

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

UNIVERSITÉ CHADLI BENDJEDID - EL TARGH



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

Elaboration par frittage avec phase liquide et caractérisation d'un alliage binaire Fer-Antimoine (30% Sb)

Présenté par :
SMILI Soumia

Dirigé par :
Dr REDOUANI Locif
Mr LAIDI Rebah

Jury de soutenance :

TEBIB Wassila	Présidente	Professeur	Université - El Targh
REDOUANI Locif	Rapporteur	MCA	Université -El Targh
LAIDI Rebah	Co-encadrant	Doctorant	Université -El Targh
GANFOUD Fatma	Examinatrice	MCB	Université -El Targh

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Tout d'abord je rends grâce à Dieu, lui qui m'a permis d'être bien portant afin d'effectuer ce travail du début jusqu'à la fin.

Je remercie mes parents respectifs pour leurs soutiens durant mon parcours de formation.

Je tiens à remercier mon encadrant Dr.Locif Redouani, enseignant à l'université de Chadli Bendjedid - El Tarf, qui m'a guidé avec ses orientations, ses conseils et ses critiques tout au long de ce travail de recherche.

Je remercie également mon Co-encadrant Mr.Laidi Rabah pour m'avoir aidé, enrichis et comblés de conseils dans ce travail.

Mes remerciements vont aussi à la présidente du jury Pr.Tebib Wassila et l'examinatrice Dr.Ganfoud Fatma, pour l'honneur qu'elles m'ont fait en acceptant d'évaluer ce travail et de participer à la soutenance.

J'adresse des remerciements à madame Bendjemaa Soria et Monsieur Kherici Sofiane pour m'avoir aidé dans l'élaboration des échantillons.

Mes remerciements aussi au Pr. Kettache Abdelkader, enseignant à l'université Badji Mokhtar de Annaba pour son aide dans la réalisation les essais mécaniques.

Je remercie aussi Dr. Gurairia Amina, chercheur dans l'unité de recherche des matériaux avancés qui m'a aidé dans l'observation optique.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Liste des figures.....	1
Liste des tableaux.....	3
Introduction générale.....	5

Chapitre I: Etude Bibliographique

I.1 Introduction.....	8
I.2 Les alliages fer-antimoine.....	8
I.1.1 Le fer.....	8
I.1.2 L'antimoine.....	9
I.1.3 Diagramme d'équilibre fer-antimoine.....	9
I.1.4 Données cristallographiques de système Fe-Sb.....	11
I.3 Frittage avec phase liquide.....	11
I.3.1 Définition de frittage avec liquide.....	12
I.3.2 Les étapes de frittage avec phase liquide.....	12
I.3.3 Avantages et inconvénients de frittage avec phase liquide.....	18
I.3.4 Applications de frittage avec phase liquide.....	19

Chapitre II: Procédures expérimentales

II.1 Introduction.....	22
II.2 Elaboration des échantillons.....	22
II.2.1 Pesé des poudres.....	22
II.2.2 Mixage des poudres.....	24
II.2.3 Le compactage.....	25
II.2.4 Le frittage.....	27
II.3 Techniques de caractérisation.....	31
II.3.1 Mesure de la densité.....	31
II.3.2 L'analyse des phases par diffraction des rayons X.....	32
II.3.3 Observation optique.....	36
II.3.4 Essai de microdureté Vickers.....	38

Chapitre III: Résultats et discussion

III.1 Introduction.....	42
III.2 Mesure de la densité.....	42
III.3 Résultats de l'analyse par DRX.....	43
III.4 L'observation par le microscope optique.....	47
III.5 Résultats de l'essai de microdureté Vickers.....	50
Conclusion générale.....	52
Références bibliographiques.....	55

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Le diagramme d'équilibre Fe-Sb	10
I.2	La structure cristallographique du composé FeSb	11
I.3	Trois principaux stades du frittage en phase liquide : réarrangement, dissolution précipitation et frittage du squelette solide	12
I.4	Graphique montrant l'impact du volume du liquide sur la densification du système et les stades qui y sont impliqués	13
I.5	Influence de l'angle de contact θ et du volume de la phase liquide sur les forces de contact entre les particules	14
I.6	Une micrographie électronique à balayage montrant le pontage entre grains solides associés à un liquide de mouillage au cours du stade initial du frittage en phase liquide	15
I.7	Trois modes de densification lors du stade intermédiaire du frittage ; (a) aplatissement des contacts, (b) dissolution des petites particules, (c) liaisons à l'état solide	17
II.1	Les poudres de fer et d'antimoine	22
II.2	Balance électronique Adventurer Pro AV812C.	23
II.3	La boîte à gants de marque PLAS-LABS	23
II.4	La pesé des poudres	24
II.5	Agitateur des poudres DRAGON-LAB MX-F.	25
II.6	L'ensemble de la matrice du compactage.	25
II.7	Presse hydraulique uniaxiale de type SPECAC	26
II.8	Préparation de la matrice de compactage.	27
II.9	Compactage uni axiale du comprimé à une pression de 15 tonnes	27
II.10	Forme de comprimé après le compactage.	27
II.11	Le four utilisé dans l'opération de frittage de la marque NABERTHERM	28
II.12	Mise en place de l'échantillon dans l'enceinte du four.	29

II.13	La courbe de frittage de l'alliage binaire FeSb fritté à 700°C et refroidit au sein du four.	30
II.14	La courbe de frittage de l'alliage binaire FeSb fritté à 700°C et refroidit à l'air.	30
II.15	L'échantillon dans le creuset après frittage refroidit à l'air.	31
II.16	Densimètre électronique Adventurer.	32
II.17	Schéma illustre le principe de la diffraction des rayons X	33
II.18	Diffractomètre D8 ADVANCE –ECO	35
II.19	Polissage à l'aide d'une polisseuse automatique double disques	35
II.20	L'échantillon après polissage.	35
II.21	L'échantillon pendant l'analyse par DRX.	36
II.22	Microscope optique NIKON LV150N.	37
II.23	Les échantillons après découpage et enrobage	37
II.24	Principe de l'essai Vickers	38
II.25	Pénétrateur de l'essai VICKERS	38
II.26	Nettoyage ultrasonique de l'échantillon	39
II.27	Microduromètre de marque ROMO GOST 7865-56	40
III.1	Diffractogrammes obtenus pour le système Fe-Sb (Fe-30% Sb) avant et après frittage refroidit par deux modes différents	43
III.2	Affinement Rietveld à l'aide du logiciel Maud du diffractogramme des poudres de base de fer et d'antimoine avant frittage.	44
III.3	Diffractogramme obtenu pour le Fe Sb fritté et refroidit dans le four.	45
III.4	Diffractogramme obtenu pour le FeSb fritté et refroidit à l'air	45
III.5	La microstructure observé par le microscope optique de l'alliage binaire FeSb fritté et refroidit lentement avec un grossissement $\times 100$	47
III.6	La microstructure observé par le microscope optique de l'alliage binaire FeSb fritté et refroidit lentement avec un grossissement $\times 200$	48
III.7	La microstructure observé par le microscope optique de l'alliage binaire FeSb fritté et refroidit à l'air avec un grossissement $\times 100$	48
III.8	La microstructure observé par le microscope optique de l'alliage binaire FeSb fritté et refroidit à l'air avec un grossissement $\times 200$	49

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I.1	Exemples de systèmes et d'applications de frittage en phase liquide	10
I.2	Exemples de systèmes et d'applications de frittage en phase liquide	20
III.1	Les densités réelles et relatives avant et après frittage	42
III.2	Caractéristiques structurales des phases obtenues par la diffraction des rayons X de l'alliage binaire FeSb	46
III.3	Résultats de microdureté Vickers	50

Introduction Générale

Au cours des dernières années, les activités impliquant des matériaux particuliers ont connu une croissance rapide en raison des avantages reconnus en matière de fabrication. Cette croissance est attribuée à plusieurs facteurs : une préoccupation accrue pour l'utilisation de l'énergie, le désir de mieux contrôler la microstructure des matériaux d'ingénierie, le besoin d'une meilleure économie des matériaux, pressions sociétales et économiques pour une productivité et une qualité accrues, les exigences de combinaisons de propriétés uniques pour des applications à haute performance et le désir de produire des formes nettes. En conséquence, le frittage avec phase liquide (FPL) a fait l'objet d'une attention accrue dans le cadre de la croissance du traitement des matériaux particuliers, et les applications commerciales de ce type de frittage sont en pleine expansion [1].

L'avantage de ce procédé de métallurgie des poudres (MDP) réside dans le fait que la durée de l'opération est en général courte et que la pression utilisée peut être faible puisque, pour une teneur convenable en éléments à plus bas point de fusion, la phase liquide remplit entièrement les cavités comprises entre les particules du constituant à point de fusion élevé. Il résulte d'ailleurs de cette dernière propriété que la densité obtenue par ce procédé est souvent très proche de la densité théorique [2].

Le but de ce travail est justement d'élaborer par frittage avec phase liquide et de caractériser un alliage binaire à base du fer (Fe) et d'antimoine (Sb). Pour cela, nous avons mise en œuvre les étapes de la MDP pour élaborer deux pastilles à partir de mélange de poudre du Fe et du Sb, à des proportions de 70% et 30% respectivement, comprimés à froid puis élevées et maintenue à une température de 700°C pendant une heure pour l'obtention de la phase liquide du Sb qui servira de liant pour les particules du Fe. Les échantillons obtenus passeront, par la suite, par une série de caractérisation.

Ce mémoire, qui commence bien entendu par une introduction faisant apparaître la contribution attendue, est transcrit en trois chapitres.

Le premier est consacré à des rappels bibliographiques, nous y citons quelques généralités sur les alliages binaires du système Fe-Sb, ainsi que la présentation des principes de base et des mécanismes de densification liés à la technique FPL.

Le deuxième chapitre est réservé à la description des différentes étapes suivies pour l'élaboration des échantillons ainsi que les techniques d'analyse de ces derniers (mesure de densité, DRX, métallographie et microdureté Vickers).

Introduction générale

Le troisième chapitre est dédié à la présentation et la discussion des résultats obtenus et l'établissement de certaines liaisons entre ces résultats et les phénomènes liés au frittage avec phase liquide.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion qui synthétise les résultats de ce travail mais également qui suggère quelques recommandations pour aboutir à une meilleure étude des alliages Fe-Sb élaborés par le FPL.

Chapitre I: Etude bibliographique

I.1.INTRODUCTION

De tous temps, de nouveaux matériaux ont accompagné les progrès scientifiques et techniques. Actuellement, les recherches répondent au besoin de conférer aux matériaux de nouvelles propriétés, à la volonté d'améliorer le ratio performance/coût, au souhait de limiter l'impact environnemental sur l'ensemble de leur cycle de vie, la plupart des matériaux céramiques et métalliques sont élaborés à partir de poudres et frittés à hautes températures avec l'objectif d'atteindre au moins 95% de leurs densités théoriques.

Le système binaire fer-antimoine a fait l'objet de nombreuses études approfondies. Par exemple, une étude occupante l'équilibre de phase a été examinée par (Benyan et ses collaborateurs) [3], qui a pris en compte le diagramme de phase, les structures cristallines, les paramètres de réseau. Une récente étude (2018) structurale et optique des échantillons traités thermiquement à 700 °C et 900 °C a été réalisée par (Ya Liu et ses collaborateurs) [4].

Dans ce chapitre nous allons discuter les alliages fer-antimoine, nous allons aussi parler globalement du procédé de frittage avec phase liquide qui est devenu une étape essentielle dans l'élaboration des matériaux céramiques ou métalliques et qui permet de passer d'un matériau pulvérulent à un solide massif.

I.2. LES ALLIAGES FER-ANTIMOINE

L'antimoine (Sb) est l'un des éléments dits métalloïdes qui suscitent un intérêt à la fois technique et théorique en raison de ses propriétés et de son comportement caractéristique dans le fer et l'acier [5].

Dans cette partie, nous allons présenter quelques généralités sur le système binaire Fe-Sb et décrire leurs propriétés et leurs phases.

I.1.1. Le fer

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26. C'est le métal de transition et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliages. Le fer pur est un métal mou, mais l'adjonction de faibles quantités d'impuretés (quelques pourcents) le rend considérablement plus dur : l'alliage avec d'autres éléments métalliques ou du carbone fournit des aciers qui peuvent être mille fois plus durs que le fer pur [5].

Le Fer se présente sous plusieurs formes allotropiques en fonction de la température, dans les conditions normales de pression et de température ; c'est un solide cristallin de structure cubique centré (α -fer ou ferrite), à partir de 912 °C, il devient cubique à faces centrées (γ -fer ou austénite). Au-delà de 1 394 °C, il redevient cubique centré (δ -fer). Il fond à 1 535 °C.

La transformation en ε -fer (structure hexagonale compacte) ne se rencontre qu'à des pressions supérieures à 110 kilo-bars. Sa capacité calorifique est de 0,5 kJ/kg/°C [6].

I.1.2. L'antimoine

L'antimoine est un élément chimique de la famille des pnictogènes, de symbole Sb (par abréviation du latin stibi ou stibium) et de numéro atomique 51.

C'est un métalloïde de couleur métallique. Il ne ternit pas à l'air à température ambiante et conduit mal la chaleur et l'électricité [7].

