

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOU MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE - PHYSIQUE

THEME

FRITTAGE DES INTERMETALLIQUES (Ni-X%Al)

avec X = 0 - 3 - et 8% en masse

Présenté par : LOUNNAS Yasmina

Soutenu publiquement, le 28 /10 / 2020, devant le Jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>CHAOUCHI Ahcène</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Président</i>
<i>HALEM Nacer</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>LOUNI Dalila</i>	<i>MAA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>

AVANT- PROPOS

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

Je voudrais remercier mon directeur de thèse Monsieur le Professeur HALEM Nacer, à qui j'approuve ma profonde reconnaissance pour m'avoir confié un sujet de recherche aussi passionnant ; également à lui exprimer toute ma gratitude pour l'aide qu'il m'a apportée et le temps consacré.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur CHAOUCHI Ahcène, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Je voudrais aussi témoigner ma vive reconnaissance à Madame LOUNI Dalila, pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse.

Je remercie chaleureusement mon père, ma mère, ma sœur, ma famille et mes amis pour les encouragements qui m'apportent quotidiennement et qui me permettent d'avoir toujours envie d'avancer.

Enfin je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I – BIBLIOGRAPHIE	
FRITTAGE	
I- DEFINITION	2
II- FRITTAGE EN PHASE SOLIDE	3
III- MECANISME DE FRITTAGE	3
A- Frittage en phase solide	4
1- Mécanisme de frittage sans retrait	4
2- Mécanisme de frittage avec retrait	5
3- Différentes étapes de densification du frittage en phase solide	7
B- Frittage en phase liquide	8
IV- FRITTAGE REACTION.....	10
V- EFFET KIRKENDALL	10
VI- PARAMETRES INFLUENÇANT LE FRITTAGE.....	11
VII- DIAGRAMME DE PHASES (Ni-Al).....	12
VIII- FRITTAGE DU NICKEL.....	12
CHAPITRE II – EXPERIMENTATION	
I- MATIERES PREMIERES	14
II- TECHNIQUES EXPERIMENTALES	15
1- Dilatométrie.....	15
2- Diffraction des rayons X (DRX).....	15
3- Mesure de la densité apparente (ρ_a).....	15
4- Microscopie électronique à balayage (MEB)	15
5- Microscopie optique (MO)	16
6- Analyse thermique différentielle (ATD).....	16

CHAPITRE III – INFLUENCE DE L'ALUMINIUM SUR LE FRITTAGE DU NICKEL

I- FRITTAGE DU NICKEL	17
1- Dilatométrie	17
2- Diffraction des rayons X (DRX).....	17
3- Densité	17
4- Observations microstructurales.....	19
5- Discussion	19
II- ELABORATION DES ALLIAGES (Ni-X%Al)	20
1- Epérimentation.....	20
2- Dilatométrie à température variable	20
3- Analyse thermique différentielle (ATD).....	21
4- Diffraction des rayons X (DRX)	22
5- Densité	22
6- Observations microstructurales.....	24
7- Interprétation.....	24
8- Conclusion	26

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE	28
---------------------------	----

ANNEXES

ANNEXE 1 : Organigramme	29
ANNEXE 2 : Fiches JCPDS	30
ANNEXE 3 : Mesure Densités	32

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	33
-----------------------------------	----

INTRODUCTION

L'étude cinétique systématique du frittage naturel faiblement allié (jusqu'à 8% en masse d'aluminium) n'a jamais été vraiment abordé. Par contre beaucoup de travaux ont été réalisés sur l'élaboration des alliages (Ni-Al) à l'état massif par métallurgie conventionnelle ou bien en utilisant des techniques de frittage sous charge uniaxiale, par compression isostatique à chaud [1], activation par broyage [2-3], par infiltration [4], par les méthodes SHS [5] et SRS [6] ou frittage réactif [7-10].

Les composés base nickel contenant de l'aluminium sont des intermétalliques qui présentent un intérêt à haute température du fait de leurs performances et de leur utilisation potentielle dans les machines de turbines à gaz, dans le domaine de l'aéronautique [11] et leur résistance à l'oxydation avec la susceptibilité de former une couche d'alumine (Al_2O_3) couche d'oxyde beaucoup plus protectrice que l'oxyde (NiO) [12].

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de l'ajout croissant de l'aluminium au nickel, afin de déterminer et de caractériser les divers processus intervenant au cours du frittage des mélanges pulvérulents binaires (Ni-X%Al) par dilatométrie à température variable sous atmosphère d'argon. Les teneurs choisies sont : 0 – 3 et 8% en masse d'aluminium.

D'après le diagramme binaire Ni-Al (*figure 10 – Chapitre 1*) [27], jusqu'à 8%, nous sommes pratiquement en présence d'une solution solide d'aluminium dans le nickel.

Afin de mieux cerner les phénomènes intervenants au sein des systèmes binaires (Ni-X%Al), il convenait d'étudier au préalable le cas du nickel pur d'une part. D'autre part, nous avons mené des analyses thermiques différentielles sur les mélanges de poudres dans l'optique de mieux appréhender les phénomènes intervenant lors du frittage.

BIBLIOGRAPHIE : FRITTAGE

I- DEFINITION

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

Une définition qui couvre tout ce qui s'entend par le terme frittage est difficile à donner. On citera :

Kuczynski[13], par le terme frittage : entend tous les changements qui prennent place dans une masse de poudre pendant son chauffage au-dessous de sa température de fusion.

Eremenko[14], donne la définition suivante : procédé thermodynamique par lequel le système tend vers son niveau d'énergie le plus bas.

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

Après frittage, si on obtient un matériau ayant la même composition chimique que la poudre initiale alors il s'agit d'un frittage non réactif et si la composition diffère alors c'est un frittage réactif.

Le schéma suivant résume les différents types de frittage :

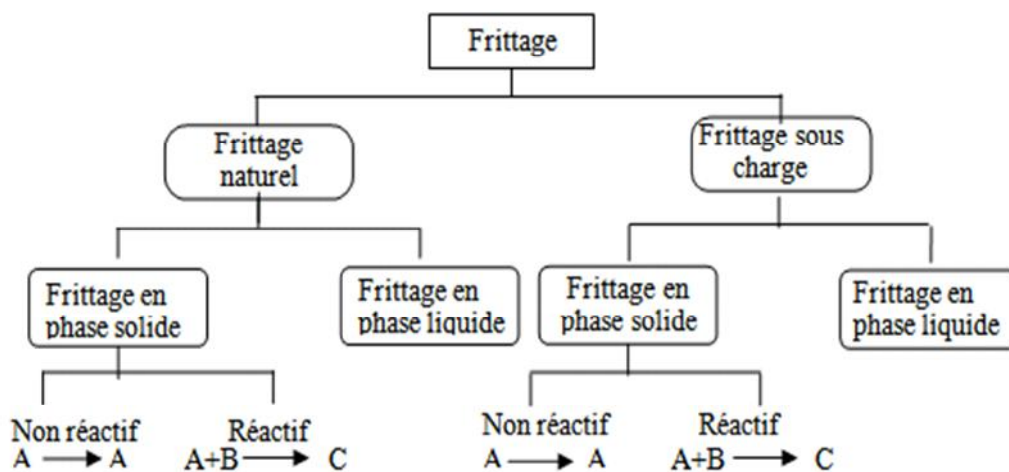


Figure 1. Différents types de frittage [15].

II- FRITTAGE EN PHASE SOLIDE

Ce type de frittage est caractérisé par un passage d'un compact pulvérulent vers un matériau cohérent qui nécessite une énergie d'activation élevée et, qui s'effectue à une température inférieure à la température de fusion des deux constituants avec un certain temps de maintien à cette température.

Le frittage en phase solide est caractérisé essentiellement par des transports d'atomes ou d'ions par diffusion, qui aboutissent à une diminution de l'enthalpie libre globale.

Thermodynamiquement, sous l'effet d'un traitement thermique approprié, un système constitué de particules évolue vers un état plus stable (plus proche de l'état d'équilibre). Cette évolution peut conduire à un état dit *fritté* lorsque après traitement, on constate certaines évolutions telles que : création d'une cohésion entre particules par formation des ponts de raccordement, augmentation de la densité du système par élimination plus ou moins importante des pores.

On convient de considérer trois types d'énergies motrices [16-17] :

- Energie de surface
- Energie des défauts structuraux
- Energie de contrainte.

1- L'énergie de surface : cette dernière diminue par réduction la surface globale, lorsque déjà des ponts se forment entre les granules de poudres.

2- L'énergie des défauts structuraux : des défauts structuraux tels que des lacunes existent en forte densité dans les grains de poudre. Ces lacunes en excès sont dues à l'existence de courbures de surfaces.

3- L'énergie de contrainte : généralement, les poudres de base présentent des parties saillantes où les contraintes mécaniques sous forme de dislocations sont accumulées. Ces dislocations sont provoquées en partie par le procédé de fabrications de ces poudres et aussi suite à l'opération de mise en forme (compactage).

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

III- MECANISMES DE FRITTAGE :

Les différents mécanismes de frittage permettant d'expliquer le transport de matière mise en jeu pour obtenir un matériau dense sont :

- l'écoulement visqueux ou plastique
- le transport de matière en phase vapeur (évaporation – condensation)
- la diffusion en surface, en volume, intergranulaire et aux joints de grains.

Parmi ces différents mécanismes, quelques-uns peuvent conduire à une densification du matériau et d'autres non. Selon la nature du matériau, granulométrie et des conditions

choisies (température, atmosphère...), l'un ou l'autre de ces mécanismes peut être privilégié et d'autres peuvent être couplés.

Mais de point de vue physico-chimique, il existe deux types de frittage : Le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide.

A-Frittage en phase solide :

Deux mécanismes ont été proposés à partir d'un modèle qui suppose que les particules de poudres sont de forme sphérique de rayon (r) uniforme, et tangentes entre elles :

- Frittage sans retrait : l'un considère que les centres des sphères ne se rapprochent pas (évaporation-condensation ou diffusion superficielle) - Sphères tangentes (*figure 2*).
- Frittage avec retrait : l'autre considère que les sphères se rapprochent (écoulement visqueux, diffusion en volume ou diffusion intergranulaire) - Sphères sécantes (*figure 3*).

1-Mécanisme de frittage sans retrait

a)-Mécanisme d'évaporation-condensation

Mis en évidence par W.D. Kingery[18], lors de son étude de frittage de petites billes de chlorure de sodium. La variation de volume de pont par unité du temps est égale à la quantité de matière qui se condense à la surface de la zone de raccordement. Il a établi une relation sous la forme :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^3 = \left(\frac{\pi}{2 m (R T)^3}\right) \gamma_{sv} \Omega^2 P_0 \frac{t}{r^2}$$

avec :

x : rayon du pont

r : rayon des particules de poudre

P_0 : pression de vapeur au voisinage d'une surface plane de ce matériau

K : constante de Boltzmann

T : température absolue

M : masse molaire

R : constante des gaz parfaits

t : temps

Ω : volume molaire

γ_{sv} : tension superficielle solide-vapeur.

b)-Mécanisme de diffusion superficielle

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

$$\left(\frac{x^7}{r^2} \right) = \left(\frac{56 \delta_s D_s \gamma_s \Omega t}{R T} \right)$$

D_s : coefficient de diffusion en surface

Dans le cas d'un transport de matière au départ de la surface des grains, le matériau se consolide sans se densifier. Aucun retrait n'est observé.

