

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE-PHYSIQUE

THEME

**TYPE DE FRITTAGE
PAR DILATOMETRIE ANISOTHERME**

Présenté par : **BOUKEFOUSSA Yazid**

Soutenu publiquement, le 15/07/2018 , *devant le Jury composé de :*

<i>Mme LOUNI</i>	<i>Dalila</i>	<i>MAA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>PRESIDENTE</i>
<i>Mr HALEM</i>	<i>Nacer</i>	<i>PROFESSEUR</i>	<i>UMMTO</i>	<i>ENCADREUR</i>
<i>Mme OUABADI</i>	<i>Nadia</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>EXAMINATRICE</i>
<i>Mr NECHICHE</i>	<i>Mustapha</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>EXAMINATEUR</i>

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon promoteur Mr HALEM Nacer qui a entouré ce travail. Je le remercie pour ses conseils, sa façon d'encadrer et ses encouragements pour mener au bien ce travail.

J'aimerais ensuite adresser toute ma gratitude aux membres du laboratoire SDM de génie mécanique et à leur tête Mr AZEM Saïd pour m'avoir accueilli dans le laboratoire dès le début de ce travail.

J'exprime ma très respectueuse et sincère reconnaissance à Madame Dalila LOUNI, Maître assistant à l'UMMTO, pour avoir accepté de présider ce jury.

Mes remerciements s'adressent aussi à Madame Nadia OUABADI, Maître de conférences à l'UMMTO et Mr Mustapha NECHICHE, Maître de conférences à l'UMMTO pour avoir accepté de juger ce travail.

Toutefois, je réitère mes remerciements à Mr AZEM Saïd pour toute l'aide qu'il m'a apporté.

Enfin, une très vive pensée à ma famille pour la compréhension et le soutien qu'elle m'a accordée.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes parents

Mes frères et sœurs

Ma nièce « Sirine » et sa maman

Mes amis

Mes camarades

Mes enseignants...

La connaissance s'acquiert par l'expérience,

Tout le reste n'est que de l'information.

-Albert Einstein.

yazid

Sommaire

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

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

Historique	3
Définition	3
Types de frittage.....	4
I-Frittage en phase solide	4
I.1-Les différents stades de la densification	4
I.2-Les énergies motrices lors du frittage.....	6
I.3-Mécanismes de frittage	9
II-Frittage en phase liquide	11
II.1-Forces capillaires pour les systèmes solide-liquide.....	12
II.2-Les grandes étapes du frittage en phase liquide	13
III-Frittage réactif.....	15
IV-Synthèse des intermétalliques du système Ni-Al par le procédé SHS.....	15
(Self-propagating High-temperature Synthesis)	
V-Effet Kirkendall.....	16
VI-Paramètres influençant le frittage	16

CHAPITRE II : MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I-MATIERES PREMIERES	19
II-PREPARATION DES ECHANTILLONS	20
III-TECHNIQUES EXPERIMENTALES	21
• Techniques d'élaboration.....	21
1- Dilatométrie	21
• Techniques de caractérisation.....	21
1-Diffraction des rayons X (DRX).....	21
2-Analyse thermique différentielle (ATD).....	22
3-Mesure de la densité apparente (ρ_a)	22

4-Microscopie électronique à balayage(MEB).....	22
5-Microscopie optique (MO).....	23
6-Microdureté Vickers	23

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES POUDRES DE NICKEL ET D'ALUMINIUM
--

I-Analyse cristallographique	25
II-Microscopie électronique à balayage	26

CHAPITRE IV : DIFFERENTS TYPES DE FRITTAGE

RESULTATS EXPERIMENTAUX	29
I-Nickel pur	29
1-Etude dilatométrique à température variable	29
2-Characterisation	29
II-Fritté Ni-6%Al.....	31
1-Etude dilatométrique à température variable	31
2-Characterisation	32
III-Fritté Ni-13%Al	35
1-Etude dilatométrique à température variable.....	35
2-Characterisation	36
Discussion des résultats.....	38
Conclusion.....	41
Références bibliographiques	42
Annexes	

INTRODUCTION

INTRODUCTION

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

Les composés intermétalliques Ni-Al possèdent des propriétés compétitives avec celles des superalliages et des céramiques, à savoir, un point de fusion élevé, une faible densité, une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion. La plupart de ces alliages ont tendance à garder leurs propriétés à haute température voire même les améliorer. Ils sont utilisés comme matériaux de structure et de revêtement dans le domaine aéronautique et aérospatial, comme boucliers thermiques pour chambre de combustion, réacteurs et aubes de turbines. On les retrouve aussi dans l'industrie chimique : dans les fours, tubes de brûleurs et des pièces résistantes à la corrosion.

Par souci d'innovation et d'avancée technologique systématique dans le domaine industriel, la métallurgie des poudres figure parmi les procédés d'élaboration les plus attrayants pour les alliages Ni-Al, vu notamment, la manifestation d'une réaction de synthèse auto-propagée à haute température (SHS) qui permet d'économiser l'énergie.

Ce travail a donc pour objectif l'étude des différents types de frittage du nickel pur et des intermétalliques (Ni-6%Al) et (Ni-13%Al) en masse par dilatométrie à température variable.

Après l'introduction, ce mémoire comporte quatre chapitres dont le premier est consacré à la théorie et à la revue bibliographique sur le frittage, dans laquelle les différents types de frittage seront décrits.

- Le deuxième chapitre donne un aperçu sur la partie expérimentale ainsi que la description des différentes techniques d'analyses mises en œuvre dans le cadre de ce travail.
- Le troisième chapitre, concerne la caractérisation des poudres de départ (nickel et aluminium), par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage.

INTRODUCTION

- Les résultats expérimentaux concernant l'étude dilatométrique ainsi que les différents résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation, font l'objet du chapitre quatre.
- Après discussion, ce mémoire se termine par une conclusion générale.
- Des annexes.

BIBLIOGRAPHIE

FRITTAGE

Historique

Le frittage des poudres est un procédé d'agglomération qui, selon les archéologues, remonte à la période des Hittites (2000 ans avant J.-C.) établis en Anatolie. A cette époque, les températures obtenues par la combustion naturelle du bois n'étaient pas suffisamment élevées pour permettre la fusion du fer (1535°C) : Le minerai était réduit en poudre à l'état solide et les grains du fer ainsi obtenus étaient ensuite agglomérés par frittage.

Les Incas obtenaient leurs bijoux en or et en platine également par frittage. D'ailleurs, les températures élevées n'ont pu être atteintes à l'aide des combustibles et des méthodes de chauffage utilisées aux différentes époques de la civilisation, seul le frittage permettait d'agglomérer les poudres de métaux à points de fusion élevés : Le platine (température de fusion : 1772°C) était encore aggloméré par frittage jusqu'au début du XIX^e siècle, le molybdène (température de fusion : 2617°C) et le tungstène (température de fusion : 3410°C) jusqu'au début du XX^e siècle [1].

Malgré que le frittage soit limité à la fabrication des pièces de formes géométriques simples, il permet de créer des mélanges synthétiques d'éléments qu'il serait impossible d'obtenir par fusion et il s'applique lorsque les procédés de la métallurgie classique ne peuvent pas être utilisés.

Définition Il n'est pas simple de donner une définition unanime du frittage, néanmoins, parmi celles qui sont relativement célèbres et admises par l'ensemble de la communauté scientifique, il y a la définition de G.Cizeron : «Le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique, un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Enfin, le processus

suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré » [2].

Cette définition est complète, car elle introduit des termes importants pour décrire le procédé de frittage comme : traitement thermique, particules, pression, réduction de l'énergie libre, porosité, phase solide, dimension,... auxquels nous allons nous intéresser par la suite.

Types de frittage

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

I-Frittage en phase solide

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

I.1-Les différents stades de la densification

On peut distinguer trois étapes pendant la densification. La figure 1 représente l'évolution de la densité relative et de la porosité pendant le frittage en régime isotherme.

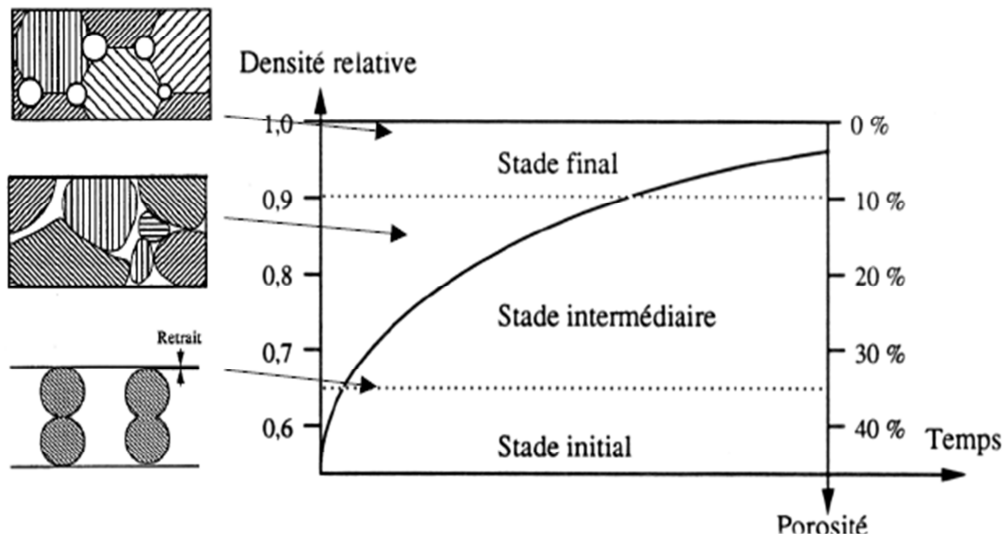


Figure 1 : Evolution de la porosité au cours du frittage[4].

- **Stade initial : formation des ponts**

Cette étape caractérisée par la construction des ponts entre les grains est due à une simple diffusion réciproque des atomes au voisinage immédiat des grains qui sont en contact.

La formation des ponts se poursuit jusqu'à une densité relative de 0,65. Le compact peut être vu comme un réseau de pores tubulaires ouvert sur l'extérieur.

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

La densification devient importante, les pores ouverts sur l'extérieur diminuent progressivement de volume et ils se scindent en de nombreux pores sphériques fermés. D'après Coble [5], la densité relative à ce stade est de l'ordre de 90%.

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

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

I.2-Les énergies motrices lors de frittage

- **Energie motrice globale**

Durant le frittage, l'énergie libre du système lors de son évolution vers un état massif est réduite par une diminution de l'énergie de surface des poudres.

Au départ, la surface de l'agglomérat de poudre est égale à la somme de toutes les surfaces des particules. Ensuite, durant le frittage, l'énergie du système diminue en remplaçant les interfaces solide-gaz par des interfaces solide-solide (formation de joints de grains), qui sont dans la plus part des cas moins énergétiques.

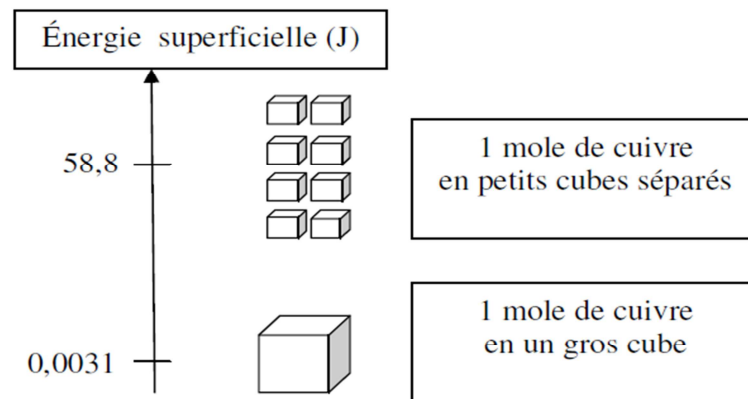


Figure 2 : Schéma illustrant la différence énergétique entre la somme de particules de poudres et un ensemble de poudres frittées [6].

- **Energie motrice locale**

Localement, la force qui entraîne le système à éliminer la porosité entre les particules de poudres pour diminuer son énergie totale est due à la courbure des surfaces. L'équation de Laplace donne l'énergie libre associée à une surface courbe :

$$\Delta G = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1)$$

Avec :

ΔG : l'énergie libre de Gibbs.

γ : l'énergie de surface.

R_1 et R_2 : les deux rayons de courbure dans les deux plans perpendiculaires.

Par convention, le rayon est négatif si la surface est concave et positif si la surface est convexe. Dans le cas général illustré à la figure 3, il y a un gradient d'énergie libre entre les bosses qui schématisent les deux régions loin du pont métallurgique. La différence d'énergie libre est négative entre les creux et les bosses, ainsi il y a une tendance à aplatir les bosses et à remplir les creux.

Il est énergétiquement favorable pour les atomes de diffuser à partir des bosses vers les creux. La loi de Laplace explique ce phénomène observé de façon microstructurale par la croissance des ponts sur les pièces frittées.

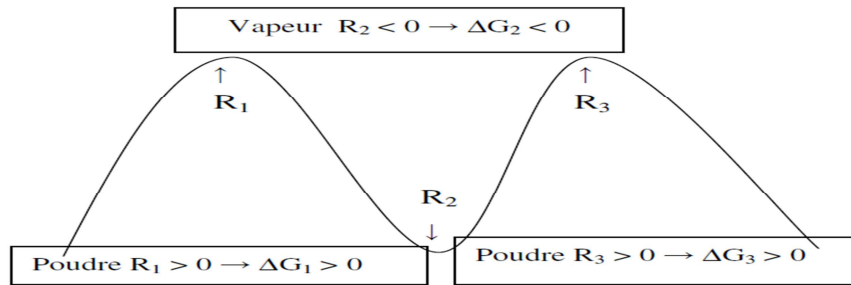


Figure 3 : Schéma illustrant l'effet de la courbure des surfaces par la loi de Laplace.

$\Delta G_{12} = \Delta G_2 - \Delta G_1 < 0$: c'est thermodynamiquement favorisé.

$\Delta G_{21} = \Delta G_1 - \Delta G_2 < 0$: ce n'est pas thermodynamiquement favorisé.

Pour des particules sphériques de rayon $D/2$, la force motrice loin des ponts métallurgique est :

$$\Delta G = \gamma \left(\frac{2}{D} + \frac{2}{D} \right) = \frac{4\gamma}{D} \quad (2)$$

On obtient donc une différence d'énergie libre plus grande dans le cas des plus petites particules sphériques.

En schématisant deux particules de poudres lors du frittage, on voit sur la figure 4 les deux rayons de courbure de la loi de Laplace. Le premier rayon de courbure est égal à x ou x est le demi-diamètre du pont métallurgique entre les deux particules. Le second est approximé par $-a$ qui est la différence entre le rayon et la distance qui relie le centre d'une particule au pont métallurgique. Il représente aussi le rayon à l'extrémité du pont métallurgique [7].

