



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**UNIVERSITÉ DE METZ**  
**ÉCOLE NATIONAL D'INGENIEUR DE METZ**

**THÈSE DE DOCTORAT**

*Spécialité :*  
Sciences de l'ingénieur

présentée par :

**Mohammed SAADI**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ**

---

**Élaboration, compactage et frittage  
de poudres amorphes chimiques NiP.**

---

Soutenue le : 9 Mai 1996

devant le jury composé de :

**J. FÉCHON**

Professeur Émérite

Université Nancy I

**J. G. GASSER**

Professeur

Université de Metz

**F. MACHIZAUD**

Professeur (Rapporteur)

École des MINES Nancy

**G. PRIEUR**

Professeur (Rapporteur)

Université Nancy I

**A. TOSSER-ROUSSEY** Professeur

Université de Metz

**UNIVERSITÉ DE METZ**  
**ÉCOLE NATIONAL D'INGENIEUR DE METZ**

**THÈSE DE DOCTORAT**

*Spécialité :*  
 Sciences de l'ingénieur

présentée par :

**Mohammed SAADI**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ**

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv	19960965
Cote	S/M3 96/48
Loc	Magasin

---

**Élaboration, compactage et frittage  
 de poudres amorphes chimiques NiP.**

---

Soutenue le : 9 Mai 1996

devant le jury composé de :

**J. FÉCHON**

Professeur Émérite

Université Nancy I

**J. G. GASSER**

Professeur

Université de Metz

**F. MACHIZAUD**

Professeur (Rapporteur)

École des MINES Nancy

**G. PRIEUR**

Professeur (Rapporteur)

Université Nancy I

**A. TOSSER-ROUSSEY** Professeur

Université de Metz

*À mes parents et à toute ma famille,*

*À Ikram et à toute ma belle famille,*

*À tous ceux qui mon chers.*

## **Préambule**

*Le travail présenté dans cette thèse a été mené au Laboratoire de Mécatronique Industrielle de L'ENI de Metz.*

*Monsieur le Professeur J. FLÉCHON m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de mon jury de thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Qu'il me soit permis d'adresser mes vifs remerciements à Monsieur A. TOSSER-ROUSSEY, Professeur à l'université de Metz, qui m'a fait l'honneur de m'accepter dans son équipe et de diriger mes travaux de recherche. J'ai pu ainsi bénéficier, à travers les discussions chaleureuses et ses conseils amicaux, de sa grande rigueur et de sa grande compétence. Je voudrais lui exprimer ma sincère et profonde reconnaissance.*

*Je veux également exprimer ma profonde reconnaissance et ma grande sympathie à Monsieur J.-G. GASSER, professeur à l'université de Metz, de m'avoir accepté dans son laboratoire pour effectuer les mesures de la résistivité électrique, pour le suivi et l'intérêt constant qu'il a porté à mes travaux. Les discussions nombreuses et fructueuses que nous avons eues ainsi que sa grande disponibilité m'ont permis d'approfondir mes connaissances et d'élargir ma formation. Je tiens enfin à saluer sa compétence, son esprit d'ouverture et son enthousiasme qui ne se sont jamais démentis.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur G. PRIEUR, Professeur à l'université de Nancy I, pour l'intérêt qu'il a manifesté pour mon travail, en acceptant de faire partie du jury et d'en être le rapporteur extérieur.*

*Je prie Monsieur F. MACHIZAUD, Professeur à l'école des Mines de Nancy, de bien vouloir trouver ici l'expression de ma très vive reconnaissance pour les nombreux conseils et fructueuses critiques qu'il m'a prodigué en s'intéressant à mon travail et d'avoir accepté d'en être le rapporteur.*

*Il m'est particulièrement agréable de remercier M J. FLÉCHON, Professeur émérite de l'université de Nancy I, pour sa collaboration avec toute*

*l'équipe et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de faire partie du jury.*

*La réalisation d'essais demande souvent la conception et la réalisation d'appareils nouveaux. Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Messieurs J. LAMORLETTE, J.-C. HUMBERT pour leurs contribution respectivement à la réalisation de l'étude expérimentale du compactage et de la résistivité électrique. Je voudrais rendre hommage, leur modestie doit-elle en souffrir, tant à leur compétence, à leurs efficacité qu'à leur grande disponibilité.*

*Mes remerciements vont également à M. GILGERT maître de conférence à L'ENI de Metz pour ses conseils avisés et pour m'avoir permis d'utiliser les installations de mesure du module d'élasticité.*

*Toute ma reconnaissance à mon épouse pour sa patience, sa gentillesse, son intelligence de coeur, son soutien moral et son efficacité à gérer les tâches ingrates d'intendance nécessaire à l'aboutissement de ce travail. Elle a participé à l'accomplissement de mes souhaits.*

*Enfin, j'aimerais remercier tous les thésards, collègues et amis du Laboratoire qui ont contribué, chacun à sa manière, à rendre agréable, mon passage a Laboratoire.*

*Bien sûr il y'a la cohorte des personnes qui m'ont aidé à mener à bien cette étude. Ils se reconnaîtront ici et je les remercie.*

# *Table de Matières*

<i>Introduction Générale</i> .....	1
------------------------------------	---

## *Partie I*

### *Chapitre I : Techniques d'élaboration de poudres NiP.*

I-Les différents procédés de fabrication de poudres. ....	5
I-1-Atomisation .....	5
I-2-Désintégration liquide .....	5
I-3-Méthodes mécaniques.....	5
I-4-Décomposition thermique des métaux carbonyles.....	6
I-5-Dépôt électrolytique.....	7
I-6-Réduction chimique. ....	7
II-Techniques d'élaboration de poudres NiP.....	7
II-1-Composition des solutions utilisées .....	8
II-2-Déroulement des manipulations.....	9
II-2-1-Variation du temps d'induction.....	9
II-2-2-Variation du pH des bains au cours du dépôt .....	11
III-Technique de dosage du phosphore .....	11
III-1-Dosage à la microsonde de Casting.....	11
III-2-Dosage absorptiométrique.....	14
III-2-1-Appareillage.....	14
III-2-2-Principe.....	14
III-2-3-Mode opératoire. ....	15
III-2-4-Le réactif. ....	15
III-2-5-Courbe d'étalonnage.....	15
IV-Paramètres influençants les conditions d'élaborations.....	19
IV-1-Influence de la température.....	19
IV-2-Influence de l'agitation. ....	19
IV-3-Influence de la concentration en phosphore dans le bain. ....	19
V-Caractéristiques structurales des poudres NiP.....	22
V-1-Évolution des caractéristiques structurales en fonction de la teneur en phosphore. ....	22
V-2-Évolution de la taille des grains en fonction de la composition de l'alliage.....	23
VI-Caractéristiques des poudres NiP. ....	23

VI-1-État cristallographique.....	24
VI-2-Morphologie et taille des particules.....	25
VI-3-Densité apparente.....	25
VI-4-Densité tapée. ....	27
VI-5-Variation de la densité théorique du NiP avec la teneur en phosphore.....	27
VII-Conclusion. ....	29
Références bibliographiques : Partie I.....	30

## ***Partie II : Mise en forme de poudres élaborées et caractérisation des comprimés NiP.***

### ***Chapitre II : Synthèse bibliographique de la densification des poudres métalliques.***

I-Introduction.....	35
II-Les lois de compressibilité.....	36
II-1-Les lois empiriques.....	36
II-1-1-Équation de Heckel.....	36
II-1-2-Équation de Brackpool.....	36
II-1-3-Équation Kawakita et Ludde.....	37
II-1-4-Équation de Balshin.....	38
II-1-5-Équation de Cooper et Eaton.....	38
II-1-6-Équation de Duckworth.....	39
II-2-Les lois microscopique.....	40
II-2-1-Modèle de densification à froid de Arzt, Ashby et Easterling.....	40
II-2-2-Modèle de densification à froid de Fischermeister et Arzt.....	42
II-2-3-Modèle de Rao et Chaklader.....	46
II-2-4-Modèle de Arzt sur l'évolution du nombre de surfaces de contact en fonction de la densité.....	46
II-3-Les lois de comportement.....	47
III-Compactage à froid de poudres métalliques.....	49
III-1-Évolution de La densité lors du compactage.....	49
III-1-1-Déformation plastique des grains. ....	49
III-2-Influence de la granulométrie sur la densification.....	51
III-3-Influence du déviateur de contrainte sur La densification. ....	54
III-4-Évolution des propriétés mécaniques au cours de la densification. ....	57
III-4-1-Variation de la microdureté. ....	57



III-5-Évolution du nombre de contact entre particules au cours de la densification.....	59
IV-Compactage à très haute Pression.....	61
V-Conclusion.....	61

### ***Chapitre III : Mise en forme de poudres NiP élaborées.***

I-Introduction.....	64
II-Choix du type de mise en forme des poudres.....	64
III-Conditions expérimentales.....	67
IV-Étude des variation de la densité .....	70
IV-1-Mesure de la densité. ....	70
IV-2-Densité relative et porosité.....	70
IV-3-Cycle de pression de formage.....	71
IV-4-Démoulage des pastilles. ....	73
V-Résultats expérimentaux.....	73
V-1-Variation de la densité avec la pression de compactage.....	73
V-2-Variation de la densité relative avec la pression de compactage. ....	75
V-3-Variation de la porosité avec la pression de compactage. ....	78
V-4-Diagramme de compressibilité et interprétation des résultats.....	80
V-4-1-Loi de HECKEL. ....	80
V-4-2-Loi de BRACKPOOL.....	80
V-4-3-Loi de KAWAKITA.....	84
V-4-4-Loi de BALSHIN. ....	84
V-4-5-Influence de la teneur de phosphore sur la densification. ....	87
VI-Conclusion. ....	89

### ***Chapitre IV : Caractérisation des comprimés NiP : Études des propriétés mécaniques et électriques.***

I-Étude de l'évolution de la microdureté.....	91
I-1-Les différentes approches de la dureté .....	91
a-Les tests de rayures .....	91
b-Les essais d'indentation dynamique .....	91
c-Les essais d'indentation normale .....	91
I-2-Principes fondamentaux de mesure de dureté.....	92
I-2-1-Mesure de la dureté par pénétration.....	92
I-2-1-Mesure de la dureté par rebondissement.....	92
I-3-Les différences physiques entre la microdureté et la macrodureté.....	93

I-4-Choix de la charge.....	93
I-5-Résultats expérimentaux .....	95
I-5-1-Évolution de la microdureté Vickers avec la pression de compactage .....	95
I-5-2-Évolution de la microdureté Vickers avec le pourcentage atomique en phosphore .....	97
I-5-3-Évolution de la microdureté Vickers avec la densité relative.....	97
II-Étude des variations du module d'élasticité.....	102
II-1-Appareillage .....	102
II-2-Résultats expérimentaux.....	102
II-2-1-Évolution du module d'Young avec la pression de compactage.....	102
II-2-2-Influence du pourcentage atomique en phosphore sur le module d'Young.....	105
II-2-3-Évolution du module d'Young en fonction de la densité relative.....	108
III-Études des propriétés électriques .....	111
III-1-Techniques de mesures .....	111
III-1-1-Méthodes sans électrodes.....	111
III-1-2-Méthodes avec électrodes .....	111
III-1-3-Méthode potentiométrique.....	111
III-1-4-Méthode de Van Der Pauw.....	112
III-1-5-Méthode des quatre points alignés ou en carré.....	113
III-2-Dispositif expérimental.....	113
III-3-Résultats expérimentaux.....	113
III-3-1-Évolution de la résistivité électrique avec la pression de compactage.....	113
III-3-2-Variation de la résistivité électrique avec le pourcentage atomique en phosphore .....	116
III-3-3-Variation de la résistivité électrique avec la densité relative.....	118
IV-Conclusion .....	122
Références bibliographiques : Partie II.....	124

## *Partie III : Frittage des compactés NiP.*

### *Chapitre V : Synthèse bibliographique du frittage de poudres métalliques.*

I-Introduction.....	131
II-Les différentes techniques du frittage .....	132
II-1-Frittage en phase solide.....	132
II-2-Frittage en phase liquide .....	132
II-3-Frittage-réaction .....	133
II-4-Frittage-infiltration .....	133
II-5-Frittage-éclair.....	134
III-Mécanismes mis en jeu au cours du frittage en phase solide .....	134
III-1-Forces motrices .....	134
III-1-1-Énergie de surface .....	134
III-1-2-Force motrice liée à l'existence de tensions dérivant de la courbure de la surface .....	135
III-1-3-Force motrice liée à l'existence d'un excès de défauts au voisinage des surfaces courbes .....	136
III-2-Mécanismes de transport de matière lors du frittage .....	136
III-2-1-Frittage sans retrait.....	137
III-2-1-1-Mécanisme d'évaporation et condensation.....	137
III-2-1-2-Mécanismes de diffusion superficielle.....	137
III-2-1-3-Diffusion en volume.....	138
III-2-2-Frittage avec retrait.....	138
III-2-2-1-Écoulement visqueux ou plastique.....	139
III-2-2-2-Diffusion en volume.....	139
III-2-2-3-Diffusion aux joints de grains.....	139
IV-Effets de certaines variables sur le frittage.....	140
IV-1-Composition et pureté de la poudre.....	140
IV-2-Taille et forme des particules de la poudre.....	140
IV-3-Homogénéité de la poudre.....	141
IV-4-Température et temps de frittage .....	141
IV-5-Atmosphère de travail .....	141

## ***Chapitre VI : Évolution des propriétés physiques et mécaniques des comprimés NiP au cours du frittage.***

I-Dispositif expérimental .....	143
I-1-Four et circuit de chauffe .....	143
I-2-Mesure de température.....	143
I-3-Installation vide-pression.....	144
I-4-Cellule porte-échantillon .....	144
II-Évolution des propriétés physiques en fonction de la température de frittage.....	144
II-1-Variation de la porosité en fonction de la température.....	144
II-2-Variation de la résistivité électrique en fonction de la température de frittage .....	147
II-2-1-Montage expérimental.....	147
II-2-2-Résultats expérimentaux.....	149
II-2-3-Représentation schématique de la résistivité électrique en fonction de la température .....	153
III-Évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température.....	160
III-1-Variation de la microdureté en fonction de la température .....	160
III-2-Variation du module d'Young en fonction de la température de frittage.....	164
III-3-Corrélation entre module d'Young et porosité.....	168
<b><i>Conclusion générale</i></b> .....	172
Références bibliographiques : Partie III.....	174
<b><i>Annexes</i></b> .....	177
Annexe I.....	178
Annexe II.....	188
Annexe III.....	193
<b><i>Résumé</i></b> .....	<i>Couverture</i>
<b><i>Abstract</i></b> .....	<i>Couverture</i>

*“ Elaboration, compactage et frittage de poudres amorphes chimiques NiP ”*

*RESUME*

*Nous avons élaboré des poudres NiP de teneur en phosphore de 8 % at P à 17 % at P en maintenant constant tous les paramètres physico-chimiques excepté la concentration en phosphore dans les bains. Les poudres obtenues par cette nouvelle technique sont identifiées par diffraction de rayon X comme étant amorphe.*

*Nous avons cherché à caractériser le comportement des différentes poudres pendant les étapes de compactage uniaxial. On a pu retenir l'existence de deux domaines de densification, la première étape pour les basses pressions de mise en forme (300 à 600 MPa) où les particules de poudres subissent un réarrangement, la deuxième étape pour des pressions supérieures à 600 MPa est attribuée au déformation plastique des particules de poudres.*

*La stéréologie a permis de caractériser la structure interne des agglomérés de poudre et de décrire leur évolution ainsi que celles des propriétés physiques et mécaniques depuis l'état du comprimé jusqu'au stade ultime du frittage.*

*Au cours de la montée en température, on a pu atteindre 95 % de la densité théorique pour toutes les poudres compactées à haute pression. Les mesures de la résistivité électrique nous ont permis de mettre en évidence une transition de phase amorphe-cristal vers 300 °C pour tous les comprimés, une deuxième transition de phase apparaît vers 500 °C pour les comprimés à 12 % at P et 17 % at P où la cristallisation se fait en deux étapes, précipitation de Ni puis Ni<sub>3</sub>P et croissance cristalline au sein du matériau .*

*La microdureté Vickers ainsi que le module d'Young évoluent de manière cohérente avec la montée en température.*

*Mots-clés*

<i>Amorphe</i>	<i>Compactage</i>	<i>Densité</i>	<i>Frittage</i>
<i>Microdureté</i>	<i>Poudre</i>	<i>Résistivité</i>	

**“ Elaboration, compaction and sintering of amorphous chemical powder NiP ”**

**ABSTRACT**

*We have elaborated five powders of NiP with 8 % at P et 17 % at P. The chemical and physical parameters are kept constant except concentration of phosphorus into bath.*

*The powders obtained with this new technique are identified amorphous with X rays.*

*We have tried to characterize behaviour of different powder during uniaxial compacting stage. There are two stages during compaction, the first one for low pressure compacting (300 - 600 MPa) when the particles of powder undergo arrangement, second stage for high pressure was attributed to the plastic deformation of powder particles.*

*Stereology made it possible to characterize internal structure, to describe behaviour, physics and mechanics properties of conglomerate of powder compacted till ultimate stage of sintering.*

*During temperature rising, we have attained 95 % of theoretical density for all compacted at high pressure. We could bring to the fore one transition of amorphous-crystal phase at 300 °C with measurements of electrical resistivity for all compacted, second transition became visible at 500 °C for powder at 12 % at P and 17 % at P who cristalization it made of two stages, precipitation of Ni then Ni<sub>3</sub>P and growth within material.*

*Vickers Microhardness and Young module evolved well with rising temperature.*

**Keywords**

<i>Amorphous</i>	<i>Compaction</i>	<i>Density</i>	<i>Microhardness</i>
<i>Powder</i>	<i>Resistivity</i>	<i>Sintteringe</i>	

## ***INTRODUCTION GÉNÉRALE.***

La découverte des alliages métalliques amorphes ou verres métalliques et leurs intéressantes applications industrielles ont ouvert, depuis plusieurs années, la voie à de nombreuses études expérimentales et théoriques des structures désordonnées.

Les techniques de préparation de ces matériaux ont connu un développement très rapide. La revue des systèmes amorphes montre d'une part, que seuls les métaux de transition et les métaux nobles conduisent à ces alliages amorphes, d'autre part, que les métalloïdes associés aux métaux, ont une tendance marquée à produire des alliages amorphes, les métalloïdes qui interviennent le plus souvent dans la composition de ces alliages sont : phosphore, fer, silicium, germanium, bore ou carbone.

Le choix des éléments constituant les alliages amorphes peut conduire à des matériaux ayant une excellente résistance à la corrosion, une tension de rupture très élevée, une dureté, des propriétés magnétiques et thermiques importantes.

Toutes ces études ont été portées sur des couches minces électrolytiques ou chimiques et ayant des épaisseurs de quelques micromètres.

Le but fixé dans cette étude est de mettre en œuvre un procédé d'élaboration de pièces mécaniques par métallurgie de poudre à partir d'un compactage à froid suivi d'un frittage purement thermique et d'étudier leurs propriétés physiques et mécaniques lors du compactage et du frittage.

Ce travail comporte trois parties dont la première traite les techniques expérimentales et analytiques que nous avons employées pour l'élaboration de poudres NiP et qui assurent les meilleures reproductibilité et homogénéité des poudres.

Dans la deuxième partie, des précisions seront données au chapitre II sur la technologie de la métallurgie des poudres et sur l'assemblage des particules, dont la connaissance est indispensable. Puis, après avoir examiné les différentes lois de comportements applicables aux milieux poreux, nous présenterons dans le chapitre III les conditions optimales permettant d'atteindre une densification importante des différentes poudres NiP.

Les variations des propriétés mécaniques et électriques au cours du compactage seront détaillées au chapitre IV.

La troisième partie consacrée à l'étude de la frittabilité de nos poudres. Le chapitre V débute par un aperçu sur le phénomène de frittage de poudres métalliques, dans le dernier chapitre on va suivre l'évolution des propriétés physiques et mécaniques des comprimés au cours du frittage et plus précisément les variations de la résistivité électrique au cours du frittage.



# PREMIERE PARTIE

TECHNIQUES D'ELABORATION DE POUDRES NiP

# **CHAPITRE I**

## **TECHNIQUES D'ÉLABORATION DE POUDRES AMORPHES CHIMIQUES NiP.**

## **I-Les différents procédés de fabrication de poudres.**

### **I-1-Atomisation.**

L'atomisation consiste à pulvériser une coulée de métal ou alliage fondu par un jet de gaz ou de liquide sous pression [1]. Ce procédé, très utilisé, permet de préparer des poudres de très haute pureté; de plus, c'est un moyen commode pour obtenir des poudres préallées. La pulvérisation du liquide par un jet de gaz donne des particules de forme sphéroïdale, tandis que la pulvérisation à l'eau, qui refroidit plus rapidement les gouttelettes, donne des particules de forme irrégulière.

### **I-2-Désintégration liquide.**

La désintégration liquide est un procédé qui se rapproche de l'atomisation. Plusieurs techniques sont utilisées :

- La dissolution d'hydrogène sous pression dans un métal liquide est suivie d'un violent dégazage du liquide dans une chambre sous vide, ce qui a pour effet de projeter dans la chambre de fines gouttelettes métalliques (Soluble Gas Atomization).

- La fusion progressive avec un arc électrique ou par bombardement électronique d'une électrode métallique tournant à grande vitesse permet de pulvériser le métal sous l'effet de la force centrifuge (Rotating Electrode Process).

- Une coulée de métal liquide peut être désintégrée en tombant sur un disque refroidi en rotation rapide (Centrifugal Atomisation).

- L'atomisation par un jet ultrasonique de gaz [1] (Ultrasonic Atomisation), la désintégration de la coulée de liquide par deux rouleaux tournant à grande vitesse en sens inverse (Dolter Atomisation), et l'atomisation avec un arc électrique d'une électrode mise en résonance (Vibrating Electrode).

### **I-3-Méthodes mécaniques.**

les particules résultent de procédés d'abrasion et de choc obtenus dans des concasseurs, des broyeurs à mâchoires, à billes, à marteaux ou à hélices. Toutes sortes de poudres peuvent être ainsi obtenues : fer, nickel, chrome, cobalt, aluminium ... Cette désintégration s'opère soit sous atmosphère

protectrices, soit en conditions humides, certaines poudres peuvent s'enflammer.

#### **I-4-Décomposition thermique des métaux carbonyles.**

Certains métaux peuvent être obtenus sous forme carbonyle en les faisant réagir vers 200 °C avec de l'oxyde de carbone sous pression. On obtient ainsi, dans le cas du fer et du nickel, des liquides ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$  et  $\text{Ni}(\text{CO})_5$ ) qui donnent des poudres métalliques sphéroïdales très pures par décomposition thermique vers 200 °C-300 °C. La poudre de nickel est essentiellement fabriquée par cette méthode (Procédé MOND). Les hydrures métalliques et les composées organométalliques peuvent également être décomposés thermiquement pour produire des poudres.

En plus des procédés de fabrication proprement dits, qui donnent des poudres "primaires", il existe des procédés mécaniques utilisables, par exemple, pour augmenter la finesse d'une poudre. Les matériaux durs et fragiles peuvent être concassés dans des broyeurs à boulets (ceci permet d'affiner des poudres obtenues par d'autres techniques ou de fabriquer des poudres en récupérant les déchets : copeaux d'usinage par exemple. Notons que l'on utilise plutôt maintenant des agitateurs rotatifs du types Atrior avec des pales de broyages en carbures et des broyeurs à jet (procédé Coldstream) où les particules de poudres sont projetées par un courant de gaz, à basse température, sur une cible fixe.

Enfin il faut citer quelques méthodes particulières propres à l'élaboration de poudres ultrafines dont l'intérêt principal est leur grande réactivité permettant de les fritter à des températures plus basse que les températures habituelles. Ces poudres, de diamètre inférieur au micron, peuvent être fabriquées à l'aide d'un chalumeau à plasma (Cas Tic) , par décomposition d'organo-métalliques ou par lyophilisation. Ce dernier procédé consiste à congeler rapidement des gouttelettes de solution d'un sel (sulfate, nitrate, etc. ...) et à sublimer lentement, sous vide, l'eau de solution. On obtient ainsi des sels déshydratés que l'on peut calciner (fabrication d'oxyde) puis réduire (fabrication de poudres métalliques). Cette méthode sert à préparer, par exemple, de la poudre de carbure de tungstène ultrafine (à partir de paratungstate d'ammonium) ou de la poudre d'alumine ultrafine (à partir de sulfate d'aluminium).

### **I-5-Dépôt électrolytique.**

L'électrolyse d'une solution aqueuse diluée d'un sel métallique permet dans certaines conditions (forte densité de courant), addition de colloïdes et d'acides ...), d'obtenir sur la cathode un dépôt spongieux de poudre de métal. C'est la principale méthode de production de poudre de cuivre.

### **I-6-Réduction chimique.**

Plusieurs procédés utilisent la réduction chimique pour obtenir des poudres métalliques :

#### *- Réduction en phase solide :*

Les oxydes, facilement mis en poudres par broyage, permettent de produire des poudres métalliques par réduction à chaud. La moitié de la poudre de fer utilisée dans le monde est fabriquée par cette méthode (réduction du minerai vers 1200 °C en présence de coke et de chaux). On utilise aussi la réduction par l'hydrogène pour fabriquer des poudres de cuivre, cobalt, fer, tungstène, molybdène ...La réduction des chlorures de titane et de zirconium par le magnésium vers 700 °C permet d'obtenir les "éponges" de titane et de zirconium (procédé Kroll).

#### *- Réduction en phase liquide :*

Le traitement d'un minerai par hydrométallurgie met en solution des sels métalliques. Ces sels sont en suite réduits en solution par un gaz réducteur (essentiellement l'hydrogène) qui fait précipiter la poudre métallique. Ce procédé est utilisé pour fabriquer des poudres très pures de cuivre, nickel, cobalt, ou des poudres préallées à partir de co-précipitation ou par précipitation de sels complexes, et c'est cette dernière méthode qu'on a adopté pour l'élaboration de notre poudre.

## **II-Techniques d'élaboration de poudres NiP.**

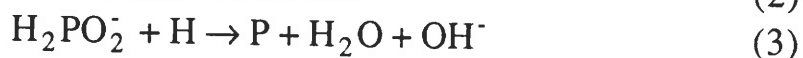
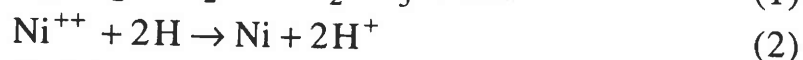
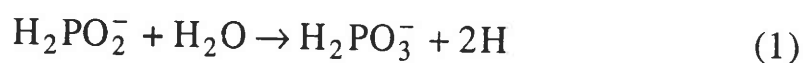
En 1946, Brenner et Riddel [2] mettent au point une méthode de nickelage par immersion. Le dépôt est constitué par un alliage de nickel-phosphore; cet alliage peut être obtenu à 90 °C en milieu acide ou basique, sur différents supports: métal, plastique, verre... On assiste aussi à un dépôt de poudre.

Reprenant cette méthode, Fléchon [3] obtient des couches et de la poudre à température ambiante, nous avons utilisé cette méthode pour l'élaboration de nos poudres de Nickel-Phosphore.

Le principe repose sur la réaction catalytique des ions  $\text{Ni}^{2+}$  en présence des ions  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  Covallotti et al.[4] ont fait une étude détaillée de ce processus chimique.

Nous donnons un schéma général correspondant à nos conditions de travail : température ambiante 22 °C, milieu de pH variable suivant la quantité de  $\text{PdCl}_2$  ou de la solution tampon utilisée dans le bain.

Le mécanisme réactionnel a été proposé par Lukes [5]



L'équation (4) explique le dégagement de l'hydrogène qui accompagne la formation de l'alliage sur les supports en verre ainsi que sur les parois du becher tandis que la poudre se dépose au fond du bêcher.

## II-1-Composition des solutions utilisées [6].

Nous avons utilisé les solutions de composition suivante:

Acétate de nickel ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}, 4\text{H}_2\text{O}$ ) : 40 g/l.

Acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COONa}, 3\text{H}_2\text{O}$ ) : 40 g/l.

Hypophosphite de sodium ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) : variable

Chlorure de Palladium ( $\text{PdCl}_2$ ) : 0,5 g/l.

L'hypophosphite de sodium joue le rôle de réducteur et l'acétate de nickel d'oxydant. Le chlorure de palladium est un catalyseur, l'acétate de sodium et l'acide acétique une solution tampon.

Nous avons réalisé des poudres pour différentes concentrations d'hypophosphite de sodium et d'acétate de nickel dans le bain, la quantité d'acétate de sodium étant maintenue constante. Le volume de solution  $\text{PdCl}_2$  variant de 10 à 20  $\text{cm}^3$  par litre de solution (voir tableau I-1).

<b>Bain(%) =</b> $\frac{\text{Volume(R)}}{\text{Volume(O)}}$ .....	10.....	20.....	30.....	40.....	50.....	60.....	70.....	80.....	90
<b>Réducteur</b> : .....	50.....	100.....	150.....	200.....	250.....	300.....	350.....	400.....	450
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> )									
<b>Oxydant</b> : .....	450.....	400.....	350.....	300.....	250.....	200.....	250.....	200.....	250
Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O (cm <sup>3</sup> )									
<b>Tampon</b> : CH <sub>3</sub> COONa, 3H <sub>2</sub> O (cm <sup>3</sup> ) : .....	500.....								
<b>Catalyseur</b> : PdCl <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> ) : .....	10, 15 ou 20.....								

Tableau I-1: Composition chimique des différents bains pour un volume réactionnel d'un litre.

## II-2-Déroulement des manipulations.

### II-2-1-Variation du temps d'induction.

Le dépôt de la poudre s'effectue dans des bechers en vers Pyrex de 20 ou 25 litres.

Les bains sont maintenus à température ambiante, l'agitation est nulle et un volume du catalyseur de 15 cm<sup>3</sup>, le pH de chaque solution est mesuré avec soin chaque cinq minute à fin de bien suivre l'évolution du dépôt de poudre.

Un temps d'induction pendant lequel aucun dépôt ne se produit est mis en évidence. Il est variable d'un bain à l'autre (cf. figures I-1).

On remarque sur la figure I-1-1 que le temps d'induction est d'autant plus court que la solution mère est riche en hypophosphite de sodium et il décroît exponentiellement lorsque la concentration en % de NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> augmente dans le bain. Sur les figures I-1-2 le temps d'induction décroît linéairement lorsque la concentration en g/l d'hypophosphite de sodium augmente dans le bain.

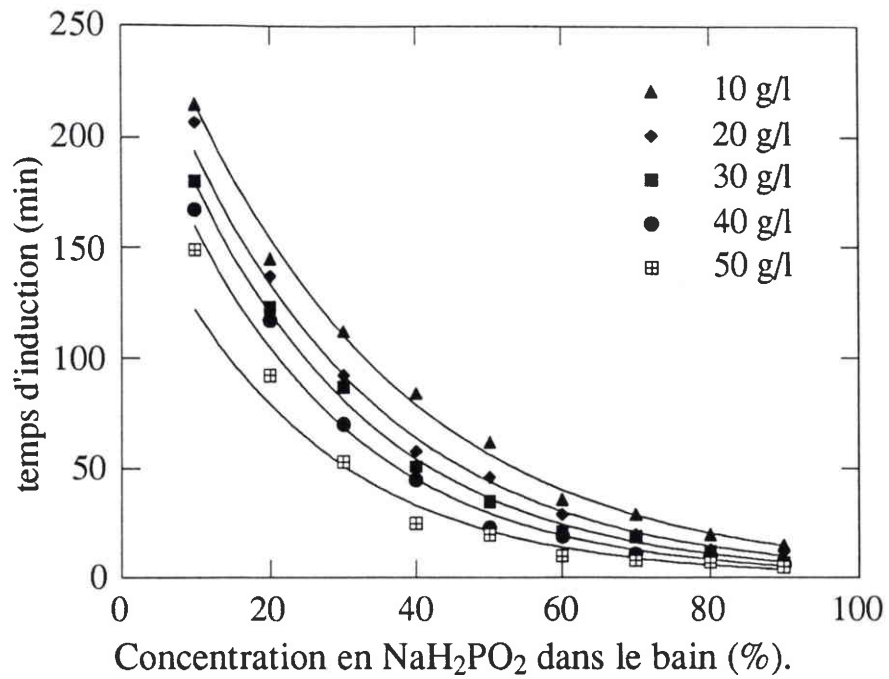


Figure I-1-1 : Variation du temps d'induction avec le pourcentage en volume de solution NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> dans le bain pour différentes concentration en g/l d'hypophosphite de la solution mère, 15 cm<sup>3</sup> PdCl<sub>2</sub>.

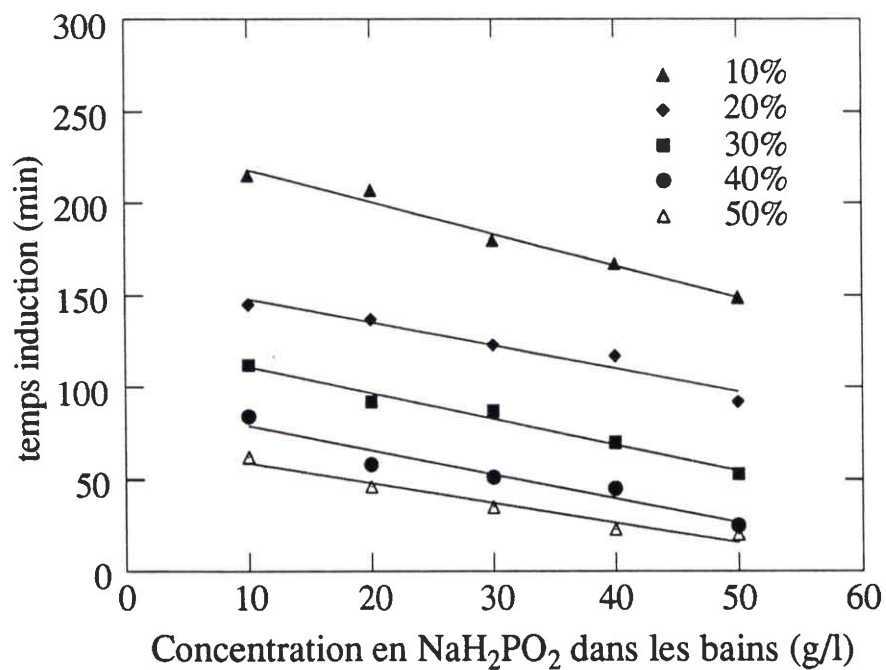


Figure I-1-2-1 : Variation du temps d'induction en fonction de la concentration en g/l de NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> dans les solutions mères et pour les bains (10% à 50%).



## II-2-2-Variation du pH des bains au cours du dépôt.

Le paramètre le plus important dans les dépôts de couche mince et de poudre de NiP est le pH [7], quelle que soit la composition du bain on remarque que :

Si le pH est trop basique par rapport à la valeur optimale, le dépôt sur les parois est gris, voire même noirâtre. Cette "coloration" correspond à la formation d'hydroxyde de Nickel  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [8].

Si le pH est inférieur à la valeur optimale, on observe une baisse de rendement. Le pH doit donc être maintenu dans des limites étroites, ce qui nécessite un tampon.

On a pu noter que la teneur en phosphore dans la poudre diminue avec une augmentation du pH (cf. figure I-2) [9].

En maintenant durant le dépôt la température constante et l'agitation nulle, nous avons représenté graphiquement les variations du pH en fonction du temps pour différents bains (cf. figures I-3-1 et 2) et pour différents volumes du catalyseur.

Le pH initial varie très peu quelle que soit la quantité de  $\text{PdCl}_2$  ajoutée dans le bain. Nous notons une diminution rapide du pH dès que commence à se former le dépôt. Sa décroissance est beaucoup plus rapide lorsque le bain est riche en hypophosphite ou lorsque la quantité de  $\text{PdCl}_2$  est importante.

Le pH est sensiblement constant pour chaque bain au bout d'un temps d'autant plus court que le volume de  $\text{PdCl}_2$  est important.

## III-Technique de dosage du phosphore.

Plusieurs méthodes existent pour déterminer le pourcentage atomique en phosphore dans les poudres de NiP à savoir :

- Analyse par microanalyseur sonde électronique.
- Spectroscopie atomique.
- Analyse par absorptiométrie.

### III-1-Dosage à la microsonde de Casting.

Il s'agit d'un dosage à l'aide d'un microanalyseur à sonde électrique dû à Casting. C'est un instrument quasi ponctuel, le volume de la région analysée est de l'ordre du micron cube. On envoie sur l'échantillon un pinceau très fin

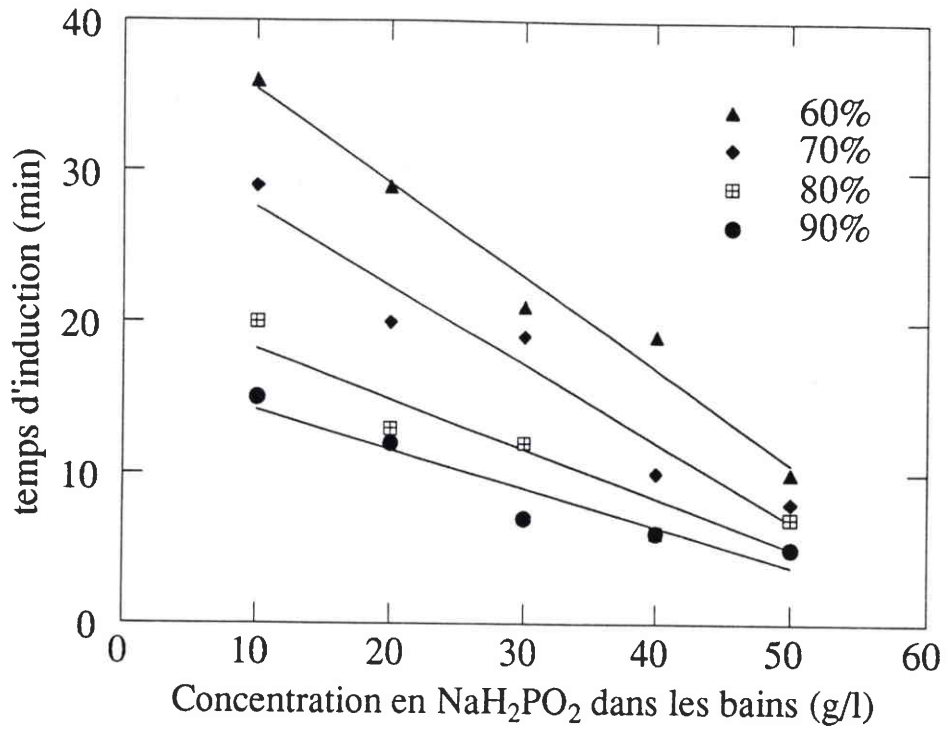


Figure I-1-2-1 : Variation du temps d'induction en fonction de la concentration en g/l de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans les solutions mères et pour les bains (60% à 90%).

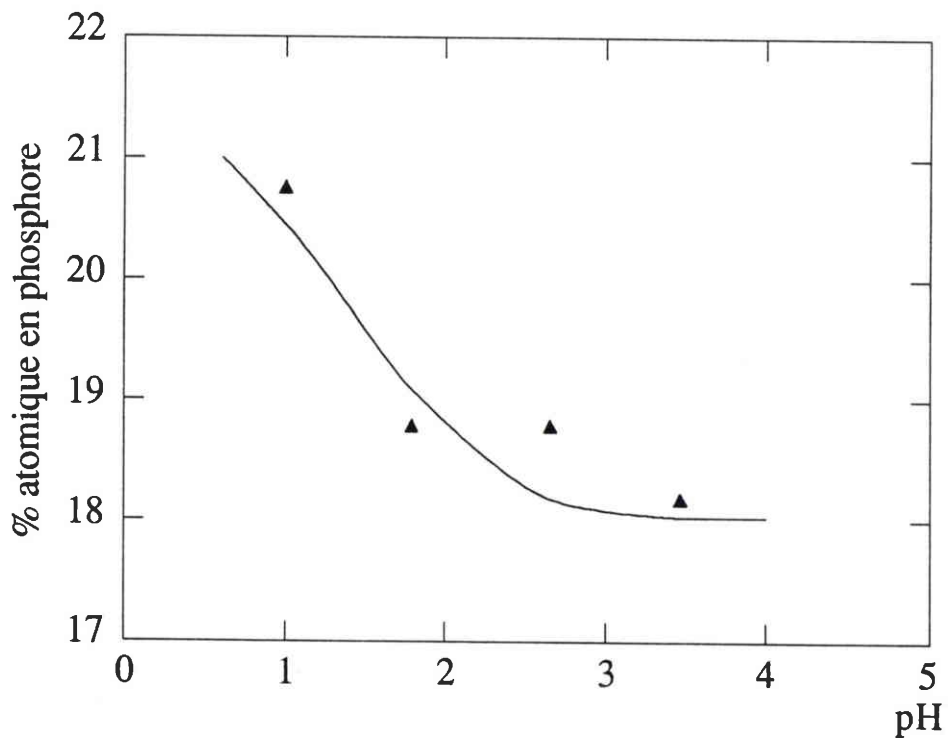


Figure : I-2 : Évolution du pourcentage atomique de phosphore dans l'alliage NiP en fonction du pH [9].

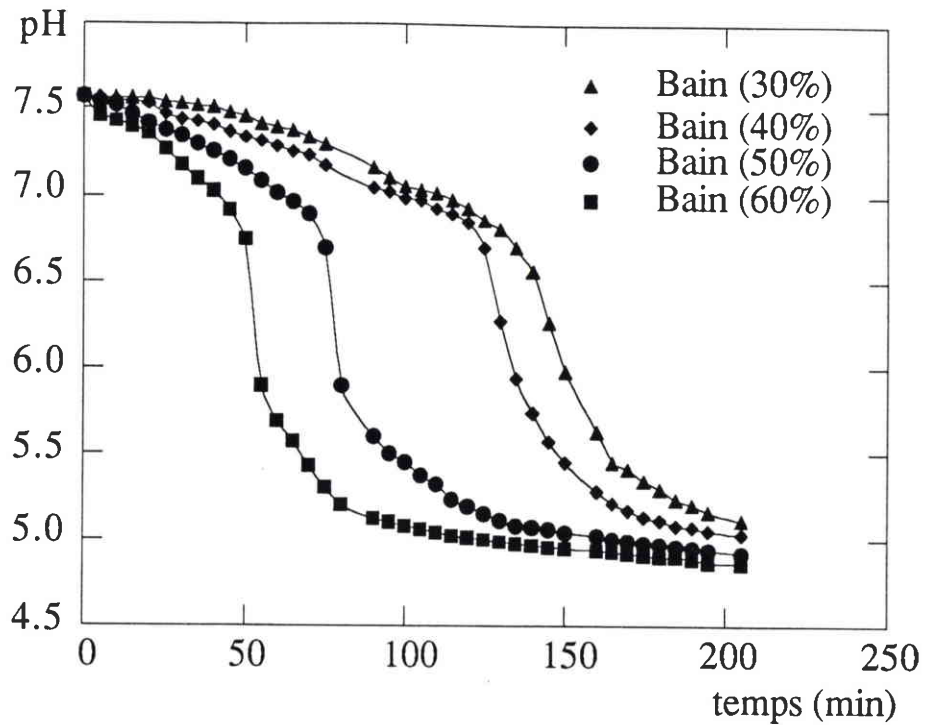


Figure : I-3-1 : Variation du pH en fonction du temps pour différents bains.  
 $10 \text{ cm}^3 \text{ PdCl}_2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $40 \text{ g/l NaH}_2\text{PO}_2$ , agitation nulle.

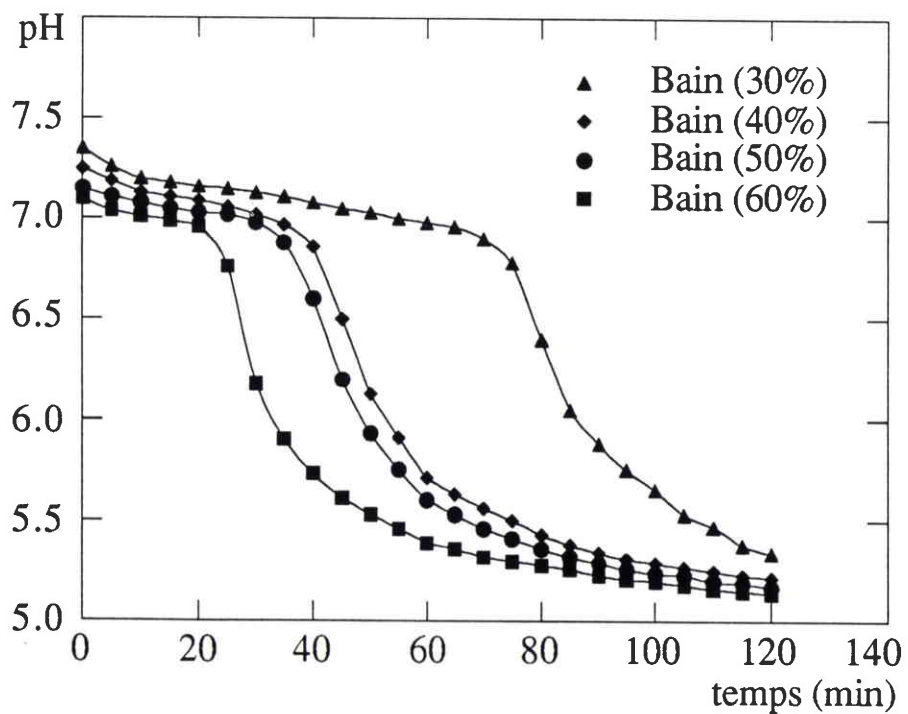


Figure : I-3-2 : Variation du pH en fonction du temps pour différents bains.  
 $20 \text{ cm}^3 \text{ PdCl}_2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $40 \text{ g/l NaH}_2\text{PO}_2$ , agitation nulle.

d'électrons (sonde électronique), à l'aide d'un microscope optique on observe l'échantillon pendant l'analyse en repérant de façon précise les points étudiés en suite l'analyse du rayon X émis permet, à l'aide d'un spectromètre à rayon X, l'identification et le dosage des éléments contenues dans l'alliage.

### III-2-Dosage absorptiométrique.

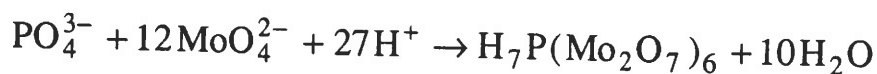
#### III-2-1-Appareillage.

On a utilisé un spectrophotomètre S 500 I de Secoman ayant un monochromateur gamme de 330 à 900 nm avec une résolution de 1nm, une précision de  $\pm 1$ nm et une reproductibilité de 0.5 nm.

La sélection des longueurs d'ondes est faite grâce à un montage optique original développé et breveté par Secoman. Le S 500 I utilise un convertisseur analogique à fonction de transfert logarithmique afin de lire l'absorbance de la cuve. Pour assurer une bonne stabilité à long terme et de s'affranchir des effets de la lumière ambiante, la lumière monochromatique est interpellée par un moteur asynchrone. Le signal reçu par la cellule de silicium est alternatif et après une amplification à gain programmable le signal est redressé. En fin la micro carte basée sur un 6502 assure la gestion du monochromateur, de la température de cuve et le gain programmable.

#### III-2-2-Principe.

Le dosage du phosphore se fait sur des masses de 1 à 5 mg. Il s'agit dans un premier temps d'une oxydation du phosphore en PO et dans un second temps d'une formation du complexe phosphomolybdique par le molybdate d'ammonium d'après la réaction suivante :



La solution obtenue est passée au spectrophotomètre préalablement étalonné après ajout du réactif.

### III-2-3-Mode opératoire.

Les étapes de notre travail de dosage sont les suivants :

La poudre de nickel-phosphore est dissoute dans quelques gouttes d'acide nitrique fumant qu'on évapore par la suite au bain de sable, nous ajoutons après quelques gouttes d'acide sulfurique afin d'éliminer les dernières traces d'ion  $\text{NO}_3^-$  empêchant le bleu d'apparaître.

Il nous reste une solution très concentrée que l'on étend à  $100 \text{ cm}^3$  avec de l'eau distillée. On prélève ensuite  $20 \text{ cm}^3$  de cette solution à laquelle nous ajoutons de l'ammoniaque jusqu'au virage de l'hélianthine. Nous connaissons ainsi la quantité d'ammoniaque nécessaire pour neutraliser les prises utilisées dans le dosage.

### III-2-4-Le réactif.

Le réactif est composé de deux solutions :

solution (a) contenant 1,5 g/l de sulfate d'hydrazine.

solution (b) contenant 20 g de molybdate d'ammonium,  $300 \text{ cm}^3$  d'acide sulfurique concentré puis on complète à un litre avec de l'eau distillée.

Le réactif est préparé, au moment du dosage, par mélange de  $10 \text{ cm}^3$  de la solution (a) et de  $25 \text{ cm}^3$  de la solution (b) complété à  $100 \text{ cm}^3$  avec de l'eau distillée.

Nous prélevons  $20 \text{ cm}^3$  de la solution à doser, nous neutralisons par l'ammoniaque, puis nous ajoutons  $20 \text{ cm}^3$  de réactif. Le mélange est ensuite porté pendant 20 minutes au bain-marie à  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ , la coloration bleu apparaît pendant le chauffage. Après refroidissement on complète à  $50 \text{ cm}^3$  avec de l'eau distillée avant de passer la solution au spectrophotomètre préalablement étalonné.

### III-2-5-Courbe d'étalonnage.

Le mode opératoire est le même que celui concernant les mesures. On réalise des bleus phosphomolybdiques à partir d'une solution titrée de phosphate monopotassique anhydre  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Nous préparons une solution mère de 1,0967 g/l de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  [14]. Nous en prélevons  $10 \text{ cm}^3$  que nous diluons à  $1000 \text{ cm}^3$ , nous avons alors une solution à 50 $\gamma$  ( $1\gamma = 10^{-3} \text{ g}$ ) de phosphore pour  $20 \text{ cm}^3$  soit 50  $\gamma\text{P}/20 \text{ cm}^3$ . Par dilution nous avons préparé des solutions de différentes concentrations en phosphore (cf. Tableau I-2).

Solution YP/20cm <sup>3</sup>	5	10	15	20	25	30	35	40	45	-
Volume (50YP/20cm <sup>3</sup> ) en cm <sup>3</sup>	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
H <sub>2</sub> O cm <sup>3</sup>	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0

Tableau I-2.

Afin d'étalonner le spectrophotomètre on a procédé à température ambiante à un balayage spectrale des solutions étalons (cf. figure I-4). Ainsi on a pu noter que 825 nm est la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption du bleu phosphomolybdique.

On a tracé la courbe d'étalonnage avec les deux longueurs d'ondes 825 nm et 836 nm, cette dernière qui est utilisée par plusieurs auteurs. Ainsi on remarque que la droite d'étalonnage 836 nm commence à diverger par rapport à celle de 825 nm à partir de 10 YP/20 jusqu'à ce qu'elle atteigne 2% d'écart pour 50 YP/20.

Après avoir tracé la courbe d'étalonnage (cf. figure I-5), on a effectué un balayage spectrale des solutions à doser (cf. figure I-6) suivant le mode opératoire cité au paragraphe III-2-2, les pourcentages atomiques de phosphore des différentes poudres élaborées sont portés sur le tableau I-3.

Bain (%)	20	30	40	50	60
% atomique en phosphore	8	9	11	12	17

Tableau I-3 : Pourcentage atomique en phosphore des différentes poudres élaborées à partir des bains 20, 30, 40, 50 et 60 %, 15 cm<sup>3</sup> PdCl<sub>2</sub>, T = 20 °C, 40 g/l NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, agitation nulle.

Sur la figure I-7 on a tracé les variations du pourcentage atomique en phosphore dans les poudres en fonction du pourcentage massique dans les poudres. On note ainsi à partir de cette figure une évolution linéaire selon l'équation suivante :

$$\tau (\% \text{ at}) = 0.64542 + 1.6752 \cdot \tau' (\% \text{ mass})$$

avec un coefficient de corrélation : R = 0,99

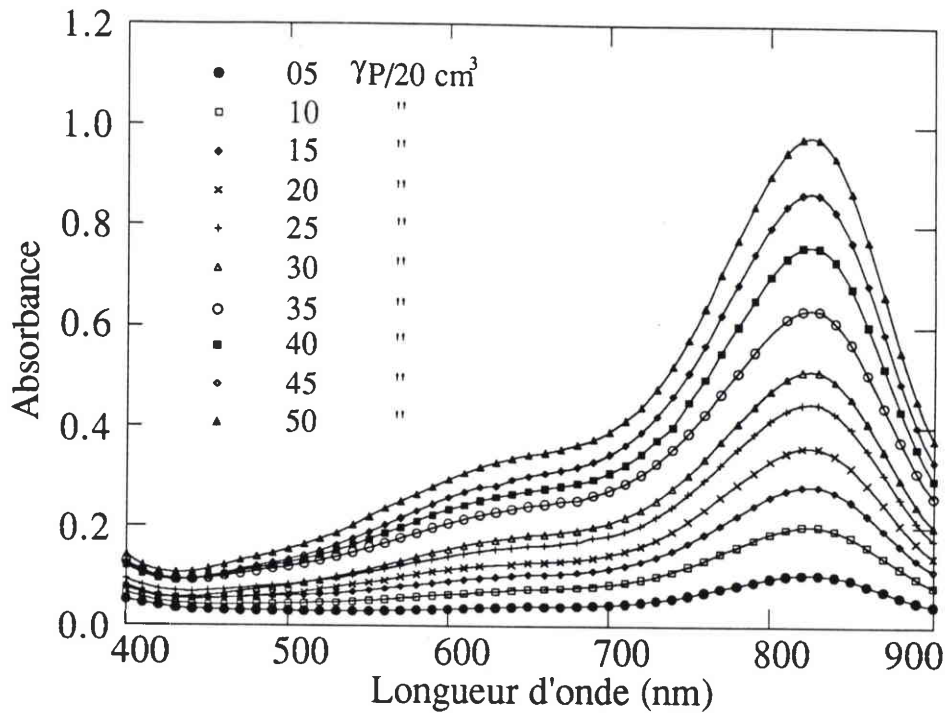


Figure I-4 : Évolution de l'absorbance des solutions étalons en fonction de la longueur d'onde.

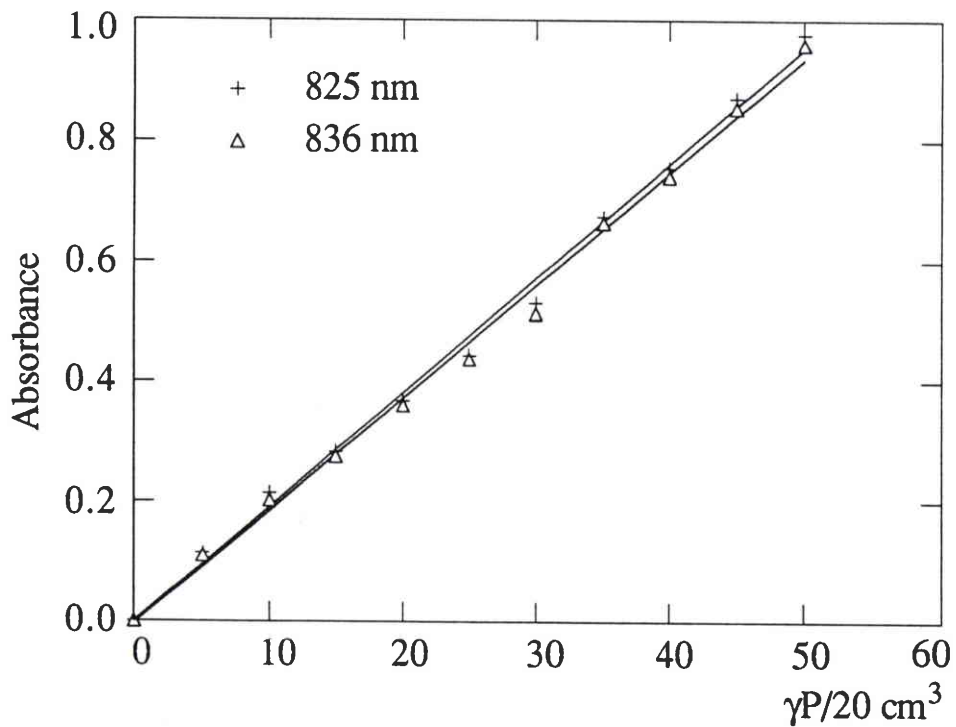


Figure I-5 : Courbe d'étalonnage.

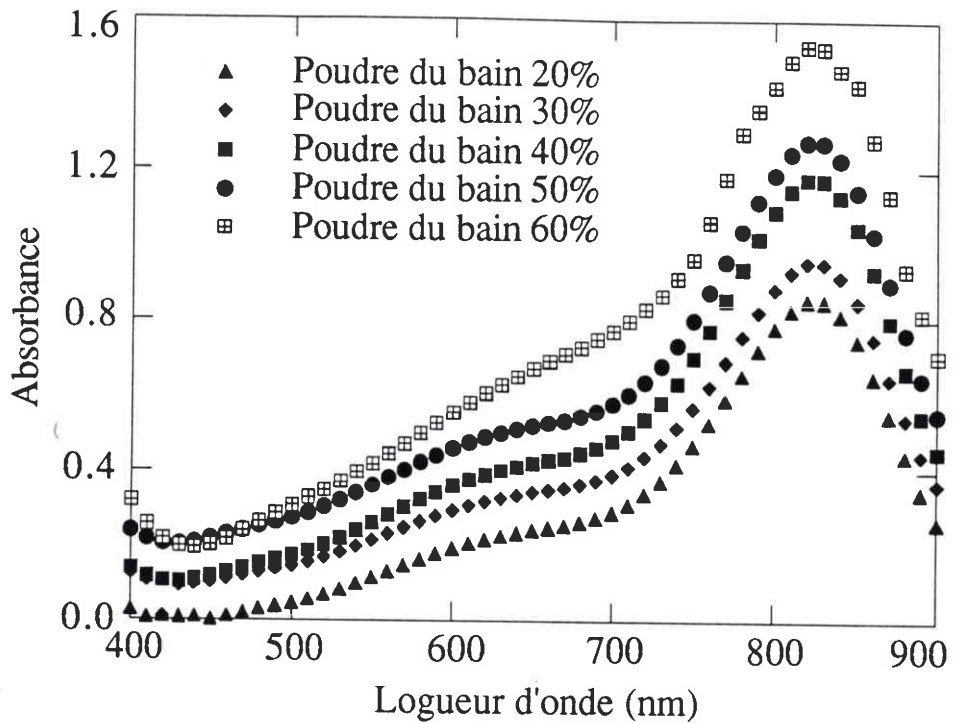


Figure I-6 : Évolution de l'absorbance des poudres à doser en fonction de la longueur d'onde.

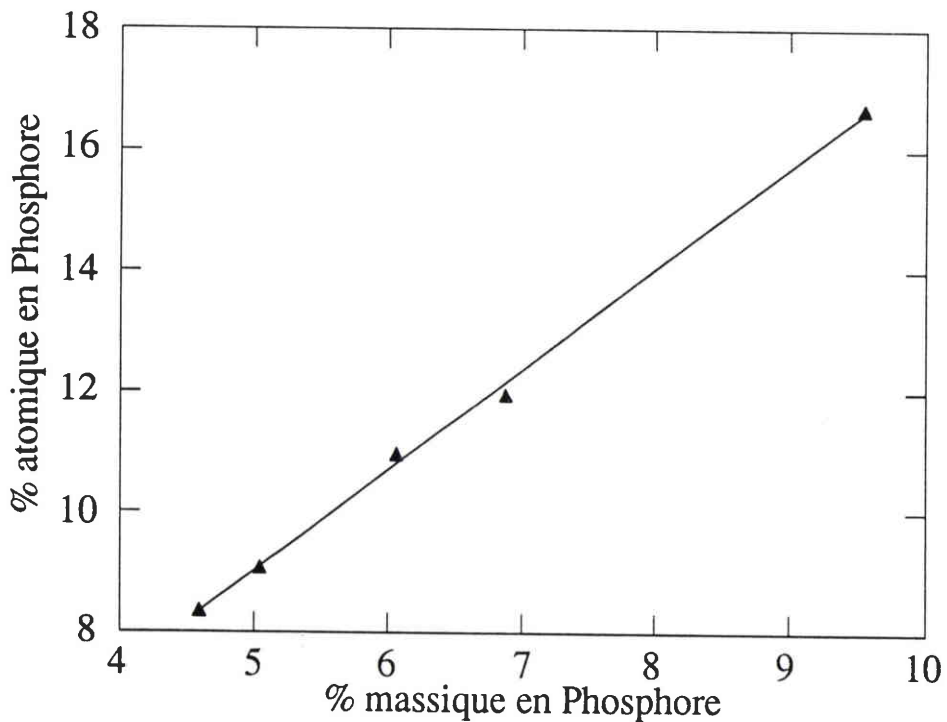


Figure I-7 : Variation du pourcentage atomique en phosphore des poudres élaborées en fonction du pourcentage massique en phosphore.



## **IV-Paramètres influençant les conditions d'élaborations.**

### **IV-1-Influence de la température.**

L'augmentation de la température favorise la cristallisation du nickel en augmentant la vitesse de germination et de croissance des germes, ce qui explique, qu'à des températures différentes on peut obtenir des poudres de compositions voisines mais de structures différentes.