➤ *Source et production de l'antimoine*

L'antimoine est présent dans de nombreux minéraux, fréquemment allié au plomb, sous forme d'oxyde ou de sulfure. Sous forme de métal ou de composé chimique, l'antimoine est l'un des plus anciens éléments connus. Ainsi, l'antimoine naturel le sulfure d'antimoine était utilisé comme médicament et comme cosmétique pour les sourcils à l'époque biblique. Actuellement, les principales utilisations de ce métal sont avec le plomb dans les grilles des batteries d'accumulation et avec l'étain dans les pièces antifriction, tandis que l'oxyde d'antimoine est de plus en plus utilisé pour améliorer la résistance au feu des matériaux inflammables [8].

L'antimoine se trouve principalement dans les minerais sous forme de stibine minérale (Sb_2S_3) et est également présent dans certains minerais de plomb et de cuivre dont il est récupéré comme sous-produit. L'antimoine de seconde fusion dérivé du traitement des déchets de batteries d'accumulateurs au plomb fournit une grande fraction de la quantité totale de Sb consommée sous forme de métal et de composé [9].

I.1.3. Diagramme d'équilibre fer- antimoine

(Ya Liu et al. 2018) [4] mentionnent dans leurs travaux l'existence de FeSb_2 et FeSb , (Fig I.1) ou FeSb_2 est un composé stœchiométrique qui fond de manière incongrue à 1011°C et la phase FeSb présente une plage de solution solide de 40 at% à 47 at% Sb.

La solubilité de l'antimoine dans le fer ne dépasse pas 6.6 at.% Sb. L'ensemble des données cristallographiques est regroupé au Tab I.1.

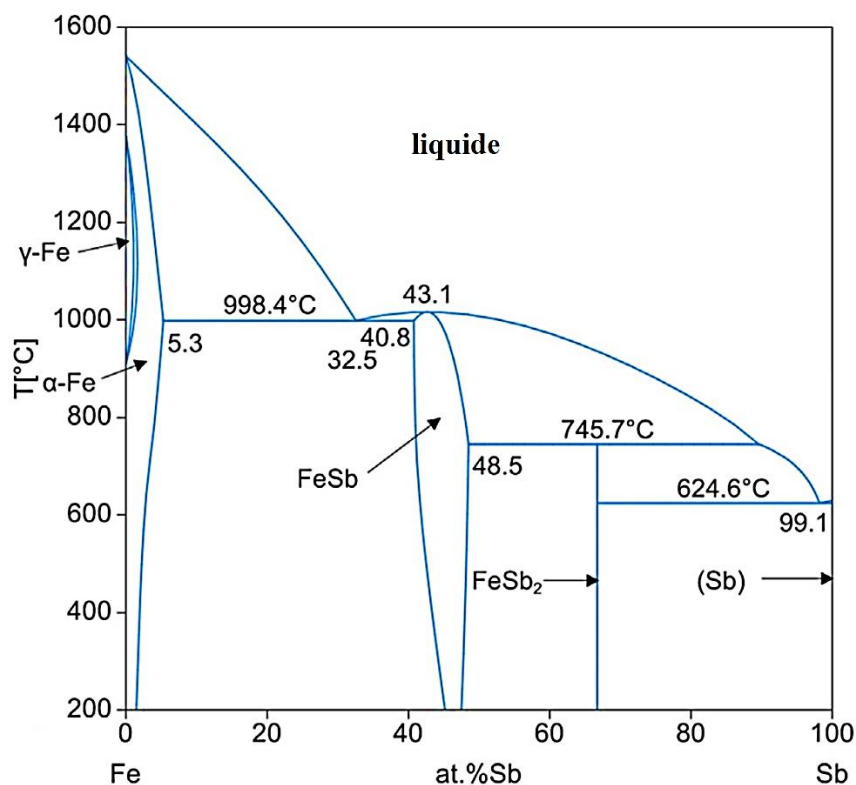


Fig I.1 Le diagramme d'équilibre Fe-Sb [4].

Tab 1.1 : Données cristallographiques antérieures du système Fe-Sb [10,11].

Phase	Type structurale	a(Å)	b(Å)	c(Å)
Fe ₅₅ Sb ₄₅	NiAs B8 ₁	3.61	-	5.03
Fe ₅₈ Sb ₄₂	NiAs B8 ₁	4.14	-	5.18
Fe ₅₄ Sb ₄₆	selon T (°C)	4.06	-	5.13
FeSb ₂	FeS ₂	5.83	6.53	3.19

Une notable différence peut être observée dans le cas du paramètre a de la structure de FeSb (type NiAs). La mise en équilibre des phases étant très lente, (A. Kjekshus et K. P. Walseth) [11] ont trouvés pour le domaine d'existence de ce genre de composés des variations considérables de la stœchiométrie en fonction de la température.

1.1.4. Données cristallographiques de système Fe-Sb

a. Structure cristalline de l'antimoine

En solution solide, l'antimoine, Sb, cristallise dans le système cristallin trigonal avec le groupe spatial $R\bar{3}m$. Les dimensions de la cellule unitaire sont $a = 4,3084 \text{ \AA}$ et $c = 11,274 \text{ \AA}$ à une température de 298 K. Les atomes de Sb occupent la position (0, 0, 0.2338) [12].

b. Propriétés structurales de la phase FeSb

La phase ϵ -FeSb est un composé non stœchiométrique qui cristallise dans la solution solide de l'antimoine dans le α -Fe en structure hexagonale compact dans le groupe $P6_3/mm$ similaire à NiAs dans certains études expérimentales, ils ont observés un mécanisme de diffusion à l'échelle atomique de fer dans le réseau hexagonale de composé FeSb ou les atomes de fer diffusent vers les sites interstitiels octaédriques (O1, O2) et doubles tétraédriques (DT1, DT2) (Fig I.2) [13].

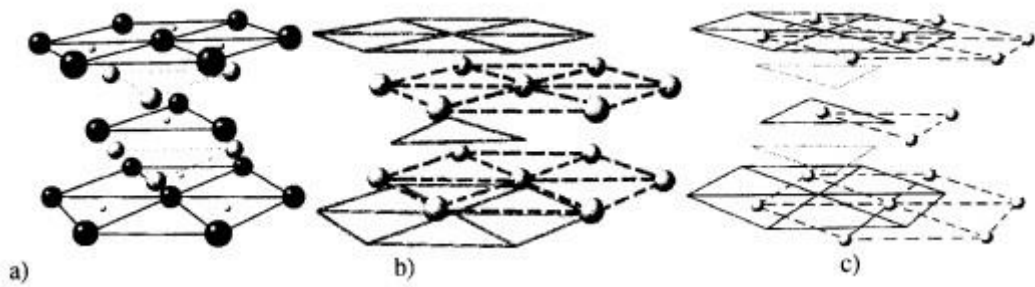


Fig I.2 : La structure cristallographique du composé FeSb [13].

I.3. FRITTAGE AVEC PHASE LIQUIDE

Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants. Grâce au processus de frittage, on obtient un produit avec les dimensions voulues et cela en réduisant au maximum le risque de porosité [14].

Dans cette partie nous allons présenter les principes généraux d'un type de frittage qui est le frittage avec phase liquide.

I.3.1. Définition de frittage avec phase liquide

Lors du frittage avec phase liquide, les mécanismes de diffusion sont accélérés et des phénomènes de dissolution et de re-précipitation peuvent intervenir. La présence d'une phase liquide peut entraîner dans certaines conditions, l'élimination pratiquement totale de la porosité [15].

I.3.2. Les étapes de frittage avec phase liquide

Le frittage avec phase liquide se déroule en trois principaux stades :

- ✓ Le stade initial : réarrangement des particules
- ✓ Le stade intermédiaire : dissolution-précipitation
- ✓ Le stade final : frittage du squelette solide

German [16] émet l'hypothèse selon laquelle il y a une étape de formation de contacts entre les particules par voie solide pendant la montée en température et avant le stade initial du frittage avec phase liquide. Comme le montre la Fig I.3, il y a un chevauchement de ces différents stades de frittage ; l'importance relative de chacun de ces stades dépend du volume de liquide (Fig I.4).

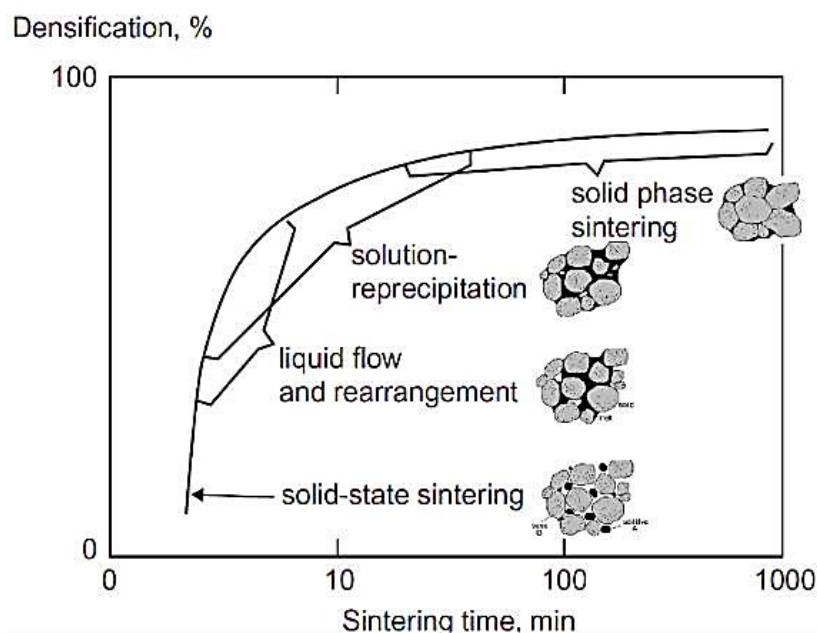


Fig 1.3 : Trois principaux stades du frittage en phase liquide : réarrangement, dissolution précipitation et frittage du squelette solide [17].

Lorsque le volume du liquide est quasi-nul, le système s'engage vers un frittage en phase solide ; tandis que lorsqu'il y a un volume de liquide très important, la densification du système se fait essentiellement par réarrangement de particules.

A des volumes de liquide intermédiaires, la contribution à la densification de chaque stade varie en fonction de la teneur relative en liquide. Pour qu'un frittage avec phase liquide se déroule suivant les trois étapes, le volume de liquide optimal est compris entre 1 et 30 % vol [17].

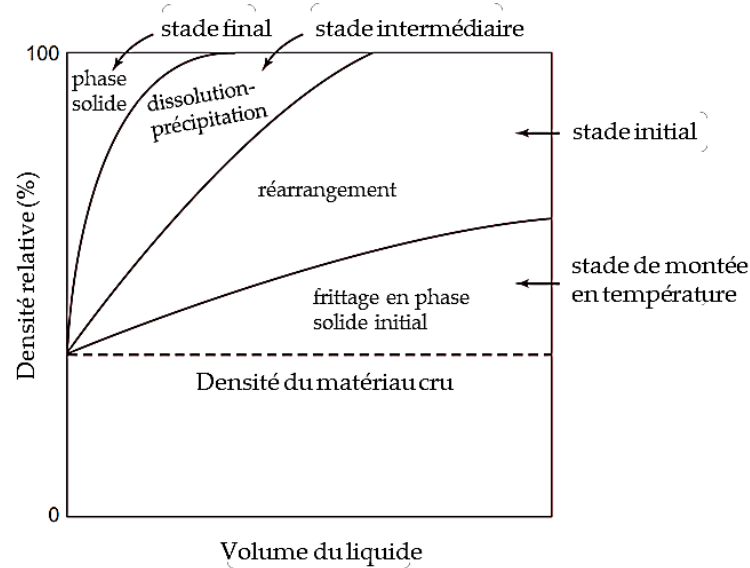


Fig I.4 : Graphique montrant l'impact du volume du liquide sur la densification du système et les stades qui y sont impliqués [17].

a. Le stade initial: réarrangement

Le réarrangement des particules est caractérisé par une augmentation rapide de la densité apparente du matériau. Le liquide joue un rôle de lubrifiant permettant aux particules de glisser les unes sur les autres et de se réarranger sous l'effet de forces capillaires, qui se traduisent par une force de contact entre les particules (F_c) dont la valeur dépend de l'énergie superficielle de l'interface liquide-gaz (γ_{lg}) et du diamètre (D) des particules selon l'équation suivante :

$$F_c = 5\gamma_{lg}.D \quad (1.1)$$

L'augmentation de la cinétique de réarrangement dépend de la viscosité du liquide et de sa mouillabilité par rapport à la phase solide. Cette dernière est estimée suivant la valeur de l'angle de contact θ (ou angle de raccordement), calculée avec l'équation ci-dessous, dérivée de la loi de Young Dupés.

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \right) \quad (1.2)$$

où :

γ_{sg} est l'énergie superficielle de l'interface solide-gaz

γ_{sl} est l'énergie superficielle de l'interface solide-liquide. Si $\theta > 90^\circ$, le liquide ne mouille pas le solide et si $\theta < 90^\circ$, le liquide mouille le solide.

Randall et al [18] signalent que cette étape de réarrangement peut s'accompagner d'une accommodation de la forme des particules, contribuant aussi au réarrangement, le facteur de forme de celles-ci ayant aussi une influence.

La Fig I.5 montre que la densification par réarrangement dépend de l'angle de contact θ .

Dans le cas (a), l'angle de contact θ est faible et les forces capillaires attirent fortement les particules les unes vers les autres, ce qui les met en compression. Ceci entraîne un retrait important et un aplatissement des contacts [17].

