

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ CHADLI BENDJEDID - EL TARF



جامعة الشاذلي بن جديد - الطارف

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

MÉMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIÈRE

FILIÈRE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

Thème

Synthèse et caractérisation du composé Cu_2Sb par frittage conventionnel

Présenté par :
MOUSSAOUI Hayette

Dirigé par :
Dr HAMDY Salah

Jury de soutenance :

Dr. BOUTARFA Hayette	Présidente	MCB	Université - El Tarf
Dr. HAMDY Salah	Rapporteur	MCA	Université -El Tarf
Dr. GUENFOUD Fatma	Examinatrice	MCB	Université -El Tarf

Année Universitaire : 2020/2021

Synthèse et caractérisation du composé Cu_2Sb par frittage conventionnel

Cette étude porte sur l'élaboration d'un alliage binaire Cu-Sb par frittage conventionnel après un compactage à froid à partir de poudres élémentaires de cuivre et d'antimoine. La formation du composé intermétallique Cu_2Sb ainsi que les propriétés physiques seront étudiées en fonction de la température de frittage ($T = 400^\circ\text{C}$, $T = 450^\circ\text{C}$, $T = 500^\circ\text{C}$) en utilisant les techniques de Diffraction des rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), analyse des rayons X par Dispersion d'Energie (EDX) et des essais de dureté Vickers.

Mots clés : Cu_2Sb , méthode conventionnelle, propriétés structurales, MEB, HV.

Sommaire

Introduction Générale	02
Chapitre I: Généralités	04
1-1 Batterie au Lithium	05
1-1.1 Présentation du Lithium... ..	05
1-1.2 Principe de fonctionnement d'une batterie au lithium.....	06
1-1.3 Les différents types de batteries au lithium.....	07
1-1.3.1 Accumulateur Lithium-ion.....	07
1-1.3.2 Batterie lithium Li-Po	07
1-1.3.3 Batteries lithium Li-FePO4	07
1-1.4. Inconvénients de batteries au lithium	08
1-1.5 Avantages de batteries au lithium	08
1-1.6 Technologies Lithium-Antimoniure de cuivre(Li-Cu₂Sb)	08
1-2 Synthèse des matériaux d'anode de l'antimoniure de cuivre (Cu₂Sb) par frittage	09
1-2.1 Définitions et Généralités sur le frittage.....	09
1-2.2 Types de frittage d'un point de vue physico-chimique.....	10
1-2.2.1 Frittage en phase solide	10
1-2.2.2 Frittage en phase liquide	13
1-2.3 Différentes techniques de frittage.....	14
1-2.3.1 Frittage naturel..... ..	14
1-2.3.2 Frittage sous charge.....	15
1-2.3.3 Le frittage en présence de réactions.....	15
1-2.4 Conditionnement de l'opération de frittage.....	15
1-2.4.1 Température	15
1-2.4.2 Durée de frittage.....	16
1-2.4.3 Compression.....	16
1-2.4.4 Atmosphère de frittage.....	16

1-2.4.5 Grosseurs des grains	17
1-2.5 Les stades de frittage.....	17
1-3 Composé intermétallique d'antimoniure de cuivre (Cu ₂ Sb).....	18
1-3.1 Rappel-Généralités	18
1-3.1.1 Cuivre	18
1-3.1.2 Antimoine	19
1-3.2 Description du diagramme du système binaire Cu-Sb	20
1-4 Conclusions du chapitre	22
Chapitre II Procédure expérimentale	23
II.1 Elaboration des échantillons	24
II.1.1 Caractéristiques des réactifs de départ	24
II.1.2 Pesée des poudres	24
II.1.3 Mélange-Broyage	25
II.1.4 La mise en forme	25
II.1.5 Frittage	26
II.1.6 Polissage	27
II.2 Techniques de caractérisation des échantillons	28
II.2.1 Etude structurale par diffractomètre des rayons X	28
II.2.2 Microscopie électronique à balayage	31
II.2.3 Microscopie optique	34
II.2.4 Essais de dureté	35
II.3 Conclusion du chapitre	38
Chapitre III Résultats expérimentaux et discussions	39
III.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X	40
III.1.1 Variation de la taille moyenne des cristallites	42
III.1.2 Variation de la taille des grains	42

III.2 Caractérisation par MEB	43
III.3 Propriétés mécaniques	46
III.3.1 Essais de dureté	46
III.4 Conclusion du chapitre	51
Conclusions Générales	52
Références bibliographiques	54
Annexe 1 : Résultats d'indexation de la phase Cu₂Sb dans l'alliage Cu-33.33%atm.Sb	
Annexe 2 : Résultats d'indexation de la phase Cu₃Sb dans l'alliage Cu-33.33%atm.Sb	

Introduction générale

La production d'énergie consiste à convertir une forme particulière d'énergie en un courant électrique. La batterie Li-ion fait partie des dispositifs dont la fonction est de récupérer une énergie produite par une réaction électrochimique afin de la transformer. Pour améliorer les performances des batteries au lithium, qui doivent répondre à des demandes de plus en plus nombreuses (autonomie, durée de vie, sécurité), il convient de reconsidérer les aspects fondamentaux de ces dispositifs.

La technologie des batteries Li-ion des électrodes négatives au graphite est aujourd'hui largement utilisée et avec succès dans les petits appareils électroniques portables, et une grande connaissance des caractéristiques de ce type de batterie est en train d'émerger [1-3]. Les anodes composées d'alliages présentent un intérêt considérable car ils peuvent théoriquement stocker plus de deux fois plus de lithium-ion sous forme de graphite et suggéré comme alternative électrodes négatives au graphite dans les batteries au lithium rechargeables.

Récemment, l'antimoniure de cuivre (Cu_2Sb) a attiré l'attention de la communauté scientifique pour son application potentielle en tant qu'électrodes négatives dans les batteries rechargeables au lithium-ion. [4].

Du point de vue structurel, Cu_2Sb peut présenter une excellente promesse comme matériaux d'anode pour les batteries au lithium-ion. Cu_2Sb a une structure tétragonal avec le groupe d'espace $P4 / nmm$. Cette structure peut être visualisée comme étant constituée de couches de Cu avec des couches alternées de Cu et de Sb [5].

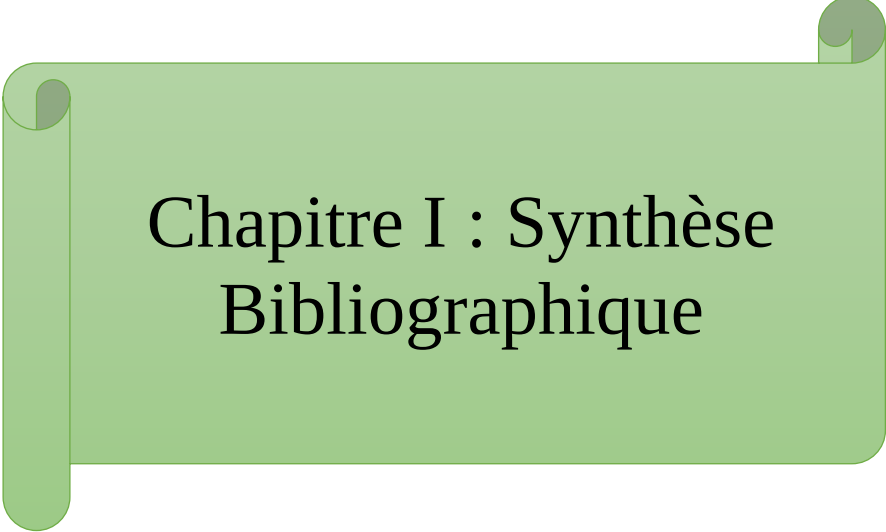
La synthèse par frittage est un domaine de recherche en développement rapide qui donne des composés et des matériaux pratiquement précieux. Les matériaux de frittage sont utilisés dans divers domaines, y compris le génie mécanique et chimique, les industries médicales et des biosciences, aérospatiales et nucléaires. Le frittage est un procédé de fabrication de pièces consistant à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce.

Dans cette étude nous nous intéressons à la synthèse de la phase Cu_2Sb par la méthode conventionnelle (frittage). Les poudres compactées et frittées à des températures de 400°C , 450°C et 500°C pendant 2 h à l'air libre ont été étudiées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive en énergie (EDX) et la duretés Vickers.

Le manuscrit est constitué d'une introduction générale, une conclusion générale et trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique d'une part les notions générales sur des accumulateurs à base de lithium, en conséquence qui concernent l'anode composée d'alliage à base de cuivre de l'antimoniure de cuivre (Cu_2Sb) en tant qu'électrodes négatives, d'autre part la méthode de synthèse en l'occurrence le frittage et les mécanismes supposés impliqués dans ce type de processus et enfin sur les propriétés cristallographiques et physiques de la phase Cu_2Sb , leurs domaine de formation et aussi les caractéristiques de leurs éléments de base.

Le second chapitre décrit la méthode d'élaboration par frittage et aussi les différentes techniques de caractérisation expérimentales employées pendant ces travaux seront présentées en détail (diffraction des rayons X, MEB et dureté Vickers).

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus lors de cette étude.



Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Introduction

Les accumulateurs ou batteries à base de lithium font partie des dispositifs électrochimiques les plus récents, expliquant l'intense recherche fondamentale et technologique qui leur est consacrée. On distingue trois technologies différentes pour ces accumulateurs : la technologie Li-métal, la technologie Li-ion et la technologie Li-polymère.

Ce chapitre fait le rappel de quelques notions fondamentales sur les accumulateurs à base de lithium, ainsi que celles qui concernent l'anode composée d'alliage à base de cuivre de l'antimoniure de cuivre (Cu_2Sb) en tant qu'électrodes négatives dans les batteries rechargeables au lithium-ion. [4]. Le frittage associées à l'activation mécanique des poudres, utilisée pour la fabrication de nos propres échantillons fait également l'objet d'une attention particulière. Enfin, un état de l'art sur les propriétés physiques de l'alliage binaire Cu-Nb fait l'objet du présent travail.

I.1. Batterie au lithium

De plus en plus utilisées dans de nombreux types d'appareils, les batteries au lithium sont encore mal connues du grand public. Innovante et sûre, cette technologie présente pourtant bien des atouts. Voici un point complet sur le fonctionnement, les avantages et les inconvénients des batteries au lithium.

I.1.1. Présentation du lithium

Le lithium est un métal alcalin découvert par Johan August Arfwedson en 1817. Ce métal mou est d'une extrême légèreté et se distingue par sa forte densité énergétique. Il possède ainsi un important potentiel électrochimique qui permet de développer des batteries performantes dans le secteur électronique comme dans l'industrie automobile. Sous sa forme pure, le lithium est un métal mou et gris, qui se ternit instantanément en présence d'air ou d'eau. Il est conservé pour cela dans de l'huile minérale afin qu'il ne s'oxyde pas. Ses

propriétés chimiques en font un élément recherché dans le domaine industriel, notamment pour la production de batteries et de piles rechargeables.

Le Lithium est un élément chimique d'une masse atomique de 6,941 u. Il possède 3 protons, 3 électrons (2 et 1 par couche) et son symbole chimique est Li (figure I. 1).

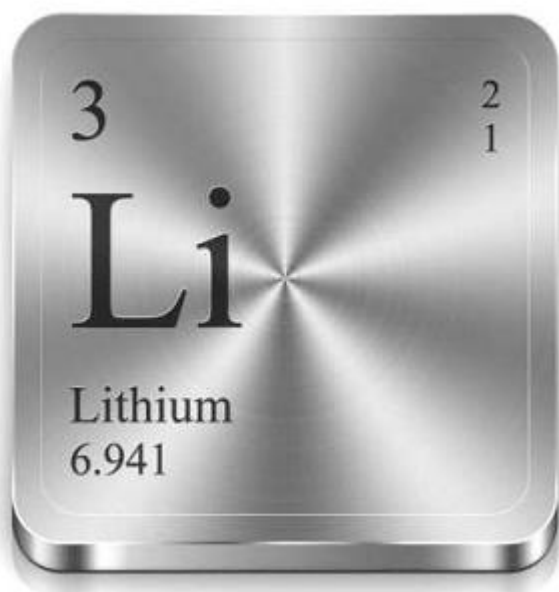


Figure I. 1 : métal du lithium

I.1.2. Principe de fonctionnement d'une batterie lithium

Les batteries lithium utilisent des réactions chimiques contrôlées à travers l'inversion des charges de leurs électrodes. Un échange d'ions s'effectue de cette manière dans l'électrolyte entre l'électrode positive (la cathode) et l'électrode négative (l'anode). Au cours de ce déplacement de charges, une libération d'énergie électrique se produit (électron). C'est ce système qui permet de charger une batterie (figure I. 2).

Pour permettre cette réaction électrochimique, la plupart des batteries lithium se composent d'une électrode positive (+) en lithium et oxyde de cobalt (LCO) et d'une électrode négative (-) en carbone (graphite).

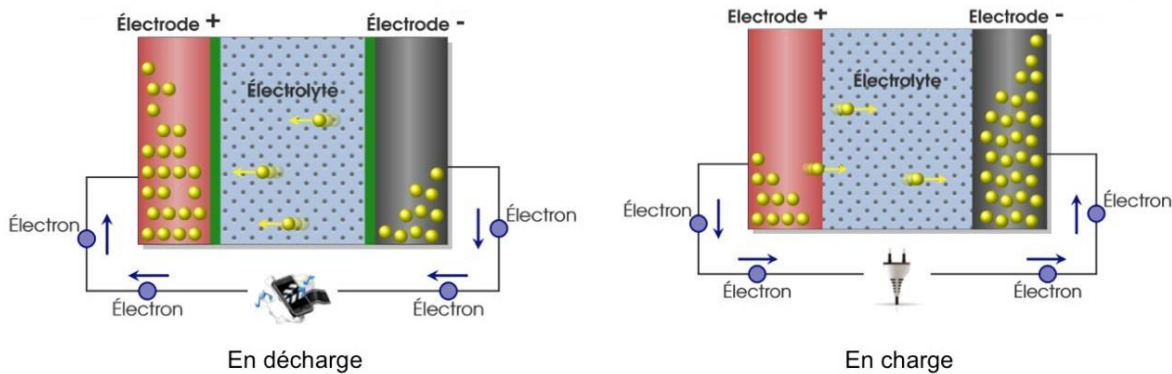


Figure I. 2 : Principe de fonctionnement d'une batterie lithium [6]

I.1.3. Les différents types de batteries au lithium

On trouve sur le marché trois principaux types de batteries constituées de lithium : Li-ion, Li-Po et LifePO4. Chacun de ces types ont leurs propres particularités et sont adaptés à des usages différents [7, 8].

I.1.3.1. Accumulateur lithium-ion

L'accumulateur lithium-ion (Li-ion) est de petite taille, il possède une énergie massique élevée. On l'emploie avec de nombreux appareils tels que les smartphones, les ordinateurs portables, les enceintes, les tablettes ou encore les appareils photos numériques à travers un port USB.

I.1.3.2. Batterie lithium Li-Po

Une batterie au lithium polymère (Li-Po) est plus légère mais se révèle plus sensible aux chocs. Elle est moins utilisée pour cette raison, mais on la retrouve dans le domaine du modélisme et pour le fonctionnement des drones.

I.1.3.3. Batterie lithium LifePO4

Les batteries au lithium fer phosphate (LifePO4 ou LFP) se servent de cellules cylindriques ou rectangulaires. Leur grande durée de vie va de pair avec un poids certain. C'est donc sans surprise que l'on retrouve la technologie LifePO4 dans les batteries à décharge lente mais également sur de nombreux type d'engins comme les scooters ou les trottinettes électriques.

I.1.4. Inconvénients de batteries au lithium

Ce dispositif présente certains risques en cas de fuite, de surchauffe ou de formation d'une structure cristalline de lithium entre les électrodes. Différents systèmes électromécaniques équipent ce type de batterie pour éviter ces événements.

I.1.5. Avantages de batteries au lithium

Les avantages de la batterie lithium-ion sont sa très forte densité énergétique (énergie par unité de volume) et son importante énergie massique (énergie par unité de masse). En outre, ce type de batterie n'est pas affecté par l'effet-mémoire et son autodécharge est réduite.

Ces caractéristiques font de cette batterie l'une des meilleures solutions actuelles pour alimenter en électricité les appareils nomades (appareil photo, téléphone mobile) ou les véhicules (voiture hybride, voiture électrique).

I.1.6. Technologie lithium- antimoniure de cuivre (Li-Cu₂Sb)

En employant les matériaux habituels d'électrode Li-ion, et plus particulièrement le graphite à l'électrode négative, il en résulte un risque de formation de dendrites de lithium métal lors des charges rapides, notamment à basse température. En effet, dans ces conditions, la réaction d'insertion des ions lithium, et notamment en fin de charge, est en compétition avec la réaction de dépôt de lithium métallique se produisant à un potentiel voisin.

Pour contourner cette difficulté, certaines équipes de recherche et certains industriels travaillent sur le remplacement de l'électrode négative de graphite par une électrode négative de l'antimoniure de cuivre (Cu₂Sb). L'anode composée de l'alliage de l'antimoniure de cuivre (Cu₂Sb) présente un intérêt considérable car ils peuvent stocker plus de deux fois plus de lithium sous forme de graphite [9–11]. Récemment, deux méthodes de synthèse ont été utilisées pour préparer l'alliage Cu₂Sb. L'un est rapporté par Fransson et al. en 2001[12]. Les poudres de Cu₂Sb ont été synthétisées par broyage à billes de quantités stoechiométriques de cuivre métallique et d'antimoine avec 5% de graphite comme lubrifiant solide dans l'air à l'aide d'un broyage à haute énergie. Un autre processus est rapporté par Song et al. en 2004 [13]. Les films minces de Cu₂Sb à l'échelle nanométrique ont été préparés sur des disques en acier inoxydable et des substrats en feuille de Cu avec dépôt laser pulsé (PLD) à température ambiante.

I.2. Synthèse des matériaux d'anode de l'antimoniure de cuivre (Cu_2Sb) par frittage

I.2.1. Définitions et généralités sur le frittage

Le frittage est un processus de traitement thermique au cours duquel un agglomérat de poudre est consolidé, sans fusion de l'ensemble [14-16]. Ceci est réalisé par la création de liaisons solides entre les particules, grâce au transport atomique des constituants mis en jeu (formation de cous ou de ponts, figure I.3). Ce phénomène peut, dans certains cas, être accompagné d'une élimination de la porosité de l'ensemble, on a alors densification.