On observe aussi que l'élévation des températures d'élaboration permet de limiter les contraintes internes dans les dépôts, provoque un accroissement du pourcentage atomique en phosphore et diminue le temps d'induction [9, 13] (cf. figure I-8).

### **IV-2-Influence de l'agitation.**

L'agitation du bain selon Mbemba [8] favorise le renouvellement des espèces chimiques et le dégagement de l'hydrogène qui se fait en abondance dès qu'on ajoute le catalyseur dans le bain. La figure I-9 illustre le rôle de la convection dans l'amorphisation de l'alliage déposé. La génération de l'état amorphe exige l'utilisation de la convection forcée (agitation mécanique); son absence conduit à des dépôts cristallins pauvre en métalloïde.

### **IV-3-Influence de la concentration en phosphore dans le bain.**

Différents auteurs [7, 9, 10, 11] ont constaté, avec des conditions d'élaborations différentes, qu'un accroissement de la concentration en acide phosphoreux dans le bain est à l'origine de l'augmentation du pourcentage atomique de phosphore dans l'alliage (cf. figures I-10).

On a porté sur la figure I-11 les variations de la teneur en phosphore dans les poudres obtenue pour différentes concentrations de l'hypophosphite de sodium dans les bains. On note alors une évolution linéaire du taux de phosphore dans les dépôts en fonction du pourcentage volumique de la solution d'hypophosphite de sodium dans les bains et on obtient un maximum de 19 % at P pour 50 g/l de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution mère et pour 90 % en volume d'hypophosphite.

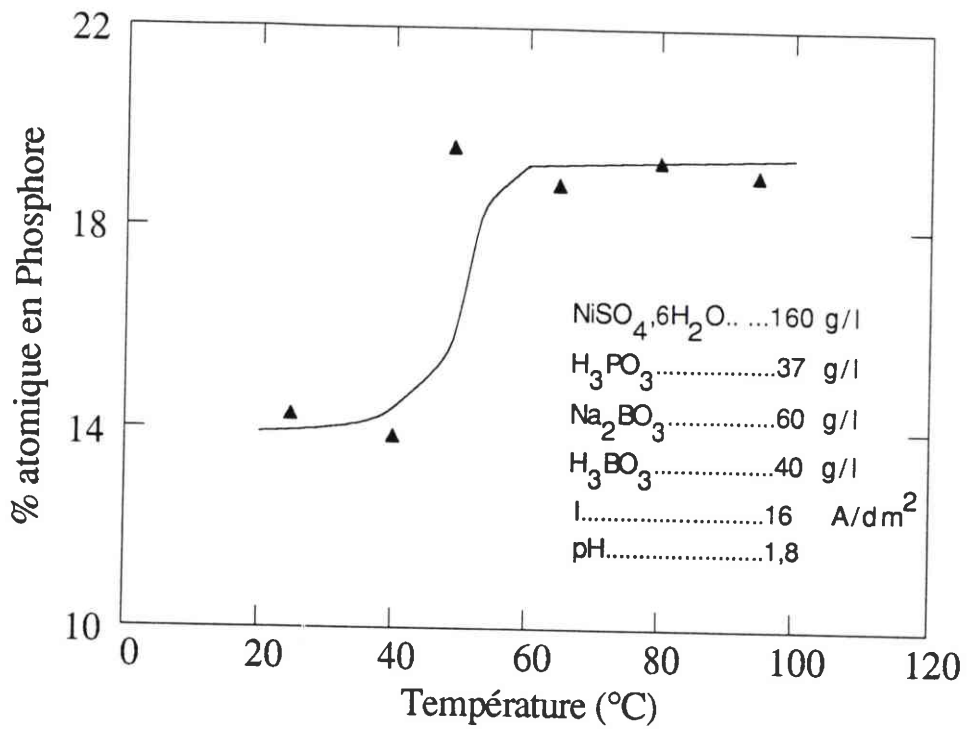


Figure I-8 : Évolution du pourcentage atomique en phosphore dans l'alliage NiP en fonction de la température du bain [9].

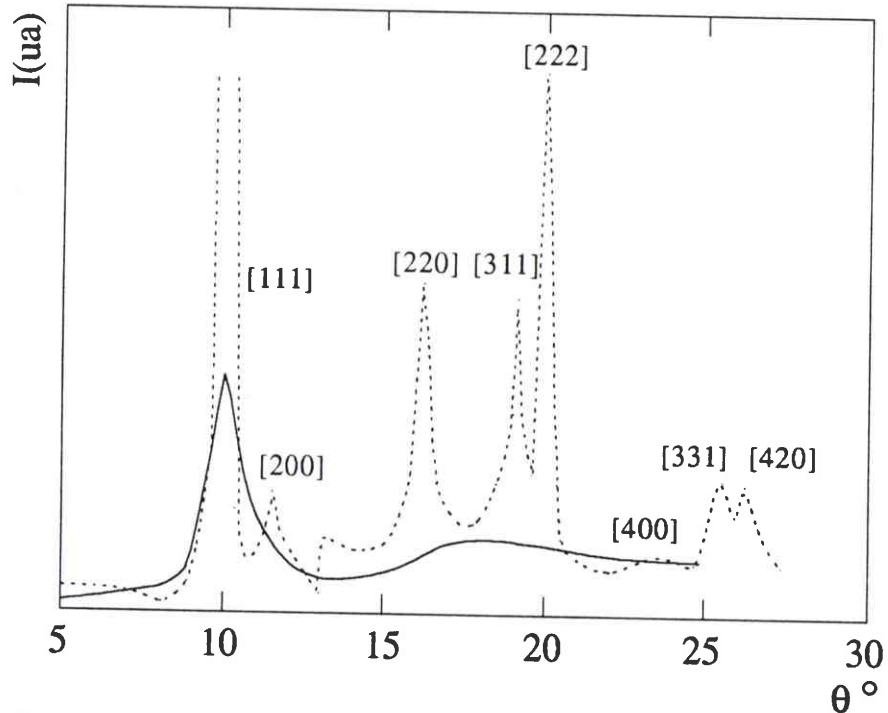


Figure I-9 : Effet de l'agitation sur la structure des alliages NiP [8].  
 — : Convection naturelle : 8,9 at P dans le dépôt.  
 --- : Convection naturelle + convection forcée : 23,7 % at P dans le dépôt.

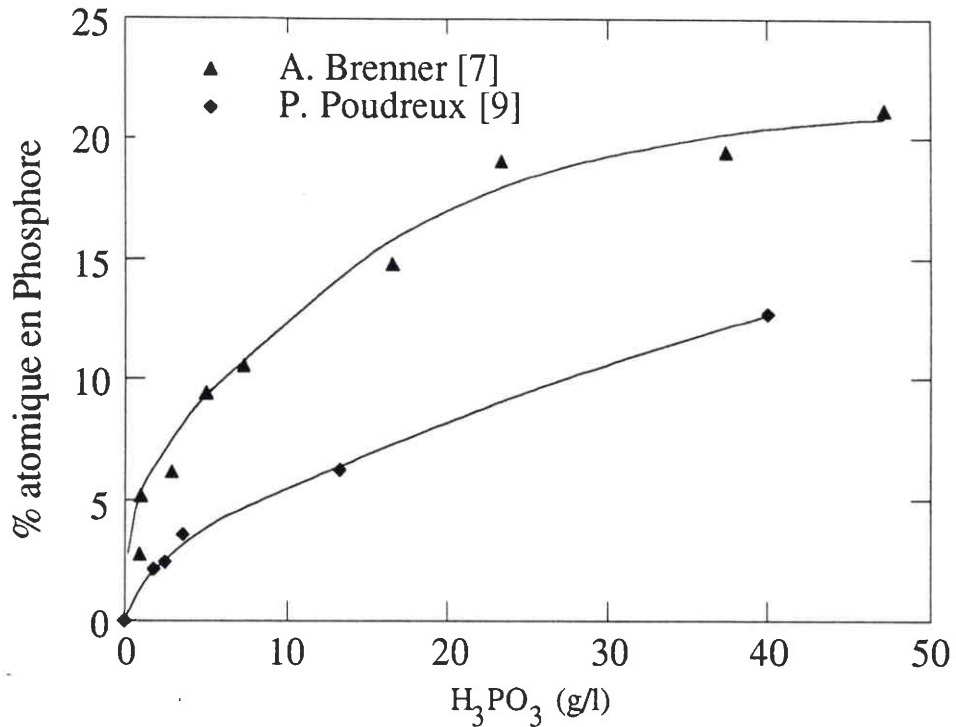


Figure I-10 : Évolution du pourcentage atomique en phosphore dans l'alliage NiP en fonction de la concentration en  $H_3PO_3$  dans le bain [7, 9].

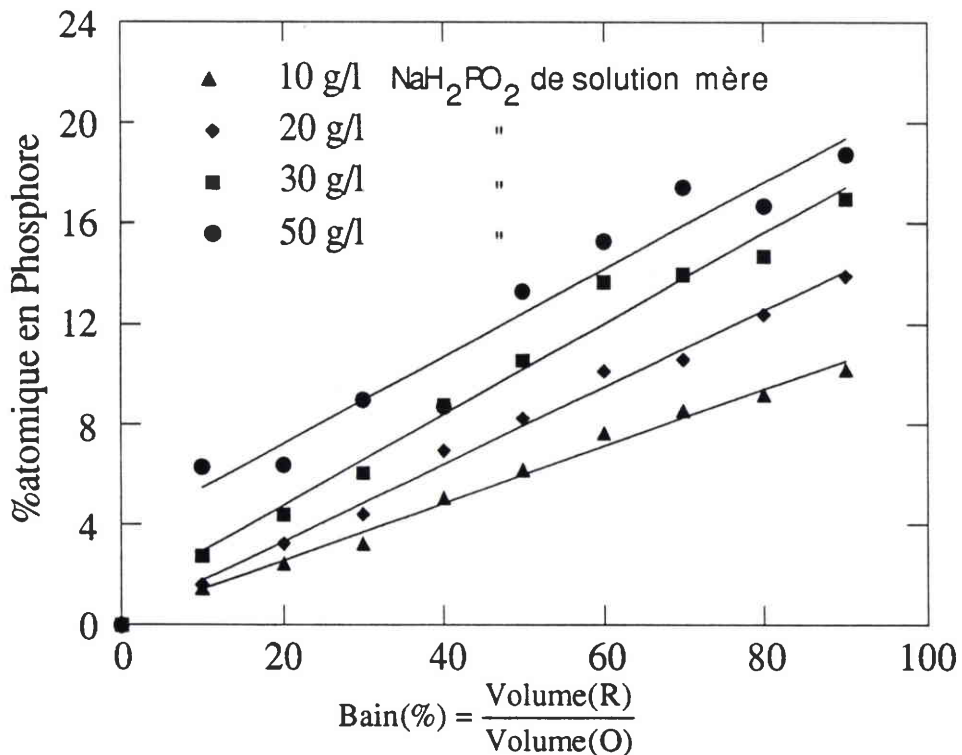


Figure I-11 : Évolution du pourcentage atomique en phosphore des poudres NiP élaborées en fonction du  $Bain(\%) = \frac{Volume(R)}{Volume(O)}$  pour différentes concentrations en  $NaH_2PO_2$  dans les solutions mères.

## V-Caractéristiques structurales des poudres NiP.

Les caractéristiques structurales des poudres et des dépôts NiP ont fait l'objet de nombreuses études [6, 16, 17]. Les méthodes de caractérisation les plus couramment utilisées sont les analyses radiocristallographiques [6, 9, 16, 18] et les analyses par diffraction d'électrons [6, 17, 19, 20].

Les mesures des propriétés magnétiques [17, 21, 22] permettent aussi d'obtenir des conclusions sur l'état structural de l'alliage. Toutefois ce n'est pas une méthode de caractérisation directe.

### V-1-Évolution des caractéristiques structurales en fonction de la teneur en phosphore.

Mbemba [8] a constaté que les alliages NiP présentent une grande parenté structurale et ils peuvent être classés en trois catégories :

- Poudres à teneur en P < 9 % at : structure polycristalline.
- Poudres à teneur en 9 % at < P < 15 % at : structure mixte dans laquelle on observe une phase amorphe et une phase polycristalline.
- Poudres à teneur en P > 15 % at : structure amorphe.

Pour les faibles teneurs en phosphore (P < 9 % at) Machizaud [6] a proposé une solution solide sursaturée de phosphore dissous dans le nickel cristallisé. Des conclusions similaires ont été faites par Maeda [17] et Vafaei [18], ils ont observé une structure cubique face centrée polycristalline de nickel correspondant au plan (111). De plus, Vafaei [18] tout comme Poudreux [9] observent respectivement par diffraction d'électrons et diffraction de rayons X une diminution de la taille des cristallites avec la teneur en phosphore croissante.

La deuxième catégorie d'alliages plus riche en phosphore (9 % at < P < 15 % at) présente d'après Machizaud [6] une structure mixte dans laquelle coexiste la phase cubique face centrée du nickel et une phase amorphe dont la composition et la structure pourraient être voisines de celles de Ni<sub>3</sub>P. Ces alliages présentent un caractère microcristallisé et/ou pseudo amorphe. En effet, les auteurs observent sur les diagrammes de diffraction une progression des pics de Bragg et la disparition de certains notamment de la réflexion (200) lorsque le taux de phosphore croît.

La troisième classe de poudres qui titre des teneurs en phosphore supérieure à 15 % at P est totalement amorphe [6, 9, 17, 18, 23], elle est

caractérisée par la présence d'anneaux de diffusions larges et l'existence d'un épaulement sur le deuxième anneau du côté des grands angles de diffusion.

L'étude des caractéristiques structurales des alliages NiP a permis d'imaginer différents modèles structuraux théoriques et de comparer leur fonctions d'interférences et de distributions radiales [6, 23].

## V-2-Évolution de la taille des grains en fonction de la composition de l'alliage.

Des travaux très intéressants ont été effectués par Toth et Tyan [24] qui proposent un modèle structural différent des autres auteurs. Partant d'études effectuées par spectroscopie Auger et calcul thermodynamique, ils supposent que le phosphore se dépose sur une monocouche atomique autour des micro-grains de nickel pur, de formes quasi-sphériques. Compte tenu de cette hypothèse, ils proposent une relation entre le rayon  $r$  des grains supposés sphériques et le rapport  $X = \frac{\text{nombre d'atome de phosphore}}{\text{nombre d'atome de métal}}$ .

$$x = \frac{1}{2} \frac{4 \pi r^2 / \pi r_p^2 F_p}{\frac{4}{3} \pi r^3 / \frac{4}{3} \pi r_c^3 F_c} = \frac{3,3}{r}$$

$r$  : rayon du grain.

$r_p$ : rayon de l'atome de P,  $r_c$ : rayon de l'atome de métal.

$F_p$  et  $F_c$  : les facteurs d'empilement qui sont considérés être sensiblement égaux dans le cas du NiP.

Pour des grains en forme d'aiguilles, ils proposent :  $x = \frac{2,2}{r}$

Ces relations ont permis de tracer l'évolution de la taille des grains en fonction de la composition de la poudre et de comparer les courbes obtenues aux résultats expérimentaux des différents auteurs (cf. figure I-11) [16, 17, 19].

## VI-Caractéristiques des poudres NiP.

Les poudres obtenues sont rincée abondamment à l'eau déminéralisée. Les solutions de rinçage sont contrôlées par mesure de pH. Les opérations de rinçage sont répétées 10 à 15 fois jusqu'à obtention d'un pH neutre, les poudres sont ensuite séchées dans des bechers à 70 °C sous vide. Les poudres ainsi sont prêtes à l'emploi.

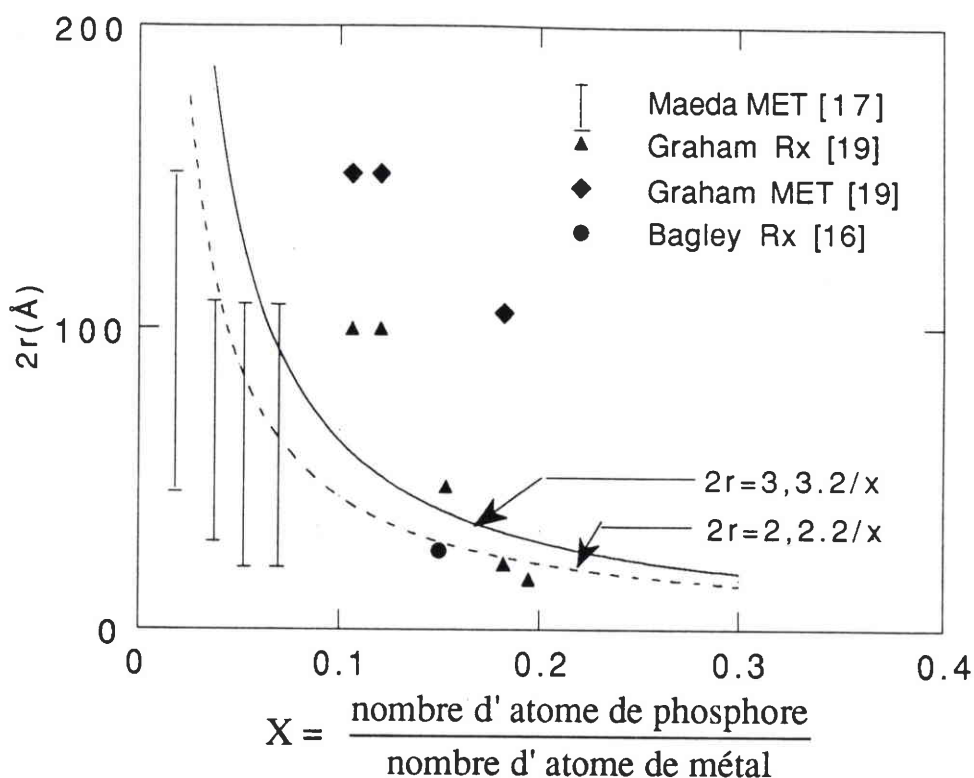


Figure 1-11 : Taille des grains en fonction de la composition de l'alliage [24].

### VI-1-État cristallographique.

La figure I-12 représente le diffractogramme de diffraction x d'une poudre à 12 % at P. L'introduction de phosphore perturbe la maille cfc du nickel, se traduisant par l'apparition d'un deuxième anneau ne correspondant pas à un plan de diffraction du Nickel. À cette échelle d'observation il semble que l'on ait superposition des diagrammes de phase, la première étant du nickel qui est à l'origine du caractère cfc, la seconde étant une phase solide amorphe.

Malheureusement on a pas pu mené une étude structurale très détaillé mais comme le confirme F. Machizaud [15] on pense qu'on a trois types de poudres :

- microcristaux de Ni prépondérants pour les poudres à 8 et 9 % at P.
- coexistence de microcristaux Ni et d'une phase amorphe pour les poudres à 11 et 12 % at P.
- phase amorphe prépondérante et des traces de microcristaux de Ni pour la poudre à 17 % at P.

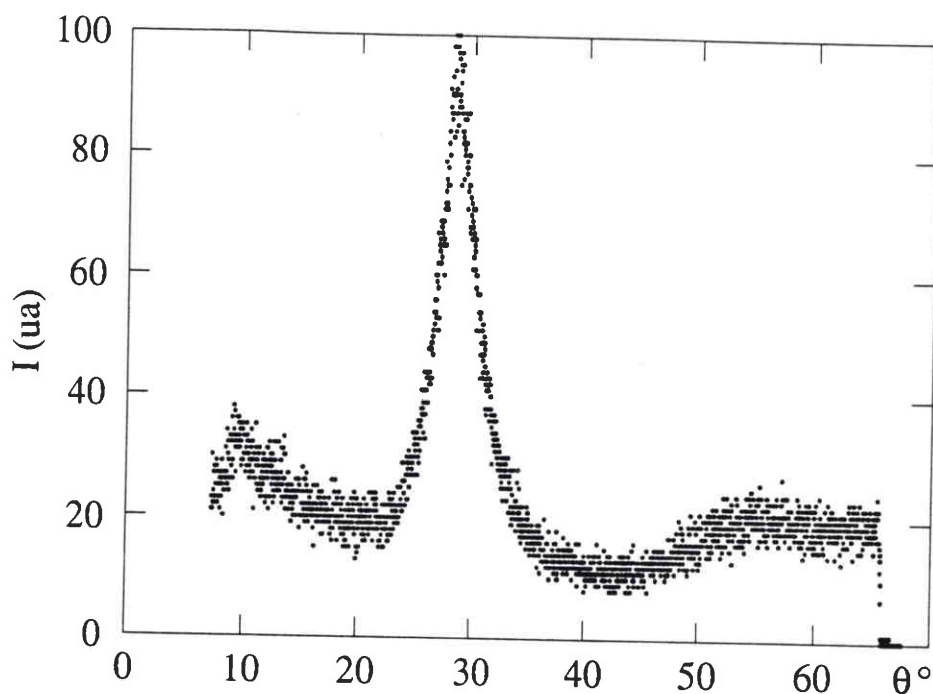


Figure I-12 : Diffractogramme de diffusion X de poudre à 12 % at P.

## VI-2-Morphologie et taille des particules.

On a signalé l'état sphérique des particules de nos poudres comme le confirme la planche I. On a porté sur la figure I-13 l'historgramme en aire de la zone observée sur la planche I où on remarque que plus des 3/4 des particules ont un rayon moyen de 0,2  $\mu\text{m}$ .

## VI-3-Densité apparente.

La poudre, tamisée à l'entrée d'un entonnoir, passe ensuite une succession de chicanes qui ont pour but d'assurer un remplissage homogène et reproductible et tombe enfin dans un récipient de volume connu. Après arasage de la surface, le récipient plein est pesé et, connaissant son volume ainsi et son volume à vide, on en déduit la densité apparente de la poudre. La densité apparente croît linéairement en fonction du pourcentage atomique en phosphore avec un coefficient directeur égal à  $30,3 \cdot 10^{-4} \text{ (g cm}^{-3} \tau^{-1})$ , avec  $\tau$  le % atomique en phosphore dans la poudre) (cf. figure I-14).

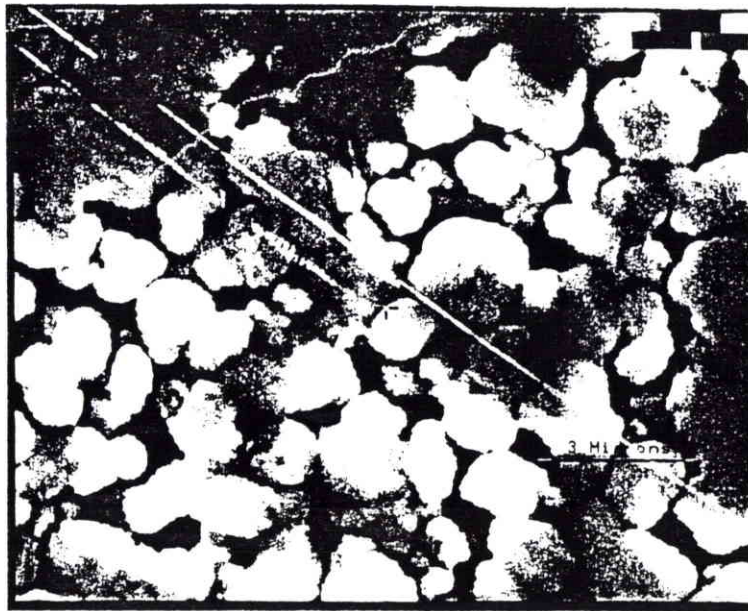


Planche I : Cliché au microscope électronique à balayage pour la poudre à  $\tau = 9\%$  at P.

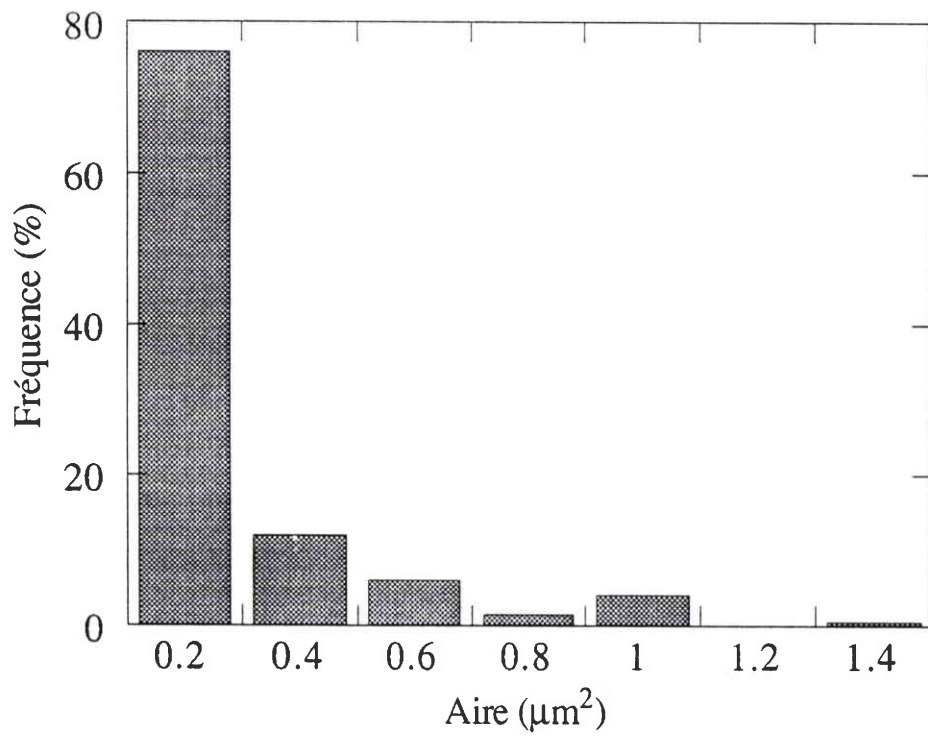


Figure I-13 : Histogramme en aire de la zone observée sur la planche I.



#### VI-4-Densité tapée.

Elle a été déterminée à l'aide d'une éprouvette cylindrique graduée dans laquelle une certaine quantité de poudre a été vibrée de bas en haut durant un temps suffisamment long pour que l'on n'observe plus de variation de hauteur du niveau de la poudre. Après avoir ainsi déterminé le volume de la poudre "tapée", celle-ci est pesée, le rapport de ces deux mesures permet d'en calculer la densité "tapée", elle décroît linéairement en fonction du pourcentage atomique en phosphore avec un coefficient directeur égal à  $-0,0228 \text{ (g cm}^{-3} \tau^{-1})$  (cf. figure I-14).

#### VI-5-Variation de la densité théorique du NiP avec la teneur en phosphore.

La densité théorique NiP est donnée par la relation suivante :

$$D_{\text{NiP}} = D_{\text{P}} C_{\text{P}} + D_{\text{Ni}} C_{\text{Ni}} \quad \text{avec : } C_{\text{Ni}} = 1 - C_{\text{P}} \text{ ou}$$

- $C_{\text{P}}$  : le pourcentage en masse du phosphore.
- $C_{\text{Ni}}$  : le pourcentage en masse du nickel.
- $D_{\text{P}}$  : la densité du phosphore égal à  $2,7 \text{ g/cm}^3$ .
- $D_{\text{Ni}}$  : la densité du nickel égal à  $8,9 \text{ g/cm}^3$ .

La densité théorique du NiP décroît linéairement en fonction du pourcentage atomique en phosphore (cf. figure I-15) selon l'équation :

$$D_{\text{NiP}} (\text{théorique}) = 8,9 - 3,64 \cdot 10^{-2} \cdot \tau (\%)$$

avec un coefficient de corrélation  $R = 0,99$ .

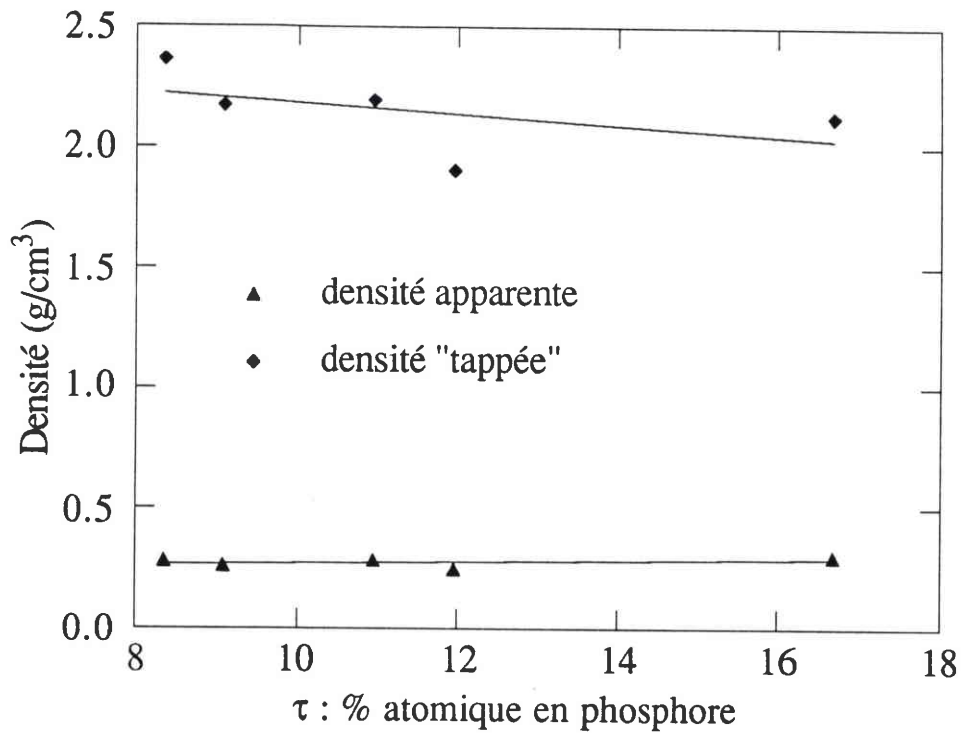


Figure I-14 : Variation de la densité apparente, tapée en fonction du pourcentage atomique en phosphore.

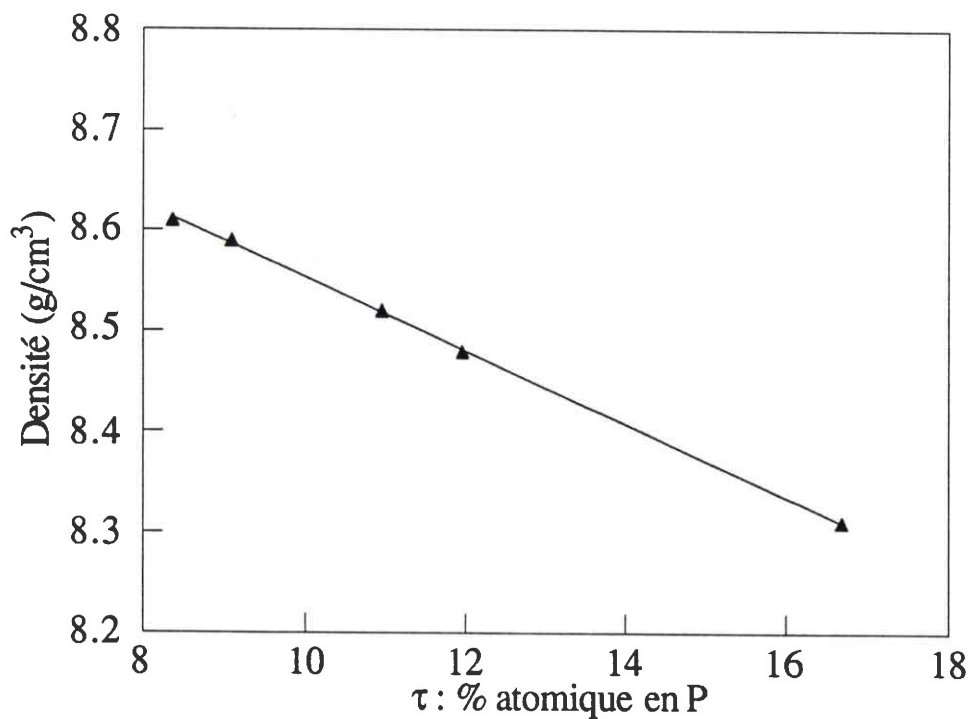


Figure I-15 : Évolution de la densité théorique du NiP en fonction du pourcentage atomique en phosphore.

## VII-Conclusion.

La méthode que nous avons mis en œuvre pour la préparation de poudres NiP par réduction chimique sans agitation nous a permis d'obtenir des poudres homogènes et reproductibles en maintenant constant tous les paramètres physico-chimiques excepté la concentration en hypophosphite de sodium dans les bains.

Comme le confirme F. Machizaud [15] on pense qu'on a trois types de poudres :

- microcristaux de Ni prépondérants pour les poudres à 8 et 9 % at P.
- coexistence de microcristaux Ni et d'une phase amorphe pour les poudres à 11 et 12 % at P.
- phase amorphe prépondérante et des traces de microcristaux de Ni pour la poudre à 17 % at P.

On a pu ensuite mettre en évidence l'évolution linéaire du pourcentage atomique en phosphore en fonction de la concentration en phosphore dans les bains où s'effectue le dépôt.

La densité théorique du NiP amorphe est moins dense que son homologue cristallisé d'environ 0,6 à 1,4 % [14] elle décroît proportionnellement à la quantité de métalloïde dans la poudre.

# **Références Bibliographiques Partie I**

**Bibliographie Partie I**

- [1] A. Lawley,  
J. Metals, 33(1981)11.
- [2] Brenner, Riddel, J. Res. N.B.S, 39(1947)38.  
J. Res. N.B.S, 44(1930)114.  
J. Res. N.B.S, 37(1946)1.
- [3] J. Fléchon, "Contribution à l'étude des dépôts chimiques de NiP.  
Dépôt sur verre par réduction de l'hypophosphite de sodium".  
Thèse d'état, Nancy I, 1960.
- [4] P. Covallotti, G. Savago,  
Electrochim. Metal, Ital, 2(1968)239.
- [5] R. M.Ludes,  
Plating., 51(1964)969.
- [6] F. Machizaud, "Contribution à l'étude électrique et structurale des  
dépôts chimique NiP"  
Thèse de doctorat d'état Nancy I, 1973.
- [7] A. Brenner, P. Couch, E. Williams,  
N.B.S., 44(1950)44.
- [8] G. Mbemba, "Contribution à l'étude des alliages électrolytiques  
amorphes de "Ni-P".  
Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle Nancy I, 1981.
- [9] P. Poudreux,  
D.E.S, Toulouse, 1986.
- [10] C. Rajagopal, M. Mukherje, K. S. Rajagopal,  
Met. Finish., 82(1984)59.
- [11] Adams., Matheson,  
J. Cim. Phy., 56(1972)1989.
- [12] M. Fouletier, J. B. Mathieu, P. Noual, "Les applications de  
l'électrochimie à l'hydrométallurgie".  
Ed. Pluralis (1980).
- [13] L. Elabdelaoui,  
Thèse d'université ENI Metz, 1994.
- [14] G. S. Cargill,  
J. Appl. Phys., 41(1970)2248.
- [15] F. Machizaud, F. Kuhnast, J. Fléchon,  
Journal de physique, colloque C2, suppl. au n° 4, pp C2-83, 1975.

- [16] B. G. Bagley, D. Turnbull,  
J. Appl. Phys., 39(1968)5681.
- [17] Maeda.,  
Trans. Mat. Rech. Metals, 12(1970)211.
- [18] E. Vafaei,  
Met. Trans., 94(1978)1449.
- [19] Graham., Lindsay., Read.,  
J. Electrochem. Soc., 112(1974)401.
- [20] K. Masui, T. Yamaha, Y. Hisamatsu,  
J. Metal Finish. Soc. Japan, 31(1980)211.
- [21] A. Brenner, G. E. Riddel,  
N.B.S., 39(1947)385.
- [22] Albert., Kovac., Lilienthal., Guire., Nakamura.,  
J. Appl. Phys., 38(1967)1258.
- [23] F. Machizaud, F. Kuhnast, J. Flechon,  
Ann. Chim., 3,1(1978)177.
- [24] Tyan., Toth.,  
J. of Electr. Materials, 3(1974)4.

## DEUXIEME PARTIE

MISE EN FORME DE POUDRES ÉLABORÉES  
ET CARACTERISATION DES COMPRIMÉS NIP

# **CHAPITRE II**

## **SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA DENSIFICATION DES POUDRES MÉTALLIQUES.**



## I-Introduction

L'étude de la densification des poudres métalliques comporte l'aspect métallurgique (phénomène de frittage) et un aspect mécanique (rhéologie de la poudre). D'un point de vue rhéologique la densification provient de la déformation plastique des particules en compactage à froid et de leur déformation viscoplastique en compactage à chaud.

Différentes lois de compaction, théoriques ou empiriques, ont été proposées. Les premières décrivaient la compaction de poudres métalliques monodispersées; les modèles se sont peu à peu compliqués pour tenir compte de la présence de différentes classes de pores.

la densification des poudres métalliques sous l'action d'une pression extérieure et de la température se produit en plusieurs étapes : on observe tout d'abord un réarrangement des particules qui cherchent une configuration plus stable, puis un rapprochement de leurs centres dû aux déformations (fluage) et enfin, à haute température, la diffusion qui, par transport de matière, assure la densification complète. Cette présentation est plutôt schématique, en effet, il sera mis en évidence dans la partie III un recoupement de ces différentes étapes; les modèles qui seront présentés traitent, partiellement ou totalement, de la déformation élasto-viscoplastique.

On distingue généralement deux types d'études. La première ne s'intéresse qu'aux phénomènes de densification sous contraintes isotropes ou quasi-isotropes. La seconde, plus ambitieuse, essaie de déterminer, pour des poudres en cours de densification, la loi de comportement complète, c'est à dire pour des chemins quelconques dans l'espace des contraintes ou des déformations, la densification sous pression isotrope s'en déduisant comme cas particulier. Si la première approche peut se faire à partir d'un passage de l'échelle locale (particule) à l'échelle macroscopique (échantillon), la seconde reste pour l'instant purement phénoménologique et utilise essentiellement la mécanique des milieux continus. Dans le premier cas nous parlerons de modèles de densifications divisés en lois empiriques et modèles microscopiques; dans le second, des lois de comportement.

## II-Les lois de compressibilité.

### II-1-Les lois empiriques.

Ce sont des lois qui s'appliquent aux milieux poreux en général et aux poudres métalliques en particulier, en compactage à froid. Elles relient la pression  $P$  à la densité relative  $d$ . Les constantes sont déterminées par ajustement aux résultats expérimentaux et bien souvent leurs sens physique n'apparaît pas clairement.

#### II-1-1-Équation de Heckel [3].

Une loi des plus anciennes est celle de Shapiro, Kolthoff et Konopicky [4], reprise par Heckel qui a décrit la compaction de poudres métalliques comme une réaction chimique du premier ordre, où les pores sont les réactifs et la densification le produit de la réaction. L'interdépendance de la pression et de la densité relative  $d$  est donnée par la relation suivante :

$$\frac{d}{dP}(d) = A(1 - d) \quad (1)$$

soit

$$\text{Ln}\left(\frac{1}{1 - d}\right) = AP + B \quad (2)$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes,  $A$  caractérise la déformation plastique des particules. Cette loi semilogarithmique est vérifiée, excepté aux faibles pressions, pour lesquelles des mécanismes de réarrangement doivent être pris en compte.

#### II-1-2-Équation de Brackpool [30].

Brackpool a étudié le compactage de poudres de fer, de cuivre, de nickel, d'acier et d'argent. Afin de relier la pression de compactage au volume et à la densité du compacté il propose une formule basée sur l'équation de déformation plastique :

$$P = K_B \epsilon^n \quad (3)$$

$K_B$  est une constante et  $\epsilon$  est donnée par la relation :

$$\epsilon = \text{Ln} \left( \frac{V_T - V}{V_T - V_\infty} \right) = \text{Ln} \left[ \frac{D - D_T}{D(1 - D_T)} \right] \quad (4)$$

où :

-  $V_T$ ,  $V$  et  $V_\infty$  sont respectivement le volume de la poudre "tapée", le volume à la pression  $P$  et le volume à densité théorique.

-  $D$  et  $D_T$  sont respectivement la densité relative à la pression  $P$  et la densité "tapée".

A ces lois empiriques ont succédé des formules dans lesquelles certaines caractéristiques mécaniques du matériau dense apparaissent clairement. Par exemple, Shutterleworth et Mackenzie [10], repris par Murray, Rodgers et Williams [11], pour la densification à chaud, traitent le matériau comme solide de Bingham de seuil plastique  $\sigma_0$  et de viscosité newtonienne  $\eta$ . La vitesse de densification est donnée par :

$$\frac{d}{d_0} = \frac{3}{4\eta} \frac{1-d}{d_0} \left[ P' - \sqrt{2} \text{Ln} \left( \frac{1}{1-d} \right) \right] \quad (5)$$

### II-1-3-Équation Kawakita et Ludde [8].

Kawakita et Ludde proposent d'exprimer le degré de réduction du volume de l'échantillon en fonction de la pression appliquée  $P$ , par la relation suivante :

$$C = \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{abP}{1 + bP} \quad (6)$$

où  $C$  est le coefficient de réduction du volume initial de l'échantillon,  $V_0$  le volume initial apparent,  $V$  le volume de la poudre sous la pression  $P$ ,  $a$  et  $b$  sont des constantes caractéristiques de la poudre.

Les constantes  $a$  et  $b$  peuvent être déterminées graphiquement en mettant l'équation (6) sous la forme (7) et en traçant le graphique correspondant :

$$\frac{P}{C} = \frac{1}{ab} + \frac{P}{a} \quad (7)$$

#### II-1-4-Équation de Balshin [1, 2].

Concernant les métaux et les céramiques, Balshin considère le travail fourni lors de la compaction de poudres, tout en négligeant la compression élastique du matériau. Ce travail conduit à une variation du volume  $V$  de l'échantillon et est proportionnel à la variation de la pression appliquée  $P$  :

$$dW = -PdV = kdP \quad (8)$$

Soit

$$\ln P = -AV + B \quad (9)$$

où  $A$ ,  $B$  et  $k$  sont des constantes.

Cette loi est plus généralement exploitée sous la forme :

$$1/d = A' + B'\ln P \quad (10)$$

où  $d$  est la densité relative de l'échantillon,  $A'$  et  $B'$  des constantes.

#### II-1-5-Équation de Cooper et Eaton [7].

Ces auteurs proposent un modèle mathématique qui décrit le comportement à la compaction d'une poudre céramique fine et ne contenant pas d'agglomérats. Ils envisagent deux processus : le premier est le remplissage des vides de même ordre de grandeur que les particules originales, le second est le remplissage d'espaces de taille inférieure à celles des particules originales. Ce dernier processus implique un écoulement plastique et/ou une fragmentation des particules, d'où une évolution possible de la distribution en taille des particules.

Le remplissage d'un même type  $i$  de pores, supposés de même volume, se traduit par la variation relative du volume de ces pores  $V_i^*$  et que les auteurs traduisent empiriquement par une variation exponentielle de  $1/P$  :

$$V_i^* = (V_0 - V_i) / (V_0 - V_{i,\infty}) = \exp(-K_i/P) \quad (11)$$

Avec

- $V_0$ , le volume initial du matériau lorsque aucun trou n'est rempli ( $P=0$ ),
- $V_i$  le volume du compact lorsque des vides de même type  $i$  ont été remplis à la pression  $P$ ,
- $V_{i,\infty}$  le volume du compact quand tout les vides de type  $i$  ont été comblés.

Ils définissent un coefficient  $a_i$  associé au processus  $i$ , qui caractérise la diminution du volume théorique atteinte par ce processus, à pression infinie.

$$a_i = (V_0 - V_{i,\infty}) / (V_0 - V_\infty) \quad (12)$$

Avec  $V_\infty$ , le volume théorique du compact lorsque tout les pores sont remplis.

Dans le cas de  $n$  types de vides, les  $n$  processus de remplissage de ces vides sont supposés largement indépendants, et le raisonnement précédant est répété  $n$  fois. La variation relative globale du volume des pores  $V^*$ , résultant des  $n$  mécanismes s'écrit :

$$V^* = (V_0 - V) / (V_0 - V_\infty) \quad (13)$$

$V$  étant le volume du compact à la pression  $P$ .

Soit

$$V^* = \sum_{i=1}^n a_i V_i^* \quad (14)$$

Dans le cas de poudres fines,  $n$  vaut 2; les auteurs trouvent une bonne adéquation entre calculs théoriques et résultats expérimentaux.

Van Der Zwan et Ziskens [9] montrent que les relations (6) et (14) sont très voisines et deviennent identiques aux très hautes pressions, dans le cas de poudres constituées uniquement de particules élémentaires massives.

### II-1-6-Équation de Duckworth [5].

Duckworth exprime la résistance à la compression d'un matériau comme une fonction exponentielle de sa porosité :

$$R = R_0 e^{-bp} \quad (15)$$

Avec  $R$  la résistance à la compression d'un matériau poreux,  $R_0$  celle d'un matériau dense,  $p$  la fraction volumique des pores, et  $b$  une constante. Pour Niesz et col [6], la pression de compaction  $P$  peut être assimilée à la résistance à la compression isostatique de l'échantillon de poudre compactée, soit :

$$P = K e^{-bp} \quad (16)$$

ou encore :

$$\ln P = K' - bp \quad (17)$$

Avec  $K$  et  $K'$  des constantes.

De nombreux auteurs emploient cette représentation qui revient à exprimer la densité en fonction du logarithme de la pression.

## II-2-Les lois microscopiques.

### II-2-1-Modèle de densification à froid de Arzt, Ashby et Easterling [12].

Les modèles de densification à froid doivent répondre à une question simple : pour un milieu poreux ayant une densité initiale  $d_0$  et dont le matériau constitutif a une contrainte d'écoulement  $\sigma_y$  quelle pression extérieure  $P$  faut-il appliquer pour atteindre une densité relative  $d$  donnée ?

Arzt, Ashby et Easterling [12] répondent à cette question en proposant un modèle qui se décompose en deux étapes :

Étape initiale : le milieu poreux est supposé constitué d'un assemblage aléatoire de sphères de même rayon pour le quel le nombre de contact interparticulaire varie avec la densité relative conformément à l'étude d'Arzt (cf. annexe I-2), les auteurs supposent que le matériau constitutif a un comportement rigide plastique. Cela veut dire que, tant que la pression moyenne de contact n'a pas atteint le seuil provoquant l'écoulement plastique de l'échantillon, aucune déformation des particules n'apparaît; la densification

ne se produisant que lorsque cette pression égale ce seuil. Ce seuil est donné par un critère d'indentation qu'est le suivant :

Des observations expérimentales faites dans le cadre de l'étude de l'indentation montrent qu'un matériau non écrouissable se déforme lorsque la pression moyenne de contact est de l'ordre de trois fois la contrainte uniaxiale d'écoulement du matériau [14]. Des études théoriques entreprises par Ishlinsky confirment ces observations.

$$p = \frac{F}{a} = 3\sigma_y \quad (18)$$

où  $p$  est la pression moyenne de contact,  $F$  la force moyenne de contact,  $\sigma_y$  la contrainte d'écoulement uniaxial du matériau dense et  $a$  la surface de contact.

Les auteurs pour l'étape initial adoptent ce critère d'indentation, de même que la formule de Molerus [15] ce qui conduit à l'expression suivante pour la pression extérieure à appliquer au milieu poreux et permettant d'atteindre une densité relative donnée  $d$  :

$$P_{\text{lim}} = \frac{3\sigma_y}{4\pi R^2} aZd \quad (19)$$

$\frac{aZ}{R^2}$  étant donné par la formule suivante déduite de l'étude de Arzt.(cf. annexe I-2):

$$\frac{aZ}{R^2} = \frac{d - d_0}{d} [160(d - d_0) + 16] \quad (20)$$

$d$  est la densité relative,  $R$  est le rayon de la sphère de référence (cf. annexe I-2)

$a$ ,  $Z$  sont respectivement la surface moyenne de contact, le nombre de coordination.

Étape finale : l'ordre de grandeur de la pression peut être estimé en considérant la déformation plastique d'une sphère creuse (cf. annexe I-1).

On obtient :

$$P_{\text{lim}} = \frac{2\sigma_y}{3} \text{Ln}\left(\frac{1}{1-d}\right) \quad (21)$$

### II-2-2-Modèle de densification à froid de Fischermeister et Arzt [16].

Fischermeister et Arzt présentent un modèle de densification à froid qui prend en compte les résultats de Arzt sur l'évolution du nombre de contact entre particules en fonction de la densité et l'écroutissage des particules au cours de la densification.

Au premier stade de la densification (jusqu'à une densité relative  $d < 92\%$ ), les contacts se déforment librement et indépendamment les uns des autres. Le matériau s'écroute en particulier au voisinage des contacts sous l'effet des forces de contacts. Des mesures de microdureté effectuées au contact permettent de déterminer le degré d'écroutissage. Le paramètre d'écroutissage  $\bar{\epsilon}$  est défini à partir du modèle de Arzt [13] :

$$\bar{\epsilon} = \text{Ln}\left(\frac{R''}{R'}\right) \approx -\frac{R'' - R'}{R'} \quad (22)$$

où  $R'$  et  $R''$  sont les rayons fictifs des particules définis dans le modèle de Arzt.

La contrainte d'écroutissage étant notée  $\sigma_f$ , les résultats d'essais effectués sur la poudre de bronze donnent la relation :

$$\sigma_f(d) = \sigma_y (1 + h\bar{\epsilon}) \quad (23)$$

Dans laquelle  $\sigma_y$  est la contrainte d'écoulement uniaxial du matériau et  $h$  une constante ( $h = 6$  dans le cas de bronze).

Du modèle de densification à chaud de Arzt, Ashby et Easterling [12] on déduit la relation entre la force de contact  $F$  et la pression extérieure appliquée  $P$  soit :

$$F = \frac{4\pi R^2}{Zd} P \quad (24)$$

$Z$ ,  $R$  et  $d$  ont la même signification que (20).

En combinant les équations (18), (23) et (24) les auteurs trouvent la formule de densification du premier stade :



$$P(d) = \frac{3}{4\pi} \frac{a(d)Z(d)}{R^2} d\sigma_f(d) \quad (25)$$

Mais puisque en réalité la déformation ne se produit pas librement durant la phase de densification, un deuxième stade dans la densification doit effectivement être envisagé.

La déformation des particules est libre jusqu'à ce qu'il se forme ce que les auteurs appellent des "lignes triples" (cf. figure II-1) qui correspondra à la configuration obtenue lorsque trois particules sont en contact total : la déformation est alors contrariée. Des coupes métallographiques permettent de déterminer la longueur de ces lignes triples par unité de volume  $L_v$ .

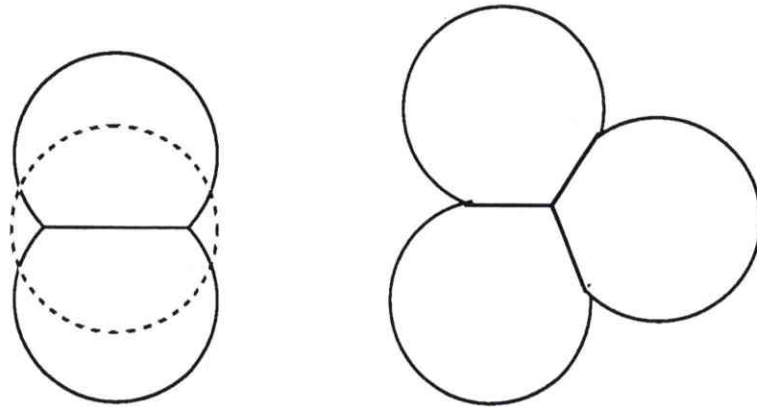


Figure II-1 : Figure montrant une ligne triple dans le cas d'une poudre de bronze.

Des mesures faites sur des particules de bronze comprimées montrent que la valeur de  $L_v$  augmente très vite avec la densité; elle serait nulle jusqu'à 92 % (cf. figure II-2). Or il apparaît que ces lignes dites "triples" empêchent la poursuite de la déformation. La résistance à la déformation augmente de ce fait. Cette augmentation est le résultat d'une modification de la géométrie des contacts d'où l'idée de qualifier de "géométrique" cet écrouissage. Les auteurs empruntent à la théorie de l'extraction un critère d'écoulement qu'ils adaptent à la densification et qui donne :

$$P(d) = K\sigma_f(d) \text{Ln} \left( \frac{a(1)Z(1)}{a(1)Z(1) - a(d)Z(d)} \right) \quad (26)$$

où  $\sigma_f$  est la contrainte d'écroutissage donnée par la relation (23).

K est une constante géométrique dont la valeur 2 conduit à une bonne approximation des résultats expérimentaux.

Le rapport du terme logarithmique a été exprimé en fonction de la surface totale de contact actuelle  $aZ$  et pour la densité 1. Ce terme traduit bien la difficulté à déformer les particules lorsque la densité relative  $d$  tend vers 1.

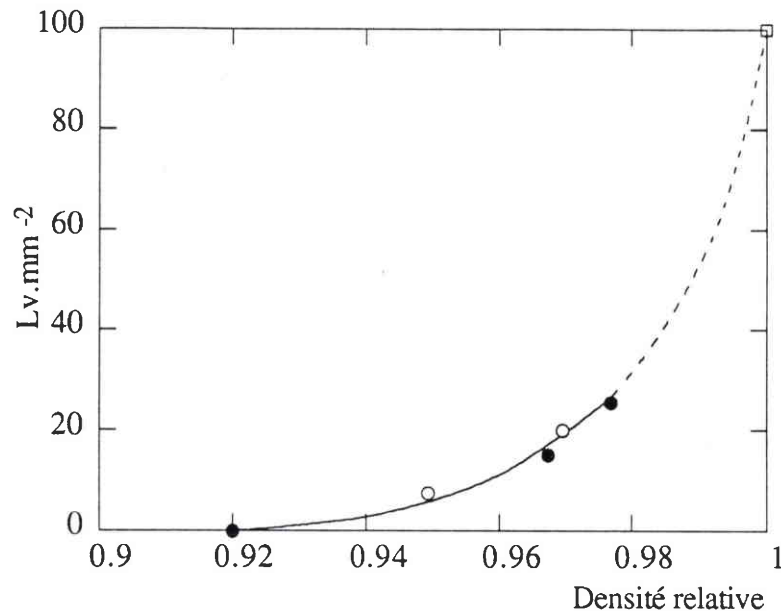


Figure II-2 : Variation de  $L_v$  en fonction de  $d$ .

Pour formuler complètement le modèle les auteurs prennent en compte la contribution des deux modèles. Ils considèrent que l'échantillon compacté comporte deux parties : une partie dite "Hard" qui contient les lignes triples et une partie "Soft" où la déformation n'est pas entravée. La fraction volumique de ces deux parties change inversement au cours de la densification : initialement toute la déformation se fait librement mais pour les densités voisines de 1 la déformation est complètement entravée. Les auteurs définissent alors une relation linéaire de la pression totale  $P$ , qui est la somme des pressions associées aux deux mécanismes et pondérées par les fractions volumiques  $f_h$  et  $f_s$  des parties "hard" et "soft" respectivement :

$$P = f_s P_s + f_v P_h \quad (27)$$

où  $P_s$  et  $P_h$  sont obtenues respectivement à partir des équations (25) et (26);  $f_s$  et  $f_v$  sont les fractions volumiques des deux parties "hard" et "soft" à une densité relative donnée. Cette relation linéaire a été établie par Fischermeister et Karlsson [17] La valeur de  $f_h(d)$  est déterminée à partir de la densité volumiques des "lignes triples"  $L_v(d)$  par :

$$f_h(d) = \frac{L_v(d)}{L_v(1)} \quad (28)$$

d'où

$$f_s(d) = 1 - f_h(d) \quad (29)$$

Ainsi l'équation (27) donne la loi de la densification suivante :

$$P(d) = \sigma_f \left[ \frac{3}{4\pi} \frac{a(d)Z(d)}{R^2} d(1 - f_h(d)) + 2f_h(d) \text{Ln} \left( \frac{a(1)Z(1)}{a(1)Z(1) - a(d)Z(d)} \right) \right] \quad (30)$$

Avec

$$a(d)Z(d) = \frac{d - d_0}{d} (160(d - d_0) + 16)P^2 \quad (31)$$

$$f_h(d) = 1953(d - 0,92)^3 \quad (32)$$

$$\bar{\epsilon}(d) = 2,2 \left( \sqrt[3]{\frac{d}{d_0}} - 1 \right)^3 \quad (33)$$

$$\sigma_f(d) = \sigma_y (1 + h\bar{\epsilon}) \quad (34)$$

Le modèle proposé par Fischermeister et Arzt [16] pour le compactage à froid est intéressant dans la mesure où il traite complètement la densification. Son stade initial basé sur un assemblage aléatoire de particules se déformant avec un nombre de contact qui augmente est réaliste et intéressant. Au stade final de densification, si l'emprunt à la théorie de l'extraction du critère d'écoulement permet de décrire l'évolution asymptotique de la courbe  $P(r)$  lorsque  $r$  tend vers 1, ce qu'on observe

expérimentalement, en revanche on a beaucoup de mal à lui trouver une signification physique.

### II-2-3-Modèle de Rao et Chaklader [18].

Rao et Chaklader ont construit un modèle à partir de la déformation d'assemblages réguliers de sphères.

Ils donnent des formules de densification à froid (35) et à chaud (36) :

$$\frac{d - d_0}{d_0} = \frac{P}{4,8\sigma_y} \quad (35)$$

$$\frac{d}{d_0} = A \left[ \frac{P}{\alpha(\beta^{2/3} d^{2/3} R^2 - 1)} \right]^n \quad (36)$$

Où  $\sigma_y$  est la contrainte d'écoulement plastique et  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $R$  des paramètres caractérisant l'assemblage,  $A$  et  $n$  sont des constantes de la loi de fluage uniaxiale du matériau dense.

### II-2-4-Modèle de Arzt sur l'évolution du nombre de surfaces de contact en fonction de la densité [13].

Arzt [13] décrit l'évolution des paramètres géométriques au cours de la densification en partant d'un assemblage aléatoire de sphères de rayon  $R$ .

L'auteur caractérise cet assemblage par une fonction de distribution radiale  $G(R)$  qui représente le nombre de sphères dont le centre est situé dans une sphère fictive de centre  $O$  et de rayon  $r$ .

$$G(r) = Z_0 + C(r/2R + 1) \quad \text{Pour } r > 2R \quad (37)$$

avec  $C = 15.5$  et  $Z_0$  est le nombre de contact moyen initial de l'arrangement.

Arzt considère la densification comme le grossissement concentrique des particules sphériques. Il définit une sphère fictive de référence et son polyèdre de Voronoi (cf. annexe I-2) moyen à partir de la fonction  $G(r)$  sur laquelle l'étude sera menée. Il suppose alors qu'au cours de la densification

les centres des polyèdres de Voronoi restent fixes de sorte que la fonction de distribution  $G(r)$  reste invariante. La sphère de référence ayant initialement un nombre de contact  $Z_0$  et un rayon  $R$ , grossit fictivement jusqu'au nouveau rayon  $R'$ .

Il propose par la suite des formules analytiques de la surface moyenne de contact  $a(r)$  et du nombre de coordination  $Z(d)$  qui ont été obtenus par calage sur les courbes calculées (cf. annexe I-2) :

la surface moyenne de contact  $a(d)$ , exprimée dans l'unité de  $R^2$ , peut être calculée par :

$$a(d) = 3(d - d_0) \quad (38)$$

Le nombre de coordination  $Z(d)$  est donné par :

$$Z(d) = Z_0 + 9.5(d - d_0) \quad (39)$$

Par la suite des modèles de plus en plus évolués, c'est à dire prenant en compte des paramètres de structures de l'assemblage ( nombre de contact, surface de contact ...) et leur évolutions au cours de la densification ont été proposés. Ce travail a surtout été développé à l'université de Cambridge.

Wilkinson et Ashby [19] schématisent la densification en trois étapes successives : milieu formé de particules quasi sphériques, pores qui communiquent, pores fermés. Ils associent à chacune de ces différentes étapes une morphologie particulière, ce qui conduit à trois formules analytiques.

A partir de l'étude de Arzt [13] sur l'évolution du nombre et de la surface de contact d'un arrangement aléatoire de particules, Arzt, Ashby et Easterling [12] donnent un modèle plus réaliste.

La première phase de densification est souvent traitée à partir de l'indentation de deux sphères. Matthews [20] applique la théorie qu'il a développé pour le problème d'indentation à la densification des poudres.

### II-3-Les lois de comportement.

Plusieurs auteurs ont proposés diverses lois de comportement pour modéliser la rhéologie des poudres métalliques au cours de la mise en forme à froid pour la plupart.

Green [21] est le premier à proposer une loi de type élastoplastique avec écrouissage en utilisant un critère qui généralise celui de Von Mises, il retient pour critère :

$$f = J_2' + \alpha(d)J_1^2 = \delta(d)\sigma_y^2 \quad (40)$$

où :

$f$  la contrainte équivalente du milieu poreux

$J_2'$  Le deuxième invariant de la partie déviatoire du tenseur de contrainte

$J_1$  Le premier invariant du tenseur de contrainte

$\sigma_y$  la contrainte d'écoulement uniaxial du matériau

$\alpha$  et  $\delta$  sont des fonctions de la densité relative  $d$  qui joue le rôle de paramètre d'écrouissage. Ainsi, lorsque  $d=1$ ,  $\alpha(1)=0$  et  $\delta(1)=1$ ; (38) devient alors  $J_2' = \sigma_y^2$ , et l'on retrouve le critère de Von Mises pour le matériau dense.

Les coefficients  $\alpha(d)$  et  $\delta(d)$  sont déterminés à partir de considérations théoriques. Il considère que le milieu poreux est constitué d'une matrice parsemée de pores sphériques uniformément répartis suivant un réseau cubique. En appliquant une sollicitation isotrope à une coquille sphérique qui schématise le milieu, il calcule  $\alpha(d)$  et  $\delta(d)$ .

