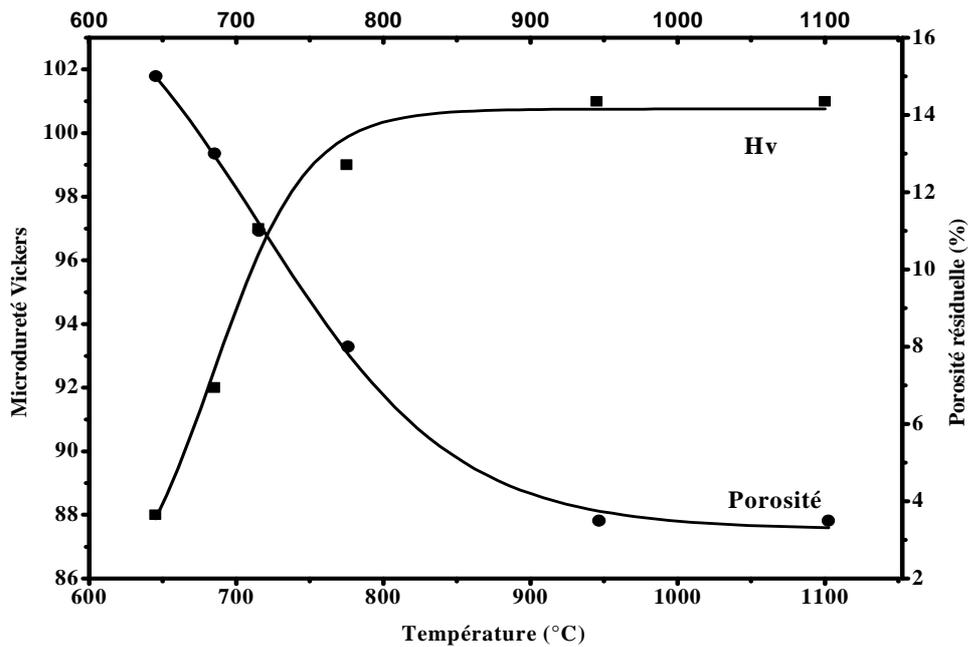
Les résultats de la microdureté Vickers ( $Hv_{0,3}$ ) des frittés de nickel pur sont consignés dans le tableau 6.

**Tableau 6** : Microdureté Vickers des frittés de nickel pur.

Température frittage (°C)	$Hv_{0,30}$ (Vickers)	Porosité résiduelle (%)
645	$88 \pm 4$	15
685	$92 \pm 3$	13
715	$97 \pm 2$	11
775	$99 \pm 2$	8
945	$101 \pm 3$	3,50
1100	$101 \pm 2$	3,50

Les courbes représentatives de la microdureté Vickers et de la porosité résiduelle en fonction de la température de frittage figure 17, montrent que la dureté évolue inversement proportionnelle à la porosité résiduelle du matériau.

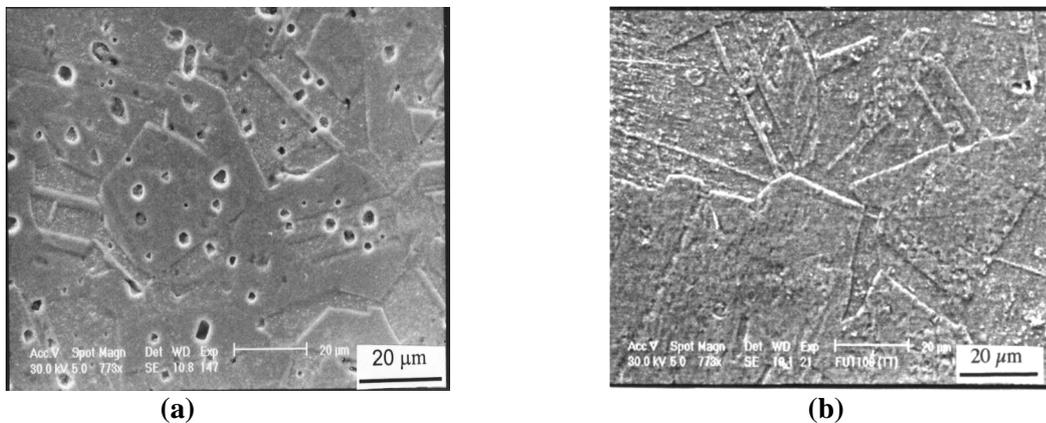
La microdureté augmente avec la densification du fritté. Elle atteint une valeur maximale qui reste constante au-delà de 945°C, c'est à dire au-delà de la vitesse maximale de retrait ( $T=800^\circ\text{C}$ ).