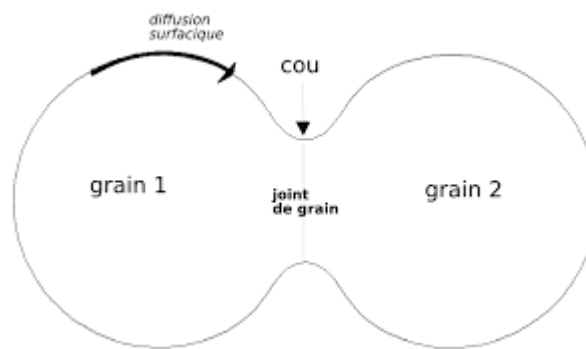


Figure I. 3 : Représentation schématique de deux particules voisines au début du frittage.

Avant l'étape de frittage, la pièce est mise en forme par des techniques qui dépendent de ses dimensions et de sa complexité : le pressage uniaxial pour les formes simples cylindriques, le coulage pour les pièces creuses, l'injection pour des pièces de précision.

Le phénomène de frittage induit des modifications physico-chimiques irréversibles du matériau de départ. Dans le cas des céramiques silicatées, les produits obtenus sont constitués de phases inorganiques à liaisons ionocovalentes [17]. La densification se manifeste par un retrait de frittage et correspond à une réduction de la porosité (Figure I.4).

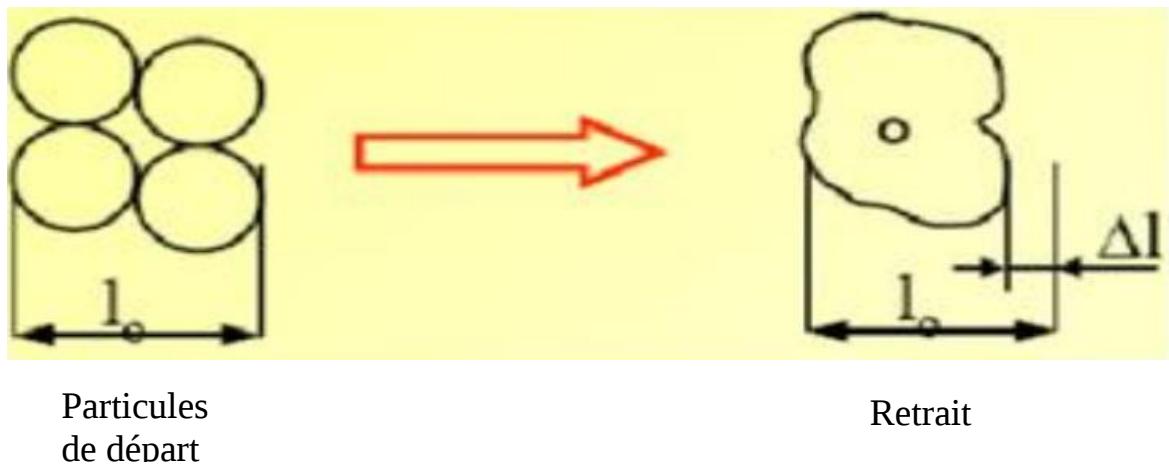


Figure I.4 : Frittage associé à une densification du matériau (l_0 =longueur initiale du compact ; = retrait absolu dans la direction considérée, après chauffage)

Deux types de frittage sont généralement distingués selon les mécanismes de transport mis en jeu [18] : le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide

I.2.2. Types de frittage de point de vue physico-chimique

On distingue essentiellement deux types [19] : Le frittage en phase solide qui peut être monophasé ou polyphasé et le frittage en phase liquide qui est également polyphasé.

I.2.2.1.Frittage en phase solide

Au cours de ce phénomène, tous les constituants demeurent en phase solide, tout au long du traitement thermique. Le transport des constituants au sein du matériau est assuré par diffusion. Deux grandes catégories sont alors différenciées, selon que le transport de masse s'effectue à partir de la surface des grains (diffusion superficielle) ou des joints de grains (diffusion volumique) [20].

Sous l'action des gradients, la matière aura tendance à converger vers la surface du pont (pont de jonction entre les grains), soit depuis le joint de grain, soit depuis la surface des grains. Mais pour une même source de matière, différents chemins de diffusion pourront être empruntés (tableau I-1-figure I.5-figure I.6) :

- A partir de la surface des grains, la matière peut diffuser par la voie gazeuse ; on parle alors de processus d'évaporation- condensation (mécanisme 1) ou de diffusion gazeuse. La matière peut également passer par la couche superficielle du matériau,

on parle alors de diffusion superficielle (mécanisme 2). Enfin la matière peut passer par l'intérieur des grains ; dans ce cas, on parle de diffusion en volume ;

- A partir du centre du joint de grain, la matière peut passer par le joint de grain, cela correspond à une diffusion aux joints de grains, la matière peut passer par l'intérieur du grain, ce qui correspond à une diffusion en volume (mécanisme 3-4).

Aucun de ces processus de transport n'aura les mêmes conséquences sur l'évolution de la microstructure de l'échantillon. On peut distinguer deux types d'effets suivant la source de matière. Lorsque la matière vient de la surface des grains, le matériau se consolide (formation de joints de grains), sans changer de dimension (les centres des grains restent immobiles), on parle alors de coalescence à densité constante. Les grains qui au départ étaient tangents le restent (figure I-17). Si par contre la matière vient du centre des joints de grains, la cohésion de la pièce impose que peu à peu les centres se rapprochent : il y a donc à la fois consolidation et retrait.

Les mécanismes envisagés maintenant sont ceux qui transportent de la matière depuis le centre du joint de grain jusqu'à la surface du pont (mécanismes 5 et 6). A mesure que le pont s'édifie, de la matière est progressivement retirée au joint de grain et la cohérence du matériau ne peut être conservée que si les centres des grains se rapprochent. Le modèle des sphères sécantes permet de rendre compte de ce phénomène [15].

Tableau I-1 : Mécanismes de frittage [15].

Mécanisme	Transport de matière	modèle
1	Evaporation- condensation	Sphères tangentes
2	Diffusion superficielle	
3	Diffusion en volume	
4	Diffusion en volume	Sphères sécantes
5	Transport de la matière depuis le centre du	
6	joint de grain jusqu'à la surface du pont	

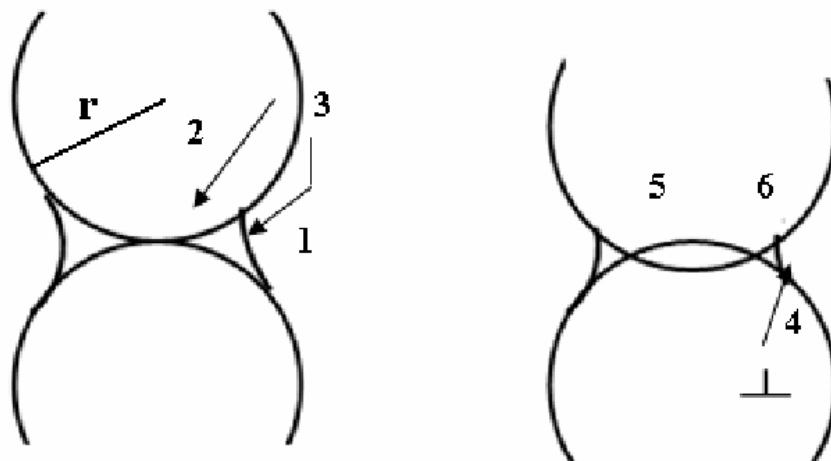


Figure I.5 : Chemins de diffusion entre la surface des grains et le pont de raccordement au cours du frittage de deux sphères [15].

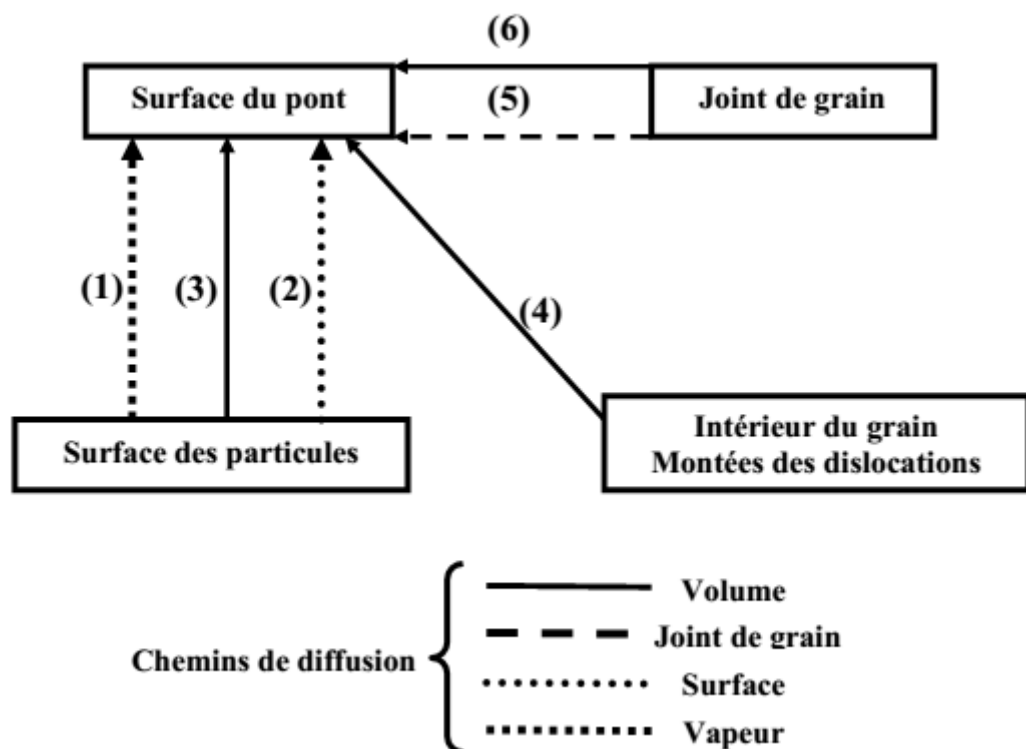


Figure I-6 : Les différentes sources de matières et chemins de diffusion possibles au cours du frittage de deux sphères [15].

I.2.2.2 Frittage en phase liquide

Le frittage réalisé grâce à l'action d'un liquide est appelé frittage en phase liquide [21]. Celui-ci peut apparaître par fusion non congruente d'un produit pur (cas du carbure de titane, TiC) ou grâce à l'introduction d'un ajout. Ce dernier peut consister en un composé à bas point de fusion ou bien en un constituant susceptible de réagir avec le composé à fritter (par exemple : formation d'un eutectique).

Dès sa formation, si la mouillabilité des particules par le liquide est suffisante, celui-ci se répartit uniformément dans le matériau et permet le réarrangement des particules, par capillarité [22]. La compacité de l'ensemble est ainsi augmentée. Cette étape sera d'autant plus rapide que la viscosité de la phase secondaire est faible et que sa mouillabilité est importante.

Suite à ce phénomène, un mécanisme de transport par dissolution-précipitation peut avoir lieu : une partie du solide se dissout dans la phase liquide et précipite préférentiellement au niveau des interfaces solide-liquide-gaz (figure I.7, point A). On a alors modification de la forme des grains dans le sens de leur rapprochement et donc d'une densification.

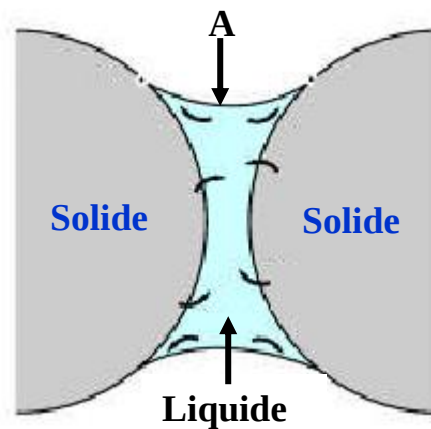


Figure I.7 : Représentation schématique des transferts chimiques intervenant après l'étape de réarrangement dans un pont liquide entre deux grains

Les frittages en phase liquide et en phase solide peuvent être réalisés grâce à divers appareillages, les techniques les plus couramment rencontrées sont présentées dans la suite.

I.2.3. Différentes techniques de frittage

D'un point de vue technologique on distingue deux types de frittage : naturel qui effectué sans contrainte mécanique (chauffage sous air ou sous atmosphère contrôlée) et frittage sous charge effectué en appliquant une pression extérieure simultanément au chauffage.

Si le matériau après frittage à la même composition chimique que la poudre initiale, on parle de frittage non réactif. Dans certains cas, la poudre initiale peut être composée d'un mélange de deux (ou plusieurs) composés chimiques ; le traitement thermique permet de former un nouveau composé chimique et de densifier ce nouveau matériau ; on parle alors de frittage réactif. La figure III.8 présente les différentes techniques de frittage.

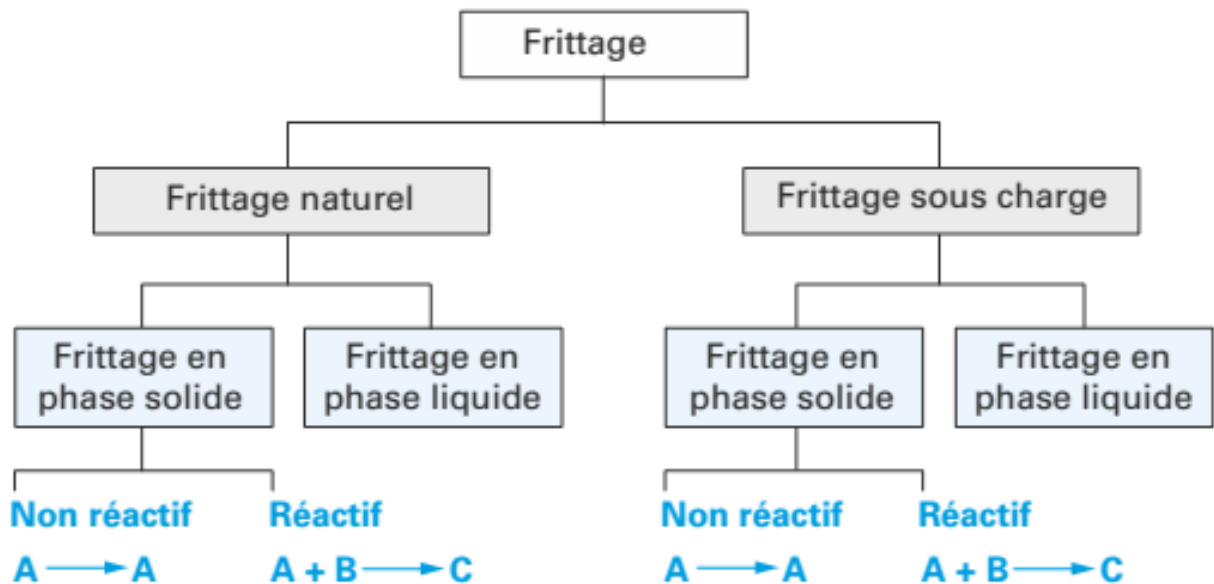


Figure I.8 : Les différentes techniques de frittage [23]

I.2.3.1. Frittage naturel

C'est un traitement thermique simple d'une pièce préalablement moulée, ce procédé est économique mais conduit le plus souvent à une porosité résiduelle importante, les conditions pour diminuer au maximum cette porosité et éviter la croissance exagérée sont en général assez délicates à obtenir on doit avoir recours à des ajouts et parfaitement contrôler l'atmosphère de frittage [24]

I.2.3.2. Frittage sous charge

Lors de frittage sous charge le matériau est comprimé d'une façon uni axial à haute température dans un moule généralement de forme assez simple, c'est le procédé classiquement utilisé en métallurgie des poudres que l'ait densification en phase solide ou en présence d'une phase liquide si la pièce finie des formes complexes on doit avoir recours à l'usinage par outils diamantes ce qui est coûteux [18]. Cette technique est utilisée dans la préparation des matériaux de la technologie avancée.

I.2.3.3. Le frittage en présence des réactions

C'est le produit d'une réaction de deux matériaux différents dans une température bien déterminée, Ce mécanisme de frittage peut être en état solide ou en présence d'une phase liquide [24].

I.2.4. Conditionnement de l'opération de frittage

Lors de la mise en température du comprimé, il se produit aux basses températures ($< 300^{\circ}\text{C}$) l'élimination du liant et du lubrifiant. Le frittage proprement dit ne débute qu'à des températures supérieures (à partir 400°C) et se traduit par un retrait de plus en plus important en fonction de la température croissante.

Le frittage est un procédé de fabrication des pièces consistant chauffer une poudre sans le mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce. Le frittage est un phénomène très complexe car les facteurs qui interviennent sont nombreux

- Facteurs dépendant des conditions de l'opération : température, durée ; compression
- Facteurs dépendant de la nature de l'atmosphère dans laquelle est effectué le frittage : vide, atmosphère réductrice, oxydante,...
- Facteurs dépendant du matériau : morphologie, granulométrie, pureté ;

I.2.4.1. Température

Les températures sont choisies en principe dans un intervalle limité par les deux tiers ($2/3$) et les trois quart ($3/4$) de la température de fusion du matériau principal avec des durées assez courte (de 15 min à 2h) afin d'éviter le grossissement exagéré des grains. Le frittage

d'une poudre contenant plusieurs constituants peut s'effectuer, soit à une température telle que l'ensemble des constituants reste en phase solide, soit à une température telle qu'un des constituants soit en phase liquide.

I.2.4.2. Durée de frittage

Les durées peuvent être plus courtes que la température de frittage s'approche de la température de fusion du matériau utilisé de l'opération de frittage comprend la montée et le maintien en température ainsi que le refroidissement.

La durée de l'opération de frittage comprend la montée et le maintien en température ainsi que le refroidissement. La montée en température est assez lente pour permettre l'évacuation du lubrifiant puis un maintien à la température maximale tel que la durée de parcours dans le four est de 2 à 4 h.

La durée du processus de frittage représente le temps nécessaire pour atteindre une densification complète du matériau. Elle dépend de plusieurs paramètres, mais elle est dominée par la fraction volumique du liquide et de la température de frittage.

I.2.4.3. Compression

La densité et la dureté du produit finis sont fonction de la pression de compression. Alors, il ne faut pas oublier qu'il y a une pression optimale pour chaque mélange et que le fait de dépasser cette pression n'améliore pas notablement les qualités du produit fini.

