

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DU GÉNIE DE LA CONSTRUCTION
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE



MÉMOIRE DE MAGISTER

SPÉCIALITÉ GÉNIE MÉCANIQUE
OPTION SCIENCES DES MATÉRIAUX

PRÉSENTÉ PAR

KAHINA KHELOUI

THÈME

ELABORATION DE L'INTERMÉTALLIQUE FeAl
UTILISÉ COMME RENFORT PARTICULAIRE DANS
LES MATÉRIAUX COMPOSITES

Devant le jury d'examen composé de :

| | | | |
|----------------------|--------------------------|-------|------------|
| M. ABERKANE Meziane | Professeur, | UMMTO | Président |
| M. AZEM Saïd | Professeur, | UMMTO | Rapporteur |
| M. HALEM Nacer | Professeur, | UMMTO | Examineur |
| M. OULD OUALI Mohand | Maître de Conférences A, | UMMTO | Examineur |

Année 2010-2011

Remerciements

Avant tout, je tiens à exprimer ma profonde gratitude et reconnaissance à Monsieur le Professeur AZEM Saïd pour m'avoir proposé ce sujet. Son aide, ses orientations et conseils pour la réalisation de ce travail ont été d'un grand apport. Je ne saurais jamais le remercier assez de tout ce qu'il a fait et continue de faire pour m'initier à la recherche et me permettre d'acquérir une meilleure formation.

Que Monsieur NECHICHE Mustapha, Maître assistant au département de Génie Mécanique, trouve ici l'expression de mes chaleureux remerciements pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée et ses encouragements et conseils incessants.

Je remercie Monsieur ABERKANE Meziane, Professeur au département de Génie Mécanique de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie également Monsieur HALEM Nacer, Professeur au département de Chimie pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur OULD OUALI Mohand, Maître de conférences au département de Génie Mécanique, de ses encouragements et d'avoir accepté de prendre part au jury de soutenance.

Je remercie Monsieur AMIROUCHE Saïfi, ingénieur de laboratoire pour son aide en microscopie électronique à balayage.

Je tiens à remercier tout le personnel du laboratoire SDM du département de Génie mécanique de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Que les enseignants de l'Université Mouloud Mammeri qui ont contribué à ma formation trouvent ici l'expression de mes remerciements.

KHELOUI Kahina

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Ma famille

Mon mari et belle famille

Mes amis (es)

Sommaire

| | |
|-------------------|---|
| Introduction..... | 1 |
|-------------------|---|

Première partie : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur la métallurgie des poudres

| | |
|---|---|
| I.1. Introduction..... | 3 |
| I.2. Procédés d'obtention des poudres..... | 3 |
| I.2.1. Procédés mécaniques..... | 3 |
| I.2.2. Procédés physiques..... | 4 |
| I.2.3. Procédés chimiques..... | 4 |
| I.3. Procédés de mise en forme à partir des poudres | 4 |
| I.3.1. Pressage uniaxial..... | 4 |
| I.3.2. Pressage isostatique à froid..... | 6 |
| I.3.3. Pressage isostatique à chaud..... | 6 |
| I.4. Frittage..... | 6 |
| I.4.1. Paramètres de frittage..... | 6 |
| I.4.2. Energies motrices du frittage..... | 7 |
| I.4.3. Différents types de frittage..... | 8 |

Chapitre II : Généralités sur la synthèse par combustion auto-propagée SHS

| | |
|--|----|
| II.1. Introduction..... | 12 |
| II.2. Historique..... | 12 |
| II.3. Description du procédé SHS..... | 14 |
| II.4. Différents échanges thermiques lors d'une réaction SHS..... | 16 |
| II.4.1. Chaleur échangée entre l'échantillon et le milieu environnant..... | 16 |
| II.4.2. Transport de chaleur au sein de l'échantillon..... | 16 |
| II.4.3. Cinétique chimique en phase hétérogène..... | 17 |
| II.5. Produits synthétisés par SHS..... | 17 |
| II.5.1. Céramiques..... | 17 |
| II.5.2. Intermétalliques..... | 20 |
| II.6. Paramètres influants sur une réaction de type SHS..... | 24 |
| II.6.1. Granulométrie des réactifs..... | 24 |

| | |
|---|----|
| II.6.2. Densité des compactés de réactifs..... | 24 |
| II.6.3. Mode d'amorçage..... | 24 |
| II.6.4. Vitesse de propagation..... | 25 |
| II.7. Techniques associées à une réaction SHS..... | 25 |
| II.7.1. Broyage à haute énergie et activation mécanique des réactifs..... | 25 |
| II.7.2. Le procédé MAFAPAS..... | 27 |
| II.7.3. Procédé SHS sous champ..... | 27 |
| II.7.4. Procédé SHS Centrifugation..... | 28 |

Chapitre III : Elaboration des intermétalliques Fe-Al par SHS

| | |
|---|----|
| III.1. Introduction..... | 29 |
| III.2. Métallurgie physique du système Fe-Al..... | 29 |
| III.2.1. Le diagramme binaire fer-aluminium..... | 30 |
| III.2.2. Structure cristallographique..... | 31 |
| III.3. Caractéristiques des intermétalliques fer-aluminium..... | 32 |
| III.3.1. Origine de la fragilisation des alliages fer-aluminium..... | 33 |
| III.3.2. Résistance au fluage des alliages fer-aluminium..... | 33 |
| III.3.3. Résistance à l'oxydation des alliages fer-aluminium..... | 34 |
| III.4. Elaboration du composé FeAl par frittage réactif SHS..... | 34 |
| III.5. Influence du broyage à haute énergie sur la réaction SHS dans le cas du système Fe-Al..... | 39 |

Chapitre IV : Composites à matrice métallique et renforts de particules

| | |
|--|----|
| IV.1. Introduction..... | 41 |
| IV.2. Généralités sur les composites..... | 41 |
| IV.3. Présentation des composites à matrice métallique (CMM)..... | 42 |
| IV.4. Constituants des composites à matrice métallique (CMM)..... | 43 |
| IV.4.1. Renforts discontinus..... | 43 |
| IV.4.2. Renforts continus..... | 44 |
| IV.4.3. Matrices métalliques utilisés dans les matériaux composites..... | 46 |
| IV.5. Elaboration des CMMp par métallurgie des poudres..... | 47 |
| IV.5.1. Procédé général..... | 47 |
| IV.5.2. Incorporation des particules par alliage mécanique..... | 48 |
| IV.6. Propriétés générales des CMMp..... | 49 |

Chapitre V : Généralités sur les nanomatériaux et les nanocomposites

| | |
|---|----|
| V.1. Introduction..... | 50 |
| V.2. Classes de nanomatériaux..... | 50 |
| V.2.1. Classification de Siegel et Niihara..... | 50 |
| V.2.2. Classification de Gleiter..... | 52 |
| V.3. Composition des nanomatériaux..... | 52 |
| V.4. Méthodes de synthèse des poudres nanométriques..... | 54 |
| V.4.1. La synthèse par CVD (Chemical Vapor Deposition)..... | 54 |
| V.4.2. La pyrolyse par pulvérisation..... | 55 |
| V.4.3. La technique sol-gel..... | 55 |
| V.4.4. Broyage à haute énergie (mécanosynthèse)..... | 55 |
| V.5. Propriétés des nanomatériaux..... | 56 |
| V.6. Les nanocomposites..... | 58 |
| V.6.1. Nanoparticules à trois dimensions nanométriques..... | 58 |
| V.6.2. Nanoparticules à deux dimensions nanométriques..... | 58 |
| V.6.3. Nanoparticules à une dimension nanométrique..... | 58 |

Deuxième partie : Résultats expérimentaux et discussions

Chapitre VI : Matières premières et techniques expérimentales

| | |
|---|----|
| VI.1. Introduction..... | 59 |
| VI.2. Matières premières..... | 59 |
| VI.3. Techniques de caractérisation des poudres..... | 59 |
| VI.3.1. Tamisage..... | 59 |
| VI.3.2. Granulométrie laser..... | 60 |
| VI.4. Techniques d'élaboration..... | 61 |
| VI.4.1. Compression uniaxiale..... | 61 |
| VI.4.2. Four de traitement thermique..... | 62 |
| VI.4.3. Dispositif du frittage flash..... | 63 |
| VI.5. Techniques de caractérisation..... | 64 |
| VI.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 64 |
| VI.5.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)..... | 65 |

| | |
|--|-----|
| VI.5.3. Analyse thermique..... | 66 |
| VI.5.4. Analyse dilatométrique..... | 67 |
| VI.5.5. Broyage à haute énergie..... | 68 |
| VI.5.6. Microdureté..... | 69 |
| Chapitre VII : Elaboration de composés Fe-Al par frittage réactif SHS | |
| VII.1. Introduction..... | 71 |
| VII.2. Caractérisation des poudres élémentaires..... | 71 |
| VII.3. Elaboration des composés Fe-Al par frittage réactif..... | 74 |
| VII.3.1. Frittage du mélange Fe1-50%Al en atomes..... | 74 |
| VII.3.2. Frittage du mélange Fe2-50%Al en atomes | 79 |
| VII.4. Analyse thermique des mélanges..... | 83 |
| VII.5. Analyse dilatométrique du mélange Fe1-50%Al en atomes..... | 85 |
| VII.6. Elaboration des composés Fe-Al par frittage flash | 87 |
| VII.7. Elaboration d'un composite à matrice métallique..... | 89 |
| Chapitre VIII : Elaboration et caractérisation du composite Cu-FeAl | |
| VIII.1. Introduction..... | 90 |
| VIII.2. Matières premières..... | 90 |
| VIII.3. Elaboration du CMMp à matrice Cu et particules FeAl..... | 92 |
| VIII.4. Caractérisation du CMMp élaboré..... | 93 |
| VIII.4.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 93 |
| VIII.4.2. Profils de concentration des éléments à l'interface Cu/FeAl..... | 95 |
| VIII.4.3. Analyses ponctuelles EDS-X..... | 97 |
| VIII.4.4. Répartition des éléments (Cartographie-X)..... | 100 |
| VIII.4.5. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)..... | 101 |
| VIII.4.6. Essais de microdureté..... | 103 |
| Conclusion générale..... | 105 |
| Références bibliographiques..... | 107 |
| Annexe..... | 114 |

Liste des figures et tableaux

| | |
|---|----|
| Figure 1.1: Les différentes étapes de compression d'une poudre..... | 5 |
| Figure 1.2: Les différents types de frittage..... | 8 |
| Figure 1.3: Représentation schématique des contributions respectives des trois grandes étapes du frittage en phase liquide..... | 10 |
| Figure 2.1: Schéma de synthèse par le procédé SHS..... | 15 |
| Figure 2.2: Divers types de propagation du front de réaction..... | 15 |
| Figure 2.3: Principe du broyage à haute énergie..... | 26 |
| Figure 2.4: Présentation de principe du procédé MAFAPAS..... | 27 |
| Figure 2.5: Principe du procédé FACS..... | 28 |
| Figure 2.6: Principe de synthèse par SHS centrifugation..... | 28 |
| Figure 3.1: Diagramme d'équilibre binaire fer-aluminium..... | 31 |
| Figure 3.2: Structures cristallographiques B ₂ , DO ₃ et A ₂ | 32 |
| Figure 3.3: Analyses thermiques et dilatométrie dans le mélange Fe-40%Al chauffé à 850°C avec une vitesse de 5°C/min..... | 35 |
| Figure 3.4: Phases formés et profil de l'expansion volumique dans le cas du composé Fe-40%Al fritté à des températures entre 1000-1350°C avec une vitesse de chauffe de 0.5°C/min..... | 36 |
| Figure 3.5: Processus réactif et phases formées au cours du chauffage pour deux vitesses de chauffe du mélange Fe-40%Al..... | 37 |
| Figure 3.6: Phases formées après frittage des compositions Fe-29 et 71,5%Al à différentes températures..... | 38 |
| Figure 3.7: Teneur d'aluminium diffusé dans le fer en fonction de la température de frittage..... | 39 |
| Figure 3.8: Spectre de diffraction en temps réel du mélange FeAl élaboré par MASHS..... | 40 |

| | |
|---|----|
| Figure 4.1: Schéma d'un matériau composite..... | 42 |
| Figure 4.2: Morphologie des renforts discontinus..... | 44 |
| Figure 4.3: Morphologie des renforts continus..... | 45 |
| Figure 4.4: Principe général de la fabrication des CMMp par métallurgie des poudres..... | 48 |
| Figure 4.5: Schéma du principe d'élaboration par infiltration..... | 49 |
| | |
| Figure 5.1: Divers types de nanomatériaux selon Siegel..... | 51 |
| Figure 5.2: Divers types de nanomatériaux selon Niihara..... | 51 |
| Figure 5.3: Divers types de nanomatériaux selon Gleiter..... | 52 |
| Figure 5.4: Composition des nanomatériaux..... | 52 |
| Figure 5.5: Fraction volumiques de diverses phases en fonction de la taille de grain..... | 54 |
| | |
| Figure 6.1: Tamiseur RETSCH..... | 60 |
| Figure 6.2: Schéma de principe du granulomètre laser..... | 61 |
| Figure 6.3: Schéma du dispositif de compression uniaxiale..... | 61 |
| Figure 6.4: Schéma du four de traitement thermique..... | 62 |
| Figure 6.5: Principe du frittage flash..... | 64 |
| Figure 6.6: Schéma du dispositif d'analyse thermique..... | 66 |
| Figure 6.7: Schéma de principe du dilatomètre vertical SETARAM..... | 68 |
| Figure 6.8: Schéma de principe du broyeur planétaire, principe de mise en rotation des jarres..... | 69 |
| Figure 7.1.a: Courbe de répartition granulométrique de la poudre fer 1..... | 71 |
| Figure 7.1.b: Aspect des particules de la poudre fer 1..... | 72 |
| Figure 7.2.a: Courbe de répartition granulométrique de poudre fer 2..... | 72 |
| Figure 7.2.b: Aspect des particules de la poudre fer 2..... | 73 |
| Figure 7.3.a: Courbe de répartition granulométrique de la poudre d'aluminium..... | 73 |
| Figure 7.3.b: Aspect des particules de la poudre d'aluminium..... | 74 |
| Figure 7.4: Diffractogrammes du mélange Fe1-50%Al at. frittés à de différentes températures..... | 76 |

| | |
|--|----|
| Figure 7.5: Micrographies du mélange Fe1-50%Al at. frittés à de différentes températures..... | 78 |
| Figure 7.6: Superposition et agrandissement des pics de diffraction des échantillons Fe1-50%Al at. frittés à de différentes températures..... | 79 |
| Figure 7.7: Diffractogrammes du mélange Fe2-50%Al at. fritté à de différentes températures..... | 81 |
| Figure 7.8 : Micrographies du mélange Fe2-50%Al at. fritté à de différentes températures..... | 82 |
| Figure 7.9: Superposition et agrandissement des pics de diffraction des échantillons Fe2-50%Al at. frittés à différentes températures..... | 83 |
| Figure 7.10: Courbe d'analyse thermique du mélange Fe 1-50%Al at. soumis à un chauffage anisotherme jusqu'à 900°C..... | 84 |
| Figure 7.11: (a) Courbe d'analyse thermique du mélange Fe2-50%Al at. soumis à un chauffage anisotherme à 900°C, agrandissement du pic exothermique (b)..... | 85 |
| Figure 7.12: Courbe dilatométrique de l'échantillon Fe1-50%Al at..... | 86 |
| Figure 7.13: Diffractogramme de l'échantillon Fe1-50%Al at. après dilatométrie..... | 87 |
| Figure 7.14: Amorçage et propagation de la réaction SHS dans le mélange fer-aluminium | 88 |
| Figure 7.15: Diffractogramme du mélange Fe-50%Al at. après frittage flash..... | 88 |
| Figure 7.16: Micrographie du mélange Fe-50%Al at. après frittage flash..... | 89 |
| Figure 8.1 : Aspect des particules des poudres utilisées..... | 91 |
| Figure 8.2 : Courbe de répartition granulométrique de la poudre de cuivre..... | 92 |
| Figure 8.3 : Micrographie de l'échantillon C1..... | 93 |
| Figure 8.4 : Micrographie de l'échantillon C2 | 94 |
| Figure 8.5 : Profil de concentration des éléments à travers l'interface FeAl-Cu de l'échantillon C1..... | 95 |
| Figure 8.6 : Profil de concentration des éléments à travers l'interface FeAl-Cu de l'échantillon C2..... | 96 |
| Figure 8.7: Micrographie et résultats de microanalyse EDS-X de l'échantillon C1..... | 97 |

| | |
|--|-----|
| Figure 8.8 : Micrographie et résultats de microanalyse EDS-X de l'échantillon C2..... | 99 |
| Figure 8.9 : Cartographie X de l'échantillon C1 | 100 |
| Figure 8.10 : Cartographie X de l'échantillon C2..... | 101 |
| Figure 8.11 Diffractogramme de l'échantillon C1..... | 102 |
| Figure 8.12 : Diffractogramme de l'échantillon C2..... | 103 |
| | |
| Tableau 2.1 : Principaux produits synthétisés par SHS..... | 23 |
| Tableau 3.1 : Propriétés physiques des principaux aluminures de fer..... | 32 |
| Tableau 3.2 : Propriétés des composés FeAl et Fe ₂ Al ₅ | 36 |
| Tableau 4.1 : Caractéristiques des renforts utilisés dans les CMM..... | 45 |
| Tableau 6.1 : Désignation, pureté et provenance des poudres élémentaires..... | 59 |

Introduction

Introduction

A l'heure actuelle la demande en matériaux de qualité est très importante, notamment dans le domaine industriel. L'élaboration par métallurgie des poudres (MDP) suscite un grand intérêt, vu ses avantages techniques et économiques. D'ailleurs, plusieurs chercheurs s'intéressent au développement de ce procédé et à l'étude de la réactivité des poudres lors de l'élaboration ainsi qu'aux propriétés des produits synthétisés. L'une des techniques la plus répandue en MDP, est la synthèse par combustion auto-propagée à haute température SHS (Self-propagating High temperature Synthesis). La synthèse se fait à partir des mélanges de poudres, éventuellement compactés, où la réaction est amorcée par un apport local d'énergie. La réaction a lieu avec dégagement d'une quantité de chaleur qui augmente considérablement la température au voisinage de la zone réactionnelle et enclenche de nouveau la réaction. Cette dernière se propage alors sous forme de front de combustion avec consommation rapide des réactifs initiaux et formation d'un ou plusieurs produits.

Le procédé SHS, méthode de synthèse rapide, peu coûteuse en énergie et ne demandant qu'un équipement limité, représente une alternative intéressante pour la production de matériaux, notamment réfractaires. Parmi ces produits, les composés intermétalliques du système fer-aluminium font l'objet de ce travail. Ces composés présentent de remarquables propriétés mécaniques et physico-chimiques telles que la faible densité, les températures de fusion importantes, de fortes résistivités électriques et une excellente résistance mécanique à haute température. En outre, la présence d'aluminium dans ces composés offre une très bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation avec formation d'une couche protectrice d'alumine. Néanmoins, la synthèse de ces composés Fe-Al par SHS engendre une importante porosité qui est due à la violence de la réaction de synthèse.

Afin d'élaborer des matériaux denses, des chercheurs ont associés à cette réaction des techniques complémentaires comme l'activation mécanique des réactifs

de départ (MASHS) et l'application des pressions extérieures lors de la synthèse (MAFAPAS). Ces deux procédés ont été appliqués avec succès au cas du FeAl.

Le but de cette étude est la synthèse de l'intermétallique FeAl, par combustion auto-propagée SHS, qui sera broyé mécaniquement puis utilisé comme renfort de particules dans un composite à matrice de cuivre. Le choix de cette matrice revient à ses remarquables caractéristiques ainsi qu'à la bonne adhérence assurée entre la matrice et les particules FeAl.

Ce mémoire est scindé en deux parties dont la première porte sur la synthèse bibliographique comportant des généralités sur la métallurgie des poudres et le procédé SHS, l'élaboration des composés intermétalliques Fe-Al, les matériaux composites et les nanocomposites tandis que la seconde est consacrée aux techniques expérimentales ainsi qu'aux résultats et discussion.

Dans le premier chapitre, nous présentons les grandes lignes de la métallurgie des poudres, les méthodes d'élaboration, de mise en forme et de densification sont aussi abordées. Le deuxième chapitre est consacré à la description du procédé SHS, en citant les matériaux synthétisés et les divers paramètres qui influent sur la réaction SHS. Au troisième chapitre, nous abordons les intermétalliques fer-aluminium et leurs principales propriétés mécaniques et physico-chimiques ainsi que les résultats de travaux sur leur élaboration par le procédé SHS. Le quatrième chapitre est consacré aux composites à matrice métallique, leurs propriétés et applications ainsi que les procédés de fabrication. Au cinquième chapitre, nous nous intéressons à la classification de nanomatériaux et aux différentes techniques d'élaboration de ce type de matériaux.

Dans le sixième chapitre nous décrivons les techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation des poudres élémentaires et des produits synthétisés. Le septième chapitre porte sur la détermination des paramètres d'élaboration du composé intermétallique FeAl et sa réduction à l'état de poudre nanostructurée qui est utilisée comme renfort de la matrice de cuivre à l'effet d'obtenir un composite à matrice métallique. Ce dernier est caractérisé par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB). Nous achevons ce travail par une conclusion générale et des perspectives.

Première partie:
Synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur la métallurgie des poudres

I.1. Introduction

Les procédés classiques de la métallurgie, se caractérisant par la solidification d'un métal ou alliage complètement fondu, se sont avérés moins appropriés à la fabrication de quelques produits répondant à certaines exigences telles que la densité, la dureté et la texture requises.

La métallurgie des poudres (MDP) est un ensemble de procédés technologiques permettant la réalisation de composants de formes prédéterminées à partir des poudres (métalliques, céramiques ou composites) dont la granulométrie et la constitution sont maîtrisées. L'élaboration des poudres fait appel à de différents procédés mécaniques ou chimiques, qui permettent d'obtenir, avec un minimum d'étapes, des produits finis avec un coût de production réduit ou des propriétés spécifiques ne pouvant pas être acquises par d'autres procédés. Les principaux processus de la MDP pour la production de pièces et de composants sont la compression et le frittage. La compression a pour objectif de déformer la poudre à l'aide d'une pression externe et d'imprimer la forme de la pièce. Le frittage consiste à chauffer le comprimé obtenu pour un objectif final de tenue mécanique.

I.2. Procédés d'obtention des poudres

En pratique, il existe trois méthodes de fabrication des poudres : mécanique, physique et chimique. Chacune de ces méthodes a une influence sur la taille des grains solides, leur répartition, leur forme, leur composition chimique, leur microstructure et le coût des poudres obtenues...etc.

I.2.1. Procédés mécaniques

Du point de vue mécanique, les techniques couramment utilisées sont celles du broyage et la mécanosynthèse.

Le broyage est une technique basée sur la fragmentation des particules par choc. Il permet l'obtention des poudres de morphologies variées et de tailles pouvant atteindre des dizaines de microns. Des broyeurs dotés d'une enceinte fermée contenant des éléments broyant (billes ou galets), animés d'un mouvement rotatif ou vibratoire permette la fracturation des poudres par choc.

Durant le broyage, trois phénomènes peuvent être engendré (la fracturation, la déformation et le soudage à froid des particules). Ce dernier est plus pondérant pour les matériaux ductiles qui s'agglutinent et deviennent difficiles à broyer [1]. Des broyeurs à hélices (dits de Hametag) : permettent de pallier cet inconvénient. Ils comportent deux hélices en acier dur, tournants à grande vitesse, l'une en face de l'autre, dans une enceinte remplie de gaz inerte ou d'hydrogène [2].

I.2.2. Procédés physiques

Les méthodes physiques se réfèrent essentiellement aux techniques d'atomisations. Le principe de ce procédé est de faire couler le métal en fusion et de le soumettre aux jets d'un fluide (eau, gaz, huile) dont le but est d'isoler les gouttelettes qui constituent ainsi les grains solides. Il existe d'autres techniques physiques telles que l'ultrason, l'orifice vibrant...etc.

I.2.3. Les procédés chimiques

Parmi les techniques chimiques, on distingue une diversité de méthodes de préparation des poudres qui consistent à faire intervenir un réactant et un réactif. L'une des méthodes chimiques existant pour l'élaboration des poudres métalliques, la réduction des oxydes qui consiste à broyer mécaniquement les oxydes métalliques puis les réduire par chauffage à une température inférieure à la température de fusion du métal constituant et cela en présence d'agent réducteurs. Il existe d'autres méthodes tels que : l'électrolyse et les méthodes basées sur la réduction à partir d'un réactant liquide (l'élimination du solvant, la précipitation, le procédé sol-gel...etc.) [3].

I.3. Procédés de mise en forme à partir des poudres

La phase de compression vise deux buts que sont la densification par rapprochement et déformation des grains solides à l'aide d'une pression externe, et l'obtention de comprimés ayant la forme et les dimensions désirées.

I.3.1. Pressage uniaxial

La méthode de compression la plus utilisée est la méthode dite « compactage uniaxial ». Le cycle de compaction est décrit par les étapes ci-dessous conformément à la figure 1.1 :

1. Une quantité contrôlée de la poudre est mise en place dans la matrice.
2. Les poinçons supérieur et inférieur se déplacent l'un vers l'autre en appliquant une pression prédéterminée sur la poudre, générant ainsi un comprimé conforme à la forme et à la taille de la matrice et des poinçons.
3. Le poinçon supérieur est retiré de la matrice et le poinçon inférieur se déplace vers le haut afin d'éjecter la pièce de la matrice.

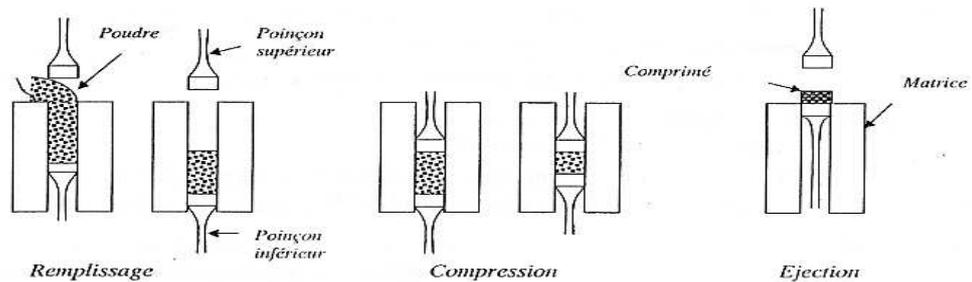


Figure 1.1 : Les différentes étapes de compression d'une poudre.

Les pressions utilisées pour comprimer les poudres peuvent aller de 138 à 827 MPa (ou plus) en fonction de la densité et la taille de la pièce désirée. La majorité des pièces obtenues par l'industrie de la MDP sont consolidées selon la méthode citée. D'autres méthodes plus spécifiques sont également utilisées.

Pendant la phase de compression, la poudre se densifie sous l'action de trois phénomènes. Ces trois phénomènes physiques permettent de scinder la phase de compactage en trois stades ordonnés [4]:

- Le réarrangement ou le tassement des grains se traduit par des déplacements accompagnés d'éventuelles fracturations ou fragmentations.
- La déformation locale des grains se traduit par un écrasement en surface des grains suite à l'augmentation de la compacité. Cette déformation locale des grains est visible sur les zones de contact et entraîne l'apparition de surfaces planes sur les grains.
- La déformation plastique de grande amplitude de chaque grain qui intervient pour les hautes compacités atteintes par les poudres métalliques ductiles.

I.3.2. Pressage isostatique à froid

Le principe de ce procédé, dont les sollicitations sont purement mécaniques, consiste à immerger un conteneur souple remplie de poudre dans un liquide, habituellement de l'eau, qui est comprimé à une haute pression. La poudre est alors rendue compacte à travers une pression approximativement identique dans toutes les directions. Ceci conduit à une bonne uniformité de la densité. Ce procédé se distingue par sa capacité à produire des pièces très élancées telles que les barres [5].

I.3.3. Pressage isostatique à chaud

Ce procédé combine des sollicitations mécaniques et thermiques. Son principe consiste à placer de la poudre dans un conteneur sur lequel est appliquée une pression isotrope. Celle-ci est portée à une température proche de la température de fusion du matériau. La méthode est utilisée pour la consolidation de matériaux tels que les outils en acier, les superalliages à base de nickel, titane, et composites à matrice en aluminium. Les pièces obtenues par ce procédé ont des propriétés physiques et mécaniques isotropes avec une porosité minimale, en particulier pour les pièces massives.

I.4. Frittage

Le frittage est un traitement thermique employé pour la consolidation des pièces à vert suite à une élévation de la température, ce qui a pour effet de densifier le matériau et de rehausser ses propriétés mécaniques. Il s'effectue à une température inférieure à celle de fusion du constituant principal. Lors du frittage les grains s'unissent et se renforcent entre eux, avec formation de joints de grains et élimination de la porosité.

I.4.1. Paramètres de frittage

I.4.1.1. 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 ils

modifient ainsi les propriétés mécaniques. Par contre une atmosphère neutre ou contrôlée (à titre d'exemple l'azote ou l'argon) protège la composition d'une corrosion à haute température durant le frittage mais les oxydes existant avant le frittage restent [6].

I.4.1.2. Température de frittage

Lors de la mise en température du comprimé, il se produit, aux basses températures (inférieures à 300°C), l'élimination du liant et du lubrifiant. Le frittage proprement dit ne débute qu'à des températures supérieures à 400°C et se traduit par un retrait de plus en plus important en fonction de la température. Les températures de frittage sont généralement comprises entre 0.6 et 0.8 fois la température de fusion du matériau.

I.4.1.3. Durée de frittage

La durée du processus de frittage représente le temps nécessaire pour atteindre une densification complète du matériau. Elle dépend de plusieurs paramètres, mais elle est dominée par la température de frittage. Pour une densification incomplète, un temps prolongé est bénéfique car il élimine la porosité résiduelle. Cependant un long frittage grossit la microstructure, augmente la taille des pores. La durée de frittage est fonction du matériau et peut varier de 15 minutes pour les coussinets poreux à plusieurs heures pour les alliages au carbone.

I.4.2. Energies motrices du frittage

Pour qu'on puisse faire évoluer un système, il faut absolument lui fournir de l'énergie. Cette énergie sert à activer le transport d'atomes par diffusion qui aboutit à une diminution de l'enthalpie. En d'autres termes cette énergie est moteur des mécanismes de frittage et n'est pas d'une seule nature toute au long du processus. On distingue ainsi :

- l'énergie de surface ;
- l'énergie liée à l'existence d'un gradient de défaut physique ;
- l'énergie liée aux équilibres entre les phases.

I.4.3. Différents types de frittage

D'un point de vue technologique on distingue deux types de frittage. Le frittage naturel qui s'effectue sans contrainte mécanique (chauffage sous air ou sous atmosphère contrôlée). Le second type c'est le frittage sous charge, qui s'opère en appliquant une pression extérieure simultanément au chauffage. Ce dernier est particulièrement utilisé pour les matériaux difficiles à fritter ou pour obtenir des densités proches de la densité maximale théorique.

D'un point de vue physico-chimique, on distingue deux autres types de frittage : le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide.

Si le produit obtenu après frittage a la même composition chimique que les poudres initiales, on parle de frittage non réactif. Dans le cas contraire, où le produit formé est composé d'un mélange de deux (ou plusieurs) composés chimiques ; dans ce cas, le traitement thermique permet, d'une part de former un nouveau matériau d'autre part de le densifier; on parle alors de frittage réactif [7].

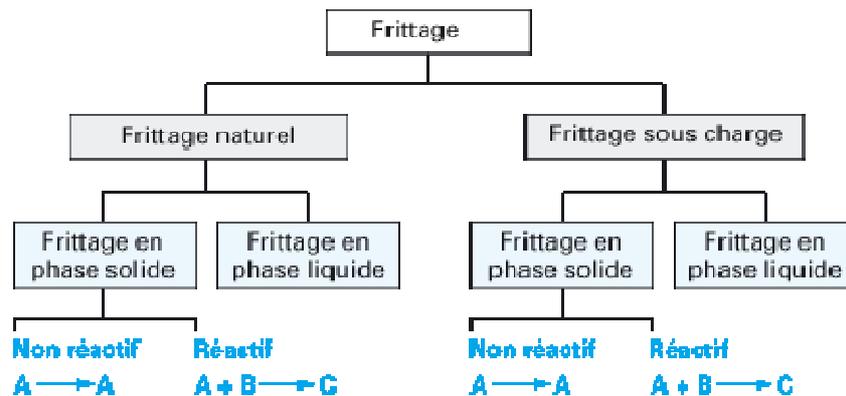


Figure 1.2 : Les différents types de frittage [7].

I.4.3.1. Frittage en phase solide

Ce type de frittage s'effectue à une température avoisinant la température de fusion du constituant le plus fusible par activation de la diffusion à l'état solide. Il peut être utilisé pour un système mono ou polyphasé. Dans l'industrie, ce mode de frittage est particulièrement utilisé pour la fabrication de pièces dont les propriétés d'usage exigent une grande pureté des joints de grains. L'étude du frittage en phase solide repose sur des concepts bien connus exigeant la maîtrise des paramètres liés à la poudre et qui influent sur le processus et les propriétés du produit finale (le fritté) [7].

Deux mécanismes de frittage en phase solide sont distingués :

- Les mécanismes sans retrait
- Les mécanismes avec retrait

Les mécanismes sans retrait consistent à admettre que chaque pont de raccordement (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 changement de volume.

Lorsque la matière diffuse par l'élargissement du pont de raccordement provient de la zone de contact entre les deux particules et de la surface globale des particules. Il en résulte un retrait volumique (diffusion en volume) du compacté et une élimination de la porosité. Ce type d'évolution englobe les mécanismes de frittage avec retrait.

I.4.3.2. Frittage en phase liquide

Le frittage en phase liquide fait intervenir la fusion d'au moins l'un des constituants initiaux. En conséquence, il se fait à une température comprise entre le plus haut et le plus bas des points de fusion des constituants des poudres à fritter. Les mécanismes mis en jeu font intervenir des phénomènes de fusion, de mise en solution, de diffusion, d'écoulement liquide par capillarité, de réarrangement des particules solides et l'élimination de la porosité dans un milieu géométrique tridimensionnel aléatoire [6]. Lors du frittage en phase liquide, trois stades sont observées (figure 1.3).

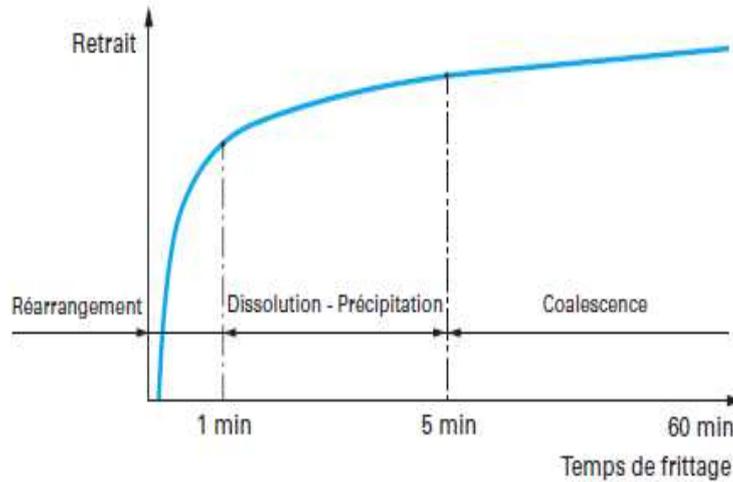


Figure 1.3 : Représentation schématique des contributions respectives des trois grandes étapes du frittage en phase liquide [6].

a)- Réarrangement des particules (stade 1)

Une augmentation très rapide de la densité apparente du matériau est remarquable dès la fusion du liant. La phase liquide joue le rôle d'un lubrifiant permettant ainsi le glissement des particules l'une sur l'autre et leur rapprochement sous l'action des pressions hydrostatiques du liquide et des forces capillaires. La durée de ce phénomène est très courte.

b)- Dissolution-précipitation (stade 2)

A la fin du réarrangement, les particules forment un empilement de grains liés entre eux par un film de fluide. Le système ainsi formé ne peut évoluer par simple réarrangement. La densification se fait alors par les phénomènes de dissolution-précipitation. Les forces de pression créées par la capillarité augmentent la contrainte au sein des particules. Les parties en contact sont dissoutes, diffusent dans le liquide et précipitent sur les surfaces libres. Après réarrangement, l'évolution de la densification est conditionnée par les phénomènes physiques et chimiques.

c)- Grossissement des grains (coalescence : stade 3)

Cette étape appelée aussi « évolution microstructurale » est plus lente que les deux précédentes, elle est caractérisée par :

- La formation de grains plus gros : Le rapprochement des grains au niveau des interfaces conduit à la naissance de gros grains.

- La croissance des grains par dissolution-précipitation: Les petites particules dissoutes se précipitent sur les grandes particules et contribuent à leur grossissement.
- l'élimination de la porosité restante par diffusion vers la surface.

I.4.3.3. Frittage réactif

On appelle frittage réactif, un frittage qui se développe avec une réaction, tels que le produit fritté diffère des composés initiaux. Il se produit dans un mélange porté à une température convenable à l'enclenchement d'une réaction chimique qui donnera par la suite un ou plusieurs composés chimiques différents au niveau de la structure et la nature chimique. Le changement intervient à des températures voisines des points de changement de phase de l'un des constituants (Fe-Al, Fe-Si) [8]. En outre, la microstructure des produits présente une hétérogénéité due à la différence entre les propriétés et les interfaces entre les éléments entrants en réaction. La réaction de synthèse auto-propagée à haute température SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) fait l'objet du prochain chapitre.

- **L'effet Kirkendall**

L'effet Kirkendall est un effet néfaste qui surgit lors du frittage, d'un mélange composé de constituants A et B ayant des grands écarts au niveau des coefficients d'hétérodiffusion ou de solubilités de ces constituants. On le rencontre généralement dans un mélange de poudres à températures de fusions très différentes. Haiyan Gao et al. [9] ont étudié cet effet dans le cas du composé FeAl élaboré par frittage réactif de poudres élémentaires de fer et d'aluminium. Cet effet se manifeste par un gonflement des particules, une formation de lacunes dans les particules, qui conduisent à l'apparition de porosité.

Afin de pallier cet effet néfaste, l'élaboration des matériaux se fait généralement par l'utilisation de poudre très fine ayant une grande homogénéité, qui sera frittée à de très hautes températures avec des temps suffisamment importants.