Dans le cas (b), l'angle de contact θ a une valeur intermédiaire et aucun changement dimensionnel n'est observé car le mouillage est partiel. Dans le cas (c), l'angle de contact θ est élevé, il ne peut pas y avoir de contact entre les particules.

Nous voyons également sur la Fig I.5 que l'augmentation de la quantité de la phase liquide a également tendance à gêner la densification.

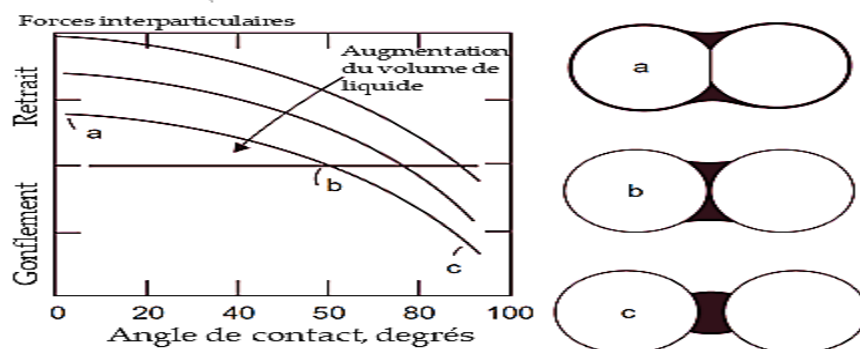


Fig I.5 : Influence de l'angle de contact θ et du volume de la phase liquide sur les forces de contact entre les particules. Les cas présentés sont de systèmes où il y a (a) une mouillabilité totale, (b) une mouillabilité partielle, (c) pas de mouillabilité entre le solide et le liquide [17].

Le mouillage est associé à une réaction chimique à l'interface, favorisé par la solubilité du solide dans le liquide, la formation de composés intermédiaires et l'inter diffusion. Pour les poudres, la fig I.8 montre une configuration typique solide-liquide-pore.

Cette micrographie électronique à balayage montre le liquide de mouillage formant un pont entre les particules solides. Un tel liquide de mouillage fournit une force d'adhérence substantielle sur les particules solides.

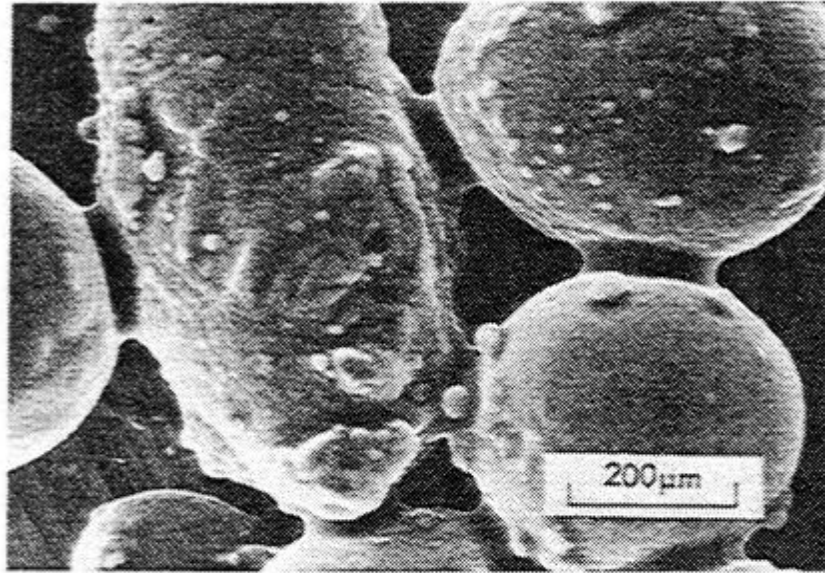


Fig I.6 : Une micrographie électronique à balayage montrant le pontage entre grains solides associés à un liquide de mouillage au cours du stade initial du frittage en phase liquide [16].

b. Le stade intermédiaire: dissolution-précipitation

Lorsque l'empilement des particules ne peut plus évoluer par simple réarrangement, les effets de la solubilité et de la diffusion via le liquide deviennent dominants. Les équilibres thermodynamiques locaux régissent le transport de matière via un mécanisme de dissolution-précipitation. Ces phénomènes de dissolution et de précipitation permettent la poursuite de la densification.

La dissolution-précipitation se déroule en trois étapes :

- La dissolution à l'interface solide/liquide
- Le transfert des espèces chimiques dissoutes via le liquide (diffusion)
- La précipitation.

❖ Dissolution à l'interface solide/liquide

Lorsqu'un solide a une certaine solubilité dans le liquide, la dissolution du solide vers la phase liquide s'accompagne d'une accommodation de la forme et se fait préférentiellement au niveau des aspérités des particules, zones convexes à fort potentiel chimique ou zones en compression [17].

La solubilité du solide dans le liquide est plus élevée aux points de contact, les forces capillaires mettant le solide en compression. La taille des particules a un effet sur la solubilité

$$\ln C/C_0 = 4\gamma_{SL}\Omega / DkT \quad (1.3)$$

où

C : la solubilité des particules ;

C₀ : la solubilité du solide présentant une surface plane ;

γ_{SL} : la tension inter faciale solide-liquide ;

Ω : le volume atomique (m³ .mol⁻¹) ;

D : le diamètre des particules ;

k : la constante de Boltzmann ;

T : la température absolue.

La solubilité des particules est inversement proportionnelle à leur taille.

❖ *Le transport des espèces chimiques dissoutes*

Le transport de matière via la phase liquide se déroule à des cinétiques plus élevées que celles observées en voie solide [19]. Pour le frittage en phase liquide classique, la présence de gradients de concentration d'espèces chimiques dans le liquide favorise leur transport par diffusion.

❖ *La précipitation*

Les espèces dissoutes précipitent soit dans des zones en tension à faible potentiel chimique ou sur des particules plus grosses, ce qui équivaut alors à du mûrissement d'Ostwald. Trois modes de densification sont possibles au cours de la dissolution-précipitation (Fig I.7) :

• *L'aplatissement des contacts*

Le modèle de densification par dissolution-précipitation proposé par Kingery [20] suggère que la densification passe par une dissolution préférentielle du solide aux points de contact qui provoque l'aplatissement des contacts, et que la matière transportée par la phase liquide précipite au niveau des cous. La croissance du cou s'accompagne donc d'un retrait.

- **Le mûrissement d'Ostwald**

Ce mode implique la dissolution de petites particules suivie d'une précipitation sur les plus grosses. Ces dernières grossissent avec une accommodation de forme. Le mécanisme de transport prédominant est la diffusion d'espèces dans le liquide. Ce mode permet de combler efficacement la porosité, mais ne conduit pas forcément à un rapprochement des centres de particules.

- **Croissance du cou entre deux particules par diffusion à l'état solide le long d'un film liquide très fin**

Ce mode est très important dans le cas où le frittage de particules solides est accéléré grâce la présence d'une phase liquide en très faible quantité uniformément répartie. La densification s'effectue avec un rapprochement des centres, donc avec un retrait. Le processus d'allongement du cou s'arrête lorsqu'un équilibre entre la taille des grains et l'angle dièdre est atteint.

Ce mécanisme est souvent négligé car il engage en partie une diffusion aux joints de grains dont la cinétique est inférieure à la diffusion via un liquide, mais ne peut pas être négligé lorsque le solide est très peu soluble dans la phase liquide [21].

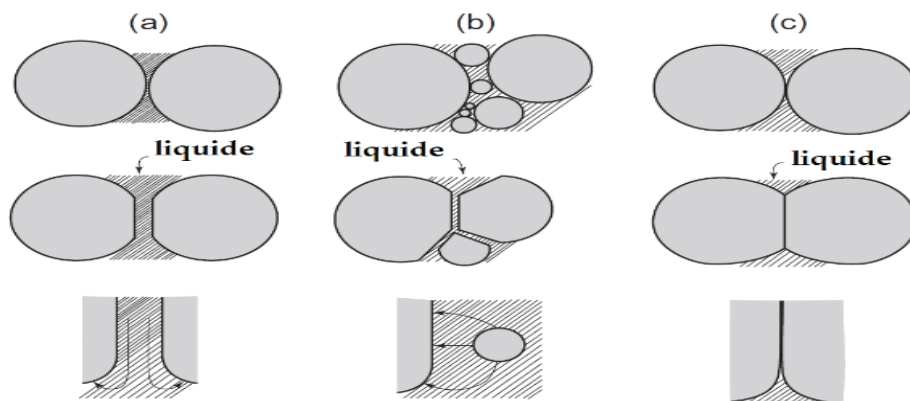


Fig I.7 : Trois modes de densification lors du stade intermédiaire du frittage ; (a) aplatissement des contacts, (b) dissolution des petites particules, (c) liaisons à l'état solide [17].

c. Le stade final : frittage du squelette solide

A la fin de la dissolution-précipitation, le squelette solide du matériau est formé et dispose d'une densité relative d'environ 92 %.

Les processus dominants au stade final du frittage avec phase liquide ont des cinétiques plus lentes étant donné qu'ils mettent en jeu des mécanismes de transport de matière observés pour le frittage en phase solide.

Notons parmi ces mécanismes la poursuite du grossissement des grains même après que le système ait atteint sa densité maximale [17] et la coalescence des pores lorsque ceux-ci contiennent des gaz occlus, entraînant quelques fois une expansion volumique de l'échantillon.

I.3.3. Avantages et inconvénients de frittage avec phase liquide

D'un point de vue technique, le principal avantage du frittage avec phase liquide est le résultat d'un frittage plus rapide. La phase liquide permet une diffusion atomique plus rapide que les processus concurrents à l'état solide. L'attraction capillaire due à un liquide mouillant permet une densification rapide du compact sans avoir besoin d'une pression externe. Le liquide réduit également la friction entre les particules, ce qui favorise un réarrangement rapide des particules solides.

En outre, la dissolution par le liquide des arêtes et des angles vifs des particules permet un conditionnement plus efficace. Le contrôle de la taille des grains est possible pendant le frittage en phase liquide; Ainsi, les effets du traitement peuvent être appliqués aux manipulations de la microstructure pour optimiser les propriétés.

Enfin, dans de nombreux systèmes de frittage avec phase liquide, la phase de fusion la plus élevée est également la plus dure. Il en résulte souvent des matériaux composites biphasés frittés présentant un comportement ductile malgré une grande quantité de phase dure.

Cependant, il existe certains inconvénients. Un problème courant est l'affaissement compact (distorsion de la forme) qui se produit lorsque trop de liquide se forme pendant le frittage.

En outre, les paramètres qui contrôlent la microstructure frittée contrôlent souvent les propriétés finales. La séparation de ces effets est parfois difficile. De plus, dans le compact initial, il y a au moins trois phases : vapeur, liquide et solide. En conséquence, il existe plusieurs interfaces et énergies associées à une telle structure. Les différents effets de solubilité, de viscosité et de diffusivité couplés aux phases multiples ont des conséquences sur la structure [22].

1.3.4. Applications de frittage avec phase liquide

Le frittage avec phase liquide est utilisé dans plusieurs produits industriels et commerciaux. Ces dernières années, il y a eu meilleure compréhension des phénomènes fondamentaux avec une augmentation concomitante d'applications du frittage avec phase liquide. Les premières utilisations concernaient la fabrication de briques de construction à partir de minéraux à base d'argile (silicates d'aluminium hydratés) où une phase vitreuse formait le liquide.

On estime que les briques cuites étaient fabriquées jusqu'à 70 siècles auparavant [23,24] Par la suite, de nombreux autres matériaux céramiques ont été traités par frittage en phase liquide, notamment la porcelaine, la faïence, les isolateurs et les réfractaires. Ces matériaux sont généralement caractérisés par la présence d'une phase vitreuse à la température de frittage.

Aujourd'hui, la majorité des produits céramiques sont fabriqués avec une phase liquide présente pendant le frittage, y compris les abrasifs, condensateurs ferroélectriques, aimants en ferrite, substrats électriques et céramiques covalentes à haute température [25,26].

L'une des premières utilisations du frittage avec phase liquide pour les métaux est attribuée aux anciens qui ont converti des grains de platine en une forme consolidée en utilisant des liens en or. On pense que l'or était fondu pendant le cycle de frittage [27].

Les applications récentes du frittage avec phase liquide se sont rapidement développées. Les utilisations actuelles consistent aux contacts électriques, alliages anti-usure, aciers à outils, superalliages, les composites diamant-métal, les matériaux diélectriques, les réfractaires techniques, la porcelaine, les matériaux magnétiques, les composants structurels automobiles, les composants aérospatiaux et les céramiques hautes températures.

Pour illustrer l'intérêt varié pour le frittage avec phase liquide, le Tab I.2 présente quelques exemples de systèmes de frittage avec phase liquide et leurs applications.

Tab I.2 : Exemples de systèmes et d'applications de frittage en phase liquide [24].