En effet, dans le cas d'un mécanisme de frittage faisant appel à une diffusion en surface (*mécanisme 1*), le transport de la matière s'effectue de la surface des particules vers le pont, sans que les centres des grains ne se rapprochent. Il en est de même lorsque la matière s'évapore à la surface des grains pour se condenser ensuite au niveau des ponts (*mécanisme 2*).

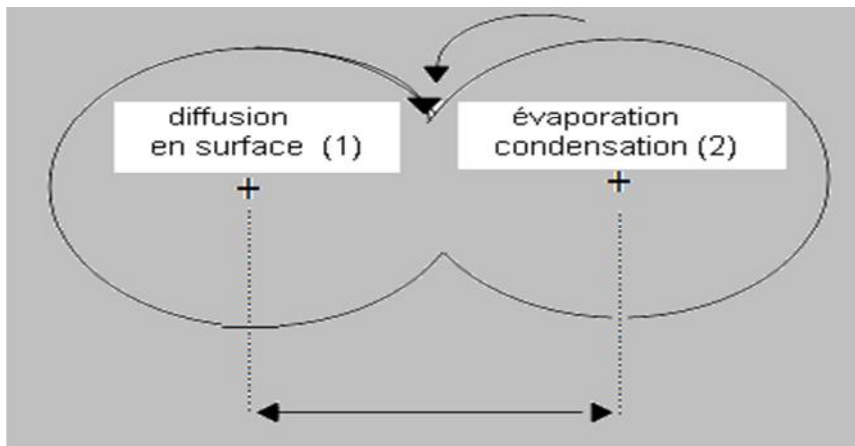


Figure 2. Mécanisme sans retrait (sphères tangentes).

2-Mécanisme de frittage avec retrait

Si la matière diffusée pour l'élargissement du pont de raccordement provient de la zone de contact entre les deux particules et de la surface globale des particules, celle-ci se rapprochent et on distingue un retrait volumique et une élimination de la porosité.

Dans ce cas, on distingue trois chemins de diffusion :

a)- *L'écoulement visqueux*

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

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

η : coefficient de viscosité

b)-Mécanisme de diffusion en volume

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

Dans ce cas $x/r = f(t)$ s'écrit :

$$\left(\frac{x^4}{r} \right) = \left(\frac{16 \Omega \pi D \gamma_{sv}}{RT} \right) t$$

c)-Mécanisme de diffusion aux joints de grains

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

$$\left(\frac{x^2}{r^2} \right) = \left(\frac{48 \pi D_j \delta_j \Omega \gamma_{sv}}{RT} \right) t$$

La surface (A), par laquelle le flux de matière pénètre est égale :

$$A = 2 \pi x \delta_j$$

Ces deux mécanismes par diffusion, aux joints de grains (*chemin 3*) ou en volume (*chemin 4*), conduisent ainsi à une densification du matériau (*figure 3*).

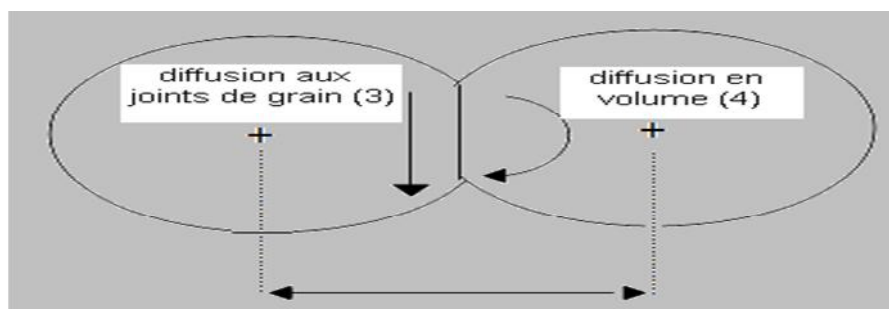
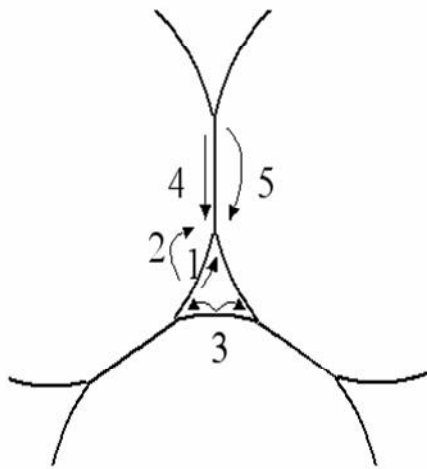


Figure 3. Mécanismes avec retrait (sphères sécantes).

La figure 4 suivante résume les différents mécanismes qui peuvent intervenir au cours du frittage :



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

Figure 4. Différents chemins de frittage.

3-Différentes étapes de densification du frittage en phase solide :

* la première étape, se caractérise par la formation des ponts (cous) et soudures entre les particules et croissent très rapidement.

* lors de la seconde étape, la densification se poursuit et devient de plus en plus importante. Les pores ouverts deviennent des pores fermés, donc y a élimination de la porosité ouverte entraînant une modification importante de la topologie de la porosité du fritté et un changement de la microstructure. Les pores situés aux joints de grains rétrécissent et s'éliminent facilement que ceux situés à l'intérieur des grains.

* une troisième étape lente, caractérisée par des pores cylindriques, deviennent progressivement sphériques suivi d'une importante apparition de pores sphériques isolés le long des joints de grains ainsi qu'une élimination progressive de la porosité fermée (figure 5).

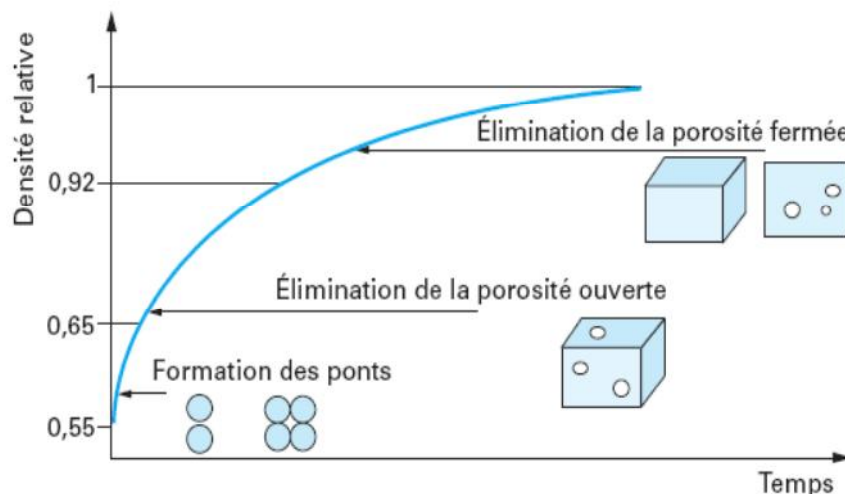


Figure 5. Courbe de densification isotherme.

B-Frittage en phase liquide

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

On peut distinguer trois étapes (*figure 6*) :

- le réarrangement des particules
- la dissolution-précipitation
- la coalescence des grains.

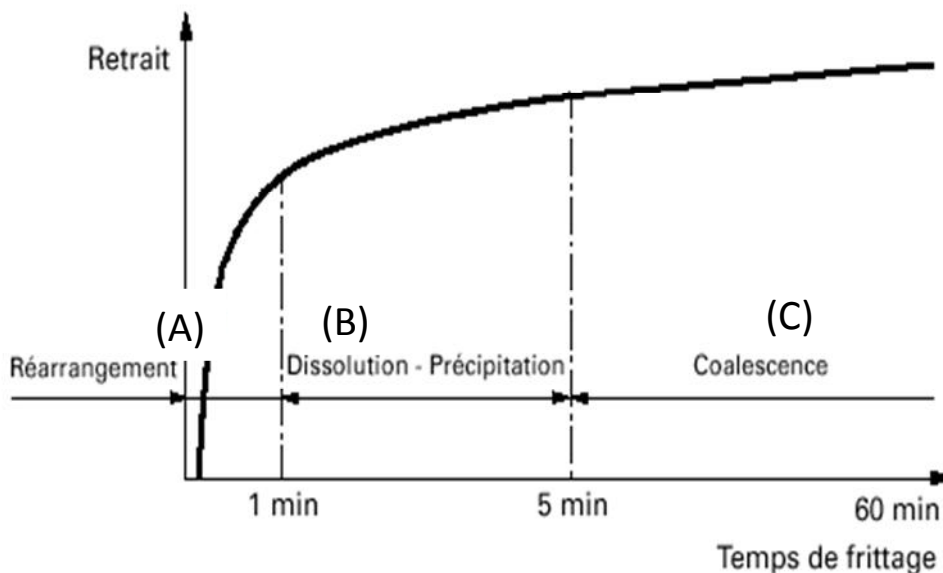
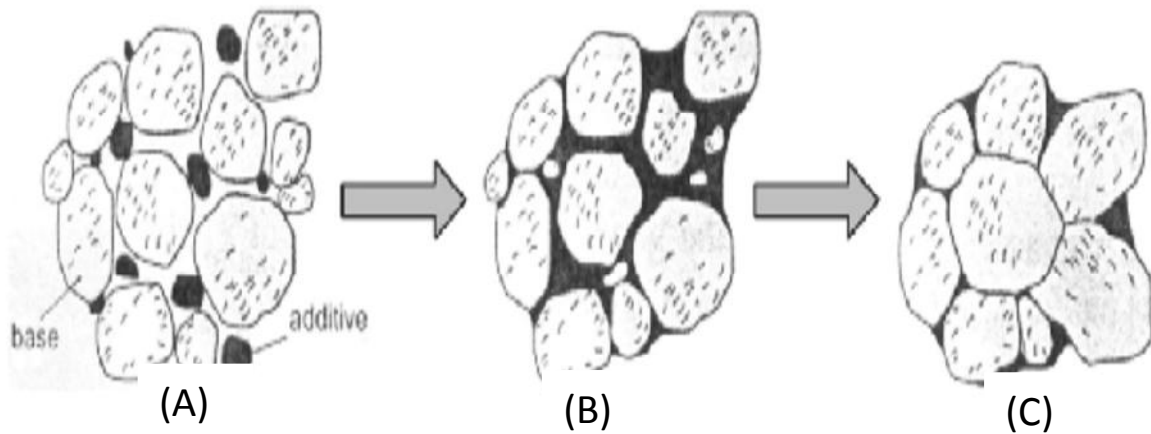


Figure 6. Différents étapes du frittage en phase liquide.