Shima et Oyane [22] proposent le même type de loi. Les coefficients sont déterminés expérimentalement à partir d'essais de traction et de compression sur des échantillons compactés et frittés.

Il convient de citer Gadala, Mullins et Dokainish [23] qui modifient le critère de Green en prenant des limites en compression et en traction différentes :

$$f = \left\{ \alpha J_2' + \beta J_1^2 + \gamma \sigma_y |J_1| \right\}^2 \quad (41)$$

L'originalité de leur démarche réside dans la détermination des coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  par une méthode des éléments finis.

Enfin Abouaf [24] propose une loi de comportement élastoviscoplastique destinée à modéliser la mise en forme à haute température de poudres métalliques.

### **III-Compactage à froid de poudres métalliques.**

En général les auteurs étudient d'une part l'influence des caractéristiques géométriques des particules sur la densification et d'autre part l'influence et l'évolution des caractéristiques mécaniques du matériau constitutif et du comprimé au cours de la densification.

L'expérience montre que les caractéristiques mécaniques du comprimé (poudre compactée) et du matériau constitutif évoluent au cours de la densification et l'influencent. Différents auteurs utilisent en général comme caractéristiques mécaniques la contrainte d'écoulement uniaxial en traction pour le matériau constitutif et la résistance à la traction ou au cisaillement pour le comprimé. La détermination de la résistance à la traction des comprimés permet de qualifier leur cohésion, que certains auteurs appellent consolidation. On verra que cette cohésion dépend du matériau mais surtout de la forme des particules.

Une question qui a soulevée des controverses est celle de savoir si, au compactage à froid, les particules de poudres subissent une déformation plastique dès l'application de la pression, ou si, au contraire, la déformation plastique se développe à partir d'une certaine pression. Dans tous les cas, deux moyens sont couramment employés pour mettre en évidence et mesurer la déformation plastique : l'observation de la déformation (changement de forme, aplatissement) et l'évaluation de l'écrouissage des particules.

L'observation de la déformation des particules se fait à partir de photographies prise au microscope optique ou électronique de parties ou de surfaces de l'échantillon, on peut alors faire une appréciation qualitative de la déformation.

La mesure de l'écrouissage subi par le matériau se fait au moyen d'essais de dureté ou microdureté pratiquée sur les particules.

#### **III-1-Évolution de La densité lors du compactage.**

##### **III-1-1-Déformation plastique des grains.**

Certains auteurs [25, 26, 61] pensent que la densification des poudres se produit en trois stades :

- stade 1 : l'échantillon de poudre est densifié par l'action du glissement des particules sans déformation.

- stade 2 : densification de la poudre par déformation plastique des particules qui ne connaissent plus de déplacement relatif significatif.
- stade 3 : densification de la poudre par fermeture des pores isolés.

Selon ces auteurs la déformation des particules serait négligeable ou nulle au stade 1.

Hirschhorn et Garey [29] ont étudié l'évolution de la déformation plastique lors du compactage oedométrique de sept poudres de fer différant entre elles par leur procédé de fabrication, leur pureté et leur densité relative apparente. L'évolution de la densité en fonction de la pression de compactage est représentée sur la figure II-3.

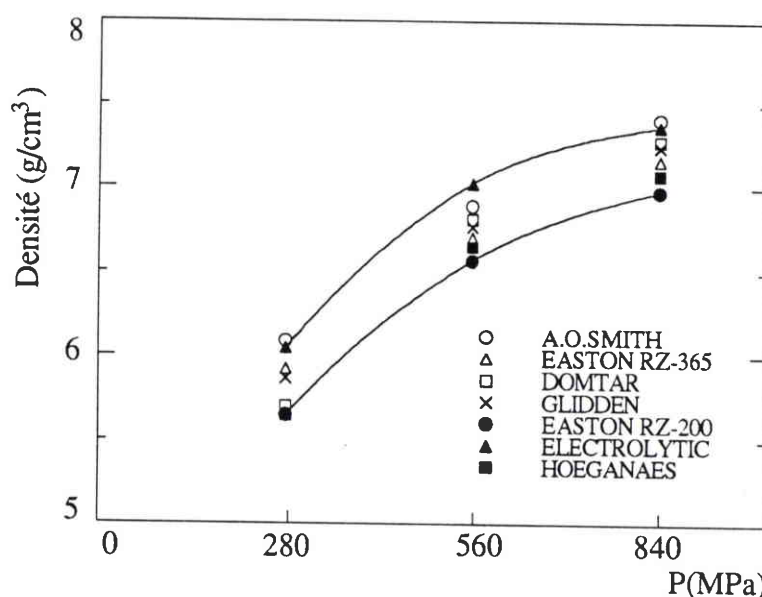


Figure II-3 : Évolution de la densité des différentes poudres de Fe en fonction de la pression de compactage [29].

Des différences sont observées en fonction des poudres, mais le comportement général de densification semble être le même et la poudre qui compacte le plus pour une pression donnée est la poudre électrolytique.

Comme le confirment les auteurs, on peut penser que les poudres de forme dendritique et irrégulière densifient mieux que les autres poudres.

Afin de mettre en évidence les trois stades de densification cités, la Figure II-4 montre la courbe de densification de la poudre de Fer Atomet 28 d'après les études de Hewitt, Wallace et De Malherbes [27] sur l'évolution de



la déformation plastique des particules. Leurs résultats ont été présentés suivant les paramètres de la loi de Shapiro [4]  $\text{Ln}(1/1-d) = f(P)$ . Cette courbe met bien en évidence l'existence de trois stades de densification à froid de la poudre de fer Atomet 28.

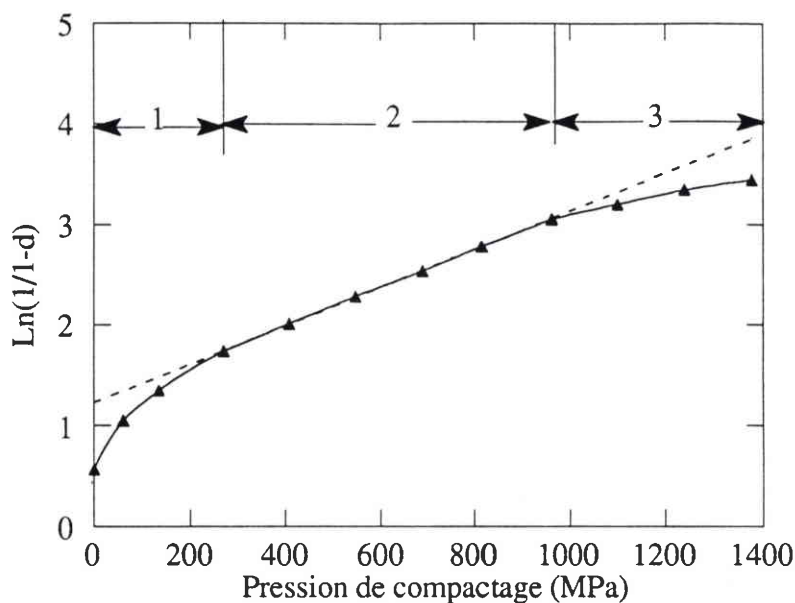


Figure II-4 : Variation de  $\text{Ln}(1/1-d)$  avec la pression de compactage de la poudre de Fer Atomet [27].

Dans la même optique James [28] étudie le compactage à froid de poudres industrielles de nickel, de cuivre, d'aluminium, d'acier inoxydable, d'éponge de fer et de zinc, qui diffèrent les unes des autres de par leurs caractéristiques géométriques et leurs structures métallographiques. L'auteur présente les courbes densité-pression sur la figure II-5 selon la loi de Shapiro  $\text{Ln}(1/1-d) = f(P)$  :

on constate une rupture de pente dans la relation linéaire de Shapiro pour les faibles et moyennes pressions. L'auteur suggère que le premier segment de droite traduit un état du milieu où il se produit encore un réarrangement des particules et que le second segment de droite révèle un état du milieu et pour lequel les particules se déforment toutes plastiquement et où le réarrangement des particules à pris fin. La rupture de pente entre les deux segment marquerait donc la fin du réarrangement des particules.

### III-2-Influence de la granulométrie sur la densification.

Les travaux de Helliwell et James [31] sur le comportement à la compaction isostatique à froid de deux types de poudres de cuivre avaient

pour but de déterminer l'influence des caractéristiques géométriques des particules de poudre (forme, taille ...). Les deux types de poudres de cuivre étudiés ont une dureté semblable mais sont de formes caractéristiques différentes du fait des procédés d'élaboration différents, le premier type ACP (Atomized copper powder) est une poudre de cuivre obtenue par atomisation et dont les particules ont une forme quasi sphérique et régulière, alors que l'autre, ECP (Electrolytic copper powder) a été obtenue par électrolyse, ses particules sont de formes irrégulières et présentent une surface poreuse (cf. figure II-6).

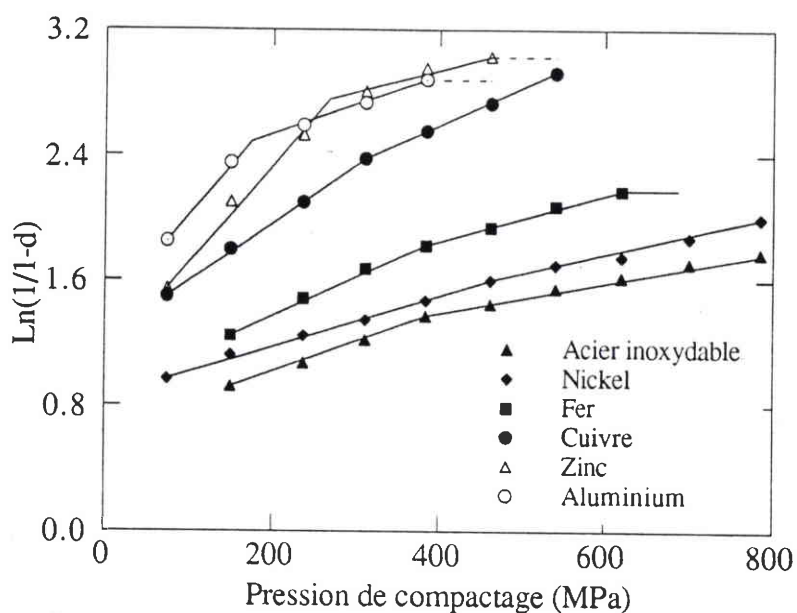


Figure II-5 : Évolution de  $\text{Ln}(1/1-d)$  avec la pression de compactage [28].

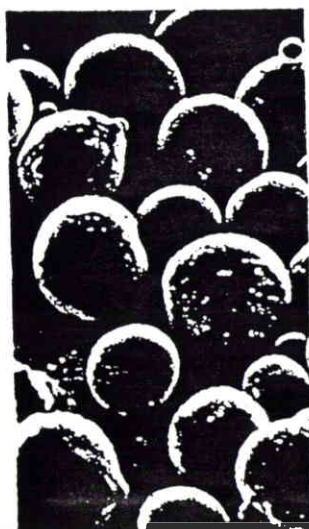


Fig. II-6-a : Poudre de cuivre : atomisation.

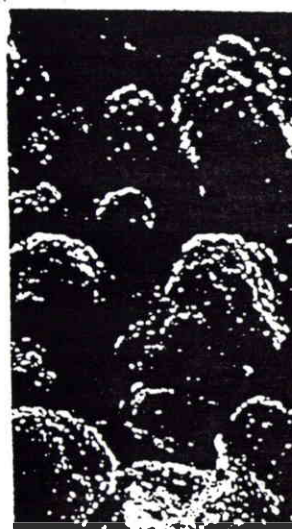


Fig. II-6-b : Poudre de cuivre : électrolytique.

Figure II-6 : Micrographie en microscope électronique des deux poudres de cuivre, 100x [31].

Différentes mesures caractérisant les poudres étudiées ont été faites après tamisage de chacune des poudres en huit classes entre 0 et 212  $\mu\text{m}$ , toutes les mesures sont reportées sur le tableau II-1.

Lot de poudre en $\mu\text{m}$	Vitesse de coulabilité en sec/50g		Aire de la surface spécifique $\text{cm}^3/\text{g}$		Densité apparent $D_a$		Densité tapée $D_t$	
	ACP	ECP	ACP	ECP	ACP	ECP	ACP	ECP
-212 + 150	19.2	44.2	54.1	152.9	0.576	0.294	0.635	0.355
-150 + 106	17.1	38.8	60.4	198.1	0.576	0.306	0.638	0.378
-106 + 75	16.0	38.4	82.6	300.9	0.576	0.297	0.636	0.382
- 75 + 63	15.8	40.4	100.3	348.2	0.574	0.297	0.633	0.386
- 63 + 53	15.5	40.6	126.0	365.2	0.569	0.295	0.632	0.384
- 53 + 45	15.4	40.8	135.1	380.4	0.565	0.293	0.626	0.380
- 45 + 38	16.3	40.9	152.4	416.1	0.566	0.291	0.627	0.366
- 38 + 00	22.2	46.7	295.9	829.0	0.560	0.292	0.654	0.361

Tableau II-1 : Caractéristiques des deux poudres de cuivre testées [31].

Par la suite les différentes fractions de poudres sont compactées isostatiquement; les résultats obtenus sont étudiés quantitativement à l'aide des équations d'état de Kawakita et de Shapiro-Kolthoff et Konopicky et reportés sur la figure II-7, ainsi on peut comparer pour les deux types de poudres l'influence de la taille des grains sur la densification.

L'examen des courbes de la figure II-7 semble montrer que la taille des poudres a une influence négligeable sur la densification; en effet quelle que soit la coupure, on observe à peu près la même évolution : deux demi droites de pentes sensiblement égales se coupant à la même pression et à la même densité.

On remarque aussi que la poudre ACP, peut être à cause de sa densité initiale plus élevée, possède à une pression donnée, une plus grande densité que la poudre ECP, ce qui laisse penser que la densification ne dépend pas seulement du matériau mais aussi des caractéristiques géométriques de la poudre.

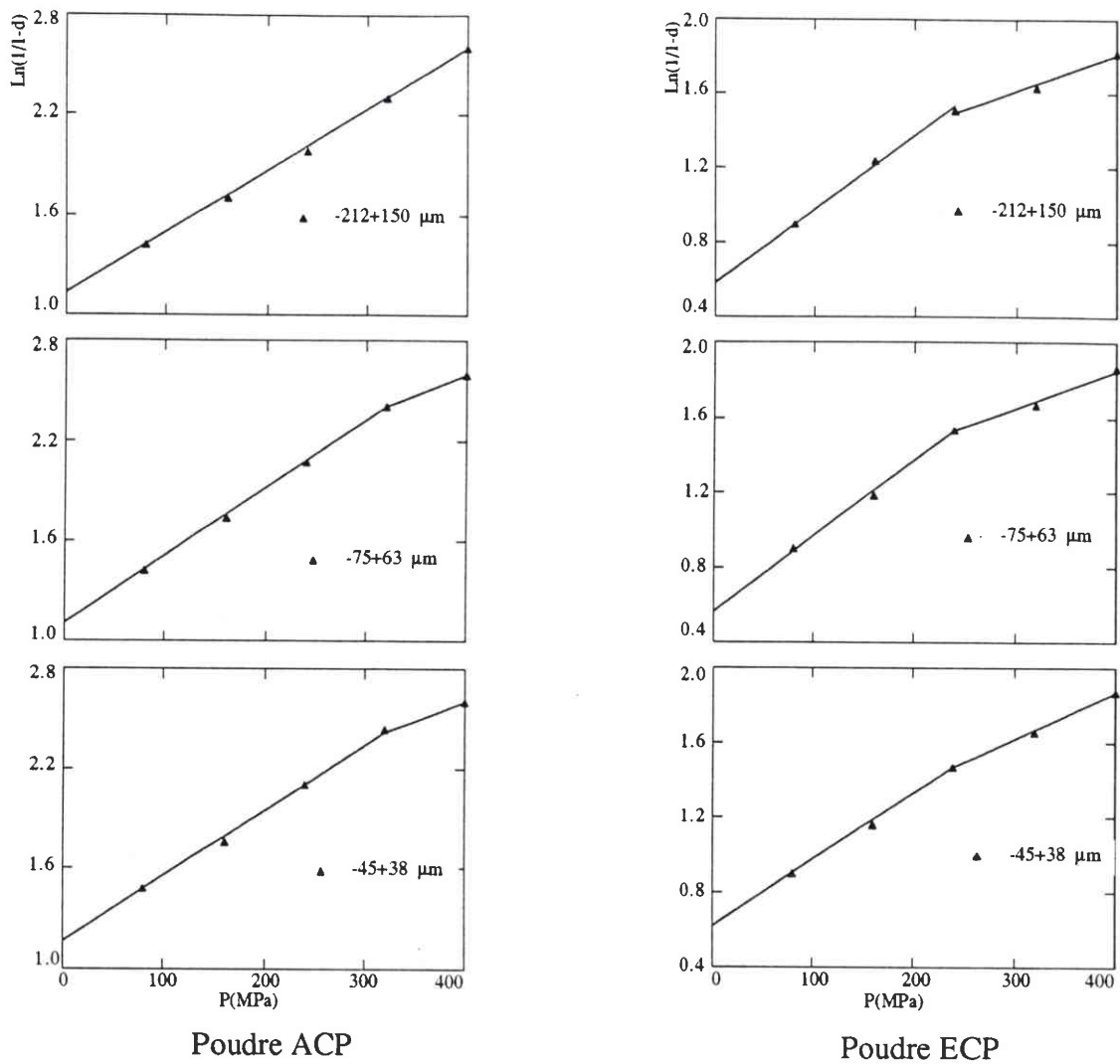


Figure I-7 : Évolution de  $\text{Ln}(1/(1-d))$  en fonction de la pression de compactage selon Shapiro-Kolthoff-Konopicky d'après Helliwell et al.[31].

D'autres études menées par Oudraougo [53], sur des billes de bitume, confirment les mêmes conclusions

### III-3-Influence du déviateur de contrainte sur La densification.

La technique de compaction triaxiale consiste à utiliser une pression isostatique superposée à une charge axiale placée sur l'échantillon. Les efforts de cisaillement qui en résultent produisent une réorientation des particules ce qui a pour effet d'augmenter substantiellement la densité et la résistance à la rupture relativement à celles obtenues par les méthodes standards de compaction isostatique.

Avec un appareil triaxial de révolution, Koerner [54] a étudié l'influence du déviateur de contrainte sur la densification des poudres métalliques en compactage à froid. L'échantillon est soumis à une pression isotrope croissante jusqu'à la pression latérale  $\sigma_3$  désirée, qui est par la suite maintenue constante. Puis le piston qui repose sur l'échantillon applique sur celui-ci une force croissante qui se traduit par un contrainte  $\sigma_1$ . Ensuite l'auteur mesure les variations de la densité en fonction de la quantité  $(\sigma_1 - \sigma_3)$  qui sont portées sur la figure II-8.

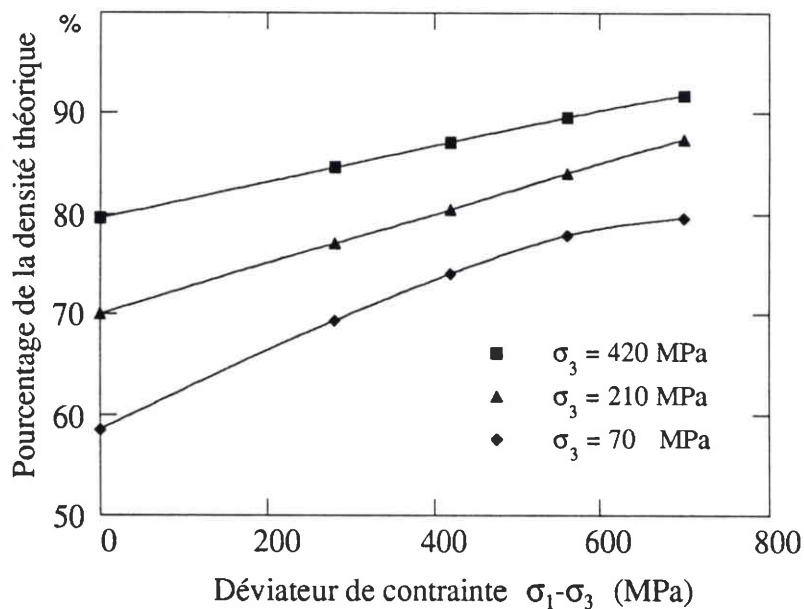


Figure II-8 : Évolution du pourcentage de la densité théorique en fonction de  $\sigma_1 - \sigma_3$  pour une poudre de nickel 128 carbonyle [54].

La figure II-8 ainsi que les courbes de densification d'autres métaux donné par l'auteur sont intéressantes mais malheureusement elles ne mettent pas clairement en évidence l'influence du déviateur de contrainte  $\sigma_1 - \sigma_3$  sur la densification. En effet elles ne permettent pas de distinguer l'influence de la pression moyenne  $p$  de celle du déviateur car dans l'essai triaxial classique la pression moyenne augmente.

Ainsi nous avons tracé les courbes de la densité relative en fonction de la pression moyenne  $d(p)$  à partir de la courbe II-8. Les points du déviateur nul nous donnent la courbe de densification isotrope (cf. figure II-9).

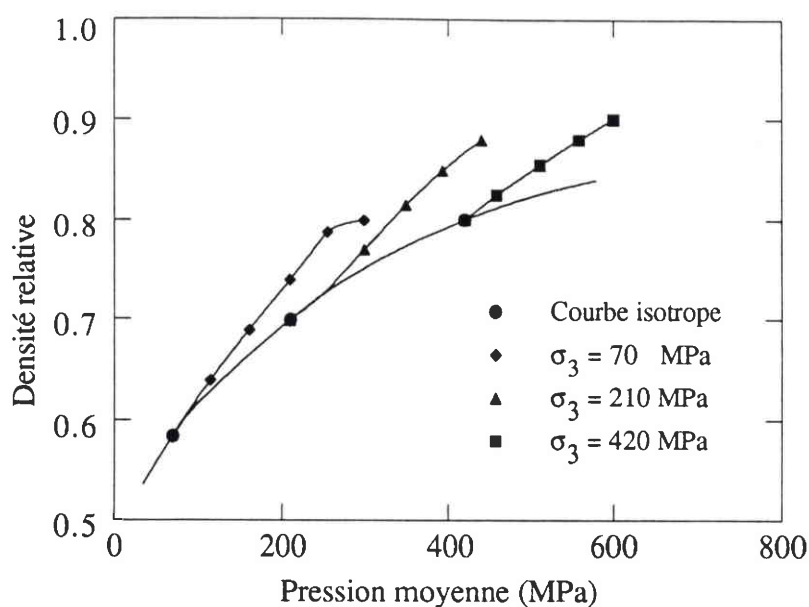


Figure II-9 : Évolution de la densité relative de la poudre de nickel 128 carbonyle en fonction de la pression moyenne compactée à l'appareil triaxial [54].

On remarque que les courbes de densification à l'appareil triaxial se situent au dessus de la courbe isotrope indépendamment de la pression latérale c'est à dire que la poudre métallique densifie plus à même pression moyenne, en sollicitation triaxiale qu'en sollicitation isotrope.

On peut donc dire que le déviateur de contrainte à une influence nettement favorable sur la densification des poudres métalliques à froid c'est à dire que la densification est plus rapide en compactage triaxial qu'en compactage isotrope.

Par contre Oudraougo [53] faisant une comparaison entre ces deux types de compactage ce qui lui a permis de conclure qu'une sollicitation isotrope est plus favorable à la densification des billes de bitume, supposées représenter la poudre métallique à haute température, qu'une sollicitation déviatoire.

Certains essais présentés par Abouaf [24] sur le compactage de billes de plasticine aboutissent aux mêmes conclusions bien que l'auteur ne les ait pas explicitement exprimées.

On peut remarquer alors que ces résultats sont en contradiction avec les conclusions des études de Koerner [54] sur le compactage à froid des poudres étudiées.

D'autres essais de densification déviatoire, mené par Oudraougo [53], ont été réalisés sur la plasticine molle (PB4) et la plasticine à 11% de kaolin (PK121) ont permis de rejoindre les mêmes conclusions de Koerner [54].

En conclusion on peut dire qu'un état de contrainte déviatoire à froid semble être plus favorable à la sollicitation isotrope.

### **III-4-Évolution des propriétés mécaniques au cours de la densification.**

#### **III-4-1-Variation de la microdureté.**

Les mesures de microdureté ont permis de connaître son évolution en fonction de la pression de compactage. Les courbes données par les auteurs montrent que toutes les courbes croissent continûment dès les basses pressions de compactage. Ce qui voudrait dire que dès basses pressions les particules de poudres sont écrouies, autrement dit déformées plastiquement.

Les figures I-10-a et I-10-b donnent l'évolution de la microdureté, de sept poudres métalliques de Fer différentes par leur procédé d'élaboration, en fonction de la pression appliquée. Ces courbes montrent bien l'augmentation de la microdureté au cours du compactage. On constate que les courbes des poudres obtenue par réduction chimique (Hoeganaes et Gildden) sont les plus basses par rapport aux autres poudres et particulièrement à la poudre électrolytique.

Sur les figures I-10 on constate bien un accroissement de la microdureté au cours du compactage; mais elles montrent aussi que la courbe de la poudre électrolytique est la plus basse aux faibles pressions. Autrement dit, la microdureté étant liée directement à l'écrouissage. La densification de la poudre électrolytique a lieu avec une déformation moindre que pour les autres poudres. On pense que l'explication se trouve dans la structure dendritique de la forme des particules de la poudre électrolytique : il y'aurait déformation et rupture des aspérités des particules conduisant ainsi à une densification sans grande déformation des particules tout au moins pour les faibles et moyennes pressions.

Cette dernière hypothèse est d'autant plus confirmée par le fait qu'aux grandes pressions (860 MPa) les déformations ont augmenté et sont devenues de l'ordre de celles des autres poudres (cf. figure I-10); après la phase de rupture des aspérités la densification n'étant plus qu'une conséquence de la déformation plastique des particules.

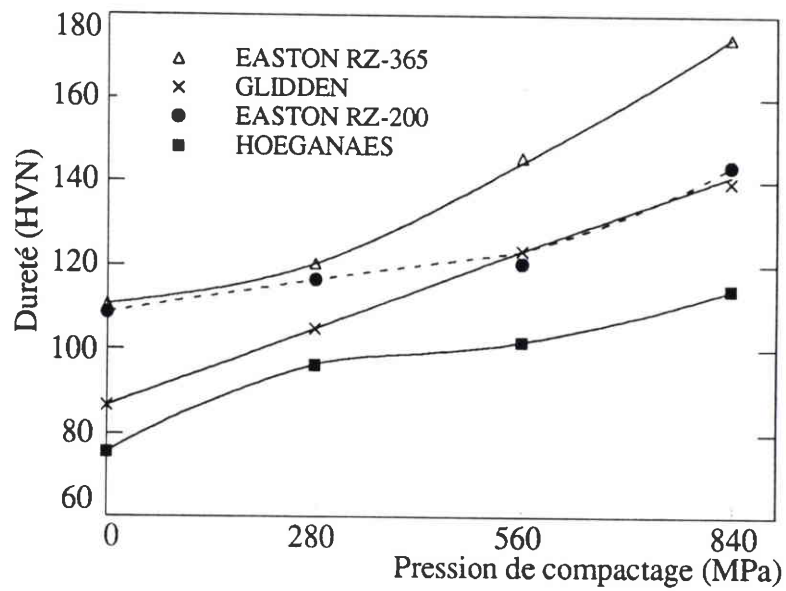


Figure I-10-a : Évolution de la microdureté des différentes poudres de Fer en fonction de la pression du compactage [29].

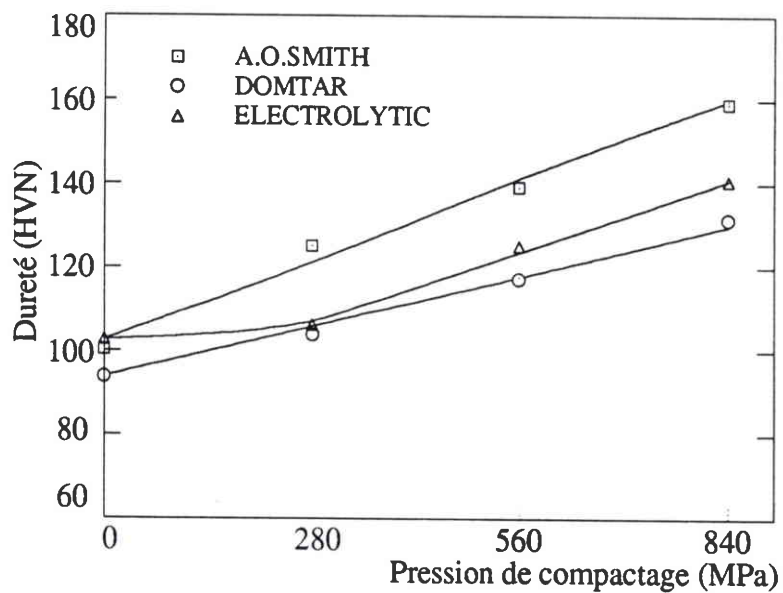


Figure I-10-b : Évolution de la microdureté des différentes poudres de Fer en fonction de la pression du compactage [29].



Les examens métallographiques effectués sur les différentes poudres, de Fer, compactées ont permis de faire trois observations significatives :

- la fermeture des pores et la formation de pores de forme allongée.
- la mise en évidence d'une déformation permanente des particules.
- la rupture de certaines particules en particulier aux fortes pressions de compactages.

### **III-5-Évolution du nombre de contact entre particules au cours de la densification.**

Le nombre moyen de contact par particule ou encore nombre de coordination est un des paramètres de structure qui caractérise un assemblage de particules en particulier sphériques. On sait que la déformation macroscopiques d'un assemblage de particules sphériques résulte de la déformation des particules au voisinage des contacts. Ceci met en évidence l'importance des contacts dont le nombre et la surface sont des paramètres importants de la densification.

Ainsi pour mettre en évidence l'évolution du nombre de contact entre particules de poudres métalliques au cours de la densification on a examiné le travail de Fischermeister, Arzt et Olsson [55] qui ont étudié la déformation et le glissement de particules sphériques de bronze obtenues par atomisation lors du compactage isotrope et oedométrique.

La poudre utilisée est un alliage à base de cuivre contenant 11% d'étain, 0.5% de phosphore.

Les auteurs ont apporté un soin particulier à la détermination du nombre de contact entre particules ou nombre de coordination. Ce nombre peut être obtenu en examinant les clichés stéréographiques obtenus par microscopie électronique et en considérant que la moitié des contacts est visible dans le plan d'observation. 30 à 70 particules ont ainsi été examinées pour chaque section d'échantillon. Cette méthode présentant des faiblesses pour les contacts qui sont en biais, les auteurs ont mis en oeuvre une meilleure procédure.

Une portion de la partie centrale de l'échantillon est plongée dans une solution ( $\text{FeCl}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  aqueux) durant 10 seconde. La solution pénètre dans les pores et attaque seulement la surface libre des particules. Les particules sont alors détachées et examinées en stéréo au microscope, les contacts apparaissent brillants alors que la surface libre attaquée est sombre. 50 particules ont été examinées par échantillon.

Les auteurs ont pu conclure que les résultats donnés par les deux méthodes concordent pour les fortes densités alors qu'ils diffèrent sensiblement pour les faibles et moyennes densités.

L'évolution du nombre de coordination en fonction de la porosité et de la pression de compactage est présentée sur la figure II-11

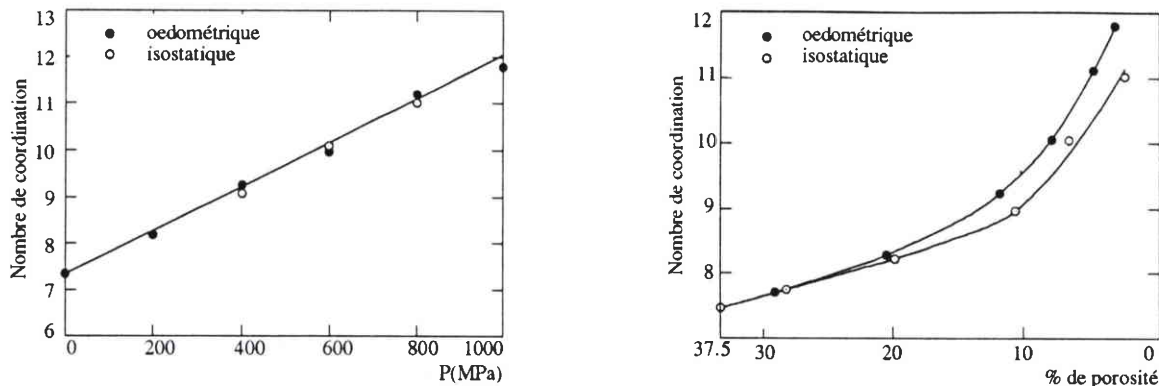


Figure II-11 : Évolution du nombre de coordination [54]

On observe une évolution linéaire du nombre de contact aux fortes porosités (faibles pressions) et un accroissement très important aux faibles porosités (fortes pressions). Les auteurs notent que la répartition des nombres de contact est plus serrée pour les fortes porosités que pour les porosités moyennes.

D'autres part, le compactage isostatique comparé au compactage oedométrique donne un nombre moyen de contact plus faible. La mise en évidence de l'évolution du nombre de contact en fonction de la densité relative est une étape importante dans l'étude du comportement des poudres métalliques. En effet, les premiers modèles microscopiques donnés par Rao et Chaklader [18], Wilkinson et Ashby [19] étaient basés sur un assemblage régulier de particules ayant un nombre de coordination constant. Une modélisation plus réaliste a été développée par Arzt, Ashby et Easterling [12], basée sur des assemblages aléatoires de particules ayant un nombre de contact croissant avec la densité.

Enfin, Oudraougo [53] a montré, dans ses travaux; que le nombre de contact par particule augmente avec la densité et que cette évolution est en accord avec le modèle proposé par Arzt [13].

#### IV-Compactage à très haute Pression.

La déformation plastique des grains de poudre sous haute pression conduit à de hautes densités, à un contact physique et des liaisons chimiques entre les surfaces fraîchement formées à la température ambiante.

Gutmanas [56] a étudié la densification oedométrique de poudres de fer, de cuivre et d'aluminium à très haute pression (3000 MPa environ).

L'auteur ne donne pas de courbe de densification, mais une appréciation qualitative des résultats, il constate qu'à très haute pression tous les échantillons sont consolidés et pour évaluer cette consolidation l'auteur effectue des essais de cisaillement sur des éprouvettes compactées de section rectangulaires. Ces essais montrent que pour des poudres de fer et de cuivre, de même pureté, même granulométrie et même densité, la résistance de cisaillement passe de 10 à 15 MPa lorsque les particules sont de formes sphériques et régulières à des valeurs de 100 à 150 MPa lorsque les particules ont des formes irrégulières et présentent une surface rugueuse. Après compactage, les poudres de grande compressibilité et dont les particules sont de formes irrégulières ont une plus grande résistance à la traction, on constate aussi que leur ductibilité est améliorée. Ces résultats mettent en évidence l'influence de la forme des particules sur la densification et rejoignent ceux de Helliwell et al [31] évoqués au paragraphe III-2.

L'application possible du compactage à très haute pression pour la fabrication de pièces est considérée et devient rentable là où la métallurgie des poudres conventionnelle est en défaut à cause de conditions d'équipements très sévères ou lorsqu'il existe un risque de décomposition ou de dissolution de l'une des phases. L'auteur donne l'exemple des compositions métaux-diamant pour lesquels les hautes températures requises pour les compacter à chaud les affaiblissent en transformant le diamant en graphite. Un autre exemple donné est celui de l'alliage tungstène-cuivre.

#### V-Conclusion.

En résumé on peut dire que les différentes études n'ont pas permis d'affirmer clairement l'influence des différents paramètres sur la densification mais autorisent seulement à parler de tendance. On peut faire les remarques générales suivantes :

- L'influence de la taille des particules sur la densification semble négligeable. La forme des particules ne semble pas avoir un effet sensible sur la densification mais influence nettement sur la consolidation des échantillons,

c'est à dire leur cohésion. On constate en effet que particules de poudres de forme irrégulière donnent des échantillons cohérents même aux faibles pressions.

- La mise en évidence d'une déformation plastique dès les faibles pressions indique que la description de la densification en deux étapes successives, réarrangement des grains et déformation plastique n'est pas tout à fait exacte : au stade de réarrangement des grains il se produirait déjà de la déformation plastique et même pour une déformation plastique importante, il pourrait y avoir encore glissement de grains. On pourrait donc simplement dire qu'au stade 1 le mécanisme de glissement des particules est prédominant alors que celui de la déformation plastique le devient au stade 2.

- Il est difficile de comparer les densifications isotrope et oedométrique. Tous les résultats donnent l'évolution de la densité en fonction de la pression appliquée et non de la pression moyenne. On constate que les courbes de compactage isotrope coiffent les courbes de compactage oedométrique sans qu'on puisse attribuer ce fait à la différence des pressions moyennes et/ou à l'effet du déviateur dans le compactage oedométrique. Les travaux de Koerner [54] semblent toutefois montrer une influence favorable du déviateur de contrainte pour une meilleur densification.

# **CHAPITRE III**

## **MISE EN FORME DE POUDRES NiP ÉLABORÉES.**

## **I-Introduction.**

Le but final poursuivi au cours de toutes les étapes de la métallurgie de poudres est de produire des pièces de formes, de dimensions déterminées et qui possèdent certaines caractéristiques permettant leur utilisation dans des conditions précises. Dans le cas de la fabrication d'une pièce par métallurgie de poudres, le matériau initial est une poudre, et, le traitement thermique doit être fait à une température inférieure à la température de fusion du constituant principale et cette deuxième partie fera l'objet de la partie III. Ces deux particularités permettent donc, éventuellement, de mettre en forme le matériau dès le départ et de conserver cette forme par la suite. Plusieurs procédés sont utilisés :

## **II-Choix du type de mise en forme des poudres.**

### *\*Moulage.*

On verse tout simplement la poudre dans un moule. Dans ce cas il est possible d'accroître la densité de la poudre par vibration. Une variante de cette technique est le moulage par injection qui consiste à injecter dans un moule un mélange pâteux de poudres contenant quelques pour-cent de liant organique (par exemple le moulage d'aubes de turbine en SiC avec une résine phénolique). On peut également rapprocher de cette méthode la mise en forme de poudres par extrusion.

### *\* Coulée en barbotine.*

Dans ce procédé dit "coulée en barbotine", la poudre mise en suspension dans un liquide, est versée dans un moule poreux (plâtre) qui absorbe ensuite le liquide. Cette méthode est intéressante lorsque l'on veut fabriquer des pièces de formes compliquées ou de très grandes dimensions pièces pour échangeur de chaleur par exemple, pour lesquelles il n'y a pas d'autre procédé de fabrication.

### *\* Projection de poudre.*

Pour obtenir, par exemple, un tube mince, il est possible de projeter de la poudre sur un mandrin à l'aide d'un chalumeau (oxyacétylénique ou à

plasma), puis de démouler le mandrin. C'est ainsi que l'on obtient des pièces de très faibles épaisseurs.

*\* Compression en matrice.*

La compression en matrice est la technique la plus ancienne, la plus largement utilisée et est considérée comme la technique "conventionnelle". La poudre est introduite dans une matrice de forme appropriée en acier ou en carbure, puis comprimée par deux pistons (on peut également utiliser plusieurs poinçons lorsque les pièces présentent des décrochement). La pression est appliquée uniquement à l'aide d'un système mécanique, hydraulique ou oléo-pneumatique. Deux techniques sont surtout utilisées : la compression en matrice fixe au cours de laquelle, seul, le piston supérieur descend pour comprimer la poudre et la compression en matrice flottante pendant laquelle le piston supérieur et la matrice se déplacent. La remontée du piston inférieur permet d'éjecter la pièce. Il faut noter que la compression en matrice flottante permet une meilleure répartition des contraintes dans la pièce comprimée que la compression en matrice fixe. D'une façon générale, la compression en matrice est bien adaptée à des cadences de production très élevées. La figure III-1 présente les principaux procédés qui utilisent ce principe.

*\* Compression isostatique.*

La compression isostatique est un procédé permettant d'appliquer à un matériau une pression uniforme en tout point et dans toutes les directions. La poudre placée dans une membrane élastique (caoutchouc, latex, polyvinyle, ...) est plongée dans une cellule où se trouve le fluide (eau, huile, diéthylène-glycol, ...) transmettant la pression; celle-ci est assurée par une pompe haute pression. Ce procédé présente le grand avantage de donner des pièces d'une densité uniforme, mais la rapidité de production est moins élevée que dans le cas de la compression en matrice. Cette technique est cependant de plus en plus utilisée pour obtenir des matériaux de haute gamme, les pièces ainsi obtenues ayant des propriétés remarquables.

Pour la mise au forme de la poudre NiP élaborée, on a choisi pour notre étude le compactage en matrice uniaxial.

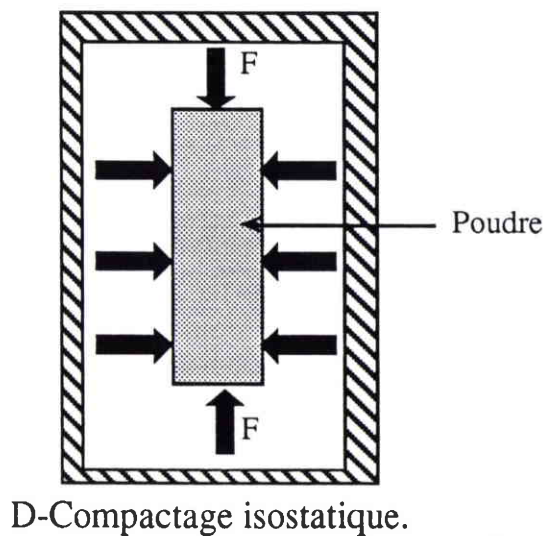
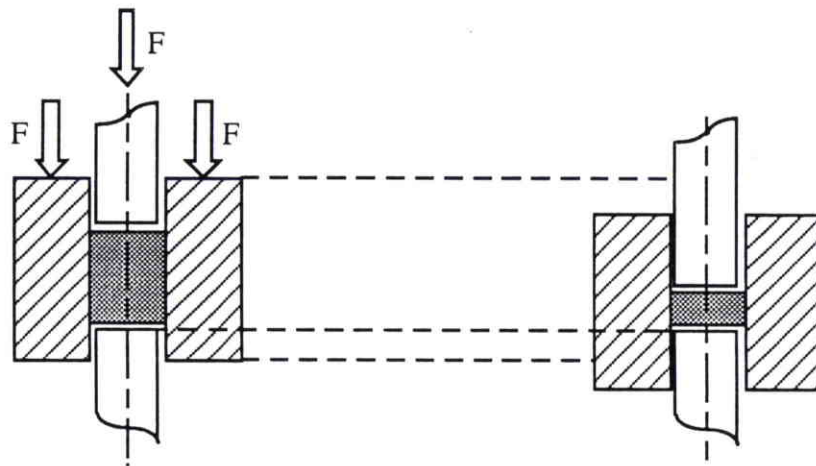
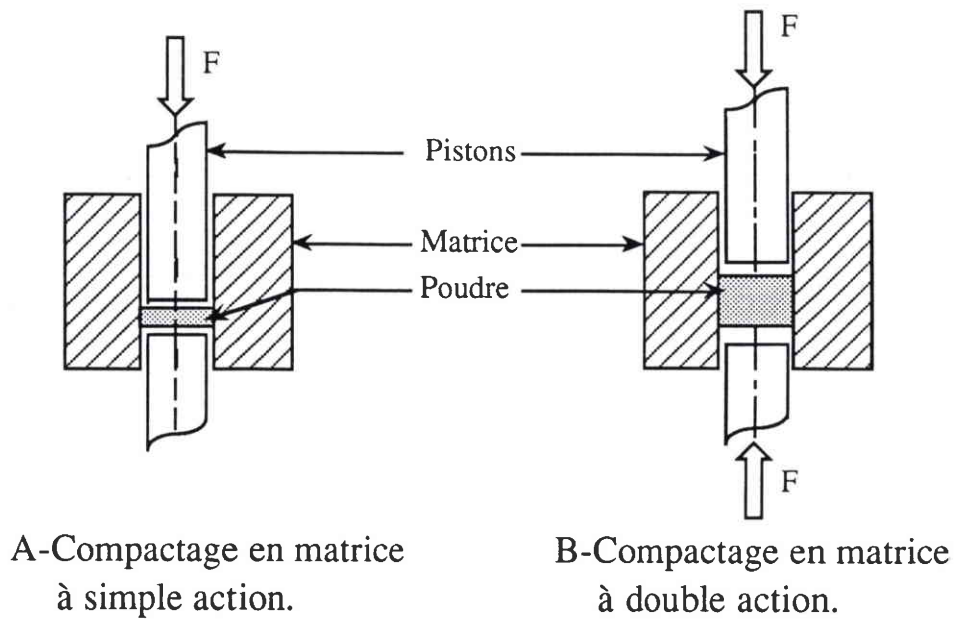


Figure III-1 : Principaux procédés de mise en forme de poudre.



### III-Conditions expérimentales.

#### *\*Matrice de compactage.*

Au service technique de l'ENIM nous avons conçu et fabriqué une matrice de compactage (cf. figure III-2-1) en acier 90 MV8 afin de résister à des pressions de compactage pouvant aller jusqu'à 30 tonnes. Les comprimés obtenus sont de formes cylindriques avec de diamètre 15 mm et de hauteur variable.

#### *\*Presse de compactage.*

Les différentes poudres élaborées sont compactées à l'aide d'une presse hydraulique à triple effet de l'ENIM (cf. figure III-2-2). Ces trois effets permettent de combiner les mouvements. Il devient ainsi possible de réaliser des surfaces perpendiculaires (suppression des dépouilles), et d'éviter les bavures.

La programmation contrôle les déplacements, ou les efforts, à la différence des machines classiques. Les paramètres mesurés par les équipements spéciaux quantifient les déformations et les efforts imposés par la machine à la pièce : il est ainsi possible de connaître l'influence de chacun sur le résultat obtenu, et enregistrés à tout instant du cycle, ils sont parfaitement reproductibles, et réglables.

La souplesse de l'équipement permet enfin de traiter aussi bien les matériaux classiques, les aciers et leurs alliages, que les alliages légers, les matériaux frittés, et les matériaux nouveaux comme les composites.

Les caractéristiques générales de la presse hydraulique à triple effet sont les suivantes :

- Dimension de la table :		1000 mm x 900 mm.
- Espace coulisseaux/table :		600 mm.
- Coulisseau principal :	force maxi	3950 KN/315 bar.
	course maxi	400 mm.
	Vitesse maxi	60 mm/s.
- Coulisseau secondaire :	force maxi	1300 KN.
	course maxi	400 mm.
	Vitesse maxi	30 mm/s.
- Coussin éjecteur :	force maxi	990 KN.
	course maxi	200 mm.
	Vitesse maxi	30 mm/s.

- 3 éjecteurs dans le coulisseau principal : force unitaire max 50 KN.  
course maxi 100 mm.

La sécurité est caractérisé par un bâti fermé, la face de travail est protégée par un rideau optique une vitre blindée. Le démarrage du cycle est en double commande et l'arrêt est instantané en cas d'ouverture des portes ou de franchissement du rideau lumineux.

Les vitesses sont programmables, les précisions sur les vitesses est de l'ordre de 5 %. Les forces sont aussi programmables, elles sont définies à environ 1 % de la force maximale.

Toute la presse est commandée, et son fonctionnement surveillé, par un automate programmable (télémechanique TSX 47.30).

Pour nos travaux on a choisi une précharge de 10 MPa et une vitesse d'essai de 10 mm/min.

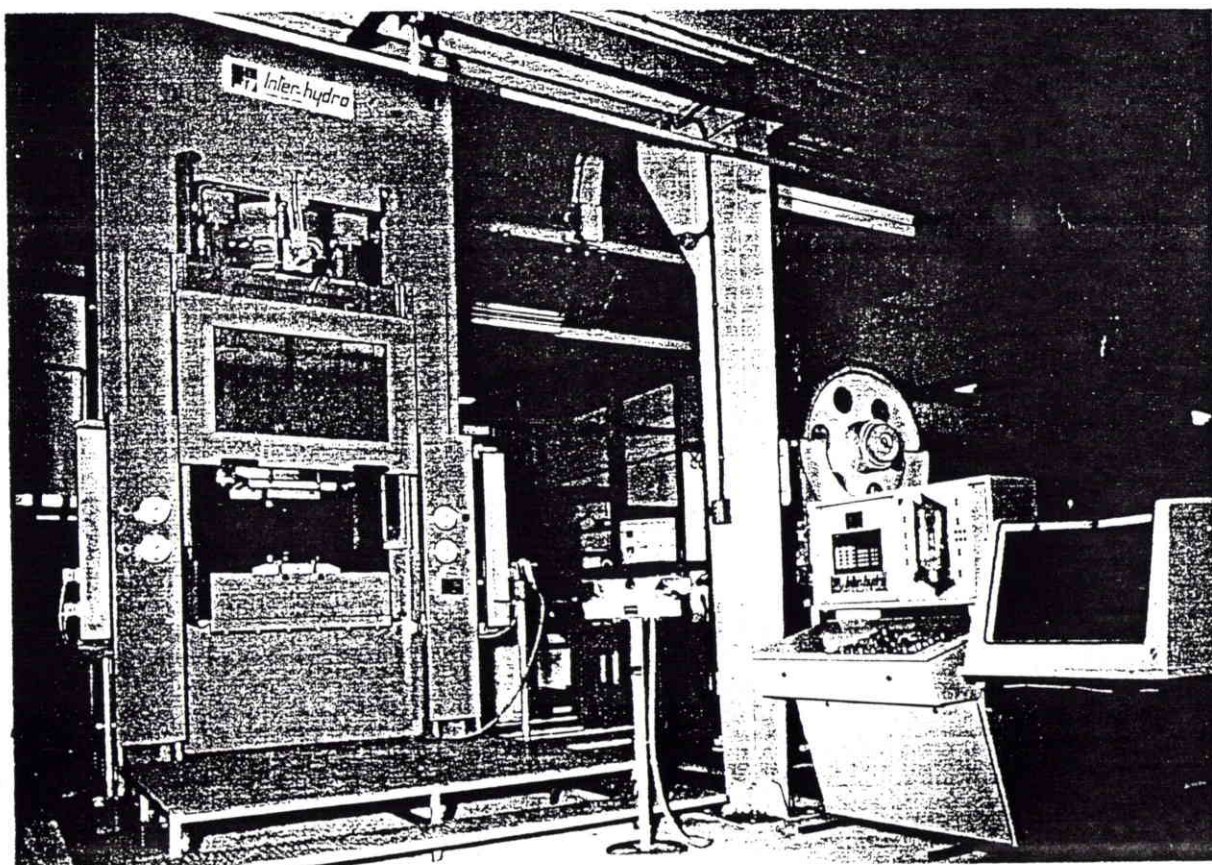


Figure III-2-2 : Presse hydraulique à triple effet.

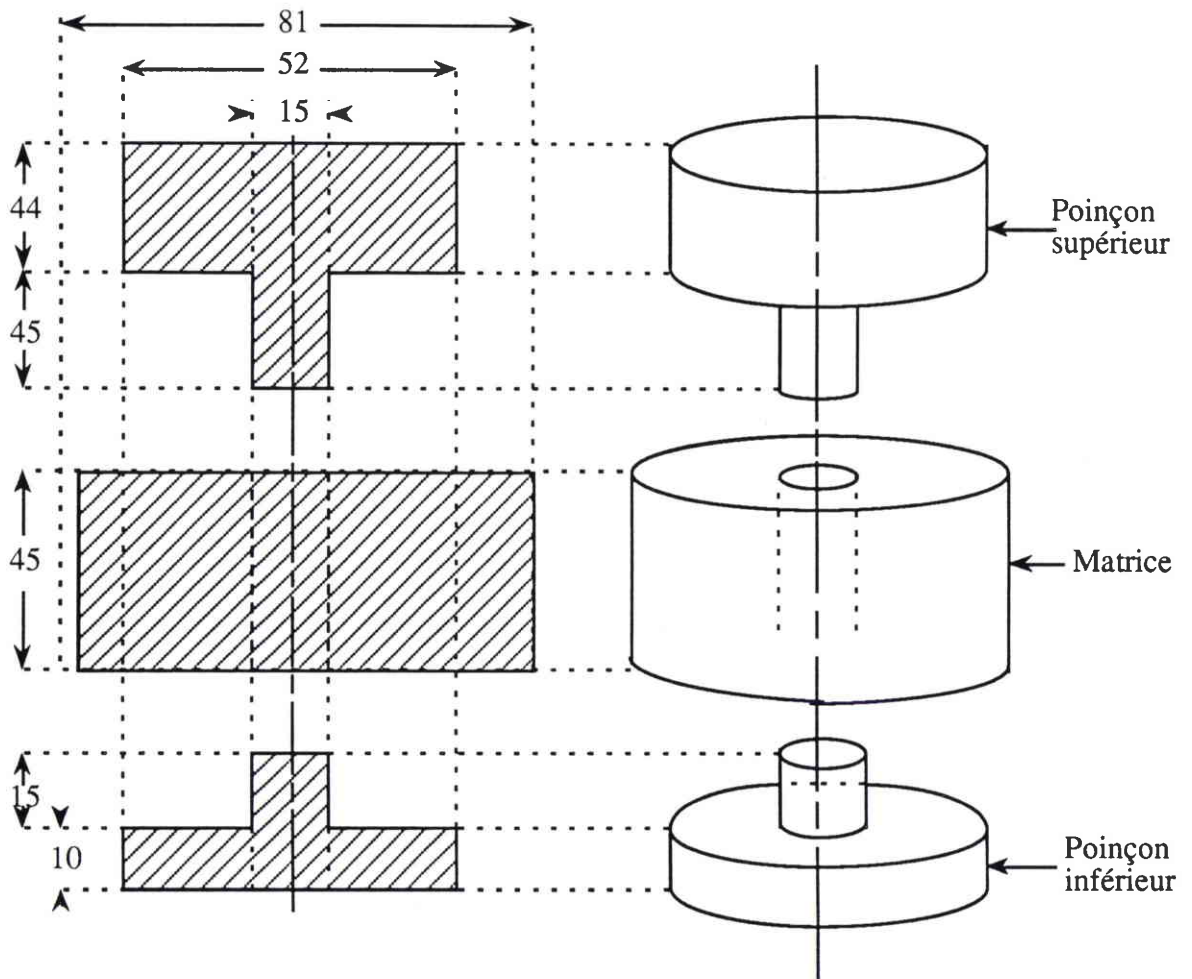


Figure III-2 : Matrice de compactage.

## IV-Étude des variation de la densité

### IV-1-Mesure de la densité.

Après compactage des poudres la densité des comprimés est mesurée selon trois techniques. Soit, en mesurant le poids et les dimensions extérieures de l'échantillon compacté. Soit, par picnométrie. La densité finale est :

$$D = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \quad \text{avec :}$$

- $m_1$  : la masse du comprimé dans l'air
- $m_2$  : la masse du comprimé dans l'eau.

Cette méthode ne présente pas d'inconvénient pour les échantillons à forte densité. Par contre, si la densité est trop faible, l'eau pénètre dans les porosités ouvertes, introduisant une légère erreur si l'on ne prend pas la précaution d'une mesure rapide, ce qui n'est pas le cas le plus souvent.

La troisième technique utilise également la picnométrie, mais tient compte de l'erreur due à la pénétration de l'eau dans les porosités ouvertes. La correction de cette erreur se fait de la façon suivante :

$$D = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \quad \text{avec :}$$

- $m_1$  : masse du comprimé dans l'air
- $m_2$  : masse du comprimé dans l'eau après quelques minutes, temps nécessaire à l'eau pour pénétrer dans toutes les porosités ouvertes.
- $m_3$  : masse du comprimé dans l'air après avoir essuyé l'eau de surface. Les porosités ouvertes sont encore remplies d'eau.

### IV-2-Densité relative et porosité.

La densité théorique NiP est donnée par la relation suivante :

$$D_{NiP} = D_P C_P + D_{Ni} C_{Ni} \quad \text{avec : } C_{Ni} = 1 - C_P \text{ ou}$$

- $C_P$  : pourcentage en masse du phosphore.
- $C_{Ni}$  : pourcentage en masse du nickel.
- $D_P$  : densité du phosphore égal à 2,7 g/cm<sup>3</sup>.
- $D_{Ni}$  : densité du nickel égal à 8,9 g/cm<sup>3</sup>.

*\*Densité relative d:*

On définit la densité relative  $d$  comme étant le rapport de la densité du comprimé obtenu pour une certaine pression de compactage avec sa densité théorique (massif).

*\*Porosité.*

La porosité total  $p$  comprenant les pores ouverts et fermés ainsi que les espaces entre les grains est donnée par :  $p = 1 - d$ .

**IV-3-Cycle de pression de formage.**

Le compactage des différentes poudres élaborées s'effectue à froid. On a programmé les cycles de compactage à une vitesse de montée de 10 mm/mn en pression et une précharge de 10 MPa. Le cycle de pressage comprend une montée jusqu'à la pression fixée, un palier de maintien de la pression appliquée pendant quelques secondes et enfin le relâchement de la pression. Les différents cycles de compactage pour chaque poudre sont représentés sur les figures III-3.

Des courbes III-3 on a pu faire les remarques suivantes :

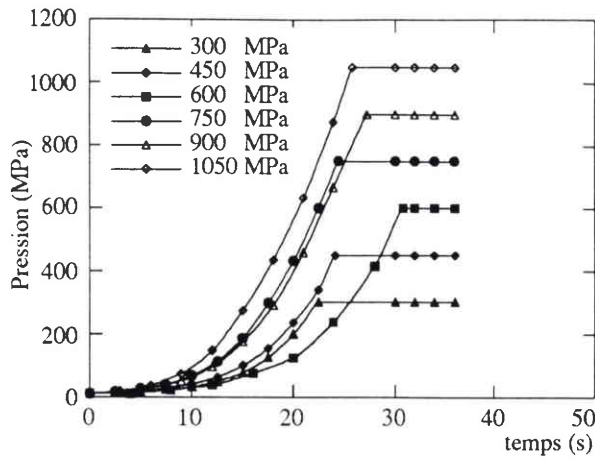
-  $\tau = 17\%$  at  $P$  : la pression appliquée atteint son maximum programmé avant 20 secondes et les différents cycles présentent pratiquement le même comportement. On constate également que plus la pression programmée est forte plus le temps pour l'atteindre est élevé.

-  $\tau = 12\%$  at  $P$  : le temps de la montée à 600 MPa et à 1050 MPa ne sont pas dans l'ordre de croissance sinon l'évolution de tous les cycles sont sensiblement identiques.

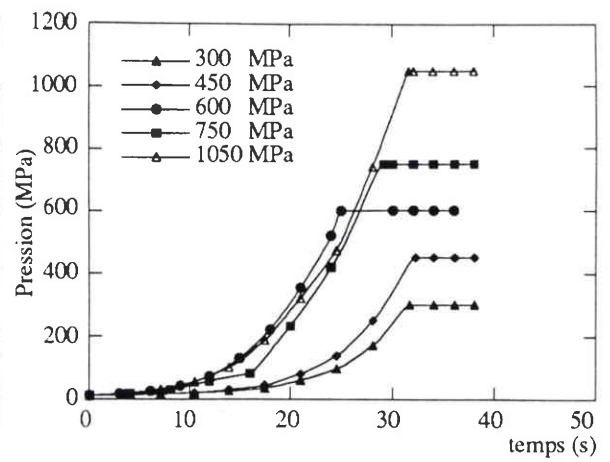
-  $\tau = 11\%$  at  $P$  : tous les cycles de compactage évoluent de la même façon et les temps de la montée augmentent avec chaque pression fixée.

-  $\tau = 9\%$  at  $P$  :: les pressions de 300, 450 et 1050 MPa sont atteintes après 32 secondes environ alors que les temps d'arrivée à 600 et 750 MPa sont respectivement 25 et 28 secondes.

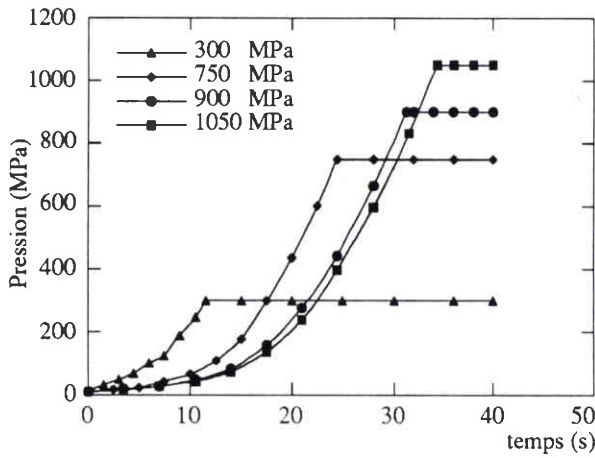
-  $\tau = 8\%$  at  $P$  : le temps de la montée au palier s'accroît avec la pression entre 300 à 600 MPa, chute de 30 à 24 secondes pour les autres pressions programmées.



