



République algérienne démocratique et populaire ministère de
l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Saad dahleb de Blida faculté des sciences et technologie
Département de génie mécanique

Mémoire de master

Spécialité sciences des matériaux option ingénierie des matériaux et
des surfaces

Thème

Elaboration et caractérisation d'un composite a matrice métallique et
renfort particuliairesCoAl

Présenté par Promotric

Elballoutikhadida

Kahina kheloui

Année 2017/2018

Remerciements

**Un spécial remerciement pour ma promotrice
Madame kahinakheloui
Et les examinateursMrhadadadel
Mrbrahimimerouane**

Dédicaces

Je dédie ce travail à :
Mamère

Mon marier et mes enfants

Sommaire

Introduction générale

Premier partie : Revue bibliographique

Chapitre I : Combustion auto-propagé

Introduction

1. Procédé SHS
 - 1.1. Principe de procédé SHS
 - 1.2. Historique
 - 1.3. Différents types de réaction SHS
 - 1.4. Paramètres influents sur une réaction SHS
 - 1.4.1. Granulométrie des réactifs
 - 1.4.2. Le mode d'amorçages de la réaction SHS
 - 1.4.3. Densité des compacités de réactifs
 - 1.4.4. Vitesse de propagation
 - 1.5. Les différents échanges lors d'une réaction SHS
 - 1.6. Les températures caractéristiques d'une réaction SHS
 - 1.7. Produits synthétisés par la réaction SHS
 - 1.7.1. Les céramiques
 - 1.7.2. Les intermétallique
 - 1.8. Influence de l'activation mécanique sur la réaction SHS

Chapitre II : Métallurgie des poudres

Introduction

2. Métallurgie des poudres
 - 2.1. Méthode d'élaboration des poudres
 - 2.1.1. Densification et ,is en forme
 - 2.1.2. Le frittage

Chapitre III : Composites a matrice métallique et renfort de particules

Introduction

- 3.1. Classification des matériaux composites
 - 3.1.1. Classification selon la forme des constituants
 - 3.1.2. Classification selon la nature des constituants
- 3.2. Elaboration des CMMP par métallurgie des poudres
- 3.3. Applications industrielles des CMM
 - 3.3.1 Application dans l'automobile
 - 3.3.2. Application dans l'électronique

Chapitre IV : Matière premier et technique expérimentales

Introduction

4. Matière premiers
 - 4.1. Puretés et provenances des poudres
 - 4.2. Méthode d'élaboration
 - 4.2.1. Compression uni axiale
 - 4.2.2. Dispositif de la réaction SHS
 - 4.2.3 .Frittage des comprimés au four

- 4.3. Techniques de caractérisation
- 4.3.1. Préparation des échantillons
- 4.3.2. Caractérisation des échantillons

Chapitre V :

- 5.1. Introduction
- 5.2. Synthèse du composé intermétallique CoAl
- 5.3. Elaboration et caractérisation du composite CoAl-60%Cu
 - 5.4. Caractérisation mécanique par essai de microdureté

Conclusion

Référence bibliographique

Liste des figures et tableaux

Figure1.1 : Réaction de synthèse par la réaction SHS du carbure de titane.....	4
Figure1.2 : processus de la réaction SHS.....	4
Figure1.3 : position du front de réaction a intervalle de temps régulières pour les différents types de propagation	5
Figure1.4 : Représentation schématique de la température en fonction du temps durant une réaction SHS.....	11
Figure2.1 : Cycle de compactage d'une poudre.....	18
Figure2.2 : Type de frittage.....	21
Figure2.3 : Mécanisme de frittage.....	22
Figure2.4 : Etape de densification.....	23
Figure2.5 : Les étapes du frittage en phase liquide.....	24
Figure2.6 : Réarrangement des particules.....	24
Figure2.7 : Dissolution-précipitation.....	25
Figure3.1 : les différents renforts pouvant renforcés une matrice métallique.....	31
Figure3.2 : Etape et principe de la fabrication des CMMP par métallurgie des poudres	34
Figure4.1 : Schéma du dispositif de compression uniaxiale.....	37
Figure 4.2 : Dispositif pour la réaction SHS.....	38
Figure4.3 : Schéma du four de traitement thermique.....	39
Figure4.4 : Cycle thermique du frittage.....	40
Figure4.5 : Polisseuse électrique a deux disques.....	41
Figure4.6 : Polisseuse de finition	41
Figure5.1 : Amorçage et propagation de la réaction SHS dans le mélange cobalt-aluminium	46
Figure5.2 : L'échantillon Co50%Al en at. Avant et après la réaction SHS.....	47
Figure5.3 : Diffractogramme de l'échantillon Co50%Al en at.après la réaction SHS.....	48
Figure5.4 : Micrographie MEB de l'échantillon Co50%Al en at.après la réaction SHS.....	48
Figure5.5 : Diffractogramme du composite CoAl-60%Cu en masse.....	49
Figure5.6 : Micrographie MEB du composite CoAl-60%Cu en masse après frittage en phase liquide a 1120°C.....	50
Figure5.7 : Analyse EDS-X de la matrice de cuivre et de la particule CoAl	51
Tableau1.1 : Résumé des caractéristique des réaction SHS.....	6
Tableau1.2 : Quelques produits pouvant être obtenus par synthèse SHS	13
Tableau3.1 : Caractéristique de quelques matériaux pouvant être utilisés comme renfort...30	30
Tableau3.2 : Caractéristique physique et cristallographique de l'aluminium pur.....	32
Tableau4.1 : Puretés et provenances des poudres utilisées.....	36

Introduction générale

Dans le contexte économique actuel, la demande en matériaux performants et de qualité ne cesse de croître. La métallurgie des poudres, par ses nombreux avantages économiques et techniques suscite beaucoup d'intérêt. L'une de ses techniques est la synthèse par combustion auto-propagée à haute température qui est une réaction chimique entre solides qui s'auto-entretiennent grâce à la propagation rapide d'une onde de combustion. Ces réactions d'auto-combustion appelées SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) présentent de nombreux intérêts, particulièrement pour la synthèse de céramiques et d'intermétalliques.

Cette technique permet de synthétiser des produits de grande pureté. La synthèse par combustion auto-propagée est une technique très répandue en MDP. La synthèse se fait à partir des mélanges de poudres, qui peuvent éventuellement être compactés. Cette méthode ne demande qu'un faible apport d'énergie initiale qui peut-être notamment fournie par une résistance chauffante ou bien par laser, une fois la réaction amorcée, elle va s'auto-entretenir par la chaleur dégagée au cours du développement de la réaction qui se propage alors sous forme de front de combustion avec consommation des réactifs et formation d'un ou plusieurs produits. Le procédé SHS apparaît donc, comme une alternative très intéressante pour la production de matériaux. Parmi ces matériaux, on trouve le carbure de titane TiC qui présente des propriétés mécaniques très intéressantes pour de nombreux domaines d'applications. Le carbure de titane produit par réaction SHS peut être utilisé comme renfort dans une matrice métallique pour obtenir certaines propriétés.

Dans notre travail on se propose dans un premier temps d'étudier la combustion auto-propagée haute température (SHS) dans le cas du mélange Co-50%Al (at.). Le produit de cette réaction est utilisé comme renfort particulaire dans une matrice de cuivre avec une proportion de 60% de cuivre.

La première partie porte sur une revue bibliographique comportant des généralités sur la réaction d'auto-combustion, la métallurgie des poudres et les composites à matrice métallique renforcée par des particules (CMMP). Les techniques expérimentales ainsi que les résultats et discussions font l'objet de la deuxième partie. Le premier chapitre a pour objectif de positionner le procédé de combustion auto-propagé (SHS) dans un contexte général. Le deuxième chapitre est consacré à la métallurgie des poudres. Le troisième chapitre est réservé aux composites à matrice métallique à renforts particuliers, leur propriété et application, ainsi que leurs méthodes d'élaboration. Le quatrième chapitre présente les matières premières, les techniques expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans notre travail. Le cinquième et dernier chapitre est consacré aux résultats et discussions. Le mémoire se termine par une conclusion générale et des perspectives.

Premières partie
Revue
bibliographique

Chapitre I
Combustion auto-propagé
SHS

Introduction

La chaleur libérée par certaines réactions chimiques entre solides est suffisamment élevée pour permettre à ces réactions de s'auto entretenir par la propagation rapide d'une onde de combustion. Ces réactions auto-propagées appelées SHS (acronyme anglo-saxon pour Self propagating High-temperature Synthesis, nom le plus souvent donné au procédé) ou plus simplement synthèse par combustion est connu depuis longtemps et présentent de nombreux intérêts, spécialement pour la production de composés intermétalliques et de céramiques réfractaires.

1. Procédé SHS

1.1. Principe du procédé SHS

Le procédé SHS consiste à mélanger intimement les réactifs qui sont généralement sous forme de poudres qui peuvent éventuellement être compactés pour obtenir des comprimés puis la réaction est initiée par un apport brutal et local d'énergie en chauffant une petite région de l'échantillon jusqu'à la température d'initiation (T_i) de la réaction. La chaleur nécessaire pour enclencher la réaction est relativement faible et peut notamment être fournie par une résistance chauffante, un laser ou bien par le passage d'un courant dans l'échantillon. Une fois la réaction initiée, une chaleur suffisante est dégagée (réaction fortement exothermique) et cette chaleur importante dégagée va faire réagir une couche supplémentaire, qui elle-même va chauffer une autre couche et nous aurons ainsi une onde de chaleur, parallèle à une onde de réaction chimique, et, c'est ce qui permet à la réaction de se propager jusqu'à la consommation complète de tous les réactifs initiaux et la formation d'un ou plusieurs produits [1]. Les produits synthétisés par le procédé SHS possèdent des propriétés différentes de ceux obtenus par les méthodes conventionnelles et sont aussi moins chers à produire. On peut notamment obtenir des produits de grande pureté et ne comportant qu'une seule phase à partir de réactifs élémentaires.

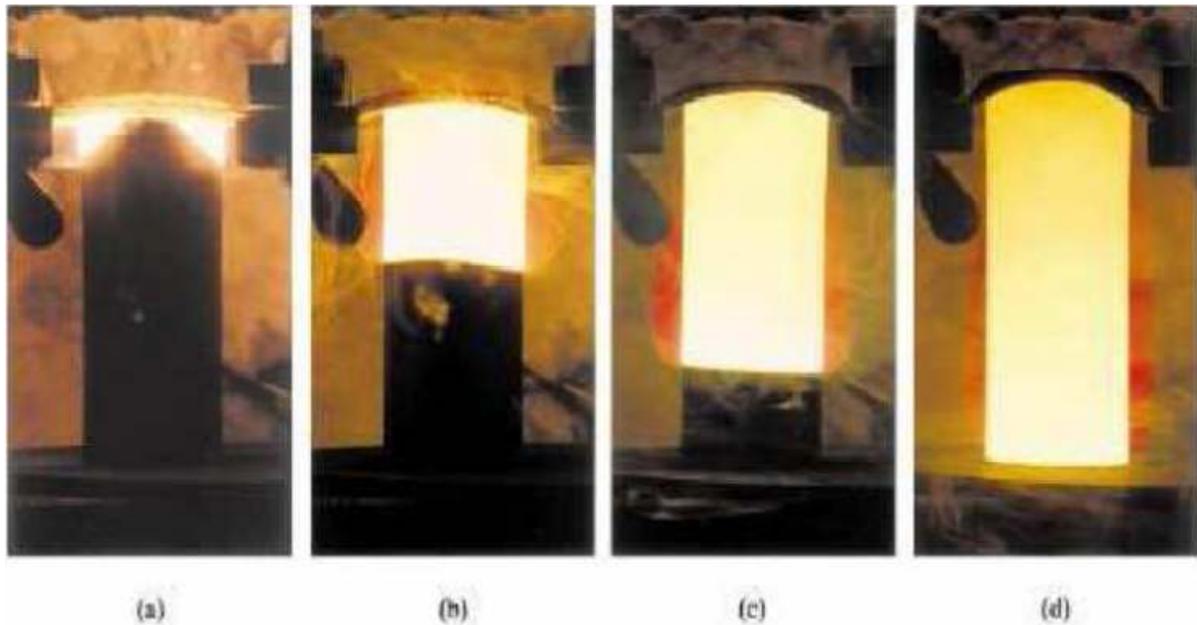


Figure 1.1 : Réaction de synthèse par la réaction SHS du carbure de titane:

(a) Ignition de la réaction.

(b)-(c)-(d) Propagation du front de combustion [2].

La figure 1.1 représente la réaction de synthèse du carbure de titane et nous montre l'initiation de la réaction et la propagation du front de combustion. Les différentes tapes du processus de la réaction SHS est résumé sur la figure1.2.

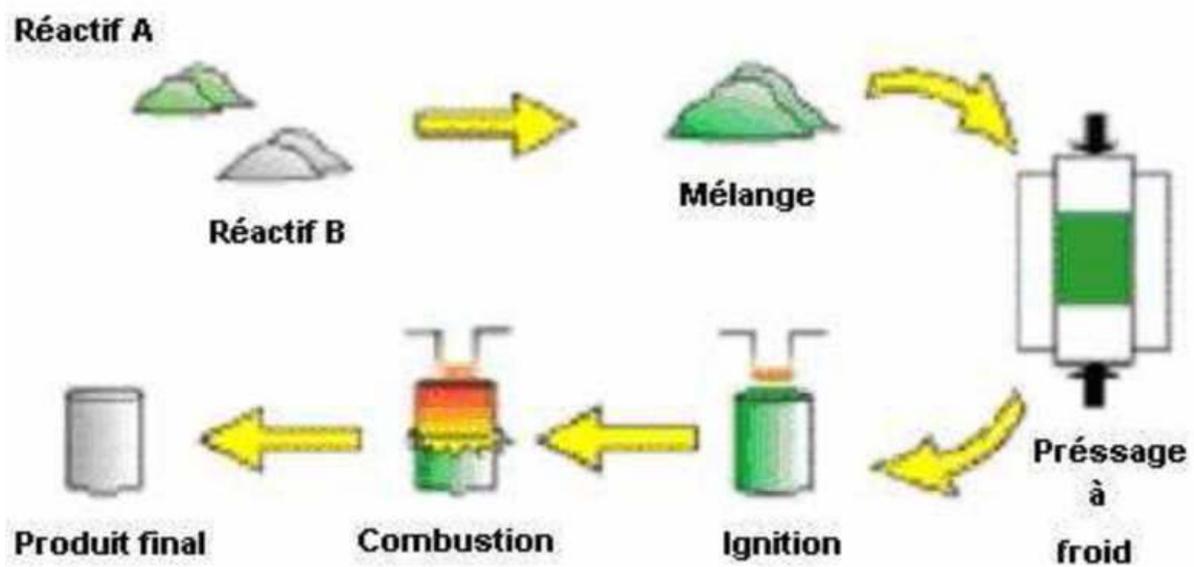


Figure 1.2 : Processus de la réaction SHS [3].

La propagation du front de réaction est recensés expérimentalement en trois types, le premier c'est une propagation **stable** c'est-à-dire que le front de la réaction se déplace à une vitesse constante c'est le cas notamment du carbure de titane (TiC) et cette stabilité d'avancé du front de réaction est indépendante des valeurs des paramètres choisies comme le taux de compaction des poudres, la taille des poudres, la morphologie,... etc.

Le deuxième mode de propagation est une propagation **pulsée** comme exemple la formation du carbure de silicium (SiC) et enfin le troisième mode de propagation qui est caractérisée par une propagation hélicoïdale d'un point chaud en surface de l'échantillon est dit de type **spin**. Ce mode de propagation est observé dans les réactions qui font intervenir la phase gaz (hydruration, oxydation, nitruration) donnant ainsi à la surface un rôle privilégié mais ce mode a aussi été observé dans des réactions solide-solide [4]. Ce mode existe également sous une forme multiple, où plusieurs points chauds se propagent de manière simultanée en surface [5].