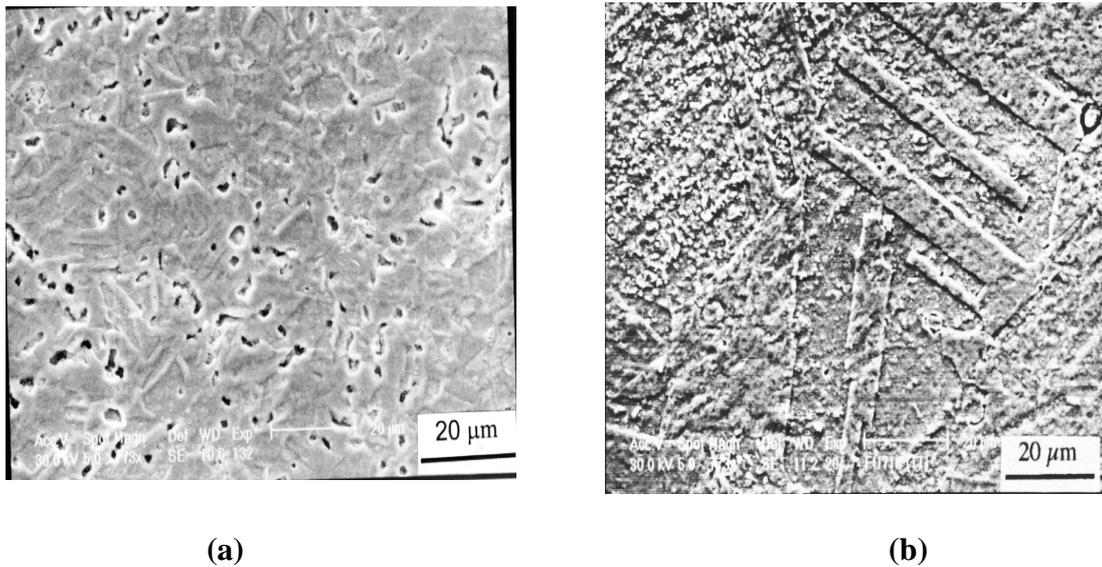
**Figure 17 :** Variation de la microdureté Vickers et de la porosité résiduelle en fonction de la température de frittage pendant 10 heures de maintien.

#### IV-3-4- Influence du temps de maintien sur la microstructure

Le retrait de l'échantillon fritté à 1100°C pendant 3heures est quasiment nul comme le montre la courbe cinétique de la figure 13. Cependant, sa microstructure montre la présence de pores inter et intragranulaires. Un temps de maintien de 24 heures à 1100°C provoque la disparition de la porosité et on remarque un grossissement de grains résultant de ce traitement thermique figure 18. Un phénomène semblable a été observé pour un échantillon traité à plus basse température ( $T=715^{\circ}\text{C}$ ) et dans les mêmes conditions opératoires figure 19.



**Figure 18 :** Observations microscopiques au MEB des frittés à  $T=1100^{\circ}\text{C}$  pendant 3heures (a) et 24 heures (b)



**Figure 19:** Observations microscopiques au MEB des frittés à  $T=715^{\circ}\text{C}$  pendant 3 heures (a) et 24 heures (b)

Nous considérerons maintenant les échantillons frittés à  $715^{\circ}\text{C}$  et  $1100^{\circ}\text{C}$  tableau 7 dont leurs porosités respectives restent faibles ( $\leq 11\%$ ).

**Tableau 7 :** Caractéristiques des échantillons de nickel frittés à  $715$  et  $1100^{\circ}\text{C}$

Conditions de frittage		Caractéristiques	
Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temps (h)	Densité relative (%)	Porosité (%)
715	10	$89 \pm 1$	$11 \pm 1$
1100	3	$96,5 \pm 1$	$4 \pm 1$