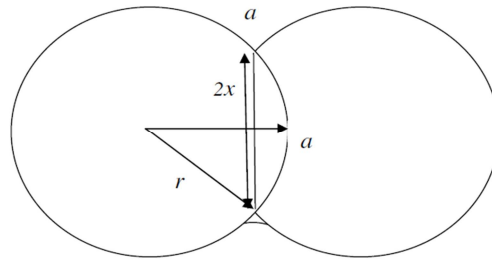


Figure 4 : Schéma de deux particules de poudres pendant le frittage

$$\Delta G = \gamma \left(\frac{1}{x} - \frac{D}{x^2} \right) \quad (3)$$

Les équations (2) et (3) montrent qu'il y a un différentiel d'énergie libre entre la surface au niveau du pont et au niveau de la particule. L'écart s'agrandit pour de plus petites particules. Le diamètre des ponts croît tout au long du frittage, L'écart d'énergie libre est donc à son maximum au début de frittage et diminue par la suite. Cela est directement proportionnel à la cinétique de frittage qui représente les propriétés de l'agglomérat en fonction du temps à haute température.

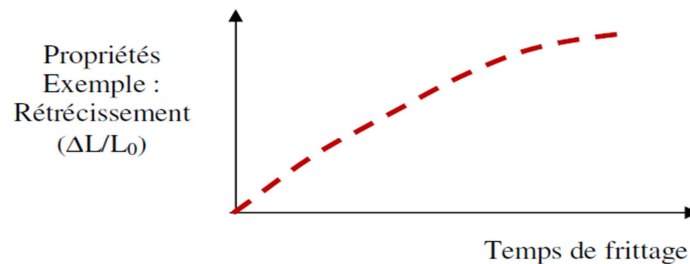


Figure 5 : Schéma de l'évolution de la cinétique du frittage.

La figure 5 montre que le taux de variation des propriétés de l'agglomérat, comme le retrait, durant le frittage est plus élevé au début et diminue jusqu'à devenir très faible après un certains temps.

Dans plusieurs ouvrages en métallurgie des poudres, la force motrice est représentée par une contrainte qu'on appelle la contrainte de frittage. Le gradient d'énergie libre présenté précédemment se transforme en gradient de contrainte.

Il est aussi nécessaire d'avoir une énergie d'activation suffisante pour mettre en marche les mécanismes de frittage. Lors du frittage en phase solide, l'énergie d'activation ΔE_{al} pour passer d'un état A à B (figure 6) est une activation thermique.

En élevant la température, la cinétique des mécanismes de transport atomique sont plus rapides. Les atomes changent de position pour satisfaire l'abaissement énergétique ΔE à haute température.

Il est aussi nécessaire d'avoir une énergie d'activation suffisante pour mettre en marche les mécanismes de frittage. Lors du frittage en phase solide, l'énergie d'activation ΔE_{a1} pour passer d'un état A à B (figure 6) est une activation thermique.

En élevant la température, la cinétique des mécanismes de transport atomique sont plus rapides. Les atomes changent de position pour satisfaire l'abaissement énergétique ΔE à haute température.

En considérant les pores comme des espaces remplis de lacunes, le frittage en phase solide peut être décrit comme le résultat de la somme des mouvements atomiques guidés par la diminution de l'énergie du système et accélérés par la température [8].

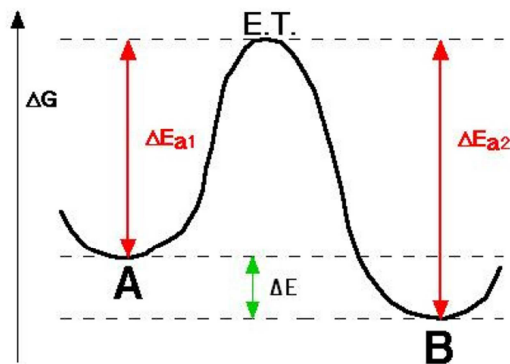


Figure 6 : Diagramme énergétique d'un processus pour passer de l'état A (avant frittage) à B (après frittage).

1.3- Mécanismes de frittage

Ces mécanismes ont été proposés sur la base de modèles géométriques formés de deux sphères de même rayon de contact.

a) La consolidation

La figure 7 représente schématiquement la zone de contact entre deux grains sphériques de rayon r . Ce contact entre les deux particules forme un pont qui peut être schématisé par un tore cylindrique (zone sombre sur la figure), disposant de deux rayons de courbure : L'un positif (x) qui traduit la mise en compression de la surface extérieure du grainet l'autre négatif (α), qui caractérise la mise en tension de la surface du pont en contact avec le gaz. Les gradients de contrainte dans le solide et dans la phase gazeuse vont provoquer une migration de matière vers la surface extérieure du pont qui est en tension et qui par conséquent, possède la plus faible tension de vapeur (loi de diffusion de Fick). La source de matière se trouve à la surface des grains et la diffusion s'opère vers la surface extérieure du pont.

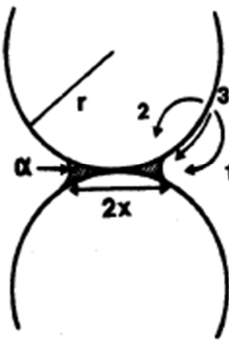


Figure 7 : Les flux migratoires responsables de la consolidation [9].

Plusieurs chemins de diffusion sont envisageables :

*** Evaporation-condensation (diffusion gazeuse)**

Le flux migratoire peut se propager par la phase gazeuse depuis la surface convexe (au niveau des particules) vers la surface concave (au niveau du pont) (chemin 1 sur la figure 7). Ce transport d'atomes est dû à la différence de pression de vapeur entre les deux régions.

*** Diffusion volumique**

Le flux migratoire peut également circuler dans la phase solide. Dans ce cas, les lacunes migrent dans le réseau en direction de la surface voisine des sphères et la matière qui va nourrir le pont provient du cœur des grains (chemin 2 sur la figure 7).

***Diffusion superficielle**

Les lacunes en excès au voisinage de la surface concave au niveau du pont vont diffuser vers la surface voisine des sphères. Ce qui provoque un flux d'atomes équivalent en sens inverse (chemin 3 sur la figure 7), qui contribuera à édifier le pont.

b)La densification :

La croissance des ponts, fait intervenir de nouveaux flux migratoires. La matière provient du centre du pont entre les deux grains que l'on appellera joint de grain. Deux chemins de diffusion, venant alimenter la surface du joint de grain, sont considérés : La diffusion aux joints de grains (chemin 5 sur la figure 8) et la densification en volume (chemin 6 sur la figure 8).

Généralement, l'un des deux mécanismes est prédominant et contrôle la densification. Cependant, des comportements mixtes peuvent être observés.

Remarque : Pour les matériaux métalliques, la matière peut diffuser depuis les

dislocations vers la surface du pont (chemin 4 sur la figure 8).

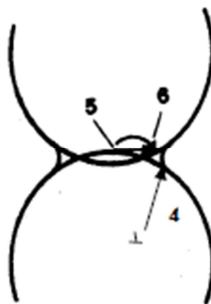


Figure 8 : Les flux migratoires responsables de la densification [9].

II- Frittage en phase liquide

On parle de frittage en phase liquide lorsqu'une partie de la matière atteint son point de fusion durant le traitement thermique, permettant ainsi la présence d'une phase liquide qui assure la densification de matériaux par accroissement du retrait volumique [8]. Cette phase liquide peut être transitoire ou permanente. Les forces motrices de ce frittage sont des forces de tension capillaire. Leur description microscopique est donnée par Cahn et Healy [10].

II.1- Forces capillaires pour les systèmes solide-liquide

Lors du frittage en présence d'une phase liquide, les grains de la phase solide sont reliés par des ponts de liquide. Considérons le cas de deux particules identiques reliées par un tel pont (figure 10). Si le pont est à l'équilibre, la condition $\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos\theta_e$ est réalisée sur la ligne triple Solide-liquide-gaz au contact avec les particules.

Avec : γ_{SG} : Tension interfaciale solide-gaz

γ_{LG} : Tension interfaciale liquide-gaz.

θ_e : Angle de mouillage d'équilibre.

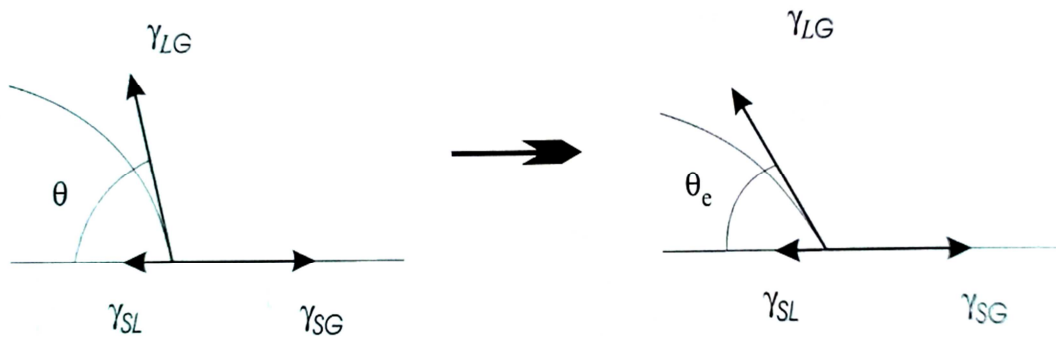


Figure 9 : Mouillage d'un solide par un liquide

Le ménisque adopte alors une courbure concave, si l'angle de mouillage θ_e est suffisamment faible. Le pont de liquide exerce une force qui tend à rapprocher les particules. Cette force est due d'une part à l'action de la tension superficielle du liquide sur la ligne triple, d'autre part à la dépression à l'intérieur du liquide. On peut montrer qu'elle augmente quand le volume du pont liquide diminue et quand l'angle de mouillage diminue [11]. Cette force s'applique aussi à l'échelle globale, même lorsque le système est partiellement densifié, sous l'action des ménisques à la surface externe et à la surface des pores (figure 10). Elle tend

alors à mettre l'empilement des grains en compression. On nomme forces capillaires l'ensemble de ces forces exercées par le liquide sur les particules solides.

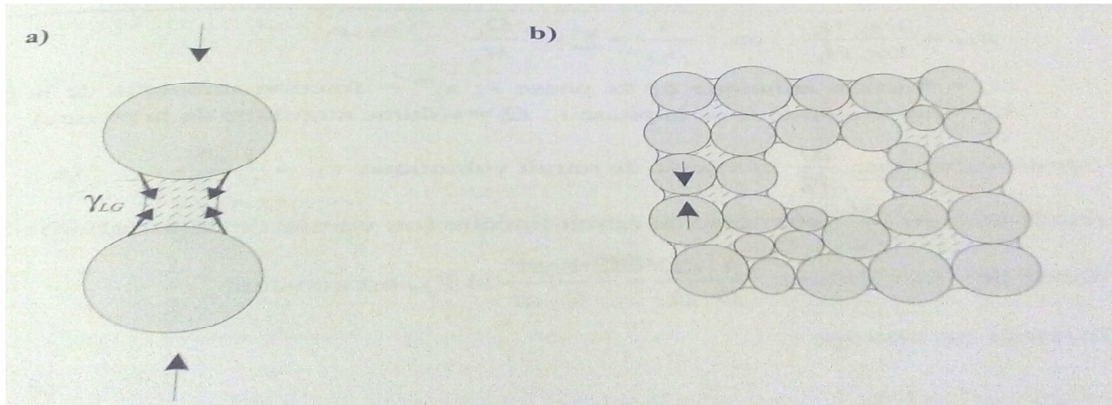


Figure 10: Forces capillaires exercées par les ménisques liquides sur une paire de particules (a) et sur un empilement de grains (b) [12].

II.2-Les grandes étapes du frittage en phase liquide

- **Formation du liquide et réarrangement**

La formation et l'écoulement du liquide dans le milieu poreux est très rapide, ce qui permet d'observer un retrait important dans un temps court (de l'ordre de la minute) qui est dû aux réarrangements des particules les unes par rapport aux autres. La cinétique et l'évolution microstructurale lors du réarrangement est difficile à prévoir, car elle résulte de l'effet des forces capillaires exercées par un liquide en mouvement et l'écoulement du liquide est lui-même dépendant de la microstructure, par nature hétérogène, du milieu poreux [12].

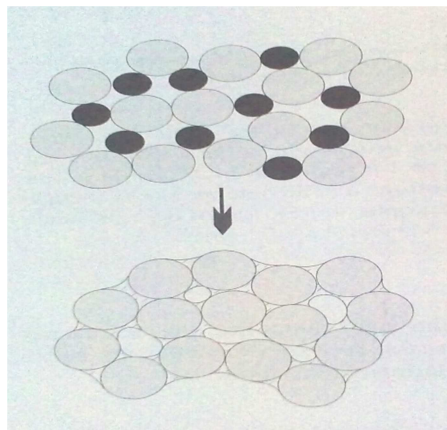


Figure 11: Formation du liquide et réarrangement [12].

Dissolution-précipitation

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

Les mécanismes de cette étape sont les suivants :

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

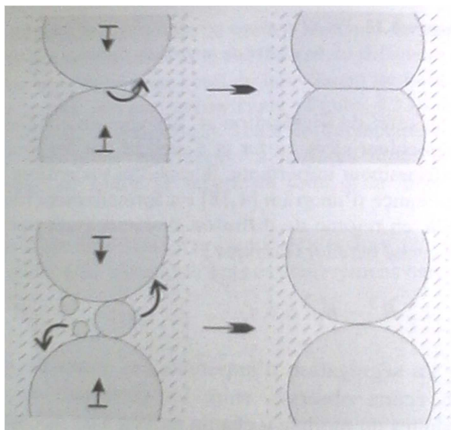


Figure 12 : phénomènes de dissolution-précipitation [12].

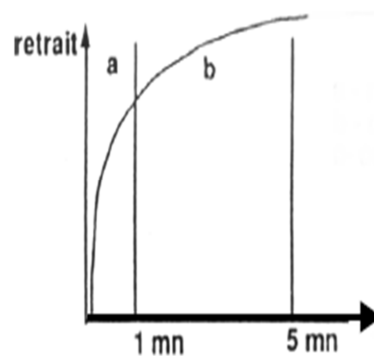


Figure 13: Les grandes étapes du frittage En phase liquide [13].

Les mécanismes de dissolution-précipitation conduisent aussi à une croissance de grains, par dissolution des petits au profit des gros. Certains auteurs [14] distinguent parfois un troisième stade, qui regrouperait les mécanismes plus lents d'évolution microstructurale, en particulier les mécanismes de transfert en phase solide.

III-Frittage réactif

Le cas des mélanges inertes est relativement rare et la plupart du temps, les constituants du mélange vont réagir, au moins par interdiffusion, au cours du frittage. La réaction peut même être l'objectif essentiel du procédé, comme dans le cas de la synthèse de composés par frittage [13]. Le frittage réaction consiste à obtenir après traitement thermique, un produit fritté de structure ou composition chimique différente des produits initiaux [10]. L'énergie libérée au cours d'un frittage réactif est très supérieure à celle d'un frittage pur. Il présente l'avantage économique de combiner en une seule étape la synthèse et la densification du matériau. En revanche la maîtrise des paramètres du procédé est alors complexe.