1)-Réarrangement des particules

Elle est caractérisée par l'augmentation très rapide à la fois de la densité apparente du matériau et du retrait, due à l'apparition de la phase liquide qui joue le rôle d'un lubrifiant permettant le glissement des particules les unes sur les autres et aussi à un éventuel effondrement des ponts entre les particules sous l'effet des forces capillaires et on peut expliquer ce réarrangement par un mouillage des grains par le liquide (*figure 7*).

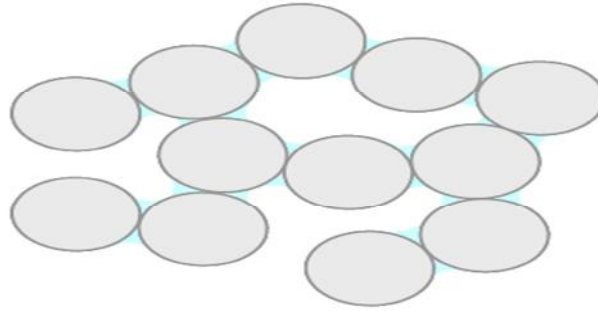


Figure 7. Réarrangement des particules.

2)-Dissolution-précipitation

A l'issue du réarrangement granulaire, les particules en contact sont séparées par un mince film de liquide. Un phénomène de dissolution - précipitation tend alors à faire disparaître la courbure des interfaces solide - liquide, qui consiste à :

- * une dissolution des grains à l'interface solide-liquide
- * au transfert des espèces dissoutes dans le liquide par diffusion
- * leurs précipitations sur les surfaces libres.

Ce mécanisme favorise le processus de densification par transport rapide de matière avec rapprochement des centres des grains (*figure 8*).

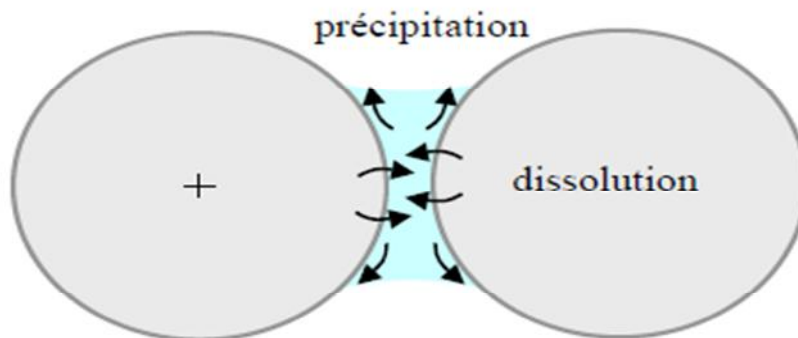


Figure 8. Mécanisme de dissolution – précipitation.

3)-Coalescence des grains

C'est la phase la plus lente et la plus longue. Elle est due à la dissolution des petites particules et à leurs précipitations sur les plus grosses en formant ainsi des gros grains (mûrissement d'Ostwald). Donc un grossissement granulaire peut alors être engendré par cette dissolution complète des petits grains (*figure 9*) :

- * élimination des pores résiduels par diffusion vers la surface
- * croissance des grains par dissolution-précipitation (mûrissement d'Ostwald)
- * croissance de la taille des pores par des mécanismes analogues.

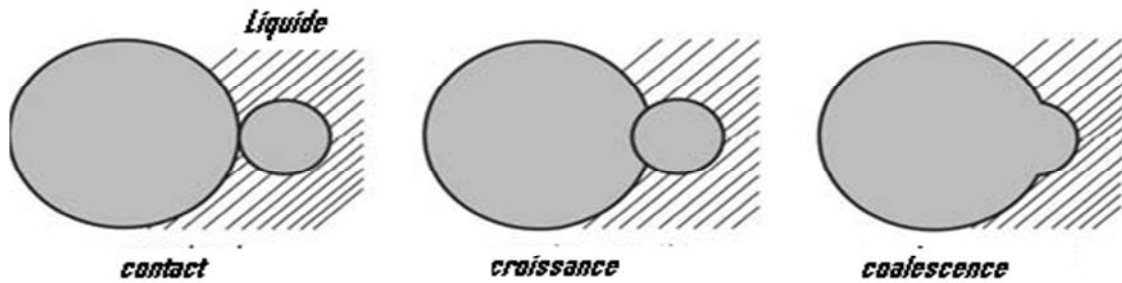


Figure 9. Coalescence des grains.

IV-FRITTAGE REACTIF

Le frittage est dit réactif lorsque la composition du fritté diffère de la composition de la poudre de départ. Le frittage réactif nécessite une présence de deux espèces différentes (système polyphasé) au cours du traitement thermique et c'est un processus exothermique. Il consiste à obtenir après traitement thermique un produit fritté de structure ou composition chimique différente du ou des produits initiaux [19].

V-EFFET KIRKENDALL

Donc, dans un système polyphasé, on peut s'attendre à avoir la mobilité ou des solubilités différentes entre les espèces différentes. Il en résultera des vitesses de diffusion inégales. Ceci est typique des poudres formées de constituants ayant des températures de fusion très différentes. Cette inégalité dans les vitesses de diffusion entraînera l'apparition de l'effet Kirkendall[20-21] qui se manifeste par :

- le gonflement des granules de l'espèce diffusant le plus lentement provoqué par l'intrusion des atomes de l'espèce diffusant plus rapidement
- la formation de porosité dans les granules de l'espèce diffusant le plus rapidement.

Ces deux phénomènes apparaissant simultanément, donnent lieu à une porosité secondaire très difficile à éliminer ce qui donnera des frittés de qualité médiocre, par exemple : Ni-Al, Cu-Al, Cu-Zn, Ni-W...[22].

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 préallées 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.

Remarques

On peut observer un gonflement (swelling) d'un matériau fritté sans la présence d'un effet Kirkendall. C'est le cas des systèmes qui sont le siège d'une réaction chimique ou des systèmes où l'un des constituants fond.

Une autre cause entraînant souvent un gonflement de l'échantillon est la présence de gaz occlus dans les pores fermés et qui voient leur volume augmenter sous l'effet de la température, ce qui provoque le gonflement de ces pores et donc l'accroissement de la porosité durant l'étape finale.

VI-LES PARAMETRES INFLUENCANT LE FRITTAGE

1-Paramètres thermodynamiques

a)- Densité en cru

D'après plusieurs auteurs, la densification du matériau est améliorée par une densité en cru plus faible. Une grande densité en cru entraîne la formation au départ d'une structure rigide et diminue ainsi l'effet de réarrangement du premier stade.

b)- Fraction volumique du 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).

Nous venons de voir le nombre important et la diversité des 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.

Kingery[4] a montré qu'avec une quantité de liquide suffisante, on peut aboutir à une densification complète au cours de la période de réarrangement.

c)- Viscosité

Une viscosité faible permet la distribution rapide du liquide dans la microstructure ce qui favorise le réarrangement des grains.

d)- Solubilité

Une solubilité du solide dans la phase liquide augmente la densification à la deuxième étape de frittage.

e)- Durée de frittage

La durée de frittage est liée à plusieurs paramètres mais les plus dominants sont :

- * la viscosité du liquide : un liquide à viscosité faible diminue la durée de frittage
- * la température du frittage : La durée de frittage diminue avec l'augmentation de la température et plus la température de frittage est proche de la température de fusion de la poudre, plus le fritté sera dense et le temps du processus de frittage sera court.

f)- Température du frittage

La température idéale de frittage est de l'ordre de $\frac{2}{3}$ ou $\frac{3}{4}$ de la température de fusion du matériau à fritté et une élévation de la température peut :

- * favoriser le mouillage
- * augmenter la solubilité
- * diminuer la viscosité.

g)- Atmosphère de frittage

Pendant le frittage, l'atmosphère protectrice du four de frittage doit protéger les produits à fritter de l'oxydation et réduire le plus possible la présence d'oxydes résiduels.

Dans la métallurgie des poudres, les atmosphères sont de trois types :

* durant le frittage, on peut se protéger de la corrosion à haute température sous atmosphère neutre (azote, argon)

* sous vide de 0,5 à 1mm de mercure nous permet l'élimination des gaz contenue dans la poudre

* atmosphère réductrice : (hydrogène, monoxyde de carbone) permet l'élimination des oxydes et empêche l'oxydation.

h)- Vitesse de chauffe

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

i)- Impureté

Selon Lea[23], les propriétés mécaniques d'un matériau sont souvent influencées par certaines impuretés. Comme on vient de décrire précédemment, la présence d'oxygène ou de vapeur d'eau dans l'atmosphère de frittage forme des oxydes aux joints de grains, créant ainsi une barrière de diffusion qui fragilise le matériau fritté.

2-Les paramètres microstructuraux

a)- Taille des grains

C'est un paramètre qui influe sur la densification et la diffusion. Plus la taille des grains est petite, plus le retrait est rapide.

b)- Forme des grains

Selon le procédé d'obtention de la poudre, notre grain de poudre peut être de plusieurs formes (sphérique, arrondie, dendritique...). L'utilisation d'une poudre de forme sphérique conduit à l'élimination considérable des pores et l'augmentation de la densité du compact en réduisant le volume de celui-ci.

Plusieurs travaux expérimentaux en mis en évidence l'influence des dimensions des particules sur le frittage. L'emploi d'une répartition granulométrique convenable [24] permet d'améliorer la densité en cru d'augmenter le nombre de points de contact entre les grains. Certains auteurs [25-26] ont montré que dans le système (Ni-Al), la meilleure densification est obtenue avec des grains de nickel et d'aluminium de diamètre respectifs 3 et 15µm. De façon générale, le taux de densification est amélioré pour des petites tailles des particules.

VII- DIAGRAMME DE PHASES(Ni-Al)

Le diagramme binaire Ni-Al [27] prévoit l'existence de cinq phases dont un eutectique à T=640°C. L'alliage (Ni-X%Al) en masse choisie pour notre étude prévoit la formation d'une solution solide d'aluminium dans le nickel .

VIII- FRITTAGE DU NICKEL

Beaucoup de travaux ont été réalisé sur l'élaboration du nickel pur. Citons Tracey qui a étudié les propriétés du nickel fritté de 40 à 90% de porosité pour des applications spéciales, comme la résistance à la corrosion en milieu alcalin [28]. Il mentionne aussi que le frittage se fait en phase solide par des phénomènes diffusionnels. Schatt[29] a également effectué une

étude de frittage par activation des défauts sur des comprimés de poudre de nickel. Il note que la densification du nickel compact est attribuée au mouvement et au transport de matière depuis la zone de contact des particules[29]. Les auteurs Bose [7] et Hwang[8] se sont penchés sur l'influence de la vitesse de chauffage sur la densification du matériau à base Nickel. Ils montrent qu'une faible vitesse de montée en température nuit en donnant naissance à une phase secondaire qui a tendance à bloquer la réaction entre le nickel et l'aluminium, d'une part. Et d'autre part, qu'il est préférable d'opérer sous vide plutôt qu'en atmosphère inerte, car sous vide ça permet de faciliter le départ des matières volatils. Entre autre, Bose [7] et Hwang[8], ont abordés respectivement l'étude sur l'influence du diamètre moyen des grains des deux particules et de l'intérêt de la densité à vert, sur la densification du système Ni-Al. Par contre, Halem[30] a étudié le frittage du nickel pur par dilatométrie isotherme et isotherme pour remonter aux mécanismes de densification du Nickel pur et de l'alliage (Ni-X%Al).