I.2.4.4. Atmosphère de frittage

L'atmosphère doit être neutre ou réductrice et parfaitement sèche, pour éviter toute oxydation qui propagerait dans la masse du comprimé l'atmosphère réductrice favorise en supprimant la pellicule d'oxyde qui recouvre les grains de poudre.

Le traitement se fait sous atmosphère protectrice : hydrogène, ammoniac craqué.

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

I.2.4.5. Grosseurs des grains

La nature et la grosseur des grains influent sur les propriétés mécaniques des pièces obtenues par frittage, telles que la déformation, la dureté Brinell et les propriétés physiques telles que la densité, la porosité, ...etc.

I.2.5. Les stades du frittage

D'un point de vue macroscopique, le frittage se caractérise par une réduction volumique de l'échantillon induite par les mécanismes précédemment cités dans le tableau I.1. On distingue généralement trois stades au cours du frittage décrits sur la Figure I.9 :

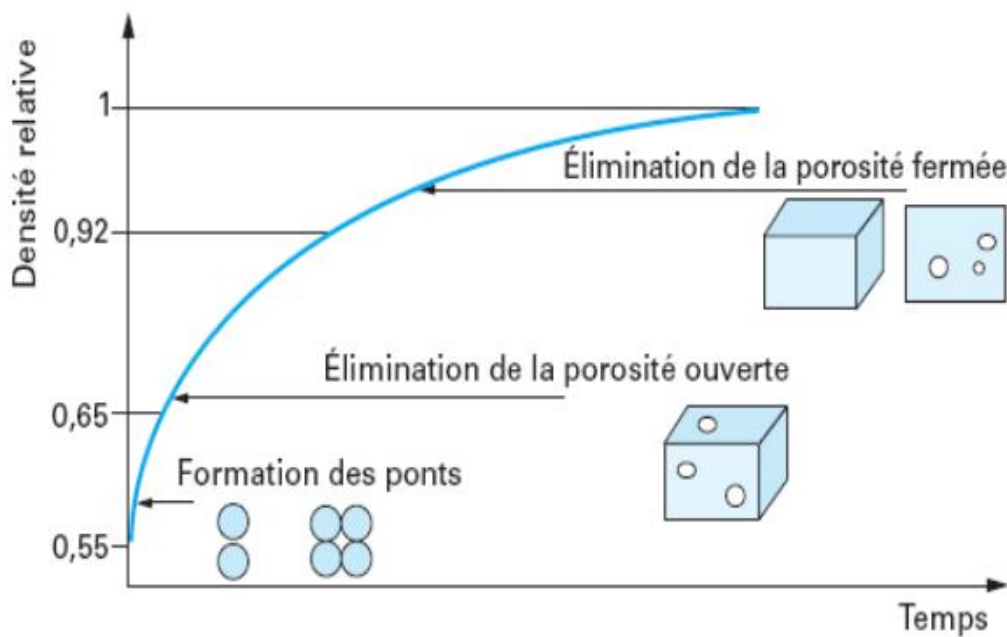


Figure I.9 : Evolution de la densité relative au cours des différentes étapes de frittage [25]

- le stade initial : les cous se forment entre les grains ;
- le stade intermédiaire : les grains prennent une forme polyédrique, la porosité ouverte s'organise sous forme de canaux cylindriques ;
- le stade final : la porosité se ferme, le grossissement granulaire devient important.

La réduction de l'énergie inter-faciale durant le frittage est liée à la croissance de cous interparticulaires conduisant ainsi vers l'équilibre thermodynamique. Ceci entraîne une évolution microstructurale.

Selon la forme de la porosité, le frittage a été divisé en trois stades par Coble [26] et Ashby [27]. Lorsque la poudre a subi une compaction avant le frittage, tous les stades de frittage n'apparaissent pas forcément et qui sont montrés sur la figure I.10.

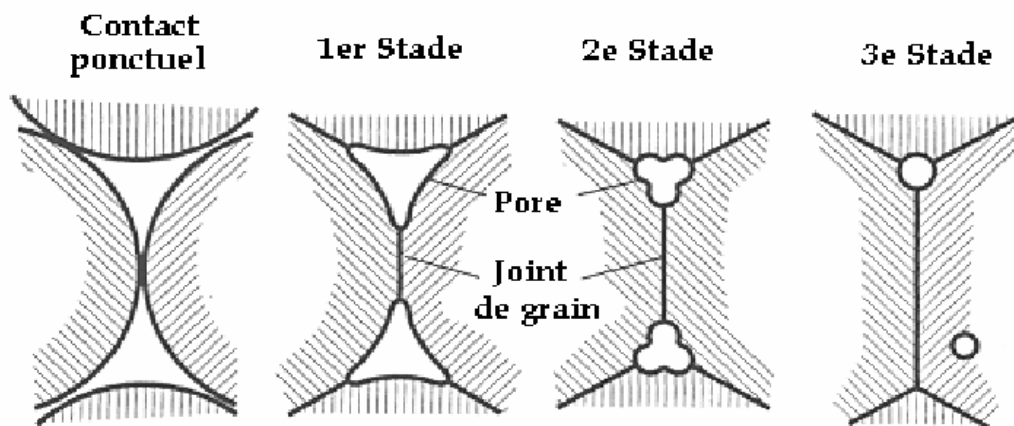


Figure I.10 : Évolution de la forme du pore durant le frittage et schématisation des trois stades de frittage [28]

Le premier stade du frittage correspond à la formation et la croissance des cous entre les particules. Au cours du deuxième stade il existe un réseau de pores interconnectés de forme à peu près cylindrique dont le volume se réduit progressivement. Finalement, durant le troisième stade, les pores sphériques et isolés sont éliminés.

I.3. Composé intermétallique de l'antimoniure de cuivre (Cu_2Sb)

I.3 .1. Rappel généralités

I.3.1.1. Cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Le cuivre pur est plutôt mou, malléable, et présente sur ses surfaces fraîches une teinte rosée à pêche. C'est un métal ductile possédant une conductivité électrique

et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages [29].

I.3.1.2. Antimoine

L'antimoine est l'élément chimique métallique de symbole Sb (du latin stibium), de numéro atomique 51. C'est un solide brillant de couleur argentée. Il est assez rare : les deux tiers des éléments naturels sont plus abondants que lui dans la croûte terrestre. Toutefois, il se rencontre, en certains endroits, sous forme de minerais riches, souvent associés à ceux de plomb, de cuivre et d'argent. De ce fait, il est plus accessible que d'autres éléments, globalement plus abondants, mais plus disséminés. Il existe à l'état natif, pur ou mêlé à de l'arsenic avec lequel il constitue des cristaux mixtes ; on trouve aussi les oxydes Sb_2O_3 et Sb_2O_4 ; cependant, le minerai le plus important est un sulfure, la stibine Sb_2S_3 . Le tableau I.2 résume les principales caractéristiques du cuivre et de l'antimoine [30].

Tableau I.2. Quelques caractéristiques Cu et Sb

Propriétés	Elément	
	Cu	Sb
Structure électronique	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$
Numéro atomique	29	51
Température de fusion (°C)	1 085	631
Masse volumique	$8,96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ à (20 °C)	$6,68 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (20 °C)
Rayon atomique (nm)	0,135	0,159
Structure cristallographique	cubique face centré	rhomboédrique
Résistivité à 300 K (Ωcm)	17×10^{-9}	39×10^{-9}
Dureté	3	3

I.4 .2. Structure cristallographique de la phase Cu_2Sb

Le Cu_2Sb est le prototype de la structure C38 (Strukturbericht, 1937) ayant un réseau tétragonal avec le groupe d'espace $P4/nmm$ de paramètre de maille $a=b= 3,99 \text{ \AA}$ et $c= 6,09 \text{ \AA}$ (le rapport $c/a= 1,526$). Les cercles noirs représentent Cu dans le site tétraédrique, site-I. Les cercles rouges représentent Cu dans le site octaédrique, site-II. Il est intéressant de noter que l

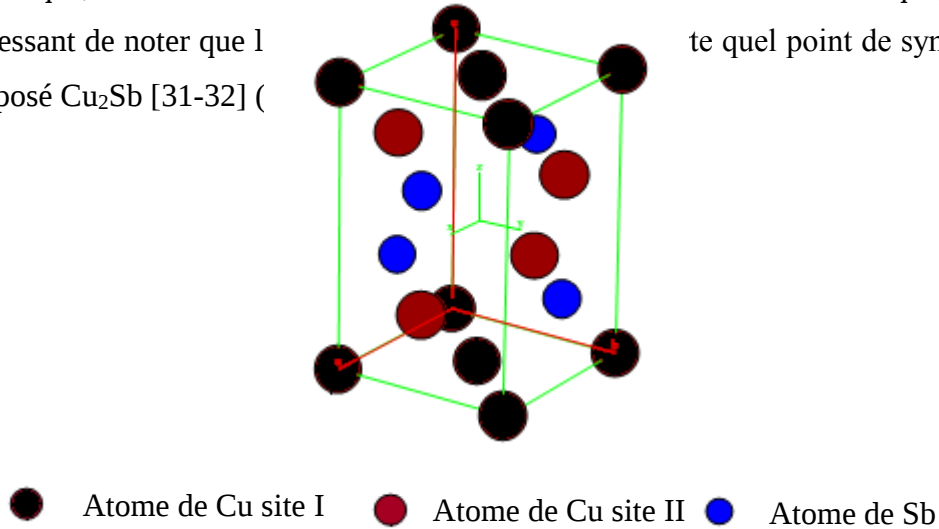


Figure I.11 : Structure cristallographique de la phase η -(Cu_2Sb) [66]

I.3 .2. Description du diagramme du système binaire Cu-Sb

Le diagramme d'équilibre des phases du système binaire Cu-Sb [33] est représenté sur la figure I.12. Du côté gauche du diagramme on peut voir que pour des faibles pourcentages en Antimoine (Sb), on observe la présence de la phase α est du Cu contenant du Sb avec une solubilité étendue. La solubilité maximale de Sb se produit à 5,8 à% Sb et 645°C. Contrairement à cela, il n'y a presque pas de solubilité.

A haute température, on voit une phase β , qui fond de manière symétriquement à 683° C. Elle cristallise dans une structure cubique de type BiF_3 (DO_3) avec le groupe spatial Fm-3m . A la température de fusion de l'Antimoine qui atteint 630,755°C, la phase β riche en Sb transforme à la phase η par une réaction péritectique (586 °C). Du côté riche en Cu, β et (Cu) sont formés eutectiquement à 645 C. La phase β se décompose dans une réaction eutectoïde à 440 °C en ε et η .

Gunzel et Schubert [34] ont décrit une nouvelle phase (ζ) se produisant du côté riche en Sb de δ .

La décomposition des solutions solides du système Cu-Sb, selon le diagramme d'équilibre (figure.I.12), mène à l'apparition des deux phases stables riches en cuivre :

- La phase δ ($\text{Cu}_{11}\text{Sb}_3$) de structure hexagonale ($a=2,752 \text{ \AA}$ et $c=4,320 \text{ \AA}$) avec une composition qui varie de 18,5 à 20 % at. Sb.
- La phase η (Cu_2Sb) de structure tétragonale ($a=3,99 \text{ \AA}$ et $c=6,09 \text{ \AA}$) de composition variant de 32,0 à 33,3 % at. Sb

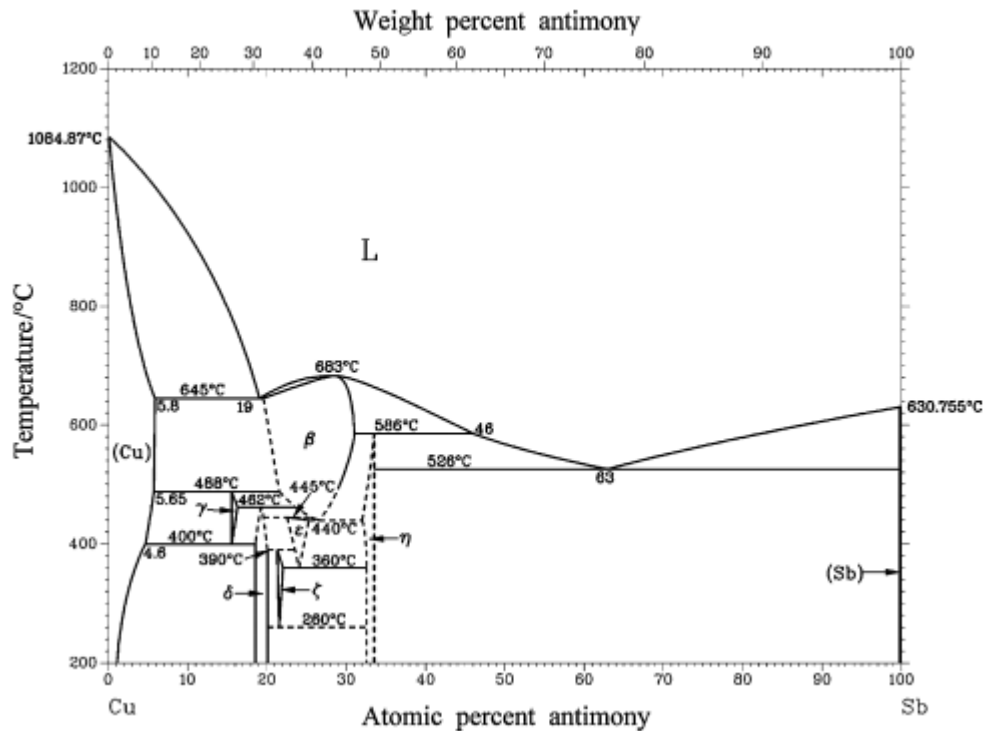
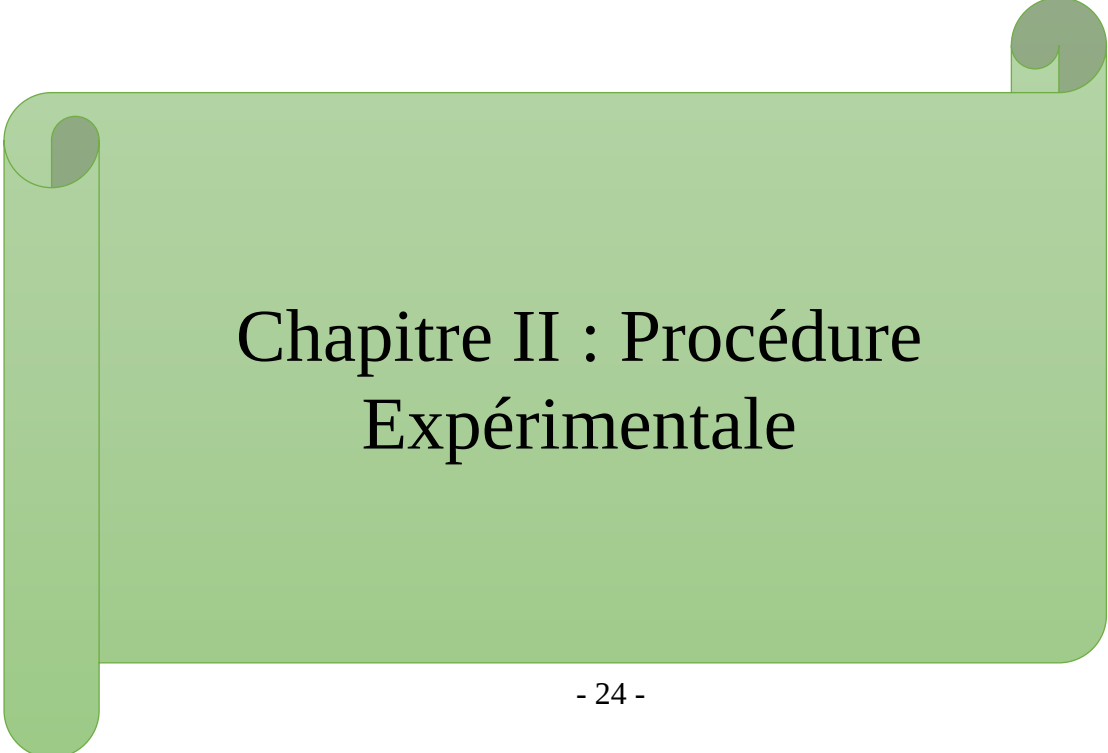


Figure I.12 : Diagramme de phases du système Cu-Sb (33).

I.4. Conclusion du chapitre

Ce premier chapitre est essentiel puisqu'il pose le contexte scientifique de cette étude tout en définissant les informations nécessaires à la bonne compréhension de ce manuscrit notamment sur les propriétés intrinsèques des matériaux préparés pendant ce travail de mémoire.



Chapitre II : Procédure Expérimentale

Chapitre II

Procédure expérimentale

Introduction

Ce chapitre concerne la description du protocole expérimental choisi pour l'élaboration l'alliage binaire Cu-Sb et les différentes techniques de caractérisation utilisées pour la bonne compréhension des phénomènes de changement des propriétés structurales , morphologique et mécaniques dues aux conditions d'élaboration.

II.1. Elaboration des échantillons

II.1.1 Caractéristiques des réactifs de départ

Les poudres de Cu et de Zn sont très pures à 99,8 %, tous deux sont achetés, ont été utilisé pour l'élaboration comme matière première. Les caractéristiques des poudres utilisées sont illustrées dans le tableau 1.

Elément	Taille des particules	Pureté%	Forme	Référence et caractéristiques
Cu	< 45 µm	99.8	Poudre	ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Co. USA.
Sb	< 45 µm	99.8	Poudre	ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Co. USA.

Tableau II.3 : Caractéristiques des poudres de départ.

II.1.2 Pesée des poudres

La masse de chaque échantillon du composite Cu₂Sb a été prise pour 5 g de mélange homogène de poudres de cuivre et de l'antimoine. Selon la stœchiométrie suivante :



La pesée des poudres a été effectuée selon la stœchiométrie précédente avec une précision de 10^{-4} g en utilisant une balance électronique de type OHAUS traveler (figureII.1).