- **Evolution de la porosité sous l'effet de traitement thermique :**

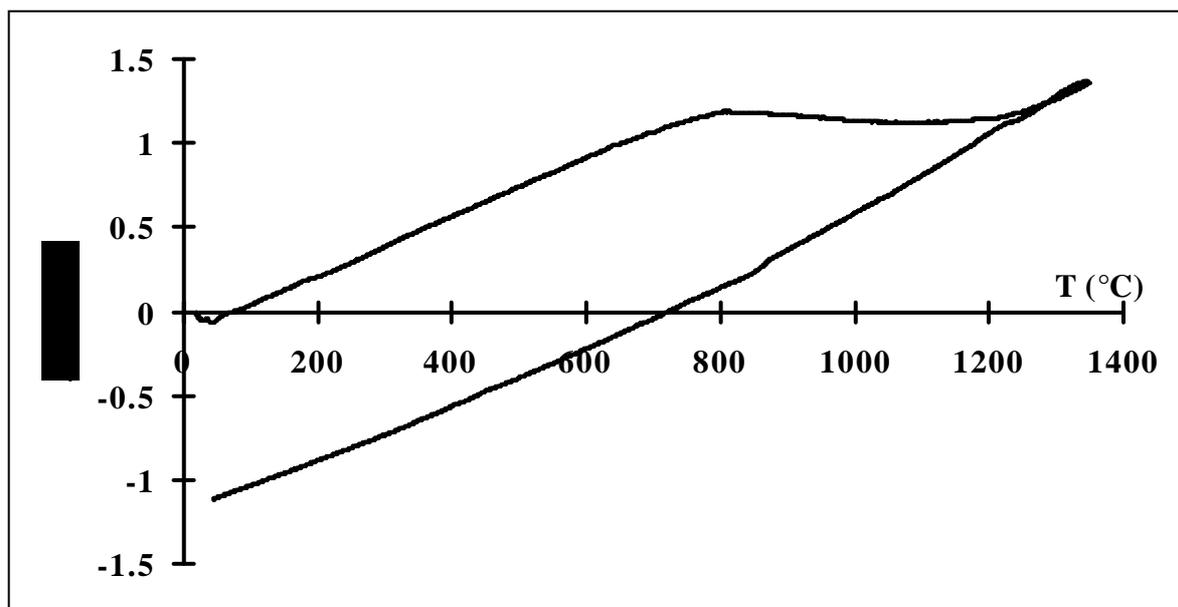
Le chauffage anisotherme, sous argon, des frittés du tableau 7, jusqu'à  $1200^{\circ}\text{C}$ , provoque un retrait global, respectivement de 1,2% et 0,5% pour les frittés à  $715^{\circ}\text{C}$  et  $1100^{\circ}\text{C}$  figures 20 et 21. Il y a donc évolution de la porosité et celle-ci est surtout marquée pour le fritté le moins dense (11%).

Cette différence d'évolution peut être expliquée en effectuant des traitements isothermes pendant 24 heures sous argon, à 800°C et 1200°C pour le fritté 715°C, et à 1100°C et 1200°C pour le fritté 1100°C.

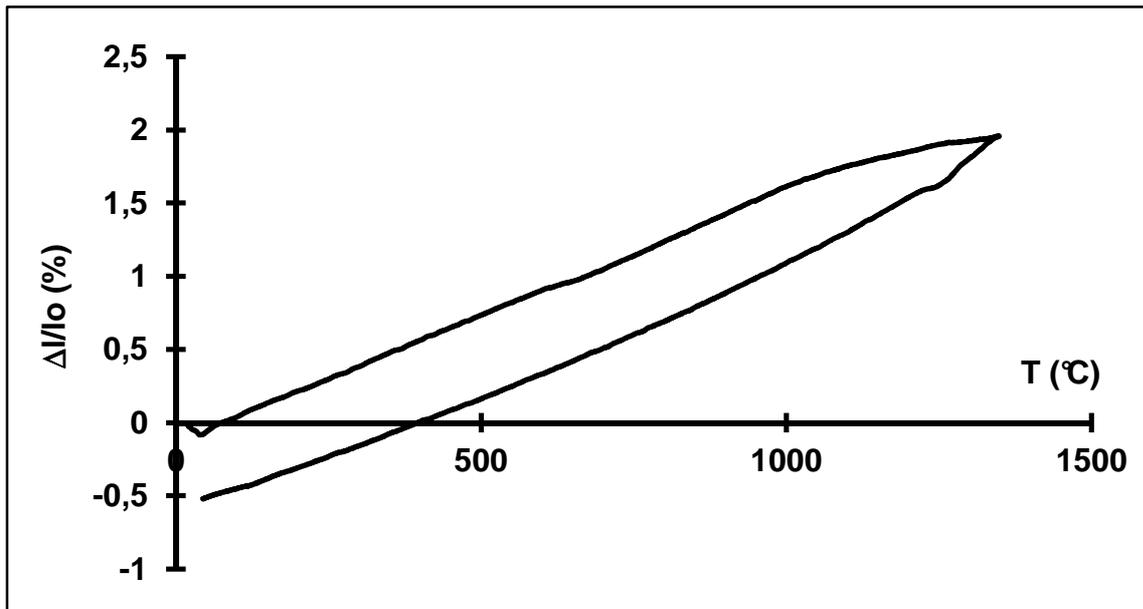
On observe alors une densification des deux matériaux, beaucoup plus importante pour le fritté 715°C que pour le fritté 1100°C tableau 8. En effet quelle que soit la température de traitement thermique, on obtient une densité finale identique pour les deux frittés. Cette dernière est quasiment égale à la densité initiale du fritté 1100°C.