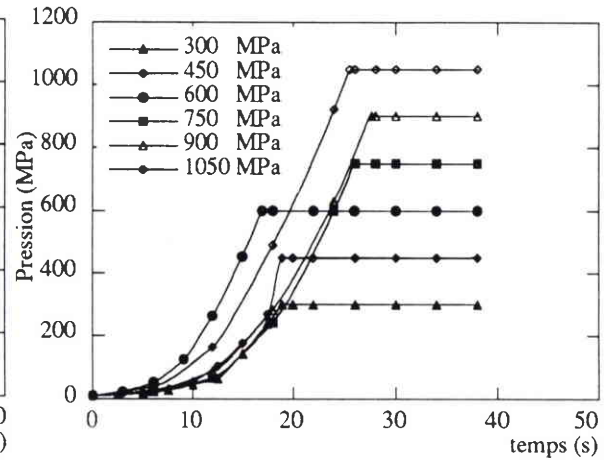
Poudre à 8 % at P.



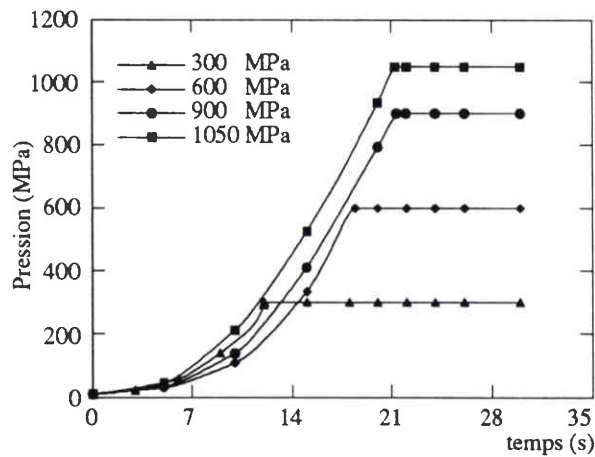
Poudre à 9 % at P.



Poudre à 11 % at P.



Poudre à 12 % at P.



Poudre à 17 % at P.

Figure III-3 : Variations des cycles de montée en pression en fonction du temps pour les différents poudres.

les accidents remarqués sur l'évolution du temps de la montée de la pression à la valeur programmée peuvent être expliqués par le fait que le moule de compactage ou/et le poinçon supérieur n'étaient pas assez nettoyés de poudre entre deux opérations, la poudre restante sur les parois intérieures provoque ainsi un freinage de la descente du poinçon supérieur ce qui induit l'augmentation du temps d'arriver au palier.

#### **IV-4-Démoulage des pastilles.**

Après relâchement de la pression appliquée, la poudre est compactée sous forme de pastille à l'intérieur de la matrice de compactage le poinçon inférieur retiré, on applique une nouvelle pression sur le poinçon supérieur pour éjecter le comprimé du moule. Cette opération est faite avec une très grande délicatesse car la détente élastique du comprimé se produit durant le démoulage dans le sens axial puis radiale; si elle dépasse une valeur critique, l'échantillon peut se détruire par feuilletage au fur et à mesure de sa libération de la matrice.

#### **V-Résultats expérimentaux.**

##### **V-1-Variation de la densité avec la pression de compactage.**

On a choisie une plage de la pression de compactage variant de 300 MPa, valeur au dessous de laquelle les échantillons se détruisent pendant le démoulage, à 1150 MPa, limite supérieure admise par la matrice de compactage qui ne peut supporter une charge supérieure à 30 tonnes.

Les variations de la densité avec la pression de mise en forme des différentes poudres sont portées sur la figure III-4. On remarque que la densité croît proportionnellement à une puissance de la pression de compactage  $D = aP^n$ , les différentes valeurs des coefficients  $a$  et  $n$  sont portées sur le tableau III-1.

Les courbes théoriques de la figure III-4 calculées à partir des valeurs de  $a$  et  $n$  données au tableau III-1 reproduisent l'évolution de la densité en fonction de la pression de compactage des divers comprimés avec des coefficients de corrélations voisins de 1, ce qui justifie la loi d'évolution donné pour la densité. Les valeurs des constantes  $a$  et  $n$  varient de  $\approx \pm 10 \%$  autour d'une valeur moyenne.

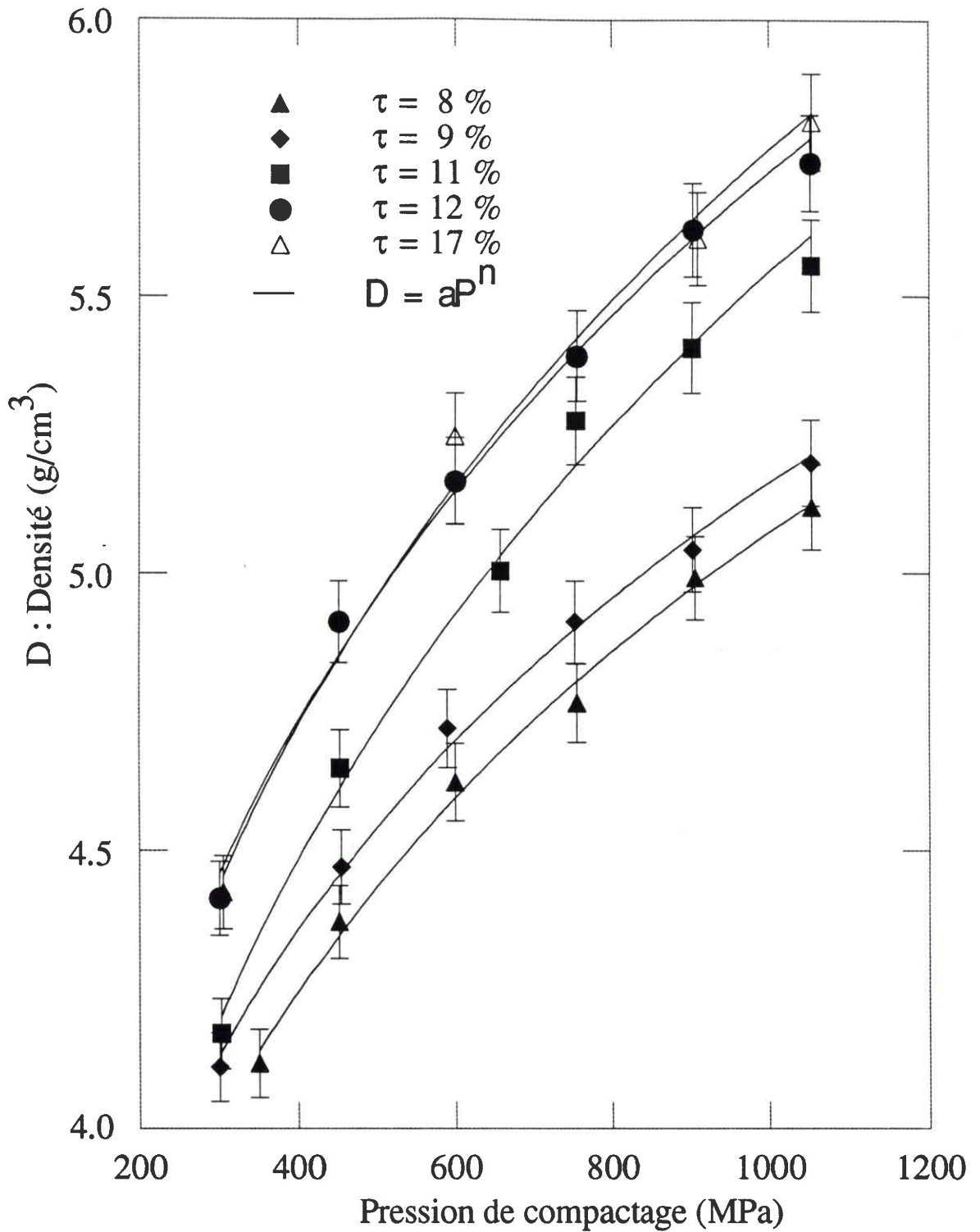


Figure III-4 : Variation de la densité  $D$  des comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  en fonction de la pression de compactage.



Poudres	a(gcm <sup>-3</sup> MPa <sup>-1</sup> )	n	R :coefficient de corrélation
$\tau = 8 \%$ at P	1,325	0,194	0,99
$\tau = 9 \%$ at P	1,435	0,185	0,99
$\tau = 11 \%$ at P	1,118	0,232	0,99
$\tau = 12 \%$ at P	1,364	0,208	0,99
$\tau = 17 \%$ at P	1,287	0,217	0,99

Tableau III-1 : Valeurs de a, n de la relation  $D = aP^n$  régissant l'évolution de la densité des comprimés  $N_{i_{1-\tau}P_\tau}$  en fonction de la pression de compactage.

### V-2-Variation de la densité relative avec la pression de compactage.

L'évolution de la densité relative avec la pression de compactage est portée sur la figure III-5-1. On remarque aussi que la densité relative croît proportionnellement à une puissance de la pression de mise en forme :  $d = bP^m$ ; les valeurs de b et m sont portées sur le tableau III-2-1.

Poudres	b (MPa <sup>-1</sup> )	m	R : coefficient de corrélation
$\tau = 8 \%$ at P	0,161	0,187	0,98
$\tau = 9 \%$ at P	0,164	0,188	0,99
$\tau = 11 \%$ at P	0,127	0,237	0,99
$\tau = 12 \%$ at P	0,166	0,203	0,99
$\tau = 17 \%$ at P	0,151	0,220	0,99

Tableau III-2-1 : Valeurs de b, m de la relation  $d = bP^m$  régissant l'évolution de la densité relative des comprimés  $N_{i_{1-\tau}P_\tau}$  en fonction de la pression de compactage.

Des valeurs de b et m du tableau ci-dessus on peut tirer les remarques suivantes :

- la densité relative des différents comprimés sont proportionnelles. On a donc tracé sur la figure III-5-2 la variation du rapport  $R_\tau$  de la densité relative du comprimé à  $\tau \%$  at P à celle du comprimé à 17 % at P avec la pression de compactage.

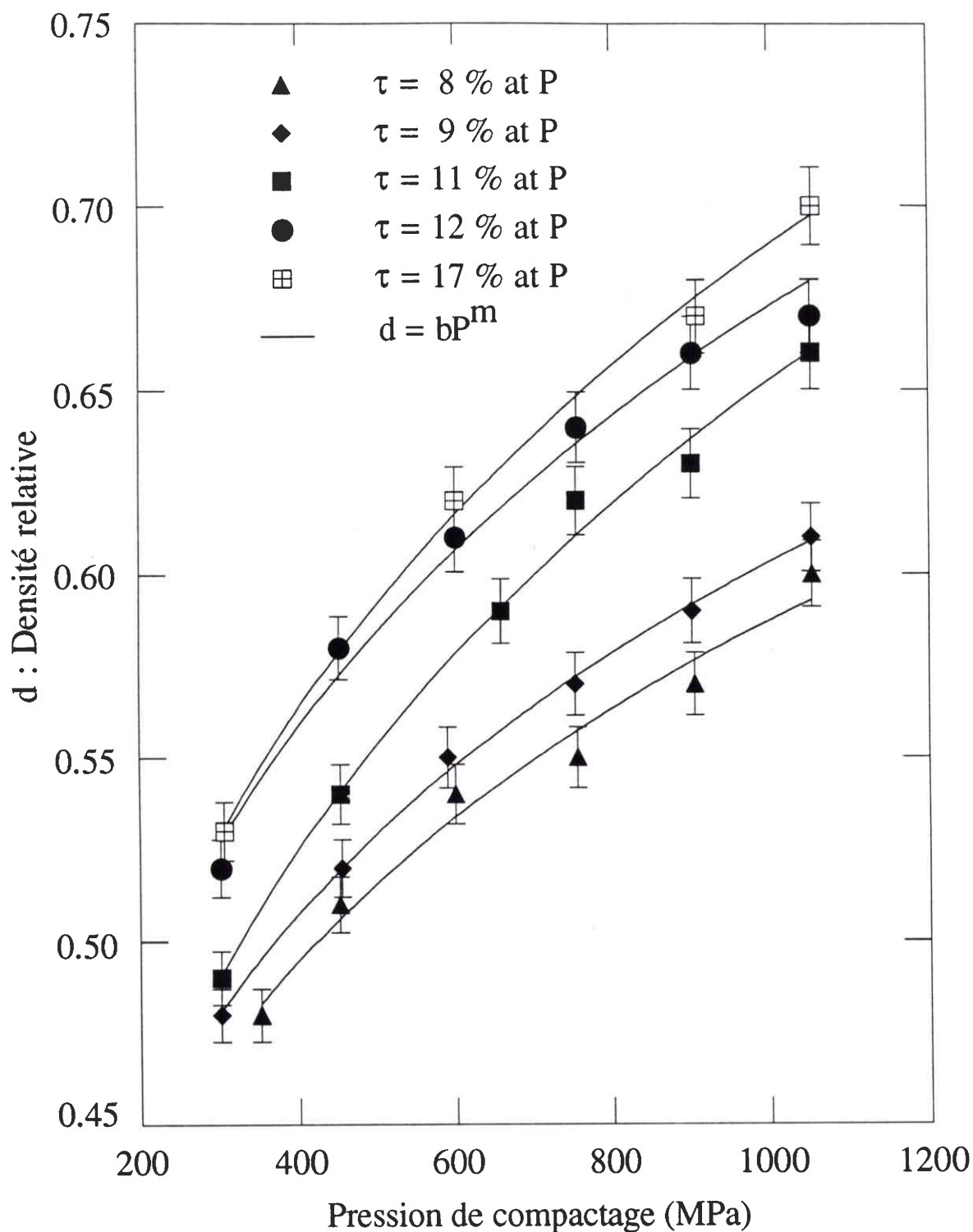


Figure III-5-1 : Évolution de la densité relative  $d$  des comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  en fonction de la pression de compactage.

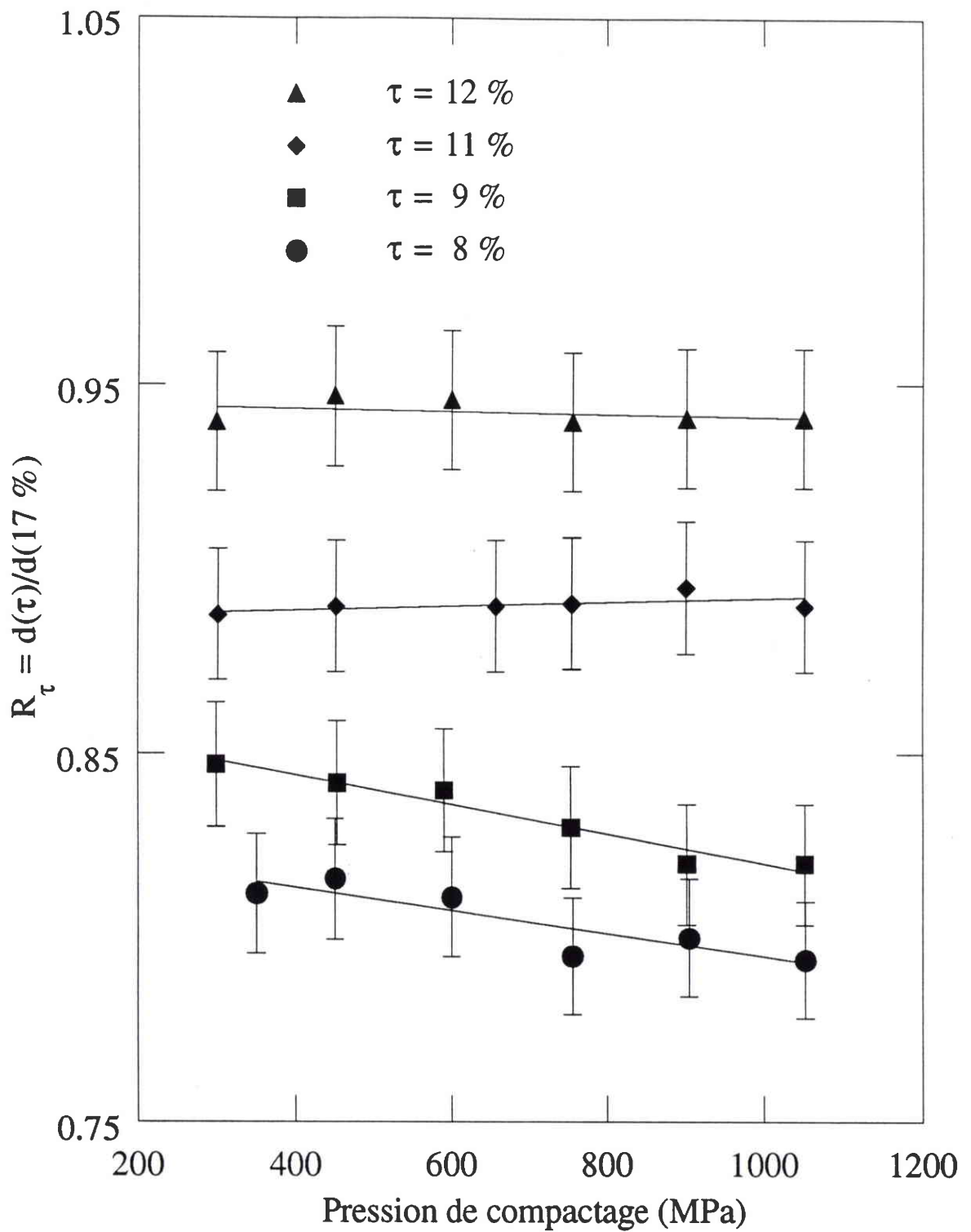


Figure III-5-2 : Évolution du rapport  $R_\tau = d(\tau)/d(17\% \text{ at } P)$  en fonction de la pression de compactage des comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_\tau$ .

De la figure III-5-2 on remarque que  $R_\tau$  évolue linéairement en fonction de la pression de mise en forme selon  $R_\tau = a + bP$ . Les valeurs des constantes  $a$  et  $b$  sont portées sur le tableau III-2-2. La pression de compactage produit des modification exclusivement géométriques qui conduisent à une évolution de la densité de l'ensemble des particules de dimensions quasiment identiques, qui constituent la poudre. Les évolutions, très voisines, des densités des différents comprimés NiP à pourcentage atomique en phosphore variable laissent à penser que les conditions géométriques initiales sont très voisins et que l'empilement des grains dans les comprimés est régulier.

$R_\tau = d(\tau)/d(17 \%)$	a	b (MPa <sup>-1</sup> )	R : coefficient de corrélation
$R_{12 \%}$	0,945	$-3,637.10^{-6}$	0,92
$R_{11 \%}$	0,887	$5,890.10^{-6}$	0,96
$R_{9 \%}$	0,860	$-4,014.10^{-5}$	0,97
$R_{8 \%}$	0,826	$-3,110.10^{-5}$	0,96

Tableau III-2-2 : Valeurs de  $a$ ,  $b$  de la relation  $R_\tau = a + bP$

### V-3-Variation de la porosité avec la pression de compactage.

Les mesures de la porosité sont effectuées par picnométrie avec une incertitude de 5 %. L'évolution de la porosité avec la pression de mise en forme est représentée sur la figure III-6. De cette figure on remarque que la porosité diminue avec la pression de compactage selon :  $p = \lambda P^{-\nu}$ . Les différentes valeurs de  $\lambda$  et  $\nu$  sont portées sur le tableau III-3. Les incertitudes de mesures de la porosité ne nous autorisent pas de confirmer ou d'infirmes des hypothèses.

Poudres	$\lambda(\text{MPa}^{-1})$	$-\nu$	R : coefficient de corrélation
$\tau = 8 \%$ at P	1,600	0,208	0,99
$\tau = 9 \%$ at P	2,203	0,249	0,99
$\tau = 11 \%$ at P	3,507	0,333	0,99
$\tau = 12 \%$ at P	2,767	0,307	0,99
$\tau = 17 \%$ at P	7,551	0,517	0,99

Tableau III-3 : Valeurs de  $\lambda$ ,  $\nu$  de la relation  $p = \lambda P^{-\nu}$  régissant l'évolution de la porosité en fonction de la pression de compactage.

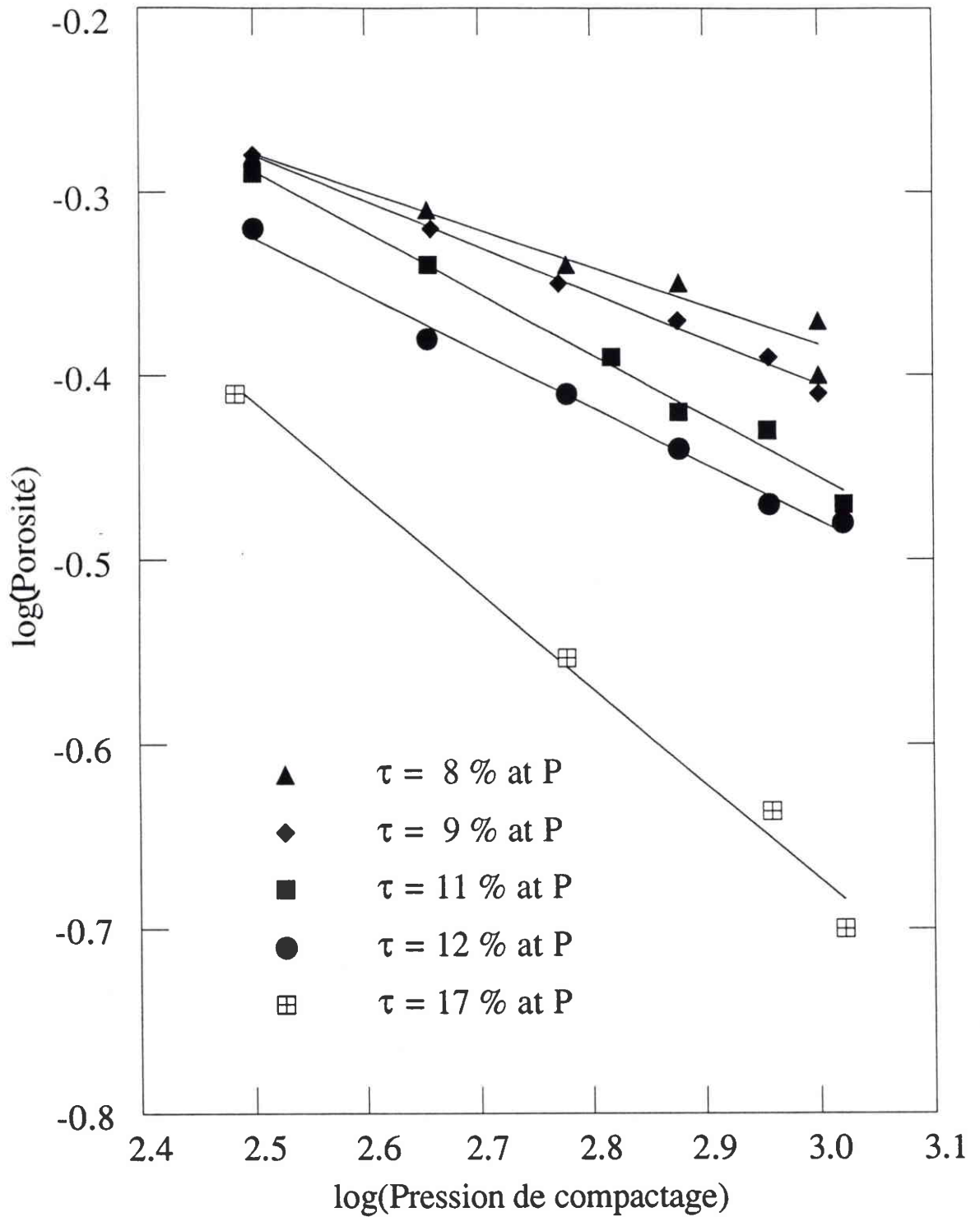


Figure III-6 : Évolution de la porosité des comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_\tau$  en fonction de la pression de compactage.

## V-4-Diagramme de compressibilité et interprétation des résultats.

### V-4-1-Loi de HECKEL.

Les variations de  $\ln(1/1-d)$  en fonction de la pression de compactage sont représentées sur la figure III-7. Cette expression décrit de façon assez satisfaisante l'ensemble des résultats. L'existence de deux demi droites qui nous écarte de la loi proposée est classiquement interprétée [32, 33, 34] pour les pressions faibles (première demi droite) comme un domaine de réarrangement des particules de poudres. Cette hypothèse semble confirmée par l'extension limitée de ce domaine (pressions comprises entre 300 et 600 MPa). La deuxième partie linéaire de la courbe représentant les variations de la loi de Heckel est attribuée au domaine de déformation plastique des particules de poudre et est caractérisée par sa pente de droite A, qui est égale en première approximation à  $1/3\sigma_0$  selon Heckel [32], où  $\sigma_0$  est égal à la limite élastique du matériau.

Le tableau III-4 illustre les résultats obtenus pour nos différents comprimés.

Poudres	B	A $10^4$ (MPa) <sup>-1</sup>	R : coefficient de corrélation
$\tau = 8 \%$ at P	0,564	3,237	0,97
$\tau = 9 \%$ at P	0,615	3,056	0,99
$\tau = 11 \%$ at P	0,614	4,379	0,97
$\tau = 12 \%$ at P	0,722	3,808	0,98
$\tau = 17 \%$ at P	0,667	4,990	0,99

Tableau III-4 : Valeurs de A, B de la loi de Heckel :  $\ln(1/1-d)=B+AP$ .

Après examen du tableau III-4 on remarque un accroissement des constantes B et A augmentent avec le pourcentage atomique de phosphore.

### V-4-2-Loi de BRACKPOOL.

Comme la formule de Heckel, l'équation de Brackpool  $P = K_B \epsilon^n$ , avec une incertitude moyenne de 5 %, conduit à distinguer l'existence de deux domaines dans le processus de compactage  $\tau > 11 \%$  at P (cf. figure III-8).

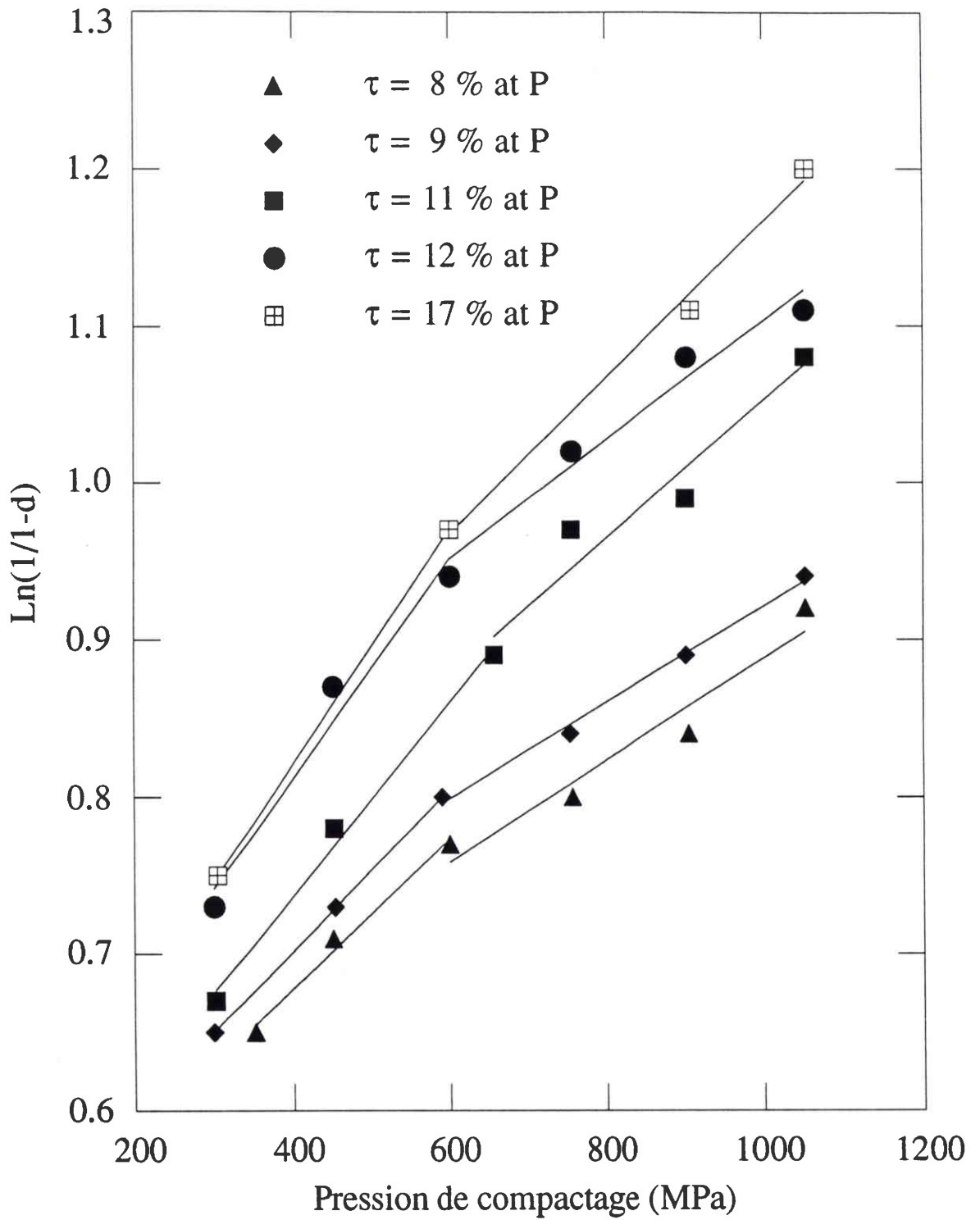


Figure III-7 : Application de la loi de Heckel :  $\text{Ln}(1/1-d) = B + AP$ .

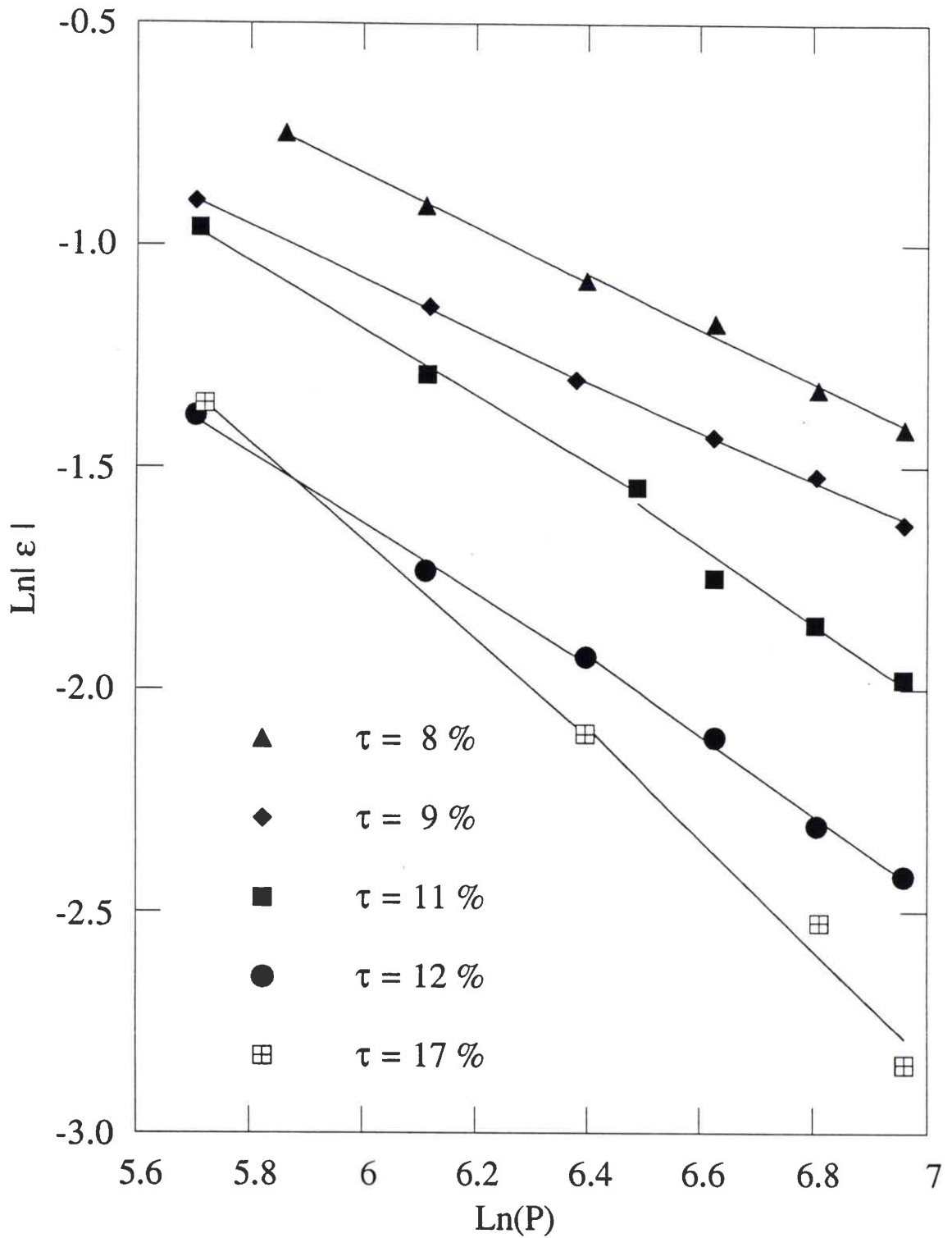


Figure III-8 : Application de la loi de Brackpool :  $P = K_B \cdot \epsilon^n$



Une première étape de réarrangement des particules de poudre accompagnée d'une déformation locale aux points de frictions, et une deuxième étape correspondant à une déformation plastique massive des particules de poudre. Ces deux domaines sont caractérisés par des constantes  $K_B$ ,  $n$  résumées sur le tableau III-5-1 et 2 :

- Pour le premier stade les constantes  $K_B$  et  $n$  augmentent avec le pourcentage atomique en phosphore avec des coefficients de corrélations tendant pratiquement vers 1.
- Pour le deuxième stade les mêmes remarques peuvent être faites.

La formule proposée par Brackpool présente deux avantages elle est un support théorique basé sur la déformation plastique, et permet de corréler les constantes  $K_B$  et  $n$  avec des mesures de dureté dans le cas de granulométries supérieures à 10  $\mu\text{m}$  [30].

Poudres	$\text{Ln}(K_B)$	$n$	R : coefficient de corrélation
$\tau = 8\%$ at P	2,878	0,619	0,99
$\tau = 9\%$ at P	2,498	0,595	0,99
$\tau = 11\%$ at P	3,330	0,753	0,99
$\tau = 12\%$ at P	3,107	0,789	0,99
$\tau = 17\%$ at P	4,937	1,100	1

Tableau III-5-1 : Application de la loi de Brackpool  $P=K_B\epsilon^n$  : Premier stade.

Poudres	$\text{Ln}(\beta)$	$\alpha$	R : coefficient de corrélation
$\tau = 8\%$ at P	2,850	0,612	0,99
$\tau = 9\%$ at P	2,239	0,554	0,99
$\tau = 11\%$ at P	4,092	0,874	0,98
$\tau = 12\%$ at P	3,848	0,902	0,99
$\tau = 17\%$ at P	5,956	1,223	0,98

Tableau III-5-2 : Application de la loi de Brackpool  $P=K_B\epsilon^n$  :  
Deuxième stade.

### V-4-3-Loi de KAWAKITA.

L'équation proposée par Kawakita :  $C = \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{abP}{1 + bP}$  permet de décrire de façon fort satisfaisante l'ensemble des variations de la porosité résiduelle en fonction de la pression de compactage, ce qui est montré sur la figure III-9. Sachant que les poudres sont constituées de particules géométriquement identiques, les grandes similarités quantitative des lois de Kawakita laissent supposer que les dimensions des ces particules sont peu variable avec le % atomique en phosphore.

Le tableau III-6 résume les valeurs des constantes a et b pour les différentes poudres. On constate que la constante a est sensiblement égale à la porosité initiale  $1-d_{app}$  ( $d_{app}$  étant la densité apparente) avec 2 % d'écart pour  $\tau = 12\%$  at P,  $\tau = 17\%$  at P et 1 % d'écart pour  $\tau = 11\%$  at P. Pour les autres pourcentages atomiques la constante a est plus faible, 6 % d'écart que l'on peut attribuer à un réarrangement plus important des particules.

Poudres	a	$1-d_{app}$	$b \cdot 10^3$	R :coefficient de corrélation
$\tau = 8\%$ at P	0,650	0,719	8,143	0,99
$\tau = 9\%$ at P	0,674	0,737	11,173	0,99
$\tau = 11\%$ at P	0,701	0,716	8,772	0,99
$\tau = 12\%$ at P	0,738	0,750	14,341	0,99
$\tau = 17\%$ at P	0,716	0,698	11,553	0,99

Tableau III-6 : Application de la loi de Kawakita :  $C = \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{abP}{1 + bP}$

### V-4-4-Loi de BALSHIN.

Les variations de l'équation  $1/d = A' + B' \ln(P)$  proposé par Balshin sont représentées sur la figure III-10. Les valeurs de A', B' sont portées sur les tableaux III-7-1 et 2.

Cette équation décrit aussi de façon très satisfaisante l'ensemble des résultats expérimentaux mettant ainsi en évidence l'existence de deux domaines du processus de mise en forme pour toutes les poudres, (ce qui n'est pas le cas pour la loi de Brackpool), une première phase de réarrangement

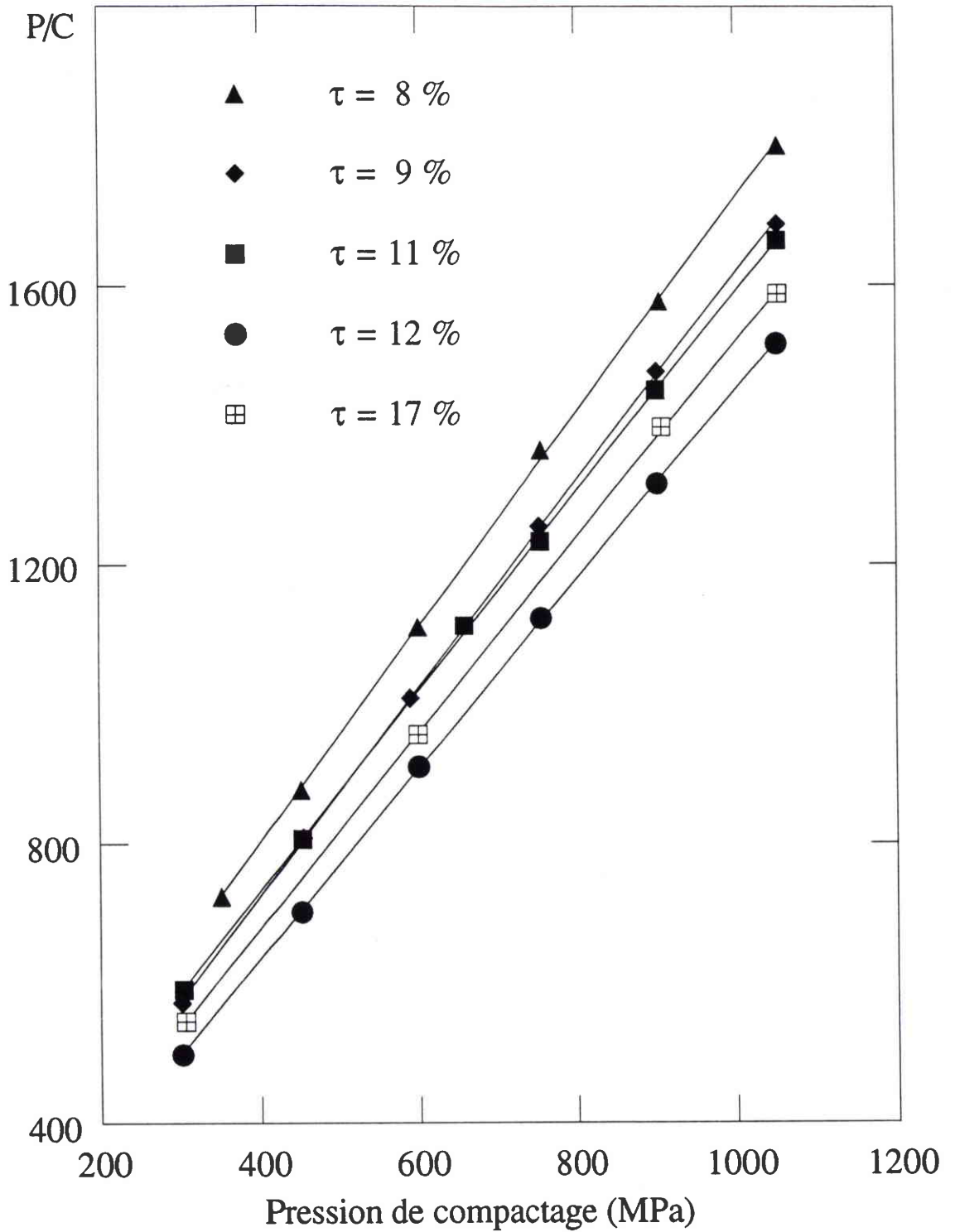


Figure III-9 : Application de la loi de Kawakita.

$$\frac{P}{C} = \frac{1}{ab} + \frac{P}{a}$$

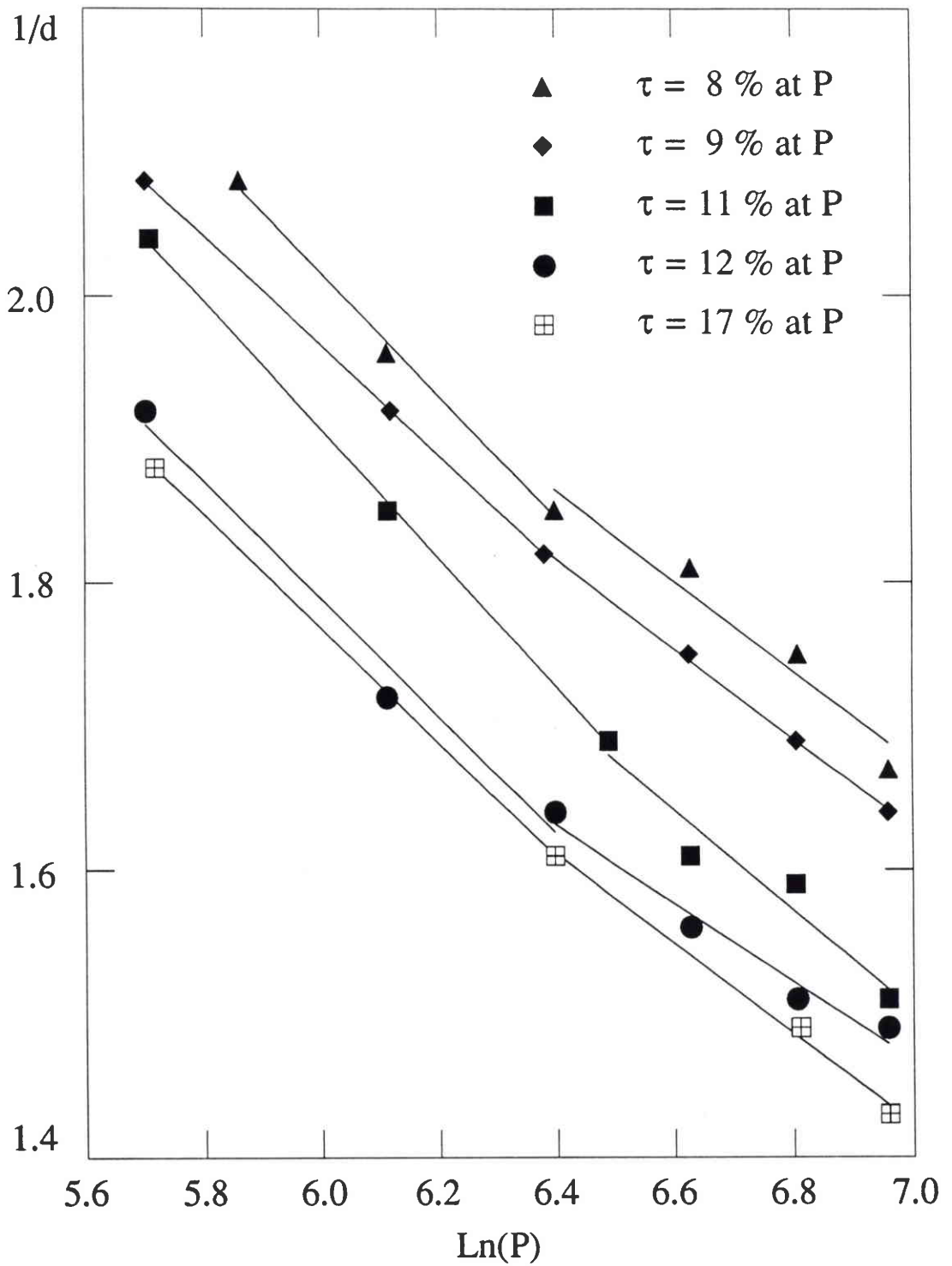


Figure III-10 : Application de la loi de BALSHIN.  
 $1/d = A' + B'\ln(P)$

des particules de poudre entre 300 et 600 MPa et une deuxième étape correspondant aux déformations plastiques des grains de poudre au delà de 600 MPa.

Poudres	A'	-B'	R : coefficient de corrélation
$\tau = 8 \%$ at P	4,580	0,427	0,99
$\tau = 9 \%$ at P	4,273	0,384	0,99
$\tau = 11 \%$ at P	4,602	0,449	0,99
$\tau = 12 \%$ at P	4,248	0,410	0,99
$\tau = 17 \%$ at P	4,163	0,392	1

Tableau III-7-1 : Application de la loi de Balshin :  $1/d = A' + B' \ln(P)$  :  
Premier stade.

Poudres	A'	-B'	R : coefficient de corrélation
$\tau = 8 \%$ at P	3,870	0,313	0,97
$\tau = 9 \%$ at P	3,813	0,312	0,99
$\tau = 11 \%$ at P	3,950	0,350	0,96
$\tau = 12 \%$ at P	3,380	0,273	0,98
$\tau = 17 \%$ at P	3,615	0,313	0,99

Tableau III-7-2 : Application de la loi de Balshin :  $1/d = A' + B' \ln(P)$  :  
Deuxième stade.

#### V-4-5-Influence de la teneur de phosphore sur la densification.

L'évolution de la densité relative en fonction du pourcentage atomique en phosphore  $\tau$  et pour différentes pressions de compactage est portée sur la figure III-11. La densité relative en fonction de  $\tau$  est décrite avec un polynôme de degré deux, les valeurs des différents coefficients sont données dans le tableau III-8. L'accroissement d'atomes de métalloïde dans les poudres augmente leurs compressibilité.

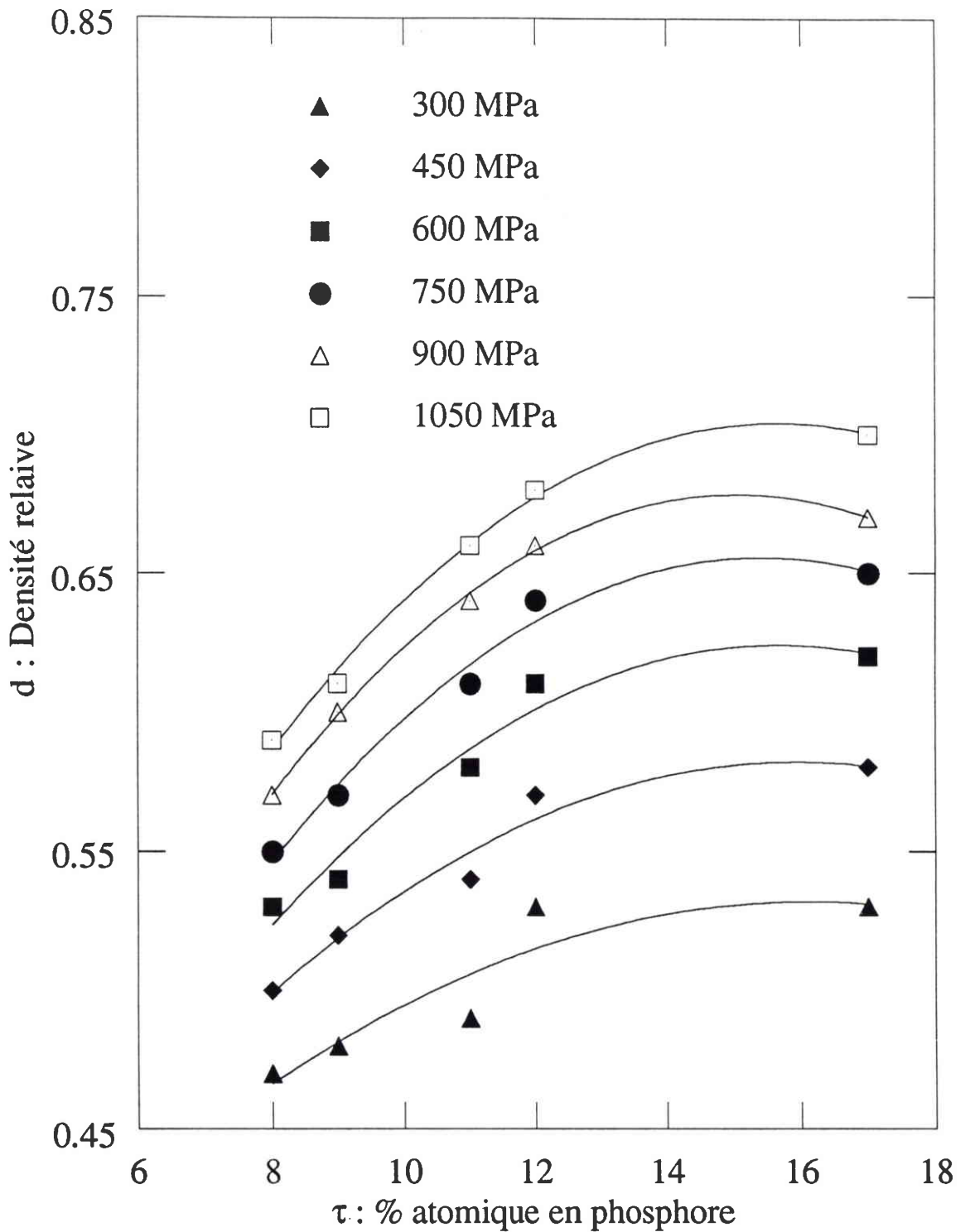


Figure III-11 : Évolution de la densité relative en fonction de la teneur en phosphore des comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  et pour différentes pressions de compactage.

La densité relative en fonction du pourcentage atomique en phosphore, et pour différentes pressions de compactage, s'accroît relativement de 28 % pour les faibles teneurs en phosphore et de 38 % environ pour 17 % at P entraînant ainsi un accroissement de la compressibilité de nos poudres.

Pression de compactage	$a_0 \cdot 10^1$	$a_1 \cdot 10^2$	$a_2 \cdot 10^3$	R : coefficient de corrélation
300 MPa	0,273	3,231	-0,997	0,96
450 MPa	0,248	4,181	-1,311	0,98
600 MPa	0,206	5,330	-1,670	0,98
750 MPa	0,184	6,114	-1,982	0,99
900 MPa	0,187	6,533	-2,170	0,99
1050 MPa	0,211	6,300	-2,020	0,99

Tableau III-8 : Valeurs des coefficients du polynôme,  $d = a_0 + a_1\tau + a_2\tau^2$ , décrivant le densité relative en fonction du pourcentage atomique en phosphore des comprimés  $Ni_{1-\tau}P_\tau$  et pour différentes pression de compactage.

## VI-Conclusion.

Les différents diagrammes de compressibilité nous ont montré l'existence de deux domaines de compressibilité bien distincts, un domaine de réarrangement des particules de poudre pour les basses pression (300 et 600 MPa) et un deuxième domaine caractérisé par une déformation plastique des particules de poudre au delà de 600 MPa.

L'augmentation de la teneur en phosphore dans la poudre entraîne une augmentation de la compressibilité de la poudre.

# CHAPITRE IV

## CARACTÉRISATION DES COMPRIMÉS NiP : ÉTUDES DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET ÉLECTRIQUES.



sur de faibles épaisseurs ou à de faible profondeurs. Toutefois, lorsque les empreintes sont très petites, la technique devient inadaptée car les dimensions d'empreinte doivent être mesurées par microscopie optique. En effet le pouvoir de résolution d'un microscope optique est de l'ordre de  $0.5 \mu\text{m}$  et pour qu'une mesure soit correcte, il faut que la diagonale de l'empreinte rémanente soit supérieur à  $0.5 \mu\text{m}$ . Cette dimension correspond pour une pyramide Vickers à une profondeur d'indentation d'environ  $700 \text{ nm}$ .

## **I-2-Principes fondamentaux de mesure de dureté.**

La dureté d'un matériau est définie comme étant la pression limite exercée sur ce matériau par un autre corps en contact et provoquant l'apparition de la première déformation permanente. Cette dureté caractérise son comportement élastique global.

### **I-2-1-Mesure de la dureté par pénétration.**

La mesure de dureté par pénétration consiste à enfoncer sous une charge constante, un pénétrateur dans le matériau à tester. Cette charge constante est supérieure à la charge limite faisant apparaître la première déformation plastique.

Dans le test d'essai Vickers, le niveau de la dureté est estimé par la mesure des dimensions de l'empreinte rémanente liée à la déformation plastique.

La dureté mesurée par pénétration dépendra, en général, des paramètres définissant la dureté du matériau et de son comportement à l'écoulement plastique.

### **I-2-1-Mesure de la dureté par rebondissement.**

La mesure de dureté par rebondissement consiste à déterminer la capacité du matériau testé à restituer l'énergie reçue lors de l'impact avec un autre corps tombant avec une énergie constante.

Dans le cas de l'essai Shore [38], on mesure la hauteur de rebondissement d'un matériau tombant sur la surface à tester (ASTME448-72).

Dans le cas du procédé Equotip [38], on mesure les vitesses de chute et de rebondissement d'un corps de frappe lancé par la force élastique d'un

ressort contre la surface du matériau à tester. La dureté correspondante est calculée par le quotient de ces deux vitesses.

### **I-3-Les différences physiques entre la microdureté et la macrodureté.**

La dureté Vickers se déduit de la moyenne des deux diagonales de l'empreinte. Plus les charges employées sont faibles, autrement dit plus les empreintes sont petites de l'ordre de  $0.5 \mu\text{m}$ , plus on ne fait que mesurer la dureté des couches superficielles. Où les couches superficielles diffèrent de l'intérieur de l'échantillon pour différentes raisons mécaniques.

C'est pourquoi les valeurs de dureté Vickers déterminées avec de petites charges ne peuvent coïncider avec celles déterminées avec de fortes charges. Il est donc important d'indiquer, avec la valeur de la dureté Vickers, la charge employée pour la mesurer, mieux encore la longueur des diagonales de l'empreinte.

Pour mesurer correctement des empreintes, il est souvent indispensable de polir la surface de l'échantillon en notant que le polissage mécanique peut modifier la dureté de la surface.

La précision de mesure qui peut être atteinte en observant toutes les règles résulte en premier lieu, pour des petites empreintes, du pouvoir de résolution de l'optique et de l'incertitude minimale inévitable qui en dépend. Cette incertitude est de  $\pm 5 \mu\text{m}$ . Pour une empreinte dont la diagonale mesure  $10 \mu\text{m}$ , l'incertitude relative sur la longueur de la diagonale est donc de  $\pm 5 \%$ . Comme la diagonale intervient par son carré dans le calcul de la dureté [39], l'incertitude sur cette dureté est égale à  $10 \%$ .

Pour les grandes empreintes, l'influence de l'incertitude de lecture diminue proportionnellement, si bien que les mesures obtenues en utilisant un Durimet par des diagonales d'environ  $25 \mu\text{m}$  se situent entre  $\pm 2\%$  et  $\pm 3\%$  (avec les charges d'au moins  $15 \text{ g}$ ).

### **I-4-Choix de la charge.**

Une étude de la charge de l'indentation montre que la dureté varie avec la charge appliquée. Ainsi Elabdeloui [39] a mis en évidence la diminution de la dureté avec l'augmentation de la charge, la diagonale de l'empreinte augmente avec la charge appliquée.

Des constatations similaires ont été observées quand on a mesuré la dureté en fonction de la charge appliquée pour une série de poudre NiP,

compactée à différentes pressions, conçu spécialement pour cette étude. Les résultats obtenus sont portés sur la figure IV-1. On constate que la dureté augmente en fonction de la charge appliquée jusqu'à une charge de 50 g pour décroître par la suite avec des charges supérieures.

Nous avons choisi une charge de 100 g qui notamment ne doit pas induire une grande erreur dans les valeurs de la microdureté, et c'est à partir de cette valeur que la microdureté semble être stable. De plus nous avons remarqué qu'une charge importante risquait de détruire les échantillons de faibles épaisseurs.

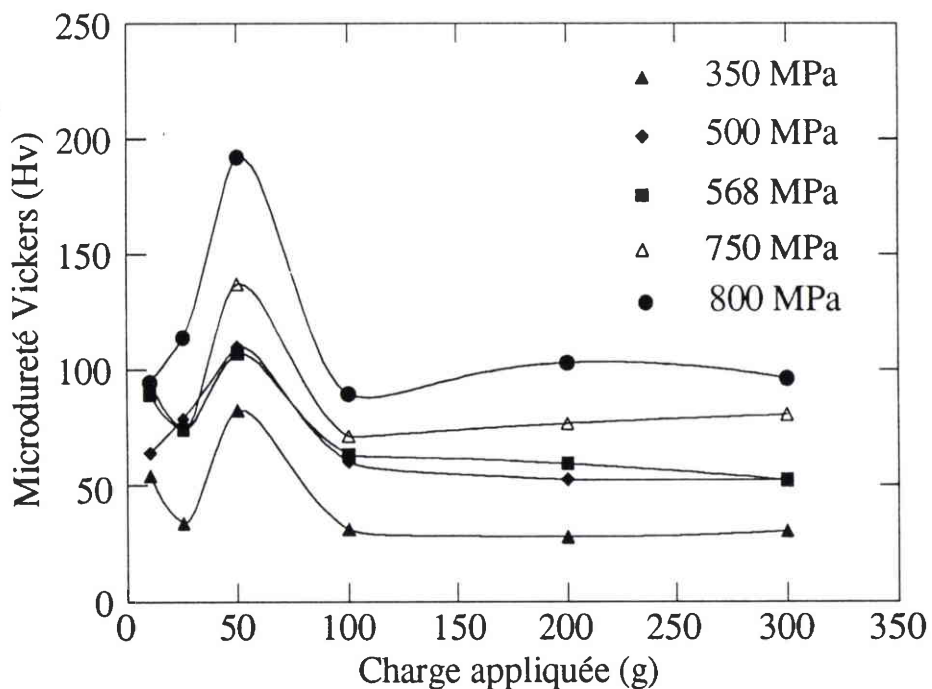


Figure IV-1 : Variation de la microdureté Vickers en fonction de la charge appliquée et de la pression de compactage.

La faible taille des empreintes observées avec un grossissement maximal du microscope induit une incertitude systématique sur la mesure de dureté pouvant atteindre 10 %. Étant donnée que l'erreur du microscope est de l'ordre de  $0.5 \mu\text{m}$  par rapport à la diagonale ( $10 \mu\text{m}$ ) donc sa contribution est de  $0.5/10 = 5 \%$ .

En plus la fiabilité de l'appareil sous faible charge, est caractérisée par une dispersion intrinsèque maximale de mesure de 5 % dues aux tolérances

sur la masse additionnelle, le plan de mesure, la position de l'empreinte, le calage de l'appareil. L'incertitude relative totale est de 10 %.

On retiendra comme valeur de la mesure, celle qui correspond à la valeur moyenne de dix essais.

L'appareil de mesure et son mode de fonctionnement sont présentés dans l'annexe II.

## **I-5-Résultats expérimentaux.**

### **I-5-1-Évolution de la microdureté Vickers avec la pression de compactage.**

La figure IV-2 illustre l'évolution de la microdureté Vickers en fonction de la pression de mise en forme et pour différents teneurs en phosphore des comprimés NiP. On remarque alors une croissance logarithmique de la microdureté avec la pression de compactage. Les valeurs de la loi régissant cette évolution sont portées sur le tableau IV-1.

La croissance logarithmique de la microdureté Vickers notée sur la figure IV-2 montre que l'augmentation de la microdureté est due essentiellement à un écrouissage croissant des particules de poudre. La microdureté Vickers superficielle est très liée à la répartition superficielle des grains. Comme l'évolution géométrique en volume, sous l'effet de la teneur en phosphore dans les comprimés, est pratiquement indépendante du % atomique en phosphore et que la grande constance de la dimension des grains permet un empilage régulier, il n'est pas étonnant que l'évolution de la microdureté superficielle soit, en premier ordre, indépendante du % atomique en phosphore, même si la valeur initial en dépend. Cette observation confirme la régularité de l'empilement des grains jusqu'à la surface et leur semblable évolution sous l'effet de la pression.

Du tableau IV-1 on constate que pour les comprimés à 9 % at P, 11 % at P et 12 % at P les constantes a et b de l'équation  $Hv=a+b\log(P)$  régissant l'évolution de la microdureté en fonction de la pression de mise en forme ne sont indépendantes du pourcentage atomique en phosphore alors que pour les comprimés à 8 % at P et 17 % at P la constante a varie de  $\pm 20$  % et b de 16 % autour d'une valeur moyenne.