Chapitre II : Généralités sur la synthèse par combustion auto- propagée SHS

II.1. Introduction

L'élaboration de matériaux par métallurgie des poudres présente divers avantages techniques et économiques : pureté des produits, économie de matières premières, temps de synthèse relativement courts...etc. Aujourd'hui, plusieurs chercheurs s'intéressent au développement de ces techniques et à l'étude du comportement des poudres lors de l'élaboration et ainsi qu'à la qualité des produits formés. La synthèse de matériaux par combustion auto-propagée à haute température (SHS : Self-propagating High temperature Synthesis) est une des innovations les plus prometteuses en science des matériaux.

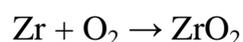
Le principe du procédé SHS (appelée aussi: flamme solide) est connu depuis longtemps. Cependant, le développement de ce dernier n'est amplifié qu'au début du XIX^e siècle. La compréhension du phénomène et les réactions associées dans différents mélanges de poudres, de l'influence des paramètres de réaction et les propriétés des matériaux synthétisés ont constitué les thèmes de nombreuses études.

Dans ce chapitre, nous aborderons d'abord brièvement l'historique du procédé et une description du processus d'élaboration par combustion auto-propagée à haute température (SHS), comme nous décrivons les différents échanges thermiques lors d'une réaction SHS. Après avoir donné une liste des différents matériaux synthétisés, nous exposons les différents paramètres influençant cette réaction, ainsi que les différentes méthodes expérimentales associées au procédé SHS.

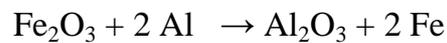
II.2. Historique

Dès que les hommes préhistoriques maîtrisèrent le feu, ils utilisèrent pour sa chaleur et pour les transformations de certaines matières abondantes et synthétiser des matériaux performants. De nombreux matériaux : les argiles, les minerais et certains métaux ont été passés à la flamme, en conséquence, des modifications et des améliorations de propriétés ont été distinguées.

Toutefois, La synthèse de matériaux par réaction directe à partir des éléments a été mise en évidence au début du XIX^e siècle [10]. En 1825, Berzelius décrit la réaction d'oxydation du zirconium amorphe suivant la réaction chimique [11]:



En 1860, des études sur le zirconium ont été complétées par St Deville et Troost qui remarquent l'importance de la nature pulvérulente des produits utilisés [11]. En 1865, Beketov décrit des réactions de type aluminothermie permettant d'isoler le métal pur à partir de ses oxydes [12]:



Le fer (et son oxyde) peut être remplacé par un autre métal (Cr, Mn, Cu, Ti, W, B, Mo, Ni, V, Nb, Ta, ...), l'oxyde métallique peut être réduit par un autre métal (aluminium) par l'amorçage d'une réaction auto-propagée dans tous le mélange [10].

En 1892, Moissan décrit la combustion du titane dans l'azote à 800°C donnant le nitrure de titane suivant la réaction ci-dessous :



Moissan, Wedekin, Stavenhagen et Schuchard préparent par ce procédé de différents composés de l'aluminium. Par la suite, Fonzes-Diacon, puis Colani et l'équipe de Matignon et Tramay élaborèrent des phosphures, des arséniures, des borures et des siliciures en utilisant l'aluminium pour réduire simultanément les oxydes métalliques et des non-métaux (P, As, Si, B).

En 1902, Muthmann et Kraft utilisèrent la combustion pour produire particulièrement les hydrures et les nitrures de cérium [10]. En 1907, des chercheurs allemands utilisèrent pour la première fois des réactions de combustion de type SHS, produisant ainsi le $\text{Ca}(\text{CN}_2)$ par nitruration du carbure de calcium. Des unités capables de produire jusqu'à 50 tonnes de produit ont été brevetées avant la première guerre mondiale. Quelque temps après, la fission de l'uranium et du plutonium métallique et de la fusion d'atomes d'hydrogène ont été classés comme deux autres importantes réactions auto-propagée à haute température, qui sont utilisés pour construire des bombes atomiques et la bombe à hydrogène [10].

Dans les années 1940 et 1950, des recherches sur la synthèse par combustion ont été menée par plusieurs scientifiques américains. Alexander, Walton, Poulos et Kraft étudièrent la synthèse de nitrures, d'oxydes, d'intermétalliques et de composites cermets par ce procédé [10].

En 1967, un développement important eu lieu dans l'ex union soviétique. Merzhanov, Borovinskaya et Shkiro synthétisant le diborure de titane TiB_2 décrivent la « flamme

solide ». Moins de 10ans plus tard, le procédé SHS est une priorité du plan économique soviétique, et plus de trente organisations sont impliquées dans cette recherche. La recherche est devenue plus analytique afin de comprendre les mécanismes de transfert de chaleur, les réactions chimiques et la cinétique des réactions SHS. Les résultats de ces réalisations abouties à la synthèse de plus de 500 produits.

Vers 1984, les USA, avec le programme DARPA (Defence Advanced Research Projects Agency), se sont mis à l'étude des systèmes Ti-C et Ti-B dans les laboratoires U.S. Army Materials Laboratories avec les équipes de Rice et de Logan qui étudièrent l'élaboration et la densification de céramiques et composites obtenus par SHS. Par la suite, Munir et Holt s'engagèrent dans la compréhension des mécanismes réactionnels au cours de ces transformations. Dans des études complémentaires, Kaeidacz et Moore étudièrent l'influence de certaines paramètres de la réaction SHS tels que : la taille des particules, la vitesse de chauffage et l'atmosphère dans le cas des alliages à mémoire de forme, tel que Ni-Ti [10].

Depuis les années 80 la synthèse par combustion auto-propagée à haute température SHS commence à se propager dans d'autres pays : en Pologne, Corée, Chine, Italie, Espagne, France, Inde, etc.

II.3. Description du procédé SHS

La synthèse par combustion auto-propagée à haute température (Self propagating High-Temperature Synthesis) est une réaction de combustion entre réactifs (généralement sous forme de poudre), éventuellement compacté et chauffées à une température où l'interdiffusion donne lieu à une réaction chimique de synthèse. Cette dernière est caractérisée par une auto-propagation d'une onde réactive qui s'enclenche au niveau des surfaces de contact entre les particules [13]. Cette synthèse est dite de combustion pour son caractère exothermique et le fait qu'elle consomme complètement les réactifs de départ. Pour lancer cette réaction, une brève impulsion thermique suffit : soit on communique le comprimé avec une bobine de tungstène que l'on chauffe par application d'un courant électrique (voir figure 2.1) soit par laser, microondes ...etc [14].

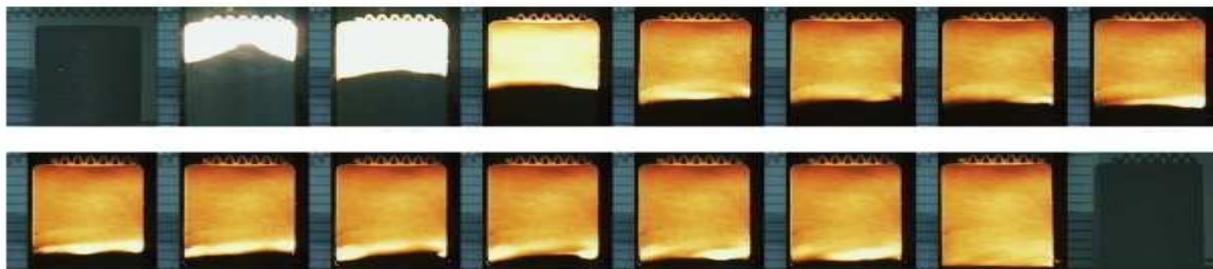


Figure 2.1 : Schéma de synthèse par le procédé SHS.

Alors, une réaction SHS est initiée par chauffage local de l'échantillon jusqu'à une température suffisante pour que l'enthalpie de formation du produit soit atteinte [11]. Durant cette réaction il y a dégagement d'une grande quantité de chaleur, ce qui engendre par la suite une augmentation de la température au voisinage de la zone brûlée et enclenche à nouveau la réaction. Cette dernière diffuse dans tout l'échantillon sous forme de front de réaction de combustion (flamme solide) et consomme rapidement l'échantillon. A la température d'amorçage de la réaction (T_i : température d'ignition), l'énergie fournie provoque un désordre et une diffusion des atomes vers l'élément de nature différente. Pour cela, on peut dire que la réaction SHS se manifeste par diffusion à l'état solide ou liquide et/ou par dissolution précipitation.

La propagation du front de réaction est dite **stable** « **a** », si la vitesse d'avancée est constante quelque soient les valeurs choisies des paramètres (taux de compaction, diamètre des poudres, etc.). Pour d'autres réactions comme ($\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$), la propagation est **pulsée** « **b** ». Enfin il existe un troisième mode de propagation, dite de type **spin** « **c** », qui se caractérise par la propagation hélicoïdale d'un point chaud en surface de l'échantillon. Un tel type de propagation est plutôt constaté pour des réactions faisant intervenir un gaz réactif (nitruration, oxydation et hydruration). La figure schématise, pour les trois modes, les positions du front de réaction à intervalles de temps réguliers.

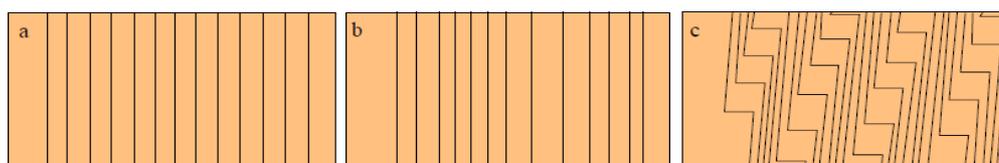


Figure 2.2 : Divers types de propagation du front de réaction [11].

Selon la nature chimique des réactifs de départ, et vu le temps de conversion qui est très limité, les analyses de la réaction SHS sont particulièrement ardues. Jusqu'à un temps récent, la plupart des chemins réactionnels ont été inspirés des différentes analyses chimiques et thermiques des réactions. Cependant ces dernières années, les progrès scientifiques nous ont permis de suivre l'évolution de la réaction SHS grâce à l'utilisation de la diffraction des rayons X en temps réel qui est couplée à une mesure de température par caméra infrarouge [14-17].

Les aspects attractifs de cette réaction SHS, sont les températures atteintes qui peuvent montrer jusqu'à 4000°C. Selon la nature des réactifs, le front de réaction est d'une épaisseur comprise entre 0.1 et 5 mm et se déplace avec une vitesse de 0.5 à 15 cm/s, alors que la durée de conversion des réactifs est inférieure à la seconde [11].

II.4. Différents échanges thermiques lors d'une réaction SHS

Une réaction SHS peut schématiquement être décrite par trois phénomènes, à savoir :

- L'échange de chaleur entre l'échantillon et son environnement
- Le transport de chaleur au sein de l'échantillon
- La cinétique chimique en phase hétérogène.

II.4.1. Chaleur échangée entre l'échantillon et le milieu environnant

La chaleur peut transiter par conduction, convection, et rayonnement. Afin de faciliter la réaction, on cherche généralement à minimiser la conduction en réduisant les points de contacts entre l'échantillon et le porte échantillon. Comme les échanges par convection à pression constante sont inférieurs aux échanges par rayonnement dès que la température dépasse 400°C, et que l'essentiel du procédé se passe au-dessus de 1000°C, on en vient à ne plus considérer que les échanges par rayonnement, dont les termes dépendent d'une constante σ , de l'émissivité du matériau ϵ et de la température du milieu environnant [11].

II.4.2. Transport de chaleur au sein de l'échantillon

Le transport de chaleur est régi par deux lois thermodynamiques (pour les réactifs et les produits) dont les paramètres sont : la capacité calorifique à pression constante C_p , la densité de l'échantillon ainsi que sa conductivité thermique λ .

L'exothermicité de la réaction est régie par l'enthalpie de formation du produit $\Delta_f H^\circ$ et l'avancement de la réaction $\partial a / \partial t$.

II.4.3. Cinétique chimique en phase hétérogène

Elle est régie par les différents paramètres qui influent sur l'avancement de la réaction. En plus d'autres phénomènes de transport de matière comme la diffusion en phase liquide, la convection en phase liquide, l'évaporation-condensation, le mouillage réactif, ainsi que des barrières de potentiel (impuretés et oxydes ralentissant la réaction) peuvent avoir lieu simultanément [18, 19, 20].

II.5. Produits synthétisés par SHS

Des études d'évaluation économiques montrent que le procédé SHS (Self-propagating High temperature Synthesis) est compétitif avec les procédés classiques. Le procédé SHS, méthode de synthèse rapide, peu coûteuse en énergie et ne demandant qu'un équipement réduit, représente une alternative intéressante pour la production de matériaux, notamment réfractaires.

Jusqu'à présent plus de 500 matériaux sont synthétisés par cette méthode. Ces composés sont mise en œuvre dans des applications variées: abrasif, outils coupants, cathodes, éléments de chauffage (résistor), connecteur électroniques, industrie aérospatiale, matériaux pour turbine, alliage à mémoire de forme, éléments à forte résistance à la corrosion, supraconducteur à haute température, boucliers de sécurité pour l'industrie nucléaire...etc [10, 12, 14].

On distingue deux grandes classes de matériaux synthétisés par SHS : les céramiques et les intermétalliques.

II.5.1. Céramiques

Une céramique, comme un métal, possède une structure à l'échelle atomique (cristalline ou amorphe). Elle se caractérise par la nature des liaisons chimiques entre les éléments constituants (généralement elle forme soit des liaisons ioniques ou covalentes). Elle possède une dureté très importante et un module de Young supérieure à ceux des métaux, ce qui reflète la plus grande raideur des liaisons ionique dans les oxydes, et des liaisons covalentes dans les silicates. Et comme les céramiques

sont essentiellement composés d'atomes légers (oxygène, carbone, silicium, aluminium...) et que leurs structures cristallines sont souvent non compactes, leurs masses volumiques sont faibles. Ceci leur confère des modules spécifiques (E/ρ) très attractifs par leurs valeurs élevées. Les céramiques présentent ainsi une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion à hautes températures. Néanmoins, ces matériaux présentent un comportement fragile et de faibles coefficients de dilatation.

II.5.1.1. Borures

Les borures sont à l'origine des études réalisées par les soviétiques dès 1967, notamment les travaux de Merzhanov et Borovinskaya sur le TiB_2 . Depuis, les borures des métaux du groupe **IVa** (Ti, Zr, Hf) et **Va** (V, Nb, Ta) ont fait l'objet de nombreuses études. Le TiB_2 et le ZrB_2 sont synthétisés en grandes quantités et utilisés pour les hélices de turbines, pièces de réacteurs à haute température et pour les électrodes du fait de leurs caractéristiques : résistance mécanique et au fluage, dureté, résistance aux chocs thermiques et à la corrosion à haute température [21]. Les borures de chrome et de tungstène présentent une enthalpie de formation trop faible pour que la réaction soit auto-entretenu. Pour parer à cet handicap, l'oxydation du bore, réaction très exothermique ($\Delta_f H^\circ (298.15K) = - 1270 \text{ kJ.mol}^{-1}$), est utilisée comme source supplémentaire de chaleur [11].

En outre, les borures de niobium NbB_2 , produits par le procédé SHS, possèdent une haute conductivité électrique et une bonne stabilité chimique à haute température.

II.5.1.2. Carbures

C'est la famille de matériaux les plus synthétisés par SHS. Les carbures de titane TiC , de silicium SiC ont constitué les thèmes de nombreux travaux. Le carbure de titane « TiC » est souvent cité dans la littérature du procédé SHS. La forte exothermicité de la réaction ($\Delta_f H^\circ (298.15K) = - 183.15 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$), facilite l'élaboration du matériau. En outre, il a été vérifié que le mécanisme réactionnel dans ce cas dépend essentiellement de la morphologie du graphite tandis que le taux de compactage et la granulométrie des poudres n'ont qu'un effet supplémentaire. Outre, les carbures de zirconium « ZrC » présentent ainsi des propriétés très attrayantes et qui

sont intermédiaires entre celles des céramiques et des métaux. Ces carbures sont généralement utilisés dans la fabrication des outils de coupe, creusets ...etc [22].

Les composites à matrice métallique « Al, Ni, Co, Mo, Mg » ou intermétalliques « NiAl, FeAl, TiAl » et renfort de carbures « TiC, SiC, ZrC, WC » sont largement étudiés. Le carbure de tungstène « WC » fait aussi part des matériaux synthétisés par SHS. Ils sont les plus utilisés industriellement, comme pièces de frottement, abrasifs et outils de coupe. Cependant, dans ce type de carbure, la réaction est peu exothermique et ne se propage pas spontanément dans les conditions standards. Enfin, les carbures sont très durs, réfractaires, présentent des propriétés élevées à hautes températures et résistent aux chocs thermiques. Ce qui fait d'eux des matériaux de choix pour revêtements de fours, résistors électroniques, éléments de réacteurs nucléaires, etc. Toutefois, ils présentent une faible résistance à l'endommagement.

II.5.1.3. Siliciures

Vu leurs propriétés très attrayantes, les siliciures de différents métaux font l'objet de nombreuses études, à titres d'exemple les références [23-26]. Les siliciures les plus connus sont : les disiliciures de molybdène (Mo_5Si_3 , MoSi_3 et MoSi_2), de titane (TiSi_3 et Ti_5Si_3), de zirconium (ZrSi et Zr_5Si_3), de tantale (TaSi_2) et de fer (FeSi_2). Dans le cas du fer et du molybdène, la réaction SHS n'est pas toujours complète. Ce qui nécessite une activation mécanique des poudres élémentaires de départ « procédé MASHS : présenté au paragraphe II.7 ». L'effet de l'activation mécanique sur l'évolution de la réaction SHS dans le cas du composé Fe-Si est expliqué par Berntsen et al. [27]. La réaction est peu exothermique ($T_{\text{max}} = 800$ à 900 °C dans le front de réaction), relativement lente ($V_{\text{pr}} = 2$ à 10 mm/s) et laisse une proportion de 20 à 30 % de fer et de silicium dans le produit. Le mécanisme réactionnel est une diffusion à l'état solide qui engendre une certaine porosité (densité relative de 0.93). Les caractéristiques les plus importantes des siliciures sont : leurs faibles densités et la résistance à l'oxydation à haute température.

II.5.1.4. Oxydes

Les oxydes sont à l'origine du procédé de synthèse par SHS par combustion « Berzelius, 1825 ». Les oxydes élaborés par SHS peuvent être scindés en deux catégories : les oxydes synthétisés par d'autres oxydes, sans faire intervenir de l'oxygène gazeux. Par contre, la seconde catégorie, sont les oxydes élaborés avec intervention de l'oxygène. Les oxydes métalliques synthétisés par SHS sont d'une grande pureté et présentent de remarquables propriétés physiques, chimiques et mécaniques. Les plus cités sont l'alumine (Al_2O_3), la zircone (ZrO_2) et le dioxyde de titane (TiO_2). Les mécanismes de synthèses de ces oxydes, leurs propriétés ainsi que les divers domaines d'application sont présentés à la référence [28].

II.5.1.5. Nitrures

Les nitrures, et notamment ceux des métaux de transition, synthétisés par le procédé SHS apporte une alternative intéressante à ces procédés. Les plus étudiés sont les nitrures de titane (TiN), de silicium (Si_3N_4), d'aluminium (AlN), de tantale (TaN, Ta_2N). Les nitrures ont une enthalpie de formation assez élevée, ce qui fait augmenter la température dans le front de combustion (peut dépasser 5000 K) et empêche la propagation de la réaction. Pour cela, l'utilisation de la pression et la présence d'un diluant (nitrure déjà formé) est nécessaire pour éviter la décomposition du nitrure formé et la fusion du métal [29]. Enfin, il existe d'autres composés complexes élaborés par SHS tels que les carbonitrures, les nitrohydrures et les oxynitrures [30, 31, 32].

II.5.2. Intermétalliques

Les intermétalliques sont parmi les matériaux pour lesquels l'avenir du procédé SHS est le plus prometteur. Ils présentent certaines propriétés spécifiques très intéressantes, notamment pour remplacer les superalliages utilisés en aéronautique dans les applications à hautes températures...etc.

En industrie, le procédé SHS est peu utilisé pour la synthèse des intermétalliques en dépit de ses multiples avantages. Par conséquent, la propagation du front de combustion présente souvent un caractère explosif du fait des fortes conductivités thermiques des compacts de poudres de départ. Toutefois, quelques

chercheurs ont pallié ce problème par l'utilisation de ralentisseurs et par amélioration des paramètres d'élaboration.

Parmi le grand nombre de composés intermétalliques existants, ceux basés sur des aluminures de métaux de transition comme le nickel, le fer ou le titane ont été largement étudiés durant les dernières décennies pour leur application comme éléments structuraux à hautes températures [33].

II.5.2.1. Aluminures de nickel

D'après les travaux de Liu et Kumar [34] et ceux de Deevi et Sikka [35], les aluminures à base de nickel, notamment le NiAl et Ni₃Al sont très attrayants par leurs propriétés physiques et mécaniques. La température de fusion du composé NiAl est de 1638°C et celle du Ni₃Al approche les 1400°C et jusqu'à une température de 1100°C. Ces composés présentent une excellente résistance à l'oxydation et à la carburation.

K. Morsi [36] exposa les diverses méthodes d'élaboration des aluminures à base de nickel, dont le procédé SHS reste le meilleur. Les composés AlNi, AlNi₃, Al₃Ni₂, Al₃Ni sont souvent élaborés par cette technique. En effet, dans le cas des produits sus-cités la réaction de synthèse s'instaure aux températures d'ignition de 900°C, leurs enthalpies de formation $\Delta_f H^\circ$ (298.15K) sont respectivement de -118,4 ; -153,1 ; -56,5 et -150,7 kJ.mol⁻¹ tandis que les températures maximales sont comprises entre 1100 et 1911°C. La formation du produit final est obtenue par diffusion à l'état solide avec une vitesse de propagation du front de 20 mm.s⁻¹.

II.5.2.2. Aluminures de titane

Les aluminures de titane, en particulier le TiAl et le Ti₃Al, sont extrêmement prometteurs pour les applications à haute température. Ils présentent divers avantages: module d'élasticité plus élevé, densité plus faible, meilleure tenue mécanique en température et plus grande résistance à l'oxydation [33]. Pour les deux composés sus-mentionnés, les températures de synthèse sont respectivement de 1450 et 1600°C et une phase liquide transitoire est survenue lors du passage du front de réaction. Selon K. Taguchi et al. [37] la présence d'une phase liquide lors de la synthèse engendre la densification par compression isostatique à chaud « HIP » et permet la production de pièces en TiAl plus denses $\approx 99\%$.

II.5.2.3. Aluminures de fer

Les composés de Fe-Al sont également prometteurs dans le domaine industriel grâce à leurs coûts d'accès assez bas, à leurs ressources mondiales et à leurs hautes résistances à l'oxydation et à la corrosion. Ils attirent donc beaucoup de chercheurs dans le monde entier. Au regard des exigences strictes et précises du milieu industriel, en particulier dans l'aéronautique, les aluminures de fer se trouvent confrontés à des faiblesses rédhibitoires: leur ténacité ainsi que leur ductilité sont très insuffisantes à température ambiante, et parfois même ils présentent une faible résistance au fluage à haute température. Cependant ce problème est souvent résolu par différentes solutions, comme l'ajout d'éléments d'addition [38].

Les composés Fe-Al, notamment FeAl et Fe₃Al, font aussi l'objet de nombreuses études du procédé SHS. Dans ce composé la réaction s'enclenche généralement à une température d'ignition comprise entre 550 et 660°C, par contre les températures de synthèse peuvent atteindre les 1000°C [39]. Le produit élaboré se forme par diffusion à l'état solide, on laissant parfois une importante porosité et quelques phases résiduelles telles que le Fe₂Al₅ et Fe₄Al₁₃.

II.5.2.4. Aluminures de niobium

Les aluminures de niobium, en particulier Nb₃Al et NbAl₃, ont acquit une attention considérable à haute température, en raison de leurs points de fusion très élevés, leurs densités relativement faible, leurs hautes résistance à l'oxydation. Ces aluminures sont habituellement élaborés par le procédé SHS. Selon C.L. Yeh et al. [40], les enthalpies de formation ($\Delta_f H^\circ$) associée à Nb₃Al, Nb₂Al, et NbAl₃ sont : -77.00, -74.09, et -130.05 kJ/mol, respectivement. En raison d'exothermicité relativement faible pour le système Nb-Al, la formation d'aluminures de niobium par une réaction SHS à partir de poudres élémentaires nécessite des traitements supplémentaires, tels que l'activation mécanique. Parfois quelque composé comme Nb₃Al et Nb₂Al sont difficiles à obtenir à l'état pur. Par conséquent, au lieu d'utiliser des poudres élémentaire, il est nécessaire de préparer des aluminures de niobium par la synthèse de combustion de type thermité avec de l'oxyde de niobium (Nb₂O₅) et de la poudre d'Al.

II.5.2.5. Intermétalliques du système Ni-Ti

Les alliages à mémoire de forme (AMF) synthétisés par SHS sont principalement les intermétalliques du système Ti-Ni. Dans ce type de matériaux la réaction est peu exothermique et généralement nécessite un préchauffage. Une faible granulométrie de nickel ainsi qu'une haute température de préchauffage favorisent l'obtention d'un composé TiNi plus dense et plus pur [41]. Certaines composites à matrice métalliques ou intermétalliques, et à renfort de fibres ou de particules sont ainsi synthétisées par SHS (tableau 2.1).

Tableau 2.1: Principaux produits synthétisés par SHS [10, 14, 20].

| Famille | Composés |
|-------------------------|---|
| Borures | AlB ₁₂ , CaB ₆ , , MnB ₂ , MoB, MoB ₂ , MoB ₄ , CoB, CrB, CrB ₂ , HfB, HfB ₂ , LaB ₆ , MnB, Mo ₂ B ₅ , NbB, NbB ₂ , TaB, TaB ₂ , Pd ₅ B ₂ , Pt ₂ B, ReB ₂ , TiB, TiB ₂ , UB ₂ , VB, V ₃ B ₂ , WB, W ₂ B, YB ₂ , YB ₄ , ZrB, ZrB ₄ . |
| Carbures | Al ₄ C ₃ , Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , HfC, NbC, Nb ₂ C, SiC, TaC, Ta ₂ C, TiC, ZrC, WC, W ₂ C. |
| Siliciures | Cr ₃ Si, CrSi ₂ , FeSi, FeSi ₂ , MoSi ₂ , Mo ₅ Si ₃ , Mo ₃ Si, NbSi ₂ , Nb ₅ Si ₃ , NiSi ₂ , NiSi, Ni ₂ Si, TaSi ₂ , Ta ₂ Si, Ta ₅ Si ₃ , TiSi ₂ , TiSi, TiSi ₃ , Ti ₅ Si ₃ , ZrSi, ZrSi ₂ , Zr ₅ Si ₃ , V ₅ Si ₃ , VSi ₂ , V ₃ Si, WSi ₂ . |
| Nitrures | AlN, BN, Be ₃ N ₂ , CrN, Cr ₂ N, HfN, LaN, MoN, Mg ₃ N ₂ , NbN, Nb ₂ N, SiN, Si ₃ N ₄ , TaN, Ta ₂ N, TiN, Ti ₂ N, VN, V ₂ N, WN, W ₂ N, ZrN. |
| Oxydes | Al ₂ O ₃ , BaSiO ₃ , BaTiO ₃ , CoMn ₂ O ₄ , Cr ₃ O ₂ , CuFe ₂ O ₄ , MgMn ₂ O ₄ , MnTiO ₃ , PbTiO ₃ , YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} . |
| Hydrures | TbH ₂ , CsH ₂ , IH ₂ , NbH ₂ , PrH ₂ , TiH ₂ , ZrH ₂ . |
| Intermétalliques | CoAl, CuAl, CuAl ₂ , Cu ₉ Al ₄ , Fe ₂ Al ₅ , Fe ₃ Al, FeAl, FeTi, MnBi ₂ , NbGe, NbGe ₂ , NiAl ₃ , NiAl, Ni ₂ Al ₃ , Ni ₃ Al ₂ , Ni ₃ Al, NiTi, Ni ₂ Ti, NiTi ₂ , Ti ₃ Al, TiAl, TiAl ₃ , TiCo, PdAl, PtAl, Re ₂ Hf, ZrAl ₂ , ZrNi. |
| Composites | Al ₂ O ₃ -Fe, FeAl-TiC, FeAl-Al ₂ O ₃ , Fe ₃ Al-SiC, MoB-Al ₂ O ₃ , TiB ₂ -TiC, Si-SiC, SiC-Al ₂ O ₃ , SiC-MgO, TiC-Al ₂ O ₃ , TiC-Ni, TiCZrO ₂ , WC-Al ₂ O ₃ , NiAl-Al ₂ O ₃ , MoSi ₂ -Al ₂ O ₃ , MoSi ₂ -WSi ₂ , TiSi ₃ -SiC, TiAl-Al ₂ O ₃ . |

II.6. Paramètres influants sur une réaction de type SHS

Les paramètres affectant une réaction SHS sont : la taille des réactifs de départ, la conductivité thermique des réactifs et des produits, vitesse de chauffe, la densité initiale des mélanges compactés, le mode d'amorçage, les impuretés, l'atmosphère de synthèse et les états physiques des réactifs (solide, liquide, gaz). La plupart de ces paramètres sont interdépendants et ont un effet significatif sur la morphologie et les propriétés des produits synthétisés.

II.6.1. Granulométrie des réactifs

La taille des particules de poudres réactives affecte considérablement l'ignition et la propagation du front de combustion. Selon certaines recherches sur le procédé SHS, plus les poudres réactives sont fines plus la réaction de combustion devient plus rapide et complète. Cependant, il existe souvent un intervalle de granulométrie (généralement entre 0.1-100 μm) assurant une densification parfaite des réactifs et par conséquent une meilleure réactivité. L'épaisseur de la zone réactionnelle diminue lorsque les granulométries sont faibles quoique la vitesse de propagation du front s'amplifie [10].

II.6.2. Densité des compactés de réactifs

La densité à vert est un paramètre essentiel dans la synthèse par SHS. Il affecte directement la conductivité thermique du mélange comprimé. La compression des poudres engendre en effet un contact très important entre les particules, donc une plus grande conductivité thermique. Lorsque cette dernière est assez élevée, elle favorise une dissipation de chaleur trop rapide ce qui augmente le risque de freinage de la réaction par le manque d'énergie. En plus, une faible conductivité peut empêcher ainsi la propagation de la chaleur.

II.6.3. Mode d'amorçage

Les différents modes d'amorçage influent considérablement sur l'homogénéité du produit. Dans la plus part des cas l'amorçage se fait par résistance chauffante, laser, atmosphère chauffante, microondes. Un chauffage par flux uniforme dans toutes les

directions de l'espace ou par microondes permettrait d'obtenir de meilleures densités et une bonne homogénéité.

II.6.4. Vitesse de propagation

La vitesse de propagation de la réaction, sa stabilité et la température de combustion maximale réalisée lors d'une réaction SHS dépendent essentiellement de la quantité de chaleur générée par la réaction et la perte de chaleur sur le front de réaction. La dissipation thermique du front de réaction se produit par des pertes de chaleurs à l'environnement et le transfert thermique au mélange adjacent de réactif qui est toujours au-dessous de la température d'ignition ou d'amorçage de la réaction. Par conséquent, n'importe quelle perturbation de ces facteurs peut avoir comme conséquence un changement de la vitesse et de la stabilité du front de réaction.

II.7. Techniques associées à une réaction SHS

Les paramètres influants sur la réaction ainsi que la nature chimique des réactifs ne permettent pas souvent d'amorcer la réaction à des températures suffisamment réduites, de satisfaire les critères d'autopropagation et d'obtenir des produits purs, homogènes et denses. Dans le but d'une amélioration du procédé et d'élaboration des produits ayant des caractéristiques spécifiées il est nécessaire d'associer à la simple réaction SHS des techniques complémentaires.

II.7.1. Broyage à haute énergie et activation mécanique des réactifs

Contrairement au broyage classique utilisé depuis la préhistoire pour réduire en poudre des matériaux, le broyage à haute énergie permet de synthétiser, à température ambiante, des matériaux organisés à l'échelle nanométrique, difficiles, voire impossibles à obtenir par des méthodes classiques. Cette méthode consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre et des billes contenues dans une enceinte étanche. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants. Lorsque la fréquence des chocs augmente, les déformations-ruptures-soudures alternées des particules engendrent une diminution de leurs tailles.

C'est le rapport des fréquences de fracture et de collage qui fixe la taille finale des agrégats de poudre [42]. La figure 2.3 montre le principe du broyage à haute énergie.

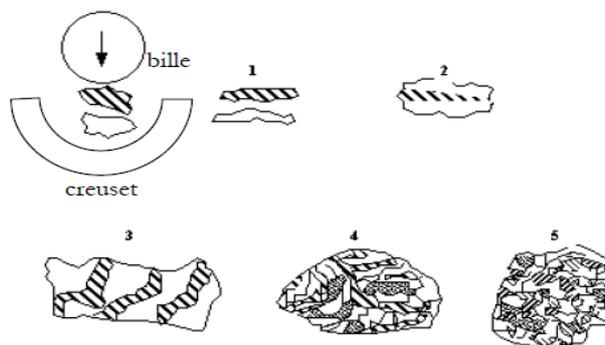


Figure 2.3 : Principe du broyage à haute énergie.

Ils existent divers modèles de broyeurs, les plus courants sont :

- **Le broyeur planétaire** : dans lequel une dizaine de billes de 1 ou 2 cm de diamètre sont placées avec la poudre dans une enceinte, solidaire d'un disque qui tourne en sens opposé à elle.
- **L'attriteur** : dans lequel plus de 1000 billes de 0,2 à 1 cm de diamètre sont entretenues avec la poudre dans un caisson vertical et sont agitées par des éléments fixés à l'axe, qui tourne.
- **Le broyeur à vibrations** : dans lequel le mouvement de l'enceinte de broyage et des billes est vibratoire et aléatoire dans toutes les directions de l'espace.

Une nouvelle méthode de production de matériaux purs et nanostructurés, appelée MASHS (Mechanically Activated Self-propagating High-temperature Synthesis), a été développée par Charlot et al. [43]. Ce procédé est composé de deux étapes successives : la première, c'est l'étape d'activation mécanique menée à l'intérieur du broyeur planétaire, développée par Abdellaoui et al. [44], dans lequel les poudres élémentaires sont cobroyées (plus de 4h de temps). Cette étape d'activation mécanique permet l'élaboration de poudres micrométriques constituées de composants élémentaires répartis à l'échelle nanométriques. La seconde étape, consiste à un amorçage de la réaction SHS dans le mélange activé, préalablement compacté. Plusieurs chercheurs ont travaillé sur ce procédé pour l'élaboration des produits nanométriques, à titre d'exemple la synthèse du composé FeAl [43]. Dans la plus part

des composés étudiés, le procédé MASHS n'élimine pas l'effet de la réaction SHS sur la porosité.

II.7.2. Le procédé MAFAPAS

Le procédé MAFAPAS (Mechanically Activated Field Activated Pressure Assisted Synthesis) consiste à densifier les produits de la réaction pendant son déroulement. Un système de compression assistée est alors conçu pour aider à densifier le matériau. Tout comme le MASHS, cette technique est initiée par une activation mécanique des poudres dans un broyeur planétaire conduisant à la formation d'agrégat micrométriques dans lesquels les cristallites des constituants élémentaires sont répartis aléatoirement. La seconde étape qui a pour objet la synthèse et la consolidation par activation de la réaction en appliquant un fort courant électrique (1250 à 1500A) et une pression mécanique. Ce procédé a été appliqué avec succès au cas FeAl. Le produit élaboré présente une bonne distribution nanométrique mais conserve un état de contraintes résiduelles induites par la pression appliquée en cours de la réaction [45]. Le principe du procédé est illustré sur la figure 2.4.

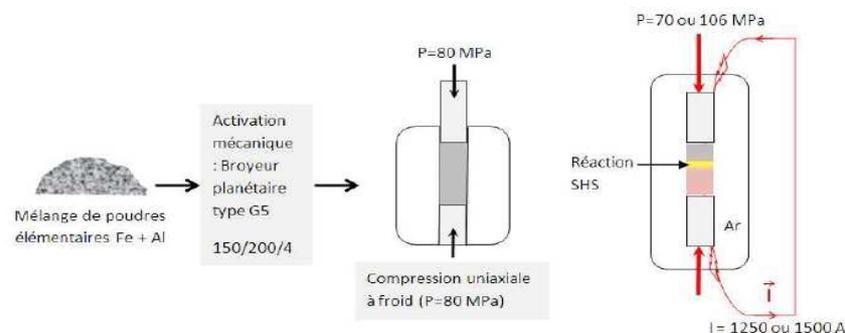


Figure 2.4 : Présentation de principe du procédé MAFAPAS.

II.7.3. Procédé SHS sous champ

Le procédé SHS sous champ, appelé aussi FACS « Field-Assisted Combustion Synthesis » est destiné à des synthèses dont l'exothermicité est trop faible pour que la réaction soit naturellement autoentretenu, ou dont la propagation est instable. La figure 2.5 schématise le principe de ce procédé, dont un compacté de poudres, éventuellement conducteur, est placé entre deux électrodes en graphite et subit un échauffement par passage du courant électrique. Si l'échantillon est trop important et

l'intensité est importante, l'échantillon peut d'ailleurs subir une explosion thermique. Dans le cas contraire, la réaction doit être amorcée à l'aide d'un dispositif classique tel qu'un filament de tungstène, ou une plaque de graphite. En outre, ce procédé présente divers avantages, dont l'aspect le plus important réside dans la formation de lignes de concentration du courant qui provoquent une dissipation de l'énergie électrique dans cette zone provoquant ainsi une amplification considérable de la température et, par conséquent, la fusion d'un réactif comme le cas du SiC [11].

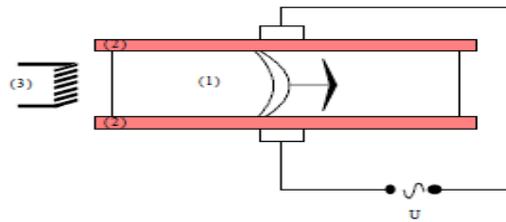


Figure 2.5: Principe du procédé FACS.

II.7.4. Procédé SHS Centrifugation

Cette technique a été utilisée pour des synthèses particulières, sous forte accélération. Elle est souvent utilisée dans l'industrie, à titre d'exemple : fabrication des tubes et tuyauteries résistants à l'oxydation et à la corrosion à haute température.

Elle consiste à faire tourner à grande vitesse un tube d'acier rempli de mélange de Fe_2O_3 et d'aluminium. Lorsque le mouvement de rotation est enclenché, la réaction est amorcée à l'extrémité du tube au moyen d'un chalumeau oxyacétylénique. La réaction thermitique ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{Fe}$) forme le fer qui colle à la paroi du tube en acier et une couche d'alumine, très résistante à la corrosion, couvre la surface intérieure du tube (figure 2.6) [11].