**Tableau 8** : Variation de la densité au cours des traitements thermiques isothermes de 24 heures

Echantillon fritté	Densité relative avant traitement thermique (%)	Densité relative après traitement thermique (%)
715°C (dr=89%)	$89 \pm 1$	$95 \pm 0,5$
1100°C (dr=96%)	$96,5 \pm 0,5$	$97 \pm 0,5$

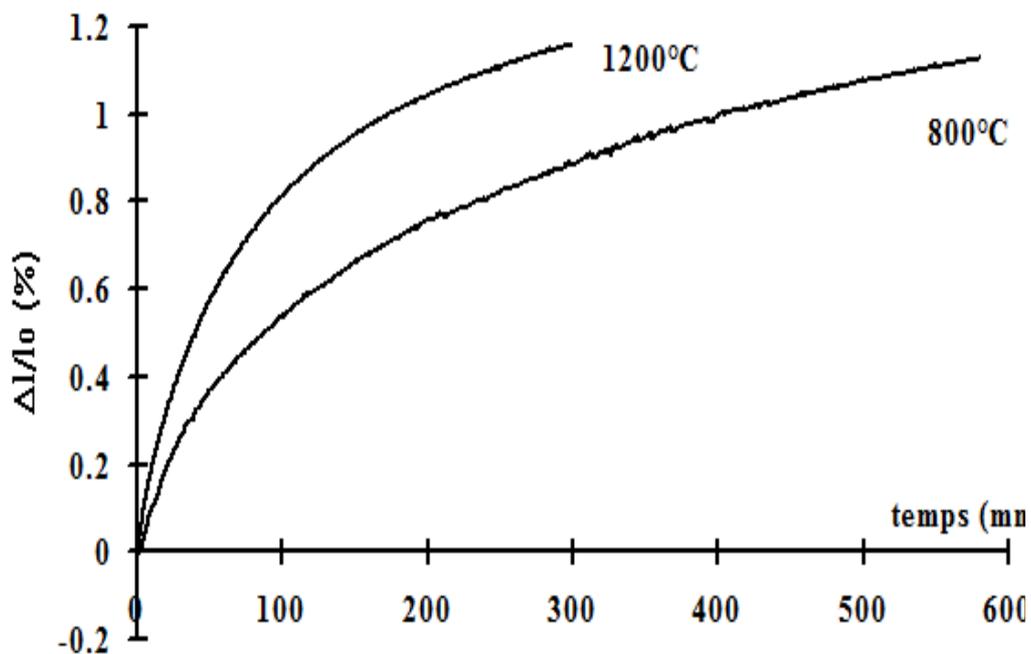


**Figure 20** : Dilatométrie à température variable du fritté 715°C (dr = 89%).



**Figure 21** : Dilatométrie à température variable du fritté 1100°C (dr = 96%).

Les densités finales des deux matériaux poreux sont pratiquement identiques quelles que soient les porosités initiales. Ceci est tout à fait cohérent avec l'évolution des courbes de dilatométrie isotherme obtenues à 800°C et 1200°C pour le fritté 715°C figure 22.



**Figure 22** : Courbe cinétique du fritté 715°C (dr=89%) obtenue par dilatométrie isotherme à T=800°C et 1200°C pendant 24 heures.

- *Caractérisation microstructurale*

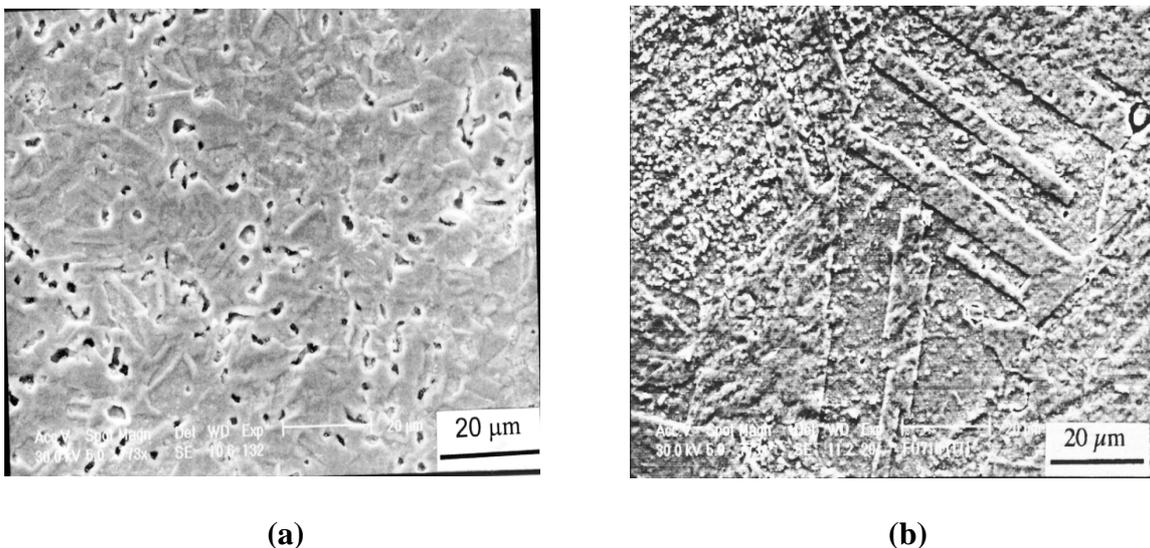
Après traitement thermique de 24 heures, la microstructure du fritté 715°C évolue beaucoup plus que celle du fritté 1100°C. Elle tend vers celle du fritté 1100°C puisque l'on observe une disparition de la porosité la plus importante et une taille de grain identique figures 23 et 24 quelle que soit la température de traitement thermique entre 800 et 1200°C. Cette évolution de la porosité se fait pratiquement dans le domaine de la porosité fermée puisque nous avons considéré des frittés dont les densités relatives sont 89% et 96%.