Deux problèmes majeurs limitent l'application du frittage réactif :

- La difficulté d'obtenir un matériau homogène, du fait d'une réaction incomplète.
- La difficulté de contrôler la microstructure finale, du fait de la complexité ajoutée par la réaction [13].

IV- Synthèse des intermétalliques du système Ni-Al par le procédé SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis)

L'élaboration des aluminures de Nickel Ni-Al par combustion auto-propagée à haute température (SHS) présente plusieurs avantages tels que l'économie d'énergie, la réduction du temps de la réaction et l'économie de matières premières.

La combustion auto-propagée à haute température est à la base du procédé de synthèse SHS d'un grand nombre d'intermétalliques et de céramiques. Une réaction SHS entre deux espèces à l'état pulvérulent, se caractérise par sa forte exothermicité, d'où son auto-propagation [15-16]. Cette forte exothermicité engendre une certaine porosité dans le cas des Aluminures de Nickel [17-18]. La synthèse se fait à une température suffisante pour l'amorçage de la réaction (température d'ignition) et la chaleur produite par la réaction permet une importante élévation de température (jusqu'à 4000°C au front de la réaction). La réaction SHS peut être amorcée dans le mélange de poudres soit dans un four tubulaire (frittage classique sous atmosphère) soit par chauffage local [19].

V- Effet KIRKENDALL

L'effet KIRKENDALL est typique des poudres formées de constituants ayant des températures de fusion très différentes (système polyphasé dont la mobilité ou les solubilités sont différentes entre les espèces différentes). Il en résultera des vitesses de diffusion inégales. Cette inégalité dans les vitesses de diffusion entraînera l'apparition de l'effet KIRKENDALL qui se manifeste par :

- Le gonflement des granulés de l'espèce diffusant le plus lentement provoqué par l'intrusion des atomes de l'espèce diffusant plus rapidement.
- La formation de pores dans les granulés de l'espèce diffusant le plus rapidement.

Ces deux phénomènes apparaissent simultanément, donnent lieu à une porosité secondaire qu'il est très difficile d'éliminer ce qui donnera des frittés de qualité médiocre par exemple : Ni-Al, Cu-Al, Cu-Zn, Ni-W [20].

L'effet Kirkendall entraîne des anomalies dans les courbes de retrait se traduisant par :

- L'élévation de la température du début de retrait.
- Une décroissance de la vitesse de frittage si cet effet est notable.
- Une diminution du retrait global.

Pour éviter cet effet et obtenir des frittés de bonne qualité, il est préférable d'utiliser soit :

- Des poudres préallliées ou des poudres formées de particules de très petites tailles ayant une grande homogénéité et qui seront frittées à haute température pendant des temps suffisamment longs.
- Un frittage sous charge.

VI-Paramètres influençant le frittage

**** Répartition granulométrique***

La mise en évidence de l'influence des dimensions des particules sur le frittage à été l'objectif de plusieurs travaux expérimentaux. L'emploi d'une répartition granulométrique convenable [21] permet d'améliorer la densité en cru et d'augmenter le nombre de points de contact entre les grains. De façon générale, le frittage est accéléré et le taux de densification

est amélioré grâce à des particules de petites tailles ayant une grande surface de contact entre elles.

**Densité en cru*

La densification du matériau fritté est améliorée grâce à une meilleure densité en cru et cela se traduit par un retrait moins important lors du frittage. Cette grande densité en cru entraîne la formation au départ d'une structure rigide et diminue l'effet de réarrangement du premier stade.

**Atmosphère de frittage*

La préservation des échantillons contre toute réaction chimique avec le milieu est l'un des principaux buts de contrôle de l'atmosphère de frittage. La présence d'oxydes à la surface gêne en effet la formation de joints de grains, donc le frittage. Il est préférable de fritter sous atmosphère inerte (argon ou azote), réductrice (hydrogène) ou sous vide.

Dans le cas de poudres métalliques, une atmosphère réductrice permet à la fois d'éliminer la pellicule d'oxydes qui recouvre la surface des grains et de protéger ceux-ci d'une oxydation ultérieure.

**La température et le temps de frittage*

Le temps de frittage est d'autant plus court que la température de frittage est plus voisine de la température de fusion et aussi, quand la taille des particules est petite. La température de frittage est en générale de l'ordre de $2/3$ à $3/4$ de la température de fusion [22].

**Vitesse de chauffage*

La vitesse de chauffage joue un grand rôle dans la densification du matériau. Dans le cas du système Ni-Al, une faible vitesse de montée en température nuit à la densification du matériau en donnant naissance à une phase secondaire qui a tendance à bloquer la réaction entre le nickel et l'aluminium [23].

**Impuretés*

Selon Lea [24], les propriétés mécaniques d'un matériau sont souvent influencées par certaines impuretés. La présence d'oxygène ou de vapeur d'eau dans l'atmosphère de frittage

forme des oxydes aux joints de grains, créant ainsi une barrière de diffusion qui fragilise le matériau fritté.

** Volume de la phase liquide*

La quantité de la phase additive influe directement sur la fraction volumique du liquide. Cette dernière joue un rôle sur la vitesse de frittage et sur la microstructure finale du fritté (taille des grains, séparation entre les grains).

Les grandeurs physiques qui interviennent lors du frittage en phase liquide sont :

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

MATIÈRES PREMIÈRES
ET
TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Ce chapitre décrit les différentes poudres à fritter (Ni et Al) ainsi que les diverses techniques expérimentales utilisées lors de l'élaboration et de la caractérisation du nickel pur et des alliages binaires (Ni-X%Al) avec X = 6% et 13% en masse.

I-MATIÈRES PREMIÈRES

- *Poudres métalliques*

Les poudres métalliques utilisées au cours de notre étude sont : le nickel (Ni) qui est le matériau de base de ce travail et comme ajout l'aluminium (Al).

Les poudres de nickel et d'aluminium sont commercialisées par la société Cerac. Leurs principales caractéristiques physico-chimiques et leurs analyses type données par le fournisseur sont consignées respectivement dans les tableaux 1 et 2 suivants :

Matériau	Nickel (Ni)	Aluminium (Al)
Numéro atomique (Z)	28	13
Masse atomique (g)	58,70	27
Structure cristalline (20°C)	cfc	cfc
Masse volumique : 20°C (g/cm ³)	8.89	2.70
Température de fusion (°C)	1453	660
Coefficient linéaire dilatation (10 ⁻⁶ .°C ⁻¹)	13.3	23.8
Rayon atomique (Å)	1.24	1.43

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques du Ni et Al [25].

Poudre	Ni	Al	
Pureté (% massique)	99,99	99,50	
Diamètre moyen (μm)	2,32	15,60	
Impuretés (% massique)	Sn = 0,03	Ca < 0,01	Mn = 0,01
		Cr < 0,01	Ni = 0,01
	Zn = 0,01	Cu = 0,01	Si = 0,1
		Fe = 0,01	Ti = 0,05
	Ga = 0,01	V = 0,02	
	Mg < 0,01	Zn = 0,02	

Tableau 2 : Composition chimique de la poudre de nickel et de l'aluminium donnée par le fabricant.

II-PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les différents mélanges de poudres de composition massique (Ni-6%Al) et (Ni-13%Al) sont mélangés dans des flacons en pyrex à l'aide d'un turbula. Cette opération d'homogénéisation des mélanges a duré environ trois heures.

Des pesées de 2 grammes sont alors effectuées grâce à une balance électronique de type Sartorius de précision 0,1 mg. Ensuite, nos mélanges ont subi une compression uniaxiale à froid sous une pression de 150MPa pendant 2 minutes dans une matrice en acier allié de forme cylindrique de 13 millimètres de diamètre. La presse utilisée est de marque Beckman pouvant atteindre 16 tonnes. Enfin, les pastilles obtenues sont caractérisées par MEB et DRX et utilisées pour les différents traitements thermiques

III-TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- *Techniques d'élaboration*
- **Dilatométrie**

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

- four vertical pouvant atteindre 1600°C refroidi par eau.
- Circuit de gaz neutre (argon) permettant la protection du four et de l'échantillon.
- Capteur de température placé dans la chambre d'analyse du four.
- Contrôleur CS92, couplé à un micro-ordinateur pour le traitement des données.
- La pastille est placée entre deux plaquettes d'alumine, sur le porte échantillon du four. Un palpeur est alors abaissé sur l'ensemble (pastilles+plaquettes).

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

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

l_0 = longueur initiale de l'échantillon

Δl = variation de longueur proportionnelle à la température

T = température

La variation de la longueur des pastilles en cru est effectuée sous argon U de pureté 99,995% dynamique à raison de 3,5 litres par heure, afin d'éviter l'oxydation des échantillons. Après avoir placé l'échantillon dans le four, on fait un vide primaire et un balayage d'argon, ensuite on porte l'ensemble à la température de consigne ($T = 1400^\circ\text{C}$). La dilatométrie à température variable a été réalisée avec la même vitesse de chauffage et de refroidissement, égale à $5^\circ\text{C}/\text{mn}$.

- *Techniques de caractérisations*

1- Diffraction des rayons X (DRX)

L'identification des phases par analyse radiocristallographique des poudres de nickel (Ni) et d'aluminium (Al) et des matériaux frittés a été réalisée à l'aide du diffractomètre

Siemens D8 Advance à anticathode de cuivre. Un logiciel adapté permet l'identification des phases, par comparaison des distances interréticulaires tirées à partir des angles de Bragg et les intensités mesurées à partir du spectre, avec les valeurs réunies dans des fichiers JCPDS donnés en annexe 3.

2-Analyse thermique différentielle (ATD)

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

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

Les mesures ont été réalisées sous argon U dynamique à raison de 3.5 litre par heure sur des mélanges de poudres (Ni-6%Al) et (Ni-13%Al) en masse (50mg environ) pour mieux comparer les flux de chaleur dégagée lors de la réaction entre les poudres.

Le cycle thermique comporte une montée jusqu'à la température de consigne de 1100°C et une descente jusqu'à l'ambiante à raison de 10°C par minute.

3-Mesure de la densité apparente (ρ_a)

Les densités en cru des pastilles et des frittés ont été mesurées par la méthode géométrique vue la forme régulière de nos échantillons (pastilles cylindriques : \varnothing 13mm).

Les mesures ont été réalisées sur des pastilles en crue et des frittés de nickel pur et des alliages (Ni-6%Al) et (Ni-13%Al) en masse, en effectuant au moins trois mesures pour chacune d'entre elles afin de vérifier la reproductibilité. La méthode est décrite en annexe 3.

4- Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'appareil utilisé est de type JOEL JSM85. Il est équipé d'un système de grossissement compris entre 50 et 10000.

La microscopie électronique à balayage nous a permis de juger qualitativement la forme et la taille des grains des différentes poudres pures de nickel (Ni) et d'aluminium (Al) ainsi que les faciès des échantillons frittés.

Un microanalyseur à dispersion d'énergie (EDS) de type *EDAX 9100/60*, couplé au MEB, permet d'effectuer une analyse qualitative des éléments présents de masse atomique supérieure à 1, ainsi que les mesures semi-quantitatives des proportions des différentes phases après correction ZAF ($Z = \text{numéro atomique} - A = \text{absorption des rayons X} - F =$

fluorescence). Les échantillons sont en général métallisés par dépôt d'un film d'or qui assure la conduction électronique.

5-Microscopie optique (MO)

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

L'observation au microscope optique d'une section polie préalablement puis attaquée d'un échantillon fritté, a été faite à l'aide d'un microscope métallographique de type Axioplan Carl Zeiss, équipé d'un appareil photographique et d'un polariseur de lumière. Il est équipé également de quatre objectifs (X10-X20-X50 et X100) qui nous a permis d'observer la microstructure des métaux frittés.

6-Microdureté Vickers

La microdureté des échantillons frittés, de nickel pur et des alliages (Ni-6%Al) et (Ni-13%Al) en masse, a été mesurée par indentation Vickers (Hv) à l'aide d'un microduremètre Shimadzu type M, équipé d'un pénétrateur en diamant à base carrée, sur des sections transversales polies préalablement incluses dans une résine thermodurcissable.

La charge de 300 grammes est maintenue pendant 10 secondes. Chaque valeur obtenue, constitue une moyenne statistique de 20 mesures par échantillon. La dureté est calculée à partir de la relation :

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

M = charge appliquée (kg).

d = valeur moyenne de la diagonale (mm).

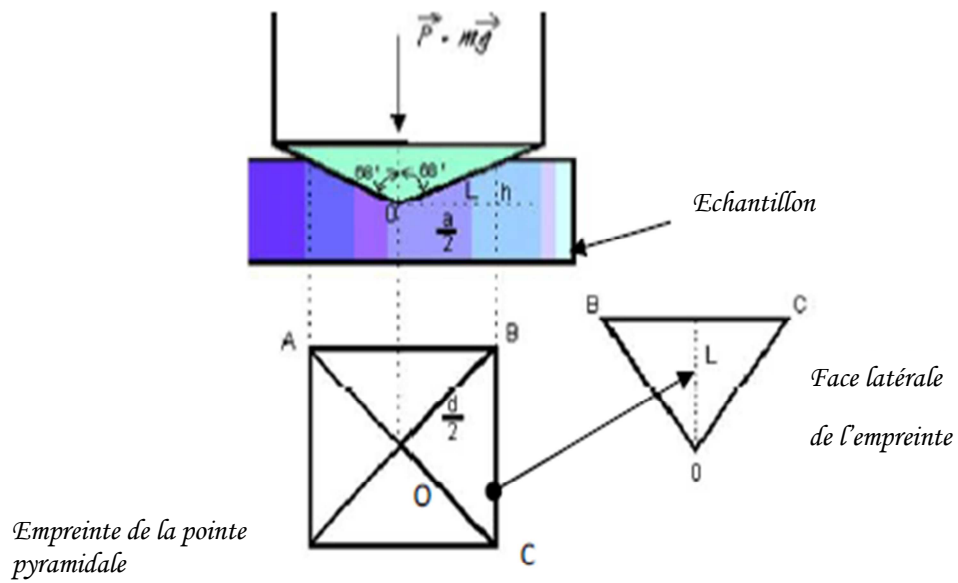


Figure 14. Le pénétrateur et forme de l'empreinte après essai.

CARACTERISATION
DES
POUDRES

Ce chapitre est consacré essentiellement à la caractérisation des poudres de nickel (Ni) et d'aluminium (Al), utilisées tout au long de notre étude à savoir : l'analyse radio-cristallographique (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

I-Analyse cristallographique

L'identification des phases par diffraction des rayons X a été effectuée sur quelques milligrammes de poudres de nickel puis d'aluminium, qui sont représentées respectivement sur les figures 15 et 16.