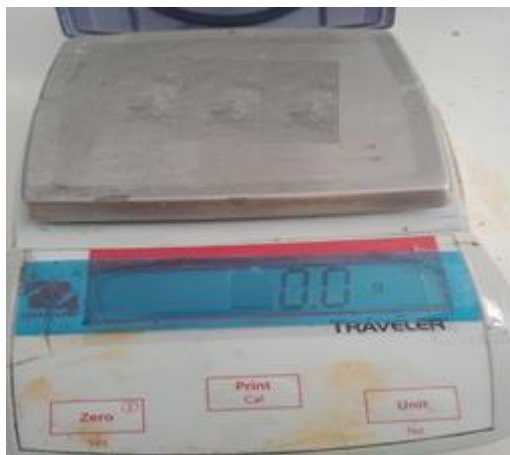


Figure II.1 : balance

II.1.3 Mélange-Broyage

Les poudres ont été broyées et homogénéisées en utilisant un broyeur vibratoire avec un mouvement de vibration à haute fréquence. Son principe consiste à agiter la charge selon trois directions perpendiculaires. Cette opération est effectuée en alternance 30 minutes de broyage.

II.1.4 La mise en forme

La compression de poudre fait mettre en contact les particules, diminue la porosité, donne la bonne tenue mécanique au produit avant frittage et conditionne les caractéristiques du produit final. La technique effectuée au moyen d'une méthode de pressage, est compactage uni-axial. Dans notre cas, les poudres de quantité 5g sont compactées uniaxialement à froid dans une presse de marque Specac Pastilleuse de laboratoire GS25011. Sa capacité maximale est de 25 tonnes. La compaction et la mise en forme des échantillons secs s'effectuent d'abord en plaçant la poudre dans une matrice de forme cylindrique (figure II. 2) puis en exerçant pendant cinq minutes un effort de 10 tonnes sur le poinçon supérieur. Les échantillons obtenus sont des pastilles cylindriques de 20 mm de diamètre et d'environ 2mm de hauteur (Fig. III. 3).



Figure II. 2 : Presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles



Figure II. 3 : Pastilles cylindrique après pressage uniaxial.

II.1.5 Frittage

Le frittage permet de transformer la poudre compactée en une masse solide dense ou poreuse et cohérente sous l'action de la chaleur. Il est largement utilisé pour améliorer la qualité de la poudre compactée. Ce traitement présente l'étape essentielle du processus d'élaboration des composés intermétalliques et se fait en trois (03) étapes : une montée de température à une vitesse de chauffage, suivie d'un temps de maintien puis un refroidissement lent dans le four. Les pastilles réalisées ont été frittées dans un four à moufle haute température de type Nabertherm Modèle : HTC 14/03 (Figure II.4), les températures de frittage choisies sont : 400 °C, 450 °C et 500 °C pendant deux (02) heures avec la vitesse de montée en température est de 10°C/min (Figure II.5). ainsi que les pastilles frittées sont montrées sur la figure II.6.



Figure II. 4 : Four de frittage

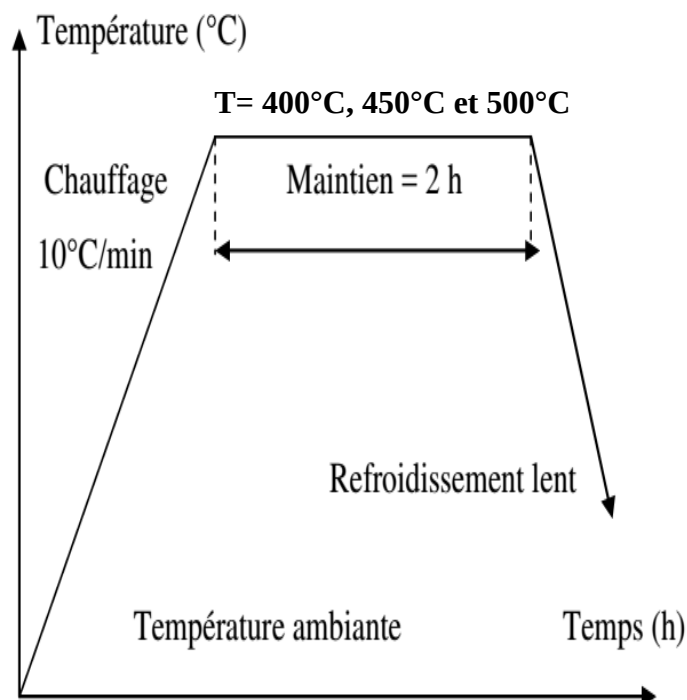


Figure II. 5 : Cycle de traitement de frittage des pastilles



Figure II. 6 : pastilles frittées à différentes températures (a) 400°C (b) 450°C et (c) 500°C

II.1.6 Polissage

Le polissage consiste à frotter la surface à examiner sur des papiers abrasifs de carbure de silicium jusqu'à l'obtention d'une surface dénuée de rayures visibles à l'œil nu. L'échantillon doit être tourné toutes les minutes de 90° par rapport à la position précédente. Le papier est disposé sur un disque tournant d'une polisseuse arrosé à l'eau afin de limiter l'usure du papier et éviter l'échauffement de l'échantillon.

Cette opération est effectuée par Polisseuse manuelle Ø 200 à 250 mm de marque MECAPOL P 230 avec une vitesse variable 20 à 600 trs/min (figure II.7).



Figure II. 7 : polissage MECAPOL P 230

II. 2 Techniques de caractérisation des échantillons

Pour une meilleure caractérisation structurale et mécanique de nos échantillons frittés, nous avons utilisé les techniques suivantes : la diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et les essais de dureté.

II.2.1 Etude structurale par diffractomètre des rayons X (DRX)

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques, celles utilisées en diffraction cristalline ont des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström, c'est à dire de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans la matière cristallisée. [35] L'analyse de la diffraction des rayons X des différents échantillons frittés obtenus a été faite au Centre De Recherche En Technologies Industrielles -CRTI- Pôle de Chéraga Alger (figure II.8). La radiation utilisé est la raie $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{CuK\alpha}=1,541838 \text{ \AA}$).

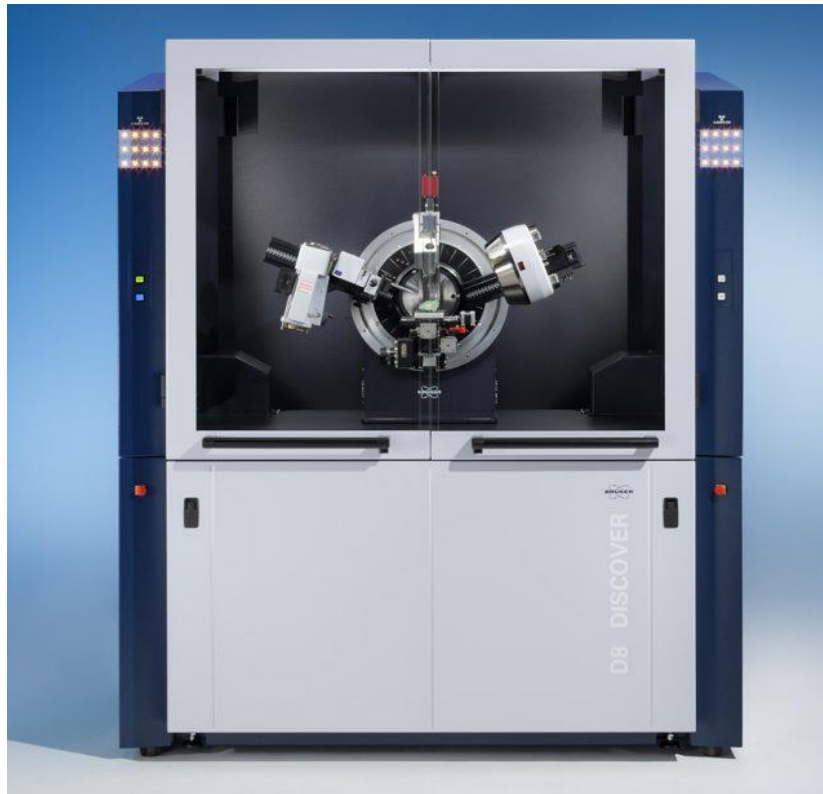


Figure II.8 : Diffractomètre Bruker D8 Advance.

II. 2.1.1 Principe de diffraction des rayons X

La diffraction de rayons x est une technique simple, facile à mettre en œuvre et non destructive ; elle est largement utilisée pour l'étude microstructurale des poudres obtenues par broyage haute énergie. Cette technique permet de caractériser des matériaux monocristallins et polycristallins sous forme de poudres, massifs ou en couches minces. La DRX consiste à éclairer un cristal avec un faisceau de rayons X sous un angle d'incidence θ ; ce faisceau est diffusé dans toutes les directions par les électrons des atomes du cristal, en conservant la même longueur d'onde (diffusion Thomson). Pour que l'intensité du rayonnement X réémise dans une direction donnée soit détectable, il faut que les rayonnements diffusés dans cette direction par les atomes du cristal soient en phase (interférences constructives): ils forment ainsi un faisceau diffracté, matérialisé par la figure II.9.

Cette condition de diffraction vérifie la loi de Bragg qui s'exprime sous la forme [36] :

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

où θ est l'angle de Bragg, n l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde des rayons X et d_{hkl} la distance interréticulaire, avec $(h \ k \ l)$, les indices de Miller.

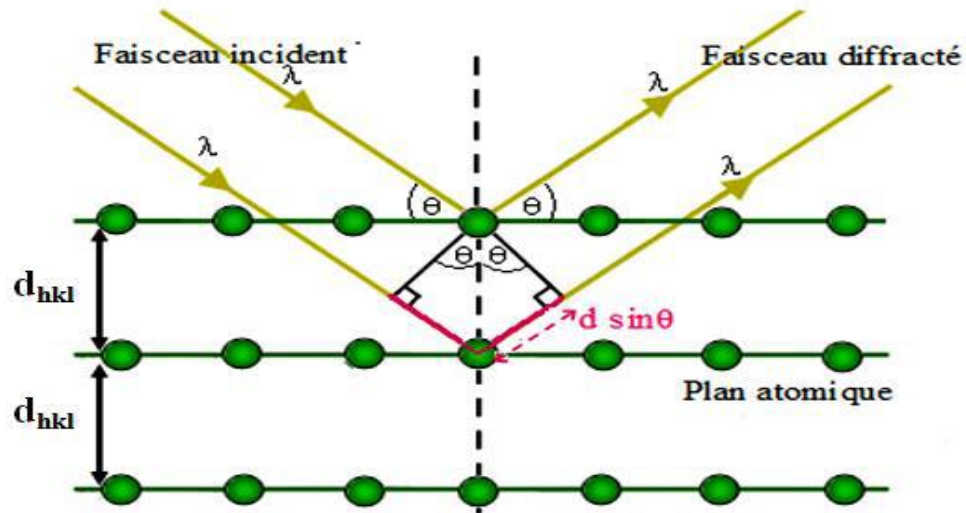


Figure II.9 : Diffraction des rayons X par une structure cristalline

II.2.1.2 Calcul des paramètres cristallins

Pour chaque type de structure cristalline la connaissance de la position de chaque pic et des indices (h, k, l) des plans diffractant associés permet de calculer les paramètres de maille moyens. Par exemple, le paramètre de maille des matériaux de structure cubique est relié aux indices (h, k, l) et à la position des pics $d_{h,k,l}$ par la relation suivante[37]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{II.2})$$

où

a : est le paramètre de maille.

(hkl) : les indices de Miller pour le plan considéré.

La combinaison des équations II.1 et II.2 rend possible le calcul des paramètres de maille pour les deux systèmes :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \Rightarrow a = \frac{n\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2\sin\theta} \quad (\text{II.3})$$

II.2.1.3 Calcul de la taille des grains

P. Sherrer est le premier en 1926 à énoncer que l'élargissement des raies de diffraction est dû principalement à la taille des cristaux [38]. En 1949, F. Bertaut propose de

décrire le matériau comme un ensemble de Domaines Cohérents de Diffraction (DCD) à l'intérieur des particules [39,40].

En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg de l'intensité maximale et en utilisant, en première approximation, la formule de Scherrer qui s'écrit [41] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{II.4})$$

D: taille moyenne de cristallites.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

θ : Angle de diffraction.

K: constante (K=0.9).

β : est la largeur à mi-hauteur.

La figure II.10 propose un exemple de pic de diffraction X.

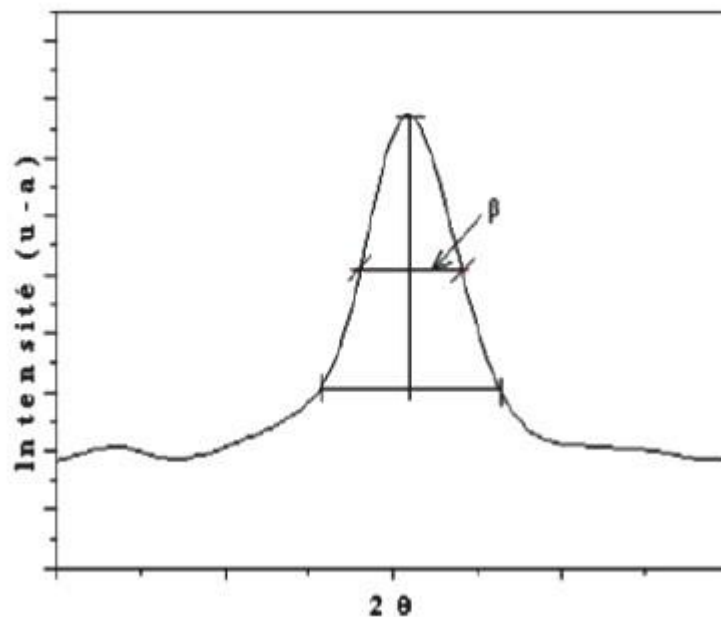


Figure. II.10 : Illustration d'un pic de DRX.

II.2.2 Microscope électrique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage donne des renseignements sur la microstructure et la composition chimique des échantillons à analyser. Il permet d'obtenir un grossissement allant jusqu'à 200.000. Un faisceau d'électron est envoyé sur l'échantillon.

Ceux-ci réagissent avec la matière en produisant d'autres rayonnements (figure II.11). Certains d'entre eux sont utilisés pour les études microstructurales.

Le MEB utilise les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et l'émission de rayon X.

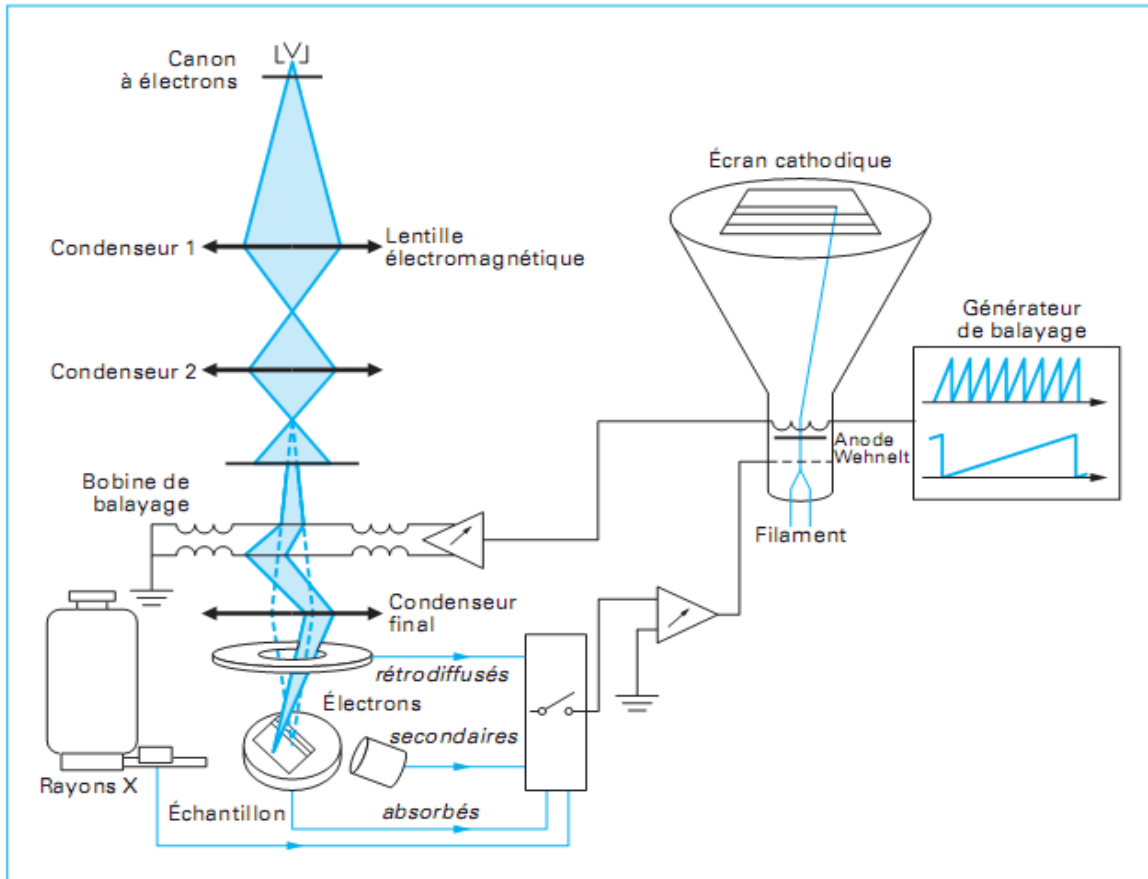


Figure. II.11 : Schéma du M.E.B

L'évolution morphologique et l'analyse EDS des échantillons frittés, en fonction de la température de frittage, ont été étudiées à l'aide d'un microscope électronique à balayage type Quanta 250–FEI (figure II. 12) équipé d'un détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) disponible au niveau du laboratoire de génie des matériaux de l'école nationale supérieure des mines et de la métallurgie Annaba.



Figure II. 12. Microscopie électronique à balayage MEB de type Quanta 250– FEI équipé d'un détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).

II.2.2.1 Principe de la MEB

Le principe de cette technique est d'envoyer un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 5 et 30 KeV sur l'échantillon à traiter (figure II.13). Le choc des électrons avec la matière provoque l'éjection d'électrons secondaires (chocs inélastiques), d'électrons rétrodiffusés (chocs élastiques) et de photons X dont l'énergie est caractéristique de l'atome dont ils sont issus. Ce sont des photons qui permettent de faire l'analyse chimique [42].