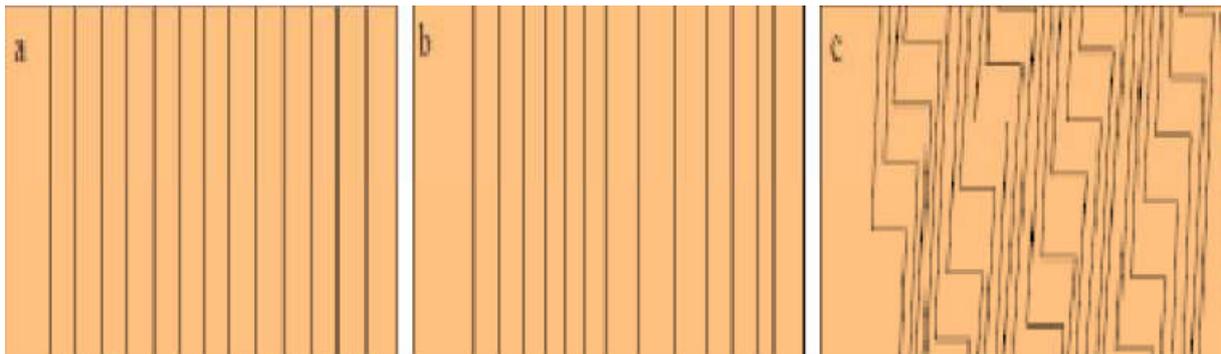


Figure 1.3 : Position du front de réaction à intervalles de temps réguliers pour les différents types de propagation : a- propagation stable ; b- propagation pulsée ; c- propagation dite de type spin [6].

Les aspects attractifs de la synthèse par combustion auto-propagée sont les hautes températures atteintes, le déplacement rapide du front de combustion, des vitesses de chauffage très importantes, des faibles puissances initiale d'amorçage, des durées d'impulsions d'amorçages et aussi de nombreuses impuretés brûlées. Les paramètres caractéristiques des réactions SHS sont résumés dans le tableau 1.1 [7].

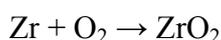
Tableau 1.1: Résumé des caractéristiques des réactions SHS [7].

Vitesse de propagation	0.1-15 cm /s
Température	1500 – 4000 °C
Vitesse de chauffage	1000 – 1 000 000 K/s
Puissance initiale d’amorçage	40 W -500 W
Durée de l’impulsion d’amorçage	0.05 – 10 s
Épaisseur de la zone réactionnelle	0.1 – 5 mm
Impuretés brûlées	Oxygène, organique, azote

1.2. Historique

Dès que les hommes préhistoriques maîtrisèrent le feu, ils utilisèrent pour sa chaleur et pour les transformations de certaines matières abondantes et synthétiser des matériaux performants[8,9]. . De nombreux matériaux : les argiles, les minerais et certains métaux ont été passés à la flamme, en conséquence, des modifications et des améliorations de propriétés ont été distinguées.

Toutefois, La synthèse de matériaux par réaction directe à partir des éléments a été mise en évidence au début du XIXe siècle[10]. En 1825, Berzelius décrit la réaction d'oxydation du zirconium amorphe suivant la réaction chimique [11]:



En 1860, des études sur le zirconium ont été complétées par St Deville et Troost qui remarquent l'importance de la nature pulvérulente des produits utilisés [11]. En 1865, Beketov décrit des réactions de type aluminothermie permettant d'isoler le métal pur à partir de ses oxydes [12]:



Le fer (et son oxyde) peut être remplacé par un autre métal (Cr, Mn, Cu, Ti, W, B, Mo, Ni, V, Nb, Ta, ...), l'oxyde métallique peut être réduit par un autre métal (aluminium) par l'amorçage d'une réaction auto-propagée dans tous le mélange [10].

En 1892, Moissan décrit la combustion du titane dans l'azote à 800°C donnant le nitrure de titane suivant la réaction ci-dessous :



Moissan, Wedekin, préparent par ce procédé de différents composés de l'aluminium. Par la suite, Fonzes-Diacon, puis l'équipe de Matignon et Tramay élaborèrent des phosphures, des arséniures, des borures et des siliciures en utilisant l'aluminium pour réduire simultanément les oxydes métalliques et des non-métaux (P, As, Si, B).

En 1902, Muthmann et Kraft utilisèrent la combustion pour produire particulièrement les hydrures et les nitrures de cérium [10]. En 1907, des chercheurs allemands utilisèrent pour la première fois des réactions de combustion de type SHS, produisant ainsi le $\text{Ca}(\text{CN})_2$ par nitruration du carbure de calcium. Des unités capables de produire jusqu'à 50 tonnes de produit ont été brevetées avant la première guerre mondiale. Quelque temps après, la fission de l'uranium et du plutonium métallique et de la fusion d'atomes d'hydrogène ont été classés comme deux autres importantes réactions auto-propagées à haute température, qui sont utilisés pour construire des bombes atomiques et la bombe à hydrogène [10].

En 1967, un développement important eu lieu dans l'ex union soviétique. Merzhanov, Borovinskaya et Shkiro synthétisant le diborure de titane TiB_2 décrivent la « flamme solide ». Moins de 10ans plus tard, le procédé SHS est une priorité du plan économique soviétique, et plus de trente organisations sont impliquées dans cette recherche. La recherche est devenue plus analytique afin de comprendre les mécanismes de transfert de chaleur, les réactions chimiques et la cinétique des réactions SHS. Les résultats de ces réalisations abouties à la synthèse de plus de 500 produits.

Vers 1984, les USA, avec le programme DARPA (Defence Advanced Research Projects Agency), se sont mis à l'étude des systèmes Ti-C et Ti-B dans les laboratoires U.S. Army Materials Laboratories avec les équipes de Rice et de Logan qui étudièrent l'élaboration et la densification de céramiques et composites obtenus par SHS. Par la suite, Munir et Holt s'engagèrent dans la compréhension des mécanismes réactionnels au cours de ces transformations. Dans des études complémentaires, Kaeidacz et Moore étudièrent l'influence de certains paramètres de la réaction SHS tels que : la taille des particules, la vitesse de chauffage et l'atmosphère dans le cas des alliages à mémoire de forme, tel que Ni-Ti [10].

Depuis les années 80 la synthèse par combustion auto-propagée à haute température SHS commence à se propager dans d'autres pays : en Pologne, Corée, Chine, Italie, Espagne, France, Inde, etc.

1.3. Différents types de réactions SHS

En fonction du mode d'ignition, les réactions SHS se divisent en deux grandes catégories :

La première, consiste à amorcer la réaction localement, généralement à l'une des extrémités de l'échantillon, via une source de chaleur (filament de tungstène, lasers,...etc. Cet apport extérieur d'énergie doit être capable de porter localement l'échantillon à la température d'ignition (T_{ig}, ou température d'amorçage) de la réaction SHS et doit aussi être suffisamment rapide pour éviter une conversion lente des réactifs. Dans ces conditions, la réaction s'initie et se propage sans autre apport énergétique sous la forme d'une onde de chaleur à travers tout l'échantillon.

Le second type de synthèse SHS, communément appelée synthèse de combustion en volume (volume combustion Synthèses VCS), qui est plus appropriée pour les réactions faiblement exothermiques et parfois désignée sous le nom de mode explosion thermique, consiste à chauffer tout le mélange de poudres jusqu'à la température d'ignition à laquelle la combustion se déclenche simultanément dans tout l'échantillon.

En plus du mode d'ignition, les synthèses par SHS sont aussi classées en fonction de l'état initial des réactifs. Ainsi, lorsque le système réactionnel est composé de deux solides la réaction est de type solide/solide, on a aussi solide/gaz, lorsque l'un des réactifs est sous forme gazeuse et enfin solide/liquide, si l'un des réactifs est à l'état liquide.

1.4. Paramètres influents sur une réaction SHS

La réaction SHS, comme toutes autres réactions est influencée par plusieurs paramètres, on peut citer comme exemple la taille des particules des réactifs, la température, la stoechiométrie, densité à vert.

1.4.1. Granulométrie des réactifs

Le produit final obtenu par la réaction SHS dépend essentiellement des caractéristiques des poudres de départ. En effet, la diminution de la taille des particules autrement dit l'augmentation de leurs surfaces spécifiques a pour conséquence, l'augmentation de la surface de contact entre les particules et cette augmentation limite ainsi les distances de diffusion des atomes et donc augmente la réactivité du mélange, [Li et al.] [11] ont montré que la diminution de la taille des poudres conduit à une réduction de la zone de combustion. De ce fait, les pertes thermiques sont plus faibles et la vitesse de propagation et la température de combustion sont plus élevées. Ces résultats sont corroborés par Rice[12] et Subrahmanyam[13] qui ont montré que la vitesse du front augmentait quand la taille des grains de nickel diminuait jusqu'à atteindre une valeur critique à partir de laquelle elle devient constante.

Enfin, il est généralement observé qu'une augmentation de la taille des grains se traduit par une température de combustion (T_c) plus faible et une réaction incomplète.

1.4.2. Le mode d'amorçage de la réaction SHS

Le mode d'amorçage de la réaction est un paramètre à prendre en compte car de celui-ci dépend l'homogénéité du produit. En général, un chauffage uniforme par micro-onde ou bien par flux, nous permet l'obtention d'une bonne et meilleure densité ainsi que l'homogénéité par rapport à un amorçage par résistance chauffante ou laser.

1.4.3. Densité des compactés de réactifs

L'influence de la densité est un paramètre très important car elle influence sur la conductivité thermique qui doit être suffisante pour que la réaction soit auto-entretenue car si la conductivité thermique est très faible, cela va freiner la réaction jusqu'à l'arrêt, mais cette dernière ne doit pas être trop élevée car cela va favoriser une dissipation de chaleur trop rapide et on risque de voir la réaction s'arrêter en raison du manque d'énergie.

1.4.4. Vitesse de propagation

La vitesse ainsi que la stabilité du front de réaction lors d'une réaction SHS dépend essentiellement de la quantité de chaleur générée par la réaction mais aussi de la perte de

chaleur avec l'environnement de la réaction et aussi le transfert thermique vers le mélange adjacent du réactif qui est au-dessous de la température d'ignition ou d'amorçage de la réaction. Par conséquent, n'importe quel changement de l'un de ces facteurs peut avoir comme conséquence un changement de la vitesse et la stabilité du front de réaction.

1.5. Les différents échanges lors d'une réaction SHS

Durant la réaction SHS, trois phénomènes peuvent décrire cette dernière [14].

Il y a tout d'abord la transmission de chaleur vers l'environnement par trois modes de transmission (conduction, convection ou rayonnement). La conduction peut être minimisée en réduisant les points de contacts entre l'échantillon et le porte échantillon. Quand la température augmente pour atteindre une certaine valeur, les échanges par rayonnement prennent le dessus sur les échanges par convection, à pression constante.

Le deuxième phénomène est le transport de chaleur dans l'échantillon qui est décrit par l'équation de la chaleur avec les paramètres suivants : la capacité thermique à pression ambiante C_p , ρ et λ qui sont respectivement la densité de l'échantillon et sa conductivité thermique, l'exothermicité de la réaction, l'enthalpie de formation des produits ($\Delta_f H^\circ$) et l'avancement de la réaction.

Le troisième et dernier phénomène étant la cinétique chimique qui est la plus difficile à appréhender car la réaction n'est pas seulement limitée par la cinétique chimique mais aussi par d'autres phénomènes tels que l'évaporation-condensation, capillarité entre réactifs (Solides et Liquides), convection en phase liquide...etc.

1.6. Les températures caractéristiques d'une réaction SHS

La figure 1.4 donne une représentation schématique des différentes températures caractéristiques à une réaction SHS.

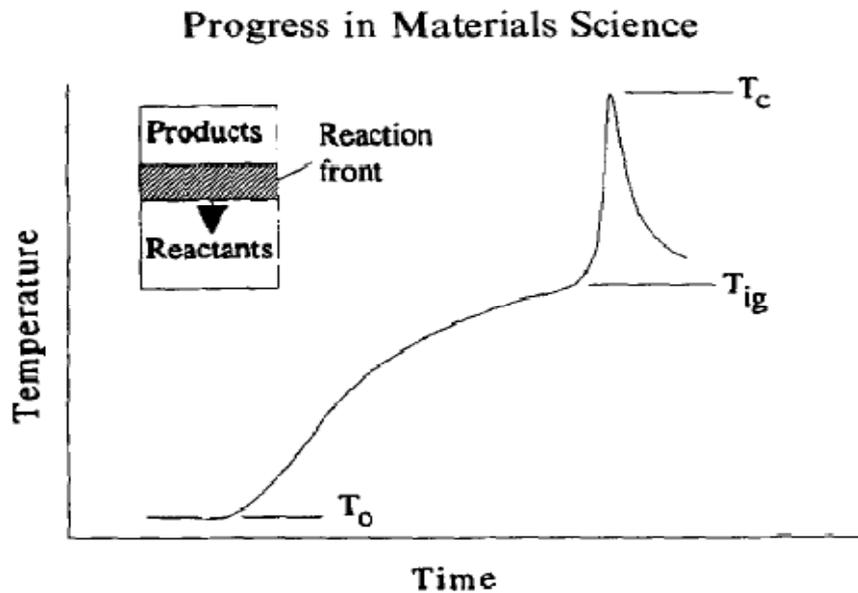


Figure 1.4 : Représentation schématique de la température en fonction du temps durant une réaction SHS [15].

D'après cette représentation, on peut observer trois températures qui sont caractéristiques à chaque réaction SHS. Ces températures sont les suivantes :

La température initiale T_0 :

La température initiale est la température du mélange réactif avant l'amorçage de la réaction.

La température d'ignition T_{ig} :

La température d'ignition de la réaction est la température à laquelle la réaction se déclenche et s'auto-entretient sans apport d'une énergie externe [16].

La température de combustion T_c :

La température de combustion est la température maximale pouvant être atteinte durant une réaction SHS. Cette température qui est très dépendante des paramètres de la réaction [17] est enregistrée dans le front de réaction qui se déplace dans l'échantillon. En raison des pertes de chaleur durant la réaction, la température de combustion est inférieure à la température adiabatique.

Une autre température caractéristique d'une réaction de combustion auto-propagée est la température adiabatique.

La température adiabatique T_{ad}

La température adiabatique est la température théorique qu'auraient le ou les produits de la réaction de synthèse par combustion, si les pertes de chaleur dans le système étaient inexistantes. Ces pertes de chaleur sont la raison pour laquelle la température de combustion est inférieure à la température adiabatique.

1.7. Produits synthétisés par la réaction SHS

La recherche sur ce procédé a tout d'abord porté sur des études de faisabilité. Des critères semi-empiriques ont ainsi été établis pour déterminer si une réaction auto-propagée est possible. Les critères les plus cités étant la température adiabatique qui est la température qu'aurait le produit de la réaction, si celle-ci se produisait sans perte de chaleur vers le milieu extérieur, cette température doit être supérieure ou égale à 1800 K ($T_a \geq 1800$ K). On a aussi le rapport $\Delta_{FH}^\circ(298.15 \text{ K})$ qui doit être supérieur ou égale à 2000 K.

 C_p (298.15 K)

Avec $\Delta_{FH}^\circ(298.15 \text{ K})$: l'enthalpie standard de formation du produit.

C_p (T) : capacité calorifique du produit, à pression constante en fonction de la température.

Certains produits nécessitent un préchauffage car leurs enthalpies de formation est trop faible. Cette opération va permettre l'augmentation de la température adiabatique.

La synthèse par combustion auto-propagée est particulièrement attrayante pour la production de différents matériaux réfractaires avec des points de fusion élevés.

Il existe aujourd'hui plus de 300 produits synthétisables par une réaction SHS. Le tableau qui va suivre représente quelques matériaux pouvant être synthétisé par une réaction SHS.

Tableau 1.2: Quelques produits pouvant être obtenus par synthèse SHS [18].

Borures	CrB, HfB₂, NbB₂, TaB, TiB₂, MoB
Carbures	TiC, ZrC, HfC, NbC, SiC, B ₂ C, WC
Carbonitrides	TiC-TiN, NbC-NbN, TaC-TaN
Oxydes	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaTiO ₃
Nitrides	TiN, ZrN, BN, AlN, Si ₃ N ₄
Intermétalliques	NiAl, FeAl, CoAl
Siliciures	MoSi ₂
Hydrides	TiH ₂ , ZrH ₂
Composites	TiC-TiB, WC-Co, CoAl-Cu
Chalcogénures	MoS ₂ , NbS ₂ , WSe ₂

Parmi tous les produits synthétisables par la réaction d'auto-combustion, on distingue deux grandes familles : les céramiques et les intermétalliques.