Les valeurs des coefficients de dilatation calculées dans le domaine 50°C-1200°C sont très voisines pour les deux frittés après traitement thermique tableau 9.

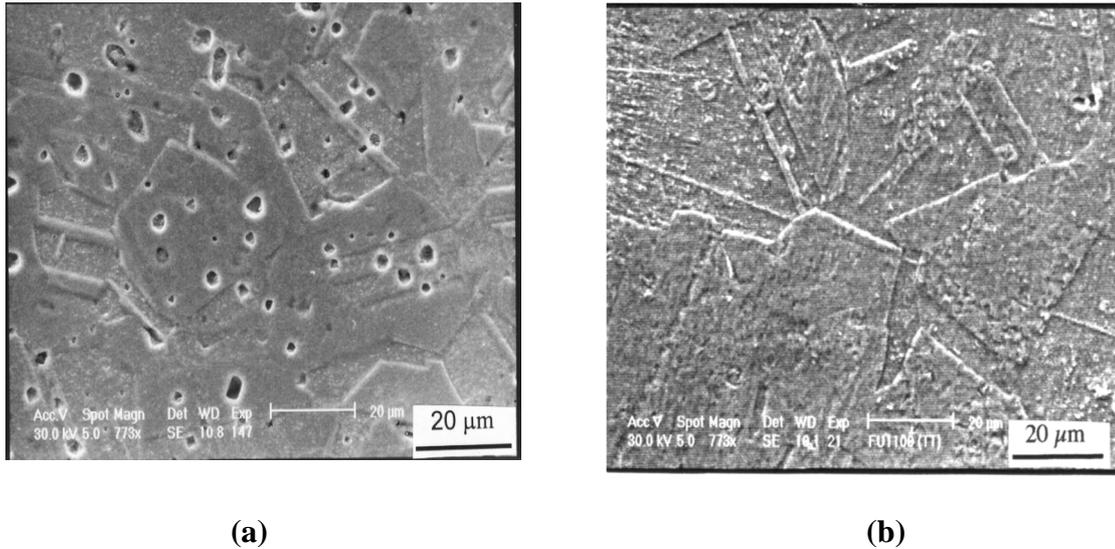
**Tableau 9** : Coefficient de dilatation moyen des frittés.

Fritté de Nickel	Domaine température (°C)	Coefficient dilatation moyen ( $10^{-5} \text{°C}^{-1}$ )
715°C (dr=89%)	50 - 1200	1,88
1100°C (dr=96%)	50 - 1200	1,78

Ces valeurs sont légèrement plus élevées que celles trouvées avant traitement thermique mais ces dernières avaient été déterminées entre 20°C et 100°C.



**Figure 23** : Observations microscopiques au MEB des grains, après attaque chimique des frittés 715°C, (a) avant et (b) après traitement thermique isotherme à ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1200^{\circ}\text{C}$ ) pendant 24 heures



**Figure 24 :** Observations microscopiques au MEB des grains, après attaque chimique des frittés 1100°C, (a) avant et (b) après traitement thermique isotherme à (1100°C ou 1200°C) pendant 24 heures.

#### IV-4-DISCUSSION

Après avoir défini les conditions de frittage du nickel pur, et explicité les mécanismes mis en jeu en fonction de la température de frittage, nous avons choisi d'étudier plus particulièrement l'évolution des deux comprimés frittés (porosité <11%) soumis à un traitement thermique en caractérisant leurs porosité, microdureté et coefficient de dilatation.

Les deux comprimés choisis (11% et 4% de porosité) avaient été respectivement obtenues par frittage à 715°C et 1100°C.