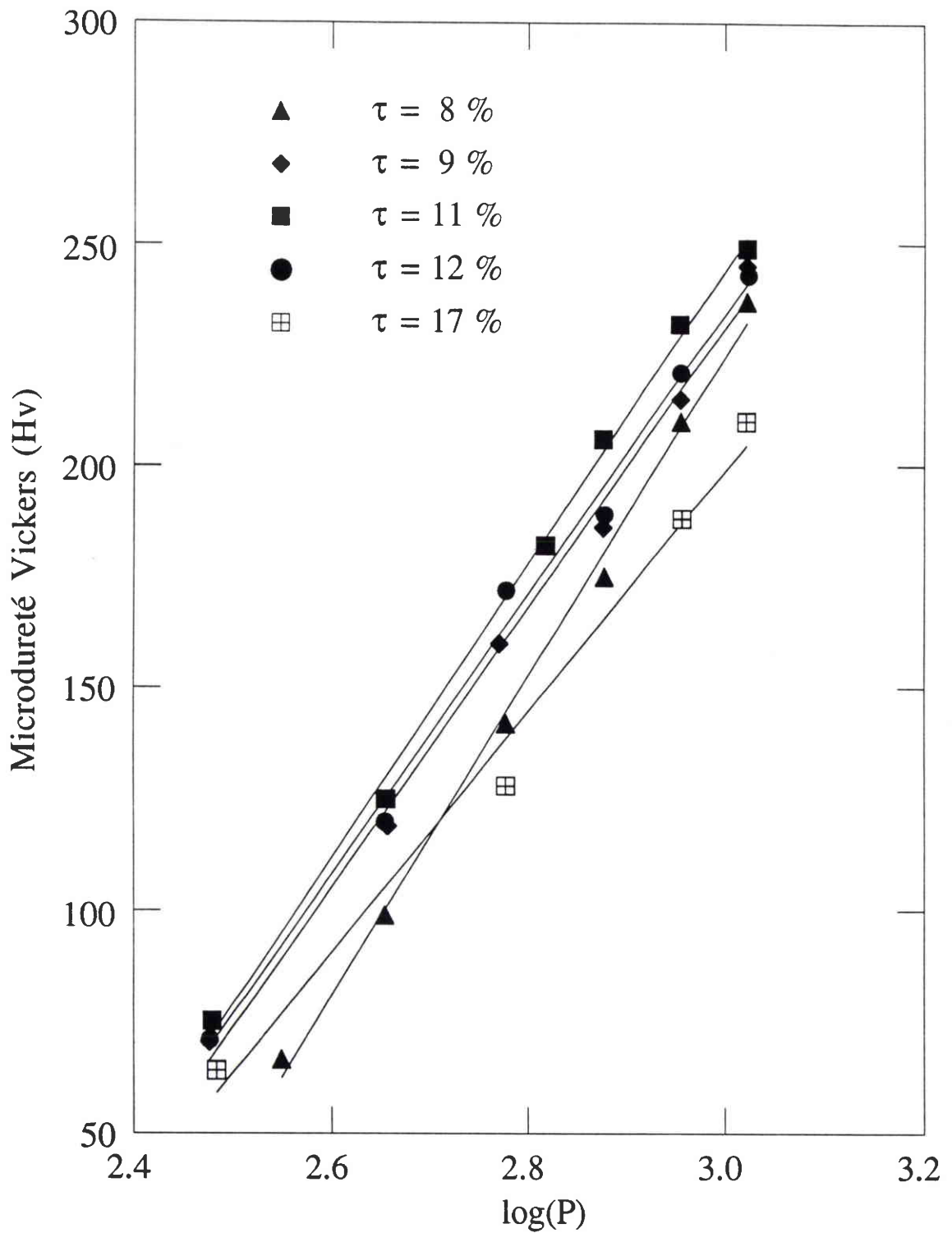


Figure IV-2 : Évolution de la microdureté Vickers en fonction de la pression de compactage pour différents comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{Pt}_\tau$ .

Poudres	a	b	R : coefficient de corrélation
$\tau = 8 \% \text{ at P}$	-852,08	358,79	0,99
$\tau = 9 \% \text{ at P}$	-713,08	314,57	0,99
$\tau = 11 \% \text{ at P}$	-746,36	330,02	0,99
$\tau = 12 \% \text{ at P}$	-712,58	315,62	0,99
$\tau = 17 \% \text{ at P}$	-612,28	270,30	0,99

Tableau IV-1 : Valeurs des constantes a, b de la relation  $H_v = a + b \log(P)$  régissant l'évolution de la microdureté en fonction de la pression de compactage des comprimés  $Ni_{1-\tau}P_\tau$ .

### I-5-2-Évolution de la microdureté Vickers avec le pourcentage atomique en phosphore.

Les variations de la microdureté Vickers en fonction du pourcentage atomique de phosphore à différentes pressions de compactage sont représentées sur la figure IV-3.

On constate que la microdureté Vickers en fonction de la pression de compactage présente un maximum aux environ de 11 % at P et décroît pour des teneurs en phosphore supérieures.

### I-5-3-Évolution de la microdureté Vickers avec la densité relative.

Les variations de la microdureté Vickers en fonction de la densité relative à différents pourcentages atomiques en phosphore sont portées sur la figure IV-4. On remarque que la microdureté croît proportionnellement à une puissance de la densité relative, les différentes valeurs du coefficient de proportionnalité et du facteur de puissance sont portées sur le tableau IV-2.

Sur la figure IV-5 sont portées les variations de la densité relative en fonction du pourcentage atomique en phosphore  $\tau$  et correspondant à différentes valeurs de la microdureté Vickers. La densité relative  $d$  augmente avec  $\tau$  et sa variation est régie par un polynôme de degré trois (cf. tableau IV-3). Pour une teneur  $\tau$  donnée la densité croît avec la microdureté.

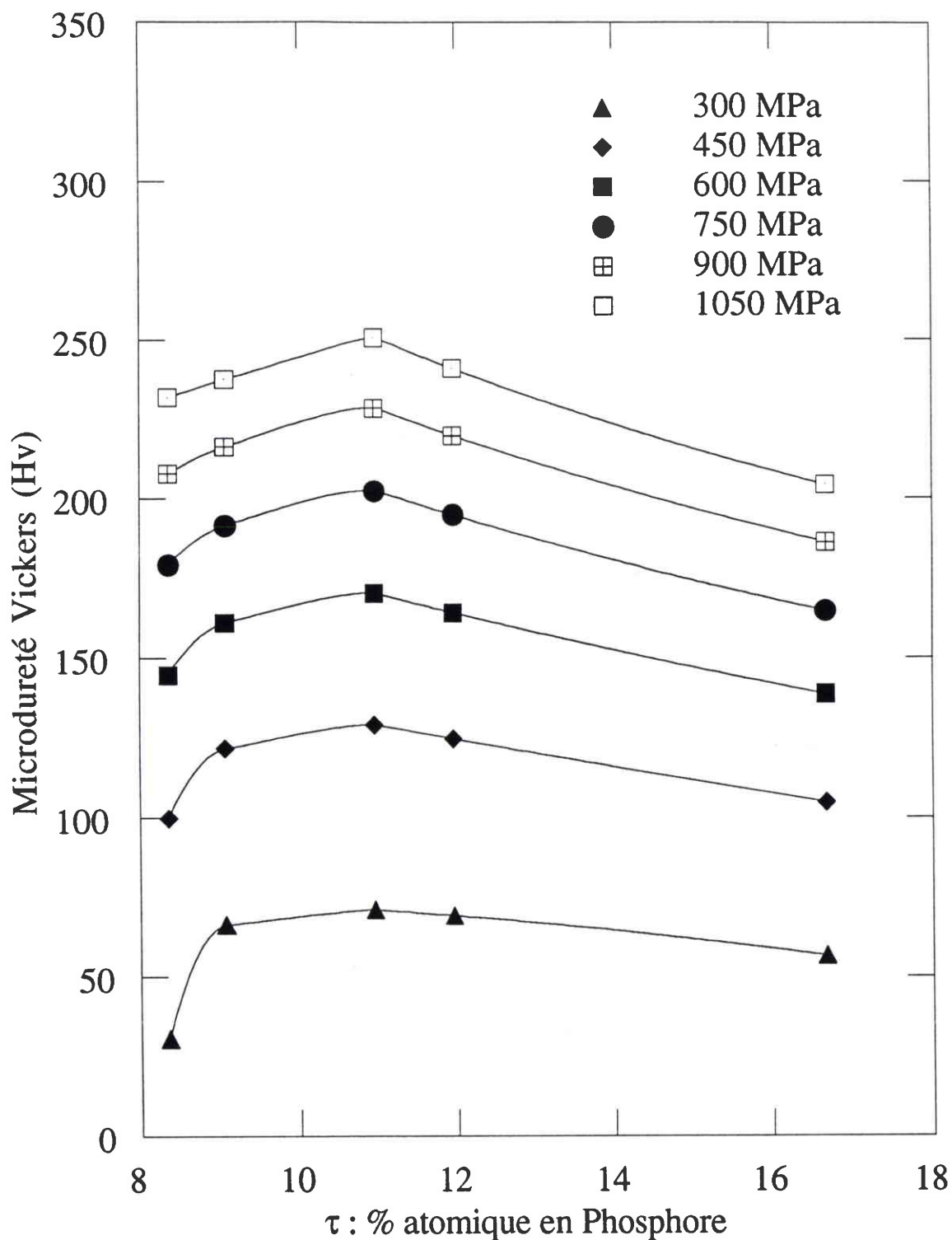


Figure IV-3 : Évolution de la microdureté Vickers des comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_\tau$  en fonction du pourcentage atomique en phosphore à différentes pression de compactage.

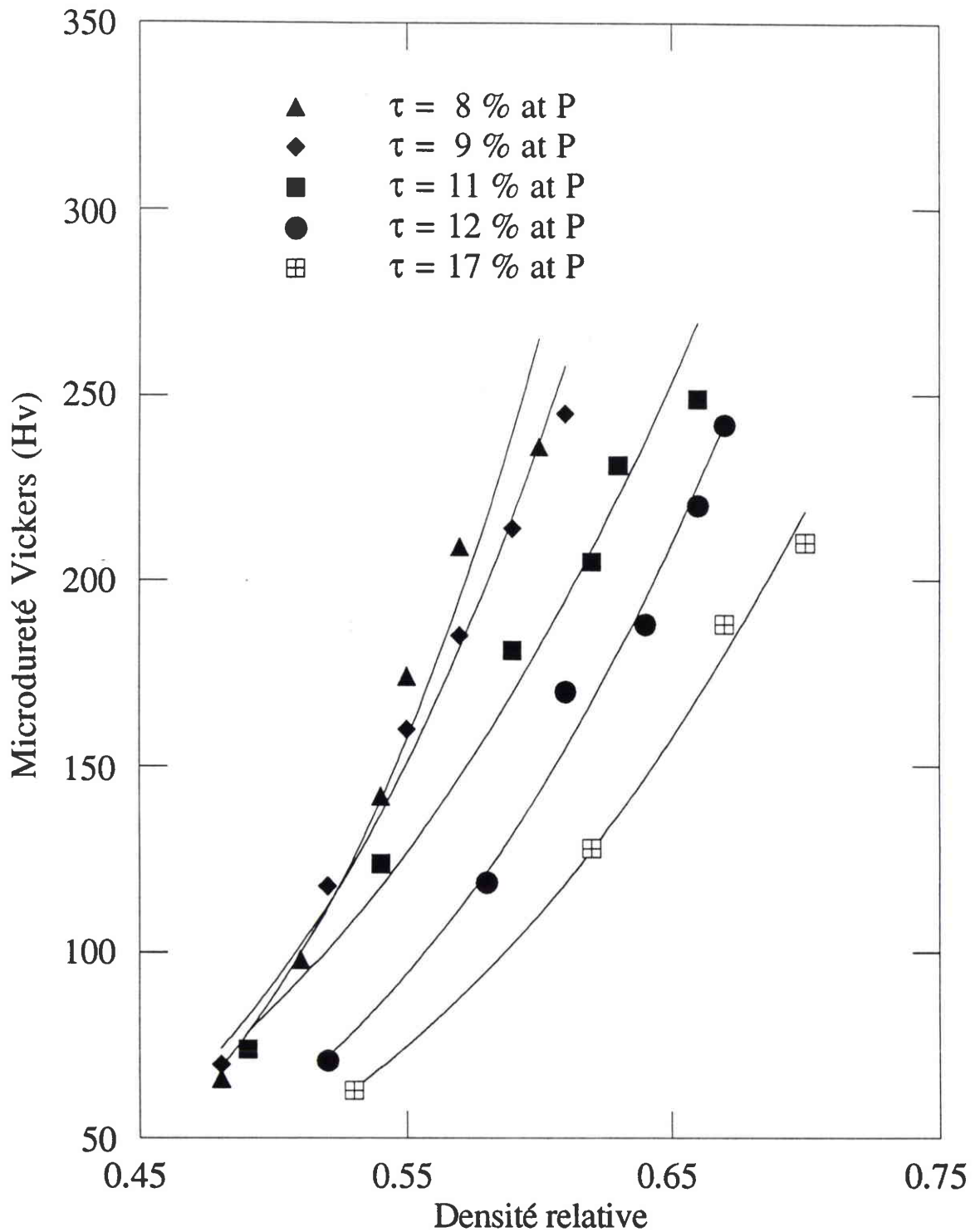


Figure IV-4 : Évolution de la microdureté Vickers des comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_\tau$  en fonction de la densité relative.



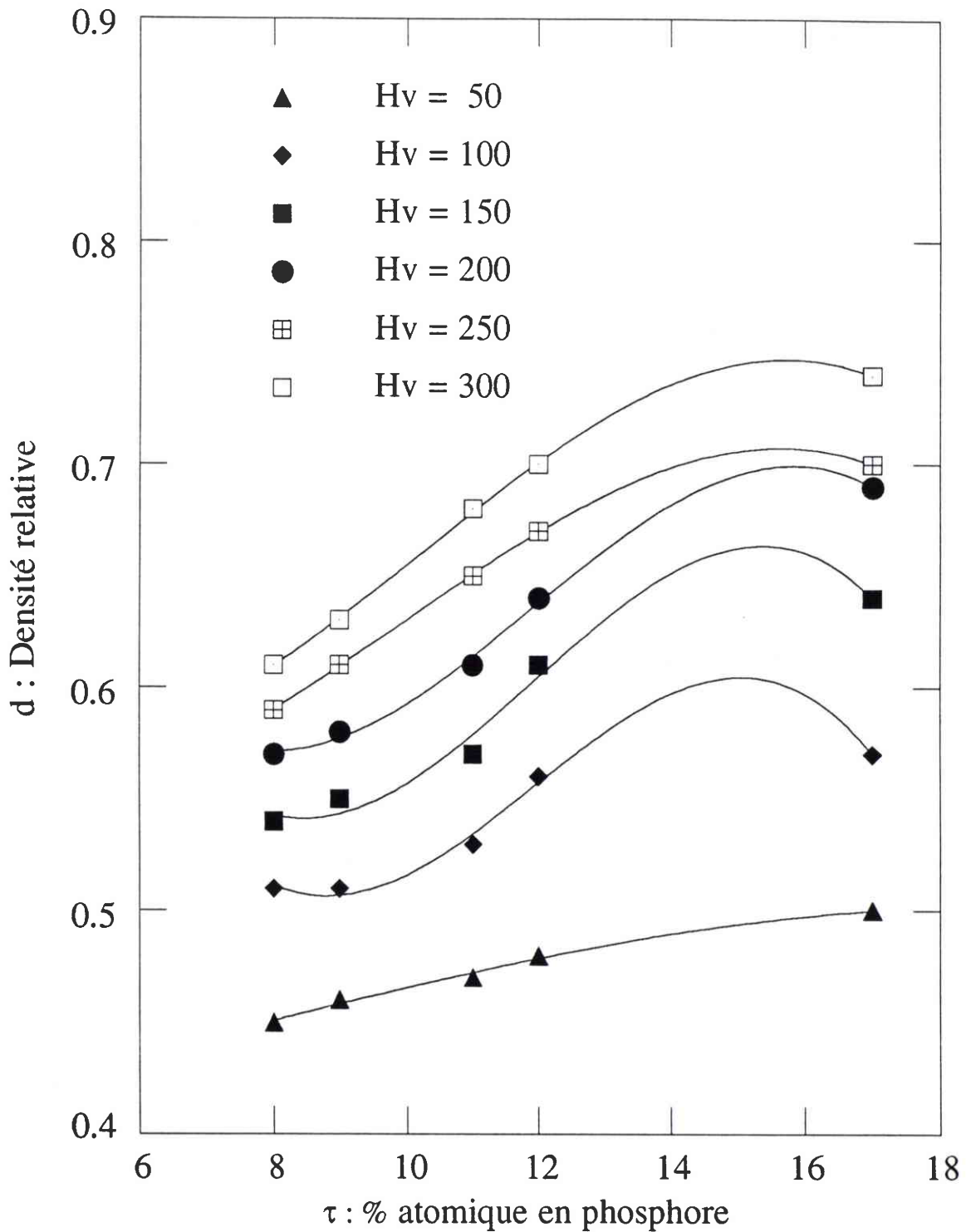


Figure IV-5 : Variation de la densité relative des comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  en fonction du pourcentage atomique en phosphore et correspondant à différentes valeurs de la microdureté.

Poudres	a	n	R: coefficient de corrélation
$\tau = 8 \%$ at P	5742	6,019	0,97
$\tau = 9 \%$ at P	3355	5,190	0,99
$\tau = 11 \%$ at P	1495	4,127	0,98
$\tau = 12 \%$ at P	1640	4,778	0,98
$\tau = 17 \%$ at P	1064	4,438	0,99

Tableau IV-2 : Valeurs des constantes a, n de la relation  $Hv = ad^n$  régissant l'évolution de la microdureté en fonction de la densité relative des comprimés  $Ni_{1-\tau}P_\tau$ .

Dureté(Hv)	$a_0$	$a_1$	$a_2 \cdot 10^2$	$a_3 \cdot 10^4$	R
50	0,390	$6,671 \cdot 10^{-3}$	0,023	-0,143	0,99
100	1,632	-0,318	2,866	-8,015	0,99
150	1,536	-0,288	2,642	-7,393	0,98
200	1,235	-0,200	1,808	-5,290	0,99
250	0,630	-0,042	0,631	-2,12	0,99
300	0,687	-0,056	0,788	-2,581	0,99

Tableau IV-3 : Coefficients du polynôme,  $d = a_0 + a_1\tau + a_2\tau^2 + a_3\tau^3$ , décrivant la densité relative des comprimés  $Ni_{1-\tau}P_\tau$  en fonction du pourcentage atomique en phosphore à différentes valeurs de la microdureté.

## **II-Étude des variations du module d'élasticité.**

La méthode la plus couramment utilisée pour la détermination des modules élastiques est la méthode de contrôle non destructif, par mesure de la vitesse de propagation  $V$  d'une onde ultrasonore "longitudinale" dans le matériau. Le module d'Young,  $E$ , se déduit de l'expression  $E = DV^2$  [52], où  $D$  est la densité du matériau utilisé.

### **II-1-Appareillage.**

On a utilisé un HMC 10 appareil conçu pour mesurer l'épaisseur et les deux modes de propagation d'ondes ultrasonores, longitudinales et transversales. La description et le mode d'emploi sont détaillés dans l'annexe II.

Le HMC 10 permet l'affichage de la mesure, en mm ou pouces, avec un maximum de sécurité fourni par l'indicateur de couplage, et le stockage des mesures effectuées. L'affichage de la vitesse ultrasonore programmée, pour la mesure de l'épaisseur, entre les mesures effectuées, permet à l'opérateur de vérifier le bon réglage de son appareil. De plus, le calage automatique du zéro peut être rappelé à tout moment, sans dérèglement de l'appareil. Ces avantages font du HMC 10 un appareil particulièrement adapté à la mesure sur pièces corrodées telles que réservoirs, tôles, tubes tant dans la pétrochimie que dans le bâtiment et l'industrie navale.

La prise de mesure est applicable sur tous les matériaux pour lesquels la transmission ultrasonore est possible aux fréquences utilisées (2 à 10 MHz).

Une sonde spécifique permet la mesure sur des objets dont la température peut atteindre 500 à 600 °C.

La mesure de la vitesse ultrasonore permet de caractériser certains matériaux tels que : fonte GS, produits frittés, etc ...

### **II-2-Résultats expérimentaux.**

#### **II-2-1-Évolution du module d'Young avec la pression de compactage.**

La figure IV-6 met bien en évidence une variation linéaire du module d'Young en fonction de la pression de compactage. Cette loi expérimentale peut être justifiée à l'aide d'un modèle théorique simple [40, 41] selon les deux hypothèses suivantes :

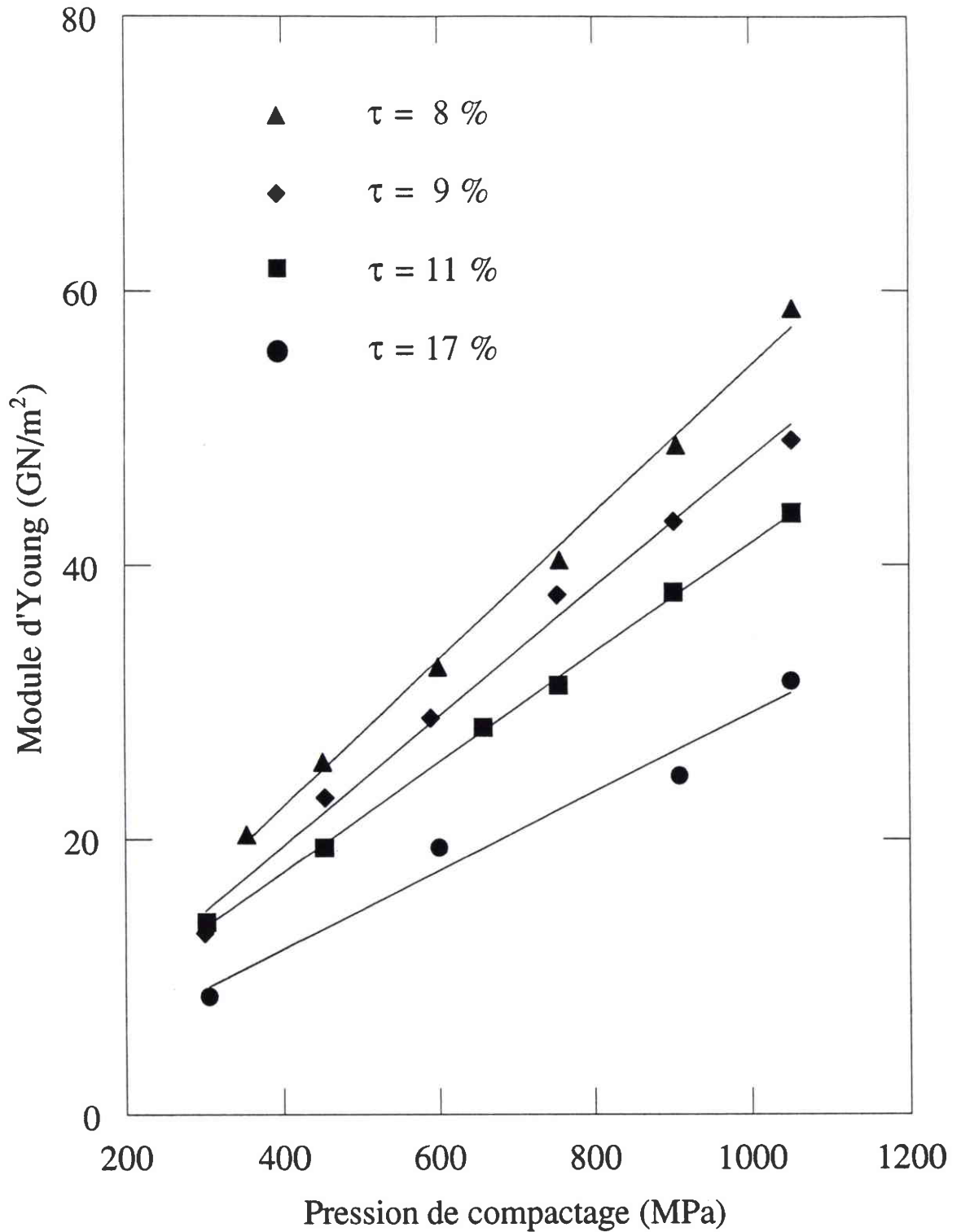


Figure IV-6 : Variation du module d'Young en fonction de la pression de compactage des comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_\tau$ .

- la cohésion de l'aggloméré est due aux forces de liaisons inter-atomiques à travers l'interface entre particules de poudre.
- la variation des surfaces de contacts entre particules de poudre en fonction de la pression de compactage est estimée à partir de la formule de Spangenberg.

D'après cette formule, le rayon  $\chi$  de la surface de contact entre deux particules sphériques soumises à une pression  $P$ , s'écrit sous la forme :

$$\chi = 0,88 \left( \frac{E_m}{r} \right)^{2/3} P^{1/3}$$

$E_m$  : module d'Young du matériau massif.

$r$  : rayon des sphères.

D'après Easterling et Thölen [42, 43], l'adhésion entre deux particules peut s'écrire :

$$W = 2\gamma_S - \gamma_{GB} = 0,16 E_m \left( \frac{\chi^3}{r^2} \right)$$

$\gamma_S$  : énergie de surface.

$\gamma_{GB}$  : énergie du joint de grain.

La contrainte nécessaire pour séparer les deux particules s'écrit alors :

$$\sigma \approx \frac{3W}{r} = 0,48 E_m \left( \frac{\chi^3}{r^2} \right)$$

soit

$$\sigma \approx 0,48 E_m (0,88)^3 \left( \frac{E_m^2}{r^5} \right) P$$

$\sigma$  : charge de rupture.

Comme  $\sigma \approx dE$  [52] on a pour l'ensemble de l'aggloméré :  $E \approx K.P$ , où  $K$  est une constante dépendant du type de matériau, de la granulométrie, de l'état d'oxydation, de la forme des particules de poudre... Il est à noter que cette formule a déjà été proposée par Hirschhorn [44] et German [45] qui ont pu la vérifier dans le cas de 17 poudres métalliques différentes.

Le tableau IV-4 résume les résultats obtenus pour les différents comprimés NiP. Où l'on observe que la constante b diminue avec le pourcentage atomique en phosphore croissant.

Poudres	a(GNm <sup>-2</sup> )	b.10 <sup>-3</sup>	R : coefficient de corrélation
$\tau = 8 \%$ at P	0,887	53,607	0,99
$\tau = 9 \%$ at P	0,588	47,282	0,99
$\tau = 11 \%$ at P	1,609	39,987	0,99
$\tau = 17 \%$ at P	0,519	28,668	0,98

Tableau IV-4 : Valeurs de a, b de la loi  $E = a + bP$ .

Il n'a pas été possible de mesurer la vitesse de propagation d'onde longitudinale des échantillons à 12 % at P, l'épaisseur de ces derniers étant inférieure à 2 mm.

### II-2-2-Influence du pourcentage atomique en phosphore sur le module d'Young.

Le module d'Young E en fonction du pourcentage atomique en phosphore  $\tau$  à différentes pression de compactage décroît selon une loi expérimentale de la forme  $E = a\tau^{-n}$  (cf. figure IV-7-1), les valeurs des constantes a et n sont données dans le tableau IV-5-1.

D'après la figure IV-7-1 on remarque que les différentes courbes décrivant l'évolution de E en fonction de  $\tau$  sont proportionnelles, ce qui est confirmé par la valeur pratiquement constante de n qui est égal à 0,866 et par l'augmentation avec la pression de compactage de la constante a. Pour confirmer cette remarque on a tracé le rapport  $E_p$  du module d'Young E à 1050 MPa par le module d'Young E (P) à différentes pressions de compactage (cf. figure IV-7-2). Les valeurs moyennes des rapports  $E_p$  sont portés sur le tableau IV-5-2. Le module d'Young est un nombre qui ne peut dépendre que des paramètres mécaniques des grains, la totale similitude d'évolution du module d'Young réduit avec le % atomique en phosphore montre que la géométrie de contact n'est pas affectée, ce qui laisse à nouveau penser que les dimensions géométriques sont peu différentes à % atomique en phosphore variable.

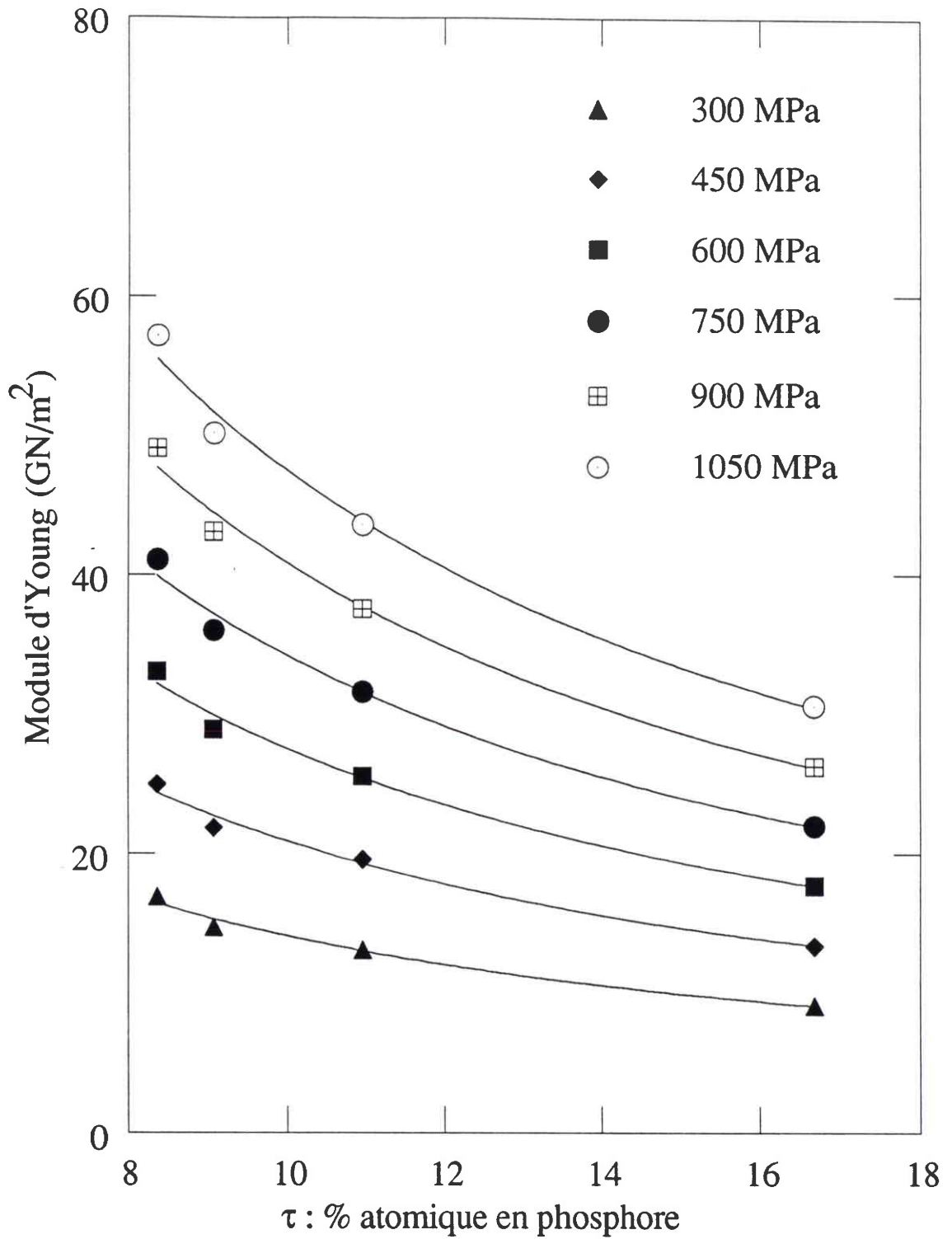


Figure IV-7-1 : Évolution du module d'Young des comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_\tau$  avec le pourcentage atomique en phosphore

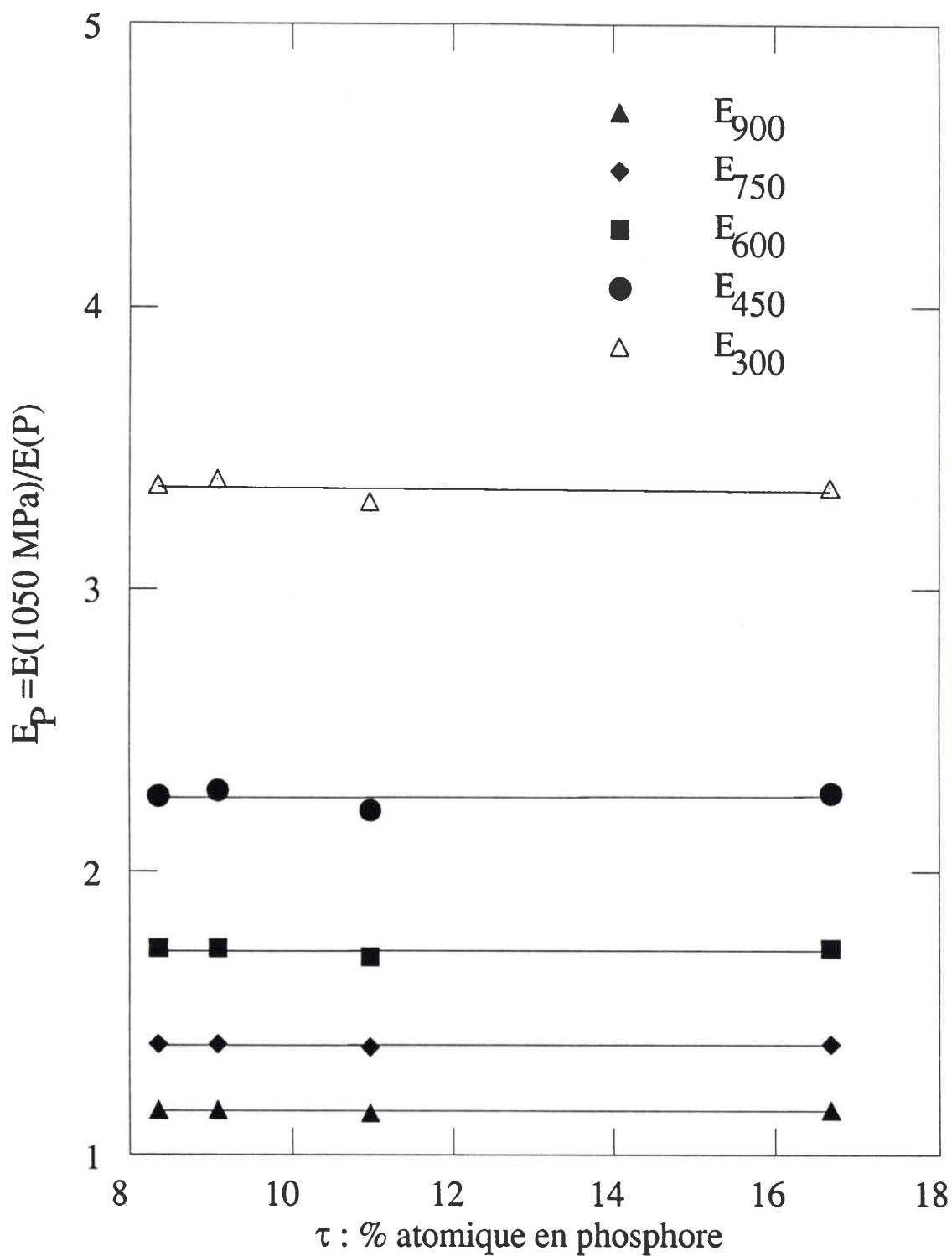


Figure IV-7-2 : Variation du rapport  $E_P = E(1050 \text{ MPa})/E(P)$  en fonction du pourcentage atomique en phosphore.



Pression de compactage	a(GNm <sup>-2</sup> )	n	R : coefficient de corrélation
300 MPa	102,21	0,859	0,99
450 MPa	152,66	0,863	0,99
600 MPa	202,52	0,866	0,99
750 MPa	252,38	0,868	0,99
900 MPa	302,25	0,869	0,99
1050 MPa	352,11	0,870	0,99

Tableau IV-5-1 : Valeurs des constantes a, n de la relation  $E = a\tau^n$ 

Rapport $E_p$	Valeurs Moyenne $E_p$
$E_{900}$ .....	1,157
$E_{750}$ .....	1,387
$E_{600}$ .....	1,720
$E_{450}$ .....	2,258
$E_{300}$ .....	3,378

Tableau IV-5-2 : Valeurs des différents rapport  $E_p$ .

### II-2-3-Évolution du module d'Young en fonction de la densité relative.

L'expression la plus couramment utilisée pour décrire les variations du module d'Young  $E$  des agglomérés de poudre en fonction de leur densité relative  $d$  a été proposée dès 1947 par Balshin [46], puis par Farley et Valentin [47] et, enfin, par German [45] :

$$E = K E_m d^n$$

$K$  : constante dépendant des caractéristiques de la poudre.

$E_m$  : module d'Young du matériau massif.

$d$  : densité relative.

Sur la figure IV-8 on a tracé l'évolution du module d'Young en fonction de la densité relative, la relation  $E = ad^n$  a pu être vérifiée de façon

satisfaisante pour l'ensemble de nos résultats. Le tableau IV-6 résume les valeurs des constantes a et n et conduit aux remarques suivantes :

La valeur de n est sensiblement constante et la même pour toutes les poudres compte tenu des incertitudes de mesure et leur difficultés (6 est la valeur obtenue par German [45] dans une étude portant 17 poudres différentes). Ceci semble traduire l'effet général de la porosité sur les propriétés mécaniques des agglomérés.

La valeur de la constante a diminue avec l'accroissement de la pression de mise en forme et nous donne une indication sur la valeur du module d'Young massif de NiP pour une densité relative égal à un.

L'accroissement du module d'Young E avec la densité relative d est d'autant plus important que les comprimés sont pauvre en phosphore.

Poudres	a(GNm <sup>-2</sup> )	n	R : coefficient de corrélation
$\tau = 8 \%$ at P	755	4,973	0,99
$\tau = 9 \%$ at P	782	5,492	0,99
$\tau = 11 \%$ at P	212	3,842	0,98
$\tau = 17 \%$ at P	162	4,593	0,99

Tableau IV-6 : Valeurs de a, n de la loi  $E = ad^n$ .

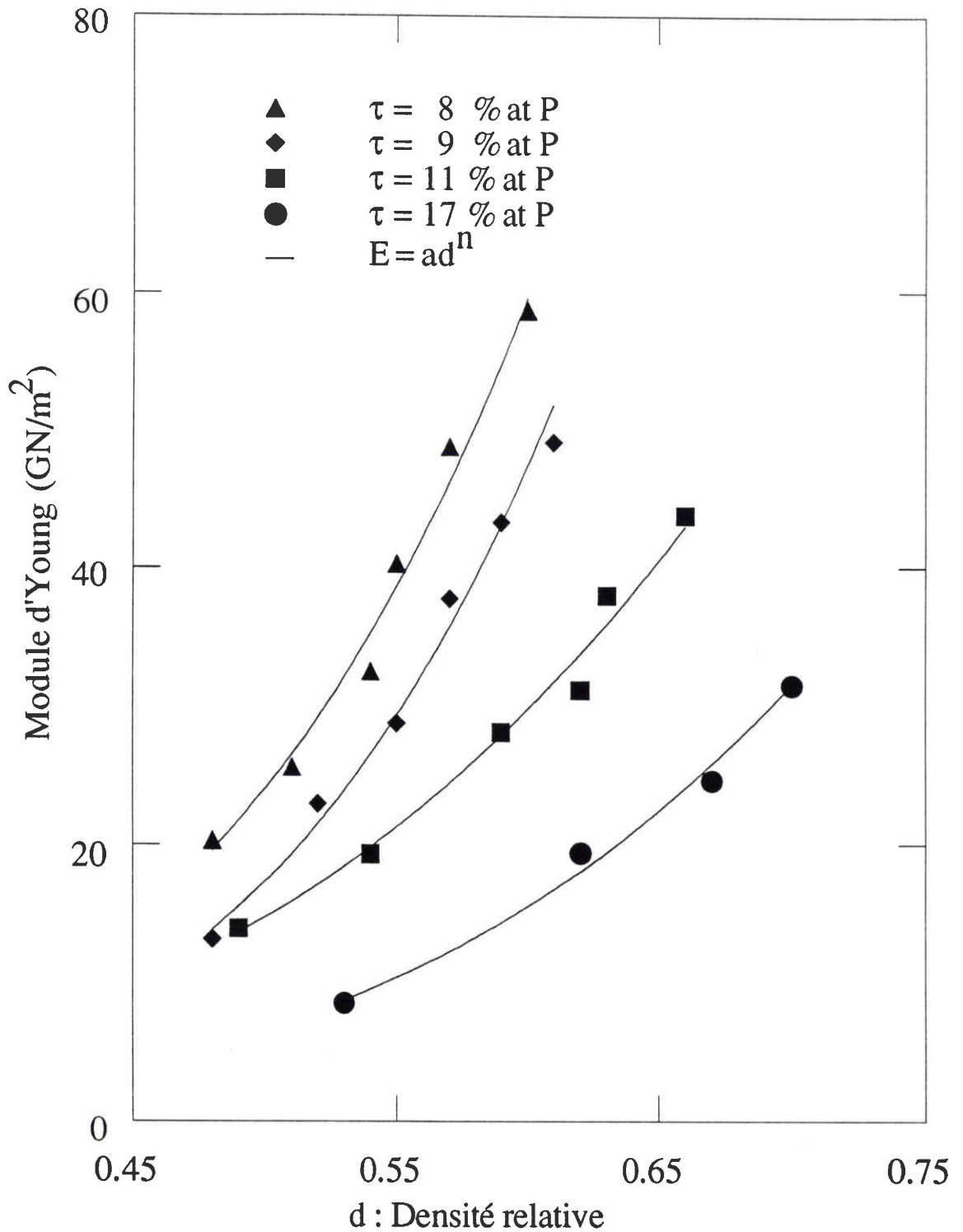


Figure IV-8 : Évolution du module d'Young avec la densité relative des différents comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$ .

### III-Études des propriétés électriques.

Cette partie est consacrée à l'étude de la résistivité électrique  $\rho$  de nos échantillons en fonction de la pression de compactage et en fonction de la concentration atomique en phosphore dans les échantillons.

Les études de la résistivité électriques posent de très nombreux problèmes technologiques. Ainsi plusieurs méthodes de mesures sont mises en oeuvres.

#### III-1-Techniques de mesures.

Plusieurs méthodes de mesures peuvent être utilisées pour déterminer la résistivité électrique des matériaux conducteurs ou semi-conducteurs. Parmi celles-ci notons les plus fréquemment utilisées.

##### III-1-1-Méthodes sans électrodes.

Même si la méthode change, le principe de la technique est toujours le même : un échantillon conducteur, soumis à un champ électromagnétique variable, est le siège de courants induits tendant à s'opposer à la variation du flux. Cet effet est directement lié à la résistivité électrique de l'échantillon et peut être mesuré de différentes manières :

- Méthode du creuset tournant de Roll et Motz [50].
- Méthode du creuset tombant de Haisty et Krebs [49].
- Méthode de modification de l'impédance d'un solénoïde, méthode adaptée aux métaux liquides par Tomlinson et Lichter [51].
- Étude en transitoire de la disparition des courants de Foucault, méthode adaptée aux métaux liquides par Contamin [48].

##### III-1-2-Méthodes avec électrodes.

Les méthodes de mesure de la résistivité avec électrodes ont été largement utilisées du fait qu'elles utilisent à des moyens de mesures simples dans leurs principes.

##### III-1-3-Méthode potentiométrique.

Elle nécessite l'utilisation d'une résistance étalon ou d'un pont de Wheastone. Les échantillons doivent présenter une section constante et être

suffisamment long afin de considérer les lignes de courant uniformes. On mesure les différences de potentiels  $U_m$  et  $U_e$  respectivement aux bornes de la résistance inconnue (échantillon)  $R_m$  et aux bornes d'une résistance étalon  $R_e$ , montées en série, à travers lesquelles circule un courant maintenu constant  $I$  ; On déduit la résistivité du métal  $\rho_m$  en appliquant la loi d'ohm :

$$U_m = R_m.I \quad U_e = R_e.I \quad \rho_m = \frac{R_m}{C}$$

$$\text{soit} \quad \rho_m = \frac{1}{C} R_e \frac{U_m}{U_e}$$

où  $C$  une constante qui caractérise la géométrie de l'échantillon :

$$C = \int_0^L \frac{dl}{S(l)}$$

avec  $L$  la longueur et  $S(l)$  sa section droite, à la position  $l$ , de l'échantillon de forme cylindrique.

### III-1-4-Méthode de Van Der Pauw [58].

Van Der Pauw a présenté cette méthode pour la mesure de la résistivité électrique et de l'effet Hall d'échantillons plats de forme quelconques. La méthode est fondée sur un théorème applicable si l'échantillon est plan-parallèle et si les contacts suffisamment petits se trouvent à la périphérie de l'échantillon. Enfin l'échantillon doit être simplement connexe, c'est à dire sans trous isolés.

Un système de commutation permet de faire passer un courant entre les points A et B (cf. figure 9) et de mesurer la tension aux bornes de C et D. Ceci nous permet de mesurer la résistance  $R_{AB-CD}$ . Après commutation, le courant circule entre les points B et C et la tension est mesurée aux bornes de A et D donnant ainsi la valeur de la résistance  $R_{BC-DA}$ . La mesure de ces deux résistances et la connaissance préalable de l'épaisseur  $e$  de l'échantillon permettent de déterminer la résistivité électrique de l'échantillon.

Cette résistivité électrique est calculée en utilisant l'expression suivante établie par Van Der Pauw :

$$\rho = \frac{\pi e}{\ln 2} \frac{R_{AB-CD} + R_{BC-DA}}{2} f\left(\frac{R_{AB-CD}}{R_{BC-DA}}\right)$$

où la fonction  $f\left(\frac{R_{AB-CD}}{R_{BC-DA}}\right)$  ne dépend que du rapport  $\frac{R_{AB-CD}}{R_{BC-DA}}$ .

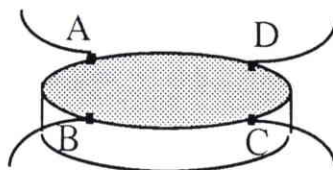


figure 9 : Positionnement des points de contact.

### III-1-5-Méthode des quatre points alignés ou en carré.

Elle dérive de la méthode de Van der Pauw et permet la détermination de la résistivité électrique des échantillons de petites dimensions.

### III-2-Dispositif expérimental.

Pour la mesure de la résistivité électrique de nos comprimés NiP nous avons choisi la méthode de Van Der Pauw [58]. Le dispositif expérimental de mesure de la résistivité électrique sera détaillé dans la partie III au chapitre VI.

### III-3-Résultats expérimentaux.

#### III-3-1-Évolution de la résistivité électrique avec la pression de compactage.

La résistance électrique d'un aggloméré de poudre est essentiellement liée à deux facteurs :

- les impuretés superficielles.
- les surfaces de contact entre particules de poudre.

Le rôle de ce dernier paramètre peut être estimé à l'aide d'un modèle simplifié proposé par Cyterman [40, 41], constitué par deux sphères métalliques en contact soumises à une pression  $P$ . L'aggloméré est alors considéré comme un ensemble de bi-sphères.

D'après la formule de Spangenberg, le rayon de la surface de contact entre les deux sphères s'écrit :

$$\chi = BP^{1/3} \quad \text{où} \quad B = 0,88(E/r)^{2/3}$$

E : module d'Young.

r : rayon de la sphère.

P : pression de compactage.

Il est alors aisé d'en déduire la surface de contact S :

$$S = \pi \frac{(2\chi)^2}{4} \quad \text{soit :}$$

$$S = CP^{2/3}$$

$$C = \pi B^2$$

Si dans une bi-sphère, la résistance de contact est supposée grande vis-à-vis des autres termes, on peut écrire :

$$R_{b-s} = \frac{\rho\delta}{S}$$

$R_{b-s}$  : résistance de la bi-sphère.

$\delta$  : largeur du contact entre sphères.

L'aggloméré étant constitué d'un nombre fini de bi-sphères en série et en parallèle, sa résistance électrique peut finalement s'écrire sous la forme :

$$R = aP^{-n} \quad \text{avec } n = 2/3 \text{ et } a \text{ une constante.}$$

Nous avons vérifié ce modèle simple en représentant les variations du logarithme de la résistivité électrique  $\rho$  en fonction du logarithme de la pression de compactage (cf. figure IV-10).

Le tableau IV-7 résume les valeurs des constantes a et n pour les différentes poudres et conduit aux remarques suivantes :

- la résistivité électrique diminue quand la pression de mise en forme augmente caractérisant ainsi une cohésion entre particules de poudre d'autant plus importante que la pression est grande.

- la résistivité électrique décroît avec l'augmentation du pourcentage atomique en phosphore excepté une inversion pour les comprimés à 9 % at P et 11 % at P indiquant semblablement que les surfaces de contacts entre particules sont plus importantes pour le comprimé à 9 % at P que pour celui à 11 % at P.

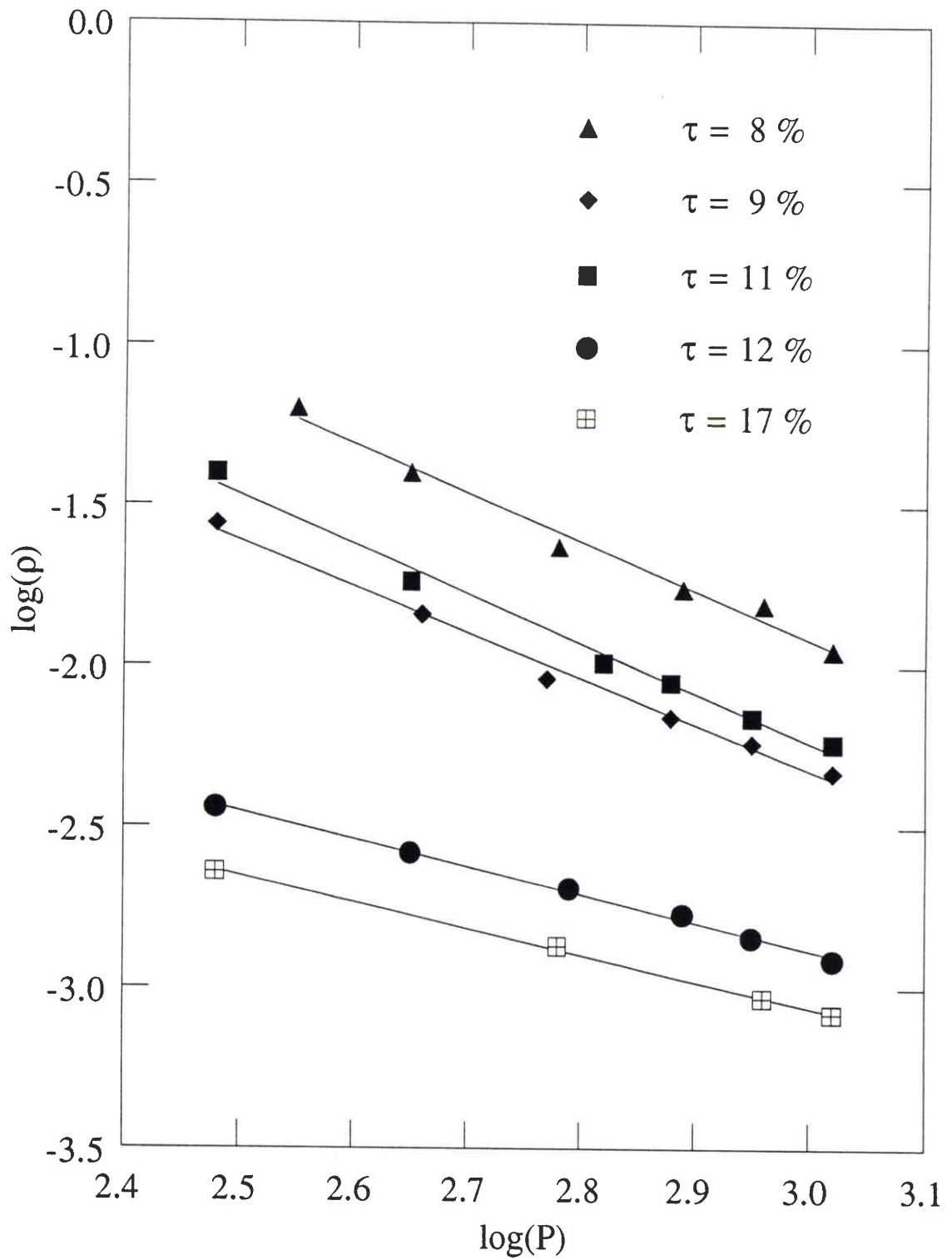


Figure IV-10 : Variation de  $\log(\rho)$  en fonction de  $\log(P)$  pour les comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_\tau$ .



Le modèle proposé par Cyterman est vérifié de façon satisfaisante pour toutes les poudres bien que les valeurs de  $n$  soient sensiblement différentes de la valeur théorique égal à 0,66.

Pour les comprimés à 8 % at P, 9 % at P et 11 % at P la constante  $n$  est plus élevée que la valeur théorique (0,66), ce qui peut être liée à la vitesse de montée en pression qui était différentes pour les autres comprimés.

Poudres	a	n	R : coefficient de corrélation
$\tau = 8 \%$ at P	2,630	1,515	0,99
$\tau = 9 \%$ at P	1,947	1,423	0,99
$\tau = 11 \%$ at P	2,376	1,538	0,99
$\tau = 12 \%$ at P	0,306	0,858	0,99
$\tau = 17 \%$ at P	0,611	0,816	0,99

Tableau IV-7 : Valeurs de  $a$ ,  $n$  de la relation  $\log \rho = a - n \log P$  régissant l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la pression de compactage des comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$ .

### III-3-2-Variation de la résistivité électrique avec le pourcentage atomique en phosphore.

L'évolution de la résistivité électrique en fonction du pourcentage atomique en phosphore  $\tau$  est représentée sur la figure IV-11. La résistivité électrique diminue entre  $\tau = 8 \%$  at P et  $\tau = 9 \%$  at P augmente jusqu'à  $\tau = 11 \%$  at P pour décroître par la suite. Vue les valeurs de la résistivité électrique des différents comprimés on remarque qu'on a trois types de poudre qui concordent avec les résultats de Machizaud et al [60] :

- $\tau < 9 \%$  at P : microcristaux Ni prépondérants.
- $9 \%$  at P  $< \tau < 12 \%$  at P : coexistence d'une phase amorphe et de microcristaux Ni.
- $\tau > 12 \%$  at P: phase amorphe prépondérante avec quelques traces de microcristaux Ni.

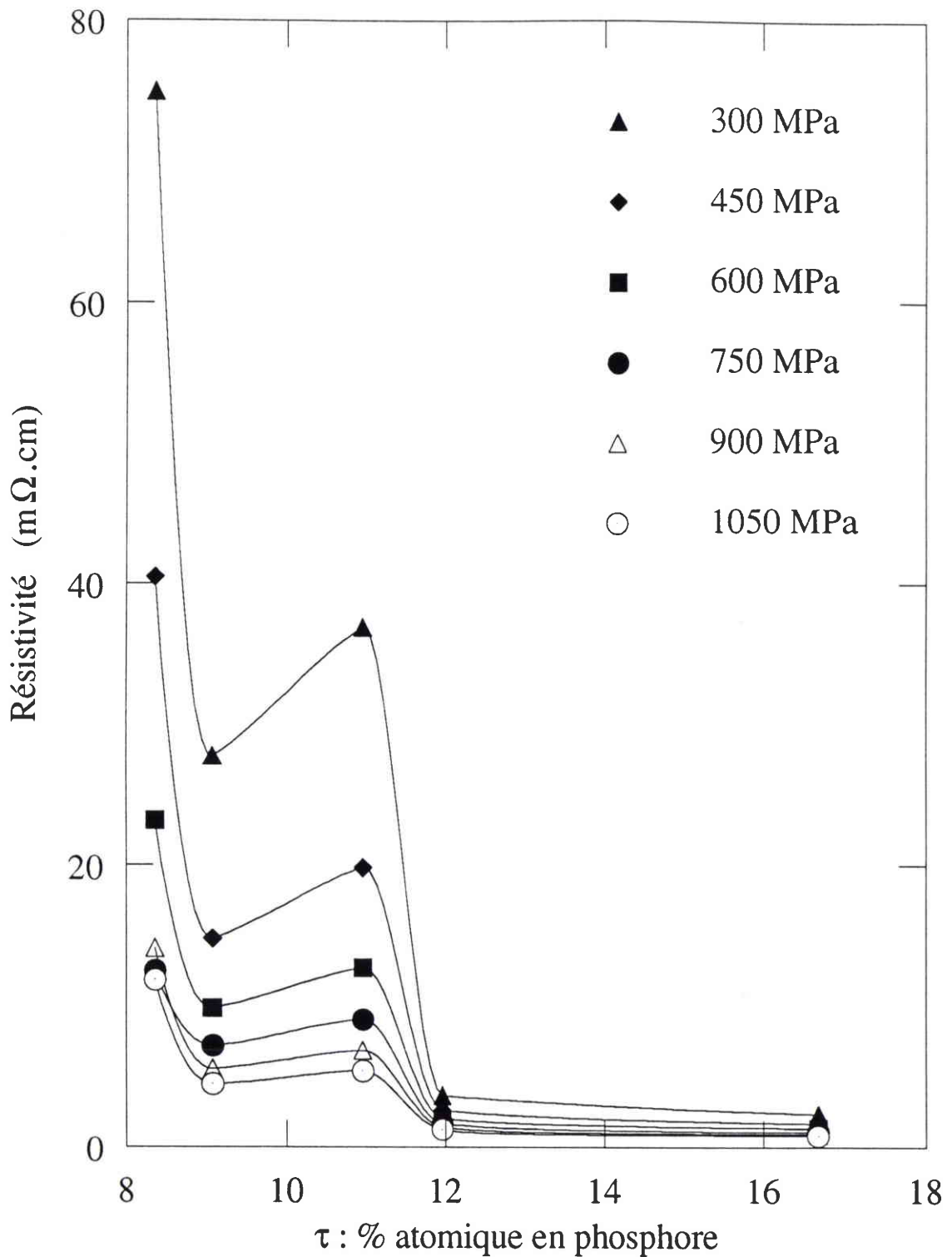


Figure IV-11 : Variation de la résistivité électrique  $\rho$  des comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_\tau$  en fonction de la teneur en phosphore  $\tau$  à différentes pressions de compactage.

### III-3-3-Variation de la résistivité électrique avec la densité relative.

La résistivité électrique  $\rho$  décroît en fonction de la densité relative selon  $\rho = ad^{-n}$  (cf. figure IV-12), les valeurs des coefficients  $a$  et  $n$  sont données sur le tableau IV-8. On remarque que  $\rho(d)$  pour les comprimés à 11 % at P est au dessus des autres courbes  $\rho(d)$  pour les comprimés à 8 % at P et 9 % at P, là aussi on peut attribuer ce phénomène aux surfaces de contacts entre particules de poudre qui sont probablement moins importantes pour les comprimés à 11 % at P que pour les autres les comprimés.

D'autres part une étude menée par Weessler [59] suggère comme équation reliant les variations de la résistance électrique  $R$  d'un aggloméré de poudre de forme cylindrique à sa densité relative  $d$ , une relation de la forme :

$$R = \rho_m h_m [A_0 d + (A - A_0)(1 - \sqrt{1 - \alpha d})]$$

$\rho_m$  : résistivité du matériau massif.

$h_m$  : hauteur telle que  $d = h_m/h$ ,  $h$  étant la hauteur de l'aggloméré.

$A$  : section de l'éprouvette.

$A_0$  : surface maximale de contact due uniquement au réarrangement des particules.

$\alpha$  : constante.

A l'aide d'un développement limité, cette expression peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{R_m}{R} = ad^2 + bd$$

$R$  : résistance électrique de l'échantillon massif de même dimensions.

$a, b$  : constantes.

$d$ : densité relative.

Sur les figures IV-13-1 et 2 on a tracé les variations de  $\frac{1}{\rho d}$  en fonction de la densité relative, les valeurs des coefficients de linéarité  $a$  et  $b$  sont portées sur le tableau IV-9. Ainsi on remarque que le modèle de Weessler décrit de façon très satisfaisante nos résultats.