1.7.1. Les Céramiques

A. Les Carbures

Du fait de leurs duretés très élevée, les carbures ont de très nombreuses applications industrielles. On peut citer comme exemples leurs utilisations comme pièces de frottement ou bien encore comme matériau d'usure. On trouve notamment le carbure de silicium et le

carbure de tungstène qui sont les deux carbures les plus employés dans l'industrie. Ils sont utilisés comme matériaux abrasifs, outils de coupes, pièces de frottement...etc. Cependant, la réaction de synthèse de ces deux matériaux ne se propage pas dans les conditions standard de pression et de température, les industriels ont donc recours au préchauffage des réactifs, ou bien utiliser une deuxième réaction chimique simultanée et plus récente, une nouvelle technique appelée **SHS sous champ** ou **FACS** (Field Assisted Combustion Synthesis) a été développée.

B. Les Nitrures

La réaction SHS est une alternative intéressante par rapport aux procédés plus traditionnels, en effet, cette méthode de synthèse des nitrures permet d'éviter l'utilisation de produits instables et toxiques, elle permet aussi un gain de temps non négligeable [7]. Les nitrures ont une enthalpie de formation très élevée, la température de combustion peut atteindre les 5000K [6]. On a aussi grâce à ce procédé obtenu des phases complexes tels que les carbonitrures, les nitrohydrures et aussi les oxynitrures qui peuvent être obtenus par combustion du métal dans l'air [19].

C. Les borures

Les premières études portant sur les borures ont été réalisées par les soviétiques dès 1967 et qui ont été effectuées sur le diborure de titane par A.G. Merzhanov et I. P. Borovinskaya.

La réaction considérée est $Ti + 2B \rightarrow TiB_2$. Depuis, les borures des métaux du groupe IVa (Ti, Zr, Hf) et Va (V, Nb, Ta) ont fait l'objet de nombreuses études.

Du fait de leurs duretés, leurs résistances mécaniques, leurs résistances aux chocs et à la corrosion à haute température [20], le TiB_2 et le ZrB_2 sont les borures les plus synthétisés. Ces borures sont utilisés pour les pièces de réacteurs, pour les hélices de turbines...etc. La réaction d'oxydation du bore est utilisée comme source de chaleur supplémentaire pour l'entretien et la stabilité de certaines réactions SHS comme c'est le cas pour les borures de chrome et de tungstène qui ont de faibles enthalpies de formation [6].

D. Les Hydrures

Les hydrures sont formés à partir de l'hydrogène et des métaux de transition. Ces composés possèdent une faible enthalpie de formation et ils sont aussi peu stables et se décomposent généralement en dessous de 400°C à pression ambiante. Malgré des travaux importants effectués en Russie, les données thermodynamiques sur les hydrures sont encore peu nombreuses.

E. Les Oxydes

Comme nous l'avons dit précédemment dans l'historique de la réaction d'auto-combustion, les oxydes sont à l'origine de ce procédé (Berzelius, 1825). Les oxydes synthétisés par SHS peuvent être répartis en deux familles, la première famille, sont les oxydes ou composites à base d'oxydes synthétisés à partir d'autres oxydes, c'est à dire sans recours à l'oxygène gazeux. Dans ces réactions, l'oxygène se déplace d'un métal à l'autre comme c'est le cas de la formation de l'alumine $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{Fe}$.

Ce déplacement d'oxygène se fait aussi entre deux oxydes ou entre un oxyde et un métal pour former un composé défini. La deuxième famille, c'est celle des oxydes synthétisés avec l'oxygène gazeux. C'est le cas par exemple de la combustion des métaux (aluminium, titane, zirconium,...).

F. Les Siliciures

Le procédé SHS est très intéressant pour la production de ces matériaux qui sont actuellement produits par d'autres méthodes comme la réaction à partir des éléments pulvérulents qui nécessite une température élevée et un temps relativement long. Le procédé SHS permettrait la réduction de l'équipement nécessaire et aussi la diminution du coût énergétique [7].

1.7.2. Les Intermétalliques

Le procédé SHS offre de très grandes possibilités pour la synthèse des intermétalliques. Habituellement, ces matériaux sont produits par réaction au four avec des durées relativement

grandes, mais le procédé SHS permet de réduire d'une manière significative les coûts de production en réduisant la dépense énergétique, l'investissement en personnels et matériels et aussi le temps de production [7].

1.8. Influence de l'activation mécanique sur les réactions SHS

Récemment une nouvelle variante du procédé SHS a été proposée par Bernard et al. (Bernard et al. 1998). Ce procédé nommé MASHS (Mechanically Activated Self-propagating High-temperature Synthesis) consiste en une courte étape de **Co-broyage** suivi d'une réaction **SHS**. L'activation mécanique permet d'uniformiser un mélange de réactifs à l'état pulvérulent, de multiplier les interfaces, d'augmenter le volume des joints de grains, de diminuer la taille des cristallites, de favoriser la réaction SHS et même de permettre la propagation de certaines réactions qui ne s'auto-entretiennent pas en mode SHS classique [21].

Chapitre II

Métallurgie des poudres

Introduction

En raison des avantages économiques et techniques de la métallurgie des poudres, de plus en plus de pièces fabriquées par cette filière sont destinées aux industries des secteurs de l'énergie nucléaire, de l'automobile, de l'aéronautique...etc. Ce procédé connaît un grand essor depuis quelques décennies. En effet le grand intérêt de la métallurgie des poudres tient au fait qu'elle permet des cadences de production très élevées sur de grandes séries avec un nombre réduit d'étapes de fabrication moyennant une utilisation optimale de la matière première et un coût des opérations de base relativement faible.

La métallurgie des poudres trouve des applications dans la fabrication de produits difficiles voire même impossible à obtenir autrement que par frittage. Les outils de coupe, pièces d'usure, paliers ou coussinets autolubrifiants constituent quelques applications directes. Pour toutes ces raisons, il semble nécessaire de connaître les principales techniques utilisées dans l'industrie de la métallurgie des poudres.

2. 1. Métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres peut être caractérisée par les trois mots clés suivants : poudre, pression et température. Les différents modes de fabrication sur laquelle elle repose, nous permettent d'obtenir des pièces poreuses ou non, de formes, dimensions et masses variées. Les techniques intervenant successivement au cours de l'élaboration d'un composant peuvent se résumer de la façon suivante :

- Elaboration de la poudre;
- Densification et mise en forme;
- Frittage;
- Calibrage, traitements thermiques enfin c'est la finition.

2.1.1. Méthodes d'élaboration des poudres

Il existe différentes méthodes pour l'obtention des poudres. En effet, on aura des caractéristiques différentes selon la méthode utilisée car chacune de ces méthodes a une influence sur la répartition granulométrique, la taille, la forme et la microstructure des particules.

Les poudres sont généralement produites par voie mécanique, physique ou chimique.

A. Méthodes mécaniques

Etant la principale méthode utilisée dans l'industrie pour réduire la taille des grosses particules en poudre fine, le principe de cette méthode consiste à réduire la taille des particules. Le broyage est un procédé dans le quel la production de choc conduit à une succession de fractures et de soudure des grains de poudres à des températures relativement modérées. Il en résulte un mélange à l'échelle atomique des différents constituants élémentaires des poudres initialement introduites dans les conteneurs de broyage [22]. Diverses formes de particules peuvent être produites, elles dépendent du métal de base. Cette étape procure à la poudre de fer une haute compressibilité.

B. Méthode physique

L'atomisation est une méthode physique qui consiste à désintégrer un métal liquide à l'aide d'un gaz ou d'un liquide sous pression, ou d'ultrasons. Le degré de dispersion, de forme et de structure des particules de poudre peuvent varier en changeant l'énergie mise en jeu, la température, la viscosité, la tension de surface et les conditions de refroidissement de l'alliage liquide [23].

C. Méthodes chimiques

On spécifie beaucoup de méthodes chimiques pour l'obtention de poudres avec des tailles et des puretés très variées. Comme par exemple, on peut citer :

- L'électrolyse qui est connue pour produire des poudres très pures (nickel, cuivre, fer...etc.) par l'électrolyse d'une solution aqueuse d'un sel de métal.
- La méthode par plasma qui permet sous l'action d'un jet d'argon ionisé à très haute température de produire des poudres ultrafines.

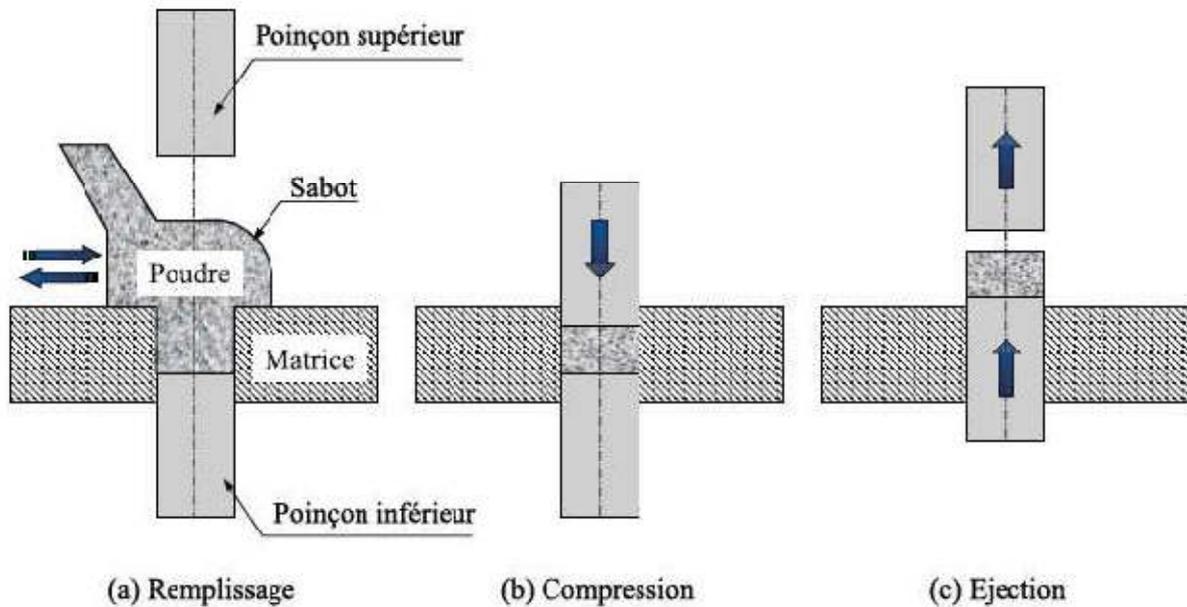
- La réduction qui est une méthode très utilisée pour la production de poudres. Le principe de cette méthode consiste à réduire un composé métallique par un agent réducteur solide ou gazeux. Ce procédé utilise généralement le carbone et l'hydrogène comme milieu réducteur.

2.1.2. Densification et mise en forme

Les poudres métalliques sont mises en forme pour produire des pièces ayant une forme particulière à partir d'une poudre métallique. L'opération de densification et de mise en forme conduit à une pièce cohésive manipulable dite "**à vert**" ou "**à cru**". La pièce va ensuite subir une opération de frittage qui se distingue de la précédente par le fait qu'elle a lieu à haute température et conduit généralement la pièce à sa densité théorique maximale. L'objectif principal de la densification est donc de produire une pièce capable d'être manipulée au cours des procédés de production en aval.

A. Compression uniaxiale

La compression uniaxiale consiste à faire un mélange de poudres, puis, à agglomérer ce dernier dans une forme rigide bien définie, en appliquant une forte pression unidirectionnelle, cette pression varie en fonction de la densité et la taille des pièces voulues. Cette méthode de compression est la plus utilisée, le cycle de compaction d'une poudre est décrit par la figure 2.1 [24].



18

Figure 2.1 : Cycle de compactage d'une poudre [24].

La compression uniaxiale se fait en plusieurs étapes :

- Le remplissage de la matrice avec une quantité contrôlée de poudre.
- La densification de la poudre : les deux poinçons se déplacent l'un vers l'autre en appliquant une pression, générant ainsi un comprimé avec la forme et la taille de la matrice et des poinçons.
- L'extraction du comprimé de la matrice.

Durant cette opération, la poudre passe par trois étapes de compressions décrites par les modèles de compressibilité (Kawakita, Heckel, etc.) qui sont :

- L'étape de réarrangement des grains qui résulte de la réduction d'espaces intergranulaires.
- Déformations élastiques puis plastiques des particules.
- Création de micro-soudures entre les particules.

B. Compression isostatique à froid (CIF)

Le principe de ce procédé, consiste à immerger un conteneur souple (latex) remplie de poudre dans un fluide, habituellement de l'eau ou de l'huile, qui est comprimé à une très haute

pression. La poudre est soumise à une pression approximativement identique dans toutes les directions, ce qui nous donne une bonne homogénéité de la densité [24].

C. Compression isostatique à chaud (CIC)

Cette technique arrange à la fois une sollicitation mécanique et un traitement thermique. Le principe consiste à apposer un cycle de pression isostatique durant le frittage de l'échantillon. Le dispositif utilisé (Hot Isostatique Pressing) est composé d'un résistor chauffant qui est placé dans un compartiment dans lequel un gaz sous très haute pression est injecté.

La méthode est utilisée pour la consolidation des superalliages à base de nickel, composites à matrice d'aluminium, ...etc.

19

Les pièces obtenues par ce procédé ont des propriétés physiques et mécaniques isotropes avec une très faible porosité.

2.1.3. Le frittage

Le frittage est un procédé qui suit toutes les opérations de mise en forme des poudres. Ce traitement vise à consolider par l'action de la chaleur, un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants. Le cycle de température imposé lors de l'opération implique des changements de la microstructure et la composition qui déterminent par la suite les propriétés physique et mécaniques du produit final.

Le frittage recouvre une large gamme de procédés de consolidation de poudres, ce qui engendre de multiples définitions pour le même terme. Pysson, définit le frittage comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants.

Pour V.N. EREMENKO le frittage est un procédé thermodynamique par lequel le système tend vers son niveau d'énergie le plus bas. Et Kuczinski définit par le terme frittage tous les

changements qui prennent place dans une masse de poudre durant son chauffage au-dessous de sa température de fusion.

A. Différents types de frittage

Le frittage peut être soit naturel, c'est à dire sans contrainte ou bien sous charge en appliquant une contrainte extérieure qui peut-être une pression uni-axiale, bi-axial ou bien isostatique.

D'un point de vue physico-chimique, le frittage peut se dérouler soit à l'état solide (le frittage en phase solide), ou mettre en jeu la formation de liquide, stable ou transitoire à la température de frittage : c'est le frittage en phase liquide.

20

Le frittage peut être non réactif, si le matériau obtenu a la même composition chimique que la poudre initiale (réactif), si la composition diffère. La figure 2.2 montre les différents types de frittage.

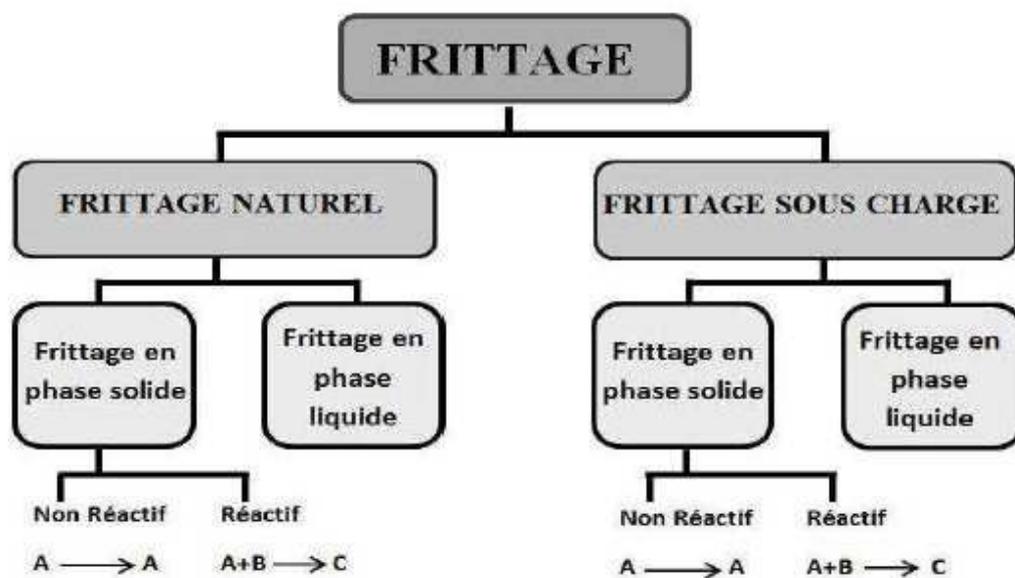


Figure 2.2 : Types de frittage [25].