Système	Application
WC+Co	Outils de coupe et d'usinage
Cu+Sn	Roulements sans huile
Al+Pb	Usure et surfaces d'appui
W+Ni+Fe	Boucliers antiradiation, poids
Al ₂ O ₃ +SiO ₂	Réfractaires pour l'élaboration de l'acier
W+Ag	Les contacts électriques
Fe+Cu+C	Composants structurels et engrenages
Ag+Hg	Amalgame dentaire pour les obturations
Pb+Sn	Les pâtes à souder
Fe+P	Composants magnétiques doux
Al+Si+Cu	Composants structurels légers
BaTiO ₃ +LiF	Les condensateurs électriques

Chapitre II: Procédures expérimentales

II.1. INTRODUCTION

Le but de ce travail est de caractériser le frittage d'un matériau allié contenant 70% de fer et 30% d'antimoine (en proportions massiques). La préparation des poudres et le frittage ont été effectués au niveau du laboratoire de Physico-Chimie des matériaux (LPCM) de l'université de Chadli Bendjedid en suivant les étapes de la métallurgie des poudres, on a abouti à des comprimés sous forme de pastilles cylindriques.

Afin de pouvoir investiguer l'influence de la voie de frittage choisie (frittage avec phase liquide) sur la densité de notre matériau et sur quelques propriétés (structurales, métallographiques et mécaniques), la dernière partie de ce chapitre est consacré essentiellement à la caractérisation de l'alliage fritté FeSb: détermination de la densité, l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), une observation par microscopie optique et enfin un essai de micro dureté Vickers.

II.2. ELABORATION DES ECHANTILLONS

II.2.1. Pesé des poudres

❖ *Matériels et matériaux utilisés*

• Les poudres

Nous avons utilisé les poudres de fer et d'antimoine pour l'élaboration de deux échantillons (fig II.1). Les poudres de Fe et Sb ont une pureté supérieure à 99,9% (selon leurs cartes signalétiques).

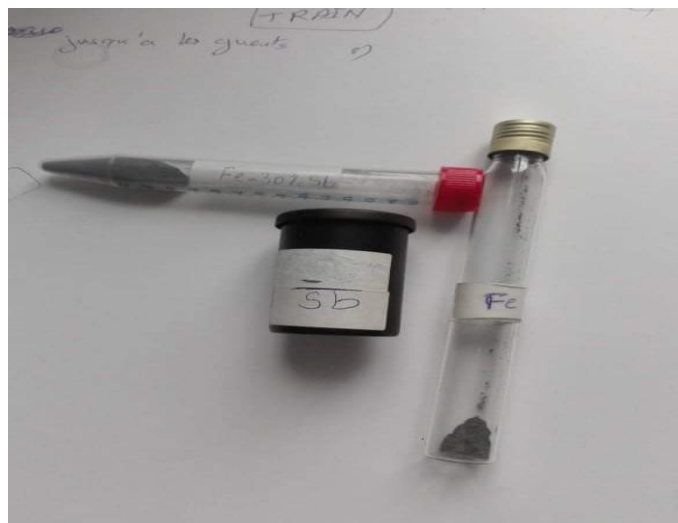


Fig II.1 : Les poudres de fer et d'antimoine.

- **La balance électronique**

La balance utilisée pour peser les poudres de fer et antimoine est de marque Adventurer Pro AV812C (Fig II.2), ce type de balance possède une bonne combinaison de caractéristiques pour répondre aux besoins de pesage de presque toutes les applications de laboratoire.

Avec de multiples options de connectivité, un crochet de pesée en dessous, de capacité maximale de 810g avec une précision de 0.01g.



Fig II.2 : Balance électronique Adventurer Pro AV812C.

- **La boîte à gants**

La boîte à gants de marque PLAS-LABS (Fig II.3) est conçue spécifiquement pour une utilisation dans des situations dangereuses, cet appareil est idéal pour déterminer le poids sec et minimiser la dégradation du produit qui peut être causé par l'absorption d'humidité.



Fig II.3 : La boîte à gants de marque PLAS-LABS.

❖ Mode opératoire

Avant la pesée nous avons mis la balance à l'intérieur de la boîte à gants, puis on a réglé le niveau de la balance et mis l'affichage à zéros. Nous avons pesé chaque élément par la balance électronique (voir Fig II.4) et pris des quantités de fer et d'antimoine équivalentes à 7g et 3g respectivement.



Fig II.4 : La pesée des poudres.

II.2.2. Mixage des poudres

Dans cette étape, nous avons utilisé le mixeur de marque D-LAB montré par la figure II.5. C'est un mélangeur vortex à vitesse fixe qui assure un effet vortex à 2500 tr/min, un réglage standard pour de nombreuses applications.

Il est doté d'un contrôle électronique de la vitesse pour garantir le maintien de la même vitesse à tout moment, même en cas de changement de charge, et permet un fonctionnement continu ou par touche. Le diamètre orbital est de 4 mm, ce qui assure un vortex efficace et effectif à l'intérieur de l'échantillon.



Fig II.5 : Agitateur des poudres DRAGON-LAB MX-F.

Les mélanges ont été placés dans des tubes plastiques, puis mixés pendant 1h 30min pour assurer une bonne homogénéisation des poudres.

II.2.3. Le compactage

❖ Matériel utilisées

- La matrice

La matrice montrée dans la fig II.6 est constituée d'un poinçon inférieur d'opposition, poinçon supérieur de compactage et un moule qui contient un orifice cylindrique de 20 mm de diamètre destiné à recevoir l'ensemble poudre-poinçon.



Fig II.6 : L'ensemble de la matrice du compactage.

- **Presse de compactage à froid de type SPECAC**

Les presses hydrauliques manuelles Atlas de SPECAC montrées dans la figure II.7 peuvent atteindre une charge maximale de 25 tonnes, elles conviennent à une large gamme d'applications telles que la fabrication des pastilles KBr infrarouge et pastilles pour la fluorescence X.

Elles peuvent aussi être utilisées avec le kit de plateaux chauffants pour la préparation de films minces de polymères d'épaisseur contrôlée.

Son fonctionnement est assez simple il suffit de fermer la vanne de dépression et d'actionner son levier pour que le poinçon commence à descendre jusqu'à ce qu'il rencontre une résistance (la matrice) pour qu'il puisse exercer une pression.



Fig II.7: Presse hydraulique uniaxiale de type SPECAC.

❖ **Mode opératoire**

Après la pesée et le mixage des poudres, on a mis le mélange dans la matrice (voir Fig II.8) afin de faire le compactage uni axiale à froid, en utilisant la presse hydraulique, en appliquant une pression de 15T comme le montre la (Fig II.9).



Fig II.8 : Préparation de la matrice de compactage.



Fig II.9 : Compactage uni axiale du comprimé à une pression de 15 tonnes.

L'échantillon obtenu est de forme cylindrique comme illustré dans la (Fig II.10), il est sensible aux chocs puisque les particules sont colmatées entre elle à cause de la déformation plastique subie lors de compactage mais elles ne sont pas soudées.



Fig II.10 : Forme de comprimé après le compactage.

II.2.4. Le frittage

L'opération de frittage est la dernière étape de la phase d'élaboration, c'est là où le matériau prend sa densité finale, les particules se soudent complètement et le comprimé devient complètement solide.

Nous allons décrire dans ce qui suit le matériel utilisé ainsi que le déroulement de l'opération.

❖ Matériels et méthodes

L'opération de frittage est l'étape la plus sensible dans la phase d'élaboration ou le matériau prend ces caractéristiques physiques désirées.

Pour notre étude, le four à moufle utilisé est de la marque NABERTHERM (Fig II.11), ce four possède un moufle céramique, ainsi qu'une très grande homogénéité dans la répartition de la température et une bonne protection des résistances contre les atmosphères agressives. Un autre aspect réside dans la moufle lisse et pratiquement sans poussière (porte du four en isolation fibreuse) qui constitue un facteur de qualité important pour certaines opérations d'incinération. Ce four peut atteindre une température maximale de 1400°C.



Fig II.11 : Le four utilisé dans l'opération de frittage de la marque NABERTHERM.

En premier temps la pastille a été mise dans un creuset puis placée dans l'enceinte du four (Fig II.12), ensuite nous avons allumé le four après avoir réglé les paramètres de frittage (température et durée).



Fig II.12 : Mise en place de l'échantillon dans l'enceinte du four.

Notons que le frittage a été effectué sur deux échantillons identiques avec les mêmes paramètres dans les stades de chauffage et de maintien mais avec deux modes de refroidissement (vitesses de refroidissement) étaient différents.

Dans le cas de notre alliage, l'antimoine (Sb) est l'élément qui a le point de fusion inférieure est ($T_f = 630^\circ\text{C}$), et comme par définition, le frittage est considéré avec phase liquide si seulement la température utilisée est inférieure à la température de l'élément de base, soit le fer, mais supérieure à celle de l'élément qui sert de liant (Sb).

Dans cette voie de frittage, nous avons choisi les 2 traitements suivants :

- Pour le premier échantillon : une montée en température pendant 35 min, puis un maintien à 700°C pendant 1h et finalement un refroidissement lent au sein du four jusqu'à la température ambiante (Fig II.13).
- Pour le deuxième échantillon : : une montée en température pendant 35 min, puis un maintien à 700°C pendant 1h et finalement un refroidissement à l'air jusqu'à la température ambiante Fig II.14 et Fig II.15.

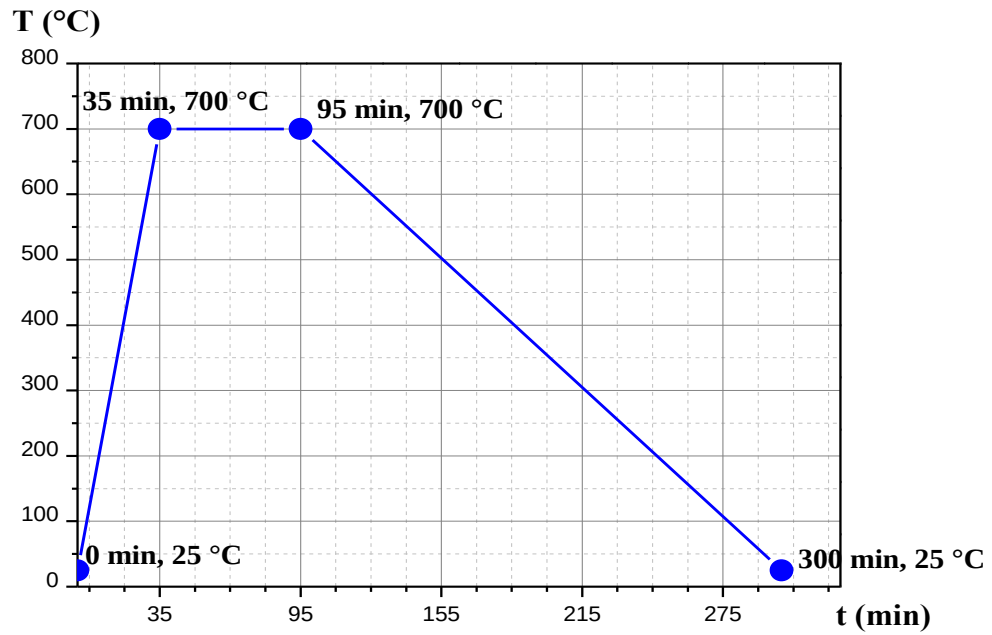


Fig II.13 : La courbe de frittage de l'alliage binaire FeSb fritté à 700°C et refroidit au sein du four.

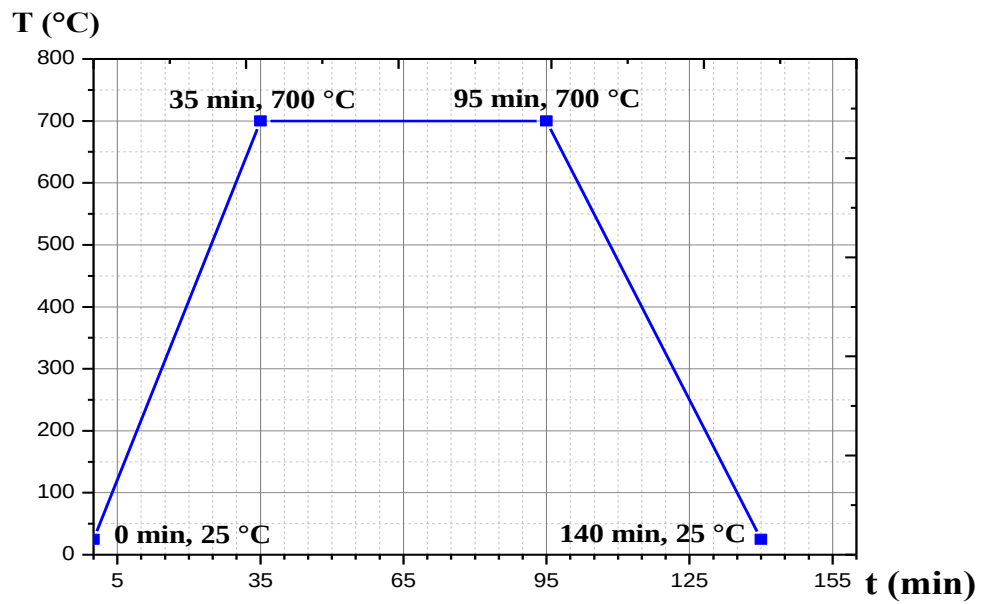


Fig II.14 : La courbe de frittage de l'alliage binaire FeSb fritté à 700°C et refroidit à l'air.



Fig II.15 : L'échantillon dans le creuset après frittage refroidit à l'air.