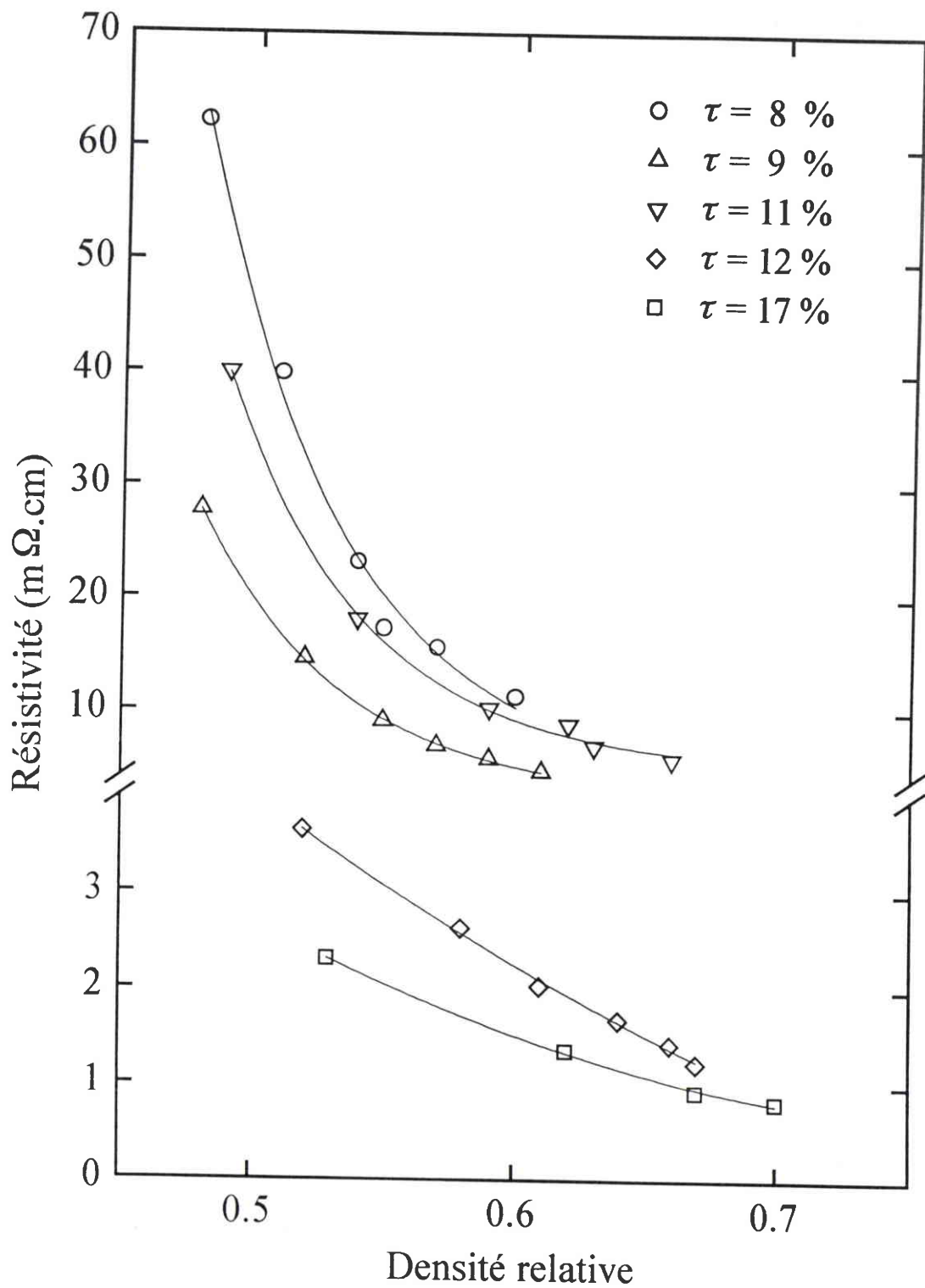


Figure IV-12 : Variation de la résistivité électrique  $\rho$  des comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_\tau$  en fonction de la densité relative.

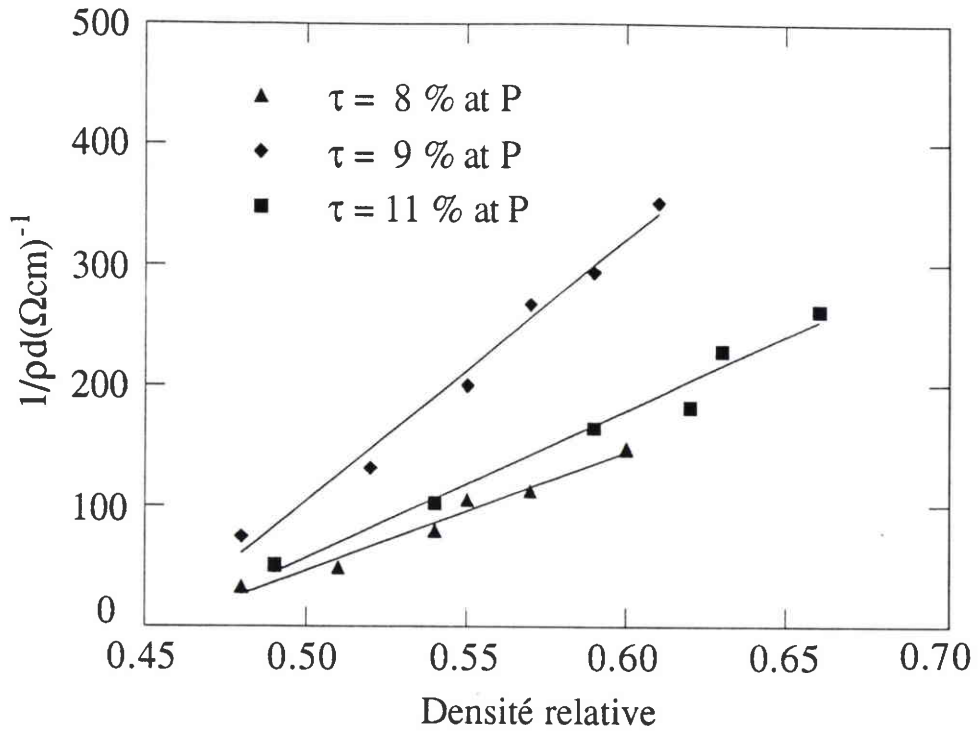


Figure IV-13-1 : Évolution de  $\frac{1}{\rho d}$  en fonction de la densité relative des comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_\tau$ .

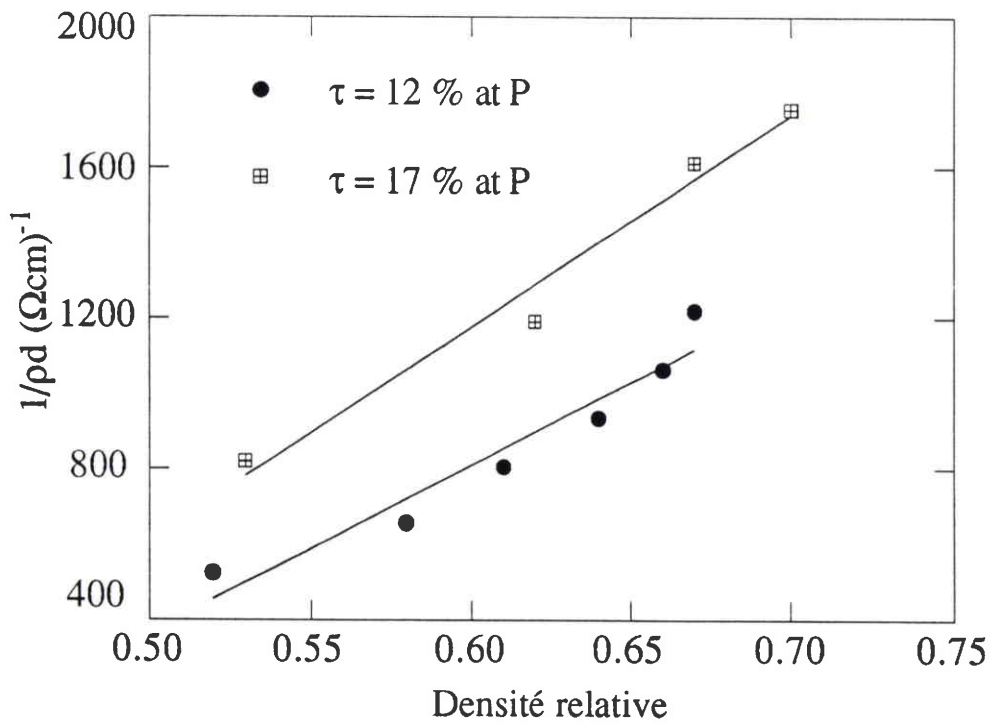


Figure IV-13-2 : Évolution de  $\frac{1}{\rho d}$  en fonction de la densité relative des comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_\tau$ .

Poudres	a(mΩcm)	n	R : coefficient de corrélation
τ = 8 % at P	0,340	7,738	0,99
τ = 9 % at P	0,174	7,638	0,99
τ = 11 % at P	0,618	6,583	0,99
τ = 12 % at P	0,384	4,122	0,99
τ = 17 % at P	0,362	3,765	0,99

Tableau IV-8 : Valeurs des constantes a, n de la relation  $\rho = ad^{-n}$  régissant l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la densité relative.

Poudres	a(mΩcm) <sup>-1</sup>	b(mΩcm) <sup>-1</sup>	R : coefficient de corrélation
τ = 8 % at P	986	-476	0,98
τ = 9 % at P	2172	-981	0,98
τ = 11 % at P	1224	-554	0,98
τ = 12 % at P	4389	-1824	0,97
τ = 17 % at P	5629	-2202	0,97

Tableau IV-9 : Valeurs des constantes a, b de la relation  $\frac{1}{\rho d} = ad+b$

#### IV-Conclusion.

La microdureté Vickers augmente avec la pression de compactage continûment dès les basses pressions. Ce qui voudrait dire que dès les basses pressions de compactage les particules de poudre sont écrouies, autrement dit déformées plastiquement.

Le comportement de la microdureté Vickers avec la pression de compactage est pratiquement le même quel que soit la teneur en phosphore dans la poudre, ce qui nous amène à penser que l'empilement des grains est régulier du volume des compactés jusqu'à la surface. On remarque aussi que l'écart entre les points expérimentaux et l'équation régissant l'évolution de la Microdureté Vickers en fonction de la pression de mise en forme est moins important que celui observé pour la densité relative, ceci correspond tout simplement à un réarrangement superficielle des particules de poudre plus important qu'en volume.

La microdureté Vickers augmente en fonction du pourcentage atomique en phosphore entre  $\tau = 8 \%$  at P et  $\tau = 12 \%$  at P, atteint un maximum pour  $\tau = 12 \%$  at P, pour rester sensiblement constante par la suite.

Au vue des résultats sur les différentes variations du module de Young, la première remarque que l'on peut formuler est que le module de Young  $E$  évolue de manière tout à fait cohérente par rapport aux autres propriétés physiques ( $E$  augmente avec l'augmentation de la pression de mise en forme). De plus, les variations de  $E$  avec la pression de compactage sont décrites correctement par le modèle théorique proposé par Cyterman  $E \approx Kd$  [40, 41].

La totale similitude d'évolution du module d'Young réduit  $E(P)$  nous montre que la géométrie de contact est très peu variable avec le pourcentage atomique en phosphore, ce qui nous laisse penser que les dimensions géométriques des grains sont peu différentes à pourcentage atomique en phosphore variable.

L'ajout d'atomes de métalloïdes provoque une diminution du module d'élasticité  $E$ .

L'ensemble des résultats sur l'évolution de la résistivité électrique au cours de la densification est décrit de façon très satisfaisante par le modèle de Cyterman  $\rho \approx aP^{-n}$  [40, 41]. Les variations de la résistivité électrique avec la stéréologie sont aussi bien décrites par le modèle de Weessler  $\frac{1}{\rho d} = ad + b$  [59].

L'augmentation de la teneur en phosphore dans les différentes poudres entraîne une augmentation de la conductivité électrique des comprimés ce qui est tout à fait cohérent avec l'évolution de la densité avec la pression de mise en forme.

L'évolution de la résistivité électrique avec le pourcentage atomique en phosphore nous a montré l'existence de trois types de poudres :

- $\tau < 9 \text{ \% at P}$  : microcristaux Ni prépondérants.
- $9 \text{ \% at P} < \tau < 12 \text{ \% at P}$  : coexistence d'une phase amorphe et de microcristaux Ni.
- $\tau > 12 \text{ \% at P}$  : phase amorphe prépondérante avec quelques traces de microcristaux Ni.



# **Références Bibliographiques Partie II**

*Bibliographie Partie II*

- [1] M. Y. Balshin,  
Vestn. Metallprom., pp 124-137, 2(1938).
- [2] M. Y. Balshin,  
Poroshk. Metal. (Moscow), 1948.
- [3] R. W. Heckel, "An analysis of powder compaction phenomena"  
Trans. Met. Soc. AIME, 221(1961)1001.
- [4] I. Shapiro, I. M. Kolthoff and Konopicky, "The compressibility of  
silver bromide powders".  
J. Phy. Colloid. Chem., pp 483-493, 51(1947).
- [5] W. Duckworth,  
J. of the Amer. Cer. Soc., 36(1953)68.
- [6] D. E. Niesz, R. B. Benenett, M. J. Snyder,  
Ceramic Bult., pp 677-680, 51(1972)9.
- [7] A. R. Cooper, L. E. Eaton,  
J. Am. Ceram. Soc., pp 97-101, 45(1962).
- [8] K. Kawakita, L. K. Ludde, "Some considerations on powder  
compression equations".  
Powder Technology, pp 61-68, 4(1970/71).
- [9] Van Der Zwan et Ziskens, C.A.M Siskems,  
Powder Technology (M32), pp 43-54, 33.
- [10] R. Shuttelworth, J. K. Mackenzie, "A phenomenological theory of  
sintering".  
Proc. Phys. Soc.(London), pp 833-852, 62(1949).
- [11] P. Murray, E. P. Rodgers, A. E. Williams, "Practical and theoretical  
aspects of the hot pressing of refractory oxydes", 1954.
- [12] E. Arzt, M. F. Ashby, K. E. Easterling, "Practical applications of hot  
isostatic pressing diagrams : four case studies".  
Metallurgical Transaction A, pp 211-221, 14 A(1983).
- [13] Arzt E., "The influence of an increasing particle coordination on the  
densification of spherical powders".  
Acta Metallurgica, pp 1883-1890, 30(1982).
- [14] D. Tabor, "Hardness for metals".  
Clarendon Press, Oxford.
- [15] O. Molerus, "Theory of yield of cohesive powders".  
Powder Technology, pp 259-275, 12(1975).

- [16] H. F. Fischermeister, E. Arzt, "Densification of powders by particle deformation".  
Powder Metallurgy, pp 82-88, 26(1983).
- [17] H. F Fischermeister, B. Karlsson,  
Z. Metallkd, pp 331, 68(1977).
- [18] A. S. Rao, A. C. D. Chaklader, "Plastic flow during hot pressing".  
Am. Ceram. Soc., 1972.
- [19] D. S. Wilkinson, M. F. Ashby, "Pressure sintering by powder law creep".  
Acta Metallurgica, pp 1277-1285, 23(1975).
- [20] J. R. Matthews, "Indentation Hardness and hot pressing".  
Acta Metallurgica, pp 311-318, 28(1980).
- [21] R. J. Green, "A plasticity theory for porous Solids".  
Int. Journal Mechanical Science. Pergamon Press,  
pp 215-224, 14(1972).
- [22] S. Shima, M. Oyane, "Plasticity theory of porous metals".  
Int. Journal Mechanical Science. Pergamon Press,  
pp 285-291, 18(1976).
- [23] M. S. Gadala, M. L. Millins and M. A. Dokainish,  
"A modified plasticity theory for porous metals".  
International Journal for Numerical Methods in Engineering,  
pp 649-660, 15(1980).
- [24] M. Abouaf, "Modélisation de la compaction de poudres frittées".  
Thèse d'état, Université de Grenoble I, 1985.
- [25] R. W. Heckel,  
Trans. Met. Soc., AIME,221(1961)1001.
- [26] M. J. Donachie, M. F. Burr, "Effects of pressing on metal powders".  
Jour. Metals, pp 849-854, 15(1963)849.
- [27] R. L. Hewitt, W. Wallace and M. C. De Malherbes,  
"Plastic deformation in metal powder compaction".  
Powder Metallurgy, pp 1-12, 17(1974)33.
- [28] P. J. James, "Particle deformation during cold isostatic pressing of metal powders".  
Powder Metallurgy, pp 199-204, 4(1977).
- [29] J. S. Hirschhorn, M. W. Garey, "Plasticity deformation of compacted iron powders".  
International journal of powder Metallurgy, pp 35-44, 5(1969)1.

- [30] J. L. Brackpool,  
University of technology, Loughborough, M. Tech..  
Thesis, 1970.
- [31] N. Helliwell, P. J. James, "Isostatic compaction behaviour of copper powder".  
Powder Metallurgy International, pp 25-29, 7(1975)1.
- [32] R. W. Heckel,  
Progres in Powder Metallurgy, 17(1961)66.
- [33] M. J. Jr. Donachie, M. F. Burr,  
J. Metals, pp 845-854, 15(1963).
- [34] R. L. Hewitt, W. Wallace, M. C. Malherbe,  
Powder Metallurgy, 17(1974)33.
- [35] M. Brunet, R. A. F. de Reamur. L'art de convertir, Paris 1722  
traduit de l'anglais par Sisco, University of Chicago Press 1956.
- [36] J. A. Brenell, 2<sup>ème</sup> congrès International Méthodes d'essai, Paris  
Wahlberg A., J. Iron and Steel Inst., 59(1901)243.
- [37] M. Koerner, " Compaction of metals powders".  
Powder Metallurgy International, 3(1971)1.
- [38] Proceq S. A.,  
Manuel Hand Book, Zürich, 3rd Edition.
- [39] L. Elabdelaoui,  
Thèse d'Université de Metz 1994.
- [40] R. Cyterman, B. Auguin, A. Defresne, P. Gilles,  
4<sup>ème</sup> Symposium Européen de Métallurgie des Poudres, Grenoble 1975.
- [41] R. Cyterman , B. Auguin B., A. Defresne, P. Gilles,  
One Day Symposium on Isostatic Pressing of Powders,  
Loughborough 1975.
- [42] K. E. Easterling, R. Thölen,  
Acta Metallurgica, 20(1972).
- [43] K. E. Easterling, R. Thölen,  
Powder Metallurgy, 16(1973)31.
- [44] J. S. Hirschhorn,  
Introduction to Powder Metallurgy, New York 1969.
- [45] R. M. German,  
The International Journal of Powder Metallurgy and Powder  
Technology, pp 259-271, 13(1977)4.
- [46] M. Yu. Balshin,  
Doklady Akad. Nauk. SSSR, 67(1949)831.

- [47] R. Farley., F. H. H. Valentin,  
Powder Technology, pp 344-354, 1(1967-68).
- [48] E. R. Contamin, A. Leaver, H. Brault,  
J. Phys. F., 7(1977)2291.
- [49] R. W. Haisty, H. Krebs,  
J. Non Cryst. Sol., 1(5)(1969)399.
- [50] A. Roll, H. Motz,  
Z. Metallk., 48(1957)272.
- [51] J. L. Tomlinson, B. D. Lichter,  
Tans. AIME, 245(1969)2261.
- [52] R. Cyterman,  
Thèse de Docteur-Ingénieur, Orsay 1978.
- [53] E. Ouedraougo,  
Thèse de Docteur-Ingénieur, Grenoble 1988.
- [54] M. Koerner, "Triaxial Compaction of Metal Powders",  
Powder Metallurgy International,3(1971)4.
- [55] H. F. Fischermeister, E. Arzt and L. R. Olsson,  
Powder Metallurgy, pp 179-187, 4(1978).
- [56] E. Y. Gutmanas,  
Powder Metallurgy Inter., pp129-132, 15(1983)3.
- [57] D. Breviere,  
Thèse Docteur-Ingénieur, Strasbourg 1978.
- [58] Van Der Pauw,  
Philips Res. Repts, pp 1-9, 13(1958).
- [59] G. A. Weissler,  
Powder Metallurgy Inter.,10(1978)1.
- [60] F. Machizaud, F. A. Kuhnast.et J. Fléchon,  
J. de Phy. Colloque C2, suppl. n° 4, pp C2-83, 36(1975).

# TROISIEME PARTIE

## FRITTAGE DE POUDRES NiP

# CHAPITRE V

## SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE DU FRITTAGE DE POUDRES MÉTALLIQUES.

## I-Introduction.

Bien que ce travail soit exclusivement consacré à l'étude des propriétés physiques et mécaniques des comprimées NiP, il est intéressant de le situer dans le contexte historique de la métallurgie des poudres en général. Après un bref rappel sur l'histoire de la métallurgie, ce chapitre débutera par une vue d'ensemble des différentes techniques de frittage, seront exposés ensuite les différents mécanismes susceptibles d'intervenir au cours du frittage pour terminer avec l'effet de certains variables sur le frittage.

Le frittage est considéré comme une technique à part entière, que l'on peut choisir, depuis peu de temps seulement dans l'histoire de la métallurgie, pour élaborer un matériau. En effet, pendant très longtemps, il s'agissait nullement d'un choix délibéré mais tout simplement d'une nécessité technique, car on ne pouvait pas atteindre, dans la plupart des cas, les températures nécessaires à la fusion des matériaux. Peu à peu, grâce à l'amélioration des techniques, il a été possible d'atteindre des températures de plus en plus élevées. Au début du XX<sup>ème</sup> siècle on a pu fritté la poudre de tungstène, qui présente un point de fusion élevé, pour la fabrication des filaments de lampe à incandescence. A cette période, la préparation des métaux réfractaires commence à se développer : molybdène, tantale, niobium, ... D'autres part l'étude des relations existant entre la structure cristallographique des matériaux et leurs propriétés mécaniques a conduit à l'élaboration d'alliages de plus en plus résistants. Pour usiner ces matériaux, on commence à fabriquer des outils de coupe ou de forage en carbure de tungstène. Vers cette époque, le frittage n'est plus une nécessité due au fait que l'on peut réaliser la fusion du matériau, car de nouvelles techniques permettent d'atteindre des températures très élevées : four à résistance, four à arc et four à haute fréquence.

Le frittage devient alors une technique particulière que l'on peut préférer à la fusion des matériaux. On s'aperçoit en effet que la métallurgie des poudre et le frittage permettent d'élaborer des matériaux spécifiques aux multiples applications : coussinets autolubrifiants, filtres, disques de freins, etc... Le développement de la métallurgie des poudres a été également facilité par la mise au point, dès 1930, d'une nouvelle méthode de production de certaines poudres : le procédé ex-carbonyle. Actuellement, bien que les poudres soient chères, le frittage est utilisé dans de nombreux domaines industriels : industrie automobile, appareils électriques, machines de bureau, etc...La métallurgie des poudres, irremplaçable pour obtenir certains matériaux particuliers, est également devenue une technique de fabrication



économiquement avantageuse dans de nombreux cas. Après avoir été longtemps une nécessité technologique, le frittage est sur le point de devenir une nécessité économique grâce aux économies de matière et d'énergie qu'il permet de réaliser.

## **II-Les différentes techniques du frittage.**

Le frittage est, selon la définition qu'en a donnée Hirschhorn [1], " le processus par lequel un ensemble de particules de poudre, comprimé ou non, se transforme en un matériau cohérent sous l'influence d'une élévation de température". Il s'agit donc d'un traitement thermique de la poudre ou du comprimé qui, contrairement aux élaborations par fusion, se fait à une température inférieure à la température de fusion du constituant principal, ou au 3/4 de la température de fusion en général. Il existe cependant plusieurs techniques de frittage et le choix entre les diverses méthodes de frittage se fera selon le matériau que l'on désire obtenir, selon la nature de la poudre, mais aussi en prenant en compte des considérations économiques.

### **II-1-Frittage en phase solide.**

Le frittage en phase solide est la technique la plus simple à mettre en oeuvre, mais la plus délicate si l'on veut un matériau fritté dont la densité soit la plus proche possible de la valeur de la densité théorique. Sans pression extérieure, cette technique est utilisée pour obtenir des matériaux poreux (filtres en bronze par exemple). Pour diminuer ou éliminer totalement la porosité, il faut appliquer une pression extérieure. C'est le frittage par compression isostatique à chaud (C.I.C) qui reste la technique la plus performante.

Par cette technique, on fritte soit des poudres d'un même métal (fer par exemple), soit des mélanges de poudres non miscibles à la température de frittage (mélange cuivre-tungstène par exemple), soit encore des mélanges de poudres réagissant mutuellement à la température de frittage et formant ainsi des solutions solides ou des composés définis (mélanges cuivre-nickel par exemple).

### **II-2-Frittage en phase liquide.**

Dans le cas de certains matériaux, on préfère réaliser le frittage en présence d'une phase liquide. Cette phase liquide peut n'apparaître que d'une

façon transitoire si la structure à l'équilibre de l'alliage est homogène : c'est le cas du frittage de mélanges de 90 % de poudre de cuivre et de 10 % de poudre d'étain pour obtenir le bronze fritté.

Dans le cas des matériaux à haut point de fusion, on utilise une phase liante pour abaisser fortement la température de fusion du matériau réfractaire; dans ce cas, la structure d'équilibre de l'alliage est hétérogène : c'est le cas du frittage des composites carbures de tungstène-cobalt ou tungstène-nickel.

La présence d'une phase liquide permet d'éliminer, si les conditions opératoires sont bien choisies, toutes la porosité du matériau fritté. On a dissolution des particules les plus petites puis précipitation sur les plus grosses. La tension superficielle des particules tend à rapprocher les unes des autres les particules dans le liquide, de plus la présence de cette phase liquide, par ailleurs, accélère les phénomènes de diffusion.

### **II-3-Frittage-réaction.**

Ces deux méthodes que nous venons d'exposer sont les deux premières techniques les plus largement utilisées. Il faut indiquer que, dans certains cas, on peut être amené à utiliser une réaction chimique pendant le frittage. Le frittage réaction consiste à obtenir, après traitement thermique, un produit fritté de structure ou de composition chimique différente du ou des produits initiaux. C'est donc un frittage en système polyphasé et on peut envisager différents cas possibles suivant la nature des composés initiaux et finaux. Tout ceci fait que le frittage-réaction est confiné à quelques usages particuliers : élaboration de produits poreux tels que  $\text{Si}_3\text{N}_4$  RBSN, ou  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

### **II-4-Frittage-infiltration.**

Dans certains cas, on réalise des pièces par infiltration du comprimé par un métal porté à sa température de fusion : on superpose au comprimé, qui est le plus souvent un matériau réfractaire, une pastille d'un métal qui joue le rôle de solvant métallique ( cobalt, nickel, molybdène...), c'est le cas d'échantillon de carbure de titane infiltrés par du nickel [2], ou bien on immerge le matériau réfractaire dans un bain métallique liquide [3]. Cette méthode permet de fabriquer une nuance de carbure de silicium (SiC-Refel) : le comprimé de carbure de silicium étant infiltré par du silicium liquide [4].

## **II-5-Frittage-éclair.**

Lorsque l'on a une poudre conductrice, il est possible, lorsqu'elle est comprimée, de la soumettre à une décharge électrique qui s'amorce à travers les films d'oxydes isolant les particules les unes des autres. On a alors un échauffement très rapide et l'on peut appliquer une pression [5]. Malgré ses avantages, ce procédé n'est guère utilisé actuellement.

## **III-Mécanismes mis en jeu au cours du frittage en phase solide.**

L'opération de frittage consiste à chauffer le matériau au-dessous de sa température de fusion ou de décomposition, afin d'accroître les liaisons entre grains, ce qui se traduit par une consolidation et souvent une diminution du volume de l'échantillon.

La densification de la poudre pendant le frittage est régit par la diminution de l'énergie libre superficielle de l'ensemble des particules [6, 7]. Cette diminution de l'énergie libre des particules se fait par réduction de la surface des particules, mettant en jeu des forces motrices dues à la différence de courbure existant entre la surface des particules et celles à leurs points de contact.

### **III-1-Forces motrices.**

Pour aller de l'état initial : agglomérat de poudre présentant des contacts quasi ponctuels entre les particules, à l'état final : matériau dense plus ou moins poreux, plusieurs forces motrices peuvent être mises en jeu tout au long du processus du frittage faisant intervenir les paramètres temps et températures.

#### **III-1-1-Énergie de surface.**

La principale force motrice qui intervient pendant le frittage est liée à l'énergie de surface, appelée tension superficielle du matériau, au début du frittage et en fin du processus la somme des énergies interfaciales des différents grains adjacents. L'énergie superficielle spécifique,  $\gamma$  s'exprime par le rapport  $dW/dS$ , où  $dW$  représente le travail réversible nécessaire à un accroissement  $dS$  de la surface totale.

le système est en présence d'excès d'énergie qui est très faible et qui vient s'ajouter à l'énergie thermique pour le faire évoluer de façon à minimiser son énergie superficielle.

### III-1-2-Force motrice liée à l'existence de tensions dérivant de la courbure de la surface

L'existence de surfaces courbes entre la phase solide et la phase gazeuse modifie les pressions d'équilibre entre ces deux phases. L'équation de Gibbs permet de calculer les variations de pression respectivement  $\Delta p_v$  dans la phase vapeur et  $\Delta p_s$  dans la phase solide, en fonction des rayons de courbure principaux,  $r_1$  et  $r_2$ , de l'interface :

$$\Delta p_v = p_0 \frac{\gamma \Omega}{RT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

$$\Delta p_s = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Où  $p_0$  est la pression de vapeur en équilibre avec le solide à la température,  $T$ , lorsque l'on a une interface plane et  $\Omega$  le volume molaire.

Cette dernière équation permet d'évaluer les contraintes provoquées dans le solide par la courbure de la surface. En effet, si l'on applique au voisinage du cou, de rayons de courbure principaux  $x$  et  $a$  (cf. figure V-1), on obtient :

$$\Delta p_s = \gamma \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{a} \right) \cong -\frac{\gamma}{a}$$

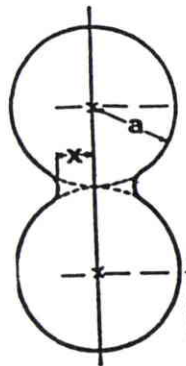


Figure V-1

Cette pression est équivalente à une contrainte superficielle de tension. Lorsque sa valeur est suffisamment grande, elle pourra conduire à un écoulement de matière qui accroîtra la surface du cou, tendant donc à la développer.

### III-1-3-Force motrice liée à l'existence d'un excès de défauts au voisinage des surfaces courbes.

L'existence des différentes contraintes superficielles de tension sur les surfaces courbe provoque sous cette surface une augmentation de la concentration de lacunes, qui interviendront également lorsque les mécanismes mis en jeu se feront dans le volume ou aux joints de grains et non de façon superficielle.

La variation de concentration de lacunes  $\Delta C$  entre la surface des cous et la surface des particules peut s'écrire :

$$\frac{\Delta C}{C_0} \cong \frac{\gamma\Omega}{RTa}$$

où  $C_0$  représente la concentration de lacunes sous une surface plane en équilibre. La force motrice dans ce cas sera l'excès de potentiel chimique dû à l'excès de lacunes au voisinage du cou. Ce gradient de lacunes permet donc un transport de matière lors du frittage.

### III-2-Mécanismes de transport de matière lors du frittage.

la plupart des théories avancées jusqu'à maintenant concerne généralement un mécanisme particulier du frittage, aucune ne rendant compte globalement de tous. Par ailleurs les descriptions mathématiques des différents processus sont toujours basées sur des modèles idéaux : une sphère sur un plan, deux ou trois sphères en contact, ... Aucun de ces modèles n'est réellement très proches de la réalité, essentiellement du fait de la morphologie de l'agglomérat de poudre.

Lorsque l'on fritte un matériau et selon le processus mis en jeu, on observe ou non un retrait du matériau, c'est à dire une modification de la distance ou non entre les centres des particules.

L'équation de croissance du cou, quel que soit le type du mécanisme envisagé, peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{x^n}{a^m} = K(T) \cdot t$$

$x$ : rayon du pont entre particules de poudre.

$a$  : rayon des particules de poudre.

$K(T)$  : fonction caractéristique du mécanisme considéré.

$t$  : temps.

$n, m$  : constantes dépendants du mécanisme mis en jeu.

A l'exception des mécanismes de diffusion superficielle et d'évaporation-condensation, la croissance des cous s'accompagne d'un rapprochement des centres des particules de poudre se traduisant macroscopiquement par une contraction de l'échantillon. Le retrait linéaire  $y = \frac{\Delta l}{l_0}$  d'un ensemble de sphères en contact est calculé à partir de

l'approximation :  $y \cong \frac{x^2}{4a^2}$  pour  $y \leq 5\%$ .

### III-2-1-Frittage sans retrait.

#### III-2-1-1-Mécanisme d'évaporation et condensation.

la différence de pression de vapeur à la surface des particules et au niveau des cous conduit à un transfert de matière de la surface des particules vers les cous, par un phénomène d'évaporation et de condensation allant des parties convexes vers les parties concaves.

Kuczynski [6] a montré dans ce cas que l'on a la relation :

$$\frac{x^3}{a} = 3 \frac{\pi \gamma P_0 \Omega}{dKT} \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} t$$

où  $d$  est la densité du matériau et  $M$  sa masse molaire.

Cette relation a été vérifiée expérimentalement par Kingery et Berg [9] dans le cas du frittage de sphères de NaCl.

#### III-2-1-2-Mécanismes de diffusion superficielle.

Les contraintes superficielles de tension vont conduire à une augmentation de la concentration des lacunes  $\Delta C$  près des cous, et à un défaut

de lacunes au voisinage des particules sphéroïdales. Ceci conduira à une diffusion superficielle des lacunes excédentaires des cous vers la surface voisine des sphères, provoquant un flux équivalent d'atomes en sens inverses et tendant à accroître le volume des cous. Cette diffusion se fait à l'intérieur d'une couche superficielle d'épaisseur  $\delta_s$ .

Dans ce cas, Kuczynski [6] a montré que l'on a la relation suivante :

$$\frac{x^7}{a^3} = 56 \frac{D_s \delta_s \gamma \Omega}{KT} t$$

où  $D_s$  est le coefficient d'autodiffusion en surface et  $\delta_s$  l'épaisseur de la couche concernée par cette diffusion. Cette équation a été vérifiée par Kuczynski [6, 8] dans le cas du frittage d'ensemble de fils et de sphères de cuivre et d'argent.

### III-2-1-3-Diffusion en volume.

Nous venons de montrer qu'il pouvait y avoir une diffusion en surface des lacunes depuis les cous vers la surface des particules en passant par la surface. De même, cette migration de lacunes peut s'effectuer via le matériau massif vers la surface. L'équation de croissance du cou est donnée par Kuczynski, Berg et Kingery [6, 9] :

$$\frac{x^5}{a^2} = \frac{5 \pi D_v \gamma \Omega}{2 KT} t$$

où  $D_v$  représente la diffusion en volume.

Mais du fait de la présence de joints de grains qui sont des puits de lacunes, ce mécanisme a très peu de chance d'être mis en évidence.

### III-2-2-Frittage avec retrait.

Lorsque les centres des sphères se rapprochent, il se produit un phénomène de retrait, mais dans ce cas, le volume du pore central diminue et les équations précédentes ne sont plus valables.

### III-2-2-1-Écoulement visqueux ou plastique.

Le mécanisme d'écoulement visqueux a été proposé par Frenkel [10]; il est dû à la variation de la tension superficielle d'un point à l'autre d'une particule. Sous l'influence de ces variations, on observe un écoulement de matière, de type newtonien, c'est à dire que le déplacement des atomes s'effectue sous l'effet d'un cisaillement proportionnel au gradient des vitesses, le coefficient de proportionnalité étant la viscosité du matériau  $\eta$ .

Dans ces conditions, Frenkel a établi la relation suivante :

$$\frac{x^2}{a} = \frac{3 \gamma}{2 \eta} t$$

Cette relation a été vérifiée de nombreuses fois, mais le plus souvent dans le cas du frittage de billes de verre [6].

Dans le cas d'un écoulement plastique, Lenel [11] a proposé une équation du même type en considérant que le transport de matière se faisait essentiellement par mouvement des dislocations. Ce processus n'intervient que si le frittage du matériau est réalisé sous charge [12]. Ce microfluage est décrit par les mécanismes proposés par Nabarro [13] et Herring [14].

### III-2-2-2-Diffusion en volume.

Lorsque l'on a retrait et diffusion en volume Kuczynski [6] a montré que l'on a la relation :

$$\frac{x^5}{a^2} = 20 \frac{\pi D_v \gamma \Omega}{KT} t$$

Cette équation est la même que celle proposée dans le cas du mécanisme en volume sans retrait au coefficient numérique près,  $D_s$  a été substitué par  $D_v$  coefficient de diffusion en volume.

### III-2-2-3-Diffusion aux joints de grains.

La diffusion des lacunes en excès près de la surface des cous peut se faire par diffusion vers les joints de grains au lieu de gagner la surface des particules à plus grand rayon de courbure. Dans ce cas, l'équation rendant compte de ce mécanisme et montré par Kuczynski [15], est :



$$\frac{x^6}{a^2} = 96 \frac{D_j \delta_j \gamma \Omega}{KT} t$$

où  $D_j$  représente le coefficient de diffusion dans les joints de grains et  $\delta_j$  l'épaisseur des joints de grains.

Nous venons de présenter, de façon individuelle, les six mécanismes qui peuvent intervenir au cours du frittage, en se basant sur des modèles géométriques simples qui sont assez éloignés de la réalité. Il n'est pas raisonnable d'imaginer qu'un de ces mécanismes puisse opérer seul, s'il est prépondérant, il est généralement accompagné d'autres mécanismes dont on ne peut connaître l'importance par rapport au mécanisme principal. Il faut indiquer que d'autres auteurs ont proposé des équations de même type où, pour un mécanisme donné, les valeurs de  $n$  et  $m$  sont différentes de celles présentées.

#### **IV-Effets de certaines variables sur le frittage.**

##### **IV-1-Composition et pureté de la poudre.**

Les impuretés peuvent modifier fortement l'action des forces motrices et la nature des joints de grains : la contamination en surface des poudres, essentiellement l'oxydation, tend à diminuer l'énergie de surface jusqu'à empêcher, dans certains cas, toute agglomération de la poudre.

##### **IV-2-Taille et forme des particules de la poudre.**

À densité de cru équivalente le frittage est plus rapide pour des particules de poudres de petite taille, car les forces motrices sont plus importantes, la surface interfaciale pore/solide étant plus grande. Il faut par ailleurs savoir adapter le diamètre des particules de sa poudre à la taille de la pièce que l'on souhaite fabriquer.

La forme des particules de la poudre aura une influence très grande sur le nombre de contacts initial des particules, et donc sur leurs surfaces de contact.

### **IV-3-Homogénéité de la poudre.**

Lorsque l'on est amené à ajouter des additifs à la poudre de départ pour faciliter le compactage, le moulage ou lorsque l'on mélange des poudres de nature différente, le mélange intime de ces poudres, accompagné généralement d'un broyage des particules, est un point très important car l'homogénéité du matériau fini en dépendra fortement. Il faut généralement agir sur des durées assez longues et sur de grandes quantités de poudre.

### **IV-4-Température et temps de frittage.**

Plus le rapport  $T/T_f$ ,  $T_f$  étant la température de fusion et  $T$  la température de frittage, sera élevé, plus le matériau sera dense, et plus la durée du frittage pourra être courte, on choisit généralement  $T/T_f = 2/3$  ou  $3/4$ . Il faut donc que le fritteur choisisse un compromis entre les caractéristiques morphologiques et physiques du fritté et les considérations économiques. Il ne faut pas oublier non plus l'influence de la montée en température et de la vitesse de refroidissement : la montée en température doit s'effectuer à vitesses lentes et comporter le plus souvent des paliers pour permettre des dégazages. Un bon contrôle de la vitesse de refroidissement permettra de maîtriser les caractéristiques métallurgiques recherchées.

### **IV-5-Atmosphère de travail.**

L'atmosphère de frittage est un paramètre très important. Elle doit être très propre et le plus souvent, dans le cas du frittage de poudres métalliques, être légèrement réductrice pour détruire la couche d'oxyde en surface de certaines particules.

# CHAPITRE VI

## ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET MÉCANIQUES DES COMPRIMÉS NiP AU COURS DU FRITTAGE

## **I-Dispositif expérimental.**

Les mesures des variations de la résistivité électrique ont été effectuées dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire des métaux liquides et interfaces, sous la direction de Monsieur le professeur J. G. Gasser. Je tiens à lui exprimer ici ma profonde reconnaissance pour m'avoir permis d'effectuer ces mesures dans son laboratoire.

### **I-1-Four et circuit de chauffe.**

Les fours étant fabriqués dans l'atelier du laboratoire L.P.L.I., on a donc l'avantage de pouvoir adapter aux types d'alliage considéré.

Les trois éléments chauffants sont alimentés séparément à partir d'alternostats "variac". Des ampèremètres et voltmètres permettent de contrôler la puissance envoyée. Un régulateur programmable manuellement ou par ordinateur, via un relais statique, règle la température du four à la valeur de consigne; il offre aussi la possibilité du choix de la vitesse de chauffe en se plaçant sur le mode "Ramp". Un choix judicieux des puissances de chauffe permet d'obtenir sur la cellule un gradient de température inférieur à 2 °C. Le schéma du four utilisé et le détail de l'installation sont représentés dans l'annexe III.

### **I-2-Mesure de température.**

La température de l'échantillon est mesurée à l'aide de thermocouples Nickel-Chrome/Nickel-Allié (type K), qui manifestent un bon comportement dans une atmosphère oxydante (air) entre 0 °C et 1200 °C; ils sont disposés le long de la cellule porte échantillon. La température est calculée à partir des coefficients du polynôme  $T_{°C} = f(E_{\mu V})$  du lot préalablement étalonné; la compensation de la soudure froide se fait au niveau du programme par lecture de la température du block isotherme à l'aide d'une sonde platine Pt<sub>100</sub> [16].

La principale source d'erreurs sur la mesure de température par thermocouple est le vieillissement de la soudure. On a estimé cette erreur à moins de 3 °C [16].

### **I-3-Installation vide-pression.**

Porter l'échantillon à une haute température provoque une oxydation de l'échantillon qui fausse toutes les mesures. Une installation vide-pression a donc été raccordée à la cellule porte-échantillon permettant ainsi d'assurer un bon vide, donc un bon dégazage de la cellule. Par application de la pression d'argon sur la cellule on est sûr de travailler dans une atmosphère protectrice. Sur un rack mobile, en plus de la partie puissance, on a monté une pompe primaire permettant d'avoir un vide de l'ordre de  $10^{-2}$  torrs, une pompe secondaire à diffusion d'huile autorisant un vide de , une arrivée d'argon et une sortie vers la cellule, un ensemble de manomètres, jauges primaires et secondaires et un tableau de commandes électriques avec des dispositifs de sécurité. le dispositif vide-pression est schématisé dans l'annexe III.

### **I-4-Cellule porte-échantillon.**

Il a fallu sept mois pour réaliser cette cellule avec l'aide de Monsieur J. C. Humbert le technicien du L.P.L.I. Nos échantillons étant de forme cylindrique on a adopté la méthode de Van Der Pauw [17] pour mesurer les variations de la résistivité électriques.

La cellule porte-échantillon (cf. annexe III) est un tube en silice plein taillé au milieu pour recevoir le comprimé, deux électrodes en tungstène sortent des deux cotés taillés pour se poser sur l'échantillon, elles permettent la circulation d'un courant à travers l'échantillon et la prise de la chute de tension aux bornes de celui ci. Tout l'ensemble est placé dans un grand tube en silice aussi où les deux extrémités sont reliés à l'installation vide-pression.

## **II-Évolution des propriétés physiques en fonction de la température de frittage.**

### **II-1-Variation de la porosité en fonction de la température.**

Les figures VI-1,2,3,4 et 5 représentent l'évolution de la porosité résiduelle en fonction de la température de frittage, pour les différents comprimés et à diverses pression de compactage :

- la porosité diminue légèrement entre 25 °C et 100 °C pour tous les comprimés et à toutes les pressions de compactage.

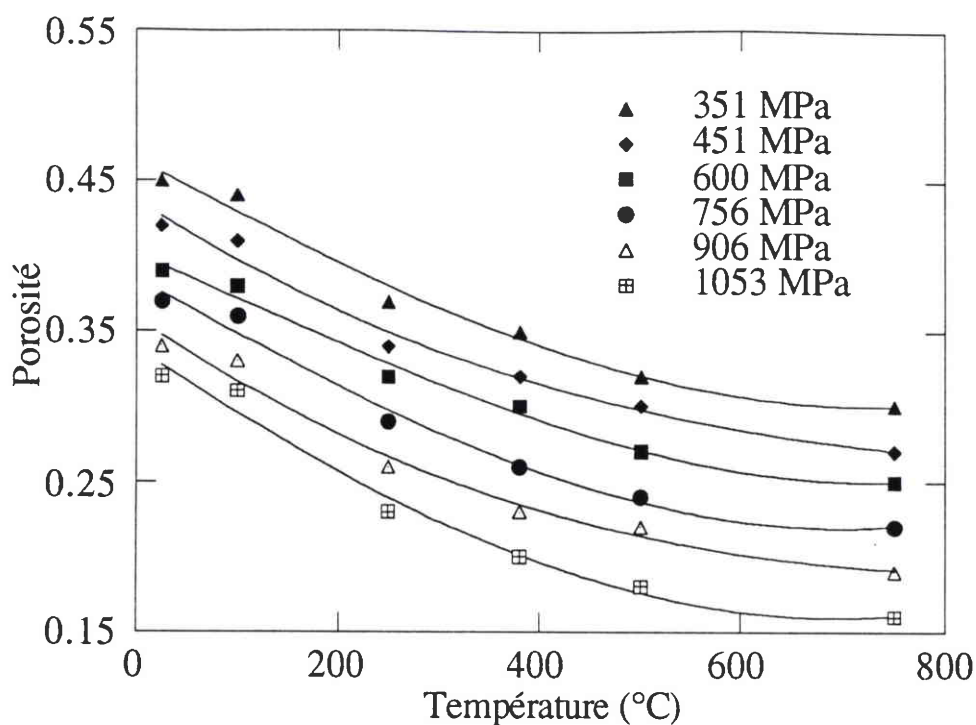


Figure VI-1-1 : Comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : variation de la porosité résiduelle en fonction de la température de frittage et pour différentes pressions de compactage :  $\tau = 8\%$  at P.

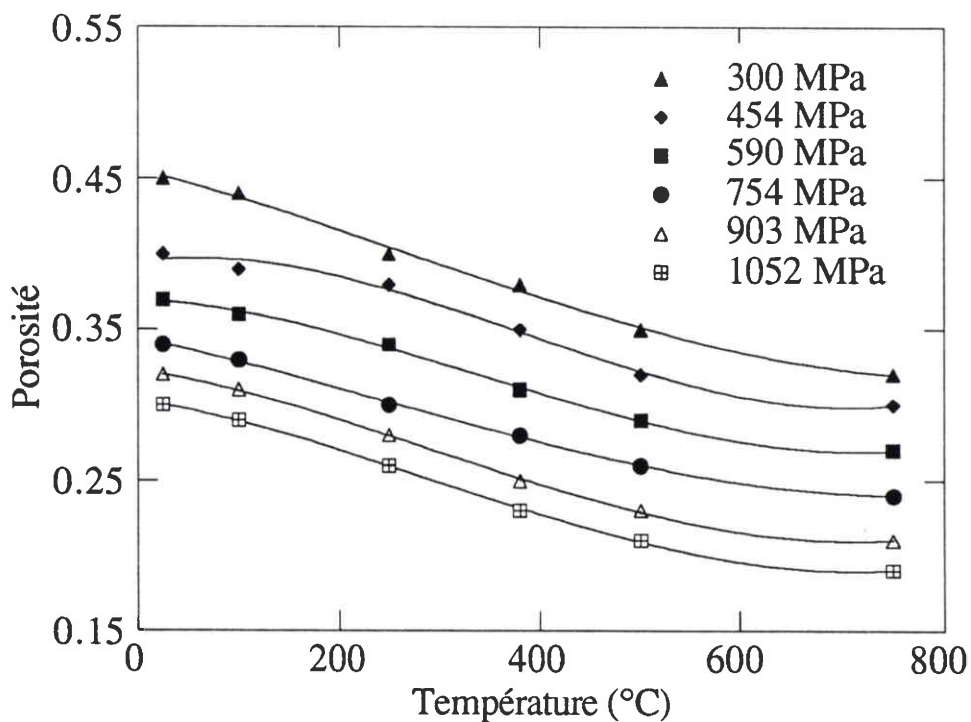


Figure VI-1-2 : Comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : variation de la porosité résiduelle en fonction de la température de frittage et pour différentes pressions de compactage :  $\tau = 9\%$  at P.

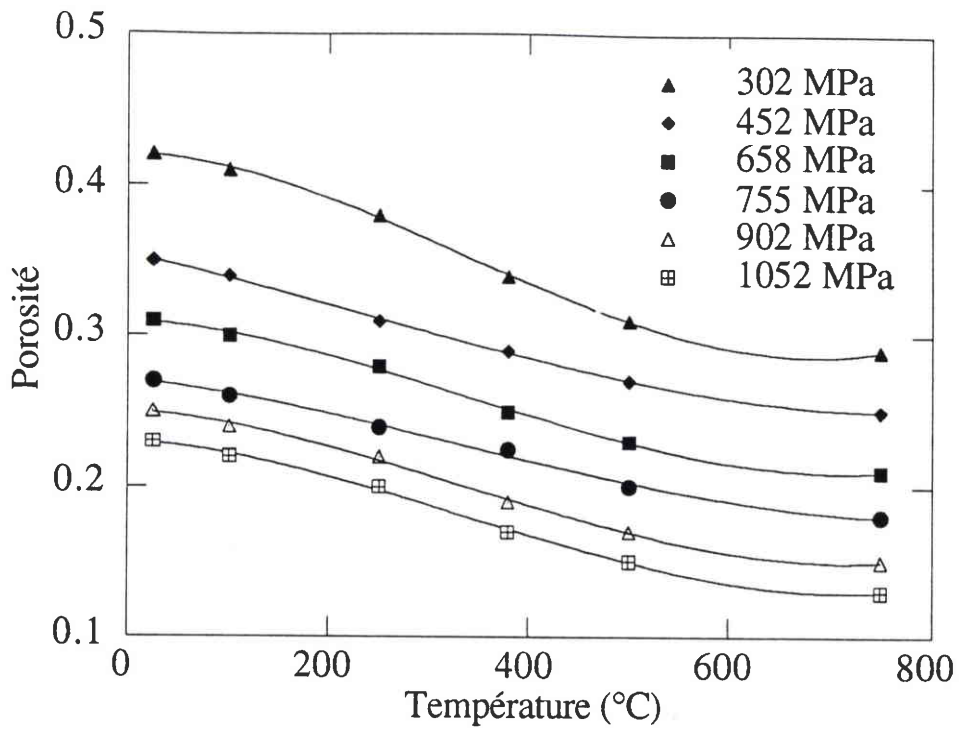


Figure VI-1-3 : Comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : variation de la porosité résiduelle en fonction de la température de frittage et pour différentes pressions de compactage :  $\tau = 11 \% \text{ at P}$

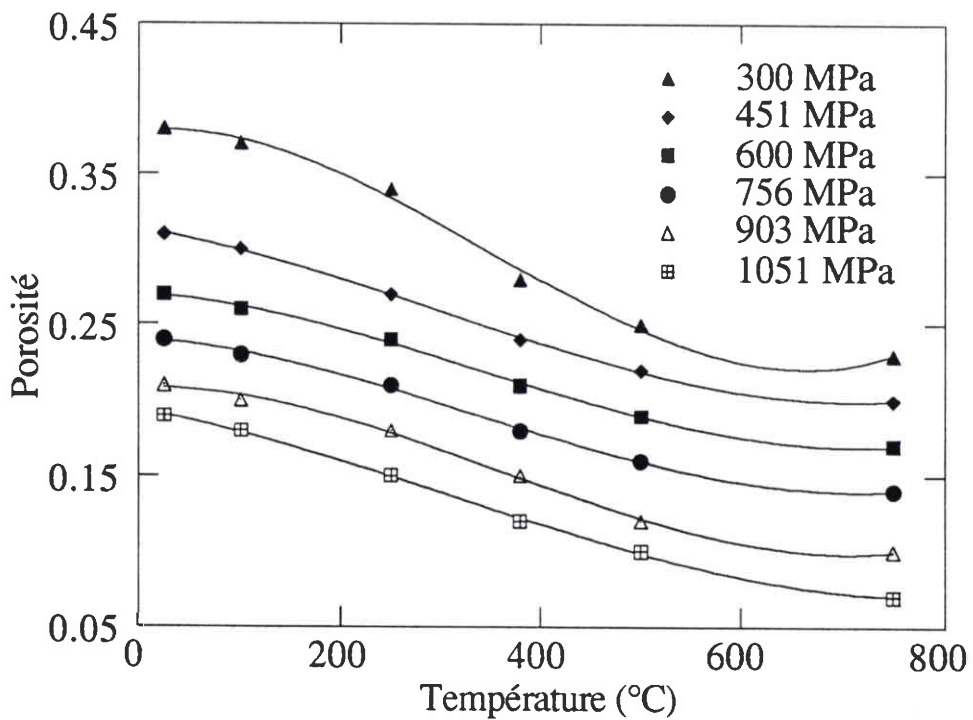


Figure VI-1-4 : Comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : variation de la porosité résiduelle en fonction de la température de frittage et pour différentes pressions de compactage :  $\tau = 12 \% \text{ at P}$ .

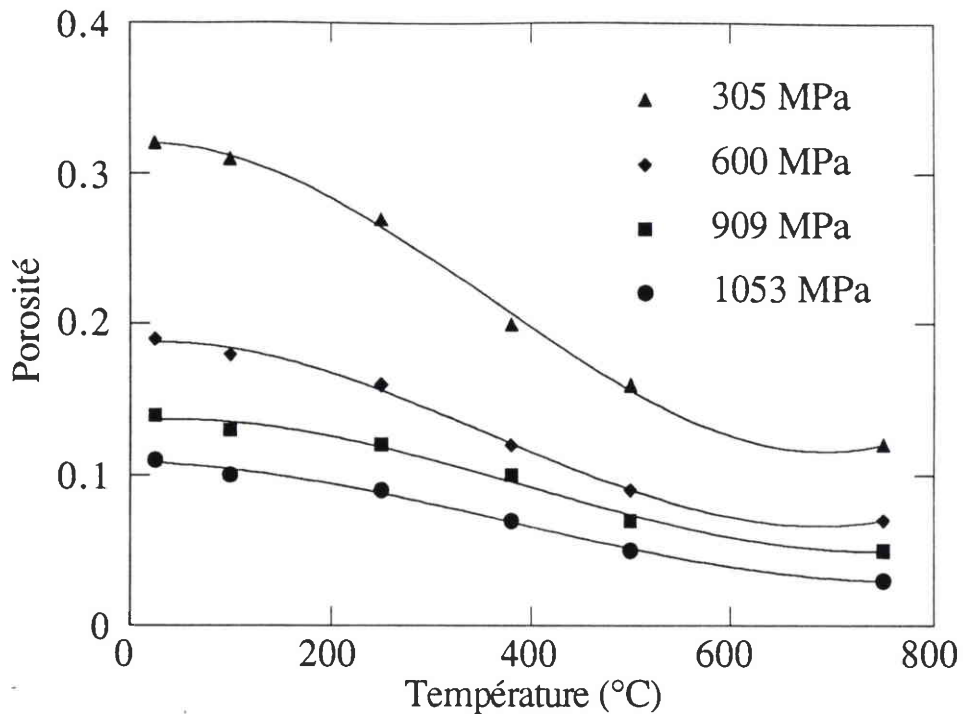


Figure VI-1-5 : Comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : variation de la porosité résiduelle en fonction de la température de frittage et pour différentes pressions de compactage :  $\tau=17\%$  at P.

- une densification croissante pour les températures supérieures à  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la porosité en fonction de la température est décrite par des polynômes de degré 3 et dont les termes en  $T^2$  et  $T^3$  sont quasiment nuls (cf. tableaux VI-1,2,3,4 et 5), la porosité résiduelle diminue quasi linéairement avec la température entre  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## II-2-Variation de la résistivité électrique en fonction de la température de frittage.

### II-2-1-Montage expérimental.

Les mesures de la résistivité électrique sont entièrement automatique et piloté par ordinateur afin d'avoir une évolution continue de la résistivité en fonction de la température.

L'ordinateur gère l'ensemble du dispositif expérimental (cf. figure VI-2) par l'intermédiaire d'interfaces, permettant ainsi l'interconnexion des appareils pour constituer une chaîne de contrôle et d'acquisition de données.



Pression (MPa)	$p_0$	$p_1 \cdot 10^4$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$p_2 \cdot 10^7$ ( $^{\circ}\text{C}^{-2}$ )	$p_3 \cdot 10^{10}$ ( $^{\circ}\text{C}^{-3}$ )	R
351	0,464	-3,588	0,505	1,821	0,99
451	0,437	-4,339	3,647	-1,094	0,99
600	0,401	-2,909	-0,581	2,368	0,99
756	0,385	-3,815	0,686	1,959	0,99
906	0,358	-4,566	3,828	-0,955	0,99
1053	0,338	-4,494	1,773	1,413	0,99

Tableau VI-1-1 : Comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_{\tau}$  : coefficients de polynôme,  $p=p_0+p_1T+p_2T^2+p_3T^3$ , décrivant la porosité en fonction de la température :  $\tau = 8 \%$  at P.

Pression (MPa)	$p_0$	$p_1 \cdot 10^4$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$p_2 \cdot 10^7$ ( $^{\circ}\text{C}^{-2}$ )	$p_3 \cdot 10^{10}$ ( $^{\circ}\text{C}^{-3}$ )	R
300	0,456	-1,704	-1,973	2,442	0,99
454	0,395	0,857	-8,193	7,135	0,99
590	0,370	-0,419	-4,747	4,694	0,99
754	0,344	-1,470	-1,482	2,113	0,99
903	0,323	-1,098	-3,661	4,147	0,99
1052	0,303	-1,098	-3,660	4,147	0,99

Tableau VI-1-2 : Comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_{\tau}$  : coefficients de polynôme,  $p=p_0+p_1T+p_2T^2+p_3T^3$ , décrivant la porosité en fonction de la température :  $\tau = 9 \%$  at P..

Pression (MPa)	$p_0$	$p_1 \cdot 10^4$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$p_2 \cdot 10^7$ ( $^{\circ}\text{C}^{-2}$ )	$p_3 \cdot 10^{10}$ ( $^{\circ}\text{C}^{-3}$ )	R
302	0,420	-0,129	-8,198	8,076	0,99
452	0,354	-1,469	-1,482	2,113	0,99
658	0,311	-0,419	-4,747	4,694	0,99
755	0,271	-0,677	-2,659	2,590	0,99
902	0,250	-0,419	-4,747	4,694	0,99
1052	0,230	-0,419	-4,747	4,694	0,99

Tableau VI-1-3 : Comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_{\tau}$  : coefficients de polynôme,  $p=p_0+p_1T+p_2T^2+p_3T^3$ , décrivant la porosité en fonction de la température :  $\tau = 11 \%$  at P.

Pression (MPa)	$p_0$	$p_1 \cdot 10^4$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$p_2 \cdot 10^7$ ( $^{\circ}\text{C}^{-2}$ )	$p_3 \cdot 10^{10}$ ( $^{\circ}\text{C}^{-3}$ )	R
300	0,378	6,134	-12,555	12,143	0,99
451	0,313	-10,984	-3,660	4,147	0,99
600	0,270	-4,194	-4,747	4,694	0,99
756	0,240	-4,194	-4,747	4,694	0,99
903	0,208	1,785	-7,106	6,589	0,99
1051	0,194	-12,518	-2,878	3,127	0,99

Tableau VI-1-4 : Comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_{\tau}$  : coefficients de polynôme,  $p=p_0+p_1T+p_2T^2+p_3T^3$ , décrivant la porosité en fonction de la température :  $\tau = 12\%$  at P..

Pression (MPa)	$p_0$	$p_1 \cdot 10^4$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$p_2 \cdot 10^7$ ( $^{\circ}\text{C}^{-2}$ )	$p_3 \cdot 10^{10}$ ( $^{\circ}\text{C}^{-3}$ )	R
300	0,319	5,969	-14,444	13,486	0,99
600	0,187	5,498	-9,285	8,022	0,99
909	0,136	4,862	-6,014	5,102	0,99
1053	0,108	-1,117	-3,655	3,207	0,99

Tableau VI-1-5 : Comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_{\tau}$  : coefficients de polynôme,  $p=p_0+p_1T+p_2T^2+p_3T^3$ , décrivant la porosité en fonction de la température :  $\tau = 17\%$  at P.

On a modifier par la suite l'automate conversationnel du L.P.L.I. pour l'adapter à la mesure de résistivité des métaux solides par la méthode de Van Der Pauw.

## II-2-2-Résultats expérimentaux.

La résistivité électrique est mesurée en continu pour des domaines de température allant de la température ambiante jusqu'à 750 °C. La vitesse de montée en température est fixée à 100 °C par heure pour tous nos échantillons; une fois la température programmée atteinte, le four refroidit automatiquement à la vitesse de 100° C par heure jusqu'à la température ambiante.