Les spectres obtenus ne décèlent respectivement, que les raies propres du nickel de structure cristallographique cubique de paramètre de maille $a = 3,5238\text{\AA}$ (Fiche JCPDS n°04-0850) et d'aluminium de structure cristalline cubique à faces centrées de paramètre de maille $a = 4,0494\text{\AA}$ (Fiche JCPDS n°04-787), les fiches JCPDS sont données en annexe3.

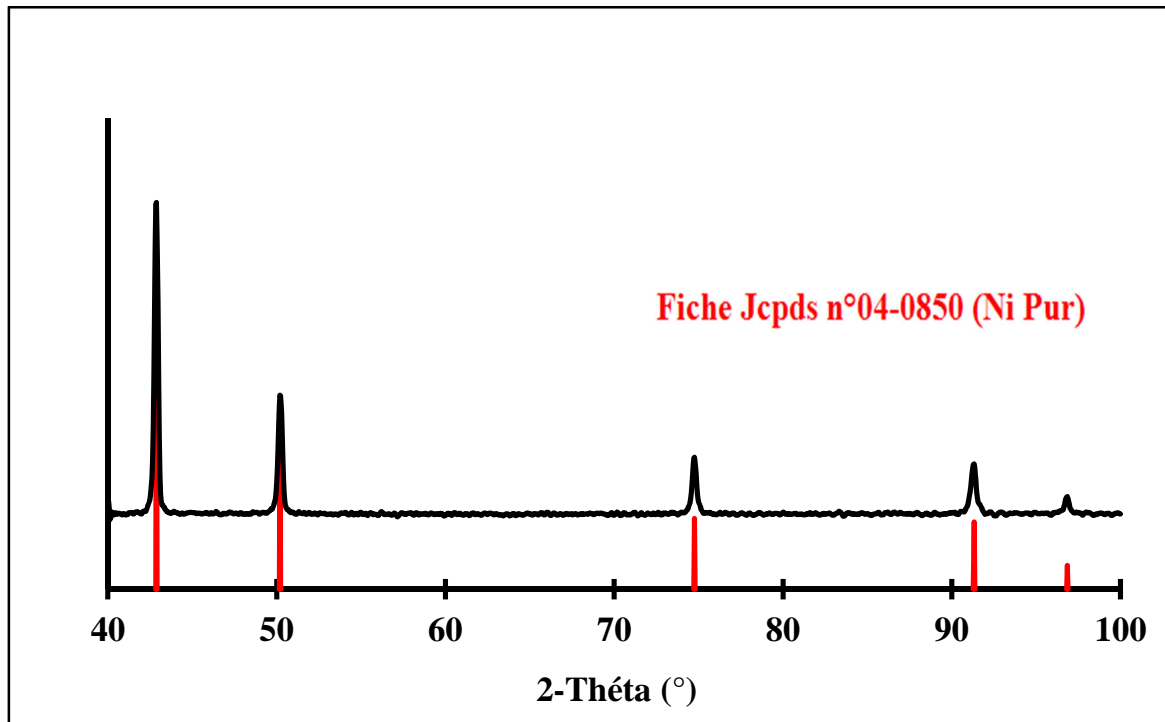


Figure 15 : Diffractogramme des rayons X de la poudre de nickel pur.

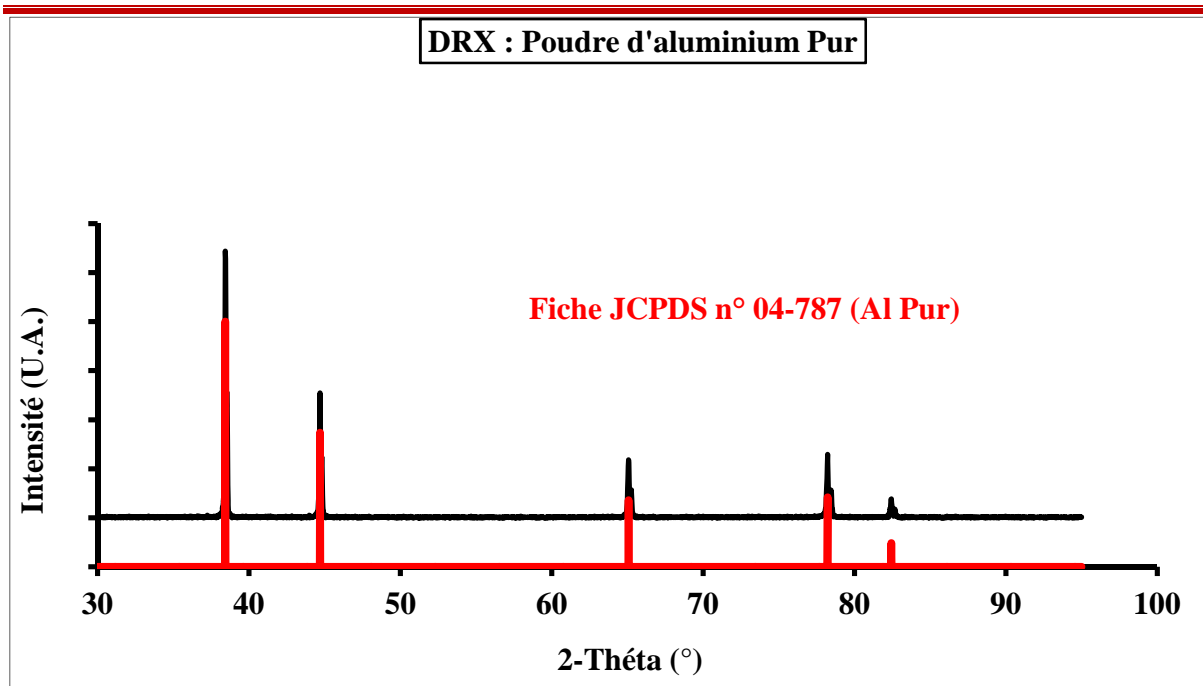


Figure 16 : Diffractogramme de diffraction des rayons X de la poudre de l'aluminium pur.

Remarque

Les poudres de nickel et de l'aluminium employées dans ce travail sont pratiquement pures dans la limite de détection du diffractomètre Siemens D5000 utilisé et qui est de l'ordre de 2%.

II-Microscopie électronique à balayage

Les micrographies obtenues par microscope électronique à balayage sur les différentes poudres, sont illustrées sur les figures 17 et 18.

Pour le nickel pur, on observe les particules élémentaires très fines dont la taille moyenne apparaît voisine de $2\mu\text{m}$ et présente un aspect sphéroïdal avec un état de surface grumeleux.

Quant à la poudre d'aluminium, elle présente des grains plus grossiers dont la taille moyenne est de l'ordre de $15\mu\text{m}$ et de forme irrégulière.

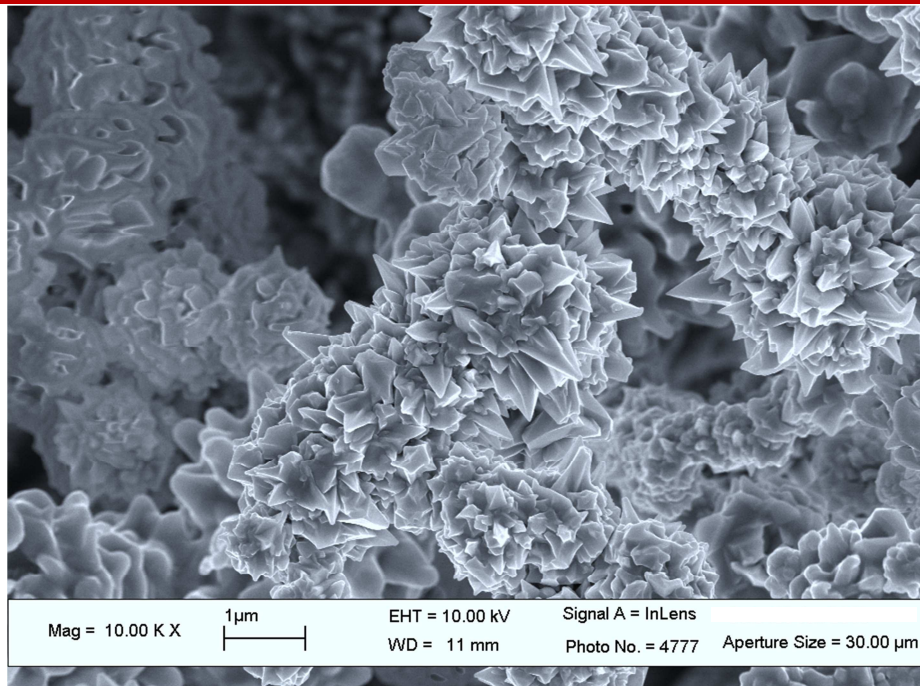


Figure 17 : Aspect de la poudre de nickel pur (MEB).

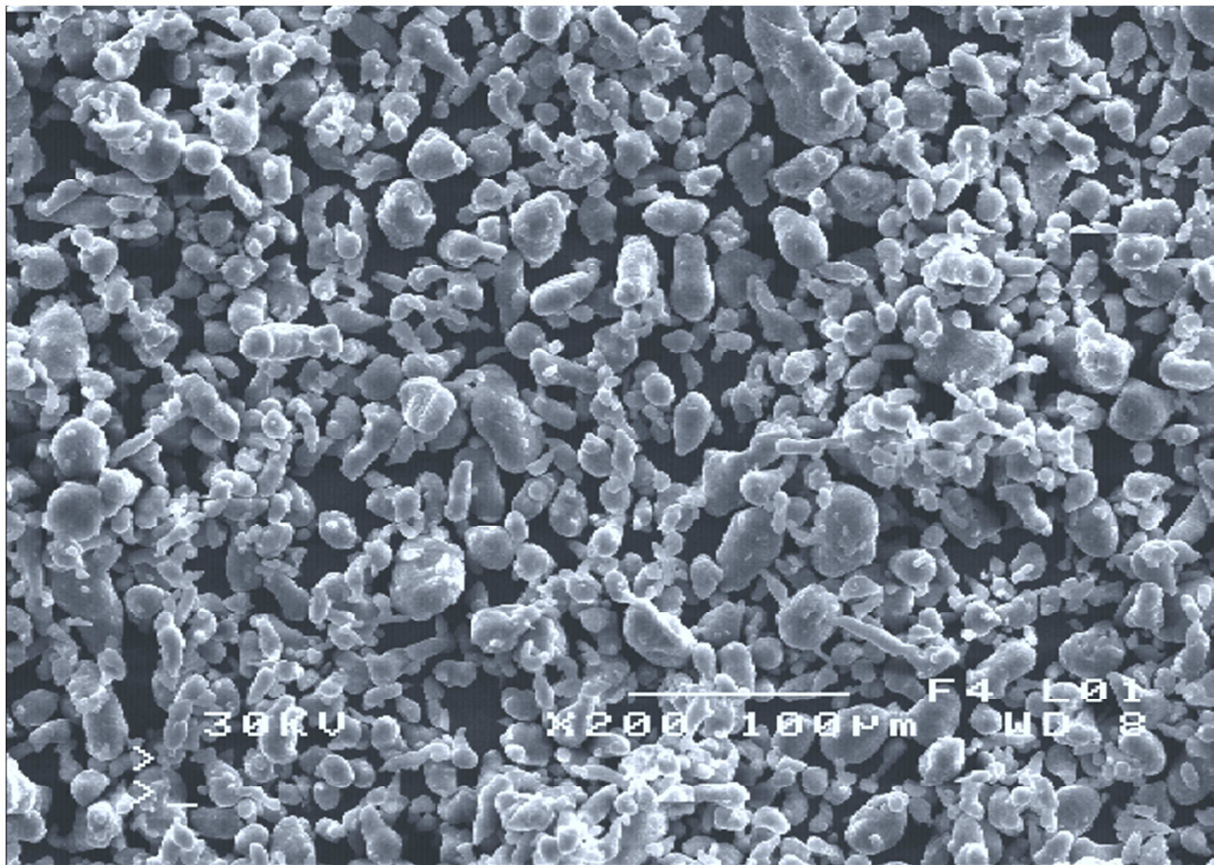


Figure 18 : Aspect de la poudre de l'aluminium pur (MEB).

*DIFFERENTS TYPES
DE FRITTAGE*

Dans ce chapitre, nous sommes intéressés essentiellement à l'étude des différents types de frittage du nickel pur et des alliages binaires (Ni-13%Al) et (Ni-6%Al) en masse.

Selon le diagramme de phases, les teneurs 6 et 13%, demeurent respectivement dans les domaines de la solution solide alpha de nickel et dans celui de la phase Ni₃Al (figure 19).

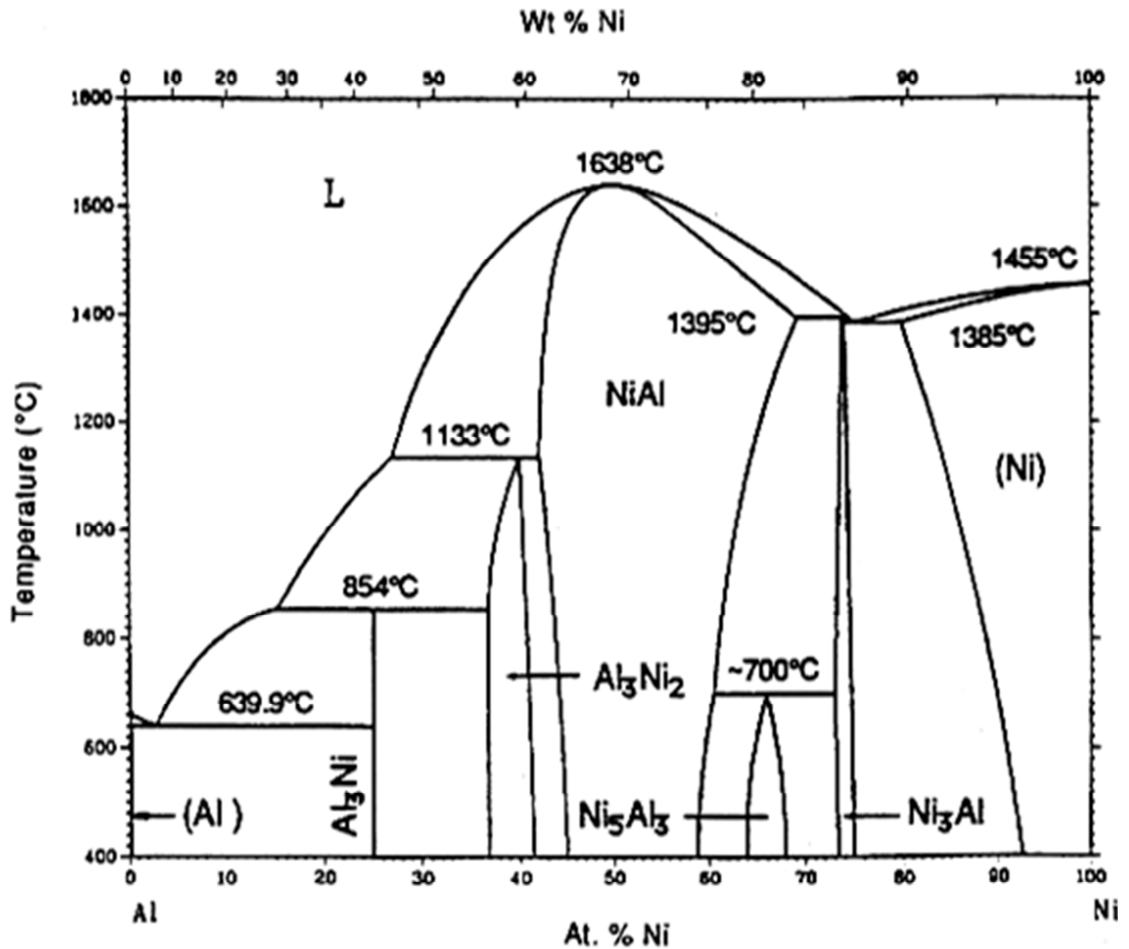


Figure 19 : Diagramme de phases Ni-Al [26].