Il ressort de la bibliographie beaucoup de recherche ont été réalisée sur l'élaboration de Ni_3Al en utilisant différentes techniques d'élaborations telles que : frittage sous charge uniaxiale – la compression isostatique à chaud (CIC) [31] – activation par broyage [32-33] ou bien par infiltration [34].

Pour cela, il nous a paru intéressant d'étudier le frittage naturel avec tous ses aspects physico-chimiques des alliages (Ni-X%Al) de teneurs 3 et 8%. En parallèle, nous avons abordé le nickel pur qui servira de base pour les intermétalliques (Ni-Al).

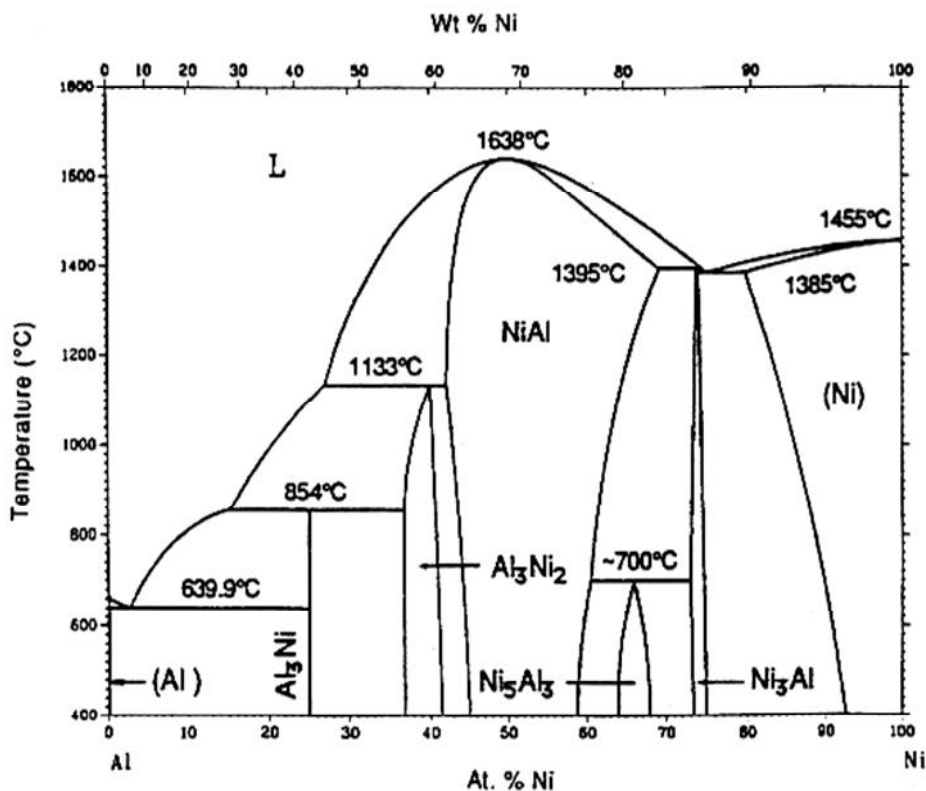


Figure 10. Diagramme de phases du binaire Ni-Al [27].

EXPERIMENTATION

Dans ce chapitre seront exposé les matières premières et les différentes techniques expérimentales utilisées tout au long de notre travail.

I- MATIERES PREMIERES

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

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. Propriétés physico-chimiques du Ni et Al [38].

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

Tableau 2. Caractéristiques chimiques de la poudre de Ni et de Al donnée par le fabricant.

II- TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les différentes techniques expérimentales exploitées sont :

1- Dilatométrie

Les traitements thermiques ont été réalisés dans un four horizontal pouvant atteindre 1600°C refroidi par eau et un circuit de gaz neutre (argon) permettant la protection de l'échantillon et du four. Ce dernier est muni d'un capteur de température et d'un contrôleur CS92.

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

l_0 = longueur initiale de l'échantillon

Δl = variation de longueur proportionnelle à la température

T = température

Le frittage des pastilles en cru est effectuée sous argon U de pureté 99,90% 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 pendant 1 heure. Les traitements thermiques à température constante variable a été réalisée avec la même vitesse de chauffage et de refroidissement et égale à 5°C/mn.

Les différentes pastilles frittées de nickel pur et des alliages (Ni-X%Al) avec X=0 – 3 et 8% en masse ont été élaborées selon l'organigramme 1, décrit en annexe 1.

2- Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse radiocristallographique des poudres purs 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. La recherche des phases présentes dans le composé, s'effectue par microinformatique (*fichiers JCPDS données en annexe 2*). A partir du calcul des distances interréticulaires des indices (h,k,l) des différents plans de diffraction, le paramètre de maille cristalline est déterminée par un logiciel U-FIT.

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 simple de nos échantillons (pastilles cylindriques : Ø 13mm).

Les mesures ont été réalisées sur des pastilles en crue et des frittés de nickel pur et des alliages (Ni-X%Al) de teneur 3 et 8%, 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 purs de nickel (Ni) et d'aluminium (Al) ainsi que la microstructure des échantillons frittés.

5- Microscopie optique (MO)

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

6- 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-X%Al) avec X=3 et 8% 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 800°C et une descente jusqu'à l'ambiante à raison de 10°C par minute.

INFLUENCE DE L'ALUMINIUM SUR LE FRITTAGE DU NICKEL

Ce chapitre a pour but d'étudier l'influence de l'ajout d'aluminium sur les propriétés physico-chimiques de frittage du nickel. Pour cela, nous verrons :

- Dans un premier temps : nous allons aborder le nickel pur qui est le matériau de base avec tous ses aspects afin de mieux comprendre les phénomènes qui peuvent apparaître lors de l'élaboration de nos alliages.
- Dans un second temps : nous réaliserons les alliages (Ni-X%Al) avec X=3 et 8% en masse tout en étudiant les modifications apportées par cet ajout (Al) sur le nickel.

I- FRITTAGE DU NICKEL

1- Dilatométrie

Les variations dimensionnelles du nickel pur $\frac{\Delta L}{L_0}$ (%) ont été suivies par dilatométrie à température variable (*figure 11*). Les pastilles utilisées ont un diamètre de 13mm et une épaisseur de 2mm, correspondant à une densité relative en cru de l'ordre de 40%.

La pastille est portée jusqu'à 1350°C, à raison de 5°C par minute. Le refroidissement s'est effectué à la même vitesse jusqu'à l'ambiante :

- de l'ambiante jusqu'à 500°C, elle présente une très légère expansion, due à la dilatation des grains sous l'effet de la chaleur ;
- juste après, à T=500°C débute le retrait qui s'achève vers 1250°C ;
- la courbe présente un point d'inflexion vers T=800°C, qui correspond à la vitesse maximale de densification ;
- le retrait global est de l'ordre de 14% ;
- la courbe de refroidissement est linéaire. Elle nous a permis d'estimer le coefficient de dilatation thermique (α) du nickel pur entre 20 et 1200°C, qui est de l'ordre de $15,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

2- Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (*figure 12*) ne révèle que les raies propres du nickel pur (*fiche JCPDS N°04-850*) donnée en annexe 2.

3- Densité

Les valeurs de densité sont rassemblées dans le tableau 3.

Fritté	Taux de densification (%)
Ni -Pur	96 ± 1

Tableau 3. Densité des frittés de nickel pur.

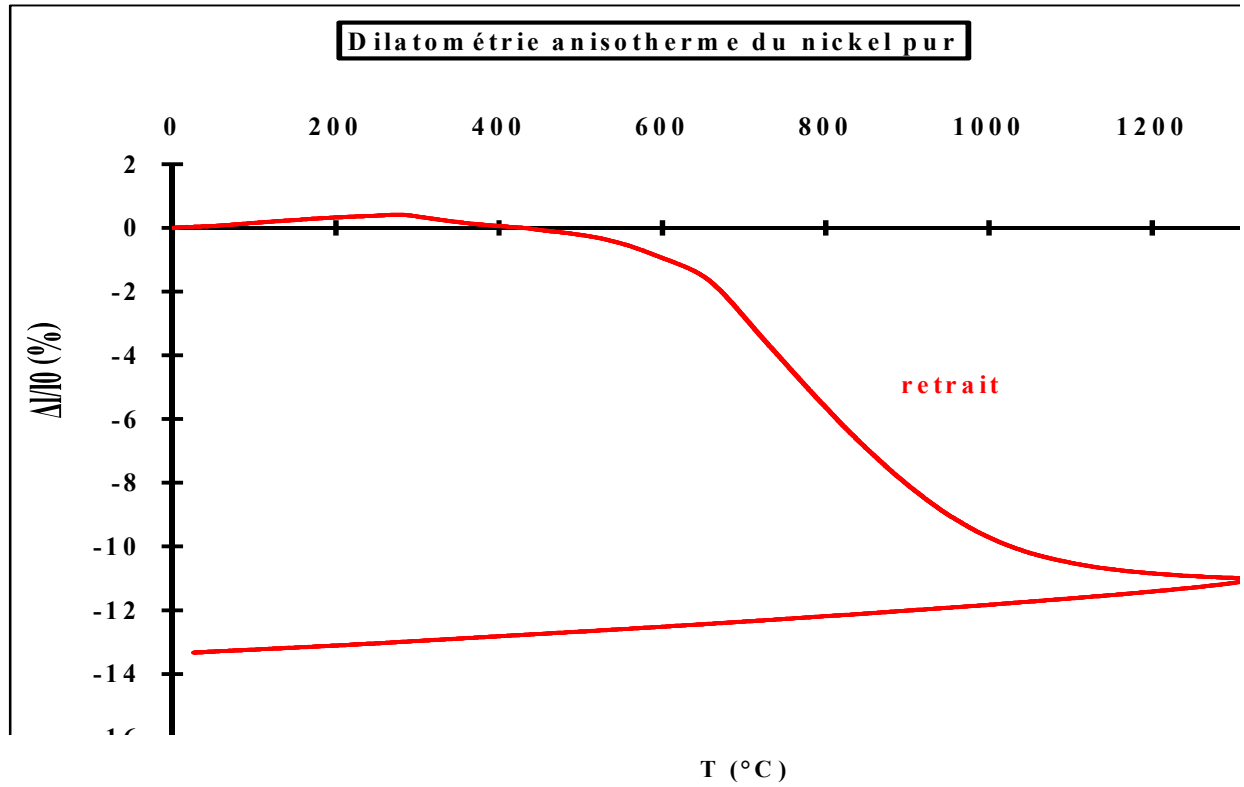


Figure 11. Courbe de retrait à température variable du nickel pur.