En effet, l'énergie des électrons incidents est dans la gamme d'énergie des électrons occupant les niveaux des atomes correspondant aux raies K, L et M. Lors du choc, certains atomes de l'échantillon perdent un électron et se trouvent alors dans un état excité. Lorsqu'un électron libre vient occuper la place vacante, il y a émission d'un photon X. Lorsqu'un photon X atteint le capteur, un certain nombre de paires électrons-trous est créé proportionnellement à l'énergie du photon. Comme la diode est polarisée, cette charge est évacuée dans un préamplificateur qui permet d'estimer l'énergie incidente du photon suivant la charge mesurée. Un système de discrimination permet cependant d'éviter le comptage de 2 photons simultanément. La sensibilité de cette mesure est limitée par le bruit thermique de la diode. Ainsi, celle-ci et le préamplificateur sont maintenus à la température de l'azote liquide (77 K). Par ailleurs, pour éviter la contamination de la surface du capteur, la diode

est constamment maintenue sous vide et isolée de la colonne électronique par une fenêtre de béryllium, ce qui limite par ailleurs la détection des photons de faible énergie correspondant aux atomes légers ($Z < 11$, l'élément de Bore dans notre cas). Après la mesure de quelques milliers de photons, il est possible de construire un spectre représentant le nombre de photons comptabilisés dans chaque bande d'énergie de 130 eV comprise entre 0 keV et l'énergie incidente des électrons (typiquement 5 à 30 keV).

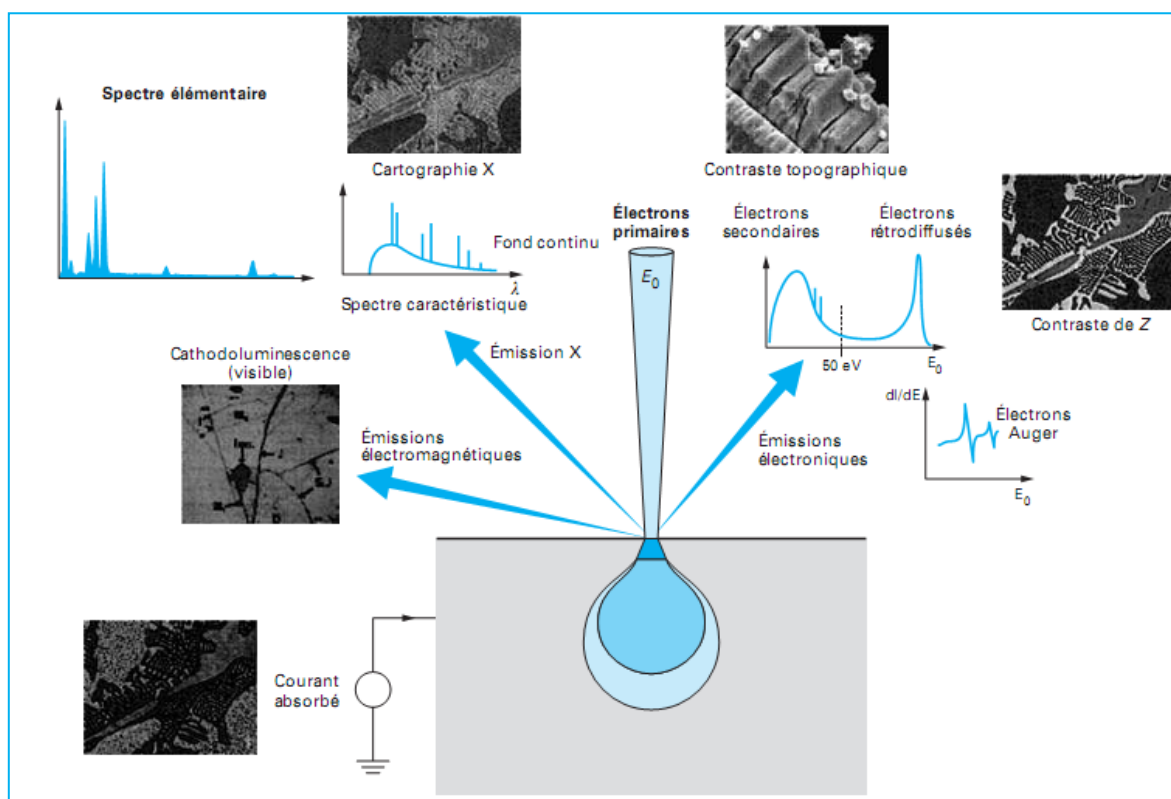


Figure II.19 : Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon.

II.2.3. Microscope optique

Les observations de surface des échantillons synthétisés ont été faite par un microscope de type Olympus BX51M (Laboratoire LEREC, Département de Physique, Université d'Annaba) (figure II.15). Un polissage des échantillons a été fait pour cette opération. Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'œil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de 0,1 à 0,2 μm . Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles.

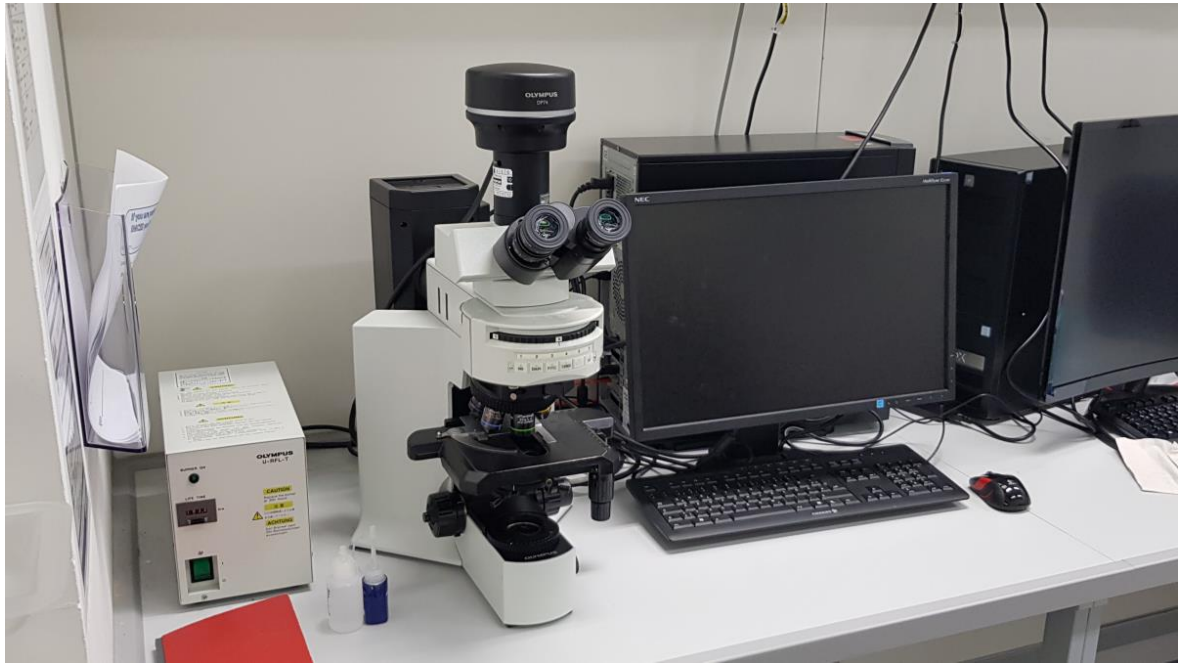


Figure II .15 : Photo du microscope optique Olympus BX51

II.2.4. Essais de dureté

Il s'agit des essais les plus couramment pratiqués. Le principe est toujours identique : un pénétrateur indéformable laisse une empreinte dans le matériau à tester. On mesure les dimensions de l'empreinte et on en déduit la dureté. Dans une première approche, on peut relier de manière assez simple la limite d'élasticité R_e avec la surface de l'empreinte : plus l'objet pénétrant s'enfonce, plus la surface S de pression s'agrandit, donc la force F étant constante, plus la contrainte diminue. Lorsque la contrainte n'est plus suffisante pour déformer plastiquement le solide à tester, l'objet pénétrant s'arrête, et on a donc : la dureté c'est un moyen de contrôle non destructif, utilisé en contrôle final car il est possible d'obtenir, à partir d'un indice de dureté, une bonne approximation de la résistance à la traction.

Les mesures obtenues ce fait à différent charge par la machine à Duromètre Vickers/Zwick/ZHV 10(ALFAPIPE EL HADJAR) par l'indice HV qui signifie de dureté Vickers (figure II. 16) pilotée par un ordinateur PC avec exploitation automatique dans le logiciel d'essais testXpert V7.01 qui se distingue notamment par sa simplicité d'usage et son adaptabilité aux conditions d'essais les plus variées. Des poids allant de 0.2 à 10 kg (ou jusqu'à 30 kg) et objectifs interchangeables selon agrandissements et plages d'images sont proposés pour les deux versions. L'incertitude qui en résulte, pour la gamme de duretés mesurées, est alors de $\pm 5 H_v$.

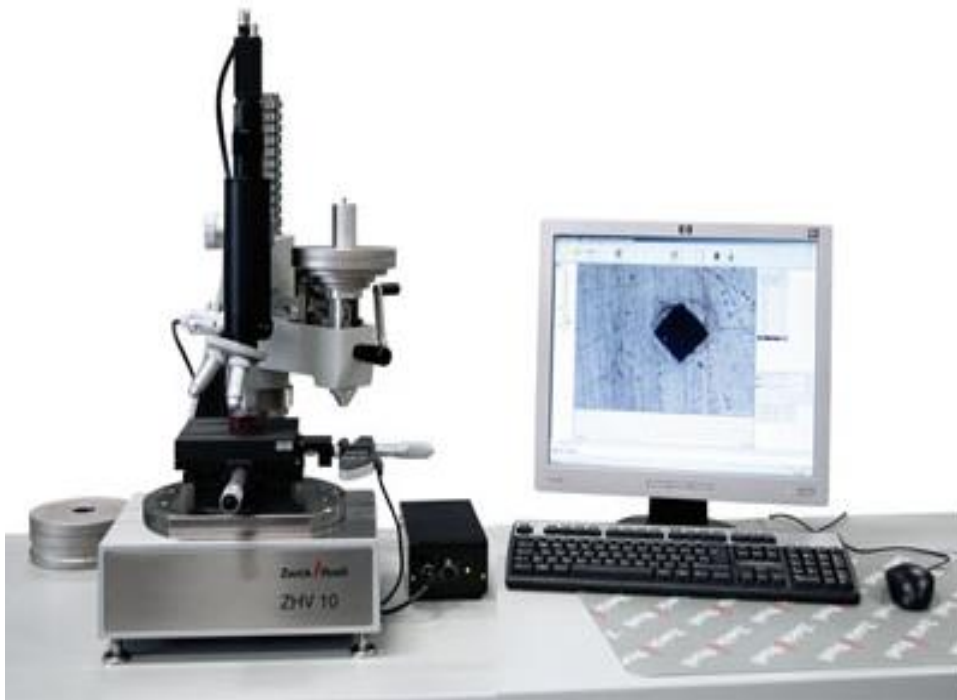


Figure II. 16: Duromètre Vickers Zwick/ZHV10

Le principe de mesure de la dureté Vickers (figure II. 17) se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à 136° . L'empreinte a donc la forme d'un carré ; on mesure les deux diagonales d_1 et d_2 de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur d en effectuant la moyenne de d_1 et d_2 . C'est (d) qui sera utilisé pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées.

La dureté Vickers HV est le quotient de la charge d'essai F par l'aire de l'empreinte de diagonale moyenne d , c'est-à-dire :

$$HV = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g \cdot d^2}$$

- H_V : dureté Vickers
- d_1 et d_2 : mesure de l'empreinte réalisée à 90° (2 diagonales du carré de l'empreinte) (mm)
- F : charge d'essai (N)

- g : accélération de la pesanteur

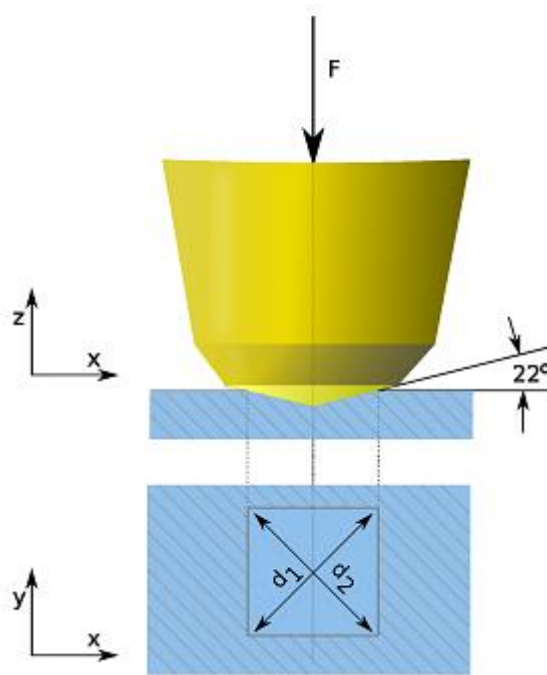
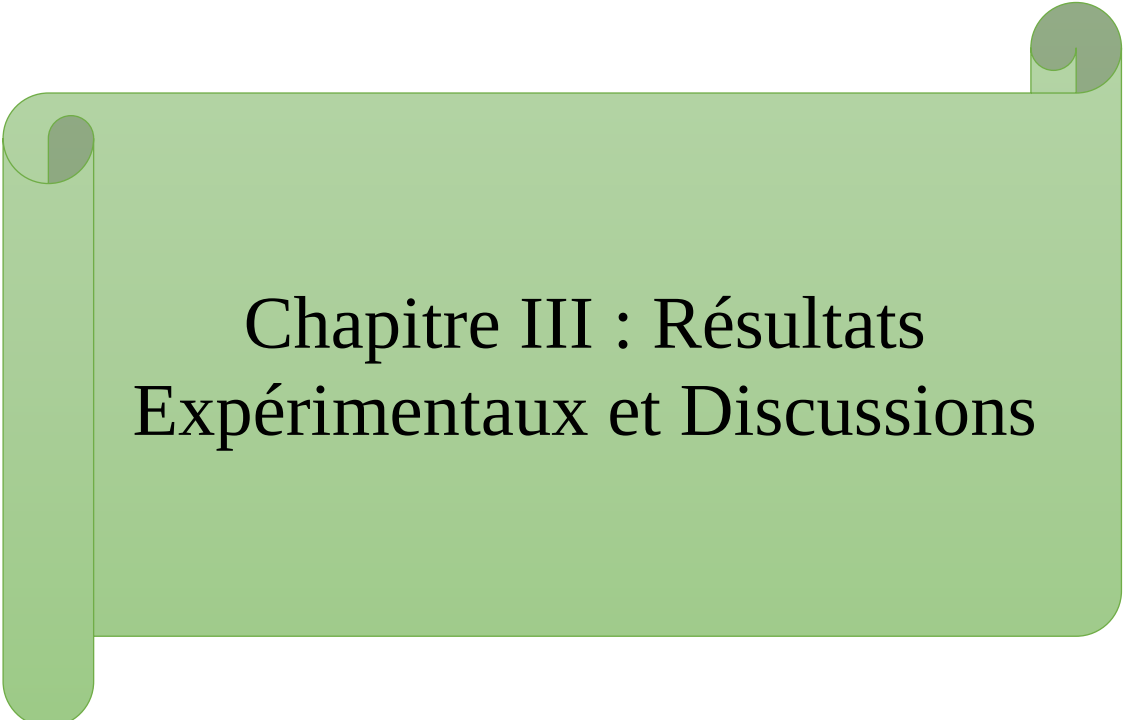


Figure II. 17: Principe de la mesure de dureté par la méthode Vickers

II.3 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, on a décrit les différentes étapes de fabrication des échantillons massive de l'alliage Mg-Cu ainsi les différents procédés utilisés pour la caractérisation structurale, microstructurale et mécanique de nos échantillons.

Les résultats obtenus de cette étude sont présentés dans le troisième chapitre.



Chapitre III : Résultats Expérimentaux et Discussions

Chapitre III

Résultats et Discussions

Introduction

Ce chapitre est consacré en premier lieu à l'étude structurale par diffraction des rayons X de l'alliage Cu-Sb frittés à 400, 450, et 500°C, puis une caractérisation des échantillons par MEB avec analyse de surface par EDS, et enfin on expose les résultats des essais de dureté effectués sur nos échantillons.

III .1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.1 présente les résultats de l'analyse par diffraction de rayons X réalisée sur les échantillons des produits obtenus par frittage à des températures (a) 400°C (b) 450°C et 500°C. . Les trois spectres montrent la coexistence des deux phases Cu_2Sb et Cu_3Sb . L'indexation des pics de diffractions ont été faite à l'aide du logiciel X'Pert HighScore qui contient une base de données correspondante aux cartes JCPDS des différents matériaux existants.

Sur le diagramme de diffraction des rayons X de la figure III.1(a), on remarque clairement que aucun pic relatif à Cu ou Sb n'a été détecté, ceci montre une grande réaction à l'état solide entre les éléments de l'alliage Cu et Sb qui se transforment entièrement et génère la formation de ces deux phases ou d'une autre manière on peut dire que les quantités de Cu et Sb ont été entièrement consommées. Le pic le plus intense appartient à la phase Cu_2Sb , et au vu de l'intensité de ce pic, on peut dire que la phase Cu_2Sb est la phase la plus abondante dans le composé.

Il est observé sur la figure III.1(b) l'apparition des deux phases Cu_2Sb et Cu_3Sb , mais avec une intensité de raies croissante dans les deux phases notamment la phase Cu_2Sb . Le pic le plus intense est celui correspondant à la phase Cu_2Sb , qui semble être la phase prédominante. L'augmentation des intensités des pics dans les deux phases s'explique par l'amélioration de la cristallinité des phases c'est-à-dire meilleure stabilité de phase.

La figure III.1(c), montre la formation simultanée des deux phases Cu_2Sb et Cu_3Sb avec des intensités de raies encore croissante, qui correspond vraisemblablement à une nette amélioration de la cristallinité des deux phases en comparaison avec les spectres des échantillons frittés à 400 et 450°C. Il semble aussi que l'existence de plusieurs pics plus intenses que ceux dans les spectres à 400 et 450°C, prouve que notre échantillon a une nette préférence d'orientation.

Ainsi, on peut dire que la croissance de la température de frittage de notre alliage Cu-Sb donne des composés plus cristallins avec une orientation préférée.

Enfin, ces résultats sont en parfait accord avec le diagramme de phase du système binaire Cu-Sb qui ne présente aucune variation de phase.