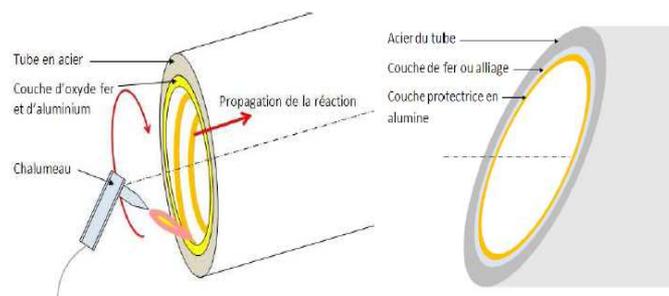


Figure 2.6: Principe de synthèse par SHS centrifugation.

Chapitre III : Elaboration des intermétalliques Fe-Al par SHS

III.1. Introduction

Les composés intermétalliques sont constitués de deux ou plusieurs éléments métalliques et présentent une structure cristallographique différente de celle des éléments qui les composent. Ces derniers présentent des caractéristiques mécaniques et physico-chimiques très intéressantes et qui sont intermédiaires entre celles des métaux et des céramiques. Ces propriétés sont dues aux fortes liaisons entre les atomes des éléments qui les constituent et ainsi qu'à leur structure cristallographique ordonnée. Parmi ces caractéristiques : la faible densité, l'excellente résistance mécanique à haute température et le faible coût comparé aux céramiques. Néanmoins, la majorité des intermétalliques présentent de faibles propriétés à température ambiante, telle que la ductilité et la ténacité.

Parmi les nombreux matériaux intermétalliques existants, ceux correspondant au système fer-aluminium font l'objet de cette étude. Ils présentent divers avantages : faible densité, une température de fusion très importante et une forte résistivité électrique. En outre, ils présentent une excellente résistance à la corrosion dans les atmosphères oxydantes due à la formation d'une couche protectrice. Ils sont utilisés comme élément de chauffe, échangeur de chaleur, pièces en mouvement (soupapes, aubes de turbines...) pour l'automobile et l'aéronautique et d'une manière générale dans toutes les applications nécessitant une excellente résistance à la corrosion à hautes températures.

Dans ce chapitre, nous aborderons d'abord la métallurgie physique du système Fe-Al. Après avoir présenté les caractéristiques de ces composés intermétalliques, nous exposerons leur processus de formation par frittage réactif.

III.2. Métallurgie physique du système Fe-Al

Le fer est un élément métallique blanc argenté, magnétique, malléable et de masse atomique de 55,845. Il fond à 1538 °C et il a une densité de 7,875 g/cm³. C'est le quatrième élément le plus abondant de la croûte terrestre.

L'aluminium est un métal blanc, léger, de masse atomique de 26,980. Il est malléable, résistant et bon conducteur d'électricité. Il fond à 660 °C et il a une densité de 2,699 g/cm³. Il est très abondant dans la nature sous forme oxydée, généralement il

est tiré de la bauxite et son extraction est peu coûteuse. Au contact de l'air, il se couvre rapidement d'une couche résistante et transparente d'oxyde d'aluminium qui le protège de la corrosion. C'est pourquoi les matériaux en aluminium ne ternissent pas et ne se corrodent pas.

III.2.1. Le diagramme binaire fer-aluminium

Le diagramme d'équilibre des phases du système binaire Fe-Al est présenté sur la figure 3.1. Sur le coté gauche du diagramme on peut voir que la solubilité d'Al dans le Fe est dans la gamme de plusieurs pour cent. A partir de 12 % d'Al des phases intermétalliques se produisent, la phase α subit des transformations ordre-désordre avec modification des propriétés mécaniques et magnétiques [46]. Selon le diagramme, entre 23% et 52% at. on observe deux phases intermétalliques ordonnées Fe_3Al et $FeAl$ qui se cristallise respectivement dans les structures DO_3 et B_2 . Ces dernières sont stables dans la gamme de 23 à 36% at. pour le Fe_3Al et de 36 à 52 % pour le $FeAl$. Pour les faibles teneurs en aluminium ($\sim 20\%$ at.), la solution solide Fe-Al se cristallise dans la structure désordonnée de type A_2 comme le montre le diagramme (figure 3.1) [47].

Les différentes transformations lors des transitions ordre-désordre sont bien développées à la référence [48]. Pour des teneurs inférieures à 27%, la phase α Fe peut se transformer et coexister avec une phase B_2 naissante. La phase DO_3 est le résultat d'une transformation α Fe + B_2 ou directement d'une transition d'ordre α Fe \rightarrow DO_3 . Pour des teneurs variant de 23 % à 52 %, la phase désordonnée α Fe se transforme en une phase ordonnée B_2 et avec la diminution de la température il y aura la transformation de : $B_2 \rightarrow D03$ [48].

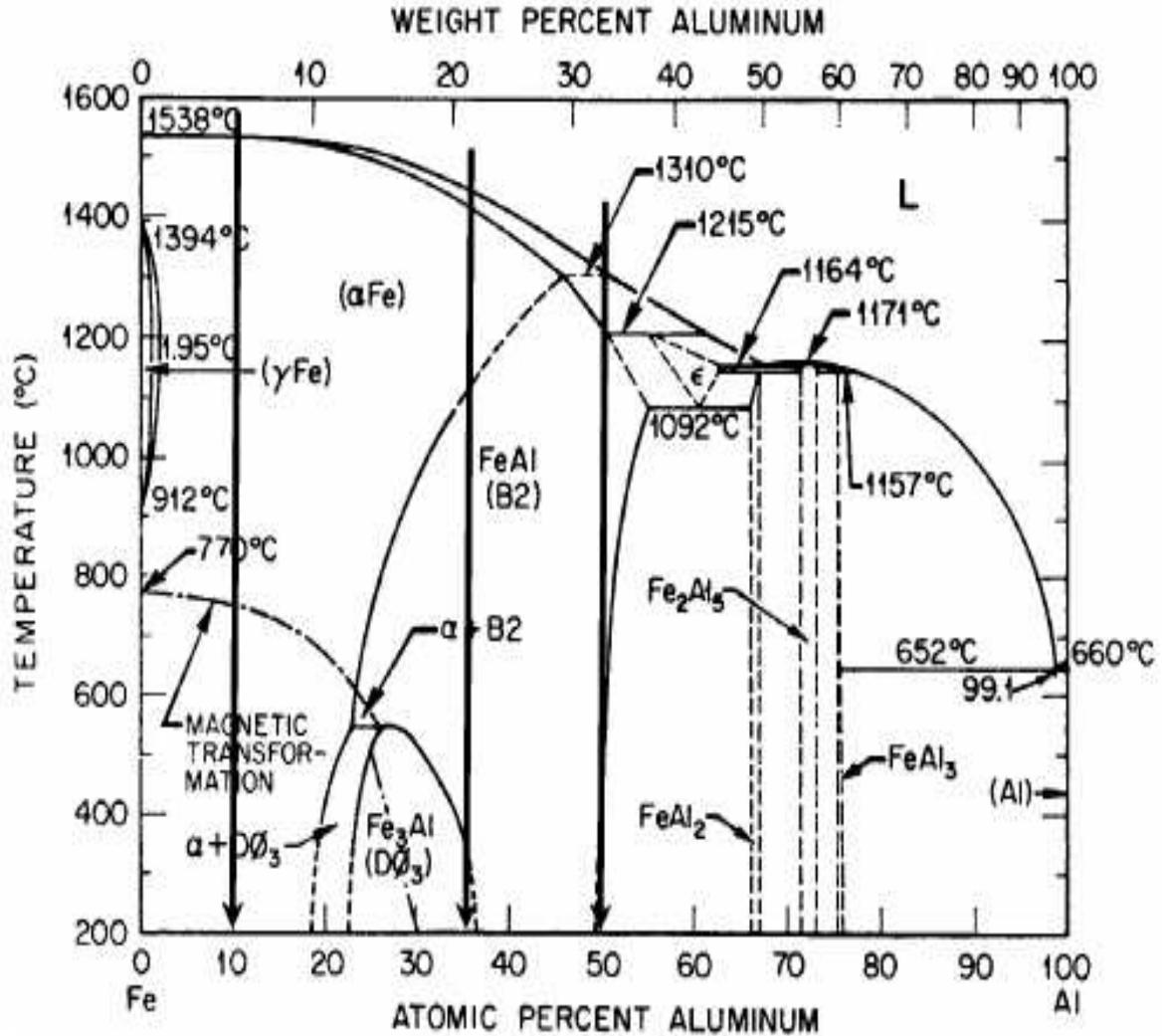


Figure 3.1 : Diagramme d'équilibre binaire fer-aluminium [47].

III.2.2. Structure cristallographique

La structure ordonnée B₂ est cubique centré avec un paramètre de maille a . La figure 3.2(a) montre que les atomes de fer occupent les sommets, par contre les atomes d'aluminium occupent le centre de la maille. Pour la seconde structure ordonnée figure 3.2 (b) DO₃ de paramètre $a_0 = 2a$, les 12 atomes de fer occupent les 4 sites octaédriques et les 8 sites tétraédriques, par contre les 4 atomes d'aluminium sont placés aux sommets et aux milieux des faces. La structure A₂ est aussi cubique centré ainsi que schématisé sur la figure 3.2 (c). Les atomes de fer et d'aluminium occupent aléatoirement les sommets et les centres de mailles.

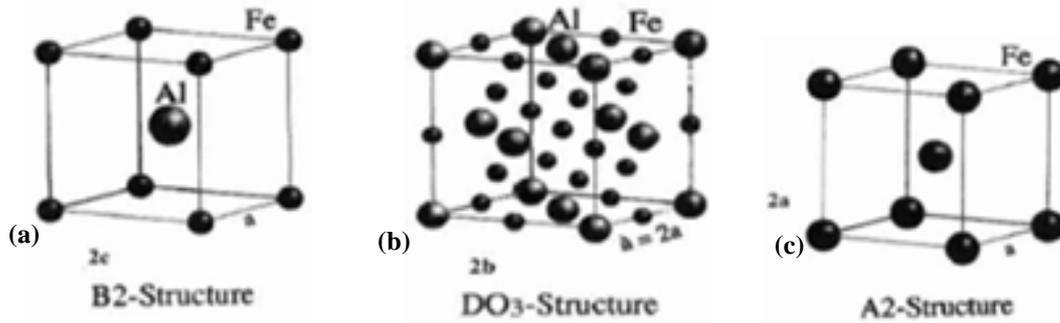


Figure 3.2 : Structures cristallographiques B2, DO₃ et A₂ [47].

III.3. Caractéristiques des intermétalliques fer-aluminium

Les alliages intermétalliques riches en fer du système fer-aluminium, Fe₃Al et FeAl, ont des propriétés très intéressantes pour des applications mécaniques à haute température. Contrairement aux autres aluminures, tels que Ni₃Al, TiAl ou NiAl, les alliages Fe-Al présentent l'avantage incontestable d'être composés de métaux non stratégiques : ils sont abondants et peu chers. De plus, la légèreté de l'aluminium accorde aux alliages Fe-Al une faible densité qui varie entre 5.4 g/cm³ et 6.7 g/cm³ selon le pourcentage atomique de l'aluminium. Ils présentent une bonne résistance au frottement, une facilité de fabrication et une excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion même dans des milieux très agressifs. En effet, une couche de passivation adhérente d'alumine (Al₂O₃) se forme à leur surface et leur procure ainsi une protection efficace. Cependant, leur fragilité à température ambiante et la faible résistance au fluage à haute température constituent un véritable obstacle pour leur application au niveau industriel.

Tableau 3.1 : Les propriétés physiques des principaux aluminures de fer [49].

| Composé | Structure cristalline | Température de fusion (°C) | Densité (g/cm ³) | Mode de rupture | Ductilité(%) RT |
|--------------------|-----------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|
| Fe ₃ Al | DO ₃ | 1540 | 6.7 | C | 4-8 |
| FeAl | B ₂ | 1370 | 6.06 | IG +/- C | 2.5-8 |

Avec IG: rupture intergranulaire, C : rupture intragranulaire par clivage.

III.3.1 Origine de la fragilisation des alliages fer-aluminium

Plusieurs hypothèses prévalent pour expliciter les origines de la fragilité des alliages Fe-Al, notamment les composés FeAl et Fe₃Al. La fragilité pourrait découler du fait que ces matériaux ont des structures cubiques ordonnées. La rupture se manifeste sous deux formes : la rupture intergranulaire et la rupture intragranulaire. La première est souvent attribuée à une ségrégation d'impureté sur les joints de grains tandis qu'il est bien admis que la seconde trouve son origine dans l'effet environnemental en présence de vapeur d'eau, ou d'une autre source d'hydrogène [50, 51].

Plusieurs travaux expérimentaux ont démontrés que les propriétés mécaniques peuvent être améliorées par l'addition des éléments tels que le carbone, le bore et d'autres éléments de transitions (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, et le W). Crimp et Vedula [52] ont été les premiers à mettre en évidence l'effet du bore sur le mode de rupture du composé FeAl. En effet, le bore renforce les joints de grains en faisant passer le mode de rupture d'intergranulaire à l'intragranulaire [53, 54]. La présence de faibles quantités de carbone dans l'alliage FeAl peut améliorer ainsi la ductilité en produisant les interfaces carbure/matrice qui agissent comme des pièges à l'hydrogène. Pour l'alliage Fe₄₀Al-0.6C, Pang et Kumar [55] constatent en effet que la présence de carbures modifie le mode de rupture, puisque la rupture évolue d'intergranulaire à mixte lorsque la vitesse de déformation augmente. Schneibel et al. [56] ont montré que l'ajout du vanadium ou du cobalt à 5% dans l'alliage Fe-45%Al-5%X-0.2%B-0.1%Zr augmente le module de Young.

III.3.2. Résistance au fluage des alliages fer-aluminium

Les intermétalliques fer-aluminium présentent une faible résistance au fluage à haute température par rapport à celle des aciers et des alliages métalliques. Ce comportement est généralement attribué à l'ordre dans la structure de ces composés et aux dislocations qui facilitent les ruptures intergranulaires [57]. En effet, les alliages Fe-Al présentent de fortes concentrations de défauts structuraux même après un lent refroidissement.

Des voies d'investigation sont explorées pour résoudre ce lourd handicap. L'une d'entre elles consiste à réduire la taille de grain et à améliorer la cohésion

intergranulaire, notamment, une élaboration de ces alliages par métallurgie des poudres et une distribution fine de particules aux joints de grains [58]. D'autres auteurs suggèrent, entre autre, que l'ajout d'éléments d'addition permet de contenir les mécanismes de migration lacunaires et progresse les caractéristiques mécaniques des composés Fe-Al, comme dans le cas du Fe-40Al-0.2Mo-0.05Zr-0.5Ti-0.2C-0.02B la résistance au fluage a été significativement améliorée [50]. Le molybdène est l'élément qui améliore le plus efficacement la résistance au fluage des alliages Fe₃Al.

III.3.3. Résistance à l'oxydation des alliages fer-aluminium

Les composés FeAl et Fe₃Al renferment une quantité importante d'aluminium suffisante pour former une couche protectrice et très compacte composée exclusivement d'alumine. Grabke [59] a réalisé des essais d'oxydation de différents alliages FeAl, en particulier Fe-48Al, à des températures variant de 800 °C à 1100 °C. A basse température (800°C), la couche d'alumine formée présente de phases métastables (θ -, γ - et δ -Al₂O₃), tandis qu'à haute températures (1100°C), l'alumine est composée seulement d'une phase stable α -Al₂O₃. La cinétique de croissance de la couche d'oxyde stable est plus lente que celle des phases métastables, qui semblent subir des transformations au cours du cycle, ce qui explique la bonne résistance à l'oxydation à haute température. En effet, des études ont montré que les transitions entre phases métastables et de l'alumine influent sur la cinétique d'oxydation en favorisant un meilleur comportement à plus haute température [48].

III.4. Elaboration du composé FeAl par frittage réactif SHS

Le processus de formation du composé FeAl suscite un grand intérêt ces dernières années. De nombreuses recherches ont été développées pour expliquer les divers mécanismes intervenant lors de la formation de cette phase ordonnée FeAl. L'une des principales études a été développée par Gedevanishvili et Deevi [39]. Selon les auteurs, deux réactions exothermiques ont été observé lors du chauffage d'un mélange de poudre de fer et d'aluminium (figure 3.3), éventuellement compacté et fritté sous une atmosphère contrôlée. La première réaction se déroule à 560°C, où la réaction de combustion s'enclenche et elle est responsable de la formation d'une phase transitoire dur et fragile Fe₂Al₅ qui est générée par diffusion d'aluminium dans le fer.

Comme le montre le tableau 3.2, la densité du composé Fe_2Al_5 est beaucoup plus faible que la densité du mélange de Fe-40Al. Cela signifie que Fe_2Al_5 est un produit intermédiaire dans la synthèse du composé FeAl, et par conséquent le comprimé de poudre devrait subir quelques changements de volume « gonflement » au cours du processus.

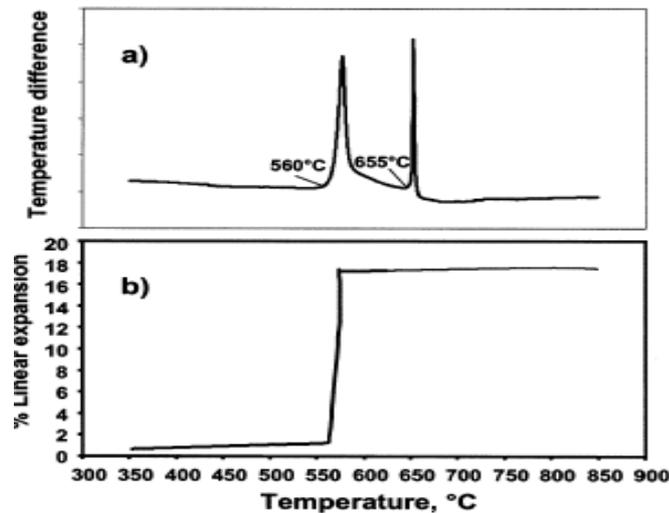


Figure 3.3 : Analyses thermiques et dilatométrique dans le mélange Fe-40%Al chauffé à 850°C avec une vitesse de 5°C/min [39].

Cependant, la seconde réaction qui se développant à une température de 655°C, conduit à la nucléation et à la croissance de la phase FeAl. Cette dernière réaction, résulte de l'interaction entre le fer « Fe » et la phase transitoire « Fe_2Al_5 », tel que confirmé par Gao et al. [9]. Cette étude montre ainsi que la vitesse de chauffe influe énormément sur la densité du produit recherché. Alors, pour une grande vitesse de chauffage (5°C/min) la réaction s'enclenche à partir de 670°C, dans le cas contraire (0.5°C/min) cette dernière commence à une température inférieure 540°C. La figure 3.4 met en évidence l'influence de la phase transitoire Fe_2Al_5 sur la densité des produits frittés à de faible vitesse de chauffe (0.5°C/min). Les échantillons frittés à cette vitesse sont plus denses (moins poreux) que les échantillons frittés avec une vitesse plus importante.

Tableau 3.2 : Propriétés des composés FeAl et Fe₂Al₅ [39].

| | Teneur en aluminium % at. (% mas.) | Densité du Produit (g/cm ³) | Point de fusion (°C) | Enthalpie de formation (kJ.mol ⁻¹) | Structure cristalline |
|---------------------------------|---------------------------------------|---|-------------------------|---|-----------------------|
| Fe | - | 7.86 | 1538 | - | C.C |
| Al | - | 2.7 | 660 | - | C.F.C |
| FeAl | 40 (24) | 6.06 | 1370 | - 12.0 | C.C |
| Fe ₂ Al ₅ | 71.4 (54.7) | 3.96 | 1171 | - 34.3 | Orthorhombique |
| Fe-40Al | 40 (24) | 5.39 | - | - | - |

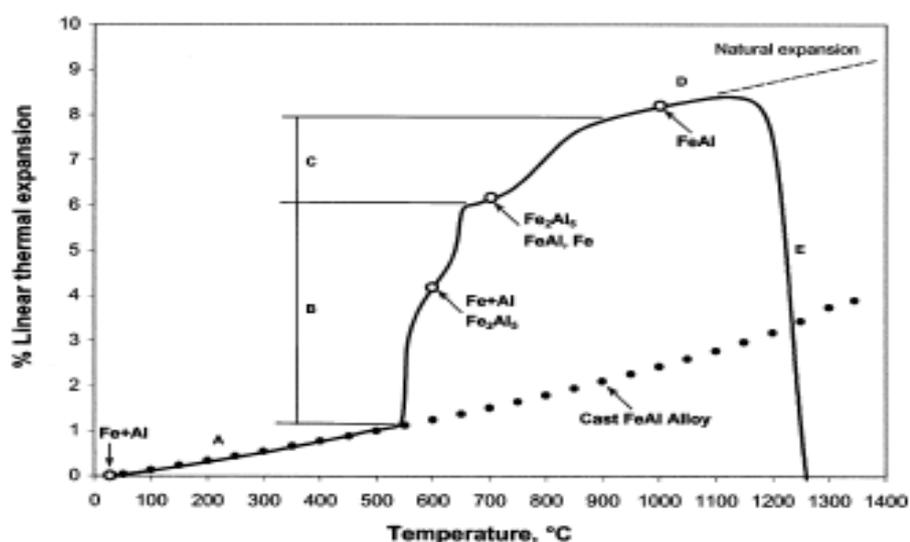


Figure 3.4: Phases formés et profil de l'expansion volumique dans le cas du composé Fe-40%Al fritté à des température entre 1000-1350°C avec une vitesse de chauffe de 0.5°C/min [39].

Afin d'étudier le mécanisme de la réaction de synthèse dans les deux cas (vitesse à 0,5°C/min et à 5°C/min), des expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions que l'expérience présentée par la figure 3.4, sauf que ces expériences ont été interrompues à différentes températures 500, 600, 700 et 1000 °C (figure 3.5).

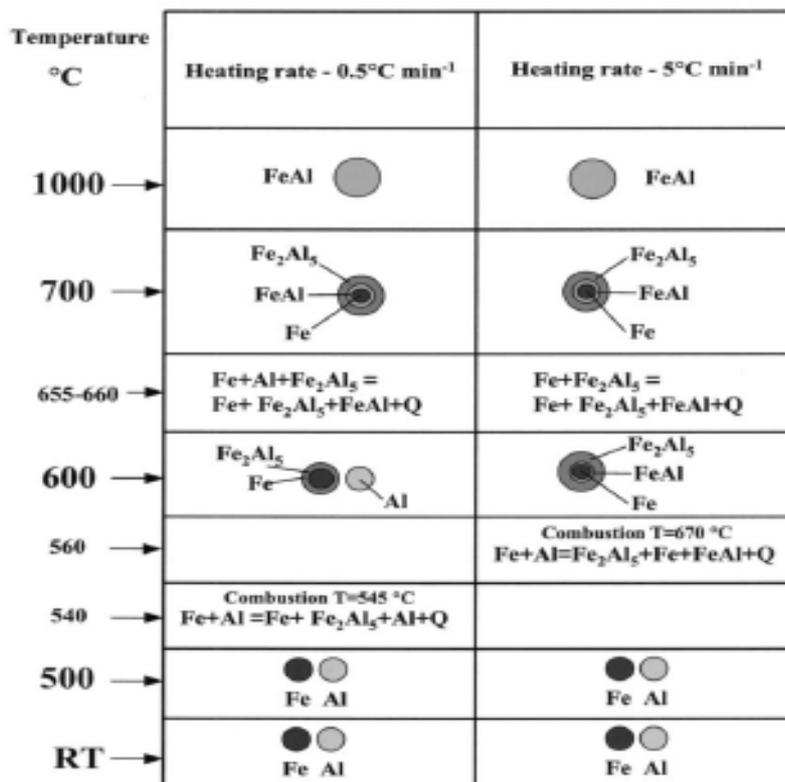


Figure 3.5: Processus réactif et phases formées au cours du chauffage pour deux vitesses de chauffe du mélange Fe-40%Al [39].

Afin de trouver la cause probable du problème de gonflement lors du processus de frittage d'un mélange de poudre de fer et d'aluminium, une étude de deux compositions (Fe-29% et 71,5%Al en atomes) a été menée par Kang et Hu [60]. Les températures de frittage qui ont été choisies pour étudier les transformations de phase dans les deux compositions Fe-29% et 71,5%Al respectivement sont (500, 550, 650, 750 et 850°C) et (550, 600, 650, 700 et 750°C). Les auteurs ont révélé par analyses de DRX les différentes phases qui apparaissent au cours du frittage des deux mélanges (figure 3.6). Dans les deux cas, les auteurs montrent que le composé Fe_2Al_5 est une phase transitoire et que le gonflement des échantillons est dû à la forte exothermicité et à la violence de la réaction SHS. Les températures d'ignition et de fin de réaction sont, respectivement pour Fe-29%Al et Fe-71,5%Al, de 625-663°C et 629-651°C.

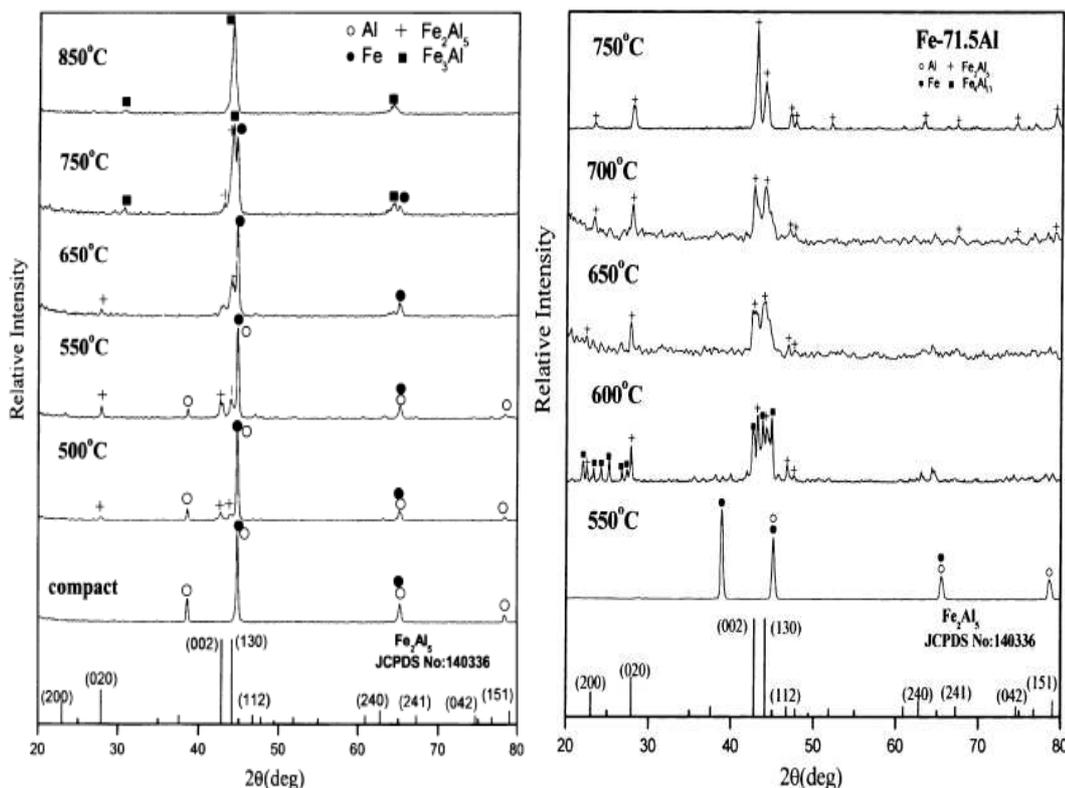


Figure 3.6: Phases formées après frittage des compositions Fe-29 et 71,5%Al à différentes températures [60].

Dans le but de comprendre les différents phénomènes qui se produisent avant et pendant la réaction SHS du composé Fe-Al, Ewelina Pohec et al. [61] ont étudié le frittage isotherme d'un mélange de poudres élémentaire de fer et d'aluminium, éventuellement pressé puis fritté à différentes températures (570-630 °C). Les auteurs confirment qu'il existe deux mécanismes de formation des composés Fe-Al. Le premier mécanisme repose sur la formation des phases de haute teneur en aluminium qui sont FeAl₃ et Fe₂Al₅. Tel que mentionné plus haut, ces phases transitoires sont formées par diffusion d'aluminium dans le fer. Comme le montre la figure 3.7, dans un premier temps la diffusion d'aluminium est très lente (zone 1). Dans la gamme de température de 300-500°C la vitesse de diffusion d'aluminium est faible et la teneur en aluminium dans le réseau cristallin de fer augmente lentement (zone2). Avec l'augmentation de la température, au dessus de 500°C la teneur en aluminium diffusé augmente rapidement (zone 3) jusqu' à une température de 600°C.

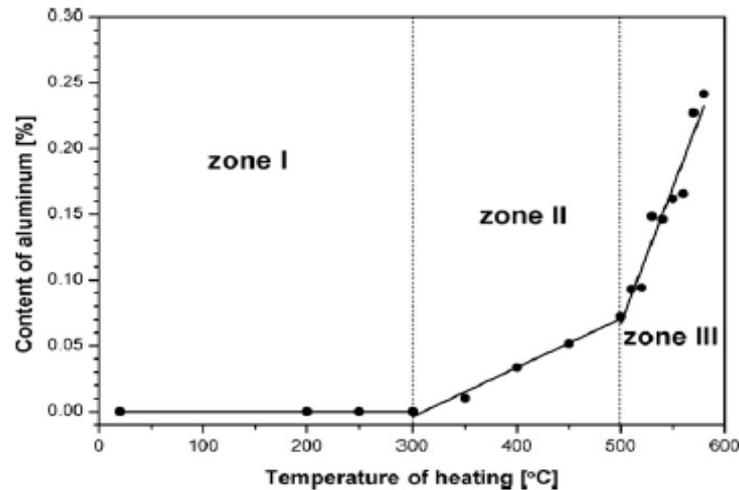


Figure 3.7: Teneur d'aluminium diffusé dans le fer en fonction de la température de frittage [61].

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

III.5. Influence du broyage à haute énergie sur la réaction SHS dans le cas du système Fe-Al

L'objectif du procédé MASHS est la synthèse d'un matériau nanostructuré et dense. Charlot et al. [62] ont appliqué ce procédé à la synthèse du composé FeAl . La synthèse repose sur deux étapes : l'activation mécanique (MA) qui est un pré-broyage énergétique de courte durée conduisant à des poudres nanostructurées et la synthèse des composés par une réaction SHS. Une première partie du travail a été d'étudier l'influence des différents paramètres contrôlant ce procédé MASHS et une seconde partie fut de comprendre les chemins réactionnels à partir d'un dispositif original autorisant le suivi in-situ et en temps réel en utilisant la diffraction des rayons X

(rayonnement synchrotron) couplée à une thermographie infrarouge. Il a été clairement démontré que l'utilisation de poudres activées mécaniquement entraîne une diminution de la température d'amorçage de la réaction de combustion, où elle atteint 400°C alors qu'elle dépasse toujours 550°C lorsque les mélanges Fe+Al ne sont pas activés. La vitesse de propagation augmente jusqu'à $12\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ alors qu'elle n'est que de 2,5 pour l'échantillon d'origine alors que le taux d'augmentation de la température augmente de $480^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ à $1600^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. Le spectre de diffraction obtenu (figure 3.8) montre la formation d'un composé intermédiaire qui disparaît en fin de réaction. Le composé obtenu en fin de réaction est le FeAl pur.

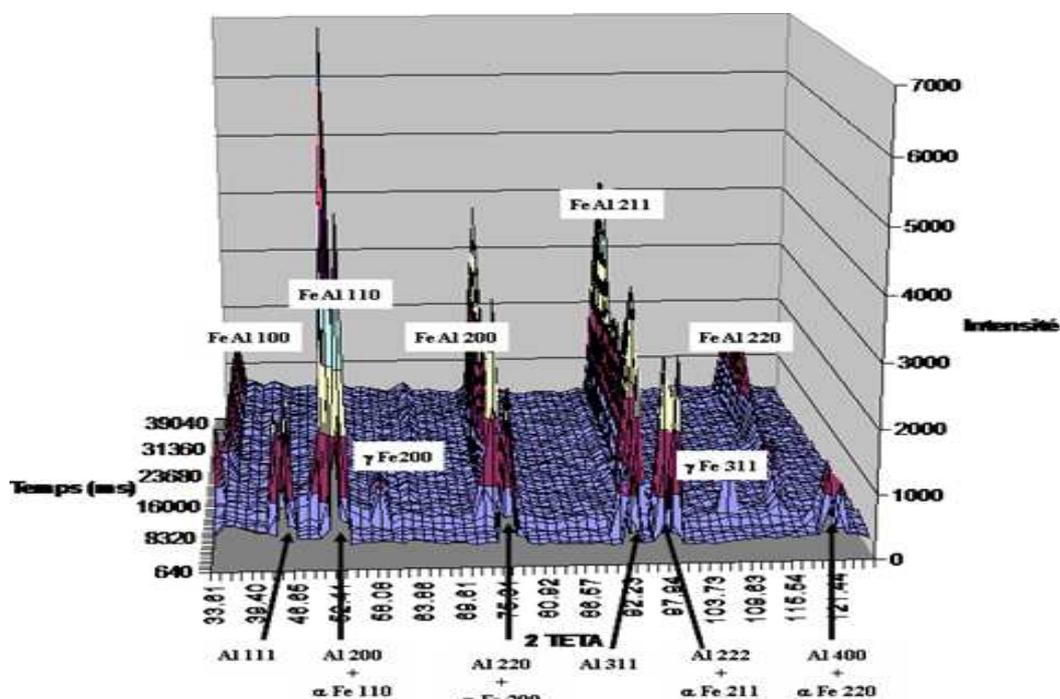


Figure 3.8 : Spectre de diffraction en temps réel du mélange FeAl élaboré par MASHS.

Chapitre IV : Composites à matrice métallique et renfort de particules

IV.1. Introduction

Les matériaux composites ont été utilisés par l'homme depuis la préhistoire. Le premier exemple à citer est le composite de terre mélangée à la paille qui est utilisée pour la construction des abris. Il s'est avéré que les propriétés du matériau formé sont plus intéressantes que celles des matières premières utilisées. De plus, certains chercheurs ont créé l'imperméable avec du caoutchouc et le coton et d'autre dépose le brevet du béton armé. De ce fait, nous arrivons donc à une définition : le matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscible mais qui peuvent adhérer l'un à l'autre. Le matériau composite est constitué de deux éléments : le renfort qui sert d'ossature et la matrice qui sert de protection.

Les matériaux composites ont beaucoup été développés au XXème siècle et ont envahis beaucoup de domaine, notamment les transports, l'aéronautique et l'aérospatiale. Ils permettent un gain de poids considérable par rapport aux matériaux conventionnels tout en gardant des propriétés mécaniques similaires voir meilleures.

Les composites à matrice métallique (CMM) ont été développés à partir des années 1960-1965 aux Etats Unis et en France. Les applications envisagées étaient orientées exclusivement vers l'industrie aéronautique et spatiale. A partir des années 1980, la disponibilité des fibres céramiques à bon marché a permis un grand développement et des applications industrielles plus larges.

Dans ce chapitre nous présentons les matériaux composites d'une manière générale. Par la suite, nous étalerons notre recherche sur les matériaux composites à matrices métallique (CMM) et plus spécialement ceux à renforts de particules (CMMp), où nous allons présenter leurs constituants, leurs principales propriétés et ainsi que les divers techniques d'élaboration dont la métallurgie des poudres reste la plus répandue.

IV.2. Généralités sur les composites

Un matériau composite est constitué de plusieurs matériaux différents non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion. Il possède des propriétés mécaniques meilleures que celles de chacun de ses constituants pris séparément. Sa structure peut être schématisée par une matrice (organique, métallique, céramique)

recevant des renforts de formes diverses (fibres longues ou courtes, particules fines) et de nature variable (matériau organique, métallique, céramique ou végétal). La figure 4.1 montre le schéma d'un matériau composite. Le renfort assure souvent la tenue mécanique et la matrice, la cohésion et le transfert des efforts vers le renfort.

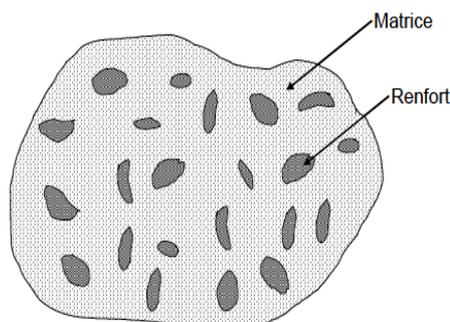


Figure 4.1 : Schéma d'un matériau composite.

IV.3. Présentation des composites à matrice métallique (CMM)

Les matériaux composites à matrices métalliques (CMM) sont constitués d'une matrice en métal (aluminium, titane, magnésium, molybdène, cobalt et cuivre) et d'un renfort en matériau à caractéristiques distinctes (céramique, métallique ou intermétallique) [63]. La matrice métallique donne au matériau composite de nouvelles propriétés: de meilleures propriétés mécaniques, une meilleure résistance au feu et à la température, une meilleure conductivité électrique et thermique, une résistance aux radiations, une imperméabilité au gaz.

Les CMM à matrice d'aluminium sont désormais assez largement répandus dans l'industrie mécanique et en particulier dans le secteur aéronautique pour des pièces soumises à des chargements et des températures modérées.

Les renforts sont généralement des céramiques (carbures, oxydes, borures) sous forme continue (fibres mono ou multiflamentaires) ou discontinue (particules, trichites ou fibres courtes). Ces composants CMM réalisés par métallurgie des poudres, présentent des propriétés très attrayantes: module d'Young très élevé, très bon comportement en fatigue thermique, très bonne résistance à l'usure et un très bon rapport résistance mécanique/densité [64].

IV.4. Constituants des composites à matrice métallique (CMM)

IV.4.1. Renforts discontinus

Ils sont des renforts dont les dimensions sont très inférieurs à celles du composite. On distingue trois types de renfort discontinu : les particules, les trichites et les fibres courtes.

▪ Renforts de particules

Nous désignons par le terme « particules » toutes les morphologies de renfort quasi-isotrope (facteur longueur/diamètre compris entre 0,2 et 1). Ils peuvent être de type sphérique ou aciculaire de taille moyenne peut varier entre 5 et 50 μm . Les fractions volumiques de ce type de renfort varie généralement entre 10 et 50%. Les composite à matrice métallique et renforts de particules (CMMp) les plus développés sont à matrice d'aluminium et à renfort soit : carbure de silicium SiC ou d'alumine Al_2O_3 . Les particules peuvent être associées au métal sous forme dispersée par mélanges, ou préparées en préformes et imprégnées ultérieurement par le métal [63].