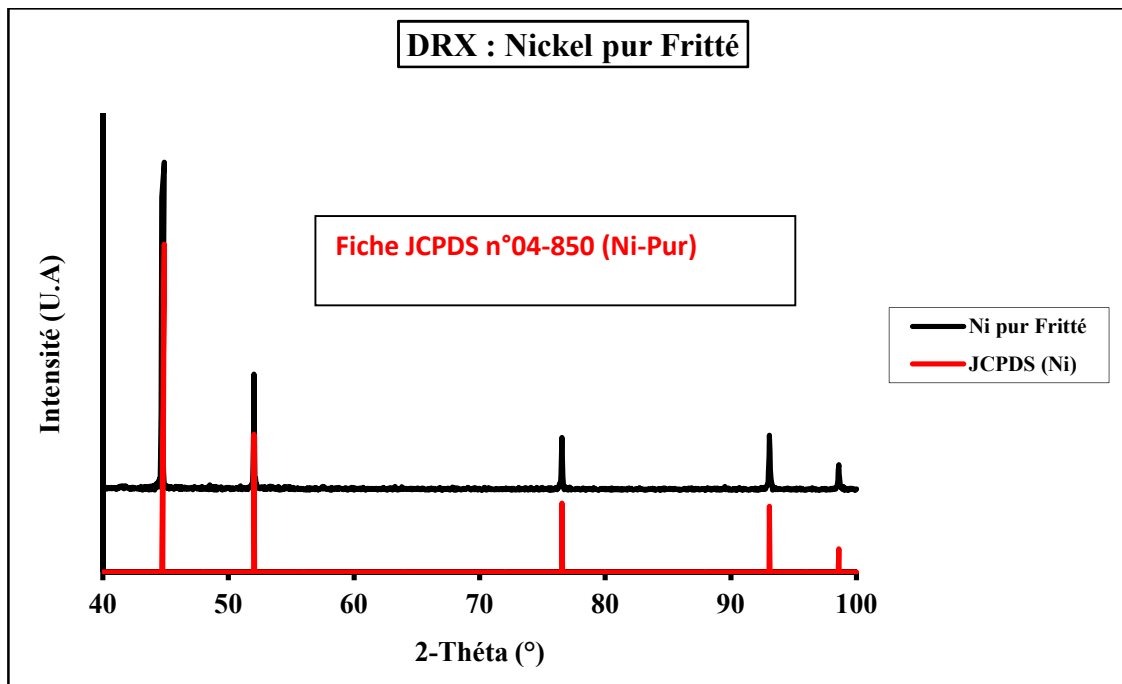


Figure 12. Diagramme de DRX du nickel pur fritté.

4- Observations microstructurales

L'examen par microscopie optique après attaque chimique par une solution acide de composition volumique (50% HNO₃ + 50% CH₃COOH) pendant 20 secondes des pastilles frittées, montre que la microstructure est constituée de gros grains de formes géométriques très diverses. On note aussi la présence de quelques pores inter et intra granulaires (*figure 13*).

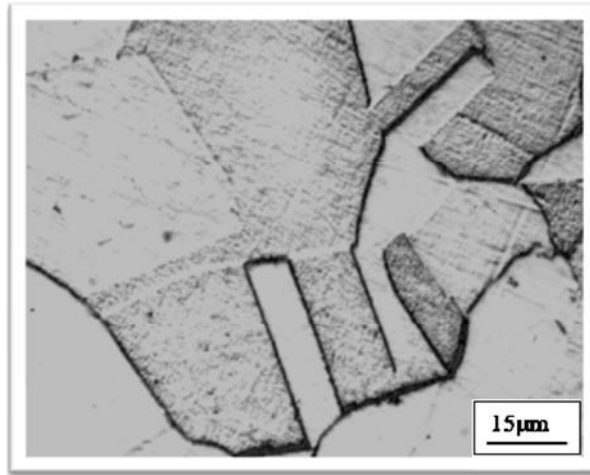


Figure 13. Microstructure du nickel pur fritté (MO).

5- Discussion

La courbe de retrait à température variable est caractéristique d'un frittage typique en phase solide. Elle présente la même allure générale que celle des métaux purs tel que décrits dans la littérature [19, 29, 34-35]. On observe un point d'inflexion aux alentours de $T=800^{\circ}\text{C}$, correspondant à la vitesse maximale de retrait. A cette température l'élimination de la porosité ouverte est très importante et se fait au fur et mesure que la dimension des ponts entre les grains augmente. Cette vitesse élevée est due à l'élimination rapide des lacunes par diffusion en volume et aux joints de grains. D'après Levy [36], dans le cas du frittage des particules de même nature, le mécanisme de densification le plus probable est l'émission de lacunes au voisinage des pores et leur élimination rapide vers des puits fixes par diffusion en volume. Ceci est corroboré par Schatt[28] qui attribue le frittage du nickel à la présence d'une densité élevée de défauts ponctuels au voisinage des ponts, ce qui favorise les processus de diffusion. A partir de 1000°C , la vitesse de retrait a tendance à diminuer (changement de pente de la courbe). Cette étape, correspondant à l'élimination de la porosité fermée est plus lente car la porosité résiduelle est beaucoup plus difficile à éliminer.

La microstructure révélée par la microscopie optique confirme le taux de densification élevé du fritté de nickel pur. La valeur du coefficient de dilatation thermique calculée entre 20 et 1200°C au refroidissement ($\alpha=14,50.10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$) semble en accord avec celle de la littérature ($\alpha=13,40.10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$) [37].

On constate que le nickel présente une bonne aptitude au frittage avec un taux de densification de l'ordre de 96%.

Dans la seconde partie : nous aborderons l'influence des ajouts de 3 et 8% en masse au nickel d'un métal réfractaire qui est l'aluminium. L'étude dilatométrique à température

variable nous permettra de comprendre les différents mécanismes intervenant lors du frittage naturel des alliages (Ni-X%Al) de teneur 3 et 8, tandis que la caractérisation des frittés par différentes méthodes (DRX, densité relative et MEB) permettra de suivre l'évolution de la microstructure en fonction de la température.

II- ELABORATION DES ALLIAGES (Ni-X%Al)

1- Expérimentation

Les différents mélanges de poudres de nickel et d'aluminium ont été réalisés selon l'organigramme donné en annexe 2. La densité en cru varie en fonction de la teneur en aluminium pour les différents alliages (Ni-X%Al) (*tableau 4*). Le barreau précompacté obtenu est découpé en pastilles (\varnothing 10mm et hauteur 6mm) pour les différents traitements thermiques et caractérisations.

Le frittage des agglomérés a été suivi sous argon U dynamique (3,5l/h) à l'aide d'un dilatomètre de type Setaram TMA92 à température variable. Jusqu'à 8% en masse d'aluminium la température maximale est de 1350°C.

Une analyse thermique différentielle (ATD) sous argon U dynamique (3,5l/h) a été réalisée sur tous les mélanges de poudres de différentes teneurs en aluminium (3 et 8%) à raison de 5°C/mn jusqu'à 800°C.

Diverses techniques de caractérisations (DRX, mesures de densité et de microdureté Vickers, et des observations microstructurales viennent compléter cette étude.

(%Al) en masse	Densité relative en cru (%)
0	50 ± 1
3	58 ± 1
8	63 ± 1

Tableau 4. Densités relatives en cru en fonction des teneurs en masse d'aluminium.

2- Etude dilatométrique à température variable

Les évolutions du retrait $\frac{\Delta L}{L_0}$ (%) en fonction de la température variable pour chaque teneur en aluminium (0 – 3 et 8%), nous ont permis de mettre en évidence l'influence de la quantité d'ajout sur le comportement dilatométrique et sur le taux de densification de ces alliages.

Les courbes de retrait obtenues pour les pourcentages : 3 et 8% en masse d'aluminium sont données sur la figure 14. Nous avons également porté sur la même figure 14, la courbe de retrait du nickel pur.

Nous avons opéré dans les mêmes conditions opératoires que le nickel pur de façon à demeurer en phase solide, même après réaction des deux poudres de base et surtout de mieux comprendre les modifications apportées par les faibles ajouts d'aluminium au nickel.

- Pour la teneur : 3%, le retrait débute vers 650°C. A cette température l'alliage (Ni-8%Al) en masse d'aluminium se manifestent par une dilatation brusque de l'ordre de 1 et le retrait n'intervient qu'à la température beaucoup plus élevée ($\approx 1000^\circ\text{C}$).
- On peut constater aussi, une dilatation beaucoup plus marquée de l'ambiante à 500°C environ et que le retrait global diminue avec la teneur croissante en aluminium.

3- Analyse thermique différentielle (ATD)

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

- Pour la composition de 3% : le 1^{er} pic endothermique ($T=640^\circ\text{C}$), correspond à l'apparition de la phase liquide de l'aluminium qui est du à l'eutectique car d'après le diagramme de phases (*figure 10 – Chapitre 1*), ce dernier apparaît à 640°C . Juste après, on observe un second pic exothermique à $T=670^\circ\text{C}$, attribué à la réaction entre le nickel et l'aluminium (*figure 15*).
- Pour la teneur de 8% : l'ATD met en évidence des phénomènes de même type. Les courbes montrent l'existence d'un seul pic exothermique caractérisant la forte réaction entre le nickel et l'aluminium ($T=670^\circ\text{C}$). Dans ce cas le pic endothermique est masqué par la réaction très énergétique entre le nickel et l'aluminium. Le même phénomène est visible d'ailleurs à la même température sur les courbes dilatométriques et se manifeste par une dilatation brusque (*figure 16*).

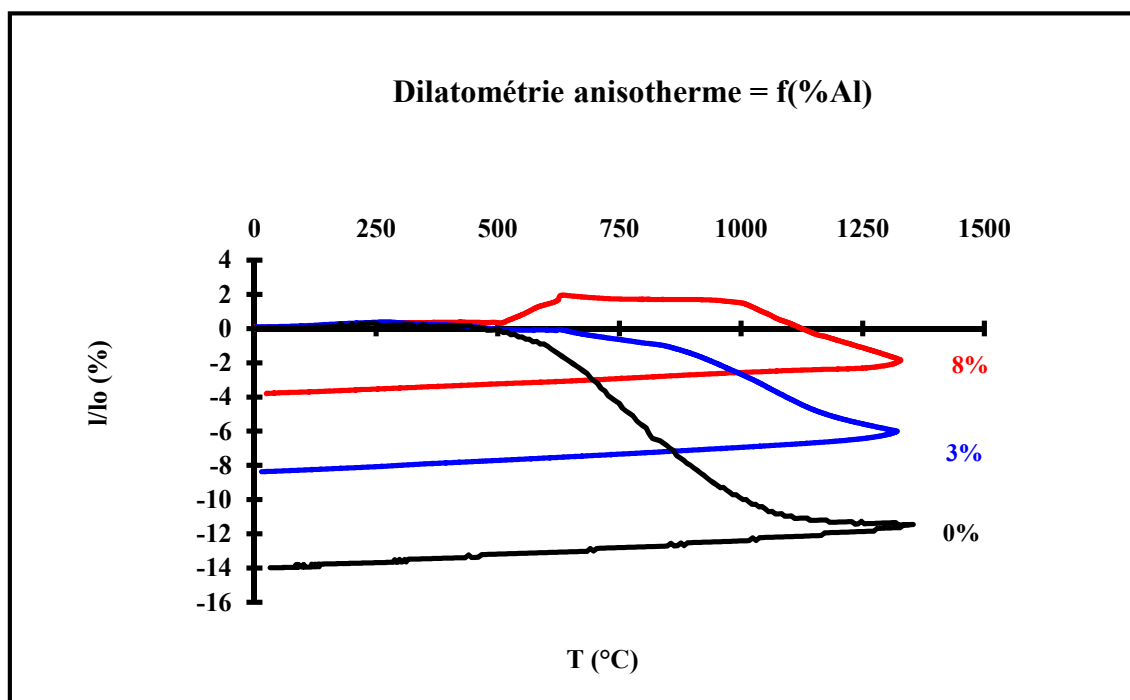


Figure 14. Coube dilatométrique anisotherme des alliages (Ni-X%Al)
Avec X = 0 - 3 et 8% en masse.