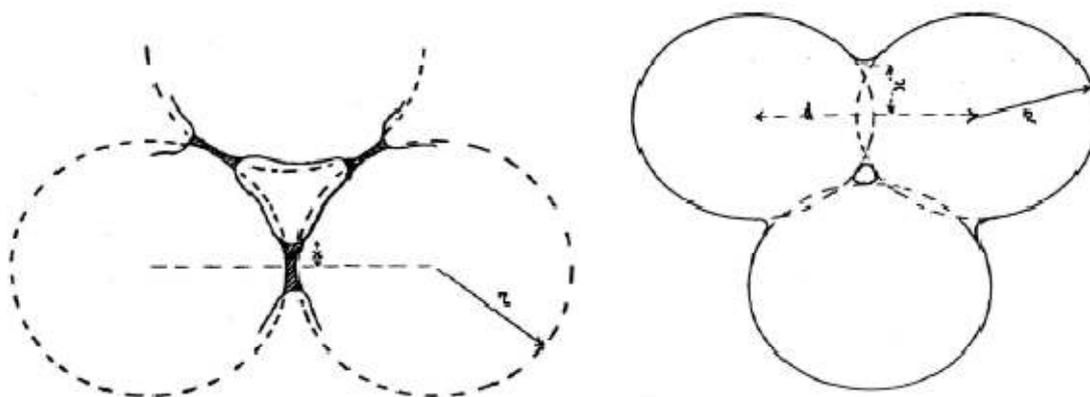
A.1. Frittage en phase solide

Ce type de frittage est utilisé pour les matériaux à haut point de fusion il s'effectue à une température inférieure à celle de fusion du constituant le moins fusible avec un certain temps de maintien isotherme à cette température, la densification se fait principalement par un transport de matière par diffusion [24,25]. Le frittage engendre une augmentation de la densité par élimination de la porosité et la création d'une cohésion entre les particules grâce à la formation des ponts entre ces dernières.

Le frittage en phase solide possède deux mécanismes : le mécanisme avec retrait et l'autre sans retrait figure 2.3.

21

Le mécanisme de frittage sans retrait se fait par transfert de matière des surfaces des particules vers les ponts de raccordement par le phénomène de diffusion superficielle ou alors par le phénomène d'évaporation-condensation sans qu'il y ait rapprochement entre les particules. La matière se déplace des surfaces convexes vers les surfaces concaves [24]. La différence entre le frittage avec retrait et sans retrait, réside dans le fait que pour le frittage avec retrait il y'a retrait volumique. Ce retrait est dû à la diffusion des ions vers les surfaces concaves, La matière provient de l'intérieur du grain et de la surface globale des particules, celle-ci se rapprochent et on distingue un retrait volumique et élimination de porosité.



(a) Sans retrait

(b) Avec retrait

Figure 2.3 : Mécanismes de frittage.

Frenkel (1945) et Coble (1961) furent les premiers par leurs travaux à décomposer d'une manière phénoménologique le frittage en phase solide, ils l'ont ainsi décomposé en trois étapes [26].

La première étape est indiquée par la formation des cous et soudures entre particules.

- Durant la deuxième étape, le compactage se poursuit et la porosité s'élimine progressivement.

22

- La dernière étape, c'est la plus lente, là les pores sphériques apparaissent isolés le long des joints de grains, et, on aura ainsi une élimination graduelle de la porosité fermée (figure 2.4).

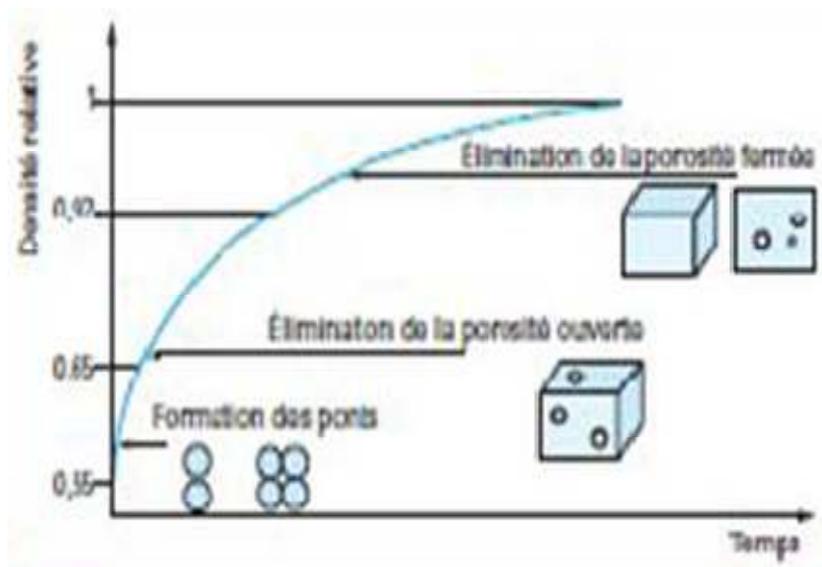


Figure 2.4 : Etapes de densification [25].

A.2. Frittage en phase liquide

Ce type de frittage se fait à une température supérieure à celle d'au moins l'un des constituants initiaux. Le but c'est de permettre l'apparition de la phase liquide qui densifiera le matériau. La phase liquide peut être transitoire ou permanente. On distingue trois étapes durant cette opération de densification (figure 2.5).

23

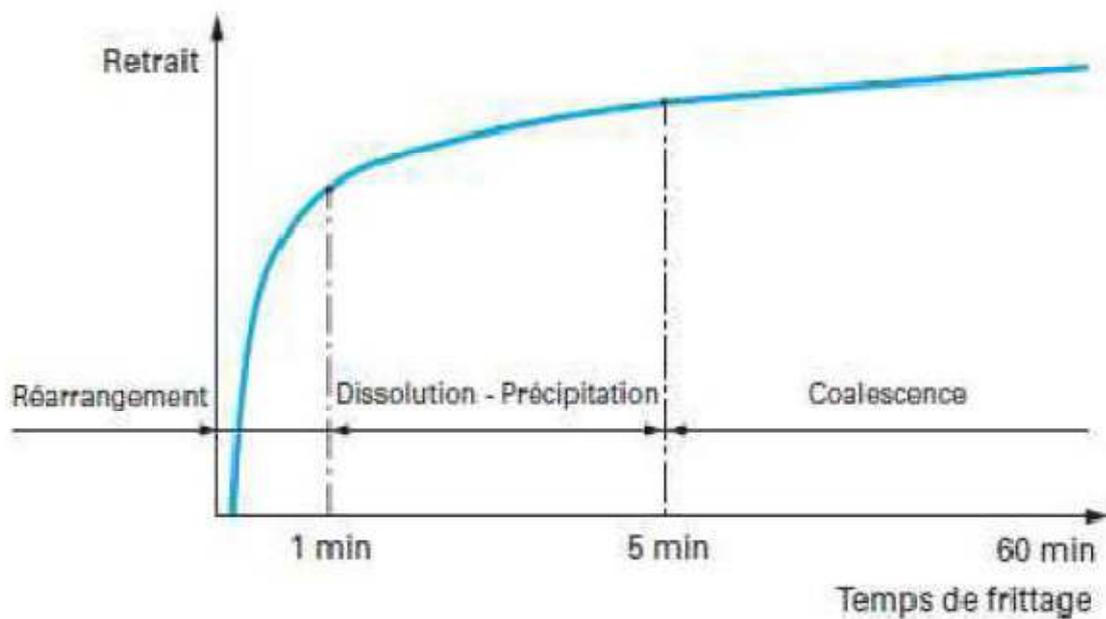


Figure 2.5 : Les étapes du frittage en phase liquide [27].

A.2.1. Réarrangement

C'est une étape très courte caractérisée par une augmentation très rapide de la densité apparente du matériau, la phase liquide joue un rôle de liant et qui permet le glissement des particules les unes sur les autres, et, on aura un effondrement des ponts sous l'action des forces capillaires. Ce réarrangement peut-être expliqué par un mouillage des grains par le liquide.

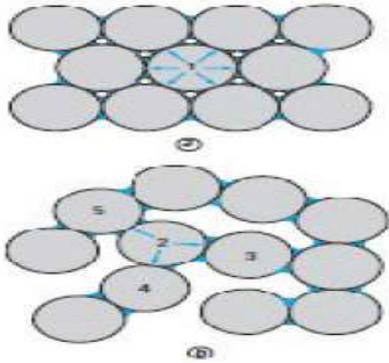


Figure 2.6 : Réarrangement des particules [27].

24

A.2.2. Dissolution-précipitation

Le phénomène de dissolution-précipitation intervient après le réarrangement qui n'est pas suffisant pour l'élimination de toute la porosité. La densification par ce phénomène se fait par la solubilité de la phase solide dans le liquide. Les forces capillaires naissent aux points de contact au sein des particules, ce qui implique que la solubilité du solide dans le liquide est plus élevée que dans les parties éloignée. Ce qui provoque une dissolution du solide en contact, une diffusion dans le liquide et une précipitation sur les surfaces libres afin de rapprocher les centres des particules, ce qui engendre une densification du matériau.

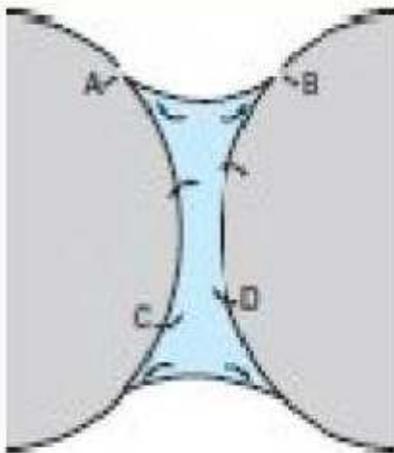


Figure 2.7 : Dissolution-précipitation [27].

A.2.3. Coalescence

C'est l'étape la plus lente de l'opération de densification, elle est caractérisée par la formation de gros grains par rapprochement des grains au niveau des interfaces et la croissance de ces grains grâce à la dissolution des petits grains qui se précipitent sur les gros grains, ce qui conduit à leurs coalescences.

B. Paramètres de frittage

Parmi les paramètres qui influent sur l'opération de frittage et sur le produit obtenu, on peut citer :

25

B.1. L'atmosphère de frittage

L'opération de frittage peut-être réalisée dans différentes atmosphères :

- ❖ Sous atmosphère neutre qui est utilisé pour la protection de la pièce à fritter contre l'oxydation, le gaz le plus utilisé est généralement de l'argon.
- ❖ Sous atmosphère réductrice qui permet l'élimination des oxydes par réduction et aussi empêcher toute réaction d'oxydation. En général, le monoxyde de carbone ou de l'hydrogène sont utilisés à cet effet.
- ❖ Sous vide pour l'élimination des gaz emprisonnés dans la poudre.

B.2. Durée et température de frittage

La température de frittage est généralement **0.7 fois** la température de fusion du matériau. L'augmentation de la température fait augmenter rapidement la vitesse de frittage [24].

La durée de frittage est déterminée en fonction de la température de frittage car plus la durée augmente plus la porosité diminue. Cependant un long frittage grossit le grain et augmente la taille du pore.

Chapitre III

Composites à matrice

Métallique et renfort de particules

Introduction

Les matériaux composites sont des matériaux ayant plusieurs constituants avec des propriétés plus ou moins différentes. On obtient par ce mélange, un nouveau matériau possédant de nouvelles propriétés différentes de celles des composants pris séparément. Les matériaux composites ont été utilisés par l'homme depuis des siècles, comme exemple de cette utilisation, on peut citer le composite de terre mélangé à la paille qui a été utilisé pour la construction des abris. Ces matériaux sont aujourd'hui présents dans de nombreuses applications dans beaucoup de domaines (transport, aérospatiale, aéronautique...etc.). La France et les Etats Unis furent les premiers à développer les matériaux composites à matrice métallique (CMM). Au début les applications ont été exclusivement envisagées pour l'industrie aéronautique et spatiale. Plus tard, du fait de la disponibilité des fibres à bon marché a permis d'étendre leur application pour d'autres domaines.

3.1. Classification des matériaux composites

D'après le contenu de l'introduction, on peut définir le matériau composite comme étant un ensemble d'au moins deux matériaux non miscibles, mais qui peuvent adhérer l'un avec l'autre. Le matériau composite est constitué de deux éléments, le renfort qui sert

d'ossature comme les fibres de verre, les fibres de carbone, particules de carbure...etc. Et la matrice qui est le deuxième élément du composite, son rôle est d'assurer la liaison entre elle et le renfort mais elle a aussi comme rôle la protection du renfort, contre l'oxydation par exemple. Les matériaux composites sont de très bons candidats pour de nombreux domaines, en effet, ces matériaux offrent un gain de poids importants comparé aux matériaux plus traditionnels tout en offrant les mêmes caractéristiques mécaniques, voir plus encore [28]. Les matériaux composites peuvent être classés en fonction de la nature et la forme des constituants.

3.1.1. Classification selon la forme des constituants

A. Composite à fibre

On dit que le composite est à fibre, si le ou les renforts se trouve être sous forme fibreuse. Les fibres peuvent être continue, discontinue,...etc. l'orientation de ces fibres détermine les propriétés du composite.

27

B. Composite à particules

Le composite est dit composite à particules, si les renforts se trouvent sous forme de particules. Le renforcement par des particules dépend des propriétés recherchées.

3.1.2. Classification selon la nature des constituants

Les matériaux composites sont aussi classés suivant la nature de la matrice qui peut être organique, minérale ou métallique.

A. Les composites à matrice métallique

Les matériaux composites sont des matériaux développés pour tirer parti des propriétés du renfort ainsi que de la matrice [29]. Une matrice en aluminium, en titane ou en magnésium sont les métaux les plus utilisés comme matrice dans les matériaux composites à matrice métallique. Les renforts sont généralement céramiques, métalliques ou intermétalliques. On fait appel aux CMM pour de nombreuses applications, mais pour des applications à haute température jusqu'à 600°C, les métaux ou alliages métalliques utilisés

dans la fabrication des CMM sont choisis en fonction de leurs propriétés spécifiques dans l'état non renforcé [30]. La forme, la taille et la concentration du renfort caractérisent sa géométrie, ainsi, l'ensemble de ces paramètres vont déterminer les propriétés du composites [31].