▪ Renforts de trichites

Les trichites sont des fibres discontinues monocristallines. Elles ont des propriétés mécaniques très élevées. Pour les CMM, les trichites testées ont été le SiC, SiN et le TiC. Les procédés de fabrication de trichites sont basés sur une croissance en épitaxie à partir d'une phase gazeuse (carburée ou azotée) ou par pyrolyse d'un précurseur riche en silicium. Les fractions volumiques des trichites sont comprises entre 0.1 et 25%. Le diamètre moyen des trichites varie entre 0.1 et 0.5 μm , leur longueur entre 20 et 100 μm . La manipulation des trichites sous forme divisée pose des problèmes de sécurité, leur inhalation est cancérigène. Les trichites peuvent être directement associées au métal sous forme dispersée par mélanges, ou préparées en préformes et imprégnées ultérieurement par le métal [63].

▪ Renforts de fibres courtes

Les fibres courtes sont des fibres polycristallines ou amorphes d'alumine ou de mélanges d'alumine et de silice. Ils sont fabriqués par centrifugation, qui consiste à mélanger des fibres et de produits non fibreux (globules). La taille et la fraction

volumiques de ces globules peuvent influencer sur les propriétés du composite. La fraction volumique des fibres courtes est voisine de celle des trichites qui varie dans la gamme de 5 à 25%. Leur diamètre varie entre 3 et 5 μm et leur longueur entre 100 et 600 μm . Ils peuvent être directement associées au métal sous forme dispersée par mélanges, mais le plus souvent elles sont préparées en préformes et imprégnées ultérieurement par le métal. La figure 4.2 montre la morphologie de quelques types de renforts discontinus [63].

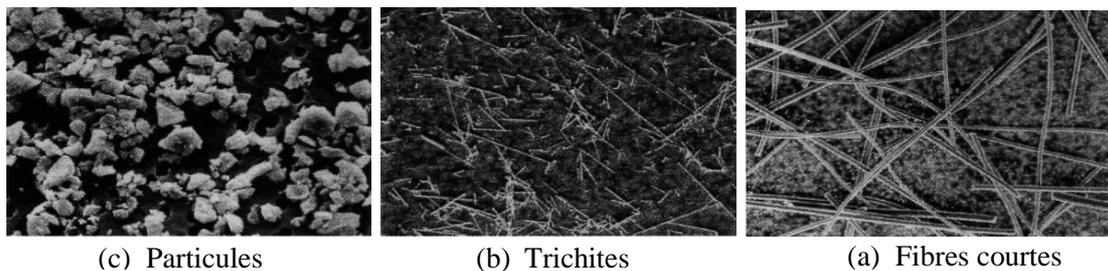


Figure 4.2 : Morphologie des renforts discontinus.

IV.4.2. Renforts continus

Ce sont des mèches mono ou multifilamentaires ou hybrides. Leurs dimensions sont voisines de celles du composite.

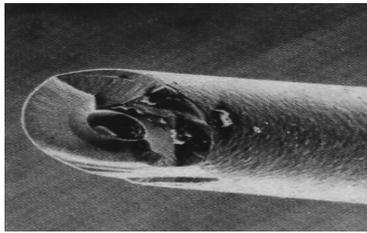
- **Les mèches monofilamentaires**

Les mèches monofilamentaires les plus utilisées sont de bore ou de SiC, élaborées par dépôt chimique en phase vapeur sur un monofilament en tungstène ou en carbone. À haute température, ces renforts présentent des propriétés très importantes. Leurs diamètres varient dans la gamme de 100 à 300 μm et sont difficiles à manipuler vu leur grande rigidité. Ils sont alors tissés et imprégnés de métaux réfractaires, permettant ainsi d'élaborer des CMM à hautes performances à températures élevées [63].

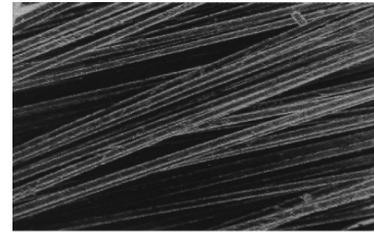
- **Les mèches multifilamentaires**

Les mèches multifilamentaires sont constituées de 300 à 1000 filaments unitaires de diamètres moyens de 5 à 20 μm . Les plus fréquents sont en céramique (SiC, Al_2O_3), en carbone ou en acier. L'avantage de ces mèches est la facilité de leur utilisation, vu leurs dimensions, et les procédés de leur fabrication (filage dans un précurseur organométallique, pyrolyse, cotérfilage). La figure 4.3 présente les deux types de mèches

continues. Les caractéristiques des divers types de renforts (continu et discontinu) sont rassemblées au tableau 4.1.



(a) Monofilamentaire



(b) Multifilamentaire

Figure 4.3 : Morphologie des renforts continus.

Tableau 4.1 : Caractéristiques des renforts utilisés dans les CMM [63].

| Type de renfort | Nature chimique | Densité | Diamètre (µm) | Module d'Young (GPa) | Résistance à la rupture (GPa) |
|----------------------------------|---|---------|---------------|----------------------|-------------------------------|
| Particules | SiC | 3,2 | 5 à 50 | 480 | |
| | TiC | 4,7 | 5 à 10 | 310 à 380 | |
| | Ba ₄ C | 2,5 | 5 | 390 | |
| | Al ₂ O ₃ | 3,9 | 3 à 30 | 390 | |
| Trichites | SiC | 3,2 | 0,1 à 0,5 | 400 à 700 | 3 à 14 |
| | K ₂ O _n (TiO ₂) | 3,3 | 0,2 à 0,5 | 280 | 17 |
| Fibres courtes | Al ₂ O ₃ | 3,3 | 3 | 300 | 2 |
| | Al ₂ O ₃ + SiO ₂ | 2,7 | 3 | 158 | 2,5 |
| Mèches monofilamentaires | Bore | 2,49 | 140 | 392 | 3,5 |
| | SiC | 3 | 140 | 427 | 3,5 |
| | Acier | 7,8 | 150 | 200 | 2,2 |
| Mèches multifilamentaires | PCS-SiC (1) | 2,55 | 15 | 196 | 2,75 |
| | PTCS-SiC (2) | 2,4 | 8 à 12 | 200 | 2,8 |
| | Al ₂ O ₃ α | 3,9 | 20 | 379 | 1,4 |
| | Al ₂ O ₃ -SiO ₂ | 3,2 | 17 | 200 | 1,5 |
| | Carbone HR (3) | 1,76 | 7 | 230 | 3,53 |
| | Carbone HM (4) | 1,81 | 6 | 392 | 2,74 |
| | Acier | 7,74 | 13 | 196 | 4,12 |

(1) SiC produit à partir de précurseurs polycarbosilane, (2) SiC produit à partir de précurseurs polytitanocarbosilane, (3) Carbone haute résistance, (4) Carbone haut module.

IV.4.3. Matrices métalliques utilisés dans les matériaux composites

▪ Les matériaux composites à matrice d'aluminium (CMAI)

Les CMAI sont largement utilisés dans l'industrie mécanique, notamment dans le secteur aéronautique pour des pièces soumises à des chargements et des températures modérées. Ces composants (CMAI) réalisés par métallurgie des poudres, présentent des propriétés très attrayantes, du fait de l'addition de particules céramiques fines (généralement SiC ou fibres d'alumine): module d'Young très élevé, très bon comportement en fatigue, très bonne résistance à l'usure...etc [65]. Les propriétés mécaniques des CMAI dépendent de la nature du renfort, de sa géométrie et de leur technique d'élaboration [64].

▪ Les matériaux composites à matrice de magnésium (CMMg)

La faible densité du magnésium et de ses alliages ainsi que sa basse température de fusion en font un candidat intéressant comme matrice pour les structures très sensibles aux incidences de masses élevées. Ce type de matrice, on le retrouve généralement renforcé de particules de carbure de silicium ou d'alumine ou de graphite sous forme de fibre. Les composites magnésium-graphite assurent de très bonnes caractéristiques : dilatation quasi-nulle, conductivité thermique élevée, faible densité et une grande rigidité [63]. Des composite magnésium-carbures (exemple TiC ou SiC), élaborés par le procédé SHS possèdent l'avantage supplémentaire de la synthèse in-situ des particules de renfort [66].

▪ Les matériaux composites à matrice de cuivre (CMCu)

Le cuivre est souvent utilisé comme matrice pour sa très haute température de fusion. Les composite à matrice de cuivre présentent ainsi de très bonne propriétés mécaniques et une conductivité électrique relativement importante. Les CMCu sont souvent élaboré par métallurgie des poudres. La poudre de cuivre n'est jamais utilisée à l'état pur, généralement l'ajout d'éléments d'addition semble nécessaire.

Parmi les autres matériaux utilisés comme matrices de matériaux composites, les aciers, les superalliages à base de fer, de nickel et de cobalt. Pour toutes ces matrices la fibre continue utilisée est un monofilament de tungstène ou d'alliages de tungstène (W-ThO₂, W-Re, W-Hf, W-Re-Hf). Dans le cas des matrices en acier, un renfort discontinu de particules de TiC est aussi utilisé pour améliorer la résistance à l'usure.

Les composites Cu-W ont des performances mécaniques très élevées à hautes températures et une grande conductivité thermique. Ils sont généralement utilisés pour la fabrication des moteurs de propulsion spatiale [63, 67].

IV.5. Elaboration des CMMp par métallurgie des poudres

Dans le but de fabrication des CMMp, plusieurs techniques d'élaboration ont été étudiées. Parmi les procédés les plus appropriés et les plus utilisés, la métallurgie des poudres qui apporte de multiples avantages.

IV.5.1. Procédé général

Le procédé général de la métallurgie des poudres est souvent employé pour la fabrication des CMM. Les grandes firmes (Duralcan, Rolls-Royce, Toyota, Advanced Composite Materials Corp. ou Aerospace Corp.) utilisent ainsi ce procédé pour l'élaboration de larges gammes de CMMp [68].

Ce procédé consiste à introduire des poudres métalliques et de renfort dans un cylindre rotatif (type broyeur à sec autogène) ou équipé d'un agitateur mécanique (type malaxeur) qui mélange pendant un certain temps, afin que la répartition du mélange soit homogène. Le temps de brassage, la forme du brasseur et l'atmosphère sont les facteurs à étudier. Cette phase est cruciale puisqu'elle conditionne la qualité de la répartition des particules. Généralement, les particules sont plus petites que les poudres métalliques, ce qui favorise l'élimination des porosités aux interfaces métal-particule. Dans le cas où les poudres ou bien les particules sont de faibles dimensions, elles ont tendance à s'agglomérer. Le liant doit éviter la formation de ces agglomérats. Cependant, ces matériaux renferment généralement des agents toxiques pour les opérateurs et/ou pour l'environnement. Afin d'éviter la formation d'oxydes indésirables ou de pores au cours du frittage, une étape de dégazage est nécessaire pour assurer une qualité optimale du produit. Cette opération de dégazage est souvent réalisée dans une enceinte communiquant directement avec la matrice de compactage ou in-situ (lors du compactage) [68].

La mise en forme des comprimés est généralement réalisée soit par compression uniaxial, à froid ou à chaud, ou isostatique à chaud (HIP : Hot Isostatic pressing). Pour l'obtention d'une pièce totalement densifiée, il est nécessaire d'effectuer le frittage

sous haute pression et à haute température. La figure 4.4 montre le principe général de la fabrication des CMMp par métallurgie des poudres [68].

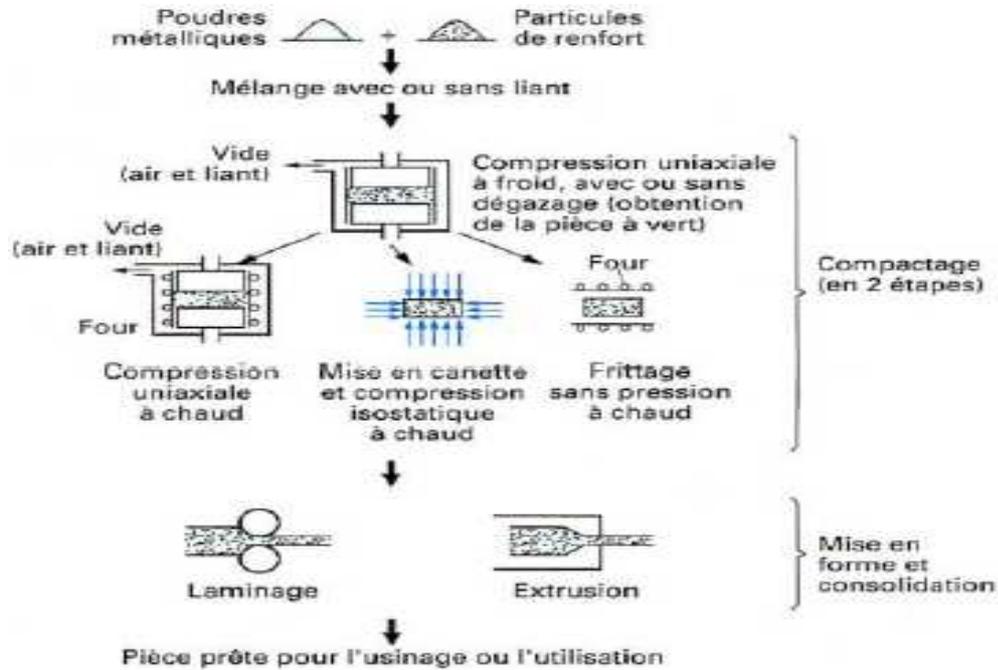


Figure 4.4: Principe général de la fabrication des CMMp par métallurgie des poudres.

IV.5.2. Incorporation des particules par alliage mécanique

Dans cette technique d'élaboration, un broyeur rotatif à boulets d'alumine est utilisé pour mélanger les poudres tout en évitant les interactions chimiques et les éventuelles oxydations. Avec le mouvement rotatif du dispositif, le cylindre entraîne les boulets qui poussent les particules à s'incruster mécaniquement dans les poudres. Par déformation plastique successive des poudres métalliques ductiles, les particules dures de céramiques s'introduisent donc dans la matrice métallique. Dans ce procédé on n'utilise pas de liant, mais on s'intéresse beaucoup plus à l'atmosphère utilisée pendant le brassage. Pour cela, l'étape de broyage est réalisée dans une atmosphère contrôlée (gaz inerte) afin d'éviter les interactions chimiques qu'il ne sera plus possible de réduire par la suite (formation de pellicules d'oxyde à l'interface particule-métal).

Un grand nombre de travaux portent sur l'amélioration des procédés afin de permettre l'obtention de produits purs et totalement denses. A titre d'exemple, l'élaboration d'un CMMp à base de carbure de tungstène dans l'acier est effectué par broyage des poudres Fe-C et WC. Les poudres compactées sont par la suite infiltrées

par le cuivre qui possède la plus basse température de fusion des éléments en présence. Une technique basée sur le principe de l'infiltration est très employé actuellement pour l'élaboration d'une large gamme de cermets tels que WC-FeAl ou TiC-FeAl. La figure 4.5 ci-dessous schématise le principe d'élaboration par infiltration [68].

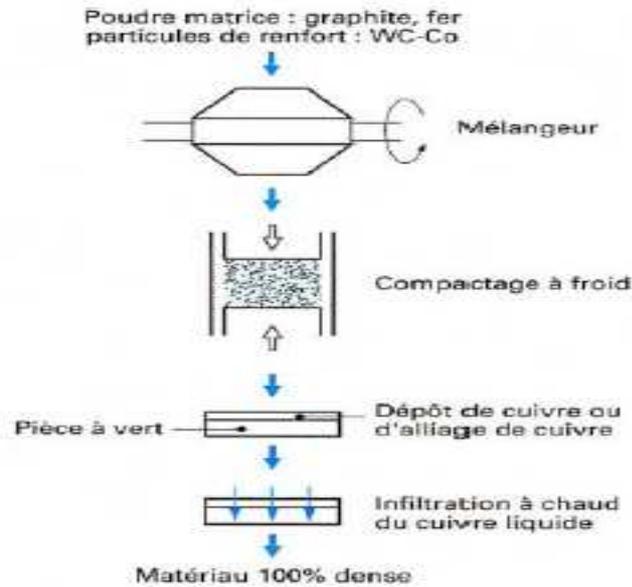


Figure 4.5: Schéma du principe d'élaboration par infiltration.

IV.6. Propriétés générales des CMMp

D'une manière générale, les CMMp sont souvent utilisés pour leur excellente résistance à l'usure, aussi bien en abrasion qu'en érosion ou en frottement, à cause de la présence de particules de renfort très dures.

Comparés aux aciers, les CMMp offrent beaucoup d'intérêt. Leur densité est plus faible (principal critère de choix). Ramenés à l'unité de masse volumique, la limite d'élasticité et le module d'Young sont plus élevés et la résistance à l'usure est meilleure. De plus, les CMMp présentent un grand intérêt à cause de leurs propriétés ajustables presque à volonté. Selon la morphologie des particules et leur répartition, il est possible de faire varier les propriétés dans des proportions intéressantes. C'est le cas, par exemple, de la majorité des propriétés physiques telles que le coefficient de dilatation thermique, la diffusivité thermique, la résistance électrique...etc [68].

Chapitre V : Généralités sur les nanomatériaux et les nanocomposites

V.1. Introduction

Dès le début des années 60, des études et des recherches dans le domaine nanométrique mobilisent toute la communauté scientifique qui ne cesse de confirmer cette formidable intuition qu'a eu Richard Feynman par des découvertes voire par la production de nanomatériaux présentant des propriétés mécaniques et physiques qui étaient inimaginables ces dernières années.

Actuellement, les nanomatériaux suscitent un grand intérêt qui s'explique par plusieurs facteurs notamment les progrès des techniques de microscopie comme le microscope électronique à transmission ou encore le microscope à force atomique. Ces outils ultramodernes ont permis de voir la matière autrement, même jusqu'à la dimension de l'atome, ce qui a rendu l'univers des nanomatériaux et leur réalité plus palpable.

Ainsi, les nanomatériaux sont constitués d'un ensemble de particules nanométriques, dont la taille est inférieure à 100nm alors que les matériaux traditionnels sont habituellement composés de particules de plusieurs milliers de nanomètres.

Les nanocomposites sont des matériaux dont le renfort possède au moins une des trois dimensions de l'ordre du nanomètre. D'ailleurs, l'objectif de notre travail c'est d'élaborer des nanoparticules à partir d'une phase intermétallique ordonnée FeAl synthétisée par SHS, qu'on va introduire par la suite dans une matrice métallique pour obtenir un nanocomposite.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons dans un premier temps à la classification des nanomatériaux puis dans un second temps à leur composition ainsi que les différentes techniques d'élaboration, dont la mécanosynthèse reste la plus utilisée. Ensuite, nous aborderons leurs principales caractéristiques mécaniques et leurs spécificités. En dernier, nous présentons les différents types de nanocomposites.

V.2. Classes de nanomatériaux

V.2.1. Classification de Siegel et Niihara

Dans la littérature, on distingue plusieurs classifications de nanomatériaux. Elles sont fondées sur la dimension de la phase ou des phases nanométriques. Selon

qu'il s'agisse respectivement de particules dispersées, de couches planes ou de nanograins assemblés en volume ou de systèmes monophasés ou multiphasés composites.

Selon Siegel [69], les matériaux nanocristallins se présentent sous forme d'amas ou d'agrégats (a), de multicouches (b), de monocouches superficielle ou incluses (c) ou encore sous forme de matériaux tridimensionnelles (d).

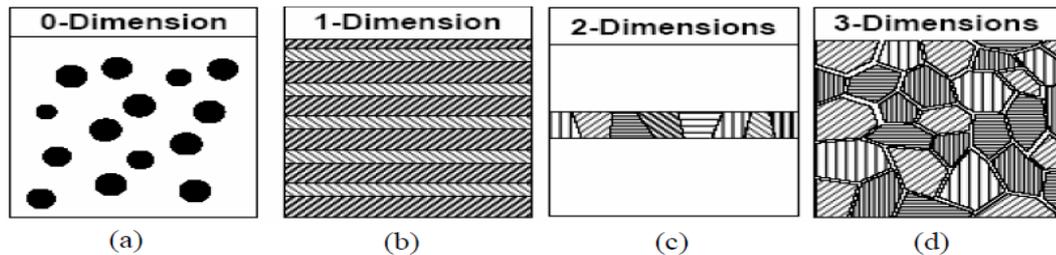


Figure 5.1: Divers types de nanomatériaux selon Siegel [69].

Niihara [70], suggère des nanocomposites se répartissant en quatre sous-classes. La matrice n'est pas généralement à l'échelle nanométrique : elle contient des particules à l'intérieur et le composite est dit alors de type intragranulaire. Si au contraire ces particules nanométriques se situent dans la zone de joints de grains, les composites sont de type intergranulaire. Il y a aussi des nanocomposites mixtes qui contiennent à la fois des particules intra et intergranulaires.

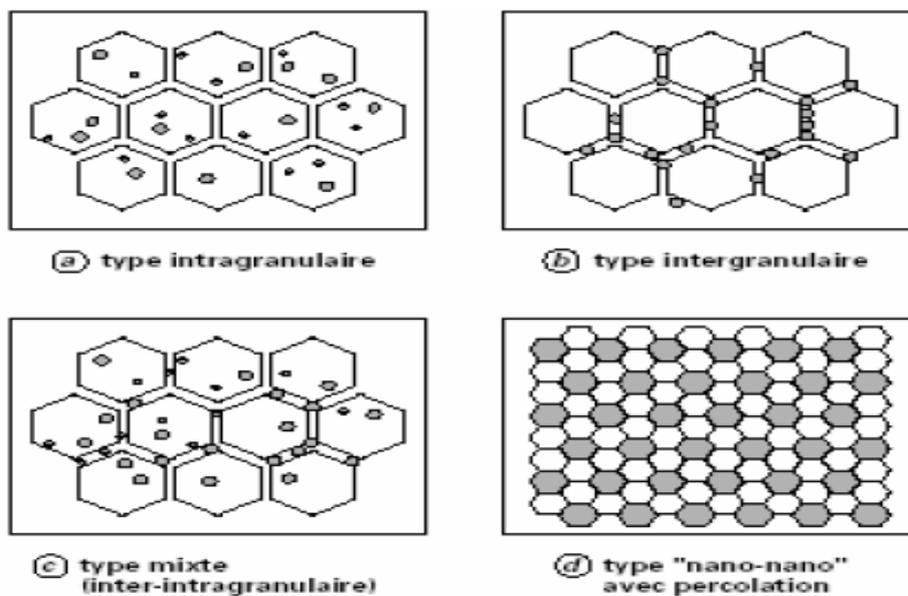


Figure 5.2: Divers types de nanomatériaux selon Niihara [70].

V.2.2. Classification de Gleiter

D'après Gleiter [71], il existe au moins une des dimensions des constituants dont la taille est inférieure à 50nm et environ de 50% des atomes sont dans les joints de grains. Le tableau de la figure 5.3 donne la classification des nanomatériaux selon leur composition et la dimension des cristallites.

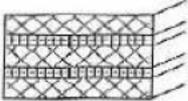
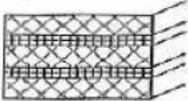
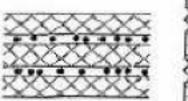
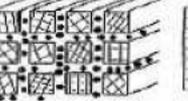
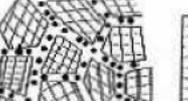
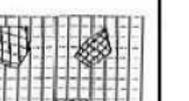
| Composition chimique des constituants Morphologie des constituants | Types d'architectures | | | |
|---|--|--|---|--|
| | Identiques | Différente pour chaque cristal | Différence entre joint de grain et grains | Inclusions dans une matrice de composition différente |
| Lamelles |  |  |  |  |
| Aiguilles |  |  |  |  |
| Grains équiaxes |  |  |  |  |

Figure 5.3: Divers types de nanomatériaux selon Gleiter [71].

V.3. Composition des nanomatériaux

La microstructure des matériaux à petits grains influe directement sur le mécanisme dominant la transformation. On peut considérer en effet que la composition cristalline d'un nanomatériau est constituée de trois phases : le cœur du grain, le joint de grain et les lignes triples.

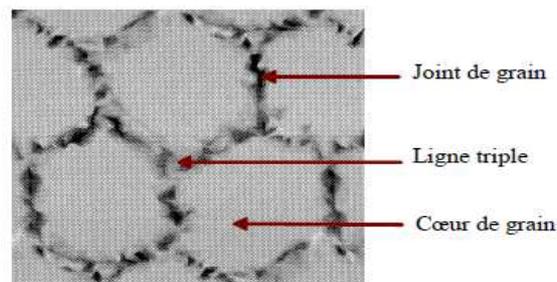


Figure 5.4: Composition des nanomatériaux.

Le cœur de grain est composé d'un cristal dont la configuration géométrique dépend des atomes qui composent le matériau. Ces cristaux ou grains sont orientés au hasard les uns par rapport aux autres.

Le joint de grain est la région qui sépare deux grains. L'une des caractéristiques essentielles des nanomatériaux est liée au nombre important d'atomes qui se trouvent dans les joints de grains. En supposant que les grains aient une forme sphérique ou cubique, la fraction volumique d'interface, donné par Mütschele et Kirchheim est [72]:

$$C = \frac{3\Delta}{d} \quad (5.1)$$

Où : Δ : Épaisseur moyenne des joints de grains; d: Taille moyenne des grains.

Afin d'illustrer cette relation liant la fraction volumique des joints de grains à la taille des cristallites, on peut citer les travaux de Siegel faisant l'hypothèse que l'épaisseur moyenne du joints de grain varie de 0.5 à 1nm, c'est-à-dire une largeur de 2 à 4 plans atomiques. Les joints de grains ne sont pas dépourvus de défauts qui dépendent essentiellement de la méthode et des processus de fabrication des nanomatériaux.

On appel lignes triples ou encore joints triples, l'interaction entre au moins trois grains. Ces dernières possèdent une fraction volumique directement liées à la géométrie cristalline, et surtout à la taille moyenne des grains. D'après Ranganathan et al. [73], les lignes triples pourraient avoir un rôle important dans la déformation des matériaux à grains ultrafins. Wang et al. [74] accordent une grande importance aux lignes triples dans leur modèle composite et notamment leur contribution à la diffusion.

Les nanomatériaux se distinguent par deux paramètres importants: la réduction du volume et l'augmentation du rapport volume/surface. La fraction volumique de ces trois phases dépend de la taille de grain. Les travaux de Zhou et al. [75] montrent l'évolution de la fraction volumique en fonction de la taille de grain (figure 5.5).

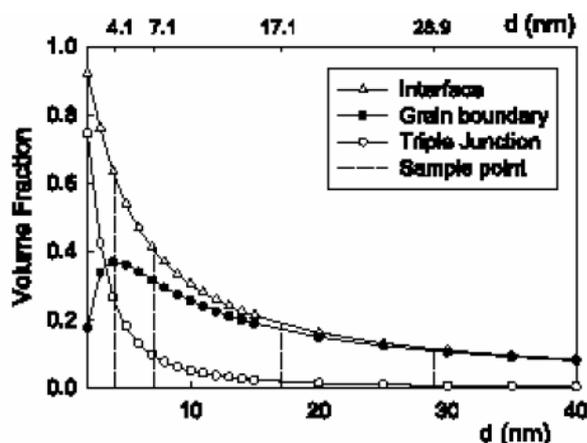


Figure 5.5: Fraction volumiques de diverses phases en fonction de la taille de grain.

On constate que pour des tailles de grains supérieures à 20nm, la contribution des lignes triples est négligeable. Cependant, pour des tailles inférieures à 10nm, leur fraction volumique augmente rapidement.

V.4. Méthodes de synthèse des poudres nanométriques

Etant une étape essentielle dans la fabrication des composés nanométriques, des efforts ont été réalisés pour assurer la production d'une poudre tout en faisant un contrôle approprié de la taille des particules, de la présence des agglomérations et du degré de contamination. Plusieurs techniques sont apparues pour la fabrication des particules ultrafines, les plus utilisés sont:

V.4.1. La synthèse par CVD (Chemical Vapor Deposition)

C'est l'une des techniques conventionnelles utilisées pour la synthèse de poudres céramiques nanométriques. Dans cette technique, un précurseur est transformé en gaz, suivi d'un dépôt à basse pression en nanoparticules. Cette technique a été utilisée pour la synthèse des nanotubes en carbone. Un processus similaire, la technique de condensation d'une phase gazeuse, développée initialement pour la production des métaux par Gleiter [76]. Il est nécessaire de mentionner que cette technique permet un bon contrôle de la taille des particules, de la largeur de la distribution en taille. De plus, les paramètres d'élaboration peuvent être ajustés afin d'éviter la croissance et l'agglomération des particules formées, ainsi que la contamination de la poudre formée.

V.4.2. La pyrolyse par pulvérisation

La pyrolyse par pulvérisation est basée sur la préparation d'une solution, ce processus est largement utilisé dans la préparation de poudres de métaux et d'oxydes. Le processus peut être décrit simplement par la transformation de gouttelettes d'un liquide de taille de l'ordre du micron, d'un précurseur ou d'un mélange de précurseurs dans les particules solides à travers le chauffage. En pratique la pyrolyse par pulvérisation comporte plusieurs étapes [77]:

- La génération de gouttelettes d'un liquide de taille du micron d'un précurseur ou d'une solution précurseur,
- L'évaporation du solvant,
- La condensation du soluté,
- Le dépôt et la réaction du soluté,
- Le frittage des particules solides.

V.4.3. La technique sol-gel

La technique sol-gel a été utilisée pendant plusieurs années pour produire des oxydes métalliques et des poudres céramiques. Dans cette technique, le sol est constitué de précurseurs qui sont soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide de taille comprise entre un nanomètre et un micromètre, soit des alkoxydes (organométallique ou bien une solution dans un solvant). Pour l'obtention des poudres, on doit éliminer par séchage la phase liquide interstitielle constituée principalement d'alcool et d'eau piégés dans la structure du gel humide. Le contrôle simultané de la taille, de la morphologie et de la surface des particules est l'un des avantages de l'utilisation de cette méthode [78]. Cependant, cette dernière est souvent limitée par le coût élevé des précurseurs alkoxydes.

V.4.4. Broyage à haute énergie (mécanosynthèse)

La mécanosynthèse permet d'obtenir, par des chocs mécaniques successifs créés à l'intérieur d'un broyeur, des poudres métalliques résultant de déformations plastiques sévères. La déformation des particules de poudres est répétée jusqu'à ce que la composition désirée soit atteinte. Les nanoparticules sont obtenues après un temps de broyage suffisant. Les procédés de broyage qui permettent l'élaboration de

nanoparticules par voie mécanique peuvent s'avérer être une alternative intéressante par rapport à d'autres procédés de synthèse par voie physique ou chimique. Contrairement aux autres méthodes d'élaboration, la mécanosynthèse permet d'obtenir de très grandes quantités de poudres. Elle est maintenant reconnue comme l'un des moyens de fabrication d'une large gamme de matériaux à grains fins.

V.5. Propriétés des nanomatériaux

A la dimension du nanomètre, la matière procure des propriétés exceptionnelles et souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro ou macroscopique, notamment en terme de résistance mécanique, de réactivité chimique, de conductivité électrique ou de fluorescence [78].

Limite d'élasticité

Il est apparu que la réduction de la taille des grains influe considérablement sur l'évolution des propriétés mécaniques des nanomatériaux. La limite d'élasticité augmente avec la réduction de la taille des grains (d), elle suit la loi empirique de Hall-Petch:

$$\sigma = \sigma_0 + K/\sqrt{d} \quad (5.2)$$

Cette loi est valable jusqu'à une limite de taille de grains inférieures à 20nm. Cette croissance de la limite élastique lorsque la taille du grain décroît s'accompagne d'un déplacement vers les hautes températures de transition ductile-fragile. Le phénomène a été décrit comme étant une conséquence de l'interaction des dislocations avec les joints de grains qui constituent un obstacle à leur propagation ; des empilements de dislocations se forment jusqu'à ce que la dislocation en tête de l'empilement soit soumise à une contrainte seuil lui permettant de se transmettre au grain voisin [78].

Dureté

La dureté H d'un matériau est définie par le rapport de la force F appliquée sur un poinçon à la surface de l'empreinte A résiduelle laissée dans le matériau après déchargement :

$$H = \frac{F}{A} \quad (5.3)$$

Cette caractéristique mécanique mesurée le plus communément sur un nanomatériau, est intrinsèquement relié à la capacité du matériau à se déformer plastiquement.

Dans le cas des matériaux à gros grains, la déformation plastique se traduit par la nucléation et / ou la mise en mouvement de lignes de dislocation dans le matériau. La contrainte nécessaire pour activer une telle source dépend de la distance séparant les deux points d'encrage d'une dislocation. On comprend donc aisément que la diminution de la taille des grains induit une réduction de la distance entre les points d'encrage et donc une augmentation de la limite d'élasticité. La relation empirique de Hall-Petch rend compte de ce phénomène.

Résistance à la rupture

La contrainte de rupture d'un matériau est reliée à sa ténacité et à la taille de défauts.

$$\sigma_R = \frac{K_{IC}}{Y\sqrt{C}}$$

(5.4)

La résistance à la rupture est fortement influencée par la porosité du matériau. En augmentant la taille du défaut critique, la contrainte à la rupture diminue d'une façon considérable. D'autre part, la résistance à la rupture n'est pas liée directement à la taille du grain mais plutôt à la taille du défaut critique C. En outre, lorsque la taille de grain décroît, la résistance à la rupture augmente car la taille des défauts a tendance à varier comme la taille des grains. La corrélation entre les paramètres (taille de défauts, taille de grain et porosité) dépend des conditions d'élaboration. L'ajout de nanoparticules dans une matrice permet une augmentation de la résistance à la rupture en réduisant le grossissement des grains. Dans le cas du nanocomposite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ frittés sous charge, une dispersion de 5% en volume de particules de SiC conduit généralement à une amélioration sensible de la résistance à la rupture [78].

V.6. Les nanocomposites

On peut définir les nanocomposites comme étant une simple incorporation de particules ayant au moins une des trois dimensions nanométrique dans une matrice soit métallique, polymère ou céramique. Ces derniers peuvent être classés de la même manière que les composites, selon la morphologie du renfort qui y est dispersé et plus spécialement selon le nombre de leur dimension nanométrique. On retrouvera en plus des composites à fibres et à particules, un nouveau type de composite dit à renfort lamellaire. On distingue alors trois types de renforts, les nanoparticules à trois dimensions nanométriques, les nanofibres et les feuillets.

V.6.1. Nanoparticules à trois dimensions nanométriques

Les trois dimensions de la particule sont de l'ordre du nanomètre. Dans cette catégorie on compte, par exemple :

- Les agrégats d'atomes
- Les nanoparticules métalliques et intermétalliques
- Les fullerènes

Le gain de propriétés physiques particulières (optiques, électriques, magnétiques...) est recherché lors de l'ajout de ce type de particule [79].

V.6.2. Nanoparticules à deux dimensions nanométriques

Les nanofibres sont des particules dont deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre. La troisième est beaucoup plus grande. La grandeur caractéristique est le facteur de forme. Il est défini comme le rapport de la longueur au diamètre de la fibre et est souvent supérieure à 100. Il existe des fibres creuses, les plus connues étant les nanotubes de carbone et des fibres pleines (nanofils).

V.6.3. Nanoparticules à une dimension nanométrique

Les feuillets possèdent deux directions privilégiées. La particule possède une dimension de l'ordre du nanomètre et les deux autres de l'ordre du micromètre. Le facteur de forme est alors défini comme le rapport de la longueur du feuillet sur l'épaisseur [79].

Deuxième partie:
Résultats expérimentaux et
discussions

Chapitre VI : Matières
premières et techniques
expérimentales

VI.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les matières premières utilisées ainsi que les techniques d'élaboration et de caractérisation des matières premières (poudres métalliques) et des produits synthétisés. Les modes opératoires et les paramètres expérimentaux y sont exposés.

VI.2. Matières premières

Afin d'élaborer les composés intermétalliques Fe-Al, nous avons utilisé une poudre d'aluminium et deux poudres de fer différentes par leurs granulométries (Fe1 diamètre inférieur à 50 μ m et Fe2 compris entre 50 et 80 μ m). Le tableau 6.1 présente les compositions des poudres élémentaires ainsi que leurs provenances.

Tableau 6.1 : Désignation, pureté et provenance des poudres.

| Désignation de la Poudre | Pureté (%) | Provenance |
|--------------------------|------------|-------------------|
| Fer (Fe) | 99 | RIEDEL-DE HAËN AG |
| Aluminium (Al) | 99,5 | PROLABO |

VI.3. Techniques de caractérisation des poudres

VI.3.1. Tamisage

La détermination de la taille des particules des poudres de fer utilisées est effectuée sur un tamiseur de marque RETSCH (figure 6.1). Les tamis sont superposés par ordre décroissant de la taille des mailles du plus haut au plus bas de la colonne. Les tamis sont séparés par des joints en caoutchouc assurant l'étanchéité. L'opération de tamisage consiste à verser la poudre dans le tamis situé en haut de la colonne dont la pile de tamis est serrée par des boulons. Une fois que tout est mis en place, l'opération de tamisage est lancée en sélectionnant le mode de vibration, sa fréquence et sa durée fixée à 30min. Les particules de poudre se séparent et les plus fines traversent tous les tamis et tombent dans un plateau placé sous la colonne. Les particules relativement plus grosses sont arrêtées au niveau de chacun des tamis en fonction de leurs tailles.

Cette technique permet de calculer les fractions massiques relatives à chaque intervalle de granulométrie entre deux tamis voisins. Ceci nous permet d'accéder à la répartition granulométrique de la poudre analysée.



Figure 6.1 : Tamiseur RETSCH.

VI.3.2. Granulométrie laser

L'analyse granulométrique des poudres utilisées dans notre travail est effectuée sur un granulomètre laser de type COULTER LS 1100. Pour cela, une petite quantité de poudre est versée dans une colonne remplie d'eau et éclairée par un faisceau laser monochromatique, de longueur d'onde de 750nm. Chaque particule diffuse une lumière qui forme une image d'anneaux concentriques d'intensité centrale et d'angle de diffraction caractéristiques de sa taille. Une petite particule diffuse une lumière peu intense mais sur une large zone angulaire alors qu'une grosse particule diffuse intensément sur une petite zone angulaire. La mesure des flux lumineux et des angles de diffraction est effectuée sur plusieurs détecteurs disposés de sorte à envelopper tout le domaine angulaire. À l'aide de deux lentilles, la lumière diffusée est canalisée sur les détecteurs. Un logiciel enregistre et analyse les résultats. En fin d'analyse, la répartition granulométrique de la poudre est représentée sous forme d'une série statistique donnant pour chaque intervalle de taille (classe) le volume relatif correspondant. De plus, certaines caractéristiques telles que la moyenne de taille des particules, le mode et la surface spécifique de la poudre sont présentées. Il est à noter que la mesure couvre une gamme de tailles de 0,4 à 1000 μm et qui est partagée en 84 classes statistiques. La figure 6.2 schématise le principe de fonctionnement de cet appareil.