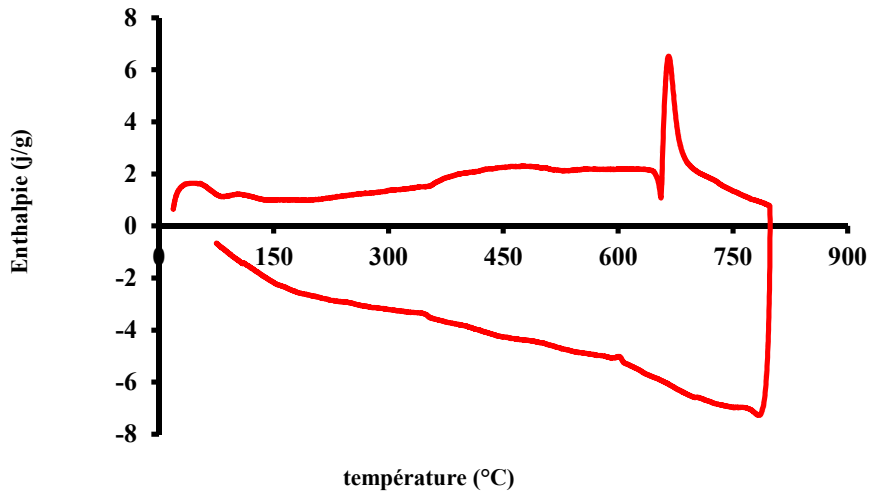


Figure 15. Courbe ATD du mélange (Ni-3%Al).

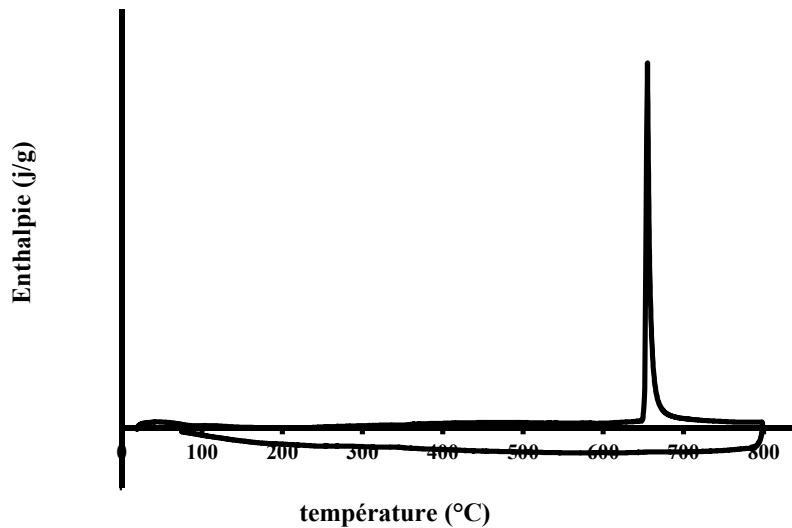


Figure 16. Courbe ATD du mélange (Ni-8%Al).

4- diffraction des rayons X (DRX)

La figure 17, représente les diagrammes de diffraction des rayons des alliages frittés de composition massique en aluminium ($X=0 - 3$ et 8%).

Pour les deux teneurs de 3 et 8% d'aluminium : on observe les diffractogrammes très proches de celui du nickel pur. Mais toutefois, on a constaté une augmentation du paramètre de maille (figure 18). Il s'agit de la formation de la solution solide de substitution d'aluminium dans le nickel.

5- Densité

Les frittés de nickel pur et des alliages ont été caractérisés aussi par des mesures de densités (tableau 5).

Frittés (Ni-X%Al)	Densité relative (%)
0	96 ± 1
3	92 ± 1
8	85 ± 1

Tableau 5. Densité relative du nickel pur et des alliages frittés.

D'après les valeurs du tableau 2, on constate une diminution de la densité en fonction du pourcentage croissant d'ajout de l'aluminium.

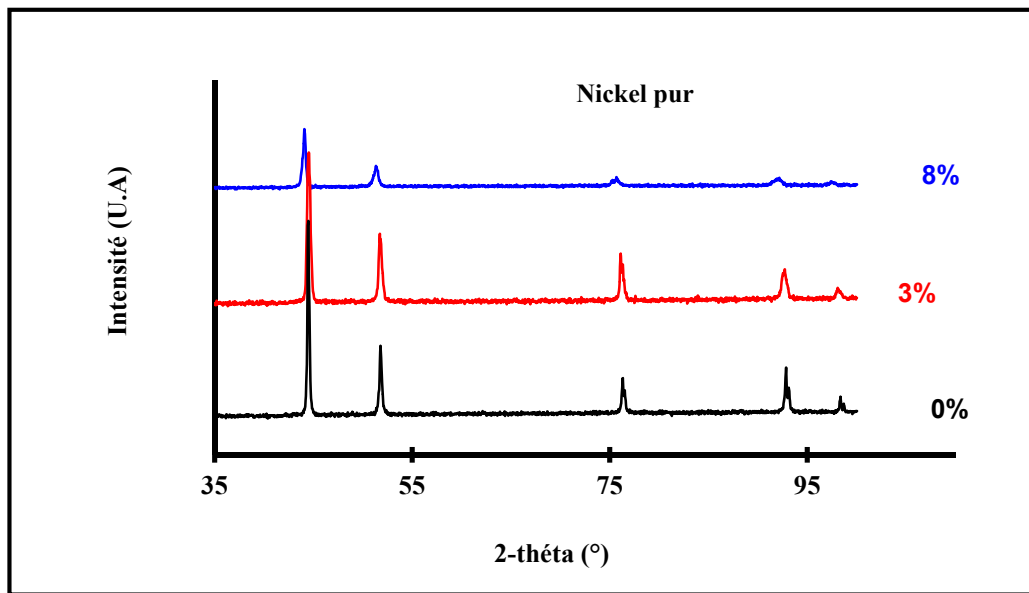


Figure 17. DRX des alliages (Ni-X%Al) avec X=0 – 3 et 8 en masse frittés.

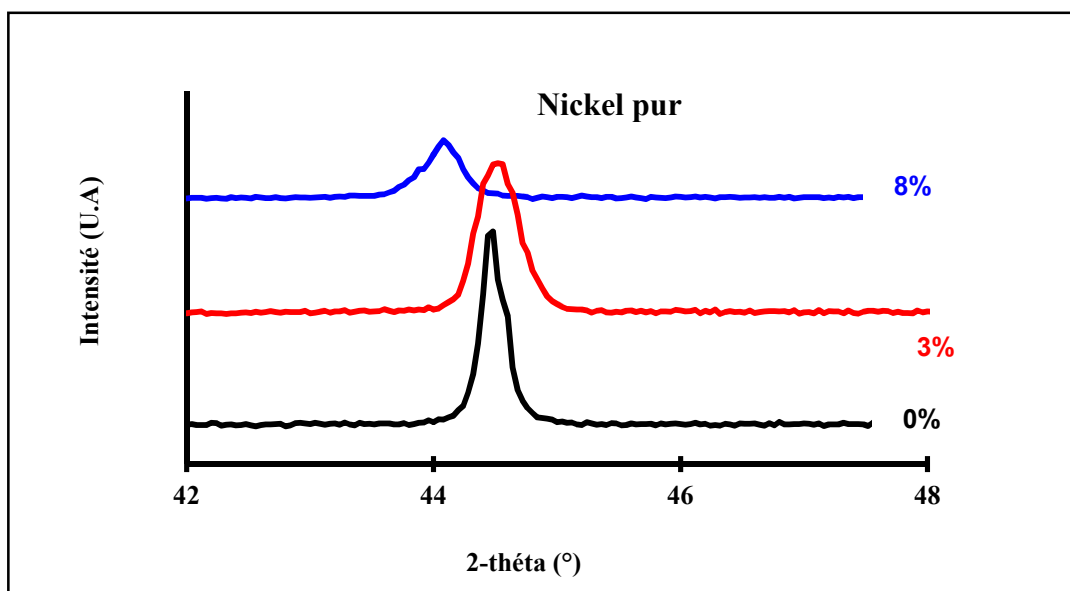


Figure 18. DRX des alliages (Ni-X%Al) avec X=0 – 3 et 8 en masse frittés (**Zoom**).

6- Observations microstructurales

Les observations microstructurales (MEB et MO) des frittés des deux alliages (Ni-X%Al) avec X=3 et 8% en masse, après polissage et attaque chimique, représentées respectivement les figures 19 et 20, révèlent que l'échantillon de l'alliage de teneur 3% est constitué du même type de grains de formes géométriques quelconques que le nickel pur.

Cependant, on a constaté la présence d'une très forte porosité pour les frittés (Ni-8%Al), ce qui rend difficile l'attaque chimique.

Ces observations sont en très bon accord avec les valeurs des densités relatives trouvées (*tableau 5*).

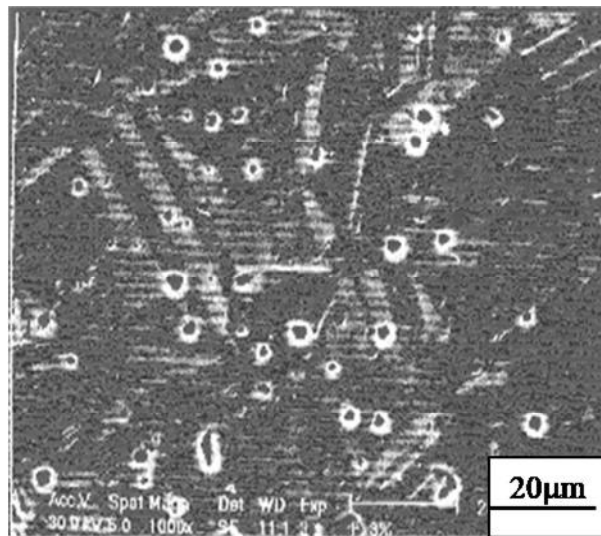


Figure 19. Microstructure de l'alliage (Ni-3%Al) en masse fritté (MEB).