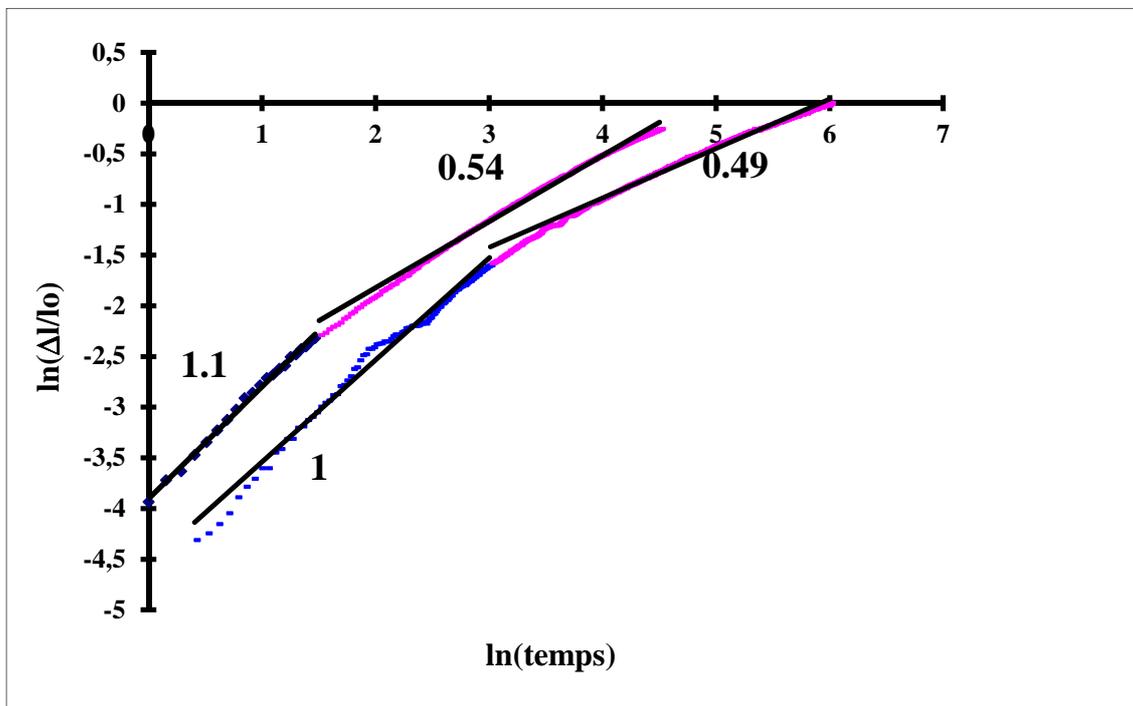
Les traitements thermiques auxquels ont été soumis ces deux échantillons frittés ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1200^{\circ}\text{C}$ ) provoquent une évolution de la porosité la plus élevée (11%) relative au fritté 715°C vers celle du fritté 1100°C (4%). Parallèlement, la morphologie, la dureté, le coefficient de dilatation, évoluent également dans le même sens. Le fritté 1100°C reste pratiquement stable puisque sa porosité ainsi que ses caractéristiques ne sont pas modifiées.

#### IV-5-Conclusion

Compte tenu de l'analyse du mécanisme de frittage que nous avons réalisé au début de cette étude, on pourrait s'attendre à ce que l'évolution de la plus forte porosité se fasse par un mécanisme diffusionnel en volume, puisque ce mécanisme correspond au processus de frittage impliqué dans l'étape finale.

Or, si l'on représente l'évolution  $[\ln(\Delta l/l_0) - \ln t]$  du retrait isotherme en fonction du temps pour le fritté 715°C (le plus poreux), on observe à nouveau la présence de deux étapes au

cours de la densification figure 25, provoquée par le traitement thermique, que celui-ci ait lieu à 800°C ou à 1200°C.



**Figure 25:** Représentation graphique de l'évolution du retrait isotherme des frittés 715°C en fonction du temps à 800°C et à 1200°C.

Les coefficients " $n$ " relatifs à chaque étape tableau 10, indiquent que la première étape (très courte) correspond à un mécanisme de réarrangement (**R**) tandis que l'étape suivante est contrôlée par un mécanisme de diffusion en volume (**DV**).

**Tableau 10 :** Mécanismes de frittage du fritté 715°C déduits des courbes de la figure 25.

Température du traitement thermique (°C)	Valeurs de " $n$ "	Coefficient de corrélation	Mécanisme de frittage	durée (mn)
800	1	0.995	R	4.5
	0.49	0.996	DV	
1200	1.1	0.998	R	20
	0.54	0.996	DV	

Pour contrôler la porosité de la pièce la plus poreuse (frittée 715°C) il faut donc faire intervenir un processus et/ou un élément qui ralentisse très fortement la densification et par conséquent qui intervient sur le mécanisme diffusionnel et/ou de réarrangement des grains.