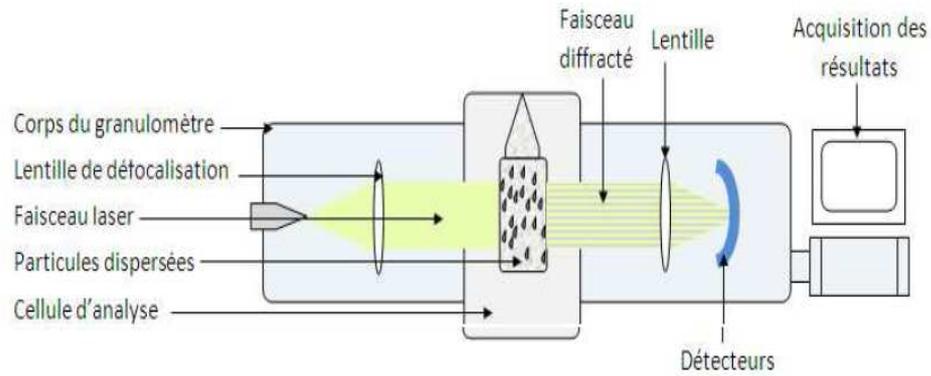


Figure 6.2 : Schéma de principe du granulomètre laser.

VI.4. Techniques d'élaboration

VI.4.1. Compression uniaxiale

Les mélanges de poudres à étudier sont homogénéisés dans un turbulat pendant 30 minutes et sont soumis à une compression sur un ensemble presse hydraulique-pastilleuse cylindrique montré sur la figure 6.3.

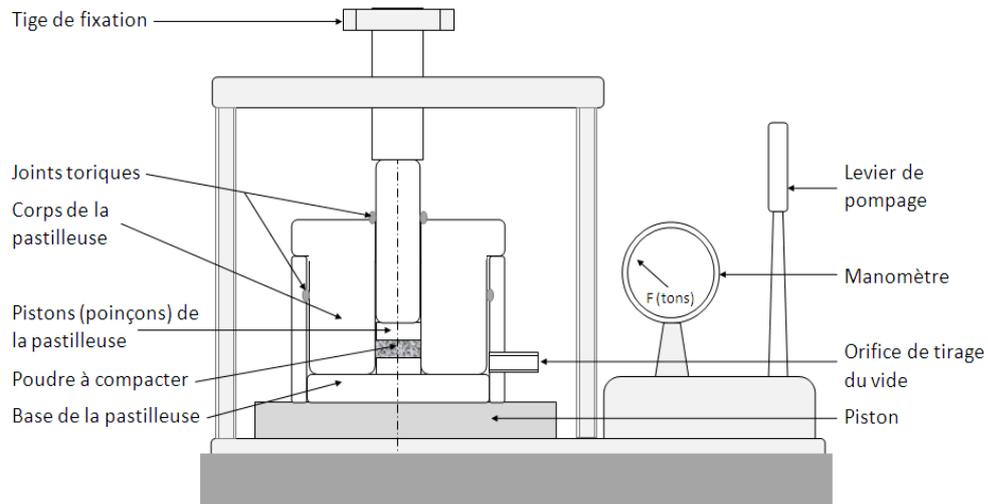


Figure 6.3 : Schéma du dispositif de compression uniaxiale.

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

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

VI.4 .2. Four de traitement thermique

Après l'opération de compactage, les comprimés à vert sont soumis à des traitements thermiques de frittage dans un four de type EDWARDS permettant de réaliser des traitements sous vide secondaire de l'ordre de 4.10^{-5} torr. La température peut atteindre 1300°C avec une vitesse de chauffage très réduite ($10^{\circ}\text{C. min}^{-1}$). Un système de pompage primaire et secondaire permet d'atteindre un niveau de vide secondaire et de le maintenir pendant toute la durée du traitement. Le schéma du four est représenté sur la figure 6.4.

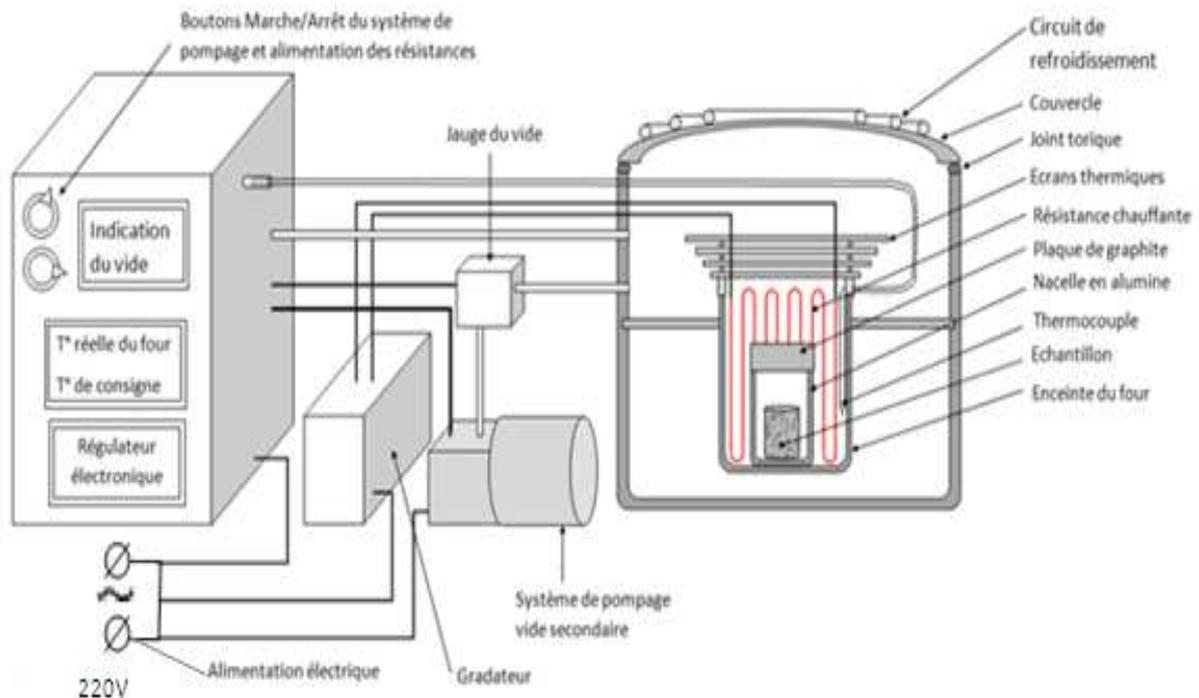


Figure 6.4 : Schéma du four de traitement thermique.

Ce four est constitué d'un creuset en céramique dans lequel on dispose l'échantillon. Ce dernier est entouré d'une résistance chauffante et d'un thermocouple placé sur la paroi intérieure de l'enceinte du four. Des écrans thermiques sont placés

au dessus de l'enceinte pour empêcher la montée de la chaleur vers le couvercle. L'ensemble du four est entouré d'un circuit d'eau qui assure le refroidissement pendant le traitement.

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

Après l'introduction de l'échantillon et vérification de l'étanchéité du circuit, on applique un vide secondaire qui sera indiqué par la jauge à vide. La programmation du cycle thermique est ensuite effectuée en introduisant la vitesse de chauffe et la température à atteindre. Dès que celle-ci est atteinte, on fixe un temps de maintien pour le traitement (dans notre cas c'est 1 heure de temps) puis le refroidissement est assuré en introduisant la vitesse et la température du palier final (température ambiante).

VI.4 .3. Dispositif du frittage flash

Dans le but de mettre en évidence l'évolution instantanée de la combustion auto-propagée (SHS) du mélange de poudre Fe-50%Al, nous avons utilisé la méthode du frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS).

Dans une enceinte en verre, nous avons placé un comprimé vert entre deux électrodes qui sont reliées à l'enroulement secondaire d'un transformateur abaisseur. L'opération est effectuée sous vide primaire, afin d'éviter l'oxydation de l'échantillon lors de l'expérience. La figure 6.5 montre le principe du frittage flash.

Le courant électrique appliqué sur les électrodes passe à travers l'échantillon, qui produit une certaine chaleur entre les particules de poudre par effet Joule et la température augmente rapidement jusqu'à l'amorçage de la réaction. Le front de réaction SHS s'initie et se déplace rapidement tout le long de l'échantillon en provoquant un gonflement brusque de la pastille.

L'amorçage de la réaction et sa propagation à travers la pastille ont été enregistrés au moyen d'une caméra vidéo.

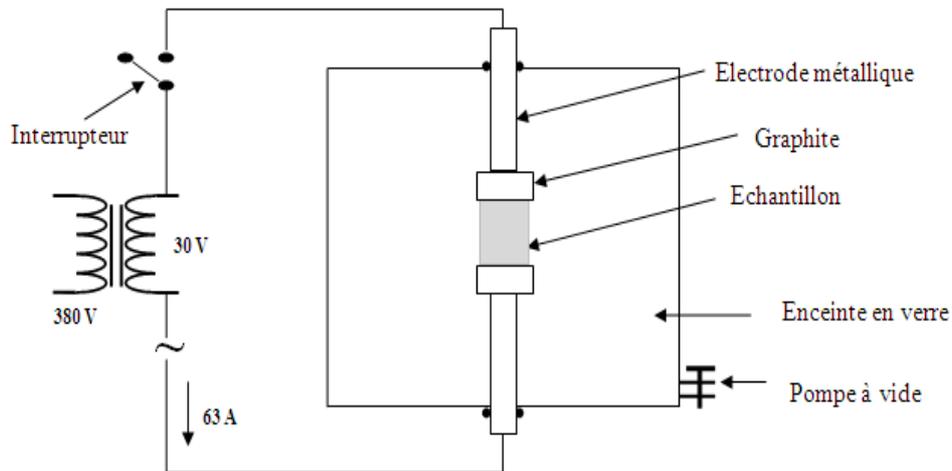


Figure 6.5 : Principe du frittage flash

VI.5. Techniques de caractérisation

VI.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour la caractérisation microstructurale de nos échantillons, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) de type Philips XL30. Ce microscope est équipé d'un système de microanalyse par dispersion d'énergie EDS-X (Energy Dispersive of X-Rays).

Le MEB est un appareil d'auscultation de haute résolution qui utilise les rayonnements émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons. Le faisceau généré par le canon à électrons est accéléré par une haute tension pour augmenter son énergie. Des bobines (lentilles) assurent la déviation du faisceau pour balayer une portion de la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction des électrons primaires avec la matière provoque l'émission de divers rayonnements qui sont :

- Les électrons secondaires (SE) : de faible énergie et résultant de l'interaction inélastique des électrons primaires et les électrons des atomes de l'échantillon. Ils sont utilisés dans l'examen de la morphologie et de la topographie du fait qu'ils proviennent des couches superficielles.
- Les électrons rétro-diffusés (BSE) : de plus grande énergie et résultant de l'interaction élastique des électrons primaires avec les noyaux des atomes. Ils sont utilisés pour produire le contraste chimique entre les éléments constitutifs

de la matière du fait que le coefficient de rétrodiffusion dépend du numéro atomique. En effet, les éléments chimiques lourds rétrodiffusent plus d'électrons du fait de leur nombre atomique élevé, ce qui produit des zones claires sur la micrographie, contrairement aux éléments légers qui s'y présentent en zones sombres.

- Les rayonnements X: provenant de l'excitation des atomes aux niveaux électroniques profonds. Le retour à l'équilibre par transition des électrons des niveaux supérieurs vers les niveaux excités provoque l'émission d'un rayonnement X caractéristique de l'atome. Ils sont utilisés pour faire l'analyse chimique élémentaire qualitative et quantitative.

Le MEB est doté de différents détecteurs permettant de recueillir et de traiter ces rayonnements. L'appareil est relié à un micro-ordinateur pour l'acquisition d'images et un autre pour le traitement des spectres d'analyse.

VI.5.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X de nos échantillons est réalisée sur un diffractomètre de type Panalytical à goniomètre théta-théta. Cette analyse nous a permis d'identifier les phases formées après traitements thermiques et de suivre leur évolution.

La technique d'analyse par diffraction des rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La source des rayons X est constituée d'un tube scellé à anticathode en cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) couplé à un filtre en nickel. La tension appliquée aux bornes du tube est de 45 kV. Le tube et le générateur sont régulièrement refroidis par un circuit d'eau maintenant la température à 20°C.

Le diffractomètre est géré par un ordinateur permettant une acquisition automatique des spectres de diffraction. Les paramètres utilisés au cours de nos expériences sont les suivants :

- L'intervalle de balayage est de 20 à 100 degrés.
- Le pas de balayage est de 0,02°.
- Le temps d'exposition par pas est 1 seconde.

- La vitesse de rotation de l'échantillon est de 30 tr.min^{-1} .

Une fois que les paramètres sont injectés, l'expérience est lancée et l'enregistrement est instantané. A la fin de l'expérience, l'identification des phases est effectuée au moyen du logiciel EVA permettant de comparer les raies expérimentales à celles d'une banque de données (fichier JCPDS).

VI.5.3. Analyse thermique

Pour mettre en évidence le caractère exothermique de la réaction de combustion dans les mélanges fer aluminium, une analyse thermique a été effectuée. L'échantillon est placé dans une nacelle en céramique déposée dans le tube d'un four. Pour mesurer la température de l'échantillon, un thermocouple de type Ni-NiCr est posé tout près de l'échantillon et relié à une table traçante. La régulation du four est assurée par un deuxième thermocouple placé dans l'enceinte du four et relié à un régulateur électronique.

Après avoir allumé le four, on fixe d'abord sa température à 500°C . Dès que l'échantillon est stabilisé à cette température, on enclenche le chauffage avec une vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ vers la température de 900°C .

La température de l'échantillon est ainsi enregistrée instantanément sur la table traçante. A la fin de l'expérience, on obtient la variation de la température de l'échantillon en fonction du temps.

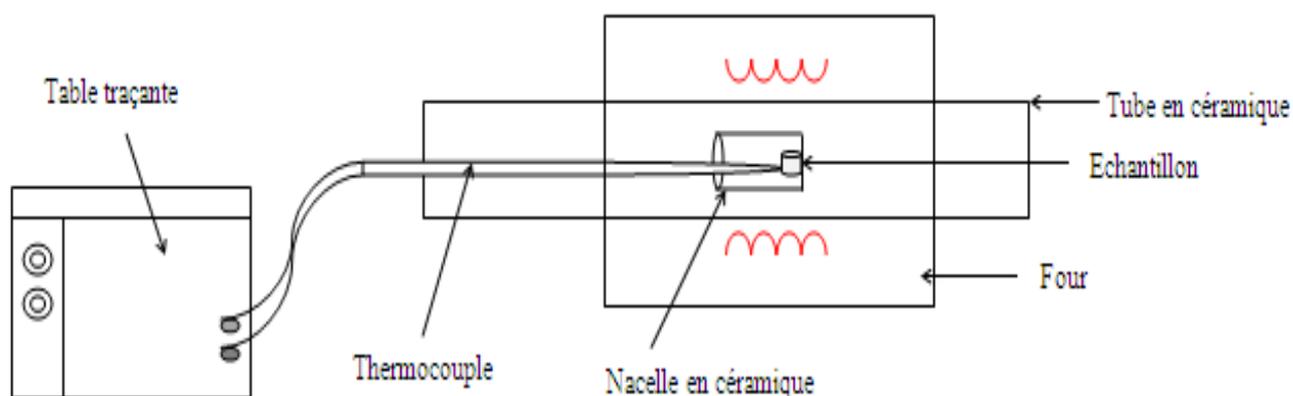


Figure 6.6 : Schéma du dispositif de l'analyse thermique.

VI.5.4. Analyse dilatométrique

Afin d'étudier le comportement du compacté de poudre de fer et d'aluminium lors du traitement thermique, un dilatomètre vertical de type SETARAM a été utilisé. La figure 6.7 représente le schéma de cet appareil qui est équipé d'un four à résistor en graphite pouvant chauffer jusqu'à 1700°C, protégé lors du cycle thermique par un circuit d'argon. La programmation du cycle thermique et l'acquisition des résultats sont effectuées sur un microordinateur.

La première opération, consiste à positionner le comprimé vert de 2 mm de hauteur et 8 mm de diamètre entre deux plaques d'alumine, à disposer dans le porte échantillon. Par la suite, un palpeur est mis au contact de la plaque supérieure qui lui communique la variation de hauteur de l'échantillon au cours du traitement thermique. La charge due au palpeur est de 20 g pendant la mise sous vide et de l'envoi du gaz puis diminuée à 2 g au début du chauffage et maintenue durant le cycle thermique.

Le comportement des plaques en alumine au cours du même cycle est enregistré en superposant directement les deux plaques et en opérant dans des conditions similaires. Le logiciel corrige alors le résultat de l'expérience en ôtant la dilatation due aux plaques d'alumine.

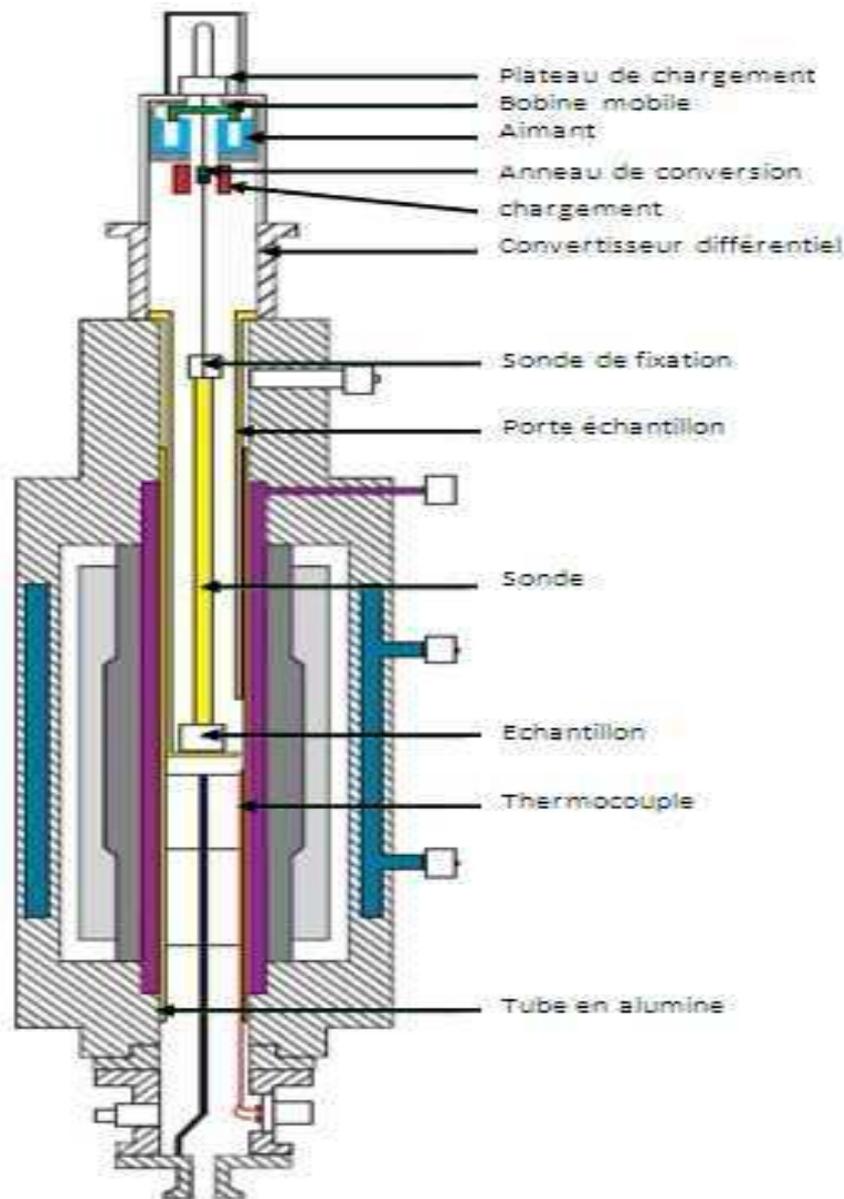


Figure 6.7: Schéma de principe du dilatomètre vertical SETARAM.

VI.5.5. Broyage à haute énergie

Pour le broyage de notre poudre, nous avons utilisé un broyeur planétaire de type pulverisette 7. Ce broyeur est constitué d'un plateau animé d'un mouvement rotatif (avec une vitesse de rotation de 100 à 800 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$) sur lequel on dispose deux jarres tournant autour de leurs axes dans le sens opposé au mouvement de rotation du plateau. La figure 6.8 schématise le principe du broyeur planétaire.

Les forces centrifuges résultantes de ces mouvements agissent sur le contenu des jarres en produisant des effets à très haute énergie de chocs, de frottements des billes sur les parois des jarres. Ce procédé particulièrement efficace permet ainsi d'obtenir des poudres nanostructurées.

Afin d'éviter l'oxydation de la poudre, nous avons chargé les jarres dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Afin d'éviter sa contamination par les éléments de broyage (jarre et billes) une opération a été menée sur la première charge pendant une heure afin de recouvrir les parois et les billes d'une couche de poudre. Ainsi, pendant d'autres opérations de broyage la poudre est protégée de toute contamination des aciers de la jarre et des billes.

Les deux jarres et les billes utilisées sont en acier inoxydable. Le rapport de la masse de poudre à la masse des billes est fixé à 1/10. Une fois que les jarres sont solidement fixées sur le plateau, le broyeur est fermé puis programmé au moyen d'un programmateur permettant d'introduire la vitesse et la durée de broyage.

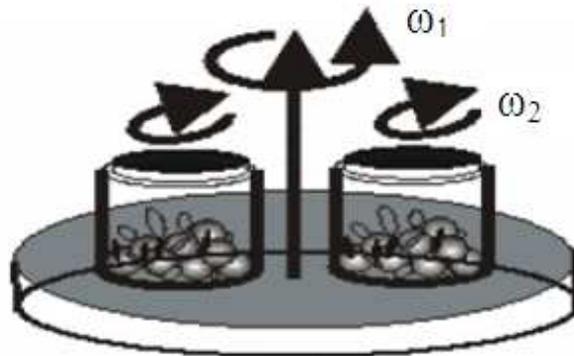


Figure 6.8: Schéma de principe du broyeur planétaire, principe de mise en rotation des jarres.

VI.5.6. Microdureté

Pour nos essais de microdureté, nous avons utilisés un microduromètre de type ZWICK ROELL ZHV. Cet appareil est doté d'un pénétrateur en diamant de forme pyramidal (Vickers), permet de cibler la plage à analyser. Il est constitué aussi d'un microscope permettant d'avoir une image agrandie à 400 fois et d'un système d'identification.

Une fois les paramètres injectés dans le programme (valeur de la charge) la phase à indenter est localisée est ramenée en un point connu de la réglette (deux droites superposées). En lançant l'indentation, le pénétrateur se déplace de sorte à indenter la phase ciblée. La charge est appliquée pendant 20 secondes puis retirée automatiquement. Le microscope se repositionne sur l'empreinte et permet de mesurer, par déplacement des deux droites, les deux diagonales de l'empreinte. L'appareil affiche les mesures effectuées et le programme calcule par la suite la valeur de la microdureté correspondante.

Chapitre VII : Elaboration de composés Fe-Al par frittage réactif SHS

VII.1. Introduction

Dans la première étape de ce travail, nous avons étudié l'élaboration de composés intermétalliques Fe_xAl_y par combustion auto-propagée à haute température SHS. Le choix de ce procédé d'élaboration est justifié par les divers avantages présenté dans la partie bibliographique (chapitre II) et la nécessité d'étudier l'éventualité d'utilisation des produits obtenus par simple frittage réactif SHS.

Dans ce chapitre, nous caractérisons d'abord les poudres élémentaires utilisées dans cette étude. Par la suite, nous exposons les résultats d'expériences menées dans le but d'expliquer les phénomènes se déroulant avant et pendant la réaction SHS et l'influence de cette dernière sur la synthèse du composé intermétallique FeAl pur.

VII.2. Caractérisation des poudres élémentaires

La répartition granulométrique de chaque poudre élémentaire a été déterminée par granulométrie laser. Les courbes obtenues, les moyennes de taille et les valeurs statistiques relatives à chaque poudre ainsi que les surfaces spécifiques sont respectivement représentées sur les figures 7.1.a, 7.2.a et 7.3.a.

La forme des particules de chaque poudre a été mise en évidence par observation au microscope électronique à balayage en mode d'électrons secondaires. Les micrographies obtenues sont illustrées sur les figures 7.1.b, 7.2.b et 7.3.b. La poudre de fer 1 présente une répartition granulométrique monomodale. A 50% de son volume, elle est constituée de particules de tailles comprises entre 33,73 et 54,79.58 μm avec une moyenne de 44.33 μm (figure 7.1.a). La forme des particules est irrégulière (figure 7.1.b) avec une surface spécifique de 2.254 $cm^2.ml^{-1}$.

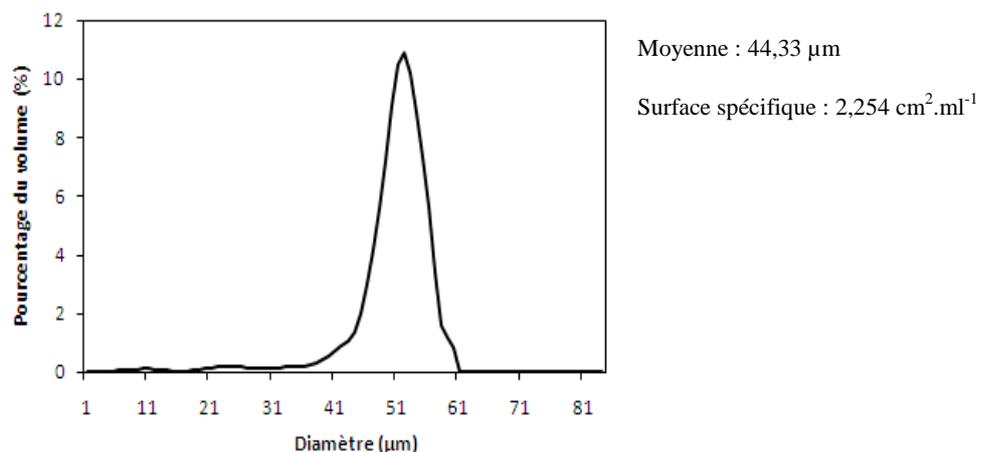


Figure 7.1.a : Courbe de répartition granulométrique de poudre fer 1.

La poudre de fer 2 présente une répartition granulométrique monomodale. A 50% de son volume, elle est composée de particules de tailles comprises entre 61,18 et 89,68 μm avec une moyenne de 55,45 μm (figure 7.2.a). La forme des particules est irrégulière (figure 7.2.b) avec une surface spécifique de 1,079 $\text{cm}^2.\text{ml}^{-1}$.

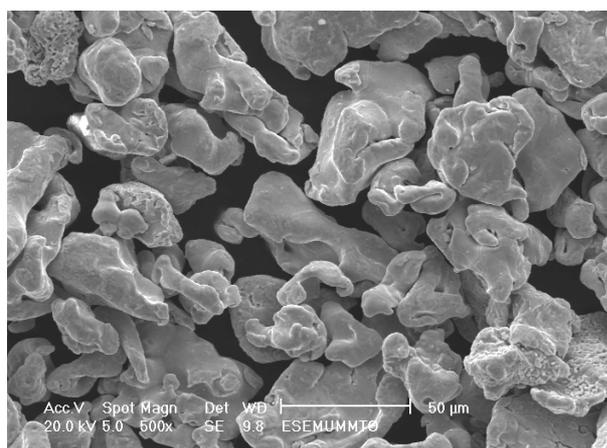


Figure 7.1.b : Aspect des particules de la poudre fer 1.

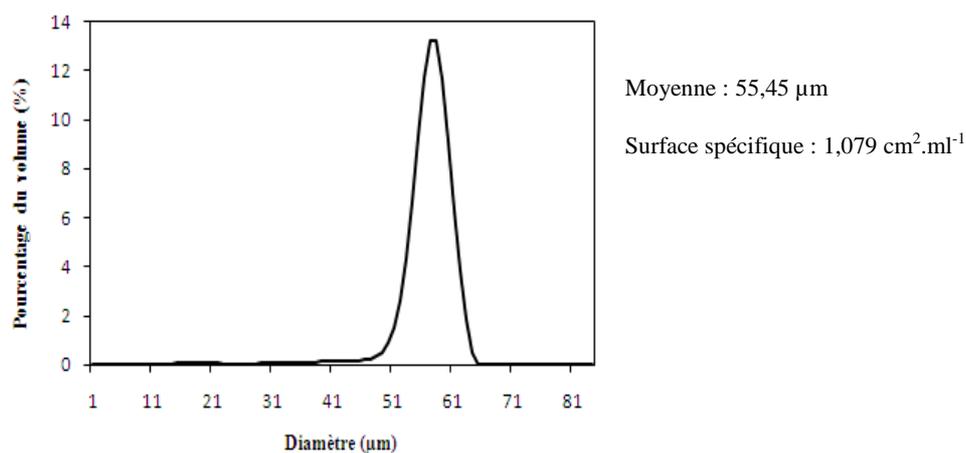


Figure 7.2.a : Courbe de répartition granulométrique de poudre fer 2.

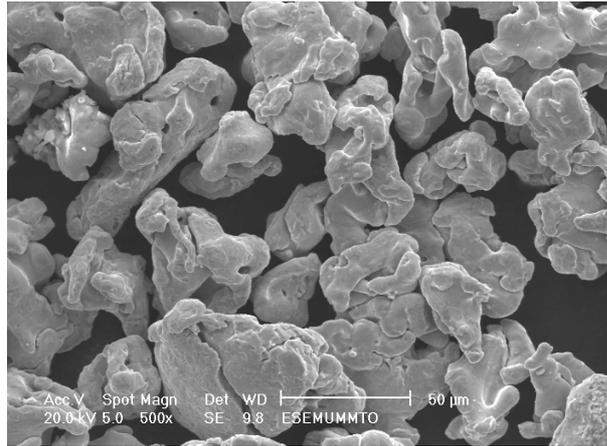


Figure 7.2.b : Aspect des particules de la poudre fer 2.

La poudre d'aluminium a une répartition granulométrique monomodale, dont 50% de son volume est constituée de particules de tailles comprises entre 36,04 et 70,17 μm avec une moyenne de 55,52 μm (figure 7.3.a). L'observation au microscope électronique à balayage révèle une morphologie irrégulière des particules d'aluminium (figure 7.3.b) avec une surface spécifique de 1,492 $\text{cm}^2.\text{ml}^{-1}$.

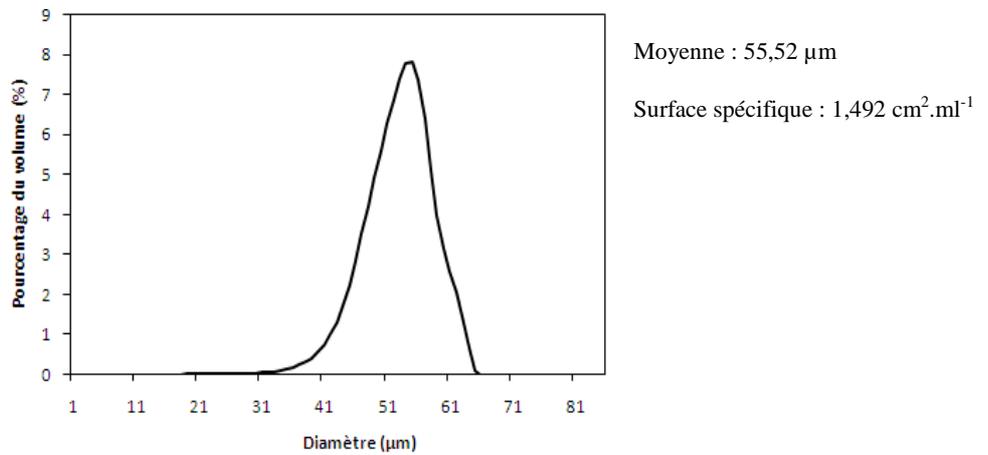


Figure 7.3.a : Courbe de répartition granulométrique de la poudre d'aluminium.

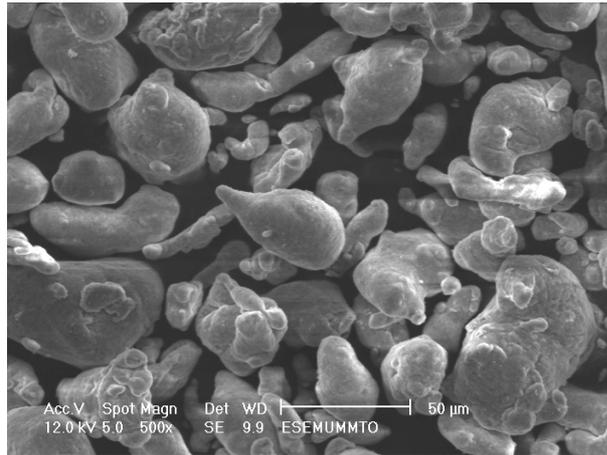


Figure 7.3.b : Aspect des particules de la poudre d'aluminium.

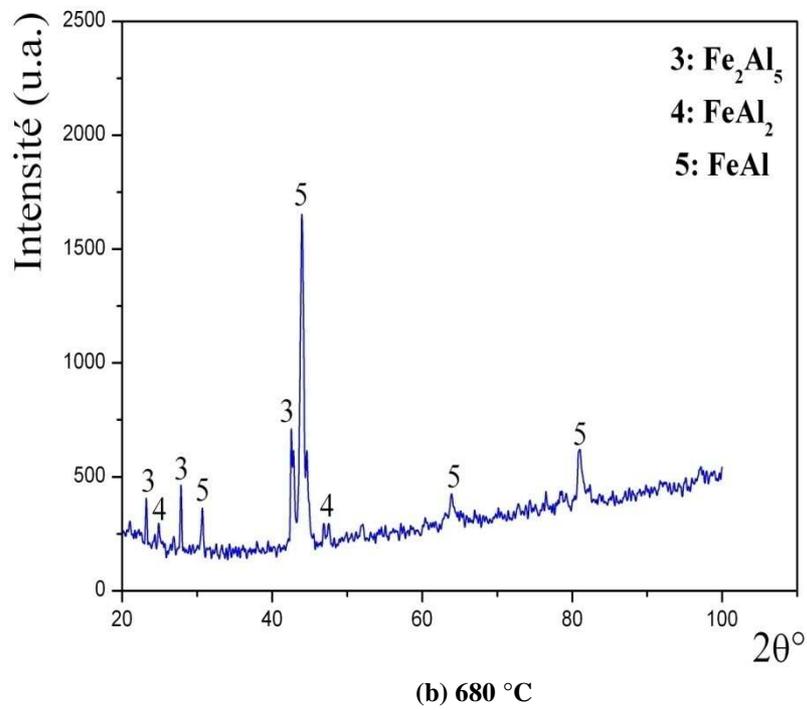
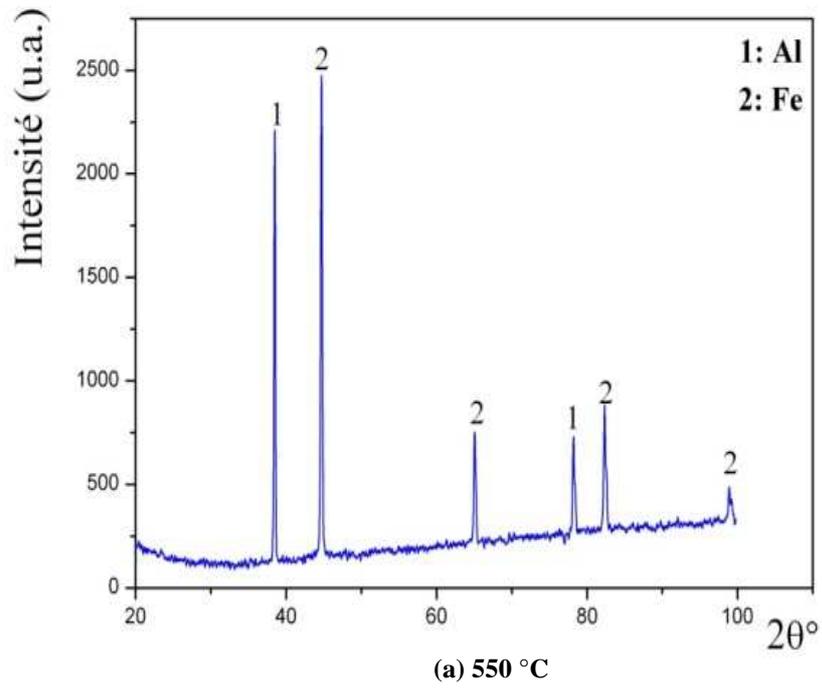
D'après ces résultats, nous constatons que la taille des particules de la poudre de fer 1 est plus voisine de celle d'aluminium par rapport à la poudre de fer 2. De plus, la surface spécifique de la première poudre est relativement plus importante.

VII.3. Elaboration des composés Fe-Al par frittage réactif

Afin d'étudier les différents phénomènes qui se produisent lors de la synthèse du composé intermétallique FeAl par frittage réactif, nous avons soumis les comprimés réalisés avec une poudre d'aluminium et deux poudres de fer différentes par leurs granulométries, à des traitements thermiques de frittage à différentes températures (550, 680, 800 et 1100°C) pendant 1heure de temps sous vide secondaire ($4 \cdot 10^{-5}$ torr). La vitesse de chauffe et de refroidissement a été fixée à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les différentes phases obtenues après frittage sont identifiées par diffraction des rayons X (DRX) et observées au microscope électronique à balayage (MEB) en mode d'électrons rétrodiffusés.

VII.3.1. Frittage du mélange Fe1-50%Al en atomes

Les échantillons frittés dans les mêmes conditions et à de différentes températures, sont analysés par DRX afin d'identifier les phases formées au cours du frittage. Les diffractogrammes sont représentés sur la figure 7.4 en fonction de la température de traitement.