Les variations de la résistivité électrique en fonction de la température (cf. figures VI-3-1,2,3,4 et 5) présentent trois domaines pour les comprimés

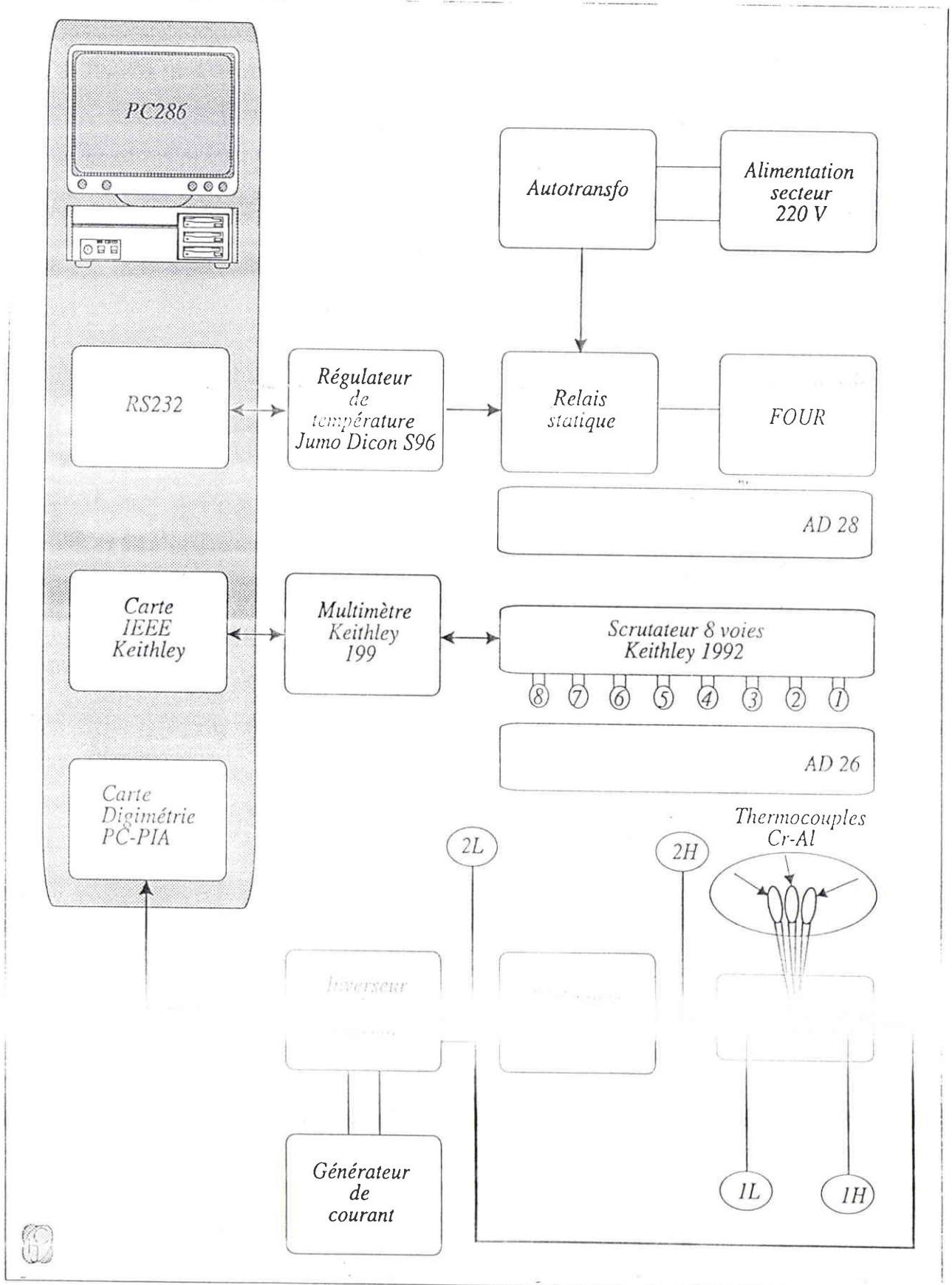


Figure VI-2 : Chaîne de mesure de la résistivité électrique pilotée par ordinateur.

à 8 % at P, 9 % at P et 11 % at P, quatre domaines pour ceux à 12 % at P et 17 % at P :

- domaine I : entre 25 °C et 100 à 200 °C,  $\rho$  reste quasiment constante ou croît quasi-linéairement avec un coefficient de température positif de l'ordre de  $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , entre 100 à 200 °C et 250 °C une légère décroissance. Présence de microcristaux dans tous nos échantillons.
- domaine II : entre 250 °C et 330 à 400 °C,  $\rho$  chute brutalement (transition de phase amorphe-cristal), la transformation s'effectue à une température d'autant plus basse que l'alliage est riche en phosphore.
- domaine III : au delà de 400 °C,  $\rho$  reste pratiquement constante (retour à l'équilibre).

Pour les comprimés 12 % at P et 17 % at P la cristallisation se fait en deux étapes, précipitation de Ni puis  $\text{Ni}_3\text{P}$  ce qui explique l'apparition de la deuxième transition de phase entre 450 °C et 550 °C.

A partir des figures VI-3 on a pu noter :

-  $\tau = 8 \text{ \% at P}$  (cf. figure IV-3-1) :

- montée quasi linéaire de  $\rho$  entre 25 °C et 100 °C pour toutes les pression de compactages.

- entre 100 °C et 200 °C,  $\rho$  chute légèrement et garde une valeur pratiquement constante jusqu'à la transformation amorphe-cristal de la phase amorphe, les échantillons compactés à 900 MPa ne présentent pas cette modification et continuent leur variation linéaire jusqu'à  $T_f$  (température de la transformation amorphe-cristal de la phase amorphe), on pourrait attribuer cet accident à un problème de joints de grains.

- diminution brutale de  $\rho$  entre 300 °C et 400-500 °C selon l'échantillon étudié définissant une transition de phase structurale et une modification radicale de la distribution des électrons de conduction dans le réseau.

- retour à l'équilibre stable au-delà 400-500 °C.

-  $\tau = 9 \text{ \% at P}$  (cf. figure IV-3-2) :

- variation quasi linéaire de  $\rho$  entre 25 °C et 150 °C pour tout les échantillons sauf pour le comprimé à 300 MPa où  $\rho$  augmente linéairement jusqu'à  $T_f$ .

- diminution sensible de  $\rho$  entre 150 °C et 300 °C, une chute brutale caractérisant la transition de phase amorphe-cristal au delà de 300 °C et retour à l'équilibre à partir de 400 °C.

-  $\tau = 11 \% \text{ at } P$  (cf. figure VI-3-3) :

- les variations de  $\rho$  entre 25 °C et 250 °C ne présentent pas de grande modification, une transition de phase entre 250 °C et 350 °C marquée par la chute de  $\rho$  et un retour à l'équilibre au delà de 400 °C.

-  $\tau = 12 \% \text{ at } P$  (cf. figure VI-3-4) :

- entre 25 °C et 200 °C  $\rho$  varie très peu par rapport à la valeur de  $\rho$  à 25 °C, montée linéairement jusqu'à 250 °C pour les comprimés à 600 et 900 MPa.

- légère diminution de  $\rho$  jusqu'à 250 °C, une première transition de phase structurale autour de 300 °C et une variation constante entre 350 °C et 450 °C.

- une deuxième transition de phase structurale se traduisant par une chute brutale de la résistivité électrique entre 450 °C et 500 °C soulignant une croissance cristalline au sein du matériau, retour vers l'équilibre au delà 550 °C.

-  $\tau = 17\% \text{ at } P$  (cf. figure VI-3-5) :

- montée quasi linéaire de  $\rho$  entre 25 °C et 200 °C avec des légères fluctuations autour de 150 °C pour les échantillons à 305 MPa et 600 MPa. Elle décroît légèrement entre 200 °C et 300 °C, chute vers 320 °C et décroît ensuite entre 320 °C et 500 °C.

- une deuxième transition de phase apparaît entre 500 °C et 550 °C caractérisée par une chute plus importante que la première et une variation pratiquement constante après 600 °C.

Au vue de nos résultats expérimentaux on remarque qu'on a les mêmes variations qualitative à ceux obtenus pour des couches minces continues [18].

### II-2-3-Représentation schématique de la résistivité électrique en fonction de la température.

Nous pouvons, à partir des résultats obtenus aux paragraphes précédents, interpréter les variations de la résistivité électrique en fonction de la température de frittage pour des concentrations atomiques en phosphore supérieures strictement à 0 % at P. La représentation schématique de  $\rho(T)$  représentée par la figure VI-4 se décompose en cinq parties distinctes :

- entre 25 °C et 100 °C : variation quasi linéaire de  $\rho(T)$  avec un coefficient de température de l'ordre de  $10^{-4} \text{ °C}^{-1}$ .

- entre 100 °C et 300 °C : fluctuation de  $\rho(T)$  traduisant un domaine de relaxation puis vers 300 °C environ, l'amorce d'une transition de phase.

- entre 300 °C et 400 °C : chute brutale de  $\rho(T)$  traduisant une transition de phase structurale amorphe-cristal.

- au-delà de 400 °C : stabilisation de la structure et retours vers un équilibre stable et réversible.

- pour les comprimés à 12 % at P et 17 % at P on a précipitation en deux étapes Ni (première transition de phase) puis  $\text{Ni}_3\text{P}$  traduisant une deuxième transition de phase et au delà de 600 °C une croissance cristalline [21].

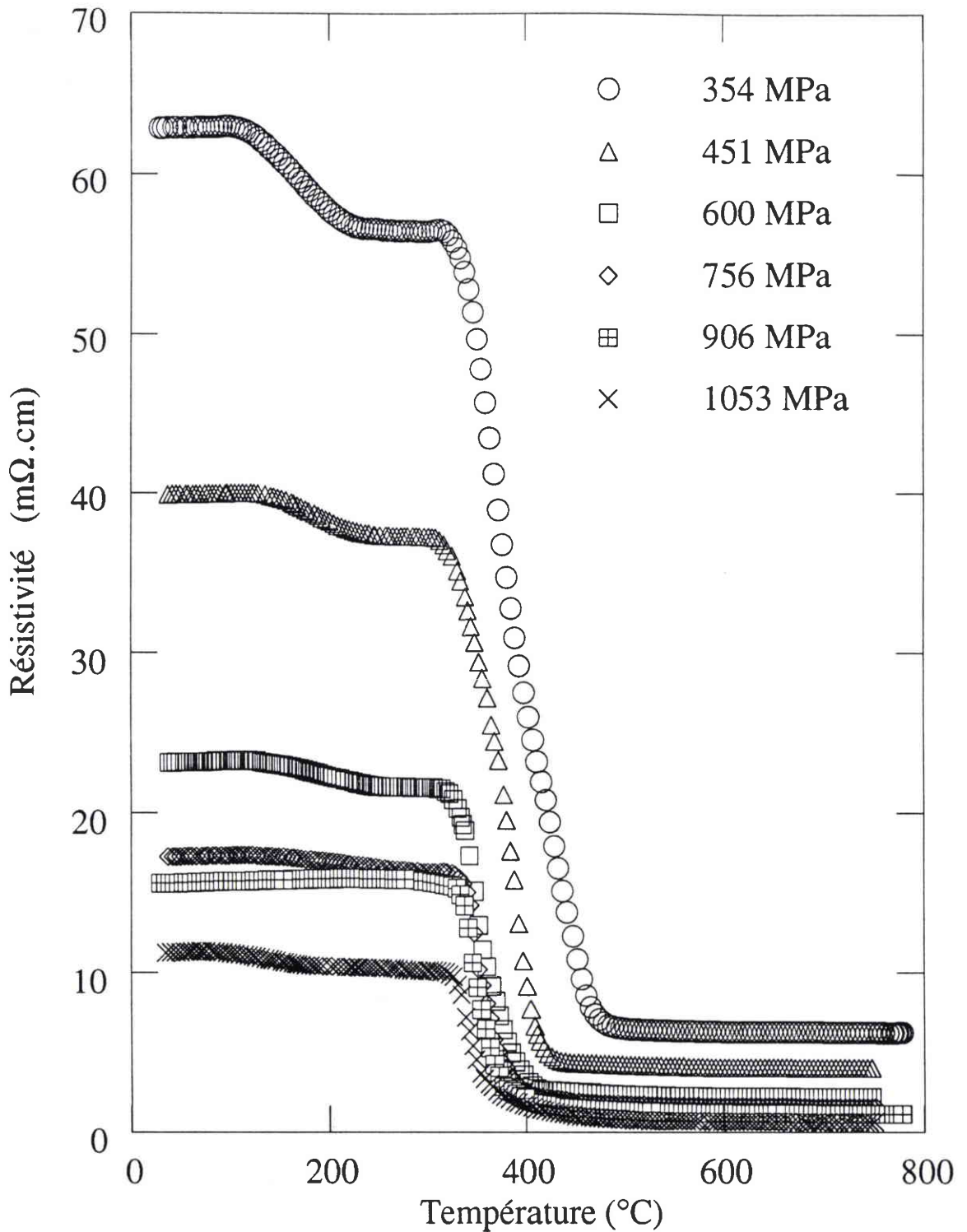


Figure VI-3-1 : Comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : variation de la résistivité électrique en fonction de la température et pour différentes pressions de compactage :  $\tau = 8 \%$  at P.

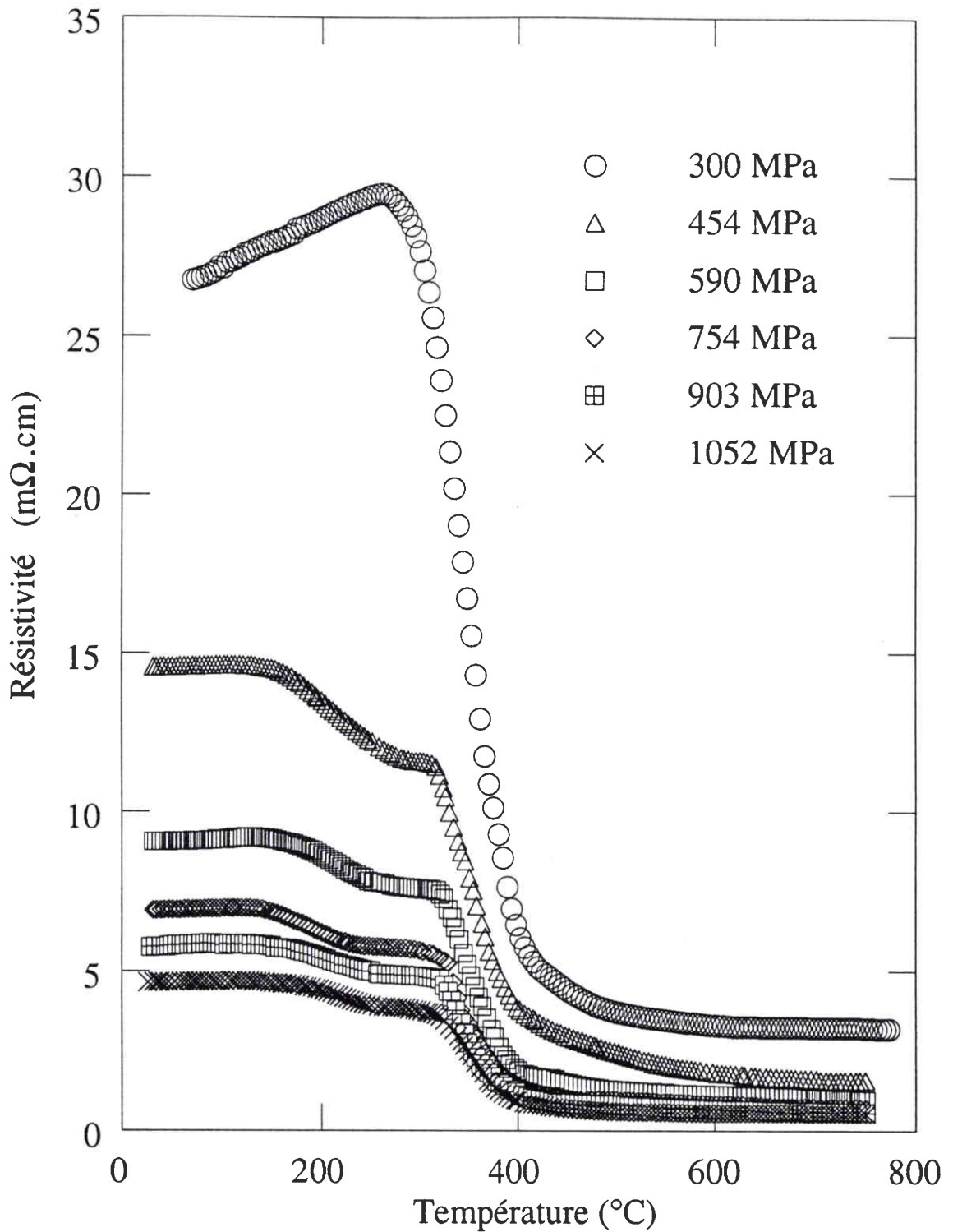


Figure VI-3-2 : Comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : variation de la résistivité électrique en fonction de la température et pour différentes pressions de compactage :  $\tau = 9\%$  at P.



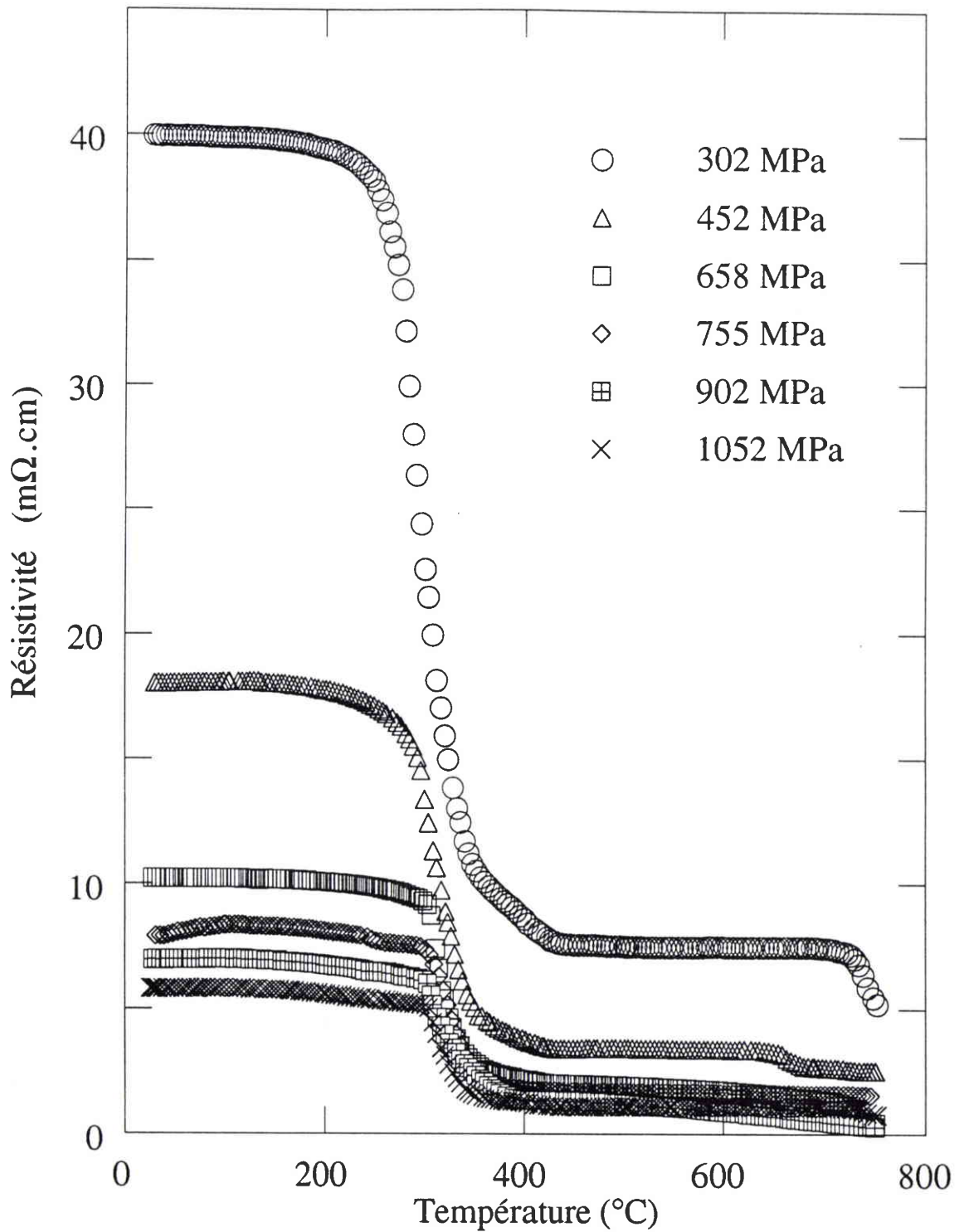


Figure VI-3-3 : Comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_\tau$  : variation de la résistivité électrique en fonction de la température et pour différentes pressions de compactage :  $\tau = 11\%$  at P.

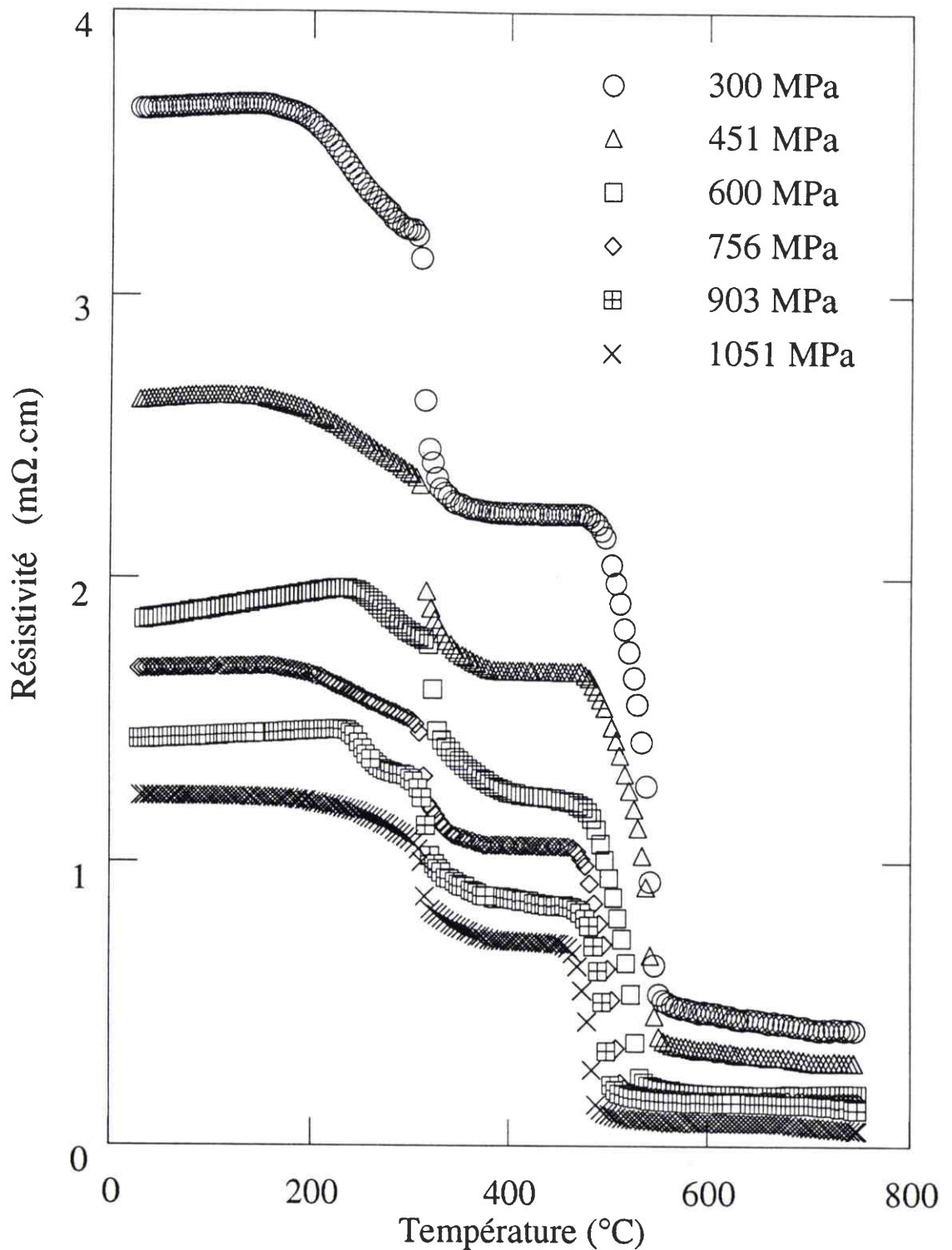


Figure VI-3-4 : Comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$ : variation de la résistivité électrique en fonction de la température et pour différentes pressions de compactage :  $\tau = 12\%$  at P.

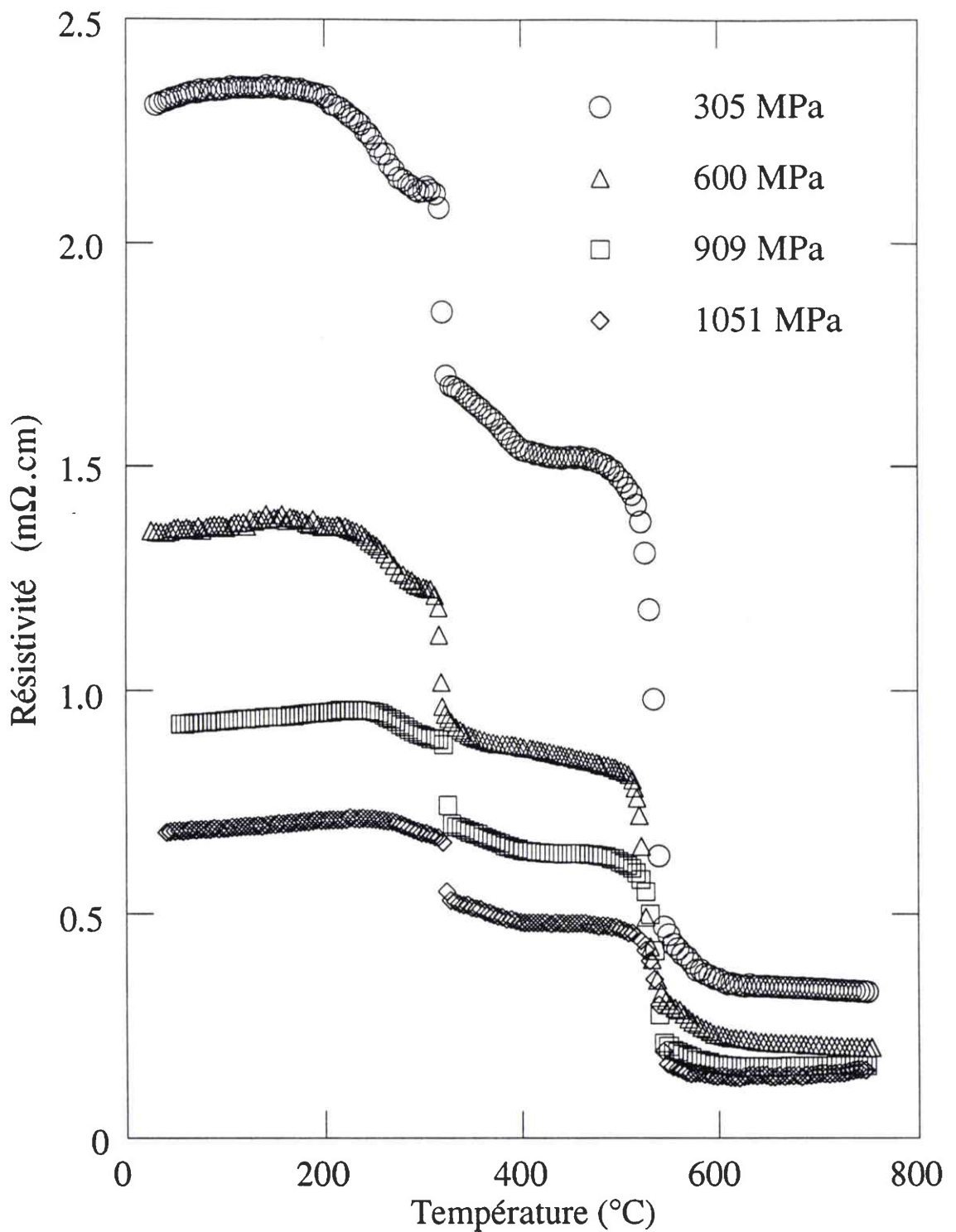


Figure VI-3-5 : Comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_\tau$  : variation de la résistivité électrique en fonction de la température et pour différentes pressions de compactage :  $\tau = 17\%$  at P.

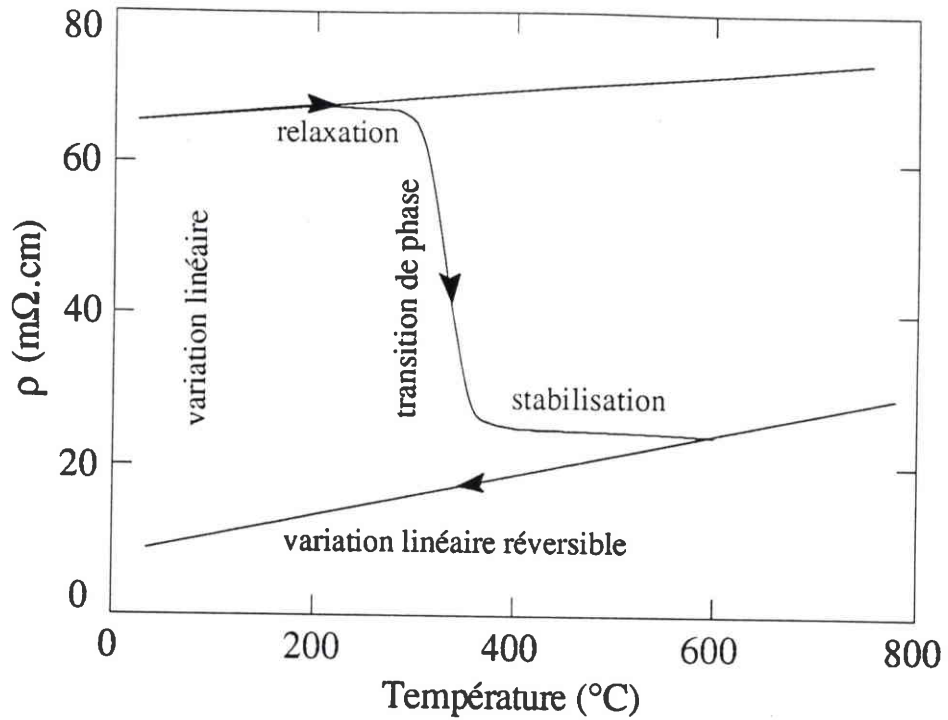


Figure VI-4 : Représentation schématique de la résistivité électrique en fonction de la température.

### III-Évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température.

#### III-1-Variation de la microdureté en fonction de la température.

La compression des poudres engendre des contraintes internes ayant pour effet d'augmenter la dureté des particules. L'élimination de ces contraintes au cours de la restauration va donc se traduire par une diminution de la dureté de l'aggloméré.

Les figures VI-5-1,2,3,4 et 5 illustrent les variations de la microdureté Vickers mesurée à la température ambiante en fonction de la température de frittage. On distingue trois domaines pour toutes les poudres :

- domaine I : évolution quasi linéaire voir constante de la microdureté Vickers entre 25 °C et 100 à 250 °C.
- domaine II : diminution de la microdureté entre 250 °C et 380 °C, on pense que la dureté chute jusqu'à la température de transition de phase correspondant aux phénomènes de restauration et de cristallisation ce qui est montré dans la littérature pour des couches minces [18] et pour des comprimés métalliques [19], et elle reprend sa croissance après cette température.
- domaine III : la microdureté augmente entre 380 °C et 750 °C traduisant une consolidation importante du matériau.

-  $\tau = 8 \%$  at  $P$  (cf. figure IV-5-1) :

- variation constante de la dureté pour toutes les pressions de compactage, une évolution linéaire pour 906 MPa, entre 25 °C et 250 °C.

- diminution de la dureté entre 250 °C et 380 °C pour reprendre sa croissance par la suite.

-  $\tau = 9 \%$  at  $P$  (cf. figure VI-5-2) :

- variation constante de la dureté entre 25 °C et 100 °C, elle diminue ensuite entre 100 °C et 250 °C et jusqu'à 380 °C pour le comprimé à 1052 MPa.

- la dureté reprend son augmentation à partir de 250 °C pour toutes les pressions de compactage et à partir de 380 °C pour 1052 MPa.

-  $\tau = 11 \%$  at  $P$  (cf. figure VI-5-3) :

- la dureté reste pratiquement constante dans le domaine I, elle commence à diminuer à partir de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  pour l'échantillon comprimé à  $658 \text{ MPa}$ .

- une diminution de la dureté entre  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  pour augmenter après.

-  $\tau = 12 \%$  at  $P$  (cf. figure VI-5-4) :

La dureté reste constante entre  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , diminue ensuite entre  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  et cette diminution est d'autant plus importante que la pression de compactage est élevée, et elle augmente après  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

-  $\tau = 17 \%$  at  $P$  (cf. figure VI-5-5) :

On constate les mêmes variations de la dureté que celles observées pour les comprimés à  $11,96 \%$  at  $P$  sauf pour  $906 \text{ MPa}$  où la diminution de la dureté entre  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  est plus importante.

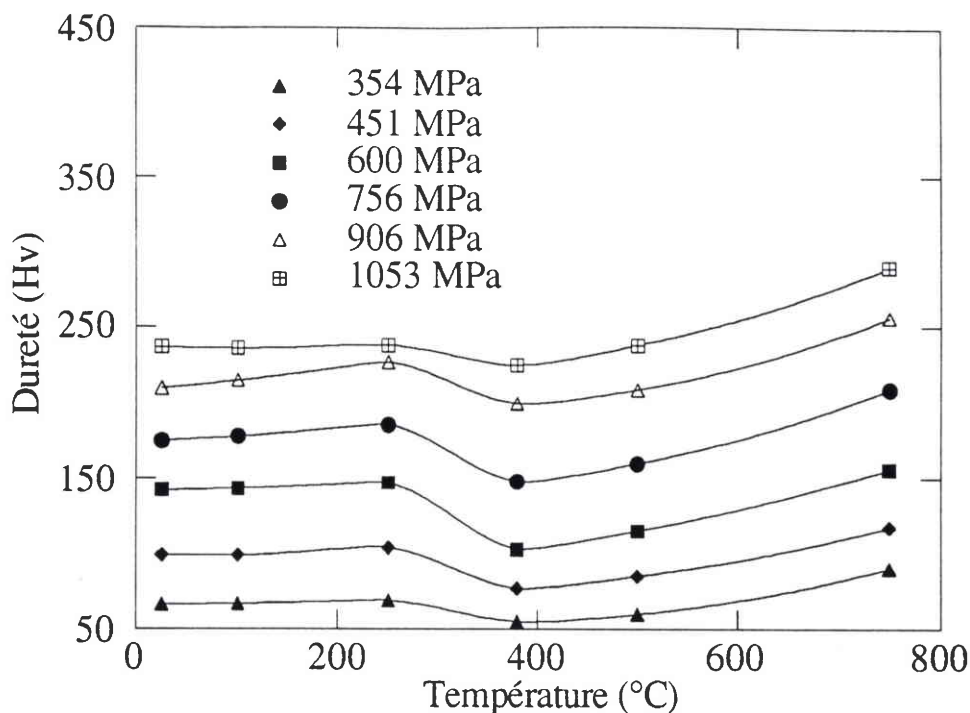


Figure VI-5-1 : comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : variation de la dureté Vickers en fonction de la température de frittage et pour différentes pression de compactage :  $\tau = 8 \%$  at P.

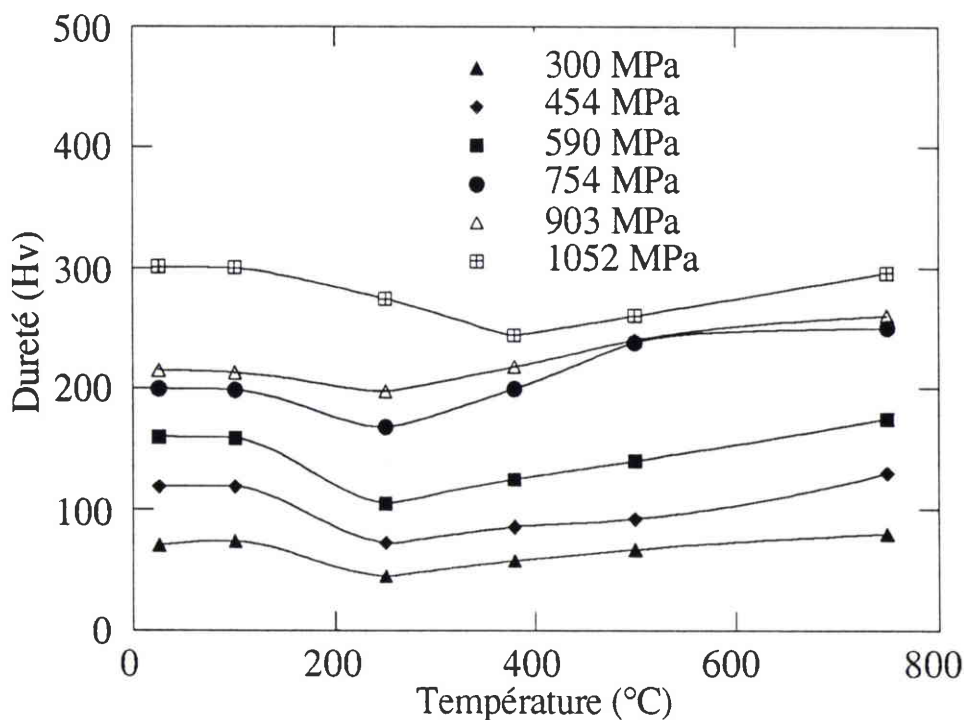


Figure VI-5-2 : comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : variation de la dureté Vickers en fonction de la température de frittage et pour différentes pression de compactage :  $\tau = 9 \%$  at P.

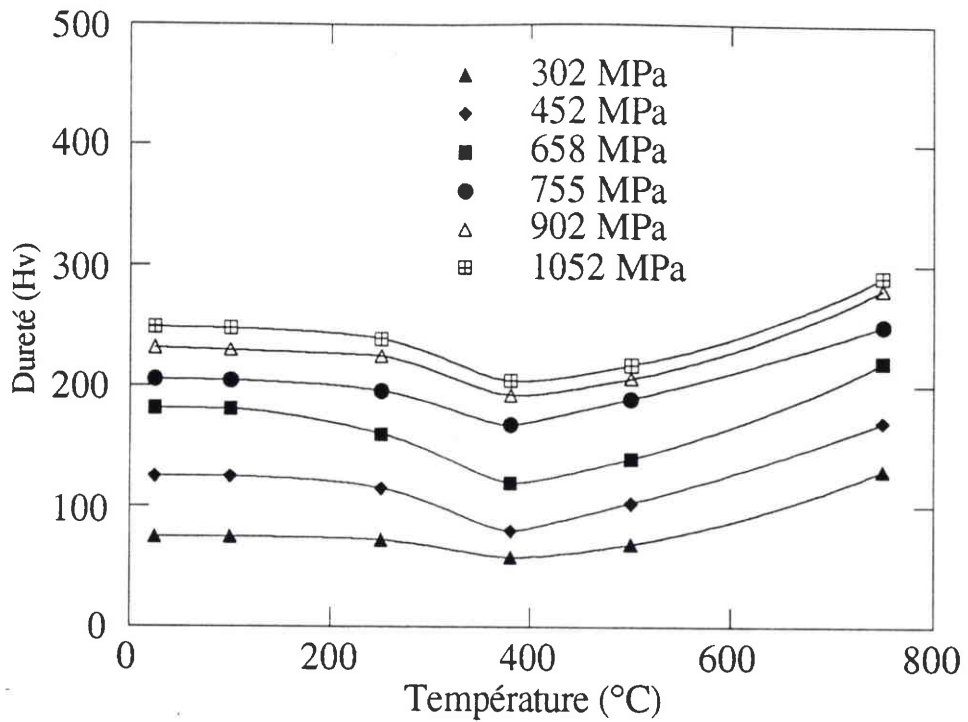


Figure VI-5-3 : comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : variation de la dureté Vickers en fonction de la température de frittage et pour différentes pression de compactage :  $\tau = 11\%$  at P.

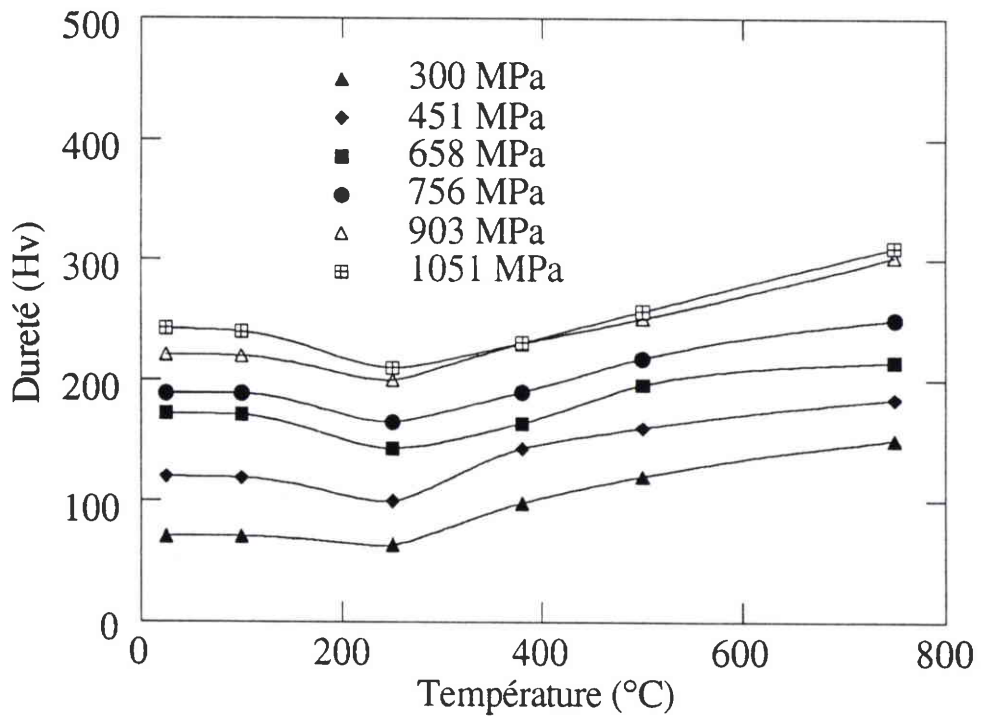


Figure VI-5-4 : comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : variation de la dureté Vickers en fonction de la température de frittage et pour différentes pression de compactage :  $\tau = 12\%$  at P.



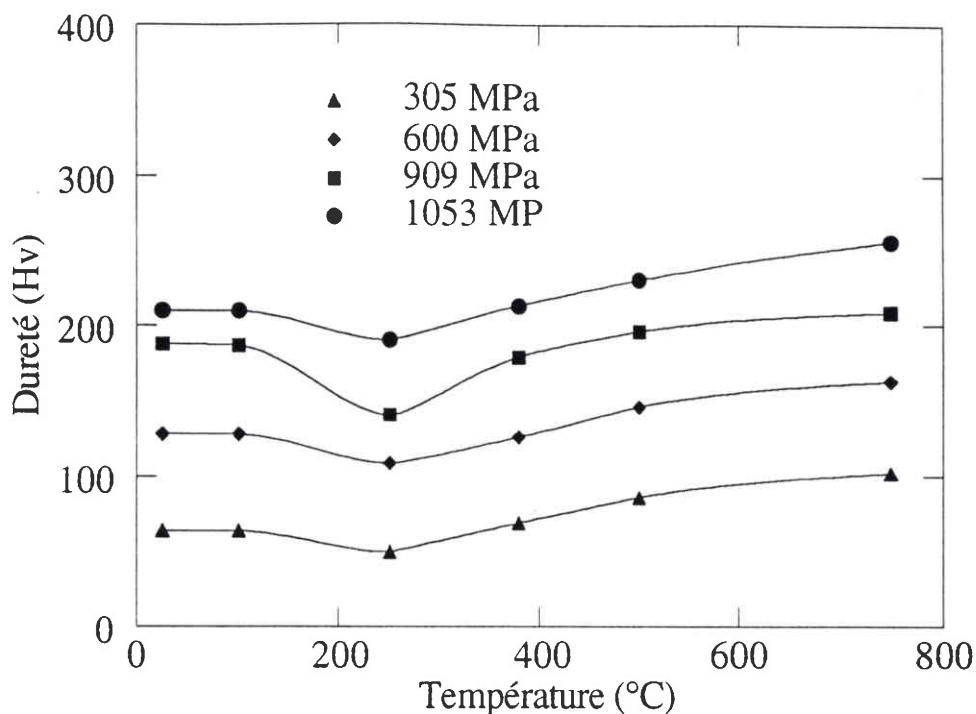


Figure VI-5-5 : comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : variation de la dureté Vickers en fonction de la température de frittage et pour différentes pression de compactage :  $\tau = 17\%$  at P.

### III-2-Variation du module d'Young en fonction de la température de frittage.

L'évolution, en fonction de la température de frittage, du module d'Young mesuré à température ambiante, (cf. Figures IV-6-1,2,3 et 4) est décrite par un polynôme d'ordre trois avec une variation générale en S, où les termes en  $T^3$  sont pratiquement nuls (cf. tableaux IV-2-1,2,3 et 4), pour les différents comprimés et à différentes pressions de compactage.

Une augmentation de la pression de compactage se traduit par une augmentation du module d'Young  $E$  que l'on peut attribuer à une diminution de la taille des pores.

La figure VI-7 illustre les variations de la constante  $E_0$  en fonction de la pression de compactage et pour les différents comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : on retrouve quasiment les mêmes variations linéaire de  $E(P, \tau)$  de la figure VI-6. Dans le tableau VI-3 on a porté les valeurs des constantes de linéarité des différents coefficients  $E_0(P, \tau)$ .

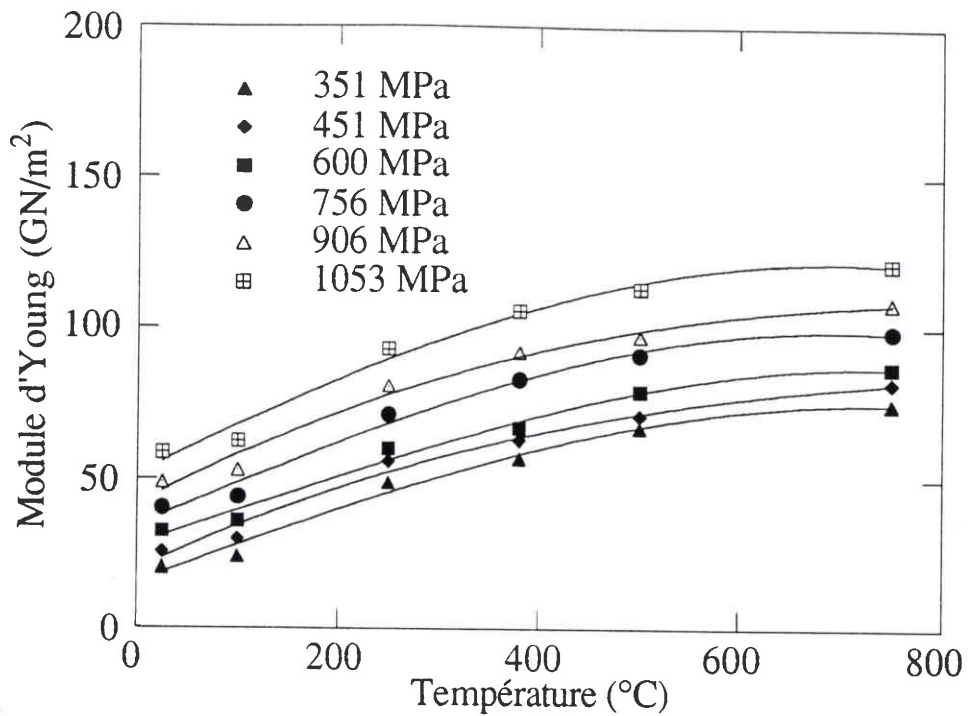


Figure VI-6-1 : Comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : évolution du Module d'Young mesuré à température ambiante en fonction de la température de frittage et pour différentes pression de compactage :  $\tau = 8\%$  at P.

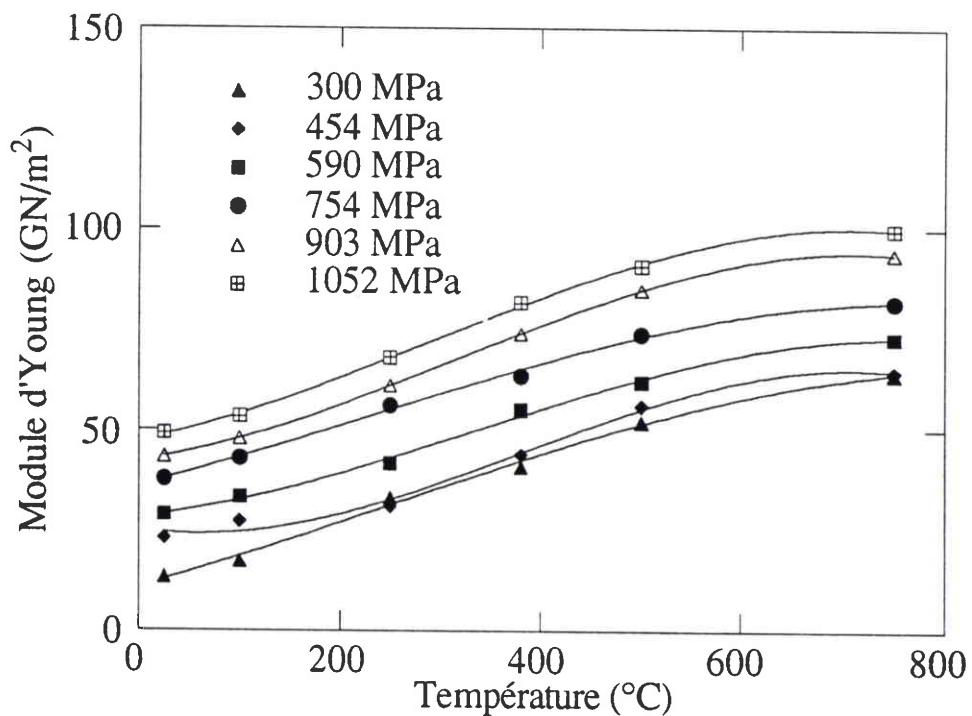


Figure VI-6-2 : Comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : évolution du Module d'Young mesuré à température ambiante en fonction de la température de frittage et pour différentes pression de compactage :  $\tau = 9\%$  at P.

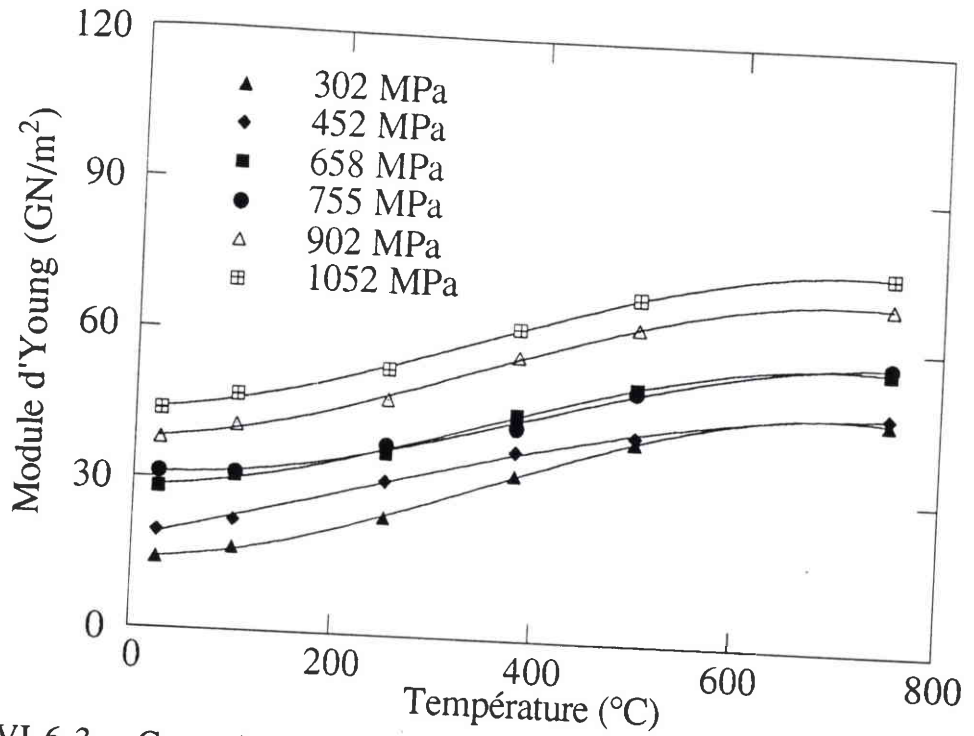


Figure VI-6-3 : Comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : évolution du Module d'Young mesuré à température ambiante en fonction de la température de frittage et pour différentes pression de compactage :  $\tau = 11\%$  at P.

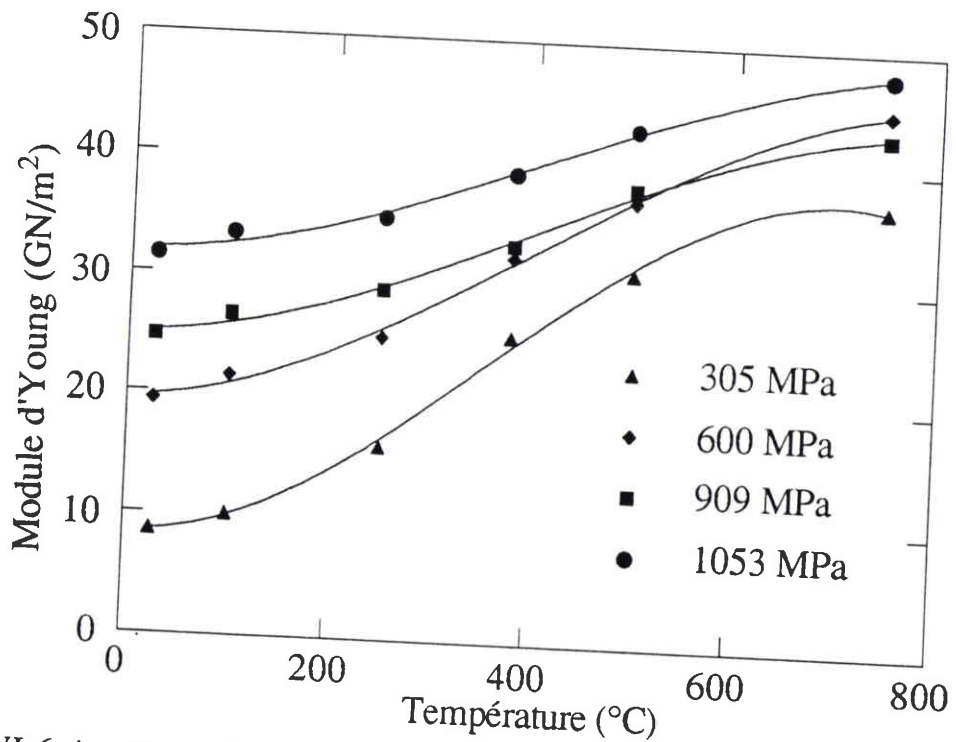


Figure VI-6-4 : Comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : évolution du Module d'Young mesuré à température ambiante en fonction de la température de frittage et pour différentes pression de compactage :  $\tau = 12\%$  at P.

Pression (MPa)	$E_0$ $\text{GNm}^{-2}$	$E_1 \cdot 10^1$ $(\text{GNm}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	$E_2 \cdot 10^5$ $(\text{GNm}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-2})$	$E_3 \cdot 10^8$ $(\text{GNm}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-3})$	R
351	15,143	1,316	-2,566	-5,815	0,99
451	19,340	1,662	-14,864	5,080	0,99
600	28,044	1,143	1,643	-8,552	0,99
756	34,252	1,476	-2,404	-7,755	0,99
906	41,650	1,792	-14,481	3,212	0,99
1053	51,573	1,704	-5,540	-6,429	0,99

Tableau VI-2-1 : Comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_\tau$  : coefficients du polynôme,  $E=E_0+E_1T+E_2T^2+E_3T^3$ , décrivant les variations du module d'Young en fonction de la température :  $\tau = 8 \%$  at P.

Pression (MPa)	$E_0$ $\text{GNm}^{-2}$	$E_1 \cdot 10^1$ $(\text{GNm}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	$E_2 \cdot 10^5$ $(\text{GNm}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-2})$	$E_3 \cdot 10^8$ $(\text{GNm}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-3})$	R
300	10,797	7,234	5,782	-7,953	0,99
454	25,080	-3,712	34,343	-29,810	0,99
590	28,198	2,913	15,788	-15,623	0,99
754	36,130	6,537	6,299	-9,127	0,99
903	42,225	3,570	20,372	-21,556	0,99
1052	47,244	5,205	17,151	-19,635	0,99

Tableau VI-2-2 : Comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_\tau$  : coefficients du polynôme,  $E=E_0+E_1T+E_2T^2+E_3T^3$ , décrivant les variations du module d'Young en fonction de la température :  $\tau = 9 \%$  at P.

Pression (MPa)	$E_0$ $\text{GNm}^{-2}$	$E_1 \cdot 10^1$ $(\text{GNm}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	$E_2 \cdot 10^5$ $(\text{GNm}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-2})$	$E_3 \cdot 10^8$ $(\text{GNm}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-3})$	R
302	13,920	3,896	1,901	-1,844	0,99
452	17,716	48,679	0,258	-0,517	0,99
658	28,191	7,807	1,492	-1,469	0,99
755	31,162	-6,715	1,540	-1,321	0,99
902	38,004	7,948	1,645	-1,600	0,99
1052	43,809	9,370	1,588	-1,544	0,99

Tableau VI-2-3 : Comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_\tau$  : coefficients du polynôme,  $E=E_0+E_1T+E_2T^2+E_3T^3$ , décrivant les variations du module d'Young en fonction de la température :  $\tau = 11 \%$  at P.

Pression (MPa)	$E_0$ $\text{GNm}^{-2}$	$E_1 \cdot 10^1$ $(\text{GNm}^{-2} \cdot \text{C}^{-1})$	$E_2 \cdot 10^5$ $(\text{GNm}^{-2} \cdot \text{C}^{-2})$	$E_3 \cdot 10^8$ $(\text{GNm}^{-2} \cdot \text{C}^{-3})$	R
305	8,551	-34,340	18,570	-17,420	0,99
600	19,611	20,720	11,280	-9,387	0,99
906	25,030	-0,279	8,591	-7,173	0,99
1053	31,925	-3,334	7,322	-5,881	0,99

Tableau VI-2-4 : Comprimés  $\text{Ni}_{1-\tau}\text{P}_\tau$  : coefficients du polynôme,  $E = E_0 + E_1 T + E_2 T^2 + E_3 T^3$ , décrivant les variations du module d'Young en fonction de la température :  $\tau = 17\%$  at P.

### III-3-Corrélation entre module d'Young et porosité.

De nombreuses lois ont été proposées pour corrélérer le module d'élasticité  $E$  à la porosité des produits frittés [1,2,...16]. Les figures VI-8-1,2,3 et montrent une décroissance linéaire de  $E$  en fonction de la porosité croissante.

Toutes les mesures regroupées permettent d'écrire une relation linéaire de type  $E/E_m = 1 + bp$ , avec  $E_m$  : module d'Young du matériau massif déduit des valeurs du coefficient "a" du tableau VI-6 et  $p$  la porosité (cf. tableau IV-4). Ainsi on remarque que les variations du module d'Young dépendent peu de la pression de compactage, les valeurs des pentes étant sensiblement les mêmes ce qui nous laisse penser que le motif géométrique est conservatif quelque soit la pente.

Pour une porosité donnée, c'est à dire pour une géométrie superficielle donnée, le module d'Young varie d'autant moins avec la pression de compactage que la porosité est faible et que la teneur en phosphore est faible

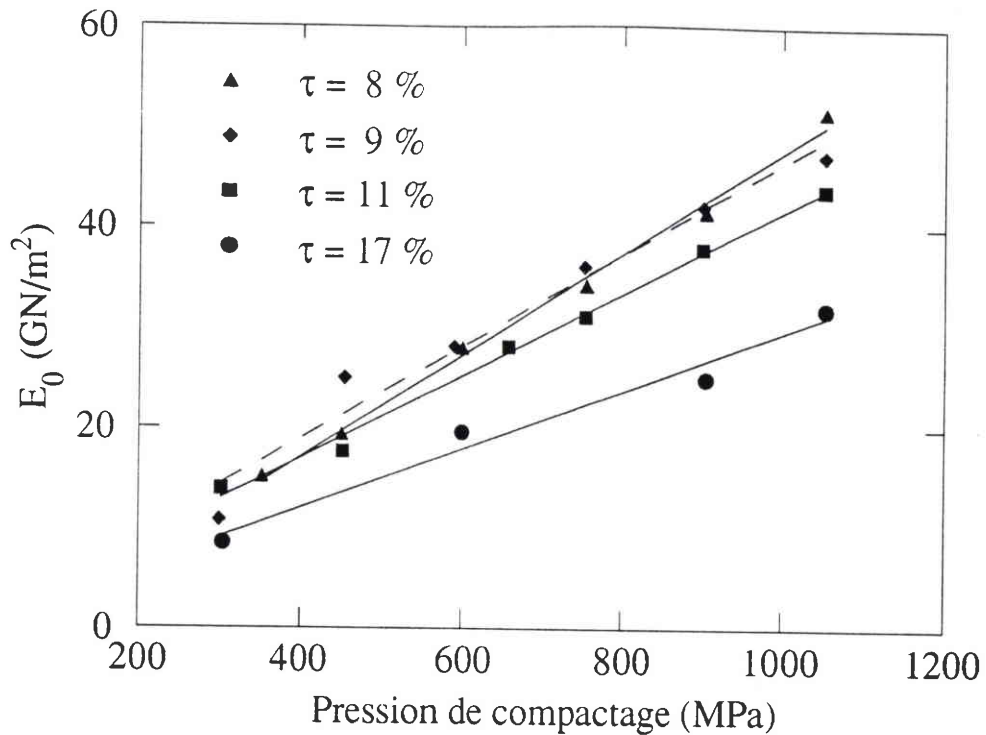


Figure VI-7 : Variation du coefficient  $E_0$  en fonction de la pression de compactage pour différents comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$ .