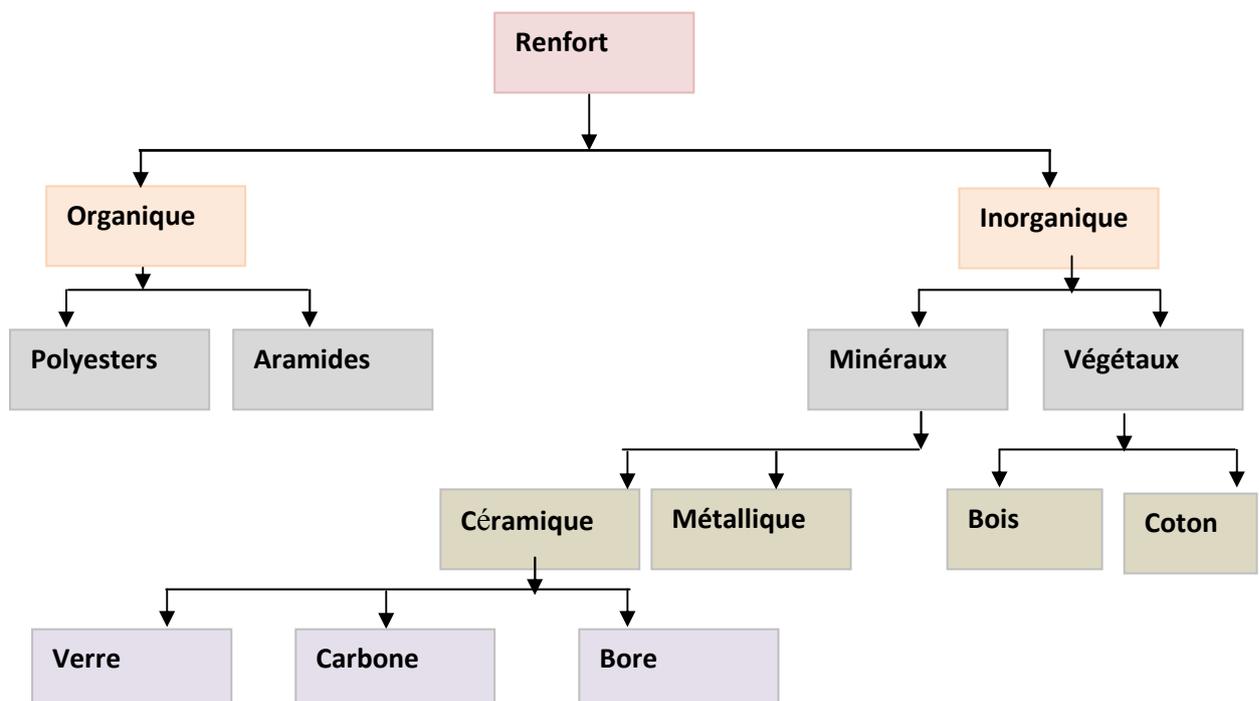
A.1. Constitution des composites à matrice métallique

A.1.1. Renforts

Le renfort est un élément nécessaire à la constitution du composite, une meilleure tenue mécanique, c'est-à-dire une bonne rigidité et une bonne résistance sont des propriétés qui sont recherchées en ajoutant ce renfort. Les fibres sont le plus souvent utilisées pour le renforcement de la matrice métallique, mais des particules sont aussi utilisées comme les particules de carbure de silicium (SiC), les particules de carbure de titane (TiC), les particules d'alumine (Al_2O_3), ...etc. [28].

28

Le schéma ci-dessous, nous donne l'organigramme distinguant l'origine très variée des renforts.



Le tableau 3.1 nous donne quelques matériaux pouvant être utilisés comme éléments de renfort.

Comme nous l'avons vu plus haut, le composite à matrice métallique présente trois types de renforts, tout d'abord, nous avons un renfort discontinu, un renfort dont toutes les dimensions sont très inférieures à celle du composite, ensuite, il y a un renfort continu, si au moins une dimension est supérieure ou égale à celle du composite. Il y'a aussi les composites à renfort hybride c'est-à-dire qu'il contient des renforts continus et discontinus [32]. Ces différents renforts sont présentés sur la figure 3.1.

Tableau 3.1 : caractéristiques de quelques matériaux pouvant être utilisés comme renfort [39].

Type de matériaux	Matériaux	Densité	Point de fusion (°C)	Dureté (HV) Vickers	Module d'Young (GPa)	Résistivité électrique ($\mu\Omega$ cm)	Coefficient de dilatation thermique (CDT) $10^{-6} K^{-1}$
métalliques	TiB ₂	4.50	3225	3000	560	7.0	7.8
	TiC	4.93	3067	2800	470	50	8.0-8.5
	TiN	5.40	2950	2300	250 *	25	9.4
	ZrB ₂	6.11	3245	2300	540	6	5.9
	ZrC	6.63	3445	2560	400	42	7.0-7.4
	ZrN	7.32	2982	1600	510	21	7.20
	VB ₂	5.05	2747	2150	510	13	7.6
	VC	5.41	2648	2900	430	59	7.3
	VN	6.11	2177	1560	460	85	9.20
	CrB ₂	5.58	2188	2250	540	18	10.5
	CrN	6.12	1050	1100	400	640	2.3
WC	15.72	2776	2350	720	17	3.8-3.9	
covalents	B ₄ C	2.52	2450	3-4000	441	5×10^5	4.5 (5.6)
	BN	3.48	2730	~ 5000	660	10^8	xxx
	C (diamant)	3.52	3800	~ 8000	910	10^{30}	1.0
	SiC- β (1000°C)	3.22	2500	2600	400	8000	4.5
	Si ₃ N ₄	3.19	1900	1720	210	10^8	2.5
	AlN	3.26	2250	1230	350	10^5	5.7
ioniques	Al ₂ O ₃	3.98	2047	2100	400	10^{30}	8.4
	TiO ₂	4.25	1867	1100	205	xxx	9.0
	ZrO ₂	5.76	2677	1200	190	10^6	11 (7.6)
	HfO ₂	10.2	2900	780	xxx	xxx	6.5
	MgO	3.77	2827	750	320	10^2	13.0
substrats	W	19.3	3410	xxx	407	30	4.45
	WC-6Co	xxx	xxx	1500	640	xxx	5.40
	Acier rapide HSS	xxx	xxx	800-1000	250	xxx	12-15

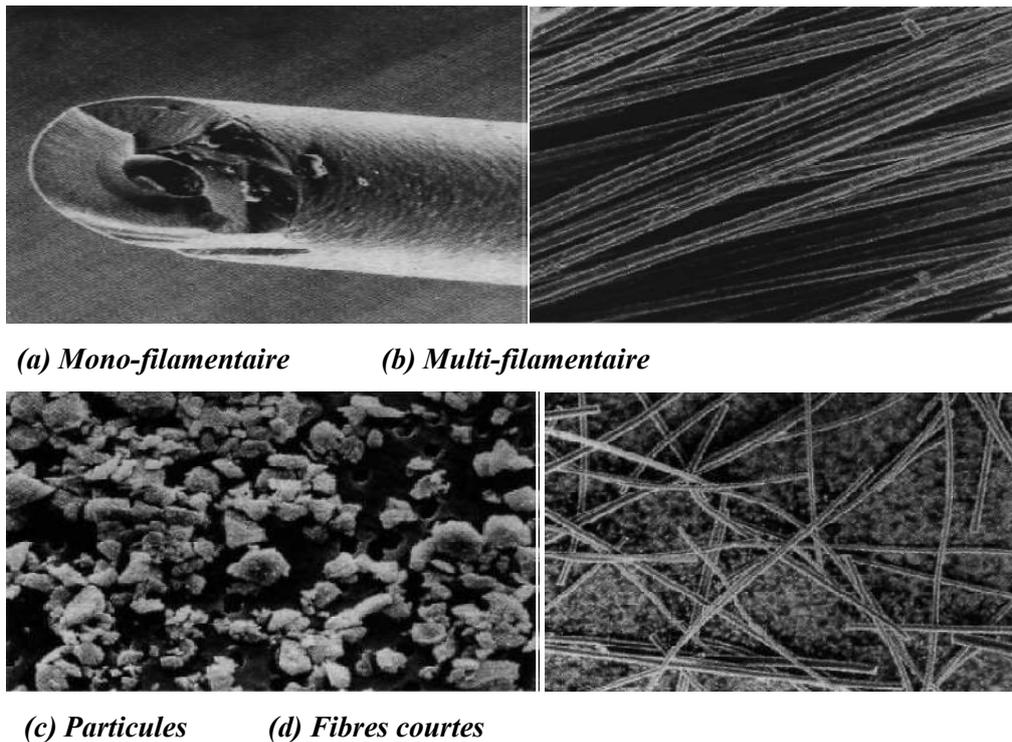


Figure 3.1 : Les différents renforts pouvant renforcés une matrice métallique [32].

Les propriétés mécaniques du composite à matrice métallique dépendent de la répartition du renfort, car une mauvaise répartition de ce dernier dans la matrice va donner des propriétés moins intéressantes comparer à un renfort réparti de manière homogène, en effet, les zones pauvres en éléments de renfort serait plus facile à rompre, quant à la géométrie du renfort, elle est caractérisée par sa forme, sa taille et sa concentration volumique, mesurée par la fraction volumique [28].

A.1.2. Matrice

La matrice a comme rôle d'assurer la cohésion des renforts, de répartir les efforts et elle assure la protection chimique [33]. Les matrices qui sont le plus souvent utilisées dans les CMM sont : l'aluminium (CMAI), le magnésium (CMMg), le cuivre (CMCu), le titane (CMTi). Le but recherché est toujours d'augmenter les températures de fonctionnement, la résistance, le module spécifique, la résistance à l'usure,...etc. tout en réduisant le poids des structures [30].

❖ Composites à matrice d'aluminium

Les composites à matrice d'aluminium et à renfort discontinu ont des propriétés mécaniques différentes par rapport à une matrice non renforcées. Cette amélioration des propriétés mécaniques est due à plusieurs phénomènes :

- Diminution de la taille des grains de la matrice due à la présence du renfort.
- Contraintes internes générées à l'élaboration ou au traitement thermique par la différence de coefficient de dilatation entre matrice et renfort.
- Transfert de charge de la matrice vers la fibre dans le cas des trichites ou des fibres courtes.

Tableau 3.2 : Caractéristiques physique et cristallographique de l'aluminium pur [35].

Caractéristiques atomiques		
Numéro atomique	13	---
Rayon atomique	0,143	nm
Masse atomique	27	g.mol ⁻¹
valence	3	---
Caractéristiques physiques et cristallographiques		
Structure	cfc	---
Paramètres cristallins a	0,4049	nm
Température de fusion	660	°C
Point d'ébullition	2467	°C
Densité à 20°C	2,7	g.cm ⁻³
Volume molaire	10,00.10 ⁻⁶	m ³ .mol ⁻¹
Conductivité thermique	237	w.cm ⁻¹ .k ⁻¹
Résistivité électrique	2,67	μΩ.cm

Les composites à matrice d'aluminium sont très largement utilisés dans l'industrie mécanique, particulièrement dans l'industrie aéronautique où ils sont utilisés pour des pièces soumises à des chargements et des températures modérées.

Du fait de leurs propriétés très attrayantes, les composites à matrice d'aluminium réalisés par métallurgie des poudres trouvent de nombreuses applications dans de multiples domaines. En effet, ces composites présentent un module de Young élevé et une très bonne résistance à l'usure...etc. [34]. Le tableau 3.1 regroupe les caractéristiques physique et cristallographique de l'aluminium pur [35].

❖ **Composites à matrice de titane**

Les composites à matrice de titane présentent des caractéristiques mécaniques élevées à l'ambiante et à température élevée jusqu'à 900°C [31].

❖ **Composites à matrice de magnésium**

Le magnésium par ça faible température de fusion et ça faible densité en font un matériau de choix pour les constructions et les structures devant avoir une très grande légèreté. Ce matériau est renforcé par des particules de carbure de titane (TiC), de carbure de silicium (SiC) ou bien encore avec de graphite et d'alumine [33]. On a aussi les composites magnésium-carbures comme le carbure de titane ou le carbure de silicium, élaborés par le procédé SHS et qui ont un avantage supplémentaire de la synthèse des particules de renfort in situ [36].

❖ **Composites à matrice de cuivre**

La **matrice en cuivre** est utilisée pour plusieurs raisons, on a sa température de fusion, les propriétés mécaniques et électriques relativement importante.

Les composites à matrice de cuivre peuvent être élaborés par métallurgie des poudres, la poudre de cuivre n'est, en effet, que rarement utilisée à l'état pur, généralement l'ajout d'éléments d'addition est toujours nécessaire.

3.2. Elaboration des CMMp par métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres est une technique très employée pour l'élaboration des composites à matrice métalliques renforcés par des particules. Cette technique est appréciée pour sa reproductibilité, l'aspect économique, la variété de pièces pouvant être produites par ce procédé.

La figure 3.2 montre le principe et les étapes de ce procédé.

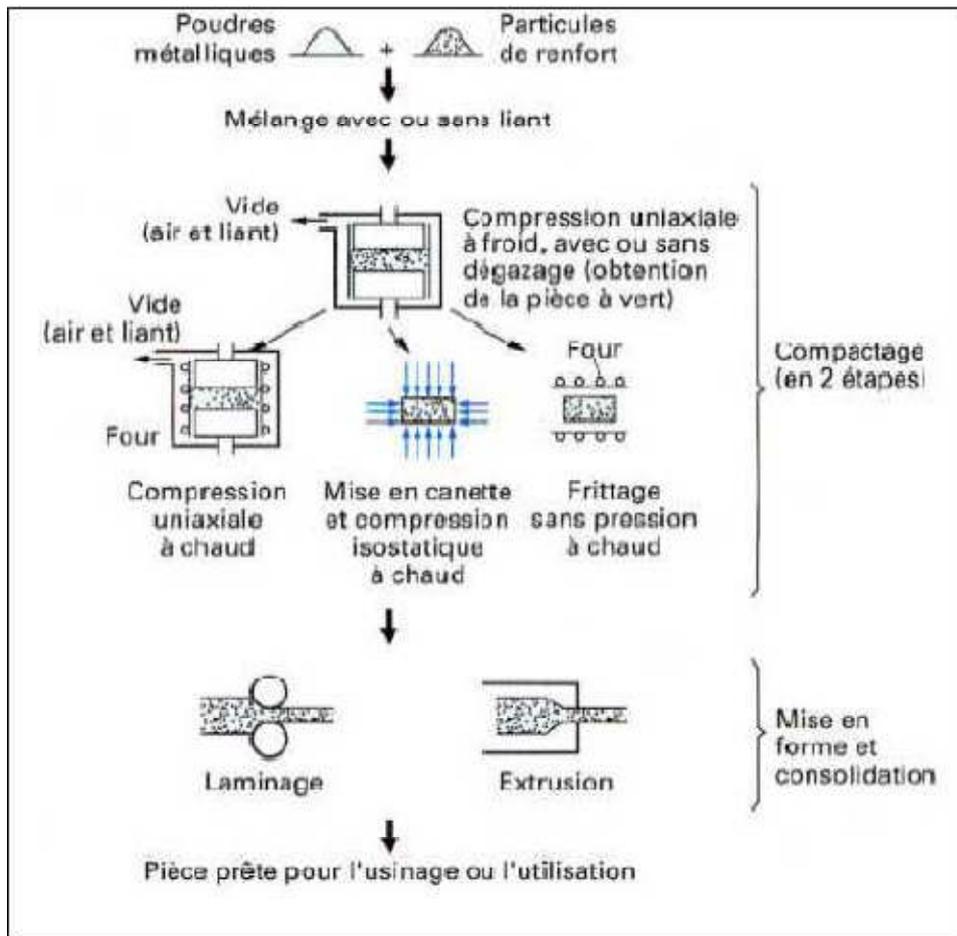


Figure 3.2 : Etapes et principe de la fabrication des CMMp par métallurgie des Poudres [37].

Les poudres métalliques et les renforts doivent tout d'abord avoir une répartition homogène, pour ce faire, ces poudres doivent être homogénéisées dans un mélangeur pendant un certain temps. Le renfort est bien souvent de dimension inférieure à celle de la poudre métallique, cette différence contribue à l'élimination de la porosité aux interfaces méta-lparticules[37].

Pour éviter la formation des couches d'oxydes sur les particules ou la formation de porosités lors du compactage à haute température, un dégazage sous vide à froid ou à chaud est nécessaire.

La mise en forme des comprimés se fait soit par compression uni axiale à froid ou à chaud, ou isostatique à chaud (HIP Hot Isostatique Pressing). Pour une meilleure densification, il est recommandé d'effectuer un frittage sous haute pression et à haute température.

3.3. Applications industrielles des CMM

3.3.1. Application dans l'automobile

Les matériaux composites à matrice métallique sont très utilisés dans le secteur automobile. En conséquence, ces matériaux offrent de multiples propriétés qui sont très recherchées dans ce secteur d'activité, l'une des propriétés est la résistance des pièces en frottement (chemises, pièces de freinage....etc.) [38]. Il y'a aussi un autre avantage qu'offrent les matériaux composites, qui est un gain très important de poids tout en gardant les caractéristiques mécaniques.

3.3.2. Applications dans l'électronique

Les matériaux composites à matrice métallique permettent de combiner de faibles dilatations thermiques, des conductivités thermiques élevées et de faibles densités. Ces matériaux peuvent donc remplacer des matériaux comme le molybdène ou les aciers à faible dilatation dans ce type d'applications.