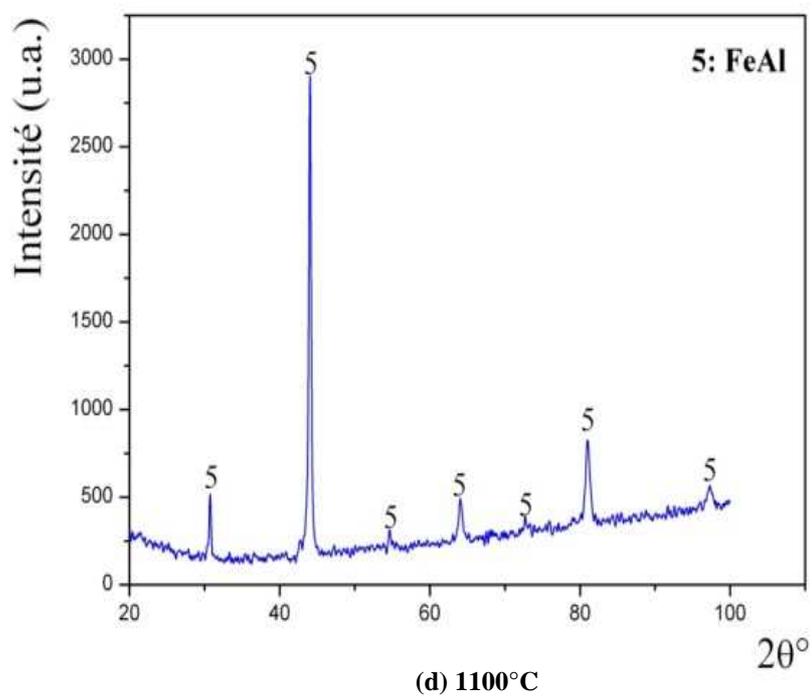
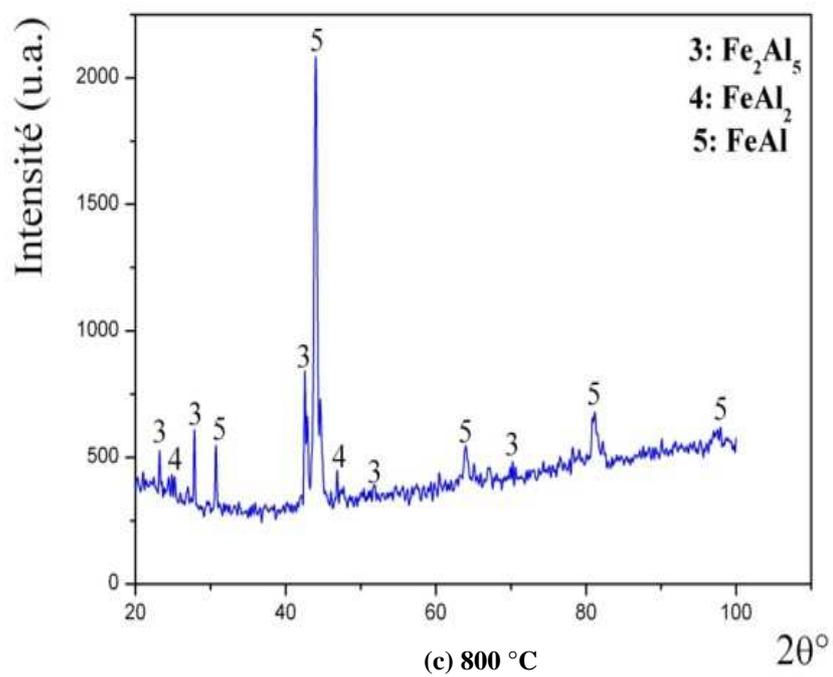


Figure 7.4: Diffractogrammes du mélange Fe1-50%Al at. frittés à de différentes températures.

L'analyse par DRX de l'échantillon fritté à 550°C (figure 7.4.a) révèle la présence du fer et de l'aluminium à l'état pur. En effet, à cette température la réaction entre les deux métaux ne s'est pas encore produite. En revanche, les diffractogrammes du même mélange fritté à 680, 800 et 1100°C ne montrent que des produits de réaction entre les deux métaux du mélange (figures 7.4.b, 7.4.c et 7.4.d). La réaction de combustion s'enclenche donc à une température située entre 550-680°C. Au cours du traitement à 680°C (figure 7.4.b) trois composés sont obtenus : deux phases à haute teneur en aluminium, Fe_2Al_5 et FeAl_2 , qui sont formés par interaction du fer et de l'aluminium et une troisième phase naissante FeAl formée par réaction du fer et les deux premières phases ou bien par interaction de ces deux phases elles même. Les deux premiers composés diminuent en quantité après frittage à 800°C (figure 7.4.c) et disparaissent complètement à 1100°C.

Les échantillons Fe1-50%Al en at. frittés à de différentes températures sont examinés au microscope électronique à balayage (MEB). L'observation a été effectuée en mode d'électrons rétrodiffusés afin de pouvoir identifier les différents composés par contraste chimique. Les micrographies des frittés sont représentées sur la figure 7.5 en fonction de la température de traitement. La figure 7.8.a révèle deux phases qui sont le fer et l'aluminium à l'état pur identifiés par DRX après traitement à 550°C. Le fer dont le numéro atomique est plus élevé apparaît en clair tandis que l'aluminium est plus sombre. Il apparaît qu'aucune réaction n'est débutée à cette température. Les produits frittés à 680 et 800°C montrent trois phases qui sont bien visibles par contraste chimique (figure 7.5.b et 7.5.c). La phase claire correspond à celle qui est plus riche en fer en l'occurrence le composé FeAl , quoique la phase relativement plus sombre est celle moins riche en fer Fe_2Al_5 . La troisième phase de couleur moins sombre convient au composé FeAl_2 .

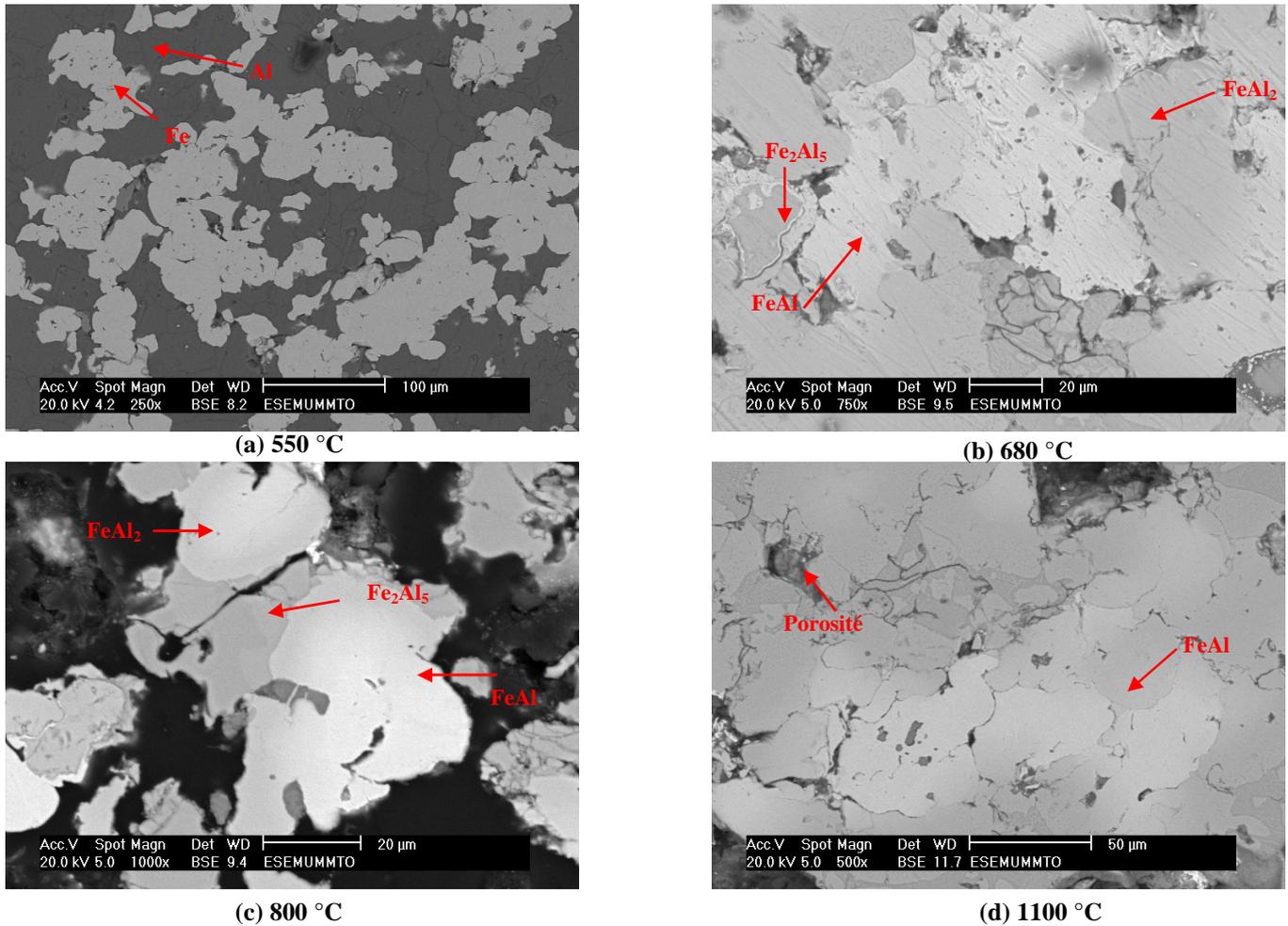


Figure 7.5 : Micrographies du mélange Fe1-50%Al at. frittés à de différentes températures.

La figure 7.5.d montre une structure présentant un léger contraste qui est probablement due à une inhomogénéité de répartition des éléments ou bien à la présence d'une autre phase mineure qui n'est pas détectée par DRX.

La formation des composés transitoires provoque un gonflement important de l'échantillon. Pour cela, après traitement à 1100°C l'échantillon est très poreux et d'une structure spongieuse qui est due à la violence de la réaction de synthèse.

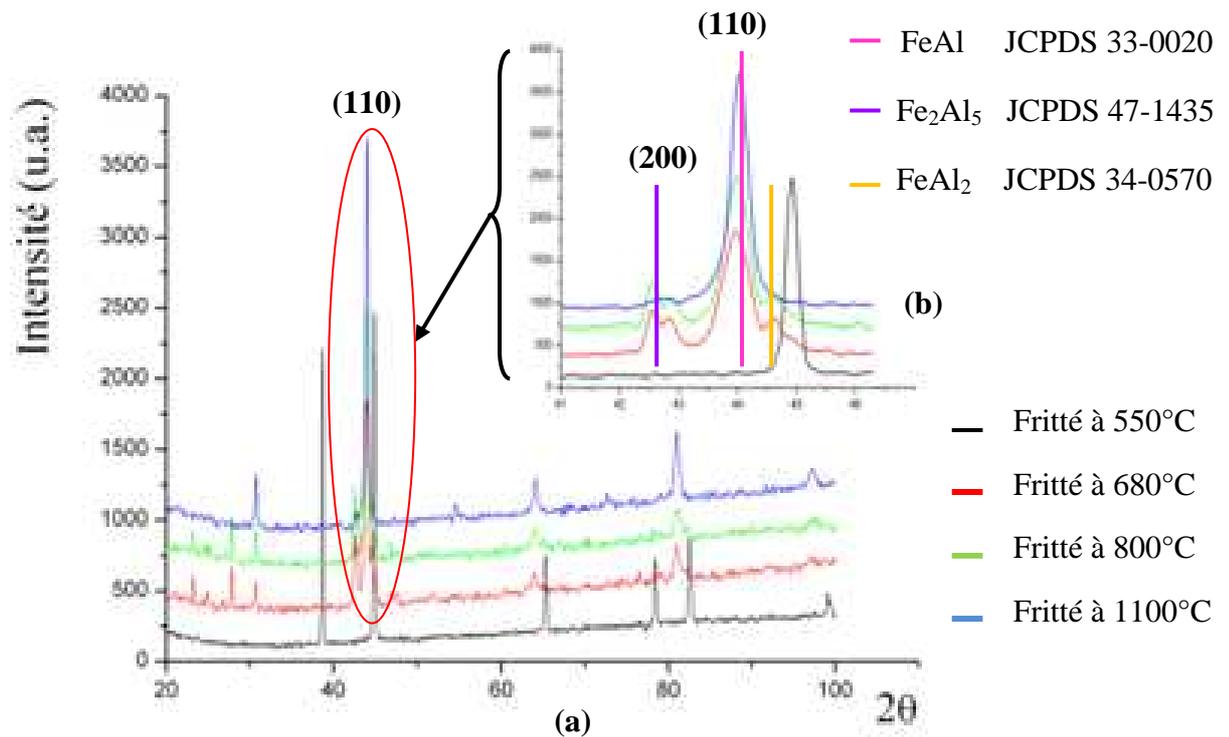
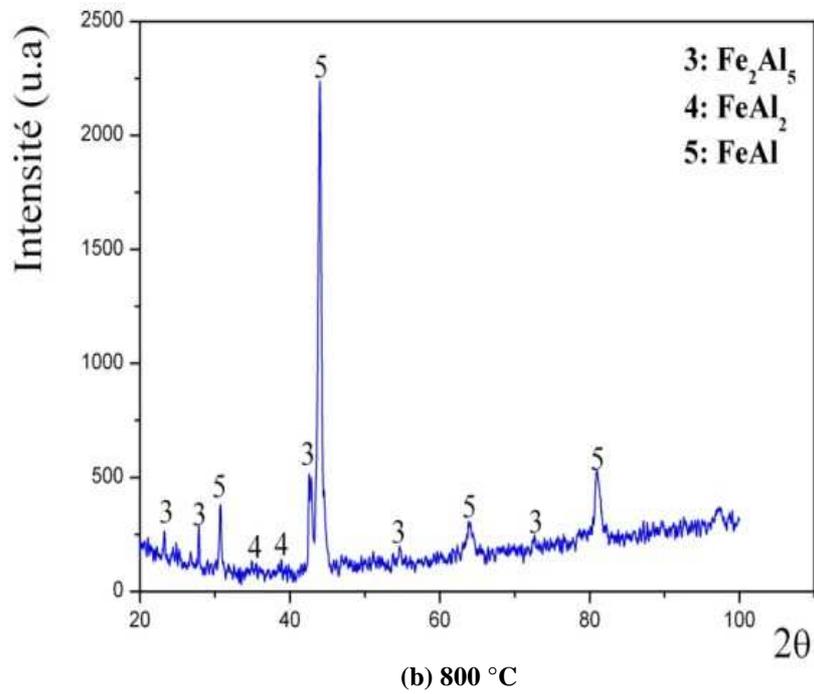
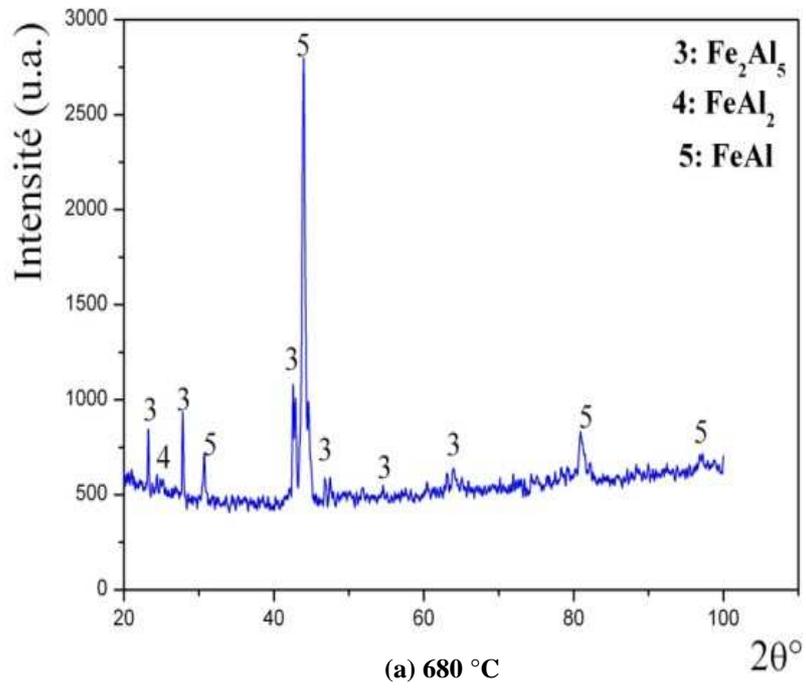


Figure 7.6 : Superposition et agrandissement des pics de diffraction des échantillons Fe1-50Al % frittés à de différentes températures.

La figure 7.6.a présente la superposition des diffractogrammes des différents frittés. L'agrandissement des pics les plus intenses (figure 7.6.b) montre que les intensités des raies de diffraction du composé FeAl augmentent en fonction de la température alors que celles des deux autres composés (FeAl_2 et Fe_2Al_5) diminuent et disparaissent à 1100°C , ceci suggère que le produit est en plus grande quantité lorsque la température de frittage augmente.

VII.3.2. Frittage du mélange Fe2-50%Al en atomes

Les échantillons élaborés à partir de cette composition ont été frittés à 680°C , 800°C et 1100°C , respectivement sous vide secondaire. Les spectres de diffraction de ces trois échantillons sont respectivement présentés sur les figures 7.7.a, 7.7.b et 7.7.c.



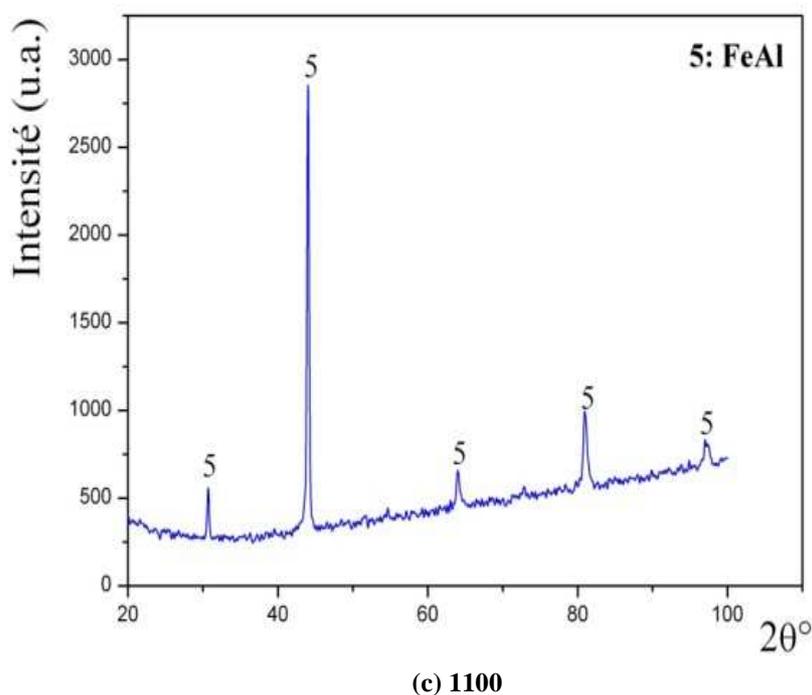


Figure 7.7: Diffractogrammes du mélange Fe₂-50%Al at. fritté à de différentes températures.

L'identification des pics de diffraction a permis de constater la formation des composés FeAl₂, Fe₂Al₅ et FeAl avec consommation totale des réactifs de départ après frittage à 680 et 800°C comme le montrent les figures 7.7.a et 7.7.b.

Lorsque la température est élevée à 1100°C seul le composé intermétallique FeAl se forme comme le révèle la figure 7.7.c.

Il apparaît donc que la synthèse du composé intermétallique FeAl est possible par frittage à haute température. A plus basses températures la réaction passe par la formation de composés tels que le Fe₂Al₅ et FeAl₂ qui coexistent avec le composé FeAl.

Les échantillons frittés sont examinés au microscope électronique à balayage (MEB). Les micrographies des frittés sont représentées sur la figure 7.8 en fonction de la température de traitement.

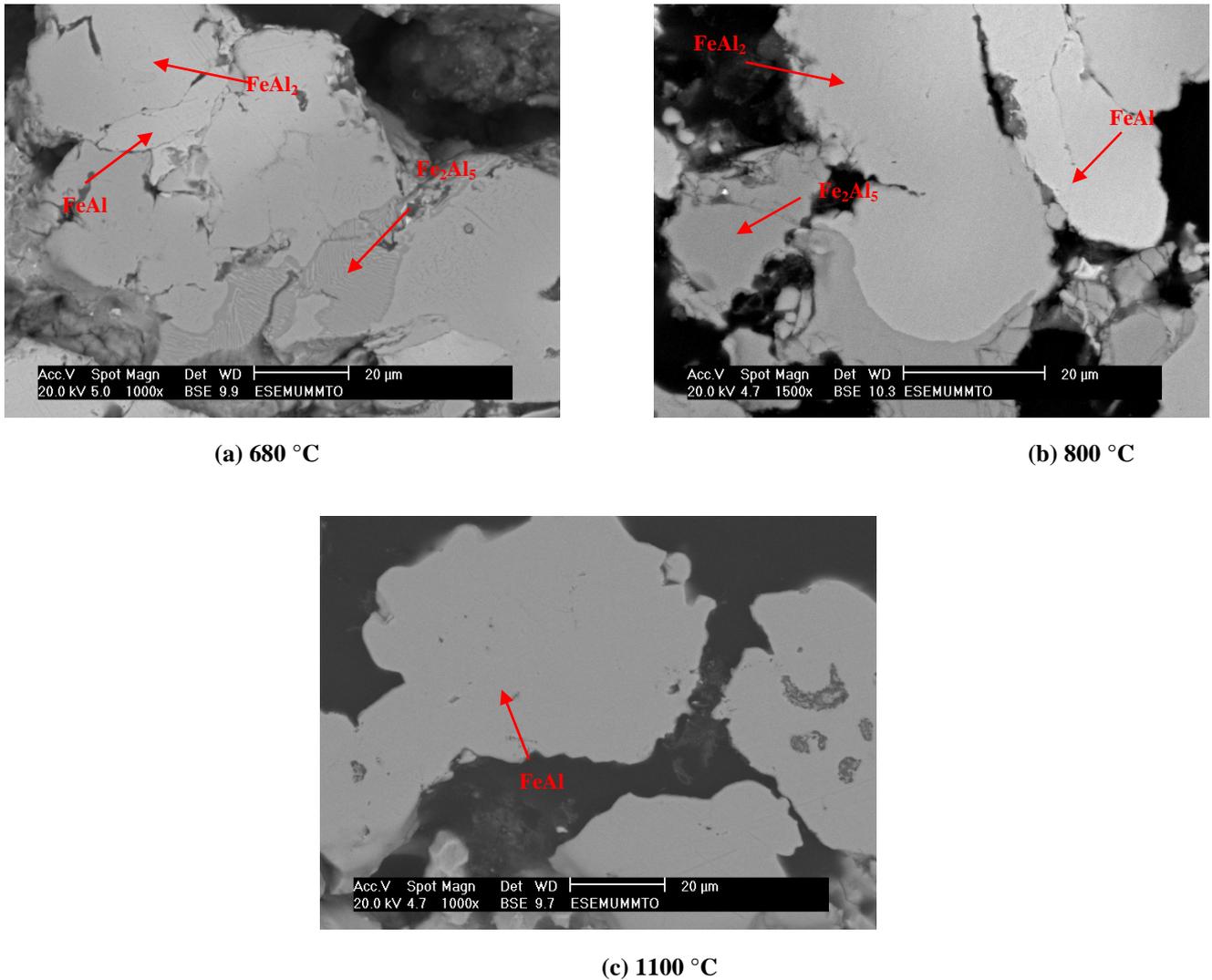


Figure 7.8: Micrographies du mélange Fe2-50%Al at. fritté à de différentes températures.

Les électrons rétrodiffusés, nous ont permis de distinguer trois phases par contraste chimique qui sont : une phase sombre (Fe_2Al_5), une phase moins sombre (FeAl_2) et le composé FeAl relativement plus clair. Par contre, le fritté à 1100°C ne révèle qu'une seule phase, c'est le composé recherché (FeAl) avec absence des autres composés intermédiaires (Fe_2Al_5 et FeAl_2) tels que confirmé par le diffractogramme représenté sur la figure 7.7.c.

La superposition des diffractogrammes des différents frittés est illustrée par la figure 7.9.a. L'agrandissement des pics (110) (figure 7.12.b) montre que les intensités de diffraction du composé FeAl augmentent en fonction de la température alors que celles des deux autres composés (FeAl_2 et Fe_2Al_5) diminuent et disparaissent à

1100°C. Il semble que la réaction évolue à température en faveur de la formation du composé FeAl seul.

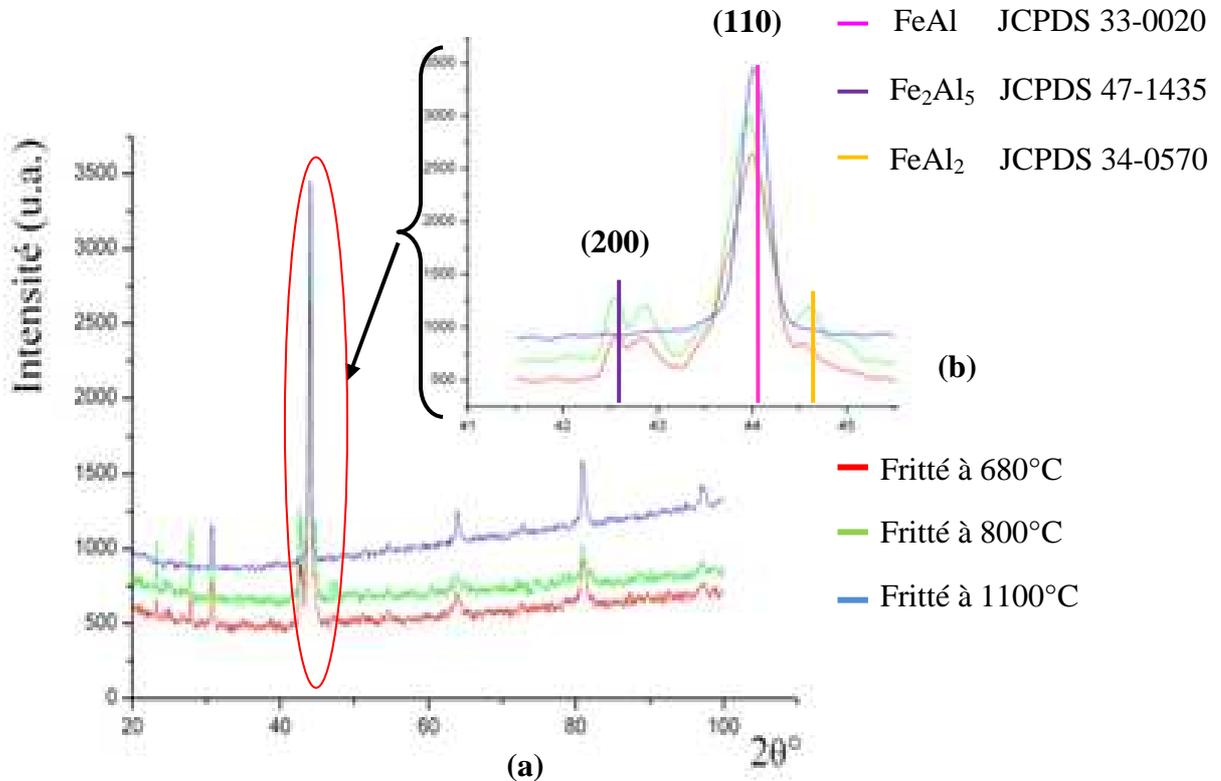


Figure 7.9: Superposition et agrandissement des pics de diffraction des échantillons Fe2-50%Al at. frittés à différentes températures.

Le frittage réactif SHS, qui permet un maintien du produit synthétisé à une haute température et par conséquent favorise les mécanismes diffusionnels et augmente aussi l'homogénéisation du produit final FeAl.

En comparant les résultats obtenus dans le cas des deux compositions (Fe1-50Al et Fe2-50Al), nous constatons que le mélange à base de la poudre de fer 1 (paragraphe VII.2), favorise un contact important entre les particules de fer 1 et de l'aluminium ce qui amplifie ainsi la conductivité thermique du compacté de poudre.

VII.4. Analyse thermique des mélanges

Afin de mettre en évidence le caractère exothermique de la réaction dans les deux cas de composition (Fe1-50Al et Fe2-50% Al at.), une analyse thermique a été réalisée. La figure 7.10 montre l'évolution de la température de l'échantillon Fe1-

50Al% at. en fonction du temps. Le dilatogramme montre qu'à partir de 500 °C, la température de l'échantillon évolue normalement jusqu'à 653°C où il y a apparition d'un pic exothermique qui est la conséquence d'une réaction entre les particules de fer et d'aluminium. Pour cet échantillon, à base de poudre fine de fer, la réaction SHS est brusque et se déplace avec une vitesse extrêmement élevée. On voit en effet que la variation de température intervient à 653°C et prend fin à 745°C environ et ne dure qu'une dizaine de secondes. À partir de 735°C la température de l'échantillon augmente davantage jusqu'à une température maximale de 900°C.

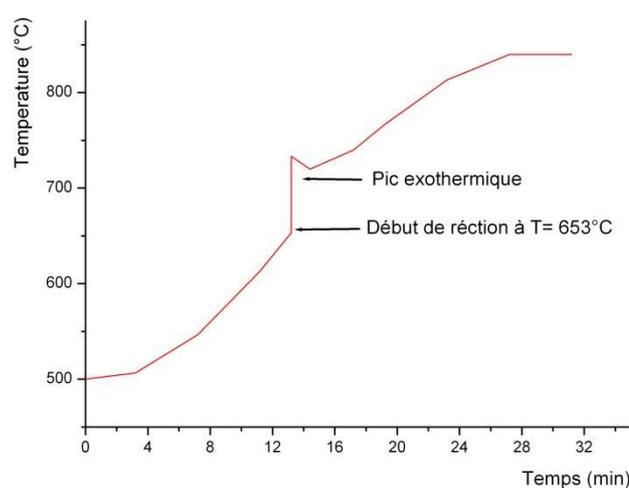


Figure 7.10 : Courbe d'analyse thermique du mélange Fe 1-50%Al soumis à un chauffage anisotherme jusqu'à 900°C.

La courbe de l'échantillon Fe2-50%Al at. (figure 7.11.a) à base de la poudre de fer grossière présente un accroissement normal de la température jusqu'à 686°C où on observe un pic exothermique. Au début de la réaction, la vitesse de propagation est d'abord relativement lente jusqu'à 708°C. Au-delà de cette température, la réaction devient plus violente et le front de réaction se déplace avec une très grande vitesse jusqu'à 783°C comme le montre la figure 7.11.b. A partir de 776°C environ, le chauffage de l'échantillon se poursuit jusqu'à 900°C.

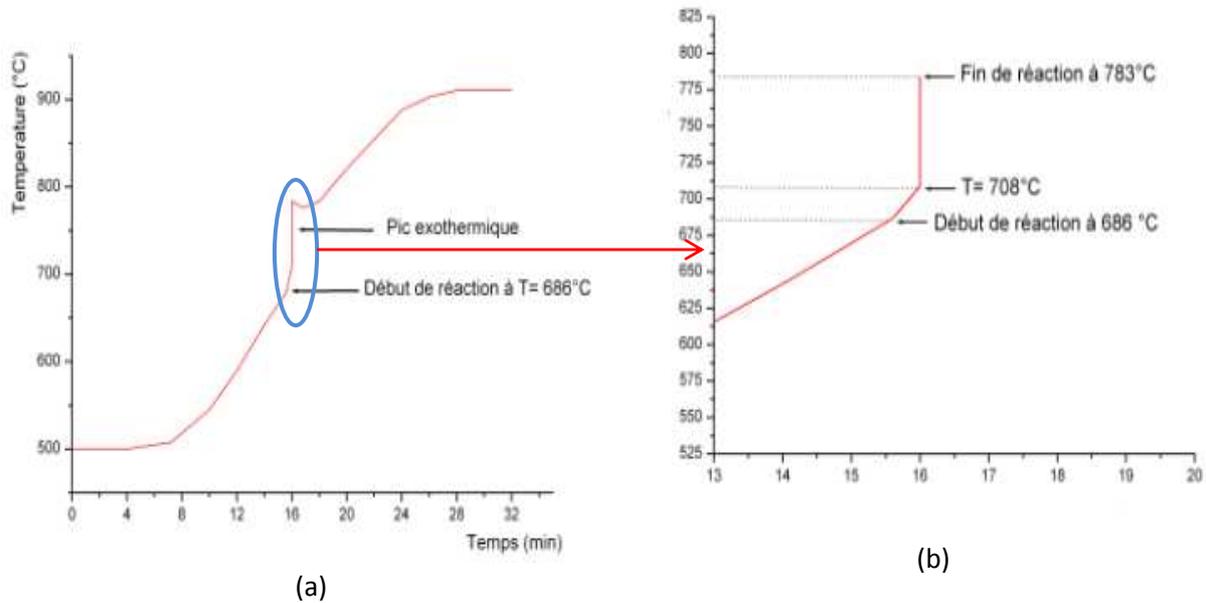


Figure 7.11 : (a) Courbe d'analyse thermique du mélange Fe2-50%Al soumis à un chauffage anisotherme à 900°C, agrandissement du pic exothermique (b).

En conclusion, on peut dire que la taille des particules de la poudre de fer influe sur le déclenchement de la réaction de combustion. Plus la poudre est fine plus la réaction SHS s'amorce rapidement et se propage avec une très grande vitesse. D'ailleurs, dans le cas de la deuxième composition Fe2-50%Al at. la réaction s'initie à une température supérieure à celle de fusion d'aluminium et se déplace avec deux vitesses différentes. Alors, on peut justifier ce résultat par le fait que les particules de fer sont de grande taille, alors la quantité de chaleur dégagée après la réaction de combustion à l'interface fer/aluminium est absorbée par la particule de fer de grosse taille. Pour cela, le front de réaction se déplace d'abord avec une faible vitesse, et de plus en plus que la température s'équilibre dans toute la particule, la vitesse de la réaction s'amplifie soudainement.

VII.5. Analyse dilatométrique du mélange Fe1-50%Al en atomes

Dans le but de mieux comprendre le comportement du compacté de poudre de fer et d'aluminium avant et après la réaction SHS, un échantillon Fe1-50%Al at. a été soumis à une analyse dilatométrique. Cette dernière a été effectuée suivant un cycle

anisotherme avec une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{mn}^{-1}$ jusqu'à une température maximale de 1200°C . Le dilatogramme est représenté sur la figure 7.12.

Cette courbe révèle d'abord une dilatation normale jusqu'à 410°C environ où un léger retrait se manifeste. La faible dilatation reprend jusqu'à 654°C , température d'ignition de la réaction SHS qui provoque un gonflement brutal de l'ordre de 40% et qui dure environ 15 secondes. La dilatation de cet échantillon prend fin à une température de 672°C suivie d'un faible retrait. La réaction est tellement brusque, le gonflement engendré est traduit par un segment de droite verticale comme le montre le dilatogramme. A 900°C environ, le composé formé subit un retrait, significatif d'un frittage en phase solide. A partir de 950°C jusqu'à la température maximale, la variation dimensionnelle est presque nulle et le retrait au refroidissement à une allure linéaire. Ce qui montre une stabilité du nouveau composé jusqu'à la température de 1200°C .

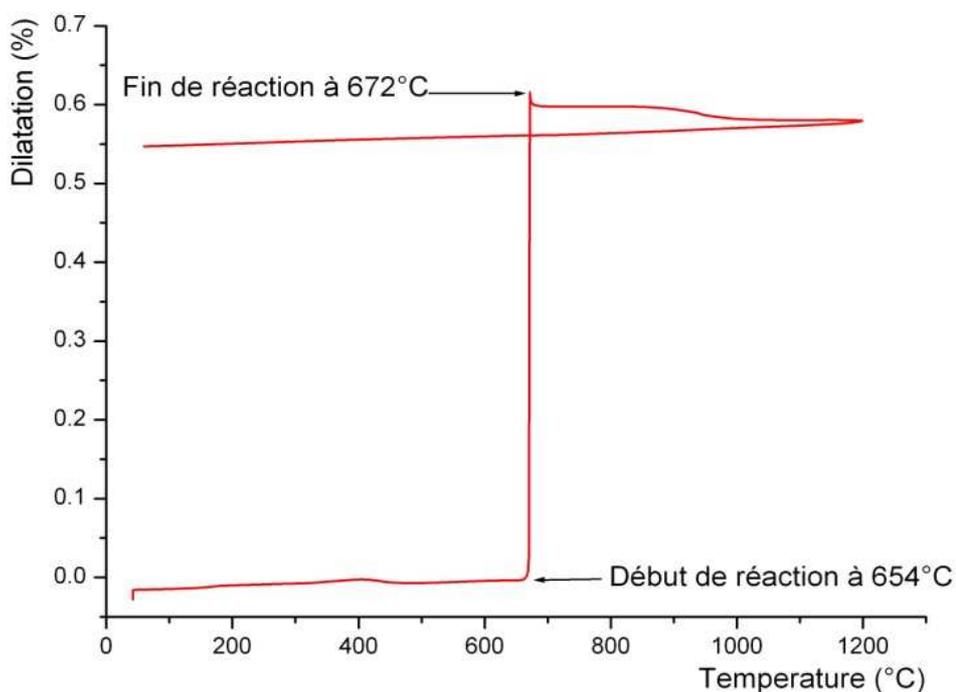


Figure 7.12: Courbe dilatométrique de l'échantillon Fe1-50% Al at.

L'identification par DRX du composé formé durant la réaction a montré qu'il s'agit du produit recherché FeAl (figure 7.13). L'analyse a permis aussi de constater que la totalité du fer et de l'aluminium purs est consommée durant la réaction SHS.

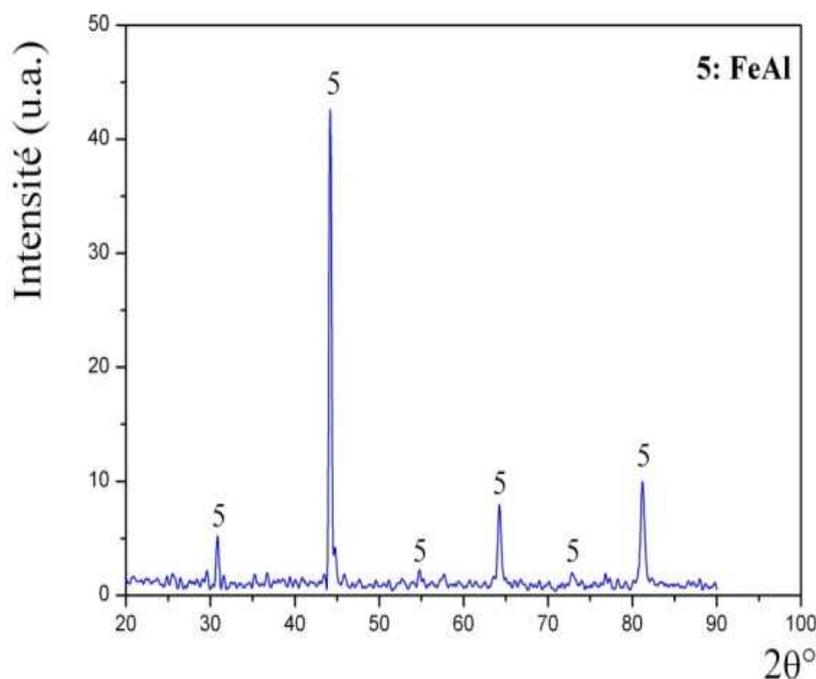


Figure 7.13: Diffractogramme de l'échantillon Fe1-50%Al at. après dilatométrie.