II.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.3.1. Mesure de la densité

Cette caractérisation consiste à mesurer la densité des échantillons avant et après le frittage, puis la densité relative sera calculée par la formule suivante :

$$D (\%) = \frac{\rho_{mes}}{\rho_{th}} \cdot 100\% \quad (II.1)$$

où :

- ✓ ρ_{mes} est la densité mesurée par un densimètre électronique de marque Adventurer (montré dans la fig II.16) au niveau de laboratoire de chimie de l'université de Chadli Bendjedid-El Tarf.
- ✓ ρ_{th} est la densité théorique du mélange (dans notre cas c'est l'alliage de fer et d'antimoine) déterminée par l'expression suivante :

$$\rho_{th} = (\rho_{Fe} \times X(\%)) + (\rho_{Sb} \times Y(\%)) \quad (II.2)$$

Ou :

- ✓ ρ_{Fe} et ρ_{Sb} sont les masses volumiques théoriques du fer et d'antimoine respectivement.
- ✓ $X(\%)$ et $Y(\%)$ sont les pourcentages massiques de fer et d'antimoine respectivement dans l'alliage.



Fig II.16: Densimètre électronique Adventurer.

Le principe de fonctionnement de cet appareil consiste à peser le comprimé dans l'air (A) et dans l'eau (B) [28].

Lorsque la densité du milieu ascensionnel ρ_0 est connue, la densité du corps solide $[\rho]$ se calcule comme suit:

$$\rho_{mes} = \frac{A}{(A-B)} \cdot \rho_0 \quad \text{II.3}$$

Avec :

ρ_{mes} : densité de l'échantillon ;

A : poids de l'échantillon dans l'air ;

B : poids de l'échantillon dans le liquide de calibrage ;

ρ_0 : densité du liquide de calibrage.

II.3.2. L'analyse des phases par diffraction des rayons X

❖ Le principe de diffraction des rayons X

La diffractométrie des rayons X (DRX) permet l'identification des phases plus ou moins cristallisées présentes dans une matrice solide. Lors de sa rencontre avec un réseau cristallin, un faisceau de rayons X est dévié (diffraction) selon un angle θ dépendant de la distance interarticulaire d (distance la plus courte entre deux plans réticulaires parallèles) et de la longueur d'onde λ du faisceau incident (loi de Bragg) [29]:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{II.4})$$

Cette étude se fait en bombardant le solide de rayons X avec un angle d'incidence θ variable (Fig II.17).

Le détecteur (symétrique au tube à rayons X) recevra le faisceau diffracté par une famille de plan cristallin si θ vérifie la loi de Bragg. Chaque phase cristallisée possède une signature (diagramme de diffraction) propre à sa structure cristalline (angles de diffraction propre à chaque famille de plan).

La comparaison entre les signatures de phases pures et les diffractogrammes d'un solide permet alors l'identification des phases présentes dans ce solide. Certains logiciels de traitement des données de DRX proposent une identification des phases présentes à l'aide d'une base de données et leur quantification.

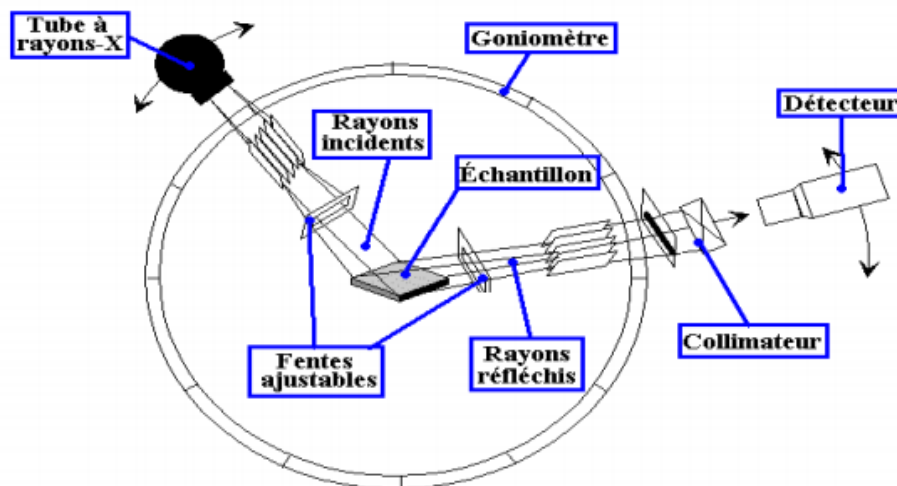


Fig II.17 : Schéma illustre le principe de la diffraction des rayons X [29].

Le dépouillement et l'ajustement des diffractogrammes obtenus ont été effectués, moyennant la méthode de Rietveld, à l'aide du logiciel MAUD.

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffraction des rayons X. Elle fut développée en 1969 par le cristallographe Néerlandais Hugo Rietveld. C'est une méthode sans étalon qui nécessite d'acquérir un diffractogramme sur une grande plage angulaire avec une bonne précision. Il s'agit d'une mesure longue avec un faible pas.

La méthode de Rietveld consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Selon les propriétés auxquelles on s'intéresse et le nombre de paramètres à affiner, le logiciel peut être plus ou moins complexe. Cette méthode permet d'affiner plusieurs paramètres tel que : - Paramètre de maille; - Forme des pics (Gaussien ou Lorentzien); - Bruit de fond (polynôme à cinq degrés),...etc.

L'utilisation de la méthode de diffraction des rayons X est d'une grande importance pour l'analyse des solides cristallins. Non seulement, elle révèle la nature de la structure tel que paramètre cristallin et type de structure mais elle permet aussi de révéler d'autres détails tel que l'arrangement des atomes dans le cristal, la présence d'imperfections, l'orientation, la grosseur des grains et des cristallites, la dimension et la densité des précipités [30].

Description de l'appareillage

Le diffractomètre utilisé pour cette analyse est de type D8 ADVANCER ECO de la marque BRUKER (Fig II.18) qui se caractérise par une facilité d'utilisation.

Ses principales caractéristiques sont :

- ✓ Source de rayons X de 1 kW
- ✓ Source de rayons X de 1 kW à haute brillance et à longue durée de vie pour une efficacité maximale.
- ✓ Réduit la consommation d'énergie et élimine le besoin d'eau de refroidissement externe.
- ✓ Détecteur SSD160
- ✓ Détecteur unidimensionnel pour des mesures ultra-rapides de diffraction des rayons X
- ✓ Acquisition de données de diffraction de haute qualité plus de 125 fois plus rapide qu'un système conventionnel à détecteur ponctuel



Fig II.18: Diffractomètre D8 ADVANCE –ECO.

❖ **Mode opératoire**

Avant d'entamer l'analyse par DRX, nous avons effectué un polissage sur papier abrasif (voir fig II.19) jusqu'à l'enlèvement de la couche superficielle (voir fig II.20).



Fig II.19 : Polissage à l'aide d'une polisseuse automatique double disques.

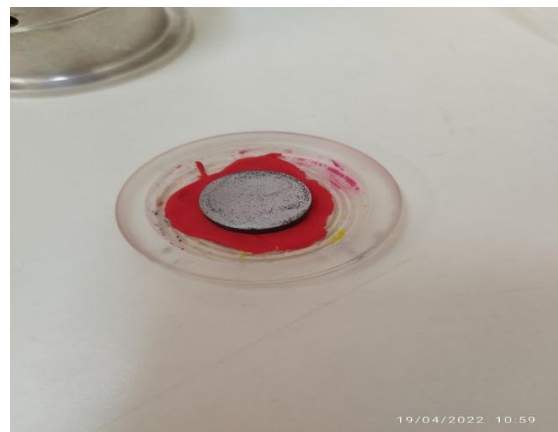


Fig II.20 : L'échantillon après polissage.

Dans le diffractomètre D8, le rayonnement utilisé est celui dont la longueur d'onde est $\lambda_{cu} = 1.54056 \text{ \AA}$.

L'échantillon est fixé dans le porte échantillon à l'aide de la patte à modeler. Ensuite, il est placé dans le goniomètre (Fig II.21). Les paramètres d'analyse sont :

- Puissance = 600 W (tension (U) = 30 Kv, courant (i) = 20 mA)
- Pas (temps) = 1s.
- Pas (θ) = 0,02°.

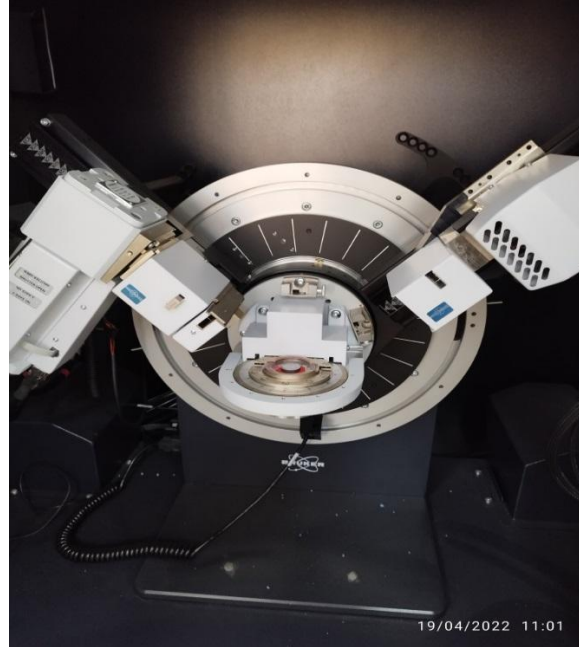


Fig II.21 : L'échantillon pendant l'analyse par DRX.

II.3.3 Observation optique

La métallographie optique permet d'obtenir des informations sur les éléments constitutifs des microstructures, telles que les pores, la dimension des grains et les différentes phases présentes, pour cela on a effectué une observation par le microscope optique au niveau de centre de recherche des matériaux avancés à Annaba.

❖ Description de l'appareillage

Le microscope métallurgique vertical Nikon Eclipse LV150N (Fig II.22) est un microscope vertical polyvalent avec éclairage LED pour les applications de microscopie en champ clair. Le Nikon Eclipse LV150N est parfait pour les besoins de grossissement important avec des échantillons qui sont plats ou enrobés.



Fig II.22 : Microscope optique NIKON LV150N.

❖ **Mode opératoire**

- ✓ La première étape consiste à enrober les échantillons à froid (Fig II.23) avec une résine ;
- ✓ Les échantillons sont ensuite soumis à un polissage en utilisant des papiers abrasifs avec une granulométrie allant de 1000 jusqu'à 4000 ;
- ✓ Dans la troisième étape on effectue une attaque chimique de la surface polie pour faciliter l'observation des phases. Dans ce cas, on a mis quelques gouttes du Nital (4% d'acide nitrique + 96% éthanol) sur la surface, puis on a attendu 30 secondes, ensuite on a rincé à l'eau;
- ✓ Enfin, les échantillons sont séchés et passés à l'observation optique.



Fig II.23 : Les échantillons après découpage et enrobage.

II.3.4. Essai de micro dureté Vickers

❖ Principe de dureté Vickers

L'essai de la micro dureté VICKERS consiste à imprimer dans la pièce à essayer un pénétrateur en forme de pyramide droite, à base carrée, d'angle au sommet 136° (voir fig II.24), sous une charge F , et à mesurer la diagonale de l'empreinte laissée sur la surface après

l'enlèvement de la charge (Fig II.25) [35].

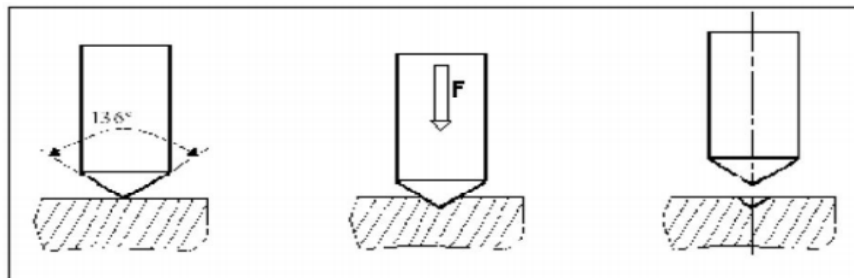


Fig II.24 : Principe de l'essai Vickers [31].

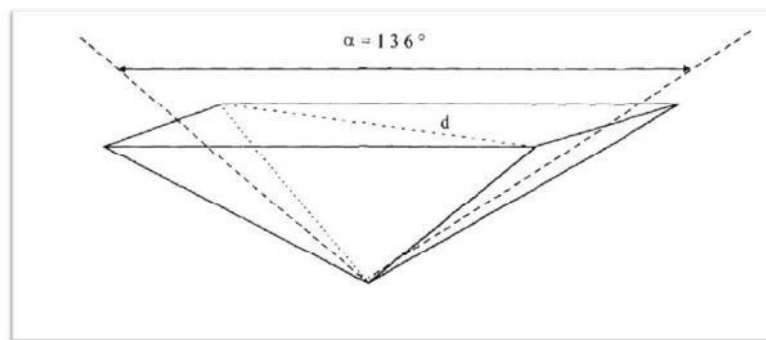


Fig II.25: Pénétrateur de l'essai VICKERS [31].

La dureté Vickers est calculée à partir de la relation:

$$HV = \frac{F}{S} \quad (II.4)$$

La surface de l'empreinte est donnée par la relation

$$S = \frac{d_1 \times d_2}{2 \sin(\frac{\alpha}{2})} \quad (II.5)$$

En remplaçant la relation de la surface de l'empreinte dans l'équation (II.4) :

$$H_v = \frac{0.189 F}{d_1 \times d_2} \quad (\text{II.6})$$

Avec :

H_v : dureté Vickers en Kgf/mm^2

d_1 et d_2 : diagonales de l'empreinte en millimètres.