Chapitre IV
Matières premières et
Techniques expérimentales

Introduction

Dans ce présent chapitre, nous présentons d'abord les matières premières utilisées ainsi que les techniques d'élaboration et de caractérisation des produits de départ (poudres métalliques) et des produits synthétisés. Les modes opératoires et les paramètres expérimentaux y sont exposés.

4. Matières premières

Afin d'élaborer les composés intermétalliques Co-Al, nous avons utilisé une poudre d'aluminium ainsi que une poudre de Cobalt, par contre une troisième poudre a été utilisé dans le cadre de l'élaboration des matériaux composites, donc il s'agit de la poudre de Cuivre. Le tableau 4.1 présente les compositions des poudres élémentaires ainsi que leurs provenances.

4.1. Puretés et provenances des poudres

Les matières premières utilisées sont des poudres commerciales de Cobalt, d'aluminium et de Cuivre. Le tableau 4.1 montre quelques caractéristiques de ces poudres.

Tableau 4.1 : Puretés et provenances des poudres utilisées

Désignation de la Poudre	Pureté (%)	Provenance
Cobalt (Co)	99,5	PHYWE
Aluminium (Al)	99,5	PROLABO
Cuivre (Cu)	99,9	PROLABO

4.2. Méthodes d'élaboration

4.2.1. Compression uniaxiale

Les mélanges de poudres à étudier sont homogénéisés dans un turbulot pendant 30 minutes et sont soumis à une compression sur un ensemble presse hydraulique-pastilleuse cylindrique montré sur la figure 4.1.

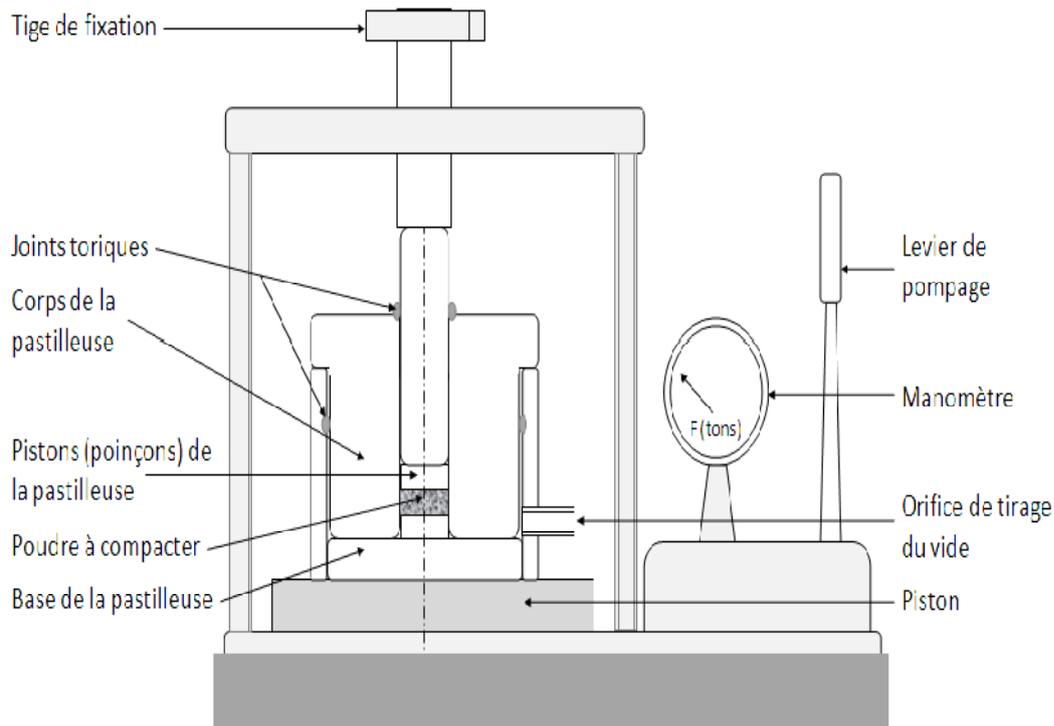


Figure 4.1 : Schéma du dispositif de compression uniaxiale.

La pastilleuse est constituée d'un corps cylindrique percé d'un trou de 10 mm de diamètre et dans lequel coulissent deux pistons. Le jeu entre les pistons et le corps est minime, de sorte que les particules de poudres ne puissent quitter la cavité de la pastilleuse lors du compactage. Les pièces en contact avec la poudre sont en acier inoxydable. La poudre à compresser est placée entre les deux pistons et une pression est appliquée sur un poinçon par le biais d'une presse hydraulique. Lorsque la pression désirée est atteinte, la compression est relâchée et le comprimé à vert est éjecté de la pastilleuse.

4.2.2. Dispositif de la réaction SHS

La réaction SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) est effectuée dans une enceinte étanche reliée à une pompe à vide permettant d'y faire le vide primaire et d'injecter un gaz neutre une fois le niveau du vide atteint. L'atmosphère neutre d'argon permet le déroulement de la réaction en absence de l'oxygène pour éviter toute oxydation des poudres.. Une fenêtre en verre permet de visualiser et de filmer la réaction. L'échantillon est placé à coté de la résistance électrique destinée à chauffer localement le comprimé de poudre ou bien parfois juste le mélange de poudre jusqu'à la température d'ignition de la réaction. Une fois la réaction amorcée, celle-ci s'auto-propage et se maintient par la chaleur de réaction jusqu'à la transformation complète des réactifs de départ. Le montage SHS est montré sur la figure 4.2.

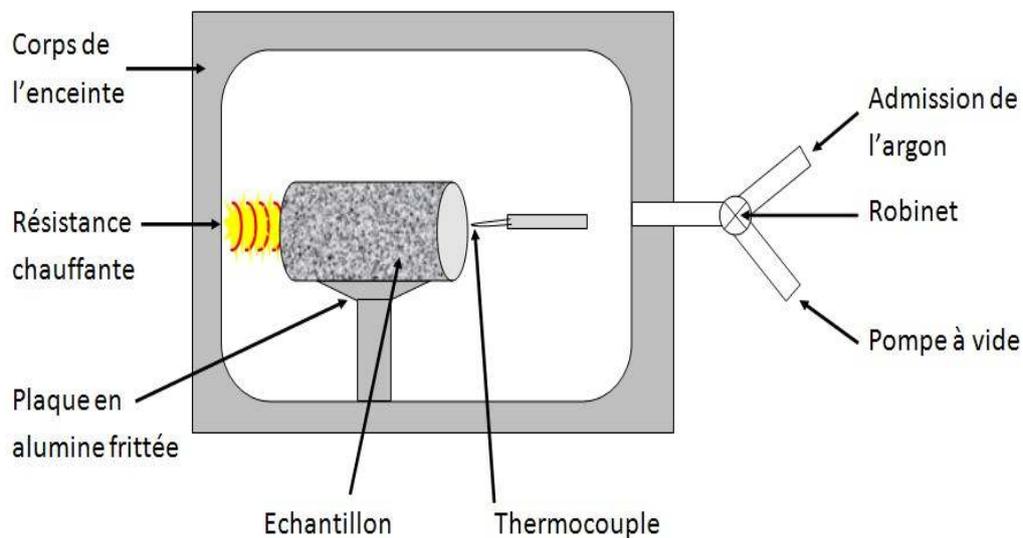


Figure 4.2: dispositif pour la réaction SHS.

4.2.3. Frittage des comprimés au four

Le produit de la réaction SHS a été broyé manuellement dans un mortier, puis tamiser et enfin mélanger avec de la poudre de Cuivre dans le bute d'obtenir des matériaux composites avec une proportion de 50% de renfort (CoAl) et 50% de matrice qui est le Cuivre.

Les pastilles (CoAl-50%Cu) sont frittées à 1120°C pendant deux heures sous atmosphère d'argon pour empêcher leurs oxydations. La vitesse de chauffage est de 15°C par minute. Après un temps de maintien de deux heures à cette température les échantillons sont refroidis au four avec une vitesse de refroidissement de 15°C par minute.

L'opération de frittage est effectuée dans un four tubulaire électrique (Figure 4.3). Ce dernier est équipé d'un tube borgne en alumine entouré d'un résistor qui peut atteindre une température de 1400°C. Le cycle thermique est contrôlé par un régulateur de type **eurotherm3216** par le biais d'un gradateur de puissance qui agit sur l'enroulement primaire d'un transformateur abaisseur de tension. L'enroulement secondaire est relié aux bornes du résistor du four. Le capteur de température est placé dans la canne en céramique, sous l'échantillon. Le tube du four est relié à une pompe à vide et à un circuit de gaz inerte permettant de traiter les échantillons sous atmosphère protectrice. Une soupape d'huile permet d'évacuer l'excès de gaz inerte lors du traitement en atmosphère dynamique d'argon.

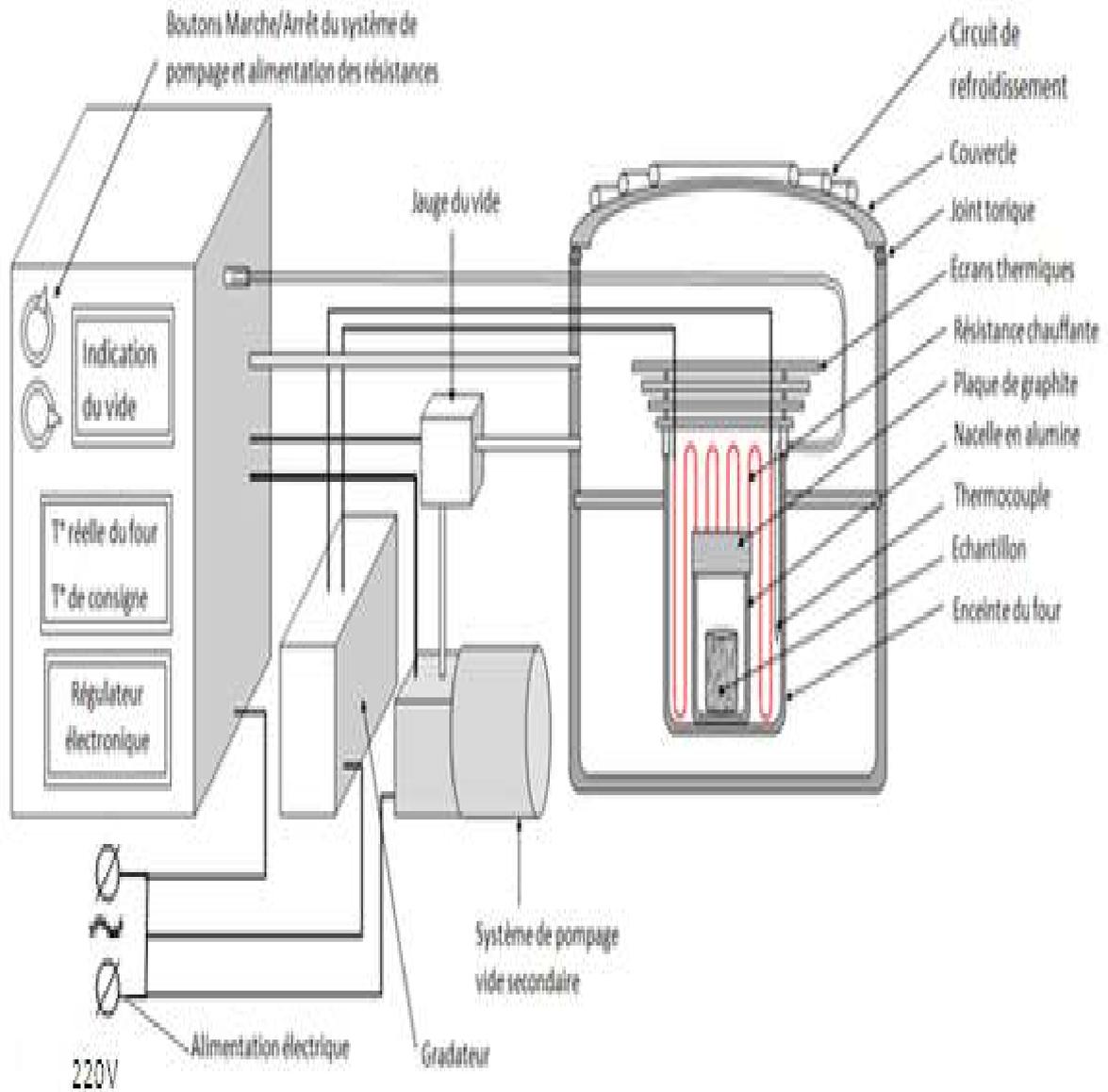


Figure 4.3 : Schéma du four de traitement thermique.

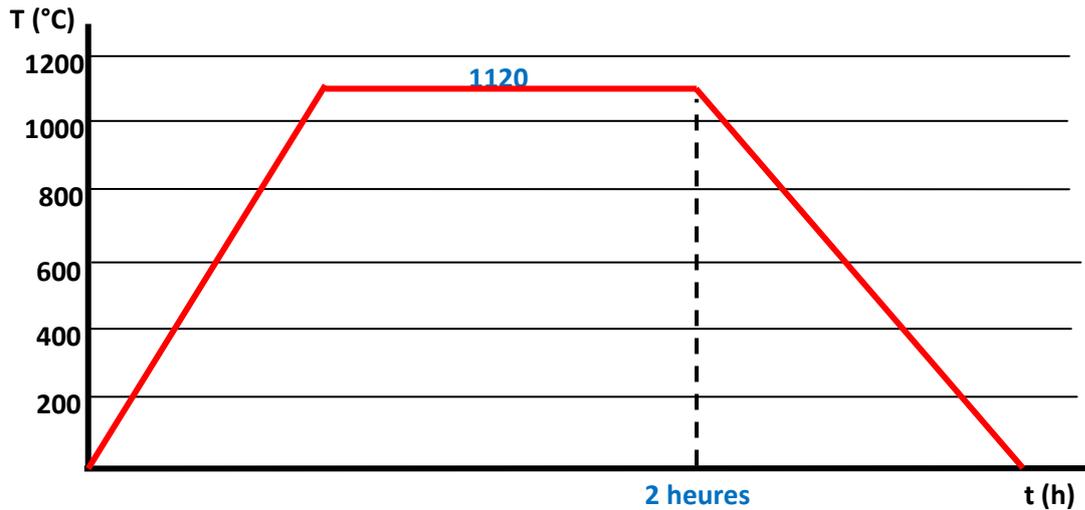


Figure 4.4 : Cycle thermique du frittage.

4.3. Techniques de caractérisation

4.3.1. Préparation des échantillons

Les échantillons à analyser sont prélevés des matériaux frittés par découpage. Ils sont ensuite enrobés et soumis à un polissage mécanique afin d'examiner leur microstructure.

A. Enrobage

Les échantillons sont enrobés dans la résine conductrice au moyen d'une enrobeuse à chaud. Pour cela, l'échantillon est placé dans le moule de l'enrobeuse et recouvert de résine conductrice. Le moule est refermé, puis, une pression est appliquée sur l'échantillon. Le moule est chauffé au moyen d'une résistance électrique bobinée autour de ce moule. Une fois la résine ramollie, on coupe le courant de chauffage et on ouvre le robinet d'eau de refroidissement pour assurer la polymérisation de la résine. Après refroidissement totale, l'échantillon enrobé est éjecté par le piston.

B. Polissage

Le polissage des échantillons est une opération indispensable pour permettre une observation au microscope. Les surfaces doivent être parfaitement planes et débarrassées de toutes les rayures susceptibles de gêner l'observation. Pour ce faire, nous allons frotter les surfaces à analyser sur des papiers émeri placés sur les disques de la polisseuse (Figure 4.5). Nous avons utilisé la série de papiers SIC 600, 800, 1000, 1200 et 4000. Pour éviter l'échauffement de nos échantillons le polissage est fait sous arrosage d'eau tout en prenant soin de polir dans les deux directions perpendiculaires pour croiser, à chaque fois, les rayures produites par le papier précédent.

Une seconde opération dite de polissage de finition est menée sur une polisseuse montrée sur la figure 4.6. L'opération de finition consiste à frotter l'échantillon sur un feutre humidifié sur lequel on dépose une pate diamantée.