Afin de suivre l'évolution de la densification au cours du frittage, nous avons jugé utile de mesurer les densités en cru des pastilles de nickel pur et des alliages (Ni-13%Al) et (Ni-6%Al) en masse par la méthode géométrique (tableau 3).

Echantillon	Densité à vert (%)
Ni Pur	50 ± 1
(Ni-6%Al)	60 ± 1
(Ni-13%Al)	67 ± 1

Tableau 3. Densité à vert des échantillons avant frittage.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I-Nickel pur

1) Etude dilatométrique à température variable

La courbe de retrait anisotherme du nickel pur d'allure hyperbolique obtenue est classique [3-9]. De la température ambiante jusqu'à 500°C, on constate une légère dilatation suivie d'un retrait qui débute à 500°C et s'achève vers 1350°C. La vitesse maximale de densification se situe vers 800°C qui est représentée par le point d'inflexion de la courbe. Le retrait global est de l'ordre de 14%.

2) Caractérisation

- Après frittage de la pastille de nickel pur, elle a été caractérisée par les différentes techniques de caractérisation (DRX, mesures de densité et de microdureté vickers ainsi que des observations microstructurales). La figure 21 représente le diffractogramme du nickel pur qui ne révèle que les raies propres du nickel pur avec un paramètre de maille estimé de 3,5238 Å (fiche JCPDS n°04-850 donnée en annexe 3).
- D'après les valeurs de densité mesurées, on note que la densité finale du fritté de nickel pur est de 96% (taux de densification).

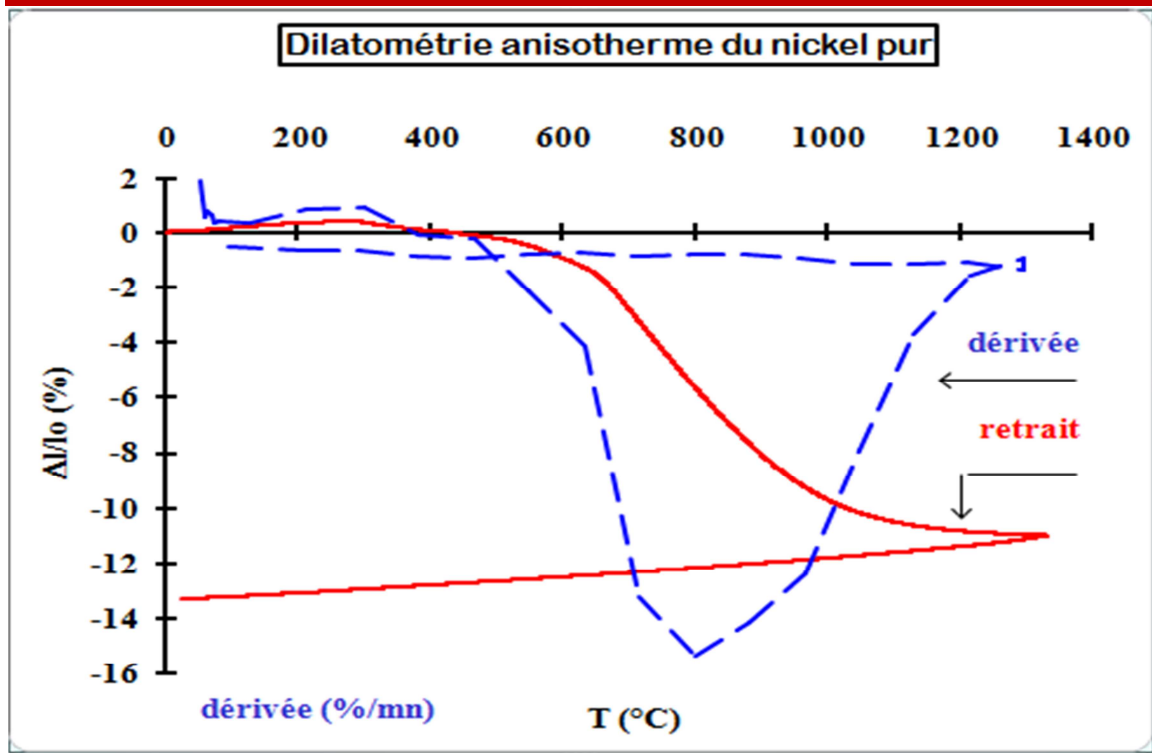


Figure 20 : Courbe de retrait du nickel pur à température variable.

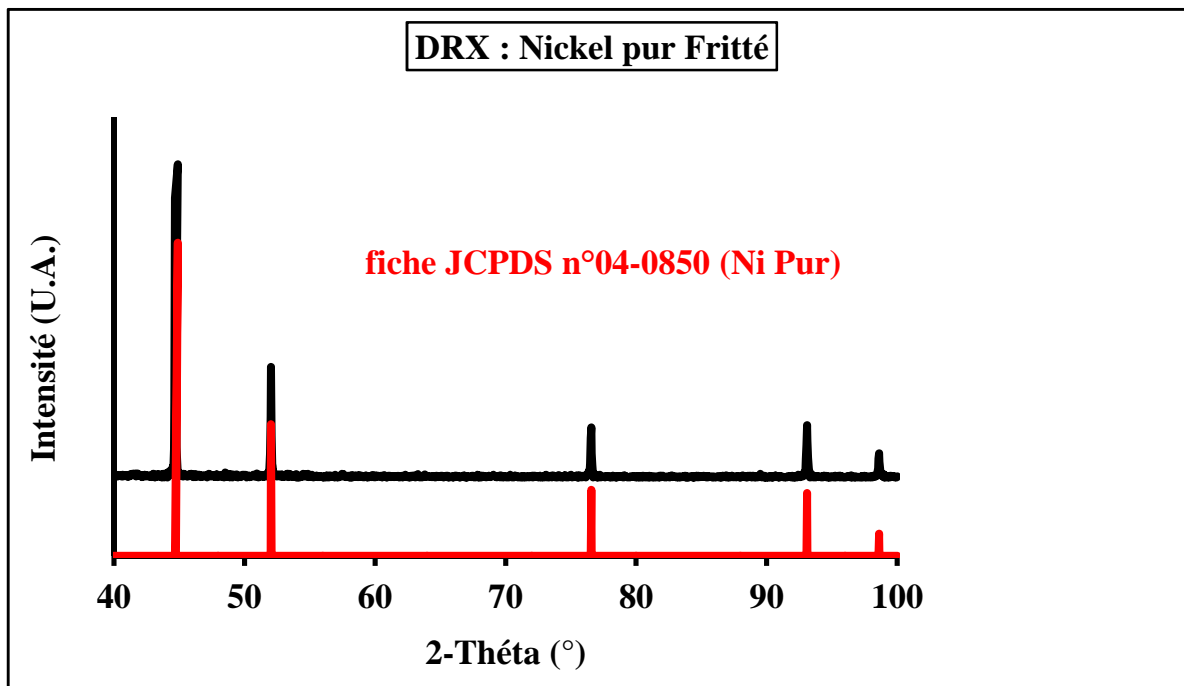


Figure 21 : Diffractogramme de nickel pur fritté.

- La microdureté Vickers pour le fritté de nickel pur est estimée de 101 HV_{0,3}.
- Les observations microstructurales par microscopie optique du fritté de nickel pur (figure 22), après polissage et attaque chimique, par une solution acide de composition volumique (50% acide acétique CH₃COOH + 50% acide nitrique HNO₃), révèlent la présence d'une très faible porosité et des grains de formes géométriques très diverses.

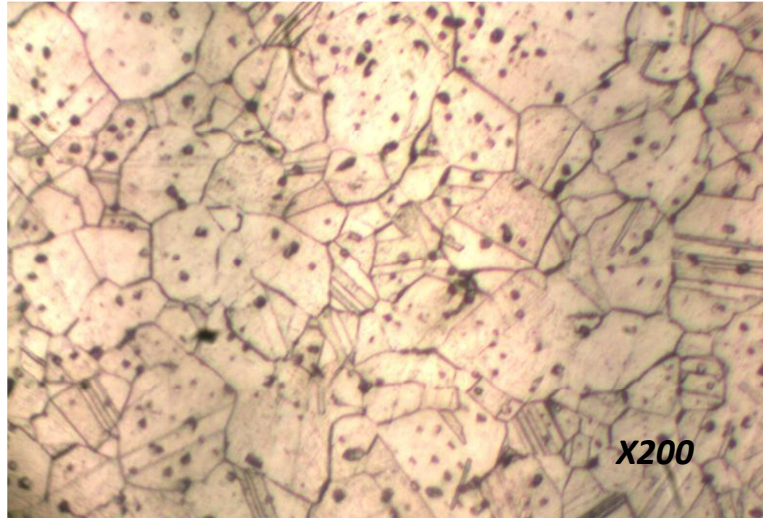


Figure 22 : Microstructure de nickel pur fritté (MO).

II-Fritté Ni-6%Al

1) Etude dilatométrique à température variable

Pour la teneur de 6% en masse d'aluminium, des modifications significatives se produisent dans l'évolution dimensionnelle de l'échantillon. La courbe de retrait obtenue pour le pourcentage de 6% en masse d'aluminium est donnée sur la figure 23.

Le dilatoigramme de l'alliage (Ni-6%Al) fait apparaître la température seuil de frittage (T=850°C). En effet, vers 500°C, on observe un premier gonflement, qui s'amplifie jusqu'à 640°C, pour atteindre 1%. Ensuite, on constate vers T=640°C un léger affaissement, suivi d'une petite expansion qui persiste, même s'il décroît très légèrement, jusqu'à 850°C. A partir de ce moment (T=850°C), l'échantillon connaît un début de retrait. Au refroidissement, le retrait gagne quelques pourcents en se rétractant. Cependant, à la fin du cycle, le retrait dimensionnel final de la pastille n'est plus que de 6%.

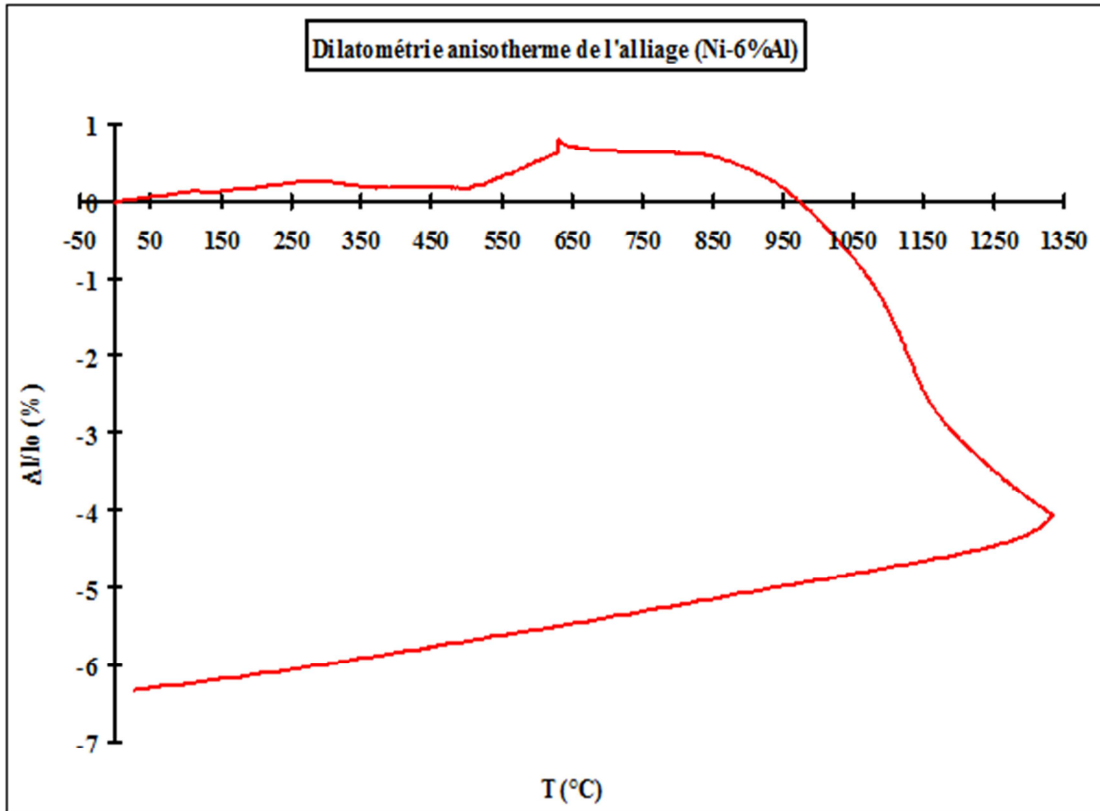


Figure 23 : Courbe de retrait de l'alliage (Ni-6%Al) en masse à température variable.

2) Caractérisation

- **Analyse thermique différentielle (ATD)**

Le thermogramme du mélange de poudre (Ni-6%Al) en masse (figure 24), révèle l'existence d'un seul pic exothermique à partir de $T=650^{\circ}\text{C}$ caractérisant la forte réaction entre le nickel et l'aluminium. Pendant le retour à la température ambiante, aucune anomalie n'a été observée sur la courbe thermique.

- **Diffraction des rayons X (DRX) :**

La figure 25 représente les diffractogrammes du nickel pur et de l'alliage (Ni-6%Al) en masse. On constate que le diffractogramme de l'alliage (Ni-6%Al) est très proche de celui du nickel pur, mais toutefois avec une augmentation du paramètre de maille (figure 25) qui est égale à $3.5409 \pm 0.0010\text{\AA}$ pour la teneur de 6% en aluminium. Ce qui est traduit par le décalage du pic 100 vers les faibles angles (Figure 26).