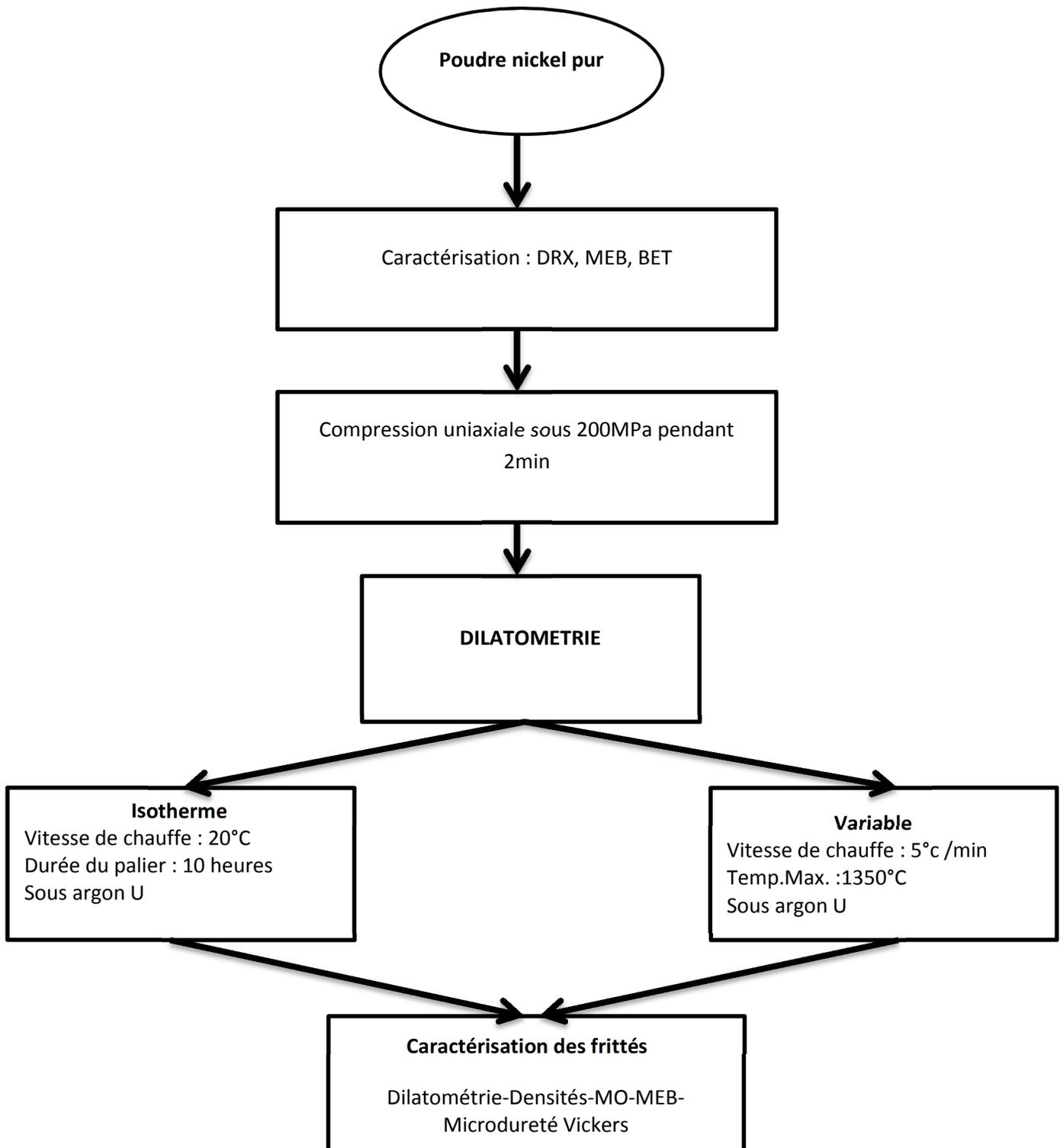
## ANNEXE 1

Matériau	Nickel (Ni)
<b>Numéro atomique (Z)</b>	28
<b>Masse atomique (g)</b>	58,70
<b>Structure cristalline (20°C)</b>	cfc
<b>Masse volumique : 20°C (g/cm<sup>3</sup>)</b>	8,86
<b>Température de fusion (°C)</b>	1453
<b>Coefficient linéaire dilatation (10<sup>-6</sup>.°C<sup>-1</sup>)</b>	13.3
<b>Rayon atomique (Å)</b>	1.24

**Tableau** : Caractéristiques physico-chimique du Nickel [10]

## ANNEXE 2

### Organigramme d'élaboration des frittés de nickel pur



# ANNEXE 3

## Fiches JCPDS : Journal of Compounds Powder Data Scientific.

04-0850	Wavelength= 1.54056				
Ni	2 $\theta$	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 $\alpha$	$\lambda$ : 1.5405	Filter: Ni	Beta	d-sp:	
Cut off:	Int.: Diffract.	I/cor.:			
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 13 (1953)	121.930	4	4	0	0
	144.669	14	3	3	1
	155.653	15	4	2	0
Sys.: Cubic	S.G.: Fm3m (225)				
a: 3.5238	b:	c:	A:	C:	
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 4	mp:	
Ref: ibid.					
Dx: 8.911	Dm:	SS/FOM: F <sub>8</sub> = 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.				

# ANNEXE 4

## Méthode BET

L'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide peut être décrite par l'équation de Brunauer, Emmett et Teller (BET) :

$$\frac{P/P_s}{V[1-\left(\frac{P}{P_s}\right)]} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \left(\frac{P}{P_s}\right)$$

V : volume de gaz adsorbé par gramme de matière

P : pression d'équilibre

$P_s$  : pression saturante

$V_m$  : Volume de gaz nécessaire pour former une couche monomoléculaire sur la totalité de la surface

C : constante relative à l'énergie de liquéfaction et à l'énergie d'adsorption du gaz

On porte :

$$\frac{P/P_s}{V[1-\left(\frac{P}{P_s}\right)]} = f\left(\frac{P}{P_s}\right)$$

Cas d'une couche monomoléculaire :  $0,05 < \frac{P}{P_s} < 0,35$

On obtient une droite :