Figure 4.5: Polisseuse électrique à deux disques



Figure 4.6 : Polisseuse de finition.

4.3.2. Caractérisation des échantillons

A. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe du microscope électronique à balayage (MEB) consiste en un balayage d'une aire carrée de l'échantillon par un faisceau d'électrons incidents. Le MEB utilise les rayonnements émis par l'échantillon bombardé par le faisceau d'électrons généré par le canon à électrons accélérés par une haute tension pour augmenter son énergie. Des bobines assurent la déviation du faisceau pour le balayage d'une aire de l'échantillon à analyser. L'interaction des électrons primaires avec la matière provoque l'émission de divers rayonnements qui sont :

- ❖ Les électrons secondaires (**SE**) : ces électrons sont de faible énergie et résultent de l'interaction inélastique des électrons primaires et les électrons des atomes de l'échantillon. Du fait qu'ils proviennent des couches superficielles, ces électrons sont utilisés pour révéler la topographie et la morphologie de la surface de l'échantillon.
- ❖ Les électrons rétrodiffusés (**BSE**) : ces électrons ont une plus grande énergie et résultent de l'interaction élastique des électrons primaires avec les noyaux des atomes. Ils sont utilisés pour produire le contraste chimique entre les éléments constitutifs de la matière du fait que le coefficient de rétrodiffusion dépend du numéro atomique. En effet, contrairement aux éléments légers, les éléments chimiques lourds rétrodiffusent plus d'électrons du fait de leur nombre atomique élevé, ce qui produit des zones claires sur la micrographie, contrairement aux éléments légers qui s'y présentent en zones sombres.
- ❖ Les rayonnements **X** : lorsqu'un atome est bombardé par des électrons incidents, celui-ci éjecte un électron et devient alors excité mais cet état ne dure que quelques millisecondes car cet atome va retourner à son état d'équilibre et il engendre ainsi un rayonnement qui lui est caractéristique et ce dernier est utilisé pour une analyse chimique élémentaire qualitative et quantitative.

Pour permettre de recueillir et de traiter ces rayonnements, le microscope électronique à balayage de type **Philips XL30 Environmental** est muni de différents détecteurs relié à un micro-ordinateur pour l'acquisition d'images et un autre pour le traitement des spectres d'analyse.

B. Diffraction des rayons X (DRX)

La méthode de diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour la caractérisation des produits de réaction. Cette technique repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. L'appareillage utilisé est un diffractomètre de type Panalytical qui est couplé à un ordinateur pour le pilotage et l'enregistrement. La source de rayon X est un tube à anticathode cuivre ($\lambda=1,54\text{\AA}$). Le montage utilisé est en θ - 2θ permettant l'enregistrement des rayons diffractés. La loi de BRAGG donne la relation entre la différence de marche ($2d \sin \theta$) des rayons diffusés, et la longueur d'onde λ , soit : $n\lambda = 2 d \sin \theta$ avec n entier positif.

C. Microdureté

La micro dureté d'un matériau est sa capacité à résister à la pénétration d'un pénétrateur de géométrie et de forme connue durant un temps donné. Plus le matériau est dur plus l'empreinte laissée par le pénétrateur est petite.

La réalisation de la micro dureté nécessite la préparation des surfaces des échantillons comme celle réalisée dans le cas de la métallographie. Cette préparation consiste à polir les échantillons puis à faire une attaque chimique au réactif de Keller pour différencier les différents constituants de la microstructure et pouvoir ainsi les cibler par le pénétrateur. La micro dureté de type VICKERS qui consiste à appliquer une charge de 0.01Kgf à l'aide d'un pénétrateur en forme de pyramide à base carrée pendant 20 secondes. Ces essais sont effectués sur nos deux matériaux sur un microduremètre de type **Zwick/Roell ZHV** montré sur la figure 4.7. La microdureté est calculée automatiquement par l'appareil en fonction de la force et la diagonale moyenne de l'empreinte. La microdureté du matériau composite a été mesurée en ciblant les particules de renforts **CoAl** et la matrice de **Cuivre**.



Figure 4.7 : Micro-duromètres.

Chapitre V

Résultats et discussion

5.1. Introduction

Dans la première étape de ce présent travail, nous avons d'abord commencé par l'élaboration du composé intermétallique CoAl par combustion auto-propagée à haute température SHS. Le choix de ce procédé d'élaboration est justifié par les divers avantages présenté dans la partie bibliographique (chapitre 2) et la nécessité d'étudier l'éventualité d'utilisation des produits obtenus par simple frittage réactif SHS. Par la suite, nous avons procédé à l'utilisation de cet intermétallique comme renfort dans un matériau composite matrice de cuivre.

5.2. Synthèse du composé intermétallique CoAl

Afin de synthétiser les aluminures de cobalt, des mélanges Co-31,40%Al (en atome) ont été préparés puis homogénéisés dans un mélangeur pendant 30 minutes. Des pastilles de 4mm de hauteur et 13 mm de diamètre, sont fabriquées par compression uniaxiale à 300 MPa, dans une pastilleuse en acier inoxydable. Les expériences de la réaction SHS ont été accomplies dans une enceinte métallique étanche sous atmosphère d'argon avec une partie en verre qui nous permet de filmer instantanément le déplacement du front de la réaction SHS. L'amorçage de la réaction est assuré par une résistance chauffante en tungstène, disposée juste coté d'une extrémité de la pastille



t = 0 s

t = 20 s



t = 95s



t = 97s



t = 98s



t = 99s



t = 103s

t = 110s



t = 130s



t = 142s

Figure 5.1 : Amorçage et propagation de la réaction SHS dans le mélange Cobalt-Aluminium.

Cobalt-Aluminium.

La séquence enregistrée a été fractionnée et les photographies obtenues sont montrées sur la figure 5.1.

Ces images montrent que la réaction commence en un point à la 20^{ième} seconde et se propage à travers l'échantillon. La réaction de combustion s'achève à la 142^{ième} seconde, ce qui nous permet d'estimer un temps de transformation des réactifs à 3 minutes environs. En fin de réaction, l'échantillon subit un gonflement et présente une forme irrégulière, ajoutée au changement de couleur du blanc argenté au départ qui se transforme en un gris bleu. La figure 5.2 montre l'échantillon **avant** et **après** réaction SHS. Le gonflement est très remarquable ainsi que le conversion de couleur.

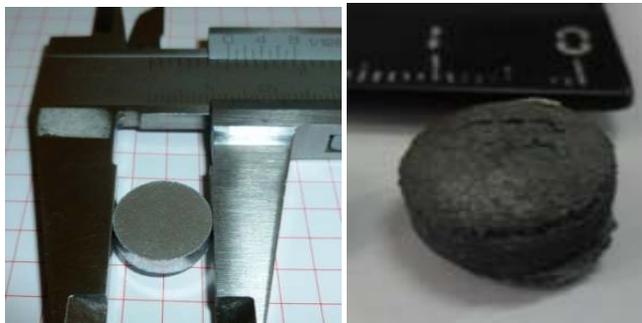


Figure 5.2:L'échantillon Co-50%Al en at. **avant** et **après** la réaction SHS.

Le composé CoAl a été synthétisé par réaction SHS du mélange Co-31,40%Al (en masse) ou bien Co-50%Al (en atomes) sous atmosphère d'argon. Le produit obtenu est analysé par diffraction des rayons X (figure 5.3). Le diffractogramme montre qu'après réaction SHS il y a formation du composé stœchiométrique CoAl seul avec achèvement quasi totale des réactifs de départ.

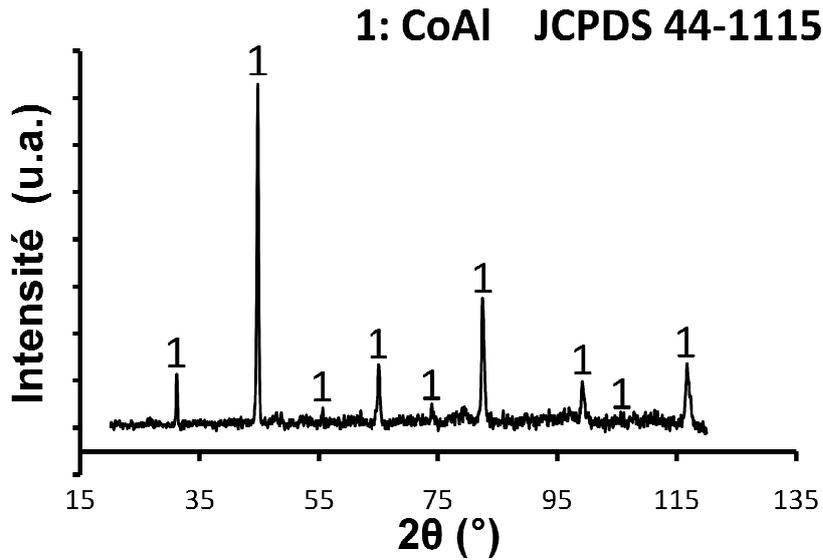


Figure 5.3: Diffractogramme de l'échantillon Co-50%Al en at. après la réaction SHS.

La micrographie MEB de cet échantillon est représentée sur la figure 5.4. Cette dernière prouve une seule phase qui est le **CoAl** avec présence d'une importante **porosité** engendrée par la violence de la réaction de synthèse **SHS**.

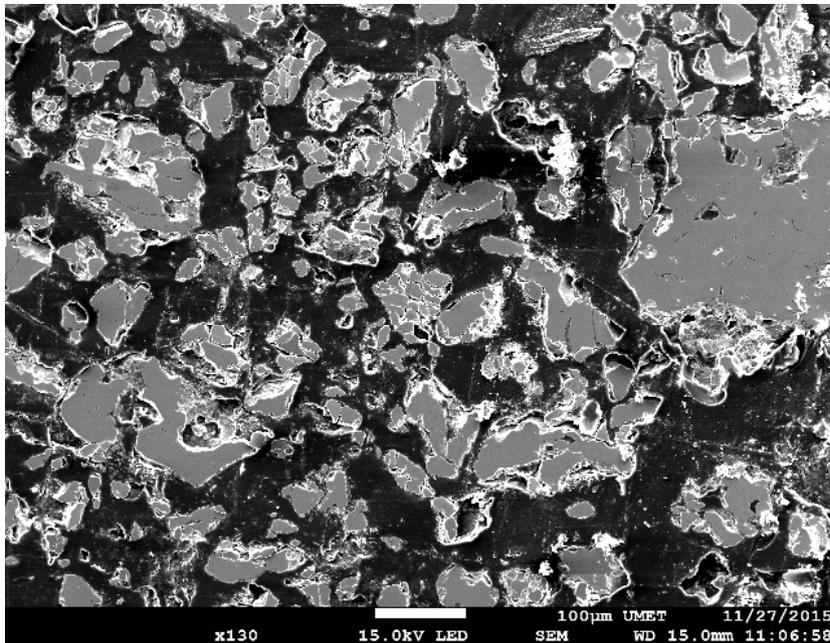


Figure 5.4: Micrographie MEB de l'échantillon Co-50%Al en at. après la réaction

Le produit de la réaction SHS est broyé dans un mortier, afin d'être mélangé avec une poudre de cuivre pour fabriquer des composites à matrice de cuivre et renfort particulaire CoAl.

5.3. Elaboration et caractérisation du composite CoAl-60%Cu

Pour la réalisation de notre composite, nous avons préparé un mélange de poudre de cuivre et de particules CoAl avec une proportion de 60% de cuivre (% en masse). Ce mélange a été également compressé et fritté en phase liquide à 1120°C.

Une analyse par diffraction des rayons X a été également réalisée sur l'échantillon. Le diffractogramme obtenu est illustré sur la figure 5.5. Après dépouillement, nous constatons que les pics du Cu sont décalés vers les petits angles, ce qui traduit une augmentation du paramètre de maille. Ce gonflement de la maille du cuivre est dû à la substitution des atomes de cuivre par ceux d'aluminium et du Cobalt dans le réseau de cuivre.

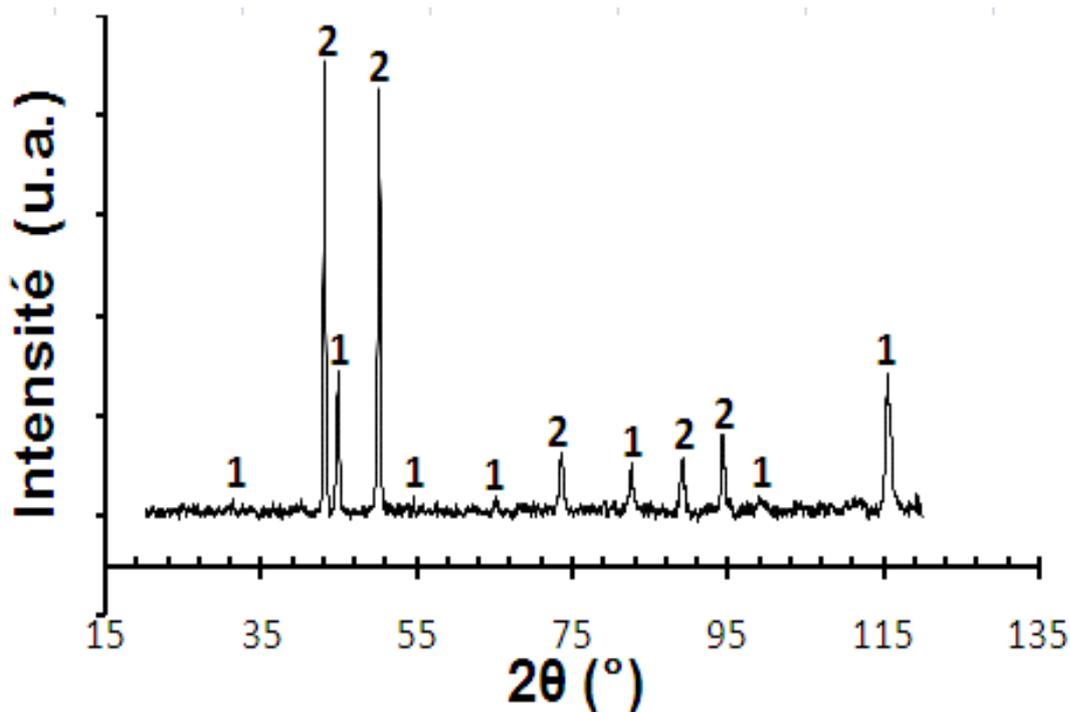


Figure 5.5: Diffractogramme du composite CoAl-60%Cu (en masse).

L'analyse par microscope électronique à balayage (MEB) du composite CoAl-60%Cu (en masses) fritté à 1120°C (figure 5.6) révèle une diffusion du cuivre, accentuée par aspiration capillaire du liquide, dans les nanopores des particules CoAl. Ce phénomène engendre la formation de la porosité dans la matrice de cuivre.