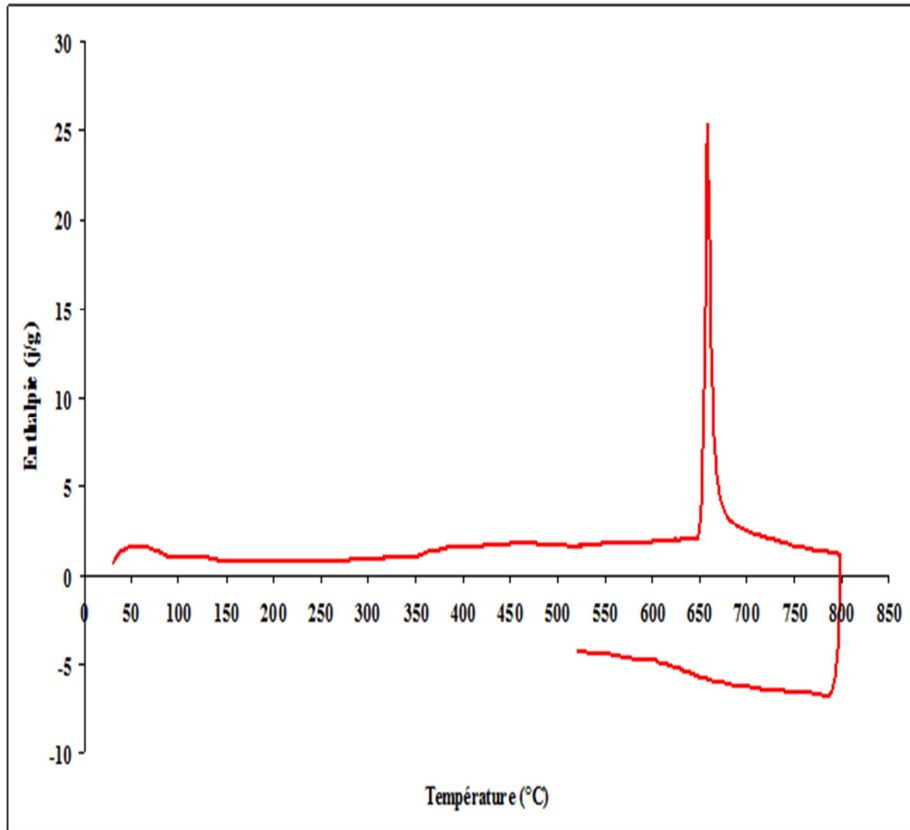


Figure 24 : Courbe ATD du mélange de poudres (Ni-6%Al).

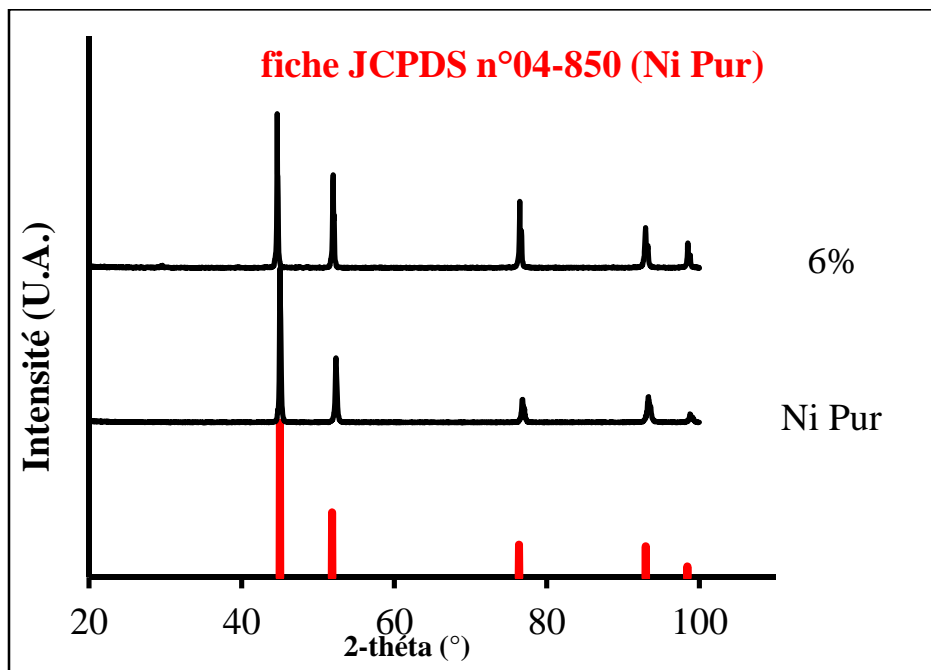


Figure 25 : Diffractogramme de DRX des frittés de nickel pur et de l'alliage (Ni-6%Al) en masse.

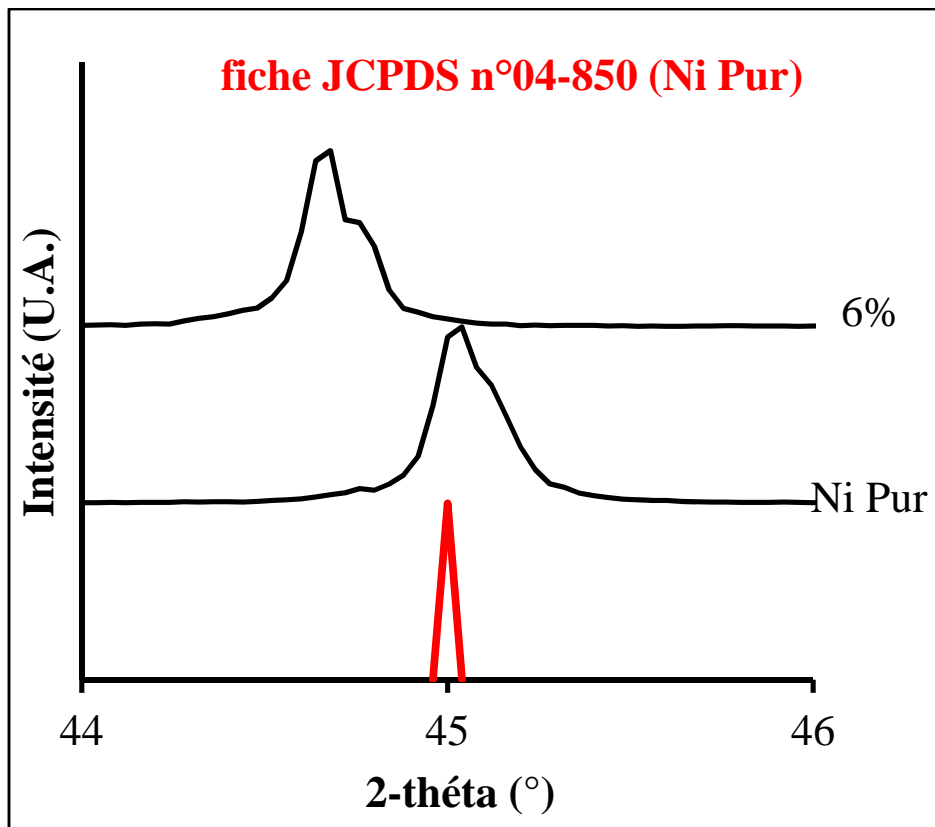


Figure 26 : Evolution du paramètre de maille.

- Le fritté est caractérisé par la densité relative et la microdureté Vickers. La densité finale de l'alliage fritté est de 89% tandis que sa microdureté Vickers estimée de 127 HV_{0,3}.
- **Observations microstructurales**

L'observation microstructurale par microscope électronique à balayage de fritté de l'alliage (Ni-6%Al) en masse permet de mettre en évidence la porosité résiduelle qui semble, au moins qualitativement cohérente avec la valeur de la densité relative mesurée. Par ailleurs, la morphologie des grains se caractérise par des contours facettés.

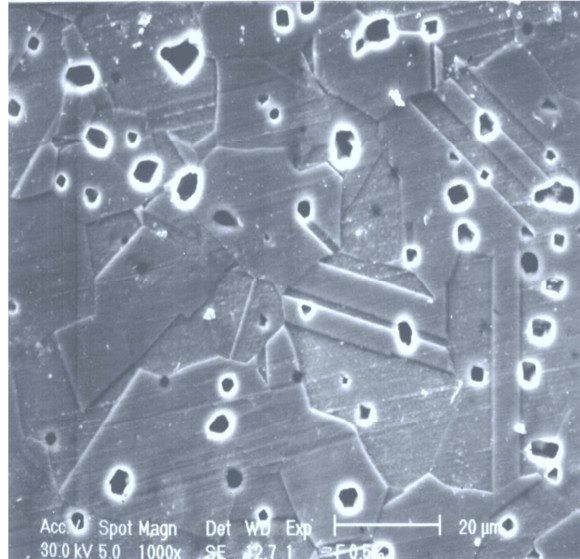


Figure 27 : Microstructure de l'alliage (Ni-6%Al) fritté (MEB).

III-Fritté Ni-13%Al

1) Etude dilatométrique à température variable

L'évolution du retrait linéaire $\frac{\Delta l}{l_0}$ (%) du mélange Ni-13%Al en masse présente un retrait brutal d'amplitude de l'ordre de 8%, se manifeste vers 550°C, avec un coefficient de dilatation moyen (entre 20 et 550°C) de l'ordre de $1,48 \cdot 10^{-5} \text{ C}^{-1}$, calculé au refroidissement. Il n'est précédé d'aucun gonflement préalable et il est suivi par un régime d'expansion thermique tout à fait comparable à celui qui accompagne le stade du chauffage initial. La courbe de densification est caractéristique d'un frittage en phase liquide.

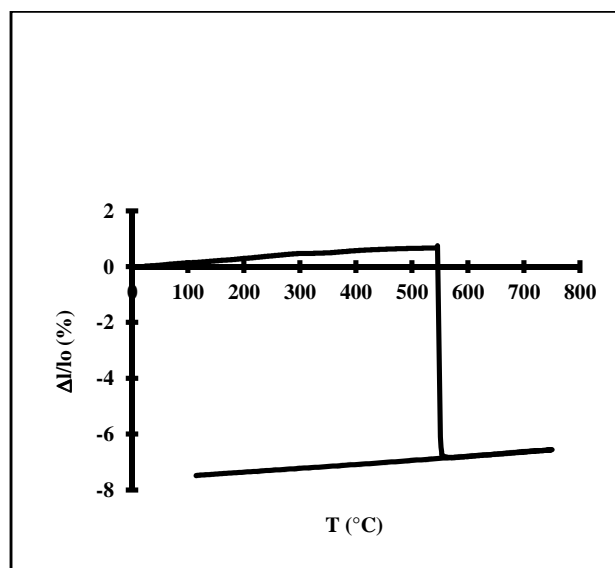


Figure 28 : Dilatométrie anisotherme de l'alliage (Ni-13%Al) en masse.

2- Caractérisation

- *Analyse thermique différentielle (ATD)*

Le thermogramme du mélange de poudre (Ni-13%Al) en masse (figure 29), révèle la présence d'un pic exothermique très énergétique, traduisant la violence de la réaction correspondant à la composition stœchiométrique du composé Ni_3Al . Toutefois, précédant cette réaction, on observe un petit pic endothermique qui pourrait correspondre à la formation d'une phase d'aluminium fondue mais plus probablement à celle du liquide eutectique ($T = 640^\circ\text{C}$).

- *Diffraction des rayons X*

Le diffractogramme de l'alliage (Ni-13%Al) fritté (figure 30), fait apparaître uniquement le composé monophasé Ni_3Al avec un paramètre de maille de 3.5720 \AA . L'ajout d'aluminium au nickel donne naissance à une nouvelle phase Ni_3Al (fiche JCPDS N°09-97 donnée en annexe 3).

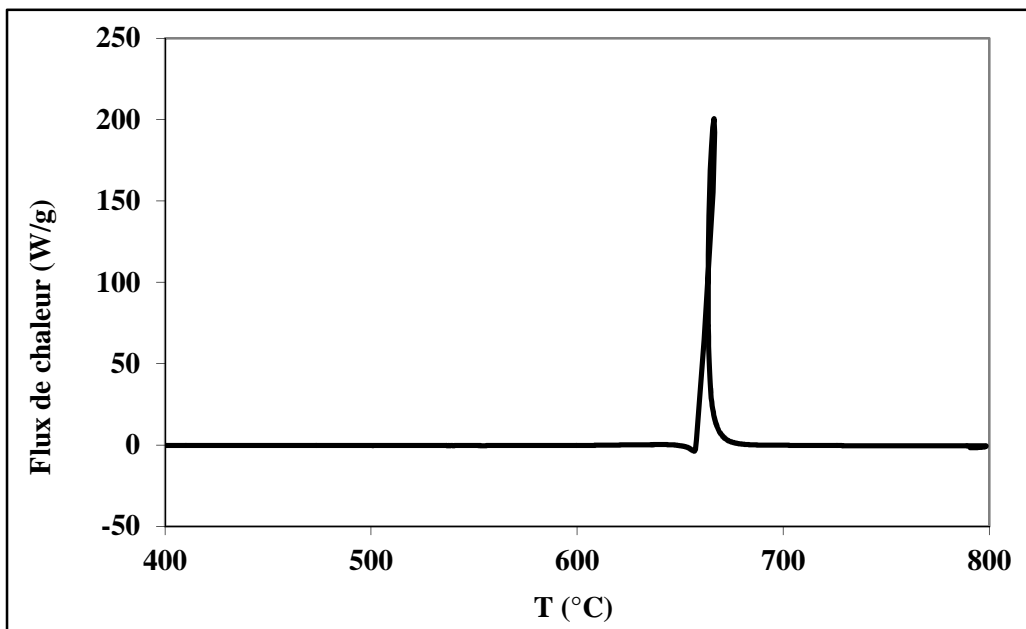


Figure 29 : courbe ATD du mélange de poudres (Ni-13%Al) en masse.

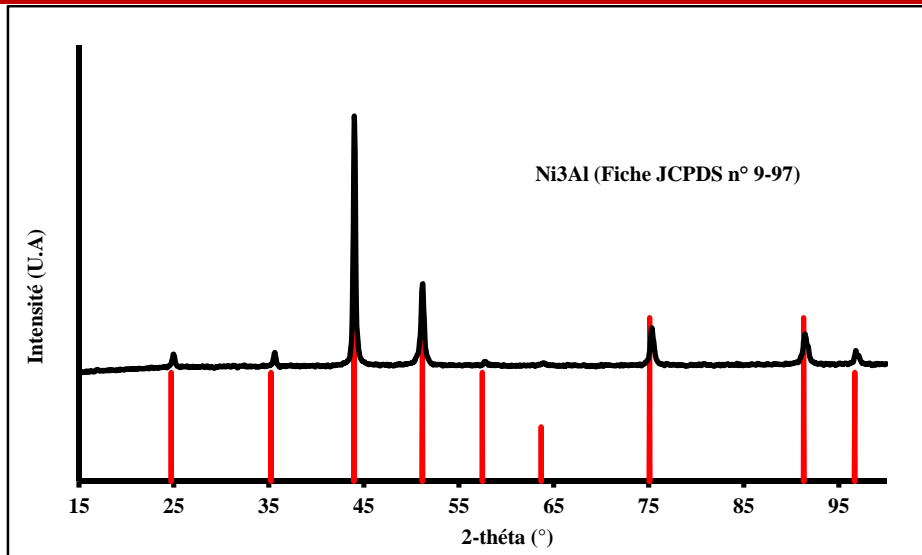


Figure 30 : Diffractogramme de l'alliage fritté Ni₃Al.