α : angle au sommet du pénétrateur : 136° .

F : charge d'essai en kilogramme-force.

❖ Mode opératoire

Les mesures de micro dureté ont été réalisées au niveau de laboratoire du département de métallurgie à l'université Badji Mokhtar de Annaba en suivant ces étapes :

- ✓ Après la préparation de l'échantillon (polissage, attaque chimique), un nettoyage ultrasonique a été effectué pour assurer la propreté de surface (Fig II.26).

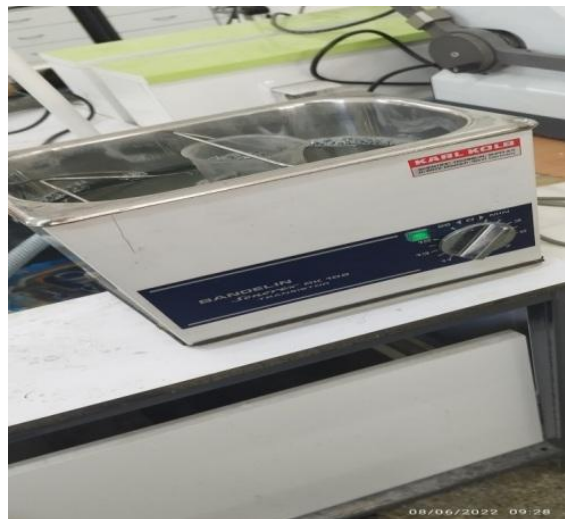


Fig II.26 : Nettoyage ultrasonique de l'échantillon.

La microdureté a été réalisée par un microduromètre de la marque ROMO GOST 7865-56 (Fig II.27).



Fig II.27 : Microduromètre de marque ROMO GOST 7865-56.

- ✓ Le pénétrateur de forme pyramide de base carrée est appliqué sur la surface de l'échantillon à tester avec une charge d'essai de 100 g pendant une durée de 20 secondes, puis une mesure optique de 2 diagonales (pour chaque échantillon) permanentes laissée par le pénétrateur du microduromètre.
- ✓ La dureté Vickers est déterminée alors par l'expression (II.6).

Chapitre III: Résultats et discussion

III.1. INTRODUCTION

Nous avons regroupé dans ce chapitre les différents résultats et leurs interprétations relatifs à nos investigations dans le but de mettre en évidence les propriétés de matériau d'étude (Fe-30% Sb) dans le cas de frittage en présence d'une phase liquide.

En premier lieu, nous allons exposer les résultats de la densité pour mettre en évidence la relation entre les propriétés physiques et les différents modes de densification.

En deuxième lieu, nous présentons les résultats de l'analyse par diffraction au rayons X pour pouvoir étudier les différentes phases existantes et formées après frittage et avoir une idée sur la morphologie générale du matériau d'étude.

En dernier lieu, nous nous intéressons à la caractérisation métallographique et mécanique qui permet de comprendre mieux l'évolution des propriétés mécaniques particulièrement la dureté en fonction de l'évolution de la microstructure.

III.2. Mesure de la densité

Le tableau III.1 englobe les résultats de mesure de la densité réelle obtenue par le densimètre électronique et la densité relative (D) calculée par la formule (II.1) pour les deux échantillons avant et après frittage.

Notant que $\rho_{théorique}$ de l'alliage (Fe-30% Sb) est calculé par la formule (II.2) est de l'ordre de 7.517 g/cm^{-3} et que le 1er échantillon a subi un refroidissement lent tandis que le 2^{ème} a été refroidi à l'air.

Tab III.1 : Les densités réelles et relatives avant et après frittage.

		Echantillon 1	Echantillon 2
Avant frittage	ρ mesuré (g/cm^{-3})	6.5562	6.4003
	D	0,8721	0,8514
Après frittage	ρ mesuré (g/cm^{-3})	5.9769	6.0559
	D	0,7951	0,8056

A partir du tableau (III.1), on remarque que la densité relative des échantillons avant frittage est supérieure à celle de ces mêmes échantillons après frittage. Cela peut s'expliquer par le fait que la quantité de la phase liquide est assez importante dans l'alliage étudié (30%). En effet, les études entreprises sur les phénomènes qui peuvent intervenir au cours de la densification par frittage avec phase liquide ne stipulent que cette dernière a tendance à être gênée par l'augmentation de la quantité du liquide.

D'autre part, le frittage est effectué dans un environnement non contrôlé, ce qui peut entraîner l'augmentation de la porosité dans les échantillons.

III.3. Résultats de l'analyse par DRX

La figure III.1 représente les diffractogrammes du système Fe-Sb avant et après le frittage obtenus par l'analyse DRX et traité par le logiciel Origine 8.

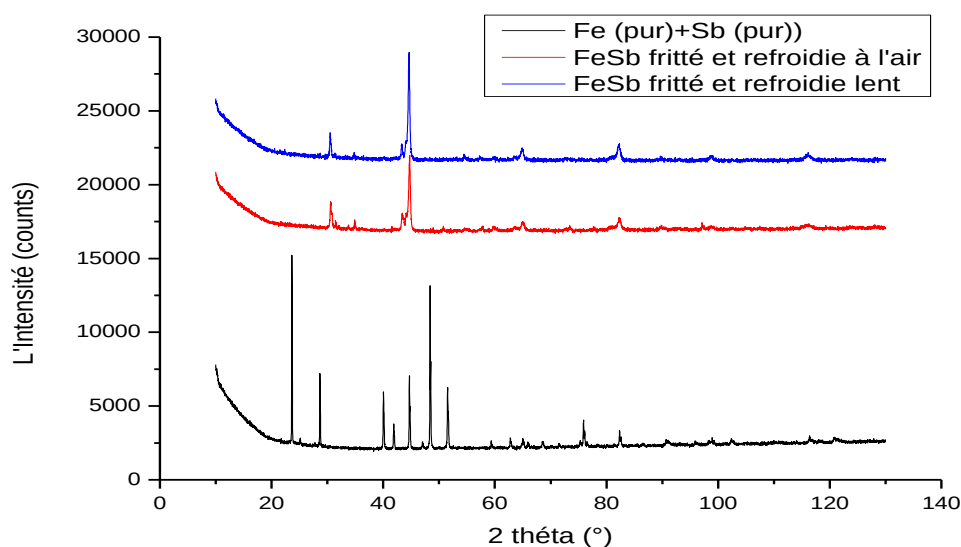


Fig III.1 : Diffractogrammes obtenus pour le système Fe-Sb (Fe-30% Sb) avant et après frittage refroidit par deux modes différents

La courbe en noir correspond au mélange des poudres Fe et Sb avant frittage (poudres), la courbe en rouge correspond au diffractogramme de l'alliage $\text{Fe}_{70}\text{Sb}_{30}$ après frittage refroidi à l'air et la courbe en bleu correspond au diffractogramme de l'alliage $\text{Fe}_{70}\text{Sb}_{30}$ après frittage qui a subi un refroidissement lent (dans le four).

On remarque la disparition de certains pics existant dans le diffractogramme avant frittage mais également l'apparition de nouveaux pics après frittage. Ceci s'explique certainement par l'apparition de nouvelle(s) phase(s).

La figure III.2 représente l'affinement Rietveld à l'aide du logiciel Maud du diffractogramme du mélange FeSb avant frittage.

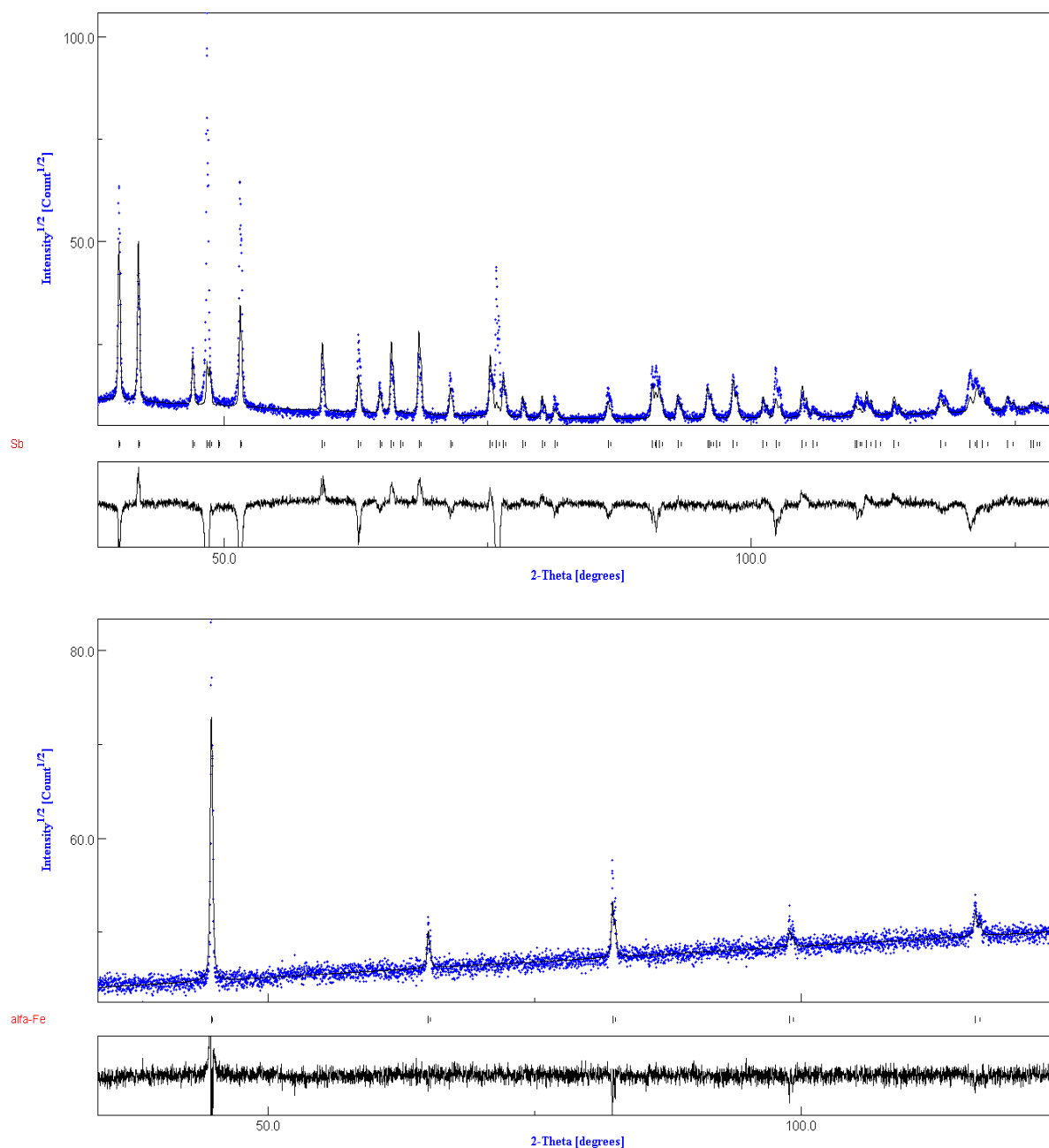


Fig III.2 : Affinement Rietveld à l'aide du logiciel Maud du diffractogramme des poudres de base de fer et d'antimoine avant frittage.

Cette figure montre l'existence des deux phases α -Fe et α -Sb qui correspondent aux poudres de base des métaux utilisés.

Les figures III.3 et III.4 représentent l'affinement Rietveld à l'aide du logiciel Maud du diffractogramme de l'alliage FeSb (30% Sb) après frittage pour le 1^{er} échantillon (fritté suivi d'un refroidissement lent) et le 2^{ème} échantillon (fritté suivi d'un refroidissement à l'air) respectivement.

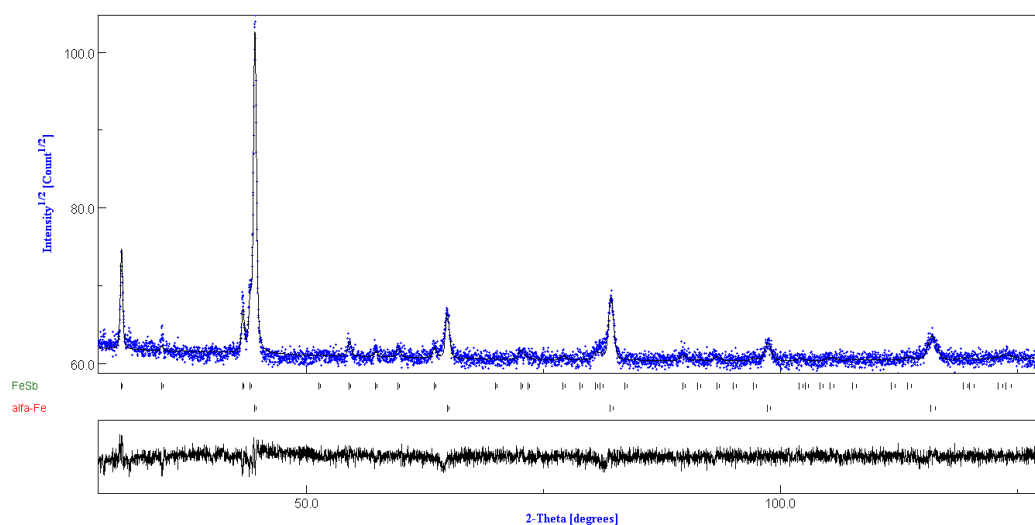


Fig III.3 : Diffractogramme obtenu pour le Fe Sb fritté et refroidi dans le four.