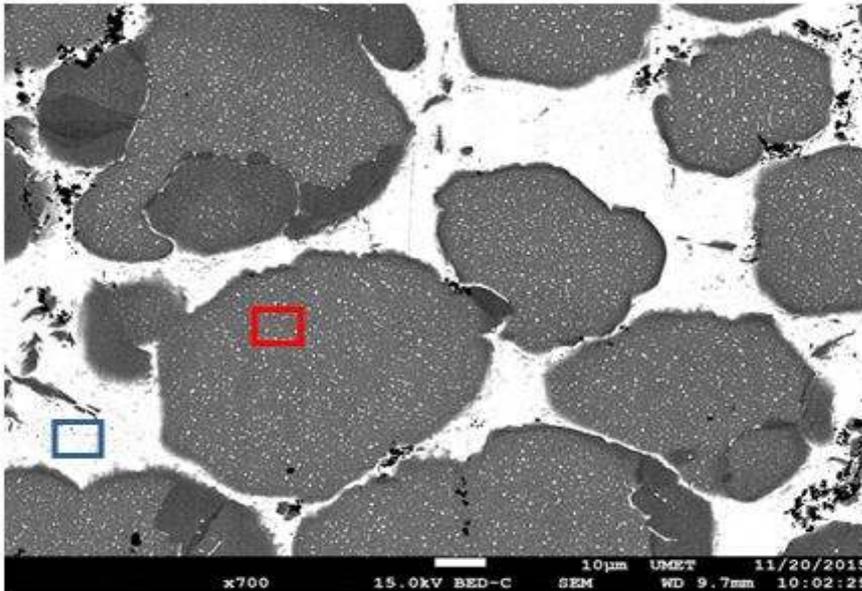
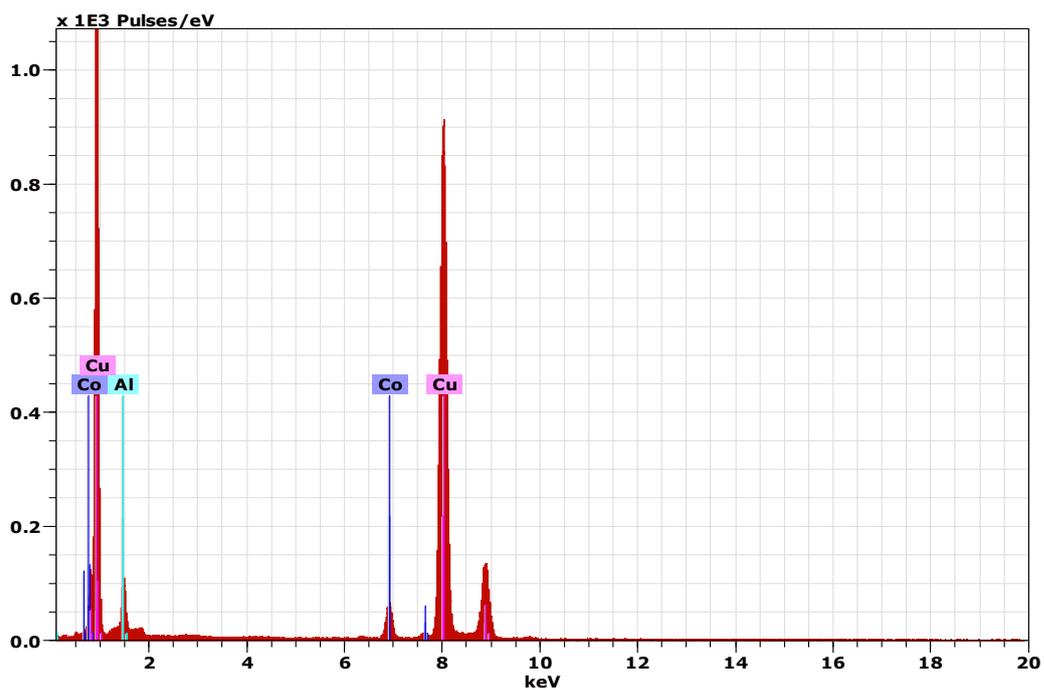


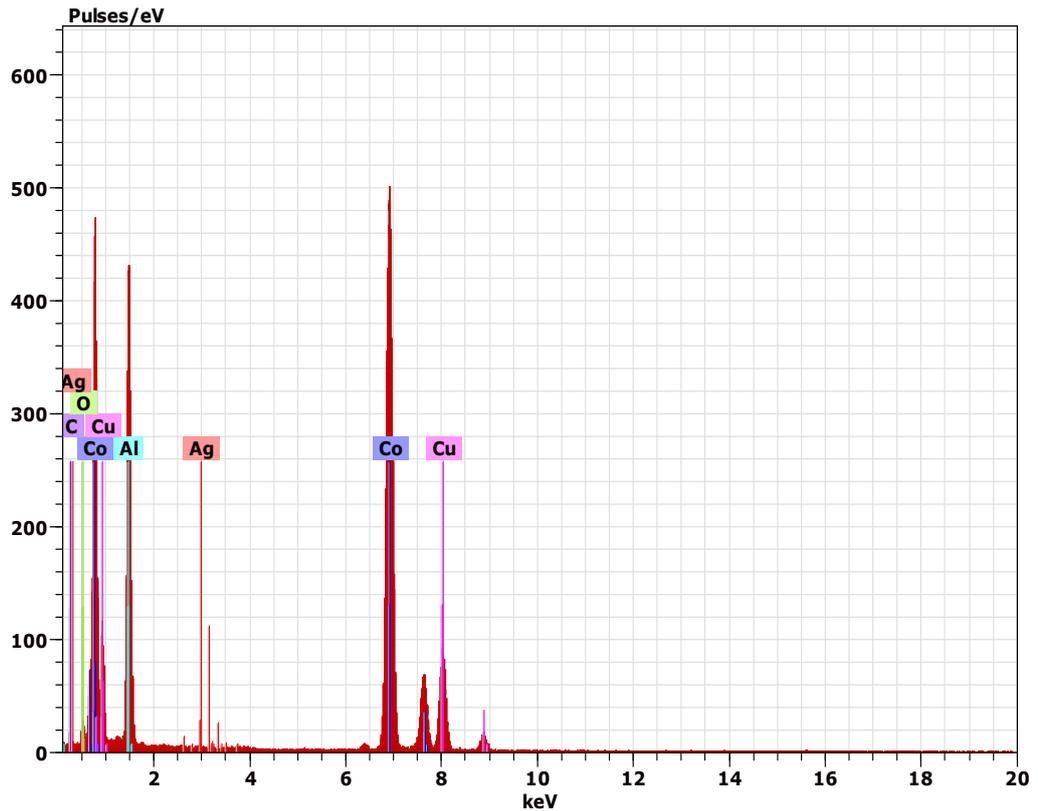
Figure 5.6:Micrographie MEB du composite CoAl-60%Cu (en masse) après frittage en phase liquide à 1120°C.

Une sphérisation des particules CoAl est également mise en évidence, ce qui traduit un phénomène de dissolution-précipitation aux bords des particules CoAl.

Ce phénomène de dissolution-précipitation a été expliqué par analyse EDS-X de la particule ainsi que de la matrice (La figure 5.7).



(a) Analyse EDS-X de la matrice de Cuivre



(b) Analyse EDS-X de la particule CoAl

Figure 5.7: Analyse EDS-X de la matrice de cuivre (a) et de la particule CoAl (b).

L'étude des spectres de dispersion en énergie des rayons X caractéristiques montre qu'il y a départ des deux éléments de la particule CoAl vers la matrice (figure 5.7.a) ainsi que une diffusion de Cu dans les particules CoAl comme le montre la figure 5.7.b. . Il s'agit probablement de nanopores qui se sont remplis de cuivre liquide par aspiration capillaire au cours du frittage en phase liquide.

5.4. Caractérisation mécanique par essai de microdureté

Afin de voir l'influence de cette interdiffusion des éléments sur la dureté des phases, des essais de microdureté ont été effectués en ciblant les différentes zones de l'échantillon. Pour les indentations HV₂₅, les empreintes donnent des valeurs comprises entre 236 et 338 HV₂₅ pour les particules CoAl.

Pour la matrice de cuivre, les duretés obtenues sont nettement plus faibles puisque leur valeur moyenne est de 107,66HV₂₅.

Enfin, comme perspective d'une meilleure densification, il paraît judicieux de réaliser un contact entre particules **CoAl/Cu** le plus homogène possible avant le compactage et/ou de minimiser l'appauvrissement en cuivre des zones entre particules CoAl suite à la diffusion et l'aspiration capillaire pour remplir les micropores. Ceci est possible en réalisant un revêtement uniforme de chaque particule CoAl par le cuivre en utilisant un procédé mécanique tel que la **mécanofusion**. En effet, dans ce procédé, les particules CoAl et Cu seront conduites à subir intimement des contraintes de compression-attribution à grande fréquence dans un réacteur de mécanofusion.

Cette technique est effectuée en émouvant la rotation rapide des particules dans une chambre cylindrique et leur passage forcé dans un entrefer, préalablement ajusté, entre la paroi de la chambre et des pièces fixes. Les résultats exposés dans la littérature, obtenus pour divers systèmes, montrent que les particules de faible taille forment un revêtement sur les plus grosses et les plus ductiles enrobent les plus dures.

Une fois ce revêtement réalisé, un frittage par compression isostatique à chaud (HIP) permettrait de remplir en totalité les micropores des particules CoAl et d'éliminer la porosité engendrée par diminution de la quantité de Cu dans la matrice.

Conclusion

La réaction rapide et exothermique du Cobalt et de l'aluminium a été mise en évidence par frittage réactif SHS. Après la réaction SHS le produit obtenu est le composé CoAl seul sans aucune phase secondaire, ce qui explique la consommation totale des réactifs de départ en un produit de réaction de type SHS comme le montre les résultats DRX et MEB.

Le produit de la réaction a été incrusté dans une matrice de cuivre avec une proportion de 60% de ce dernier, par la suite le composite est soumis à un frittage en phase liquide à une température de 1120°C.

L'analyse par DRX de ce composite nous montre que les pics du Cu sont décalés vers les petits angles, ce qui traduit une augmentation du paramètre de maille. Cette expansion de la maille du cuivre est due à la substitution des atomes de cuivre par ceux d'aluminium et de Cobalt dans le réseau de cuivre. Les résultats MEB de cet échantillon prouvent une diffusion du cuivre, accentuée par aspiration capillaire du liquide, dans les nanopores des particules CoAl. Ce phénomène crée la formation de la porosité dans la matrice de cuivre.

Une sphérisation des particules CoAl est encore mise en évidence, ce qui explique un phénomène de dissolution-précipitation aux bords des particules CoAl.

Ce phénomène de dissolution-précipitation a été expliqué par analyse EDS-X de la particule ainsi que de la matrice.

Il semble alors un procédé de mécanofusion, permettrait de mieux densifier le matériau composite.

Références bibliographiques

- [1]: L.Z. Ouyang, C.H. Peng, H. Wang, Formation of MgCNi₃ and Mg–Ni amorphous Mixture by mechanical alloying of Mg–Ni–C system, *Materials Letters* 58 (2004) 2203–2206.
- [2]: Nikhil Karnatak, Sylvain Dubois, Effet de l'activation mécanique sur la synthèse de carbure de titane par combustion auto propagée, *matériaux* 2002.
- [3]: S. Li, T.H. Yip, C.Q. Sun, Origin of self–aligned nano-domains in MgB₂, *Ceramics International* 30 (2004) 1575-1579.
- [4]: S. B. Margolis, The transition to non-steady deflagration in gasless combustion, *Progress In Energy and Combustion Science*, vol. 17, n° 2 (1991), pp. 135-162.
- [5]: A. G. Merzhanov, Solid flames: discoveries, concept, and horizons of cognition, *Combustion Science and Technology*, vol. 98 (1994), pp. 307-336.
- [6]: D. Vrel, Synthèse de matériaux céramiques par combustion auto-entretenu de poudres (Procédé SHS), Université de Paris XIII.
- [7]: D. Vrel, J.-M. Lihmann, J.-P. Petitet, Un procédé peu coûteux en énergie : la synthèse de céramiques par autocombustion, *L'Industrie Céramique* n° 875 (1992), pp. 680-683.
- [8]: J.W. McCauley, An historical and technical perspective on SHS, *Ceram, Eng, Sci, Proc.*, 11 [9-11], 1137-1181 (1990).
- [9]: J.B. Holt: self propagating high temperature synthesis, *Engineered materials Handbook*, volume 4, Ceramic and glasses, ASM international California, 227-231 (1991).
- [10]: O. Yamada, Y. Miyamoto, M. Koizumi: High temperature self combustion sintering of titanium carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70[9], C206-C208 (1987).
- [11]: D. Carole, N. Fréty, S. Paris, D. Vrel, F. Bernard, R.-M. Marin-Ayral: Investigation of the SHS mechanisms of titanium nitride by in-situ time-resolved diffraction and infrared thermography. *Journal of Alloys and Compounds*, 436, pp.181-186; 2007.
- [12]: R.W. Rice et G.Y. Richardson, J.M. Kunez, T. Schroeter and W.J. McDonough, *J. Advanced Ceramic Materials*, (1987), Vol 2(3a), p 222-227.
- [13]: I. Subrahmanyam et M. Vijayakumar, *J. Materials Science*, (1992), Vol 27(23), p 6249-6273.
- [14]: D. VREL, Contribution à l'étude du procédé de synthèse de matériaux par combustion solide (SHS), Paris 13.
- [15]: John J. Moore and H. J. Feng, *Progress in Materials Science* Vol. 39, pp. 243-273. 1995.
- [16]: V.M. Rosario, Production of a Thermal Barrier Material by Combustion Synthesis, M.A.Sc., University of Manitoba, (1998).

[17]: Z.A. Munir, Reaction synthesis processes: mechanisms and characteristics, Metallurgical Transactions A, vol.23 (1), p.7.

[18]: JJ. Moore, HJ. Feng, Combustion synthesis of advanced materials: part I, reaction parameters. Progress in material science 39, 243-273 (1995)

[19]: I. O. Khomenko, A. S. Mukasyan, V. I. Ponomaryev, I. P. Borovinskaya, A. G. Merzhanov, Dynamics of phase formation in the combustion of metal-gas systems, Combustion and Flame, vol. 92 (1993), pp. 201-208.

[20]: C. Palmonari and G. Timellini. Classification et emploi des céramiques techniques. Laceramica, n°1/1986.

[21]: N. Karnak, S. Dubois, Marie-France Beaufort, L. Bourdarias, D. Vrel. Effet de l'activation mécanique sur la synthèse de carbure de titane par combustion auto-propagée.

[22]: Frédéric Bernard, Eric Gaffet : Intérêt de l'activation mécanique dans la production de poudres nanostructurées par SHS. Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides. UMR 5613. CNRS. Université de Bourgogne.

[23]: Franck Toussaint. Etude expérimentale et simulation numérique de la mise en forme par compression et frittage de poudres. Mécanique [physics.med-ph]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2001. Français. <tel-00266456>

[24] : Michel EUDIER. Fabrication des produits frittés. M864 Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques.

[25]: Didier BERNACHE-ASSOLANT, Jean-Pierre BONNET. AF 6620. Frittage : aspects physico-chimique. Partie 1 : Frittage en phase solide. Techniques de l'ingénieur.

[26] : Damien Gendron : Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain. Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux I, (2001)

[27] : Didier Bernache-Assollant : Frittage en phase liquide technique de l'ingénieur AF 6621

[28] Bahlouli N. Cours Matériaux Composites DESS Mécanique avancée et Stratégie industrielle.

[29] : Sabine Denis : Analyse et modélisation des contraintes internes dans des composites à matrice métallique au cours de traitements thermiques avec changement de phases de la matrice. Institut Jean Lamour/ UMR 7198 CNRS.

[30]: Emmanuel George : Contribution à la détermination des paramètres ultrasonores de gonflements des fibres dans un matériau composite à matrice céramique renforcée des fibres. Université-Douala.

[31]: S. Dermarkar : Matériaux composites à matrice métallique. Technique de l'ingénieur M250.

[32]:J. W. Kaczmar, K. Pietrzak, W. Wlosinski: The production and application of metal matrix composite materials. *Journal of Materials Processing Technology* 106, pp. 58-67; 2000.

[33]: Grégoire, Nordine : Les composites à matrice métallique dans l'aéronautique et l'aérospatiale. Ecole des mines de Douai.

[34]: Arnaud Kremer: étude du choix structurel d'outils coupants en diamant revêtu ou polycristallin massif pour l'usinage compétitif et environnemental des composites à matrice métalliques et renfort céramique particulaire (CMMp Al/SiC). Thèse de docteur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers ParisTech. Mai 2009.

[35]: P. W. Ho, Q. F. Li, J. Y. H. Fuh: Evaluation of W–Cu metal matrix composites produced by powder injection molding and liquid infiltration. *Materials Science and Engineering A* 485, pp. 657-663; 2008.

[36]: Jacques Massouane, Nathalie Villar : Elaboration des composites à matrice métallique. Technique de l'ingénieur M 2448

[37]: WILSON (R.). Aluminum metal matrix composite for high speed diesel pistons (Composite à matrice aluminium pour pistons Diesel chargés). *Diesel Progress* 44, p. 4-6, 4 fig., sept. 1988.

[38]: S. Azem, M. Nechiche, K. Taibi: Development of copper matrix composite reinforced with FeAl particles produced by combustion synthesis. *Powder Technology*, 208, pp. 515-520 ; 2011.