- la densité relative finale de composé monophasé Ni₃Al est de 92%, tandis que sa microdureté est estimée de 240 HV_{0,3}.

Observations microstructurales

Les observations morphologiques du produit formé (figure 31), après polissage et attaque chimique par une solution de composition volumique (50% eau distillée + 50% acide nitrique HNO₃) révèlent la présence de pores et de gros grains de formes géométriques plus ou moins arrondies.

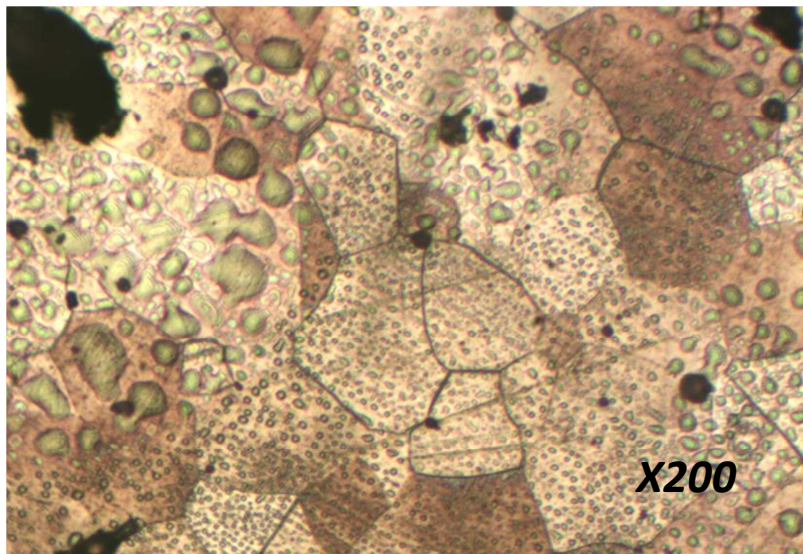


Figure 31 : Microstructure du fritté de Ni₃Al (MO).

Discussion des résultats:

Les résultats de l'étude dilatométrique à température variable, montrent que les étapes principales du frittage de la poudre de nickel pur sont les mêmes que celles décrites dans la littérature [27-28] et typique d'un frittage purement en phase solide. La courbe d'allure hyperbolique présente un point d'inflexion aux alentours de 800°C, correspondant à la vitesse maximale de retrait qui suit un régime continu traduisant l'activation des mécanismes de densification classiques liés à des flux de matière vers les cous formés au niveau des contacts entre les grains de nickel.

Pour l'alliage (Ni-6%Al) en masse, de l'ambiante jusqu'à $T=500^{\circ}\text{C}$, le coefficient de dilatation thermique des grains pour les deux courbes (nickel pur et allié) est similaire. Au-delà de cette température ($T=500^{\circ}\text{C}$) jusqu'à $T=640^{\circ}\text{C}$, on constate une première expansion qui est due à la diffusion très rapide de l'aluminium dans le réseau de nickel, qui entraîne la formation d'une solution solide monophasée. Cette diffusion induit un effet Kirkendall vu le coefficient de diffusion de l'aluminium largement supérieur à celui du nickel ($D_{\text{Al}} \gg D_{\text{Ni}}$) [29] et les températures de fusion des deux éléments qui sont très éloignées ($T_{\text{fNi}}=1453^{\circ}\text{C}$ et $T_{\text{fAl}}=660^{\circ}\text{C}$). Ce phénomène fait apparaître un gonflement qui entraîne la formation d'une porosité non négligeable dite de seconde espèce. Et par la suite, l'épaule observé à $T=640^{\circ}\text{C}$ pourrait correspondre à la formation d'une phase résiduelle d'aluminium fondue mais plus probablement à celle du liquide eutectique qui diffuse dans la solution solide à base de nickel et se traduit encore une fois par une augmentation du gonflement (deuxième expansion à $T=640^{\circ}\text{C}$). Donc, dans ce cas de mélanges (Ni-6%Al) en masse, on assiste à une compétition entre le gonflement et le retrait. Ce dernier, ne s'installe qu'à partir de la température de 850°C environ, quand la concentration en aluminium s'annule. Alors le frittage redevient un frittage en phase solide avec des mécanismes de densification analogues à ceux du nickel pur.

Concernant les caractéristiques thermiques, pour le mélange de teneur 6% en aluminium, on observe un seul pic exothermique qui se caractérise par une forte réaction entre les deux constituants. Par conséquent, une phase liquide qui doit être représentée par un pic endothermique (phase liquide à la température de l'eutectique) a été formée.

Chapitre IV : Différents types de frittage

Le pic endothermique se trouve alors masqué par le pic exothermique. Ce même phénomène a aussi été rapporté dans le cas du système Fe+Al [30].

Compte tenu de la grande solubilité de l'aluminium dans le réseau du nickel (diagramme de phases figure 19). La phase liquide disparaît rapidement. Cette diffusion conduit à la formation d'une solution solide à base de nickel monophasée avec la tendance d'une augmentation du paramètre de maille.

Pour l'alliage (Ni-13%Al) en masse, le retrait qui survient très brutalement est très certainement lié à l'effet de cette phase liquide qui se propage à très grande vitesse en laissant derrière elle le composé solide Ni_3Al tout en provoquant le rapprochement des grains de Ni et d'Al au moment où ils entrent en réaction. Le pic exothermique traduit la violence de la réaction correspondant à la composition stœchiométrique du composé Ni_3Al . Le pic endothermique qui précède cette réaction pourrait correspondre à la formation d'une phase d'aluminium fondue mais plus probablement à celle du liquide eutectique ($T = 640^\circ\text{C}$). En effet, certains auteurs considèrent que la diffusion à l'état solide de l'aluminium dans le nickel ou dans le fer est déjà amorcée avant même que sa température de fusion soit atteinte [23], ce qui semble expliquer le retrait brutal à $T=550^\circ\text{C}$ sur la courbe de retrait. Il s'avère que la formation du liquide et le déclenchement de la réaction sont quasi concomitantes. Le diffractogramme de l'alliage (Ni-13%Al) fritté, fait apparaître uniquement le composé monophasé Ni_3Al d'un paramètre de maille plus élevé par rapport à celui du nickel pur tandis que sa densité finale est de 92%, ce qui est cohérent avec le mécanisme du frittage réactif décrit par German [31]. Concernant la microdureté Vickers ($\text{HV}_{0,3}$) de l'intermétallique (Ni_3Al), on constate que l'ajout d'une quantité de 13% en masse d'aluminium au nickel pur fait augmenter sa dureté de 101 à 240 $\text{HV}_{0,3}$. Sans doute lié à des problèmes d'homogénéité, une faible porosité peut subsister au sein du composé, comme le montre les microstructures du fritté qui sont en corrélation avec les valeurs de la densité relative.

On voit que le taux de densification décroît de 96% pour le nickel pur à 92% pour l'alliage Ni_3Al jusqu'à 89% pour l'alliage à 6% en Al. Ceci est dû à l'effet de gonflement observé pour l'alliage Ni-6%Al qui a contribué à l'augmentation du taux de porosité. Pour l'alliage Ni-13%Al, l'élévation de son taux de densification par rapport à celui de l'alliage à 6% en aluminium revient à la différence de la fraction volumique du liquide entre les deux, sachant que la quantité additive dans le cas du mélange (Ni-13%Al) est suffisante pour conférer un bon mouillage du solide (Ni) par le liquide (Al) et pour combler plus de pores. En ce qui

Chapitre IV : Différents types de frittage

concerne les propriétés mécaniques, on note que l'enrichissement en aluminium de la solution solide de nickel se traduit par une augmentation de la microdureté qui croît de 101 à 127 jusqu'à 240 HV_{0,3} entre le fritté de nickel, le fritté de l'alliage à 6% en Al et le fritté de l'alliage à 13% en Al. Cette augmentation est attribuée à la formation de la solution solide (phase plus dure).

Les observations microstructurales au microscope optique et au microscope électronique à balayage des frittés de nickel pur et des alliages Ni-13%Al en masse et Ni-6%Al permettent de mettre en évidence la porosité résiduelle qui semble, au moins qualitativement cohérente avec les valeurs des densités relatives mesurées et les effets dus à la formation d'une phase liquide transitoire et à l'effet de la phase liquide dans le cas où la quantité additive au nickel pur est importante.

CONCLUSION

CONCLUSION

Les résultats obtenus par dilatométrie à température variable ont montrés que la courbe de retrait du nickel pur est caractéristique d'un frittage en phase solide qui semble être gouverné par des mécanismes diffusionnels, avec une vitesse de densification maximale qui se situe vers $T=800^{\circ}\text{C}$. Apparemment, le nickel présente une bonne aptitude à la densification.

L'analyse thermique différentielle couplée à l'étude dilatométrique anisotherme, ont montré que pour:

- l'alliage de teneur 6% en aluminium, il s'agit d'un frittage réactif qui accompagne le frittage en phase solide avec la présence d'une phase liquide transitoire. L'apparition d'une expansion plus marquée d'origine Kirkendall résultant de la diffusion rapide de l'aluminium dans le réseau du nickel pour former une solution solide de substitution. Dans ce cas, on assiste à une compétition entre le gonflement et le retrait qui sont deux phénomènes antagonistes. Ce dernier, ne s'installe que lorsque la concentration en aluminium s'annule. Apparemment, le frittage de l'alliage Ni-6%Al en masse, prend la forme d'un frittage réactif, avec une réaction auto-propagée à haute température de type (SHS). Toutefois, l'ajout de l'aluminium dédensifie les alliages. Ceci est du, en plus de la porosité primaire, à la formation de la porosité secondaire engendrée par l'effet KIRKENDALL.
- la teneur de 13% en aluminium, il s'agit d'un frittage en phase liquide. En parallèle, on a constaté une réaction du type auto-combustion (SHS), consommant complètement les deux constituants. Ceci a aboutit à la formation du composé intermétallique Ni_3Al relativement dense, avec une microdureté pratiquement le double de celle du nickel pur phase beaucoup plus dure.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

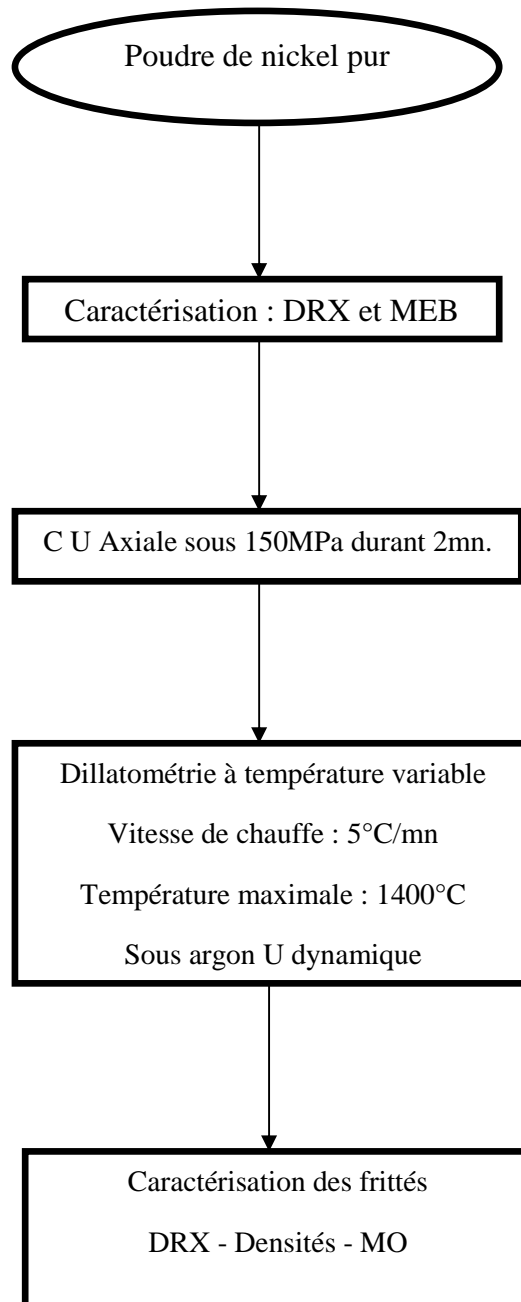
- [1]-R. Meyer ; Société Ugine-Carbone ; « Journées d'études du 14 décembre 1970
G.A.M.I.-I.S.M.C.M. ».
- [2]-G.Cizeron. Le frittage sous son aspect physico-chimique. Extrait de
l'industrie céramique, vol. 611 n°10,713-729 , 1968.
- [3]-Fantozzig. Introduction générale aux céramiques. In : Sciences et technologie
Céramiques-Fantozzig., Le Gallet S., Nièpce J.- EDP Science, 2009.
- [4]-M.Desmond. Frittage et évolution microstructurale de céramiques de type
oxyde. Application à l'alumine et à la zircone yttrée. Thèse : Institut National
Polytechnique et Grenoble et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint
Etienne, France, 1991.
- [5]-R. L. Coble, J. Appl., 36 (1), 2327, 1961.
- [6]-D.Bernache Assolant, Bonnet, Jean – Pierre. Frittage : Aspects
Physico - chimiques – partie 1 : Frittage en phase solide Techniques de
l'ingénieur, 2005.
- [7]-R.M.German. Sintering theory and practice : A Wiley-Interscience
Publication.1996.
- [8]-M.Ste-Marie, « Etude et modélisation du frittage de pièces moulées par
Injection de poudres métalliques d'acier inoxydable et de superalliages de
Nickel », mémoire de Maîtrise ès sciences Appliquées, Ecole polytechnique
de Montréal-Canada, 2009.
- [9]-D. Bernache-Assolant, « chimie-physique du frittage », Paris : Hermès,
1993.
- [10]-J.W.Cahn, R. B. Heady, Met. Trans.,vol.1, pp.185-190, 1970.
- [11]-W.J. Huppmann, M.Riegger, « Modelling of rearrangement processus
In liquid phase sentering », Acta Metall. Mater.,Vol.23, p. 965-971, 1975.
- [12]-Didier BOUVARD, « Métallurgie des poudres », édité par Hermès science
Publications, Paris 2002.