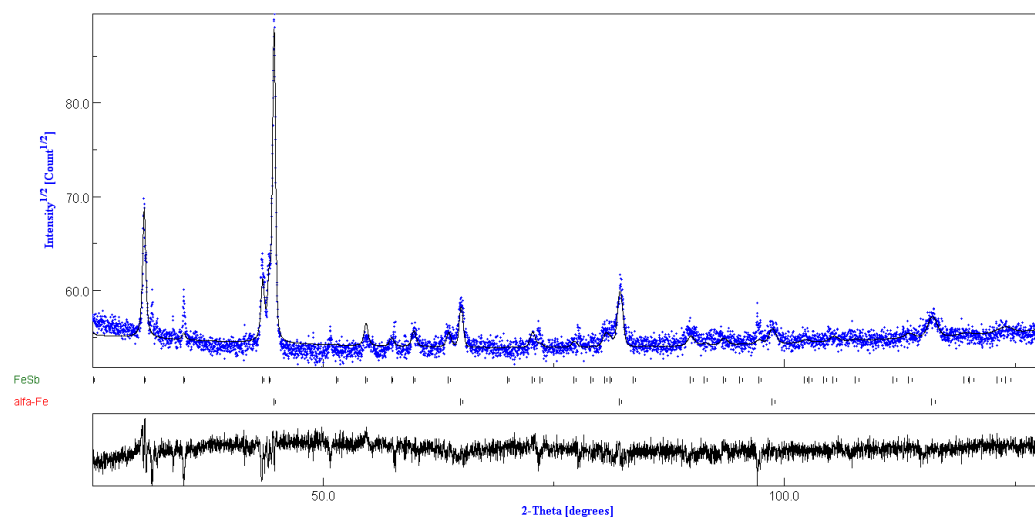


Fig III.4 : Diffractogramme obtenu pour le FeSb fritté et refroidi à l'air

D'après ces figures, on constate que l'affinement Rietveld a révélé la coexistence de phase α -Fe, la disparition de l'élément Sb après frittage et la formation d'une nouvelle phase ε -FeSb pour les deux échantillons.

La phase ε -FeSb cristallise dans la structure hexagonale au sein du groupe P63/mmc en similitude avec NiAs [32].

Il existe deux positions interstitielles par maille unitaire appelées double interstitiels tétraédriques DTI1 et DTI2, respectivement. Ils sont accessibles au fer en excès atome avec des probabilités égales pour chacun d'eux. Certaines études ont montré l'existence d'un mécanisme de diffusion des atomes de fer dans le réseau hexagonal de FeSb, ils ont trouvé que les atomes de fer sautent des sites octaédriques vers les sites tétraédriques et occupent 4 sites octaédriques et deux sites doubles tétraédriques DT1 et DT2 [13].

Le tableau III.2 représente les données structurales des phases obtenues par l'analyse de la diffraction des rayons X de l'alliage binaire FeSb avant et après le frittage pour les deux échantillons (fritté et refroidit à l'air, fritté et refroidit lentement).

Tab III.2 : Caractéristiques structurales des phases obtenues par la diffraction des rayons X de l'alliage binaire FeSb.

L'échantillon	Phase révélé	Réseau cristallin	Paramètres de la maille			La taille des grains (Å)
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	
FeSb Avant frittage	α -Sb	Trigonal	4.3133235	-	11.28599	1000.6376
	α -Fe	Cubique centré	2.8683107	.	-	2449.7246
FeSb après frittage (refroidit à l'air)	α -Fe	Cubique centré	2.908843	-	-	865.93933
	ε -FeSb	Hexagonale	4.1568623	-	5.2292633	338.5268
FeSb après frittage (refroidit lentement)	α -Fe	Cubique centré	2.877163	-	-	838.8558
	ε -FeSb	Hexagonale	4.1137652	-	5.163366	676.8464

D'après ces données, on remarque que :

- La taille des grains obtenue après frittage a diminué, celle-ci devenue nanométrique (inférieur à 100 nm). Ceci revient probablement au mode de densification par dissolution-précipitation qui peut être effectué par rapprochement des centres des particules et migration de joints de grains par des mécanismes de diffusion d'atomes vers les ponts entre particules solide.
- La taille des grains de la phase ϵ -FeSb formée après frittage dans l'échantillon refroidit dans le four est supérieure à celle de l'échantillon refroidit à l'air, ça revient à l'influence de la vitesse de refroidissement, l'augmentation de celle-ci empêche le grossissement des grains ce qui contribue à la formation des grains plus fins.
- La disparition de la phase α -Sb montre que toute la teneur en Sb a contribué à la formation de la phase ϵ -FeSb qui cristallise dans le réseau hexagonal.

III.4. L'observation par le microscope optique

Les figures (III.5 et III.6) représentent les microstructures observées par le microscope optique avec des grossissements de 100 et 200 pour l'alliage binaire FeSb fritté et refroidit lentement.

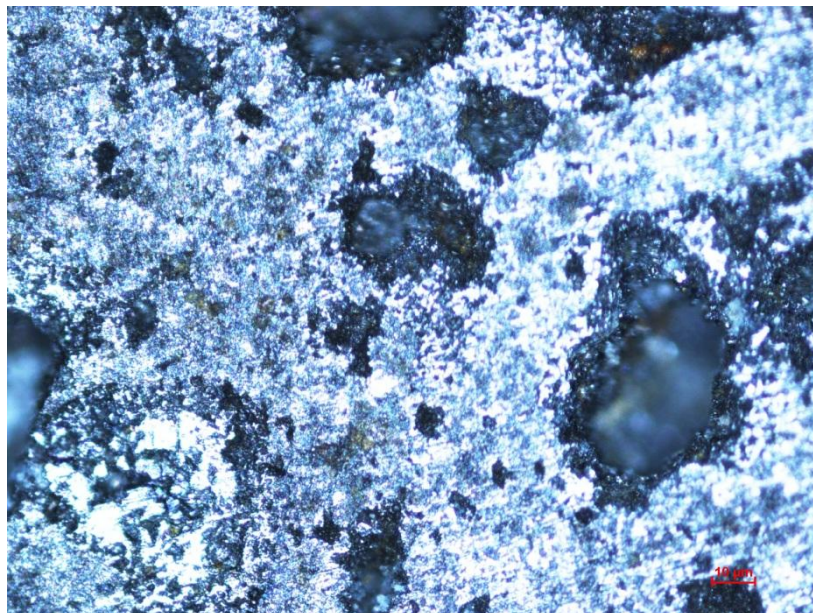


Fig III.5 : La microstructure observée par le microscope optique de l'alliage binaire FeSb fritté et refroidi lentement avec un grossissement $\times 100$.

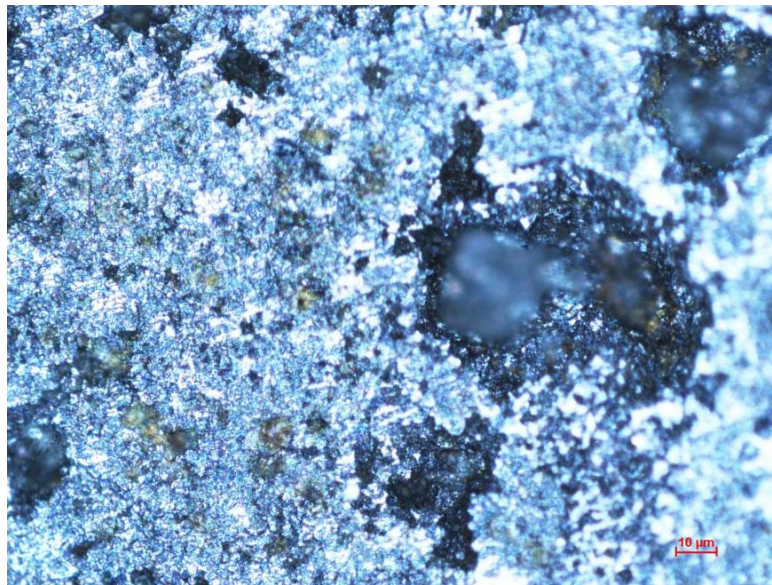


Fig III.6 : La microstructure observé par le microscope optique de l'alliage binaire FeSb fritté et refroidit lentement avec un grossissement $\times 200$.

Les figures (III.7 et III.8) représentent les microstructures observées par le microscope optique avec des grossissements de 100 et 200 pour l'alliage binaire FeSb fritté et refroidit à l'air.

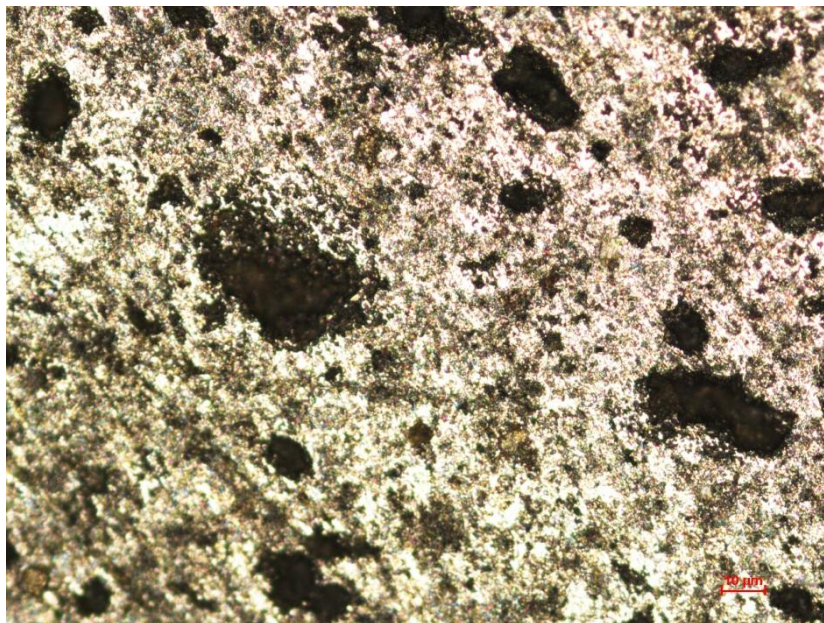


Fig III.7 : La microstructure observé par le microscope optique de l'alliage binaire FeSb fritté et refroidit à l'air avec un grossissement $\times 100$.

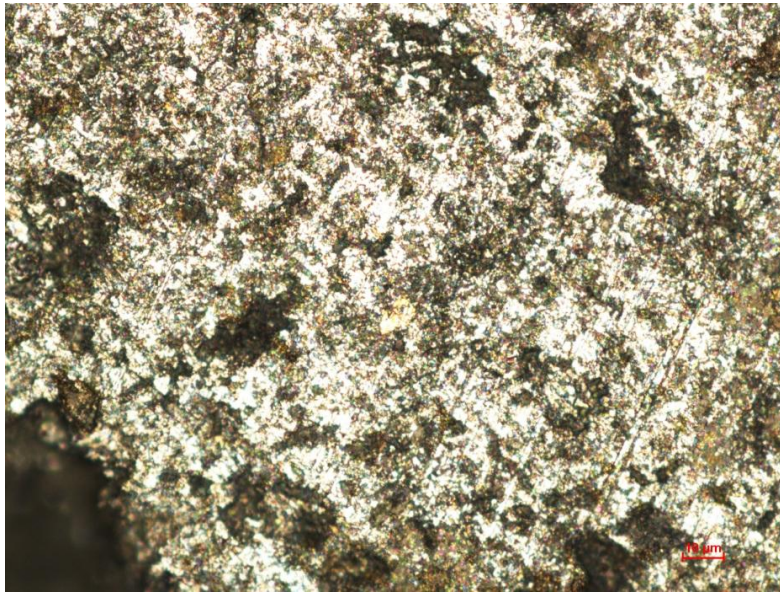


Fig III.8 : La microstructure observé par le microscope optique de l'alliage binaire FeSb fritté et refroidit à l'air avec un grossissement $\times 200$.

D'après l'observation par microscopie optique des 2 échantillons avec 2 grossissements différents dans plusieurs zones, on peut constater les points suivants :

- La structure est hétérogène (différentes contrastes) ;
- La présence des micropores avec différentes formes et tailles. Ça confirme l'étude de la densité qui a révélé la quantité de la porosité élevée (environ 20%) ;
- Par analogie à la bibliographie, la structure en blanc représente la matrice ferritique (la phase α -fer résiduelles) et la structure sous forme des ilots sombres dispersés dans la matrice correspond à la phase ϵ -FeSb précipitée après frittage ;
- Il existe des zones plus au moins riches en ϵ -FeSb et d'autres pauvres en cette phase (zones blanches localisées autour des micropores).

Notant que ces résultats ne donnent pas de renseignements particuliers sur la microstructure et la répartition des phases. En effet, la révélation de celles-ci nécessite des analyses approfondies (MEB, EDS....etc) vu son aspect nanométrique.

III.5. Résultats de l'essai de microdureté Vickers

Le tableau III.3 représente les valeurs de la dureté Vickers (microdureté) obtenues pour les deux échantillons (le 1^{er} échantillon a été fritté et refroidit dans le four, le 2^{ème} est fritté et refroidit à l'air).