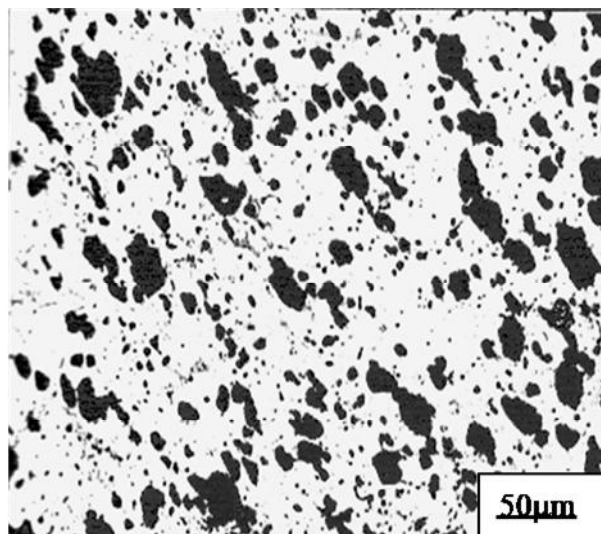


Figure 20. Microstructure de l'alliage (Ni-8% en masse fritté (MO).

7- INTERPRETATION

L'élaboration des frittés de nickel pur et des alliages Ni-Al obtenus par dilatométrie à température variable, met en jeu respectivement un frittage en phase solide et un frittage en phase solide en présence d'une phase liquide transitoire pour les deux teneurs en aluminium de 3 et 8%.

Cette phase liquide transitoire a été confirmée par analyse thermique différentielle à $T=640^{\circ}\text{C}$, premier pic endothermique attribué à la température de l'eutectique [38] et qui se manifeste par un léger affaissement sur les courbes dilatométriques toujours vers 640°C . Lorsque la teneur en aluminium augmente, cette phase liquide entraîne une réduction de la densification en limitant de plus en plus la diffusion du nickel donc la diminution du nombre de contacts efficaces Ni/Ni. Par contre, elle permet d'accélérer énormément la phase de réarrangement, si elle est en quantité suffisante. La très faible dilatation qui débute de l'ambiante et s'achève vers 550°C , est due probablement à la dilatation parallèle des grains de nickel, mais surtout de l'aluminium vu les coefficients de dilatation thermiques de chaque espèce ($\alpha_{\text{Al}}=2,3.10^{-5}\text{C}^{-1}$ [38] et $\alpha_{\text{Ni}}=13,3.10^{-6}\text{C}^{-1}$ [39]). Selon Watanabe[40-41], dans le système Ni-Al les coefficients de diffusion sont très différents ($D_{\text{Ni}} \ll D_{\text{Al}}$) impliquent une diffusion de l'aluminium dans le nickel. D'une part, ceci entraîne la formation de la solution solide alpha comme le montre l'évolution du paramètre de maille des différents frittés (figure 18), et d'autre part, elle induit un effet Kirkendall à l'origine des porosités de plus en plus nombreuses et visibles dans les deux alliages (Ni-X%Al) avec X=3 et 8% en masse. Une première preuve peut être donnée à l'appui de cette hypothèse l'examen microstructural des frittés (figures 19 et 20) et d'ailleurs, ce phénomène est plus marquant pour la teneur de 8% en aluminium qui se traduit par une expansion brusque vers 550°C sur la courbe dilatométrique.

Ce même phénomène a été observé lors du frittage des binaires Cu-Sn [19] et Ni-Cu [19]. Par ailleurs, Hwang[8] pense qu'il y a formation de la phase Ni_2Al_3 qui entoure les grains d'aluminium, ce qui ralentit très fortement la diffusion de l'aluminium dans le nickel et empêche la poursuite de la densification.

L'affaissement observé sur les courbes de retrait à $T=660^{\circ}\text{C}$, correspond tout simplement à la fusion de la phase liquide de l'aluminium résiduel, suivi d'une nouvelle expansion. Il semblerait que nous sommes en présence de deux phénomènes antagonistes à savoir le gonflement et le retrait. Il s'avère que d'après les courbes de retrait pour la teneur de 8% en aluminium, le gonflement est prédominant dans l'intervalle de température ($500 - 1000^{\circ}\text{C}$). Le retrait ne commence à se manifester, quand la concentration en aluminium s'annule.

Concernant les caractéristiques thermiques, tous les mélanges de teneurs (3 et 8%) en aluminium, se comportent de la même manière à savoir un premier pic endothermique ($T=640^{\circ}\text{C}$) qui correspond à la fusion de l'aluminium au point eutectique ($T=640^{\circ}\text{C}$), suivi immédiatement d'un deuxième pic exothermique à la même température attribué à la réaction entre le nickel et l'aluminium. Pour la composition de 8% en masse d'aluminium, la réaction exothermique très énergétique fait croître considérablement la température au sein du matériau, ce qui explique le décalage et l'apparition de la phase liquide vers 550°C sur la courbe de retrait à température variable. Cet écart de température ainsi que la chaleur dégagée sont étroitement liés à la concentration d'aluminium, donc de la phase liquide.

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

Quant à la densité relative, elle présente un optimum à 8% en masse d'aluminium, mais les valeurs sont en corrélations avec les microstructures des frittés, qui révèlent la présence de nombreux pores d'origine Kirkendall qui croissent en fonction de la teneur en aluminium avec des grains pratiquement du même type.

8- CONCLUSION

L'ensemble des résultats obtenus, nous ont permis de comprendre au mieux l'influence du pourcentage croissant en masse d'aluminium sur le processus de frittage du nickel et sur la microstructure de l'alliage dans le domaine allant de 0 à 8% en masse d'aluminium.

Dans le cas du nickel pur c'est un frittage en phase solide.

L'étude dilatométrique complétée par l'analyse thermique différentielle, jusqu'à 8% a montré qu'il s'agit d'un frittage réaction qui accompagne le frittage en phase solide avec la présence d'une phase liquide transitoire avec la formation de la solution solide alpha.

La chaleur dégagée est étroitement liée à la quantité d'ajout d'aluminium

L'apparition d'une expansion d'autant plus marqué que la teneur en aluminium est élevée, d'origine Kirkendall résultant de la diffusion rapide de l'aluminium dans le nickel qui engendre une porosité importante dans les alliages. Ce frittage est du type SHS (*Self Heat-propagating Sintering*). Cet effet perturbateur en coexistence avec le retrait demeure jusqu'à ce que l'aluminium a complètement diffusé, le retrait devient alors prépondérant.

CONCLUSION - GÉNÉRALE

L'ensemble des résultats obtenus, nous ont permis de comprendre au mieux l'influence du pourcentage croissant en masse d'aluminium sur le processus de frittage du nickel et sur la microstructure de l'alliage dans le domaine allant de 0 à 8% en masse d'aluminium.

Dans le cas du nickel pur c'est un frittage en phase solide. D'après les résultats obtenus à savoir la valeur de la densité (96%) bien corrélée à la microstructure montrent que le nickel pur présente une bonne aptitude au frittage.

L'étude dilatométrique complétée par l'analyse thermique différentielle, pour les deux intermétalliques (Ni-X%Al) de teneurs 3 et 8%, a montré qu'il s'agit d'un frittage réaction qui accompagne le frittage en phase solide avec la présence d'une phase liquide transitoire avec la formation de la solution solide alpha, preuve donnée par le diffractogramme zoomé.

La chaleur dégagée est étroitement liée à la quantité d'ajout d'aluminium

L'apparition d'une expansion d'autant plus marquée que la teneur en aluminium est élevée, d'origine Kirkendall résultant de la diffusion rapide de l'aluminium dans le nickel qui engendre une porosité secondaire importante qui s'ajoute à la porosité initiale dans les alliages et qui plus conséquente pour l'alliage (Ni-8%Al) en masse fritté. Ce frittage est du type SHS (*Self Heat-propagating Sintering*). Cet effet perturbateur en coexistence avec le retrait et demeure jusqu'à ce que l'aluminium a complètement diffusé, le retrait devient alors prépondérant.