- [13]-D.Bernache-Assolant, « Le frittage des céramiques et des métaux :
Deuxième partie, Le frittage en phase liquide ». L'industrie céramique et
verrière, vol.932, pp.871-874 (décembre 1997).
- [14]-R.M.German, Liquid phase sintering, Plenum Press, New York, 1985.
- [15]-J.J.Moore, H.J.feng : combustion synthesis of advanced materials, part I.
Reaction parameters, Progress in Materials Science. Vol 39, pp.243-273 ;
1995.
- [16]-A.Varma : La synthèse par combustion. Pour la science, n°276, pp.90-94 ;
2000.
- [17]-VKSikka,SCDeevi, Viswanathans,RWSwindeman,MLSantella.
Advances in processing of Ni₃Al.basedintermetallics and applications.
Intermetallics, 8 (9-11) : 1329-1337 ; 2000.
- [18]-S. Paris, F.Bernard, E.Graffet, Z.Munir : Le procédé MAFAPAS : une solution
alternative pour élaborer des massifs nanostructurés. Congrès matériaux 2002,
Dijon, France.
- [19]-M.Nechiche,S.Dehlouz,K.Kheloui,S.Azem, « synthèse d'aluminures
de Ti et Ni par SHS et par frittage flash : Influence de l'ajout de carbone et de
l'atmosphère d'azote ». Congrès français de Mécanique ; Lyon, 24 au 28 Août
2015.
- [20]-R.M.German, Sintering theory and practice, Jhon Wiley and sons Inc.,
N.Y1996.
- [21]-J.Peyssou, Le frittage Ind. Céram.,n°611, pp.255-261,1973.
- [22]-J.Bernard, A.Michel, J.Philibert et J.Talbot, Metallurgie générale. Ed.Masson,
pp.538-553, 1969.
- [23]-E.H.Rabin, A.Bose and R.M.German, Reactive sintering Nickel-Aluminide to
Near full Density, Powder metallurgy international, vol.20,n°3,1988.
- [24]-C.Lea, B.C.Middle, D.V.Edmonds, Segregation to interface boundaries in
Liquid phase sintering tungsten alloys, Metallurgical transactions A, vol.14A ,
PP.667-677,1983.

- [25]-J.Banalis, Métallurgie : élaboration, structures, propriétés, 6^{ème}ed, Afnor, 1996.
- [26]-M.F.Singleton, J.L.Murray and P.Nash:"Binary alloy phase diagrams", vol.1,(edited by T.H.Massalski, J.L.Murry,L.H.Bennett and H Baker, ASM, Metals Park, OH, 1986), p.140.
- [27]-D.BernacheAssolant D. Description microscopique du frittage en phase solide.
Dans : Sciences et technologies céramique.fantozzig., Le Gallet S., Nièpse J.-C.
EDP Science 2009.
- [28]-Panigrahi, B.B.Sintering and Grain growth Kinetics of ball milled nanocrystalline nickel powder. Materials Science and Engineering :A, 2007. 460-461 :p.7-13.
- [29]-M. Watanabe, Z.Horita, D.J.Smith, Mc. Carteney, T. Sano and M.Nemoto,
Electron microscopy study of Ni/Ni₃Al diffusion-couple interface.I.
Microstructural observation and microchemical analysis, Diffusivity measurement, Acta Metall. Mater.,vol.42, N°10, pp.3381-3387, (1994).
- [30]-S. Gedevanishvili and S.C.Deevi, Processing of iron aluminides by pressurless sintering through Fe + Al elemental route, Mat. Sci.And Engineering, A 325, pp. 163-176,2002.
- [31]-R.M.German,P. Suri, Park S.J.Review : Liquid phase sintering.J.Mater.Sci., Vol.44, pp 1-39, 2009.

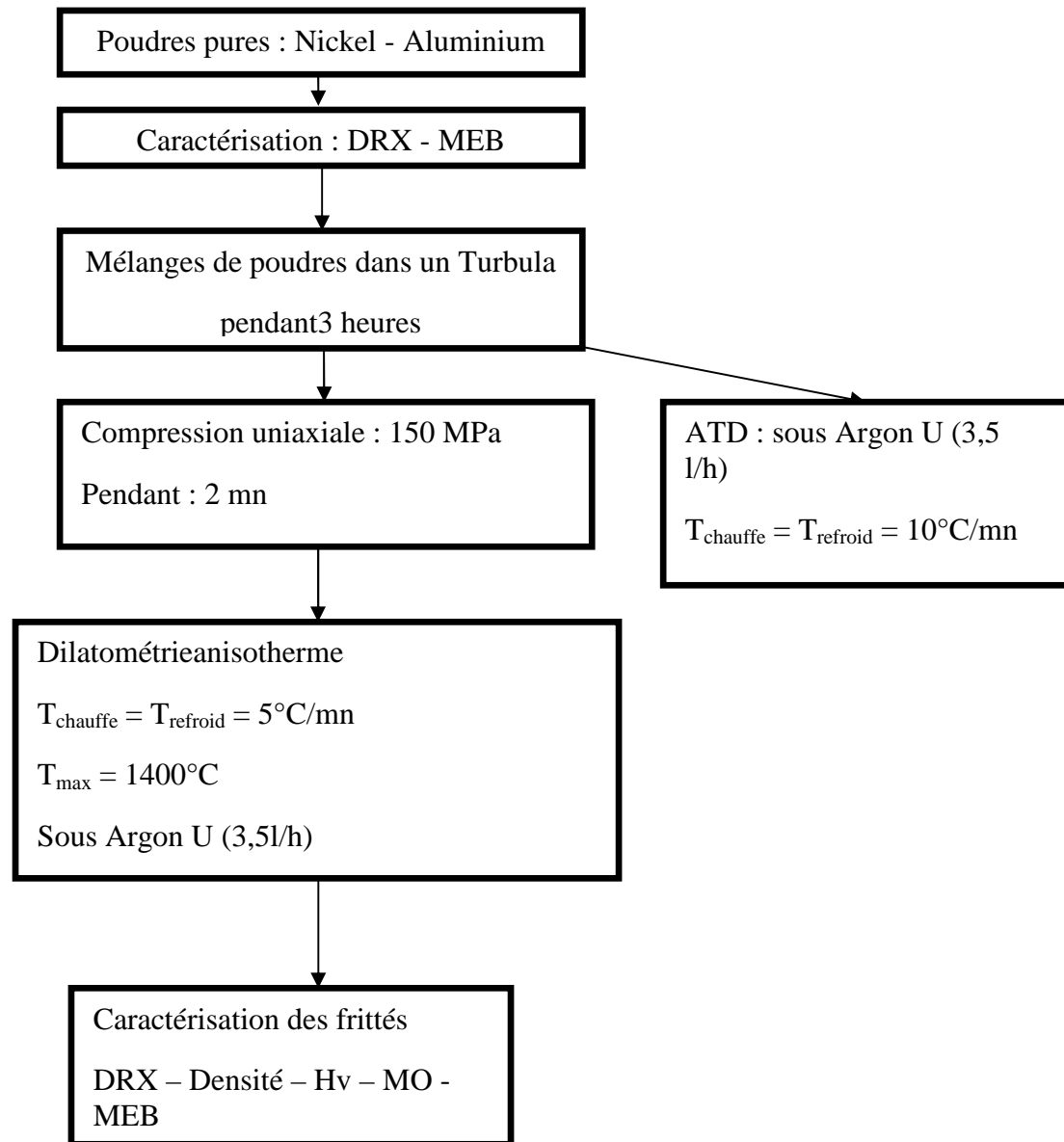
ANNEXES

ANNEXE 1



Organigramme d'élaboration des frittés de Nickel pur

ANNEXE 2



Organigramme d'élaboration des binaires (Ni-13%Al) et (Ni-6%Al).

ANNEXE 3

Pattern : 00-004-0850		Radiation = 1.540560	Quality : High																																															
<p>Ni</p> <p>Nickel</p> <p>Nickel, syn</p>		<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>2th</th> <th>i</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>44.507</td><td>100</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>51.846</td><td>42</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>76.370</td><td>21</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>92.944</td><td>20</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>98.446</td><td>7</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>121.930</td><td>4</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>144.669</td><td>14</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>155.653</td><td>15</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td></tr> </tbody> </table>	2th	i	h	k	l	44.507	100	1	1	1	51.846	42	2	0	0	76.370	21	2	2	0	92.944	20	3	1	1	98.446	7	2	2	2	121.930	4	4	0	0	144.669	14	3	3	1	155.653	15	4	2	0			
2th	i	h	k	l																																														
44.507	100	1	1	1																																														
51.846	42	2	0	0																																														
76.370	21	2	2	0																																														
92.944	20	3	1	1																																														
98.446	7	2	2	2																																														
121.930	4	4	0	0																																														
144.669	14	3	3	1																																														
155.653	15	4	2	0																																														
<p>Lattice : Face-centered cubic</p> <p>S.G. : Fm3m (225)</p> <p>a = 3.52380</p>	<p>Mol. weight = 58.70</p> <p>Volume [CD] = 43.76</p> <p>Dx = 8.911</p>																																																	
<p>Z = 4</p>																																																		
<p>Color: White</p> <p>Sample source or locality: Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd.</p> <p>Analysis: Spectrographic analysis show <0.01% each of Mg, Si and Ca.</p> <p>Temperature of data collection: Pattern taken at 26 C.</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>																																																		
<p>Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume I, page 13 (1953)</p> <p>CAS Number: 7440-02-0</p>																																																		
<p>Radiation : CuKα1</p> <p>Lambda : 1.54050</p> <p>SS/FOM : F8= 87(0.0115,8)</p>	<p>Filter : Beta</p> <p>d-sp : Not given</p>																																																	

Aluminum
Aluminum, syn

65.133	22	2	2	0
78.227	24	3	1	1
82.435	7	2	2	2
99.078	2	4	0	0
112.041	8	3	3	1
116.569	8	4	2	0
137.455	8	4	2	2

Lattice : Face-centered cubic	Mol. weight = 26.98
S.G. : Fm3m (225)	Volume [CD] = 66.40
a = 4.04940	Dx = 2.699
Z = 4	I/cor = 3.62

Color: Light gray metallic
Sample preparation: The material used for the NBS sample was a melting point standard sample of aluminum prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA.
Analysis: The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9+ (by difference).
Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C.
General comments: Mineral species of doubtful validity, *Am. Mineral.*, 65 205 (1980).
Data collection flag: Ambient.

Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume I, page 11 (1953)
 CAS Number: 7429-90-5

Radiation : CuKα1	Filter : Beta
Lambda : 1.54056	d-sp : Not given
SS/FOM : F9= 93(0.0108,9)	

Pattern : 00-009-0097

Radiation = 1.540560

Quality : Blank

AlNi₃

Aluminum Nickel

2th	i	h	k	l
24.710	40	1	0	0
35.207	40	1	1	0
43.604	100	1	1	1
50.703	70	2	0	0
57.439	40	2	1	0
63.637	20	2	1	1
75.022	60	2	2	0
91.212	60	3	1	1
96.558	40	2	2	2
119.214	20	4	0	0
140.276	70	3	3	1
149.708	70	4	2	0

Lattice : Cubic

Mol. weight = 203.08

S.G. : Pm3m (221)

Volume [CD] = 45.58

a = 3.57200

Dx = 7.399

Z = 1

Data collection flag: Ambient.

Wilde, Grant., J. Met., volume 9, page 865 (1957)

Radiation : CuK α

Filter : Beta

Lambda : 1.54180

d-sp : Not given

SS/FOM : F12= 3(0.2040,18)

ANNEXE 4

Mesure de la densité

METHODE GEOMETRIQUE :

On prend une quantité de poudres donnée, et sous une pression de 150 MPa, on obtient une pastille cylindrique de 13mm de diamètre et d'épaisseur (e). Grâce à une balance analytique on peut déterminer la masse (m) de notre échantillon et son épaisseur à l'aide d'un micromètre électronique digital.

La masse volumique apparente (ρ_a) est donnée par la relation suivante :

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

d : diamètre de la pastille = 13mm \pm 0,01mm.

Connaissant la masse volumique théorique (ρ_{th}) de l'élément chimique, on détermine alors le taux de densification

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

CALCUL DE LA DENSITE THEORIQUE D'UN MELANGE :

Soit un mélange formé de deux constituants A et B, respectivement de composition massique : X% et Y%.

La densité théorique du mélange se calcule par la formule suivante :

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

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

Dans notre étude : *constituant A = Nickel.

*constituant B = Aluminium.

RESUME

L'objectif de notre travail est de déterminer les différents types de frittage du nickel pur, des alliages (Ni-13%Al) et (Ni-6%Al) en masse, par dilatométrie à température variable épaulée par l'analyse thermique différentielle (ATD).

Le nickel pur, s'apparente d'un frittage purement en phase solide.

L'étude dilatométrique couplée à l'analyse thermique différentielle (ATD), les résultats ont montré que pour les deux alliages (Ni-13%Al) et (Ni-6%Al) en masse, il s'agit d'un frittage réactif respectivement en phase liquide et en phase solide en présence d'une phase liquide transitoire. C'est un frittage de type SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis).

Effectivement, selon le diagramme de phases (Ni-Al), l'ajout d'aluminium conduit à la formation d'une solution solide alpha de nickel pour l'alliage (Ni-6%Al). Par contre, dans le cas de l'alliage (Ni-13%Al) on a la formation d'une nouvelle phase Ni_3Al . La diffusion très rapide de l'Al dans le réseau du nickel engendre une porosité dite secondaire d'origine Kirkendall. Preuve donnée par les microstructures. Entre autre, on a constaté une compétition entre le gonflement et le retrait Ce dernier ne s'installe que lorsque la concentration en Al s'annule. Néanmoins, l'ajout d'aluminium augmente fortement la microdureté des matériaux par rapport au nickel pur.

Mots clés : Nickel – Alliage Ni-Al – Frittage – Dilatométrie – Caractérisation.

ABSTRACT

The objective of our work is to determine the different types of sintering of pure nickel, alloys (Ni-13% Al) and (Ni-6% Al) by mass, by dilatometry with variable temperature supported by differential thermal analysis (DTA).

Pure nickel is similar to solid phase sintering.

The dilatometric study coupled with differential thermal analysis (DTA), the results showed that for the two alloys (Ni-13% Al) and (Ni-6% Al) by mass, it is a sintering reagent respectively in the liquid phase and in the solid phase in the presence of a transient liquid phase. It is a sintering type SHS (Self-propagating High temperature Synthesis).

Indeed, according to the phase diagram (Ni-Al), the addition of aluminum leads to the formation of an alpha nickel solid solution for the alloy (Ni-6% Al). On the other hand, in the case of the alloy (Ni-13% Al), a new Ni_3Al phase is formed. The very fast diffusion of Al in the nickel network generates a so-called secondary porosity of Kirkendall origin. Proof given by the microstructures. Among other things, there has been a competition between swelling and shrinkage. The latter only settles when the Al concentration is zero. Nevertheless, the addition of aluminum greatly increases the microhardness of the materials compared to pure nickel

Key words: Nickel - Ni-Al alloy - Sintering - Dilatometry - Characterization.