VII.6. Elaboration des composés Fe-Al par frittage flash

L'observation de l'effet de la réaction SHS a été possible en utilisant la méthode du frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS). Cette dernière consiste à chauffer l'échantillon par effet Joule dû à un courant fort le traversant. Pour cela la réaction est mise en évidence, sous vide et dans une enceinte en verre permettant de filmer instantanément le front de réaction. La séquence enregistrée a été fractionnée et les photographies obtenues sont représentées sur la figure 7.14.

Ces images montrent que la réaction débute en un point à la 7^{ème} seconde et se propage à travers l'échantillon de 1cm de hauteur et 10 mm de diamètre. La réaction de combustion s'achève à la 3^{ème} minute et 8 secondes, ce qui nous permet d'estimer un temps de conversion des réactifs à 3 minutes environs. En fin de réaction,

l'échantillon subit un gonflement et présente une forme irrégulière, ajoutée au changement de couleur du blanc argenté au gris bleu.

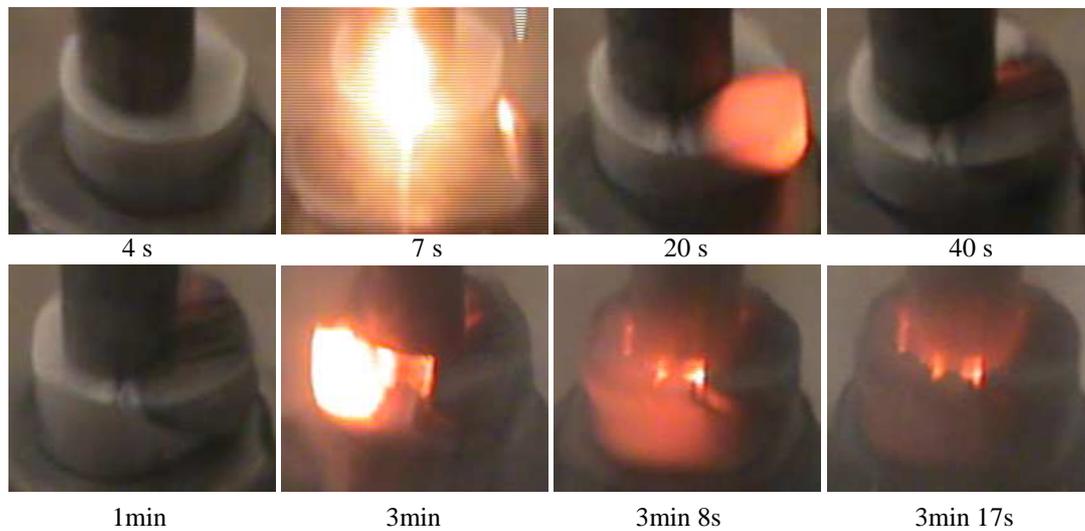


Figure 7.14: Amorçage et propagation de la réaction SHS dans le mélange fer-aluminium.

L'analyse par diffraction des rayons X (figure 7.15) du produit de la réaction révèle la formation de deux composés intermétalliques FeAl et FeAl_2 .

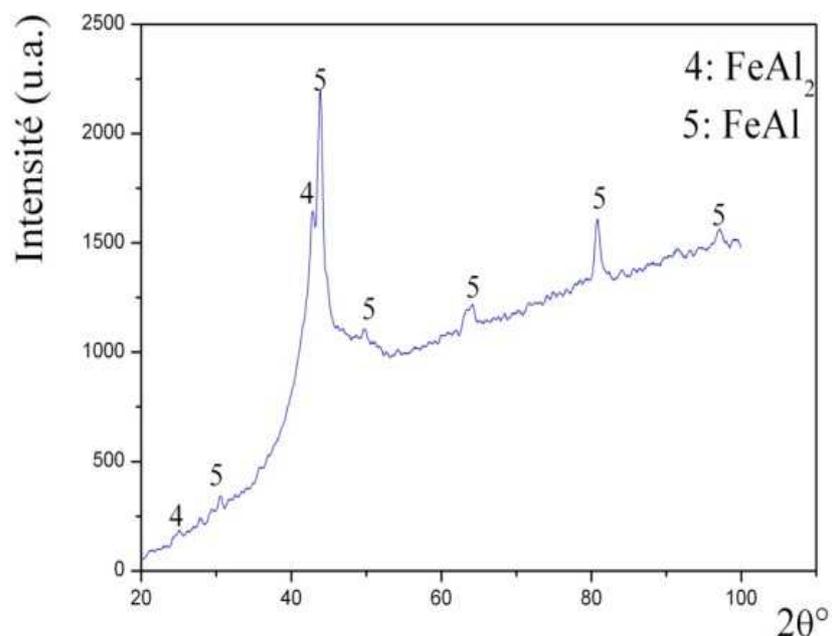


Figure 7.15 : Diffractogramme du mélange Fe-50%Al après frittage flash.

La micrographie obtenue par MEB (figure 7.16) révèle un contraste chimique des deux phases FeAl et FeAl₂. Le composé FeAl apparaît en électrons rétrodiffusés avec une brillance relativement plus élevée que le composé transitoire FeAl₂.

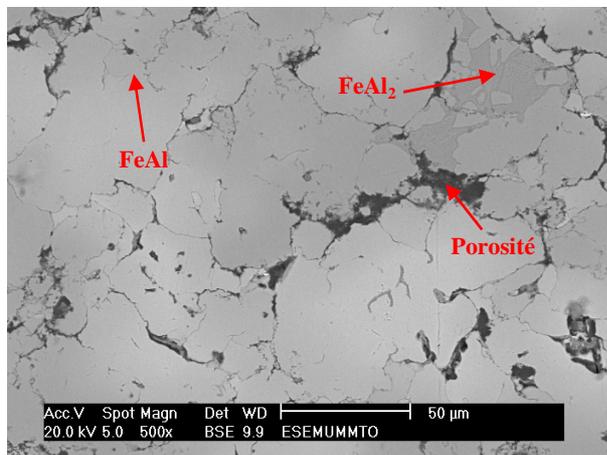


Figure 7.16 : Micrographie du mélange Fe-50%Al après frittage flash.

Il apparaît donc qu'il est possible d'élaborer le composé FeAl par réaction SHS quelque soit le mode d'amorçage de cette réaction (chauffage au four, chauffage local de l'échantillon ou par frittage flash). Ce composé s'accompagne d'autres composés qui dépendent de la température de l'échantillon. En effet, lorsque le mélange réactif est chauffé à haute température (1100°C) l'intermétallique FeAl formé est relativement pur.

VII.7. Elaboration d'un composite à matrice métallique

Le composé FeAl synthétisé est sous forme de pastille poreuse. Celle-ci a été réduite à l'état de poudre au mortier d'Agathe puis soumise à un broyage mécanique à haute énergie dans le but d'élaborer une poudre nanométrique. Cette poudre est utilisée comme renfort particulaire d'une matrice de cuivre à l'effet d'obtenir un matériau composite à matrice métallique.

Chapitre VIII : Elaboration et
caractérisation du composite
Cu-FeAl

VIII.1. Introduction

Pour l'élaboration du composite à matrice métallique à renforts particuliers (CMMp), nous avons opté pour une matrice de cuivre à renforcer par des particules de FeAl de tailles très réduites, obtenues par broyage du composé FeAl synthétisé par frittage réactif.

Le choix du cuivre comme matrice du CMM à renforts particuliers FeAl est motivé par la bonne adhérence assurée entre ces deux matériaux. Par ailleurs, l'association des propriétés intéressantes de ces deux constituants : la ductilité du cuivre et la dureté du renfort FeAl ainsi que sa résistance à l'oxydation confère au matériau composite une bonne résistance au choc, une bonne tenue mécanique et une utilisation possible de ces composés dans des milieux agressifs ou atmosphères oxydantes.

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

VIII.2. Matières premières

Les matières premières utilisées pour l'élaboration de ce composite sont la poudre FeAl obtenue par broyage mécanique du composé intermétallique synthétisé et une poudre de cuivre pur à 99,5% fournie par Merck.

Le cuivre est un métal malléable et ductile et considéré comme un excellent conducteur d'électricité et de chaleur. Il présente des conductivités électriques équivalentes comprises entre 91 et 95% de celle de l'argent à 20°C et une importante conductivité thermique, de l'ordre de $4,04 \cdot 10^2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 25°C [80]. La densité du cuivre est de 8,9 ; sa température de fusion est de 1083°C et sa masse atomique est de 63,54 g/mole. Le cuivre n'est attaqué que par des acides oxydants tels que l'acide sulfurique à chaud et l'acide nitrique. Il présente donc une bonne résistance à la corrosion.

La figure 8.1 représente les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage, en électrons secondaires. La poudre FeAl est constituée de

particules très fines de forme irrégulière (Figure 8.1.a) tandis que les particules de cuivre ont une forme dendritique comme le montre la micrographie de la figure 8.1.b.

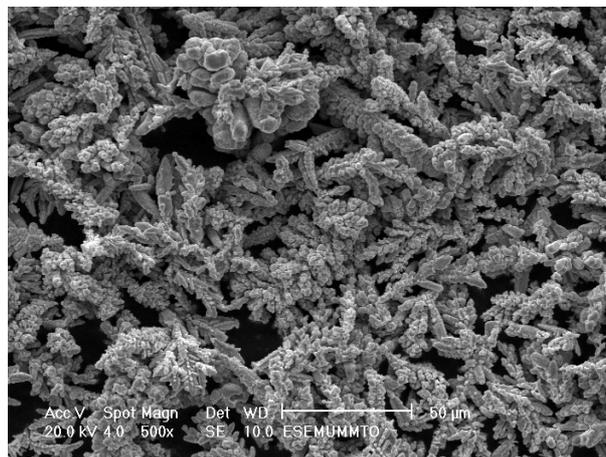
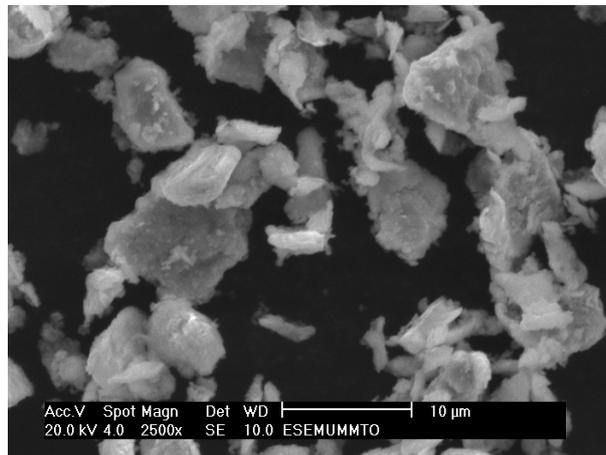


Figure 8.1 : Aspect des particules des poudres utilisées

(a) Particules FeAl broyées pendant 24 heures

(b) Poudre de cuivre

La figure 8.2 représente la courbe de répartition granulométrique de la poudre de cuivre. On voit que cette distribution est bimodale avec des tailles moyennes de l'ordre de 13,6 et de 120 µm. La surface spécifique calculée par le logiciel du granulomètre est de $1,579 \text{ cm}^2.\text{ml}^{-1}$.

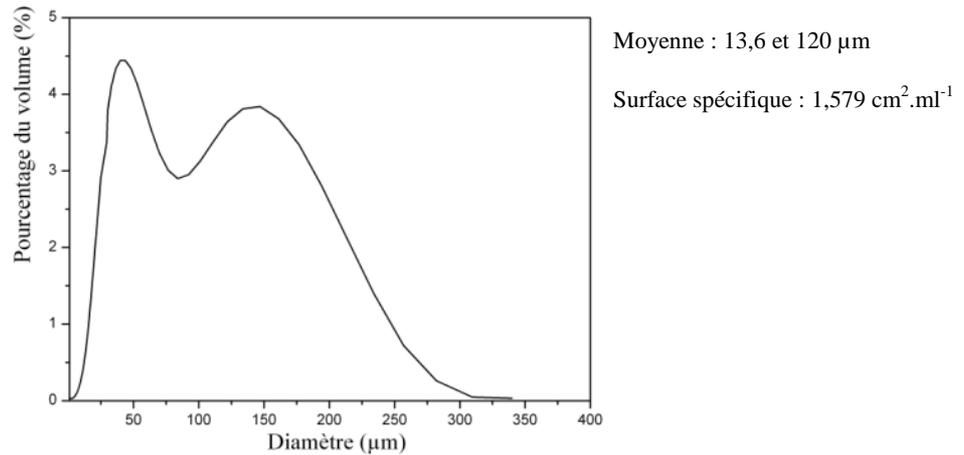


Figure 8.2 : Répartition granulométrique de la poudre de cuivre.

VIII.3. Elaboration du CMMp à matrice Cu et particules FeAl

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

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

Dans la troisième étape, nous avons préparé des mélanges de poudre FeAl et de cuivre avec une composition de 50 % en masse. Le mélange a été homogénéisé dans un turbulats pendant 20 min puis soumis à une compression uniaxiale dans une pastilleuse sous deux différentes pressions de 225 et 450 MPa. Par la suite, ces mélanges ont subi un traitement de frittage en phase liquide à une température de 1120°C sous atmosphère d'argon pendant 1 heure avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de l'ordre de 15°C.min⁻¹.

VIII.4. Caractérisation du CMM élaboré

VIII.4.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Un composite C1 a été élaboré en comprimant le mélange FeAl-50%Cu sous une pression de 450 MPa. L'échantillon fritté a été poli et observé au microscope électronique à balayage. La figure 8.3 montre la micrographie en mode d'électrons rétrodiffusés de cet échantillon.

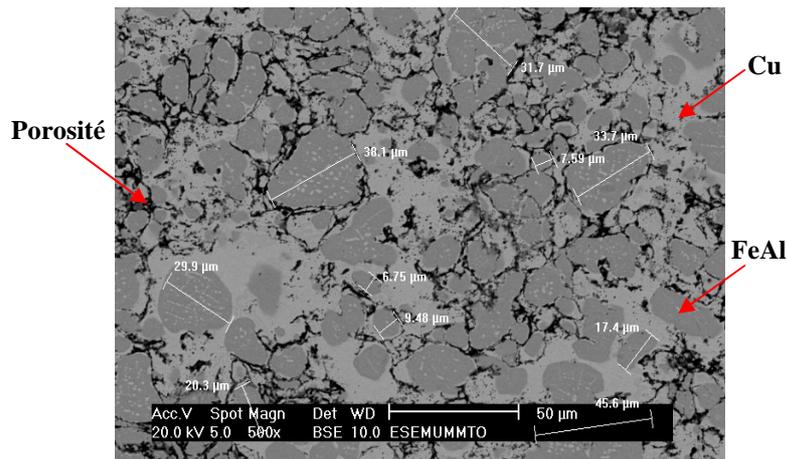


Figure 8.3 : Micrographie de l'échantillon C1.

La micrographie montre les particules FeAl (en sombre) incrustées dans la matrice de cuivre (en clair) et une porosité (en noir). Une certaine inhomogénéité de distribution des particules dans la matrice est observée. En effet, des agglomérats de particules FeAl se retrouvent au voisinage de la partie droite de la micrographie et de larges domaines où la matrice domine (partie gauche). Une porosité est par ailleurs observée essentiellement au voisinage des particules FeAl. Ces dernières présentent des zones claires, correspondant à du cuivre diffusé dans les particules.

En outre, des mesures de la taille des particules ont été effectuées à l'aide du logiciel MicroscopControl. On voit que les particules FeAl ont des tailles comprises entre 5 et 40 µm environ. Une sphérisation des particules FeAl est également mise en évidence, ce qui traduit un phénomène de dissolution-précipitation aux bords des particules FeAl.

Il est à noter que lors du frittage du composite C1, une quantité de cuivre a été rejetée vers les surfaces latérales de l'échantillon. Ceci est probablement causé par la

compression élevée exercée pour l'obtention du matériau vert et qui favorise le contact entre particules FeAl engendrant ainsi des interfaces stables. Le cuivre, fondu lors du frittage, s'écoule vers des zones énergétiquement favorables. Ce qui fait qu'une quantité appréciable se trouve expulsée vers l'extérieur de l'échantillon. Pour vérifier cette hypothèse, un autre échantillon C2 de même composition a été élaboré dans des conditions similaires au précédent, mais sous une pression de compactage de 225 MPa. La figure 8.4 illustre la micrographie de l'échantillon C2 en mode d'électrons rétrodiffusés.

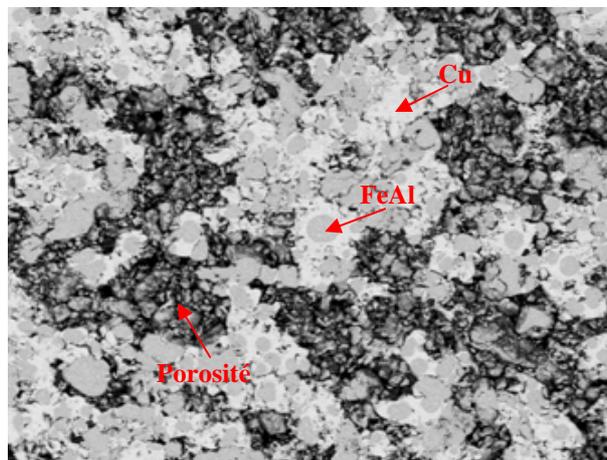


Figure 8.4 : Micrographie de l'échantillon C2.

Après avoir enlevé l'échantillon du four de frittage, nous avons remarqué une diminution sensible de la quantité de cuivre sur la surface latérale de l'échantillon. L'observation au MEB révèle toutefois une importante porosité comme l'illustre la micrographie (Figure 8.4).

Pour cerner l'influence de la pression de compactage à froid sur l'interdiffusion des éléments pendant le frittage des deux échantillons, des profils de concentration, des microanalyses ponctuelles EDS-X et une cartographie X ont été réalisés.

VIII.4.2. Profils de concentration des éléments à l'interface Cu/FeAl

Afin de mieux mettre en évidence la différence observée concernant l'interdiffusion des éléments, un profil de concentration le long d'un segment DE partant de la matrice jusqu'au milieu d'une particule FeAl a été réalisé par EDS-X (figure 8.5). On voit bien que la répartition de l'aluminium le long du segment est quasiment constante. Ceci contrairement au fer et au cuivre qui présentent des profils de concentration changeant d'allure au niveau de l'interface Cu- FeAl.

Ces courbes montrent qu'au voisinage de la particule FeAl, la proportion du fer rapportée à celles du cuivre et de l'aluminium est élevée tandis qu'au niveau de la matrice, la proportion de cuivre rapportée à celles du fer et de l'aluminium est plus faible. A un point de l'interface (point X), les proportions de Fe et de Cu s'égalisent tandis que celle d'Al reste nettement plus faible. Ce résultat traduit une diffusion accrue de l'aluminium dans le cuivre réduisant ainsi celle du fer.

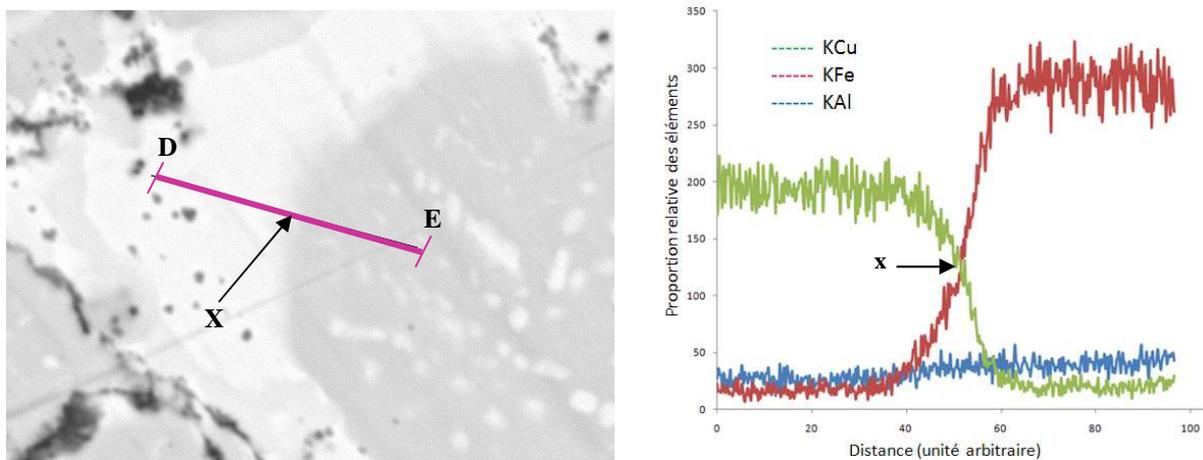


Figure 8.5 : Profil de concentration des éléments à travers l'interface FeAl-Cu de l'échantillon C1.

Pour vérifier l'hypothèse émise concernant le rejet d'une certaine quantité de cuivre malgré le fait que les micropores du FeAl se remplissent du Cu et mieux comprendre le phénomène d'interdiffusion des éléments, un profil de concentration à travers les interfaces FeAl/Cu (segment MN traversant une particule FeAl) du deuxième échantillon C2 a été effectué par EDS-X. Les résultats obtenus sont représentés sur la

figure 8.6. Nous remarquons que la répartition de l'aluminium le long du segment est quasiment constante. Ceci contrairement au fer et au cuivre qui présentent des profils de concentration variables et antagonistes.

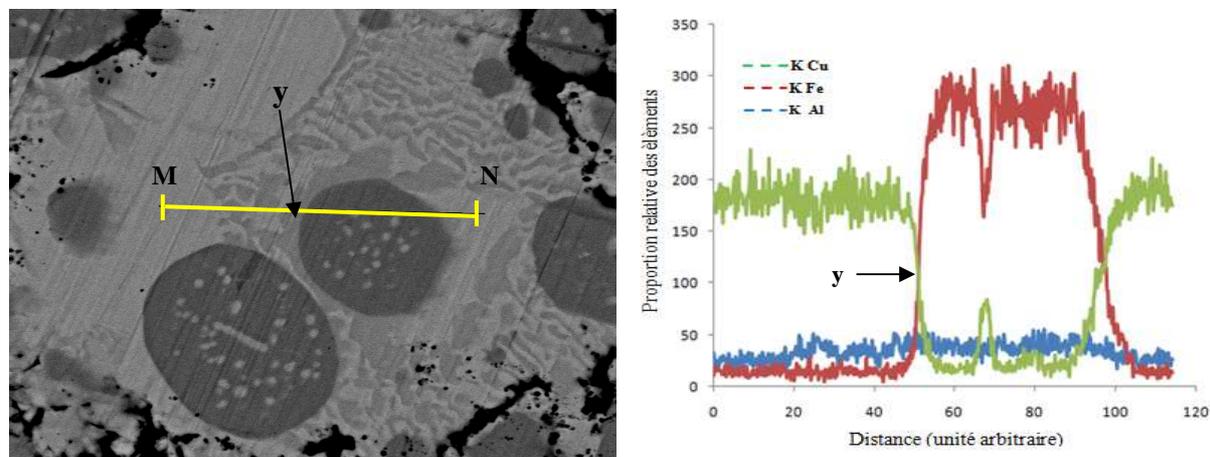


Figure 8.6 : Profils de concentration des éléments à travers l'interface FeAl-Cu de l'échantillon C2.

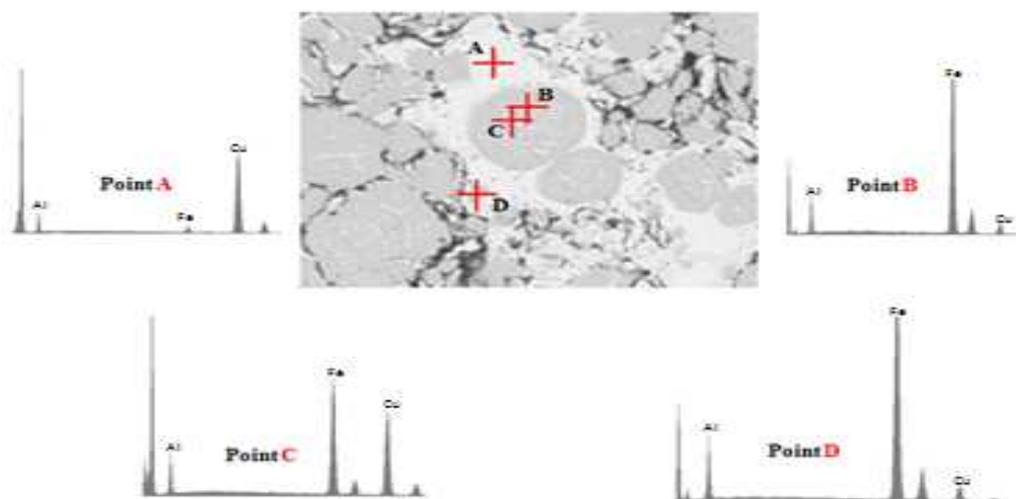
Les deux courbes qui présentent la répartition du Cu (en vert) et du fer (en rouge) le long du segment MN montrent que dans un premier temps, la proportion en cuivre est quasiment constante jusqu'à l'interface Cu-FeAl où elle diminue brusquement. Au même niveau de cette interface, une augmentation brusque de la proportion de fer (droite quasiment verticale) est également observée. A l'intérieur de la particule, on voit que la proportion de Fe est importante tandis qu'au niveau de la matrice, cette teneur est très faible. La teneur en aluminium est, comme dans le cas du composite C1, quasiment constante.

En comparant les changements d'allure des courbes représentatives de l'évolution de la teneur en Cu et en Fe à travers l'interface particule-matrice dans les deux cas (composites C1 et C2), on voit que cette évolution est progressive dans le cas du C1 tandis qu'elle est brusque pour le C2. Ce qui traduit une meilleure interdiffusion des éléments dans le cas du C1 où les atomes d'une espèce donnée parcourent des distances plus importantes dans la phase antagoniste (Fe et Al dans la matrice et Cu dans la particule FeAl).

Ce résultat illustre le fait que cette interdiffusion est d'autant plus accentuée lorsque le contact FeAl-Cu, obtenu suite au compactage, est accru. Or, un compactage sous une pression élevée favorise le contact entre particules dures (FeAl) par réarrangement pendant que l'étape de compression pour les particules ductiles dépasse ce stade et seraient plutôt dans l'étape de déformation plastique. Cette configuration offre la possibilité au cuivre, sous pression, de s'écouler, lorsque l'état liquide est atteint, vers les zones où la quantité de matière est moins importante.

VIII.4.3. Analyses ponctuelles EDS-X

Pour vérifier les résultats obtenus par MEB, des microanalyses ponctuelles EDS-X ont été effectuées. La figure 8.7 illustre la zone ciblée de la microstructure, les points d'analyse ainsi que les spectres d'énergie des rayons X caractéristiques et les teneurs correspondantes des éléments présents en chaque point de l'échantillon C1.



| Zones ciblée | K _{Fe} (%) | | K _{Al} (%) | | K _{Cu} (%) | |
|--------------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| | Masse | Atome | Masse | Atome | Masse | Atome |
| A | 02,96 | 02,89 | 11,91 | 24,07 | 85,13 | 73,05 |
| B | 78,59 | 69,64 | 12,97 | 23,79 | 08,44 | 06,57 |
| C | 36,56 | 34,05 | 12,63 | 24,34 | 50,82 | 41,61 |
| D | 74,26 | 63,79 | 16,40 | 29,16 | 09,34 | 07,05 |

Figure 8.7 : Micrographie et résultats d'analyse EDS-X de l'échantillon C1.

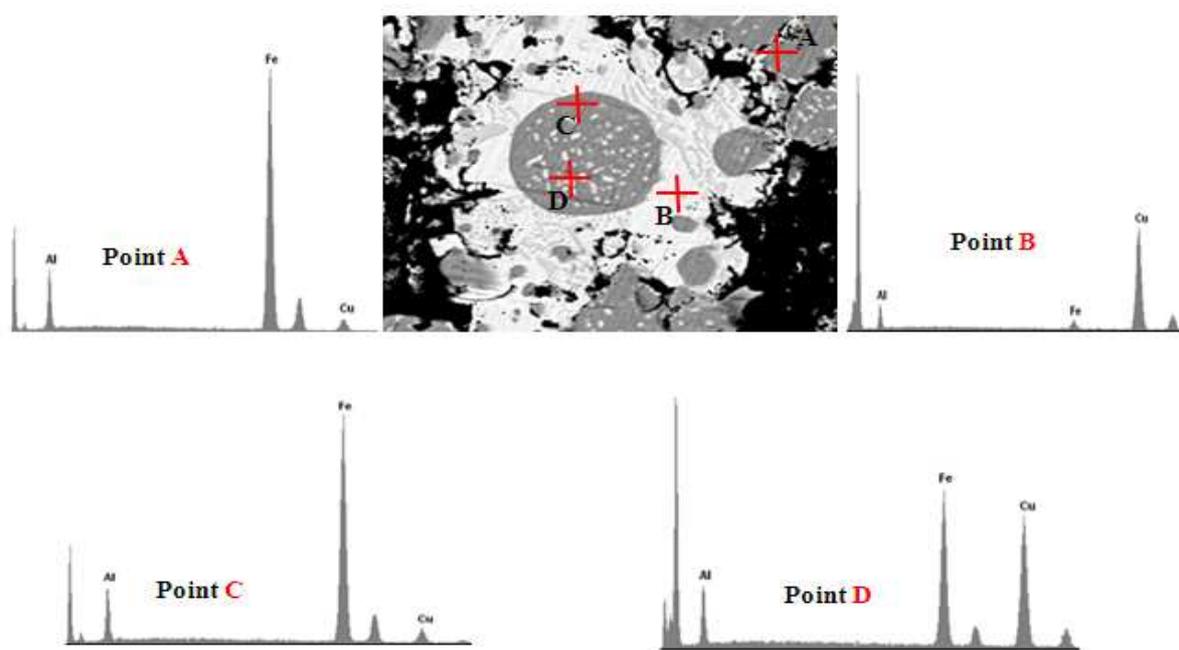
L'étude des spectres de dispersion en énergie des rayons X caractéristiques montre que le point A de la matrice contient le cuivre en quantité prépondérante (85,13% en masse) et des quantités de Fe (02,96%) et Al (11,91%). Ce résultat traduit une diffusion des éléments Al et Fe dans la matrice de cuivre.

Au point B situé dans une particule FeAl, il se trouve que le fer est en plus grande proportion (78,59% en masse) ainsi que l'aluminium (12,97%). Le cuivre est également présent avec une proportion de 08,44% en masse. La quantité relative d'Al par rapport à celle du Fe en ce point révèle une diffusion accrue de l'aluminium dans la matrice puisque cette dernière contient davantage de Al que de Fe. Cette diffusion accentuée de l'aluminium dans le cuivre est due au fait que le fer possède un numéro atomique (26) inférieur à celui du cuivre (29) et que l'aluminium est situé loin du cuivre dans le tableau périodique, ce qui favorise sa diffusion dans le cuivre comme le rapporte la bibliographie [81]. La présence d'une telle proportion de cuivre montre qu'une certaine quantité de celui-ci, destiné à constituer la matrice et à densifier le matériau, diffuse dans les particules FeAl.

En outre, l'analyse au point C (zone claire dans la particule FeAl) révèle la présence d'une quantité plus importante de cuivre (50,82%) dans cette zone qui semble être un micropore dans le composé FeAl. En effet, lors de l'élaboration de l'intermétallique FeAl par combustion autopropagée à haute température, la violence de la réaction engendre un gonflement de l'échantillon (à l'échelle macroscopique) généré par l'apparition de micropores suite au passage du front de réaction [60]. Cette microporosité se remplit de cuivre suite à une aspiration capillaire lors du frittage en phase liquide. Ce qui a été démontré par comparaison avec les résultats obtenus suite à un frittage en phase solide [82].

De plus, ces résultats révèlent une certaine homogénéité de répartition de l'aluminium dans les différentes zones analysées avec des teneurs de 11,91 % en masse (dans la matrice de cuivre) ; 12,97% et 12,63 (en 2 points de la particule FeAl) et 16,40 % (au niveau du point D situé dans une petite particule FeAl).

De même, les résultats des microanalyses ponctuelles de l'échantillon C2 (figure 8.8) montrent qu'au point A d'une particule FeAl, le fer est prépondérant avec 78,45% en masse. En ce point, l'aluminium est en quantité plus importante que dans le cas du composite C1 puisqu'il atteint une teneur de 14,15% tandis que le cuivre est présent avec 7,05% en masse. Ce résultat montre qu'il y a diffusion du cuivre dans le réseau de FeAl et se retrouve également au niveau des micropores des particules.



| Zones ciblée | K _{Fe} (%) | | K _{Al} (%) | | K _{Cu} (%) | |
|--------------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| | Masse | Atome | Masse | Atome | Masse | Atome |
| A | 78,45 | 68,42 | 14,51 | 26,18 | 07,05 | 05,40 |
| B | 03,41 | 03,33 | 11,72 | 23,72 | 84,87 | 72,95 |
| C | 75,62 | 65,60 | 15,30 | 27,47 | 09,08 | 06,93 |
| D | 32,78 | 30,47 | 13,18 | 25,36 | 54,04 | 44,16 |

Figure 8.8 : Micrographie et résultats de microanalyses EDS-X de l'échantillon C2.

Au point B, situé dans la matrice de Cu, on voit que le cuivre est en plus grande quantité (84,87% en masse). Le fer et l'aluminium sont également présents mais avec

de plus faibles proportions puisqu'elles sont, respectivement, de 03,41 et 11,72 % en masse.

Pour le point D, situé au niveau d'une zone claire de la particule FeAl, la proportion de cuivre est importante puisqu'elle est de 54,04% en masse. Il est très clair que cette zone est un micropore rempli de cuivre tandis que les teneurs du fer et de l'aluminium sont plus faibles : 32,78 et 13,17% en masse respectivement.

VIII.4.4. Répartition des éléments (Cartographie-X)

Dans le but de mieux cerner la répartition des éléments Fe, Al et Cu dans le matériau composite C1, une cartographie X a été effectuée. Les résultats (figure 8.9) montrent que le cuivre, (en rose), est présent en quantité appréciable dans les particules, notamment au sein des micropores (figure 8.9.b). L'aluminium, (en bleu), initialement contenu dans les particules présente une répartition homogène (figure 8.9.d) contrairement au fer, (en vert), qui est essentiellement concentré dans les particules FeAl (figure 8.9.c).

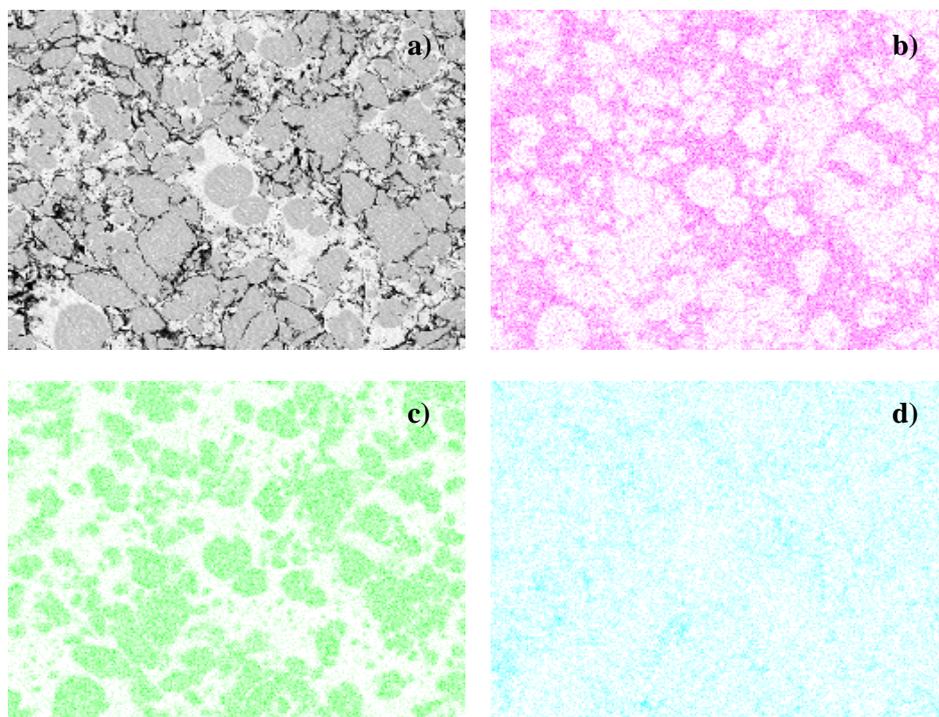


Figure 8.9 : Cartographie X de l'échantillon C1 : a) microstructure analysée, b) K Cu, c) K Fe, d) K Al.

La figure 8.10 représente la zone analysée et les cartographies de répartition des éléments de l'échantillon C2. Sur ces figures, nous constatons que le cuivre (en rose) est concentré au niveau de la matrice et présente d'importantes teneurs au niveau des micropores des particules FeAl (8.10.a). Le résultat est similaire au cas du composite C1. L'aluminium, (en bleu), présente une répartition quasi-homogène dans tout l'échantillon (figure 8.10.d). Par contre, le fer (en vert) se trouve plus concentré au niveau des particules FeAl avec de faibles teneurs au niveau de la matrice de cuivre.