Poudre	a ( $GNm^{-2}$ )	b	R
8 % at P	-3,182	50,776	0,99
9 % at P	0,638	45,851	0,98
11 % at P	0,555	41,125	0,99
17 % at P	0,309	29,282	0,98

Tableau VI-3 : Valeurs des constantes a, b de la relation  $E_0 = a + bP$

Poudre	$E_m$ ( $GNm^{-2}$ )	$E_m$ ( $GNm^{-2}$ ) (d=1)	b
8,36 % at P	183,9	368,2	-2,1
9,08 % at P	188,9	378,3	-2,7
10,96 % at P	115	114,3	-2,5
16,68 % at P	54,2	51,2	-3,4

Tableau VI-4 : Valeurs de b,  $E_m$  de la relation  $E/E_m = 1 + bp$ .

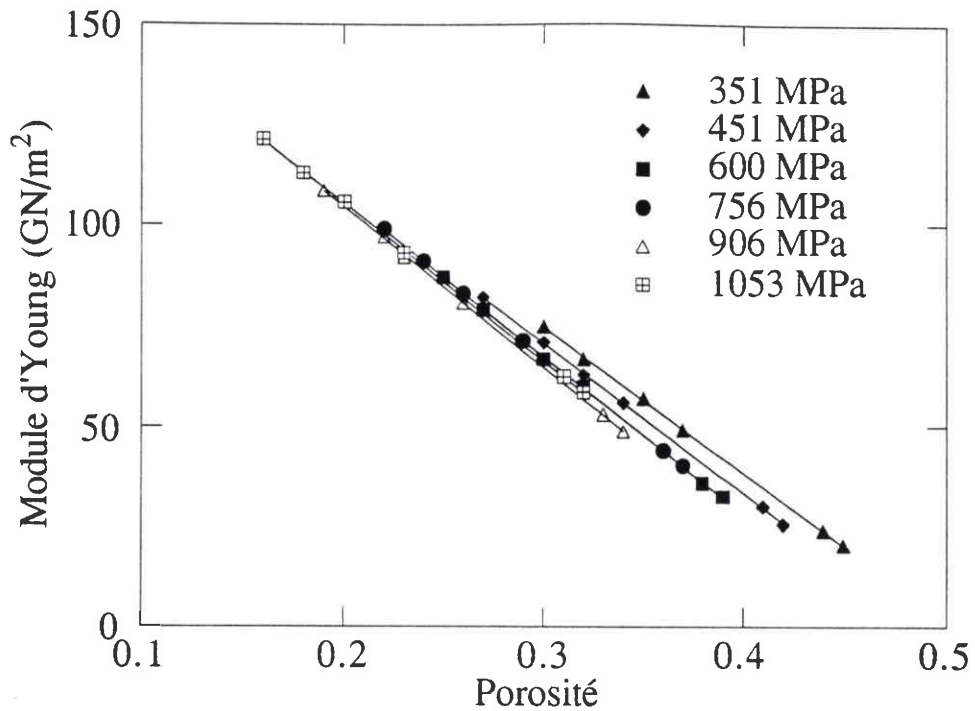


Figure VI-8-1 : Comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : variation du module d'Young en fonction de la porosité et pour différentes pressions de compactage :  $\tau = 8\%$  at P.

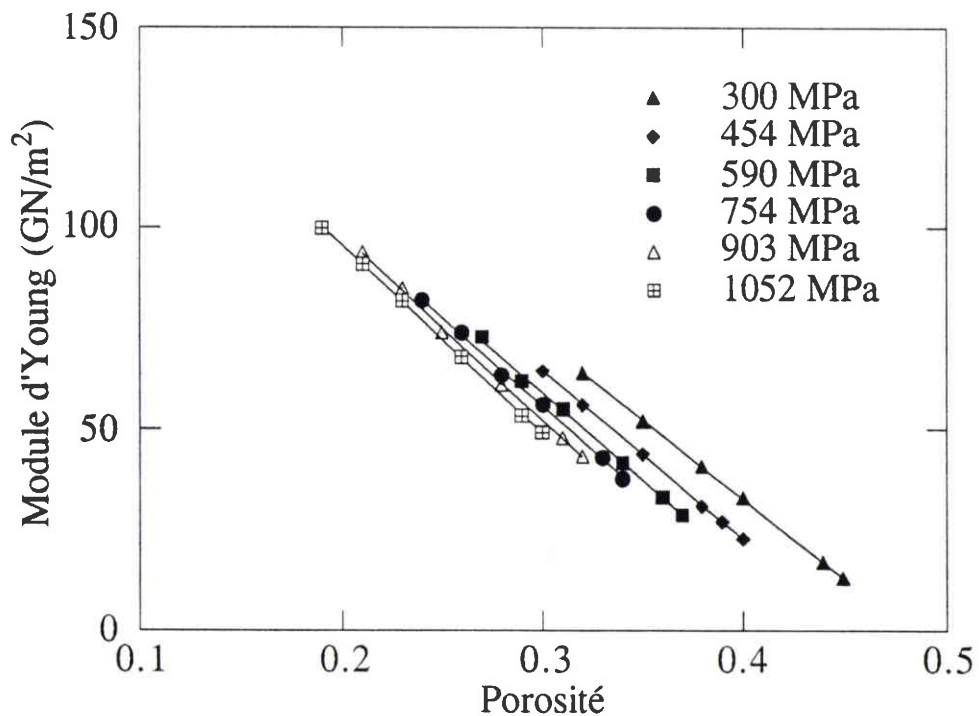


Figure VI-8-2 : Comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : variation du module d'Young en fonction de la porosité et pour différentes pressions de compactage :  $\tau = 9\%$  at P.

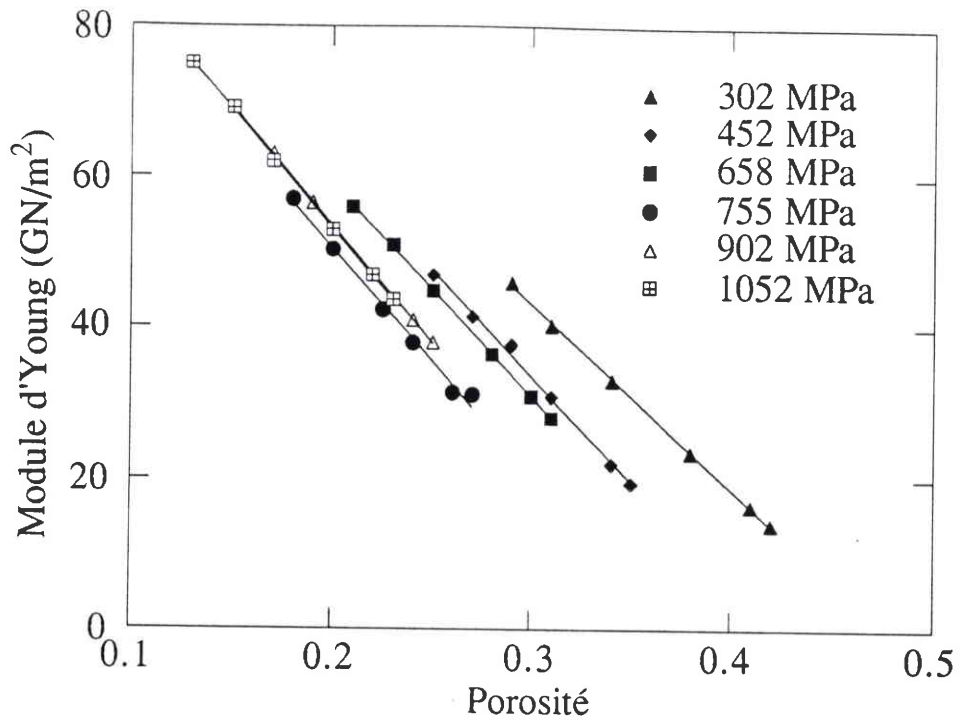


Figure VI-8-3 : Comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : variation du module d'Young en fonction de la porosité et pour différentes pressions de compactage :  $\tau = 11 \% \text{ at P}$ .

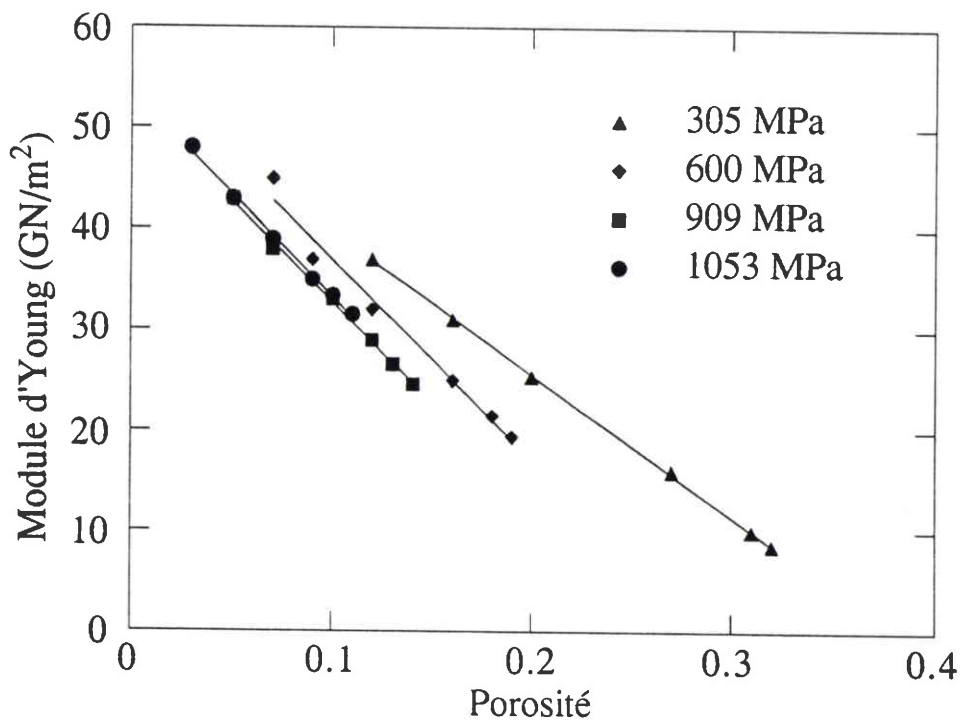


Figure VI-8-4 : Comprimés  $Ni_{1-\tau}P_{\tau}$  : variation du module d'Young en fonction de la porosité et pour différentes pressions de compactage :  $\tau = 17 \% \text{ at P}$ .



## CONCLUSION GÉNÉRALE

L'élaboration de poudre NiP de teneur en phosphore variant de 8 % at P à 17 % at P a été inspirée des études antérieures effectuées par J. Fléchon puis et repris par F. Machizaud... en maintenant constant tous les paramètres physico-chimiques excepté la concentration en hypophosphite de sodium dans les bains. Les poudres obtenues par cette approche technique présentent une bonne reproductibilité elles sont identifiées par diffraction des rayons X comme étant constituées de microcristaux de Ni dont la taille et la quantité décroissent lorsque la teneur en phosphore s'accroît en même temps que s'affirme une phase amorphe dans laquelle ils sont disséminés

Nous avons cherché à caractériser le comportement des différentes poudres pendant les étapes de compactage uniaxial. On a pu retenir l'existence de deux domaines de densification, la première étape pour les basses pressions de mise en forme (300 à 600 MPa) où les particules de poudre subissent un réarrangement, la deuxième étape pour des pressions de compactage supérieur à 600 MPa est attribuée au domaine de déformation plastique des particules de poudre.

Le phosphore est un élément qui présente un effet durcissant. En effet la densification devient d'autant plus importante que la teneur en phosphore est élevée.

La stéréologie a permis de caractériser la structure interne des agglomérés de poudre et de décrire leur évolution ainsi que celles des propriétés physiques et mécaniques depuis l'état comprimé jusqu'au stade ultime du frittage.

Au cours de la montée en température, on a pu atteindre 95 % de la densité théorique pour toutes les poudres compactées à haute pression, les mesures de la résistivité électrique nous ont permis de mettre en évidence une transition de phase amorphe-cristal vers 300 °C pour tous les comprimés, une deuxième transition de phase apparaît vers 500 °C pour les comprimés à 12 % at P et 17 % at P la cristallisation se fait en deux étapes, précipitation de

Ni puis  $\text{Ni}_3\text{P}$  et une croissance cristalline au sein du matériau pour tous les comprimés.

La microdureté Vickers ainsi que le module d'Young évoluent de manière cohérente avec la montée en température.

Il va sans dire que ce travail, de part sa nouveauté, se propose plus d'ouvrir des voies de réflexion sur des questions nouvelles que de tirer des conclusions définitives.

# **Références Bibliographiques Partie III**

*Bibliographie Partie III*

- [1] J. S. Hirschhorn, Introduction to powder metallurgy.  
Édité par American Powder Institute, 1969.
- [2] L. P. Skolnick,  
Trans. AIME, 209(1957)438.
- [3] R. Kieffer, F. Benesovsky,  
Berg. Huttenmänn Monatsh., 94(1949)284.
- [4] C. W. Forrest, P. Kennedy, J. Y. Shennan,  
Special Ceramics, 5(1972), pp 99.
- [5] R. Meyer,  
Les techniques de l'ingénieur, 1980, M860.
- [6] G. C. Kuczynski,  
Trans. AIME, 185(1949)169.
- [7] G. C. Kuczynski,  
J. Appl. Phys., 20(1949)1160.
- [8] G. C. Kuczynski,  
J. Appl. Phys., 21(1949)632.
- [9] W. D. Kingery, M. Berg,  
J. Appl. Phys., 26(1955)1205.
- [10] J. Frenkel,  
J. Phys. USSR, 9(1945)385.
- [11] F. V. Lenel, G. S. Ansell,  
Plenum Press, 1966, pp 281.
- [12] J. Brette, L. Seigle,  
Acta Met., 14(1966)575.
- [13] F. R. N. Nabarro, Rep. Conf. Strenght Solids,  
The Physical Society, London 1948, pp 75.
- [14] C. Herring,  
J. Appl. Phys., 21(1950)437.
- [15] G. C. Kuczynski,  
Adv. Colloïde Interface Sci., 3(1972)275.
- [16] T. M. Zaki,  
Thèse d'université de Metz 1994.
- [17] Van der Pauw,  
Philips Res. Repts, 13(1958), pp 1-9.
- [18] L. Elabdelaoui,  
Thèse d'université de Metz 1994.

- [19] R. Cyterman,  
Thèse d'université d'Orsay 1978.
- [20] E. Humbert,  
Thèse d'université de Metz 1992.
- [21] F. Machizaud F., F. A. Kuhnast et J. Fléchon,  
Journal de physique, colloque C2, suppl. au n°4, T 36, pp C2-83, 1975.

# **ANNEXES**

# **ANNEXE I**

## ANNEXE I-1.

**I-Incorporation d'une loi d'écroutissement en puissance dans le modèle de la sphère creuse de Torre.**

La déformation d'une sphère creuse soumise à une pression hydrostatique est un problème classique qui a intéressé plusieurs auteurs : Torre, Hill [32], Timoshenko [34], Vesic [35] ...

L'image de la sphère creuse est souvent utilisée pour schématiser le milieu poreux en fin de densification Green [21], Wilkinson et Ashby [19], Kim et Karroll [33] ... La solution dépend, bien entendu, de la loi de comportement du matériau dense. Nous examinerons brièvement la loi de type Misès et développerons par la suite la loi de type écroutissement en puissance.

On part de l'équation d'équilibre :

$$\frac{d\sigma_r}{dr} + \frac{2}{r}(\sigma_r - \sigma_\theta) = 0 \quad (1)$$

et des conditions aux limites, généralement :

$$\begin{aligned} \sigma_r &= 0 && \text{pour } r = a \\ \sigma_r &= P && \text{pour } r = b \end{aligned} \quad (2)$$

a et b sont respectivement les rayons intérieur et extérieur de la sphère creuse et sont liés à  $\rho$  par :

$$d = 1 - (a/b)^3 \quad (3)$$

L'équation d'équilibre donne :

$$d\sigma_r = -2(\sigma_r - \sigma_\theta) dr/r$$

d'où



$$\sigma_r(b) - \sigma_\theta(a) = -2 \int_a^b (\sigma_r - \sigma_\theta) \frac{dr}{r} \quad (4)$$

En tenant compte de l'équation (2) on trouve :

$$\sigma_r(b) - \sigma_\theta(a) = -2 \int_a^b (\sigma_r - \sigma_\theta) \frac{dr}{r} \quad (5)$$

*I-1-Cas où le matériau a un critère d'écoulement de type Von Miseses.*

On a alors :

$$\sigma_r - \sigma_\theta = \sigma_y \quad \text{et} : P = 2\sigma_y \int_a^b \frac{dr}{r}$$

d'où, compte tenu de (3) on a :

$$P = \frac{2}{3} \sigma_y \text{Ln} \left( \frac{1}{1-d} \right) \quad (6)$$

*I-2-Cas du matériau ayant une loi d'écrouissage en puissance.*

Un tel matériau obéit à :

$$\varepsilon = (\sigma/\sigma_0)^m \quad \text{soit} \quad \sigma = \sigma_0 \varepsilon^{1/m} \quad (7)$$

où  $\sigma$  et  $\varepsilon$  représentent les contraintes et déformation équivalentes.

En supposant que le matériau est parfaitement plastique et que le volume du matériau dense reste constant au cours de la déformation de la coquille, il s'ensuit :

$$r^3 - r_0^3 = a_0^3 - a^3 = b_0^3 - b^3$$

où  $r$  est la distance d'un point quelconque au centre de la coquille et  $r_0$  sa valeur à  $P=0$ .

Compte tenue de la symétrie sphérique, l'état de contrainte est équivalente à un état de contrainte uniaxial (radial) de traction  $\sigma_{rr}-\sigma_{\theta\theta}$  superposé à une pression hydrostatique  $-\sigma_{\theta\theta}$  qui n'a aucun effet du fait que le matériau de la coquille est supposé incompressible.

On a donc

$$\sigma = \sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta} = \sigma_0 \varepsilon^{1/m}$$

$$\text{où } \varepsilon = \text{Ln} \lambda \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{dr}{dr_0} = \frac{r_0^2}{r^2}$$

$\varepsilon$  est la déformation radiale,  $\varepsilon_{\theta}$  et  $\varepsilon_{\phi}$  étant toutes égales à  $-\varepsilon/2$ .  
L'application de l'équation (5) conduit à :

$$P = 2 \int_a^b \sigma_0 \varepsilon^{1/m} \frac{dr}{r} \quad (8)$$

les équations de conservation du volume donnent :

$$\lambda = \left( 1 - \frac{a_0^3 - a^3}{r^3} \right)^{2/3} \quad (9)$$

en effectuant le changement de variable :  $x = \lambda^{3/2}$   
on trouve l'équation suivante :

$$P = \frac{2}{3} \sigma_0 \int_{x_a}^{x_b} \left( \text{Ln}(x^{2/3}) \right)^{1/m} \frac{dx}{x-1} \quad (10)$$

$$\text{avec : } x_a = \frac{a_0^3}{a^3} = \frac{d(1-d_0)}{d_0(1-d)} \quad \text{et} \quad x_b = \frac{b_0^3}{b^3} = \frac{d}{d_0}$$

Une solution analytique de cette équation n'est pas simple et il faut plutôt envisager un traitement numérique. On peut cependant obtenir une solution analytique approximative en définissant de la façon suivante :

$$\varepsilon = \frac{dr_0 - dr}{dr} = \frac{dr_0}{dr} - 1 = \lambda - 1 \quad (11)$$

en effectuant le changement de variable  $\lambda = x^{2/3}$ , l'équation (10) devient :

$$P = \frac{2}{3} \sigma_0 \int_{x_a}^{x_b} \left( \frac{x^{2/3} - 1}{x^{2/3}} \right)^{1/m} \frac{dx}{x-1} \quad (12)$$

En faisant l'hypothèse des petites déformations et le changement de variable :  $X = \lambda - 1 = x^{2/3} - 1$ .

Le calcul de l'intégrale donne :

$$P(x) = \frac{2}{3} m \sigma_0 \left[ 1 + \frac{m-2}{2m(m+1)} \left( \frac{d}{d_0} \right)^{2/3} \left( \frac{1-d_0}{1-d} \right)^{2/3} - 1 \right] \quad (13)$$

$$* \left[ \left( \left( \frac{d(1-d_0)}{d_0(1-d)} \right)^{2/3} - 1 \right)^{1/m} - \left( \left( \frac{d}{d_0} \right)^{2/3} - 1 \right)^{1/m} \right]$$

## ANNEXE I-2

## II-Modèle de ARTZ.

ARTZ suppose qu'au cours de la densification les centres des polyèdres de Voronoi (cf. figure I-1-a) restent fixes de sorte que la fonction de distribution  $G(R)$  reste invariante. La sphère de référence ayant initialement un nombre de contact  $Z_0$  et un rayon  $R$ , grossit fictivement jusqu'au nouveau rayon  $R'$

Le volume apparent  $V$  de l'empilement des  $N$  particules est indépendant de la densité d'où :

$$N \frac{4\pi R'^3}{3d} = N \frac{4\pi R^3}{3d_0} = V \quad (1)$$

On déduit :

$$R'(d) = \left( \frac{d}{d_0} \right)^{1/3} R \quad (2)$$

où  $\rho$  et  $\rho_0$  sont respectivement les densités relatives initiale et actuelle.

Le rayon  $R'$  étant supérieur à  $R$  et les centres des sphères étant fixes, les nouvelles sphères s'interprètent fictivement. En particulier, elles touchent les faces de leur polyèdre dont la distance à leurs centres respectifs est inférieure à  $R'$  ( $r < R'$ ). Le nombre de ces recouvrement est donné par :

$$Z = G(2R') = Z_0 + C(2R'/2R - 1) \quad (3)$$

En posant  $R=1$ , on obtient :

$$Z = G(2R') = Z_0 + C(R' - 1) \quad (4)$$

D'où en exprimant  $Z$  en fonction de  $\rho$

$$Z(d) = G(2R') = Z_0 + C((d/d_0)^{1/3} - 1) \quad (5)$$

L'équation (5) donne l'augmentation du nombre de contact en fonction de l'évolution de la densité. La fraction de volume de la sphère de rayon  $R'$  situé à l'extérieur du polyèdre de Voronoi (cf. figure I-1-b) se calcul en intégrant entre les points de contact initiaux et les contacts nouvellement créés

$$V_{ex} = Z_0 V_0 + \int_{r=1}^{R'} V(r) C dr \quad (6)$$

Le calcul conduit à la relation suivante :

$$V_{ex} = \pi/3.Z_0(R' - 1)^2(2R' + 1) + C\pi/12.(R' - 1)^3(3R' + 1) \quad (7)$$

En réalité le volume excédentaire est transporté loin des zones de contact par l'écoulement plastique ou le fluage. Dans le cas du modèle, l'accommodement de la forme de la particule qui doit toujours être contenue dans le polyèdre de Voronoi est obtenu par une redistribution de l'excès de volume à l'intérieur du polyèdre de Voronoi. Suivant les mécanismes considérés cette redistribution se fera préférentiellement au voisinage des contacts ou au contraire loin des surfaces de contacts. Deux cas limites peuvent être considérés donnant lieu à des expressions analytiques : la redistribution globale et la redistribution locale.

dans la redistribution locale l'excès de matière reste au voisinage des surfaces de contact et forme des "cous" entre les particules. C'est le cas où les surfaces sont les plus grandes mais où le nombre de contact est le plus faibles. La formation de "cous" est caractéristique de la densification par diffusion.

Par contre dans la redistribution globale l'excès de matière est déposé de manière uniforme sur la surface restée libre à l'intérieur de la cellule de Voronoi. Cette hypothèse conduit à avoir les plus petites surfaces mais le plus grand nombre de contact. Cette géométrie de contact caractérise la densification par déformation viscoplastique.

Si le volume en excès est distribué également sur la surface sphérique  $S$  restée libre, des sphères tronquées de nouveaux rayon  $R''$  sont créés. La conservation de volume demande que :

$$\frac{4}{3}(R''^3 - R'^3) \frac{S}{4\pi R'^2} \cong (R'' - R') S = V_{ex} \quad (8)$$

Précisons que  $S$  est la surface de la sphère de rayon  $R'$  diminuée des surfaces de la partie tronquée. Au début de la redistribution on a :

$$S = 4\pi R'^2 - 2Z_0\pi R'(R' - 1) - C\pi R'(R' - 1)^2 \quad (9)$$

$R''$  est obtenu en combinaison les équations (7), (8) et (9) :

$$R'' = R' + V_{ex}/S \quad (10)$$

$$R'' = R' + \frac{4Z_0(R' - 1)^2(2R' + 1) + C(R' - 1)^3(3R' + 1)}{12R'(4R' - 2Z_0(R' - 1) - C(R' - 1)^2)} \quad (11)$$

La surface moyenne de contact est obtenue en faisant la moyenne de toutes les surfaces de contact : soient  $Z_0$  surfaces de taille maximale et des surfaces de plus en plus petites (nouveaux contacts). La surface moyenne de contact, déterminée par intégration et exprimée dans l'unité de  $R^2$ , vaut :

$$a = \frac{\pi}{3ZR'^2} [3(R''^2 - 1)Z_0 + R''^2(2R'' - 3)C + C] \quad (12)$$

Il faut toutefois remarquer que nous avons négligé le fait que l'accroissement du volume de la sphère et la redistribution de matière se produisent simultanément, qu'un volume "excédentaire" de matière apparaît au niveau des nouveaux contacts et que la surface libre  $S$  décroît continûment. Ce sont là des effets du second ordre dont l'influence sur l'évolution du nombre de contact sera grande seulement pour les fortes densités. En tenant compte de ces effets du second ordre, on arrive à un nouveau rayon noté  $R''_c$  ( $R''$  corrigé).

$$R'' = R' + \frac{4Z_0(R' - 1)^2(2R' + 1) + C(R'' - 1)^3(3R'' + 1)}{12(4R'^2 - 2Z_0R'(R' - 1) - CR''(R'' - 1)^2)} \quad (13)$$

où  $R'$  et  $R''$  sont donnés respectivement par (5) et (11)

On peut alors enfin calculer le nombre de coordination qui est égal à la valeur de  $G(r)$  pour  $r=2R''_c$ .

$$Z = G(2R''_c) = Z_0 + C(R''_c - 1) \quad (14)$$

Il convient de remarquer que, l'équation (5) donne l'influence du rapprochement des centres sur l'évolution du nombre de contact, alors que l'équation (11) prend aussi en compte l'effet de la déformation des particules; On peut remarquer enfin qu'on a pris  $R''$  au lieu de  $R''_c$  pour le calcul de la surface de contact (relation 11). La raison est que lorsque cette correction

devient significative, l'accroissement des surfaces de contacts est empêché par le chevauchement des surfaces voisines, et alors le modèle n'est plus valable.

Les expressions analytiques de  $a(d)$  et de  $Z(r)$  sont :

$$a(d) = 3(d - d_0) = \pi x^2 = \frac{\pi}{3ZR'^2} [3(R''^2 - 1)Z_0 + R''^2 (2R'' - 3)C + C]$$

$$Z(d) = Z_0 + 9.5(d - d_0)$$

$$Z(d) = Z_0 + 9.5(d - d_0) + 881(d - 0.85)^3$$

pour  $Z_0 = 0.64$  on a :  $Z = 7.3$ .

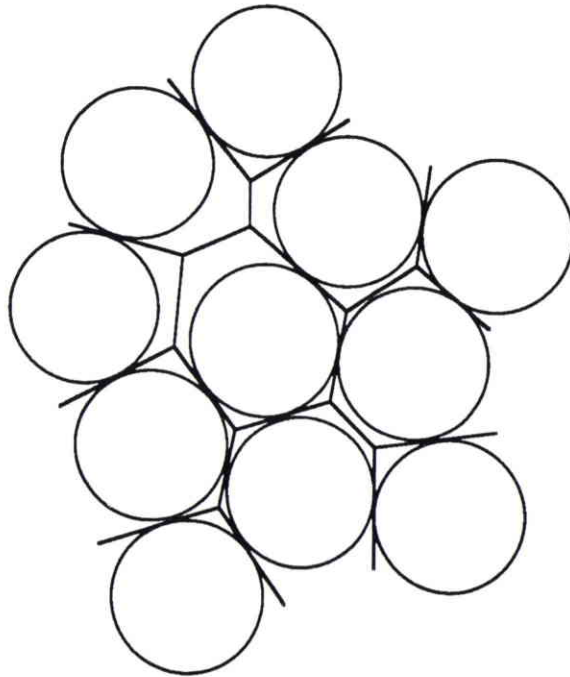


Figure I-1-a : Assemblage aléatoire de particules et le polyèdre de Voronoi correspondant

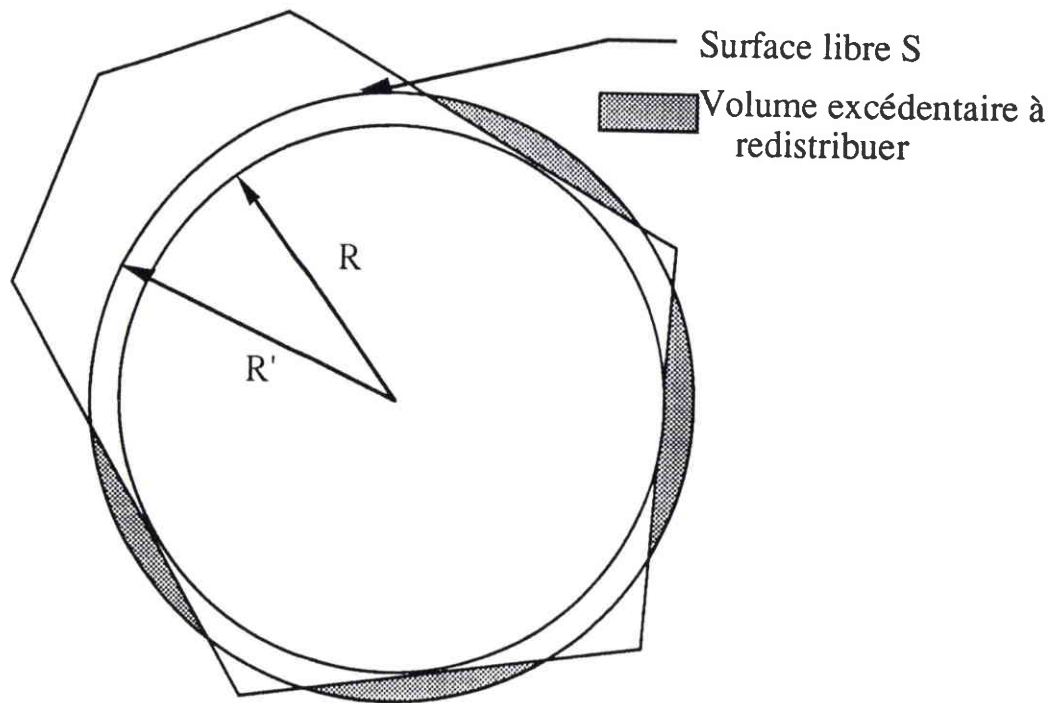


Figure I-1-b : Sphère de référence avec son polyèdre de Voronoi et la sphère fictive de rayon  $R'$ .



# **ANNEXE II**

## **I-Le HMC 10 : Description et mode de fonctionnement (cf. figure I-1)**

### **I-1-Composition.**

L'appareil se compose d'un boîtier électronique et d'un transducteur ultrasonore à relier au boîtier par un câble approprié.

**Le boîtier électronique comporte :**

- un afficheur à cristaux liquides,
- un clavier de commande à touches tactiles et un commutateur "MES/SET",
- différentes prises pour transducteurs, chargeur et imprimante,
- une trappe pour accès aux accumulateurs,
- une cale étalon en acier.

### **I-2-Caractéristiques principales.**

- Gamme de mesure 0,6 à 999,9 mm.
- Précision :  $\pm 0,1$  mm.
- Vitesse ultrason 1 à 9999 ms<sup>-1</sup>.
- Stockage de 75 mesures.
- Recopie des mesures stockées sur imprimante.
- Calage automatique du zéro.
- Mesures en mm ou en pouces.
- Indicateur de couplage.
- Indicateur de charge de batterie.
- Mesure de la vitesse ultrasonore  $\pm 3$  m/s sur une épaisseur de 200 mm.
- Arrêt automatique après 5 min sans utilisation.
- Protection IP 401-NF C 20010.
- Température de travail et de stockage de -10 à 50 °C.

## **II-Description de l'appareil.**

### **II-1-Affichage à cristaux liquides (cf. figure I-2).**

Repère (1)

Indicateur de la qualité de couplage.

Repère (2)

Indicateur de la mesure en cours.

La mesure n'est effectuée que lorsque le segment est visualisé.

Repère (3)

Segment indiquant que la mesure d'épaisseur affichée est exprimée en mm.

Repère (4)

Segment indiquant que la mesure d'épaisseur affichée est exprimé en inch.

Repère (5)

Segment indiquant que la mesure de la vitesse est exprimée en m/s.

Repère (6)

Deux points qu'il faut recharger la batterie. Dès lors l'appareil refuse d'effectuer des mesures et se coupera 5 minutes après.

Repère (7a-7b-7c-7d)

Quatres caractères indiquant soit :

- La mesure en mm (point décimal),
- La mesure en inch (point centésimal),
- La vitesse en m/s,
- "**Help**" en attente étalonnage,
- **-LP-** décharge de mémoire sur imprimante,
- "**---**" quand la mémoire est pleine.

Repère (8)

8a : point décimal pour l'affichage de l'épaisseur en mm=;

8b : point décimal pour l'affichage de l'épaisseur en inch.

Repère (9a-9b)

Sélecteur à deux position maintenues

9a : l'appareil se trouve en mode mesure,

9b : l'appareil se trouve en mode programme.

Touchr repère (10)

Mise en service de l'appareil si celui-ci n'est pas en état de fonctionnemnt et demande le calage de zéro. Ce calage de zéro doit se faire sur une cale de 5 mm en acier (vitesse en OL = 5930 m/s située en bas de l'appareil repère 20). Une action sur cette touche en cours de fonctionnement provoque une demande de calage de zéro. Pour cette opération, l'appareil se calibre automatiquement à la vitesse de 5930 m/s. Le calage zéro effectué, l'appareil affiche 5.0 mm. Oter alors le transducteur de la cale. Au bout de 3 secondes, l'appareil se reprogramme à la vitesse programmé avant l'action de calage du zéro. L'afficheur rappelle cette vitesse en clignotant.

Touche repère (11)

Cette touche n'est utilisable q'en position "**SET**" (9b) de l'inverseur (9) "**MES-SET**". Elle définit le mode de fonctionnement de l'appareil. Par pressions successives, elle affiche alternativement "**L**" ou "**V**".

**L** le segment supérieur sous l'indication "mm" repère (3) s'affiche, la vitesse de référence s'affiche en clignotant, la vitesse d'épaisseur s'affiche en cas de sondage.

**V** le segment sous l'indication "m/s" repère (5) s'affiche, l'épaisseur de référence s'affiche en clignotant, la mesure de la vitesse s'affiche en cas de sondage.

Touche repère (12)

Touche de mémorisation des résultats

Touche repère (13)

Touche commode pour afficher l'épaisseur en inch ou en mm.

Touche repère (14-14a-14b-14c-14d)

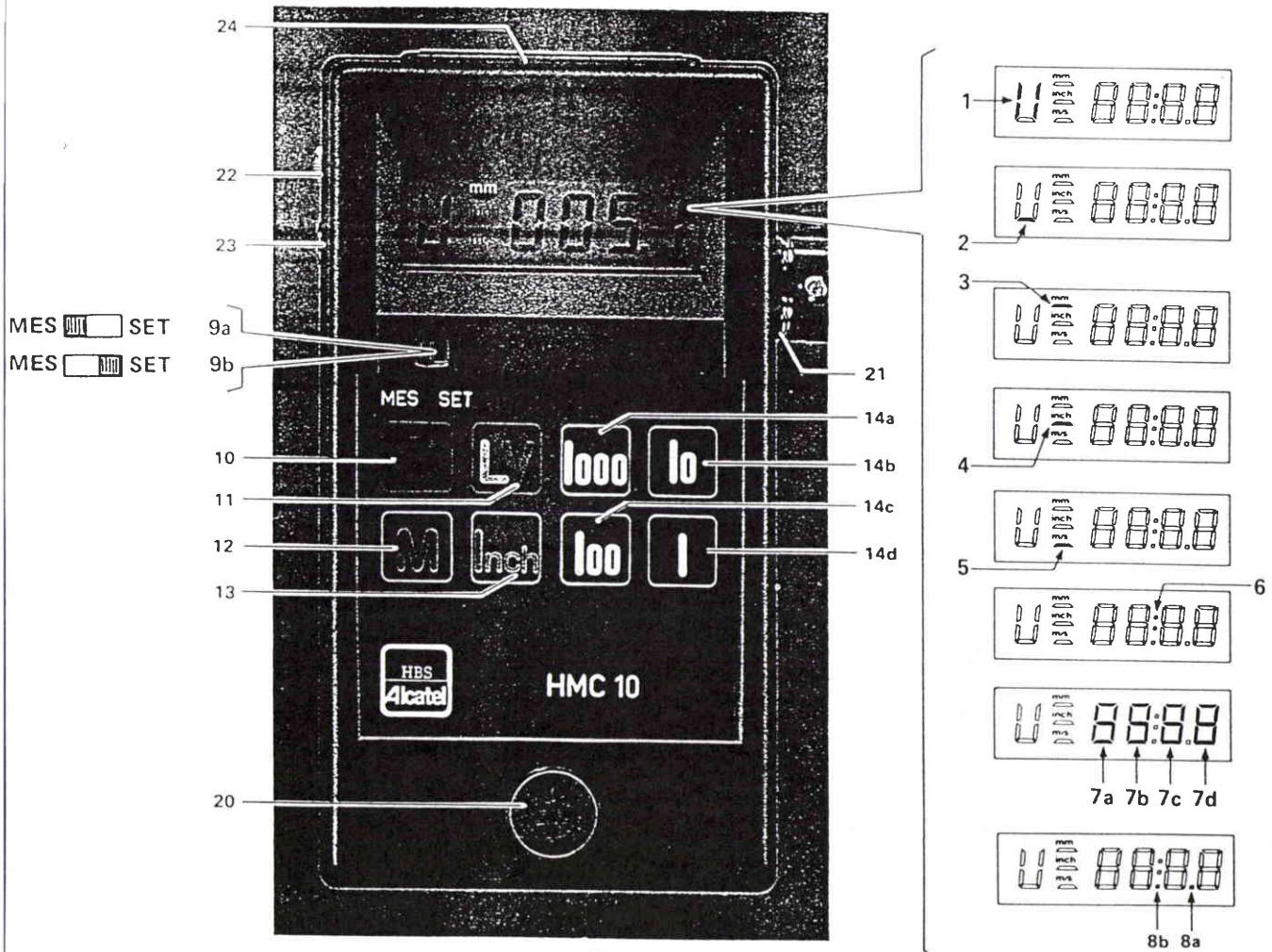
Touches servant à programmer les valeurs de vitesse et d'épaisseur.

Cale d'étalonnage (20)

Double connexion du transducteur (21a-21b)

Connexion du chargeur (22)

Connexion de l'imprimante (23)



---

## Méthode d'utilisation de l'appareil Durimet pour mesurer la dureté Vickers.

Avant toute mesure, on doit procéder à un très bon polissage de l'échantillon. La vue sous l'oculaire soit nette, l'échelle de mesure en position 0 et l'échantillon au milieu du champs.

Après avoir posé la charge sur le plateau, il faut amener le diamant en position et appuyer sur le déclencheur.

Tourner le bouton moleté vers la droite et amener l'objectif en position, il faut que l'empreinte soit au milieu de l'échantillon

Mesurer la longueur de la diagonale  $\delta$  de l'empreinte et la dureté Vickers se déduit par :  $Hv = 1854.M/\delta^2$  exprimée en  $kp/mm^2$ , M étant la charge d'essai.

Les valeurs de la dureté Vickers sont données généralement dans des tableaux spécifiques

# **ANNEXE III**

## I-Détail de l'installation du circuit de chauffe (figure 1).

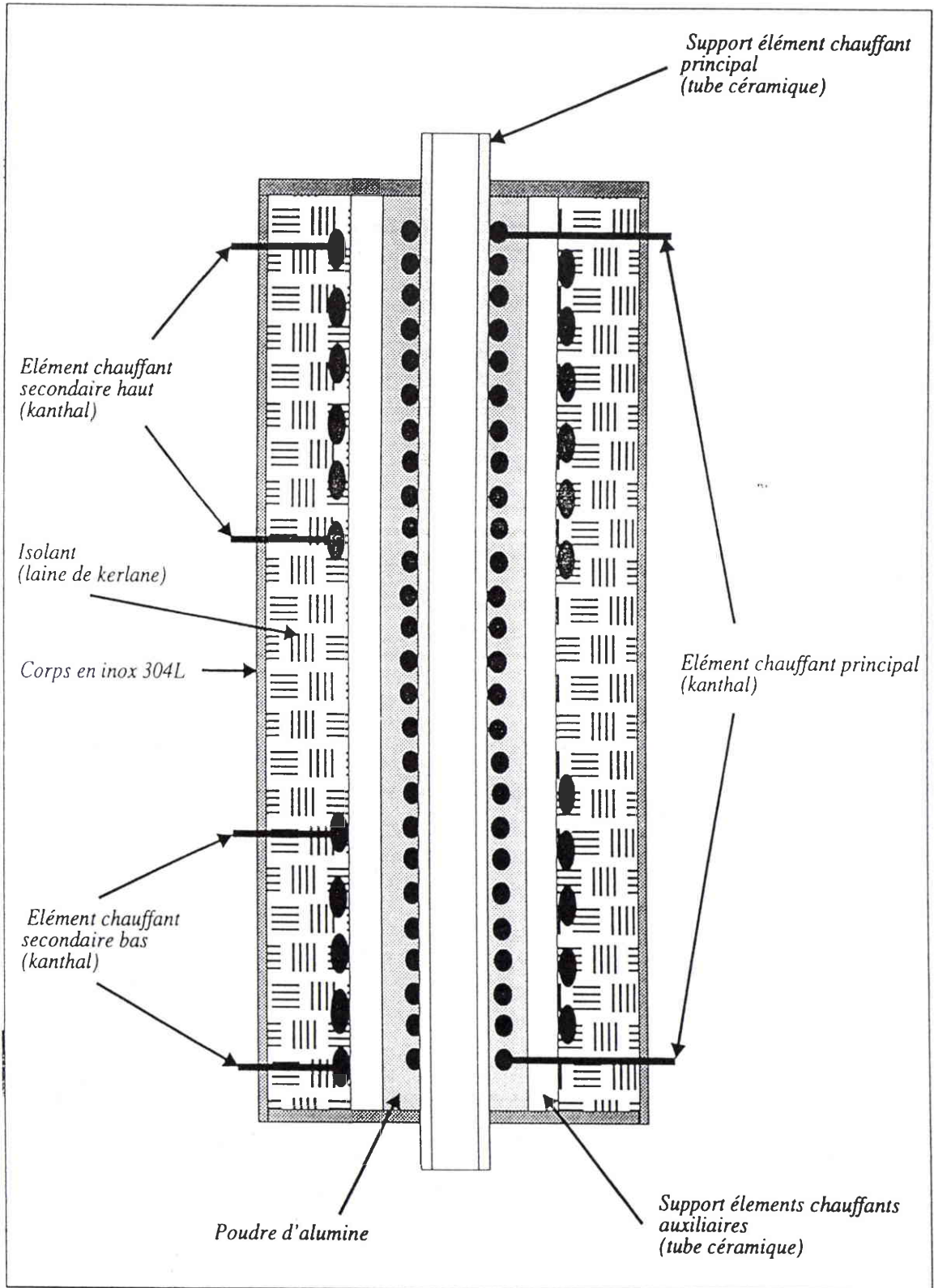
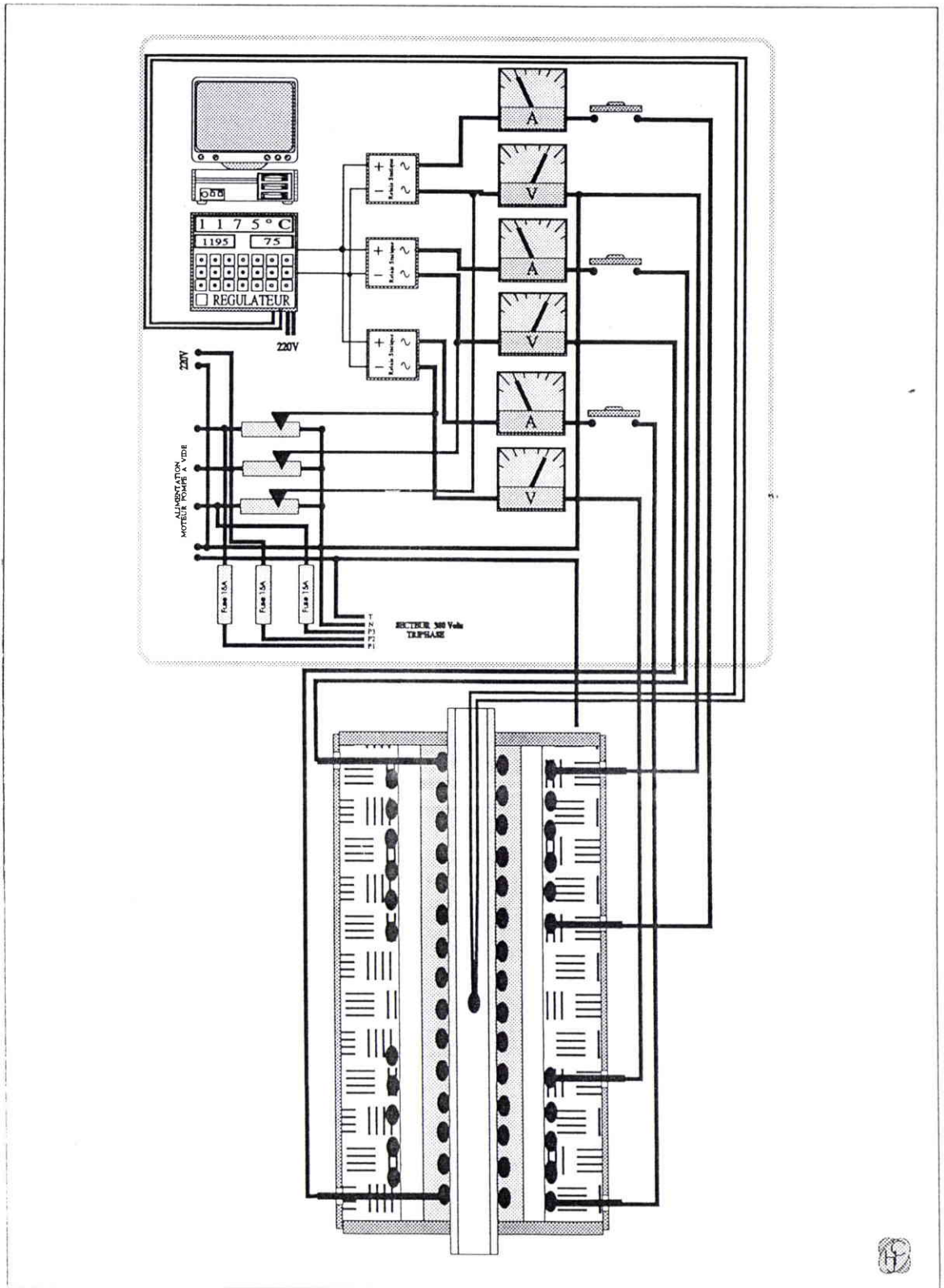


Figure I : Coupe longitudinale du four.



Installation électrique permettant la chauffe du four.



## II-Détail de l'installation Vide-pression (figure 2)

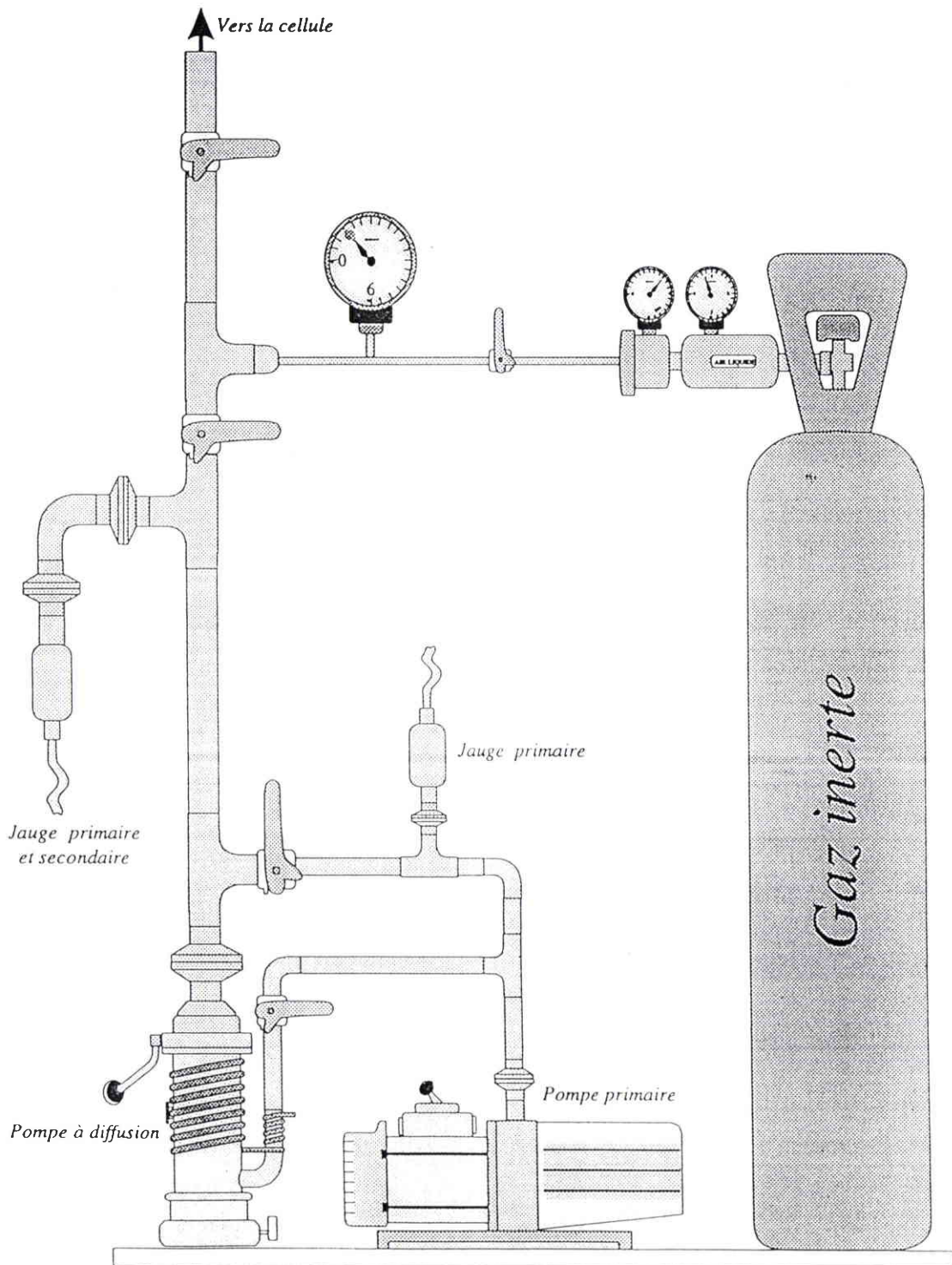


Figure 2 : Dispositif vide-pression au quel est accordée la cellule de mesure.

### III-Mesure de la résistivité électrique sur des plaquettes de forme quelconque : Méthode de Van der Pauw

Nous munissons une plaquette plane, ne comprenant pas de trou, en des endroits quelconques de la périphérie, de quatre petits contacts A, B, C, et D montré sur la figure 1. Nous amenons un courant  $i_{AB}$  au contact A et nous prélevons ce courant au contact B. Nous mesurons la différence de potentiel  $V_D - V_C$  et définissons :

$$R_{AB-CD} = \frac{V_D - V_C}{i_{AB}}$$

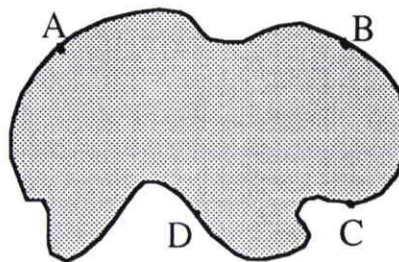
D'une manière analogue, nous définissons :

$$R_{BC-DA} = \frac{V_A - V_D}{i_{BC}}$$

La méthode de Van der Pauw est basée sur le théorème qu'entre les grandeurs  $R_{AB-CD}$  et  $R_{BC-DA}$  existe la relation simple suivante :

$$\exp\left(\frac{\pi e}{r} R_{AB-CD}\right) + \exp\left(\frac{\pi e}{r} R_{BC-DA}\right) = 1 \quad (1)$$

expression dans laquelle  $e$  est l'épaisseur de la plaquette et  $\rho$  la résistivité cherchée. Lorsqu'on connaît  $e$  et les résistances  $R_{AB-CD}$  et  $R_{BC-DA}$ , la relation (1) fournit une équation qui comporte  $\rho$  comme seule inconnue.



Le problème devient particulièrement simple lorsque la plaquette constitue une surface symétrique par rapport à un axe. On choisit alors A et B sur l'axe de symétrie, et C et D symétriquement par rapport à cet axe. Nous montrerons que dans ce cas on a :

$$R_{AB-CD} = R_{BC-DA} \quad (2)$$

Du théorème de réciprocité pour les quadripôles passifs il résulte en effet que, d'une façon générale :  $R_{BC-DA} = R_{DA-BC}$  (inversion des contacts de courants et des contacts de tension), tandis que la symétrie en déduit :  $R_{DA-BC} = R_{AB-CD}$ , d'où l'équation (2). Lorsque cette dernière est satisfaite, on peut facilement tirer  $\rho$  de (1) et on trouve :

$$\rho = \frac{\pi d}{\text{Ln}2} R_{AB-CD} \quad (3)$$

Dans ce cas, il suffit d'une seule mesure.

Dans le cas général, il n'est pas possible d'exprimer explicitement  $\rho$  en fonctions connues. On peut cependant écrire la solution sous la forme :

$$\rho = \frac{\pi d}{\text{Ln}2} \left( \frac{R_{AB-CD} + R_{BC-DA}}{2} \right) f \quad (4)$$

dans laquelle  $f$  est un facteur qui dépend uniquement du quotient  $\frac{R_{AB-CD}}{R_{BC-DA}}$ , suivant une fonction qui est tracée sur la figure 2. Pour déterminer  $\rho$ , on calcule donc tout d'abord le quotient  $\frac{R_{AB-CD}}{R_{BC-DA}}$ , on lit sur la figure 2 la valeur correspondante de  $f$ , et on calcule finalement  $\rho$  à l'aide de l'équation (4)

Entre le facteur  $f$  de la relation (4) et le rapport  $R_{AB-CD} = R_{BC-DA}$  existe la relation suivante :

$$\cosh \left\{ \frac{(R_{AB-CD} / R_{BC-DA} - 1) \text{Ln}2}{(R_{AB-CD} / R_{BC-DA} + 1) f} \right\} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\text{Ln}2}{f}\right)$$

### Considérations des erreurs.

Dans ce précède, il a été supposé que les contacts sont suffisamment petits et qu'il se trouvent à la périphérie. Pour se faire une idée de l'erreur que l'on commet lorsque ces hypothèses ne sont pas rigoureusement satisfaites, on a calculé cette erreur pour trois cas. On a considéré une plaquette circulaire de diamètre  $D$  dont les contacts sont décalés de  $90^\circ$ . De plus, on a admis que seul un des contacts n'est pas parfait. Le tableau suivant comporte des croquis des trois cas considérés, ainsi que les formules pour les erreurs relatives en résistivité. Les cas sont :

- L'un des contacts a une longueur  $l$  perpendiculaire à la périphérie.
- L'un des contacts a une longueur  $l$  le long de la périphérie.
- L'un des contacts se trouve à une distance  $l$  de la périphérie mais est cependant ponctuel.

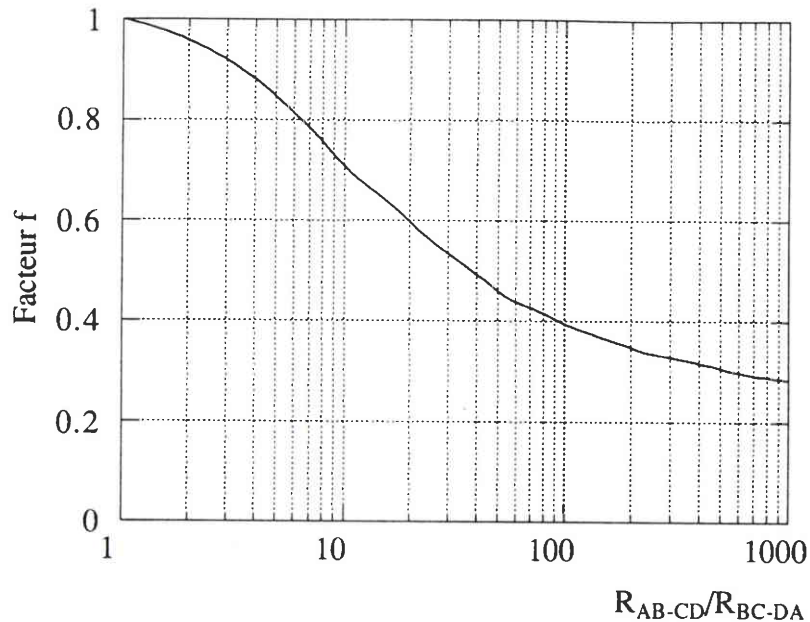


Figure 2 : Variation du facteur  $f$  avec le rapport  $R_{AB-CD}/R_{BC-DA}$ .

En pratique, aucun des contacts ne sera parfait. L'erreur totale est alors, en première approximation, égale à la somme des erreurs par contact.

Dans de nombreux cas, la matière à examiner est disponible sous forme de plaquettes. Ils n'est pas nécessaire de parachever ces plaquettes, de sorte qu'après la mesure on peut les utiliser pour d'autres applications. Si, en vue des résistances de passage pour des mesures aux basses températures, on désire que les contacts ne soient pas très petites, on peu utiliser un échantillon en forme de trèfle. En effet, par la suite des incisions, l'erreur des dimensions finies des contacts est fortement réduite. Cet échantillon en forme de trèfle remplace donc l'échantillon en forme de pont que l'on utilise dans la méthode classique pour le même but. La forme en feuille de trèfle est plus simple à réaliser que le forme en pont, et la possibilité de bris est beaucoup plus petite.

**“ Elaboration, compactage et frittage de poudres amorphes chimiques NiP ”**

**RESUME**

*Nous avons élaboré des poudres NiP de teneur en phosphore de 8 % at P à 17 % at P en maintenant constant tous les paramètres physico-chimiques excepté la concentration en phosphore dans les bains. Les poudres obtenues par cette nouvelle technique sont identifiées par diffraction de rayon X comme étant amorphe.*

*Nous avons cherché à caractériser le comportement des différentes poudres pendant les étapes de compactage uniaxial. On a pu retenir l'existence de deux domaines de densification, la première étape pour les basses pressions de mise en forme (300 à 600 MPa) où les particules de poudres subissent un réarrangement, la deuxième étape pour des pressions supérieures à 600 MPa est attribuée au déformation plastique des particules de poudres.*

*La stéréologie a permis de caractériser la structure interne des agglomérés de poudre et de décrire leur évolution ainsi que celles des propriétés physiques et mécaniques depuis l'état du comprimé jusqu'au stade ultime du frittage.*

*Au cours de la montée en température, on a pu atteindre 95 % de la densité théorique pour toutes les poudres compactées à haute pression. Les mesures de la résistivité électrique nous ont permis de mettre en évidence une transition de phase amorphe-cristal vers 300 °C pour tous les comprimés, une deuxième transition de phase apparaît vers 500 °C pour les comprimés à 12 % at P et 17 % at P où la cristallisation se fait en deux étapes, précipitation de Ni puis Ni<sub>3</sub>P et croissance cristalline au sein du matériau .*

*La microdureté Vickers ainsi que le module d'Young évoluent de manière cohérente avec la montée en température.*

**Mots-clés**

<i>Amorphe</i>	<i>Compactage</i>	<i>Densité</i>	<i>Frittage</i>
<i>Microdureté</i>	<i>Poudre</i>	<i>Résistivité</i>	

**“ Elaboration, compaction and sintering of amorphous chemical powder NiP ”**

**ABSTRACT**

*We have elaborated five powders of NiP with 8 % at P et 17 % at P. The chemical and physical parameters are kept constant except concentration of phosphorus into bath.*

*The powders obtained with this new technique are identified amorphous with X rays.*

*We have tried to characterize behaviour of different powder during uniaxial compacting stage. There are two stages during compaction, the first one for low pressure compacting (300 - 600 MPa) when the particles of powder undergo arrangement, second stage for high pressure was attributed to the plastic deformation of powder particles.*

*Stereology made it possible to characterize internal structure, to describe behaviour, physics and mechanics properties of conglomerate of powder compacted till ultimate stage of sintering.*

*During temperature rising, we have attained 95 % of theoretical density for all compacted at high pressure. We could bring to the fore one transition of amorphous-crystal phase at 300 °C with measurements of electrical resistivity for all compacted, second transition became visible at 500 °C for powder at 12 % at P and 17 % at P who cristalization it made of two stages, precipitation of Ni then Ni<sub>3</sub>P and growth within material.*

*Vickers Microhardness and Young module evolved well with rising temperature.*

**Keywords**

<i>Amorphous</i>	<i>Compaction</i>	<i>Density</i>	<i>Microhardness</i>
<i>Powder</i>	<i>Resistivity</i>	<i>Sintteringe</i>	