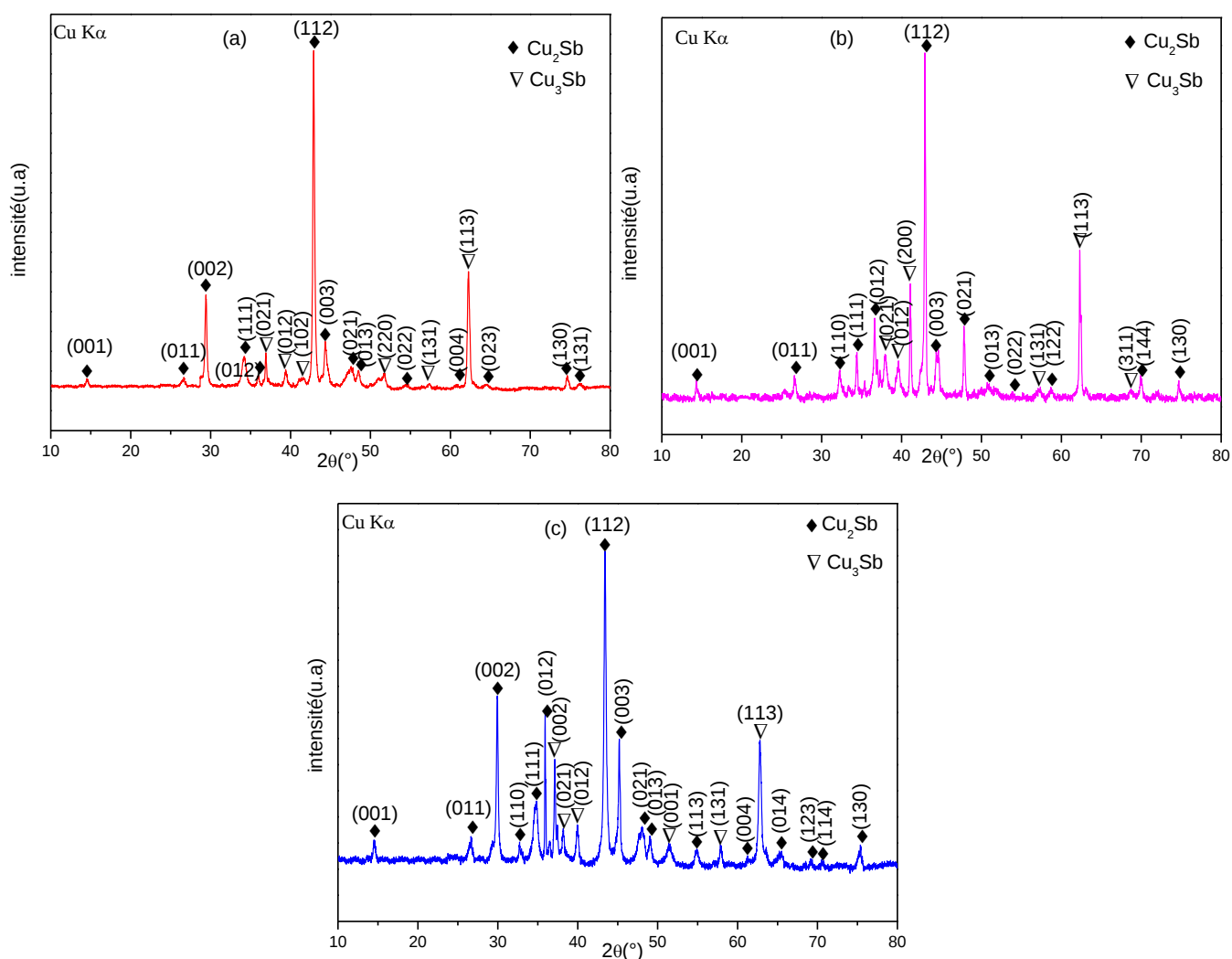


Figure III. 1 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage Cu-Sb synthétisé par frittage à des températures : (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C.

III.1.1 Variations de la taille moyenne des cristallites

Les tailles des cristallites des échantillons synthétisés par voie classique sont présentées sur la figure III.2. Nous pouvons voir que la taille des cristallites accroît sensiblement avec la température du frittage. Ce résultat peut être traduit par les distorsions du réseau cristallin de Cu sous l'effet de l'introduction des atomes Sb dans la matrice de Cu qui est généralement activée par, l'augmentation de la température de synthèse.

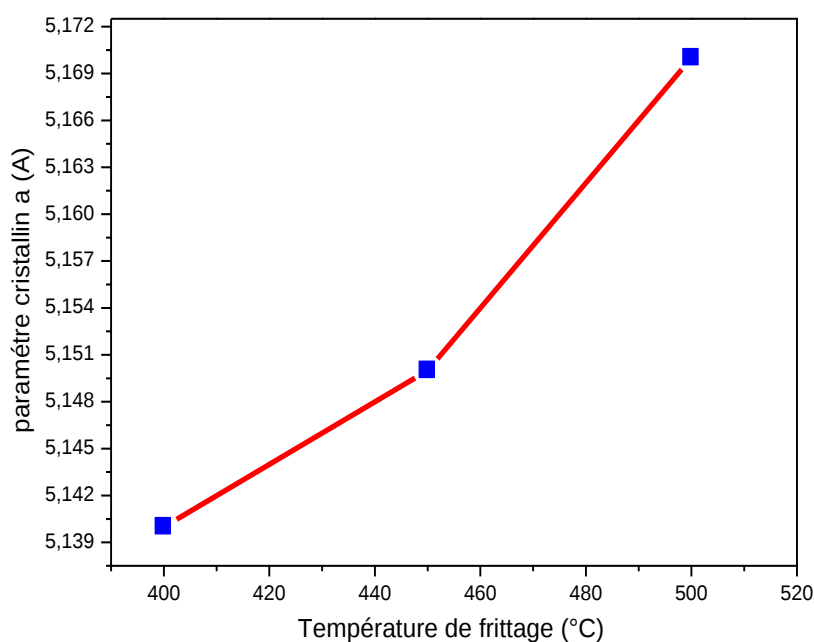


Figure III. 2 : Variation du paramètre cristallin de Cu_2Sb synthétisés par frittage.

III.1.2 Variations de la taille des grains

Les tailles des grains des échantillons synthétisés par voie classique (frittage) sont présentées sur la figure III.3. Nous pouvons voir que la taille des cristallites accroît sensiblement avec la température du frittage.

D'après la littérature, dans le mélange des poudres, la courbure qui résulte met la matière en compression du côté des petits grains, en tension du côté des gros. Le gradient de contrainte induit un flux de matière, ce qui provoque un déplacement des joints de grains vers leurs centres de courbure et donc un grossissement moyen des grains [43].

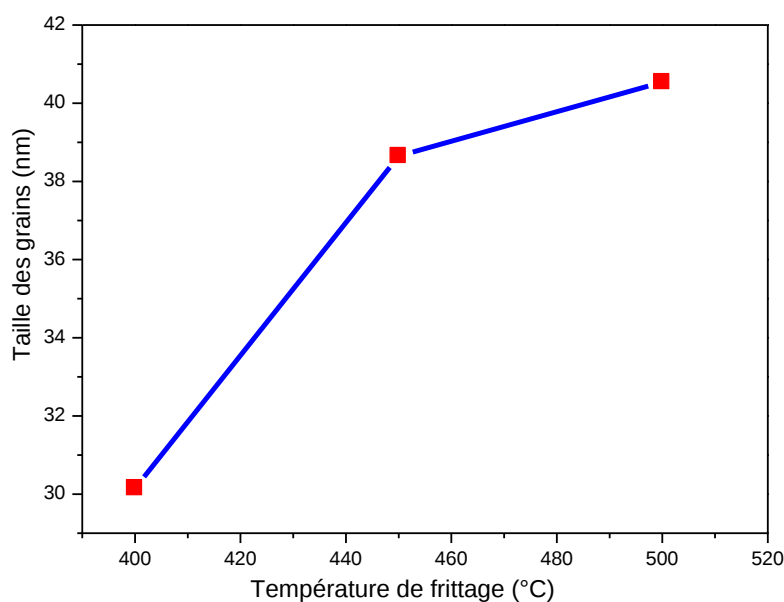


Figure III. 3 : Evolution de la taille des grains en fonction de la température de Cu_2Sb synthétisés par frittage.

III.2 Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) :

La figure III. 3 représente les micrographies obtenues par la microscopie électronique à balayage des échantillons $\text{Cu-33.33\%atm. Sb}$ après frittage à 400°C, 450°C, et à 500°C. Toutes les images montrent une surface constituée principalement de deux zones : une zone grise sombre, et une zone claire. La micrographie obtenue à 500°C est beaucoup plus nette en comparaison avec les deux autres images obtenues à 400 et 450°C, puisqu'elle est caractérisée par une zone claire constituée d'une répartition de structure cohérente, et par une zone sombre paraissant de structure homogène contenant quelques cristallites blanches claires.

Certains chercheurs ont rapporté que la composition de la zone grise sombre correspondait à la phase Cu_3Sb , alors que la région claire est caractéristique de la phase Cu_2Sb [44].

Ainsi, les résultats obtenus par DRX sont en bon accord avec les observations effectuées par MEB.

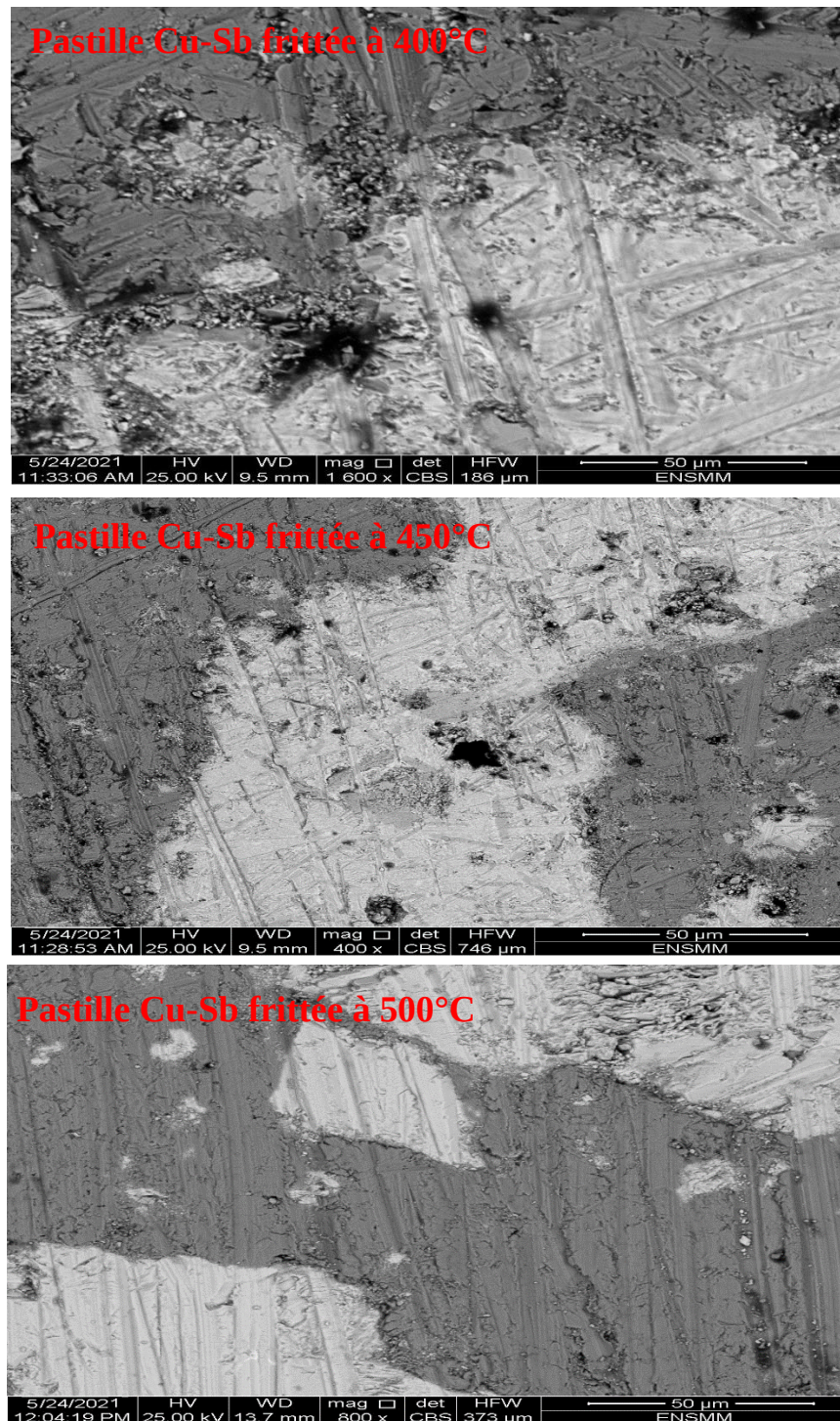


Figure III. 4 : Images MEB du composé obtenu par frittage à des températures 400,450, et 500°C

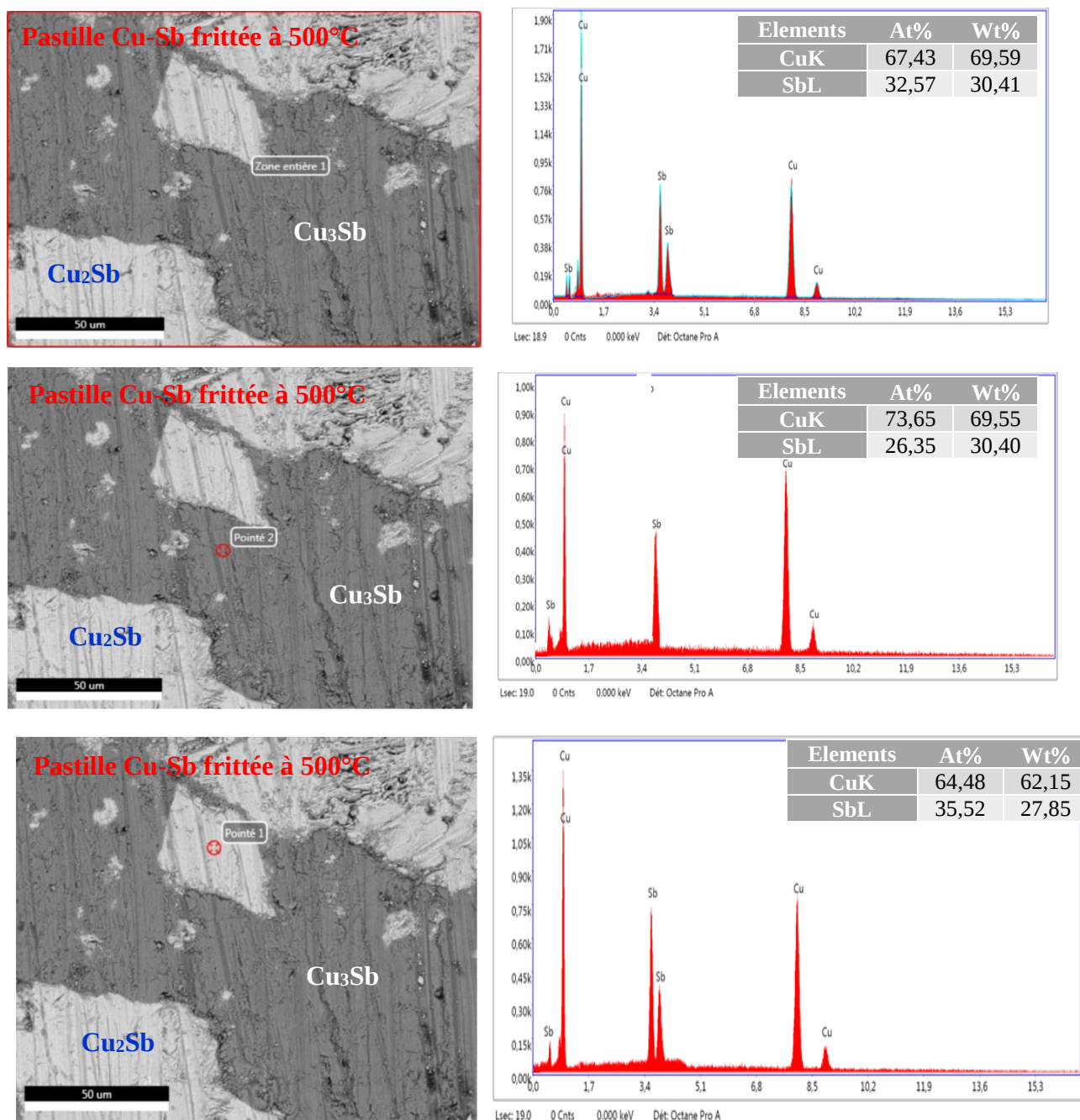


Figure III. 5 : Images MEB et diagramme EDX du composé obtenu par frittage à 500°C. Les indices de domaine est Zone entière1, Pointe2 et Pointe1 dans les images MEB correspondent respectivement à l'alliage Cu-Sb, $\beta\text{-Cu}_3\text{Sb}$ et la phase $\eta\text{-Cu}_2\text{Sb}$.

La figure III.5 présente Les images MEB et les spectres de microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) pour les domaines Zone entière1, Pointe2 et Pointe1, réalisé sur le produit obtenu par la technique de frittage à 500°C.

L'analyse EDS dans la Zone entière¹, nous donne une répartition massique de 33% de Sb et 67% de Cu, avoisinant une répartition atomique de l'ordre de 31% Sb et 69% Cu. Ces résultats sont analogues au % atomique de notre alliage Cu 66.66%-Sb 33.33%. par contre l'analyse EDS d'une pointe 2 de la région grise foncée caractéristique de la phase Cu₃Sb donne en % atomique : 30% Sb et 70% Cu. Ces résultats sont en bon accord avec le % atomique de notre échantillon et reflète une bonne cohérence de nos résultats expérimentaux avec la littérature. Pareillement, Les résultats d'analyse EDS d'une pointe 1 de la région grise qui sont en % atomique de l'ordre de 28% Sb et 72% Cu reflète parfaitement la phase Cu₂Sb. Ces Résultats en concordance avec les mesures effectuées par rayons X concernant la formation totale de chaque composé au cours de la réaction de frittage. Il est très important de noter aussi qu'aucun pic supplémentaire n'a été observé dans les spectres EDX. Ceci indique l'absence des impuretés et que la contamination par le processus de frittage et de l'atmosphère sont non mesurable.

III.3 Propriétés mécaniques

III.3.1 Essais de dureté

Des essais de dureté Vickers ont été réalisés sur un Duromètre Vickers Zwick/ZHV10. Pour toutes les essais, des charges de 200g, 500g, 1000g, 2000g et 5000g ont été utilisées avec un temps de maintien de 10s pour l'alliage Cu-Sb sous forme pastille dans des zones différentes de la surface à analyser. Les échantillons ont tous été polis mécaniquement jusqu'à obtenir un poli miroir par polisseuse manuelle Ø 200 à 250 mm de marque MECAPOL P 230 avec une vitesse variable 20 à 600 trs/min.