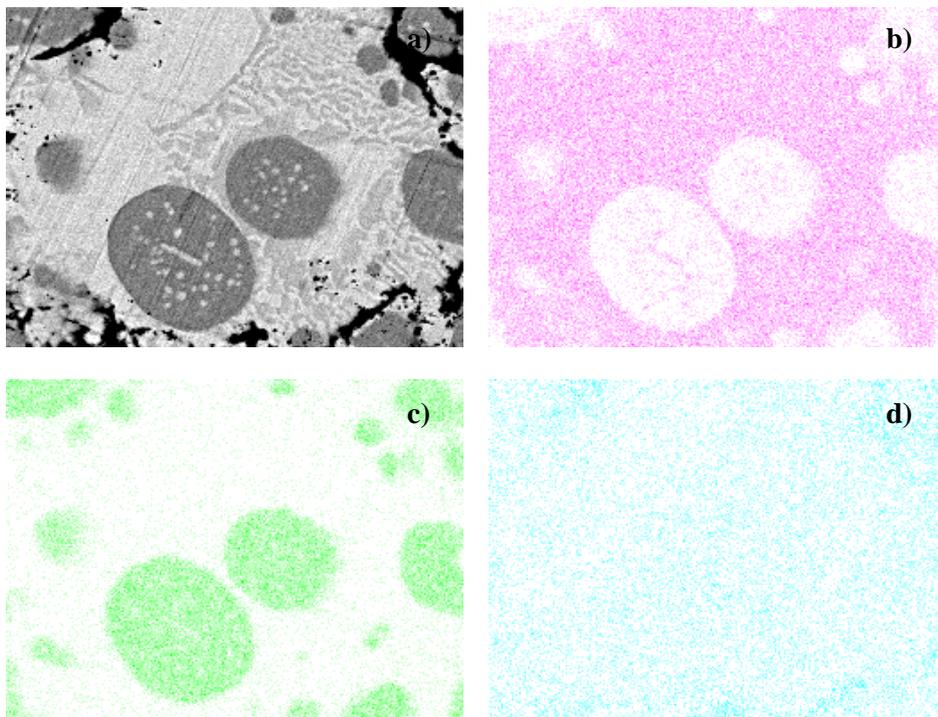


Figure 8.10 : Cartographie X de l'échantillon C1 : a) microstructure analysée, b) K Cu, c) K Fe, d) K Al.

VIII.4.5. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Pour une complémentarité des résultats, une analyse par diffraction des rayons X a été également réalisée sur l'échantillon C1. Le diffractogramme obtenu est illustré sur la figure 8.11.a.

L'échantillon C1 étant enrobé de résine conductrice contenant du cuivre (utilisée pour permettre le transfert des électrons vers la masse dans le MEB), la réponse de cette

dernière participe aussi au diffractogramme de l'échantillon. Pour se passer de cette interférence, nous avons analysé la résine seule afin d'obtenir son diffractogramme.

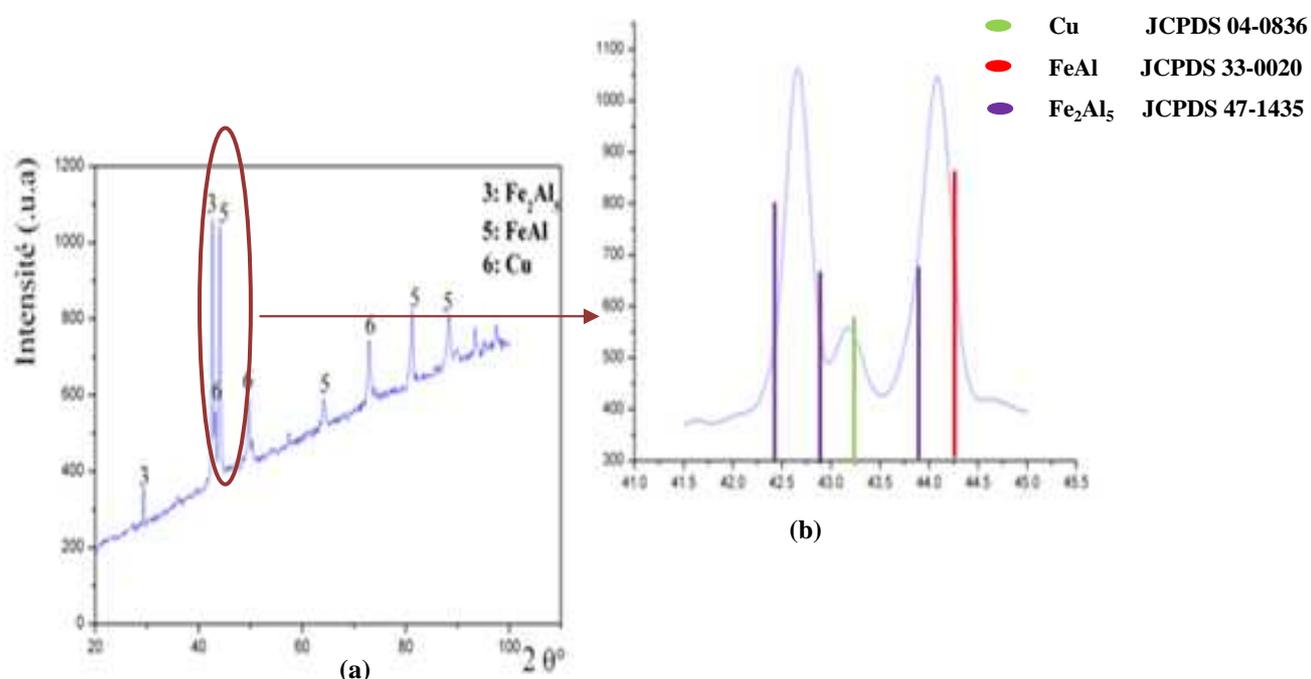


Figure 8.11: Diffractogramme de l'échantillon C1 (a) et agrandissement des pics les plus intenses (b).

Nous constatons par ailleurs l'apparition d'autres pics de diffraction correspondant au composé intermétallique Fe_2Al_5 , formé probablement suite à l'appauvrissement du FeAl en atomes de Al qui diffuse en plus grande quantité dans la matrice. Ce qui a été vérifié par cartographie EDS-X qui a permis de révéler une répartition quasi-homogène de l'aluminium dans la matrice de cuivre.

Le diffractogramme de la figure 8.12 représente le cas de l'échantillon C2 qui montre les mêmes effets sur le cuivre et le composé FeAl. De plus les décalages sont relativement plus importants ce qui justifie une diffusion plus accrue dans l'échantillon C2. Nous constatons également que l'intensité de la raie du cuivre est relativement plus élevée ce qui témoigne de la présence d'une quantité plus importante de cuivre.

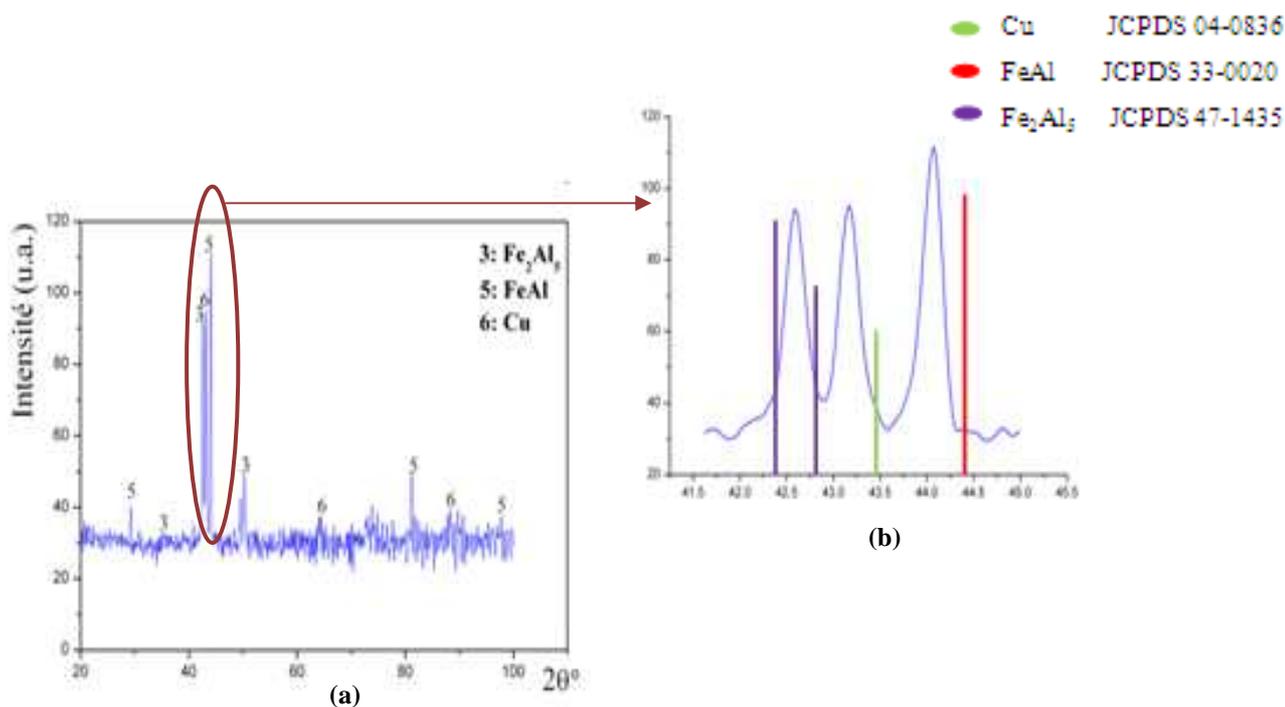


Figure 8.12: Diffractogramme de l'échantillon C2 (a) et agrandissement des pics les plus intenses (b).

VIII.4.6. Essais de microdureté

Dans le but de voir l'influence de cette interdiffusion sur la dureté des phases, des essais de microdureté ont été effectués en ciblant les différentes zones de l'échantillon. Pour les indentations HV_{25} , les empreintes donnent des valeurs comprises entre 233 et 333 HV_{25} avec une moyenne de 283 HV_{25} pour les particules FeAl. Pour la matrice de cuivre, les duretés obtenues sont nettement plus faibles puisque leur valeur moyenne est de 107,66 HV_{25} .

Enfin, comme perspective d'une meilleure densification, il paraît judicieux de réaliser un contact entre particules FeAl-Cu le plus homogène possible avant le compactage et/ou de minimiser l'appauvrissement en cuivre des zones entre particules FeAl suite à la diffusion et l'aspiration capillaire pour remplir les micropores.

Ceci est possible en réalisant un revêtement uniforme de chaque particule FeAl par le cuivre en utilisant un procédé mécanique tel que la mécanofusion. En effet, dans ce procédé, les particules FeAl et Cu seront amenées à subir intimement des contraintes

de compression-attribution à grande fréquence dans un réacteur de mécanofusion [83]. Ce procédé est réalisé en provoquant la rotation rapide des particules dans une chambre cylindrique et leur passage forcé dans un entrefer, préalablement ajusté, entre la paroi de la chambre et des pièces fixes. Les résultats exposés dans la littérature [83], obtenus pour divers systèmes, montrent que les particules de faible taille forment un revêtement sur les plus grosses et les plus ductiles enrobent les plus dures.

Une fois ce revêtement réalisé, un frittage par compression isostatique à chaud (HIP) permettrait de remplir en totalité les micropores des particules FeAl et d'éliminer la porosité engendrée par diminution de la quantité de Cu dans la matrice.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude de l'élaboration des composés intermétalliques Fe-Al par frittage réactif, nous a permis de mieux comprendre les différents phénomènes qui se produisent durant la réaction SHS. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des mélanges Fe1-50Al et Fe2-50%Al at. à base de poudre de fer de différentes granulométries a montré les produits frittés sont constitués particulièrement du composé FeAl à plus haute température (1100°C). A de plus basses températures (680, 800°C), la réaction passe par la formation de composés intermédiaires tels que le Fe₂Al₅ et FeAl₂ qui coexistent avec le composé FeAl. Il semble que la réaction évolue à température en faveur de la formation du composé FeAl seul.

La réaction rapide et exothermique du fer et de l'aluminium a été mise en évidence par des analyses thermiques et dilatométriques. Il apparaît que le mélange à base de poudre de fer à faible granulométrie présente une meilleure réactivité et une température d'amorçage relativement plus basse (voisine de 653°C).

L'étude de la synthèse des composés Fe-Al par frittage flash, nous a permis de suivre l'évolution instantanée de la réaction par combustion du mélange de fer et d'aluminium. Il s'est avéré que l'élaboration du composé FeAl par réaction SHS est possible par chauffage local de l'échantillon ou par frittage flash qui consiste à faire passer un fort courant à travers l'échantillon pendant un temps très réduit.

Le mélange Fe1-50% Al, à base de poudre de fer de forme irrégulière et de faible granulométrie, est fritté à 1100°C à l'effet d'obtenir le composé FeAl qui sera broyé pendant 24 heures et fritté en présence du cuivre en vue d'une élaboration d'un composite à matrice métallique.

Le produit fritté présente une porosité, notamment entre les particules FeAl. Son analyse par microscope électronique à balayage (MEB) a révélé une diffusion du cuivre, accentuée par aspiration capillaire du liquide, dans les micropores des particules FeAl. Ce phénomène engendre la formation de la porosité dans la matrice de cuivre. Des analyses par dispersion en énergie des rayons X (microanalyses

ponctuelles, profils de concentration et cartographie X) ont permis de quantifier les différents éléments (Fe, Al et Cu) dans les particules FeAl et dans la matrice. Nous avons remarqué qu'il y a départ d'une certaine quantité de fer et d'aluminium vers la matrice de cuivre pendant que ce dernier diffuse dans les particules et remplit les microporosités. Nous avons constaté que l'aluminium est l'élément qui diffuse le plus engendrant ainsi l'appauvrissement des particules en cet élément, ce qui favorise l'apparition d'une phase Fe_2Al_5 identifiée par diffraction des rayons X (DRX). Cette interdiffusion provoque par ailleurs une augmentation du paramètre de maille du cuivre constituant la matrice.

Les mesures de microdureté des différentes phases de ce composite ont montré que la phase FeAl est très dure et présente une valeur de 330 HV_{25} . Dans le composite C1, une certaine quantité de cuivre se retrouve concentrée au niveau des surfaces latérales de l'échantillon. Ce qui est principalement dû à la pression utilisée lors du compactage à froid (450 MPa). Il s'est avéré que dans l'échantillon C2 compacté sous une pression de 225 MPa, la quantité de cuivre rejeté vers les surfaces latérales de l'échantillon diminue. Toutefois, l'étude de l'interdiffusion des éléments montre que le contact accru entre particules FeAl-Cu favorise cette interdiffusion. Il semble alors qu'un traitement permettant de réaliser ces contacts de manière homogène, comme le procédé de mécanofusion, permettrait de mieux densifier le matériau.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : Didier bouvard : Métallurgie Des Poudres, pp. 21-57, 177-195, 299-331 ; Edition Hermès ; 2002.
- [2] : H. Pastor : les carbures céramiques, l'industrie céramique N° 710, octobre 1977.
- [3] : Robert Girsching : La métallurgie des poudres, Edition la « revue d'optique » ; 1951.
- [4] : Thèse Doctorat : Modélisation de compressibilité des poudres métalliques ductiles, par la méthode des éléments directes, université Joseph Fourier de Grenoble : Matériaux, Mécanique, Electrochimie ; 2009.
- [5] : Arnaud Franchon : Métallurgie des poudres, Institut des Matériaux Industriels (IMI), canada ; Novembre 2002.
- [6] : Didier Bernache-Assollant et Jean-Pierre Bonnet : Frittage : Aspects physico-chimique : partie 2 : Frittage en phase liquide. AF6621. Techniques de l'ingénieur.
- [7] : Didier Bernache-Assollant et Jean-Pierre Bonnet : Frittage : Aspects physico-chimique : partie 1 : Frittage en phase solide. AF6620. Techniques de l'ingénieur.
- [8] : N. Berntsen, CH. Gras, D. Vrel, E. Gaffet, F. Bernard, J. C. Niepce: Le processus MASHS dans le système Fe-Si, communication au réseau français de mécanosynthèse ; 1999.
- [9] : H. Gao, Y. He, P. Shen, J. Zou, N. Xu, Y. Jiang, B. Huang, C.T. Liu : Porous FeAl intermetallics fabricated by elemental powder reactive synthesis. Intermetallics, Vol 17, pp. 1041-1046; 2009.
- [10] : John J. Moore and H. J. Feng: Combustion synthesis of advanced Materials, Part I. Progress in Materials Science Vol. 39, pp. 243-273; 1995.
- [11] : D. Vrel: Synthèse de matériaux céramiques par combustion auto-entretenue de poudres (procédé SHS). Modélisation et application au carbure de titane. Thèse de l'Université Paris XIII ; Juin 1995.
- [12] : A. G. Merzhanov: History and recent Developments in SHS, Review Paper. Ceramics International 21 pp. 371-379; 1995.

- [13]: A. Makino: Fundamental aspects of heterogeneous flame in the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) process. February 2000.
- [14]: A. Varma. La synthèse par combustion. *Pour la Science*, n° 276, pp. 90-94; 2000.
- [15]: J. F. Javel, M. Mirand, J.J. Kuntz, F.Z. Nassik, J. C. Gachon: real time X-ray diffraction study of the formation by SHS of the phases γ and H in the ternary system AL-Ni-Ti. *Journal of Alloys and Compounds*, 247, pp.72-81; 1997.
- [16]: S. Paris, E. Gaffet, D. Vrel, D. Thiaudiere, M. Gailhanou, F. Bernard: Time-Resolved XRD Experiments for a Fine Description of Mechanisms Induced During Reactive Sintering. *Science of Sintering*, 37, pp. 27-34; 2005.
- [17]: D. Carole, N. Fréty, S. Paris, D. Vrel, F. Bernard, R.-M. Marin-Ayral: Investigation of the SHS mechanisms of titanium nitride by in- situ time-resolved diffraction and infrared thermography. *Journal of Alloys and Compounds*, 436, pp. 181-186; 2007.
- [18]: J. J. Moore, H. J. Feng : Combustion synthesis of advanced materials, part II. Classification, applications and modelling. *Progress in Materials Science*. Vol 39, pp. 275-316; 1995.
- [19]: C. L. Yeh, H. C. Chuang: Experimental studies on self-propagating combustion of niobium nitride. *Ceramics International*, 30, pp. 733-743; 2004.
- [20]: P. Massino : Some aspects in self-propagating high temperature synthesis. *Ceramics International*, 30, pp. 311-332; 2004.
- [21]: A. K. Khanra, M. M. Godkhindi, L. C. Pathak: Sintering behaviour of ultra-fine titanium diboride powder prepared by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) technique. *Materials Science and Engineering, A* 454-455, pp. 281-287 ; 2007.
- [22]: J. Li, Z.Y. Fu, W.M. Wang, H. Wang, S.H. Lee, K. Niihara: Preparation of ZrC by self-propagating high-temperature synthesis. *Ceramics International*, 36, pp. 1681-1686; 2010.
- [23]: S. C. Deevi, N. N. Thadhani: Reaction synthesis of high-temperature silicides. *Materials Science and Engineering, A* 192-193, pp. 604-611 1995.
- [24]: Ch. Gras, D. Vrel, E. Gaffet, F. Bernard. Mechanical activation effect on the self-sustaining combustion reaction in the Mo-Si system. *Journal of Alloys and Compounds*, 314, pp.240-250; 2001.

- [25]: C.L. Yeh, H.J. Wang, W.H. Chen. A comparative study on combustion synthesis of Ti-Si compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, article in press, accepted 17 October 2006.
- [26]: C.L. Yeh, W.H. Chen. A comparative study on combustion synthesis of Nb-Si compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 425, pp. 216-222; 2006.
- [27]: N. Bernsten, Ch. Gras, D. Vrel, E. Gaffet, F. Bernard, J. C. Niepce. Le processus MASHS dans le système Fe-Si. Congrès Matériaux 2002, Dijon, France.
- [28]: K. C. Patil, S. T. Aruna, S. Ekambaram. Combustion synthesis. *Current opinion in Solid State & Materials Science* 2 pp. 158-16; 1997.
- [29]: C.L. Yeh, H.C. Chuang: Combustion characteristics of SHS process of titanium nitride with TiN dilution. *Ceramics International*, 30, pp. 705-714 ; 2004.
- [30]: R. Pampuch. Advanced HT Ceramic Materials via Solid Combustion. *Journal of the European Ceramic Society*. 19, pp. 2395-2404 ; 1999.
- [31]: C.L. Yeh, Y.D. Chen: Direct formation of titanium carbonitrides by SHS in nitrogen. *Ceramics International*, 31, pp. 719-729; 2005.
- [32]: V. Rosenband, M. Torkar, A. Gany: Self-propagating high temperature synthesis of complex nitrides of intermetallics. *Intermetallics*, 14, pp. 551-559; 2006.
- [33]: N.S. Stoloff, C.T. Liu, S.C. Deevi : Emerging applications of intermetallics. *Intermetallics*, 8, pp. 1313-1320; 2000.
- [34]: C.T. Liu and K.S. Kumar: Ordered intermetallic alloys, Part I: nickel and iron aluminides. *JOM*, May, pp. 38-44; 1993.
- [35]: S.C Deevi, V.K Sikka: Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing and applications. *Intermetallics*, 4, pp. 357-375; 1996.
- [36]: K. Morsi: Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials. *Materials Science and Engineering A299*, pp. 1-15; 2001.
- [37]: K. Taguchi, M. Ayada, K. N. Ishihara, P. H. Shingu. Near-net shape processing of TiAl intermetallic compounds via pseudo HIP-SHS route. *Intermetallics*, 3, pp. 91-98; 1995.
- [38]: P. Hausild, J. Siegl, P. Málek, V. Šíma: Effect of C, Ti, Zr and B alloying on fracture mechanisms in hot-rolled Fe-40 (at. %) Al. *Intermetallics*, 17, pp. 680-687; 2009.

- [39]: S. Gedevanishvili, S.C. Deevi. Processing of iron aluminides by pressureless sintering through Fe+Al elemental route. *Materials Science and Engineering A325* pp. 163-176; 2002.
- [40]: C.L. Yeh, H.J. Wang: Effects of sample stoichiometry of thermite-based SHS reactions on formation of Nb-Al intermetallics. *Journal of Alloys and Compounds*, 485, pp. 280-284; 2009.
- [41]: C.L. Yeh, W.Y. Sung: Synthesis of NiTi intermetallics by self-propagating combustion. *Journal of Alloys and Compounds*, 376, pp. 79-88; 2004.
- [42]: E. Gaffet, F. Bernard, J.C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caer, J. L Guichard, P. Delcroix, A. Mocellinc, O. Tillement: Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis. *J. Mater. Chem*, 9, pp. 305-314; 1999.
- [43]: F. Charlot, E. Gaffet, B. Zeghmati, F. Bernard, J.C. Niepce: Mechanically activated synthesis studied by X-ray diffraction in the Fe-Al system. *Materials Science and Engineering A262* pp. 279-288; 1999.
- [44]: M. Abdellaoui, E. Gaffet: The physics of mechanical alloying in modified horizontal rod mill: Mathematical treatment. *Acta Materialia* 44, pp. 725-734; 1996.
- [45]: S. Paris, F. Bernard, E. Gaffet, Z. Munir : Le procédé MAFAPAS : une solution alternative pour élaborer des massifs nanostructurés. *Congrès Matériaux 2002*, Dijon, France.
- [46]: O. Ikeda, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida: Phase equilibria and stability of ordered BCC phases in the Fe-rich portion of the Fe-Al system. *Intermetallics* 9 pp.755-761; 2001.
- [47]: G. Frommeyer, E.J. Drewes, B. Engl: Physical and mechanical properties of iron-aluminium (Mn, Si) lightweight steels. *La revue de métallurgie*, 2000.
- [48]: Mayerling Martinez Celis : Transformations de phases et comportement à l'oxydation d'alliages Fe-Al. Thèse de docteur de l'INP Toulouse. Mai 2007.
- [49]: Batsirai M. Mutasa : Defect structures in ordered intermetallics; grain boundaries and surfaces in FeAl, NiAl, CoAl and TiAl; 1997.
- [50]: C. T. Liu, C. G. McKamey, E. H. Lee: Environmental effects on room-temperature ductility and fracture in Fe₃Al. *Scripta Metallurgica et Materiala* 24, pp. 385-390; 1990.

- [51]: David Colas: Renforcement d'alliages Fer-Aluminium ordonnés B2. Influence d'addition (Ni, B) et de la microstructure. Thèse de docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Septembre 2004.
- [52]: M.A. Crimp, K.M Vedula: Effect of boron on the tensile properties of B2 FeAl. *Mat. Sci. Eng*, 78, pp. 193-200 ; 1986.
- [53]: J.W. Cohron, Y. Zin, R.H. Zee and E.P. George: Room-Temperature mechanical behavior of Fe-Al: Effect of stoichiometry environment, and boron addition. *Acta Materialia*, Vol 46, No 17, pp. 6245-6256; 1998.
- [54]: S.C. Deevi and V.K. Sikka: Effect of boron on the vacancy hardening of FeAl. *Scripta Materialia*, vol 36, No. 8, pp. 899-904; 1997.
- [55]: L. Pang and K.S. Kumar, Tensile ductility of an Fe-40Al-0.6C alloy. *Intermetallics* 8, pp. 693-698; 2000.
- [56]: J. H. Schneibel, E. D. Specht, W. A. Simpson: Solid solution strengthening in ternary B2 iron aluminides containing 3d transition elements. *Intermetallics* 4, pp. 581-583; 1996.
- [57]: D.J. Alexander, P.J. Maziasz and J.L. Wright: Processing and alloying effects on tensile and impact properties of FeAl alloys. *Materials Sciences and Engineering. A* 258, pp. 276-285; 1998.
- [58]: J.L. Jordan, S.C. Deevi: Vacancy formation and effects in FeAl, review. *Intermetallics* 11, pp. 507-528; 2003.
- [59]: H.J. Grabke: Oxidation of NiAl and FeAl. *Intermetallics*, volume 7, Issue 10, pp. 1153-1158; 1999.
- [60]: H. Z. Kang, C. T. Hu: Swelling behavior in reactive sintering of Fe-Al mixtures. *Materials Chemistry and Physics* 88, pp. 264-272; 2004.
- [61]: Ewelina Pohec, Stanisław Jozwiak, Krzysztof Karczewski, Zbigniew Bojar: Fe-Al phase formation around SHS reactions under isothermal conditions. *Journal of Alloys and Compounds* 509, pp. 1124-1128 ; 2011.
- [62]: F. Charlot, F. Bernard, E. Gaffet, D. Klein and J. C. Niepce: In situ time-resolved diffraction coupled with a thermal I. R. camera to study Mechanically Activated SHS reaction: case of Fe+Al binary system. *Acta materialia*, vol. 47, N° 2, pp. 619-629; 1999.

- [63]: S. Dermarkar: Matériaux composites à matrice métallique. Techniques de l'Ingénieur, M 250, pp. 1-16; 2001.
- [64]: J. W. Kaczmar, K. Pietrzak, W. Wlosinski: The production and application of metal matrix composite materials. Journal of Materials Processing technology 106, pp. 58-67; 2000.
- [65]: Arnaud Kremer: étude du choix structurel d'outils coupants en diamant revêtu ou polycristallin massif pour l'usinage compétitif et environnemental des composites à matrice métalliques et renfort céramique particulaire (CMMp Al/SiC). Thèse de docteur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers ParisTech. Mai 2009.
- [66]: P. W. Ho, Q. F. Li, J. Y. H. Fuh: Evaluation of W–Cu metal matrix composites produced by powder injection molding and liquid infiltration. Materials Science and Engineering A 485, pp. 657-663; 2008.
- [67]: S. H. Hong, B. K. Kim: Fabrication of W–20 wt % Cu composite nanopowder and sintered alloy with high thermal conductivity. Materials Letters 57, pp. 2761-2767: 2003.
- [68]: J. Masounave, N. Villar: Elaboration des composites à particules. Techniques de l'Ingénieur, M 2 448 ; 2001.
- [69]: R.W. Siegel: What do you really know about the atomic-scale structure of nanophase materials? J. Phy. Chem. Solids 55, pp. 1097-1106, 1994.
- [70]: K. Niihara: The certinial memorial, issue 99, pp. 974, 1991.
- [71]: H. Gleiter: Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. Acta materialia, volume 48, Issue 1, pp. 1-29, 2000.
- [72]: T. Mütschele, R. Kirchheim: Segregation and diffusion of hydrogen in grain boundaries of palladium. Scripta Metallurgica, Volume 21, Issue 2, pp. 135-140, 1987.
- [73]: S. Ranganathan, R. Divakar, V.S. Raghunatahn: Interface surface in nanocrystalline materials. Scripta Mater. 44, pp. 1169-1174, 2001.
- [74]: G.F. Wang, X.Q. Feng, S.W. Yu, C.W. Nan: Interface effects on effective elastic moduli of nanocrystalline materials. Materials Science and engineering A 363 (1-2), pp. 1-8, 2003.

- [75]: Y. Zhou, U. Erb, K.T. Aust, G. Palumbo: The effect of triple junctions and grain boundaries on hardness and young's modulus in nanostructure Ni-P. *Scripta Mater*, 48, pp. 825-830; 2003.
- [76]: H. Gleiter: Deformation of polycrystals: Mechanisms and microstructures, (eds) N. Hansen, A. Horsewell, T. Leffers and H. Lilholt (Roskild, Denmark: Riso National Laboratory), pp. 15-21; 1981.
- [77]: C. Guozhong: Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, properties and applications. By Imperial College Press ISBN 1-86094-415-9, ISBN 1-86094-480-9 (pbk); 2004.
- [78]: C. Suryanarayana: Structure and properties of nanocrystalline materials. *Bull. Mater. Sci*, Vol. 17, No. 4, pp. 307-34; 1994.
- [79]: M. Wautelet et coll : Les nanotechnologies, Edition Dunod, Paris ; 2003.
- [80]: D. Arnaud, J. Barbery, R. Biais, B. Fargette et P. Naudot : Propriétés du cuivre et de ses alliages. *Techniques de l'Ingénieur*, M 430.
- [81]: P. Guiraldenq : Diffusion dans les métaux. *Techniques de l'Ingénieur*, M 55.
- [82]: S. Azem, M. Nechiche, K. Taibi: Development of copper matrix composite reinforced with FeAl particles produced by combustion synthesis. *Powder Technology*, 208, pp. 515-520 ; 2011.
- [83]: F. Jay : Des particules revêtues aux matériaux massifs : synthèse par mécanofusion et dépôt chimique en phase vapeur, caractérisation et étude de l'oxydation à haute température. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers ; 2008.

Annexe
Fiches JCPDS

Pattern : 00-004-0787

Radiation : CuKα

Quality : High

Al
 Aluminum
 Aluminum, min

| d(h) | I | h | k | l |
|---------|-----|---|---|---|
| 36.673 | 100 | 1 | 1 | 1 |
| 44.743 | 47 | 2 | 0 | 0 |
| 66.133 | 23 | 0 | 2 | 0 |
| 76.293 | 24 | 0 | 0 | 2 |
| 82.433 | 7 | 2 | 2 | 2 |
| 99.081 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 112.048 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 116.074 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 127.463 | 0 | 0 | 0 | 0 |

| | | |
|-------------------------------|-------|---------------------|
| Lattice : Face-centered cubic | | Mol. weight = 26.98 |
| S.G. : Fm3m (225) | | Volume (Å³) = 68.43 |
| a = 4.04940 | Z = 4 | Dn = 2.699 |
| | | Molvol = 1.02 |

Color: Light gray (metallic).
 Sample preparation: The material used for the HRD sample was a trading point standard sample of aluminum prepared at NIST, Gaithersburg, MD, USA.
 Analysis: The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.008, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zn 0.003, Ga 0.004, Mn 0.00003, S 0.0001, Al 99.94 (by difference).
 Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C.
 General comments: Mineral species of doubtful validity, Act. Mineral, 68 228 (1993).
 Data collection (log): Ambient.

Swanson, Torga, Met. Bur. Stand. (U.S.), Cir. 528, volume 1, page 11 (1953)
 Card number: 7426-60-3

| | |
|-----------------------------|-----------------|
| Radiation: CuKα | Filter: Ni |
| Wavelength: 1.54056 | Slit: Not given |
| Slit/Power: Pt- 600.0(20.0) | |

Pattern : 00-000-0000

Radiation : γ 540600

Quality : High

| Fe | | 2 θ | I | h | k | l |
|---|-------|----------------------------------|-----|---|---|---|
| | | 44.674 | 100 | 1 | 1 | 0 |
| | | 89.023 | 20 | 2 | 0 | 0 |
| | | 93.328 | 20 | 2 | 1 | 1 |
| Iron | | 98.949 | 10 | 2 | 2 | 0 |
| Iron, spin | | 116.293 | 12 | 2 | 1 | 0 |
| Also called: ferrite | | 137.144 | 8 | 2 | 2 | 2 |
| Lattice : Body-centered cubic | | Mol. weight = 55.85 | | | | |
| S.G. : Im-3m (229) | | Volume (Å ³) = 23.56 | | | | |
| a = 2.86640 | | D _c = 7.870 | | | | |
| | Z = 2 | | | | | |
| <p>Color: Gray, light gray metallic</p> <p>General comments: Total impurities of sample ~0.0012% each metals and non-metals.</p> <p>Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C.</p> <p>Sample preparation: The iron used was an exceptionally pure rolled steel prepared at the NBS, Gaithersburg, MD, USA, [Moore, G., <i>J. Met.</i>, 8 1443 (1951)]. It was annealed in an H₂ atmosphere for 2 days at 1100 C and slowly cooled to a He atmosphere.</p> <p>General comments: γ-Fe (fcc)=1390 C; δ-Fe (bcc).</p> <p>General comments: Opacite mineral optical data on specimen from</p> <p>Minerals: <i>Mineralog. Mag.</i> 57, 7, 1994-1995, 119-120 (1994). Color values=211, 216, 57.9. Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy CDP.</p> <p>Additional patterns: See ICSD 64760 (PDF 85-1410).</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p> | | | | | | |
| <p>Swenson et al., <i>Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 536</i>, volume IV, page 3 (1955)</p> <p>CAD Number: 7408-62-6</p> | | | | | | |
| Radiation : CuK α | | Filter : None | | | | |
| Wavelength : 1.54060 | | d-spacing : Not given | | | | |
| hkl/PLM : Pd=200(0.0044,0) | | | | | | |

Pattern : 00-004-0628

Radiation : 1.54060

Quality : High

| | d(h) | I | M | h | k | l |
|------------|---------|-----|---|---|---|---|
| Cu | 43.268 | 100 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 86.434 | 48 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | 74.122 | 26 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Copper | 86.634 | 17 | 3 | 1 | 1 | 1 |
| Copper; am | 86.142 | 8 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | 116.602 | 2 | 4 | 2 | 2 | 2 |
| | 126.814 | 6 | 3 | 1 | 1 | 1 |
| | 144.722 | 6 | 4 | 2 | 2 | 2 |

| | | |
|-------------------------------|-------|------------------------|
| Lattice : Face-centered cubic | | Mol. weight = 63.55 |
| S.G. : Fm-3m (225) | | Mol. vol. (CC) = 47.24 |
| a = 3.54550 | Z = 4 | Dm = 8.930 |
| | | Dx = 8.930 |

Melting point: 1083°
Sample preparation: It had been heated in an H₂ atmosphere at 300 C.
Sample source or locality: Sample from metallurgical laboratory of NBS, Gaithersburg, MD, USA.
Temperature of data collection: Room temp at 20 C.
General comments: Impurities from 0.001-0.01% Ag, Al, Bi, Fe, Si, Zn.
Reflectance: Optical mineral optical data on specimen from unspecified locality. R_pPH=80.85, Disp.=0.02.
Wickers hardness number: VHN_{0.05}=10-104.
General comments: Measured density and color from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 199.
Color: Red.
Additional pattern: See ICSD: 6489 (PDF 88-1328).
Data collection log: Ambient.

Swanson, Torg, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Cir. 516, volume 1, page 15 (1953)
 CAS Number: 7440-50-8

| | |
|--|---------------------------------|
| Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 S&POM : F0-86(0.0113,8) | Filter : Ni d-sp : Not given |
|--|---------------------------------|

Pattern : 00-047-5438

Reflection = 1.5-00000

Quality : Intense

AlFe
 Aluminum line

| 2 θ | I | h | k | l |
|------------|-----|---|----|---|
| 18.034 | 50 | 1 | -1 | 0 |
| 23.128 | 50 | 2 | 0 | 0 |
| 27.848 | 50 | 3 | -3 | 0 |
| 27.848 | 50 | 1 | -1 | 1 |
| 35.122 | 5 | 0 | -2 | 1 |
| 37.548 | 15 | 2 | -1 | 0 |
| 42.553 | 100 | 2 | -2 | 1 |
| 42.554 | 50 | 0 | 0 | 2 |
| 43.748 | 100 | 3 | -1 | 1 |
| 43.544 | 50 | 1 | -3 | 0 |
| 46.623 | 50 | 1 | -1 | 2 |
| 47.574 | 15 | 4 | 0 | 0 |
| 49.224 | 15 | 1 | 3 | 1 |
| 49.224 | 15 | 2 | 0 | 2 |
| 51.552 | 50 | 0 | 2 | 2 |
| 56.048 | 5 | 3 | -2 | 0 |
| 57.448 | 15 | 0 | -4 | 0 |
| 57.574 | 15 | 2 | -2 | 2 |
| 59.441 | 50 | 4 | -2 | 1 |
| 59.441 | 50 | 3 | -3 | 1 |
| 62.267 | 5 | 5 | -1 | 0 |
| 62.573 | 5 | 2 | -4 | 0 |
| 63.041 | 50 | 1 | -3 | 2 |
| 65.070 | 15 | 4 | 0 | 2 |
| 66.580 | 50 | 2 | -4 | 1 |

| | |
|---|---|
| Lattice : Base-centered orthorhombic S.G. : Cmmm (62) a = 7.34883 b = 8.41210 c = 4.21685 ab = 1.16258 ac = 0.68748 | Z = 4 Mol. weight = 140.60 Volume (CC) = 206.82 D _x = 2.990 |
|---|---|

Sample preparation: Mixtures of Al and Fe were melted under argon in a high-frequency furnace. The melted alloys were homogenized in conduction crucibles encapsulated in evacuated silica tubes at 1200 K for 24 hours and quenched.
 Analysis: Chemical analysis (wt %): Al 71.4, Fe 28.6.
 Additional pattern: To replace 26-43.
 Data collection flag: Anisotropic

Elmer, H., Mayer, J., Scripta Metall. Mater., volume 28, page 501 (1992)

| | |
|---|--|
| Radiation : CuK α Lambda : 1.54060 SSPCOM : F20= 263.0250,30 | Filter : Not specified Slit : Guinier Internal standard : Si |
|---|--|

Pattern / 00-034-0000

Resolution = 1.500000

Quality : Questionable

FeAl₂

Aluminum line

2θ
22.400
24.400
24.601
26.000
26.968
27.650
28.968
31.484
40.804
43.008
43.473
43.780
44.140
44.577
44.907

I
10
20
30
10
8
12
10
60
60
40
100
50
40
20

h

k

l

Lattice : Not assigned
B.G. : 00

Mol. weight = 154.81

Reason 'Q' quality was assigned: Q assigned because reflections are given for h between 0° and 18° only.
Data collection Mg: Ambient.

Urakawa, M., Fiksdal, E., Masaki, volume 04, page 069 (1973)

Radiation :

Filter : Not specified
Slit : Not given