- D'ordonnée à l'origine (A) :  $\frac{1}{V_m \cdot C}$
- De pente (B) :  $\frac{C-1}{V_m \cdot C}$

La surface spécifique passe (s) est calculée à partir du volume de gaz adsorbé :

$$S = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma_s}{22400}$$

N : nombre d'Avogadro

$\sigma_s$  : surface couverte par une molécule de gaz = 13,8Å

# ANNEXE 5

## Méthode des densités

### METHODE GEOMETRIQUE

Après compaction d'une quantité de poudre, sous une pression de 200 MPA, on obtient une pastille cylindrique. la masse sèche ( $m_s$ ) est déterminée à  $\pm 10^{-5}$  g à l'aide d'une balance analytique de type KERN 770 et l'épaisseur à l'aide d'un micromètre électronique digital. La masse volumique apparente est alors donnée par la relation suivante :

$$\rho_a = \frac{m_s}{\frac{\pi \cdot d^2 \cdot e}{4}}$$

d : diamètre de la pastille

Connaissant la masse volumique théorique  $\rho_{th}$  de l'élément chimique, on détermine alors le taux de densification :

$$d(\%) = \frac{\rho_a}{\rho_{th}} \cdot 100$$

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] R. Meyer, Les techniques de l'ingénieur, M860, 1980.
- [2] V. N. EREMENKO, YU. V. NAIDICH and I.A. LAVRINENKO. "Liquid-phase sintering" translated from RUSSIAN.
- [3] J.S. Hirschhorn, Introduction to Powder Metallurgy, édité par American Powder Metallurgy Institute, 1969.
- [4] -D. Bernache-assolant, chimie-physique du frittage, Forceram, Ed, Hermès, pages 163, 165, 214, 1993.
- [5]- D.L. Johson, General Model for the Intermediate stage of Sintering, J. Am. Ceram. Soc, 53 (12), 575, 1970.
- [6]- D. Uskokovki and H. Exner, J. Sci. Sintering, 9 (3), 265, 1977.
- [7]- R.L. Coble, J. Appl. Phys., 36(1), 2327, 1961.
- [8]G. C. Kuczynski, Trans. AIME, vol. 185, page 169, 1949.
- [9] G. C. Kuczynski, J. App. Phys., vol. 20. page 1160, 1949.
- [10]G.Cizeron, Ind. Ceram. n°610, page 25, 1968.
- [11]- J. Peyssou, l'industrie céramique. Le frittage, pages 157- 171, extrait de l'industrie céramique, 1968-1971-1972-1973.
- [12]- W.D. Kingery, J. Appl. Phys, 30(3), pp. 301-310., 1957.
- [13]- J.W. Cahn ? R.B.Heady, Met. Trans., vol. 1, pp. 185-190, 1970.
- [14]- J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J.Talbot, Métallurgie générale. Ed. Masson et Cie, page 541, 1969.
- [15]- M. Eudier : fabrication des produits frités. M864. Techniques de l'ingénieur.
- [16]- E. H. Rabin. A Bose and R. M. German, Reactive Sintering Nickel- Aluminide to Near density, Powder metallurgy international, Vol. 20, n°3, 1988.
- [17]- 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.
- [18]V. A. TRACEY. "Usage, Manufacture and properties of porous sintered Nickel". Powder Metallurgy international, vol. 16, n°. 4, 1984.

[19] W.SCHATT and M.HINZ. On the generalizability of Detect-Active Sintering powder metallurgy international, vol. 20, n°. 6, 1988.

[20] N.Halem, oxydation du nickel fritté. Influence de la microstructure et des ajouts d'aluminium, thèse de doctorat en chimie-physique, Université Limoges France, Octobre 1996.

[21] D.L. Johson, I.B. Cutler, J. Amer. Ceram. Soc., 1963, 46, 541.

[22] D.L. Johson, J. Appl. Phys., 1969, 40, 192.

[23] H.E. Exner, G. Petzow, Sintering and Related Phenomena, Edition G.C. Kuczynski, 10, Plenum Press, New York, 1975, 279.

---

# ***RESUME***

---

Afin d'étudier l'évolution de la microstructure des frittés de nickel faiblement poreux, dans le but de contrôler la porosité au cours de leur mise en service à haute température, les mécanismes de frittage du nickel ont été déterminés par dilatométrie.

Les résultats ont permis de préciser les mécanismes de l'évolution éventuelle de ces matériaux au cours de leur utilisation, entre 800°C et 1200°C. La description et l'interprétation des phénomènes observés par dilatométrie, ont été complétées par : diffraction des rayons X (DRX), microscopie optique (MO) et électronique à balayage (MEB), mesures de densités et de microdureté Vickers (HV<sub>0.3</sub>).

---

*Mots clés :* nickel pur – frittage – dilatométrie – mécanismes- caractérisation

---