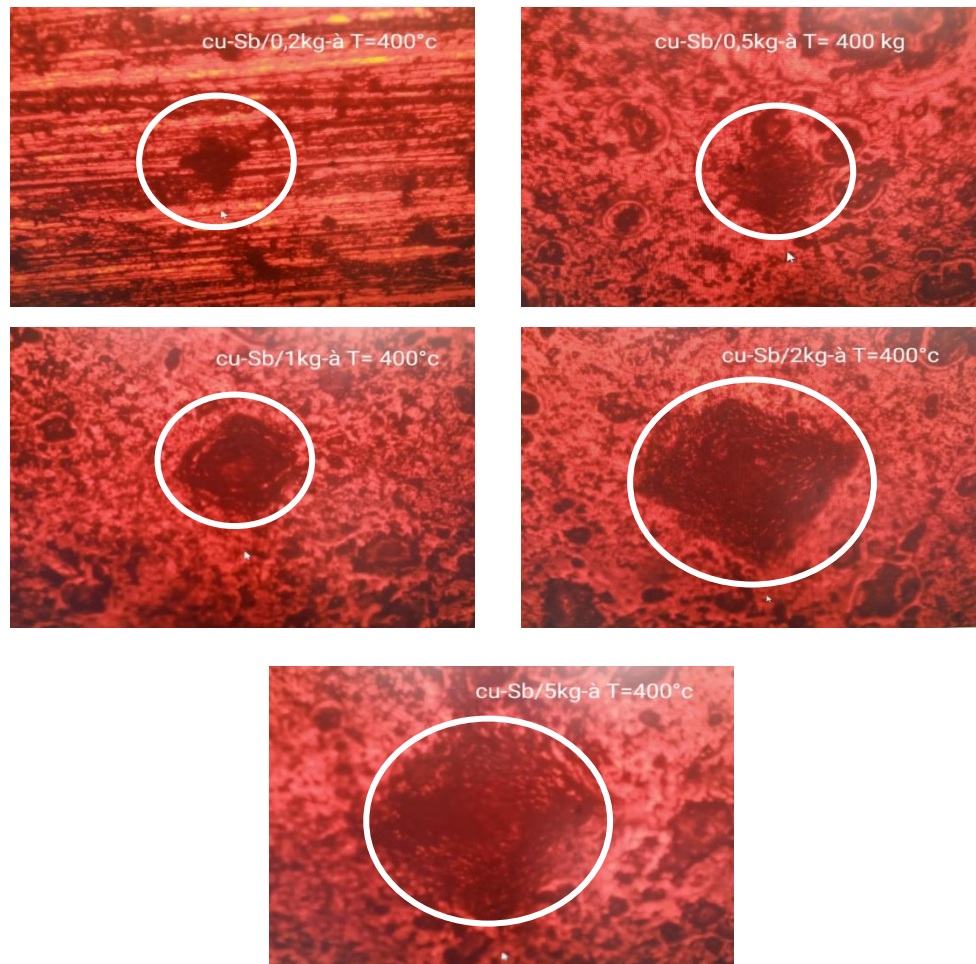
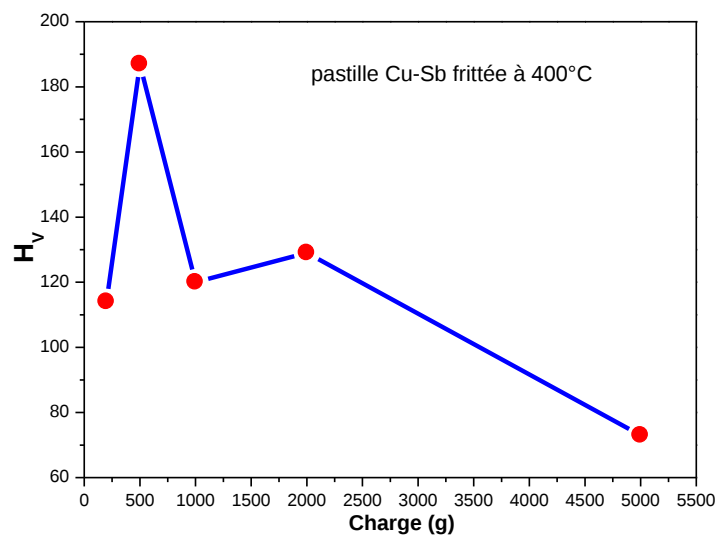


Figure III. 6 : Les empreintes à base carrée de différentes charges pour l'alliage Cu-Sb sous forme pastille frittée à 400°C observé en microscope optique.



Charge (g)	H _v
200	114
500	187
1000	120
2000	129
5000	73

Figure III.7 : Courbe de charge-HV obtenue par essais de dureté pour l'alliage Cu-Sb fritté à 400°C

Les images de la figure III.6 illustrent l'évolution de l'empreinte de dureté effectuée à température ambiante avec l'augmentation de la charge. Nous constatons l'agrandissement de la taille de l'empreinte avec l'accroissement de la charge, signifiant la diminution de la dureté (figure III.7).

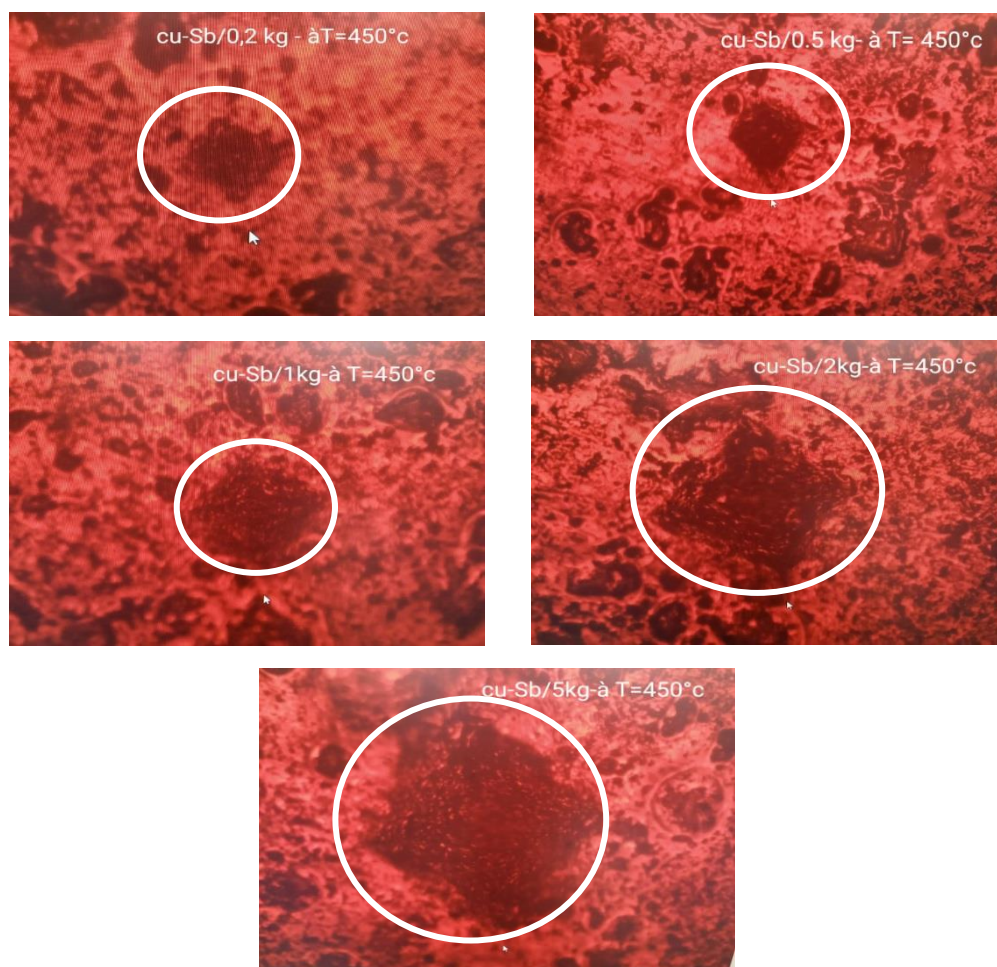
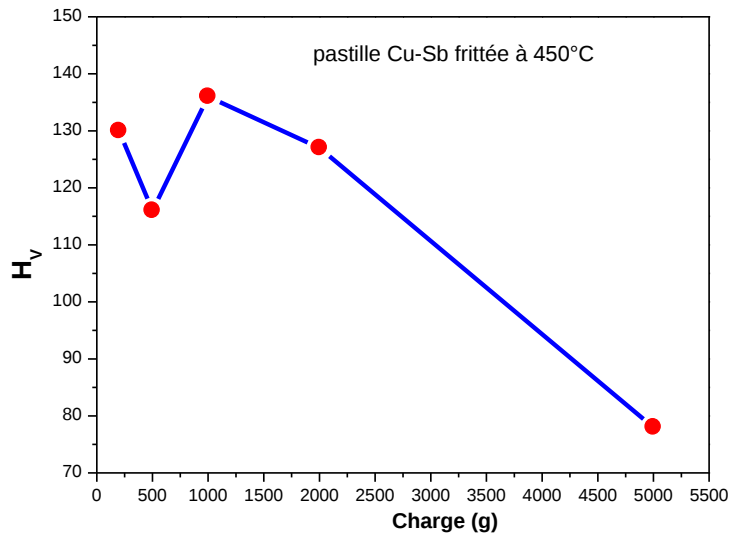


Figure III. 8 : Les empreintes à base carrée de différentes charges pour l'alliage Cu-Sb sous forme pastille frittée à 450°C observé en microscope optique

Des essais de dureté effectuée à température ambiante ont été réalisés à différentes charges pour l'alliage Cu-Sb fritté à 450°C, chaque charge induit un changement de l'empreinte montré dans la figure III.8. Nous constatons l'agrandissement de la taille de l'empreinte avec l'accroissement de la charge, signifiant la diminution de la dureté (figure III.9).



Charge (g)	H _V
200	130
500	116
1000	136
2000	127
5000	78

Figure III.9 : Courbe de charge-HV obtenue par essais de dureté pour l'alliage Cu-Sb fritté à 450°C

La figure III.10 présente des données expérimentales d'essais de dureté effectués à température ambiante avec différentes charges, fait sur la pastille cylindrique de l'alliage Cu-Sb fritté à 500°C. Il est intéressant de noter que l'agrandissement de l'empreinte est dû à l'augmentation de la charge. Signifiant la diminution de la dureté (figure III.11).

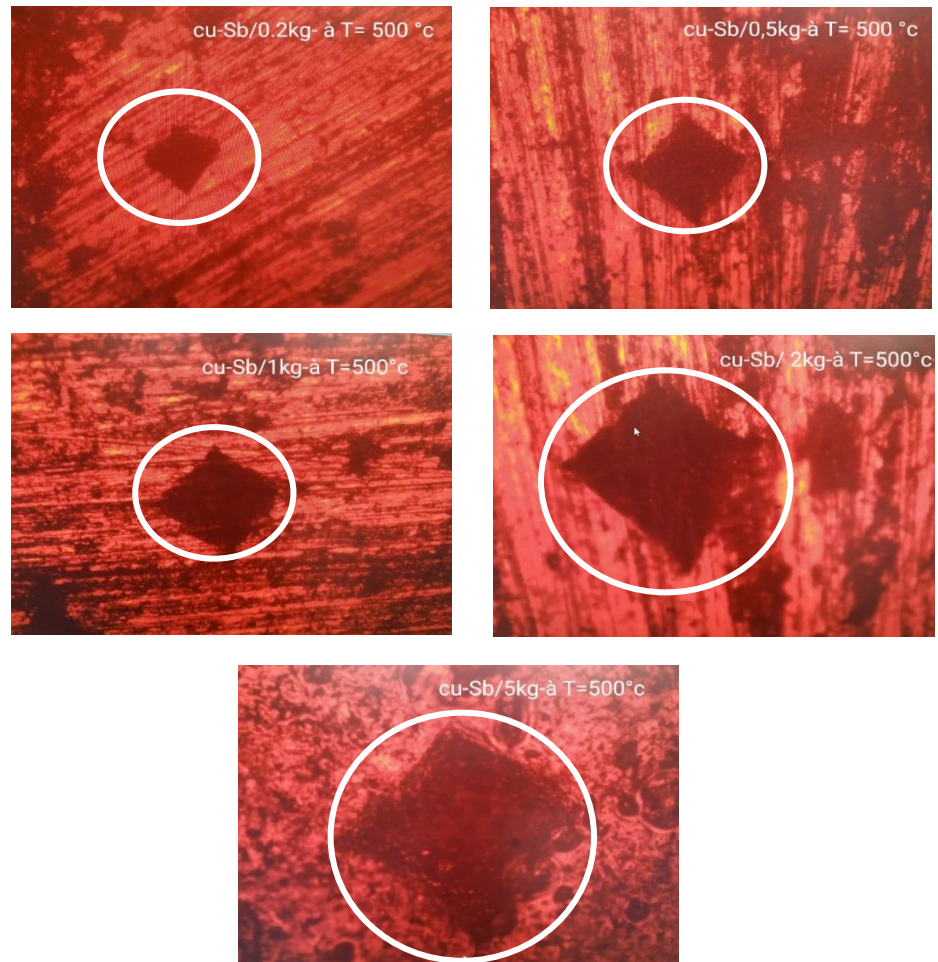
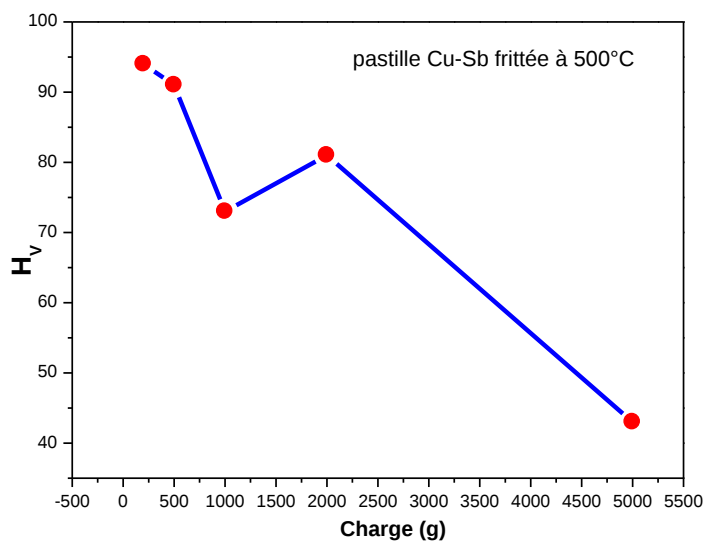


Figure III. 10 : Les empreintes à base carrée de différentes charges pour l'alliage Cu-Sb sous forme pastille frittée à 500°C observé en microscope optique

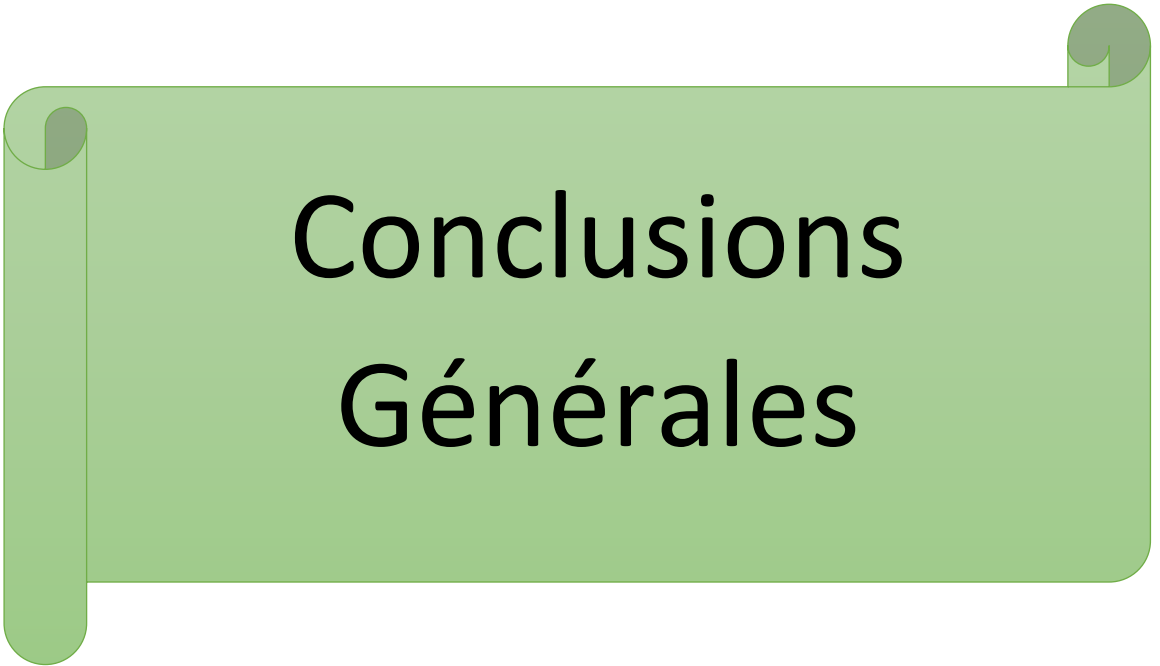


Charge (g)	H _V
200	94
500	91
1000	73
2000	81
5000	43

Figure III.11 : Courbe de charge-HV obtenue par essais de dureté pour l'alliage Cu-Sb fritté à 500°C

III.4 Conclusion du chapitre

L'élaboration de l'alliage Cu-Sb a été réalisé avec succès, à l'aide de four à moufle de type Nabertherm Modèle : HTC 14/03, pour des températures de frittage choisies qui sont : 400°C, 450°C et 500°C. Les échantillons obtenus ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX), par microscopie électronique à balayage (MEB) et étudier les propriétés mécanique par les essais de dureté.