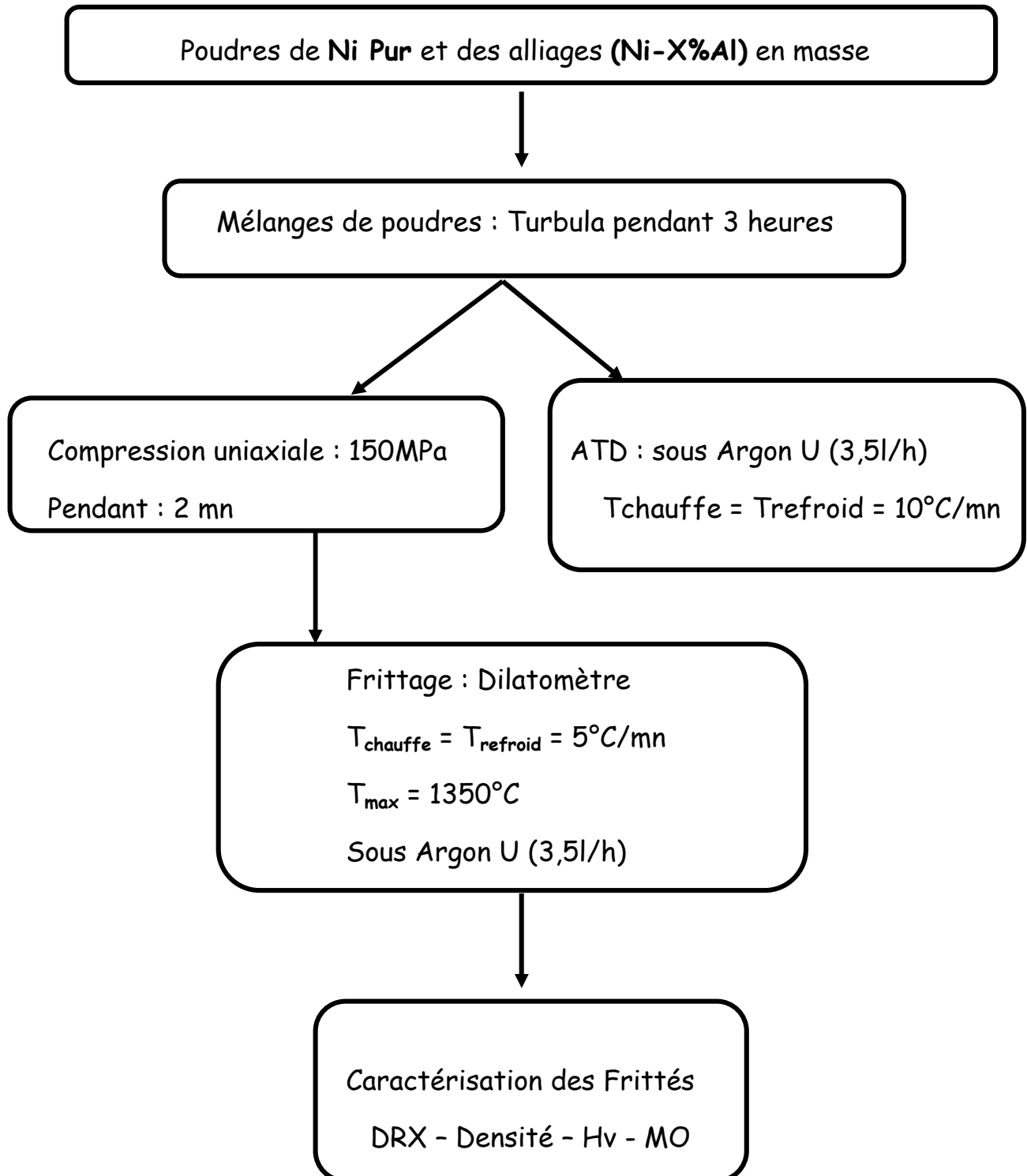
REFERENCES - BIBLIOGRAPHIQUES

1. K.M. Chang, A. J. Taub and S.C. Huang. "High-temperature ordered intermetallic alloys".
ed. C.C. Koch et al., MRS, Pittsburgh, Pennsylvania, vol. 39, p. 335, 1985.
2. J.S.C. Jang, C.C. Koch : "Amorphization and disordering of the Ni₃Al ordered intermetallic by mechanical milling", *J. Mater. Res.*, vol. 5, n° 3, Mar 1990.
3. F. Cardellini, G. Mazzone, A. Montone and M. Vittori Antisari : "Solid state reactions between Ni and Al powders induced by plastic deformation", *Acta Metall. Mater.*, vol. 42, n° 7, p. 2445, 1994.
4. D.C. Dunand : "NiAl formation by annealing of infiltrated aluminium-nickel precursors", *Journal of Materials Science*, 29, p. 4056, 1994.
5. B. Mihelic, M. Dahic, R. Djekic and D. Uskokovic : "Processing of compact materials by the use of self-propagating high-temperature synthesis and pseudo-hot isostatic pressing", *Materials Letters*, 13, p. 391, 1992.
6. N.N. Thadani, S. Work, R.A. Graham and W.F. Hammett : "Shock-induced Reaction Synthesis (SRS) of nickel aluminides", *J. Mater. Res.*, vol. 7, n° 5, May 1992.
7. A. Bose, B.H. Rabin, R.M. German, "Reactive Sintering nickel-aluminide to near full density", *Powder Metallurgy International*, vol. 20, n° 3, 1988.
8. K.S. Hwang, Y.C. Lu, "Reaction sintering of 0,1% B doped Ni₃Al powder", *Metallurgy International*, vol. 24, n° 5, 1992.
9. C. Nishimura and C.T. Liu : "Reactive sintering of Ni₃Al under compression", *Acta Metall. Mater.*, vol. 1, n° 1, p. 113, 1993.
10. B.H. Rabin, A. Bose and R.M. German : "Processing effects on densification in reactive sintering of nickel-aluminum powder mixtures", *Modern Development in Powder Metallurgy*, 20, p.511, 1988.
11. H. Cheen, M. Kaya and R.W. Smith : "Near net-shape long fibre reinforced intermetallic matrix composites. produced by reactive infiltration process", *Material Letters*, 13, North-Holland, p. 180, 1992.
12. R.A. Rapp, "The high temperature oxidation of metals forming cation-diffusion scales", *Metall. Trans. A*, vol. 15A, p. 765, 1984.
13. W.D. Kingery, Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Theory, II. Experimental, *Journal of Applied Physics Letters*, vol.30, pp.301-310, 1959.
14. V.N. Eremenko, Yu. V. Naidich and I.A. Lavrineko, *Liquide phase sintering, Translated from Russian*, New York, 1970.
15. D. Bernache-Assolant et Jean-Pierre Bonnet, Frittage : aspects physico-chimiques. Partie 1 : frittage en phase solide. *Technique de l'ingénieur. Sciences Fondamentales*, AFP4 (AF6620), pp. AF6620.1-AF6620.20., 2005.
16. G. Cizeron, le frittage sous son aspect physico chimique, *l'Industrie Céramique*, n° 611, 1968.
17. G. C. Kuczynski, Mechanism of densification during sintering of metallic particles, *Trans. AIME*, pages. 185, 812, 1949.
18. W.D. Kingery, Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Théorie. II. Experimental, *J. Appl. Phys.*, 30 (3), pp. 301-310, 1959.
19. D. Bernache-Assolant, Chimie-physique du frittage, *Edition Hermès Paris*, Pages 178, 179, 194, 195, 214, 216, 288 et 306, 1993.

20. F. Aldinger, Controlled porosity by an extreme Kirkendall effect, *Acta. Metallica*, vol. 22, pp. 92-96, 1974.
21. R. Raj, R.K. Brodia, Sintering behavior of bi-modal powder compacts, *ActaMetallica*, vol. 32, pp. 1003-1019, 1984.
22. R.M. German, Sintering Theory and Practice, *John Wiley & Sons Inc.*, N.Y 1996.
23. C. Lea, B.C. Muddle, D.V. Edmonds, Segregation to interface boundaries in liquid phase sintering tungsten alloys, *Metallurgical Transactions A*, vol. 14A, pp. 667-677, 1983.
24. J. Peyssou, Le frittage, *Ind. Céram*, n° 611, pp. 255-261, 1973.
25. 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.
26. M.F. Singleton, J.L. Murray and P. Nash : "Binary alloy phase diagrams", vol. 1, (edited by T.H. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker, ASM, Metals Park, OH), page 140, 1986.
27. V.A. Tracey, Usage, manufacture and properties of porous sintered nickel, *PowderMetallurgy International*, vol. 16, n° 4, 1984.
28. W. Schatt and M. Hinz, On the generalizability of defect-activated Sintering, *Powder Metallurgy International*, vol. 20, n° 6, 1988.
29. N. Halem, Oxydation du nickel fritté, influence de la microstructure et des ajouts d'aluminium, *thèse de doctorat, Université de Limoges, France*, 1996.
30. K.M. Chang, A.J. Taub and S.C. Huang. High-temperature ordered intermetallic alloys. éd. C.C. Koch et al., vol. 39, page 335, *MRS, Pittsburgh, Pennsylvania*, 1985.
31. J.S.C. Jang, C.C. Koch, Amorphization and disordering of the Ni₃Al ordered intermetallic by mechanical millig, *J. Mater. Res.* vol. 5, n° 3, Mar 1990.
32. F. Cardellini, G. Mazzone, A. Monotone and M. Vittori Antisari : Solid state reactions between Ni and Al powders induced by plastic deformation, *Acta Metall. Mater.*, vol. 42, n° 7, pp. 2445-2451, 1994.
33. D.C. Dunand, NiAl formation by annealing of infiltrated aluminium-nickel Precursors, *Journal of Materials Science*, 29, pp. 4056-4060, 1994.
34. A. Sayd, *Thèse de l'Université de Caen*, 1983.
35. H.E. Exner, Principles of single phase sintering, *Rev. Powder Phys. Ceramics*, vol.1, pp. 321-325, 1979.
36. V. Lévy, *L'Industrie Céramique*, n°648, pp. 143-147, Février 1972.
37. David R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*; pp. 12-120, CRC Press Inc. 72nd edition, 1991-1992.
38. L. Quevron et L. Oudine : "Cours de métallurgie", *Editions Eyrols*, p. 203, 1972.
39. J. Barralis, G. Maeder : "Métallurgie : Elaboration, structure-propriétés et normalisation", 6e Ed. *Afnor.*, pp. 124, 128 et 139, 1995.
40. M. Watanabe, Z. Horita, T. Sano and M. Nemoto, "Electron microscopy study of Ni/Ni₃Al diffusion-couple interface. II. Diffusivity measurement", *Acta Metall. Mater.* vol. 42, n°. 10, p. 3389, 1994.
41. M. Watanabe, Z. Horita, David J. Smith, M.R. McCartney, T. Sano and M. Nemoto, "Electron microscopy study of Ni/Ni₃Al diffusion-couple interface. I. Microstructural observation and microchemical analysis", *Acta Metall. Mater.* vol. 42, n°. 10, p. 3381, 1994.

ANNEXE 1 : Organigramme

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



ANNEXE 2 : Fiches JCPDS

Journal of Powders Compouds Data Standard

Nickel Pur

JCPDS n°04-0850

04-0850

Wavelength= 1.54056

Ni	2 θ	Int	h	k	l
Nickel	44.507	100	1	1	1
	51.846	42	2	0	0
	76.370	21	2	2	0
Nickel, syn	92.944	20	3	1	1
	98.446	7	2	2	2
Rad.: CuK α 1 λ : 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:	121.930	4	4	0	0
Cut off: Int.: Diffract. I/cor.:	144.669	14	3	3	1
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 13 (1953)	155.653	15	4	2	0

Sys.: Cubic

S.G.: Fm3m (225)

a: 3.5238 b: c: A: C:

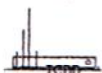
α : β : γ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 8.911 Dm: SS/FOM: F₈ = 87 (.0115, 8)

Color: White

Pattern taken at 26 C. Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. CAS #: 7440-02-0. Spectrographic analysis show <0.01% each of Mg, Si and Ca. Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 58.70. Volume[CD]: 43.76.



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

Journal of Powders Compounds Data Standard

Aluminium Pur

(JCPDS n°04-0787)

Pattern : 00-004-0787		Radiation λ 1.540560	Quality : High			
<p>Al</p> <p>Aluminum Aluminum, syn</p>		2θ	I	h	k	l
		38.472	100	1	1	1
		44.738	47	2	0	0
		65.193	22	2	2	1
		78.227	24	3	2	0
		82.435	7	2	1	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
<p>Lattice : Face-centered cubic</p> <p>S.G. : Fm3m (225)</p> <p>a = 4.04940</p>		<p>Mol. weight = 26.98</p> <p>Volume [CD] = 66.40</p> <p>Dx = 2.699</p>		<p>Z = 4</p> <p>I/Cor = 3.62</p>		
<p>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, <i>Am. Mineral.</i>, 65 205 (1980). Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume I, page 11 (1953) CAS Number: 7429-90-5</p>						
<p>Radiation : CuKα1</p> <p>Lambda : 1.54056</p> <p>SS/FOM : F9= 93(0.0108,9)</p>		<p>Filter : Beta</p> <p>d-sp : Not given</p>				

ANNEXE 3 : Mesure des Densités

1- LA METHODE GEOMETRIQUE

On prend une quantité de poudres donnée, et sous une pression de 150MPa, 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.

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 =13 mm.

et grâce à cette masse volumique théorique (ρ_{th}), on peut avoir le taux de densification par la relation :

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

2- DENSITE THEORIQUE D'UN MELANGE

Notre mélange formé de deux constituants le nickel et l'aluminium, avec des compositions massique : X% et Y%.

La densité théorique du mélange est donnée par :

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

$d_{th}(A)$ et $d_{th}(B)$: densités théoriques respectives du nickel et l'aluminium.