Tab III.3 : Résultats de microdureté Vickers.

Echantillon	Dureté $Hv_{0.1}$ (Kgf/mm ²)				Dureté moyenne
Echantillon 1	274.31	311.47	369.57	146.31	275.415
Echantillon 2	344.53	397.46	260.41	163.12	291.38

Les valeurs obtenues correspondent à la microdureté de zones localisées avec différents contrastes et loin des pores. Les valeurs relativement basses correspondent aux zones en blanc.

On remarque que la dureté moyenne de l'échantillon 2 est plus importante que celle de l'échantillon 1, ceci s'explique par l'influence de la taille des grains sur la dureté (les grains dans l'échantillon 2 sont plus fins) ; une structure plus fine représente plusieurs obstacles (joints de grains) devant les dislocations, ce qui empêche leurs déplacements pendant la déformation et augmente la dureté du matériau.

Notant aussi que les valeurs de microdureté les plus basses (146 Kgf/mm² pour l'échantillon 1 et 163.12 Kgf/mm² pour l'échantillon 2) sont prises dans les structures en blanc (pauvre en ϵ -FeSb), par contre ces valeurs sont plus importantes dans les zones sombres (riches en ϵ -FeSb) ceci est expliqué par l'effet durcisseur de l'antimoine d'après des études bibliographiques [33].

Conclusion Générale

Conclusion générale

Notre travail est entrepris dans le but de caractériser un alliage binaire élaboré par frittage avec phase liquide à partir des poudres de fer et d'antimoine (Fe-30%Sb).

Pour se faire, cette étude comprend une partie théorique sur les systèmes binaires de Fe-Sb en se focalisant sur les diagrammes d'équilibre pour mieux connaître les phases en équilibre de cet alliage. Ensuite, nous avons présenté quelques généralités sur le procédé de frittage avec phase liquide avec une description de ses différents stades et mécanismes de densification.

Dans la partie expérimentale, nous avons présenté deux volets. Le premier est destiné à la description des différentes étapes d'élaboration des échantillons et le déroulement du procédé de frittage. Dans la deuxième, nous avons présenté les différentes analyses de caractérisation des deux échantillons frittés et refroidis selon deux modes différents (refroidissement dans le four et refroidissement à l'air). Cette caractérisation a abouti aux conclusions suivantes :

- Les résultats de la densité relative montrent une légère diminution de cette dernière après le frittage pour les deux échantillons (taux de porosité d'environ 20%), cette baisse peut être liée éventuellement à l'excès en quantité de liquide qui empêche la densification au cours de réarrangement des particules, mais également à l'environnement non contrôlé du traitement thermique qui peut favoriser la formation des pores.
- L'analyse radiocristallographique montre l'apparition des pics d'une nouvelle phase qui est ϵ -FeSb qui cristallise dans le réseau hexagonale, la coexistence de la phase α -Fe et la disparition de la phase α -Sb après le processus de frittage. Cette analyse a montré aussi l'affinement des grains cristallographiques pour les deux échantillons après frittage (passage vers l'échelle nanométrique) et que cet affinement est plus important dans le cas de refroidissement à l'air.
- L'observation métallographique a permis de révéler quelques renseignements sur la microstructure de nos échantillons, notamment l'hétérogénéité et la dispersion des micropores ainsi que l'existence de deux contrastes différents correspondant à la matrice ferritique et la phase ϵ -FeSb.
- Enfin, à partir de 4 essais de microdureté Vickers au niveau de zones à différents contrastes pour chaque échantillon, nous avons constaté que l'échantillon refroidi à l'air, dont les grains sont plus fins, a donné des valeurs de microdureté plus élevées que celles de l'échantillon refroidi dans le four, ça revient probablement au durcissement par affinement des grains. On a remarqué également que les valeurs de dureté prises dans les

Conclusion générale

zones sombres (riches en ϵ -FeSb) sont plus élevées que celles prises dans les structures en blanc (riches en α -Fe). Cela peut s'expliquer par l'effet durcisseur de l'élément Sb.

En termes de perspectives, et afin d'affiner cette étude, il serait très intéressant d'effectuer :

- un échantillonnage plus important pour mieux suivre l'évolution du processus de frittage avec plusieurs modes de refroidissement ;
- une caractérisation approfondie en utilisant d'autres analyses de caractérisation notamment par MEB, EDX, VSM, etc.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] R.M.German (1985), « Liquide phase sintering », Edition 1, NewYork.
- [2] Nassima Fouchal , « Etude du frittage par infiltration dans la fabrication des outils de forage », mémoire de magister en sciences et génie des matériaux, université de Houari Boumedien.
- [3] B. Pei, B.Bjorkman, B. Sandman, B. Jamson, “ A THERMODYNAMIC ASSESSMENT OF THE IRON - ANTIMONY SYSTEM”. Calphad Vol. 19, No. 1, pp. 1-15,1995.
- [4] Y.Liu.”The ternary Fe–Sb–Si system: Experimental phase diagram study and thermodynamic calculation”. Calphad 63 82–91 (2018).
- [5] B. Jones and J. D. D. Morgan, “ J.Iron Steel Inst”, 1 (1934), 115.
- [6] www.techno-science.net
- [7] www.physique-et-matiere.com
- [8] « antimony » reprint from « Mineral Facts and problems », edition 1970, U.S.Bur of Mines Bulletin 650,463,477. Also Mineral industry Survey,1974.
- [9] Trends in the usage of Antimony , “National Materials Advisory Board.Report NMAB274”, 1970.
- [10] G.Lefevre, M. Ulrich, F. Behar, C. Servant et G. Cizeron,” J. Less-Common Met”, 60 ,283, 1978.
- [11] Kjekshus et K. P. Walseth, “Acta Chem. Stand.”, 23 ,2621,1969.
- [12] L.J. Swartzendruber, Bull. “Alloy Phase Diagram”, p. 161 – 165,1982
- [13] H. Holseth, A. Kjekshus, S. E. Harnung, H. Lundström, G. Borch, and J. C. Craig, “Compounds with the marcasite type crystal structure”: IV. “The crystal structure of FeSb₂”, Acta Chem. Scand. 23, 3043, 1969.
- [14] S. Bareche, « Elaboration et oxydation de l’alliage (Ni-11%Al) en masse », mémoire de magister en génie mécanique, université de Mouloud Mammeri de TIZI OUZOU ,2011.
- [15] J.P Jernot, J.L Chermant et R. Meyer, « Différents aspects de la métallurgie des poudres », Matériaux et techniques, 1984.
- [16] S. S. Kang and D. N. Yoon, "Kinetics of Grain Coarsening During Sintering of Co-Cu and Fe-Cu Alloys with Low Liquid Contents," vol.13, pp.1405-1411, 1982.

- [17] R.M.German, "Chapter Nine - Sintering With a Liquid Phase", ed. R.M. German, Butterworth-Heinemann, pp. 247–303, Boston, 2014.
- [18] H.Guo, J. Guo, A. Baker, and C.A. Randall, "Hydrothermal-Assisted Cold Sintering Process: A New Guidance for Low Temperature Ceramic Sintering", ACS Appl. Mater. Interfaces, pp.20909–20915, 2016.
- [19] F. H. Norton, "Elements of Ceramics" , second edition, Addison -Wesley, Reading, MA, 1974.
- [20] W.D. Kingery, "Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Theory", J. Appl. Phys., pp 301–306, 1959.
- [21] G.H. Gessinger, H.F. Fischmeister, and H.L. Lukas, "A model for second-stage liquid-phase sintering with a partially wetting liquid", Acta Metall., pp 715–724 ,1973.
- [22] G.H. S. Price, C. J. Smithells, and S. V. Williams, "Sintered Alloys. Part I - Copper-Nickel-Tungsten Alloys Sintered with a Liquid Phase Present," J. Inst. Metals, vol.62, pp.239-264, 1938.
- [23] M.Chandler, "Ceramics in the Modern World", Doubleday, Garden City, NY, 1968.
- [24] F. H. Norton, "Elements of Ceramics" , second edition, Addison -Wesley, Reading, MA, 1974.
- [25] D.W. Budworth, "An Introduction to Ceramic Science", Pergamon Press, Oxford, UK, 1970.
- [26] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", second edition, Wiley-Interscience, New York, NY, 1976.
- [27] P. Bergsoe, "The Metallurgy and Technology of Gold and Platinum Among the Pre-Columbian Indians," Ingeniorvidenskabelige Skrifter, vol. A44, pp. 1-44 , 1937.
- [28] L. mebarki, « ELABORATION ET CARACTERISATION D'UN ACIER A OUTIL RESISTANT A L'USURE OBTENU PAR LA METALLURGIE DES POUDRES », thèse de doctorat en génie mécanique, université Mohamed Khider-Biskra, 2019.
- [29] R.YOUNG, "the Rietveld method", Oxford University press, 2002.
- [30] YOUNG.R. A, "the Rietveld method", Oxford University press, 2002.

Références bibliographiques

- [31] Hammache Dibbaria., « Elaboration et caractérisation d'un composite à renfort biodégradable », mémoire de master, université Mouloud Maamri, Tizi-Ouzou, 2018.
- [32] T. B. Massalski, 2nd ed., "Binary Alloys Phase Diagrams", ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1990, p. 1763.
- [33] J.Sustain, "Review of Antimony recovery from and of life product and industrial process residues", the mineral metals and materiel society, p 80,2016.

ملخص

تمثل هذا العمل في تحديد خصائص سبيكة معدنية (Fe-30%Sb) تحتوي على مساحيق عنصر الحديد (Fe) و الانتيمون (Sb) التي تم صقلها بتقنية التلييد بالمرحلة السائلة, تم ضغط العينات تحت حمولة 15 طن ثم تلييدها عند حرارة 700 درجة مئوية ثم يتم تبريدها بطريقتين مختلفتين، تبريد في الفرن (بطيء) و تبريد في الهواء (سريع)، من أجل تحديد خصائص السبيكة، تم إجراء عدة أنواع من التحاليل: قياس الكثافة، حيود الأشعة السينية (DRX)، ملاحظة البنية المعدنية المجهرية، اختبار الصلابة (Vickers)، بينت نتائج التحاليل وجود مسامية عالية (حوالي 20 %)، وجود بنية نانومترية ل α -Fe و ϵ -FeSb، أكد هذا الاختبار أيضا تصلب البنية الأساسية عن طريق عنصر الانتيمون (Sb).

الكلمات المفتاحية: سبيكة Fe-Sb، تلييد بالطور السائل، مرحلة إعادة الترتيب، الصلابة (Vickers)، DRX.

Abstract

This work consists in the characterization of a binary alloy based on iron and antimony powders (Fe-30%Sb) elaborated by the liquid phase sintering (LPS) technique. The two studied samples are elaborated by compressing the powders under a 15T load and then sintered at 700°C for 1h. Then, they are cooled by two different ways; a cooling in the furnace (slow) and a cooling in the air (fast). For characterization, several types of analysis are performed : density measurement, X-ray diffraction (XRD), metallographic observation and Vickers microhardness test. The results of the analyses revealed, among other things, a rather high porosity (around 20%), the existence of two phases α -Fe and ϵ -FeSb whose structure is nanometric following the refinement by sintering. The microhardness test also confirmed the hardening of the ferritic matrix by the introduction of antimony.

Key words: Fe-Sb alloy, liquid phase sintering, rearrangement mechanism, XRD, microhardness.

Résumé

Ce travail consiste en la caractérisation d'un alliage binaire à base des poudre de fer et d'antimoine (Fe-30%Sb) élaboré par la technique de frittage avec phase liquide (FLP). Les deux échantillons étudiés sont élaborés en comprimant les poudres de bases sous une charge de 15T puis frittés à 700°C pendant 1h. Ensuite, ils sont refroidis par deux chemins différents ; un refroidissement dans le four (lent) et un refroidissement à l'aire (rapide). Pour la caractérisation, plusieurs types d'analyses sont réalisés : mesure de la densité, diffraction des rayons X (DRX), observation métallographique et essai de microdureté Vickers. Les résultats des analyses ont révélé, entre autres, une porosité assez élevée (environs 20%), l'existence de deux phases α -Fe et ϵ -FeSb dont la structure est nanométrique suite à l'affinement par frittage. L'essai de microdureté a également confirmé le durcissement de la matrice ferritique par l'introduction de l'antimoine.

Mots clés : Alliage Fe-Sb, frittage avec phase liquide, mécanisme de réarrangement, DRX, microdureté



CHADLI BENDJEDID UNIVERSITY
SCIENCES AND TECHNOLOGY FACULTY
MATERIALS PHYSICOCHEMISTRY LABORATORY



THE FIRST NATIONAL ONLINE CONFERENCE ON MATERIALS PHYSICS

CERTIFICATE

This certificate is awarded to **SMILI Soumia** for the participation in "The first National Online Conference on Materials Physics" with an ORAL presentation entitled « **X-Ray Diffraction Analysis of the Binary Alloy Fe-30mt.% Sb.** ».

Co-author: Locif Redouani, Rebah Laidi, Soria Bendjemaa
Topic: Structure and Magnetism of Materials.

FACULTY DEAN
DR. REDOUANI LOCIF

DONE AT ELTARF ON
JUNE 9, 2022

CNLPM'22 PRESIDENT
PR. TEBIB WASSILA



CNLPM 2022
9 JUNE, ELTARF-ALGERIA

Pr. TEBIB WASSILA