Conclusions Générales

- Les techniques de broyage, de compression, et de frittage utilisées à partir de poudres de Cu et de Sb nous a permis l'élaboration d'échantillons sous forme de pastilles cohérentes de composition nominale Cu-33.33%atm. Sb
- L'analyse structurale par Rayons X des échantillons frittés à 400,450, et 500°C nous a permis d'identifier deux phases : Cu_2Sb et Cu_3Sb . Les pics de Rayons X obtenus après frittage à 500°C sont plus intenses, ce qui correspond à cette température une nette amélioration de la cristallinité.
- L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage MEB des surfaces des échantillons frittés à 400,450, et 500°C a montré l'existence de deux régions. Une région grise foncée et une deuxième grise claire.
- L'analyse EDS nous a permis d'identifier ces deux régions. Une région grise foncée correspondant à la phase Cu_3Sb et une région grise claire appartenant à la phase Cu_2Sb .
- La morphologie de la surface d'un échantillon Cu-Sb après frittage à 500°C, montre une image de surface, qui semble d'une netteté remarquable. Elle est constituée principalement de deux régions cohérentes caractérisées par une distribution structurale homogène : une région grise foncée correspondait à la phase Cu_3Sb et une région grise claire appartenant à la phase Cu_2Sb . Ces deux phases ont été vérifiées par DRX après frittage à 500°C montrant des pics plus ou moins intenses attribués à ces deux phases.
- Les meilleurs résultats des essais de dureté Vickers effectués sur tous nos échantillons frittés sont obtenus sur les échantillons frittés à 450°C.
- Les meilleurs résultats de HV ont été utilisés pour déterminer la limite élastique utilisant la loi de Tabor. Cette valeur est égale à 450 Pa.
- Les résultats des essais de dureté Vickers effectués sur des échantillons après frittage à 400,450, et 500°C nous a permis de conclure que notre matériau est fragile.

Références

- [1] M. Winter, J.O. Besenhard, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 31.
- [2] N. Tamura, R. Ohshita, M. Fujimoto, J. *Electrochem. Soc.* 150 (2003)A679.
- [3] J.G. Ren, K. Wang, X.M. He, C.Y. Jiang, C.R. Wan, W.H. Pu, *Prog. Chem.*17 (2005) 597.
- [4] L.M.L. Fransson, J.T. Vaughey, R. Benedek, K. Edstrom, J.O. Thomas, M.M. Thackeray, Phase transitions in lithiated Cu₂Sb anodes for lithium batteries: an in situ X-ray diffraction study, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 317e323.
- [5] L.M.L. Fransson, J.T. Vaughey, R. Benedek, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 317.
- [6] K. Xu, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303
- [7] R. Yazami, Ph. Touzain, *J. Power Sources* 9 (1983) 365
- [8] R. Yazami, D. Guerard, *J. Power Sources* 43 (1993) 39
- [9] M. Winter, J.O. Besenhard, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 31.
- [10] N. Tamura, R. Ohshita, M. Fujimoto, J. *Electrochem. Soc.* 150 (2003)A679.
- [11] J.G. Ren, K. Wang, X.M. He, C.Y. Jiang, C.R. Wan, W.H. Pu, *Prog. Chem.*17 (2005) 597.
- [12] L.M.L. Fransson, J.T. Vaughey, R. Benedek, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 317.
- [13] S.W. Song, R.P. Reade, E.J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1012.
- [14] German, R.M. *Sintering theory and practice*. Wiley-interscience publication, ed. John Wiley et sons. 1996, New York.
- [15] Bernache-Assolant, *Les mécanismes de densification en phase solide, in chimie-physique du frittage*. 1993, Hermès :Paris, p. 165-222.
- [16] Damien Gendron, *Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain*, thèse doctorat, université Bordeaux1, septembre 2001, p.9
- [17] Traore. k., Kabre t. S., Blanchart p., *Sintering of a clay from Burkina Faso by dilatometry. Influence of the applied load and the pre-sintering heating rate*. *Ceramics International*, 2001, vol. 27, p : 875-882.
- [18] Fantozzi G. *Introduction générale aux céramiques*. In : *Science & technologies céramiques*. Fantozzi G., Le Gallet S., Nièpce J.-C. EDP sciences, 2009.
- [19] L. Gion, *Aspect Théorique et Pratique Du Frittage Des Oxydes Purs* , « Extrait de l'industrie céramique », France, p : 159-163 (1969)
- [20] German R.M. *Sintering theory and practice*. John Wiley and sons, New-York, 1996.

- [21] Bernache-Assolant D., Bonnet J.-P. Frittage : Aspects physicochimiques – Partie 2 : frittage en phase liquide. Techniques de l'Ingénieur, AF 6 621, 2005.
- [22] Antoine MALINGE, étude du frittage de poudres de carbure de silicium de taille nanométrique application à l'élaboration de fibres. Thèse soutenue à BORDEAUX 1, 2011.
- [23] J.P.Bonnet, D.Bernache-Assolant, Techniques de l'Ingénieur, AF 6620, 2005.
- [24] J. L. Charmant, Les Céramiques Thermomécanique, presses du CNRS, p : 18-22 France (1989).
- [25] Thomazic, A., 2010. Elaboration de multimatériaux multifonctionnels par métallurgie des poudres. Mécanismes de frittage de biomatériaux. Institut Polytechnique de Grenoble,
- [26] Coble R.L., "Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models", Journal of Applied Physics, Vol. 32, pp., 787-792, 1961.
- [27] Ashby M.F., "A first report on sintering diagrams", Acta Metallurgica, Vol. 22, pp. 275-289, 1974.
- [28] "Sintering theory and practice", R. M. German, Ed. John Wiley and Sons, 1996.
- [29] Catherine Arminjon, section 2, Le cuivre, le bronze, le laiton, dans l'article « Arts du métal », Encyclopædia Universalis, Corpus 14, 2002, p. 963-977.
- [30] Hubert Brill, Jean-Jacques Perichaud, « Les gisements d'antimoine » dans Les richesses du sous-sol en Auvergne et Limousin, 1986, édité par la ville d'Aurillac, p. 165-178.
- [31] A. T. Paxton "Deformation twinning in the intermetallic compound Cu_2Sb ", Philosophical Magazine A, 52, 4, 573 (1985).
- [32] S. NORO, M A G N E T I C A N D N M R M E A S U R E M E N T S O N Cu_2Sb , PHYSICS LETTERS Volume 47A, number 6 (1974).
- [33] Massalski TB (1990) Cu–Sb (copper–antimony). In: Binary alloy phase diagrams, vol 2, 2nd edn. The Materials Information Society, Materials Park
- [34]. Gunzel E, Schubert K (1958) Z Metallkd 49:124
- [35] Y. Chen, R. Le Hazif and G. Martin, Sol. Stat. Pheno., 23 (1992) 271.
- [36] Pierre Gravereau "Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres", ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1, 2012.
- [37]. Suryanarayanan, R., & Mitchell, A. G. (1985). Evaluation of two concepts of crystallinity using calcium gluceptate as a model compound. International journal of pharmaceuticals, 24(1), 1-17.

- [38].Young, R. A., & Wiles, D. B. (1982). Profile shape functions in Rietveld refinements *Journal of Applied Crystallography*, 15(4), 430-438.
- [39].Novikov, V. (2002). Concise dictionary of materials science:structure and characterization of polycrystalline materials. CRC Press.
- [40].Hauk, V. (Ed.). (1997). Structural and residual stress analysis by nondestructive methods: Evaluation-Application-Assessment. Elsevier.
- [41].Scherrer, P. (1912). Bestimmung derinneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen (pp. 387-409). Springer Berlin Heidelberg.
- [42] A. Zaluska, H. Matyja, *J. Mat. Sci.* 18 (1983) 2163.

Name and formula

Reference code: 98-062-8984

Compound name: Copper Antimonide (2/1)

Common name: Copper Antimonide (2/1)

Chemical formula: Cu_2Sb_1

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal

Space group: P 4/n m m

Space group number: 129

a (Å): 4,0010

b (Å): 4,0010

c (Å): 6,1040

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 8,46

Volume of cell (10⁶ pm³): 97,71

Z: 2,00

RIR: 7,21

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
User Metallic

Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 01/02/2010

Modification Date: 30/12/1899

Original ICSD space group: P4/MMZ. Atom positions from 42323, not refined. At least one temperature factor missing in the paper.. No R value given in the paper.. X-ray diffraction (powder)

Structure type: Cu_2Sb . Standard deviation missing in cell constants. Metals structure type Cu_2Sb

Metals Sdata Record: INT= film; RAD= Cu; APP= Unicam

Metals formula record: Cu_2Sb (z = 2) P4/MM. Cell and Type only determined by the author(s). Coordinates estimated by the editor in analogy to isotypic compounds.

Structure type: Cu_2Sb

Recording date: 2/1/2010

ANX formula: A2X

Z: 2

Calculated density: 8.46

Pearson code: tP6

Wyckoff code: c2 a

Publication title: Electrical resistivity, Hall coefficient, and thermoelectric power of Au Sb₂ and Cu_2Sb

ICSD collection code: 628984

Structure: Cu_2Sb

Chemical Name: Copper Antimonide (2/1)

Second Chemical Formula: Cu_2Sb

References

Structure: Pearson, W.B., *Canadian Journal of Physics*, **42**, 519 - 525, (1964)

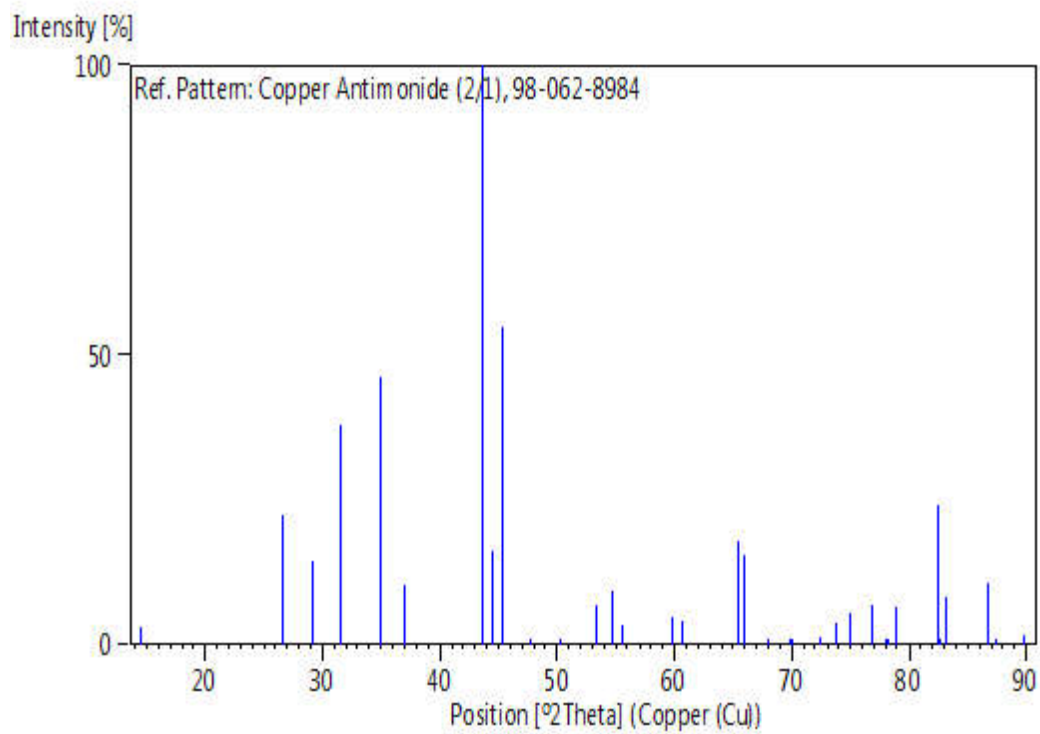
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	6,10400	14,500	3,2
2	0	1	1	3,34622	26,618	22,3
3	0	0	2	3,05200	29,238	14,6
4	1	1	0	2,82913	31,599	37,8
5	1	1	1	2,56683	34,927	46,2
6	0	1	2	2,42660	37,016	10,2
7	1	1	2	2,07482	43,587	100,0
8	0	0	3	2,03467	44,492	16,2
9	0	2	0	2,00050	45,294	55,0
10	0	2	1	1,90101	47,808	0,5
11	0	1	3	1,81362	50,267	0,3
12	1	2	1	1,71705	53,310	6,8
13	0	2	2	1,67311	54,826	9,3
14	1	1	3	1,65184	55,592	3,5
15	1	2	2	1,54358	59,872	4,8
16	0	0	4	1,52600	60,634	4,0
17	0	2	3	1,42649	65,367	18,0
18	0	1	4	1,42581	65,402	4,3
19	2	2	0	1,41457	65,988	15,6
20	2	2	1	1,37805	67,971	0,1
21	1	2	3	1,34365	69,960	0,4
22	1	1	4	1,34308	69,994	0,4
23	0	3	1	1,30293	72,485	1,4
24	2	2	2	1,28342	73,768	3,6
25	1	3	0	1,26523	75,009	5,4
26	1	3	1	1,23889	76,890	6,9
27	0	3	2	1,22208	78,147	1,1
28	0	0	5	1,22080	78,245	0,8
29	0	2	4	1,21330	78,822	6,4
30	1	3	2	1,16878	82,457	24,0
31	0	1	5	1,16765	82,554	0,6
32	2	2	3	1,16145	83,092	8,3
33	1	2	4	1,16109	83,124	4,4
34	1	1	5	1,12090	86,821	10,6
35	0	3	3	1,11541	87,355	0,1
36	2	3	1	1,09178	89,747	1,8

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	SB1	Sb	0,25000	0,25000	0,70000	0,5000	1,0000	2c
2	CU1	Cu	0,25000	0,25000	0,27000	0,5000	1,0000	2c
3	CU2	Cu	0,75000	0,25000	0,00000	0,5000	1,0000	2a

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 98-004-4479

Compound name: Copper(I) Antimonide - Kappa

Common name: Copper(I) Antimonide - Kappa

Chemical formula: Cu_3Sb_1

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic

Space group: P m m n

Space group number: 59

a (Å): 4,4310

b (Å): 5,5040

c (Å): 4,8530

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 8,76

Volume of cell (10⁶ pm³): 118,36

Z: 2,00

RIR: 7,41

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
User Metallic

Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 16/12/2000

Modification Date: 30/12/1899

Original ICSD space group: PMMNZ. The coordinates are those given in the paper but the atomic distances do not agree with those calculated during testing. The coordinates are probably correct.. At least one temperature factor missing in the paper.. No R value given in the paper.. X-ray diffraction (powder)

Structure type: Cu₃Ti. Standard deviation missing in cell constants

The structure has been assigned a PDF number (experimental powder diffraction data): 11-72

The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data): 01-089-3813

Structure type: Cu₃Ti

Recording date: 12/16/2000

ANX formula: A3X

Z: 2

Calculated density: 8.76

Pearson code: oP8

Wyckoff code: f b a

PDF code: 00-011-0072

Structure TIDY: TRANS b,a,-c origin 1/2 1/2 0

Publication title: Strukturuntersuchungen im System Kupfer-Antimon

ICSD collection code: 44479

Structure: Cu₃Ti

Chemical Name: Copper(I) Antimonide - Kappa

Second Chemical Formula: Cu₃ Sb**References**Structure: Schubert, K.;Guenzel, E., *Zeitschrift fuer Metallkunde*, **49**, 124 - 133, (1958)**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	4,85300	18,266	1,3
2	0	1	1	3,64010	24,434	7,7
3	1	1	0	3,45151	25,791	9,4
4	1	0	1	3,27223	27,231	7,5
5	1	1	1	2,81269	31,789	3,2
6	0	2	0	2,75200	32,509	2,6
7	0	0	2	2,42650	37,018	14,1
8	0	2	1	2,39389	37,541	23,2
9	0	1	2	2,22031	40,600	2,4
10	2	0	0	2,21550	40,692	38,6
11	1	0	2	2,12827	42,438	48,7
12	1	2	1	2,10616	42,906	100,0
13	2	0	1	2,01541	44,941	0,3
14	1	1	2	1,98504	45,667	0,8
15	2	1	1	1,89253	48,036	2,5
16	0	2	2	1,82005	50,077	1,0
17	2	2	0	1,72575	53,020	1,3
18	0	3	1	1,71613	53,341	0,9
19	1	3	0	1,69511	54,056	1,3
20	1	2	2	1,68356	54,457	1,2
21	2	0	2	1,63611	56,174	7,5
22	2	2	1	1,62601	56,554	12,5
23	0	0	3	1,61767	56,872	0,5
24	1	3	1	1,60029	57,547	0,6
25	2	1	2	1,56829	58,835	1,7
26	0	1	3	1,55202	59,514	0,0
27	1	0	3	1,51957	60,918	0,2
28	1	1	3	1,46477	63,456	1,7
29	0	3	2	1,46344	63,520	0,7
30	3	1	0	1,42653	65,365	0,7
31	3	0	1	1,41301	66,070	0,6
32	2	2	2	1,40635	66,423	0,8
33	0	2	3	1,39458	67,057	14,4
34	1	3	2	1,38961	67,329	0,3
35	0	4	0	1,37600	68,085	6,9
36	3	1	1	1,36863	68,503	0,4
37	2	3	1	1,35671	69,190	0,9
38	1	2	3	1,33025	70,770	0,1
39	0	4	1	1,32382	71,166	0,1
40	2	0	3	1,30647	72,258	0,5
41	2	1	3	1,27115	74,600	0,0
42	1	4	1	1,26842	74,788	0,9
43	3	0	2	1,26165	75,258	7,1
44	3	2	1	1,25700	75,586	14,8
45	3	1	2	1,22976	77,568	0,2
46	2	3	2	1,22109	78,222	0,7
47	0	3	3	1,21337	78,817	0,0
48	0	0	4	1,21325	78,826	0,8

49	0	4	2	1,19694	80,115	2,2
50	0	1	4	1,18481	81,106	0,3
51	2	2	3	1,18023	81,487	15,1
52	1	3	3	1,17028	82,328	0,8
53	1	0	4	1,17018	82,337	5,8
54	2	4	0	1,16890	82,447	7,4
55	1	4	2	1,15553	83,614	10,2
56	3	3	0	1,15050	84,062	0,4
57	3	2	2	1,14687	84,389	0,4
58	1	1	4	1,14460	84,596	0,3
59	2	4	1	1,13640	85,350	0,1
60	3	3	1	1,11947	86,958	0,2
61	0	2	4	1,11015	87,874	0,0
62	4	0	0	1,10775	88,114	3,1
63	3	0	3	1,09074	89,856	0,1

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	SB1	Sb	0,25000	0,25000	0,17000	0,5000	1,0000	2a
2	CU1	Cu	0,25000	0,00000	0,66300	0,5000	1,0000	4e
3	CU2	Cu	0,25000	0,75000	0,18000	0,5000	1,0000	2b

Stick Pattern

